

MC-Transaction on Biotechnology, 2013, Vol. 5, No. 1, e1

©This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/2.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

水中氣體之一維膜擴散的數值模擬計算

陳良宇*、張大偉、林翰佐

銘傳大學 健康科技學院 生物科技學系(中華民國 台灣 桃園)

中文摘要

水中溶氧的是水產養殖技術開發的主要限制因子，透過隨時間的密集實驗觀測，獲取了溶氧擴散與傳輸的動力學資料，但是仍無法提出量化的指標參數來說明物理系統的改善。藉由簡化的半透膜傳輸實驗系統及數值分析技術，評估高含氧水如何快速地補充養殖區域中溶氧的消耗。結果顯示數學模型的建構及曲線擬合技術能夠明確地提供動力學及材料物理特性的描述，半透膜改質後的溶氧傳輸時間常數縮短為原先的 40%，確認此高通透性半透膜於水產養殖的應用價值。

關鍵字：溶氧、動力學、曲線擬合、透析膜

通訊作者：陳良宇 [loknath@mail.mcu.edu.tw]

收稿：2012-8-21 修正：2012-9-26 接受：2012-10-12

緒 論

本論文的研究開始於水產養殖之創新生物技術的應用，然而，技術的創新與應用必定涵蓋許多跨領域知識整合的過程，如何有效地驗證技術應用的價值，量化及科學數據的呈現是非常重要的。藉由理論模型與量測結果的交互驗證可以確保技術開發過程中每一個設計及步驟的有效性，更可以提供持續發明與創新所需的知識資產。

擴散(diffusion)是由於空間中物質濃度的不均勻（密度差）所引起的，粒子的無規則運動造成彼此碰撞並不斷的移動，從高濃度往低濃度移動的質量傳送(mass transfer)過程。根據熱力學原理，在擴散過程中，粒子的遷移方向不是單一性的，但是高密度向低密度區域遷移的粒子數多於反向遷移的分子數，直到粒子在系統中均勻分佈的現象。而濃度的傳遞僅發生在流體內，或是兩種流體間，也可以是一種流體和固體之間的質量傳送^[1]。

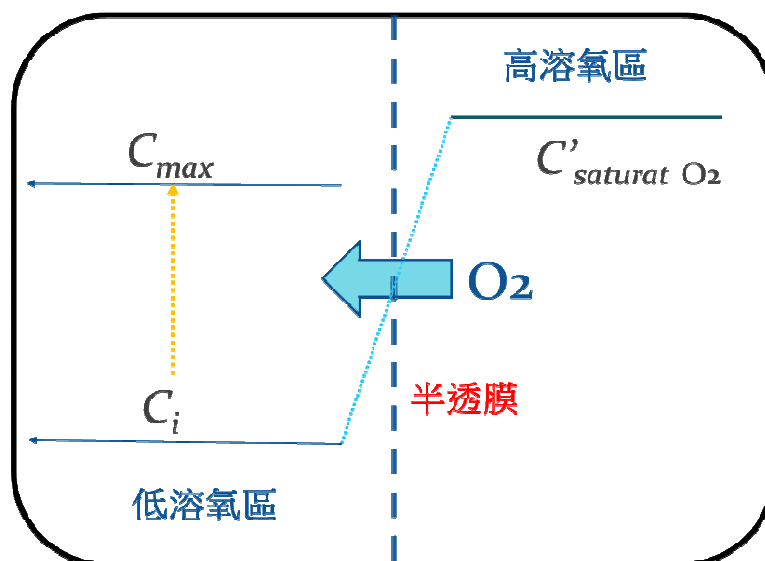
膜可作為對物質通透性的障礙，來達到分離物質及區隔濃度的目的，進而造成物

質的濃度與化學勢能(chemical potential)差異。然而，當膜具有選擇性的通透，使特定溶質分子無法以擴散作用達到濃度的平衡時，則必須藉由可移動通過膜的溶液分子的擴散，間接達成系統的化學勢能平衡，就稱為滲透作用(osmosis)；例如，以一個具有選擇性的通透膜隔開兩槽，此膜對水有通透性(permeability)，對溶質則無，為因應溶質濃度的差異，而使水分子由低溶質濃度通過膜往高濃度移動，稀釋了高濃度也濃縮低濃度溶質的作用。

擴散現象普遍地存在於自然界中，造成系統的亂度增加，並趨向均勻，屬於自發性(spontaneous)的過程，並受許多熱力學因素（如：溫度、壓力、分子間作用力等）的影響^[2]。而利用擴散現象與滲透作用可作為工程技術上之運用。透析(dialysis)就是常見於生物系統的滲透作用之運用，具有不同大小孔徑的透析膜對溶質具有選擇性的通透能力。血液中如蛋白質、多醣類、澱粉等巨大的分子不能過特定大小孔洞的半透膜，但水或低分子量的糖、尿素、胺基酸、簡單電解質及離子等，則可通過此通透膜並被移除(clearance)，這個過程又稱為血液透析。

液體中氣體在半透膜的輸送現象是非常有趣的課題，因為許多生物體及化學反應必須仰賴水溶液為媒介，並利用溶液中少量的氣體進行生理反應，例如呼吸作用、固氮作用與光合作用等，而氣、液、固(界面)三相的組合更使得系統相對地複雜化^[3]。

對於開發高氧通透性的半透膜於水產養殖的應用上，水中溶氧的濃度與傳輸速率是許多水產養殖的主要限制因子，透過隨時間的密集實驗觀測，獲取了許多水中溶氧擴散與傳輸的動力學資料，但是仍無法提出量化的指標參數來說明半透膜的物理特性。故藉由一簡化的實驗系統，以半透膜來區隔水體，評估高含氧水如何快速地補充養殖區域中溶氧的消耗，如圖一所示。



圖一、溶氧一維質傳實驗系統的概念圖

溶氧一維方向(one dimension, x-axial)的傳輸現象是實驗觀測的設計重點，又根據 Fick's law 描述通量與物質空間梯度的關聯，所以濃度隨時間變化(dC/dt)的趨勢應該與系統中濃度差成正比：

$$\frac{dC}{dt} = D_{O_2} \cdot (C_{\max} - C)$$

D_{O_2} 是水中溶氧的擴散係數， $(C_{\max}-C)$ 是系統中水中溶氧由開始觀測到最大量的差異，這個差異表示系統濃度的不均勻，濃度梯度越大顯示越容易有質量傳輸的現象可以被觀測到。所以，我們利用幫浦打入微小的汽泡於水中，形成穩定飽和的溶氧供應源，另一方面，製造含氧量極低的袋內水做為觀測的對象。

測量與解釋分析是科學創新的基礎技巧，本研究的目標是建立一高精密性與正確性的數值模型(numerical model)與計算展示，以提供「量化」指標說明此創新技術之「質」的改善，並可作為學生應用數值分析技巧的範例。

材料與方法

透析袋的製備^[4]

本實驗選用 Serva electroporesis 公司出品的蛋白質透析袋(SERVAPOR R dialysis tubing, cat No.41148)，以醋酸纖維為基質的管狀半透膜為材料，口徑為50 mm、表面篩孔為1,500 kDa。取適當大小的透析袋數個，浸入於2% NaHCO₃及5 mM的EDTA溶液中煮沸10分鐘，用以活化透析袋，再浸入70% Alcohol / 0.2 M NaOH溶液，以65°C加熱1小時，進行半透膜的改質。將原始活化及改質後之透析袋剪裁為長20公分之條狀，分別以去離子水清洗，再用5 mM EDTA水溶液加熱至煮沸，去離子水清洗表面後，經高壓滅菌釜滅菌後放冷備用。

極低含氧水的製備^[4]

血清瓶裝去離子水達2/3滿，經微波爐加熱至滾沸後取出°C，再加熱使水體維持不斷滾沸達10分鐘，隨即關閉電源，旋緊蓋口，放置室溫下靜置冷卻備用。經此過程處理，水中溶氧濃度可降至0.3 ppm或更低。

水中溶氧量測^[4]

本次實驗使用 CLEAN (美國) D200 DO/TEMP 含溫度校正之手持式溶氧測試儀，工作電極型號為 NTC22KΩ。溶氧(DO)的量測範圍為 0-20.00 ppm (mg/L)；0-200.0%，溶氧量測解析度為 0.01 ppm；0.1%。

設置一乾淨水槽，注入自來水後開啟打氣幫浦，曝氣一小時待水體中溶氧溶度達到飽和狀態。將蛋白質透析袋一端折起，並以市售塑膠封口夾夾起，將溶氧探針置入袋內，倒入極低含氧水至袋內後用石蠟膜迅速將開口連同溶氧探針封住。剛開始的10分鐘內靜置於空氣中待溶氧度計量測值達穩定，至第11分鐘起將透析袋完全置入於高溶氧水體中(持續灌入小氣泡空氣)，每1分鐘為間隔測量袋中的溶氧濃度數據並記錄之。

數據分析

補充資料中呈現第十一分鐘起紀錄之量測袋內容氧的數值，並以三分鐘間隔的方式呈現，超過二小時後因水中溶氧增加速率減緩，故以三十分鐘摘錄。數值處理先採用微軟之Excel工作表整理，而後轉至工程繪圖及計算軟體SigmaPlot (for Windows v. 11.0)，依照推導的一維氣體傳輸動力學的數學模型進行數值計算、擬合及分析。

結果與討論

一維氣體傳輸的數值模型

根據前述之 Fick's law 的描述，濃度隨時間變化(dC/dt)的趨勢應該與系統中濃度差成正比。先將濃度 dC 與時間 dt 之微分算子，分置於等號二端，並代換濃度變數($C_{\max}-C$)以方便計算。

$$\frac{1}{(C_{\max} - C)} d(C_{\max} - C) = -D_{O_2} \cdot dt$$

接下來運用分離變數法進行積分，由起始時間 t_i 積分至特定時間 t ，而濃度也將由 C_i 至 C_t 。

$$\int_{C_i}^{C_t} \frac{1}{(C_{\max} - C)} d(C_{\max} - C) = \int_{t_i}^t -D_{O_2} \cdot dt$$

積分結果為：

$$\ln \frac{(C_{\max} - C_t)}{(C_{\max} - C_i)} = -D_{O_2} \cdot (t - t_i)$$

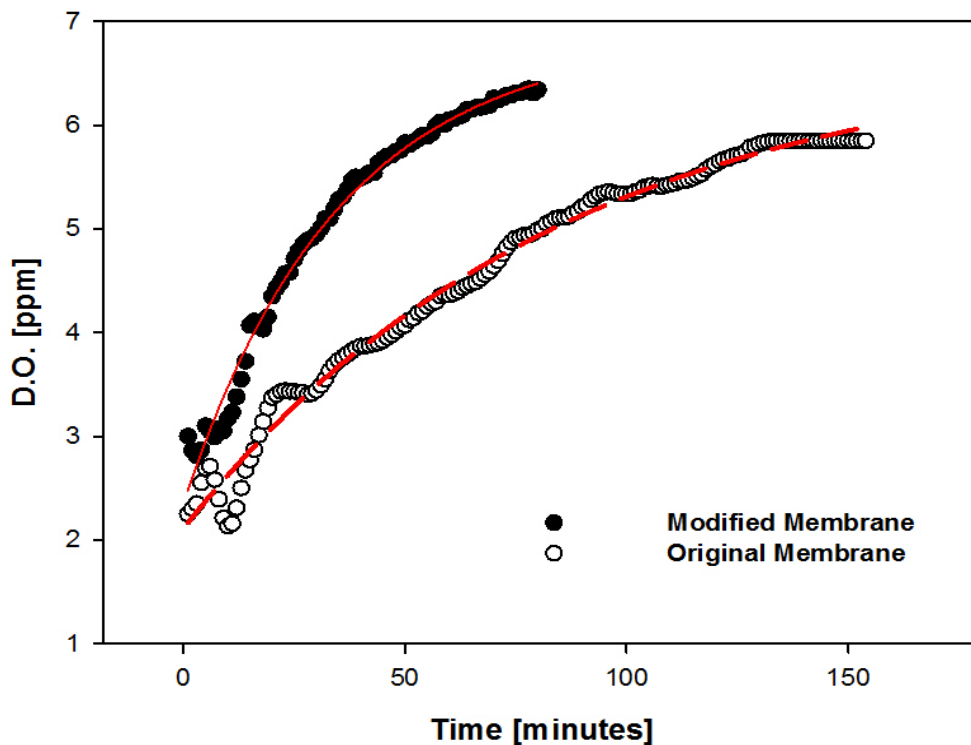
移項整理後，呈現溶氧隨時間上升至最大值 C_{\max} 的方程式型態：

$$C_t = C_{\max} - (C_{\max} - C_i) \cdot e^{-D_{O_2} \cdot (t-t_i)}$$

由這個模型所推導出的主導方程，因位時間差($t-t_i$)及擴散係數 D_{O_2} 皆為正值，袋內初始濃度越低，溶氧由外界水體擴散至袋內的推動力越大。而觀測時間越接近平衡(越久)，時間差趨近於零，則指數項將趨近於一($e^0=1$)，表示袋內溶氧將趨近於最大值。此外，由於外界水體為開放系統，封閉袋內之最大溶氧並不必然會和袋外的飽和溶氧相等。

數值擬合

先以軟體繪圖進行曲線擬合(curve fitting) [5]，選擇“指數上升至最大”(exponential rise to maximum)的類別，再挑選單一變數三個參數(single, 3 parameters)的擬合函數如下，計算週期 200 次，其結果呈現如圖二。



圖二、量測袋內溶氧上升之數據點，紅色曲線為擬合後的預測結果。

$$y = y_0 + a \cdot (1 - e^{-b \cdot x})$$

比對二個公式後可以發現，溶氧擴散係數 D_{O_2} 正好等於擬合函數的參數 b ，而 y_0 正巧為初始袋內的溶氧值。

$$y_0 = C_i ; a = (C_{\max} - C_i) ; b = D_{O_2}$$

改質及未改質膜的氧氣通透性動力學如表一，曲線之相關係數皆為 0.99 以上，而擬合後的估計標準誤差也極小，顯示擬合函數與物理模型的(符合)一致性。而袋內溶氣的估計起始值與最大值，是跟袋子 (半透膜) 材料無關的動力學參數，其結果也非常地接近，這顯示執行實驗時已盡量達成穩定與牢靠的要求。

表一、曲線擬合(curve fitting)之參數分析

Fitting Parameters	未改質	改質	Unit
$C_i = y_0$	2.1099 (0.0361)	2.3520 (0.0523)	ppm
$C_{\max} - C_i = a$	4.6311 (0.0709)	4.5078 (0.0638)	ppm
C_{\max}	6.7410	6.8598	ppm
$D_{O_2} = b$	0.0118 (0.0005)	0.0286 (0.0013)	1/min
τ_{ao}	84.746 (3.591)	34.965 (1.589)	min
R	0.9939	0.9946	
Std Error of Estimate	0.1209	0.1177	

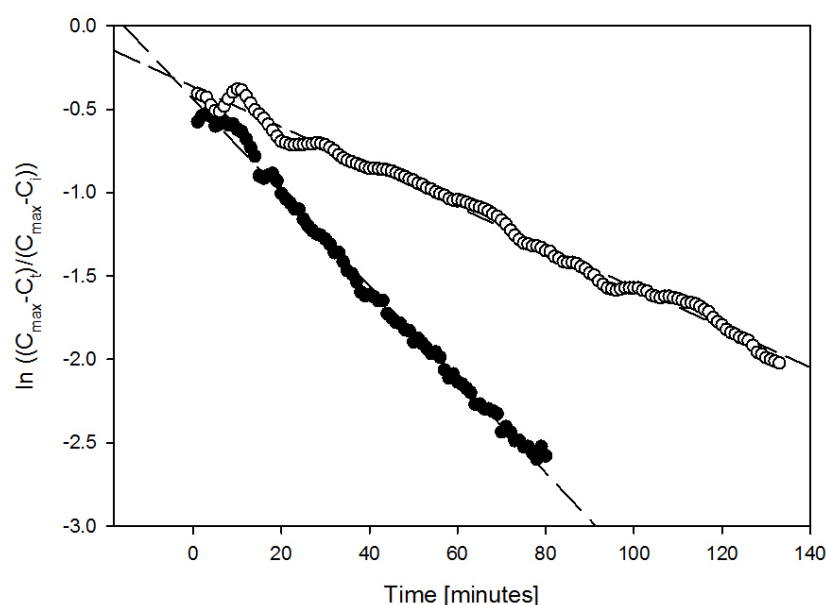
因次分析指出擴散係數的單位為時間的倒數，因此，另以依時間常數(τ_{ao})作為描述系統效能時的參數。其結果顯現，原先 84.746 分鐘才達成的袋內水中溶氧量，僅需要 34.965 分鐘即可達到，改質後水中溶氧穿越半透膜的效率提升了，驗證了對膜的改質手段確實能克服溶氧跨越半透膜所形成的障礙。

數值擬合之量測驗證

根據物理模型積分結果，利用預估之袋內溶氣的起始值 C_i 與最大值 C_{\max} ，特定時間 t 之水中溶氧 C_t 應該呈現如下的關係：

$$\ln \frac{(C_{\max} - C_t)}{(C_{\max} - C_i)} = -D_{O_2} \cdot (t - t_i)$$

也就是說，當對時間 $t_i=0$ 對袋內氣體不足分率的對數作圖，應該可以得到一直線的結果，而斜率正好為溶氧擴散係數 D_{O_2} ，延伸縱軸的截距將會靠近原點。數值計算方法驗證的結果如圖三所示，未改質膜與改質後的系統傳輸時間常數 τ_{ao} 分別為 83.11 及 35.71 分鐘，二種數值方法的交互使用及驗證，顯示本研究所建立之溶氧一維傳輸的動力學物理模型的正確性，可以有效用來評估半透膜的氣體通透性。



圖三、量測計算對此質傳現象之物理模型的一致性驗證。

結 論

測量是所有科學技術發展的基礎，本研究以數學模型的建構及曲線擬合技術量化地說明新材料功效的改善。半透膜袋之內外溶氧壓差是氣體分子輸送的主要驅動力，透過材料物理特性的描述及動力學分析，半透膜改質後的溶氧傳輸時間常數縮短為原先的 40%，確實能降低疏水分子跨越此多孔高分子材料的熱力學障礙。高通透性材料於水產養殖應用的可行性也獲得本研究的驗證。

參考文獻

- [1] Giancoli DC: Physics for Scientists & Engineers, 4 Ed., 2009, Pearson Education, p. 489.
- [2] Hewitt PG: Chapter 18 Thermodynamics, Conceptual Physics, 11 Ed., 2010, Pearson Education.
- [3] Levenspiel O: Chemical Reaction Engineering, 3 Ed., 1999, Wiley.
- [4] 張大偉，利用高通氣性半透膜培養活體輪蟲餌料，銘傳大學生物科技學系 2012 碩士論文。
- [5] SigmaPlot version 11.0, from Systat Software, Inc., San Jose California USA, www.sigmaplot.com.

Application of Time Solution of One-Dimensional Mass Transfer Model on Numerical Analysis of Dissolved Oxygen Diffusion with Dialysis Membrane

Liang-Yu Chen^{*}, David Chang, Han-Tso Lin

Department of Biotechnology, School of Health Technology, Ming-Chuan University, (Taoyuan, Taiwan, R.O.C.)

Abstract

Dissolved oxygen is the major limiting factor in aquaculture. For experimental observations, the dynamic data of dissolved oxygen in simple system with semi-permeable membrane is obtained. The numerical analysis techniques were utilized to assess the kinetic pathway which the high-oxygen water to replenish the consumption of dissolved oxygen in the breeding areas. The results showed that the construction of mathematical model and the curve fitting techniques to explicitly provide the description of the kinetics and material physical properties. The time constant of the dissolved oxygen transfer with the modified semi-permeable membrane is shortened to 40% of the original ones. The application of the membrane with high permeability on the aquaculture is validated in quantitative and valuable by the numerical analysis.

Keyword: Dissolved oxygen, Kinetics, Curve fitting, Dialysis membrane

Corresponding author: Liang-Yu Chen [lokmath@mail.mcu.edu.tw]

Received 21 Aug 2012/Revised 26 Sep 2012/Accepted 12 Oct 2012

MC-Transaction on Biotechnology, 2013, Vol. 5, No. 1, e1

©This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/2.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.