

Metabolismus

Polymerabbau

Stoffaufnahme

Katabolismus Kohlenhydrate

Anabolismus Kohlenhydrate

Energiegewinnung : Heterotrophe Systeme, Katabolismus

Heterotrophie: organische Stoffe als Energiequelle und zum Aufbau körpereigener Stoffe.

Abbau von Stoffwechselprodukten zu einfachen Molekülen und zur Energiegewinnung.

Abbau makromolekularer C-Quellen wie Speicherstoffe, Zellwandbestandteile oder Proteinen

- Stärke/Glykogen

- Zellulose

- Hemizellulose(n)

- Pektin(e)

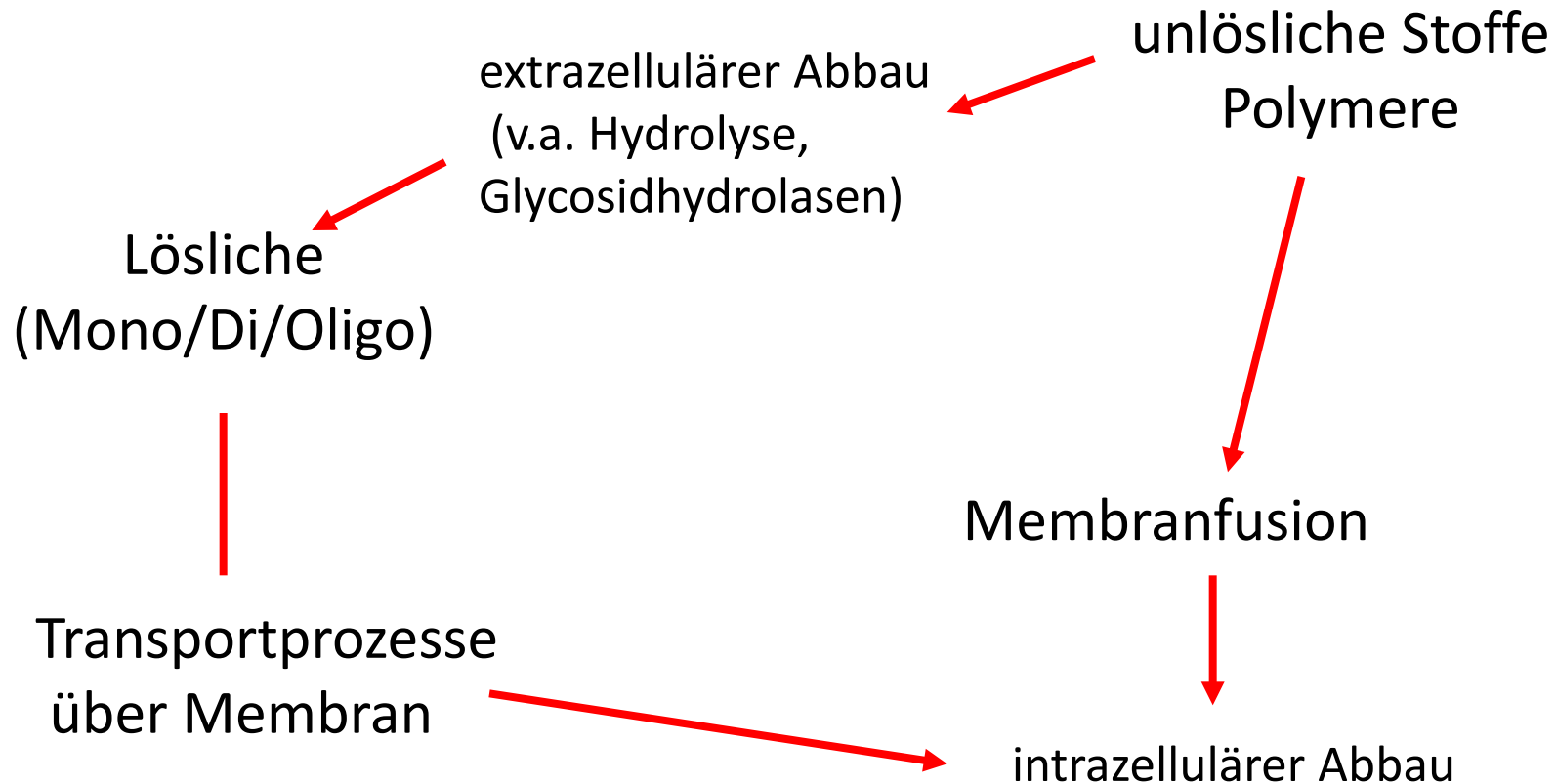
- Chitin

- Lignin

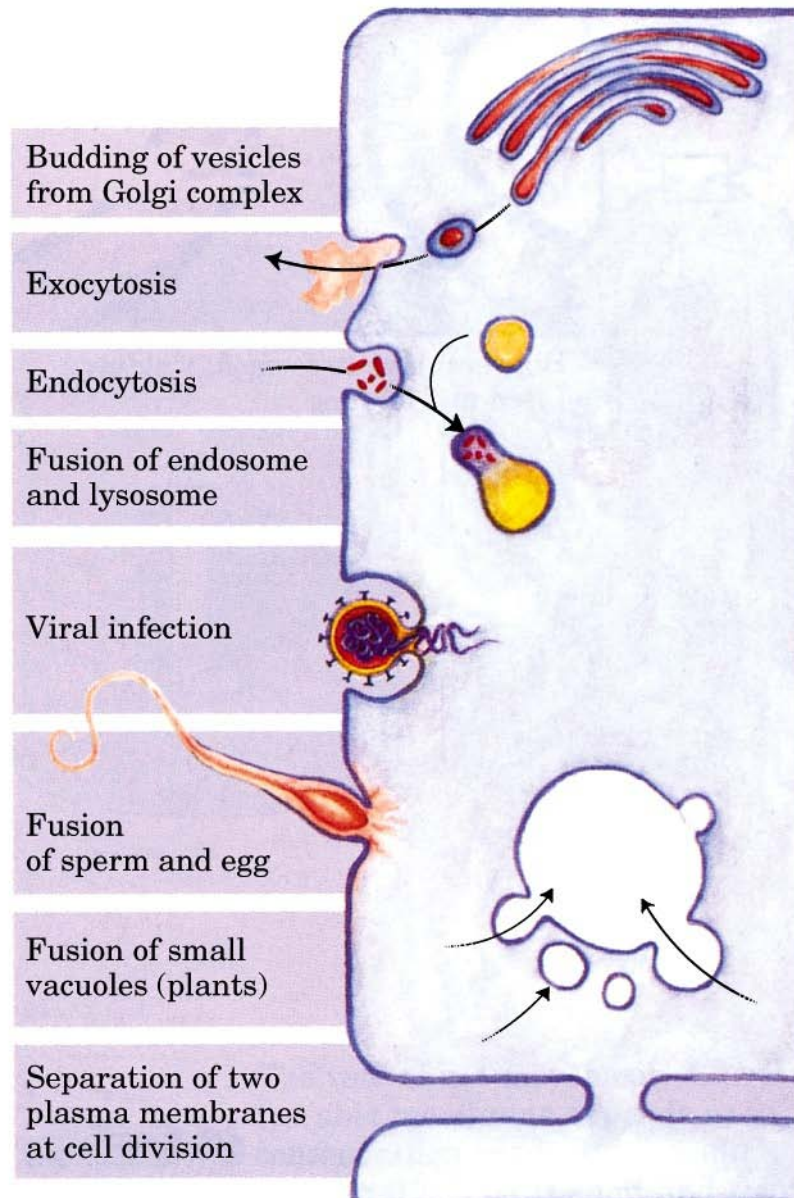
- Proteine

Grundprinzip der Metabolisierung extrazellulär vorliegender Stoffe

Überwindung der Zellwand u. Zellmembran



Membranfusionsprozesse

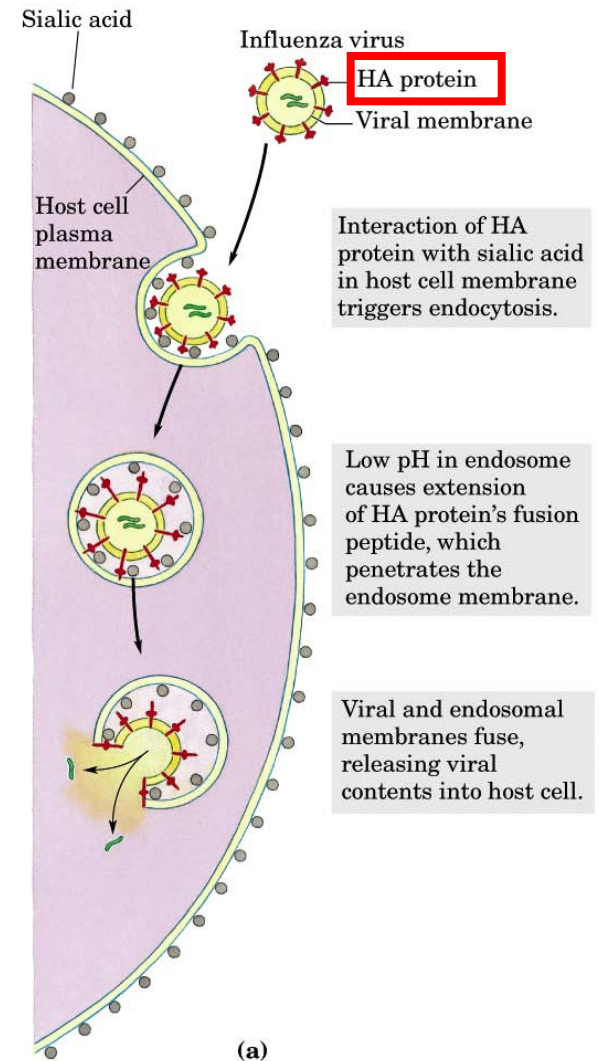


Endocytose am Beispiel des Influenzavirus

HA Protein (H1-17 Subtypen): Hämagglutinin in der Virushülle bindet an die Zelle über sialylsäuretragende Rezeptoren. Bewirkt Membraneinstülpung.

„Nadel-Luftballon Modell“

HA Fusionspeptid wird durch tiefen pH aktiviert (Endo- zu Lysosomübergang). Wechselwirkung mit Endosomenmembran. Fusion der Membranen
RNA Genom + Proteine ins Cytoplasma entlassen.



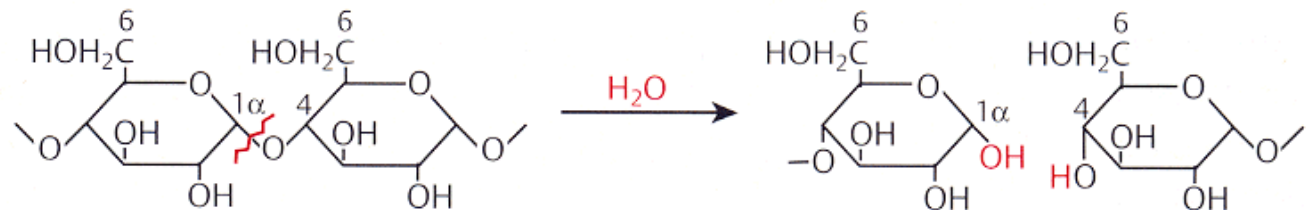
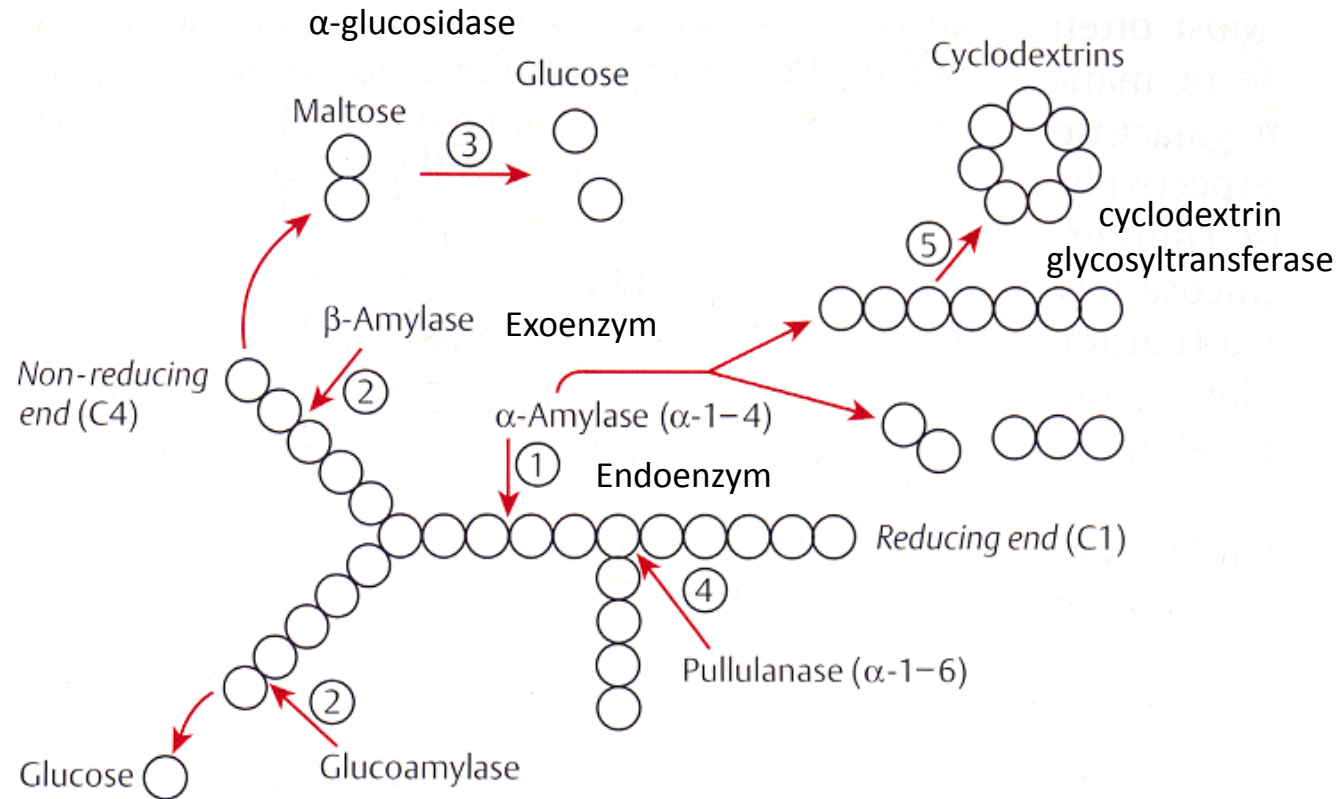
Abbau von Stärke, Glykogen

Bestandteil: D-Glucose

Hydrolytische Spaltung
(tw auch oxidative
Spaltung)

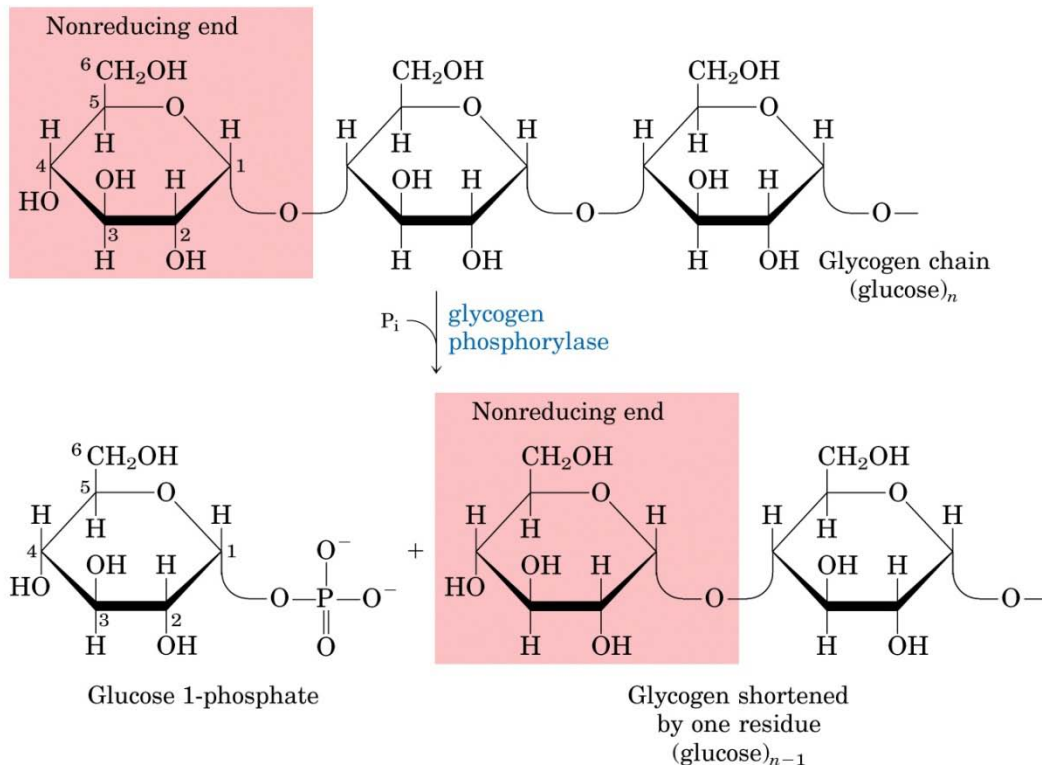
Pflanzen:
 α -1,4 verknüpfte
Amylose (20-30%)
 α -1,4, α -1,6
verknüpfte
Amylopektin (60-70%),

Tieren: Glykogen
 α -1,4, α -1,6-Glucose-
verzweigungen.

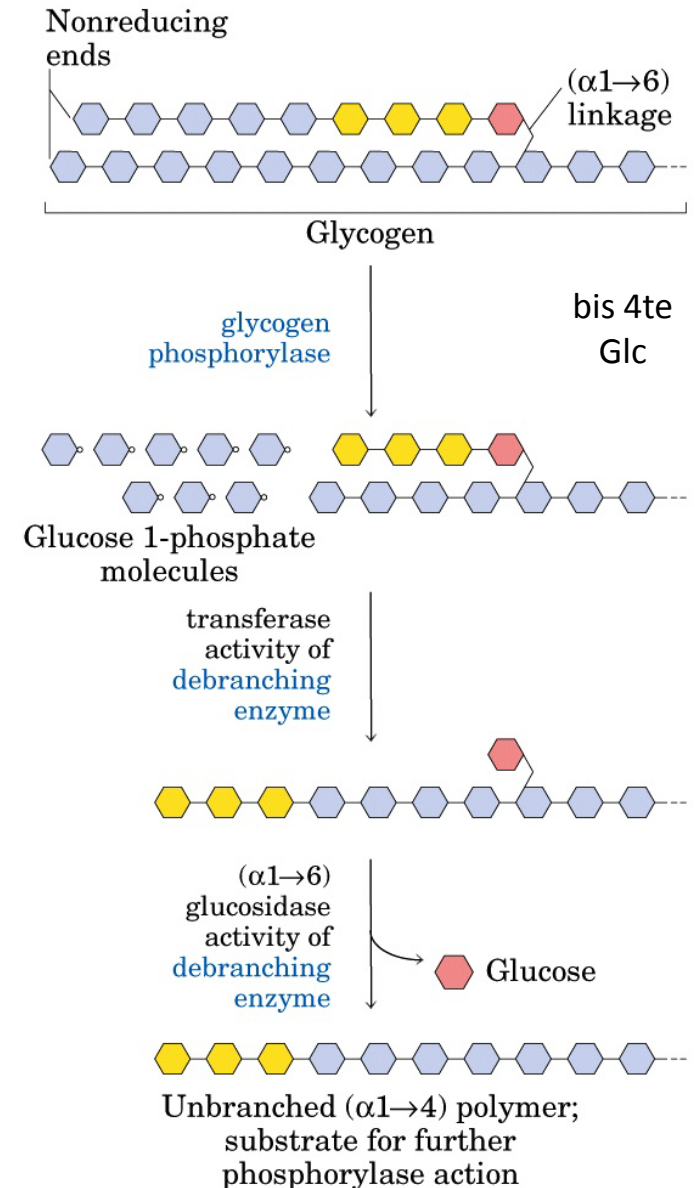


Glykogenphosphorylase, Glykogen-Debranching-Enzym

Abbau von Glykogen in Vertebraten: Debranching Enzym ist eine Glycosyltransferase mit Glucosidase Aktivität (Cytosol). *E. coli* Aktivitäten getrennt. Glykogenphosphorylase Vorteil: keine Aktivierung nötig

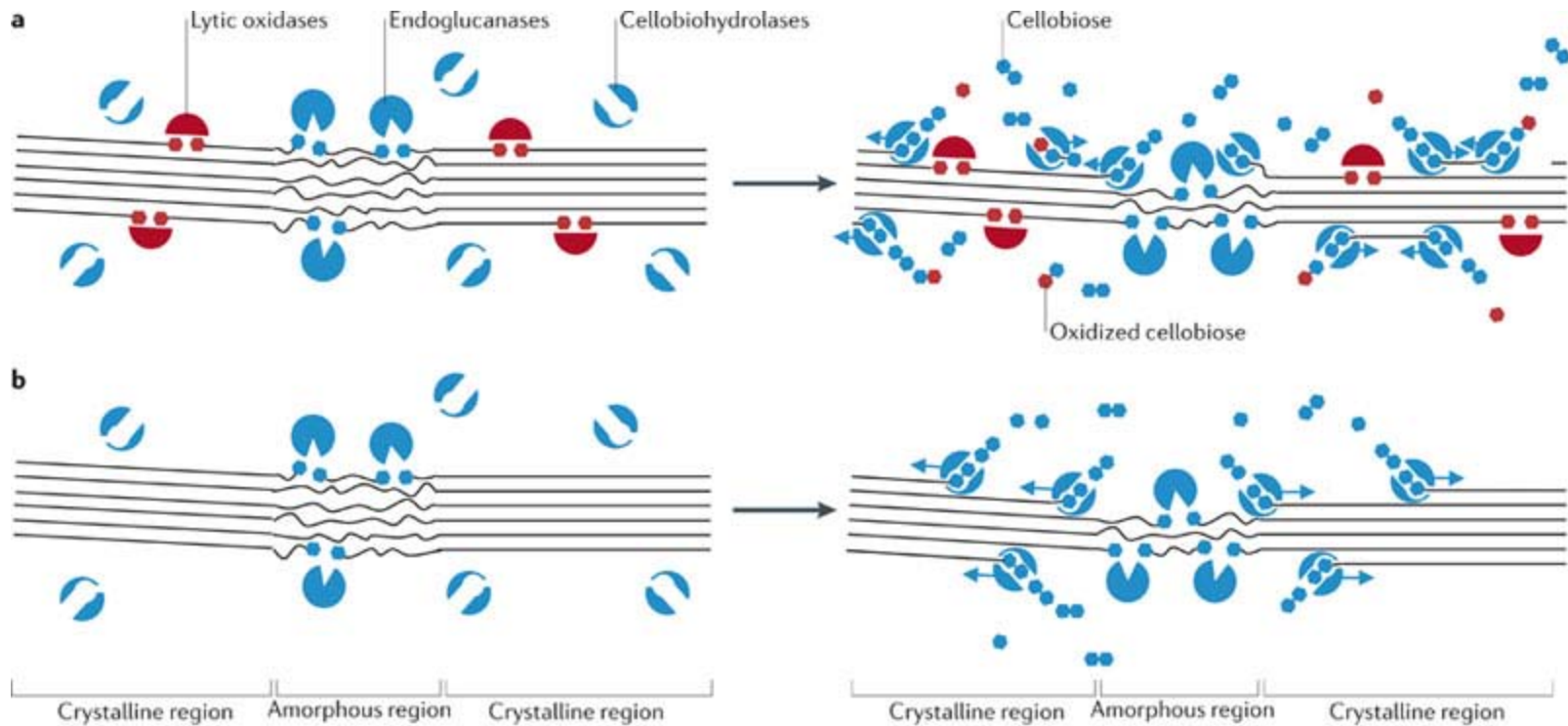


G 1-P zu G 6-P durch Phosphoglucomutase
→ Glykolyse



Abbau von Zellulose

β -1,4 Glucose, unverzweigt, Pflanzenzellwand



Enzyme des synergistischen Zellulose Abbaus

Endoglucanase (EG): spalten innerhalb der Cellulose Kette. Glucanbruchstücke: Cello-Dextrine.

Cellobiohydrolasen (CBHs, Exoglucanasen): spalten von den reduzierenden/nicht red. Enden, bilden hpts Cellobiose.

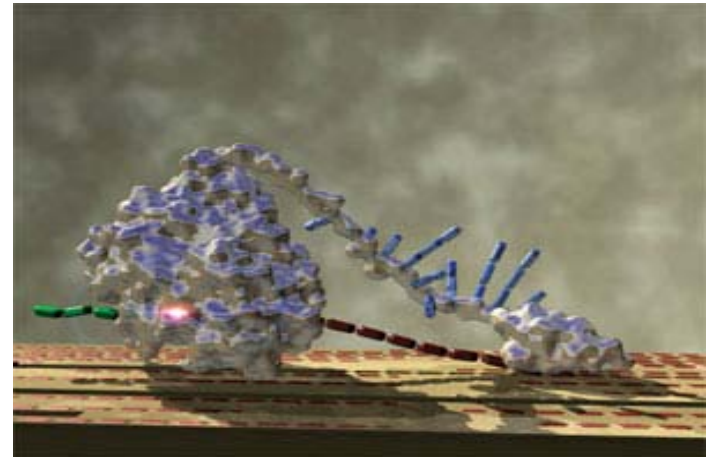
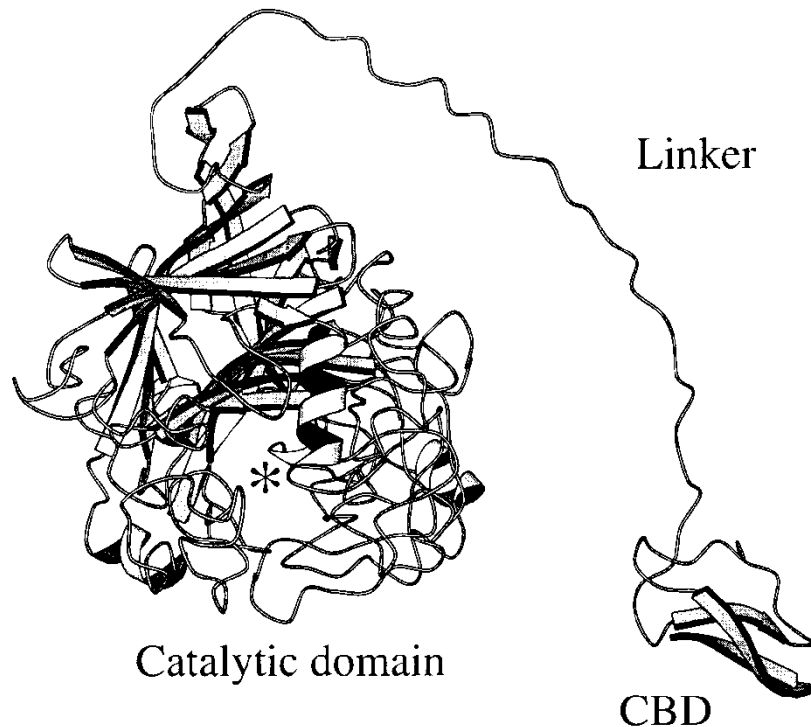
β -Glucosidasen: spalten Abbauprodukte, hpts Cellobiose aber auch größere Teile

Prozessive Enzyme: dissoziieren nach Hydrolyse nicht ab: z.B. Exoenzyme wie Cellobiohydrolasen.

Nicht prozessive Enzyme z.B. einige Endoglucanasen dissoziieren ab und müssen neu ansetzen.

Lytische Polysaccharide Monooxygenasen: erst kürzlich entdeckt, Lytisch Oxidative Enzyme: früher gehörten sie zu den Endoglucanasen, spalten Zelluloseketten durch die Oxidation an versch. C-Atomen. Sorgen dafür das v.a. kristalline Bereiche abgebaut werden und Cellobiohydrolasen neu ansetzen können.

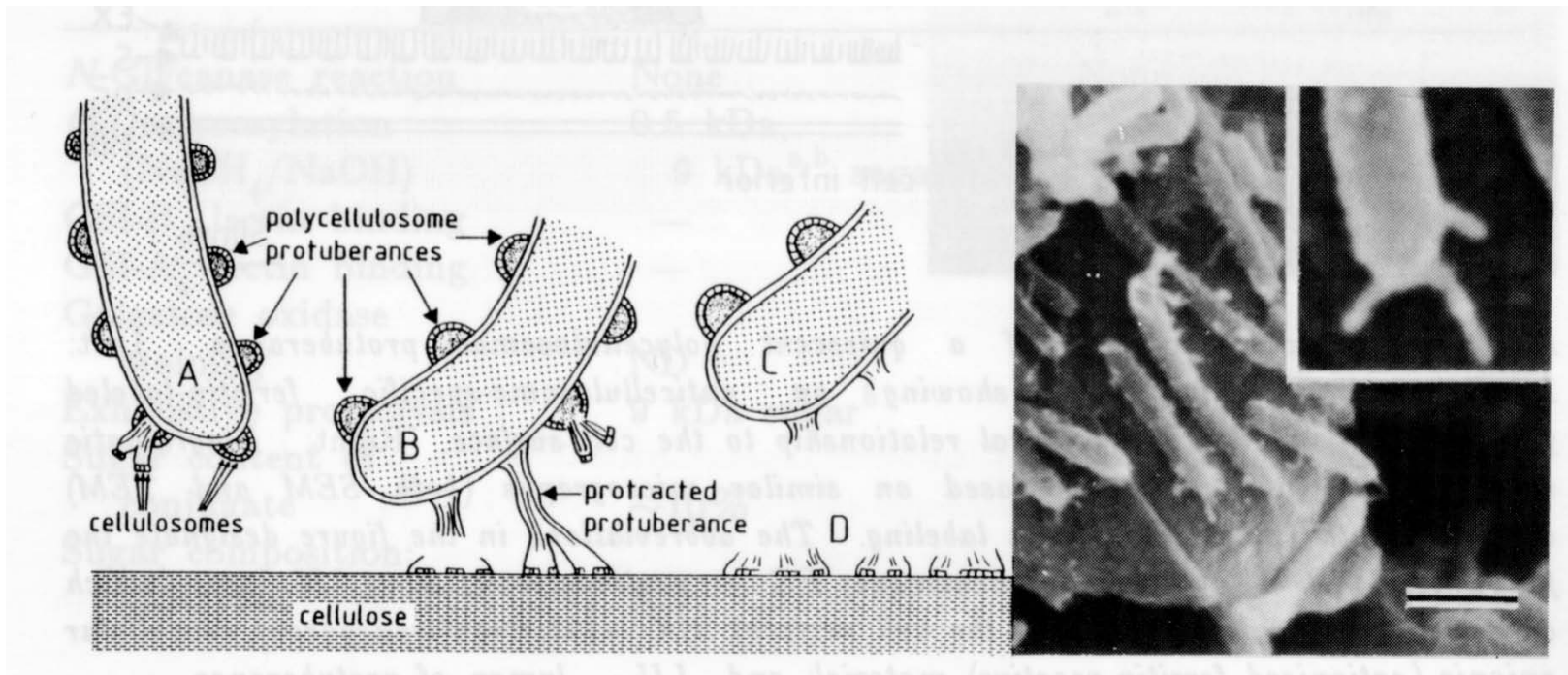
Molekulare Struktur der *Trichoderma reesei* Cellobiohydrolase I



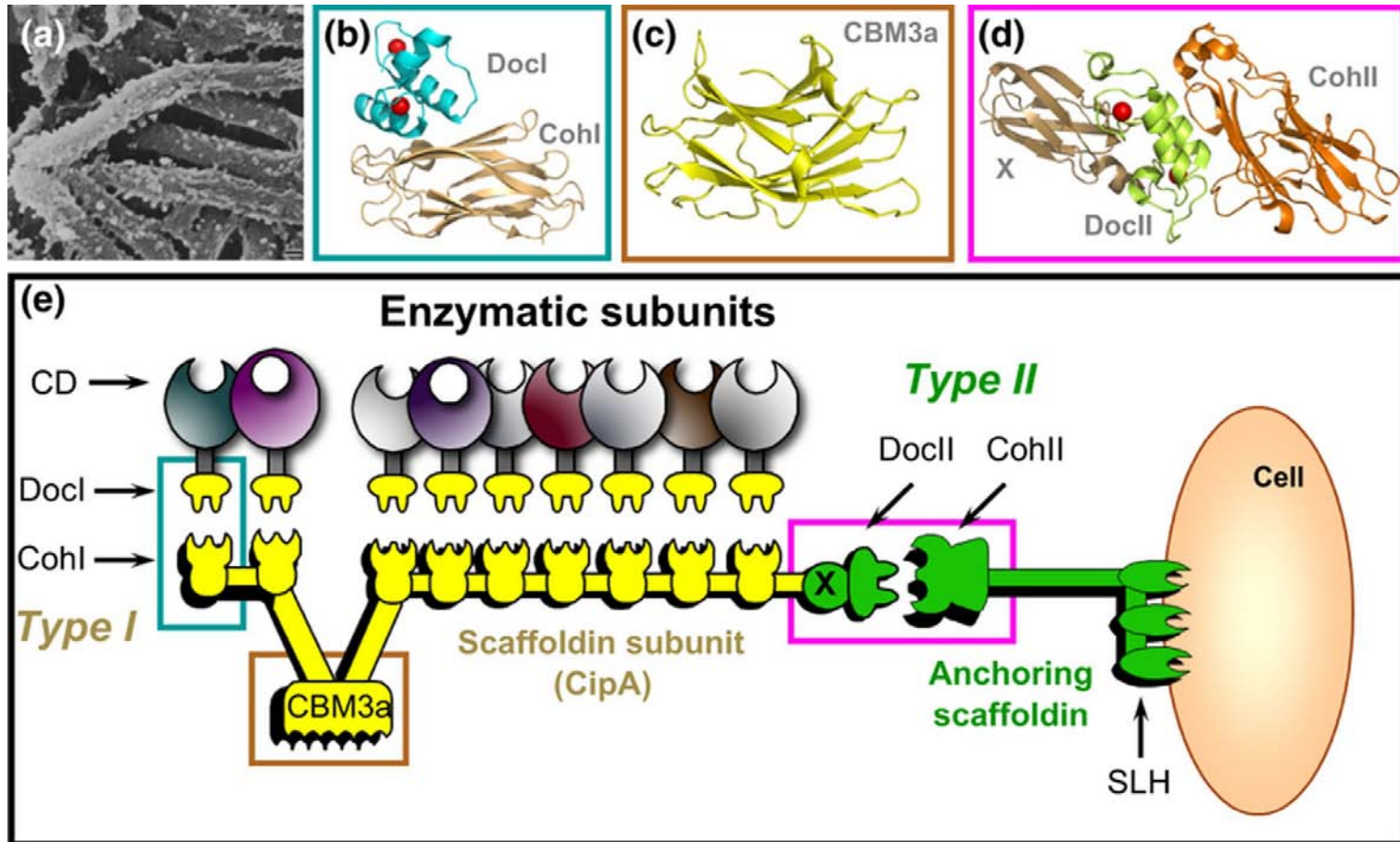
CBD (Cellulose Binding Domain) heute als Carbohydrate-Binding Module (CBM) bezeichnet, nicht katalytisch für Bindung an Substrat wichtig.
Katalytische Domäne der CBHs hat Tunnelform, während Endoglucanasen offen sind.
Ermöglicht Bindung von den Enden (CBHs) oder in der Mitte der Cellulosekette (EG).

Anaerobe Bakterien: CELLULOSOM

Cellulose Abbau von einigen (thermophilen) Bakterien über Cellulosom. Verpackung der Enzyme in extrazelluläre Einheiten. Multienzymkomplexe nicht auf Celluloseabbau beschränkt.



Proteine des Cellulosoms von *Clostridium thermocellum*



Overall schematic of the highlighted cellulosomal structural components. Type I cohesin–dockerin pairs are shaded in gold, and type II cohesin–dockerin pairs are shaded in green. Abbreviations are as follows: CD, catalytic module; DocI, dockerin type I; CohI, cohesin type I; DocII, dockerin type II; CohII, cohesin type II; SLH, surface-layer homology domain.

CELLULOSOM: Multiprotein/enzymkomplexe

Cellulosom von *Clostridium thermocellum*

S-Layer Homology (SLH) Modul

Anchoring Scaffoldin u Scaffoldin UE (CipA): nicht katalytisch.

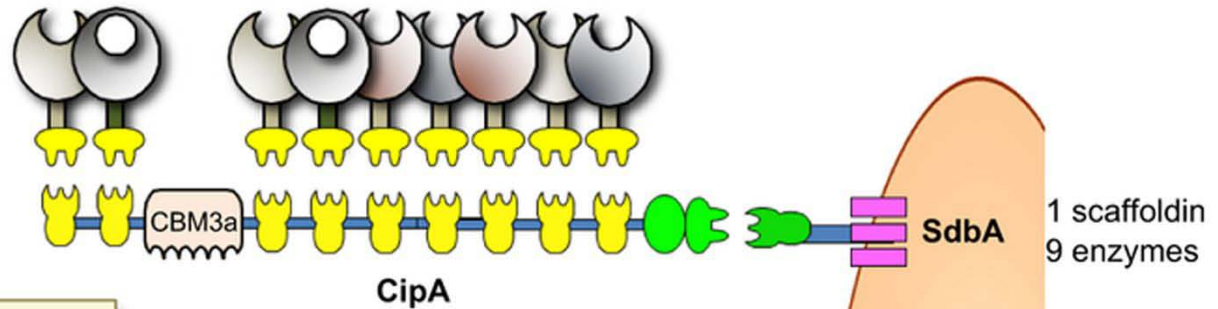
Auf Scaffoldin sind Cohesinmodule, die die Dockerinmodule der Enzyme binden (1 bis 9).

CipA enthält auch eine CBM Region zum Binden an Substrat. CBM3a von CipA bindet amorphe und krystalline Cellulose. Wichtig für das Anheften des Cellulosoms an Substrat. CBM3a β -sandwich fold, eine der 9 β -sheets weist eine planare Topolgy ähnlich der krystallinen Zellulose auf.

An Dockerin können Cellulasen, Xylanasen, etc werden gebunden. Verschiedenste enzymatische Untereinheiten (CD) sind hier möglich.

Bsp für komplexe Cellulosome *Clostridium thermocellum*

Cell-bound cellulosome systems

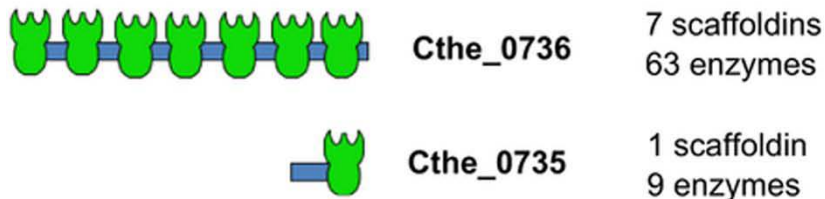


Cohesin-dockerin pairs

Type I

Type II

Cell-free cellulosome systems



Hemizellulosenabbau Xylan

Nicht kristallin/amorph. Hemicellulosen sind nach dem Hauptbestandteilen (Hauptkette) benannt. Xylosen: Xylan (β 1,4), Arabinosen: Arabinan, Mannosen: Mannan. Im Gegensatz zur Cellulose haben sie Seitenketten.

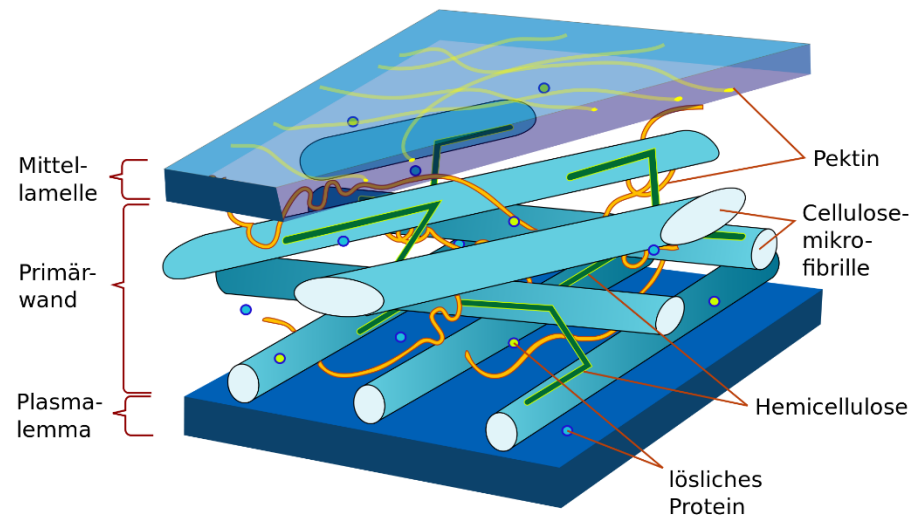
Für den Xylanabbau benötigte Enzyme:

Hauptkette:

Exoxylanasen
Endoxylanasen
 β -Xylosidase

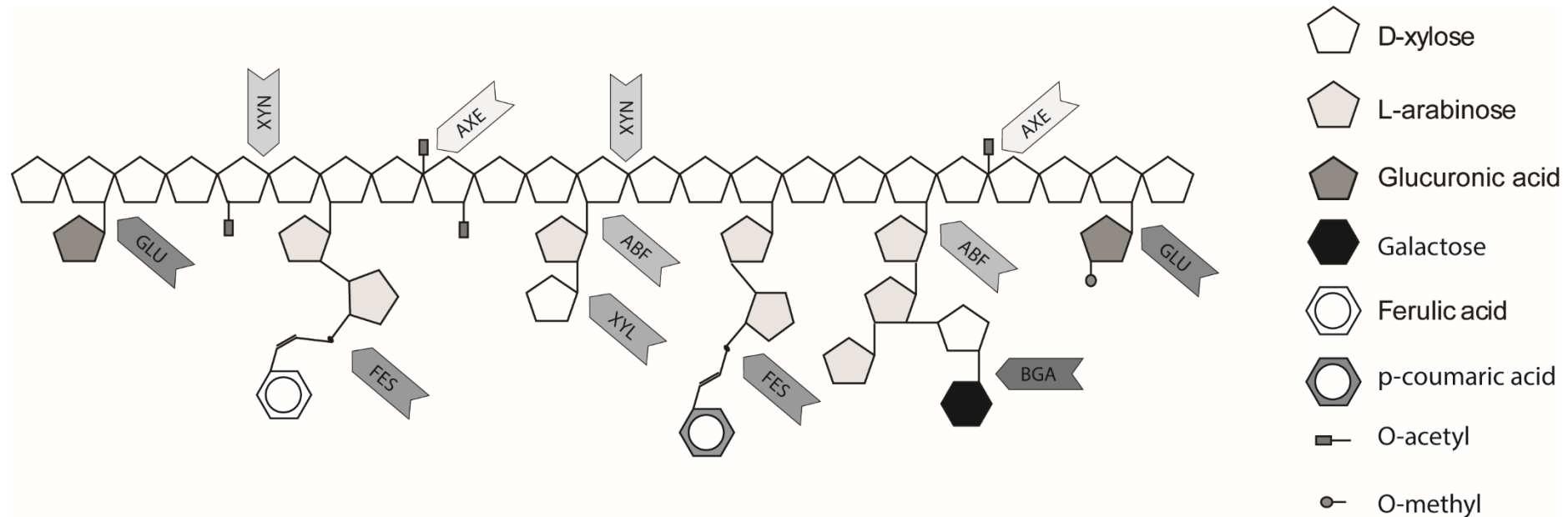
Seitenketten (u.a.):

α -L-Arabinofuranosidase
Acetyl-Esterase
 α -Glucuronidase



Wikipedia

Hemizellulose Abbau: Beispiel Xylan



Hauptkette des Xylans wird durch endo-1,4-β-Xylanasen (XYN) abgebaut. Akzessorische Enzyme sind nötig für den Abbau von Seitengruppen wie β-Xylosidasen (XYL), α-Glucuronidasen (GLU), Feruloyl esterases (FES), Acetyl xylan esterases (AXE), 1,4-β-Galactosidasen (BGA), und α-L-Arabinofuranosidasen.

Pektin

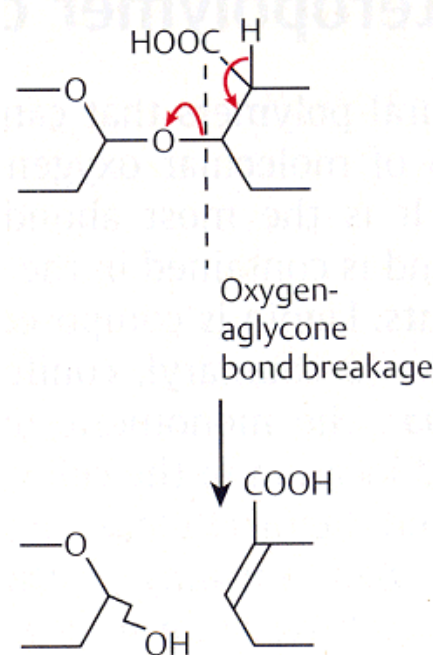
Poly- α -(1,4)-Galacturonsäure:
Homogalacturonan
 α -1,4-glycosidisch verknüpfte D-Galacturonsäure

teilweise veresterter.

Auch Möglichkeit der Einbringung
von α -L-Rhamnose (1,2-Bindung):
Rhamnogalacturonan

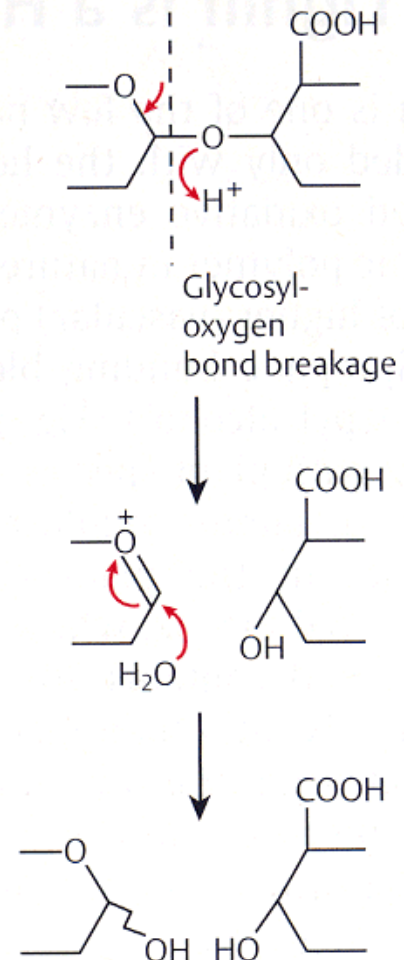
Weitere Seitenketten aus Arabinose,
Xylose, Galactose: Hairy Regions.

Pektin Lyase



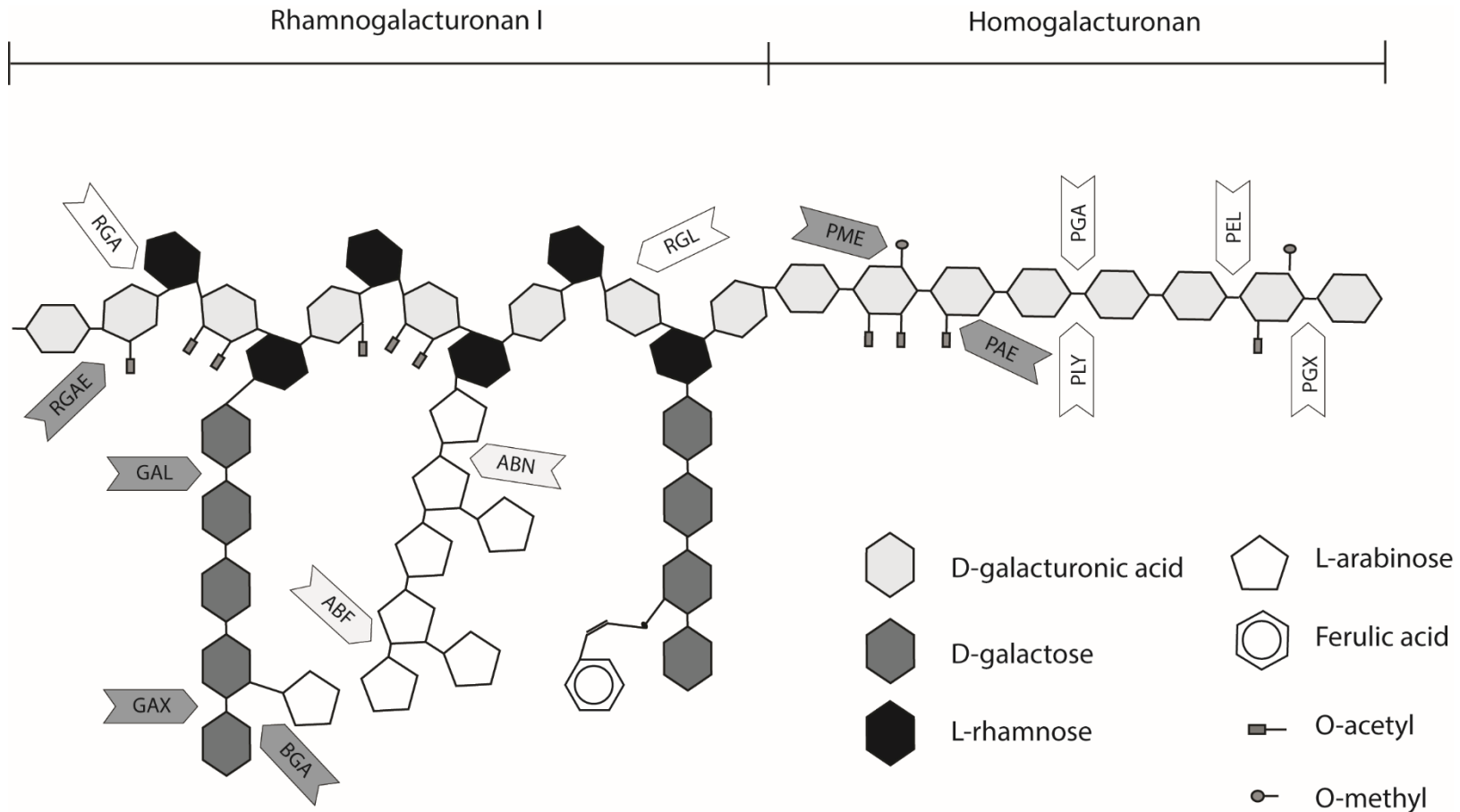
Eliminative cleavage
(lyases)

Pektin Hydrolasen Polygalakturonase

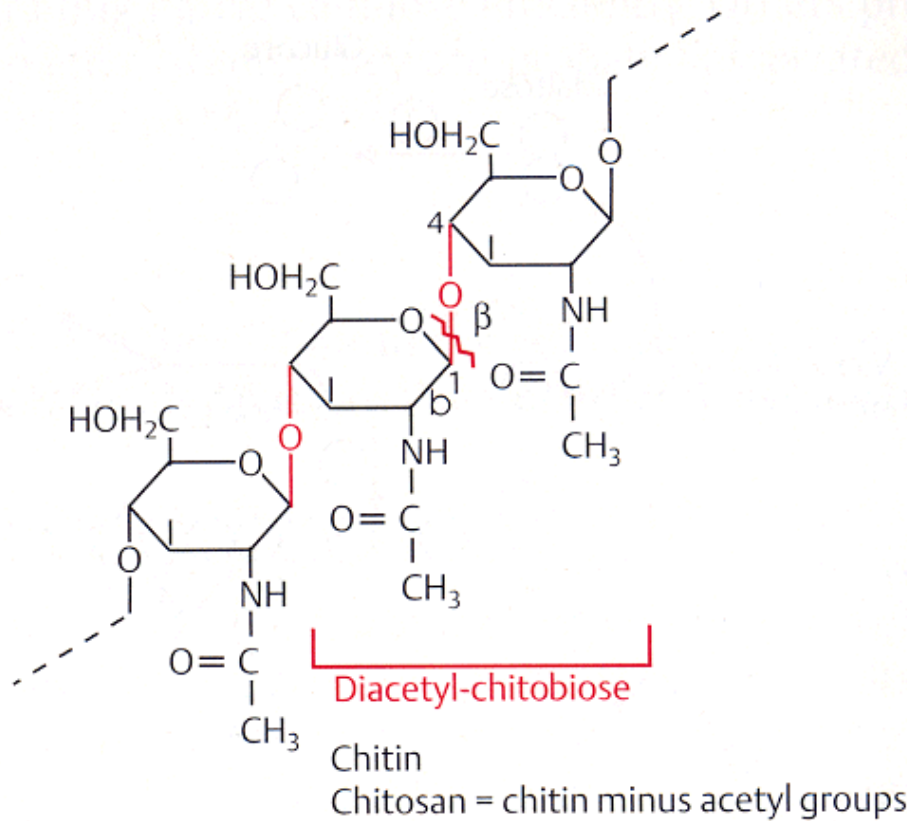


Hydrolytic cleavage
(hydrolases)

Pektinaufbau u -abbau



Enzymatischer Abbau von Rhamnogalacturonan I and Homogalacturonan. Die Hauptkette von Rhamnogalacturonan I wird durch Rhamnogalacturonanhydrolasen (RGA) und Rhamnogalacturonanlyasen abgebaut (RGL). Seitenketten durch Rhamnogalacturonan-acetyltransferase (RGAE), Endoarabinasen (ABN), Endo-β-1,6-galactanasen (GAL), and Exogalactanasen (GAX). Endständige Monosaccharide werden durch α-L-Arabinofuranosidasen (ABF) and β-Galactosidasen (BGA) abgebaut. Die Hauptkette des Homogalacturonan wird durch Endopolygalacturonasen (PGA), Exopolygalacturonasen (PGX), Pectinlyasen (PLY), and Pectatlyasen (PEL) zerlegt. Pektinmethylesterase (PME) und Pektinacetyltransferasen (PAE) greifen weitere Seitenketten an.



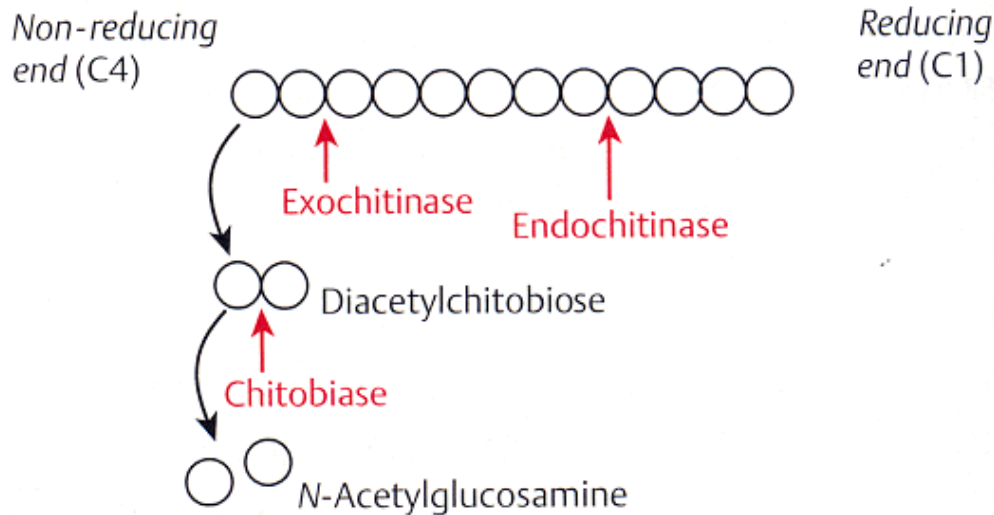
Chitin Abbau:

N-Acetyl-D-Glucosamin
β-1,4-glycosidische Bdg.

Enzyme:

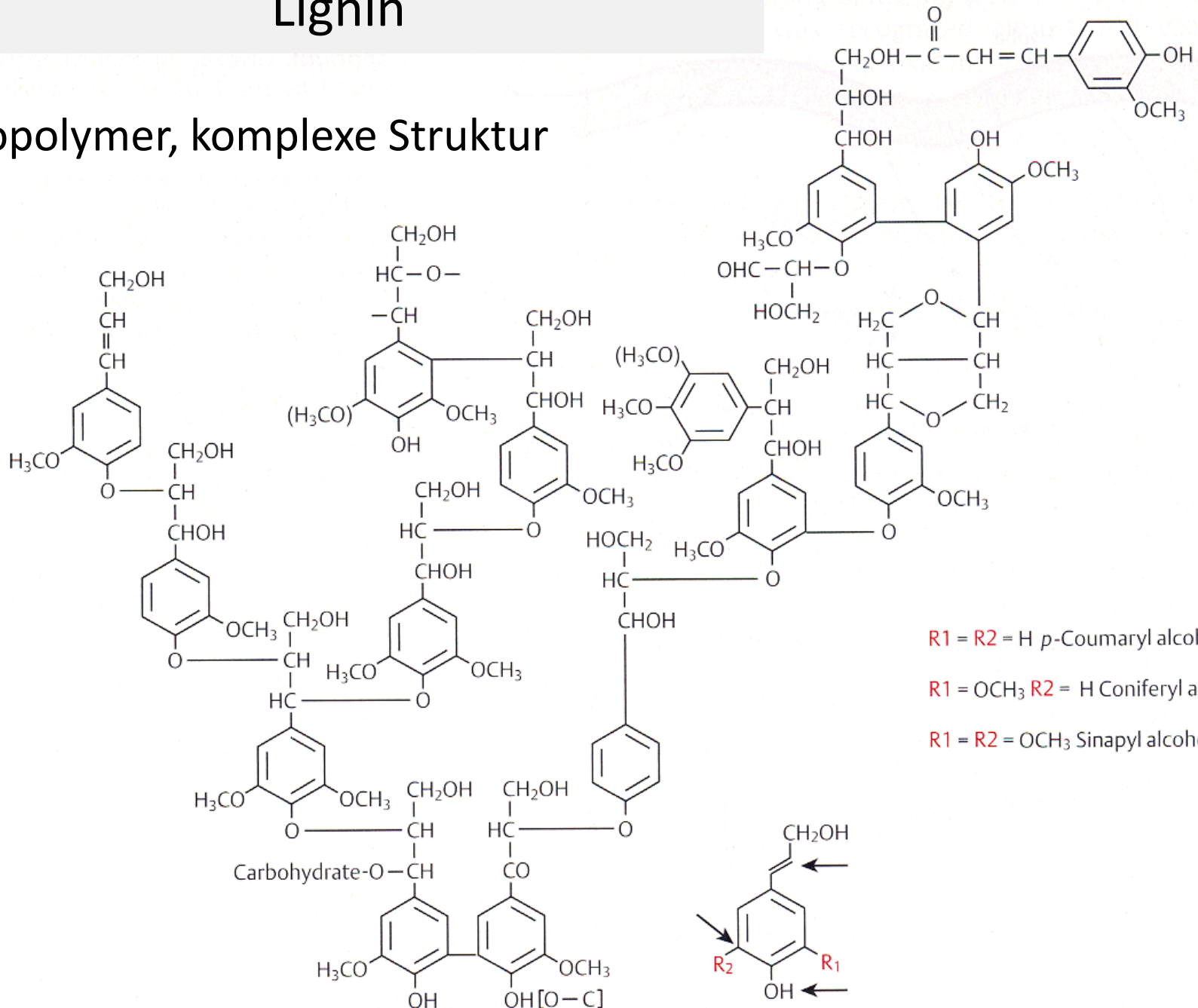
- Endochitinase
- Exochitinase
- Chitobiase
- Deacetylase (Chitosan
- + Acetat)

+ LPMOs



Lignin

Biopolymer, komplexe Struktur



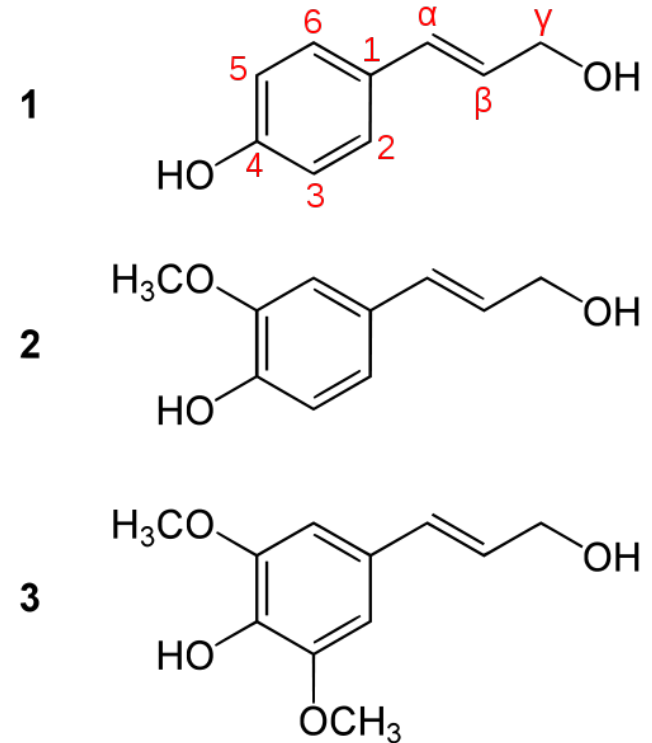
Lignin

Aufbau über Radikalprozesse:
Bestandteile sind p-Cumaryl-, Coniferyl-
und Sinapylalkohol

Lignin Abbau erfolgt oxidativ:

- * Ligninperoxidase
- * Manganperoxidase
- * Hybridenzyme: Versatile Peroxidase
haben Mangan- u. Lignin-
peroxidaseAktivität.
- * Laccase und andere

Vollständiger Abbau nur in
Weissfäulepilzen (Basidiomyceten)



Oxid. Ligninabbau benötigt H_2O_2

Häm Peroxidasen:

Manganperoxidase reduziert H_2O_2 zu Wasser, Mn^{2+} zu Mn^{3+} oxidiert. Chelatisiertes Mn^{3+} dringt als kleines aktives Oxidans ins Lignin.

Instabil daher als Chelat (Oxalat).

Greift phenolischen Lignintteile an.

Radikalkation gebildet, Bruchstücke (Benzaldehydderivate).

Lignin-Peroxidase verwenden

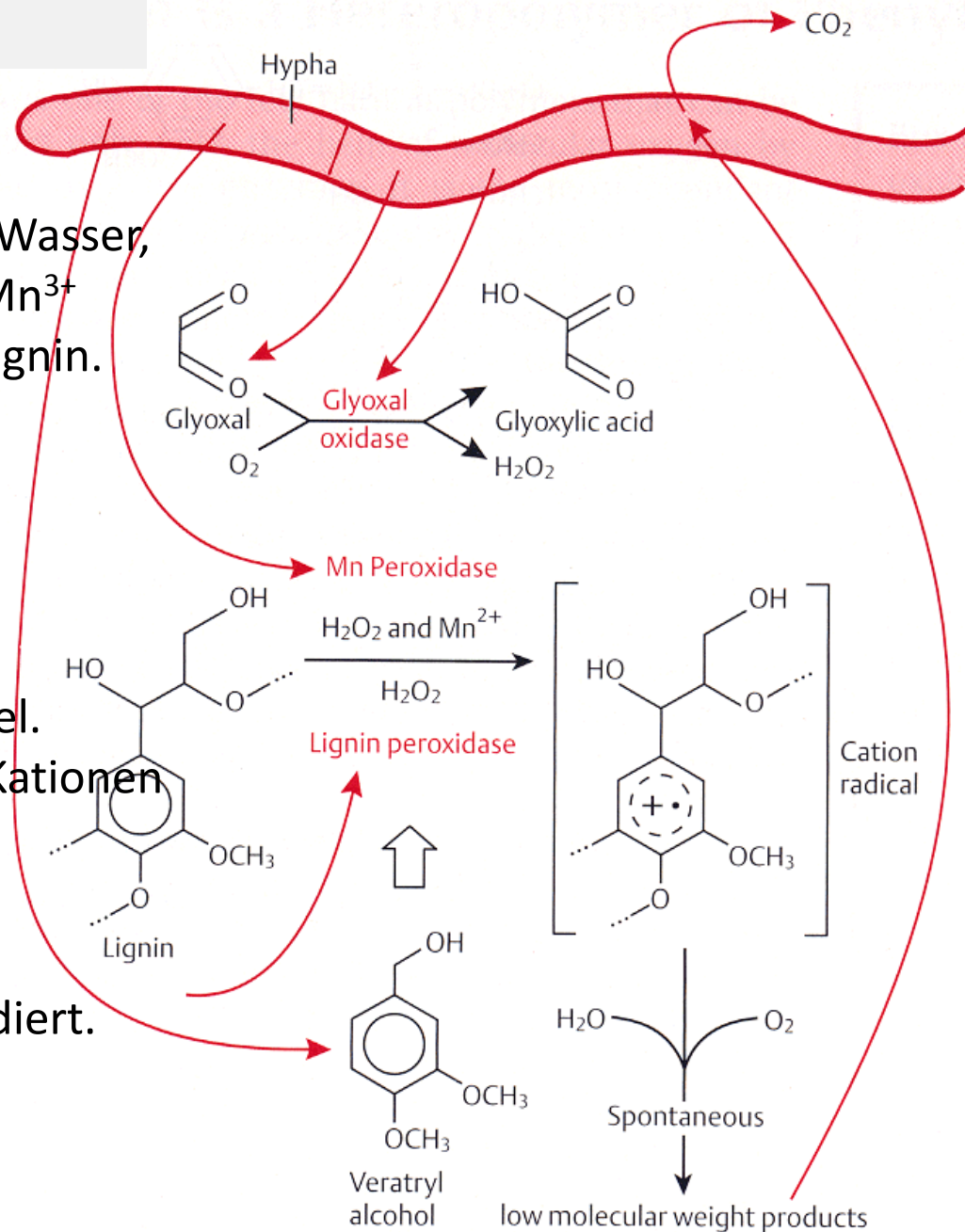
Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel.

Umwandlung von Veratryl Alkohol zu Kationen Radikal.

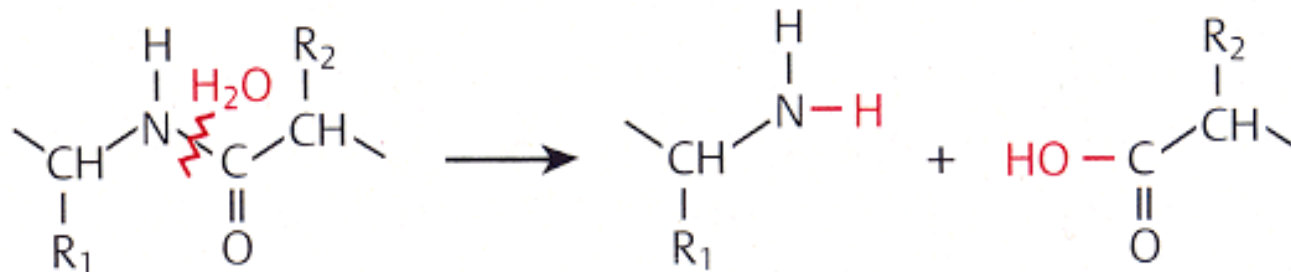
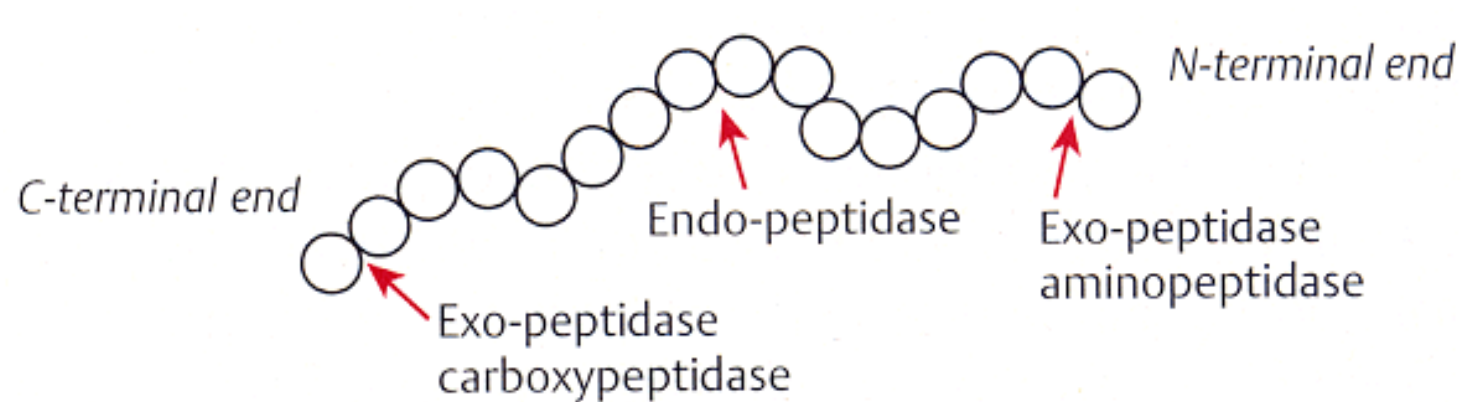
Glyoxaloxidase:

Oxalsäure und Wasserstoffperoxid oxidiert.

Laccasen oxidieren niedermolekulare Bruchstücke des Lignins.



Proteinabbau durch Prote(in)asen



Hydrolytische Spaltung

Proteinabbau: siehe auch Proteasom, Ubiquitin

Weitere Unterscheidungen anhand des aktiven Zentrums

Peptidase	Enzyme Group	EC-Number
<i>Exopeptidase</i>		
Aminopeptidase	● aminopeptidases	EC 3.4.11
Carboxypeptidase	● peptidyl-dipeptidases	EC 3.4.15
	● serine type carboxypeptidases	EC 3.4.16
	● metallocarboxypeptidases	EC 3.4.17
	● cysteine type carboxypeptidases	EC 3.4.18
<i>Endopeptidase</i>		
Proteinase	● serine endopeptidases	EC 3.4.21
	● cysteine endopeptidases	EC 3.4.22
	● aspartic endopeptidases	EC 3.4.23
	● metalloendopeptidases	EC 3.4.24

Aktive Proteasen entstehen häufig aus Zymogenen

Chymotrypsinogen
(inactive)

1 245

↓
trypsin

π -Chymotrypsin
(active)

1 15 16 245
Arg Ile

↓
chymotrypsin
→ Ser¹⁴-Arg¹⁵
+ Thr¹⁴⁷-Asn¹⁴⁸

α -Chymotrypsin
(active)

1 13 16 146 149 245
Leu Ile Tyr Ala
A B C

Trypsinogen
(inactive)

1 6 7
Val-(Asp)₄-Lys-Ile-

↓
enteropeptidase
→ Val-(Asp)₄-Lys

Trypsin
(active)

7 245
Ile

Zymogene: Enzymvorstufen
Erste Aktivierung durch Trypsin.
Chymotrypsin aktiviert sich selbst
durch Entfernen 2er kl. Peptide
(Transproteolyse). Ergebnis: 3
Polypeptide durch Disulfidbrücken
verbunden.