

Die Stickstoff-Fixierung: Enzymatik

Präsentation von

Philipp Schumann
Stephan Christel

Die Stickstoff-Fixierung

- Stickstoff ist das vierthäufigste Element in Zellen
- Er liegt in reduzierter Form in Aminosäuren, Purinen, Pyrimidinen und anderen Biomolekülen vor



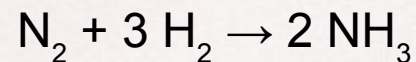
Nur wenige Mikroorganismen sind dazu in der Lage, den atmosphärisch vorkommenden Stickstoff in Ammoniak/Ammonium zu verwandeln und ihn so für andere Organismen biologisch verfügbar zu machen.

Diese sind in freilebende und symbiotische Stickstofffixierer zu unterscheiden.

Die Stickstoff-Fixierung



erfolgt formal nach der Formel:



Diese Reaktion verläuft exergon, es werden 33,5 kJ/mol frei.

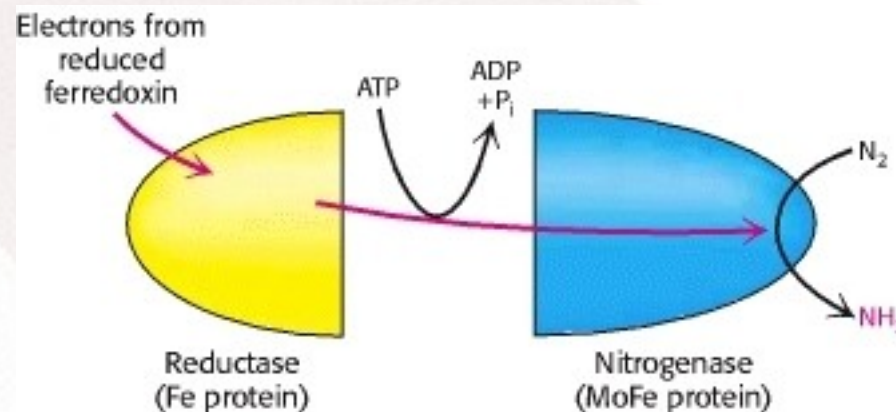
Es ist jedoch eine sehr hohe Aktivierungsenergie nötig, da die Bindungsenergie des Stickstoffmoleküls mit 942 kJ/mol sehr groß ist.

Im industriellen Haber-Bosch-Prozess findet die Reaktion deshalb bei 400-500 °C und 250-350 bar Druck statt.

In einer Zelle muss dieser Prozess jedoch bei normalen Temperaturen und Drücken ablaufen. Dafür ist ein spezielles Protein zuständig: der Nitrogenase-Komplex.

Der Nitrogenase-Komplex

Der Nitrogenasekomplex besteht aus 2 Proteinkomponenten:



Dinitrogenase-Reduktase:

→ liefert Elektronen mit großer Reduktionskraft an die Nitrogenase, dazu ist ATP nötig

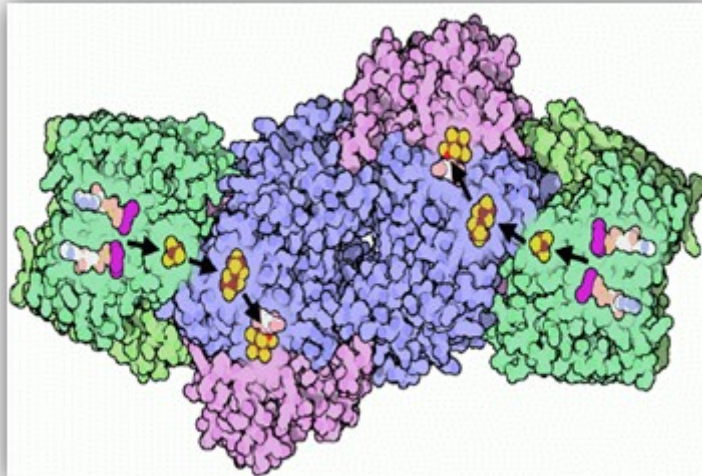
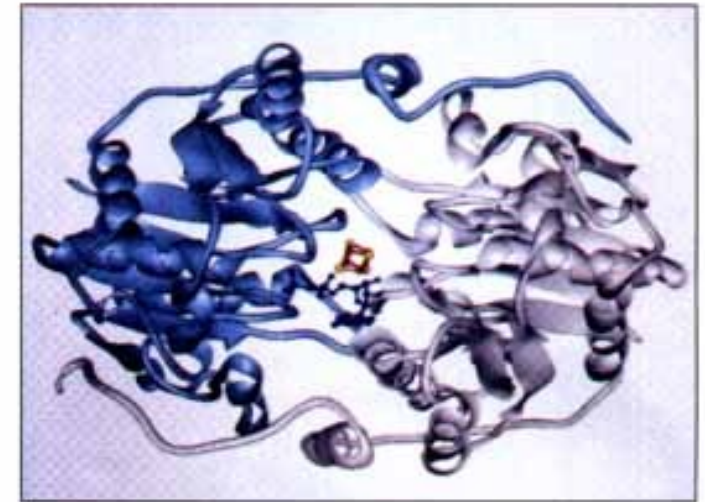
Nitrogenase:

→ verwendet die gelieferten Elektronen zur Reduktion des Stickstoffes

Der Nitrogenase-Komplex

Dinitrogenase-Reduktase:

- Homodimer (2 gleiche Untereinheiten)
- Redoxzentrum aus 4 Fe und 4 S Atomen
- 2 Bindestellen für ATP/ADP



Nitrogenase:

- $\alpha_2\beta_2$ -Tetramer
- Cofaktoren mit Fe und Mo
- 2 p-Cluster aus je zwei 4Fe-4S-Zentren
- Reduktase überträgt Elektronen an die p-Cluster, diese fließen dann zum FeMo-Cofaktor, wo das N_2 gebunden ist

Die Stickstoff-Fixierung

diese Transportkette muss pro N_2 8 mal durchlaufen werden

Elektronenquelle, z.B. Pyruvat

↓ 1 Elektron

Elektronenträger:
Ferredoxin oder Flavodoxin

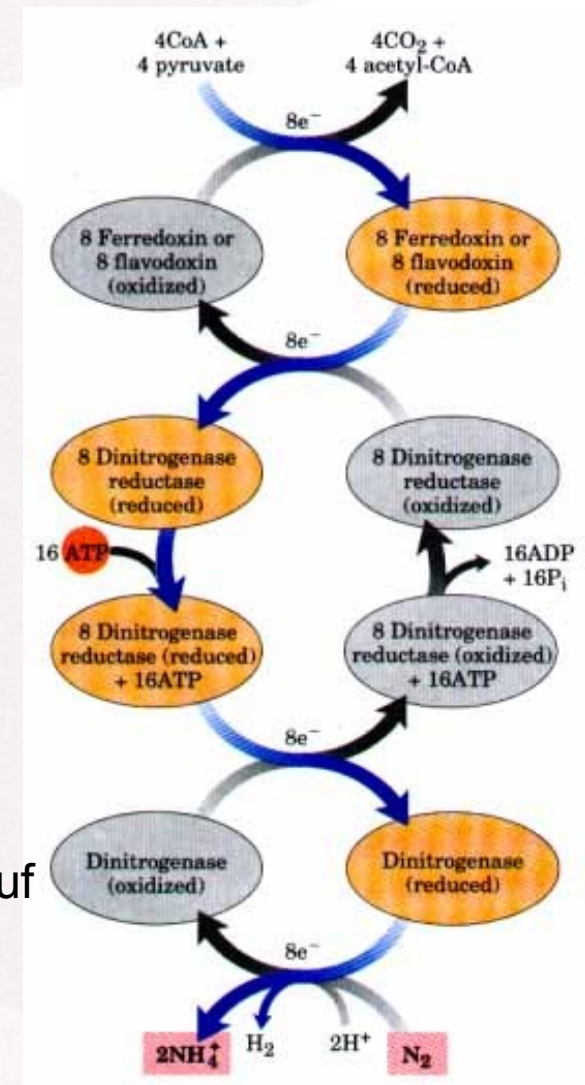
↓ 1 Elektron

Dinitrogenase-Reduktase:
reduziert Dinitrogenase durch Übertragung eines Elektrons. Hierbei wird ATP benötigt.

↓ 1 Elektron

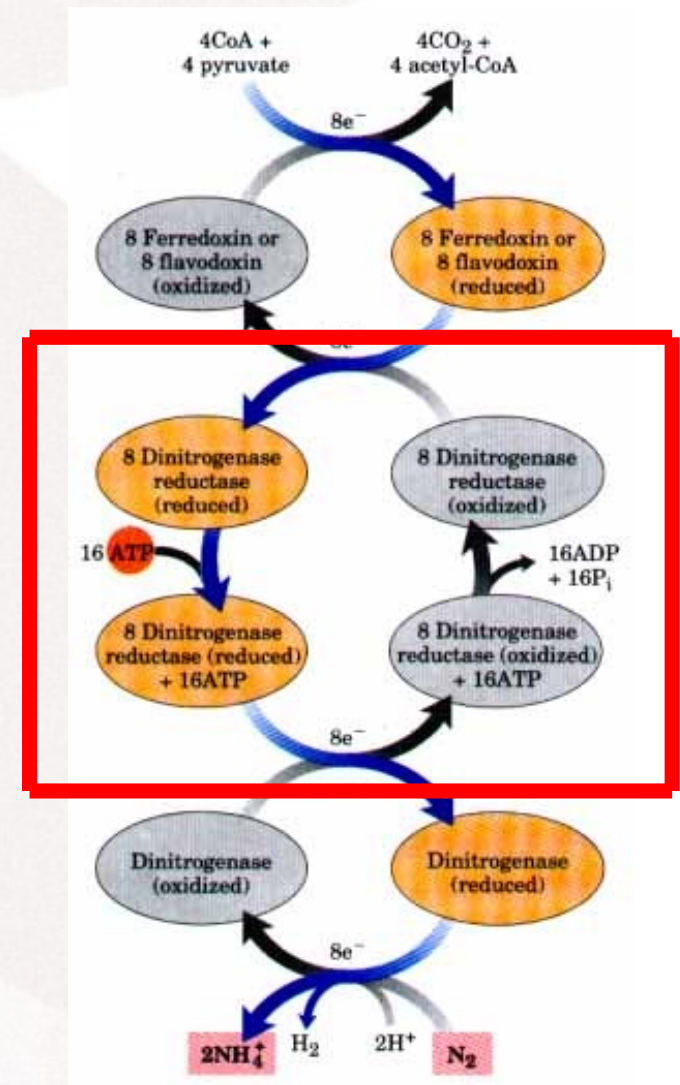
Dinitrogenase:
überträgt 6 Elektronen zur Reduktion auf das Stickstoffmolekül und 2 Elektronen auf $2 H^+$ (Nebenreaktion)

8 Elektronen → Stickstoff (+ H_2)



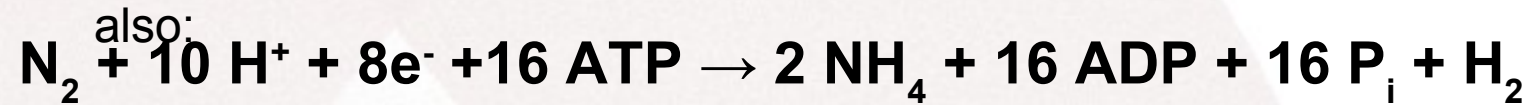
Die Stickstoff-Fixierung

- 1) Reduktase wird reduziert
- 2) 2 ATP binden an Reduktase
- 3) Konformation ändert sich
→ Redoxpotential wird erhöht
- 4) Reduktase bindet an Dinitrogenase
- 5) Unter ATP Hydrolyse wird ein Elektron auf die Dinitrogenase übertragen
- 6) 2 ADP + 2 P_i verlassen das Molekül
- 7) Konformation ändert sich erneut
→ Redoxpotential wird wieder reduziert
- 8) Oxidierte Reduktase dissoziiert ab



Die Stickstoff-Fixierung

Die durch das Enzym katalysierte Gesamtreaktion lautet



Hemmung durch O₂

Sowohl Nitrogenase-Reduktase als auch Nitrogenase werden durch Sauerstoff irreversibel geschädigt

Problem: Für die effektivste Produktion von ATP ist Sauerstoff nötig!

Lösung: freilebende stickstofffixierende Mikroorganismen haben verschiedene Strategien zum Schutz des Komplexes entwickelt:

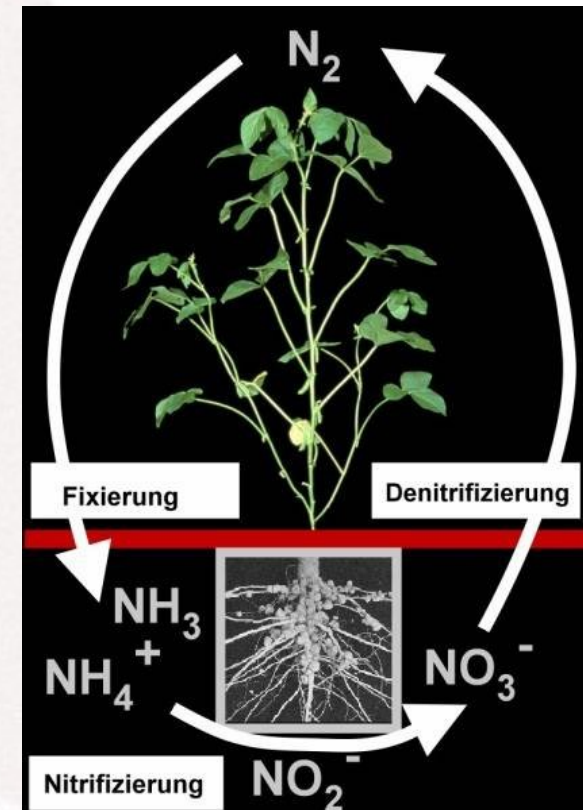
- Anaerobie (z.B. *Desulfovibrio* Arten)
- (fak.) Anaerobie (z.B. *Klebsiella pneumoniae*)
- intensive Veratmung von Sauerstoff um diesen abzufangen (z.B. *Azotobakter*)
- Komplexierung des Proteins (Konformationsschutz) (z.B. *Azotobakter*)
- Bildung von dickwandigen Heterozysten (z.B. Cyanobakterien)
- Zeitliche Trennung (z.B. Cyanobakter)

Symbiotische Stickstoff-Fixierer

Leben in Wurzelknollen von Pflanzen (z.B. Klee oder Erbsen), von denen sie Nährstoffe erhalten und durch eine spezielle Lösung (Leghämoglobin) vor Sauerstoff geschützt werden. Dafür versorgen sie diese mit Ammonium.

Bsp.: *Rhizobium*

Dieser Vorgang wird in der Landwirtschaft benutzt, um Felder wieder mit Ammonium/Nitrat anzureichern.



Quellen:

- **Stryer Biochemie** Berg, Jeremy M., Tymoczko, John L., Stryer, Lubert. 6. Aufl. 2007
- Nelson, David L. : **Lehninger Biochemie** . 4., vollst. überarb. und erw. Aufl. .- Berlin [u.a.] : Springer , 2009
- Reineke, Walter : **Umweltmikrobiologie** . 1. Aufl. .- Heidelberg : Elsevier, Spektrum Akad. Verl. , 2007
- Madigan, Michael T. : **Brock biology of microorganisms** . 12. ed., Pearson internat. ed. .- San Francisco [u.a.] : Pearson, Cummings , 2009

Bilder:

- <http://chemwiki.ucdavis.edu/@api/deki/files/6574/%3Dnitrogenase.png>
- <http://www.hsgmuend1.ac.at/Chemie/Boden/bericht-Dateien/image081.jpg>
- <http://www.science.uwaterloo.ca/~sclee/bnf.png>
- http://www.ikzm-d.de/infos/fotos/5_N-Zyklus_blue_0631x0420.jpg
- <http://industrie.blog.nl/files/2010/12/Industrie.jpg>
- <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK22522/bin/ch24f2.jpg>
- <http://www.bioinfo.org.cn/book/biochemistry/chapt21/691.jpg>