

ЛІПІДИ КЕРАТИНІЗОВАНИХ ТКАНИН

В. М. Ткачук, П. В. Стапай, Н. С. Строгуш

Інститут біології тварин УААН

У статті узагальнені дані літератури та результати власних досліджень про вміст та роль структурних ліпідів у вовні овець та інших кератинізованих тканинах. Показано, що у кератинах міститься біля 1% ліпідів. Вони ковалентно зв'язані через ефірний чи тіоефірний зв'язки з протеїнами волоса і визначають його поверхневі властивості, зокрема формування водонепроникного шару. Головним компонентом ліпідів кератину є цераміди, а найбільший відсоток серед жирних кислот (біля 40%) припадає на антеїзорозгалужену (C_{21:0}) 18-метилейкозанову кислоту. Різні структурні компоненти вовнового волокна містять неоднакову кількість ліпідів. Найбільше їх міститься у β-кератозі, тобто кутикулі вовнового волокна. γ-кератоза, або цементуюча речовина (матрикс), містить лише фракції неетерифікованого та етерифікованого холестеролу, проте вона багата іншими класами ліпідів. α-кератоза (білок макро- і мікрофібрил) характеризується порівняно низьким вмістом ліпідів.

Ключові слова: КЕРАТИНІЗОВАНІ ТКАНИНИ, ВОВНА, ВОЛОС, ШКІРА, СТРУКТУРНІ ЛІПІДИ, ЦЕРАМІДИ, СУЛЬФОЛІПІДИ, ХОЛЕСТЕРОЛ СУЛЬФАТ, ЖИРНІ КИСЛОТИ, 18-МЕТИЛЕЙКОЗАНОВА КИСЛОТА.

Серед великої кількості різноманітних білків в організмі тварин особливе місце займає кератин — фібрилярний білок епідермісу шкіри, волоса, копит, кігтів і тд. Кератини (від грецького *keras* — ріг) — це основний тип високоспеціалізованих фібрилярних білків, які в організмі людини і тварини виконують захисну або структурну функцію. Вони синтезуються епітеліальними клітинами епідермісу, у якому складають основну масу його рогового шару. У функціонально-активних клітинах, зокрема, слизових оболонках, вміст кератину невеликий, тоді як у таких утвореннях, як вовна, волосся, пір'я, нігті, роги, копита, тощо, він майже повністю заповнює їх. У молекулі кератинів поліпептидні ланцюги, розташовуючись паралельно один до одного, утворюють волокна-фібрили. Кератин вовни є одним з перших білків, на основі дослідження якого була побудована знаменита альфа-спіраль Л. Полінга і Р. Корі. Саме при вивченні α-кератинів були вперше одержані дані про зв'язок структури та функції білкових речовин взагалі [1].

Характерною особливістю кератинів є їх стійкість до дії різноманітних фізико-хімічних чинників. Вони нерозчинні у воді, у розведених сольових розчинах, слабо розчинні в кислотах і лугах, стійкі до дії протеолітичних ферментів. Кератини звичайно поділяються на три типи: м'які, тверді і аморфні. В основі такого поділу покладено їх відмінності у фізичних властивостях, гістоструктурі та хімічному складі. Ця диференціація досить умовна, оскільки, усі вони можуть мати однакові механізми утворення.

Твердий кератин — а це вовна, волосся, роги, є монолітним конденсованим білком, що характеризується високодиференційованою морфологічною структурою. М'які кератини, на відміну від твердих, менш консолідовані і менш стійкі до дії ферментів та хімічних агентів. В основному, цей тип знаходиться у зовнішніх шарах епідермісу і дуже часто осипається у вигляді лупи. За хімічним складом ці типи кератинів значно різняться. Так, тверді кератини, на відміну від м'яких, містять значно більше сірки, яка представлена в них, головним чином у вигляді цистину, а м'які кератини характеризуються високим вмістом ліпідів (до 4 %). Високий вміст сірки і цистину в твердих кератинах вважається чи не найхарактернішою особливістю цього класу білків. Властива їм нерозчинність пояснюється, головним чином, наявністю великої кількості цієї сірковмісної амінокислоти. Ще одна відмінність між твердими і м'якими кератинами полягає у різному співвідношенні у них лужних

амінокислот, зокрема гістидину, лізину і аргініну. У молекулах твердих кератинів вони входять у співвідношенні 1:4:12. [2].

На сьогоднішній день з кератинізованих тканин тварин найкраще вивчена вовна овець. Чиста, суха і обезжирена вовна майже на 98 % складається з кератину. Довгий час вважалося, що волос покритий лише ліпідами сальних залоз [3, 4], однак новітніми дослідженнями було показано, що у структурі волоса міститься холестерол сульфат, холестерол, а також цераміди [5-9], подібні до тих, що знайдені у роговому шарі епідермісу [10]. Літературні дані свідчать, що ліпідний склад кератину вовни істотно відмінний від ліпідів воску (поверхневих ліпідів) та ліпідів шкіри. Кількість їх може сягати трохи більше 1% від сухої маси волокна [6, 11].

За допомогою електронної мікроскопії показано, що клітини як кутикули, так і кортексу волосся ссавців є оточені структурами, що зв'язані разом з плазматичними мембранами [12, 13]. Подібні структури знайдені у кератинізованих клітинах рогового шару епідермісу [14, 15]. Мембрани клітин рогового шару епідермісу складаються з ковалентно зв'язаного шару ліпідів. Цей ліпідний шар прикріплений перехресним шаром білка до зовнішньої поверхні клітин [15, 16]. Він складається майже повністю з церамідів, сформованих із C₃₀ – C₃₄ ω-гідроксикислот, з'єднаних амідним зв'язком з сфінгозином [17]. Встановлено, що ці ліпіди виконують функцію водного бар'єра [17-25].

У 1982 році С Біркбі з співробітниками [26] опублікували детальний огляд про ліпіди різних кератинізованих тканин хребетних, включаючи волосся, пір'я, луску, нігті, копита, роги та шкіру деяких змій. Наведені дані про ліпідний склад волосся мавпи, собаки, єнота та корови. З'ясувалось, що у волоссі досліджуваних тварин міститься значна кількість церамідів, холестерол сульфату, гліколіпідів та інших компонентів [16, 27]. У деяких кератинізованих тканинах (копито коня, волосся, нігті, епідерміс людини) основним полярним ліпідом є гліколіпід, названий унгуловою кислотою, а також холестерол сульфат [28]. Сфінголіпіди (особливо цераміди) є важливим компонентом бішару внутрішньоклітинних мембран рогового шару [29]. На жаль, у цій публікації відсутні дані про ліпіди кератину вовни овець.

Найбільший вклад у вивчення полярних ліпідів кератину волоса різних видів тварин зробили П.В. Вертц та інші [6, 7, 30, 31]. У 1989 році з волоса людини, вівці, свині, собаки і корови виділили жирні кислоти (2,4-4,0 мг/г), холестерол сульфат (0,7-2,9 мг/г), цераміди (0,6-1,4 мг/г), холестерол (0,3-1,4 мг/г) і невелику кількість жирних спиртів [31]. Найменша кількість загальних ліпідів виявилася у щетині свині (0,6%), а найбільша — у голках дикобраза (1,6%) [32]. Оскільки ці ліпіди є інтегральною частиною волоса їх запропонували назвати „інтегральними”.

Вважають, що ці ліпіди є головними компонентами плазматичних мембран клітин волоса [30], вони ковалентно зв'язані через ефірний чи тіоефірний зв'язки з протеїнами волоса, і визначають його поверхневі властивості, зокрема формування водонепроникного шару [7, 8].

Слід відзначити, що загальна кількість полярних ліпідів, виділених з волосся різних видів тварин є набагато меншою (0,6-1,6%), ніж полярних ліпідів, які є у роговому шарі шкіри (8-10%) [33]. Характерною особливістю складу полярних ліпідів волоса є їх велика подібність у різних видів ссавців, не зважаючи на еволюційну дивергенцію, що впливає на густину волосся (собака порівняно до свині), чи об'ємну структуру (мавпа порівняно до дикобраза). Іншою особливістю ліпідного складу волосся є високий вміст у ньому холестерол сульфату (22,2-28,9%), на відміну від рогового шару шкіри, в якому частка холестерол сульфату складає всього 5-12% від полярних ліпідів [34, 35]. За загальною кількістю і вмістом холестерол сульфату найбільш наближеним до ліпідів волосся є ліпіди, виділені з копита коня [36].

На відміну від рогового шару, волосся містить мало церамідів [7]. Встановлено, що у складі інтегральних (або структурних) ліпідів, які формують бар'єрний шар волосся людини, масове співвідношення жирних кислот (2,4-4,0 мг/г волосся) до церамідів (0,6-1,4 мг/г волосся) складає приблизно 3:1. Враховуючи, що молекулярна маса цераміда у 2 рази більша, ніж жирної кислоти, то їх молярне співвідношення у волоссі людини становить 6:1.

Іншими словами, на одну молекулу кераміда припадає 6 молекул жирних кислот. В епідермісі спостерігається зворотня картина — вміст керамідів в 2 рази вищий, ніж жирних кислот. Однак, подібно до ліпідів рогового шару, ліпіди волосся перебувають у впорядкованому рідкокристалічному стані. Отже, структурні властивості керамідів і тут відіграють важливу роль [37].

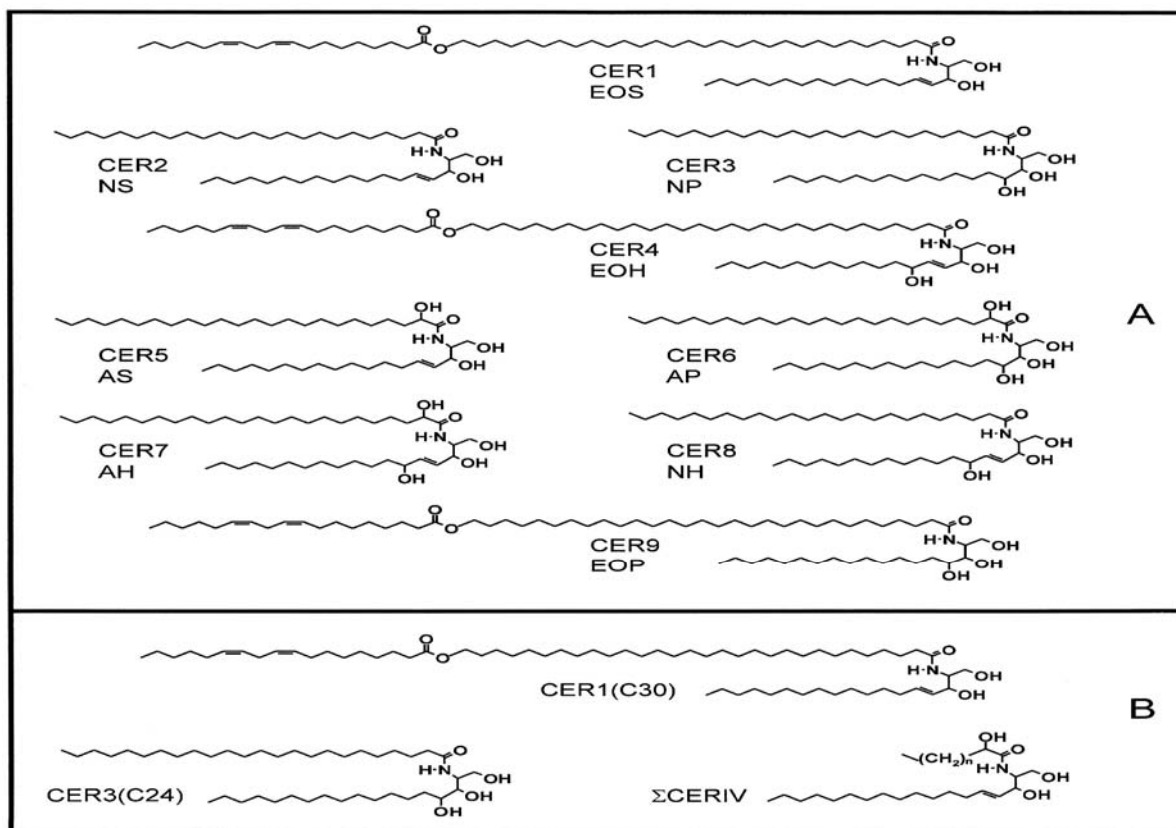


Рис. 1. Хімічна структура природних (А) та синтетичних (В) керамідів
Основний компонент: S – сфінгозин, P – фітосфінгозин, H – дигідросфінгозин.
 Амідно-зв'язана жирна кислота: N – нормальна, E – розгалужена, A – α-гідрокси, O – ω-гідрокси [38].

І. М. Орлов і співробітники [39] вважають, що значна кількість ліпідів вовни припадає на сульфоліпіди (517-642 мг%). Останні утворюють різні за міцністю комплекси з білками. Показано також, що вовна з високим вмістом сірки і сульфоліпідів характеризується кращими показниками фізико-механічних властивостей, зокрема міцністю волокон на розрив.

Було також показано, що до складу ліпідів волокон входять тільки вільні жирні кислоти [40]. За даними Д. Є. Ріветта [41] у мериносовій вовні міститься 1 % ліпідів, з них 40 % стеролів (співвідношення холестерол:десмостерол 2:1), 30 % полярних ліпідів, незначна кількість фосfolіпідів і 25 % жирних кислот, основними з яких є стеаринова, пальмітинова і олеїнова.

Нами показано, що загальна кількість інтегральних ліпідів кератину в різні періоди росту вовни не однакова. Найбільша їх кількість міститься у вовні, ріст якої припадав на перший період після стрижки (1,3%) і, що особливо характерно, ліпіди у цьому випадку представлені в основному неетерифікованим і етерифікованим холестеролом, а також неетерифікованими жирними кислотами. Найменша кількість ліпідів містилася у кератині вовни, що виростає в осінній період (0,5%). У їх склад входило чотири класи ліпідів. Вовна, взята для дослідження перед стрижкою, характеризується середніми показниками вмісту загальних ліпідів (0,7%), останні представлені вісьмома різними класами (частина з яких не ідентифікована). Однак найбільший відсоток від загальної кількості ліпідів припадає на частку стеринів [42].

Також показано, що різні структурні компоненти вовнового волокна містять неоднакову кількість ліпідів. Найбільш високим їх вмістом характеризується β -кератоza, тобто кутикула вовнового волокна. γ -кератоza, або цементуюча речовина (матрикс), містить лише фракції неетерифікованого та етерифікованого холестеролу, вона найбільш багата іншими полярними ліпідами. α -кератоza (білок макро- і мікрофібрил) характеризується порівняно низьким вмістом ліпідів. Показано також менший вміст ліпідів у поживтілій вовні у тих фракціях, які піддаються пожовтінню в першу чергу, тобто α і β -кератозах [43].

Стосовно секрету сальних залоз, то встановлено, що останній має унікальний ліпідний склад і у різних видів тварин він є різний, особливо за жирнокислотним складом [3, 4]. Так, жирні кислоти ліпідів сальних залоз собаки представлені переважно ізокислотами [15], вовновий віск овець містить велику кількість нерозгалужених жирних кислот [44], а людини — суміш прямих і різних розгалужених і ненасичених ланцюгів жирних кислот [45], а склад поверхневих ліпідів волоса корів представлений прямими і ненасиченими жирними кислотами [46].

На відміну від поверхневих ліпідів сальних залоз, жирнокислотний склад структурних ліпідів волоса різних видів ссавців є досить подібним [32]. Основною жирною кислотою ліпідів волосся, яка складає біля 40% від загального вмісту жирних кислот, є антеізорозгалужена ($C_{21:0}$) 18-метилейкозанова кислота (18-МЕК) [7, 47]. 18-МЕК знайдена у невеликих кількостях у багатьох біологічних тканинах, але інтерес становить головна ковалентно-зв'язана жирна кислота ліпідів волокон ссавців, що є незвичним, тому що білок-зв'язані жирні кислоти є типово прямоланцюгові ($C_{14} - C_{18}$).

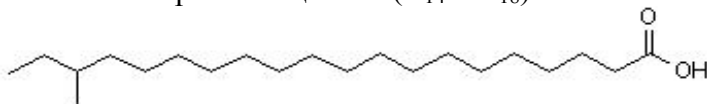


Рис. 2. Хімічна структура 18-метилейкозанової кислоти [47].

У волоссі жирні кислоти, найбільше з яких 18-метилейкозанова кислота, зв'язані через тіоефірний зв'язок з білком на зовнішній поверхні β -кутикулярних клітин [48-50]. Цей ліпідний шар, чи F шар, вважається визначальним у формуванні поверхневих властивостей волоса чи вовни. Хоча роль цієї специфічної і рідкісної жирної кислоти залишається нез'ясованою, але завдяки великій кількості цієї антеізокоислоти волокна володіють значною молекулярною рухливістю і мають рідиноподібні властивості в порівнянні з прямоланцюговими аналогами [51].

Обробка волосся чи вовняного волокна розчином нейтрального гідроксиламіну або хлорною кислотою призводить до збільшення виділених жирних кислот, що вказує на наявність тіоефірних зв'язків. Видалення ковалентно-зв'язаної жирної кислоти робить волокно гідрофільним, що використовується у багатьох технологічних і косметичних обробках волокон ссавців.

Структурні ліпіди відіграють у волоссі не меншу роль, ніж у роговому шарі епідермісу, впливаючи на його зовнішній вигляд і властивості [18]. Наявність ліпідів у вигляді тонких прошарків обмежує перебіг реакції утворення поперечних зв'язків при кератинізації. Тим самим попереджує можливість утворення так званого „мертвого волоса”. Останній, як відомо, має гірші фізико-механічні властивості. Особливо це стосується еластичності і міцності. Встановлено також, що ліпіди волокон при обробці вовни (особливо при фарбуванні), захищають внутрішню субстанцію від пошкодження за рахунок створення умов сповільненого проникнення реагентів.

Отже, дані літератури свідчать, що ліпіди є важливими структурними компонентами кератинів. Однак їх склад і функціональні властивості вивчено ще недостатньо. Особливо мало відомо про ліпіди кератину вовни овець та їх роль у формуванні фізико-хімічних і технологічних властивостей вовнової сировини в цілому. Тому вивчення цього питання викликає значний інтерес, як у науковому, так і практичному відношенні.

LIPIDS OF KERATINIZED TISSUES

Summary

The literatures and author's data about the role and content of structural lipids in sheep's wool and others keratinized tissues were summarized in the paper. It was shown wool keratin contains 1 % of total lipids, which are the main components of cell membranes. These lipids covalently constrained through ether or tioether connections with proteins of hair and determine their superficial peculiarity such as formation of waterproof layer. The main components of keratin lipids (≈ 40 %) are ceramids, and the dominant among fatty acids is 18-methyleicosanoic acid (anteisobranched $C_{21:0}$). But the different structure of wool fibre contain different contents of lipids. Most lipids contain in the β -keratose, cuticle of wool fibre. γ -keratose (matrix) contains only nonetherificated and etherificated cholesterol, it is most rich in other polar lipids. α -keratose, protein of macro- and microfibrills, is characterized comparatively low content of lipids.

V. M. Tkachuk, P. B. Stapani, H. C. Stroguis

ЛИПИДЫ КЕРАТИНИЗИРОВАННЫХ ТКАНЕЙ

Аннотация

В статье обобщены данные литературы и результаты собственных исследований авторов о содержании и роли структурных липидов в шерсти овец и других кератинизированных тканях. Установлено, что в кератинах содержится около 1 % липидов. Они ковалентно соединены эфирными или тиоэфирными связями с протеинами волоса и определяют его поверхностные свойства, в том числе формирование водонепроницаемого слоя. Главным компонентом липидов кератина являются церамиды, а наибольший процент среди жирных кислот (около 40 %) составляет антеизоразветвленная ($C_{21:0}$) 18-метилейкозановая кислота. Разные структурные компоненты шерстного волокна содержат неоднаковое количество липидов. Наибольшее их количество содержится в β -кератозе, то есть кутикуле шерстного волокна. γ -кератоза, или цементирующее вещество (матрикс), содержит только фракции неэтерифицированного и этерифицированного холестерина, однако она богата другими классами липидов. α -кератоза (белок макро- и микрофибрилл) характеризуется сравнительно низким содержанием липидов.

1. *Sedilo G.M.* Біохімія, морфологія і патологія вовни [Текст] / Г.М. Седіло, І.А. Макар, В.В. Гуменюк, П.В. Стапай. — Л. : ПАІС, 2006. — 160 с. — ISBN 966-7651-51-7.
2. *Макар І.А.* Пути улучшения качества шерсти [Текст] / И.А. Макар — К. : Из-во УСХА, 1992. — 118 с. — ISBN 5-7987-0030-5.
3. *Lindholm J.S.* Variation of skin surface lipid composition among mammals [Text] / J.S. Lindholm, J.M. McCormick, S.W. Colton, D.T. Downing // *Comp. Biochem. Physiol.* — 1981. — V. 69 B. — P.75-78.
4. *Nicolaides N.* The skin surface lipids of man compared with those of eighteen species of animals [Text] / N. Nicolaides, H.C. Fu, G.R. Rice // *J. Invest. Dermatol.* — 1968. — V. 51. — P.83-89.
5. *Wertz P.W.* Covalently bound lipids in hair and stratum corneum [Text] / In: P. Jolles, H. Zahn, H. Hocker. *Hair: biology and structure.* — Basel: Birkhauser Verlag, 1995. — P.227-237.
6. *Wertz P.W.* Integral lipids of hair and stratum corneum [Text] / In: H. Zahn, P. Jolles. *Hair: Biology and Structure.* — Basel: Birkhauser, 1996. — P.227-237.
7. *Wertz P.W.* Integral lipids of hair and stratum corneum [Text] / P.W. Wertz // *Experientia Suppl.* — 1997. — V. 78. — P.227-237.
8. *Brosche T.* Age-associated variations of integral cholesterol and cholesterol sulphate concentrations in human hair and finger nail [Text] / T. Brosche, D. Platt, S. Dressler // *Deutsche Gesellschaft für Altersforschung* 10. — 2000. — V. 13 (2). — P.163-169.

9. *Brosche T.* Age-associated changes in integral cholesterol and cholesterol sulphate concentrations in human scalp hair and finger nail clippings [Text] / T. Brosche, D. Platt, S. Dressler // *Aging clinical and experimental research*. — 2001. — V. 13 (2). — P.131-138.
10. *Swartzendruber D.C.* Evidence that the corneocyte has a chemically bound lipid envelope [Text] / D.C. Swartzendruber, P.W. Wertz, K.C. Madison, D.T. Downing // *J. Invest. Dermatol.* — 1987. — V. 88. — P.709-713.
11. *Станай П.В.* Ліпідний та жирнокислотний склад кератину вовни [Текст] / П.В. Стапай, В.М. Ткачук // *Науково-технічний бюлетень Інституту біології тварин і Державного науково-дослідного контрольного інституту ветпрепаратів та кормових добавок*. — Львів, 2007. — Вип. 8 (№ 1, 2). — С.63-69.
12. *Birbeck M.S.C.* Cell membranes and morphogenesis [Text] / M.S.C. Birbeck, E.H. Mercer // *Nature*. — 1956. — V. 178. — P.985-986.
13. *Rogers G.E.* Electron microscope studies of hair and wool [Text] / G.E. Rogers // *Ann. N.-Y. Acad. Sci.* — 1959. — V. 83. — P.378-399.
14. *Gray G.M.* Keratinization and the plasma membrane of the stratum corneum cell [Text] / G.M. Gray // *In Frontiers of Matrix Biology*. — Karger, Basel. — 1981. — P.83-101.
15. *Sharaf D.M.* Skin surface lipida of the dog [Text] / D.M. Sharaf, S.J. Clark, D.T. Downing // *Lipids*. — 1977. — V. 12. — P.786-790.
16. *Wertz P.W.* Lipid of keratinizing tissues [Text] / P.W. Wertz // *Biol. of the Integument*. — 1986. — V. 2. — P.815-823.
17. *Madison K.C.* Barrier function of the skin: „la raison d’etre” of the epidermis [Text] / K.C. Madison // *J. Invest. Dermatol.* — 2003. — V. 121, № 2. — P.231-241.
18. *Нойман Д.* Серамиде II в современных средствах по уходу за кожей и волосами [Текст] / Д. Нойман // *Косметика и медицина*. — 2001. — С.1-7.
19. *Pilgram G.* Aberrant lipid organization in stratum corneum of patients with atopic dermatitis and lamellar ichthyosis [Text] / G. Pilgram, D. Vissers, H. van der Meulen, S. Pavel, S. Lavrijsen, J. Bouwstra, H. Koerten // *J. Invest. Dermatol.* — 2001. — V. 117 (3). — P.710-717.
20. *Wertz P.W.* Lipids and barrier function of the skin [Text] / P.W. Wertz // *Acta. Derm. Venereol.* — 2000. — Suppl. 208. — P.7-11.
21. *Wertz P.W.* The physical, chemical and functional properties of lipids in the skin and other biological barriers [Text] / P.W. Wertz, B. van der Bergh // *Chem. Phys. Lipids*. — 1998. — V. 91. — P.85-96.
22. *Wertz P.W.* The nature of the epidermal barrier: biochemical aspects [Text] / P.W. Wertz // *Advan. Drug. Delivery Rev.* — 1996. — V. 18. — P.283-294.
23. *Law S.* Regional variation in content, composition and organization of porcine epithelial barrier lipids revealed by thin-layer chromatography and transmission electron microscopy [Text] / S. Law, P.W. Wertz, D.C. Swartzendruber, C.A. Squier // *Archs. Oral. Bio.* — 1995. — V. 40. — P.1085-1091.
24. *Moore D.J.* Insights into the molecular organization of lipids in the skin barrier from infrared spectroscopy studies of stratum corneum lipid models [Text] / D.J. Moore, M.E. Rerek // *Acta. Derm. Venereol.* — 2000. — Suppl. 208. — P.16-22.
25. *Bouwstra J.A.* The lipid organisation in the skin barrier [Text] / J.A. Bouwstra, G.S. Gooris, F.E.R. Dubbelaar, M. Ponc // *Acta. Derm. Venereol.* — 2000. — Suppl.208. — P.23-30.
26. *Birkby S.* The polar lipids from keratinized tissues of some vertebrates [Text] / S. Birkby, P.W. Wertz, D.T. Downing // *Comp. Biochem. Physiol.* — 1982. — V. 73. — P.239-249.
27. *Wertz P.W.* Cholesteryl sulfate: The major polar lipid of horse hoof [Text] / P.W. Wertz, D.T. Downing // *J. Lipid Res.* — 1985. — V. 25. — P.1320-1323
28. *Leikola E.* Occurrence of ungulic acid in some epidermal tissues [Text] / E. Leikola, E. Nieminen, A.M. Teppo // *J. Lipid Res.* — 1970. — V. 11. — P.306-310.
29. *Holleron W.M.* Serinepalmitoyl transferase activity in cultured human keratinocytes [Text] / W.M. Holleron, M.L. Williams, W.N., P.M. Gao Elias // *J. Lipid Res.* — 1990. — V. 31, № 9. — P.1655-1661.
30. *Wertz P.W.* Integral lipids of human hair [Text] / P.W. Wertz, D.T. Downing // *Lipids*. — 1988. — V. 23(9). — P.878-881.

31. *Wertz P.W.* Integral lipids of mammalian hair [Text] / P.W. Wertz, D.T. Downing // *Comp. Biochem. Physiol.* — 1989. — V. 92 B. — № 4. — P.759-761.
32. *Wix M.A.* Polar lipid composition of mammalian hair [Text] / M.A. Wix, P.W. Wertz, D.T. Downing // *Comp. Biochem. and Physiol.* — 1987. — V. 86, № 4. — P.671-673.
33. *Yardley H.J.* Lipid composition and metabolism in normal and diseased epidermis [Text] / H.J. Yardley, R. Summerly // *Pharmac. Ther.* — 1981. — V. 13. — P.357-383.
34. *Long S.A.* Human stratum corneum polar lipids and desquamation [Text] / S.A. Long, P.W. Wertz, J.S. Strauss, D.T. Downing // *Archs. Derm. Res.* — 1985. — V. 277. — P.284-287.
35. *Ranasinghe A.W.* Lipid composition of cohesive and desquamated corneocytes from mouse ear skin [Text] / A.W. Ranasinghe, P.W. Wertz, D.T. Downing, I.C. Mackenzie // *J. Invest. Derm.* — 1985. — V. 86. — P.187-190.
36. *Wertz P.W.* Cholesteryl sulfate: the major polar lipid of horse hoof [Text] / P.W. Wertz, D.T. Downing // *J. Lipid Res.* — 1984. — V. 25. — P.1320-1323.
37. *Gniadecka M.* Structure of water, proteins, and lipids in intact human skin, hair, and nail [Text] / M. Gniadecka, N.O. Faurskov, D.H. Christensen, H.C. Wulf // *J. Invest. Dermatol.* — 1998. — V. 110 (4). — P. 393-398.
38. *Wertz P.W.* Ceramides of pig epidermis: structure determination [Text] / P.W. Wertz, D.T. Downing // *J. Lipid. Res.* — 1983. — V. 24. — P.759-765.
39. *Орлов И.М.* Содержание серы и сульфолипидов в шерсти и крови овец [Текст] / И.М. Орлов, П.М. Полушин, Л.В. Рыжеляк // *Овцеводство.* — 1971. — № 1. — С.35-37.
40. *Heidler K.* Über die Isolierung und Fusummensetzung der Lipide des Wollhaares [Text] / K. Heidler // *Faserforsch und Textiltechn.* — 1963. — V. 14, №4. — P.150-156.
41. *Rivett D.E.* Structural lipid of the wool fibre [Text] / D.E. Rivett // *Wool. Sci. Res.* — 1991. — № 67. — P.1-25.
42. *Стапай П.В.* Липидный состав кератина пожелтевшей шерсти [Текст] / П.В. Стапай, И.А. Макар // *Научно-техн. бюл. УкрНИИФиб с.-х. животных.* — Львов, 1987. — Вып. 9, № 2. — С.47-48.
43. *Стапай П.В.* К вопросу о липидном составе кератина шерстного жира у овец [Текст] / П.В. Стапай, И.А. Макар // *Бюл. ВНИИ физиологии, биохимии и питания с.-х. животных.* — Боровск, 1978. — Вып. 5, № 52. — С.61.
44. *Downing D.T.* Studies in waxes XIV. An investigation of aliphatic constituents of hydrolyzed wool wax by gas chromatography [Text] / D.T. Downing, F.H. Kranz, K.E. Murray // *Aust. J. Chem.* — 1960. — V. 13. — P.80-94.
45. *Nicolaides N.* The fatty acids of wax esters and sterol esters from vernix caseosa and from human skin surface lipid [Text] / N. Nicolaides, C.F. Hwei, M.N. Ansari, G.R. Rice // *Lipids.* — 1972. — V. 7. — P.506-517.
46. *Lindholm J.S.* Skin surface lipids of the cow [Text] / J.S. Lindholm, D.T. Downing // *Comp. Biochem. Physiol.* — 1982. — V. 73 B. — P.75-78.
47. *Jones L.N.* The role of 18-methyleicosanoic acid in the structure and formation of mammalian hair fibres [Text] / L.N. Jones, D.E. Rivett // *Micron.* — 1997. — V. 28 (6). — P.469-485.
48. *Ganske F.* Enzyme-catalysed hydrolysis of 18-methyleicosanoic acid-cysteine thioester [Text] / F. Ganske, H.H. Meyer, H. Deutz, U. Bornscheuer // *European J. of Lipid Sci. and Technology.* — 2003. — V. 105, № 10. — P.627-632.
49. *Evans D.J.* Cleavage of integral surface lipids of wool by aminolysis [Text] / D.J. Evans, M. Lanczki // *J. Text. Res.* — 1997. — V. 67, № 6. — P.435-444.
50. *Smith J.R.* Adhesion behaviour of covalently-bound 18-MEA and other fatty acids [Text] / J.R. Smith, P.J. Eaton, K. Waddington, C. Alexander, J. Tsibouklis, J.A. Swift // *Proc. 10th Int. Wool Text. Res. Conf., Aachen, Germany, 26 Nov-2 Dec 2000.* — V. 2. — P.1-10.
51. *Swift J.A.* Human hair cuticle: Biologically conspired to the owner's advantage [Text] / J.A. Swift // *J. Cosmet. Sci.* — 1999. — V. 50 (1). — P.23-47.