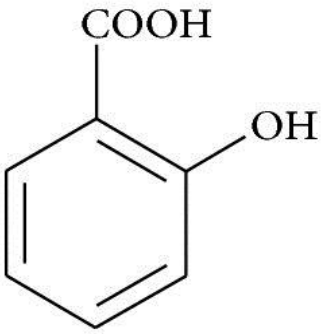
حامض الساليسيلك Salicylic Acid (SA)

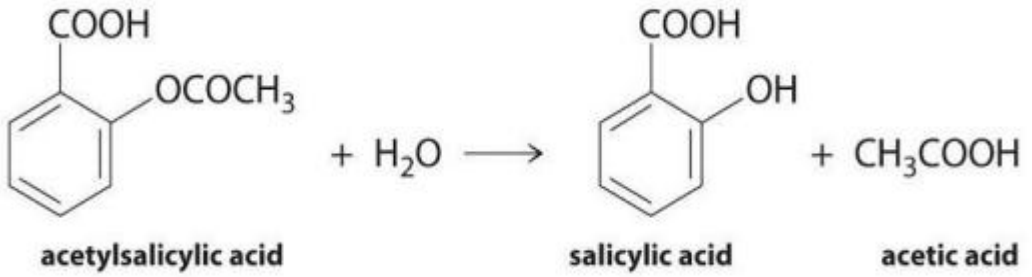


C_6H_4 (OH)(COOH)

تعد النباتات مصدرا غنيا لعدد من المركبات والمواد الطبية التي تستعمل لعلاج عدد من الامراض ان احد اقدم المركبات العلاجية المعروفة والمشتقة من النبات جاء منشأها من قلف واوراق اشجار الصفصاف والذي كان يعتقد بالطب التقليدي ان مضغه بالفم يوفر التخلص والحماية من الالام والالتهابات هذه الممارسة او التقليد تم تداوله منذ مايقدر بأكثر من الف عام، اكتشف هذا الحامض من قبل سكان امريكا الاصليين (الهنود الحمر) وكذلك من قبل قدماء الاغريق اذ كانوا يستعملون اوراق وقلف اشجار الصفصاف لتخفيف الالم والحمى كما وجد هذا العلاج مكتوبا في المخطوطات السومرية القديمة.

اشتق اسم حامض الساليسيلك Salicylic Acid من الكلمة اللاتينية Salix وهو اسم الجنس لأشجار الصفصاف .Salix spp (Willow trees) وان الـ Salicin هي المادة الفعالة المستخلصة من قلف اشجار الصفصاف وقد تمكن الكيميائي الايطالي Raffaele Piria من تسميته وعزله على هيئة بلورات وتحويله الى سكر ومركب ثانوي اخر والذي عند اكسدته يتحول الى حامض الساليسيلك ومن الجدير بالذكر ان حامض الساليسيلك يشتق بشكل واسع من عمليات الايض لمركب الـ Salicin، وقد تم انتاج اول منتج تجاري تجاري لحامض الساليسيلك في المانيا عام 1874.

الاسبرين Aspirin منتج الماني تم انتاجه من قبل شركة Bayer الالمانية في عام 1898 وهو الاسم التجاري لمركب Acetyl Salicylic Acid واستخدم لعلاج الامراض كنزلة البرد الاعتيادية وامراض القلب ولعلاج الصداع وان التحلل المائي لهذا المركب ينتج عنه الـ Salicylic Acid وهما متشابهان من الناحية الكيميائية الا انهما يختلفان في الفعالية الفسلجية.



ان حامض الساليسيلك هو منظم نمو ينتج طبيعيا في النبات (لايعد هرمونا نباتيا) وهو حامض عضوي ينتمي الى مجموعة الفينولات Phenolic group والتي هي عبارة عن مركبات تمتلك حلقة اروماتية تحمل مجموعة هيدروكسيل او احد مشتقاتها. ان الصيغة التركيبية لـ SA هي $C_6H_4(OH)(COO)$ اذ تكون مجموعة الكاربوكسيل مجاورة لمجموعة الهيدروكسيل وهو حامض عضوي على شكل بلورات ذات لون شاحب يذوب في الماء (200 ملغم / 100 مللتر ماء على درجة حرارة 20 °م.

في الماضي كان يشار الى المركبات الفينولية على انها نواتج ايض ثانوية وان كلمة ثانوي تشير الى ان مثل هذه المركبات تكون ذات اهمية قليلة او ثانوية للنبات وفي بعض الاحيان تتساوى مع المركبات غير الضرورية (النفايات) الا ان هذه الفكرة استبدلت تدريجيا فيما بعد حيث تشير الدراسات الى ان عدد من المركبات الفينولية تلعب دورا اساسيا في تنظيم نمو النبات وتطوره فعلى سبيل المثال تعد المركبات الفينولية ضرورية للبناء الحيوي لمادة اللكنين Liginin والتي هي اهم مكونات الجدار الخلوي للخلايا النباتية فضلا عن ذلك ان المركبات الفينولية وبشكل خاص Phytoalexin ترتبط بالحماية الكيميائية للنبات ضد الجراثيم والحشرات واكلات الاعشاب.

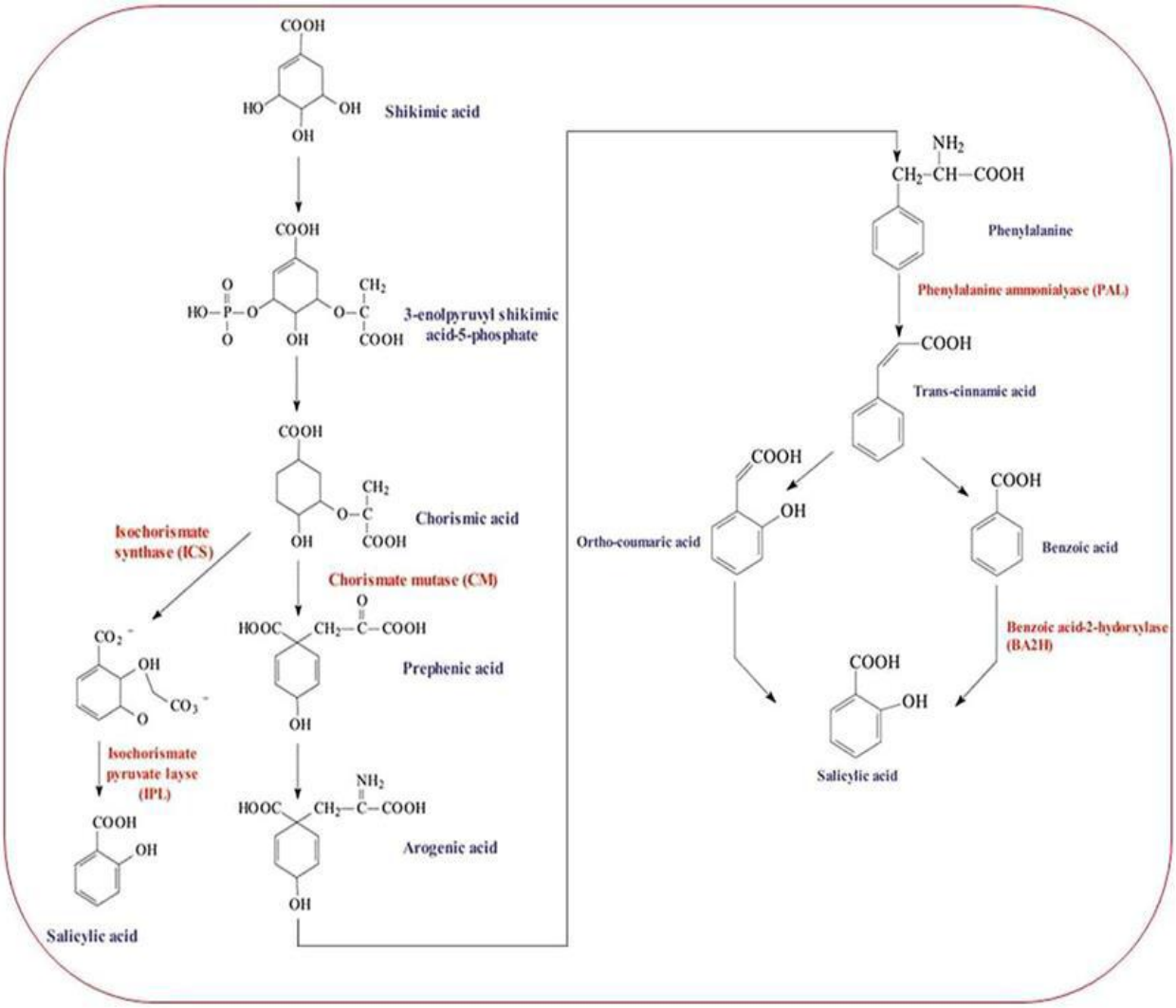
يوجد الـ Salicylic Acid (SA) في جميع اجزاء النبات اذ تحتوي اوراق الرز على مستويات عالية منه 30 مايكروغرام غم$^{-1}$ ويوجد في النورات الزهرية ويرتفع مستواه في النباتات المصابة بالمسببات المرضية المميتة.

مسارات البناء الحيوي لأنتاج حامض الساليسيلك Biosynthetic Pathways for SA Production

معظم الكربون العضوي في الكرة الارضية هو ناتج من مسار حامض الشكميك (Shikimic Acid) الذي يعد مصدر الاحماض الامينية العطرية Aromatic amino acids لقد اظهرت البحوث ان بناء الـSA يتم من خلال مسار حامض الشكميك Shikimic Acid اذ ان مركب الـ Phenylalanine الذي يتكون من مسار Phenylpropanoid Pathway يكون مركب trans-cinnamic acid الذي يتحول الى

مركب Benzoic acid او Ortho coumaric acid وقد بينت البحوث ان اوراق التبغ يتحول فيها الـ Benzoic acid الى Salicylic acid بواسطة انزيم benzoic acid-2-hydroxylase وفي دراسات اخرى لوحظ ان الـ SA يتكون من خلال المركب الوسطي Ortho coumaric acid.

هنالك مسارا اخر يتم من خلال مركب Chorismate الذي يكون Isochorismice acid (ICs) علما ان جينات ICs المفترضة وجدت في انواع عدة من النباتات لذا من المحتمل ان يكون هذا المسار هو المسار العام لبناء Salicylic acid في معظم النباتات، كما لوحظ ان جينات (ICs) البنائية موجودة في الكلوروبلاست وهذ يوضح ان البلاستيدات الخضراء هي المواقع التي يتم فيها المسار الحيوي لبناء الـ SA من هذا يتضح ان بناء الـ SA ممكن ان يحصل من خلال عدة مسارات ولكن وجد في نبات التبغ ان معظم الـ SA يتكون من Benzoic acid.



ارتباط وتجزئة حامض الساليسيلك Conjugation and Partitioning of SA:

بينت الدراسات ان تراكم حامض الساليسيلك SA في الاوراق يحدث عند الاصابة بالمسببات المرضية او التلقيح بـTMV وهذا التراكم يتزامن مع ظهور مركب Salicylic-*B*-glucoside (SAG) اذ ان مستويات SAG تكون منخفضة في حالة عدم الاصابة بينما تزداد مستوياته عدة اضعاف عند حدوث الاصابة، ان الـ SAG يتم تحلله بواسطة UDP-glucose ووجود انزيم SA-glucosyl-transferase (*B*-GTase) الذي تزداد فعاليته بتراكم حامض الساليسيلك الحر ان تحطم او تحلل الـ SAG يحصل في الـ Apo Plast (الجدار الخلوي والمسافات البينية) فيما يحدث التراكم له في السايتوبلازم او الفجوة، تكون وظيفة الـ SAG في تقليل تراكم الـ SA الحر لذلك فهو يقوم بحماية الخلية من التأثيرات السامة للتراكيز العالية من SA ومن جانب اخر فأنه يعمل كخزين لـ SA الحر الذي يمكن ان يتحرر عند مهاجمة المرض كحالة دفاعية.

حركة وانتقال حامض الساليسيلك Movement and Transport of Salicylic Acid:

ان تحفيز المقاومة الجهازية المكتسبة Systemic Acquired resistance (SAR) بعد اجراء التلقيح بالمسبب المرضي ممكن ان تنتقل الى مسافات طويلة من خلال نسيج اللحاء لذا فأن عملية التحليق Girdling سوف تمنع انتقال التحفيز كما لوحظ ان عصير الخشب يصبح غنيا بحامض الساليسيلك بعد تلقيح الاوراق بالمرض وهذا يقود الى ان التحفيز يتم ايضا من خلال نسيج الخشب وان التجارب الحقلية بأستعمال الاوكسجين المشع (O_2^{18}-Lebeling) قد اظهرت بأن الـ SA الذي ينتج في الاوراق الملقحة بالمرض يمكن ان ينتقل جهازيا مما يؤكد ان الـ SA يلعب دورا مهما في الحركة والانتقال لمسافات طويلة ومع ذلك لوحظ في تجارب التطعيم Budding ان تراكم الـ SA في اوراق الاصل Rootstock لاتكون فيها مؤشرا لتحرير الـ SAR لذا اقترح بأن هنالك مؤشر جهازي اخر يعمل بالتوازي مع الـ SA في نقل الـ SAR، ان الفعالية العالية لحامض الساليسيلك في التطبيقات الزراعية شجعت على استعماله في التقانات الاحيائية لحماية المحاصيل الزراعية كما ان زيادة مستوى SA الطبيعي في النبات ممكن ان تتحقق من خلال استنساخ ونقل الجينات ذات العلاقة ببناء حامض الساليسيلك او من خلال تثبيط التعبير الجيني الذي له علاقة بالعمليات الايضية للـ SA ومع ذلك فأنه من الخطا اعتبار حامض الساليسيلك هرمونا نباتيا وانما هو منظم نمو طبيعي يؤثر في العمليات الفسلجية اللازمة لنمو النبات وتطوره.

ان حامض الساليسيلك له وظائف وتأثيرات عدة في نمو النبات وتطوره التي منها :

1 - تحفيز عملية التمثيل الضوئي.

2 - تقليل عملية التنفس في الاوراق.

3 - تحفيز التغيرات في تشريح الورقة وتركيب البلاستيدات الخضراء.

4 - تحفيز انبات البذور.

5 - تحفيز نشوء الجذور العرضية في نباتات الفاصوليا بالاشتراك مع IAA.

6 - تحفيز انتاج صبغة الانثوسيانين في بادرات الذرة الصفراء والتي تعمل على زيادة عدد القرنات وحاصل الفاصوليا.

7 - تحفيز النقل الايوني خلال الاغشية والامتصاص عن طريق الجذور.

8 - تثبيط البناء الحيوي للأثيلين من خلال ايقاف التحول الوسطي لمركب (ACC) في مسار البناء الحيوي للأثيلين.

9 - عكس عملية تحفيز الـ ABA على غلق الثغور والتساقط وتثبيط النمو.

10 - تحفيز الانزيمات المختزلة للنترات Nitrate reductase في عملية تمثيل النتروجين.

11 - اطالة عمر الازهار: عرف الناس تأثير SA من خلال اذابة قرص اسبرين لغرض اطالة العمر المزهري للازهار المقطوفة وقد اثبتت الدراسات ان هذا التأثير ناتج عن تثبيط تحول مركب ACC (1-aminocyclopropan-1-carboxylic acid) الى الاثيلين كذلك فأن الـ SA يمنع تراكم نواتج مركب الـ ACC عند حدوث الجروح.
ان اول الدلائل على تاثيرات الـ SA المحفزة للازهار حصلت في مجال الزراعة النسيجية التي تمت على انسجة نبات التبغ المجهزة بالكاينيتن Kinetin والاوكسين IAA حيث لوحظ ان جميع احماض Monohydroxy benzoic acid تحفز تكوين البراعم الزهرية من كالس التبغ مع تراكيز من الـ SA تصل 4 مايكرو مول.

12 - استحثاث انتاج البروتينات المتعلقة بالمسببات المرضية اذ يمنح المقاومة الجهازية المكتسبة (SAR) Systemic Acquired Resistance والتي تعني ان مهاجمة المسبب المرضي لجزء معين من النبات يحفز او يمنح المقاومة للاجزاء الاخرى من النبات كما ويمكن ان تنتقل هذه المقاومة الى النباتات المجاورة بواسطة حامض الساليسيلك (SA) الذي يتحول الى استر متطاير Methyl Salicylate (MeSA) (زيوت عطرية).
من الجدير بالذكر ان الـ SA يمكن ان يتواجد في بعض انواع النباتات مثل شجرة القضبان او شاي كندا على هيئة زيوت عطرية (استرات متطايرة) Methyl Salicylate (MeSA) وان المعالجة ببعض المواد الطبيعية الحاوية على MeSA قد ادت الى حالات من التسمم الساليسيني لان كل **1مل** من الـ MeSA يعادل 20 حبة (325 غم) اسبرين وان تناول ملعقة شاي واحدة يمكن ان تسبب الموت لذا فأن بعض الدراسات تقترح ان النباتات المصابة تستعمل الـ MeSA الغازي او المتطاير للأتصال بالنبات السليم لتحفيز المقاومة او الدفاع ضد المسببات المرضية