

Modyfikacja relacji Katchalsky'ego między efektywnym i rzeczywistym współczynnikiem przepuszczalności solutu przez membranę polimerową

ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego
Politechnika Częstochowska, Częstochowa

Streszczenie

Korzystając z równań Kedem-Katchalsky'ego, w których strumień objętościowy (J_v) i strumień solutu (J_s) są funkcjami osmotycznej ($\Delta\pi$) i hydrostatycznej (ΔP) siły napędowej, opracowano model matematyczny dla parametru ζ_s , przedstawiającego relację pomiędzy efektywnym i rzeczywistym współczynnikiem przepuszczalności solutu przez membranę.

Obliczenia przeprowadzone na podstawie otrzymanego równania kwadratowego pokazały, że dla membrany polimerowej o ustalonych właściwościach transportowych, parametr ζ_s jest nieliniową funkcją stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę. Owa nieliniowość jest spowodowana zmianą odległości stanu układu od stabilnego stanu dyfuzyjnego, którego miarą jest ζ_s . Pojawienie się niestabilności, związane z łamaniem symetrii stężeniowych warstw granicznych względem kierunku grawitacyjnego, powoduje wzrost wartości tego współczynnika.

Słowa kluczowe: membrana polimerowa, transport membranowy, dyfuzja, równania Kedem-Katchalsky'ego, polaryzacja stężeniowa

Modification of the Katchalsky's Relation Between Effective and Real Solute Permeability Coefficients Through Polymeric Membrane

Summary

Using Kedem-Katchalsky equations, in which volume (J_v) and solute (J_s) fluxes are functions of the osmotic ($\Delta\pi$) and hydrostatic (ΔP) driving forces, the mathematical model for ζ_s parameter was elaborated. This parameter describes relation between effective and real solute permeability coefficients through a membrane.

Calculations performed on the basis of obtained quadratic equation show that for a polymeric membrane with fixed transport properties parameter ζ_s is nonlinear function of solution concentration. This nonlinearity is caused by a change of distance between a system and stable state of diffusion. The reason of this nonlinearity is change of distance between a system and stable diffusion state. The appearance of instability related with breaking of symmetry of concentration boundary layers relative to the gravitation direction causes increases of the coefficient value. This is the sign of appearance of diffusion-convection of mass transport.

Key words: polymeric membrane, membrane transport, diffusion, Kedem-Katchalsky equations, concentration polarization

WPROWADZENIE

Jednym z podstawowych narzędzi stosowanych do badania transportu membranowego są równania Kedem-Katchalsky'ego [1]. W przypadku transportu jednorodnych roztworów nieelektrolitów przez pojedy-

czą membranę typu „czarna skrzynka”, generowanego przez bodziec osmotyczny ($\Delta\pi$) i bodziec hydrostatyczny (Δp), równania te opisują strumień objętościowy (J_v) i strumień solutu (J_s). Spełnienie warunku jednorodności roztworów tych samych lub różnych substancji rozdzielanych przez membranę, można zapewnić przez ich intensywne mieszanie przy pomocy odpowiednich mieszadeł. W tym podejściu właściwości transportowe membrany, są scharakteryzowane przez współczynniki fenomenologiczne (L_p , σ , ω), których wartości liczbowe można wyznaczyć w serii niezależnych eksperymentów. Zatem postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla rozpatrywanego przypadku jest następująca

$$J_v = L_p \Delta p - L_p \sigma \Delta \pi \quad (1)$$

$$J_s = \omega \Delta \pi + J_v (1 - \sigma) \bar{C} \quad (2)$$

W powyższych równaniach L_p , σ oraz ω oznaczają odpowiednio współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej, odbicia oraz przepuszczalności solutu. $L_p \Delta p = J_{vp}$ jest objętościowym strumieniem hydraulicznym, a $L_p \sigma \Delta \pi = J_{vp\pi}$ – objętościowym strumieniem osmotycznym. $\omega \Delta \pi = J_{sd}$ jest strumieniem dyfuzyjnym, a $J_v (1 - \sigma) \bar{C} = J_{sa}$ – strumieniem adwekcyjnym. $\Delta p = P_h - P_l$ jest różnicą ciśnień hydrostatycznych (P_h , P_l oznacza wyższą i niższą wartość ciśnienia hydrostatycznego). $\Delta \pi = RT(C_h - C_l)$ jest różnicą ciśnień osmotycznych (RT oznacza iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej, natomiast C_h i C_l – stężenia roztworów). $\bar{C} = (C_h - C_l) [\ln(C_h C_l^{-1})]^{-1} \approx \frac{1}{2}(C_h - C_l)$ jest średnim stężeniem solutu w membranie. Z równania (2) wynika, że

$$\left(\frac{J_s}{\Delta \pi} \right)_{J_v=0} = \omega \quad (3)$$

$$\left(\frac{J_s}{J_v} \right)_{\Delta \pi=0} = (1 - \rho) \bar{C} \quad (4)$$

Równanie (2) można zapisać w nieco innej postaci, eliminując przy pomocy równania (1) strumień objętościowy. Ta stosunkowo prosta operacja algebraiczna pozwala zapisać równanie (2) w następującej postaci

$$J_s = [\omega - L_p \sigma (1 - \sigma) \bar{C}] \Delta \pi + L_p \bar{C} (1 - \sigma) \Delta p \quad (5)$$

W powyższym równaniu rozdzielone zostały człony zawierające bodźce $\Delta \pi$ i Δp . W związku z tym możemy napisać, że

$$\left(\frac{J_s}{\Delta \pi} \right)_{\Delta p=0} = \omega - L_p \sigma (1 - \sigma) \bar{C} \quad (6)$$

$$\left(\frac{J_s}{\Delta p} \right)_{\Delta \pi=0} = L_p \sigma (1 - \sigma) \bar{C} \quad (7)$$

Jeśli strumienie solutu, występujące po lewej stronie równań (2) i (5) są równe, to równe też będą prawe strony tych równań. Zatem słuszne jest także wyrażenie, które otrzymamy uwzględniając w równaniu (6) wyrażenia (3) i (7), a mianowicie

$$\left(\frac{J_s}{\Delta \pi} \right)_{\Delta p=0} = \left(\frac{J_s}{\Delta \pi} \right)_{J_v=0} - \left(\frac{J_s}{\Delta p} \right)_{\Delta \pi=0} \quad (8)$$

Rezygnacja z mechanicznego mieszania roztworów uruchamia procesy kreacji stężeniowych warstw granicznych [2]. Owe warstwy tworzą się spontanicznie po obydwu stronach membrany i pełnią rolę dodatkowych barier kinetycznych dla szybko przenikających substancji, zarówno przez membrany naturalne jak i sztuczne [3–10]. Podstawowym procesem uczestniczącym w ich kreacji, nazywanym polaryzacją stężeniową [11], jest dyfuzja [12]. Z kolei w procesie ich destrukcji, przy spełnieniu określonych warunków hydrodynamicznych, mogą uczestniczyć swobodne i/lub wymuszone przepływy konwekcyjne, osmotyczne, hydrauliczne czy elektroosmotyczne [1, 2, 12, 13]. Konsekwencją wytworzenia się stężeniowych warstw granicznych jest znaczna redukcja bodźców napędowych dla przepływów osmotycznych i dyfuzyjnych.

Jeśli membrana (M), dla której współczynnik przepuszczalności solutu wynosi ω_m , rozdziela roztwory o stężeniach C_h i C_l ($C_h > C_l$), to w obszarze styku C_h/M powstaje stężeniowa warstwa graniczna l_h o grubości δ_h , a w obszarze styku M/C_l – stężeniowa warstwa graniczna l_l o grubości δ_l . W 1963 roku B. Z. Ginzburg i A. Katchalsky wprowadzili, do opisu transportu przez membrany polimerowe, współczynnik przepuszczalności solutu przez kompleks $l_h/M/l_l$ oznaczany zwykle przez ω_s ($\omega_s \leq \omega_m$) [14]. W pracy tej wykazano, że współczynniki ω_s i ω_m dla roztworów binarnych, w warunkach dyfuzyjnych ($J_v = 0$), są związane ze sobą następującym wyrażeniem

$$\frac{1}{\omega_s} = \frac{1}{\omega_m} + RT \left(\frac{\delta_h}{D_h} + \frac{\delta_l}{D_l} \right) \quad (9)$$

gdzie: D_l i D_h – stałe dyfuzji w obszarach warstw odpowiednio l_l i l_h .

Iloraz współczynników ω_s i ω_m , definiuje bezwymiarowy współczynnik polaryzacji stężeniowej (ζ_s), zwany relacją Katchalsky'ego

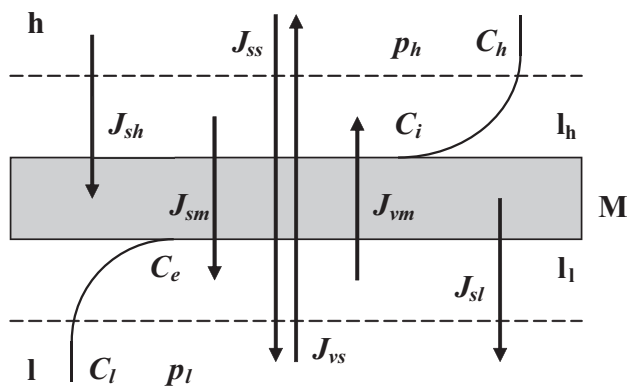
$$\zeta_s = \frac{D_h D_l}{D_h D_l + \omega_m RT (D_l \delta_h + D_h \delta_l)} \quad (10)$$

Współczynnik ζ_s pokazuje relację między efektywnym (ω_s) i rzeczywistym (ω_m) współczynnikiem przepuszczalności solutu przez membranę polimerową. Wartości tego współczynnika spełniają relację: $0 \leq \zeta_s \leq 1$. Z warunku tego wynika, że polaryzacja stężeniowa jest maksymalna wtedy, gdy $\zeta_s \rightarrow 0$, oraz minimalna, gdy $\zeta_s \rightarrow 1$. Wartość ζ_s daje także iloraz współczynników σ_s i σ , gdzie σ_s oznacza współczynnik odbicia kompleksu $l_l/M/l_h$. Ten parametr może być miarą odległości stanu układu od stabilnego stanu dyfuzyjnego. Pojawienie się niestabilności konwekcyjnych, związane z łamaniem symetrii stężeniowych warstw granicznych względem kierunku grawitacyjnego, powoduje wzrost wartości ζ_s [15–17]. Jest to spowodowane pojawieniem się dyfuzyjno-konwekcyjnego transportu masy [18].

W poprzednich pracach [15–19] przedstawiono różne sposoby wyprowadzenia równania matematycznego opisującego parametr ζ_s , korzystając z równań Kedem-Katchalsky'ego w wersji (1) i (2). W obecnej pracy przedstawiony jest kolejny sposób, wykorzystujący z metodę Ginzburga-Katchalsky'ego [13] i równanie Kedem-Katchalsky'ego w wersji (5). Korzystając z tego algorytmu, wyprowadzimy wyrażenie, w postaci równania kwadratowego, dla współczynnika polaryzacji stężeniowej ζ_s . Pokażemy, że współczynniki owego równania są zależne od parametrów transportowych membrany i roztworów oraz grubości stężeniowych warstw granicznych.

UKŁAD MEMBRANOWY

Rozważmy transport membranowy w układzie przedstawionym na rycinie 1. W tym układzie izotropowa, symetryczna, elektroobojętna i selektywna dla wody i rozpuszczonej w niej substancji membrana (M) ustawiona w płaszczyźnie horyzontalnej, rozdziela przedziały (l) i (h). Owe przedziały wypełnione są roztworami tych samych substancji, o stężeniach w chwili początkowej C_h i C_l ($C_h > C_l$). Zakładamy, że roztwory w chwili początkowej ($t = 0$) są jednorodne, zarówno w każdym punkcie roztworów jak i na powierzchni styku roztworów z membraną. Dla uproszczenia obliczeń, rozważać będziemy jedynie stacjonarne i izotermiczne procesy transportu membranowego. Dla czasów spełniających warunek $t > 0$, dyfundujące przez membranę molekuly wody i sub-



RYC. 1. Układ membranowy: M – membrana; l_l i l_h – stężeniowe warstwy graniczne (CBLs), p_h i p_l – ciśnienia mechaniczne; C_l i C_h – stężenia roztworów poza warstwami; C_e i C_i – stężenia roztworów na granicach l_l/M i M/l_h ; J_{vm} – strumień objętościowy przez membranę M; J_{vs} – strumień objętościowy przez kompleks $l_l/M/l_h$; J_{sl} , J_{sh} i J_{sm} – strumienie solutu odpowiednio przez warstwy l_l , l_h oraz membranę M; J_{ss} – strumień solutu przez kompleks $l_l/M/l_h$

FIG. 1. The membrane system: M – membrane; l_l and l_h – the concentration boundary layers (CBLs), p_h and p_l – mechanical pressures; C_l and C_h – concentrations of solutions outside the boundaries; C_e and C_i – the concentrations of solutions at boundaries l_l/M and M/l_h ; J_{vm} – the volume fluxes through membrane M; J_{vs} – the volume fluxes through complex $l_l/M/l_h$; J_{sl} , J_{sh} and J_{sm} – the solute fluxes through layers l_l , l_h and membrane, respectively; J_{ss} – the solute fluxes through complex $l_l/M/l_h$

stancji rozpuszczonej, formują po obydwu jej stronach stężeniowe warstwy graniczne l_h oraz l_l , o charakterze pseudo-membran. Grubość tych warstw w stanie stacjonarnym wynosi odpowiednio δ_h i δ_l . Uformowane warstwy powodują, że w stanie stacjonarnym stężenia roztworów na styku l_h/M , które w chwili początkowej wynosiło C_h zmaleje do wartości C_i . Z kolei stężenie na styku M/l_l , które w chwili początkowej wynosiło C_l , wzrośnie do wartości C_e . Stężenia C_h , C_l , C_i i C_e spełniają następujące relacje: $C_h > C_i > C_e$ oraz $C_i > C_e > C_l$.

W związku z tym różnice ciśnień osmotycznych przez warstwę l_h , membranę (M), warstwę l_l oraz kompleks $l_l/M/l_h$, można zapisać przy pomocy następujących wyrażeń $\Delta\pi_l = RT(C_e - C_l)$, $\Delta\pi_m = RT(C_i - C_e)$, $\Delta\pi_h = RT(C_h - C_i)$ i $\Delta\pi_s = RT(C_h - C_l)$. Między lewymi stronami tych wyrażeń spełniony jest związek

$$\Delta\pi = \Delta\pi_l + \Delta\pi_m + \Delta\pi_h \quad (11)$$

Zgodnie z formalizmem Kedem-Katchalsky'ego [1], właściwości transportowe membrany określone są przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_m) i przepuszczalności substancji rozpuszczonej (ω_m). Strumień objętościowy i strumień substancji rozpuszczonej przez membranę oznaczony odpowiednio przez J_{vm} i J_{sm} . Właściwości transportowe warstw l_l i l_h są scharakteryzowane odpowiednio przez współczynniki: odbicia spełniające warunek $\sigma_l = \sigma_h = 0$, współczynniki dyfuzji D_l i D_h oraz współczynniki przepuszczalności solutu ω_l i ω_h . Między współczynnikami ω_l , D_l i δ_l oraz ω_h , D_h i δ_h spełnione są relacje [14]

$$\omega_l = \frac{D_l}{RT\delta_l} \quad (12)$$

$$\omega_h = \frac{D_h}{RT\delta_h} \quad (13)$$

Strumienie substancji rozpuszczonej przez warstwy l_l i l_h są oznaczone odpowiednio przez J_{sl} i J_{sh} . Współczynniki transportowe kompleksu $l_l/M/l_h$ określone są przez współczynniki: odbicia (σ_s) i przepuszczalności solutu (ω_s). Między współczynnikami σ_m , σ_s , ω_m i ω_s zachodzi relacja [14]

$$\zeta_s = \frac{\sigma_s}{\sigma_m} = \frac{\omega_s}{\omega_m} \quad (14)$$

Strumień objętościowy i strumień substancji rozpuszczonej przez kompleks $l_l/M/l_h$ oznaczono odpowiednio przez J_{vs} i J_{ss} .

WYPROWADZENIE RÓWNIANIA DLA RELACJI KATCHALSKY'EGO

Analizę transportu przez powyżej opisany układ dwumembranowy przeprowadzimy w oparciu o formalizm termodynamiczny Kedem-Katchalsky'ego, którego podstawę stanowi równanie (5). Korzystając z tego równania, dla strumieni solutu przez warstwę l_l , membranę (M), warstwę l_h i kompleks $l_l/M/l_h$, można zapisać następujące wyrażenia

$$J_{ss} = [\omega_s - L_{ps}\sigma_s(1 - \sigma_s)\bar{C}_s]\Delta\pi + L_{ps}(1 - \sigma_s)\bar{C}_s\Delta p \quad (15)$$

$$J_{sl} = \frac{D_l}{RT\delta_l}\Delta\pi_l + L_{pl}\bar{C}_l\Delta p_l \quad (16)$$

$$J_{sm} = [\omega_m - L_{pm}\sigma_m(1 - \sigma_m)\bar{C}_m]\Delta\pi_m + L_{pm}(1 - \sigma_m)\bar{C}_m\Delta p_m \quad (17)$$

$$J_{sh} = \frac{D_h}{RT\delta_h}\Delta\pi_h + L_{ph}\bar{C}_h\Delta p_h \quad (18)$$

gdzie: $\bar{C}_l = 0,5(C_l + C_e)$, $\bar{C}_m = 0,5(C_i + C_e)$, $\bar{C}_h = 0,5(C_i + C_h)$, $\bar{C}_s = 0,5(C_l + C_h)$.

W stanie stacjonarnym spełniony jest następujący warunek

$$J_{sl} = J_{sm} = J_{hl} = J_{ss} \quad (19)$$

Dla uproszczenia rachunków przyjmujemy następujące warunki

$$\Delta p_l = \Delta p_m = \Delta p_h = 0 \quad (20)$$

$$\bar{C}_m = \bar{C}_s = \bar{C} \quad (21)$$

$$L_{pm} = L_{ps} = L_p \quad (22)$$

Równania (15)–(18), po uwzględnieniu w nich warunków (14) i (20)–(22), można przekształcić do postaci

$$\Delta\pi_s = \frac{J_{ss}}{\zeta_s\omega_m - L_p\zeta_s\sigma_m(1 - \zeta_s\sigma_m)\bar{C}} \quad (23)$$

$$\Delta\pi_l = \frac{J_l RT\delta_l}{D_l} \quad (24)$$

$$\Delta\pi_m = \frac{J_{sm}}{\omega_m - L_p\sigma_m(1 - \sigma_m)\bar{C}} \quad (25)$$

$$\Delta\pi_h = \frac{J_h RT\delta_h}{D_h} \quad (26)$$

Uwzględniając równania (23)–(16) w równaniu (11), przyjmując warunek (19) i dokonując niezbędnych przekształceń algebraicznych otrzymujemy

$$a_1\zeta_s^2 + a_2\zeta_s + a_3 = 0 \quad (27)$$

gdzie:

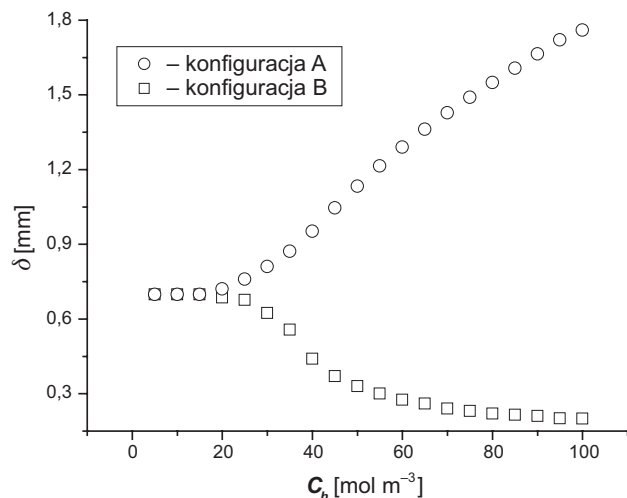
$$a_1 = L_p\sigma_m^2\bar{C}\left\{1 + \frac{RT(D_h\delta_l + D_l\delta_h)}{D_lD_h}[\omega_m - L_p\sigma_m(1 - \sigma_m)\bar{C}]\right\} \quad (27a)$$

$$a_2 = \omega_m - L_p\sigma_m\bar{C} + \frac{RT(D_h\delta_l + D_l\delta_h)}{D_lD_h} \quad (27b)$$

$$\left\{\omega_m^2 - L_p\sigma_m\bar{C}[\omega_m + (1 - \sigma_m)(\omega_m - L_p\sigma_m\bar{C})]\right\}$$

$$a_3 = L_p\sigma_m(1 - \sigma_m)\bar{C} - \omega_m \quad (27c)$$

Równanie (27) jest podobne jakościowo do równania (25). Różne są jednak postaci wyrażen dla współczynników a_1 , a_2 i a_3 . Ponadto otrzymane równanie nie zawiera J_s .



Ryc. 2. Zależność grubości stężeniowych warstw granicznych (δ) od stężeń glukozy (C_h , $C_l = 0$) dla układu jednomembranowego przedstawionego w pracy [16]

FIG. 2. Glucose concentration (C_h , $C_l = 0$) dependence of thickness concentration boundary layer (δ) of the single-membrane system presented in ref. [16]

WYNIKI OBLICZEŃ I DYSKUSJA

Obliczenia współczynnika ζ_s wykonano dla membrany polimerowej *Nephrophan*, rozdzielającej wodne roztwory glukozy o stężeniach C_h (od $C_h = 5$ mol m⁻³ do $C_h = 100$ mol m⁻³) i $C_l = 0$ dla warunków izotermicznych ($T = 295$ K), korzystając z równania (27) wraz z równaniami (27a)–(27c). W celu uproszczenia obliczeń przyjmujemy następujące warunki. Dla symetrycznych l_1 i l_h , oprócz warunku $\bar{C}_m = \bar{C}_s = \bar{C} = 0,5(C_h + C_l)$, spełniony jest także warunek $\delta_l = \delta_h = \delta$. Z niewielkim błędem można też przyjąć, że $D_l = D_h = D$. Przyjęcie tych uproszczeń oraz $C_l = 0$ powoduje, że wyrażenia dla współczynników a_1 i a_2 występujących w równaniu (27) upraszczają się do postaci

$$a_1 = \frac{1}{2} L_p \sigma_m^2 C_h \left\{ 1 + \frac{2RT}{D} \left[\omega_m - \frac{1}{2} L_p \sigma_m (1 - \sigma_m) C_h \right] \right\}$$

$$a_2 = \omega_m - \frac{1}{2} L_p \sigma_m C_h + \frac{2RT}{D} \left\{ \omega_m^2 - \frac{1}{2} L_p \sigma_m C_h \left[\omega_m + (1 - \sigma_m) \left(\omega_m - \frac{1}{2} L_p \sigma_m C_h \right) \right] \right\}$$

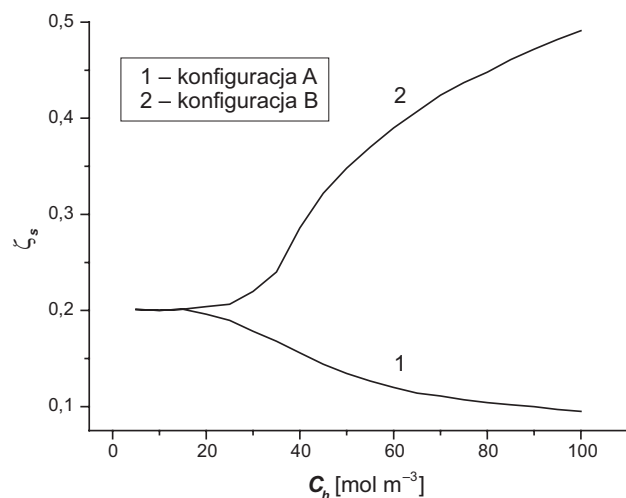
$$a_3 = \frac{1}{2} L_p \sigma_m (1 - \sigma_m) C_h - \omega_m$$

Parametry transportowe tej membrany, tj. współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej

(L_p), odbicia (σ_m) oraz przepuszczalności solutu (ω_m) dla wodnych roztworów glukozy, przedstawiono w poprzedniej pracy [2]. Ich wartości są następujące: $L_p = 5 \times 10^{-12}$ m³ N⁻¹s⁻¹, $\sigma_m = 0,068$, $\omega_m = 0,8 \times 10^{-9}$ mol N⁻¹s⁻¹. Należy zaznaczyć, że gęstość wodnych roztworów glukozy jest większa od wody. Ponadto wykorzystano dane tablicowe współczynnika dyfuzji glukozy w roztworze glukozy (D) oraz uniwersalnej stałej gazowej (R): $D = 0,69 \times 10^{-9}$ m²s⁻¹ oraz $R = 8,31$ J mol⁻¹K⁻¹. Do obliczeń wykorzystamy przedstawione w poprzedniej pracy [16] i przytoczone na rycinie 2 wartości δ , dla konfiguracji A i B układu membranowego. W związku z tym obliczenia współczynnika ζ_s wykonano także dla konfiguracji A i B układu jednomembranowego.

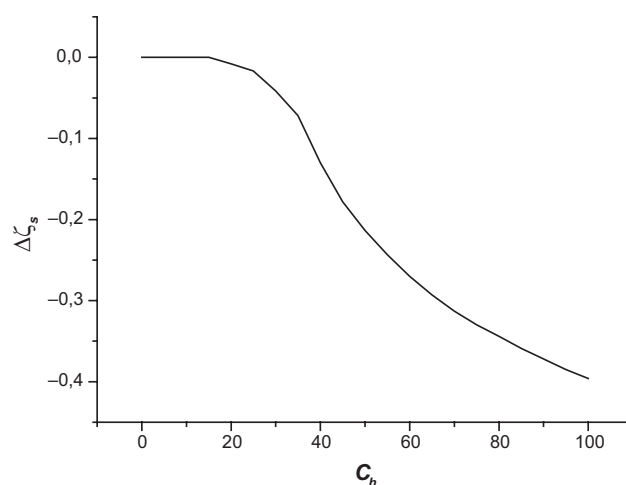
Należy wspomnieć, że w konfiguracji A układu membranowego roztwór o stężeniu C_l znajdował się w przedziale nad membraną (M), a roztwór o stężeniu C_h – pod membraną. W związku z tym wytworzone po obydwu stronach membrany stężeniowe warstwy graniczne są stabilne hydrodynamicznie [2]. Cechą charakterystyczną stanów stabilnych jest dyfuzyjny charakter transportu membranowego. W konfiguracji B układu membranowego była odwrotna kolejność ustawienia roztworów względem membrany, tzn. miejscami w przedziale nad membraną znajdował się roztwór o stężeniu C_h , a w przedziale pod membraną – roztwór o stężeniu C_l . Wskutek tego po przekroczeniu stężenia krytycznego, które dla membrany *Nephrophan* i wodnych roztworów glukozy wynosi $(C_h)_{kryt} = 15$ mol m⁻³, w stężeniowych warstwach granicznych pojawiają się niestabilności hydrodynamiczne [16]. Są one główną przyczyną zmiany charakteru transportu membranowego z dyfuzyjnego na dyfuzyjno-konwekcyjny, oraz redukcji grubości stężeniowych warstw granicznych [10].

Otrzymane rezultaty obliczeń w postaci charakterystyki $\zeta_s = f(C_h)$, dla konfiguracji A i B układu jednomembranowego przedstawiono na rycinie 3. W poprzednim rozdziale stwierdzono, że wartość ζ_s może być miarą odległości stanu układu od stabilnego stanu dyfuzyjnego. Z tego też powodu obliczono różnicę $\Delta\zeta_s$, odejmując wartości ζ_s dla konfiguracji A i B, a charakterystykę $\Delta\zeta_s = f(C_h)$ przedstawiono na rycinie 4. Z ryciny 3 wynika, że dla $C_h \leq (C_h)_{kryt} = 15$ mol m⁻³ wartość współczynnika ζ_s jest niezależna od konfiguracji układu membranowego i wynosi $\zeta_s = 0,698$. Oznacza to, że $\Delta\zeta_s = 0$, a układ nie wyróżnia żadnego z kierunków transportu membranowego. Taki odbywa się również w warunkach zerowej gravitacji, gdzie transport membranowy ma charakter dyfuzji molekularnej [20]. Dla $C_h > (C_h)_{kryt}$ wartości ζ_s dla tych samych wartości C_h są większe dla konfigu-



RYC. 3. Zależność współczynnika ζ_s od stężenia glukozy ($C_h, C_l = 0$) dla układu jednomembranowego

FIG. 3. Glucose concentration ($C_h, C_l = 0$) dependence of ζ_s coefficient for the single-membrane system



RYC. 4. Zależność $\Delta\zeta_s$, obliczonej na podstawie wyników przedstawionych na rycinie 3, od stężenia glukozy ($C_h, C_l = 0$) dla układu jednomembranowego

FIG. 4. Glucose concentration ($C_h, C_l = 0$) dependence of $\Delta\zeta_s$, calculated on the basis of results presented in figure 3, for the single-membrane system

racji B (niestabilnej) w porównaniu z wartościami ζ_s dla konfiguracji A (stabilnej). Ponadto wartości ζ_s dla konfiguracji B są nieliniowo rosnące, a dla konfiguracji A – nieliniowo malejące.

Z tego powodu wartości $\Delta\zeta_s$ są ujemne i maleją nieliniowo, co oznacza, że wraz ze wzrostem wartości C_h układ oddala się od stanu stabilnego, intensyfikując dyfuzyjno-konwekcyjny transport materii. Ozna-

cza to także, że układ jednomembranowy, w którym ma miejsce polaryzacja stężeniowa wyróżnia transport membranowy skierowany pionowo w dół. Taki charakter transportu odbywa się w warunkach niezerowej grawitacji, w tym w warunkach ziemskich [21].

Wyniki obliczeń ζ_s wykonane przy pomocy równania (27), są podobne pod względem jakościowym do wyników obliczeń wykonanych na podstawie innego równania na ζ_s , przedstawionego w poprzednich pracach [15]. Obecnie otrzymane wartości ζ_s są jednak istotnie różne: dla $C_h = 5 \text{ mol m}^{-3}$ są wyższe o 3,6%, a dla $C_h = 80 \text{ mol m}^{-3}$ – niższe o prawie 20,9%.

WNIOSKI

1. Opracowany model matematyczny dla ζ_s jest równaniem kwadratowym, w którym współczynniki zawierają jedynie parametry transportowe membrany i roztworów oraz stężenie roztworu, a nie zawierają strumienia solutu.
2. Nieliniowo zależny od stężenia roztworów i konfiguracji układu membranowego współczynnik ζ_s jest miarą odległości stanu układu od stabilnego stanu dyfuzyjnego.
3. Obliczone wartości $\Delta\zeta_s$ pokazują, że dla $\Delta\zeta_s > -0,008$ układ membranowy przechodzi ze stabilnego stanu dyfuzyjnego do niestabilnego stanu dyfuzyjno-konwekcyjnego.

LITERATURA

- [1] KATCHALSKY A., CURRAN P. F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics, Harvard University Press, Cambridge, 1965.
- [2] ŚLĘZAK A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. Biophys. Chem. (1989), 34, 91–102.
- [3] WINNE D.: Unstirred layer, source of biased Michaelis constant in membrane transport. Biochem. Biophys. Acta (1973), 298, 27–31.
- [4] LEVITT M. D., STROCCHI D., LEVITT G.: Heman jejenum unstirred layer: evidence for efficient luminal stirring. Am. J. Physiol. (1989), 93, 631–647.
- [5] POHL P., SAPAROV S. M., ANTONENKO Y. N.: The size of the unstirred layer as a function of the solute diffusion coefficient. Biophys. J. (1998), 75, 1403–1409.

- [6] PEPPENHEIMER J. R.: Role of pre-epithelial „unstirred” layers in absorption of nutrients from the human jejunum. *J. Membr. Biol.* (2001), 179, 185–204.
- [7] BAUMGARTNER H. K., MONTROSE M. H.: Regulated alkali secretion acts in tandem with unstirred layers to regulate mouse gastric surface pH. *Gastroenterology* (2004), 126, 774–783.
- [8] DIONNE K. E., CAIN B. M., LI R. H., BELL W. J., DOHERTY E. J., REIN D. H., LYSAGHT M. J., GENTE F. T.: Transport characterization of membranes for immunoisolation. *Biomaterials* (1996), 17, 257–266.
- [9] SPIEGLER K. S.: Polarization at ion exchange membrane-solution inter-face. *Desalination* (1971), 9, 367–385.
- [10] JASIK-ŚLĘZAK J., OLSZÓWKA K., ŚLĘZAK A.: Estimation of thickness of concentration boundary layers by osmotic volume flux determination. *Gen. Physiol. Biophys.* (2011) 30, 186–195.
- [11] DWORECKI K., ŚLĘZAK A., WĄSIK S.: Temporal and spatial structure of the concentration boundary layers in membrane system. *Physica A* (2003), 326, 360–369.
- [12] BARRY P. H., DIAMOND J. M.: Effects of unstirred layers on membrane phenomena. *Physiol. Rev.* (1984), 64, 763–872.
- [13] DWORECKI K., ŚLĘZAK A., ORNAL-WĄSIK B., WĄSIK S.: Effect of hydrodynamic instabilities on solute transport in a membrane system. *J. Membr. Sci.* (2005), 265, 94–100.
- [14] GINZBURG B. Z., KATCHALSKY A.: The frictional coefficients of the flows of non-electrolytes through artificial membranes. *J. Gen. Physiol.* (1963), 47, 403–418.
- [15] JASIK-ŚLĘZAK J., ŚLĘZAK A.: Relacja między efektywnym i rzeczywistym współczynnikiem przepuszczalności solutu przez membranę polimerową. *Polim. Med.* (2010), 40, 30–36.
- [16] ŚLĘZAK A., GRZEGORCZYN S., JASIK-ŚLĘZAK J., MICHALSKA-MAŁECKA K.: Natural convection as an asymmetrical factor of the transport through porous membrane. *Transp. Porous Med.* (2010), 84, 685–698.
- [17] JASIK-ŚLĘZAK J., ŚLĘZAK A.: Opis termodynamiczny polaryzacji stężeniowej w transporcie membranowych roztworów nieelektrolitów. *Polim. Med.* (2010), 40, 49–55.
- [18] JASIK-ŚLĘZAK J., OLSZÓWKA K., ŚLĘZAK A.: Ocena wartości różnicy stężeń determinującej transport membranowy w warunkach polaryzacji stężeniowej. *Polim. Med.* (2010), 40, 55–61.
- [19] BRYLL A., MICHALSKA-MAŁECKA K., GRZEGORCZYN S., ŚLĘZAK A.: Model equation of relative solute permeability coefficient of membrane-concentration boundary layers complex. *Polimery* (2009), 54, 662–667.
- [20] COGOLI A., GRÜNDER F. K.: Gravity effects on single cells: techniques, findings and theory. *Adv. Space Biol. Med.* (1991), 1 183–248.
- [21] PUTHENVEETAL B. A., ARAKERI J. H.: Convection due to an unstable density difference across a permeable membrane. *J. Fluid. Mech.* (2008), 609, 139–170.

Adres do korespondencji

Katedra Zdrowia Publicznego

Wydział Zarządzania

Politechnika Częstochowska

al. Armii Krajowej 36b, 42-200 Częstochowa

tel. (34) 325 0395, tel./fax (34)361 3876

e-mail: andrzej.slezak@poczta.onet.pl

