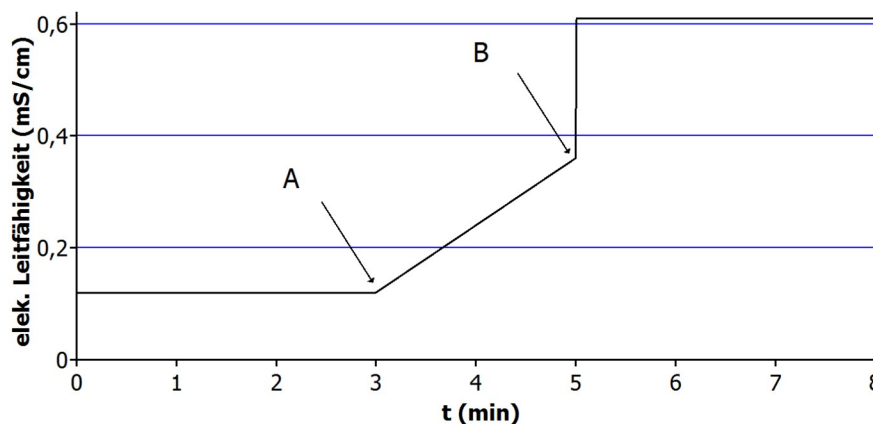


Wichtige Schlagworte und Konzepte: Wirkungsspezifität, Substratspezifität, Schlüssel-Schloss-Prinzip, Wirkung über eine Senkung der Aktivierungsenergie, Cofaktoren: Beispiel ATP, kompetitive Hemmung, allosterische Hemmung, irreversible Hemmung, Temperatur- und pH-Optimum, Inaktivierung durch Denaturierung, Substratsättigungskurve, RGT-Regel,

1. Weshalb reichen nur sehr kleine Stoffmengen (in lebenden Zellen: z.B. 10^{-15} mol) einer Enzymart aus, um große Wirkungen zu entfalten?
2. Die Biochemie kennt heute viele tausende Enzyme. Mehrere hunderte solcher Enzyme sind im Zellplasma normalerweise gleichzeitig aktiv. Weshalb ist es dies möglich, ohne dass sich die Enzyme gegenseitig in ihrer Funktion stören/behindern und der geordnete Stoffwechsel in ein Chaos verfällt? Erläutern Sie ausführlich.
3. Die Chemie kennt zahlreiche Katalysatoren (Beispiel: Platin im Autokatalysator, Edelmetalloberflächen, Säurekatalysatoren etc.). Worin unterscheiden sich Enzyme bezüglich des stofflichen Aufbaus und Eigenschaften und bezüglich ihrer Funktion von diesen klassischen Katalysatoren?
4. Die Temperatur wird in einem Enzymversuch mit einem typischen Säugetierenzym im Verlauf von 10 Minuten von 10°C auf 95°C gesteigert und im Verlauf weiterer 10 Minuten wieder auf 35°C gesenkt. Wie verändert sich die Geschwindigkeit/Enzymaktivität im Verlauf des gesamten Experiments? Annahme: Das Enzym ist zu jedem Zeitpunkt optimal mit Substrat versorgt. Geben Sie einen entsprechenden Kurvenverlauf in einem Diagramm an (x-Achse: Zeit, y-Achse: Reaktionsgeschwindigkeit) und erklären Sie die Hintergründe!
5. Das Enzym Urease spaltet Harnstoff ($\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$) in Ammoniak (NH_3) und Kohlenstoffdioxid. Die Aktivität des Enzyms kann durch die kontinuierliche Messung der elektrischen Leitfähigkeit mit einem Leitfähigkeitsmessgerät erfolgen, denn als Base bildet das Ammoniak Ionen: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$: Je mehr Ionen in der Lösung, desto höher ist die mit dem Leitfähigkeitsmessgerät gemessene elektrische Leitfähigkeit.

Zum Zeitpunkt A wurde in einer Harnstofflösung eine Spatelspitze Urease gelöst. Zum Zeitpunkt B wurden einige Tropfen konz. Silbernitratlösung zugegeben. Insgesamt ergab sich folgender Verlauf:



- a) Beschreiben und erklären Sie den Verlauf der Leitfähigkeit. Hierfür genau den Einleitungstext studieren!
 - b) Zeichnen Sie die zu erwartende Kurve, wenn zum Zeitpunkt A Silbernitratlösung und zum Zeitpunkt B Urease dazugegeben worden wäre.
6. Substratsättigungskurven und Enzymhemmung
- a) Zeichnen Sie die typische Substratsättigungskurve und erklären Sie den Verlauf.
 - b)
 - I) Das Experiment wird unter denselben Bedingungen wie bei b) wiederholt, nur wird diesmal zusätzlich etwas kompetitiver Hemmstoff zugesetzt. Wie verändert sich die Substratsättigungskurve?
 - II) Das Experiment wird unter denselben Bedingungen wie bei b) wiederholt, nur wird diesmal zusätzlich etwas allosterischer Hemmstoff zugesetzt. Wie verändert sich die Substratsättigungskurve?

Lösungshinweise ohne Gewähr

Zu vielen Fragen finden sich nur Lösungshinweise.

1.

Ein Enzym setzt pro Sekunde in der Regel viele tausende (!!!) Substratmoleküle um und geht unverbraucht aus der Reaktion hervor (wie jeder andere Katalysator auch). So können innerhalb kurzer Zeit durch sehr kleine Stoffmengen an Enzym, große Mengen Substrat umgesetzt werden.

2.

Die Erklärung liegt in der ausgeprägten Substrat- und Wirkungsspezifität der Enzyme. Weiterhin gibt es in der Zelle verschiedene physiologisch voneinander abgetrennte Reaktionsräume (**Kompartimente**), die Zellorganellen.

3.

Der weitaus größte Teil des Enzyms ist proteinär. Hinzu kommt häufig ein kleiner nicht-proteinärer Anteil, der **Cofaktor** genannt wird. Andere Katalysatoren gehören nicht zu einer bestimmten Stoffklasse und können beispielsweise Metalle, gelöste Ionen oder auch mineralische Partikel sein.

Durch die Tertiärstruktur des Proteins geformt, ist in Enzymen das **Schlüssel-Schloss-Prinzip** verwirklicht: Nur bestimmte Substrate können am Enzym binden und in bestimmter Art und Weise verändert werden (**Substratspezifität, Wirkungsspezifität**).

Andere chemische Katalysatoren, wie z.B. Platin, Oxoniumionen (H_3O^+) oder Manganionen (Mn^{2+}) können verschiedene Reaktionen und auch auf verschiedene Ausgangsstoffe katalytisch wirken. Man spricht hier auch nicht von *Substraten*, sondern von *Ausgangsstoffen*.

So können beispielsweise an Platinoberflächen Alkene hydriert (Addition von Wasserstoff an die Dobi) werden ($\text{...C=C...} + \text{H-H} \rightarrow \text{...HC-CH...}$) aber z.B. auch Kohlenstoffmonoxid (CO) mit Stickstoffoxid (NO) in CO_2 und N_2 umgewandelt werden. Letzteres ist z.B. im Kfz-Abgas-Katalysator der Fall. Hier vernichten sich die Umweltgifte NO und CO katalytisch gegenseitig zu harmlosen Produkten CO_2 und N_2 .

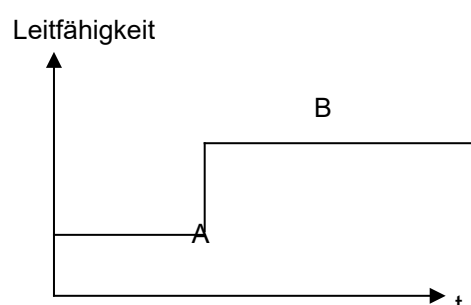
4.

Zu Beginn greift die RGT-Regel. Erhöht man die Temperatur um 10°C , so nimmt die Enzymaktivität (Reaktionsgeschwindigkeit) je nach Enzym um das Doppelte bis Dreifache zu. Bis zum Temperaturoptimum verläuft die Zunahme also exponentiell. Als T-Optimum nimmt man z.B. eine bestimmte T im Bereich von $35^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C}$ an. Danach kommt es zu einer Senkung der Enzymaktivität, weil das Enzym denaturiert. Ab ca. 50°C kommt es zur irreversiblen Denaturierung, die Enzymaktivität fällt auf $0,0 \text{ mol/min}$. Auch bei einer T-Senkung steigt die Enzymaktivität nicht mehr an.

5.

a) Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß für die Ionenkonzentration in der Lösung. Zu Beginn ist sie konstant. Bei Zugabe von Urease beginnt sie kontinuierlich zu steigen, weil die CO_2 und Ammoniak entstehen, die in wässriger Lösung teilweise in Ionen zerfallen ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$). Bei Zugabe des Salzes AgNO_3 nimmt die Ionenleitfähigkeit sprunghaft zu, da das Salz in Ionen dissoziiert vorliegt. Dabei wird jedoch die Urease irreversibel aktiviert, sodass es nicht mehr zu einer kontinuierlichen Zunahme der Leitfähigkeit kommt.

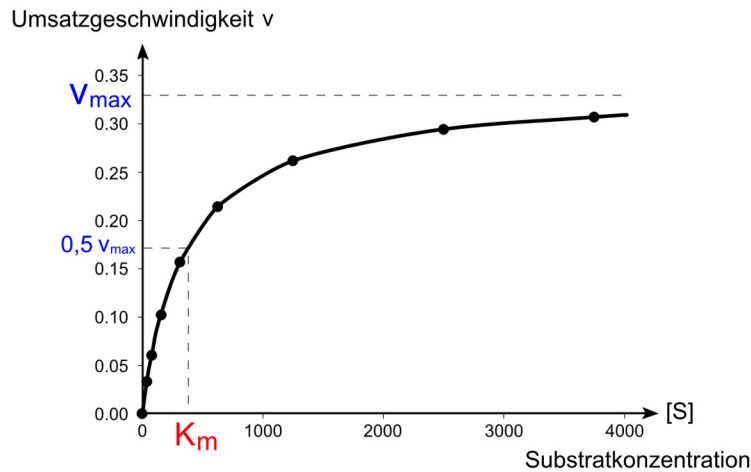
b) Bis zum Punkt A (AgNO_3 -Zugabe): horizontal. Bei Punkt A senkrechter (sprunghafter) Anstieg, da ein Salz (Ionenverbindung) zugegeben wird. Dann bis zum Punkt B horizontal weiter (\rightarrow keine weitere Zunahme der Ionenkonzentrationen). Auch nach Urease-Zugabe ändert sich die Ionenleitfähigkeit nicht, da die Urease durch das Ag^+ irreversibel gehemmt wird.



6.

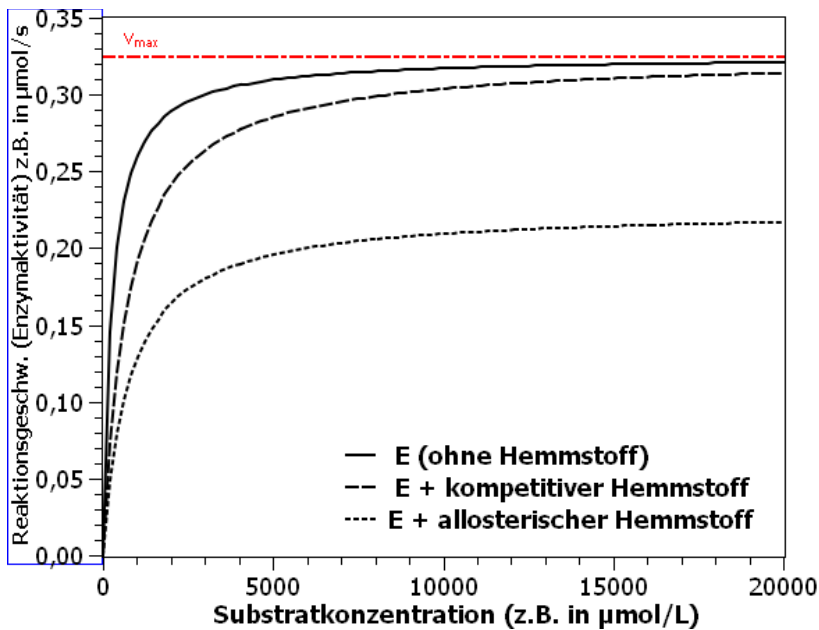
a) Diagramm: siehe unten. Erklärung: siehe U-Unterlagen/Infotext/Schulbuchseite.

b) Man führt eine ganze Versuchsreihe aus. In jedes Reagenzglas gibt man die gleiche Portion Enzym, nur eben unterschiedliche Substratkonzentrationen. Man misst dann in jedem Ansatz die Reaktionsgeschwindigkeit (=Enzymaktivität), also wie viel Produkt sich pro Zeiteinheit bildet. Jeder Versuchsansatz wird bei folgender wikipedia-Grafik durch einen Punkt dargestellt:



[Hinweis: Das K_m und $0,5 V_{max}$ brauch nicht beachtet werden]

c) Man beachte: Die hemmende Wirkung eines kompetitiven Hemmstoffs kann durch eine große Substratkonzentration komplett beseitigt werden. Das heißt, dass die maximale Enzymaktivität des ungehemmten Enzyms (v_{max}) erreicht wird, nur eben bei höheren Substratkonzentrationen. Für jede gegebene Substratkonzentration ist aufgrund der hemmenden Wirkung die Enzymaktivität etwas kleiner als beim ungehemmten Fall. Dies gilt auch für die allosterische Hemmung. Hier wir jedoch die ursprüngliche maximale Reaktionsgeschwindigkeit (v_{max}) nicht erreicht. Die hemmende Wirkung lässt sich also nicht beseitigen.



In Anlehnung an Beispielwerte der Wikipedia-Grafik (siehe oben).