

植物防晒剂研究进展

胡念芳, 钟建桥, 李利^{*}(四川大学华西医院皮肤性病科, 成都 610041)

摘要: 目的 综述了目前植物防晒剂研究进展, 为植物防晒化妆品的研究提供参考。方法 检索近年来国内外有关植物防晒的研究文献, 针对其防晒功效结构和作用机制, 进行分析和总结。结果 植物防晒剂的化学成分主要是黄酮类、蒽醌类及植物多酚类。近年来国内外所研究的具有防晒作用的单味植物较多, 复方研究少。结论 单味植物往往只在某一紫外区域有较强吸收, 开发新型、全波段高吸收、安全的防晒剂必将是未来的目标。

关键词: 植物; 防晒; 综述

中图分类号: R986

文献标志码: A

文章编号: 1007-7693(2011)02-0104-04

The Research Progress of Botanical Sunscreen

HU Nianfang, ZHONG Jianqiao, LI Li^{*}(Dermatology, West China Hospital, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To review the research progress of botanical sunscreens and offer some information for the exploitation for some/a new sunscreen. **METHODS** Recent research literatures on botanical sunscreen were searched. Then both chemical ingredients and mechanisms were analyzed. **RESULTS** Chemical ingredients of botanical sunscreen are flavonoids, anthraquinone and plant polyphenols. Meanwhile, the single botanical sunscreen had been reported most frequently while the combination one was rare. **CONCLUSION** Single herb plants do usually have strong absorption in a specific ultraviolet region, and a new, safe sunscreen in full-band and high-absorption shall be the next target.

KEY WORDS: botanic; sunscreen; review

半个多世纪以来, 由于紫外线辐射量随着臭氧层的破坏不断增加, 使全球范围内日光性皮炎、皮肤衰老甚至皮肤癌患者明显增加, 因此防晒已日益受到医学界和化妆品行业的重视。但目前的防晒剂大多使用化学合成物, 如肉桂酸酯、水杨酸酯、二苯甲酮衍生物; 物理性防晒剂如二氧化钛和氧化锌等, 这类防晒物质或易致皮肤过敏, 或太厚重、不易涂抹。近年来, 发现一些具有防晒和抗紫外线功能的天然植物, 由于它们对皮肤的刺激小, 在防晒同时, 还具有美白祛斑、抗衰老等作用, 防晒与营养兼备, 因而植物防晒剂备受业内外人士关注。

1 防晒植物的功效结构

1.1 黄酮类化合物

黄酮属于酚类化合物, 是一类最主要的抗紫外线化合物。其防晒机制如下: ①通过共轭体系吸收紫外线: 黄酮基本共轭结构(母核)的共振式分为两部

分, 一部分可看作是苯甲酰基的衍生物, 光谱中的带 I (220~280 nm)是由其电子跃迁而将光能转化成热能; 而一部分可看作是桂皮酰基的衍生物, 带 II (300~400 nm)紫外线吸收是由其电子跃迁产生的^[1]。

②抗氧化作用: 近年来, 国内许多研究者对银杏、葛根、甘草等的研究证明^[2-4], 这些物质的黄酮提取物, 对各种氧自由基均有较好的清除作用, 进而阻断由自由基激活的信号传导, 保护皮肤免于光损伤。黄酮类化合物的抗自由基能力完全依赖于其特殊的结构, 即酚羟基与氧自由基反应生成共振稳定的半醌式自由基, 从而终止自由基链式反应。也有研究者将柚皮素、芦丁等黄酮类化合物加入到一些常见的防晒剂中, 发现黄酮类化合物可以有效抑制防晒剂自身的光分解, 同时增强其防晒效果^[5-6]。

1.2 蒽醌类化合物及其衍生物

蒽醌类成分包括蒽醌衍生物及其不同程度的还原产物, 如氧化蒽酚、蒽酚、蒽酮及蒽酮的二聚

基金项目: 四川省科技支撑计划(2008SZ0118)

作者简介: 胡念芳, 女, 博士生, 主治医师 Tel: 13980581878
(028)85422300 E-mail: lily_hx@yahoo.cn

E-mail: 1.2.x@163.com

*通信作者: 李利, 女, 博士, 教授, 博导 Tel:

体等^[7]。天然中草药中蒽醌母核上常被羟基、羟甲基、甲氧基和羧基取代^[7]，形成一系列蒽醌衍生物，羟基蒽醌衍生物及其苷类是中草药中的活性成分。蒽醌成分在自然界植物中分布很广，如芦荟、茜草、决明子、番泻叶等均含有蒽醌类及其衍生物，具有较好的防晒作用。

1.3 植物多酚类

植物多酚是一类广泛存在于植物体内的多元酚化合物，在紫外线光区有较强吸收功能。车景俊等对植物多酚作为护肤因子在化妆品领域的应用进行了综述^[8]，包括其收敛、保湿、防晒、抗皱等作用；有学者对产于四川会理的石榴皮中的多酚成分进行了测定，发现其多酚含量高，在中波紫外线(UVB)区和短波紫外线(UVC)区的相对透光率小，最大吸收出现在长波紫外线(UVA)区约 375 nm 处^[9]。此外，植物多酚还有抑制酪氨酸酶和过氧化氢酶活性的作用、能维护胶原的合成、抑制弹性蛋白酶、协助肌体保护胶原蛋白而改善皮肤的弹性。

1.4 其他

在植物防晒成分中仍然具有与物理防晒剂相似的原理，有效成分在皮肤表面形成膜屏障，起到反射紫外线的作用。包括月见草的 γ -亚麻酸、芦荟的芦荟凝胶等^[10]。另外，许多植物成分除了物理或化学防晒机制外，也具有生物防晒的功效。

2 具有防晒作用的天然植物

2.1 单味天然植物

2.1.1 芦荟 芦荟(*Aloe vera* L.)为百合科多年生常绿草本植物。芦荟胶中的黏多糖、芦荟素等成分在皮肤表面形成一层无形的薄膜，可以有效屏蔽和隔离紫外线。同时芦荟中的蒽醌、肉桂酸酯及香豆酸酯等成分对 UVA 和 UVB 均有一定的吸收作用。研究发现芦荟提取物可以明显抑制 UVB 引起的大鼠角质形成细胞白细胞介素 IL-10 的分泌，并阻断由 T 细胞介导的皮肤迟发性超敏反应和速发性超敏反应，从而起到防护紫外线的辐射损伤作用^[11-12]。芦荟凝胶中含有一种小分子量的免疫调节剂能通过修复 UVB 引起的表皮朗格汉斯巨细胞的损害从而减少皮肤损伤^[13]。芦荟苷可以抑制 UVB 引起的肿瘤坏死因子(TNF- α)、IL-1 β 的分泌及 mRNA 表达^[14]。芦荟苦素能抑制由紫外线引起的黑色素沉着^[15]。芦荟素可以显著抑制酪氨酸酶活性和黑色素的合成^[16]。此外，芦荟含有多种抗氧化成分，如超氧化物歧化酶、过氧化物酶、维生素 A

和 B、胡萝卜素等。

2.1.2 绿茶 绿茶(*Green tea* P.E.)中所含物质相当丰富，多酚类物质茶多酚(tea polyphenol, TPP)占茶叶的 22%~30%，是茶叶中最具特征性的次生代谢产物，主要由儿茶素、黄酮类、酚酸类、花色素等四大类物质组成^[17]。TPP 能够吸收紫外线，对皮肤具有光保护作用。研究结果显示^[18]，其对 UVB 和 UVA 辐射引起的 HaCaT 细胞和成纤维细胞的损伤均起到了明显的保护作用。绿茶中多酚抗氧化剂-表没食子儿茶素-3-没食子酸酯(epigallocatechin-3-O-gallate, EGCG)能够阻断 UVB 诱发的人皮肤白细胞浸润，进而减少皮肤氧自由基的产生^[19]；抑制基质金属蛋白酶(matrix metalloproteinases, MMPs)的产生以及增加其抑制剂(TIMP-1)的表达^[20]。绿茶提取物还减少紫外线诱导的角质形成细胞 p53 的表达，减少表皮细胞死亡^[21]；因此，利用 TPP 及 EGCG 的抗氧化作用，抑制 UV 辐射后细胞膜的脂质过氧化和产生活性氧自由基或抑制活性氧，可能是绿茶防治紫外线引起皮肤损伤的一条途径。

2.1.3 黄芩 黄芩(*Scutellaria baicalensis* Georgi)，它含有丰富的黄酮类化合物，其主要成分是黄芩苷，具有抗氧化等生物学效应^[22]，对紫外线引起的红细胞膜氧化损伤有保护作用。黄芩苷具有光保护性能，并且能抑制炎症细胞因子 IL-6，TNF- α 的分泌^[23]，这可能是其减轻紫外线辐射损伤的机制之一。

2.1.4 紫草 紫草(*Lithospermum erythrorhizon* Sieb. et Zucc.)为多年生草本植物，含有萘醌类色素，具有抗炎、抗菌和抗肿瘤以及清除活性氧等作用。国内许多研究显示其具有较好的紫外吸收性能。国外研究显示其能抑制 UVB 导致的角质形成细胞 IL-1 α ，IL-6，IL-8 和 TNF- α 的表达，降低细胞凋亡蛋白酶 Caspase-3 的活性以及 p53 的表达，减少细胞凋亡的发生^[24]。

2.1.5 黑莓 黑莓原产北美，被誉为美国“生命之果”。黑莓叶提取物可以减少非照射和紫外线照射的人体皮肤成纤维细胞的基质金属蛋白酶-1 蛋白水平，减少暴露于紫外线的人成纤维细胞的基质金属蛋白酶-1 mRNA 表达，抑制白细胞介素-1 α ^[25]。

2.1.6 青石莲 青石莲是生长在中南美洲的一种热带蕨类植物，是当地人长期用来治疗炎症性疾病和皮肤病。目前青石莲及其提取物已作为防晒剂在美国上市。报道显示，其通过以下途径发挥防晒作

用: ①抑制紫外线诱导的活性氧、脂质过氧化反应、减轻红斑以及皮肤光敏、提高人体皮肤即刻色素沉着紫外线剂量、提高最小红斑量和补骨脂素引起的最小光毒量^[26-27]。体外研究显示, 它可以维护暴露于 UVA 的人成纤维细胞的增殖能力及人角质细胞系 HaCat 的生存^[28]。此外, 抑制紫外线诱导裸鼠的血液和表皮中谷胱甘肽的氧化, 阻止 Langerhans cells 的衰竭^[29], 同时能降低 UVB 导致的裸鼠皮褶厚度, 减少真皮弹性组织变性, 降低紫外线引起的皮肤癌概率^[30]。②青石莲能适度抑制 Th1 细胞的免疫反应, 而炎性细胞因子 IL-6 则完全被清除, 从而起到免疫抑制、抗炎作用^[31]。青石莲提取物可以抑制 UVA 和 UVB 诱导的存在于角质层的光感受器——反式尿苷酸的光异构化, 直接参与皮肤免疫监视保护皮肤细胞和内源性分子^[32]。

2.1.7 石榴 石榴(*Punica granatum* L.)又名安石榴、榭榴、若榴等, 属石榴科石榴属。研究显示, 石榴提取物可以降低 UVA 和 UVB 引起的成纤维细胞凋亡, 这可能与降低 NF- κ 活性、下调促凋亡蛋白 Caspase-3、增加 G0/G1 期细胞与 DNA 修复有关^[33]。同时石榴树皮含有丰富的色素苷和可水解鞣质, 具有较强的抗氧化及抗癌活性, 可抑制 UVB 导致的细胞氧化, 减少 UVB 诱导的表皮细胞基质金属蛋白酶(MMP-1, MMP-2, MMP-9, MMP-3)、弹性蛋白酶(MMP-12)等产生, 加速细胞修复, 减少原癌基因 c-Fos 的表达和 c-Jun 的磷酸化, 减少皮肤癌的发生^[34]。

2.1.8 猫爪草 猫爪草生长在南美洲秘鲁亚马逊河流热带雨林。研究发现猫爪草水溶性萃取物(C-MED-100)具有 DNA 修复作用, 能减少暴露于紫外线的皮肤细胞死亡(体外细胞培养)^[35]。

2.1.9 其他 文献显示黄芪、沙棘、槐米、丹参、魔芋、薏苡仁、夏枯草、红厚壳(海棠果)、月见草、何首乌、迷迭香、白蜡树、花楸树、樱桃树皮等均具有良好的防晒作用。

2.2 复方研究

现已经有植物复方防晒方面的研究, 有学者以黄芩苷为主, 配伍月见草油制成 O/W 霜剂, 进行防晒系数(SPF)测定, 并与单纯霜剂基质比较, 结果具有显著性差异^[36]。将高良姜和郁金的混合提取物作用于 UVA 辐射的人类黑色素瘤细胞(G361), 可以抑制其酪氨酸酶活性以及其 mRNA 水平、抑制黑色素的产生, 阻止 UVA 诱导的氧化产物生成, 防

止过氧化氢酶、谷胱甘肽过氧化物酶以及细胞内谷胱甘肽耗竭^[37]。有学者将具有防晒作用的紫草、槐米和桂皮等数十种草本植物进行筛选、提取、复配制成了天然防晒护肤品。在同等条件下, 与国内市场上较好的品牌产品对比测试, 复配天然紫外吸收剂对 UVA, UVB 均有较强的吸收性能, 且较单一植物提取液有显著的互补效应^[38]。

3 问题与展望

虽然报道有防晒作用的植物不少, 但做成产品的不多。即使是已经研制上市的产品, 仍缺乏更深层次的研究, 不利于产品的推广。其次, 天然植物紫外吸收剂本身的颜色不利于直接应用, 脱色处理对其紫外吸收功能有影响而阻止了产品的开发。此外, 植物不同的提取方式、提取部位、生长环境, 其成分有较大差别, 不利于统一标准化生产, 不同植物以及植物与传统防晒剂之间配伍的安全性、稳定性问题有待进一步研究。由于成分单一的防晒剂只在某一区域有较强吸收, 复合配方更有优势。随着技术的进步, 开发新型、全波段高吸收、安全的防晒剂必将是未来的目标。

REFERENCES

- [1] ZHANG H F, ZHANG S L, ZHANG C L, et al. Progress in research work on flavonoids with anti-free radical and UV protection effects [J]. China Surfactant Detergent Cosmetics (日用化学工业), 2008, 38(1): 54-57.
- [2] LI L P, WANG Q S, WU B Y, et al. Effects of high-purity ginkgo total terpenolactones on learning and memory function of senescent mice [J]. Chin J Clin Rehabil(中国临床康复), 2005, 9(44): 97-99.
- [3] ZHANG Y R, JIANG Q Z. Antioxidation of kakkonein [J]. J Clin Med Pract(实用临床医药杂志), 2005, 9(5): 92-93.
- [4] YE H Y, GONG F L, SHANG M, et al. Study on effect of anti-senility of liquorice flavone [J]. J Harbin Univ Commerce: Nat Sci Ed(哈尔滨商业大学学报: 自然科学版), 2004, 20(1): 93-95.
- [5] WANG J X, XU L, WANG J G. Photodegradation and its inhibition of octyl methoxycinnamate as sunprotect agent [J]. China Surfactant Detergent Cosmetic(日用化学工业), 2003, 33(3): 159-161.
- [6] WANG J G, LIU H F, WANG J X. Study on the photolysis inhibition of sun-screening agent parsol 1789 [J]. Flavour Fragrance Cosmetic(香料香精化妆品), 2002(1): 17-20.
- [7] YAO X S. The Medicinal Chemistry of Natural Products(天然药物化学) [M]. 4th ed. Beijing: People's Medical Publishing House, 2004: 150-153.
- [8] CHE J J, LI M, JIN Z X. Current research and development of plant polyphenols as skin care factor in cosmetics [J]. Heilongjiang Med J(黑龙江医学), 2006, 19(2): 97-99.
- [9] LIU H, HUANG H Y, AO B, et al. Research progress of natural plant ultraviolet absorbent [J]. J Xichang Coll: Nat Sci

- Ed(西昌学院学报: 自然科学版), 2008, 22(3): 41-44.
- [10] ZHANG H X, LIU S X, ZHENG X J, et al. Pilot study on plant resource of sun-screening effect [J]. Chin Wild Plant Res (中国野生植物资源), 2004, 23(4): 15-20.
 - [11] BYEON S W, PELLEY R P, ULLRICH S E, et al. Aloe barbadensis extracts reduce the production of interleukin-10 after exposure to ultraviolet radiation [J]. J Invest Dermatol, 1998, 110(5): 811-817.
 - [12] STRICKLAND F M, PELLM R P, KRIPKE M L. Prevention of ultraviolet radiation-induced suppression of contact and delayed hypersensitivity by Aloe barbadensis gel extract [J]. J Invest Dermatol, 1994, 102(2): 197-204.
 - [13] LEE C K, HAN S S, SHIN Y K, et al. Prevention of ultraviolet radiation-induced suppression of contact hypersensitivity by Aloe vera gel components [J]. Int J Immunopharmacol, 1999, 21(5): 303-310.
 - [14] SONG X Z, XIA J P, BI Z G. Effect of tea polyphenol and aloin on TNF- α and IL-1 β secretions by cultured keratinocytes induced by ultraviolet B [J]. Chin J Dermatovenereol Integr Tradit West Med(中国中西医结合皮肤性病学杂志), 2002, 1(1): 7-9.
 - [15] CHOI S, LEE S K. Aloesin inhibits hyperpigmentation induced by UV radiation [J]. Clin Exp Dermatol, 2002, 27(6): 513-515.
 - [16] LI C R, ZHU W Y, WANG D G, et al. The optimum concentration of aloesin to inhibit tyrosinase activity of human epidermal melanocytes [J]. J Clin Dermatol(临床皮肤科杂志), 2006, 35(8): 506-508.
 - [17] HUANG J H, LI D R, YAN G F. Research progress of green tea on cosmetology [J]. Chin J Dermatovenereol Integr Tradit West Med(中国中西医结合皮肤性病学杂志), 2008, 7(3): 193-195.
 - [18] XIA J P, SONG X Z, BI Z G. Protect of tea polyphenol on keratinocyte and fibroblast after ultraviolet radiation [J]. J Clin Dermatol(临床皮肤科杂志), 2003, 32(5): 264-265.
 - [19] KATIYAR S K, MATSUI M S, ELMETS C A, et al. Polyphenolic antioxidant (-)- epigallocatechin-3-gallate from green tea reduces UVB-induced inflammatory responses and infiltration of leukocytes in human skin [J]. Photochem Photobiol, 1999, 69(2): 148-153.
 - [20] LEE J H, CHUNG J H, CHO K H. The effects of epigallocatechin-3-gallate on extracellular matrix metabolism [J]. J Dermatol Sci, 2005, 40(3): 195-204.
 - [21] MNICH C D, HOEK K S, VIRKKI L V, et al. Green tea extract reduces induction of p53 and apoptosis in UVB-irradiated human skin independent of transcriptional controls [J]. Exp Dermatol, 2009, 18(1): 69-77.
 - [22] ZHANG Y Q, ZHOU J Y, XU H B. Antioxidant effect of baicalin [J]. J Huazhong Univ Sci Tech(华中理工大学学报), 1999, 27(4): 110-112.
 - [23] MING Y L, LUO D, XU J, et al. Photoprotective effects of tea polyphenol monomer and baicalin in fibroblasts from ultraviolet radiation [J]. Chin J Aesthet Med (中国美容医学), 2005, 14(5): 541-544.
 - [24] ISHIDA T, SAKAGUCHI I. Protection of human keratinocytes from UVB-induced inflammation using root extract of Lithospermum erythrorhizon [J]. Biol Pharm Bull, 2007, 30(5): 928-934.
 - [25] HERRMANN M, GREITHER-BECK S, MEYER I, et al. Blackberry leaf extract: a multifunctional anti-aging active [J]. Int J Cosmet Sci, 2007, 29(5): 411.
 - [26] GONZALEZ S, PATHAK M A. Inhibition of ultraviolet-induced formation of reactive oxygen species, lipid peroxidation, erythema and skin photosensitization by polypodium leucotomos [J]. Photodermatol Photoimmunol Photomed, 1996, 12(2): 45-56.
 - [27] GONZALEZ S, PATHAK M A, CUEVAS J, et al. Topical or oral administration with an extract of polypodium leucotomos prevents acute sunburn and psoralen-induced phototoxic reactions as well as depletion of Langerhans cells in human skin [J]. Photodermatol Photoimmunol Photomed, 1997, 13(1/2): 50-60.
 - [28] ALONSO-LEBRERO J L, DOMINGUEZ-JIMENEZ C, TEJEDOR R, et al. Photoprotective properties of a hydrophilic extract of the fern Polypodium leucotomos on human skin cells [J]. J Photochem Photobiol B, 2003, 70(1): 31-37.
 - [29] MULERO M, RODRIGUEZ-YANES E, NOGUES M R, et al. Polypodium leucotomos extract inhibits glutathione oxidation and prevents Langerhans cell depletion induced by UVB/UVA radiation in a hairless rat model [J]. Exp Dermatol, 2008, 17(8): 653-658.
 - [30] ALCARAZ M V, PATHAK M A, RIUS F, et al. An extract of polypodium leucotomos appears to minimize certain photoaging changes in a hairless albino mouse animal model. A pilot study [J]. Photodermatol Photoimmunol Photomed, 1999, 15(3/4): 120-126.
 - [31] GONZALEZ S, ALCARAZ M V, CUEVAS J, et al. An extract of the fern Polypodium leucotomos (Difur) modulates Th1/Th2 cytokines balance *in vitro* and appears to exhibit anti-angiogenic activities *in vivo*: pathogenic relationships and therapeutic implications [J]. Anticancer Res, 2000, 20(3A): 1567-1575.
 - [32] CAPOTE R, ALONSO-LEBRERO J L, GARCIA F, et al. Polypodium leucotomos extract inhibits trans-urocanic acid photoisomerization and photodecomposition [J]. J Photochem Photobiol B, 2006, 82(3): 173-179.
 - [33] PACHECO-PALENCIA L A, NORATTO G, HINGORANI L, et al. Protective effects of standardized pomegranate (*Punica granatum* L.) polyphenolic extract in ultraviolet-irradiated human skin fibroblasts [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56(18): 8434-8441.
 - [34] AFAQ F, ZAID M A, KHAN N, et al. Protective effect of pomegranate-derived products on UVB-mediated damage in human reconstituted skin [J]. Exp Dermatol, 2009 Mar 3. [Epub ahead of print].
 - [35] MAMMONE T, AKESSON C, GAN D, et al. A water soluble extract from Uncaria tomentosa (Cat's Claw) is a potent enhancer of DNA repair in primary organ cultures of human skin [J]. Phytother Res, 2006, 20(3): 178-183.
 - [36] XU H Y, WAN J Z, KANG X Z, et al. Study on UV protect of compound baicalin [J]. Chin J Dermatol (中华皮肤科杂志), 1998, 31(3): 187.
 - [37] PANICH U, KONGTAPHAN K, ONKOKSOONG T, et al. Modulation of antioxidant defense by Alpinia galanga and Curcuma aromatica extracts correlates with their inhibition of UVA-induced melanogenesis [J]. Cell Biol Toxicol, 2009, 26(2): 103-116.
 - [38] TU G R, WANG W S, ZHANG L X. The application of composite natural ultraviolet absorbent in sun-screening cosmetics [J]. China Surfactant Detergent Cosmetics(日用化学工业), 2000, 30(5): 18-20.

收稿日期: 2010-02-01