

- [3] Vgl. z. B. B. J. Wakefield: The Chemistry of Organolithium Compounds. Pergamon, Oxford 1974. Bei Alkyliodiden führt die Einwirkung von Lithium zur Kupplung.
 [4] Der Austausch gegen ein Cl-Atom ist noch nicht gelungen.
 [5] M. Sevrin, W. Dumont, L. Hevesi, A. Krieg, Tetrahedron Lett. 1976, 2647, erreichten bei prim-Alkyl(phenyl)seleniden ca. 20 % C_6H_5Se/Br -Austausch.

Bindung von Urease an eloxierte Aluminiumbleche

Von Peter Grunwald, Walter Gunßer und Siegfried Scheer^[*]

Die Fixierung von Proteinen an wasserunlöslichen Materialien ist zu einem wichtigen, viele Bereiche der Chemie und deren Nachbardisziplinen berührenden Arbeitsgebiet geworden^[1]. In der Anwendung gibt man häufig anorganischen Trägern den Vorzug, da sie mikrobiell praktisch nicht abgebaut werden. Die Bindung eines Enzyms an den Träger kann kovalenter oder adsorptiver Natur sein und führt in der Regel zu Aktivitätsverlusten. Kriterien für die Güte eines solchen Präparates sind neben der Restaktivität vor allem seine Wiederverwendbarkeit und die thermische Stabilität.

Bei Versuchen zur Adsorption von Proteinen an inerten Metallociden fanden wir am Beispiel des Enzyms Urease, daß sich eloxierte Aluminiumbleche für diesen Zweck sehr gut eignen.

Abbildung 1 gibt die Abhängigkeit der Enzymaktivität von den Eloxierbedingungen wieder. Während unter den üblichen Bedingungen des bekannten G-S-Verfahrens (schraffierter Bereich) die Umsatzgeschwindigkeit noch relativ gering ist, steigt die Aktivität des Adsorbats nach Überschreiten einer bestimmten Schwefelsäurekonzentration (Stromdichte) um beinahe zwei Zehnerpotenzen an. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Abb. 2) zeigen die Oberfläche eines Al-Blechs vor und nach der Belegung mit Urease. Die Strukturierung der Aluminiumhydroxidoberfläche läßt die Textur der verwendeten Bleche erkennen.

Bemerkenswert ist die aus Abbildung 3 ersichtliche thermische Beständigkeit der adsorptiv auf diesen Eloxalschichten fixierten Urease im Vergleich zum frei in Lösung befindlichen

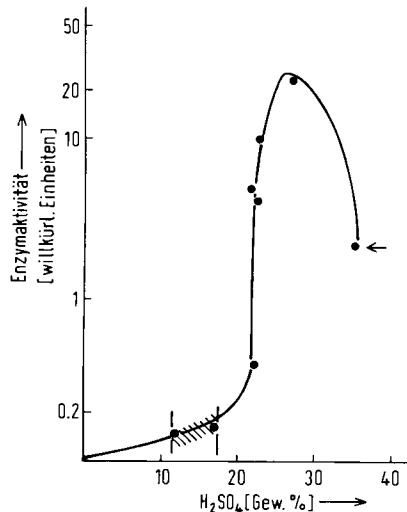


Abb. 1. Aktivität von mit Urease belegten eloxierten Al-Blechen als Funktion der Schwefelsäurekonzentration; die Aktivitäten wurden konduktometrisch ermittelt.

[*] Dr. P. Grunwald [+], Prof. Dr. W. Gunßer, cand. HL S. Scheer
 Institut für Physikalische Chemie der Universität
 Laufgraben 24, D-2000 Hamburg 13

[+] Korrespondenzautor.

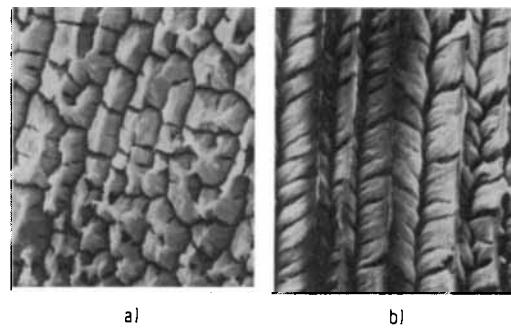


Abb. 2. REM-Bild (2000fache Vergrößerung) einer Eloxalschicht a) vor und b) nach der Belegung mit Urease aus dem Bereich jenseits des Aktivitätsoptimums (Pfeil in Abb. 1).

Enzym, dessen Temperaturoptimum bei ca. 65 °C liegt. Spezifische Merkmale des Temperaturverhaltens von Urease bleiben beim Adsorbat offenbar erhalten, z. B. der von Talsky beschriebene^[2a] anomale Verlauf der ureasekatalysierten Harnstoffhydrolyse sowie unterschiedliche Aktivierungsenergien innerhalb verschiedener Temperaturbereiche [50.8 kJ · mol⁻¹ (5–20 °C), 24 kJ · mol⁻¹ (20–41 °C), 45.1 kJ · mol⁻¹ (41–96 °C)]. Für die Harnstoffhydrolyse in Gegenwart von gelöster Urease betragen die Aktivierungsenergien 49 kJ · mol⁻¹ (0–22 °C)^[3] und 36.5 kJ · mol⁻¹ (20–40 °C)^[2b]; beide Werte konnten wir für das von uns zur Adsorption verwendete Enzym mit 49 kJ · mol⁻¹ (0–21 °C) und 36.5 kJ · mol⁻¹ (20.5–50 °C) bestätigen. Gegenüber dem freien Enzym hat danach das Adsorbat im mittleren Temperaturintervall eine deutlich niedrigere Aktivierungsenergie.

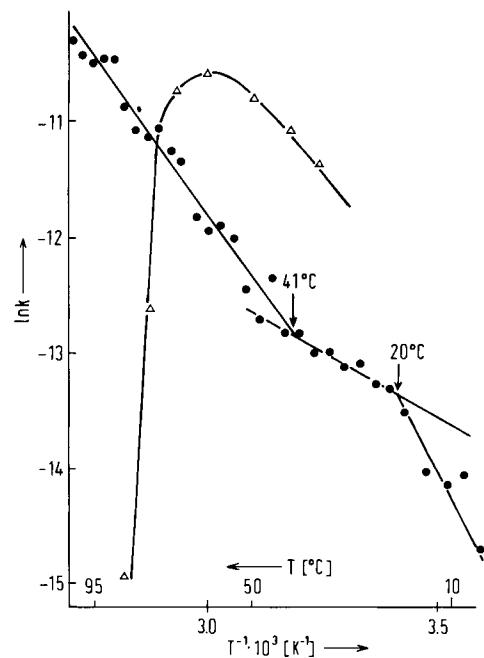


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Harnstoffhydrolyse für gelöste —△—△—△— und auf eloxiertem Aluminium adsorbierte —●—●—●— Urease.

Die Temperaturabhängigkeit der Harnstoffhydrolyse wurde über den gesamten Bereich von 2 bis 98 °C (30 Messungen) am gleichen Präparat bestimmt, was die Wiederverwendbarkeit dieses trägegebundenen Enzyms hinreichend demonstriert. Bei nicht zu hohem Ureaseangebot zeigt das adsorbierte Enzym eine gegenüber dem freien Zustand erhöhte Aktivität. Ein Vergleich mit den herkömmlichen anorganischen Träger-