

75. J. GRÜSS: Hydrogenase oder Reduktase?

(Eingegangen am 24. Oktober 1908.)

Das in der Hefe vorkommende Enzym Hydrogenase wurde 1889 von REY-PAILHADE entdeckt und später von einigen Autoren auch als „Philothion“ bezeichnet. POZZI-ESCOT stellte seine katalytische Wirkung fest, wodurch die Annahme des hypothetischen Enzyms „Katalase“ hinfällig wurde. Die reduzierende Eigenschaft habe ich dann 1904 näher untersucht und durch genaue Messung ermittelt, daß gleichzeitig und parallel mit der Entwicklung von H_2S auch solche Stoffe, welche Sauerstoff abgeben, in gleichem Maßstabe reduziert werden.

Dieses Verhalten zeigten diejenigen Farbstoffe, die durch Reduktion in Leukobasen übergehen. Als Beispiel gab ich an: Methylenblau, Fuchsin und Traepaeolin. Besonders leicht werden die farbigen Phenylendiaminverbindungen mit angelagerten OH- und NH_2 -Gruppen reduziert und schließlich auch anorganische Verbindungen: Molybdaensäure (frischgefällt) und Wolframsäure, welche durch gärende Hefe in die farbigen Verbindungen übergeführt werden.

Das Gesetz ist folgendes: Bezeichnet man die Gärkraft einer Hefe mit G , gemessen durch die Anzahl ccm CO_2 , die man unter bestimmten Bedingungen der Zeit und der Temperatur von einer bestimmten Hefemenge erhält, so wird man unter den gleichen Bedingungen bei Zusatz von Schwefel S g Schwefelwasserstoff gewinnen und bei Zusatz von Molybdaensäure B g der blauen Verbindung.

Läßt man diese Gärungen in Gegenwart von 5% NaCl erfolgen, so sinkt G auf $\frac{1}{n} G$, S auf $\frac{1}{n'} S$ und B auf $\frac{1}{n''} B$. Erhöht man nun den Kochsalzgehalt, so werden die Beträge von n , n' und n'' größer d. h. die betreffenden Mengen von Kohlensäure und reduzierter Substanz werden geringer, und bei 12% NaCl werden die Zahlen n , n' und n'' sehr groß d. h. die Einwirkung der Hydrogenase ist fast erloschen.

Wenn nun schon das ziemlich stabile Methylenblau in die Leukoverbindung übergeht und die Molybdaensäure blau wird, so kann es niemand überraschen, wenn auch aus dem Natriumselenit

Selen abgeschieden wird, denn wie schon in den Lehrbüchern angegeben wird, bewirken auch organische Stoffe die Reduktion der selenigen Säure, und die Lösung trübt sich daher an der Luft, wenn Staub hineinfällt.

Ist es nun nötig, als Ursache der Selenausscheidung durch gärende Hefe ein von der schon bekannten und wohl charakterisierten Hydrogenase noch verschiedenes Enzym „Reduktase“ annehmen zu müssen?

Es läßt sich sehr leicht nachweisen, daß die Reduktion des Natriumselenits durch Hydrogenase, also durch Wasserstoff in statu nascendi zustandekommt. Wir setzen zu gärender Hefe Natriumselenitlösung und Schwefelblumen.

Was ist die Folge? — Entwickelt die gärende Hefezelle Wasserstoff, so muß dieser die Lösung durchdringen und auf diesem Wege das Natriumselenitmolekül reduzieren; er gelangt dann nicht mehr zum Schwefelmolekül. Dies traf auch in der Tat ein: es fiel alsbald orangerotes Selen (nicht etwa das gelbe SeS_2). Sowie aber alles Natriumselenit reduziert war, begann die Entwicklung von H_2S .

Nach diesem Versuch wird sich wohl niemand zu der Hypothese versteigen, daß erst eine „Reduktase“ tätig ist, und wenn diese aufgehört hat zu wirken, eine Hydrogenase ihre Reaktion eintreten läßt — oder mit anderen Worten noch drastischer: erst nimmt die Hefe durch „intramolekulare Atmung“ dem Selenit Sauerstoff ab und nachdem dies stattgefunden hat, wird der Schwefel mit Wasserstoff versorgt.

Zur Entscheidung der Frage ist das Natriumselenit allein gänzlich ungeeignet: denn sowohl durch Wasserstoff in statu nascendi als auch durch Sauerstoffentziehung fällt Selen aus der Lösung:

1. Na_2SeO_3 -Lösung + Natriumamalgam geben eine Ausscheidung von Selen — also Reduktion durch H in st. nasc.
2. In eine farblose Lösung von Tetramethylparaphenylendiaminchlorid mit ein wenig Salzsäure angesäuert und unter einer Wasserstoffatmosphäre gehalten setzen wir etwas Na_2SeO_3 — sofort wird die Lösung rotviolett, und es beginnt eine Ausscheidung von Selen. Bei dieser Reduktion wird der selenigen Säure direkt Sauerstoff entzogen.
3. Schließlich fällt aus Na_2SeO_3 -Lösung durch Milchsäure Selen nieder. Da bei der Gärung Milchsäure entstehen soll, so kann man im voraus nicht wissen, welcher Anteil durch die ent-

stehende Milchsäure und welcher durch die Reduktion des Wasserstoffes in st. nasc. ausfällt.

Wenn nun PALLADIN findet, daß bei Zusatz von Glukose zu Zymin + Na_2SeO_3 -Lösung die Selenausscheidung gehemmt wird, so ist dies die Umkehrung meines Versuches¹⁾, durch welchen ich fand, daß ein Zusatz von Schwefel zu gärender Hefe weniger Alkohol entstehen läßt, denn der naszierende Wasserstoff wird teilweise zur Bildung von H_2S verbraucht und so der Alkoholbildung entzogen.

Ich kann aus dem erwähnten PALLADINschen Versuch nur den Schluß ziehen, daß zur Alkoholbildung weniger Energieverbrauch nötig ist als zur Abspaltung von O aus Na_2SeO_3 , oder mit anderen Worten: Die Alkoholbildung durch naszierenden Wasserstoff geht leichter vor sich als die Reduktion des Na_2SeO_3 .

Die direkte Einwirkung der Hydrogenase auf das Glukosemolekül hat mit einer Sauerstoffentziehung nichts zu tun, sondern mit einer Wasseraddition.

Nach den von mir gegebenen Gleichungen (l. c.) würde eine Hydrogenase-Einheit 1 Äquivalent Wasser zu $\frac{10}{3}$ Äquivalent Glukose addieren, wodurch $\frac{2}{9}$ Äquivalent Wasserstoff frei werden.

Es können danach verschiedene Endergebnisse stattfinden:

1. Fall. Der Glukosegehalt, herrührend aus dem anwesenden Glykogen, beträgt weniger als $\frac{10}{3}$ Äquivalent, dann würde ein Zuckerzusatz erst das Wasserstoffäquivalent freimachen. Diesen Fall habe ich bei der Kapillarisation beobachtet: Der Hydrogenase stand fast kein Kohlenhydrat zur Verfügung, und ein Glukosezusatz bewirkte eine erhöhte Ausscheidung von H_2S in Gegenwart von Schwefel.

2. Fall. Der Glukosegehalt ist gleich $\frac{10}{3}$ Äquivalent oder beträgt wenig mehr, dann würde ein Zuckerzusatz Alkoholbildung hervorrufen, und ohne diesen Zusatz ist der Wasserstoff frei und wird Reduktion bewirken als Selenausscheidung und Bildung von H_2S .

Dieser Fall trifft meist für das Zymin zu. Die Versuche habe ich unter Sauerstoffausschluß unternommen, da Autoxydationen störend einwirken. In zwei Versuchen war die Selenausscheidung

1) Zeitschr. f. das ges. Brauwesen XXVII. 1904.

und die Entwicklung von H_2S mit und ohne Glukose fast gleich¹⁾, und dies entspricht den Angaben von P. KRAUSE, nach welchem alle Präparate Selbstgärung aufweisen, die aber keine konstante Größe hat und deshalb zur Anstellung der Gärprobe zwecks Zuckernachweises nicht geeignet sind.

3. Fall. Die Hydrogenase ist dem Glykogen gegenüber im Überschuß vorhanden. Ein Glukosezusatz bewirkt dann eine starke Entbindung von Wasserstoff. Ist nun Na_2SeO_3 oder Schwefel zugegen, so veranlaßt gerade der Zuckerzusatz eine erhöhte Ausscheidung von Selen oder H_2S .

Diesen Fall kann man an der lebenden Hefezelle leicht beobachten.

Die Hefe, welche Gärung ausübt, scheidet unvergleichlich mehr Selen und H_2S aus, als eine solche, die sich ohne Zucker in Wasser befindet. Es ist leicht möglich, daß der Zucker eine Art Reizwirkung auf die Entstehung der Hydrogenase ausübt.

Damit ist ausgesprochen, daß die Hydrogenase mit der Diastase auf einer Stufe steht: sie kann durch ihre Tätigkeit bei der Wasseraddition unverändert bleiben, und darin liegt gerade die Enzymnatur.

„Reduktase“ trägt einen Widerspruch in sich selbst. Man kann zunächst fragen: „Wo bleibt denn der Sauerstoff, welchen sie dem Substrat entzieht? Verschluckt sie ihn oder gibt sie ihn wieder von sich?“ Wenn nicht — dann ist sie kein Enzym, da sie sich dauernd durch Oxydation verändert.

Bei der Lagerung der Hefe geht der Gehalt an Hydrogenase zurück, und nun erfährt der Gehalt an Oxydase eine Steigerung. Läßt man obergärige Hefe unter aseptischen Bedingungen im feuchten Raum lagern, so kann sie schließlich einen hohen Gehalt an Oxydase aufweisen und dann einen sehr niedrigen an Hydrogenase.

Aus der Hefeliteratur ist „Reduktase“ zu streichen und durch Hydrogenase zu ersetzen, denn jener Begriff ist weder sachlich, noch sprachlich, noch geschichtlich gerechtfertigt.

1) Entsprechend etwa $\frac{20}{3}$ Äquivalent Glukose.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1908

Band/Volume: [26a](#)

Autor(en)/Author(s): Grüss(Grüß) J.

Artikel/Article: [Hydrogenase oder Reduktase 627-630](#)