

Einfluß der Bindung von Kohlenhydraten an die Skleroproteine auf die Wasserbindung der Hornschicht

GÜNTER PADBERG*

Synopsis—Effect of the carbohydrate/scleroprotein interaction on water-binding by the horny layer. A part of the ϵ -amino groups of lysine of the scleroproteins in the horny layer is normally bound to carbohydrates. The examined carbohydrates, administered to the horny layer, are bound at different rates to additional free ϵ -amino groups of lysine. The increase in OH-groups in the scleroprotein treated in this way enhances their water-retaining capacity. The water-binding activity of the bound carbohydrates is, however, very different and depends on the structure of the carbohydrates. The water-retaining capacity of scrapings from the horny layer reaches a maximum after incubation with a special carbohydrate conversion complex (ZUK). This complex is very similar to the water-soluble neutral carbohydrate fraction (nKF) in the horny layer. As a result of the binding of carbohydrates to the horny layer, the increased water-retaining capacity is preserved even after exhaustive washing of the horny layer. This effect is different from that of other water-soluble substances of the horny layer. Therefore, ZUK can be expected to be capable of restoring and preserving the water-retaining capacity of the horny layer of in vivo experiments.

Nach den grundlegenden Untersuchungen von Blank (1), Grüneberg und Szakall (2) sowie Jacobi (3) ist der Wassergehalt der Hornschicht für die normale Funktionsfähigkeit und Flexibilität der Hautoberfläche maßgebend. Diese Schicht muß etwa 10% Feuchtigkeit enthalten, um geschmeidig und widerstandsfähig zu sein. In dem Maße, in dem die Feuchtigkeit unter diesen Wert abfällt, verliert die Hornschicht diese Eigenschaft. Sie wird spröde, rau und kann sogar rissig werden. Diese Erscheinung ist hauptsächlich im Winter zu beobachten, wenn die relative Luftfeuchtigkeit in erwärmten Räumen sehr niedrig ist. Trockenheitserscheinungen werden ebenso in den Fällen beobachtet, in denen die Haut häufig gewaschen wird, ferner bei starker Sonneneinstrahlung, als konstitutionelle Eigenschaft und beim älteren Menschen. Wasserarme oder trockene Hornschicht läßt sich

* Byk Gulden Pharmazeutika, Institut für Pathologie und Toxikologie, D-2 Hamburg 70, Friedrich-Ebert-Damm 101.

durch Zufuhr verschiedener Öle oder Fette nicht wesentlich geschmeidig machen, wohl aber durch Einschleusung von Wasser. Szakall (4) hat dies experimentell an der isolierten Barriere, dem Stratum conjunctum der Hornschicht, nachgewiesen. Erst die Anfeuchtung dieser Membran erhöht ihre Dehnbarkeit, nicht die Behandlung mit Fetten. Fette und Öle, in vivo auf die Haut aufgetragen, hemmen lediglich die Wasserabdunstung (Abdeckeffekt).

Nach Jacobi machen die wasserlöslichen, hygroskopischen und oberflächenaktiven Inhaltsstoffe der Hornschicht (früher von diesem Autor „X-Stoffe“, später „Natural Moisturizing Factor = NMF genannt) das Keratin benetzbar. Schneider und Schuleit (5) haben dies bestätigt. Durch zu häufiges Waschen werden diese Stoffe aus der Hornschicht herausgezogen und die Haut kann durch die Entfernung dieser Substanzen rau und rissig erscheinen.

Eine weitgehende Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von NMF ist besonders eingehend von Spier und Pascher (6) vorgenommen worden. Nach Szakall (7) waren Pentosen und Aminosäuren bzw. deren Reaktionsprodukte hygroskopische Inhaltsstoffe der Hornschicht. Jacobi (8) hat die Aminosäurefraktion aus der Hornschicht als hygroskopisches Prinzip nutzbar gemacht. Die im Gesamtepithel von Leonhardi, v. Glasenapp und Brühl (9) und in der Hornschicht von Spier und Pascher (10) aufgefundene α -Pyrrolidincarbonsäure wurde als Na-Salz von Laden und Spitzer (11) ebenfalls als wasserbindend erkannt. Auch dem in der Hornschicht vorhandenen Glycerin [Padberg (12)] und dem Harnstoff kommen hygroskopische Eigenschaften zu.

Die Ergebnisse hautphysiologischer Untersuchungen gaben der Kosmetik neue Möglichkeiten, Präparate zu entwickeln, die durch Einschleusung hygroskopischer Wirkstoffe den Wassergehalt der Hornschicht erhöhen.

Hygroskopische Substanzen ziehen bei hoher rel. Luftfeuchtigkeit viel Feuchtigkeit an, geben sie aber bei niedriger rel. Luftfeuchtigkeit schnell wieder ab. Aus diesem Grunde sind wasserretinierende Substanzen, die auch bei niedriger rel. Luftfeuchtigkeit Wasser festhalten, von größerer Bedeutung. Einen wasserretinierenden Faktor hat schon Jacobi (13) deutlich postuliert.

Unter den wasserlöslichen Inhaltsstoffen der Hornschicht wurde eine neutrale Kohlenhydratfraktion isoliert und näher untersucht [Padberg (12)]. Die Fraktion besteht aus 46,7% Glucose, 31,1% Fructose, 6,5% Lactose, 3,0% Mannose, 2,1% Galaktose, 2,2% Ketohexosen, 0,2% Psicose (2-Ketohexose) und anderen Kohlenhydraten. Sie zeichnet sich in vitro durch eine wesentlich stärkere Wasserretention aus als die übrigen Fraktionen der Hornschicht-

extraktes. Nach Zugabe der dreifachen Menge an Wasser, bezogen auf die Trockengewichte, enthalten im Vakuum 100 mg Aminosäurefraktion nach einer Trocknungszeit von 3 Stdn 5 mg Wasser, während eine gleich große Menge der neutralen Kohlenhydratfraktion noch 21 mg Wasser festgehalten hat. Nach 7,5 Stdn beträgt der Wassergehalt noch 0,4 mg bzw. 13 mg. So ist es auch zu verstehen, daß der wasserlösliche lipidfreie Gesamtextrakt nach 3 Stdn nur 10 mg, nach 7,5 Stdn nur 4,7 mg Wasser enthält. Die Wasserretention ist bei Glycerin nur wenig stärker als bei dem Aminosäuregemisch.

Die Komponenten der neutralen Kohlenhydratfraktion entstehen in der Hornschicht, wie experimentell wahrscheinlich gemacht wurde, aus Glucose und Lactose unter dem Einfluß von Aminosäuren im Verlauf einer Maillard-Reaktion [Padberg (14)]. Die neutrale Kohlenhydratfraktion wurde später mit der Kurzbezeichnung nKF versehen [Hopf, König und Padberg (15)].

Von größtem Interesse war es, die Wirksamkeit der nKF in der menschlichen Hornschicht zu untersuchen. Die Gewinnung größerer nKF-Mengen aus der Hornschicht ist sehr aufwendig. Für alle weiteren Untersuchungen über die Wirksamkeit der nKF wurde deshalb ein aus Glucose und Lactose unter dem Einfluß von Alkalilaugen hergestelltes Produkt verwendet. Dieser sogenannte Zucker-Umwandlungskomplex (ZUK) ist fast von gleicher Zusammensetzung wie die nKF der Hornschicht und besitzt auch die gleiche Wasserretention [König und Padberg (16)].

Von einigen Proteinen ist bekannt, daß sie Kohlenhydrate an die ϵ -Aminogruppe des Lysins binden. So sind z. B. die Reaktionen Casein mit Glucose [Lea und Hannau (17)], Pferdeserum und Gelatine mit D-Glucose [Micheel und Klemer (18)] und Gelatine mit Fructose [Heyns und Rolle (19)] geprüft worden. Wir haben deshalb untersucht, ob das Strukturprotein Keratin der menschlichen Haut Kohlenhydrate gebunden enthält, ob es, da es ja auch Lysin-Bausteine besitzt, imstande ist, darüber hinaus Kohlenhydrate, insbesondere ZUK, zu binden, und ob das in vitro wasserretinierende ZUK in der Bindung an Keratin in der Lage ist, weiterhin wasserretinierend zu wirken. Aus theoretischen Gründen müßte ein an OH-Gruppen angereichertes Keratin zumindest hydrophiler wirken.

Wir haben die Untersuchungen am isolierten, gereinigten, menschlichen Hornschichtmaterial durchgeführt. Zum Nachweis der Bindung der Kohlenhydrate an die Skleroproteine wurden deren Bestimmungen sowie Bestimmungen der freien ϵ -Aminogruppen des Lysins der Skleroproteine der Hornschicht durchgeführt. Weiterhin wurden Wasserbestimmungen bei verschiedener rel. Luftfeuchtigkeit an den Kontrollskleroproteinen sowie an den Skleroproteinen durchgeführt, die vorher mit ZUK und auch mit anderen Kohlenhydraten wie Desoxyribose, Arabinose, Xylose, Rhamnose, Sorbose,

Maltose und Glucosamin unter physiologischen Bedingungen behandelt worden waren.

METHODIK

Gewinnung und Reinigung des Hornschichtschabsels

Das mit einem Mikrotommesser gewonnene Hornschichtschabsel von Versuchspersonen in einem Durchschnittsalter von etwa 30 (22–43) Jahren wurde zur Entfernung der löslichen Inhaltsstoffe gründlich mit Wasser und nachfolgend mit Äthanol und Äther gereinigt und im Exsikkator getrocknet.

Kondensation: Hornschichtschabsel + Kohlenhydrate

Die Hornschichtschabsel wurden jeweils mit den gleichen Mengen an Kohlenhydraten (ZUK, Desoxyribose, Glucosamin, Xylose, Arabinose, Maltose, Rhamnose, Sorbose) mit wenig Wasser zu einem Brei verrührt und 1 Woche bei 37° und 65% rel. Luftfeuchtigkeit stengelassen. Anschließend wurden alle Ansätze (inklusive Kontrolle) etwa 2 Tage lang gegen Wasser dialysiert. Nach einer weiteren Reinigung mit 70 vol.-% igem Äthanol wurden die Substanzen im Exsikkator getrocknet.

Kohlenhydratebestimmungen

wurden an Kontroll-Hornschichtschabsel und Hornschichtschabsel, das mit ZUK behandelt war, vorgenommen. Am geeignetsten erschien die modifizierte $K_3[Fe(CN)_6]$ -Methode [Park und Johnson (20)], die sehr empfindlich ist und auch Kohlenhydrate der Kohlenhydrate-Aminosäuren-Verbindungen miterfaßt [Heyns und Rolle (19)]. Dieser Bestimmung ging jedoch eine Hydrolyse voraus, um das Hornmaterial zur Erfassung aller Kohlenhydrate aufzuschließen.

Bestimmungen der freien ϵ -Aminogruppen des Lysins der Skleroproteine der Hornschicht

Die Bestimmung der freien ϵ -Aminogruppen wurde in Anlehnung an die DNP-Methode durchgeführt [Sanger (21), Heyns und Königsdorf (22), Heyns und Wolf (23), Heyns und Legler (24)].

ERGEBNISSE

Nachweis einer Skleroprotein-Kohlenhydrate-Bindung und Nachweis der Bindung von ZUK an Skleroproteine

Es ergab sich, daß die isolierten Skleroproteine der Hornschicht normalerweise bereits 2,73% Kohlenhydrate gebunden enthalten. Nach 7 tägiger Einwirkungszeit von ZUK auf Hornschichtschabsel stieg der Kohlenhydrate-

gehalt auf 4,04% an. Daß die Kohlenhydrate des ZUK an freie ϵ -Aminogruppen des Lysins der Skleroproteine der Hornschicht gebunden sind, zeigt *Tabelle I*. Ihrer Spalte 1 ist zu entnehmen, daß an die unbehandelten Sklero-

Tabelle I

Ergebnisse der Bestimmungen der Kohlenhydrate, der gebundenen und freien ϵ -Aminogruppen des Lysins der Skleroproteine der Hornschicht.

	1 mMol Kohlen- hydrate*/ 100 g Sklero- proteine	2 besetzte ϵ -Amino- gruppen des Lysins in %	3 Kohlen- hydrate an Sklero- proteine gebunden	4 Freie ϵ -Amino- gruppen in mMol/100 g Sklero- proteine	5 Freie ϵ -Amino- gruppen des Lysins in %	6 analy- tisch** erfaßtes Lysin in %
Skleroproteine	15,2	27,5	100	40,0	72,5	8,08
Nach 7tägiger Einwirkung von ZUK auf die Skleroproteine	22,4	41,6	151	31,5	58,4	7,88

* bezogen auf Glucose

** Lysingehalt des Keratins: 7,9% (25)

proteine der Hornschicht bereits Kohlenhydrate gebunden sind. Nach Einwirkung von ZUK steigt der Kohlenhydrategehalt der Skleroproteine an. In Spalte 2 sind die durch Kohlenhydrate besetzten ϵ -Aminogruppen des Lysins in Prozenten der insgesamt vorhandenen ϵ -Aminogruppen des Lysins angegeben. Spalte 3 gibt die durch die Behandlung der Hornschicht mit ZUK zusätzlich gebundenen Kohlenhydrate wieder, wenn man den Kohlenhydratgehalt der unbehandelten Skleroproteine der Hornschicht = 100 setzt. In Spalte 4 sind die freien ϵ -Aminogruppen des Lysins, bestimmt nach der DNP-Methode, in mMol/100 g Skleroproteine der Hornschicht angeführt. Hier besitzen die unbehandelten Skleroproteine die meisten freien ϵ -Aminogruppen des Lysins, während nach Einwirkung von ZUK dieser einen Teil der freien ϵ -Aminogruppen besetzt. Diese Werte stehen in guter Korrelation zu den in Spalte 1 angegebenen Kohlenhydratwerten. Aus Spalte 6 ist die gute Übereinstimmung des erfaßten Gesamtlysins der Skleroproteine der Hornschicht mit den in der Literatur angegebenen Lysingehaltwerten des Keratins zu ersehen.

Freie ϵ -Aminogruppen des Lysins der Skleroproteine nach Behandlung mit anderen Kohlenhydraten

Bestimmungen der freien ϵ -Aminogruppen des Lysins der Skleroproteine wurden auch nach Behandlung mit Desoxyribose, Arabinose, Xylose, Rham-

nose, Glucosamin, Sorbose und Maltose durchgeführt. *Tabelle II* enthält diese Ergebnisse in mMol/100 g Hornschichtschabel. Es zeigt sich, daß die Kohlenhydrate in unterschiedlichem Maße an weitere ϵ -Aminogruppen des Lysins gebunden werden. Die Reihenfolge der Kohlenhydrate in *Tabelle II*

Tabelle II

Ergebnisse der Bestimmungen der freien ϵ -Aminogruppen des Lysins der Skleroproteine der Hornschicht nach 1wöchiger Behandlung mit den angegebenen Kohlenhydraten in mMol/100 g Hornschichtmaterial.

	freie ϵ -Aminogruppen des Lysins (mMol/100 g Skleroproteine)	zum Vergleich (aus Tab. I)
Desoxyribose	23,5	
Xylose	25,4	
Arabinose	25,8	
Rhamnose	29,6	
		ZUK 31,5
Sorbose	37,1	
Glucosamin	38,5	
Maltose	41,8	
Kontroll-Skleroproteine*	41,9	Kontroll- Skleroproteine 40,0

* Das hierfür verwendete Hornschichtmaterial wurde zu einer anderen Jahreszeit gewonnen als das in *Tab. I* angeführte Material.

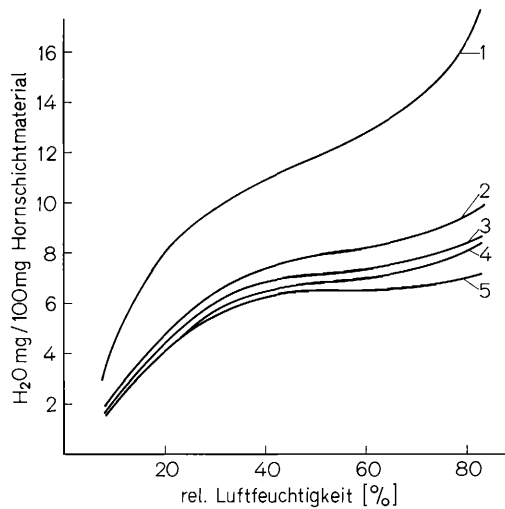
ist nach der Quantität der Bindung mit dem Lysin der Skleroproteine geordnet. Es ist ersichtlich, daß Pentosen in größeren Mengen als ZUK und Rhamnose und Sorbose, Glucosamin und Maltose in relativ geringem Maße gebunden werden.

Die Beeinflussung der Wasserbindung der Hornschicht nach ihrer Behandlung mit Kohlenhydraten

In der *Abbildung* (p. 277) ist aus der Wasserbindung durch gereinigte Hornschichtschabel (Skleroproteine) in Abhängigkeit von der rel. Luftfeuchtigkeit ersichtlich, daß der Wassergehalt geringer ist als der in der Literatur angegebene Wassergehalt von etwa 10% bei ungereinigtem Hornschichtmaterial. Die Entfernung der löslichen Inhaltsstoffe bewirkt einen Rückgang des Wasserbindevermögens.

Die an die ϵ -Aminogruppen des Lysins der Skleroproteine gebundenen Kohlenhydrate erhöhen in unterschiedlicher Weise das Wasserbindevermögen des behandelten Hornschichtmaterials. Aus der *Abbildung* geht hervor, daß

die in den größten Mengen gebundenen Kohlenhydrate (z. B. Pentosen) nicht auch notwendigerweise das Wasserbindevermögen am meisten erhöhen. Bedeutungsvoller als die Erhöhung der Zahl der OH-Gruppen in den Skleroproteinen dürfte offensichtlich die sterische Anordnung der Kohlenhydrate für die Zunahme des Wasserbindevermögens des behandelten Hornschichtmaterials sein. Hierfür spricht u. a. der Befund, daß die in größeren Mengen an die Skleroproteine gebundenen Pentosen ein erheblich geringeres Wasserbindevermögen – das wiederum auch unter den Pentosen differenziert ist –



Abbildung

Wasserbindung des mit Kohlenhydraten behandelten Hornschichtmaterials als Funktion der rel. Luftfeuchtigkeit bei $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Es bedeuten: 1 – ZUK, 2 – Desoxyribose, 3 – Glucosamin, 4 – Xylose, 5 – Skleroprotein (Kontrolle). Die Kurven für Arabinose, Maltose, Rhamnose und Sorbose liegen zwischen den Kurven 4 und 5. Übersichtshalber wurden sie weggelassen.

besitzen als z. B. ZUK, das bei einer rel. Luftfeuchtigkeit von 50% einen um 80%, bei 20% rel. Luftfeuchtigkeit einen um 86% und bei 10% rel. Luftfeuchtigkeit einen um 117% erhöhten Wassergehalt gegenüber dem unbehandelten Hornschichtmaterial aufweist.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Man kann annehmen, daß die *in vitro* nachgewiesene Bindung von ZUK an die Skleroproteine und die dadurch bewirkte Erhöhung des Wasserbindevermögens sich auch *in vivo* an der Hornschicht vollzieht, da zwischen der isolierten und nicht isolierten Hornschicht hinsichtlich dieser Vorgänge keine wesentlichen Unterschiede bestehen dürften. Die Ergebnisse der *in*

in vitro-Versuche erklären bereits jene der klinisch-experimentellen Untersuchungen. Nach 6–10-tägiger Behandlung der Haut mit einer ZUK-haltigen Emulsion und anschließender Elution der Hornschicht mit einem Netzmittel wird der Rauheitsgrad der Haut gegenüber einer mit Placebo behandelten Haut wesentlich herabgesetzt, und zwar um so mehr, je rauher die Haut vor der Behandlung war. Der modifizierte Methylenblau-Test (Hautoberflächenzustands-Test) wurde zur Bestimmung des Rauheitsgrades der Haut nach Elution der Haut mit einem Netzmittel durchgeführt [Padberg (26)].

Nach 14-tägiger Behandlung der Haut mit einer ZUK-Emulsion und Elution der wasserlöslichen Inhaltsstoffe mit einem Netzmittel ist der Wassergehalt der Hornschicht (bestimmt mit dem Bingmer-Gerät) nur wenig gegenüber dem Ausgangswert herabgesetzt, während die mit Placebo behandelten Hautpartien hochsignifikante Differenzen zeigen [Hopf, König und Padberg (15)].

Die Ergebnisse der in vivo-Versuche stützen also die Annahme, daß sich die in vitro nachweisbaren Vorgänge auch in der Hornschicht in vivo abspielen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchungen haben ergeben, daß ein Teil der ϵ -Aminogruppen des Lysins der Skleroproteine der menschlichen Hornschicht mit Kohlenhydraten verknüpft ist. Die untersuchten incorporierten Kohlenhydrate werden unter physiologischen Bedingungen in einer Kondensationsreaktion in unterschiedlichem Maße an weitere freie ϵ -Aminogruppen des Lysins gebunden. Hierdurch erfolgt eine Zunahme der OH-Gruppen in den Skleroproteinen und eine Erhöhung des Wasserbindevermögens dieser Strukturproteine. Die Stärke der Wasserbindung ist allerdings sehr unterschiedlich und richtet sich offensichtlich nach der Struktur der gebundenen Kohlenhydrate. Der Zucker-Umwandlungskomplex (ZUK), der der neutralen Kohlenhydratfraktion (nKF) der wasserlöslichen Inhaltsstoffe der Hornschicht weitgehend gleicht, erhöht – im Vergleich mit anderen untersuchten Kohlenhydraten – den Wassergehalt der Strukturproteine der Hornschicht mit Abstand am meisten. Es handelt sich dabei vorwiegend um einen starken Retentionseffekt, der – als Funktion der rel. Luftfeuchtigkeit – wiedergegeben wird. Durch diesen physiologisch-chemischen Vorgang wird eine echte Wasserbenetzung und eine erhebliche Erhöhung der Wasserretention in der menschlichen Hornschicht erzielt. Die erhöhte Wasserbindungskapazität des mit ZUK angereicherten Keratins bleibt wegen der chemischen

Bindung der Kohlenhydrate an die Skleroproteine auch nach gründlicher Extraktion der Hornschicht erhalten, im Gegensatz zu den anderen wasserlöslichen hygroskopischen Substanzen der Hornschicht.

LITERATUR

- (1) Blank, I. H., *J. invest. Dermatol.* **18**, 433 (1952).
- (2) Grüneberg, Th., und Szakall, A., *Arch. klin. exp. Dermatol.* **201**, 361 (1955).
- (3) Jacobi, O. K., *Kolloid-Z.* **114**, 88 (1949).
- (4) Szakall, A., *Acta dermato-venereol. (Stockholm)*, *Proc. 11th Intern. Congr. Dermatol.* 1957, Vol. II, p. 23-26.
- (5) Schneider, W., und Schuleit, H., *Arch. Dermatologie Syphilis* **193**, 434 (1951).
- (6) Spier, H. W., und Pascher, G., *Akt. Probl. Dermatol* **1**, 1 (1959).
- (7) Szakall, A., *DBP* 1 025 101 (1958).
- (8) Jacobi, O. K., *USP* 3 194 737 (1965).
- (9) Leonhardi, G., v. Glasenapp, J., und Brühl, G., *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **292**, 89 (1953).
- (10) Spier, H. W., und Pascher, G., *Hautarzt* **7**, 55 (1956).
- (11) Laden, K., und Spitzer, R., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **18**, 351 (1967)
- (12) Padberg, G., *Arch. klin. exp. Dermatol* **229**, 33 (1967).
- (13) Jacobi, O. K., *Parfümerie u. Kosmet.* **40**, 605 (1959).
- (14) Padberg, G., *Arch. klin. exp. Dermatol.* **231**, 415 (1968).
- (15) Hopf, G., König, J., und Padberg G., *Kosmetologie* **1971**, 132.
- (16) König, J., und Padberg, G., *USP* 3 578 655 (1971).
- (17) Lea, C. H., und Hannau, R. S., *Biochim. biophysica Acta (Amsterdam)* **3**, 313 (1949).
- (18) Micheel, F., und Klemer, A., *Chem. Ber.* **89**, 1238 (1956).
- (19) Heyns, K., und Rolle, M., *Chem. Ber.* **92**, 2451 (1959).
- (20) Park, J. T., und Johnson, M. J., *J. biol. Chemistry* **181**, 149 (1949).
- (21) Sanger, F., *Biochem. J.* **42**, 287 (1948).
- (22) Heyns, K., und Königsdorf, W., *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **295**, 244 (1953).
- (23) Heyns, K., und Wolf, G., *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **304**, 200 (1956).
- (24) Heyns, K., und Legler, G., *Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem.* **306**, 165 (1957).
- (25) Mütting, D., Langhof, H., und Wortmann, V., *Z. klin. Med.* **152**, 495 (1955).
- (26) Padberg, G., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **20**, 719 (1969).

*

Frau J. Marzian sei für umsichtige und unermüdliche Mitarbeit bei der Durchführung der Untersuchungen herzlich gedankt.

Die Bedeutung des Zucker- Umwandlungskomplexes (ZUK) für die Wasserbindung und die Beschaffenheit der Altershaut

GÜNTER PADBERG* und TIBOR BIELICKÝ**

Synopsis—The importance of the carbohydrate conversion complex (ZUK) for water-binding and condition of a aging skin. The horny layer of aged persons contains more free ϵ -amino groups of lysine than the horny layer of younger persons. On an average, the binding of ZUK to the ϵ -amino groups of lysine of older skin takes place at the same rate as that in the younger skin. After the administration of a ZUK-containing lotion, the water-holding capacity of the horny layer of aged persons is increased, and the degree of roughness of the skin surface is reduced.

Kohlenhydrate sind für das Wasserretentionsvermögen der Hornschicht von besonderer Bedeutung. Es wurde früher gezeigt (1), daß in der Hornschicht eine neutrale Kohlenhydratfraktion (nKF) vorhanden ist, die sich gegenüber den anderen wasserlöslichen Inhaltsstoffen durch ein starkes Wasserretentionsvermögen auszeichnet.

Es wurde nachgewiesen, daß Skleroproteinhydrolysate der Hornschicht Kohlenhydrate enthalten. Sie sind an die ϵ -Aminogruppen des Lysins gebunden und darum mit keinem Lösungsmittel zu eluieren. Ein in vitro hergestellter Zucker-Umwandlungskomplex (ZUK), der seiner Zusammensetzung und seiner Wasserretentionskraft nach weitestgehend mit der nKF übereinstimmt, wird von einem Teil der freien ϵ -Aminogruppen gebunden, wenn man ihn in größeren Konzentrationen auf die Hornschicht einwirken läßt. Die hierbei eintretende Erhöhung der OH-Gruppenzahl in den Skleroproteinen führt in Abhängigkeit von der Struktur der Kohlenhydrate zu

* Byk Gulden Pharmazeutika, Institut für Pathologie und Toxikologie, D-2 Hamburg 70, Friedrich-Ebert-Damm 101.

** Universitäts-Hautklinik, D-4 Düsseldorf 1, Moorenstraße 5