

天然防曬劑—MAAs

黃培安、蔡儀冠、吳純衡

水產試驗所水產加工組

前言

炎炎夏日，人們最擔心皮膚受到紫外線的傷害，因為高能量的紫外線是造成皮膚老化的主要原因，此外研究指出：紫外線具有高度的基因毒性，在長期照射後易導致 DNA 損傷 (de Gruijl, 1999)，且若皮膚過度曝露於紫外線下則會產生光老化及皮膚癌 (Kligman, 1986)。因此，人們藉由配戴太陽眼鏡、塗抹防曬乳、在豔陽下撐傘等方式，來抵擋紫外線的傷害。這不禁讓人開始揣想，難道暴露於岩石上的大型海藻、漂浮於海面的微藻，都不怕紫外線的傷害嗎？研究發現，藻類擁有一種特殊的胺基酸—Mycosporine-like

amino acids (MAAs) (圖 1)，能夠吸收 UVA 及 UVB，進而就能抵抗紫外線的傷害 (Carreto et al., 1990)。關於這種天然防曬劑，目前已實際應用在肌膚保養品上，以下即針對 MAAs 作一系列的介紹。

MAAs 是什麼？

MAAs 最早是在黴菌孢子中萃取而來的，從字義上來看 Myo-代表黴菌，而 spore 則為孢子的意思。然而，MAAs 不只存在於黴菌中，也可由細菌、微藻、海藻經莽草酸途徑 (shikimate pathway) 自行製造，不過動物缺乏製造 MAAs 的能力，因此只能藉由攝



圖 1 藻類中的 MAAs 能夠吸收 UVA 及 UVB，因此能抵擋紫外線的傷害

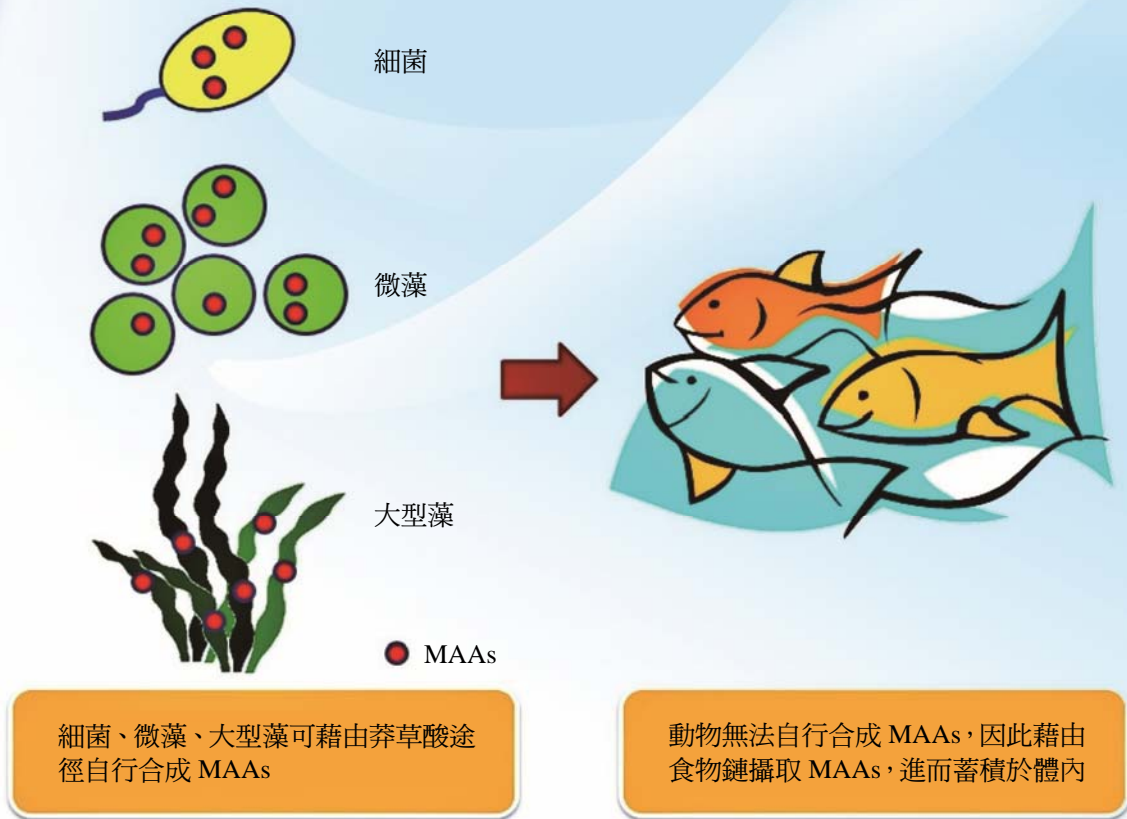


圖 2 MAAs 在生物體內的生成及累積途徑

食的方式來獲取，就像是珊瑚的 MAAs 就是由其體內的共生藻類所提供的 (Karentz et al., 1991)；而魚類等脊椎動物也會藉由食物鏈來獲取 MAAs，因此在動物的表皮層和眼睛組織中都可檢測出含有 MAAs (Shick et al., 2002) (圖 2)。MAAs 是屬於水溶性的小分子物質，其分子量大多 < 400 Da，最大吸收波峰介於 310–365 nm 之間，截至目前為止，科學家已經將 50 餘種的 MAAs 完成結構鑑定，其結構主要是以環己烯 (cyclohexene) 為主，上接有酮基、乙醯基、胺基、胺基酸等官能基。Sinaha 等人 (2000) 將萃取自龍鬚菜的 MAAs 置於 75°C 下加熱 6 小時，而後以全波段掃描分析其熱安定性，結果發現，

MAAs 在經過 6 小時加熱後，其吸收光譜並無顯著變化，顯示 MAAs 具有熱安定性。進一步將 MAAs 置於 UV 光下進行照射，連續照射 6 小時後發現，MAAs 仍保有光安定性，一直到 24 小時後才有明顯的降解產生。綜上結果可知，MAAs 是一個具有熱安定及光安定性的水溶性小分子物質。

MAAs 的萃取方式

有關 MAAs 的萃取方法一直缺乏一個確切的比較試驗，直到 2002 年，Tartarotti 和 Sommaruga 兩人，針對 methanol 濃度、萃取溫度、萃取時間等三項變因進行比較探討

後，找出 MAAs 的較佳萃取方法，而近年來有關 MAAs 的萃取實驗，也多半沿用 Tartarotti 和 Sommaruga (2002) 的方法加以修飾。Tartarotti 和 Sommaruga (2002) 的實驗樣品包括紫菜 (大型藻)、浮游藻及浮游動物 3 種，實驗流程分為 4 組，分別為 A：100% methanol、4°C、24 小時；B：100% methanol、45°C、2 小時；C：25% methanol、4°C、24 小時及 D：25% methanol、45°C、2 小時。結果發現，不論溫度及萃取時間的變化，25% methanol 的萃取率均比 100% methanol 高，也就是流程 C 及 D 的萃取率優於 A 及 B。另以萃取量進行絕對量的比較結果顯示，流程 C 與 D 之間並無顯著差異，因此若就效率而言，流程 D 是一個較佳的萃取模式，也就是說：以 25% methanol 為溶劑，在 45°C 下萃取 2 小時，即可有效率的得到 MAAs。此外，在萃取前若先以超音波破碎處理樣品，能顯著提升 MAAs 的萃取量，以紫菜為例：當超音波破碎處理 6 分鐘後，能讓紫菜 MAAs 的萃取量較未處理組提升約 4.6 倍。

MAAs 作為天然防曬劑的研究

由於 MAAs 的最大吸收波峰範圍剛好可完全涵蓋 UVA 及 UVB 的波段，因此 MAAs 一直被視作天然的防曬物質。Coba 等人 (2009) 即自長紫菜 (*Porphyra rosengurtii*) 中萃取 MAAs，以含 2% MAAs 的乳霜產品為試驗組，不含 MAAs 的為控制組，而後分別塗敷在裸鼠背部，再以 UV 光持續照射。經過 15 min 的照射後進行表皮紅腫分析，結果發現：控制組的背部有明顯的紅腫現象，

其紅腫指數為 3.75，而塗敷 2% MAAs 乳霜的裸鼠其紅腫指數則較控制組為低，為 1.75。由於皮膚組織中的抗氧化酵素含量會受到光刺激的影響，因此在後續實驗中，則是取下控制組及試驗組的裸鼠皮進行 superoxide dismutase 及 catalase 兩種抗氧化酵素含量的測定，發現：不論控制組或試驗組其抗氧化酵素含量均隨著光照時間的延長而逐步衰減，然而塗敷 2% MAAs 乳霜的試驗組，能顯著減緩抗氧化酵素的衰減程度。顯示在動物模式下，MAAs 確實具有防曬及抗氧化的作用。法國知名的保養品公司自骨藻 (*Skeletonema costatum*，微藻) 中萃取 MAAs 作為其肌膚保養品的關鍵成分，在體外實驗中證實：該骨藻萃取物能減少細胞激素分泌及抑制磷脂酶 (phospholipase) 的活性，進而達到抗發炎的作用，此外在人體膚質評估上也發現，骨藻萃取物具有防曬作用，能減緩日曬所發生的皮膚紅腫現象。

結語

陽光所散發的輻射能量給地球帶來了光亮，同時也帶來了紫外線傷害。生物為了減少紫外線的傷害自有其因應對策，所以藻類會自行生成 MAAs 來吸收紫外線，動物則會藉由攝食進而蓄積 MAAs 於體內。由上述文獻中得知，MAAs 不僅能抵抗紫外線的傷害，同時也具有抵抗光氧化逆境的能力，這樣的特性就像是人類常使用的防曬劑及曬後鎮靜劑，因此若能善加活用藻類中 MAAs，未來在皮膚防曬劑上勢必有所發展。