

ENZIMS I VITAMINES

CONCEPTE D'ENZIM.

Els enzims són biocatalitzadors autògens d'acció específica. Són substàncies que actuen com a catalitzadors molt potents i eficaços. La majoria són de naturalesa proteica, tot i que algunes molècules d'ARN (ribozims) també actuen com a enzims. Com a catalitzadors, els enzims actuen en petita quantitat i es recuperen indefinidament. No porten a terme reaccions que siguin energèticament desfavorables, no modifiquen el sentit dels equilibris químics, sinó que acceleren la seva consecució. Totes les transformacions químiques que es donen als organismes (conegudes en conjunt com a [metabolisme](#)) són catalitzades per enzims.

CARACTERÍSTIQUES QUÍMIQUES.

Exceptuant ribozims, sempre tenen una part proteica. Es poden classificar, segons l'estructura en dos tipus:

1. Enzims estrictament proteics: quan només tenen cadenes polipeptídiques
2. Holoenzims: quan la part proteica es combina amb molècules d'altre tipus

Els [holoenzims](#), actuen amb l'ajuda d'estructures no proteiques unides per [interaccions febles](#), en aquest cas la part proteica s'anomena [apoenzim](#) i la no proteica [cofactor](#).

El cofactor pot ser:

- [Cofactor inorgànic](#). Quan es tracta d'ions metàl·lics (poques vegades altres molècules inorgàniques). En són exemples el Zn^{2+} i el Mg^{2+}
- [Cofactor orgànic](#) o [Coenzim](#). Quan és una molècula orgànica. S'ha d'assenyalar, que moltes vitamines funcionen com coenzims. En són exemples el NAD^+ , el $NADP^+$, el FAD^+ , el coenzim A, etc

Quan la part no proteica és orgànica i està unida per enllaços covalents s'anomena [grup prostètic](#) com a qualsevol heteroproteïna, No és habitual.

Un mateix cofactor o coenzim pot formar part de diversos enzims. Determina l'especificitat de funció, però no la de substrat.

CARACTERÍSTIQUES DE L'ACCIÓ ENZIMÀTICA. PROPIETATS DELS ENZIMS.

ESPECIFICITAT

És a dir exclusivitat en algun aspecte. La principal característica dels enzims és la seva elevada especificitat. L'especificitat dels enzims és doble:

- **Especificitat de substrat.** El substrat (S) és la molècula sobre la qual l'enzim exerceix la seva acció catalítica.
 - absoluta o de grup: només actua sobre un compost químic concret
 - relativa o de grup: actua sobre un grup de substàncies similars
- **Especificitat d'acció.** Cada reacció està catalitzada per un enzim específic.

REGULACIÓ

L'activitat de molts enzims pot ésser controlada amb la presència o absència de determinades substàncies.

DESNATURALITZACIÓ

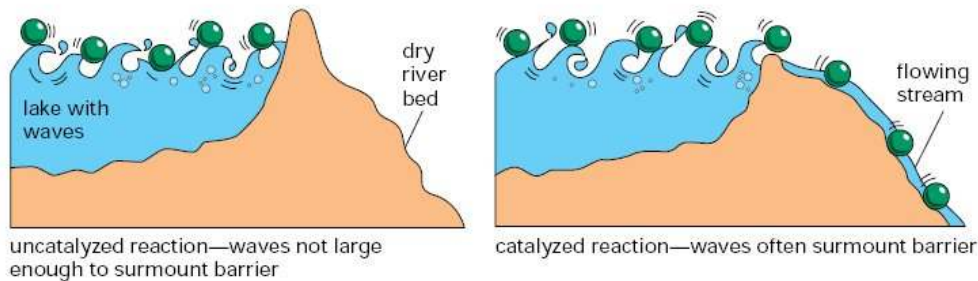
Deixen de funcionar quan la proteïna perd la seva estructura.

MECANISME D'ACCIÓ

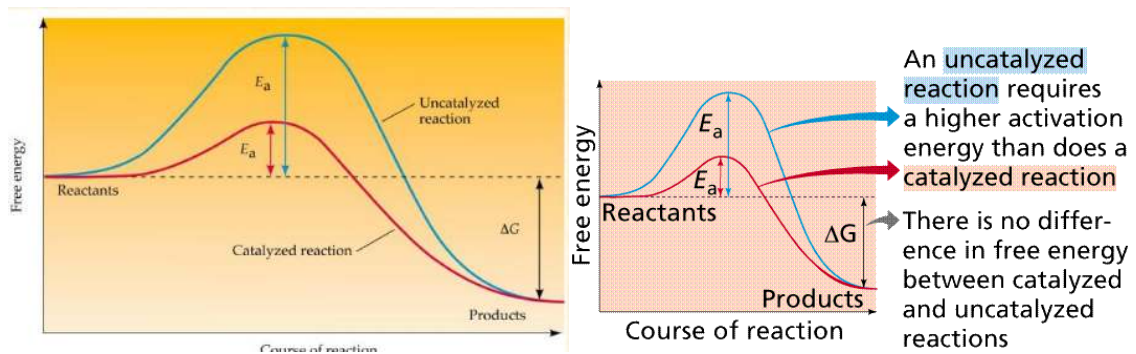
Abans de començar hem de comentar que les substàncies sobre les que actua l'enzim s'anomenen **substrats**, i les substàncies que deriven de la reacció sobre la que actuen **productes**.

ACTIVITAT DELS CATALITZADORS (ASPECTES TERMODINÀMICS)

Una reacció química pot tenir lloc degut a que una fracció important de les molècules de substrat assoleixen un estat energètic suficient que les permet interactuar, rompent o formant enllaços (**estat de transició**). S'anomena **energia d'activació** a l'energia necessària per que un mol de substrat arribi a l'estat de transició.



Els catalitzadors disminueixen molt l'energia de l'estat de transició; així l'energia d'activació és menor i moltes més molècules poden reaccionar.



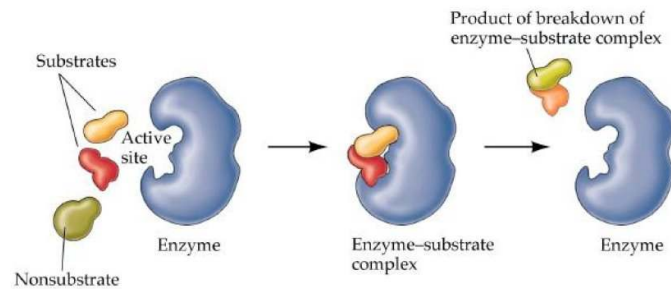
En general un catalitzador és una substància que accelera una reacció química, fins a fer-la instantània o gairebé instantània.

MECANISME D'ACCIÓ DE L'ACTIVITAT ENZIMÀTICA.

L'**acció enzimàtica** es caracteritza per la formació d'un **complex** (ES) que redueix enormement l'estat de transició.



El substrat s'uneix a l'enzim a través de nombroses interaccions febles com són: ponts d'hidrogen, electrostàtiques, hidròfobes, etc, en un lloc específic, el **centre actiu**. Aquest centre és una petita porció de l'enzim, constituït per una sèrie que aminoàcids que interaccionen amb el substrat.



CENTRE ACTIU DELS ENZIMS

El complex enzim-substrat (ES) s'uneix gràcies als radicals d'alguns aminoàcids que estableixen enllaços amb el substrat. La regió de l'enzim que s'uneix al substrat rep el nom de **centre actiu**.

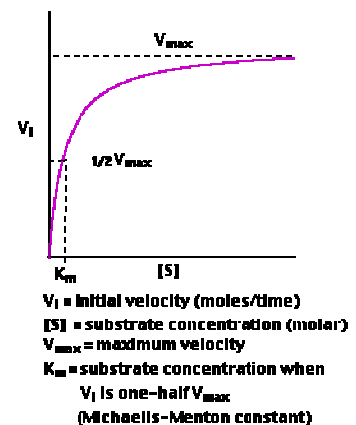
Aquests centres actius presenten les característiques següents:

- Constitueixen **una part molt reduïda** del volum total de l'enzim.
- Tenen una **estructura tridimensional** en forma de cavitat que facilita que el substrat hi encaixe i dificulta que ho faci un altre tipus de molècules.
- Estan **formats per aminoàcids** que, tot i ser distants quant a la seqüència poli-peptídica, queden pròxims a causa dels replers de la cadena. Hi ha dos tipus d'aminoàcids:
 - o **De fixació**, que estableixen enllaços febles amb el substrat i s'hi fixen.
 - o **Catalitzadors**, que estableixen enllaços, dèbils o forts (covalents), amb el substrat i provoquen el trencament d'alguns dels seus enllaços. Són, per tant, els responsables de la seva transformació.
- Els radicals d'alguns d'aquests aminoàcids presenten **afinitat química pel substrat**, per això l'atrauen i s'estableixen enllaços dèbils entre si.

CINÈTICA DE L'ACTIVITAT ENZIMÀTICA

En una reacció enzimàtica amb una concentració d'enzim constant, si s'incrementa la concentració del substrat es produeix un augment de la velocitat de reacció. Com que hi ha més molècules de substrat per unitat de volum, s'augmenta la probabilitat de trobada entre el substrat i l'enzim.

Si es continua augmentant la concentració del substrat, s'arriba a un punt en què la velocitat de reacció ja no s'incrementa. Aquesta velocitat s'anomena **velocitat màxima** ($V_{m\grave{a}x}$). Aquesta situació és deguda al fet que totes les molècules de l'enzim ja estan ocupades per molècules de substrat i ja no es forma el complex enzim-substrat. Aquest procés rep el nom de **saturació de l'enzim**.





A partir d'aquest comportament enzimàtic, Leonor Michaelis i Maud Menten van definir la **constant de Michaelis-Menten** (K_M), que és la concentració del substrat a la qual la velocitat de reacció és la meitat de la velocitat màxima. La constant K_M depèn del grau d'afinitat que hi ha entre l'enzim i el substrat.

L'equació següent permet calcular, a partir de la $V_{m\grave{a}x}$ i la K_M , la velocitat de la reacció a diferents concentracions de substrat.

$$V = V_{m\grave{a}x} \times [S] / (K_M + [S])$$

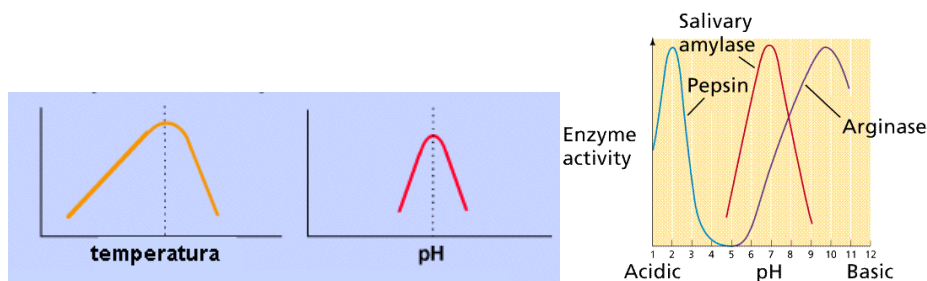
FACTORS MODIFICADORS: EFECTE DEL PH I LA TEMPERATURA

Efecte del pH. Al comprovar experimentalment la influència del pH en la velocitat de les reaccions enzimàtiques s'obtenen corbes que indiquen que els enzims presenten un pH òptim d'activitat. El pH pot afectar de diverses maneres:

- El centre actiu pot contenir aminoàcids amb grups ionitzats que poden variar amb el pH.
- La ionització d'aminoàcids que no estan en el centre actiu pot provocar modificacions en la conformació de l'enzim.
- El substrat pot veure's afectat per les variacions del pH.

Alguns enzims presenten variacions peculiars. La **pepsina** de l'estómac, presenta un òptim a pH=2, i la **fosfatasa alcalina** de l'intestí un pH= 12

La temperatura. Influeix en l'activitat. El punt òptim representa el màxim d'activitat. A temperatures baixes, els enzims es troben "molt rígids" i quan se supera un valor considerable (major de 50:) l'activitat cau bruscament perquè, com proteïna, l'enzim es desnatura.



REGULACIÓ ENZIMÀTICA

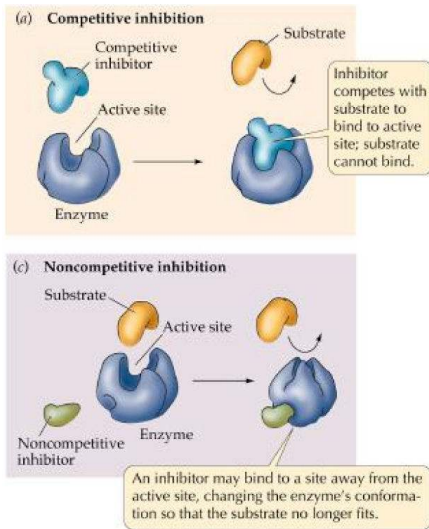
Existeixen substàncies que milloren (activadors) o empitjoren (inhibidors) l'activitat dels enzims.

Tipus d'inhibició:

Inhibició irreversible. Causada per a una unió permanent entre l'inhibidor i l'enzim. No té sentit de regulació biològica (CN i Citocrom c)

Inhibició reversible

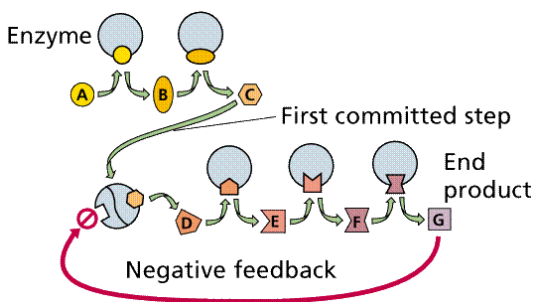
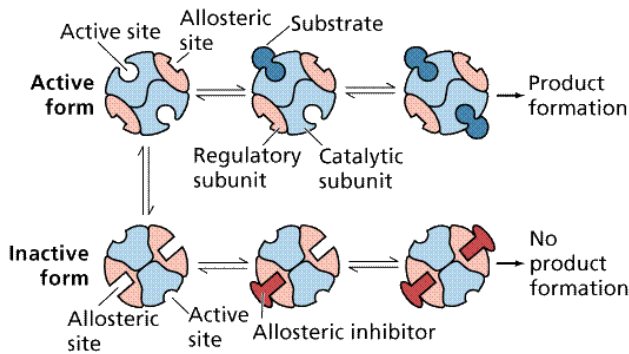
Inhibició competitiva. La substància inhibidora s'uneix al centre actiu de l'enzim, és a dir, competeix amb el substrat. En aquest tipus d'inhibició **no** s'altera la velocitat màxima, ja que elevades quantitats d'enzim anul·len l'efecte de l'inhibidor.



Inhibició no competitiva. La substància inhibidora no es lliga al centre actiu de l'enzim, però modifica l'estructura de la proteïna, de forma que no es pot unir al substrat. Si s'afegeix substrat no augmenta l'efectivitat i la velocitat màxima disminueix.

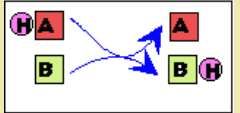
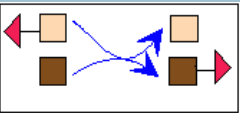
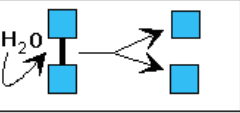
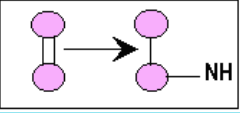
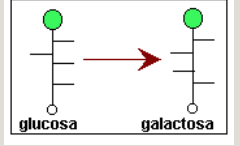
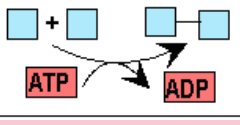
Enzims al·lostèrics.

Són enzims formats per diverses unitats de proteïna entre les quals hi ha cooperació. Els enzims al·lostèrics poden adoptar una forma tensa ("T") de baixa afinitat o una relaxada ("R") d'alta afinitat. La transició entre R i T depèn de la presència d'activadors i inhibidors.



Els enzims al·lostèrics són comuns a processos multienzimàtics, on un dels productes finals pot regular una de les primeres reaccions.

CLASSIFICACIÓ DELS ENZIMS

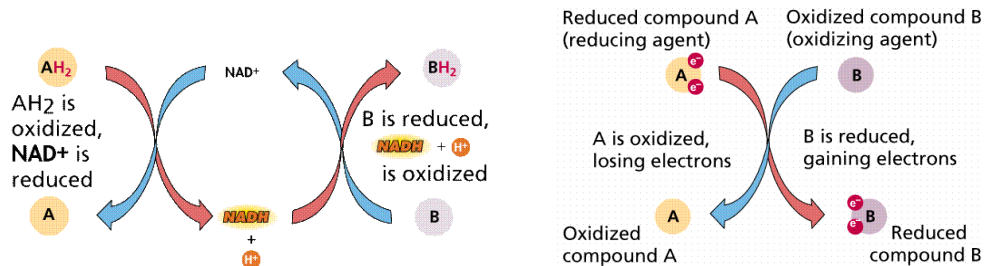
<p>1. --Oxido-reductases (Reaccions de oxido-reducció).</p> <p>Contenen les anomenades Deshidrogenases i les oxidases</p>	<p>Si una molècula es redueix, ha d'haver altra que s'oxidi</p>	
<p>2.--Transferases (Transferència de grups funcionals)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ grups aldehids ▪ grups acil ▪ grups glucosil ▪ grups fosfats (kinases) 	
<p>3.--Hidrolases (Reaccions de hidròlisi)</p>	<p>Transformen polímers en monòmers. Actuen sobre:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ enllaç éster ▪ enllaç glicosídic ▪ enllaç peptídic ▪ enllaç C-N 	
<p>4.--Liasas (Actuen als dobles enllaços)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Entre C i C ▪ Entre C i O ▪ Entre C i N 	
<p>5.--Isomerasas (Reaccions de isomerizació)</p>		
<p>6.--Ligases (Formació d'enllaços, amb intervenció de ATP)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Entre C i O ▪ Entre C i ▪ Entre C i N ▪ Entre C i C. 	

UBICACIÓ DELS ENZIMS

Tots els enzims es produeixen a l'interior de la cèl·lula, però poden actuar a dins o fora de la mateixa. Els enzims exocel·lulars són secretats per la cèl·lula i actuen a l'exterior, com és el cas dels enzims digestius.

Els enzims endocel·lulars es poden trobar associats a estructures (enzims particulats) o dissolts en el citoplasma, nucleoplasma matriu mitocondrial o altres solucions cel·lulars (enzims solubles).

Exemple d'acció en Deshidrogenases i Oxidases:



VITAMINES

• CARACTERÍSTIQUES GENERALS

És freqüent veure agrupades enzims, vitamines i hormones sota la denominació conjunta de biocatalitzadors. No obstant, el coneixement que poseïm dels mecanismes de acció d'aquestes tres castes de substàncies fa aconsellable matisar molt la definició, ja que són diferents a totes tres.

Les vitamines són substàncies orgàniques de composició química molt variable que són necessàries per al normal desenvolupament de les funcions dels organismes. Si bé els vegetals poden sintetitzar-les, els animals generalment són incapaços, pel que han de ser subministrades en la dieta. Actuen en quantitats molt petites, el que suggereix una possible funció catalítica.

• CLASSIFICACIÓ I FORMA D'ACCIÓ

Les vitamines segons la seva solubilitat es classifiquen en:

1. **Vitamines hidrosolubles.** Són aquelles que es dissolen en aigua, i per aquesta raó es difonen molt bé a la sang. Pertanyen a aquest grup el complex B i la vitamina C.
2. **Vitamines liposolubles.** Són aquelles que es dissolen en dissolvents lipídics. Pertanyen a aquest grup les vitamines A, D, K, E i F.

Les vitamines hidrosolubles són precursors o part de molècules de **coenzims**. Actuen, per tant, en processos de catàlisi enzimàtica.

- **Vitamines del complex B.** Actuen en moltes vies metabòliques i en la formació de glòbuls rojos. Entre altres destaquen: la forma activa de la vitamina B₁, que és el coenzim pirofosfat de tiamina (TPP), intervé en el metabolisme de glúcids i lípids. La B₂ forma part dels coenzims FAD i FMN, que actuen en el cicle de Krebs i en la cadena cel·lular respiratòria. La vitamina B₃ forma part del coenzim NAD, que actua en l'oxidació de glúcids i proteïnes, i del coenzim NADP, que actua en la fotosíntesi. La B₅ forma part del coenzim que catalitza el metabolisme d'àcids grassos i l'àcid pirúvic.

- **Vitamina C.** Intervé en la síntesi del col·lagen. Actua com a cofactor en certes reaccions d'hidroxilació, com en la de prolina a hidroxiprolina.

De les vitamines liposolubles no coneixem amb detall el seu mecanisme molecular de acció, si bé sabem que són necessàries per al correcte funcionament d'organismes superiors.

- **Vitamina A.** Protegeix els epitelis i és necessària per a la percepció visual, ja que actuant com a grup prostètic regenera la rodopsina, molècula que en trencar-se estimula el nervi òptic.
- **Vitamina D.** Regula l'absorció del calci. Per a la seua síntesi a partir de la provitamina cal la insolació de la pell.
- **Vitamina E.** Actua com a antioxidant, ja que impedeix que l'oxigen destrueixi els enllaços dobles d'àcids grassos insaturats.
- **Vitamina K.** Actua en la protrombina, molècula precursora de la trombina, enzim necessari en la coagulació de la sang.

• VITAMINES HIDROSOLUBLES

Són les vitamines del complex B i la vitamina C. Pertanyen al complex B les vitamines B₁ B₂, àcid nicotínic, àcid fòlic, B₆, àcid pantotènic, biotina i B₁₂.

Vitamina B₁ o tiamina. Es troba en el llevat, germen del blat i en el rovell d'ou. El seu derivat, el **pirofosfat de tiamina (TPP)**, és un coenzim que intervé en el metabolisme de hidrats de carboni i àcids grassos. És important en processos d'oxidació que produeixen energia. La seva carència ocasiona una malaltia denominada **beri-beri**.

Vitamina B₂. Es troba en les fulles verdes, llet, ous, fetge i llevat. Forma part dels coenzims FMN i FAD, que intervien en reaccions de oxidació-reducció, formant part de deshidrogenases que participen en processos de respiració cel·lular. La carència produeix dermatitis.

Vitamina B₃ o Àcid nicotínic. Es troba en fulles verdes i germen del blat. És precursor de la niacinamida, que forma part dels coenzima NAD i NADP, que també intervien en mecanismes d'oxidació-reducció, formant part de deshidrogenases dels processos respiratoris. També intervé en processos de l'aparell circulatori i sistema nerviós. La seva carència ocasiona en l'home la malaltia denominada **pelagra (síndrome de les tres D: dermatitis, diarrea i demència)**.

Vitamina B₅ o Àcid pantotènic. Es troba en el llevat, cacauets, rovell d'ou, llet i fetge. Forma part d'un coenzim molt important denominat coenzim A, que intervé en moltes reaccions bioquímiques d'activació de certes molècules que intervien en processos del catabolisme energètic. També participa en la producció d'hormones antiestrés i en la producció d'anticossos i neurotransmissors. La seva carència produeix **dermatitis**, trastorns nerviosos, circulatoris, etc.

Vitamina B₆ o piridoxina. Es troba en el llevat, grans de cereals, llet i en fetge. És precursor d'un coenzim que intervé activament en el metabolisme d'aminoàcids. Intervé en la síntesi de neurotransmissors. La seva carència ocasiona anèmies en alguns animals, així com paràlisi.

Vitamina B₉ o Àcid fòlic. Es troba en fulles verdes, fetge i rovell d'ou. És precursor d'un coenzim que actua en processos de biosíntesi de les purines, i en conseqüència dels àcids nucleics. Intervé de forma molt important en la formació de cèl·lules sanguínies. La seva falta ocasiona **anèmia** i en fillets atura el creixement.

Vitamina H o Biotina. Es troba en el llevat, rovell de l'ou i fruites fresques. Intervé en la síntesi d'àcids grassos. És essencial pel creixement. La seva carència ocasiona **dermatitis**.

Vitamina B₁₂ o cianocobalamina. Es troba en fetge, peix, carn, llet i rovell d'ou. Guareix l'anèmia perniciosa i com coenzim intervé en nombroses reaccions com són, entre d'altres, el metabolisme de àcids nucleics. Intervé en els processos de formació de cèl·lules sanguínies i en el manteniment de la beina de mielina. La seva falta ocasiona **anèmia perniciosa**.

Vitamina C o àcid ascòrbic. Molt relacionada químicament amb els glúcids. Es troba en els agrès (taronges i llimones), tomàquets i verdures i en molts animals. Conserva les parets dels capil·lars, ja que intervé en la síntesi de col·làgena i substància intercel·lular dels capil·lars sanguinis. La seva falta produeix l'**escorbut**, malaltia que patien amb freqüència els marins en l'antiguitat.

• VITAMINES LIPOSOLUBLES

Vitamina A. És un carotenòid. En forma de precursor (el β -carotè), es troba en fulles verdes, pastanagues, etc. Es troba en l'oli de fetge de peix. Protegeix i conserva les mucoses, i és necessària en el procés de la visió. La seva carència origina una malaltia denominada **xeroftàlmia**.

Vitamina D. També anomenada vitamina antirraquítica. És un derivat del ciclopentà-perhidro-fenantrè. Es troba en l'oli de fetge de peix i es produeix per exposició de la pell al sol. Regula el metabolisme del calci i del fòsfor. La seva carència ocasiona raquitisme.

Vitamina E. Es troba en les fulles verdes, en el germen de blat i en alguns greixos vegetals. Actua com a substància antioxidant. La seva falta origina esterilitat.

Vitamina K. Es troba en les fulles verdes i en alguns bacteris. La vitamina K és un factor important en la coagulació sanguínia. La seva falta produeix hemorràgies.

EN RESUM.

Ja s'ha dit que algunes vitamines són necessàries per a laacció de determinats enzims, ja que funcionen com a **coenzims** que intervenen en **diferents rutes metabòliques** i, per això, una deficiència en una vitamina pot originar importants defectes metabòlics, com pot veure's en la taula adjunta:

VITAMINES	FUNCIONIS	Malalties carenciales
C (àcid ascòrbic)	Coenzim d'algunes peptidases. Intervé en la síntesi de col·lagen	Escorbut
B ₁ (tiamina)	Coenzim de les descarboxilases i de les enzim que transfereixen grups aldèhid	Beriberi
B ₂ (riboflavina)	Constituent dels coenzims FAD i FMN	Dermatitis i lesions en les mucoses
B ₃ (niacina)	Constituent dels coenzims NAD i NADP	Pelagra
B ₅ (àcid pantotènic)	Constituent de la CoA	Fatiga i trastorns de la son
B ₆ (piridoxina)	Intervé en les reaccions de transferència de grups amino.	Depressió, anèmia
B ₉ (Àcid fòlic)	Processos de biosíntesi	Anèmies
B ₁₂ (ciancobalamina)	Coenzim en la transferència de grups metil.	Anèmia perniciosa
Biotina	Coenzim dels enzims que transfereixen grups carboxil, en metabolisme de aminoacidos.	Fatiga, dermatitis...

INFORMACIÓ:

- [Aula virtual de bioquímica](#) (Universitat de Murcia)
- [Apunts de bioquímica en JoseACortes.com](#)
- [Curso de biomoléculas](#) (Universitat del País Vasco)
- [An On-Line Biology Book](#)
- [Libro de biología en la pàgina de Lourdes Luengo](#)

- Biología 2on Batxillerat. Santillana.