|  |
| --- |
| Abiturprüfung 2015 Chemie (Bayern G8)Aufgabe A1: Milch |

BE

1 Kuhmilch besteht zu über 80 % aus Wasser. Zudem enthält sie etwa 3,4 % Pro­teine. Der überwiegende Anteil davon gehört zu den Caseinen, die in der Milch große Micellen bilden. Eine besondere Rolle spielt dabei das Kappa-Casein.

|  |
| --- |
| 95731_Jg15_A1_01_cd |

Abb. 1: Modellhafte Darstellung des Querschnitts durch eine Caseinmicelle  
(verändert nach: C. Phadungath: Casein micelle structure: a concise review. In: Songklanakarin Journal of Science and Technology (2005) 27, S. 201– 212)

1.1 Bei der Quarkherstellung wird das Enzym Chymosin aus Kälbermägen zur Milch gegeben. Es spaltet den mit B gekennzeichneten Teil des Kap­pa-Caseins ab. Nach kurzer Zeit flockt das gesamte Casein aus und kann ab­geschöpft werden.

Erläutern Sie, weshalb die Caseinmicellen vor Enzym-Zugabe wasser­lös­lich sind, und beschreiben Sie, wie die enzymatisch unterstützte Ver­än­de­rung der Kappa-Caseinmoleküle zum Ausflocken der Proteine aus der Milch führt! 7

1.2 Es wurde nach Alternativen zur Verwendung von Chymosin gesucht. Ab­bil­dung 2 zeigt das Ergebnis der Untersuchung zweier Proteasen, die eben­falls zum Ausflocken der Caseine in der Milch verwendet werden kön­nen. Hierbei wurden gleiche Mengen von Enzym A aus einem Schim­mel­pilz und Enzym B aus der Wilden Artischocke verwendet.

|  |
| --- |
| 95731_Jg15_A1_02_cd |

Abb. 2: Abhängigkeit der Enzymaktivität der Enzyme A und B von der Kappa-Casein-Massen­konzentration  
(Reprinted from Journal of Dairy Science, Vol 89, Iss. 10, J.M. Ageitos,J.A. Vallejo,M. Poza,T.G. Villa, Fluorescein Thiocarbamoyl-Kappa-Casein Assay for the Specific Testing of Milk-Clotting Proteases, p. 3774. Copyright 2006, with permission from Elsevier.)

Vergleichen Sie die Abbaugeschwindigkeit der Enzyme A und B bei einer Kappa-Casein-Massenkonzentration von 2,5 g  L–1 und erklären Sie die Auswirkung einer Konzentrationserhöhung des Kappa-Caseins um 0,5 g  L–1 auf die Aktivität der beiden Enzyme! 6

2 Im Jahr 1935 wurden Versuche durchgeführt, um aus Casein technisch ver­wertbare Kunststoffe herzustellen. Hierzu wurde das Casein mit Metha­nal behandelt. Dadurch entstanden Methylenbrücken zwischen den Caseinmolekülen:

|  |  |
| --- | --- |
| 95731_Jg15_A1_01 | Abb. 3: Strukturformelaus­schnitt aus dem mit Methanal behandelten Casein |

2.1 Im Caseinmolekül findet man verschiedene Sekundärstrukturen.

Nennen Sie zwei Sekundärstrukturen und vergleichen Sie diese! 5

2.2 Beschreiben Sie, zwischen welchen Bestandteilen der Caseinmoleküle die Methylenbrücke ausgebildet wird, und erläutern Sie, welche Auswir­kung die Behandlung mit Methanal auf die Zugfestigkeit des Materials hat! 6

2.3 Während Kunststoffe auf Basis von Casein bereits seit langem bekannt sind, stellen Polyesterhydrazide (PEH) neuartige Kunststoffe dar, die auf­grund ihrer mechanischen Eigenschaften und ihrer biologischen Ab­bau­barkeit von Interesse sind.

Die Abbildung zeigt die Repetiereinheit eines solchen Polymers:

95731_Jg15_A1_02

Abb. 4: Repetiereinheit eines PEH-Polymers

Die Polymerketten zeigen strukturelle Ähnlichkeiten zu anderen Poly­kon­densaten. Beim biologischen Abbau werden die Esterbindungen im Po­ly­mer enzymatisch gespalten.

Formulieren Sie die Strukturformelgleichung für diese Hydrolyse! 5

3 Milchbestandteile können auch zur Herstellung von Hautcremes ver­wen­det werden. Dazu wird z. B. Lecithin aus der Milch durch das Enzym Phospho­lipase A1 enzymatisch gespalten. In mehreren Versuchsreihen wurde die Abhängigkeit der Enzymaktivität von der Temperatur und dem pH-Wert der Lösung untersucht. Das folgende Diagramm zeigt die Un­ter­suchungsergebnisse:

|  |  |
| --- | --- |
| 95731_Jg15_A1_03_cd | Abb. 5: Abhängigkeit der Enzymaktivität der Phospholipase A1 von pH-Wert und Tem­peratur (verändert nach: Sankyo Lifetech Company Ltd (Hrsg.): Novel phos­pho­lipase A1, process for its preparation and the use thereof. Patentschrift EP 0 575 133 B2, Tokyo 1993) |

3.1 Erläutern Sie die dargestellte Abhängigkeit der Enzymaktivität vom pH-Wert der Lösung bei einer Temperatur von 30 °C anhand einer Modell­vor­stellung! 7

3.2 Zeichnen Sie ein vollständig beschriftetes Diagramm der Abhängigkeit

der Enzymaktivität von der Temperatur bei pH = 4,5! 4

40

Lösungsvorschläge

1.1 Kappa-Casein Moleküle bestehen aus einem lipophilen Molekülteil A und einem hy­drophilen Molekülteil B. Dieser **amphiphile** Charakter der Moleküle ist dafür ver­antwortlich, dass Kappa-Casein Moleküle **grenzflächenaktiv** sind. Dabei ragt der po­lare Molekülteil B in die wässrige Phase der Milch-Emulsion und ist so­mit für die Wasserlöslichkeit der Micelle verantwortlich. Der unpolare Rest A wird von den Wassermolekülen abgeschirmt.

Das Enzym Chymozym spaltet den Molekülteil B aus dem Kappa-Casein-Mole­kül ab. Dadurch verlieren sie den polaren, d. h. hydrophilen Teil und die unpola­ren Reste A werden nicht mehr abgeschirmt. Die Spaltprodukte B sind lipophil und **aggregieren** zu größeren Einheiten. Dies entspricht der Beobachtung, dass Milch nach Zugabe des Enzyms ausflockt.

|  |  |
| --- | --- |
| r  r | 1.2 Bei dem Operator „vergleichen“ wird nach Gemeinsamkeiten und Unterschie­den gefragt. |

In beiden Fällen steigt die Geschwindigkeit des enzymatischen Abbaus mit der Subs­trat­konzentration.

Die maximale Abbaugeschwindigkeit von Enzym A ist bei der Substratkon­zen­tra­tion von 2,5 g  L–1 Casein mit über 16 g  h–1 jedoch viermal so groß, wie die Ab­bau­geschwindigkeit des Enzyms B. Steigert man die Substrakonzentration um 0,5 g  L–1 auf 3,0 g  L–1 Casein, so beo­bachtet man bei Enzym A eine weitere Stei­­gerung der Abbau­ge­schwindig­keit, während bei B keine weitere Steigerung mehr eintritt. Dies lässt sich da­durch erklären, dass bei Enzym B bei 2,5 g  L–1 Subs­trat­konzentration bereits alle Enzym-Substrat-Komplexe gebildet sind, während vom En­zym A noch freie Enzym-Moleküle vorliegen, die durch weitere Zu­gabe von Subs­trat­molekülen besetzt werden können.

2.1 Mögliche Sekundärstrukturen von Peptid-Molekülen sind:

**-Helix:** Dabei handelt es sich um eine schraubenförmige Struktur, bei der die Res­te der Aminosäuren nach außen ragen.

**-Faltblatt:** Dabei handelt es sich um eine Faltblattstruktur ähnlich einer Zieh­har­mo­nika, bei der die Reste der Aminosäure abwechselnd nach oben bzw. unten aus der Faltblattstruktur herausragen.

2.2 Durch die Gabe von Methanal reagieren freie Aminogruppen der Amino­säu­re­res­te mit der **Säureamid-Bindung** (Peptidbindung) unter Wasserabspaltung (Kon­densation). In der Folge entsteht eine Methylenbrücke.

Die Verknüpfung der einzelnen Peptidmoleküle durch diese zusätzlichen Elek­tro­nen­paar­bin­dun­gen führt zu einer Vernetzung. Die Zugfestigkeit erhöht sich, da nun mehr Kraft benötigt wird, um die einzelnen Moleküle gegen­ein­an­der zu ver­schie­ben.

|  |  |
| --- | --- |
| r  r | 2.3 Die Pro­dukte der Hydrolyse lassen sich leicht erschließen, in dem man das Mo­le­kül – wie in der Angabe beschrieben – an den Esterbindungen spaltet. |

95731_Jg15_Lsg_A1_01

3.1 Bei einer enzymatischen Reaktion bindet ein Substrat an das aktive Zentrum des En­zyms nach dem sog. **Schlüssel-Schloss-Prinzip**. Der räumliche Bau eines Subs­trates muss demnach genau komplementär zum räumlichen Bau des aktiven Zentrums des Enzyms sein. Dann findet die enzymatische Reaktion statt.

Aus den Messdaten im Diagramm für die Enzymaktivität bei 30 °C (Optimums­kur­ve) ergibt sich, dass die Enzymaktivität von Phospholipase A1 bei einem pH-Wert von ca. 4,5 am größten ist.

|  |
| --- |
| 95731_Jg15_Lsg_A1_01_cd |

Verändert sich der pH-Wert, ändert sich auch der räumliche Bau des Proteinan­teils der Phospholipase A1. In der Folge sinkt die Enzymaktivität, weil das Subs­trat nicht mehr an das aktive Zentrum des Enzyms passt und es daher nicht mehr von diesem umgesetzt werden kann.

|  |  |
| --- | --- |
| r  r  r  r | 3.2 Bei dieser Aufgabe muss man die Informationen aus Abb. 5 über die von der Tem­peratur sowie dem pH-Wert abhängige maximale Enzymaktivität benutzen. Dafür wer­den die Enzymaktivitäten bei pH = 4,5 für die unter­schiedlichen Tem­pera­tu­ren ermittelt und in einem Dia­gramm gegen die Temperatur aufgetragen. |

Bei pH = 4,5 ergeben sich für die gegebenen Temperaturen folgende Enzym­akti­vi­täten:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Temperatur | 30 °C | 40 °C | 50 °C | 60 °C | 70 °C |
| relative Enzymaktivität | 60 % | 80 % | 100 % | 95 % | 35 % |

In dem folgenden Diagramm ist die Abhängigkeit der relativen Enzymaktivität von der Temperatur dargestellt:

|  |
| --- |
| 95731_Jg15_Lsg_A1_02_cd |