

新编废水生物处理

秦麟源 著



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

新编废水生物处理

秦麟源 著



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

本书对废水生物处理的基本概念、工艺机理与设计、生化反应动力学及其应用等作了较系统、全面的阐述,并有计算实例,内容丰富实用。

本书可作为高等学校给水排水、环境工程专业研究生学习废水生物处理课程的教材,亦可供从事该专业的科研设计、管理人员、高等学校相关专业师生学习参考之用。

图书在版编目(CIP)数据

新编废水生物处理/秦麟源著. --上海:同济大学出版社,2011.9
ISBN 978-7-5608-4655-2

I. ①新… II. ①秦… III. ①废水处理:生物处理 IV. ①X703.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 170945 号

新编废水生物处理

秦麟源 著

责任编辑 赵泽毓

责任校对 徐春莲

封面设计 陈益平

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn
(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

印 刷 同济大学印刷厂

开 本 787 mm×960 mm 1/16

印 张 33

印 数 1—2 100

字 数 660 000

版 次 2011 年 9 月第 1 版 2011 年 9 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-4655-2

定 价 78.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

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,势必导致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,在世界各国都普遍存在,有的还相当严重,甚至发生水荒和导致人类患上各种水污染引起的疾病。为此,当今世界各国人民对解决水污染和其他环境污染,消除公害的要求愈加迫切,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,即废水生物处理工艺,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20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,迄今为止近百年中,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也更加深入,设计计算理论也有了新的发展。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。

本书是在1989年第一版《废水生物处理》的基础上,再做重新修订,并将当前人们特别关心的水污染控制与治理问题,予以增补,如:水体自净能力的计算、水体富营养化的防治、废水的生物脱氮与除磷、城镇废水的治理与回用、废水灌溉农田等,做了较详细的阐述。

由于本人水平有限,谬误之处,在所难免,万望广大读者予以指正。

秦麟源

写于同济大学环境科学与工程学院

2011年5月

目 录

前言

第一章 废水生物处理的基本概念	1
第一节 微生物的新陈代谢和底物的降解.....	1
第二节 生物酶.....	6
第三节 微生物的营养	17
第四节 微生物的呼吸	21
第五节 废水的好氧生物处理和厌氧生物处理	23
第六节 微生物的生长规律	26
第七节 微生物生长的环境影响	30
第二章 生化反应动力学基础	35
第一节 反应速率	36
第二节 反应级数	38
第三节 物料衡算	44
第四节 反应器的分析	47
第三章 生化反应动力学方程式及其应用	60
第一节 门坦方程式	60
第二节 莫诺特方程式	65
第三节 反应动力学方程式在废水生物处理中的应用	68
第四节 生化反应动力学系数的测定	81
第四章 废水性质和工业废水生物处理的可行性	86
第一节 废水的物理性质	86
第二节 废水的化学性质	92
第三节 废水的生物性质.....	127
第四节 工业废水生物处理的可行性.....	131

第五章 废水的活性污泥处理法	135
第一节 活性污泥法的机理.....	135
第二节 活性污泥法的动力学计算模式.....	147
第三节 活性污泥法的运行方式及反应器的计算.....	164
第四节 曝气和曝气设备.....	196
第五节 曝气池的构造.....	215
第六节 活性污泥法系统的工艺设计.....	220
第七节 活性污泥膨胀与克服方法.....	245
第六章 废水的生物膜处理法	254
第一节 生物膜法的机理.....	255
第二节 生物滤池的性能和构造.....	269
第三节 生物膜法系统的工艺设计.....	288
第七章 污泥的消化处理	313
第一节 厌氧生物处理法的机理.....	314
第二节 污泥的厌氧消化.....	322
第三节 污泥的好氧消化.....	345
第八章 生物处理塘与废水灌溉	353
第一节 好氧生物处理塘.....	354
第二节 兼性生物处理塘.....	360
第三节 厌氧生物处理塘.....	366
第四节 曝气生物处理塘.....	370
第五节 土壤保护与废水灌溉.....	379
第九章 水体的自净与富营养化	391
第一节 水体的自净.....	391
第二节 水体的保护.....	420
第三节 水体的富营养化与防治方法.....	425
第十章 城镇水污染的控制与治理	429
第一节 城镇废水的治理.....	429
第二节 城镇废水的回用.....	435

第十一章 废水的生物脱氮与除磷	438
第一节 生物硝化.....	439
第二节 生物脱氮法.....	463
第三节 磷的去除.....	478
第四节 氧化沟在生物脱氮与除磷中的应用.....	485
第十二章 高浓度有机废水的生物处理法	495
第一节 厌氧接触法.....	496
第二节 厌氧污泥床.....	500
第三节 厌氧生物膜法.....	503
第四节 两相厌氧生物处理法.....	508
第五节 酵母菌生物处理法.....	512
参考文献	517

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。

第一节 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汲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。此亦即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,如式(1-1)所示。



即 1 mol 的葡萄糖在好氧分解代谢过程中,可释放出 2 824 kJ 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(CH_4)及二氧化碳(CO_2),如式(1-2)所示。



即 1 mol 的葡萄糖在厌氧分解代谢过程中,可释放出 6 mol 或 134.4 L(标准状态下)的可燃气体(沼气)。现沼气热值为 20 950 kJ/m³(和甲烷含量有关),则 1 mol 葡萄糖可回收沼气 2 816 kJ。该值和式(1-1)中的 2 824 kJ 接近。说明 1 mol 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。

生物体的新陈代谢体系可归纳如图 1-1 所示。

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。它具有两个高能磷酸键(即磷酸酐键,~P),含~P 的化合物叫高能化合物。

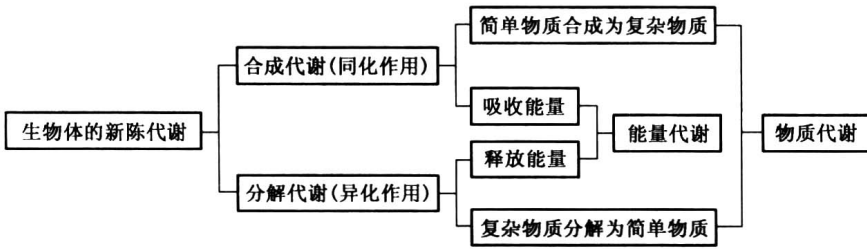
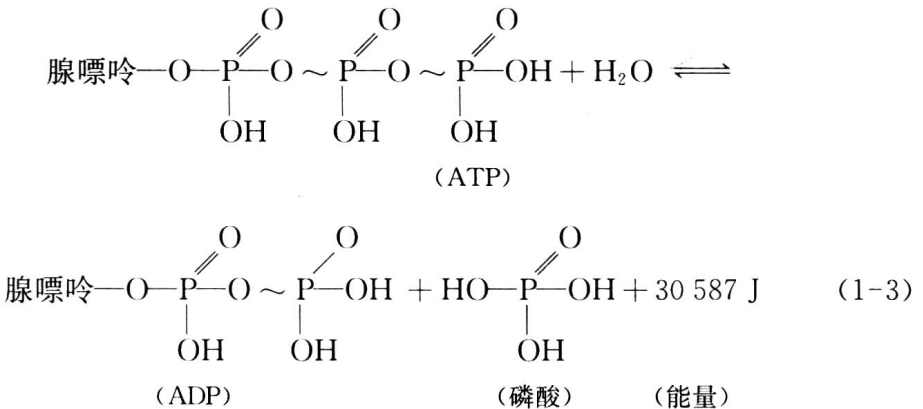


图 1-1 生物体的新陈代谢体系

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 1 mol 磷酸放出能量 30 587 J。ATP 水解的反应方程式如式(1-3)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 也称作为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 所示。

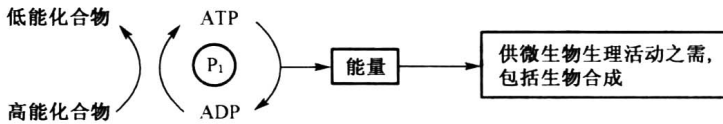


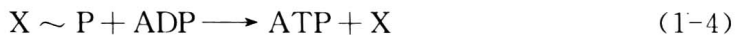
图 1-2 ATP/ADP 循环系统

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

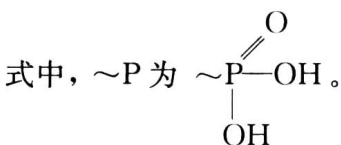
底物水平磷酸化是指在被氧化的底物水平上发生的磷酸化作用。即底物在被氧化的过程中,形成了某些高磷酸化合物的中间产物,通过酶的作用将高能键直接转给 ADP,生成 ATP,可见式(1-4)。



式中, X~P 为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(CH₃COO~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 60 755 J 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,如式(1-5)所示。



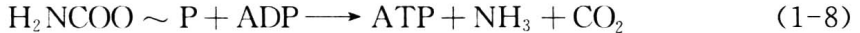
第二种方式是在无氧情况下进行的,如式(1-6)所示。



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



又如氨甲酰磷酸($\text{H}_2\text{NCOO} \sim \text{P}$),它是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,见式(1-8)。



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。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。如在氨硝化过程中,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 (O_2-t) 的关系曲线或耗氧速率和时间 ($\frac{d\text{O}_2}{dt}-t$) 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。

第二节 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,酶的催化反应速率比一般催化剂的催化反应速率要大 $10^6 \sim 10^{13}$ 倍。有极少量酶就可催化大量反应物发生转变。如碳酸酐酶催化的反应,见式(1-9)。



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 。酶催化反应速率很快,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、强酸和强碱、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 值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 $400^\circ\text{C} \sim 520^\circ\text{C}$ 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 3 000 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

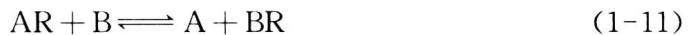


式中, AH_2 为供氢体; B 为受氢体。

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 为供体; B 为受体。

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、氨甲酰转移酶), 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两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 CO_2 ; 脱水酶, 催化分子中的 C—O 键裂解, 产物中有 H_2O ; 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分是一样的, 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 为 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、酶促反应速率

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率的大小联系着。酶促反应速率或酶反应速率亦就是衡量生化反应快

慢的标志。酶反应速率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率。由图可以明显地看出,在起始一段时间内,酶反应速率近似常数,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,也即反应速率逐渐减小。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率,并避免以上因素的干扰,一般测定酶反应的初速率。即测定反应初期在上述因素还来不及起作用时的速率。这个反应初速率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。

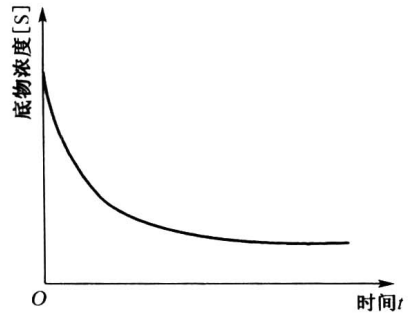


图 1-3 酶反应过程线

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率具有很大的影响。

1. 酶浓度的影响

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

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

式中, k 为反应速率常数。

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。如式(1-17)所示。



由上式可见,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,反应速率随之增加。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,致反应速率维持不变。

米歇里斯(Michaelis)和门坦(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率关系的公式,称米歇里斯-门坦方程式,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 代表各反应的速率常数(见式(1-17)),则酶与底物结合生成ES络合物的速率

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

ES络合物分解的速率

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

当整个反应达到恒定平衡状态时,ES的生成速率和分解速率相等,即:

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

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

$\frac{k_2 + k_3}{k_1}$ 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。

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

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

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

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

现整个反应的速率,即酶促反应速率 v 可由产物P的生成速率来定,由式(1-17)可见,

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

代入式(1-19),得

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

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 $[E_t] = [ES]$ 。酶反应速率达最大值 v_m ,即 $v_m = k_3[E_t]$,代入式(1-20),得