MAAs FOTOPROTECCIÓN: AMINOÁCIDOS DE TIPO MICOSPORINA FOTOPROTECTORES NATURALES CONTRA LA RADICIÓN UV-B PARA USO EN COSMÉTICA[1]

MAAs PHOTOPROTECTION: MICOSPORIN TYPE AMINO ACIDS NATURAL PHOTOPROTECTORS AGAINST UV-B RADICATION FOR COSMETIC USE

Javiera Adones • Joaquín Díaz
Profesor Guía: Norys Villarroel
Asesor Cientifico: Karina Véliz
Colegio Leonardo Da Vinci • Coquimbo
norys.villarroel.ldvcoquimbo@gmail.com

Resumen

La capa de ozono constituye una barrera de protección natural contra la radiación UV-B, sin embargo ésta se ha reducido considerablemente por las emisiones de gases clorofluorcarbonados. Para prevenir daños a la piel por UV-B, existen bloqueadores solares que contienen químicos nocivos para la salud. Debido a que existen organismos capaces de sintetizar fotoprotectores naturales, comparamos la capacidad fotoprotectora de extractos de algas rojas procedentes de un ambiente con alta radiación UV (*Pyropia* sp.), género que habita en la Antártica, y de ambientes con menor exposición (*Chondracanthus chamissoi*). Se usó la metodología descrita por Karsten *et al*. (1998) para extraer sus micosporinas (MAAs) a diferentes concentraciones (10, 20 y 30 mg g-1 DW) y se midió la absorvancia del UV de cada extracto. Los extractos de Pyropia sp. de 20 y 30 mg. presentaron mayor actividad fotoprotectora, con una absorción del 100%, los cuales se usaron en la producción de labiales.

Palabras claves: MAAs, aminoácidos del tipo micosporina, UV, Radiación ultravioleta, ozono.

Abstract

The ozone layer constitutes a natural protection barrier against UV-B radiation, but this has been considerably reduced by emissions of chlorofluorocarbon gases. To prevent damage to the skin by UV-B, there are sun blockers that contain chemicals harmful to health. Due to the existence of organisms able to synthesize natural photoprotectors, we compared the photoprotective capacity of extracts of red algae from an environment with high UV radiation (*Pyropia* sp.), an Antarctic genus, and environments with less exposure (*Chondracanthus chamissoi*). The methodology described by Karsten *et al*. (1998) to extract their mycosporins (MAAs) at different concentrations (10, 20 and 30 mg g-1 DW) and the UV absorbance of each extract was measured. Extracts from Pyropia sp. Of 20 and 30 mg showed greater photoprotective activity, with an absorption of 100%, which were used in the production of lipsticks.

Keywords: MAAs, mycosporine-like amino acids, UV, Ultraviolet radiation, ozone.

1 Este trabajo se presentó el año 2016 a la XIII versión de la Feria Antartica Escolar en Punta Arenas, obtuvo el Primer Lugar en la categoria Tecnológico. Seleccionado entre los 20 mejores trabajos de Samsung 2016.

Introducción

La reducción de la capa de ozono, detectada en las últimas décadas, es consecuencia del cambio climático global, preocupación creciente a nivel ecológico y de salud humana (WMO, 2003). Esto, ya que el ozono es una barrera de protección natural que absorbe la fracción de radiación solar en el rango del UV-B (280-320 nm), la cual es altamente energética y dañina si es absorbida por las células. La radiación UV-B presenta una alta absorbancia por parte de los residuos aromáticos de los ácidos nucleicos (ADN y ARN) y proteínas, y sus efectos en estas moléculas pueden resultar en formación de dímeros en el ADN, pérdida de la actividad biológica de enzimas, mutaciones, afectar la expresión de genes e inducir el desarrollo anormal de las células (cáncer) (Urbach, 1997).

La disminución del ozono por emisión de gases clorofluorocarbonos (CFC) ha generado sobre la Antártica el "agujero de ozono". A través de observaciones satelitales (TOMS series desde el año 1979 al 2001) se ha detectado que durante la primavera, la disminución de la capa de ozono puede llegar al 80-85% (WMO, 2003) sobre la Antártica, con el consecuente incremento en los niveles de radiación UV-B que alcanzan al continente. Además, el agujero de ozono también puede afectar la zona más austral de Chile y Argentina, debido al desplazamiento del vórtice polar durante primavera (Díaz *et al.*, 2006). Aún existe una alta incertidumbre sobre la recuperación de los niveles de ozono, pronosticándose que su recuperación sería lenta y no sucedería antes del 2070 (McKenzie *et al.*, 2007).

Junto con el aumento en los niveles de radiación UV-B se ha reportado un aumento en la incidencia de cáncer a la piel a nivel mundial, siendo en Estados Unidos y Australia el cáncer más frecuente de todo el organismo. En Europa occidental, la incidencia de cáncer de piel es aproximadamente igual al de pulmón o de senos. Aunque en nuestro país hay pocos estudios epidemiológicos al respecto, en ellos también se observa la misma tendencia. Uno de estos estudios, analizó retrospectivamente la incidencia de cánceres de piel en cuatro hospitales del área metropolitana entre los años 1992 y 1998, observándose que las tasas de cáncer cutáneo aumentaron un 43% en dicho periodo.(Zemelman *et al.*,2001; Zemelman *et al.*,1998). Otros estudios, también en la región metropolitana, Hospital Sótero del Río y de la XII región, en Punta Arenas, mostraron una tendencia similar (Abarca y *Casiccia,* 2002; Zambrano *et al.*, 2004). La Corporación Nacional del Cáncer (Conac) de Chile advirtió hoy sobre un aumento del 20% en la radiación ultravioleta (UV) en el norte del país, desde Arica a la Serena, afectando así la salud de los habitantes de la zona y de las personas que la visitan en la época estival.

En la actualidad, existe una gama de productos para prevenir el daño por radiación UV. Sin embargo, la mayoría de estos bloqueadores solares contienen químicos que pueden ser nocivos para la salud, pudiendo penetrar la piel, permitiendo el paso de UV y liberar sus propios radicales libres. Además, estos mismos ingredientes tienen otros efectos adversos, como:

1. Oxibenzona, químico asociado a la producción de alergias, disrupción hormonal, daño celular, y bajo peso en bebés de madres expuestas durante el embarazo. A pesar de esto, la oxibenzona se encuentra en el 60%

de los protectores solares, reportándose en Estados Unidos que el 97% de sus residentes presentaría este químico en su sangre (U.S. Centers for Disease Control 2008).

2. Octinoxato: disruptor endócrino, imitador del estrógeno, ayuda a la penetración de otros químicos.

3. 4-Metilbencilideno Alcanfor: este químico aplicado en la piel de ratas induce una duplicación en la tasa de crecimiento del útero antes de la pubertad y tiene efectos estrogénicos. Además, datos recientes de un estudio de la FDA (Food and Drug Administration) y de la EWG (Environmental Working Group), indican que una forma de Vitamina A, Retinil Palmitato, al ser aplicado en la piel en presencia de la luz solar, puede acelerar el desarrollo de tumores y lesiones de la piel. Esta evidencia es preocupante, ya que el 41% de los protectores solares contienen este químico.

Los seres vivos han desarrollado diversos mecanismos de protección contra la radiación UV-B. Los organismos sésiles, que no pueden evadir niveles elevados de radiación solar a través del desplazamiento, han desarrollado preferentemente la producción y acumulación de compuestos químicos que bloquean el paso de la radiación UV como medio de protección. Entre estos, las algas marinas del grupo de las Rodófitas (algas rojas) biosintetizan una amplia gama de compuestos tales como carotenoides, ficobiliproteinas y aminoácidos del tipo micosporinas ("MAAs" en su sigla en inglés) (Huovinen *et al*., 2004; Korbee *et al*., 2006). Los MAAs son compuestos hidrosolubles con pesos moleculares alrededor de los 300 dalton, los cuales tienen conjugado en el anillo sustituyentes nitrogenados (amino) aminoácidos o amino-alcoholes (Figura 1), siendo la glicina el más común.

Se han descrito aproximadamente veinticinco tipos de MAAs, los cuales tienen máximos de absorción en el intervalo del UV entre los 310-360 nm (Carreto y Carignan, 2011). Los MAAs poseen características de compuestos iónicos con una temperatura de desnaturalización alta, gran foto-estabilidad y baja emisión de fluorescencia, lo que junto a absorber en el rango del UV, se le atribuye el papel de molécula fotoprotectora (Conde *et al*., 2000; Carreto y Carignan, 2011). Estudios in vitro han demostrado que algunos tipos de MAAs, como micosporina-glicina, tienen una alta actividad antioxidante (Dunlap y Yamamoto, 1995). Esta característica ha permitido proponer a los MAAs para el uso en cosméticos contra el envejecimiento prematuro de la piel (Schmid *et al*., 2004).

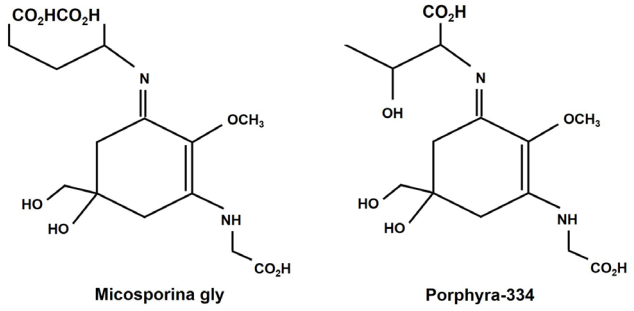


Figura 1. Estructuras químicas de los MAAs.

La cantidad de MAAs presente en las algas está influenciada por la cantidad de radiación solar que reciben en sus ambientes, siendo mayor su acumulación en algas del intermareal (Karsten *et al*., 1998; Hoyer *et al*., 2001; Hoyer *et al*., 2002; Huovinen *et al*., 2004). A escala geográfica, se ha observado una relación entre las cantidades de MAAs que sintetizan las algas y los niveles de radiación solar que éstas reciben (Karsten *et al*., 1998). Considerando que en la Antártica existe una reducción drástica de los niveles de ozono durante primavera, se puede hipotetizar que las algas presentes en esta zona han desarrollado mecanismos eficientes de protección contra el UV-B. Los pocos estudios al respecto han reportado la acumulación de MAAs en algas rojas endémicas de la Antártica (Hoyer *et al*., 2002; Bischof *et al*., 2006). Entre estas, la especie *Porphyra endiviifolium* (ahora *Pyropia endiviifolium*) puede ser una candidata de estudio, dado que es una de las pocas especies que crece en el intermareal superior de la Península Antártica (Figura 2) (Wiencke *et al*., 2007; Huovinen & Gómez, 2013) y, por lo tanto, debe estar adaptada a los niveles estresantes de radiación UV-B que recibe en esta zona.

Considerando estos antecedentes, en este proyecto se evaluó la relación entre la cantidad de fotoprotectores MAAs producidos y el sitio de origen de las algas. Se postuló que especies que crecen en un ambiente con alta exposición a radiación UV (intermareal superior) presentarán una mayor concentración de MAAs en comparación con especies que crecen en un ambiente con menor exposición (submareal). Para esto, se trabajó con algas de la costa de Coquimbo. Como especie del submareal se seleccionó a *Chondracanthus chamissoi* (chicorea de mar), la cual crece abundantemente entre los 3 y 4 metros. Como especie del intermareal, se seleccionó a *Pyropia* sp., ya que además de crecer abundantemente en zonas de alta exposición

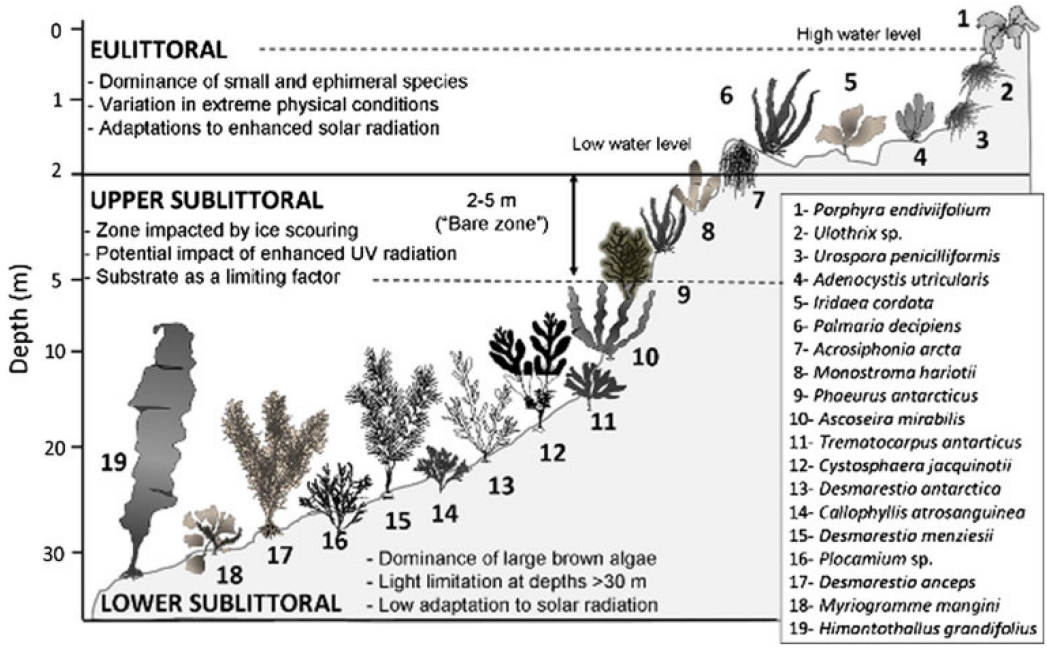


Figura 2. Distribución vertical de algas marinas de la Antártica, mostrando a *P. endiviifolium* en la zona intermareal superior. Imagen extraída de Huovinen & Gómez (2013).

a la radiación solar en esta región, es representante del mismo género que el alga antártica *P. endiviifolium*.

Por otra parte, aun cuando las algas marinas presentan una amplia gama de compuestos con potenciales aplicaciones biotecnológicas, en Chile este recurso aún es exportado principalmente como materia seca sin un mayor procesamiento (Hayashi *et al*., 2013). Considerando lo anterior, en este proyecto también probamos la aplicación de los extractos algales obtenidos como fotoprotectores de origen natural para su uso en labiales.

De esta manera, el uso de extractos algales con fotoprotectores de origen natural, como los MAAs, puede ser una alternativa segura para evitar los efectos dañinos de la radiación UV-B en la piel. Esperamos que los extractos algales obtenidos de la especie intermareal *Pyropia* sp., presenten una mayor fotoprotección (al contener una mayor concentración de MAAs) que los extractos del alga submareal *C. chamissoi*.

Considerando que estas algas son abundantes en la región de Coquimbo y que son actualmente extraídas por pescadores y recolectores de la zona, nos surge la siguiente pregunta: ¿Existe diferencia en la cantidad de compuestos fotoprotectores MAAs de algas rojas que crecen en ambientes con alta radiación UV en comparación a algas que crecen expuestas a menor radiación?
Para responder la pregunta nos generamos la siguiente hipótesis: Los extractos algales de especies que crecen expuestas a alta radiación solar presentarán mayor concentración de MAAs, y por lo tanto una mayor absorbancia de la radiación UV, que los extractos de algas que crecen en ambientes con menor exposición a radiación solar.

Como objetivo general nos planteamos el lograr, comparar la capacidad fotoprotectora de extractos de algas rojas procedente de un ambiente con alta intensidad de radiación UV (*Pyropia* sp.) y extractos de algas procedentes de un ambiente con menor exposición UV (*Chondracanthus chamissoi*).

El lograr los labiales con fotoprotección, se realizará por el cumplimiento de los siguientes objetivos específicos. En primera instancia se deben obtener extrac-

tos con aminoácidos del tipo micosporinas (MAAs) de las algas rojas *Chondracanthus chamissoi* y *Pyropia* sp. de la región de Coquimbo. Como segundo objetivo específico, se comparará la concentración de MAAs presente en los extractos algales de ambas especies. Después, se debe evaluar la capacidad de absorción de la radiación UV por parte de los extractos algales con diferentes concentraciones de MAAs. Y como último objetivo específico la Elaboración de labiales con extractos algales como fotoprotectores MAAs obtenidos de las algas rojas *Chondracanthus chamissoi* y *Pyropia* sp.

Metodología

Salida a terreno para localizar muestras y llevarlas al laboratorio: Se recolectaron las muestras de *Chondracanthus chamissoi* (chicoria de mar) desde el submareal de Bahía La Herradura (29°59'S) y de *Pyropia* sp. (Luche) del intermareal del sector de La Pampilla (29°57'S), los días 7 y 8 de abril del 2016. Las algas se lavaron con agua potable y se dejaron secar por 3 días a la sombra y temperatura ambiente en el laboratorio de Botánica Marina de la Universidad Católica del Norte (UCN), Coquimbo. Posteriormente las algas se mantuvieron en una estufa a 40° C hasta obtener un peso constante (2 días) en el laboratorio de Moléculas Bioactivas (UCN).

Preparación de muestras para identificación y separación de aminoácidos del tipo micosporina: Las algas secas *C. chamissoi* y *Pyropia* sp. fueron trituradas con una minipimer y molidas en un mortero hasta obtener un polvo homogéneo. Para obtener un extracto con aminoácidos del tipo micosporinas se utilizó como referencia la metodología descrita por Karsten *et al*. (1998) y se trabajó en el laboratorio de Moléculas Bioactivas (UCN). 15 g de alga seca fueron disueltos en 1 L de una solución de metanol al 25%. Esta mezcla se mantuvo con agitación constante a 45° C por 2 horas en un baño termo-regulado. Posteriormente se centrifugó la solución con el alga por 20 min y el sobrenadante se concentró en una rota-vapor a 45° C. La solución concentrada se almacenó en tubos falcom (45 ml) a -20° C. Finalmente, los extractos así obtenidos fueron liofilizados y almacenados a -4° C.

Se realizaron tres extracciones independientes para cada especie de alga (n = 3).

De esta manera se trabajó con los extractos de *Pyropia*: P1, P2 y P3 y para *C. chamissoi* con C1, C2 y C3.

Espectrofotometría para identificación de aminoácidos del tipo micosporina: Se analizaron muestras de los extractos de Pyropia sp. (P1, P2 y P3) y de *C. chamissoi* (C1, C2 y C3) en un espectrofotómetro (UV-Vis) para identificar la presencia de compuestos absorbentes de la radiación UV en los extractos algales.
Para esto se colocaron 3 ml de cada extracto en una cubeta de cuarzo y se realizó un barrido espectral en el rango de los 280 a 700 nm. La presencia de aminoácidos del tipo micosporina en extractos algales puede ser detectada a través de la observación de una banda de absorción, alrededor de los 330-340 nm (Helbling *et al*., 2004).

Para calcular la concentración de aminoácidos tipo micosporinas en los extractos obtenidos, se usó como referencia un extracto de *Pyropia* y otro de *C. chamissoi,* con algas analizadas previamente a través de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en la Universidad de Rostock, Alemania. Estos extractos de referencia tienen una concentración conocida de los aminoácidos tipo micosporinas presentes en estas especies de algas (Palythine, Shinorine y Porphyra-334) y fueron provistos por el laboratorio de Moléculas Bioactivas (UCN). Con estos extractos de referencia (1 mg ml-1) se realizó una curva de calibración, usando 6 diluciones:

a.0 ml de metanol (25%) + 5 ml de extracto de referencia.
b. 1 ml de metanol 25%) + 4 ml de referencia,
c. 2 ml de metanol (25%) + 3 ml de referencia.
d. 3 ml de metanol (25%) + 2 ml de referencia.
e. 4 ml de metanol (25%) + 1 ml de referencia.
f. 4,5 ml de metanol (25%) + 0,5 ml de referencia.

A cada curva de calibración se le realizó un ajuste lineal en excel y se obtuvo la ecuación de la recta (y = bx-c). Usando esta ecuación y por reemplazo de la absorbancia obtenida a 330 nm en los extractos obtenidos de Pyropia (P1, P2 y P3) y C. chamissoi (C1, C2 y C3) se calculó la concentración total de aminoácidos tipo micosporinas en las muestras.

Medición de la absorbancia de la radiación UV por los extractos algales. Para determinar la cantidad de radiación UV absorbida por los extractos con aminoácidos tipo micosporinas, se utilizaron 5 ml de los extractos liofilizados de Pyropia (P1, P2 y P3) y C. chamissoi (C1, C2, C3) a tres concentraciones diferentes:

1. 10 mg ml-1 (10 mg de extracto liofilizado en 1 ml de agua destilada)
2. 20 mg ml-1
3. 30 mg ml-1

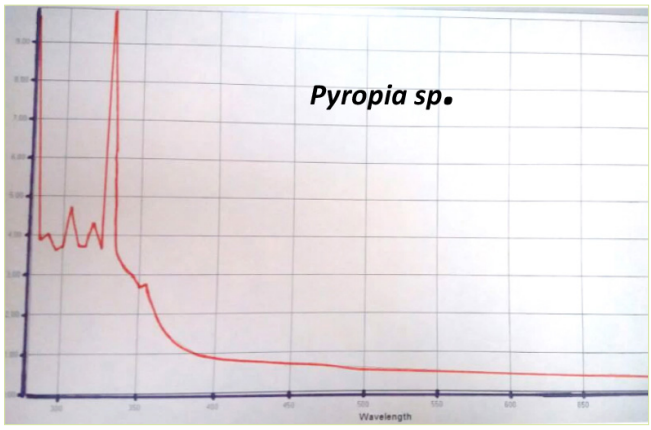


Figura 3.. Barrido espectral y presencia de un PEAK de absorbancia en el rango de la radiación UV-B de extracto de *Pyropia* sp.

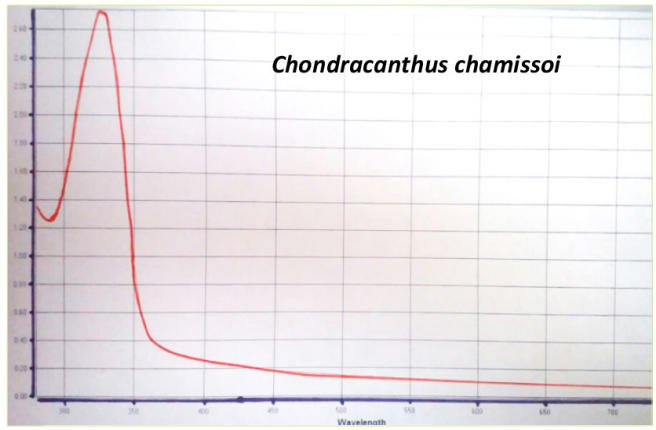


Figura 4. Barrido espectral y presencia de un PEAK de absorbancia en el rango de la radiación UV-B de extractos de *Chondracanthus chamissoi*.

Los extractos (5 ml) de cada especie fueron dispuestos en una capsula de petri de 8 ml de diámetro. Como control se usó 5 ml de agua destilada en otra capsula de petri de igual diámetro. Las cápsulas con agua y los extractos de algas fueron dispuestas debajo de dos lámparas de radiación UV, con un máximo de emisión en el rango del UV-B (UVB-313 Q-Lab, Cleveland, USA). Se utilizaron medidas de seguridad apropiadas: lentes de policarbonato que absorben totalmente la radiación UV y guantes, no superándose la exposición a las lámparas por más de 15 minutos, según el fabricante. Se usó un cuantómetro que mide la cantidad de UV (APOGEE MQ-100 UV) debajo de cada cápsula. Primero se registró el paso de la radiación UV a través de la cápsula con agua y después se midió la cantidad de UV debajo de cada cápsula con los extractos algales. La cantidad de UV (Wm-2) registrada bajo la cápsula con agua se usó como referencia (valor = 100% de radiación) y por una regla de tres se calculó el porcentaje de radiación UV absorbida por cada extracto a diferentes concentraciones.

Preparación de labiales con extractos que absorben la radiación UV. En el colegio fusionamos a baño maría las mantecas de Karite y Cacao, entre 20 - 30 minutos en una proporción de 1/1. Se disolvieron los extractos MAAs con las distintas concentraciones, que obtuvimos en la universidad, en 1 ml agua destilada, junto a los preservantes (0,8%). Se revuelve la mezcla durante 10 minutos. Una vez compactada se trasvasija a los envases para labiales y se dejan secar.

Resultados

Presencia y cuantificación de aminoácidos tipo micosporinas en extractos algales: Se observó un máximo de absorbancia "peak" entre los 320 y 340 nm (rango de la radiación UV) en los extractos obtenidos de *C. chamissoi* y *Pyropia* sp. (Figura 1). Esto indicó la presencia de aminoácidos tipo micosporinas en los extractos.

A partir de la curva de calibración, realizada con el extracto algal de referencia (Figuras 2 y 3), se calculó la concentración de aminoácidos tipo micosporinas en los extractos de *Pyropia* sp. (P1, P2 y P3) y *C. chamissoi* (C1, C2 y C3) (Tabla 1).

Tabla 1. Concentración de aminoácidos tipo micosporinas (MAAs) en extractos algales.

Muestra	Concentración de MAAs (mg g^{-1} peso seco)
P1	6,5
P2	6,3
P3	3,8
C1	2,2
C2	2,0
C3	2,8

Tabla 2. Medición de la absorbancia de la radiación UV en extractos algales.

Especie	Concentración (mg ml^{-4})	Replicas	Absorción de UV (%)	Valor promedio y desviación
Pyropia sp	10	1	88,58	88,6 ± 2,8
		2	85,72	
		3	91,43	
	20	1	97,15	98,1 ± 1,6
		2	97,15	
		3	100	
	30	1	100	100 ±0
		2	100	
		3	100	
Chondracanthus chamissoi	10	1	37,15	38,1 ±1,6
		2	40	
		3	37,15	
	20	1	68,58	62,9 ±5,7
		2	57,15	
		3	62,86	
	30	1	77,15	75,2 ±3,3
		2	77,15	
		3	71,43	

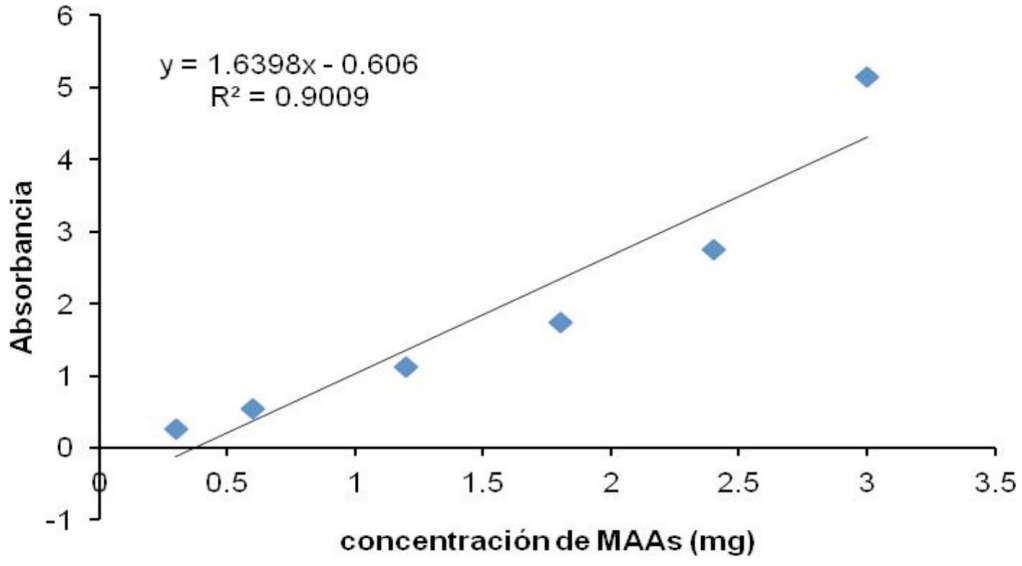


Figura 5. Curva de calibración y ajuste lineal realizado con extracto algal de referencia.

Tabla 3. Anova de dos vías muestra el efecto de las especies y concentración del extracto algal en la absorbancia de UV (SS = suma de cuadrados, GL = grados de libertad, MS = media de los cuadrados, F = razón, P = probabilidad.)

Factor	SS	G.L.	MS	F	P
Especie	4330.65	1	4330.65	469.111	0.000000
Concentración	1351.27	2	675.64	73.187	0.000000
Especie x Concentración	4.39	2	2.20	0.238	0.791830
Error	110.78	12	9.23		

El Anova de 2 vías, con los factores Especie (*Pyropia* y *Chondracanthus*) y concentración del extracto algal liofilizado (10, 20 y 30 mg g^{-1}) mostró que hay diferencias significativas entre especies de algas y las concentraciones usadas en la capacidad de absorbancia de la radiación UV (Tablas 2 y 3). El análisis a posteriori (Tukey Test, $P < 0.05$) mostró que las concentraciones de 20 y 30 mg g^{-1} peso seco de *Pyropia* tienen la mayor capacidad de bloquear el paso de la radiación UV (100% absorbancia).

Análisis y discusión

Usando la metodología propuesta por Karsten *et al.* (1998) se logró extraer los fotoprotectores aminoácidos tipo micosporinas (MAAs) de las algas rojas de la región de Coquimbo, *Pyropia* sp. (Luche) del intermareal del sector de La Pampilla y *Chondracantus chamissoi* (chicoria de mar) desde el submareal de Bahía La Herradura, con lo cual se comprobó que los extractos algales presentaban máximos de absorbancia entre los 330-340 nm (Figuras1 y 2).

Las algas estudiadas de la región de Coquimbo contenían una concentración de aminoácidos tipo micosporina (Tabla 1) dentro de los rangos obtenidos por Véliz *et al.* (2015) para *C. chamissoi* y por Huovinen *et al.* (2004) para otras especies del género *Pyropia* del sur de Chile. Estos rangos abarcan entre los 2.0 y 8.0 mg g^{-1} peso seco. Hay que considerar que las algas usadas en este trabajo se recolectaron durante la estación de otoño, por lo tanto es posible que mayores concentraciones de estos fotoprotectores puedan ser obtenidas en primavera o verano cuando existe una mayor intensidad de la radiación solar en la zona. Hay pocos antecedentes de la producción de MAAs para especies de la zona centro-norte de Chile. Los pocos trabajos disponibles para especies de esta costa se han enfocado en algas del sur (Huovinen *et al.*, 2004; Navarro *et al.*, 2014) y no hay antecedentes para cambios estacionales de estos fotoprotectores en algas de la región.

Al analizar la capacidad de absorbancia de la radiación UV de los extractos de *Pyropia* sp. y *C. chamissoi*, se observó que los extractos de la especie intermareal tenían una mayor capacidad de bloqueo del UV teniendo un promedio de 88.6 (10 mg)-98.1 (20 mg)-100 (30 mg), lo cual demostró que las muestras tienen un alto nivel de absorción UV, a diferencia de la especie submareal con promedio de 38.1 (10 mg)-62.9 (20 mg)-75.2 (30 mg), (Tabla 2). Por lo tanto, se comprobó la hipótesis propuesta en este trabajo. Esto se debe a que los extractos de *Pyropia* sp., a igual peso seco, presentan una mayor concentración de los fotoprotectores MAAs que los extractos de *C. chamissoi* (Tabla 1). Esto concuerda con lo observado por Hoyer *et al.* (2001), donde las algas intermareales producen mayores cantidades de fotoprotectores que algas del submareal.

Sin embargo, esta concentración de MAAs en las algas, pueden verse afectadas por la posición en las que se encuentran ubicadas , como lo puede ser una zona con mayor exposición en comparación con una zona con menor exposición, arrojando algunos errores en las muestras, como fue el caso de la Tabla 1, donde la muestra P3 tiene una menor concentración de MAAs debido a que estuvo en una zona de menor exposición.

Considerando el resultado anterior, se podría esperar que especies de la Antártica, tales como *Pyropia endiviifolium* (Figura 5), la cual está expuesta a altas dosis de radiación UV-B durante el periodo del agujero de ozono, ya que crece en el intermareal superior (Wiencke *et al.*, 2007; Huovinen y Gómez, 2013), presenten una mayor concentración de MAAs que especies de

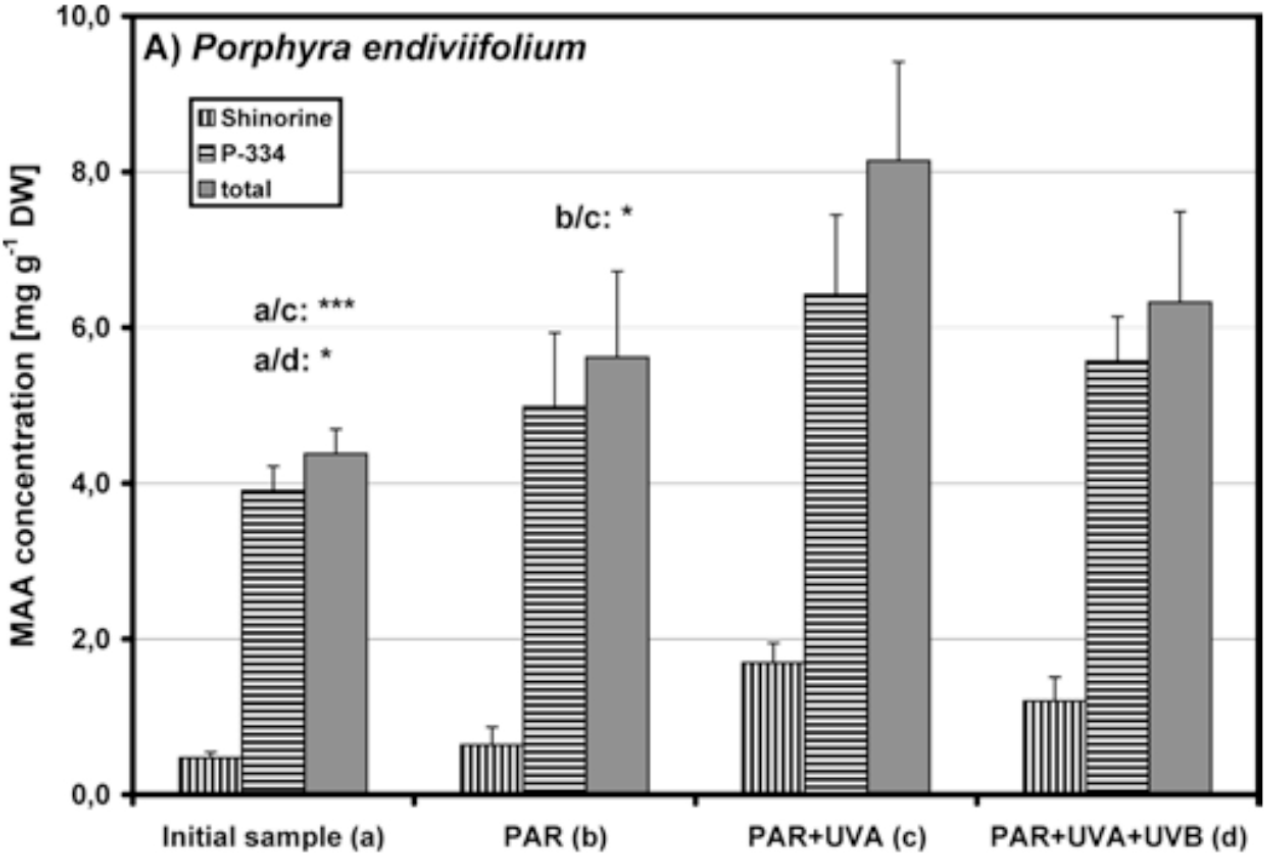


Figura 6. Cambios en la concentración total de MAAs y específica para los tipos Shinorine y Porphyra-334 en la especie Antártica *Porphyra endiviifolium* cultiva por 12 días con radiación UV. Se muestra un aumento en la cantidad de MAAs con PAR+UVA y PAR+UVA+UVB en comparación a muestras de la misma especie sin UV (initial sample y solo PAR). Fuente: Hoyer *et al*. (2002).

Coquimbo. La investigación realizada por Hoyer *et al*. (2002) reporta que la especie de la Antártica *P. endiviifolium* tiene diversos tipos de MAAs y que su concentración total puede aumentar cuando se cultiva con un suplemento de radiación UV (Figura 5). Los valores promedio de MAAs registrados para P. endiviifolium alcanzan los 8.0 m g^{-1} peso seco (Figura 5), los cuales son superiores a la cantidad registrada para *Pyropia* sp. de Coquimbo. En base a lo anterior, si se ocuparan extractos de *P. endiviifolium* de la Antártica se podría usar una menor cantidad de extractos para lograr la máxima capacidad de fotoprotección en labiales. Por lo tanto, se abre la posibilidad de considerar a *Pyropia endiviifolium* como un recurso biotecnológico.

Sin embargo, no podemos descartar la posibilidad que las especies de algas de Coquimbo tengan la capacidad de aumentar su producción de fotoprotectores cuando se cultivan con UV. Esta posibilidad queda abierta para futuras investigaciones.

Todo lo expuesto, nos permitió confirmar nuestra hipótesis y afirmar que a mayor concentración de aminoácidos del tipo MAAs en extractos algales, mayor es la capacidad de absorción de la radiación UV, y por lo tanto, mayor su capacidad de foto-protección.

Se logró el objetivo principal de elaborar labiales con actividad fotoprotectora a base de extractos de aminoácidos del tipo micosporina presentes en algas rojas de valor comercial de la región de Coquimbo y productos naturales como el karite, cacao y preservantes naturales.

Conclusión

Los extractos algales de *C. chamissoi* y *Pyropia* sp. contienen los fotoprotectores MAAs, y por lo tanto, presentan actividad fotoprotectora. Los extractos algales de la especie intermareal presentaron mayor concentración de MAAs que la especie submareal, y por lo tanto, una mayor actividad fotoprotectora. Al variar las concentraciones del extracto liofilizado, se logró determinar la cantidad necesaria para lograr una absorbancia total (100%) de la radiación UV del extracto de *Pyropia* sp. como la opción más apropiada para la elaboración de los labiales con función fotoprotectora. Como proyección, se planteó la posibilidad de utilizar foto-protectores naturales en la elaboración de cremas para evitar el uso de químicos nocivos para la salud como la oxidobenzona y retinil palmitato.

Bibliografía

Abarca JF, Casiccia CC. 2002. Skin cáncer an ultraviolet B radiation under the Antartic ozone hole: Southern Chile, 1987-2000. Photodermatol Photoimmunol Photomed 18: 294-302.

Carreto J, Carignan M. 2011. Mycosporine-Like Amino Acids: Relevant Secondary Metabolites. Chemical and Ecological Aspects. Drugs 9: 387-446.

Conde FS, Churio MR, Previtali CM. 2000. The photoprotector mechanism of mycosporine-like amino acids. Excited-stateproperties and photostability of porphyra-334 in aqueoussolution. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 56: 139-144.

Díaz S, Camillon C, Deferrari G, Fuenzalida H, Armstrong R, Booth C, Paladini A, Cabrera S, Casiccia C, Lovengreen C, Pedroni J, Rosales A, Zagarese H, Vernet M. 2006. Ozone and UV Radiation over Southern South America: Climatology and Anomalies. Photochemistry and Photobiology 82: 834-843.

Dunlap WC, Yamamoto Y. 1995. Small molecule antioxidants in marine organisms-antioxdidant activity of mycosporine-glycine. Comparative Biochemistry and Physiology Biochemistry and Molecular Biology 112: 105-114.

Hayashi L, Bulboa C, Kradolfer P, Soriano G, Robledo D. 2013. Cultivation of red seaweeds: a Latin American perspective. Journal of Applied Phycology 26: 719-727.

Helbling E, Barbieri E, Sinha R, Villafañe V, Häder D. 2004. Dynamics of potentially protective compounds in Rhodophyta species from Patagonia (Argentina) exposed to solar radiation. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 75: 63-71.

Hoyer K, Karsten U, Sawall T, Wiencke C. 2001. Photoprotective substances in Antarctic macroalgae and their variation with respect to depth distribution, different tissues and developmental stages. Marine Ecology Progress Series 211: 117-129.

Hoyer K, Karsten U, Wiencke C. 2002. Induction of sun screen compounds in Antarctic macroalgae by different radiation conditions. Biology Marine 141: 619-627.

Huovinen P, Gomez I, Figueroa F, Ulloa N, Morales V, Lovengreen C. 2004. Ultraviolet-absorbing mycosporine-like amino acids in red macroalgae from Chile. Botanica Marina 47: 21-29.

Huovinen P, Gómez I. 2013. Photosynthetic characteristics and UV stress tolerance of Antarctic seaweeds along the depth gradient. Polar Biology 36: 1319-1332.

Karsten U, Sawall T, Hanelt D, Bischof K, Figueroa FL, Flores-Moya A, Wiencke C. 1998. Aninventory of UV-absorbing Mycosporine-like amino acids in macroalgae from polar towarm températe regions. Botanica Marina, 41: 443-453.

Korbee N, Figueroa F, Aguilera J. 2006. Acumulación de aminoácidos tipo micosporina (MAAs): biosíntesis, fotocontrol y funciones ecofisiológicas. Revista Chilena de Historia Natural 79: 119-132.

McKenzie RL, Aucamp PJ, Bais AF, Björn LO, Ilyas M. 2007. Changes in biologically active ultraviolet radiation reaching the Earth's surface. Photochem Photobiol Sci 6: 218-231.

Navarro NF, Figueroa FL; Korbee N, Mansilla A, Matsuhiro B, Barahona T, Plastino EM. 2014. The effects of NO3 supply on Mazzaella laminarioides (Rhodophyta, Gigartinales) fron Southern Chile. Photochemistry and Photobiology 90: 1299-1307.

Urbach F. 1997. Ultraviolet radiation and skin cancer of humans. Photochem Photobiol B 40: 3-7.

Schmid D, Schuerch C, Zuelli F. 2004. Hamless, natural cosmetic skin treatment composition, for protecting against UVA induced lipid oxidation and premature aging, containing mycosporine-like amino acids. Patent number EPI 1473028-AL.

Véliz K, Karsten U, Chandía N, Thiel M. 2015. Variación espacial en los niveles de floridosido y aminoácidos tipo micosporinas en las algas rojas de interés comercial Chondracanthus chamissoi (Gigartinales) y Gelidium spp. (Gelidiales). V Congreso de Biotecnología algal (Claba). 25-29 de octubre, Viña del Mar, Chile.

WMO. 2003. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002. United Nations Environment Program, World Meteorological Organization. Global Ozone Research and Monitoring Project (Edited by Albritton DL, Watson RT, Aucamp PJ). WMO/UNEP, Nairobi, Kenya.

Wiencke C, Clayton M, Gómez I, Lken K, Lüder U, Amsler C, Karsten U, Hanelt D, Bischof K, Dunton K. 2006. Life strategy, ecophysiology and ecology of seaweeds in polar waters. Life in extreme environments 213-244.

Zambrano M, Zemelman V. 2004. Estudio epidemiológico del cáncer cutáneo en el Hospital Sótero del Río (1992-2000). Revista chilena de Dermatología 20: 13-18.

Zemelman V, Roa J, Díaz C, Araya I, Zamalloa G, Faúndez E. 2001. Aumento de la incidencia de cáncer cutáneo en hospitales públicos de la región Metropolitana (1992-1998). Revista Chilena de Dermatología 17: 180-185.