

海藻中生物活性物质在药用化妆品中的研究进展

李九零, 朱 鹏, 陈海敏*

宁波大学海洋生物工程重点实验室, 宁波 315211

摘要: 现代科学技术的飞速发展和广泛应用给化妆品行业带来了全新发展机遇, 化妆品应时代而出。海藻由于其含有丰富的生物活性物质而在药妆产品方面得到了大量地开发应用, 本文主要综述了海藻中各类有益于皮肤健康的活性物质及其作为化妆品功能性成分的应用。

关键词: 海洋藻类; 化妆品; 皮肤美白; 日光防护; 抗衰老

中图分类号: R962

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2015.11.025

Review on Bioactive Components Derived From Marine Algae Used in Cosmeceuticals

LI Jiu-ling, ZHU Peng, CHEN Hai-min*

Key Laboratory of Marine Biotechnology, Ningbo University, Ningbo 315211, China

Abstract: The rapid development of modern science and technology brought new opportunities for cosmetics industry. The development of cosmetics had transferred from the basic products targeting on cleansing and moisturizing to the effective cosmetics with beneficial of anti-aging or skin beauty. Cosmeceuticals generated under this background. Marine algae were rich sources of bioactive compounds with various biological activities and had been widely used in cosmeceutical products. This paper mainly reviewed the bioactive components beneficial to skin health derived from marine algae and their application in cosmeceuticals.

Key words: marine algae; cosmeceuticals; skin whitening; photoprotective; anti-aging

海洋藻类的总量预计超过其它海洋植物和动物总量的两倍。海藻在人体美容上的应用已经有很长时间了, 其之所以具有药用化妆品的潜能, 源于含有大量的生物活性物质。藻类中富含维生素、无机盐、氨基酸、糖类、脂肪等多种活性物质, 这些化合物可以在不同的药用化妆品中使用。例如褐藻和红藻是药用化妆品中常见的藻类, 红藻中的卡拉胶、琼胶以及褐藻中的褐藻胶三种凝胶已经作为增稠剂、凝胶剂和乳化剂等应用在化妆品中^[1]。在近海地区发现的巨藻含有许多重要的维生素、无机盐和脂肪酸, 因能促进细胞再生、保持皮肤健康而出名^[2]。另外来源于褐藻的岩藻多糖和岩藻黄素在市场上是非常常见的海藻护肤产品^[3]。

近几年, 来源于海藻的药用化妆品已经在快速发展, 多种高端奢侈化妆品如 Elemis (英国)、La

Prairie (瑞士)、Crème de la Mer (美国雅诗兰黛)、Oceanwell (德国) 等都以富含珍贵的海藻活性成分而倍受消费者青睐。尽管部分化合物已经在化妆品领域得到了应用, 但仍有大量的资源有待开发。本文对海藻中的药妆品功能物质进行了综述。

1 海藻成分的生物活性

1.1 皮肤美白效果

决定皮肤色调的主要因素是皮肤内的黑色素。存在于黑色素细胞组织中的酪氨酸在酪氨酸酶等酶的作用下经多巴、多巴醌、二羟基吲哚等中间体逐步转化为黑色素。其中酪氨酸酶是整个反应过程的限速酶, 该酶的活性大小直接决定黑色素的合成量, 所以酪氨酸酶抑制剂是非常理想的皮肤美白成分。酪氨酸酶抑制具有两种抑制途径: 竞争性和非竞争性。前者是通过结合游离态酶而阻止底物与酶的结合; 后者则通过改变酶的结构和形状, 而被改性后的酶不再具备与底物结合的能力。目前已经合成或分离出许多不同种类的酪氨酸酶抑制剂, 但大多具有高

收稿日期: 2015-03-13 接受日期: 2015-05-26

基金项目: 浙江省重大科技专项 (2012C12907-6); 国家公益性行业 (海洋) 科研专项经费 (201105023); 浙江省重中之重学科开放基金 (xkzsc1419)

* 通讯作者 Tel: 86-013780057642; E-mail: chenhai-min@nbu.cn

毒性、不稳定性、皮肤渗透性差、低活性等缺点而使其应用遭到限制。因此从天然资源获得的酪氨酸酶抑制剂得到了广泛关注,尤其海藻在此方面已经得到了非常广泛的应用^[4]。

1.1.1 褐藻多酚

褐藻多酚是一种常见的褐藻次生代谢产物,由

表 1 几种褐藻的多酚类酪氨酸酶抑制剂^[5,7]

Table 1 Tyrosinase inhibitory activities of several brown algae polyphenols^[5,7]

海藻 Marine alga	成分 Compounds	抑制类型 Type of inhibition	IC ₅₀
黑藻 <i>Ecklonia stolonifera</i>	Phloroglucinol	竞争性	92.8 g/mL
黑藻 <i>E. stolonifera</i>	Eckstolonol	竞争性	126 g/mL
黑藻 <i>E. stolonifera</i>	Eckol	非竞争性	33.2 μg/mL
黑藻 <i>E. stolonifera</i>	Phlorofuroeckol-A	竞争性	177 μg/mL
黑藻 <i>E. stolonifera</i>	Dieckol	竞争性	2.16 μg/mL
空茎昆布 <i>Ecklonia cava</i>	7-Phloro Eckol	竞争性	0.85 μM
空茎昆布 <i>E. cava</i>	Dioxinodehydroeckol	-	222.94 μM
铁钉菜 <i>Ishige okamurae</i>	Diphlorethohydroxycarmalol	-	142.20 μM

注:IC₅₀值表示褐藻多酚作为酪氨酸酶抑制剂的效能,也就是抑制 50% 酪氨酸酶活性时酪氨酸酶抑制剂的浓度。

Note: IC₅₀ expresses the potencies of phlorotannins as tyrosinase inhibitors, which is the concentration of tyrosinase inhibitor leading to 50% inhibition of tyrosinase activity.

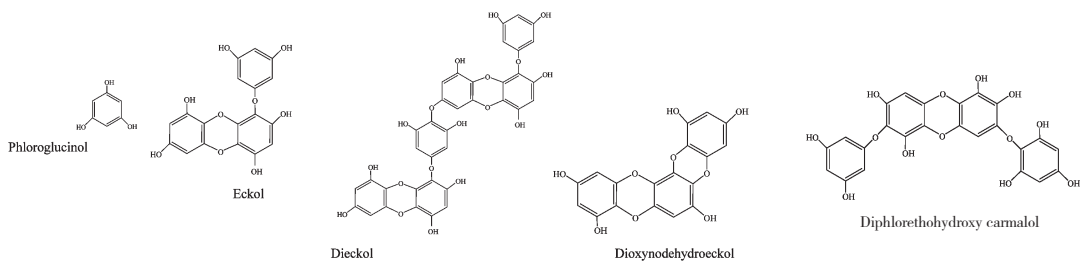


图 1 部分褐藻多酚的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of several brown algae polyphenols

1.1.2 岩藻黄素

盐藻黄素是一种来源于褐藻的类胡萝卜素。皮肤暴露于紫外线会增加黑色素的产生,进而导致黑色素的沉着。已经证实,从海带中分离的岩藻黄素可抑制 UV-B 辐射后豚鼠的酪氨酸酶活性及 UV-B

于可以整合酪氨酸酶的活性部位 Cu^{2+} 而成为有效的酪氨酸酶抑制剂^[5]。据报道,许多褐藻多酚,例如 7-phloro Eckol 和 dioxinodehydroeckol 的抑制酪氨酸酶的活性要超过熊果苷和曲酸^[6]。表 1 总结出可有效抑制酪氨酸酶活性的酚类。

辐射后小鼠体内黑色素的形成。且岩藻黄素的外用治疗和口服治疗均可有效地抑制皮肤中与黑色素生成相关的 mRNA 的表达,表明了岩藻黄素可以在转录水平上对黑色素合成进行负调控^[8]。

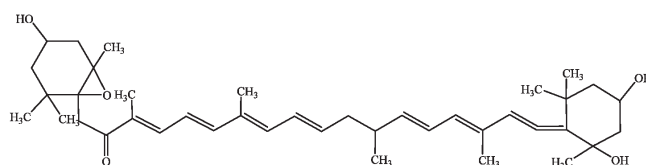


图 2 盐藻黄素的化学结构

Fig. 2 Chemical structure of fucoxanthin

1.1.3 海藻糖类物质

褐藻糖胶是所有褐藻所固有的细胞间多糖,除具有保湿、抗氧化等特性外,被证明可抑制一种催化酚类物质氧化的酪氨酸酶的活性,这表明了褐藻糖胶作为化妆品中美白剂的潜力^[9]。琼胶是石花菜、紫菜、江蓠等红藻中提取的一种亲水性多糖,可以被水解得到不同聚合度的琼胶寡糖。Kobayashi 等^[10]将低分子量的中性新琼二糖作用于小鼠 B16 黑素瘤细胞后发现其具有美白性能,并表现出很低的细胞毒性。陈海敏^[11]、傅晓妍^[12]等都研究了不同聚合度的琼胶寡糖抑制酪氨酸酶的单酚酶和二酚酶活性的独特功效,证明了琼胶寡糖不仅能够减少皮肤中黑色素的形成,且抑制活性好,可作为美白成分添加于化妆品中。

1.2 日光防护作用

长期经紫外线照射的皮肤会有异常的皮肤反应如表皮增生,胶原蛋白分解,炎症反应等。UV-B 辐射早期被认为是皮肤红斑(晒伤)产生的主要原因,另皮肤长期暴露在阳光下可造成 DNA 损伤和免疫抑制,最终导致皮肤癌。

相较于其他海洋生物而言,海藻已经被证实是一种光保护剂的优质来源。像类菌胞素氨基酸(Mycosporine-like amino acids, MAAs)、类胡萝卜素和多酚类等这些光保护化合物已经从不同类型的海藻中提取。

1.2.1 类菌胞素氨基酸

红藻属的小珊瑚藻(*Corallina pilulifera*)的甲醇提取物对由 UV-A 引起的人体皮肤成纤维细胞的氧化应激具有光防护作用^[13]。红藻中含有大量的 MAAs,由于其对 310 和 360 nm 之间的紫外光有很高的吸收作用,因此认为珊瑚藻的光保护性能跟 MAAs 的含量相关。MAAs 分子中含有氨基环己烯酮或氨基环己烯胺结构,分子量低(<400Da),可溶于水。许多研究证明,MAAs 是海藻中最常见的防晒化合物^[14,15]。关于角叉菜和鹿角菜这两种生长

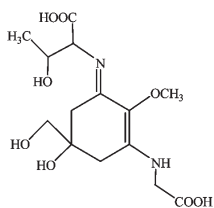


图3 MAA 的化学结构

Fig. 3 Chemical structure of MAA

于德国潮间带和潮下带区域的红藻之间的竞争的研究表明,鹿角菜的 MAAs 含量更高,因为鹿角菜生活在光照位置^[16]。这些结果表明 MAAs 是吸收紫外线的化合物,可以保护海藻免受紫外线伤害。

Daniel 等^[17]将从脐型紫菜(*Porphyra umbilicalis*)中分离出的 Porphyra-334 MAAs 密封于脂质体中用作防晒霜,应用于由紫外线引起的皮肤老化的研究中。通过比较皮肤脂质氧化和皮肤老化参数,例如弹性、皱纹深度、粗糙程度等,发现 Porphyra-334 MAAs 脂质体与合成的紫外线防晒霜具有相同的效果。另外 Porphyra-334 MAAs 在辐射中不会产生活性中间体,表明其能将吸收的紫外线转化为无害的热能,不会快速丧失保护能力^[18]。因此可以认为 Porphyra-334 MAAs 是潜在的良好的光保护剂。

近几年已经有好多研究证明 MAAs 不仅能保护皮肤免遭紫外线辐射,还可以作为抗氧化剂来清除活性氧(ROS)^[19]。已经从海藻中分离出多种不同的 MAAs,且被证实具有潜在的抗氧化活性。为了提高外用防晒霜的光保护功效,可以将防光性、耐光性和抗氧化物质相结合,因此来源于海藻的 MAAs 具有发展潜力,可以作为光保护剂抵抗紫外线伤害。

1.2.2 褐藻多酚

与红藻含中丰富的 MAAs 不同,绿藻和褐藻中 MAAs 含量有限。大多数绿藻和褐藻中不含或仅含微量 MAAs,所以应该存在其它吸收紫外线的化合物来保护这些藻类免受紫外线辐射损害。

早在二十年前就有报道过多酚化合物可以作为紫外吸收剂,吸收 280 到 320 nm 的紫外线,如来源于褐藻泡叶藻(*Ascophyllum nodosum*)的多酚。褐藻多酚的饮食疗法和局部外用疗法证明了其可以抑制 SKH 老鼠由 UV-B 照射引起的皮肤肿瘤的发展。这种作用表现在抑制环氧酶-2(COX-2)的表达、前列腺素水平的升高和肿瘤细胞的增殖。因此,褐藻多酚能够保护皮肤细胞免受由 UV-B 照射引发的皮肤肿瘤和慢性炎症^[20]。最近研究发现空茎昆布(*E. cava*)的多酚提取物对由 UV-B 照射引起的人永生角质细胞的损伤和人成纤维细胞的光氧化应激都具有保护作用^[21]。此外, diphlorethohydroxycarmalol, 一种来源于铁钉菜(*I. okamure*)的多酚物质,经证实,具有强效的光保护性能,能通过防止纤维母细胞中的 DNA 损伤和改变形态来防止 UV-B 的辐射^[22]。

1.2.3 类胡萝卜素

类胡萝卜素是可以直接提供光保护、抵抗紫外线引起的皮肤光氧化的重要天然脂溶性色素,且 β -胡萝卜素也可以调控长波紫外线引起的人体基因损伤。岩藻黄素来源于褐藻,分子中积累着二烯烃、共轭羰基、环氧化物和乙酰基等独特结构。从褐藻中分离得到的岩藻黄素可以减弱紫外线引起的细胞损伤。根据 Heo 等^[23]的报道,马尾藻中分离的岩藻黄素能阻止 UV-B 辐射诱发的氧化应激的能力,另外虾青素这种类胡萝卜素也可在人体成纤维细胞中通过抑制 DNA 的损害以及抗氧化而具有防护皮肤的作用^[22]。

褐藻多酚和类胡萝卜素的光保护功效主要是通过抗氧化性,抑制细胞凋亡和 DNA 损伤来实现的。总的来说,来源于红藻的 MAAs 和来源于褐藻的酚类及类胡萝卜素有望成为有效的光保护药剂成分。

1.3 恢复皮肤弹性

弹性是皮肤年轻健康的特征指标,但在整个生命进程中皮肤弹性会因为胶原的流失而逐渐丧失。皮肤暴露在紫外线中,基质金属蛋白酶(MMPs)的表达量会升高,因其能降解胶原,故胶原流失的速率会更快。尽管对于发展海藻活性物质来抑制 MMPs 活性的研究仍处于初期,但大量的研究已经报道几种海藻 MMP-1 抑制剂。

褐藻糖胶是一种源于褐藻细胞壁的硫酸化岩藻糖基聚合物。Noel 等^[24]证明,在人皮肤成纤维细胞中,褐藻糖胶不仅可以抑制由 UV-B 诱导的 MMP-1 的表达,同时可以促进 I 型前胶原在 mRNA 和蛋白质水平的表达。此外,爱森藻(*Eisenia bicyclis*)、空茎昆布(*E. cava*)和黑藻(*E. stolonifera*)提取物也能有效地抑制人皮肤成纤维细胞中 MMP-1 的表达^[25]。

ROSs 可通过信号转导途径使 MMPs 的表达增多,所以一些天然抗氧化物质能够直接抑制 MMPs 的表达,从而减少胶原的降解流失。据报道,海藻能够在不同细胞系和动物模型中显示很强的抗氧化性。Kang 等^[26]就证明了从空茎昆布(*E. cava*)中分

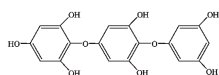


图4 Triphlorethol-A 的化学结构

Fig. 4 Chemical structure of triphlorethol-A

离来的小分子量褐藻多酚物质 triphlorethol-A 对由氧化胁迫引起的人角质形成细胞内的 MMP-1 具有保护作用。

另外,皮肤真皮层主要由胶原纤维和弹性纤维构成框架,提供最基本的支撑作用赋予组织弹性和抗张能力。弹性纤维的主要成分是弹性蛋白,其与拉伸后组织能恢复原状的能力相关,在许多病理学症状中,它经常与炎症和氧化应激联系在一起。在慢性炎症或氧化应激的状态下,一种弹性蛋白酶被激活,过度分解弹性纤维,导致皮肤弹性的丧失。很多研究报道了抗衰老和抗皱纹过程与弹性蛋白酶活性的降低密切相关。经证实,良布海藻(*E. Arborea*)和空茎昆布(*E. cava*)两种海藻都有希望作为弹性蛋白酶抑制剂^[27]来恢复皮肤弹性。

这表明,要寻找有效、无毒、可调控导致皮肤弹性流失的危害因子的药用化妆品成分,海藻是一种潜在的优良资源。

1.4 祛痘效果

痤疮是最常见的皮肤疾病。它的特征是黑头粉刺、丘疹、脓疱和囊肿的出现和消失。治疗痤疮包括使用局部药物和口服药物来抑制皮脂产生、去除死皮和杀死细菌。海藻能有效治疗痤疮。Sargafuran 是一种来源于马尾藻(*Sargassum macrocarpum*)的活性组分,可以用来有效祛痘。Sargafuran 具有低细胞毒性,抑制痤疮丙酸杆菌的最小剂量是 15 $\mu\text{g}/\text{mL}$,这表明它对革兰氏阳性菌具有广泛的抗菌效果^[28]。而且,墨角藻(岩藻)提取物已被称为 OXY range 和 Clearskin Max 的痤疮护理产品用作必须组分,这两套护理产品由曼秀雷敦公司开发。

1.5 抗氧化和抗衰老化合物

抗氧化成分能使化妆品具有抗衰老功能,越来越多的水生植物作已经被用作抗氧化剂来源。海藻中存在多种抗氧化物质,如多糖、多酚、类胡萝卜素等。红藻和褐藻中的硫酸多糖如卡拉胶寡糖、琼胶寡糖、褐藻糖胶、岩藻多糖等都是良好的抗氧化剂,都被证实具有良好的清除自由基的能力^[29,30]。尽管机理尚未有明确的解释,但研究发现其主要功能来自于糖环上的还原性羟基,通过捕捉脂质过氧化链式反应中产生的活性氧而阻断或减缓脂质过氧化的进行^[31],或者与产生 $\text{OH}\cdot$ 等所必需的金属离子(Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等)络合,使其不能产生启动脂质过氧化的羟自由基,从而抑制活性氧的产生^[32]。褐藻中的多酚有多达 8 个相互连接的环,因此较于其他多

酚是更有效的自由基清除,具有很强的抗氧化活性,这可能与他们独特的分子骨架有关^[33]。另外,褐藻中的岩藻黄素对 H₂O₂ 诱导的细胞损伤表现出较强的抗氧化活性^[34]。

1.6 其它生物活性

人类在温泉浴和海水浴中使用海藻产品已有很长时间了,一些多糖类如褐藻糖胶等可以增加皮肤保水性等。大量的如叶绿素 A、叶黄素、岩藻黄素、藻红素等海藻色素已经得到分离,且被证实具有较好的生物活性,这些海藻色素有望作为天然染色剂应用于在药用化合物中,尤其可作为合成染料的替代品。另外,为了创造一个湿润的环境,使伤口快速愈合,褐藻酸盐、壳多糖、褐藻多糖硫酸酯和岩藻糖的混合粉形成的凝胶片已经被开发作为功能性的伤口敷料^[35]。另外,从褐藻中分离得到的一些多酚衍生物还表现出了潜在抗过敏的活性^[36]。

2 总结与展望

随着消费者对健康的追求越来越高,化妆品由于具有更多的抗衰老、美白、防晒等功能而开始逐渐代替普通化妆品。在海洋生物中,海藻被认定为是一种未被充分开发的植物资源和化妆品成分来源。海藻中的不同种类的代谢物,如多糖、类胡萝卜素、多酚、MAAs、藻胆蛋白等具有多种生物功效、天然无毒、资源丰富等多重特点,因此具有广泛的应用前景。然而尽管大部分的海藻化合物已有证据显示其作为化妆品功能性成分的潜能,但由于其工业化生产工艺、检测技术、实际应用效果的评价等问题的存在,尚处于研究阶段。因此,针对更多海藻天然产物的生物活性的挖掘、工业化提取、纯化及检测方法的建立、功效评价体系的建立等,都将作为未来海藻化妆品发展的方向,并推动海藻化妆品工业的加速发展。

参考文献

- 1 Khan SB, *et al.* Prospective of the cosmeceuticals derived from marine organisms. *Biotechnol Bioproc Eng*, 2008, 13: 511-523.
- 2 Snezana AK, *et al.* Cosmeceuticals derived from bioactive substances found in marine algae. *Oceanography*, 2013, 1: 106-117.
- 3 Kijjoo A, *et al.* Drugs and cosmetics from the sea. *Mar Drugs*, 2004, 2: 73-82.
- 4 Yoon NY, *et al.* Inhibitory effect of phlorotannins isolated

- from *Ecklonia cava* on mushroom tyrosinase activity and melanin formation in mouse B16F10 melanoma cells. *J Agric Food Chem*, 2009, 57: 4124-4129.
- 5 Kang HS, *et al.* Tyrosinase inhibitors isolated from the edible brown alga *Ecklonia stolonifera*. *Arch Pharm Res*, 2004, 27: 1226-1232.
- 6 Lim YJ, *et al.* Inhibitory effects of arbutin on melanin biosynthesis of α -melanocyte stimulating hormone-induced hyperpigmentation in cultured brownish guinea pig skin tissues. *Arch Pharm Res*, 2009, 3: 367-373.
- 7 Nerya O, *et al.* Glabrene and isoliquiritigenin as tyrosinase inhibitors from *Licorice roots*. *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 1201-1207.
- 8 Shimoda H, *et al.* Anti-pigmentary activity of fucoxanthin and its influence on skin mRNA expression of melanogenic molecules. *J Pharm Pharmacol Res*, 2010, 62: 1137-1145.
- 9 Kang XJ, *et al.* *Undaria pinnatifida* stem fucoidan biological activity of the composition and bioactivity. *Chin J Pharmacol Toxicol*, 2006, 41: 1748-1750.
- 10 Kobayashi R, *et al.* Neoagarobiose as a novel moisturizer with whitening effect. *Biosci Biotechnol Biochem*, 1997, 61: 162-163.
- 11 Chen HM (陈海敏), *et al.* A kind of agar oligomers with cosmetics efficacy and its application (一种具有化妆品功效的琼胶低聚物及其应用). CN200910099054. 7, 2010-12-01.
- 12 Fu XY (傅晓妍). Preparation of neoagaro-oligosaccharides by enzymatic hydrolysis and their function evaluation in cosmetics. Qingdao: Ocean University of China (中国海洋大学), MSc. 2008.
- 13 Ryu B, *et al.* Anti-photoaging activity and inhibition of matrix metalloproteinase (MMP) by marine red alga, *Corallina pilulifera* methanol extract. *Radiat Phys Chem*, 2009, 78: 98-105.
- 14 Groniger A, *et al.* Photoprotective compounds in cyanobacteria, phytoplankton and macroalgae—a database. *J Photochem Photobiol B: Biol*, 2000, 58: 115-122.
- 15 Rastogi RP, *et al.* Mycosporine-like amino acids (MAAs) profile and their activity under PAR and UVR in a hot spring cyanobacterium *Scytonema* sp. HKAR-3. *Australian J Bot*, 2010, 58: 286-293.
- 16 Bischof K, *et al.* Effects of ultraviolet radiation on photosynthesis and related enzyme reactions of marine macroalgae. *Planta*, 2000, 211: 555-562.
- 17 Daniel S, *et al.* UV-A sunscreen from red algae for protection against premature skin aging. *Cos Toil Man Worldwide*, 2004: 139-143.
- 18 Conde FR, *et al.* The photoprotector mechanism of mycosporine-like amino acids. Excited-state properties and photosta-

- bility of porphyrin-334 in aqueous solution. *J Photochem Photobiol B: Biol*, 2000, 56: 139-144.
- 19 Dunlap WC, et al. Small-molecule antioxidants in marine organisms: Antioxidant activity of mycosporine-glycine. *Comp Biochem Phys B*, 1995, 112: 105-114.
- 20 Hwang H, et al. Photochemoprevention of UVB-induced skin carcinogenesis in SKH-1 mice by brown algae polyphenols. *Int J Cancer*, 2006, 119: 2742-2749.
- 21 Heo SJ, et al. Effect of phlorotannins isolated from *Ecklonia cava* on melanogenesis and their protective effect against photo-oxidative stress induced by UV-B radiation. *Toxicol In Vitro*, 2009, 23: 1123-1130.
- 22 Heo SJ, et al. Inhibitory effect of diphlorethohydroxycarmalol on melanogenesis and its protective effect against UV-B radiation-induced cell damage. *Food Chem Toxicol*, 2010, 48: 1355-1361.
- 23 Heo SJ, et al. Protective effect of fucoxanthin isolated from *Sargassum siliquastrum* on UV-B induced cell damage. *J Photochem Photobiol B: Bio*, 2009, 95: 101-107.
- 24 Thomas NV, et al. Beneficial effects of marine algal compounds in cosmeceuticals. *J Mar Drugs*, 2013, 11: 146-164.
- 25 Joe MJ, et al. The inhibitory effects of eckol and dieckol from *Ecklonia stolonifera* on the expression of MMP-1 in human dermal fibroblasts. *Bio Pharm Bull*, 2006, 29: 1735-1739.
- 26 Kang KA, et al. Inhibitory effects of triphlorethol-A on MMP-1 induced by oxidative stress in human keratinocytes via ERK and AP-1 inhibition. *J Toxicol Environ Health*, 2008, 71: 992-997.
- 27 Tsukui K, et al. Identification of elastase inhibitors from brown algae, *Eisenia arborea*. *ITE Lett Batter New Tecno Med*, 2006, 7: 616-619.
- 28 Kamei Y, et al. The novel anti-*Propionibacterium acnes* compound, Sargafuran, found in the marine brown alga *Sargassum macrocarpum*. *J Antibiot*, 2009, 62: 259-263.
- 29 Kang KS, et al. Undaria pinnatifida fucoidan extract protects against CCl₄-induced oxidative stress. *Biotechnol Bioproc Eng*, 2008, 13: 168-173.
- 30 Yuan HM, et al. Preparation and in vitro antioxidant activity of κ-carrageenan oligosaccharides and their oversulfated, acetylated, and phosphorylated derivatives. *Carbohydr Res*, 2005, 340: 685-692.
- 31 Wang LY (王凌云), et al. Special functions of algae and their applications in cosmetics. *Chin Surfactant Deterg Cosmet* (日用化学工业), 2003, 4: 258-260.
- 32 Wang ZM (王兆梅), et al. Application of bioactive polysaccharides in cosmetics. *Chin Surfactant Deterg Cosmet* (日用化学工业), 2004, 4: 245-247.
- 33 Athukorala Y, et al. Antiproliferative and antioxidant properties of an enzymatic hydrolysate from brown alga, *Ecklonia cava*. *Food Chem Toxicol*, 2006, 44: 1065-1074.
- 34 Heo SJ, et al. Radical scavenging capacity and cytoprotective effect of enzymatic digests of *Ishige okamurae*. *Appl Phycol*, 2008, 20: 1087-1095.
- 35 Murakami K, et al. Hydrogel blends of chitin/chitosan, fucoidan and alginate as healing-impaired wound dressings. *Biomaterials*, 2010, 31: 83-90.
- 36 Thomas NV, et al. Potential pharmacological applications of polyphenolic derivatives from marine brown algae. *Environ Toxicol Pharmacol*, 2011, 32: 325-335.

(上接第 1899 页)

- 13 Saikawa Y, Okamoto H, Inui T, et al. Toxic principles of a poisonous mushroom *Podostroma cornu-damae*. *Tetrahedron*, 2001, 57: 8277-8281.
- 14 Jarvis BB, Midiwo JO, Desilva T. Verrucarins-L, A new macrocyclic Trichothecene. *J Antibiot*, 1981, 34: 120-121.
- 15 Matsumoto M, Minato H, Tori K, et al. Structures of isororidin E, epoxyisororidin E, and epoxy-and diepoxyroridin H, new metabolites isolated from *cylindrocarpon* species determined by carbon-13 and hydrogen-1 NMR spectroscopy, revision of C-2': C-3' double bond configuration of the roridin group. *Tetrahedr Lett*, 1977, 18: 4093-4096.
- 16 Namikoshi M, Akano K, Meguro S, et al. A new macrocyclic Trichothecene, 12, 13-Deoxyroridin E, produced by the marine-derived fungus *Myrothecium roridum* collected in Palau. *J Nat Prod*, 2001, 64: 396-398.
- 17 Jarvis BB, Stahly GP, Pavanadasivam G, et al. Structure of Roridin-J, a new macrocyclic Trichothecene From *Myrothecium-verrucaria*. *J Antibiot*, 1980, 33: 256-258.
- 18 Wayne ES, Robustelli P, Edens E, et al. Structure and conformational dynamics of Trichothecene mycotoxins. *J Nat Prod*, 2008, 71: 589-594.
- 19 Isaka M, Punya J, Lertwerawat Y, et al. Antimalarial activity of macrocyclic trichothecenes isolated from the fungus *Myrothecium verrucaria*. *J Nat Prod*, 1999, 62: 329-331.
- 20 Jarvis BB, Wang S, Ammon HL. Trichoverroid stereoisomers. *J Nat Prod*, 1996, 59: 254-261.
- 21 Chen ZQ (陈志群). Study on the bio-control research of water hyacinth abroad. *Chin J Biol Control* (中国生物防治), 1996, 3: 143-145.