

피혁 폐기물로부터 collagen 추출과 크롬이온 분리에 관한 연구

임 봉 주, 임 남 응, 임 한 진*

중앙대학교 건설대학원 환경공학과, *한림기연

A Study on the Extraction of Collagen and Separation of Chrome Ion from Leather Waste

Bong-Ju Lim, Nam-Uoong Lim, Han-Jin Lim*

Dept. of Environ. Eng., Graduate School Construction
Chung-Ang University, Seoul, Korea
*Han Lim Technology Research

ABSTRACT

The objective of this study is to investigate the optimum conditions of extracting collagen without chrome ion from the leather waste. The effect of temperature, pH, and the concentration of alkaline solution on the collagen extraction has been studied. The result indicated that the incipient denatured temperature of collagen measured by viscosity was 25°C and the complete denatured temperature was 31.5°C. The optimum solubilization condition for temperature was between 15°C and 20°C, pH was 1.5, the concentration of alkaline solution was 3% of sodium hydroxide. The almost complete chrome ion separation was possible around the pH of 1.5.

The separation efficiency of chrome ion from tannery waste was more than 99.5%. Extraction efficiency of crude protein from leather waste was about 89.5%. The hydroxyproline and collagen content in the extracted crude protein were 8.53% and 63.62%, respectively.

Key words : leather waste, collagen, chrome ion, denaturation, alkaline solution hydroxyproline, viscosity

초 록

본 연구는 피혁 폐기물로부터 크롬 이온을 분리한 상태로 Collagen을 추출할 수 있는 최적 조건에 관한 것이다. Collagen 추출에 있어 온도, pH, 그리고 알칼리 용액 농도의 영향을 실험결과 점도측정에 의해 초기 변성온도는 25°C, 완전 변성온도는 31.5°C였다. Collagen 추출의 최적조건은 가용화 온도 15°C~20°C, pH 1.5, 알칼리 용액 3%였다. pH 1.5에서 크롬 이온이 거의 분리되었다.

탄닌 폐기물로부터 크롬 이온의 분리효율은 99.5% 이상이었다. 피혁 폐기물로부터 조단백질의 추출율은 89.%이었다. 추출된 조단백질내에 hydroxyproline과 collagen의 함량은 각각 8.53%, 63.62%였다.

핵심용어 : 피혁 폐기물, 콜라겐, 크롬이온, 변성, 알칼리 용액, 하이드록시프롤린, 점도

1. 서 론

천연 피혁은 동물의 껍질을 원료로 하여 몇 가지 단계의 제혁공정을 거쳐 제조되는 소재로 제화(製靴), 거실용 소파, 장갑, 가방, 모자, 점퍼, 가죽의류, 가구 등의 다양한 피혁제품에 원료로 우리 일상생활에 널리 이용되고 있다.

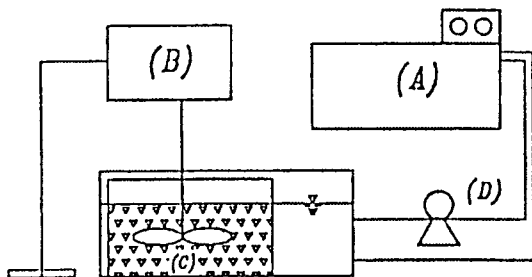
그러나 20세기 후반에 이르러서는 피혁에 대한 인간의 수요는 증대되는 반면 동물의 번식과 관련되어 피혁의 공급이 답보상태에 머물게 되자 인간은 이른바 인공, 합성피혁 등 천연피혁과 유사한 특성을 가진 인조피혁을 개발하는 등 공급부족에 대한 많은 노력을 기울이고 있으며 최근 선진국에서는 제혁시 발생하는 폐피혁의 재생가공에 관한 기술개발이 활발히 진행중이며, 실례로 일본 구라레 등은 천연피혁에 가까운 인공피혁을 개발하였다. 이와 같이 외국에서는 가죽가공시 다량 발생하는 폐가죽을 자원활용이나 환경차원에서 재 이용하는 공정을 적극적으로 검토하여 신제품을 생산하고 있는 실정이지만, 국내에서는 아직까지 폐피혁을 재활용하는 방안은 검토되고 있지 않은 상황이다.

현재 국내 통계청 자료에 의하면 가죽 가공 회사의 수는 전국적으로 750여개(부산: 100여개, 대전: 150여개)가 있다. 가죽 가공회사에서 발생하는 가죽조각 폐기물은 Cr 등 각종 유해물이 남아 있어 환경보전법에 의해 특정산업 폐기물로 처리하기 때문에 폐가죽 처리에 투자하는 비용이 막대하며, 현재 가죽가공 회사에서는 16만원/톤의 용역비를 들여 위탁 처리하고있는 실정이다. 96년 현재 부산광역시의 경우 장립 피혁 단지 및 사상 공단을 중심으로 100여개의 크고 작은 천연 가죽 가공회사가 있으며 이들 회사에서 발생하는 폐기물량은 하루 평균 108톤 정도로, 매월 3,000여톤의 폐기물을 처리하는데 드는 용역비는 약 4억 8천만원에 달하고 전국적으로는 400억원에 이르고 있는 실정이다. 그러나, 이러한 폐가죽을 수거한 용역회사에서는 행정기관의 감시를 피해 강이나 바다에 투기하기도 하며 심지어는 폐기물을 소각시켜 이로 인한 공기오염을 유발시키고 있으며, 매립할 경우 가죽이 갖는 collagen 성분이 잘 썩지 않아 악취를 발생시킬 뿐 아니라, 가죽이 갖는 중금속 등으로 수질오염을 일으키고 있어 환경차원에서도 큰 문제점으로 대두하고 있다.

따라서 본 연구는 이처럼 피혁 가공과정에서 다량 발생하는 폐피혁이 많은 문제점을 안고 있으므로 자원 재활용 차원에서 최대한 collagen을 추출하고 동시에 collagen과 결합된 크롬을 분리시킬 수 있는 최적 조건을 찾아냄으로써, 폐피혁의 공해요인을 효과적으로 제거하여 피혁 공정상의 부산물의 이용효율을 극대화하고 이들에 대한 효과적인 이용 방안을 제시하고자 했다.

2. 실험 장치 및 방법

본 실험중 피혁폐기물을 가용화하는 장치는 Fig. 1과 같이 하였고 시료는 S피혁 가공 공장에서 일정한 두께를 조절하기 위해 cutting공정에서 발생하는 shaving dust를 회수한 것이다. 크롬 탄닝 처리된 폐피혁을 사용하여, 알칼리 용액에 의해 가용화시킨 후, 폐피혁에서 중금속인 크롬을 분리시키고, collagen을 추출하기 위하여 고유점도, 가용화 온도(°C), 등전점, 중화열, 알칼리 용액농도를 각 항목별로 실험하여 collagen을 최대한 추출하는 조건을 결정하였다. 추출된 collagen중의 크롬 잔류량 분석은 원자 흡광 분석법에 의하였으며, 아미노산 분석법에 의한 hydroxyproline의 함량을 측정하여 추출된 collagen의 함량을 구했다.



(A. Water bath, B. Stirrer, C. reactor, D. Pump)

Fig. 1. Solubilization reactor of leather wastes.

3. 결과 및 고찰

3.1 온도에 따른 collagen점도변화

본 실험은 Collagen이 온도에 따라 점도가 변화한다는데 초점을 두어 온도의 변화에 따라 변화하는 고유점도를 측정하여 변성온도를 구하고 이에 가용화온도를 구하고자 하였다.

Table 1과 Fig. 2에서 알 수 있듯이 넓은 온도의 차이(5°C)를 두어 측정한 결과 30°C에서 고유점도의 변화가 발생하는 것을 보았으며 이는 문헌연구에서 조사된 내용(소의 collagen은 체내의 온도인 약 37°C에서 변성온도가 정해진다)과는 다소 차이가 있음을 알 수 있다.

Table 2와 Fig. 3에서는 온도의 차이(1°C)를 두어 고유점도의 변화를 보다 상세하게 알기 위한 실험을 하였으며, 그 결과 약 31.5°C에서 고유점도의 변화가 가장 크게 변화함을 알았다. 그러나 본 실험의 결과에서 알 수 있는 것은 원형의 collagen을 추출하기 위해서 collagen의 일부가 변화하기 시작하는 초기의 변성온도를 고려해야 한다는 것이다. 이에 변성상태(gelatin)로 되기 위한 초기 변성온도는 Fig. 2에서 보듯이 곡선이 꺾이기 시작하는 온도 즉, 25°C를 기점으로 보아야 한다고 생각되며 본 실험에서 원형의 collagen을 추출하기 위한 가용화 온도의 조건을 25°C 이하로 고려했다. 추가로 고유점도 계산시 기준이 되는 물의 고유점도가 온

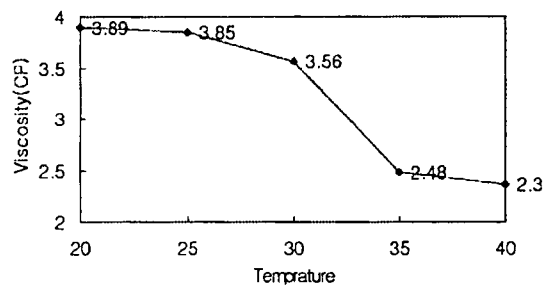


Fig. 2. The measurement of collagen viscosity (I).

Table 1. Viscosity reactor pass-time (I) for the measurement of collagen viscosity (unit : second)

	20°C		25°C	30°C		35°C		40°C	
	sample	H ₂ O	Sample	Sample	H ₂ O	Sample	H ₂ O	Sample	H ₂ O
1	36.60	18.91	34.00	30.59	18.09	20.68	16.29	18.53	15.94
2	36.85	19.03	34.30	30.43	17.89	20.16	16.19	18.22	15.85
3	36.80	19.15	34.43	30.69	17.66	20.47	16.31	18.00	15.66
4	36.86	19.18	34.55	31.19	17.57	20.25	16.37	18.22	15.69
5	37.10	19.22	35.56	31.90	17.44	20.13	16.22	17.97	15.63
6	37.22	19.24	35.44	31.37	17.41	20.13	16.25	18.06	15.68
7	37.12	19.30	35.75	31.50	17.35	19.81	16.31	18.18	15.65
8	37.40	19.20	35.34	30.93	17.41	20.03	16.33	18.03	15.66
9	37.53	19.16	35.32	31.53	17.44	19.94	16.44	17.91	15.71
10	37.16	19.34	34.78	30.87	17.38	19.56	16.46	18.09	15.48
Average	37.06	19.10	34.95	31.10	17.55	20.11	16.31	18.12	15.70

Table 2. Viscosity reactor pass-time (II) for the measurement of collagen viscosity (unit: second)

	30°C	31°C	32°C	33°C	34°C
	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample
1	32.35	30.28	31.93	23.22	21.62
2	32.44	31.84	30.00	23.38	22.01
3	34.09	31.71	29.66	23.47	21.98
4	33.90	32.06	29.78	23.54	21.48
5	33.63	32.03	29.81	23.53	21.33
6	33.35	32.05	30.78	23.50	21.88
7	33.22	31.91	29.50	23.59	21.59
8	33.43	32.11	29.38	23.47	21.92
9	33.52	32.06	29.06	23.81	21.34
10	33.72	32.85	29.25	23.59	22.42
Average	33.65	31.89	29.92	23.51	21.75

Table 3. Data for the measurement of collagen viscosity (I)

Temp. (°C)	μ_0 (CP)	d ₁	d ₂	t ₁ (SEC)	t ₂ (SEC)
20	1	2.0145	1	37.06	19.17
25	1	2.0145	1	34.95	18.30
30	1	2.0145	1	31.10	17.55
35	1	2.0145	1	20.11	16.31
40	1	2.0145	1	18.12	15.70

$\mu_0 = 1\text{CP at } 20^\circ\text{C}$

Table 4. Data for the measurement of collagen viscosity(II)

Temp. (°C)	μ_0 (CP)	d ₁	d ₂	t ₁ (SEC)	t ₂ (SEC)
30	1	2.0145	1	33.65	17.40
31	1	2.0145	1	31.89	17.22
32	1	2.0145	1	29.92	17.04
33	1	2.0145	1	23.51	16.87
34	1	2.0145	1	21.75	16.69

$\mu_0 = 1\text{CP at } 20^\circ\text{C}$

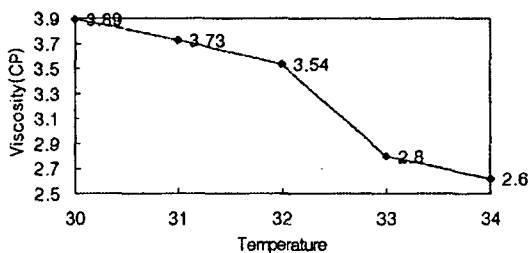


Fig. 3. The measurement of collagen viscosity(II).

도에 의해 바뀌기 때문에 이를 고려하여 collagen의 고유점도를 측정했다.

3.2 가용화 온도에 따른 collagen 회수를 비교
본 실험은 폐피혁을 가용화할 때 온도에 의해

영향을 받는 collagen의 변성도와 회수되는 collagen의 회수율을 비교해보고자 했으며 실험 결과 앞서 실험한 collagen의 초기 변성온도인 25°C가 collagen의 회수율에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 중화 pH는 5.10을 기준으로 실험을 하였으며 중화열은 각각의 가용화 온도를 넘지 않도록 하였다.

20°C에서는 collagen의 양이 많고, gel 상태로 나타났으며 잔액은 투명하였다. 30°C에서는 20°C에서의 실험에 비해 collagen의 회수량이 절반으로 줄어들었으나, gel 상태는 비슷한 상태를 유지하며 잔액 역시 투명하였다. 그러나 40°C에서는 collagen의 회수율이 확연히 줄어들고 잔액은 옅은 붉은색을 나타내는 차이가 발생했으며, 이는 pH 5.10에 존재하는 염 (Na_2SO_4)의 색깔인 듯하다. Collagen의 점도측정에서 알 수 있듯이 30°C를 전후해서 collagen의 회수율이 감소하는 것으로 collagen회수에 온도가 많은 영향을 미친다고 볼 수 있고 따라서 가용화 온도를 20°C 전후로 해서 실험조건으로 정했다.

3.3 추출pH에 따른 collagen 회수율 비교

본 실험은 폐피혁을 가용화후 중화제에 의해 pH를 조절하여 collagen 추출시 pH에 대한 영향을 알아보려고 했다.

가용화 온도를 20°C로 하고 가용화시간을 16 hr, NaOH 3%, 폐피혁 5%, 중화에 의해 발생하는 중화열은 38°C~40°C, 중화제는 90% 황

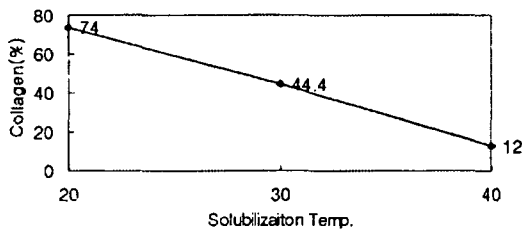


Fig. 4. Comparative of collagen withdrawal rate by solubilization temperature.

산을 사용했다.

실험결과 pH 1.5에서 기존에 추출된 것과는 다른 백색의 점도를 지니는 collagen이 추출되었으며 백색의 collagen은 피혁의 가공시 크롬 탄닝에 의해 폐피혁에 남아있는 크롬이 이 pH 범위에서 collagen과 유리된다는 것을 알 수 있었다.

pH 2.5에서는 collagen의 색이 전자보다 약간 푸른색을 띠고 collagen의 양이 상당히 증가함을 알 수 있으나 크롬이 함께 추출되고 잔액이 푸른색을 나타내어 크롬이 부분적으로 collagen과 유리됨이 밝혀졌다. pH 4.05에서는 잔액이 투명한 색을 나타내며, 크롬과 결합된 collagen이 상당량 추출되고 점도가 없는 상태로 추출되었다. pH 6.08에서는 역시 잔액이 투명한 색을 띠고 크롬과 결합된 collagen이 추출되며 점도가 없는 상태로 추출된다.

따라서 크롬이 collagen과 유리된 상태에서 순수한 백색을 띠는 collagen을 추출하기 위한 pH의 범위는 pH 1.5이며 pH 2.00에서 실험할 경우 pH 1.5에서 추출한 것과는 차이가 있어 가장 이상적인 pH 범위는 1.5임을 알 수 있었다.

pH 1.5에서 크롬이온이 유리된 순수한 collagen만 추출되었고, pH 2.00~pH 6.00에서 회수한 collagen은 변성온도에서 추출함에도 불구하고 크롬 이온이 결합된 상태로 collagen이 회수되었기 때문이다. 또한 pH 1.5에서 추출된 collagen은 5회 정도의 세척을 진행하면서 크롬이온 씻겨지고 이에 따라 점도가 증가하는 현상이 나타났다.

3.4 중화열의 영향

본 실험은 폐피혁을 추출할 때 가용화하는 단계에서 온도가 변성요인의 중요인자임을 알았으므로 추출시 사용되는 강알카리와 강산이 반응

Table 5. Comparative extraction pH and collagen withdrawl rate

Extraction pH	*Collagen withdrawl rate (%)
1.50	10.3
2.50	51.4
4.04	62.5
6.06	61.5

*: 이론상 회수할 수 있는 단백질량을 100%로 봄.

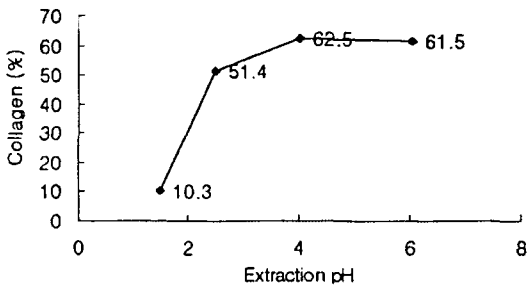


Fig. 5. Comparative extraction pH and collagen withdrawl rate.

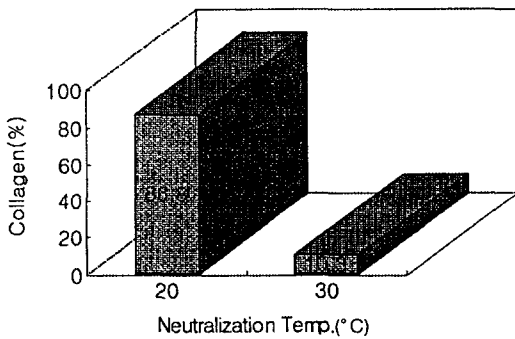


Fig. 6. Comparative collagen extraction and neutralization temperature.

함에 의하여 발생하는 중화열이 collagen추출에 미치는 영향을 알아보려고 했다.

실험결과 중화열이 변성온도인 30°C를 초과한 경우 collagen의 분자가 열에 의해 분해되어 분자량이 작은 상태로 되고 이에 따라 회수하기 어려운 양이 증가하여, 전체 collagen회수율이

감소하나, 중화열이 20°C 이하인 경우 전자의 실험에 비해 collagen회수율이 매우 증가한다는 것을 알 수 있었다.

3.5 알칼리 용액 (NaOH)농도의 영향

알칼리 용액 (NaOH)의 농도를 변화시키며 collagen 회수율을 비교 실험해 본 결과 NaOH 3%가 가장 적절한 농도임을 알았다.

NaOH 1%, 2%인 용액에서는 collagen 회수율이 감소하고 sludge가 총 투여량대비 약 30~40% 정도로 발생하여 폐피혁의 재활용 차원에서 그 의미가 감소되어 최적의 조건이라 할 수 없다.

NaOH 5%인 경우는 sludge양은 감소하나 추출 후 collagen의 점도가 NaOH 1, 2, 3% 농도에서 회수한 collagen보다 감소하여 변성이 일어났고, NaOH 10%의 경우는 완전히 변성하여 변성 온도 이상에서 가용화한 상태와 같은 용액 상태가 되었을 뿐 아니라 collagen의 회수율 또한 현저히 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 NaOH 농도가 높음에 따라 collagen의 triple helix가 가수분해 반응으로 인해 분자량이 작아져 회수가 불가능한 상태가 되었기 때문이다.

Table 6. Comparative collagen extraction and alkali solution (NaOH) Concentration.

NaOH(%)	*Collagen withdrawl rate (%)
1	55.4
2	62.8
3	86.7
5	80.5
10	10.3

*: 이론상 회수할 수 있는 단백질량을 100%로 봄.

3.6 폐피혁 및 collagen의 단백질 함유율

본 실험에 이용된 폐피혁의 단백질 함유율 측정은 Kjeldahl방법을 사용하였고, 그 결과는

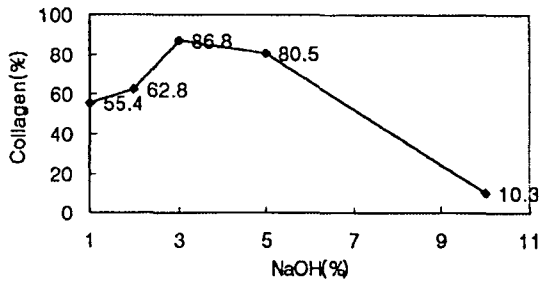


Fig. 7. Comparative collagen extraction and alkali solution (NaOH).

Table 7. Content rate of crude protein in leather waste

Sample	Crude protein(%)
blank	-
1	25.15
2	25.44
3	29.31
Average	26.625

Table 8. Content rate of crude protein in extraction things at water content rate in extraction collagen was 96.2%

Sample	Crude protein(%)
Extraction Collagen	89.47

Table 7, 8과 같다.

3.7 폐피혁, Collagen의 크롬이온 함량

원자 흡광 분석법에 의해 측정된 각 sample의 크롬 함량은 다음의 표와 같으며 이 결과로 알 수 있는 것은 폐피혁에서 추출된 collagen은 중금속인 크롬이 99.5% 이상이 분리된 물질임을 확인할 수 있었다.

3.8 Collagen내 hydroxyproline 함량

아미노산인 hydroxyproline은 생체내에서 합성하지 못하는 아미노산으로 collagen에서만 발견되어지는 특수한 아미노산으로 collagen의 양을 결정하는 지표로 사용된다. 아미노산 분석법에 의해 분석된 추출된 collagen내의 hydroxyproline의 함량은 약 8.53%이고, hydroxyproline의 함량으로 collagen양은 다음 식(3-

Table 9. Content rate of chrome ion in sample

Sample	Content of Chrome ion(ppm)
Leather waste	14600
Extraction collagen	68.9

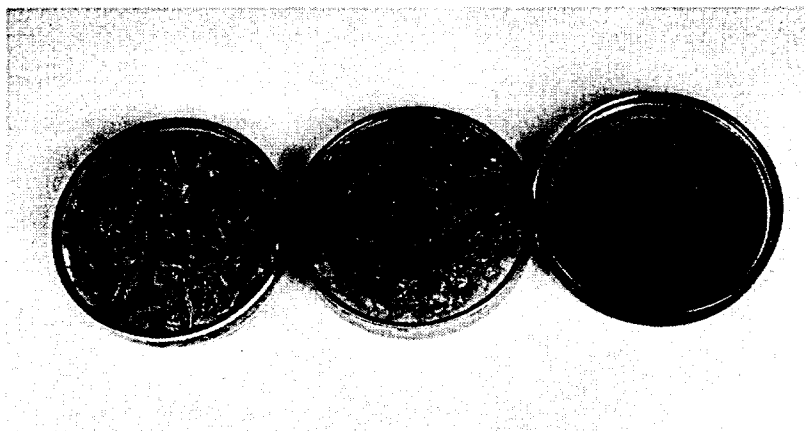


Fig. 8. Extraction of collagen separated chrome ion from leather waste; Leather waste, Collagen, Solution of chrome ion.

1)에 의해 추정할 수 있었다.

$$\text{Collagen(\%)} = \text{Hydroxyprolin(\%)} \times 7.46 \quad (3-1)$$

추출된 Collagen의 양은 63.62%였다.

4. 결 론

피혁 폐기물로부터 collagen을 추출하기 위한 최적 조건은 다음과 같다.

1. Collagen과 gelatin의 차이점 중의 한가지는 고유점도의 변화로 알 수 있으며, 온도에 따른 고유점도 변화를 측정 한 결과 고유점도의 변곡점은 31.5°C임을 알 수 있었고 변성이 일어나기 시작하는 초기 변성온도는 약 25°C로 이에 따라 원형의 collagen을 추출하기 위해서는 가용화 온도를 25°C 미만으로 해야 한다는 것을 실험을 하여 얻었다.
2. 변성되지 않은 상태로 collagen의 회수율을 증대시키는 가용화 온도를 조사하였으며 실험 결과 20°C 미만(15°C 이상)가 가용화 안정 온도임이 밝혀졌다.
3. 가용화 후 등전점에 의한 collagen 회수율과 변성상태의 상관관계를 실험해 본 결과 pH 1.5가 가장 적절한 등전점임을 얻었다.
4. 강산과 강알칼리에 의해 발생하는 중화열이 원형의 collagen회수에 미치는 영향을 실험해 본 결과 중화열 역시 변성온도 이하인 20°C 미만이 가장 적절함을 알았다.
5. 알칼리 용액(NaOH)의 농도에 따른 collagen의 회수율은 3% 용액이 최적 조건임을 알았다.
6. 시료의 단백질 함유율 분석결과 폐피혁은 26.6%이고, 추출된 collagen은 89.47%

였다.

7. 시료의 크롬이온 함량 분석 결과 폐피혁의 크롬 함량은 14600 ppm, 추출 collagen 68.9 ppm이었다.
8. 추출된 단백질내의 hydroxyproline 함량은 8.53%이고, 이로 인해 알 수 있는 추출 collagen량은 63.62%였다.

참 고 문 헌

金世權 (1993), “생선껍질의 고도 이용 기술 개발”, 7-45.

宋啓源 외 2人 (1996), “皮革과 毛皮의 科學”, 先進 文化社, 39-55.

신명철 (1985), “피혁 폐기물로부터 collagen 추출과 Glutaraldehyd와의 합성 반응에 관한 연구”, 석사학위논문, 연세 대학교.

월간 폐기물(1996), “천연 가죽 폐기물을 용해, 분말화하는 방법 및 그 조성물의 재활용에 관한 연구”, 중앙 환경 신문사, vol.9, 128-138.

월간 폐기물(1996), “천연 가죽 폐기물을 용해, 분말화하는 방법 및 그 조성물의 재활용에 관한 연구”, 중앙 환경 신문사, vol.10, 133-143.

趙德濟 外 3人 共著 (1993), “食品分析”, 地球文化史, 90-92.

趙德濟 外 3人, 共著 (1993), “食品分析”, 地球文化史, 95-101.

趙德濟 外 3人 共著 (1993), “食品分析”, 地球文化史, 126-128.

車基元 (1993), “原子吸收分光法”, 探求堂, 172-176.

한국신발연구원 (1994), “신발용 폐피혁 재생 가공 기술 개발”, 과학기술처.

Barens, L.(1966), Jr., Anal. Chem., 38,

- 1083.
- Chritian, K.R. and Coup, N.R.(1954), New Zealand J. Sci., Technol., A36, 328.
- Delaughter, B.(1965), At Absorption Newsletter, 4, 273.
- Dereck F. Parrish(1978), "Difference between soluble collagen and hydrolyse collagen(gelatine) proteins", Croda Ins., New York. NY vol.93.
- Feldman, F.J. and purdy, W.C.(1965), Anal. chim. Acta, 33, 273.
- Fessler, L.I., Kumamoto, C.A., Meis, M. E., and Fessler, J.H.(1981), "Assembly and processing of procollagen V (AB) in chick blood vessels and other tissue", J. Biol chem., 256, 9640.
- Fessler, L.I., Robinson, W.J., and Fessler, J.H.(1981), "Biosynthesis of procollagen [(pro α 1 V)₂ (pro α 2 V)] by chick tendon fibroblasts and procollagen (pro α 1 V)₃ by hamster lung cell cultures", J. Biol. chem., 256, 9646.
- Galassi, G. and Ramirez-Munoz, J.(1966), Flame Notes, Beakman, 1, 42.
- Hauch, R.A.(1970), J. Am/Leather Chem. Assoc., 53, 1, 2.
- Highberger, J.H., U.S. pat., 3, 034, 852.
- Jacob, J.L.(1955), J.A.L.C.A., 50, 278.
- Jordan, B.F., Artymyshyn, B. and Peairheller, S.H.(1982), J.A.L.C.A., 77, 332.
- Kinson, K. Hodges, R.J. and Belcher, C.B.(1963), Anal. chim. Acta, 29, 134.
- Kivirikko. K.I. and Myllylä, R.(1984), "Biosynthesis of the collagens, in Extra-cellular Matrix Biochemistry", Piez, K. A., and Reddi, A.H., Eds., Elsevier, New York, chap. 3.
- Kuhn, K.(1982), "Relationship between Amino Acid Sequence and Higher Structure of Collagen", Connect. Tissue Res., 10, 5.
- Marcel E. Nimni(1988), Collagen, CRC Press, Florida, vol.1.
- Marcel E. Nimni(1988), Collagen, CRC Press, Florida, vol.2.
- Marcel E. Nimni(1988), Collagen, CRC Press, Florida, vol.3.
- Mayer, K.(1945), "Advance in protein II", 249-275.
- Myllylä, R., Koivu, J., Pihlajaniemi, T., and Kivirikko, K.I.(1983), "Protein disulphide-isomerase activity in various cells sythesizing collagen", Env., J. Biochem., 134, 7.
- Nemethy, G. and Scheraga, H.A.(1984), "Role of Prolins. Prolin Interaction in the Packing of Collagen like Poly (tripeptide)triple helices", Biopolymers, 23, 2781.
- Nemethy, G. and Scheraga, H.A.(1986), "stabilization of collagen fibrils by hydroxyproline, Biochemistry", 25, 3184.
- Nimni, M.E.(1974), "Collagen : its structure and function in normal and pathological connective tissues", semin. Arthritis Rheum., 4, 94.
- O'Flaherty, R.L.(1956), "Chemistry and Technology of Leather" vol.1., ed., Reinhold, New York, D.
- Ph. Comte and Whitmore, I.(1971), das

- Leather 22, 10, 217.
- Piez, K.A.(1982), "Structure and Assembly of Native Collagen Fibril", Connect. Tissue Res., 10, 25.
- Prockop, D.J., Kivirikko, K.I., Tuderman, L., and Guzman, N.A.(1979), "The Biosynthesis of Collagen and its disorder", N. Englo J. Med., 301, 13.
- Ramachandran, G.N.(1955), Nature, 176, 593.
- Ramachandran, G.N.(1967), "Treatise on Collagen. Chemistry of Collagen", Academic Press, New York, 103.
- Rembaum, A. and Margel, S.(1978), The British polymer J., 10, 275.
- Rich, A. and Crick, F.H.C.(1961), The Molecular Structure of Collagen, J. Mol. Biol., 3, 483.
- Tatty, R.D, U.S. pat., 3, 425, 847.
- Williams, C.H. David, D.J. and Iisma, O.(1962), J. Agric. Sci., 59, 381.
- ふじもと だいさろう, コラーゲソ, 共立出版社, 9-75, 1994.