

废水生物处理

秦麟源 编著

同济大学出版社

废 水 生 物 处 理

秦麟源 编著

同济大学出版社

内 容 提 要

本书就废水生物处理的基本概念、各种处理工艺的机理和设计计算、生化反应动力学及其应用等方面，作了较系统、全面的介绍，并附有计算例题，内容较为丰富。

本书可作为高等学校市政工程（给水排水）、环境工程专业研究生学习废水生物处理课程的教学之用，亦可供从事废水工程和环境工程专业的科研、设计、运行管理工程技术人员以及高等学校师生学习参考应用。

废 水 生 物 处 理

秦麟源 编著

同济大学出版社出版

（上海四平路 1239 号）

新华书店上海发行所发行

复旦大学印刷厂印刷

开本：787×1092 1/16 印张：22.75 字数：576 千字

1989年4月第1版 1989年4月第1次印刷

印数：1—4000 定价：4.55元

ISBN 7-5608-0122-6/X·1

前 言

随着工业的发展以及城市人口的增长，排放到环境中的废水也在不断增加，如不及时将废水妥善收集、处理，势必使环境污染问题愈加严重，从而影响人们的正常生活和生产活动。现在，由于废水任意排放而引起的水污染问题，在各国都有所存在，有的还相当严重，甚至发生水荒和水污染病。为此，当今世界各国人民对解决水污染和其他环境污染，消除公害的要求十分迫切，呼声亦愈来愈高。实际上，现在由于三废（废水、废气、废渣）造成的环境污染问题，已成了世界各国人民普遍关注和急需解决的社会问题。

在解决水污染问题中，利用微生物对物质的代谢活动去消除废水污染的方法，或废水生物处理工艺，由于其具有去除有机污染物效率高、工艺操作管理方便可靠和运转维护费用低的优点，已被人们广泛采用，并作为消除有机污染的主要工艺。

自本世纪初（1914年）英国学者阿登（Edward Ardern）和洛基特（W.T.Lockett）首先创造了废水的活性污泥处理法以来，迄今七十余年中，通过人们的不断实践和改进，废水生物处理工艺，较之过去，已有了很大的改进。对废水生物处理过程机理的认识更加深入，设计计算理论亦有了新的发展。例如运用反应动力学的基本概念去建立废水生物处理过程的数学模式，以便应用于工程实际，更合理地进行废水生物处理工艺的设计计算和运行管理。

本书拟就废水生物处理的基本概念、工艺机理与设计计算、生化反应动力学及其应用等方面，作较系统、全面的阐述，以供广大读者学习应用。由于本人的理论和实践水平有限，谬误之处，在所难免，万望广大读者予以指正。

本书承我系胡家骏教授、上海城市规划设计院周瑾高级工程师和上海市政工程设计院沈德康高级工程师热诚关心、支持和认真审阅，谨在此表示深深的谢意。

秦麟源

写于同济大学环境工程系

一九八八年元月

目 录

第一章 废水生物处理的基本概念	1
§ 1-1 微生物的新陈代谢和底物的降解	1
§ 1-2 生物酶	5
§ 1-3 微生物的营养	14
§ 1-4 微生物的呼吸	17
§ 1-5 废水的好氧生物处理和厌氧生物处理	19
§ 1-6 微生物的生长规律	21
§ 1-7 微生物生长的环境影响	25
参考文献	28
第二章 生化反应动力学基础	30
§ 2-1 反应速度	30
§ 2-2 反应级数	33
§ 2-3 物料衡算	37
§ 2-4 反应器的分析	39
参考文献	49
第三章 生化反应动力学方程式及其应用	50
§ 3-1 米歇里斯-门坦方程式	50
§ 3-2 莫诺特方程式	55
§ 3-3 生化反应动力学方程式在废水生物处理中的应用	58
§ 3-4 生化反应动力学系数的测定	67
参考文献	71
第四章 废水性质和工业废水生物处理的可行性	72
§ 4-1 废水的物理性质	72
§ 4-2 废水的化学性质	77
§ 4-3 废水的生物性质	105
§ 4-4 工业废水生物处理的可行性	103
参考文献	110
第五章 废水的活性污泥处理法	112
§ 5-1 活性污泥法的机理	112

§ 5-2 活性污泥法的动力学计算模式.....	112
§ 5-3 活性污泥法的运行方式及反应器的计算.....	134
§ 5-4 曝气和曝气池的构造.....	158
§ 5-5 活性污泥法系统的工艺设计.....	178
§ 5-6 活性污泥膨胀与克服方法.....	196
参考文献	203
第六章 废水的生物膜处理法	204
§ 6-1 生物膜法的机理.....	204
§ 6-2 生物滤池的性能和构造.....	216
§ 6-3 生物膜法系统的工艺设计.....	232
参考文献	250
第七章 污泥的消化处理	252
§ 7-1 厌氧生物处理法的机理.....	253
§ 7-2 污泥的厌氧消化.....	260
§ 7-3 污泥的好氧消化.....	278
参考文献	284
第八章 生物处理塘	285
§ 8-1 好氧生物处理塘.....	286
§ 8-2 兼性生物处理塘.....	290
§ 8-3 厌氧生物处理塘.....	295
§ 8-4 曝气生物处理塘.....	298
参考文献	306
第九章 生物脱氮	307
§ 9-1 生物硝化.....	308
§ 9-2 生物脱氮法.....	327
参考文献	339
第十章 高浓度有机废水的生物处理法	340
§ 10-1 厌氧接触法.....	340
§ 10-2 厌氧污泥床	344
§ 10-3 厌氧生物膜法	346
§ 10-4 两相厌氧生物处理法	351
§ 10-5 酵母菌生物处理法	353
参考文献	357

第一章 废水生物处理的基本概念

废水生物处理的目的是使废水中挟带的污染物质，主要是有机物，通过微生物的代谢活动予以转化及稳定，达到无害化。在这无害化过程中，有害物质转化和稳定运动的主体是微生物。因此，认识废水生物处理的本质，必然要对微生物的生理活动特性有清晰的理解。也只有把废水生物处理过程的物质运动和微生物的生理活动特性联系起来进行理解、思考，才有可能把废水生物处理的几个基本概念理解清楚。下面就学习废水生物处理必须理解和掌握的几个主要的基本概念，分别予以阐述介绍。

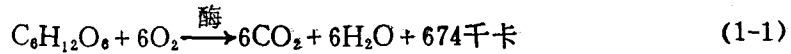
§ 1-1 微生物的新陈代谢和底物的降解

微生物同所有生物一样，在生命活动过程中，不断从外界环境中摄取营养物质，通过生物酶催化的复杂生化反应，提供能量并合成新的生物机体，不断进行着生长繁殖和自我更新，并向外界环境排泄废物。这种生物体在生命活动过程中从外界周围环境吸取养料并在体内不断进行物质转化和交换作用的过程称之为新陈代谢，或物质代谢，简称代谢。从狭义上来讲，为了实现上述的物质转化，而在生物体内进行的一系列复杂的生化反应，就称代谢。各种生物的生命活动，如生长、发育、繁殖、遗传及变异等，都是需要通过新陈代谢来实现的。没有新陈代谢，就没有生命。这亦就是生物体区别于非生物体的一个基本特征。

新陈代谢大体上分为两大类：物质分解及提供能量的代谢，称分解代谢；消耗能量合成生物体的代谢，称合成代谢。这两种代谢，在生物体的生命活动过程中，不是单独进行的，而是相互依赖，密切配合，共同进行，构成了一个有机结合的新陈代谢体系。合成代谢过程中需要的能量和物质由分解代谢提供，而分解代谢过程中产生的物质和能量又用之于合成代谢。可以这样说，合成代谢是在分解代谢的基础上进行的，而分解代谢又是为合成代谢而进行的。它们是生物体内进行新陈代谢运动的不可分割、互为依存的两个重要组成部分。

(一) 分解代谢

分解代谢，或称异化作用，是新陈代谢的基础。一切生物进行生命活动需要的物质和能量都是通过分解代谢提供的。生物体从外界周围环境中摄取营养物质进入体内后，通过分解代谢活动，一方面使得复杂的高分子物质或高能化合物（如大分子有机物）降解为简单的低分子物质或低能化合物；另一方面，在代谢过程中，将高能化合物中所含的能量逐级释放出来。因此，分解代谢的实质是物质由繁到简，由不稳定到稳定以及逐级释放能量的过程。分解代谢是个放能反应。如碳水化合物葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)在有氧情况下，分解代谢的最终产物是二氧化碳(CO_2)，并释放能量，如(1-1)式所示：



即 1 摩尔的葡萄糖在好氧分解代谢过程中，可释放出 674 千卡的能量。

而在无氧情况下，葡萄糖分解代谢的最终产物是甲烷(CH₄)及二氧化碳(CO₂)，如(1-2)式所示：



即 1 摩尔的葡萄糖在厌氧分解代谢过程中，可释放出 6 摩尔或 134.4 升（标准状态下）的可燃气体（沼气）。现沼气热值为 5000 千卡/米³（和甲烷含量有关），则 1 摩尔葡萄糖可回收沼气 672.5 千卡。该值和 (1-1) 式中的 674 千卡接近。说明 1 摩尔葡萄糖不论通过什么途径，好氧分解还是厌氧分解，都可释放出它所含的同样的能量。

(二) 合成代谢

合成代谢，或称同化作用。它是生物体把从外界环境中摄取的营养物质，通过一系列生化反应，转化成复杂的细胞物质的作用。简言之，是机体自身物质制造的过程。在这个过程中，生物合成所需的能量和物质可由分解代谢来提供。亦就是说，分解代谢为合成代谢提供物质基础和能量来源，合成代谢是在分解代谢的基础上进行的。两者紧密配合，构成了一个微妙的新陈代谢体系。推动了一切生物的生命活动。

合成代谢的实质亦就是一个由低能量的较简单物质，转化成高能量的较复杂细胞物质的过程。在这过程中，生物体吸收能量，是一个吸能反应。而分解代谢是放能反应，两者互相偶联。

生物体的新陈代谢可归纳如图 1-1 所示：

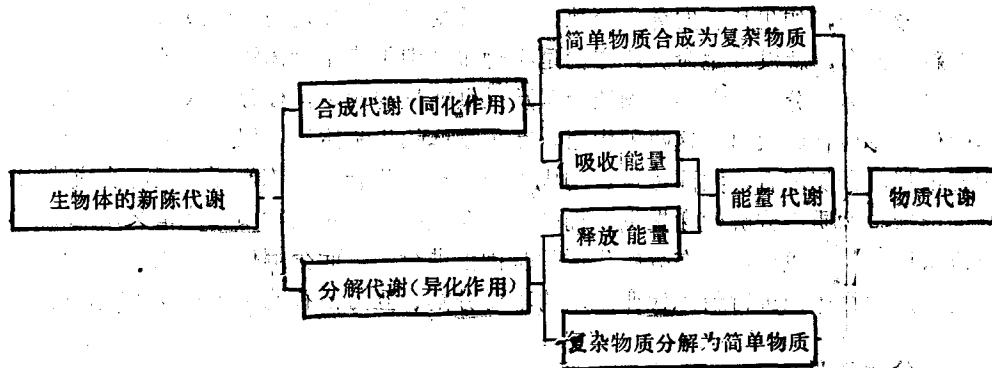
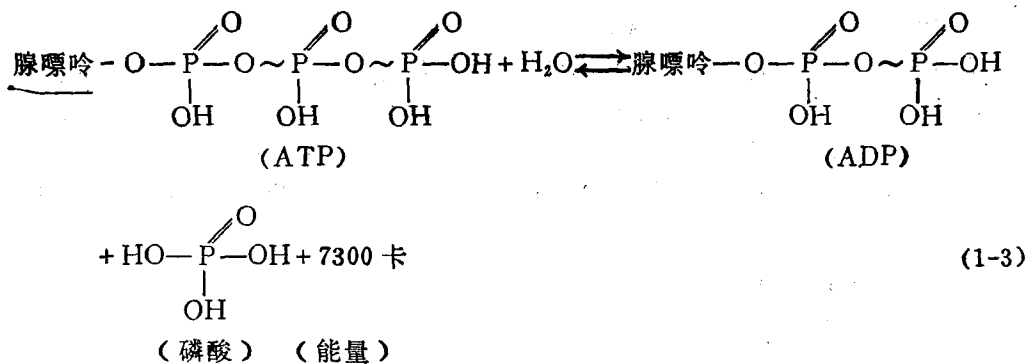


图 1-1 生物体的新陈代谢体系

(三) ATP 的生成

ATP，原文 Adenosine Triphosphate 的缩写，称三磷酸腺苷，是一种高能磷酸化合物。它具有二个高能磷酸键（即磷酸酐键，~P），含~的化合物叫高能化合物。一切生物的生理活动需要的能量，都来自于 ATP 的高能磷酸键。高能磷酸键水解裂开时，释放能量，每生成一摩尔磷酸放出能量 7300 卡。ATP 水解的反应方程式如(1-3)式所示：



ATP 是生物体内蕴藏可利用能的仓库，也是生物体内所需能量的主要来源。ATP 主要由 ADP 磷酸化所生成，亦即上式的逆反应，这是一个吸能反应。

在生物体内，微生物通过新陈代谢活动，在异化作用过程中，将高能化合物（如大分子有机物）降解释放出来的自由能，和 ADP、磷酸合成 ATP，以结合能的形式储存起来。而在同化作用过程中，微生物吸收能量，将低能化合物合成新的细胞物质，能量的供应来自 ATP，同时 ATP 分解为 ADP 和磷酸。这样，生物体内能量的储存和耗用，就是通过 ADP 的磷酸化和 ATP 的水解的偶联反应来实现的，两者是吸能和放能的偶联反应。在生物体内，能量代谢（指能量的产生、转化和利用）就是通过 ATP 和 ADP 的循环运动来完成的。故 ATP 也称作微生物的能量转移中心站。这种 ATP/ADP 能量循环系统和生物体内进行的物质代谢，紧密地连接起来，如图 1-2 中所示。

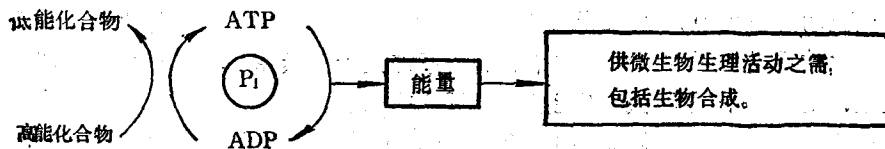


图 1-2 ATP/ADP 循环系统

由上可知，生物体在物质代谢过程中产生的能量，是通过磷酸化作用转移到高能磷酸化合物 ATP 中去的。ATP 的生成，实质上是 ADP 的磷酸化。在这磷酸化过程中，需要提供能量，这个能量可来自化合物在生物氧化过程中产生的化学能或直接来自日光的光能。利用生物氧化释放的能量而进行的磷酸化，并生成 ATP 的过程，称为氧化磷酸化作用。而利用光能进行磷酸化，并生成 ATP 的过程，称为光合磷酸化作用。氧化磷酸化作用是生物界所共有的，包括光合生物在内。而光合磷酸化作用，则仅限于在光合生物中才能发生。

根据生物氧化方式，氧化磷酸化可分为底物水平磷酸化和电子传递磷酸化。

1. 底物水平磷酸化

底物水平磷酸化是指在被氧化的底物水平上发生的磷酸化作用。即底物在被氧化的过程中，形成了某些高磷酸化合物的中间产物，通过酶的作用将高能键直接转给 ADP，生成 ATP。可见 (1-4) 式：



式中：X~P 代表底物在生物氧化过程中形成的高能磷酸化合物。

底物磷酸化也是捕获能量的一种方式，它和氧的存在与否无关。在厌氧发酵作用中，也是进行生物氧化取得能量的唯一方式。

如乙酰磷酸 ($\text{CH}_3\text{COO}\sim\text{P}$)，是由有机酸和磷酸组成的混合酸酐。其高能键在水解时，可释放出 14,500 卡自由能，并生成一个 ATP。乙酰磷酸是由丙酮酸生物氧化而成的，有两种生成方式。第一种方式是在有氧条件下进行的，如 (1-5) 式所示：



式中， $\sim\text{P}$ 代表 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \sim\text{P}-\text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ 。

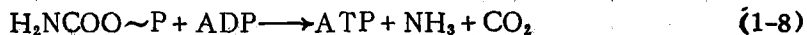
第二种方式是在无氧情况下进行的，如 (1-6) 式所示。



$\text{CH}_3\text{COO}\sim\text{P}$ 在乙酸激酶的催化下，可将 $\sim\text{P}$ 转移给 ADP，生成 ATP。见 (1-7) 式。



又如氨甲酰磷酸 ($\text{H}_2\text{NCOO}\sim\text{P}$)，它是由瓜氨酸在无氧条件下的磷酸化产物。氨甲酰磷酸也可将 $\sim\text{P}$ 转移给 ADP，生成 ATP。见 (1-8) 式。



2. 电子传递磷酸化

这种磷酸化作用是伴随着电子自其供体向其最终受体的传递过程中发生的。电子传递磷酸化是生成 ATP 的一种主要方式，是生物体内能量转移的主要环节。一般常将电子传递磷酸化称作氧化磷酸化。

电子传递流动的过程中，逐级释放能量，这个能量提供 ADP 磷酸化之用。电子传递过程和氧化磷酸化作用是偶联的，而且这个偶联关系亦是十分紧密的。甚至可以这样说，即没有后一个过程，则前一个过程亦就不能发生，反之亦然。

电子传递是镶嵌在细胞线粒体的内膜上进行的。电子传递的过程，要经过一系列的中间电子递体，这些电子递体按一定的顺序排列成链，这个电子传递系统称为电子传递链。在酶的催化作用下，电子从链的前一环传递到后一环，一步一步地进行，一直传递给最终电子受体。而高能磷酸化合物亦都在这个链的不同位置上生成。如 1 分子葡萄糖完全氧化时共脱下 12 个电子，这 12 个电子全部经过电子传递链而输送给氧，最后生成水。每一个电子通过电子传递链时，可在不同位置生成 3 个 ATP，12 个电子共产生 36 个 ATP 分子。故 1 分子葡萄糖完全氧化通过电子传递链，可产生 36 个 ATP 分子。

(四) 底物的降解

微生物和其他生物一样，为了生活，进行各项生理活动，必须从外界周围环境摄取营养物质，予以利用。这些营养物质，在生物体内，通过酶的催化作用，发生一系列的生化反应，从中获得需要的能量和合成新的细胞物质。在废水中存在着各种有机物和无机物。这些物质，一般来说，几乎大部分有机物和部分无机物，都能作为微生物的营养源，而加以利用。这些可被微生物利用的物质，我们通常称之为底物或基质。更确切地说，一切在生物体内可通过酶的催化作用而进行生物化学变化的物质称为底物。

在废水处理中，所谓底物的降解，就是废水中含有的营养物质，被微生物代谢，予以利用、转化，使得原有的复杂的高分子氧化分解为简单的低分子的过程。若废水中的底物主要是有机物，那么，这个过程也称为有机物的降解。

在废水处理工程中，可生物降解的有机物量，人们以 BOD 量相对表示之。而可生物降解的底物量，则其意义就广泛了，它不仅包括有机的，也包括了无机的。如在氮硝化过程中，可生物降解的底物量以 $\text{NH}_3\text{-N}$ 量表示之。

底物降解在废水处理中具有十分重要的意义。如果废水中的底物是可生物降解的，说明该废水采用生物法进行无害化处理是可行的。因此，一般由于生物处理法的运转管理较方便，亦较经济，人们首先要研究观察废水生物处理的可能性，通常简称为废水的可生化性。考察这种可能性的试验，则常称之为废水的可生化性试验。试验的方法有多种，一般较常用的是测定微生物的耗氧量或耗氧速率，测量的仪器可采用瓦勃呼吸仪或溶氧测定仪。将不同时间测得的耗氧量累计值或耗氧速率绘制成微生物的呼吸过程线，即累计耗氧量和时间 ($\text{O}_2 \sim t$) 的关系曲线或耗氧速率和时间 ($\frac{d\text{O}}{dt} \sim t$) 的关系曲线。通过微生物的内源呼吸过程线和废水按接触后的生化呼吸过程线的比较，确定废水的可生化性。当生化呼吸过程线位于内源呼吸过程线之上，说明废水中的物质是可生物降解的。当前者位于后者之下，说明废水中含有对微生物产生毒害或抑制作用的物质。当这两条呼吸过程线发生重合时，则说明废水中的物质是生物难降解的，但不是有毒物质。

§ 1-2 生 物 酶

生物酶，或称酶，是一种生物催化剂。生物体中的一切化学变化，或者说，生物的一切生命活动，都是在酶的催化作用下进行的。生物离开了酶，生命活动就无法进行。因此，我们可以这样说：“没有酶就没有生命”。

酶是由生物细胞本身在新陈代谢活动中产生的。酶本身，就化学本质来说，就是蛋白质。故酶亦可称作是一种具有蛋白质性质的有机催化剂。

(一) 酶的特点

酶不但具有一般无机催化剂所共有的特点，更有其所独具的特殊性能：

1. 酶的催化效率很高。同一反应，酶的催化反应速度比一般催化剂的催化反应速度要大 $10^6 \sim 10^{13}$ 倍。有极少量酶就可催化大量反应物发生转变。如碳酸酐酶催化下列反应，见 (1-9) 式：



每一个酶分子每秒钟能催化 6×10^5 个 CO_2 分子与水结合成 H_2CO_3 。酶催化反应速度很快，比一般非酶催化的快 10^7 倍。

2. 酶有高度的特异性，或称专一性。酶对其所作用的物质，即底物，有着严格的选择性。一种酶只能作用于一些结构近似的化合物，甚至只能作用一种化合物发生一定的反应。例如淀粉酶只能催化淀粉的水解，蛋白酶只能催化蛋白质的水解。两者不能相互代替。若用

一般催化剂，则对作用物的要求就不那么严格，以上物质都可在酸或碱的催化下水解。正是由于酶有高度的专一性，所以细胞的生命活动才得以有条不紊地进行。

3. 酶对环境条件极为敏感。迄今为止，已知所有酶的本质是蛋白质，它的化学组成与一般蛋白质并没有不同。因此，酶和蛋白质一样，在高温、高压、强酸或强碱、重金属盐、紫外线等条件下，都会因蛋白质变性而甚至丧失催化活性。同时酶也常因温度、pH 等的变动或抑制剂的存在而使其活性发生变化。

4. 酶能在常温、常压和中性环境下进行催化反应，而一般非酶催化剂往往需要在高温、高压的环境下才能使催化反应正常进行。例如无机铁催化剂要在 300 个大气压和 400~520℃ 的环境条件下，而且还需要高浓度的氮和氢，才能有效地将氮气和氢气催化合成为氨。相比之下，固氮酶只要在细胞内的生理环境中，就能高效地进行同样的催化反应。

(二) 酶的分类

迄今为止，已经发现的酶达 2000 种以上。酶的种类如此繁多，且催化的反应各式各样，为了避免混乱，便于比较，应将它们统一分类。根据酶催化反应的类型，国际酶学委员会将酶分为六大类：

1. 氧化还原酶

这是一类催化氧化还原反应的酶。它的作用通式为：



式中：AH₂ 为供氢体；

B 为受氢体。

根据供氢体的性质，一般通俗地分为氧化酶、还原酶和过氧化氢酶等。

2. 转移酶

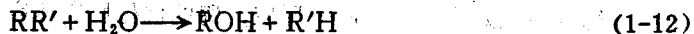
这是一类催化分子间基因转移的酶。它的作用通式为：



式中：R 为被转移的基因，AR 是供体，B 是受体。转移酶可按 R 的性质再分类。R 可为：一碳基（如甲基转移酶），醛基或酮基（如转醛酶或转酮酶），酰基（如酰基转移酶、羧基转移酶），糖基（如戊糖基转移酶、己糖基转移酶），磷酸基（如磷酸转移酶、焦磷酸转移酶），和氨基（如转氨酶）等。

3. 水解酶

这是一类催化水解反应的酶。它的作用通式为：



水解酶的反应一般是不可逆的。式中：RR' 可代表脂键（如脂肪酶）、糖苷键（如淀粉酶、蔗糖酶）和肽键（如蛋白酶、二肽酶）等。

4. 裂解酶

这是一类催化一种化合物分裂为二种化合物的反应及其逆反应的酶。它的作用通式为：



根据被催化的分子内的作用部位和反应产物进一步分类，其中主要的有：脱羧酶，催化分子中的 C—C 键裂解，产物中有 CO₂；脱水酶，催化分子中的 C—O 键裂解，产物中有 H₂O；脱氨酶，催化分子中的 C—N 键裂解，产生氨和醛缩酶，催化分子中的 C—C 键裂解，产生醛。

5. 异构酶

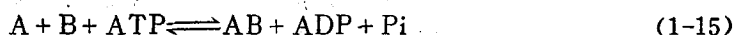
这是一类催化分子异构反应的酶。它的作用通式为：



这类酶催化的反应，只是使分子结构在原有的基础上略有改变。如葡萄糖异构酶可以催化葡萄糖转变为果糖。这两种分子的组成成份是一样的，都是 $C_6H_{12}O_6$ ，但分子结构不同，称为同分异构物。

6. 合成酶

这是一类催化合成反应的酶。这类酶催化剂的生成与 ATP 的一个高能磷酸键断裂相偶联。这类酶近年来被发现的越来越多，在蛋白质、核酸的合成以及 CO_2 的固定中非常重要。它的作用通式为：



式中， Pi 代表 H_3PO_4 ，这类酶如氨基酰-tRNA 合成酶，乙酰 CoA 合成酶，谷氨酰胺合成酶和丙酮酸羧化酶。

(三) 酶促反应速度

细胞内的代谢活动是由无数个酶促反应相联而成的。故代谢活动的强弱直接和酶促反应速度的大小联系着。酶促反应速度或酶反应速度亦就是衡量生化反应快慢的标志。酶反应速度是通过单位时间内底物的消耗量或产物的生成量来测定的。

在酶促反应开始后，于不同时间测定反应体系中底物的量或产物的量，如以底物的消耗量对时间作图，即可得出如图 1-3 中的反应过程线。图中曲线的斜率，即为不同时间的瞬时酶反应速度。由图可以明显地看出，在起始一段时间内，酶反应速度近似常数，即底物的减少量与时间成直线关系。随着时间的延长，曲线斜率逐渐减少，也即反应速度逐渐减少。产生这种现象的原因很多，如由于反应的进行使底物浓度降低；产物的生成而逐渐增大了逆反应；酶本身在反应中失活；产物的抑制等等。为了正确测定酶反应速度，并避免以上因素的干扰，一般测定酶反应的初速度。即测定反应初期在上述因素还来不及起作用时的速度。这个反应初速度可由上述的反应过程线去求得，即由原点作曲线的切线，或由初始段曲线的直线部分来算出。

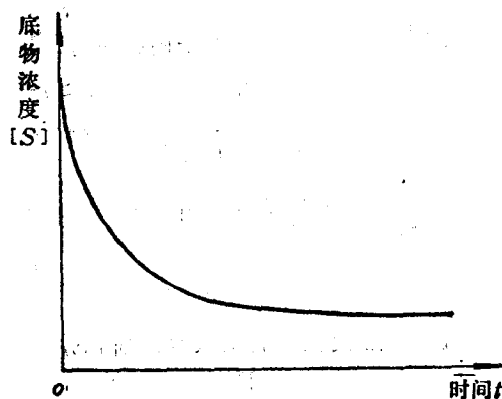


图 1-3 酶反应过程线

酶促反应受许多因素的影响，主要是酶、底物、反应产物、抑制剂、激活剂、pH 值和温度等。其中，酶与底物是最基本的因素，它们的性质、数量变化及相互关系对于酶反应速度具有很大的影响。

1. 酶浓度的影响

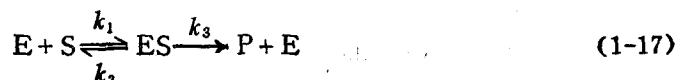
在底物足够过量的情况下，而又不受其他因素的影响时，则酶反应速度 (v) 和酶浓度 $[E]$ 成正比关系，即：

$$v = k[E] \quad (1-16)$$

式中, k 为反应速度常数。

2. 底物浓度的影响 (米氏方程式)

任何一个酶反应,基本上包括底物、酶和产物三个因子。根据中间络合物(中间产物)学说,酶反应分二步进行。即酶作用时,酶E先和底物S结合成一中间络合物ES,然后这一络合物再分解为产物P,并游离出酶。如(1-17)式所示:



由上可见,当底物浓度较低时,只有一部分酶与底物形成中间产物ES,若此时再增加底物浓度,则将有更多的ES生成,反应速度随之增加。当底物浓度很大时,反应体系中的酶分子已全部与底物结合成络合物ES。此时,若底物浓度再增加,因无剩余的酶与之结合,故无更多的ES生成,致反应速度维持不变。

米歇里斯(Michaelis)和曼登(Menten)根据中间产物学说推导了能表示整个反应中底物浓度和反应速度关系的公式,称米歇里斯-曼登方程式,简称米氏方程式。

设 $[E]$ 代表游离酶浓度, $[S]$ 代表底物浓度, $[ES]$ 代表酶和底物结合的中间产物浓度以及 k_1, k_2, k_3 代表各反应的速度常数(见1-17式),则酶与底物结合生成ES络合物的速度

$$v_1 = k_1[E] \cdot [S]$$

ES络合物分解的速度

$$v_2 = k_2[ES] + k_3[ES]$$

当整个反应达到恒定平衡状态时,ES的生成速度和分解速度相等,即:

$$v_1 = v_2, \quad k_1[E][S] = k_2[ES] + k_3[ES] = (k_2 + k_3)[ES]$$

$$\frac{[E] \cdot [S]}{[ES]} = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

$\frac{k_2 + k_3}{k_1}$ 即上述反应达到恒定平衡状态时的平衡常数。现设 $\frac{k_2 + k_3}{k_1} = K_m$,称米氏常数。

$$\frac{[E] \cdot [S]}{[ES]} = K_m \quad (1-18)$$

设 $[E_t]$ 代表酶的总浓度,则 $[E_t] = [E] + [ES]$, $[E] = [E_t] - [ES]$ 代入上式得:

$$\frac{([E_t] - [ES]) \cdot [S]}{[ES]} = K_m, \quad [ES](K_m + [S]) = [E_t] \cdot [S]$$

$$[ES] = \frac{[E_t] \cdot [S]}{K_m + [S]} \quad (1-19)$$

现整个反应的速度,即酶促反应速度 v 可由产物P的生成速度来定,由(1-17)式可见:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_3[ES], \quad [ES] = \frac{v}{k_3}$$

代入(1-19)式,得:

$$v = \frac{k_3[E_t] \cdot [S]}{K_m + [S]} \quad (1-20)$$

当反应体系中的底物浓度 $[S]$ 很大,达到饱和时,所有的酶几乎都以ES的形式存在,即 $[E_t] = [ES]$ 。酶反应速度达最大值 v_m ,即 $v_m = k_3[E_t]$,代入(1-20)式,得

$$v = \frac{v_m \cdot [S]}{K_m + [S]} \quad (1-21)$$

由上式, $K_m = \left(\frac{v_m}{v} - 1\right)[S]$ 。当 $v = \frac{1}{2} v_m$ 时, $K_m = [S]$ 。故 K_m 也可称为半反应速度常数, 即相当于半最大酶反应速率时的底物浓度。

米氏方程式圆满地表示了反应速度和底物浓度之间的关系。

当 $[S]$ 很低时, $K_m \gg [S]$, 则 $v = \frac{v_m}{K_m} [S] = k_c \cdot [S]$, 即反应速度和底物浓度的一次方成正比, 属 1 级反应。

当 $[S]$ 很高时, $K_m \ll [S]$, 则 $v = v_m$ 。即反应速度和底物浓度无关, 属零级反应。

上述的关系式可以图 1-4 表示。由图中可见, 酶反应速度随底物浓度的增大而加快, 但是

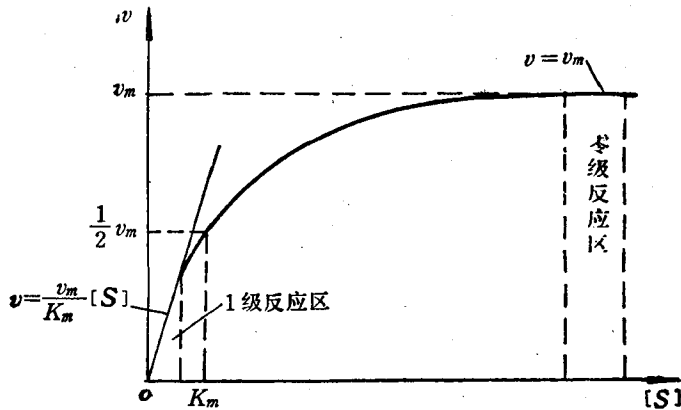


图 1-4 底物浓度与酶反应速度的关系

加快的趋势, 在 $[S] = K_m$ 以后逐渐减缓, 与 K_m 值以前有着明显的差别。随着 $[S]$ 值增加, $v = f(S)$ 的关系曲线的斜率逐渐减小。当 $[S]$ 值很大时, 该曲线的斜率几近于零, 即曲线和 $v = v_m$ 的水平线重合。一般当 $[S] = 10K_m$ 时, 酶反应与零级反应之间的误差只有 9%, 而达 $100K_m$ 时, 则误差不到 1%。 $[S] \leq K_m$ 的一段曲线几乎呈一直线, 斜率为 $\frac{v_m}{K_m}$, 属 1 级反应。

几种酶的米氏常数, K_m 表 1-1

酶	底物	K_m (摩尔, M)
过氧化氢酶	H_2O_2	2.5×10^{-2}
β -半乳糖苷酶	乳糖	4×10^{-3}
麦芽糖酶	麦芽糖	2.1×10^{-1}
谷氨酸脱氢酶	α -酮戊二酸	2×10^{-8}
己糖激酶	葡萄糖	1.5×10^{-4}
	果糖	1.5×10^{-3}
琥珀酸脱氢酶	琥珀酸盐	5×10^{-7}
乳酸脱氢酶	丙酮酸	3.5×10^{-5}
尿素酶	尿素	2.5×10^{-2}
α -淀粉酶	淀粉	6×10^{-4}
蔗糖酶	蔗糖	2.8×10^{-2}

当 $[S] = \frac{1}{10} K_m$ 时, 酶反应与 1 级反应之间的误差为 $< 10\%$, 而达 $\frac{1}{100} K_m$ 时, 误差不到 1% 。

米氏常数 K_m 是酶的特征性物理常数。一种酶在一定条件下, 对某一底物有一定的 K_m 值 (见表 1-1)。酶的 K_m 值愈小, 表明这种酶对该底物的亲和性愈高, 催化底物反应的能力愈强; 反之, 则亲和性愈低, 催化反应能力愈弱。

米氏方程式中的 K_m 和 v_m 值的测定方法很多, 最常用的为列尼维福-波克 (Lineweaver-Burk) 的作图法 (又称双倒数作图法)。

取 (1-21) 式的倒数:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{v_m} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_m} \quad (1-22)$$

上式为 $\frac{1}{v}$ 和 $\frac{1}{[S]}$ 关系的直线方程式,

如图 1-5 中所示。直线的斜率为 $\frac{K_m}{v_m}$, 纵

轴上的截距为 $\frac{1}{v_m}$, 横轴上的截距为 $-\frac{1}{K_m}$ 。

由此, 即可求得 K_m 和 v_m 值。

3. pH 的影响

酶对环境的 pH 值是十分敏感的。每一种酶只能在一定限度的 pH 范围内活动, 若在这范围之外, 酶即失活。而且, 在这有限范围内, 还有一个最适宜的 pH 值。在最适宜的 pH 值时, 酶的反应速率最大, 稍高或稍低于最适宜的 pH 值时, 反应速率就有所降低。偏离最适 pH 值愈远, 酶的活力愈低, 反应速率也就愈小。如图 1-6 中所示。

各种酶的最适宜的 pH 值各不相同, 彼此出入甚大。如胃蛋白酶的最适 pH 为 1.9, 而胰蛋白酶为 8.1。动物体内酶的最适 pH 在 6.5 到 8 之间。

酶的最适 pH 不是固定的常数, 其数值受酶的纯度、底物的种类和浓度、缓冲液的种类和浓度等的影响。

pH 对酶作用影响的机制很复杂, 主要有以下几个方面:

- (1) 环境过酸、过碱能使酶本身变性失活。
- (2) pH 能影响酶分子活性部位上有关基团的解离。

在最适 pH 时, 酶分子上活性基团的解离状态最适于与底物结合, pH 高于或低于最适 pH 时, 活性基团的解离状态发生改变, 酶和底物的结合力降低, 因而酶反应速度降低。

(3) pH 能影响底物的解离。可以设想底物分子上某些基团只有在一定的解离状态时, 才适宜与酶结合发生反应。若 pH 的改变影响了这些基团的解离, 使之不适宜与酶结合, 当

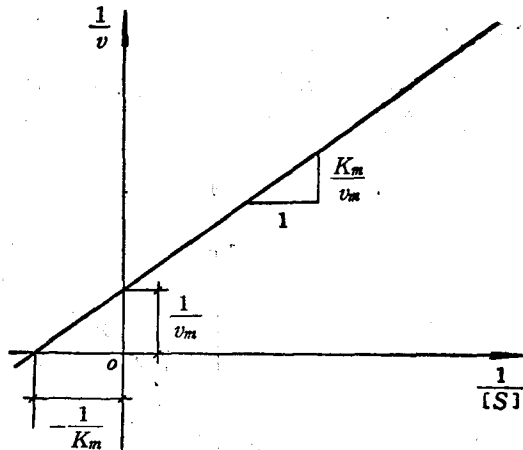


图 1-5 $1/v \sim 1/[S]$ 关系直线

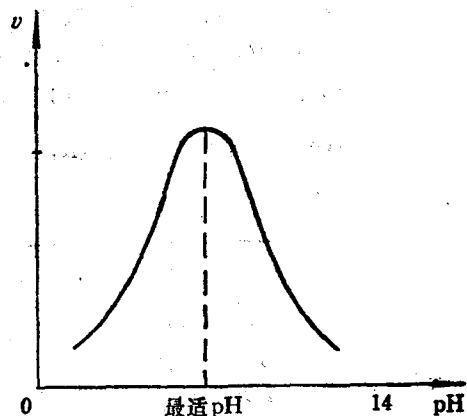


图 1-6 pH 对酶反应速度的影响

然反应速度亦会减慢。

4. 温度的影响

酶本身是一种蛋白质物质，故温度对酶的催化作用有着密切的关系。温度过高，必然使酶变性失活。绝大多数酶当温度达到 60°C 及以上时，即失去活性。

酶反应在常温情况下，一般为 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，和一般化学反应相同，其速度随温度升高而加快。根据一般经验，温度每升高 10°C ，反应速度增加约1倍。

一般来说，在一定温度范围内，酶的活力随温度升高而增高，超过一定温度界限，活力即下降。最大活力时的温度即为酶的最适温度。温度对酶反应的影响，可见图1-7。

各种酶在一定条件下都有其一定的最适宜的温度。通常动物体内酶的最适宜的温度为 $37\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。而植物体内酶的最适宜的温度为 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。

酶的最适宜的温度是受酶作用时间影响的，它是作用时间的函数。作用时间的长短会使酶的最适宜的温度改变。时间愈短，最适宜的温度愈高，反之则愈低。

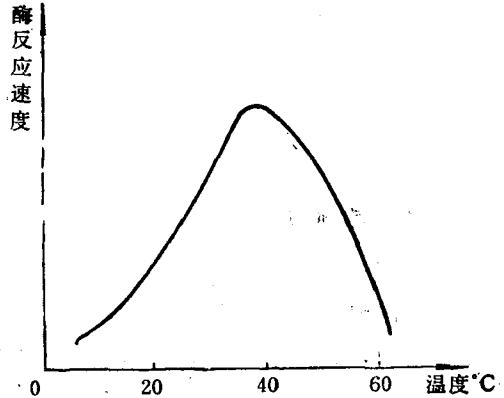


图 1-7 温度对酶反应速度的影响

5. 活化剂的影响

凡是能提高酶活力的物质都称为酶的活化剂。许多酶的活化剂是一些金属离子或其它无机离子。如糖激酶需要 Mg^{++} ，脱羧酶需要 Mg^{++} 、 Mn^{++} 、 CO^{++} ，醛缩酶需要 Mn^{++} ，唾液淀粉酶需要 Cl^{-} 等。

在废水生物处理中，微量金属元素的存在，对微生物来说，亦是相当重要的。正如上面所说，它可提高酶的活性。

6. 抑制剂的影响

凡是能阻碍酶反应速度的化合物，称之为酶的抑制剂。其作用则称为酶的抑制作用。

大家知道，酶分子中具有一个可直接和底物结合，并和酶催化作用直接有关的部位，称为活性部位或活性中心。这活性部位具有与酶活性有关的基团，称为必要基团。必要基团也包括那些在活性部位以外的，对维持酶的空间构型必要的那些基团。这些化学基团如巯基、羟基、羧基、氨基等。因此，只要这些必要基团被破坏，将引起酶的失活。或者是酶的活性部位被与底物的化学结构相类似的化合物（称类似物，如抑制剂）所占据，使得酶不能与底物相结合，则酶的活性亦受到抑制（这种抑制有时也称竞争性抑制）。或者是酶与某种化合物（如抑制剂）结合成稳定的络合物，减低或破坏了酶的活力。

一些重金属离子（如 Hg^{++} 、 Pb^{++} 、 Cu^{++} 、 Ag^{+} 等）和有机磷农药（如敌敌畏、乐果）都是可破坏酶的必要基团的抑制剂。重金属离子主要破坏巯基（ $-\text{SH}$ ），有机磷主要破坏羟基（ $-\text{CH}_2\text{OH}$ ）。故在废水生物处理中，对重金属离子或其他毒物应加以控制，以防止微生物的酶失活。

反应产物的影响

除某些产物，如反应产生的对酶无害的气体，或反应产生的不溶解的固体物质外，一般