

総 説

ケラチン繊維の構造からみたプロテクト機能  
—クチクルおよび細胞膜複合体の役割—

上甲 恭平

1. はじめに

哺乳動物の体毛(ケラチン繊維)は生体保護機能を果たす皮膚の補助的働きをしている。表皮の角質細胞と同様に、太陽からの各種放射線、大気中の酸素をはじめとする各種ガスおよび微生物、それらを溶解・附着した雨や水蒸気などの刺激(リスク)から防護する役割を果たしている。

そのため、体毛はそれらの外的刺激により損傷を受けるが、あるサイクルを経て生え替わることにより防護器官として再生する。しかし、体毛であるケラチン繊維そのものがそれら刺激により簡単に損傷されるわけではなく、そこには繊維本体そのものを守るためのプロテクト機能を備えている。その機能はケラチン繊維の複雑な階層構造と構成成分により発現されるものである。

一方、ケラチン繊維を古代から衣料素材として利用されているが、基本的には体毛が果たす保護機能、保温機能、吸放湿機能などに優れていたことによる。さらに、人々の生活が向上するに従い染色や新たな機能保持が望まれるようになり、さまざまな染色加工技術が開発されてきた。この間の技術革新はケラチン繊維が本来持つプロテクト機能との戦いであったともいえる。

本稿では、プロテクト機能に関する研究ではないが、羊毛繊維の複雑な階層構造と染色メカニズムとの関係を明らかにすることを目的として行った研究結果を紹介しながら、ケラチン繊維(羊毛および毛髪)それ自体のプロテクト機能を眺めてみることにする。

II. クチクル(Cu)細胞の構造とその特性<sup>1)</sup>

ケラチン繊維の代表であるメリノ羊毛繊維の階層構造を表したモデル図を図1に示す。この図からもわかるように、ケラチン繊維は繊維本体を構成する紡錘形のコレテックス(Cx)細胞を扁平なクチクル(Cu)細胞がとりま

くようにしてできた細胞の集合体である。これらの細胞は細胞膜複合体(CMC)と呼ばれる唯一の連続層をなす細胞成分で接合されている。代表的羊毛繊維であるメリノ羊毛では、Cu細胞のとりまきかたがクリンプの外側(オルソ-Cx)と内側(パラ-Cx)によって異なり、パラ側では2枚から3枚、オルソ側では1枚から2枚と皮質層のバイラテラル構造に対応するように重なっている。そしてCu細胞は、繊維に沿って根元から毛先まで互いに重畳している。

本総説では、クチクル細胞層が備えているプロテクト機能について考えてみたいので、ここでは、クチクル細胞層の構造とその特性について少し詳しく述べることにする。

人間の頭髮のCu細胞は、厚さが約0.5 μm、丸いコーナーを持つおおよそ60 μm<sup>2</sup>の大きさである。細胞は円周方向に巻き付けられ、互いに隣接し幾分重ね合わさっている。長さ方向では、Cu細胞は毛髪の軸に対して

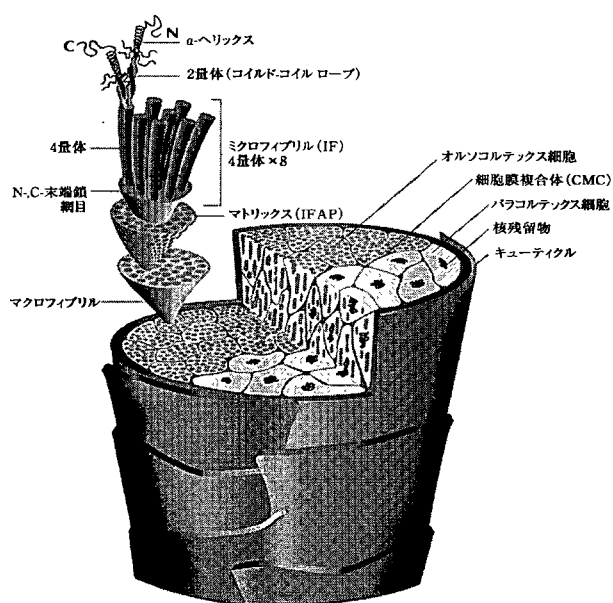


図1 メリノ羊毛繊維の階層(マクロ)構造

約5°傾斜している。そして、平均しておおよそ5 μm 離れて若干不規則に繊維表面に一連のCu細胞(スケール)端を示す。Cu細胞の重なり方では、根元では断面に約10層(全体の厚さ5 μm)が見られる。層の数は毛先の方では減少する。

1枚のCu細胞はエンドクチクル(End-Cu)とエキソクチクル(Exo-Cu)の2つのサブユニットと、そのサブユニットを袋状に履っている膜状(Layer)層とから成っている。これらCu細胞は細胞膜複合体(CMC)により接合されている。このような表皮層の構造を模式図で表すと図2のようになる。(図2はスCu細胞の先端が剥がれた後にできた部分を表している。このような垂直に切断される理由については5項で述べる。)

#### 【クチクル細胞】

##### [A-layer (A-層)]

このタンパク組織は各細胞の外側に面したところに位置し、厚さは各細胞間で一定(約110 μm)である。1/2シスチン含量として、2.7アミノ酸残基毎におおよそ1個ある。A層はパイン/ジチオスレイトールの混合物による分解に比較的抵抗性がある。これは大量のシスチンのジスルフィド架橋に加えて、タンパク分子間ペプチド結合、ε-アミノ-(γ-グルタミル)リジンであるイソペプチド架橋がA層の表面成分組織に密に分布しているためであるとされている。これは、共有結合した脂肪酸の最外層と共に、希薄な塩素水で処理されるとき、すべての哺乳動物ケラチン繊維の表皮表面から特異的に膨れ上がる薄い膜状サック(いわゆるエピクチクル(Epi-Cu))を形成しているように考えられている。

##### [Exocuticle (エキソクチクル)]

この板状の組織はケラチンタンパクから出来ており、A層には一様に隣接しているが、他の側面は高度に入り組んでいる。従って厚さは約100から300 nm

の間で変動する。透過電子顕微鏡観察では、Exo-Cuは非晶性であるように思われる。TEMによる組織化学の実験からは、特にシスチンが多く、Cx細胞タンパクより高濃度であるがA層ほど高くないことが示されている。アミノ酸分析からはアミノ酸残基のうち約20%は1/2シスチンとして分析された。パイン/ジチオスレイトールでの分解が比較的早いことから、イソペプチド架橋に欠けている構造であることがわかっている。

##### [Endcuticle (エンドクチクル)]

各Cu細胞内にあって厚さが大きく変動している(約50から300 nm)板状のタンパク組織の特徴は、Cu細胞の他の組織と比較してシスチンの濃度が低いことである。さらに、Cu細胞に存在する他のすべての成分よりも高い含量の酸性および塩基性アミノ酸を含み、水膨潤性が極めて高く流動性に富んだ組織である。End-Cuは残存している細胞残遺物からなり、A層とExo-Cuが形成されるとき一方の側に押されたものであると考えられている。これらの構造は還元剤を含まないタンパク分解酵素処理によって容易に分解されるが、このことは、そこにはイソペプチドやジスルフィドが存在しないことを示唆している。

##### [Inner layer (内層)]

End-CuとCMCとの間に位置する比較的マイナーな組織である。厚さは10~40 nmである。TEM観察からは高いシスチン含量をもっていること、タンパク分解酵素に対する反応性ではExo-Cuに類似していること、などが知られている。そのタンパク質はExo-Cuのそれと多分同じである。機能的には、下部β層の脂質に対する強固な支持体であると考えられている。

##### 【Cell membrane complex (CMC) (細胞膜複合体)】

この薄い多成分からなる層状組織の詳細な内部構造

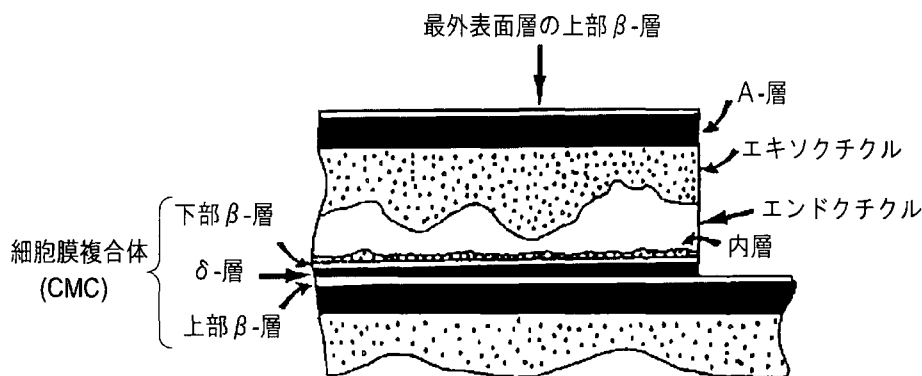


図2 表皮層およびクチクル細胞の内部構造の模式図<sup>1)</sup>

と多層組織は、毛髪と羊毛の染色切片の TEM 観察にしがっている。CMC は多かれ少なかれ平面的で Cu 細胞を互いに分割している。その厚さはほぼ一定で 25 から 28 nm の範囲である。そして、2.5 および 4.0 nm の厚さの間で染色されない 2 つの層 ( $\beta$ -層) があり、濃く染色された層 ( $\delta$ -層) により分離され、軌道線状の様子を示している。

#### [ $\delta$ -layer ( $\delta$ -層)]

$\delta$ -層の化学組成については、化学的に変化のない状態で、しかも毛髪の毛幹にある  $\delta$ -層以外の部分からの成分によって汚染されずに単離することの困難性から不確かさが残されている。 $\delta$ -層は、TEM による組織化学的観察からシスチンを含んでいないとされていたが、間接的であるが層状に存在しているとする観察結果も提示されている。また、Cu 細胞にある  $\delta$ -層は繊維あるいは薄片をパイン/ジチオスレイトールの作用に対して抵抗性があるとの結果なども示されており、さらなる研究が必要である。

#### [ $\beta$ -layer ( $\beta$ -層)]

CMC の各  $\beta$ -層は隣接した細胞表面と結合している。TEM 観察から  $\beta$ -層は各 Cu 細胞を区切っているように見えることから、Cu 表面を覆うように拡がっていると考えことは妥当である。TEM 観察において重金属により強く染色される方法が数種知られていることから、 $\beta$ -層の主成分は多種の飽和脂肪酸からなっていると考えられている。この脂肪酸組成の特徴は Cx 細胞内にはほとんど含まれていない 18-メチルエイコサン酸 (18-MEA) が 50%w/w 含まれ、残りはパルミチン酸 ( $C_{16}$ ) やオレイン酸 ( $C_{18}$ ) が大部分を占めていることである。これら脂肪酸は A-層および内層の支持タンパクのシスチン残基とチオエステルで結合していると考えられている。

$\beta$ -層は 2 つのタイプを区別される (図 2 参照)。上部  $\beta$ -層は繊維の外側に面した各クチクル細胞側面にある A-層に結合しているものである。逆に下部  $\beta$ -層は繊維の皮質細胞に面した側において内層に結合している。各クチクル細胞は、その表面の広大さに比較して非常に薄い。ある毛髪では、TEM 下で、2 つのタイプの  $\beta$ -層が CMC 内でほぼ同じ厚さであることがわかっているが、他の毛髪では、上部  $\beta$ -層が下部  $\beta$ -層よりわずかに厚いことが認められている。このような相違は 2 つの層間での脂質の組成に確かに変動があることを示している。

### III. 表皮層のプロテクト機能

既に述べたように、体毛は身を守るだけでなく、雨、紫外線、ガス、微生物などさまざまな刺激からそのモノ自身を守るプロテクト機能を備えている。これらのプロテクト機能のメカニズムは、刺激の種類によって異なると考えられる。

本総説では、これらの刺激の中で、ケラチン繊維の物性に良きにつけ悪しきにつけ最も深くかかわっている「水分」に焦点を絞り、液体の水に関連した攻撃に対するプロテクト機能を中心に考えてみることにする。

#### 1. プロテクト機能 (1)：撥水機能<sup>2)</sup>

ケラチン繊維は撥水性を有するが、繊維内部は親水性の繊維である。この撥水性は生体を水あるいは水に溶け込んだ物質からのプロテクトする基本的機能であるが、繊維そのものを保護する上でも重要な機能であるといえる。このケラチン繊維のぬれ現象は、繊維表面の形態および構造と化学構造に依存する。最近、クチクル最外層に存在する脂肪層 ( $\beta$ -層) の構造が明らかにされており、この  $\beta$ -層がケラチン繊維の撥水性に深く関与している。

この  $\beta$ -層が健全であれば、髪の毛や羊毛布上に水を滴下すると、はじかれ水玉状態となり軽く叩く程度で水滴は除去できる。しかし、放置すると繊維表面にぬれ拡がることなく繊維内部に浸透する。この撥水と内部浸透の相反する現象はケラチン繊維固有の表面構造に起因する。

これらの現象は接触角の測定や吸水速度などにより評価される。図 3 は羊毛単繊維側面の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真と単繊維上での水滴の写真である。水滴の形状は、大きさは異なるが通常撥水平面上でよく観察される clamshell 型をしており、表面が撥水性であることがわかる。

未処理羊毛繊維の撥水度を接触角により定量化した結果を図 4 に示した。図 4 は大きさの異なる水滴の接触角を測定し 10° 間隔での頻度分布として表した図である。この場合、平均接触角は 81° となった。

次に、延伸処理と過収縮処理によって表面形態および化学組成を変化させた場合の繊維表面形態と水滴の付着写真を図 5 に示す。延伸処理繊維は水蒸気中で 50% 延伸し Cu 細胞接合部分を変化させた繊維であり、過収縮繊維は高温高濃度 LiBr 水溶液中で処理した繊維である。

延伸処理では、Cu 細胞のエッジがズレ、接合域の間隔が広がっている様子が観察される。また、過収縮繊維では収縮のため Cu 細胞が波打ち、盛り上がっている様子が観察され、いずれも表面形状はかなり変化している。

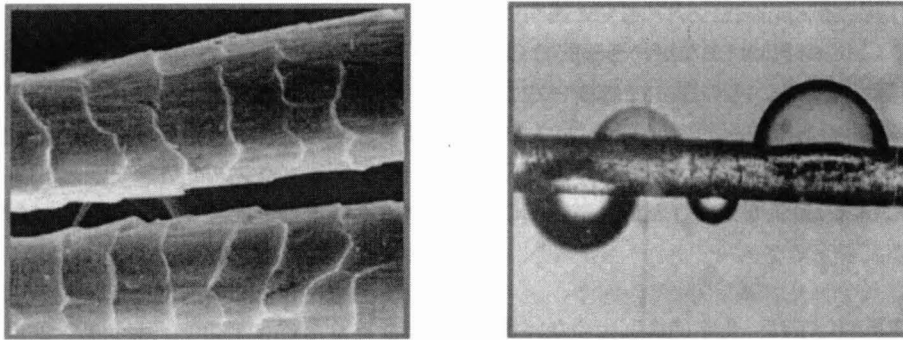


図3 羊毛単繊維側面の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真 (左) と単繊維上での水滴写真 (右)

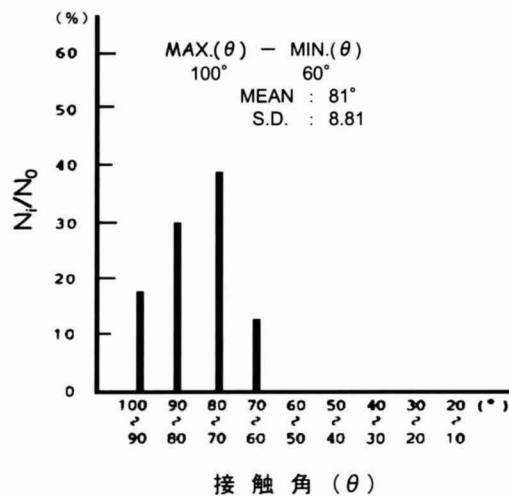


図4 未処理繊維上に付着した水滴の接触角の頻度分布図  
( $N_0$ : 全測定数,  $N_i$ : 接触角範囲内の測定数)

ところが、水滴の形状は延伸処理繊維では、未処理繊維と同様の clamshell 型をしているのに対し、過収縮繊維では親水化を示す unduloid 型の形状となっている。

未処理繊維と同様にして求めた接触角の測定結果では、延伸繊維では 73°, 過収縮繊維では 30° となった。この結果はいずれも未処理に比べ親水化しているが、延伸繊維はわずかな親水化にとどまっている。

延伸繊維では Cu 細胞の接合域のズレにともなう親水性成分である CMC が露出したことが関係しているが、Cu 細胞表面の  $\beta$ -層にはほとんど影響していないことが、接触角に現れたものと考えられる。それに対し、Cu 細胞の接合域はより狭められているように見える過収縮繊維では、繊維表面の  $\beta$ -層が破壊されたために親水化されたと考えられる。ここには示さなかったが、サンドペーパーで表面を損傷させた繊維でも、接触角は 38° となり親水化していた。

これらの結果を総合すると、繊維表面の  $\beta$ -層を機械的、あるいは化学的に破壊した場合に撥水性が失われ、

水は Cu 細胞表面にぬれ拡がり、繊維内部へと浸透を許すことになる。しかし、引っ張り (ねじれ、曲げなど) による物理的変形では、 $\beta$ -層は破壊されず、変形にともない露出する CMC 成分による親水化にとどまり撥水性は維持される。このように、ケラチン繊維が本来有する撥水性は上部  $\beta$ -層の結合脂質に負うところが大きく、それらが健全に存在することが繊維内部への不必要な水の浸透を防ぐ役目を果たせることになる。

すなわち、ケラチン繊維固有のスケール層の形態や  $\beta$ -層等の化学組成は、繊維本体に不必要な水分や異物を浸透させないために備えられた理にかなった形態および化学組成であるといえる。

## 2. CMC の役割

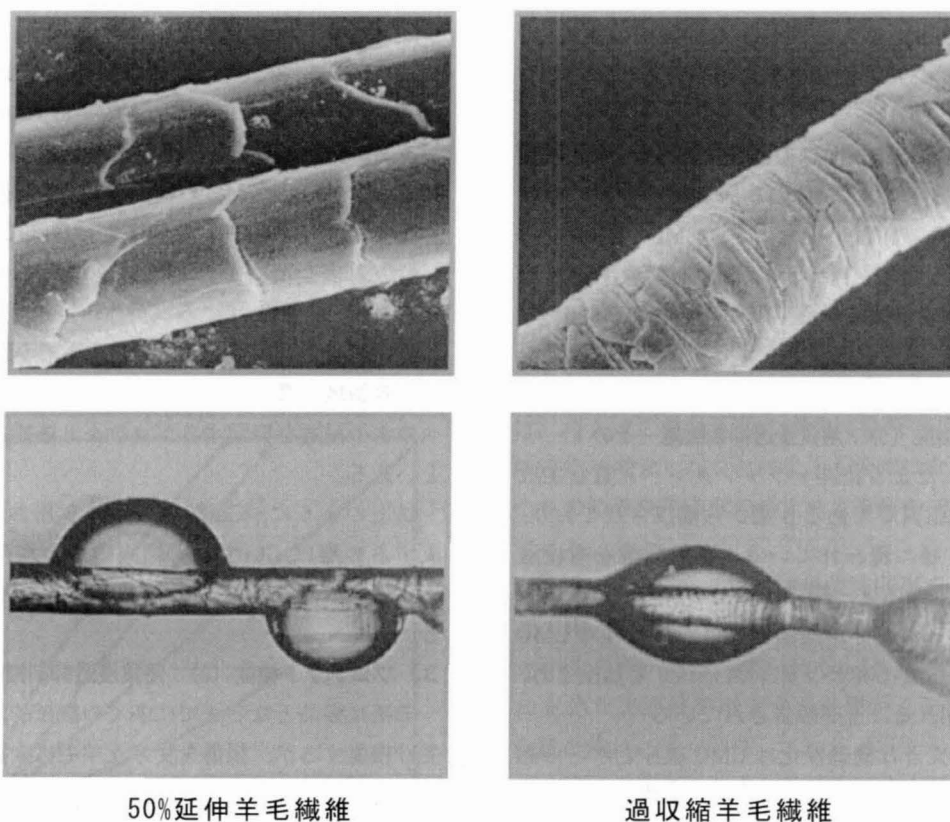
### 1) プロテクト機能 (2): 水浸透抑制機能

上部  $\beta$ -層が健全であれば繊維表面は撥水性を示し、見かけ上繊維内部へ水は浸透させないようにふるまう。しかし、ケラチン繊維は室温で相対湿度 100% の時、約 34% の水分率を示すように繊維内部は親水性であり、繊維表面に付着した水は繊維内部に浸透する。

延伸処理により繊維表面はわずかに親水化する。これは CMC 構成成分の露出によると考えられ、この部分は Cu 細胞の接合域であり繊維内への導水口としての役目を果たし、毛管現象により水は CMC 層内部へと浸透していくと考えられる。したがって、この浸透は拡張ぬれによるのではなく細孔内への浸透ぬれである。

図 6<sup>3)</sup> は、羊毛繊維に対する蛍光を発する酸性染料 C.I. Acid Red 52 の染色速度曲線と所定時間染色したサンプルの蛍光顕微鏡で観察した写真を示したものである。染色速度曲線から時間とともに染色されていくことがわかるが、染色試料の顕微鏡写真からは染料溶液の浸透する様子が観察できる。

これらの写真から、染色初期では Cu 細胞エッジに蛍光が観察され、時間の経過とともに染料が Cu 細胞内部へ浸透していく様子が側面および断面写真から伺える。



50%延伸羊毛繊維

過収縮羊毛繊維

図5 50% 延伸羊毛繊維と過収縮羊毛繊維側面の SEM 写真 (上) と各繊維に付着した水滴の形状写真 (下)

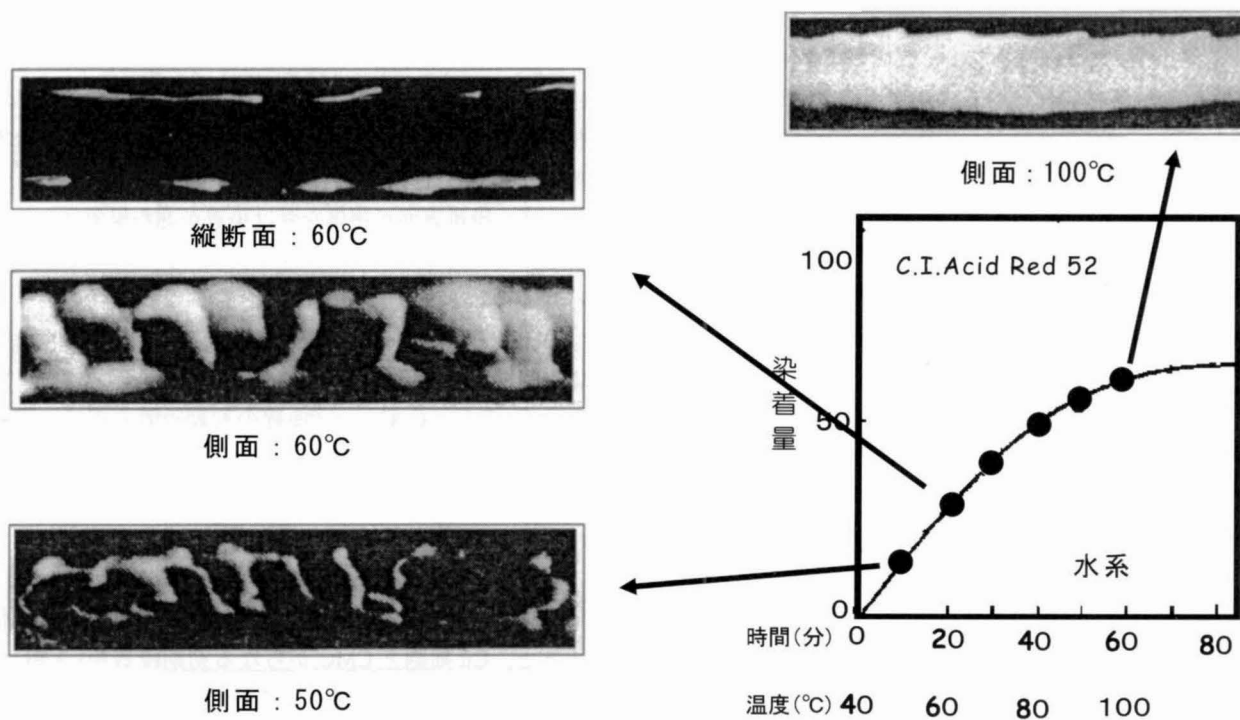


図6 羊毛繊維に対する C.I. Acid Red 52 の染色速度曲線と染色繊維試料の蛍光顕微鏡で観察した写真

このように、染料はCu細胞接合域より浸透し、まず、Cu細胞に拡散吸着することがわかる。同様の観察は、蛍光染料でマークした界面活性剤の初期吸着においても観察されている。

このように、Cu細胞表面は撥水性であるが、Cu細胞接合域が導水口として、CMCの $\delta$ -層が導水管としての役割を果たしている。言い換えると、CMCは繊維全体に水分を補給する働きを持つが、CMCを構成する $\beta$ -層はCMC内での水収着領域を最小限に抑えるように働き、各細胞内への水の浸透を抑制するプロテクト機能を果たしているといえる。

### 2) プロテクト機能 (3) : 溶質浸透抑制機能—その1—

CMCは上述したように非ケラチンタンパク質を主成分とする $\delta$ -層と脂質層である $\beta$ -層から構成されており、各細胞表面は $\beta$ -層に覆われている。羊毛繊維を有機酸や有機溶媒で処理すると、繊維中に含まれている遊離脂質や非ケラチンタンパクが抽出されるが、この時CMCに含まれる遊離脂質や非ケラチンタンパクも抽出され、CMCの構造が崩れることが報告されている<sup>4)</sup>。

そこで、このような構造変化はCMC成分と水との相互作用にどのような影響をもたらすか、繊維内部での水分保持挙動から眺めてみた。

図7はt-ブタノール・ヘプタン処理(BH処理)羊毛と50%n-プロパノール水溶液処理(AP処理)羊毛に対する各遠心力場における水分保持率を表したものである<sup>5)</sup>。ここで、BH処理羊毛は繊維表面の不純物のみが除去され、CMCの構造には影響していない羊毛である。一方、

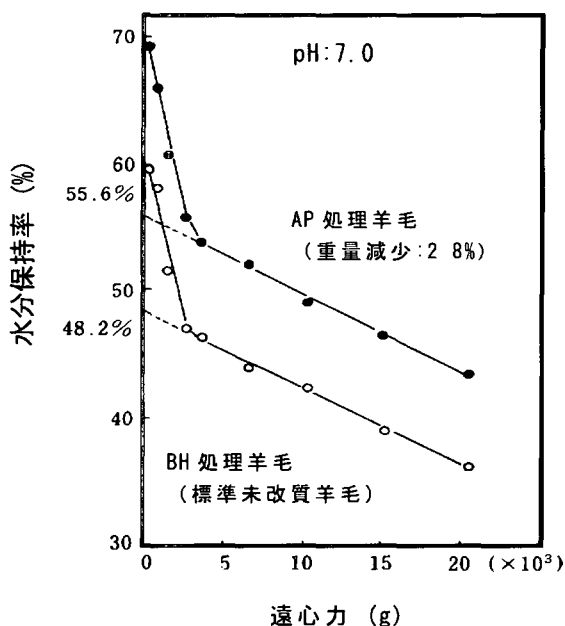


図7 溶剤処理羊毛における水分保持率<sup>4)</sup>

AP処理羊毛は約2.8%重量減少し、CMCの構造がかなり乱れた羊毛である。

この図から、それぞれの水分保持率を比較したところ、AP処理羊毛の水分保持率が約7~8%高い値を示していることがわかる。すなわち、わずかに数%の成分が抽出されたことによるCMCの構造変化が、CMC内での水収着部構成成分の緻密度の低下を招き、CMC容積(あるいは収着表面積)を約15%近く増大させていることになる。

言い換えると、CMCを構成する $\beta$ -層はCMC内での水収着領域を最小限に抑えるように働き、かつ各細胞内への水の浸透を抑制するプロテクト機能を果たしているといえる。

以上のように、Cu細胞表面の $\beta$ -層およびCMCを構成する $\beta$ -層は、いずれも細胞内への水の浸透を妨げるプロテクターとしてたいへん重要な役割を果たしている。

### 3) プロテクト機能 (3) : 溶質浸透抑制機能—その2—

羊毛は製品となるまでに多くの機械的、化学的処理を受け損傷するが、損傷を受けた羊毛は未損傷羊毛に比べより容易に、またより濃く染色されることが知られている。このような事象から、繊維表面に染料や他の試薬の繊維内部への浸透を制御する障壁(バリアー)が存在するものと信じられてきた。また、未損傷の羊毛に対するレベリング酸性染料の染色速度を染色量( $C_t/C_{\infty}$ )と染色時間の平方根( $t^{1/2}$ )で表すと、原点を通る直線とはならず染色初期に下に凸の曲線部が現れた後に直線となる染色速度曲線が得られる。これまで、この初期染着の遅れを繊維表皮層に存在するバリアーのために起こる現象であると考えられてきた。

まず、繊維表面が損傷を受け染着が進む現象は、前に示した過収縮羊毛のように繊維表面の親水化が原因である。この親水化が細胞表面の上部 $\beta$ -層の破壊に関係していることは、結合脂質成分を除去した羊毛繊維においても同様の染着現象が見られたことから確認されている<sup>6)</sup>。しかし、 $C_t/C_{\infty}-t^{1/2}$ 曲線の初期吸着曲線は、図8に示したようにさまざまな改質処理によって変化しており、この初期吸着挙動は単に撥水性を示す $\beta$ -層の存在によるものでなく、先ほど示した水の浸透経路に位置する各細胞成分が係わった挙動であると考えられている。

Cu細胞の上部 $\beta$ -層が健全である羊毛繊維をモデル化すると、Cu細胞とCMCからなる初期浸透相(A相)がCx細胞とCMC(非ケラチン組織)からなる繊維本体相(B相)を取り巻いている簡単な2相モデルで表される。このモデルを図8の速度曲線に当てはめると、染色初期

に見られる下に凸や直線および上に凸の曲線は A 相での浸透吸着挙動を、その後の直線部分は B 相である繊維本体と見なせる Cx 細胞内での浸透拡散挙動に対応するとして取り扱うことができる。

図 9 に図 7 に示した試料に対する酸性染料 C. I. Acid Orange 7 の染色速度曲線を示した。この図から明らかのように、CMC 構造が乱れている AP 処理羊毛では、初期染着での凸部の程度が BH 処理羊毛に比べ小さく、初期染着遅れが減少している。さらに、直線部の勾配(拡散係数)は BH 処理羊毛に比べ明らかに大きく、繊維内

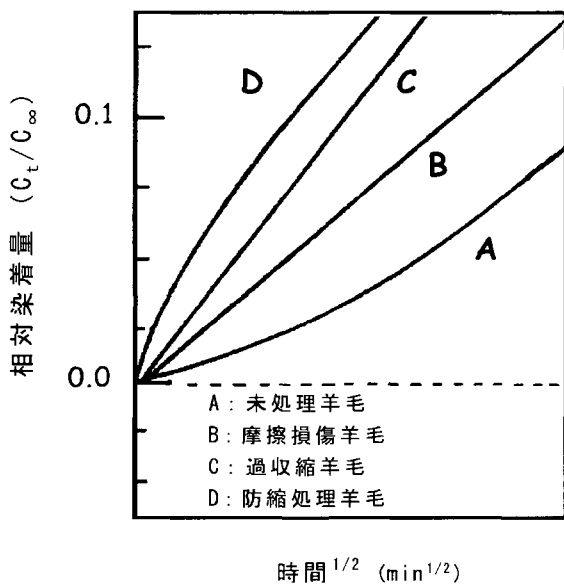


図 8 各種処理羊毛 NI に対するレベリング酸性染料の初期染色速度曲線

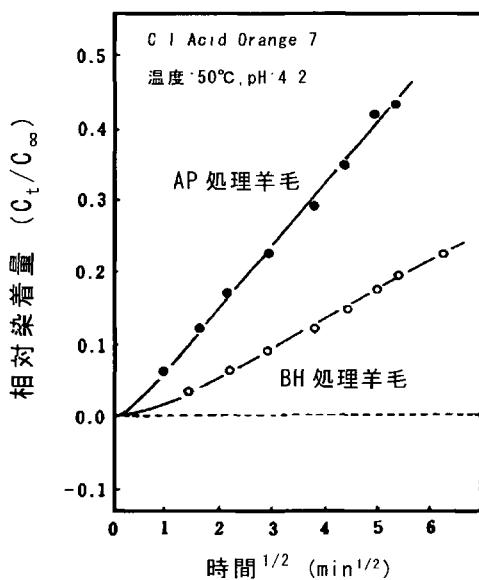


図 9 溶剤処理羊毛に対する C.I. Acid Orange 7 の  $C_t/C_\infty - t^{1/2}$  曲線<sup>9)</sup>

部への染料拡散が増大している。

まず、初期染着遅れの減少は、Cu 細胞間 CMC の構造の乱れによる、CMC 内部への染料の拡散速度が増大したと考えることで一応説明がつく。また、CMC 構造の乱れは、初期染着だけでなく、みかけの内部拡散係数も増大させていることになる。ここで、繊維本体での拡散係数の増大であるが、繊維内部構造変化のプロープとして使用できる染料(分子量、分子サイズに依存する)の拡散活性化エネルギーを求めたところ、AP 処理羊毛と BH 処理羊毛で差がなく、AP 処理により Cx 細胞本体はほとんど変化していないと考えられた<sup>7)</sup>。このことは、みかけの拡散係数の増大は染料の Cx 細胞相での拡散速度が増大したことによるものではなく、単位時間当たりの染着染料濃度の増大によるものであることを示している。

このような Cx 細胞内で単位時間当たりの染着染料濃度の増大が起こるには、Cx 細胞表面での染料濃度が増大する必要がある。すなわち、Cx 細胞表面の内部浸透に有効な表面積が増大する必要があるが、この増大がβ層の乱れに深く関係していると考えられる。このことは、図 7 に示された水分保持率が増大したこととよい対応を示している。

以上のことから、CMC のβ層は水の浸透を妨げるだけでなく、染料をはじめとする水に溶ける有機成分の浸透をも防ぐ抑制効果を有していると考えられる。

#### 4) プロテクト機能 (3) : 溶質浸透抑制機能—その 3—

水分が関与するリスクに微生物による攻撃がある。これは微生物が産出する酵素作用による分解反応である。毛髪の場合、カビが生えることはまずないであろうが、羊毛製品ではよくある事故のひとつである。カビ類による羊毛繊維の分解過程は、まず、(1) Cu 細胞の易消化成分の分解が起こり、(2) Cu 細胞の剥離・浸食が見られ、(3) 続いて、Cx 細胞集束が膨潤し、(4) 時間経過とともに Cx 細胞が分離する、のようにまとめることができる。

カビはある水分率以上でないと繁殖しないが、その水分率はさほど高いものではない。したがって、この水分率で水分が吸着する部位、または膨潤する部位は、最も親水性に富んだ部位である。このように、微生物による酵素分解は低い水分率で膨潤し得る組織成分が関与すると考えられるが、この部位の分解が進めば繊維形態は崩壊することになる。この部位とは、上述した分解過程(1)、(2) から予想されるように CMC のδ層と End-Cu 成分であると考えられる。

次に、水溶液中での酵素反応ではどのような分解経



路を経るかであるが、基本的には、カビ繁殖羊毛の場合と同様の過程を経るようである。図10は、酵素水溶液で処理した羊毛繊維のCu細胞が剥離しかけている繊維の写真であるが、明らかにCMC接合域の $\delta$ -層およびEnd-Cu細胞の一部が分解作用を受けることで、Cu細胞が剥がれていく様子がよくわかる。また、長時間処理では、繊維内部に点在する非ケラチン組織が分解溶出している様子も観察されている(図11<sup>8)</sup>)。

酵素作用により羊毛繊維がCu細胞とCx細胞に分離される現象は、酵素により細胞接着の役割を果たしている細胞膜複合体やマクロフィブリル間物質が消化分解されるためであると考えられる。

ところで、このような繊維内部の非ケラチンタンパク成分が分解を受けることは、数万の分子量をもつタンパク分解酵素は繊維内部に浸透することを示すものであ

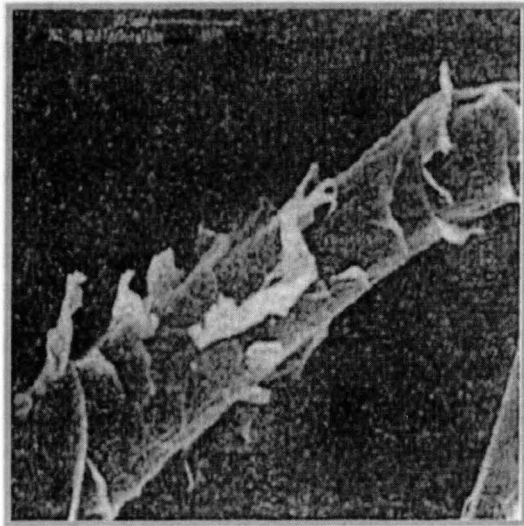


図10 酵素処理羊毛繊維のクチクル細胞層の形態(クチクル細胞の剥離状態)

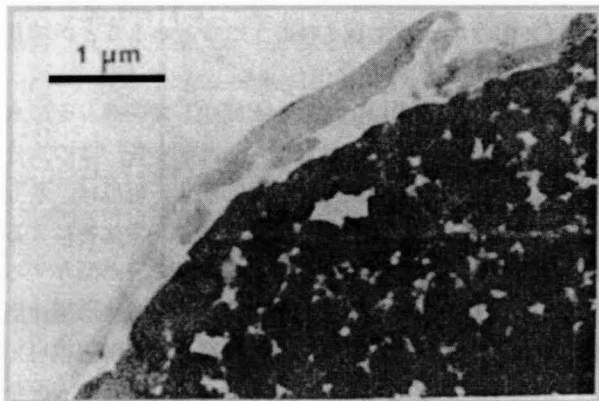


図11 プロナーゼで処理された羊毛繊維の透過電子顕微鏡写真(クチクル細胞域)

る。最近、タンパク分解酵素が繊維内部に容易に浸透することがHeine<sup>9)</sup>によって実証された。彼は蛍光性試薬によりラベル化した酵素を用い、それにより処理した羊毛繊維断面を蛍光顕微鏡で観察した。その結果、酵素がCx細胞間領域より侵入し、CMCを通りCx細胞に達する様子が観察された。このことは、Nolte<sup>10)</sup>らが同様の手法により処理したアルカラーゼ処理羊毛の蛍光顕微鏡写真によっても支持される。

しかしながら、脂肪を分解するリパーゼを蛍光試薬でラベル化し、それを用いて同様に処理したところ、繊維表面付近のみに蛍光が認められるだけであった。このことから、リパーゼは繊維表面および繊維表面付近の $\beta$ -層に作用し、その作用部分にとどまり繊維内部には浸透できないと考えられる。その2で述べたようにCMC構造が乱れるとその溶質浸透抑制機能も変化するが、この現象は、この機能は溶解した物質の分子量に依存し、日常生活条件下では高分子量の物質の浸透を抑制するように作用しているものと考えられた。

しかしながら、自然環境下でタンパク分解酵素を産出する微生物に攻撃を受けると、非ケラチン成分であるCu細胞間CMCの $\delta$ -層がまず分解され、高分子であるタンパク分解酵素は繊維内部に浸透し、接着力が低下したCu細胞は繊維本体から剥がれ落ちる。しかし、このCu細胞の脱落現象は、Cu細胞表面に付着した微生物等の汚染物を体外に排除するための巧妙なプロテクト機能であり、プロテクト機能(5)で述べる自己防衛機能の一つであるといえる。

#### IV. プロテクト機能(4): End-Cuのトラップ機能

ここまで低分子および高分子量の物質の繊維内部への浸透・拡散に対する各組織成分のプロテクト機能について眺めてきた。その中で、十分に膨潤した場合においても高分子量の物質を基本的には浸透させない機能を有していることを、酵素分子を例にとり述べた。ところが、パーマネント処理した毛髪では水溶性の大豆タンパク分子が繊維内部の非ケラチン組織に沈着すること<sup>11)</sup>が報告されており、プロテクト機能を果たす組織成分が変性すると、容易に高分子量の物質を内部まで侵入させてしまうと考えられる。この現象は繊維表皮相ではプロテクターとして働く組織が変性すると、物質の浸透が容易になり図8に示したようなさまざまな初期挙動を示すようになることも対応している。

しかしながら、これらの初期染着挙動、特に図8-Dの挙動は単に初期染着速度が速くなったと見るだけでなく、Cu細胞が新たなプロテクト機能を発揮しているこ



とを示す挙動あると考えることができる。

ここでは、新たなプロテクト機能が発現したとの観点に立ち、改質羊毛繊維の染色速度曲線を見直すことにする。

図 12 は、先に述べた BH 処理羊毛を 50% 延伸処理したときの染色速度 ( $C_t/C_\infty - t^{1/2}$ ) 曲線を示した図である<sup>12)</sup>。50% 延伸することにより、明らかに初期染色速度および内部拡散速度が増大する。この染色曲線は図 9 に示した AP 処理羊毛のそれと同傾向の曲線になっている。直接的ではないが図 5 に示した表皮層の形態変化は、Cu 細胞間 CMC の構造が崩れていることを予想させる。すなわち、初期染色の増大は AP 処理羊毛と同様に Cu 細胞間 CMC の構造の乱れによる Cu 細胞接合域および CMC 域への浸透速度が増大したことによると考えられる。

一方、繊維本体相での拡散速度の増大には、Cx 細胞の表面層および内部層の構造変化が対応している。しかしながら、後ほど説明するが図 12 の結果からも推察されるように、分子量の小さい C. I. Acid Orange 7 の様な染料では延伸による Cx 細胞の内部構造変化にはほとんど影響を受けていないと考えられる。

したがって、このみかけの拡散速度の増大は、AP 処理羊毛と同様に各細胞を取り巻く  $\beta$ -層の変性によるものである。すなわち、延伸処理により  $\beta$ -層が引き延ばされ、染料の吸着・浸透サイト (Cx 細胞表面の内部浸透に有効な表面積) が増加したためと考えている。

次に、あらかじめ CMC ( $\beta$ -層) の構造を崩した繊維を、さらに延伸処理を行った場合の処理効果について調べ

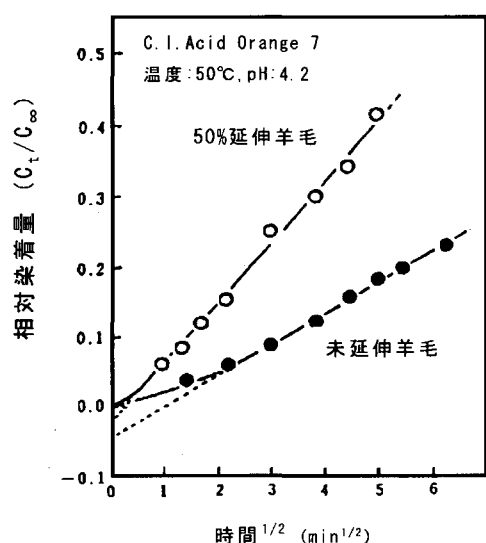


図 12 BH 処理羊毛の未延伸繊維と 50% 延伸処理羊毛対する C.I. Acid Orange 7 の  $C_t/C_\infty - t^{1/2}$  曲線<sup>11)</sup>

た結果を図 13 に示す<sup>13)</sup>。この図は 50% n-プロパノール (AP) 処理と同様の効果を示すエタノール/エーテル処理羊毛を用い、延伸率を変えて処理した羊毛の染色速度 ( $C_t/C_\infty - t^{1/2}$ ) 曲線である。

この図において、注目すべき点は初期染色曲線の変化であるが、まずは直線の傾き、すなわち、みかけの拡散速度について考えてみる。各延伸繊維の直線部の傾きはほとんど変わらない。このことは、(1) エタノール/エーテル処理により CMC 構造が崩された繊維では、延伸処理によるさらなる構造改質によって新たな染料の吸着・浸透サイトは形成されていないこと、(2) 繊維本体相である Cx 細胞内部の構造変化 (結晶転移等) は染料の拡散速度に影響をおよぼしていないことを意味している。

しかしながら、繊維表皮層を形成する Cu 細胞および Cu 細胞間 CMC の延伸処理によりもたらされる構造変化はたいへん興味深い現象を引き起こしている。それは延伸率の増加とともに、初期染色遅れが解消されるだけでなく、30% 延伸以上では、逆に上に凸の曲線を描くようになることである。すなわち、延伸率の増加とともに、繊維表皮相での染色速度が、繊維内部への浸透速度よりも速くなる。

このような上に凸となる初期染色挙動は、脱スケールウールであるバンテアンにおいても認められる。バンテアンでの初期染色速度の増大は、脱スケール後に残った Cu 細胞成分 (EndCu 成分) への優先的吸着による現象である。延伸羊毛の場合は、既に述べたように 50% 延伸

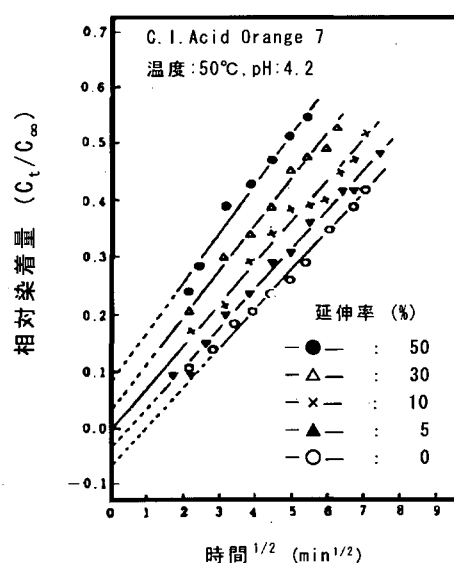


図 13 エタノール/エーテル処理羊毛の延伸処理後の C.I. Acid Orange 7 の  $C_t/C_\infty - t^{1/2}$  曲線<sup>12)</sup>

羊毛の接触角が未処理羊毛のそれとほとんど変わらなかったことから、延伸によりもたらされる構造変化はCu細胞CMCの構造、特にEnd-Cu側のβ層が関与していると考えられる。

したがって、延伸羊毛の初期染着の増大は延伸率の増大にともないEnd-Cuへの吸着サイトが増加し、End-Cuへの浸透・吸着が促進したことによる考えられる。

見方を変えれば、End-Cuは水溶性物質のトラップ機能を果たしているともいえる。End-Cuのトラップ機能は平常より働いているのであろうが、Cu細胞層が何らかの攻撃により激しいダメージを受け、備わっていたプロテクト機能が破壊された場合、あらゆる物質を取り込み体内および繊維本体の損傷を最小限に抑えよとする最終的なプロテクト機能として働くのであろうと考えられる。

V. プロテクト機能 (5) : 自己修復/排出機能

以上、水および水溶性物質による攻撃に対するさまざまなプロテクト機能について述べてきたが、Swift<sup>1)</sup>は、毛髪には巧妙で精緻なバランスのとれた自己修復機能が具備されていると述べている。『この自己修復過程は、自然環境下でのさまざまな刺激に対し損傷を受け上部

β層を回復させる過程であり、具体的には、Cu細胞の先端を破壊し取り去ることで、下部のCu細胞の新しい上部β層を表面に出現させる過程である。』例えば、毛髪は乾燥状態で梳られるときCu細胞先端が小片として剥がれ落ちる。剥がれる部位はずり応力が低いと予想されている18-MEA末端のアンテイス基の表面である。また、湿潤状態で梳られると、柔らかくなったEnd-Cuで破壊されるが、残余物である球状のEnd-Cu成分はシャンプーやブローで速やかにとり除かれ直下のCu細胞を取り巻くβ層が現れる。

Swiftのいう自己修復過程は表面機能の修復過程であるが、前で述べたようにCu細胞の先端(End-Cu成分)が繊維内部に侵入する汚染物のトラップ機能を果たしているのであれば、この修復過程は汚染物を体外に排出し、汚染物より生体を守る巧妙で合理的なプロテクト機能であるともいえよう(図14)。

以上、ここに取り上げた機能以外にも、ケラチン繊維は光や熱エネルギー、酸化・還元反応などに対してもさまざまなプロテクト機能を具備しているが、これらプロテクト機能も、表皮層の複雑な階層構造と構成成分により発現されており、生体保護のために自然が創出した理に適った機能であると著者は考えている。

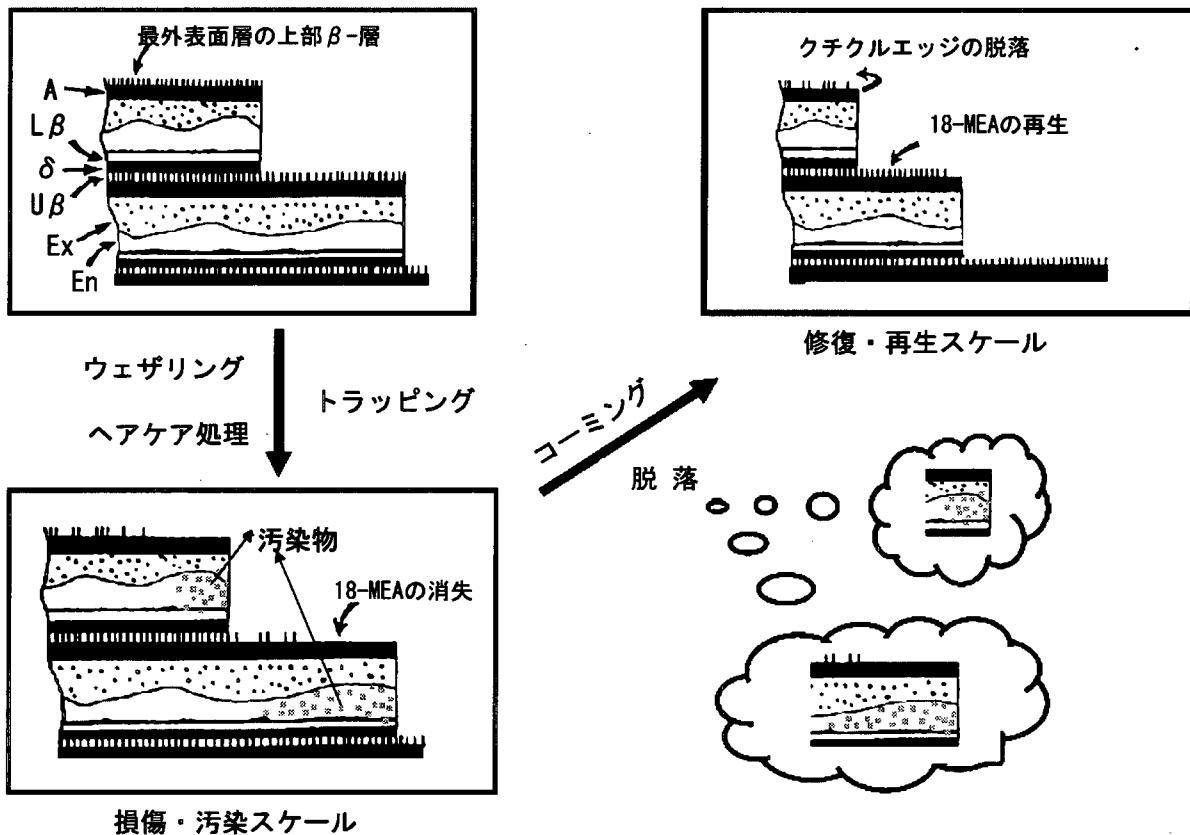


図14 ケラチン繊維の自己修復/排出機能のモデル図

## 参考文献

- 1) J. A. Swift, *J. Cosmet. Sci.*, 50, 23 (1999).
- 2) 上甲恭平, 古賀城一, *繊維学会誌*, 44, 46 (1988).
- 3) P.R. Brady, *proc. 7th. Internat. Wool Text. Res. Conf., Tokyo*, Vol. 5, 171 (1985).
- 4) J.D. Leeder, D.B. Bishop, L.N. Jones, *Text. Res. J.*, 53, 402 (1983).
- 5) K. Joko, J. Koga, *Seni-gakkaishi*, 48, 120 (1992)
- 6) A.P. Negri, H.J. Cornell, D.E. Rivett, *J.S.D.C.*, 109, 296, (1993).
- 7) K. Joko, J. Koga, N. Kuroki, *Seni-gakkaishi*, 42, T-224 (1986)
- 8) H. Zahn (訳・伊藤啓), *クリンプ*, No. 57, 7 (1984).
- 9) E. Heine, Ph.D. Thesis, *Technischen Hochschule Aachen*, (1991).
- 10) H. Nolte, D.P. Bishop and H. Hocker, *J. Text. Inst., Part I*, No. 1, 87 (1996).
- 11) J.A. Swift, S.P. Chahal, N.I. Challoner, and J.E. Parfrey, *J. Cosmet., Sci.*, 51, 193 (2000).
- 12) K. Joko, J. Koga, *Seni-gakkaishi*, 44, 569 (1988).
- 13) J. Koga, K. Joko, N. Kuroki, 1983 Korea-Japan Joint Meeting on Textile Science and Technology, Seoul, 454 (1983).