

陶瓷超滤膜在壳寡糖分离中的应用研究

韩 晴¹, 闻娟娟², 周唤宇¹, 陈献富¹, 邱鸣慧^{1*}, 范益群¹

(1. 南京工业大学 化工学院 材料化学工程国家重点实验室, 南京 211816;

2. 南京工业大学 食品与轻工学院, 南京 211816)

摘要: 本文采用小孔径陶瓷超滤膜分离特定聚合度区间的壳寡糖, 研究了操作条件如壳寡糖溶液的 pH、浓度、温度以及操作压力对陶瓷膜分离壳寡糖性能的影响, 并对操作参数进行优化。所用的小孔径陶瓷超滤膜截留分子量为 5 000, 纯水通量约为 650 L/(m² · h)。研究表明, 在 pH 为 7 时, 膜分离过程中电荷对壳寡糖分离的影响较弱, 主要依靠陶瓷膜孔径进行尺寸筛分。壳寡糖粗品溶液浓度越高, 黏度越大, 分离过程中浓差极化现象严重, DP2~5 壳寡糖的透过率下降, 当质量浓度为 10 g/L 时小孔径超滤膜通量较高, DP2~5 壳寡糖的透过率最高。温度对膜分离过程中壳寡糖的截留性能影响较小, 但料液温度越高, 通量越大, 温度 35 ℃ 为最佳膜分离温度。膜分离过程中跨膜压差越大, DP2~5 壳寡糖的截留率越高, 跨膜压差 0.1 MPa 为最佳操作条件。此外, 还考察了小孔径超滤膜分离过程中的稳定性, 在连续运行 720 min 的过程中, 陶瓷膜的通量及 DP2~5 壳寡糖的透过率都基本保持稳定, 稳定通量在 130 L/(m² · h) 左右, 分离因子可达到 15。小孔径超滤膜在特定聚合度区间壳寡糖精准高效分离方面展现了良好的应用前景。

关键词: 陶瓷膜; 壳寡糖; 超滤; 分离

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)02-0153-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.02.018

壳寡糖(Chitosan oligosaccharides, COS)是一种聚合度(Degree of polymerization, DP)在 2~20 之间的功能性低聚糖, 在食品加工、医药保健和农业等方面有着广泛的应用^[1-3]。壳寡糖主要通过壳聚糖降解生成, 一般有化学降解法、物理降解法和酶降解法^[4]。由于壳寡糖产物分子量分布较宽, 限制了对壳寡糖生理活性方面的研究。低聚合度壳寡糖具有更强的调节免疫能力, 降血糖、降血脂等功能。Zhong 等^[5]发现短链壳聚寡糖(DP≤6)是一种应用非常广泛的水溶性膳食纤维, 可充当特定类型的可抵抗人类消化酶水解的益生元, 合成对宿主健康有

利的益生菌; Khaisaat 等^[6]发现 DP2~5 壳寡糖在抵御糖尿病方面有一定的效果, 可抑制 α -葡萄糖苷酶的活性。

目前壳寡糖的分离方法主要有色谱分离法和膜分离法。色谱分离法是利用不同聚合度的壳寡糖在固定相和流动相中的吸附特性进行分离的, 例如肖震^[7]制备了一种以 10 μ m 粒径的丙氨酰-L-谷氨酰胺接枝硅胶固定相新型色谱柱, 实现 15 min 内对 DP2~5 壳寡糖的快速分离。但色谱分离过程中对色谱柱的要求很高, 分离过程复杂, 很难实现特定聚合度壳寡糖的规模化生产。

收稿日期: 2024-11-25; 修改稿收到日期: 2025-01-21

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB3805001); 国家自然科学基金项目(21921006, 22408162)

第一作者简介: 韩 晴(1998-), 女, 江苏连云港人, 硕士研究生, 主要从事膜分离材料的研究与应用。* 通讯作者, E-mail: qiumh_1201@njtech.edu.cn

引用本文: 韩 晴, 闻娟娟, 周唤宇, 等. 陶瓷超滤膜在壳寡糖分离中的应用研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(2): 153-161.

Citation: Han Q, Wen J J, Zhou H Y, et al. Application of ceramic ultrafiltration membrane in the separation of chitosan oligosaccharide[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(2): 153-161.

膜分离技术^[8]是以压力作为推动力,利用溶液中各物质分子量之间的差异完成分离,具有操作简单、易于工业化等优点,已被广泛用于寡糖分离^[9]。陈倩倩等^[10]采用截留分子量 1 000 的有机纳滤膜和截留分子量 500 有机纳滤膜分离制备 DP2~5 壳寡糖,纯度和收率分别为 82.1% 和 42.1%。郭佩等^[11]通过三级纳滤(DK1812 有机纳滤膜)工艺实现发酵液中残糖(葡萄糖、木糖等)和乳酸的完全分离,并确定了纳滤膜分离传质模型(CFSK 模型)对于该发酵体系的适用性。李佳明等^[12]采用截留分子量 1 000 和 150~300 的有机纳滤膜分离出麦芽四糖,再经间歇渗滤可将麦芽四糖的纯度提升至 90.48%。

膜分离中陶瓷膜分离技术具有易清洗、生物相容性好、高通量^[13]、分离精度高、抗污染等特点^[14],在寡糖精制方面具有明显优势^[15]。张丽华等^[16]采用陶瓷膜分离纯化白及多糖,通过单因素试验确定了最佳工艺,最终白及多糖的回收率达到 78.44%。张云等^[17]采用陶瓷超滤膜分离纯化模拟的右旋糖酐酶解液,成功分离出右旋糖酐并在最佳条件下稳定运行 12 h,膜通量稳定在 24 L/(m²·h)左右,分离因子稳定在 11.5 以上。Wen 等^[18]使用窄孔径分布的陶瓷纳滤膜纯化低聚果糖,经过理论计算低聚果糖可获得 90% 以上的收率和纯度,且分离过程中陶瓷膜清洗恢复率达到了 100%,反映了陶瓷膜良好的分离性能及清洗易恢复性能。

膜分离技术在寡糖分离方面具有良好的应用前

景,然而目前的研究大都基于有机膜分离壳寡糖,关于小孔径陶瓷超滤膜应用于壳寡糖分离方面的研究报道基本没有。本文采用小孔径陶瓷超滤膜分离壳寡糖粗品(DP2~12),分离出 DP2~5 壳寡糖。选择了不同孔径的陶瓷膜进行优选,研究了壳寡糖的 pH、浓度、温度和跨膜压差对膜分离过程中的影响并进行优化,为小孔径陶瓷超滤膜在壳寡糖的分离应用提供有利的数据支撑。

1 实验部分

1.1 主要材料与试剂

陶瓷膜,截留分子量分别为 15 000(氧化锆)、5 000(氧化铈)以及 1 000(氧化锆),均为实验室自制;壳寡糖粗品(DP2~12),青岛和海生物科技有限公司;氢氧化钠,国药集团;硝酸,上海凌峰化学试剂有限公司;乙腈,HPLC(高效液相色谱)级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;实验室去离子水。葡聚糖(分子量 10 000、40 000、70 000、500 000);聚乙二醇(分子量 200、600、1 500、4 000、10 000)。

1.2 实验方法

将壳寡糖粗品溶于纯水中形成水溶液,采用陶瓷膜进行膜过滤研究,采用复配的葡聚糖溶液^[19]和聚乙二醇溶液^[20]测定陶瓷膜的截留分子量。采用实验室自制的膜分离装置(如图 1)进行陶瓷膜渗透性能及分离性能测定。料液经错流过滤循环后回到料液槽,分离过程中可收集陶瓷膜渗透侧料液进行性能测定。

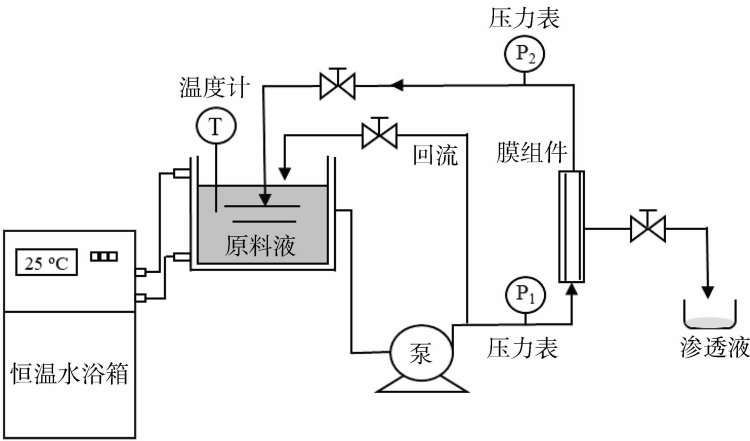


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device

膜分离研究中的压力为 0.2 MPa,温度为 25 °C,膜面流速为 2 m/s,运行 40 min 后分别对原

料侧和渗透侧取样,采用液相色谱法[高效液相色谱仪,Waters e2695,沃特世科技(上海)有限公司]和

冷冻干燥法(冷冻干燥机, SCIENTZ-10N, 宁波新芝生物科技)定量分析壳寡糖的浓度, 采用硝酸溶液(1 mol)和 NaOH 溶液(1 mol)调节壳寡糖溶液的 pH(pH 计, S-3C, 上海仪电科学仪器有限公司); 采用粒度与 Zeta 电位分析仪(ZetaPALS, 美国 Brookhaven)测定壳寡糖的 Zeta 电位, 采用电子显微镜(场发射扫描电子显微镜, S-4800, 日本 Hitachi)对陶瓷膜表面和断面进行微观表征。

膜分离过程中的渗透通量^[21]可以通过式(1)计算:

$$J = \frac{V}{At} \quad (1)$$

式中: J 为渗透通量, $L/(m^2 \cdot h)$; V 为渗透液体积, L ; A 为陶瓷膜有效过滤面积, m^2 ; t 为渗透液的取样时间, h 。

膜分离过程中 DP2~5 壳寡糖的截留率可以通过式(2)计算:

$$R_i = \frac{C_{Fi} - C_{Pi}}{C_{Fi}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R_i 是陶瓷膜对壳寡糖各组分截留率, %; C_{Fi} 是原料液中壳寡糖的质量浓度, g/L ; C_{Pi} 是渗透液中壳寡糖的质量浓度, g/L ; i 表示壳寡糖聚合度, $i=2, 3, 4, 5$ 。

1.3 壳寡糖的测定方法

采用 HPLC 对壳寡糖各组分进行定量分析, 检测前, 样品需要通过 $0.22 \mu m$ 滤膜预处理, 色谱分析条件如下^[22]: 色谱柱 Shodex NH2P-50 4E ($4.6 mm ID \times 250 mm L, 5 \mu m$); 柱温 $30^\circ C$; 流速 $V=1.0 mL/min$; 进样量 $10 \mu L$; 检测器为蒸发光散射检测器(2424 ELS); 以水和乙腈为流动相梯度洗脱(75%乙腈, 25%水, 均为体积分数)。配制一定浓度的壳寡糖标准品进行标准曲线的测定, 结果如图 2 所示。

采用冷冻干燥法对壳寡糖进行表观截留率的测定, 通过测定样品中壳寡糖粗品的质量, 采用公式(3)计算溶质浓度。

$$C = m/V \quad (3)$$

式中: C 为壳寡糖的质量浓度, g/L ; m 为样品中壳寡糖的质量, g ; V 为样品体积, L 。

表观截留率可以通过式(4)计算^[17]:

$$R_{obs} = (1 - \frac{C_P}{C_F}) \times 100\% \quad (4)$$

式中: R_{obs} 为壳寡糖的表观截留率, %; C_P 和 C_F 是陶

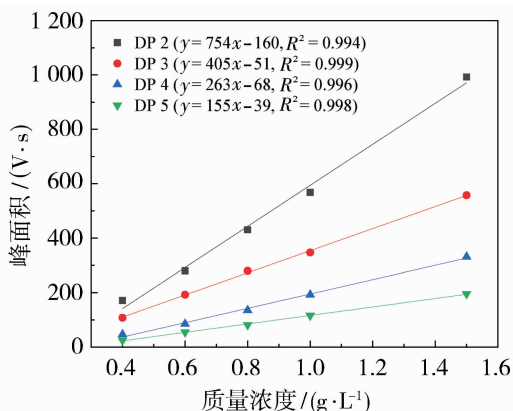


图2 壳寡糖标准曲线

Fig. 2 Standard curve of chitosan oligosaccharides
瓷膜渗透侧和原料侧溶质质量浓度, g/L 。

DP2~5 壳寡糖的截留率通过式(5)计算:

$$R_{DP2 \sim 5} = [(R_{DP2} \times C_{DP2} + R_{DP3} \times C_{DP3} + R_{DP4} \times C_{DP4} + R_{DP5} \times C_{DP5}) / (C_{DP2} + C_{DP3} + C_{DP4} + C_{DP5})] \times 100\% \quad (5)$$

式中: $R_{DP2 \sim 5}$ 表示 DP2~5 壳寡糖的截留率, %; R_{DPi} 表示 i 聚合度壳寡糖的截留率, %; C_{DPi} 表示 i 聚合度壳寡糖的质量浓度, g/L ; i 表示壳寡糖聚合度, $i=2, 3, 4, 5$ 。

分离因子 α 通常用于评价两组分的分离效率, 可通过式(6)计算^[2]:

$$\alpha = \frac{(C_{DP2 \sim 5} / C_{DP > 5})_p}{(C_{DP2 \sim 5} / C_{DP > 5})_f} \quad (6)$$

式中: α 为分离因子; $C_{DP2 \sim 5}$ 表示 DP2~5 壳寡糖的质量浓度, g/L ; $C_{DP > 5}$ 表示 $DP > 5$ 壳寡糖的质量浓度, g/L ; p 和 f 分别表示渗透侧和原料侧。

2 实验结果与讨论

2.1 小孔径陶瓷膜的优选

实验中选择了 3 种不同孔径的陶瓷膜分离 DP2~5 壳寡糖, 采用葡聚糖溶液和聚乙二醇溶液测定陶瓷膜的截留分子量。不同孔径陶瓷膜的截留分子量如图 3 所示。测得的 3 种孔径陶瓷膜的截留分子量分别为 15 000、5 000 和 1 000。在壳寡糖粗品料液质量浓度(以下简称浓度)为 $10 g/L$, 温度为 $25^\circ C$, 膜面流速为 $2 m/s$, 压力为 $0.2 MPa$ 的条件下进行膜过滤研究, 运行 40 min 取样记录陶瓷膜通量并测定壳寡糖的表观截留率, 结果如图 4 和图 5 所示。陶瓷膜纯水通量和物料通量都随着陶瓷膜孔径增大而增大(如图 4 所示)。

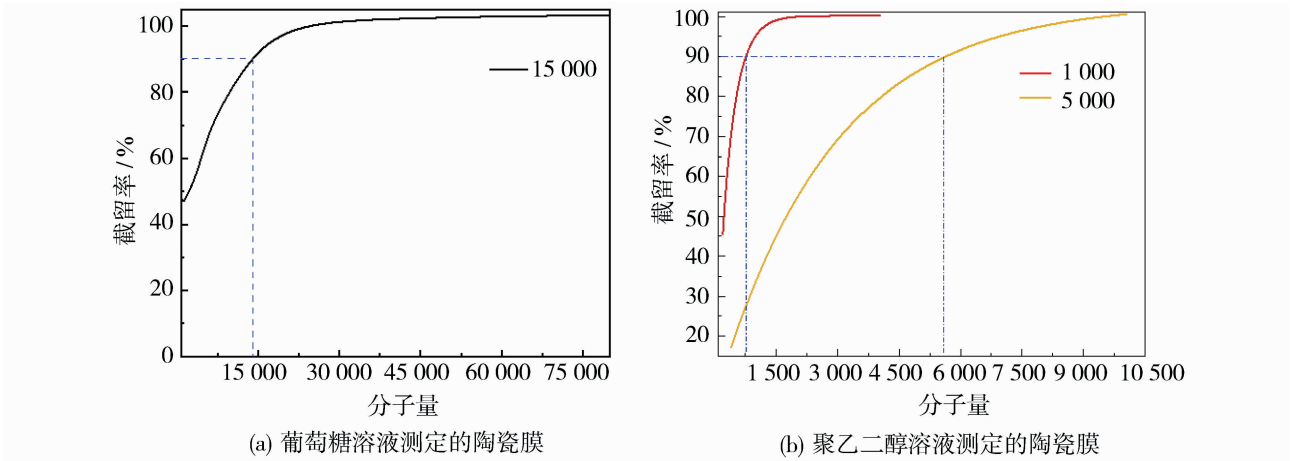


图 3 不同孔径陶瓷膜的截留分子量

Fig. 3 Molecular weight cut-off curve of ceramic membranes with different pore sizes

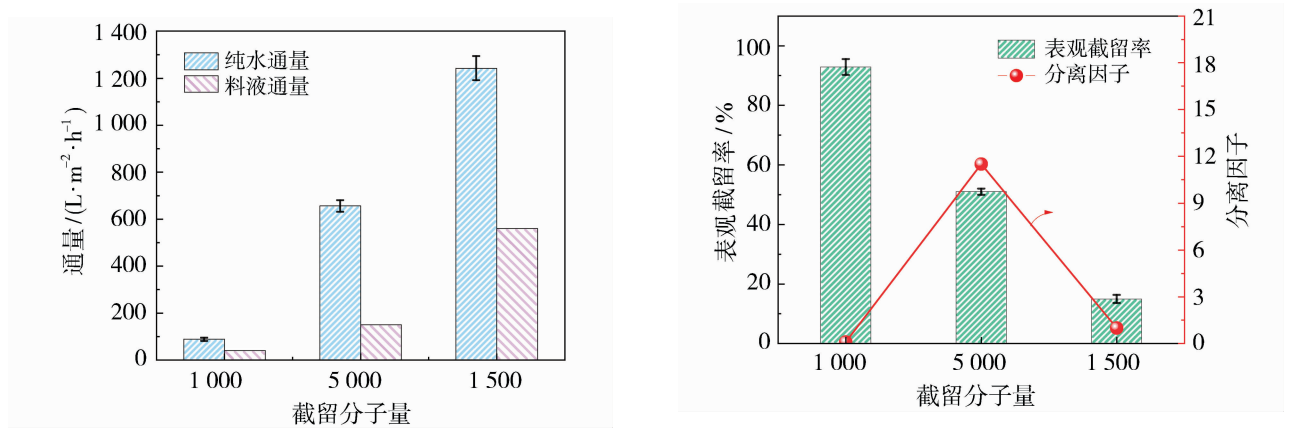


图 4 不同孔径陶瓷膜的通量

Fig. 4 Flux of ceramic membranes with different pore sizes

从图 5 中可以看出,随着陶瓷膜孔径的增大,壳寡糖粗品的表观截留率降低,截留分子量为 1 000 和 15 000 的陶瓷膜对 DP2~5 壳寡糖的分离因子都较小,分离效率差;这是由于壳寡糖粗品的分子量在 3 200 之内,需要综合考虑陶瓷膜孔径及陶瓷膜表面荷电性对壳寡糖分离性能的影响。实验结果表明,截留分子量 1 000 和 15 000 的陶瓷膜与壳寡糖的匹配较差,不能高效分离 DP2~5 壳寡糖。截留分子量为 5 000 的小孔径陶瓷超滤膜对壳寡糖粗品的表观截留率为 50%,对 DP2~5 壳寡糖的分离因子为 11,具有较高的分离效率。图 6 给出了截留分子量为 5 000 的陶瓷超滤膜的表面和断面电镜图,从图中可以看出陶瓷超滤膜表面光滑平整,膜层清晰,分离层平均膜厚 300 nm。

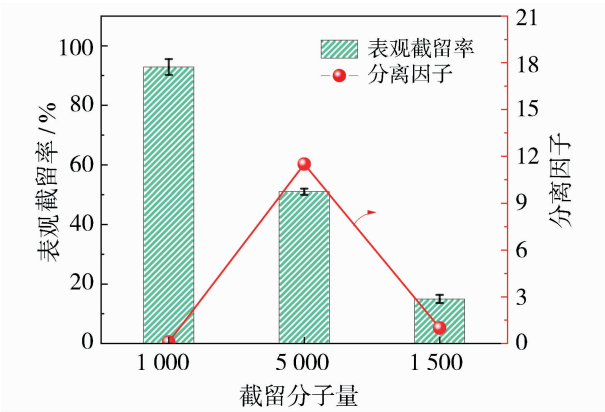


图 5 不同孔径陶瓷膜对壳寡糖的分离性能

Fig. 5 Separation performance of chitosan oligosaccharide by ceramic membranes with different pore sizes

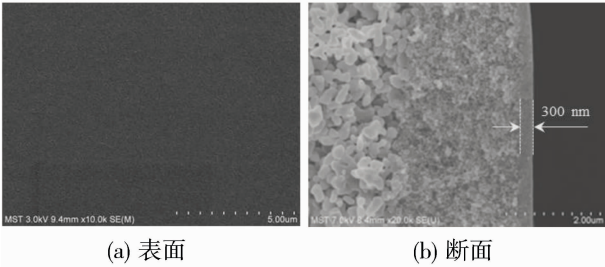


图 6 截留分子量 5 000 的陶瓷超滤膜 SEM 图

Fig. 6 SEM images of 5 000 ceramic ultrafiltration membrane

2.2 陶瓷超滤膜操作条件的优化

2.2.1 pH 对 DP2~5 壳寡糖分离性能的影响

在壳寡糖粗品浓度为 10 g/L、压力为 0.1 MPa、膜面流速为 2 m/s、温度为 25 ℃的条件下,考察 pH 对超滤膜通量和截留率的影响。壳寡糖粗品

溶液的初始 pH 为 5.3, 实验中采用硝酸溶液 (1 mol) 和 NaOH 溶液 (1 mol) 调节壳寡糖粗品的 pH 至 4 和 7, 采用 HPLC 对不同聚合度壳寡糖含量

进行测定, 实验结果如图 7 所示。从图 7(a) 可以看出, 不同 pH 值下, 陶瓷膜的渗透通量差别较小, 均保持在 $130 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右。

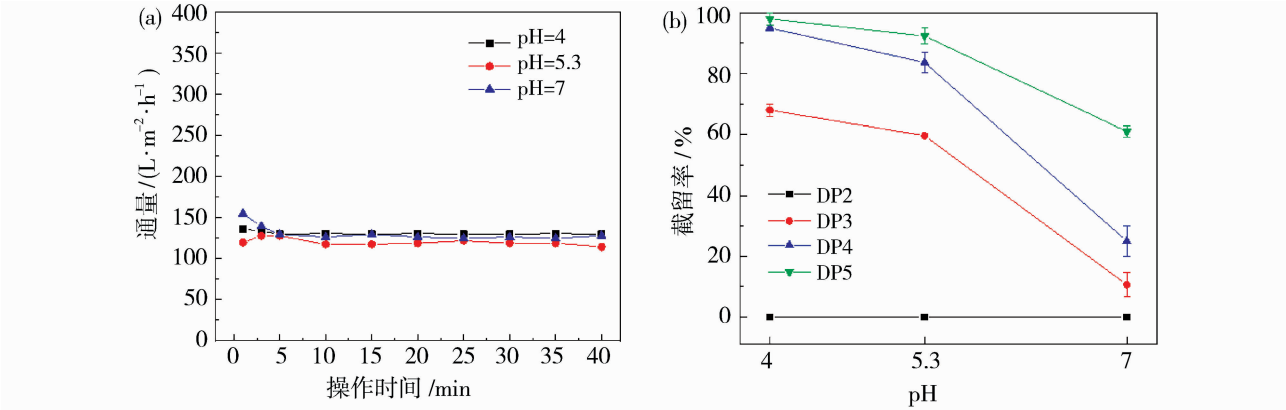


图 7 pH 对超滤膜通量(a)和截留率(b)的影响
Fig. 7 Effect of pH on flux (a) and rejection (b) of ultrafiltration membrane

从图 7(b)来看, DP2~5 的壳寡糖截留率都随着 pH 的增大而降低; 在 pH=7 的中性条件下, DP2~5 壳寡糖的透过率最高可达 74%, 这主要与陶瓷膜表面和壳寡糖分子之间电荷的作用减弱有关^[23]。壳寡糖是现存唯一带正电荷的低聚糖, 而陶瓷膜表面也存在电荷, 在不同 pH 条件下, 两者的表面电荷会发生改变, 静电作用相互影响, 最终影响壳寡糖的分离性能^[24]。通过粒度与 Zeta 电位分析仪测试不同 pH 下壳寡糖溶液 (DP2~12 粗品) 的电位以及陶瓷膜表面的电位, 结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出, 在 $\text{pH} \leq 6$ 的酸性条件下壳寡糖与陶瓷膜表面都带有正电荷, 因此, 膜分离过程中, 壳寡糖带的正电荷与陶瓷膜表面带的正电荷两者互相排

斥, 导致壳寡糖的截留率提高。当 pH 在 7 左右时, 陶瓷膜表面与壳寡糖的电荷相互作用减弱, 两者排斥作用减弱。因此, 在中性条件下分离壳寡糖有利于提高 DP2~5 壳寡糖的收率。

2.2.2 浓度对 DP2~5 壳寡糖分离性能的影响

在壳寡糖粗品料液 pH 为 7、膜面流速为 2 m/s 、压力为 0.1 MPa 、温度为 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 研究浓度对小孔径超滤膜通量和截留性能的影响, 结果如图 9 所示。当浓度从 1 g/L 升至 30 g/L 时, 膜通量随着壳寡糖料液浓度的增加而降低[如图 9(a) 所示], 这是由于壳寡糖料液浓度增加, 壳寡糖分子增多, 溶质间的作用力增加, 浓差极化现象加剧^[25], 从而导致通量降低。

从图 9(b) 可以看出, 在不同浓度下各聚合度壳寡糖的截留率发生了变化, 随着壳寡糖浓度的升高, DP2~5 壳寡糖的截留率也降低, 但壳寡糖粗品浓度升高至 30 g/L 时, 壳寡糖的截留率反而上升。这是由于壳寡糖在低浓度条件下, 膜分离过程主要受电荷控制。此时, 壳寡糖与陶瓷膜表面带有同种电荷, 相互排斥, 浓度越低, 电荷作用越强; 当浓度增至一定程度时, 双电层被压缩, 电荷作用减弱, 壳寡糖粗品的分离主要依靠膜孔径筛分^[26]。然而, 当壳寡糖浓度达到 30 g/L 时, 分离过程中膜表面更容易形成滤饼层, 导致壳寡糖的截留率上升。综合考虑选择壳寡糖的浓度为 10 g/L 。

2.2.3 跨膜压差对 DP2~5 壳寡糖分离性能的影响

在壳寡糖料液 pH 为 7、浓度为 10 g/L 、膜面流

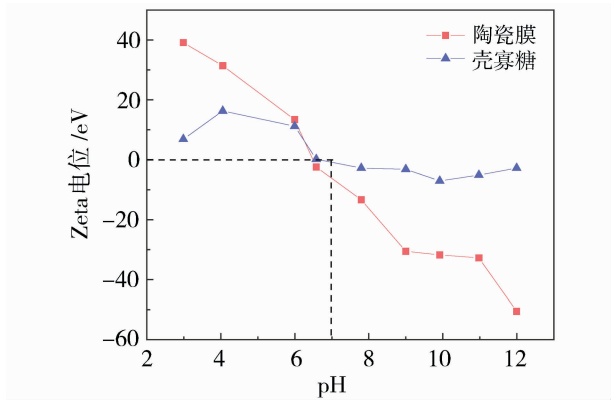


图 8 壳寡糖与陶瓷膜表面的 Zeta 电位
Fig. 8 Zeta potential of chitosan oligosaccharide and ceramic membrane surface

速为 2 m/s、温度为 25 ℃ 的条件下,考察跨膜压差对陶瓷膜分离壳寡糖的影响,结果如图 10 所示。当压力从 0.1 MPa 升至 0.3 MPa 时,膜通量随操作压力的增大而增大,这是由于压力增大提高了分离过程的驱动力,使得膜通量也随之增大。从图 10(b)

中可以看出,随着压力的增大,壳寡糖的截留率越来越高,这是由于压力增大,壳寡糖移动到膜表面的速率增大,使得表面凝胶层堆积^[10],从而使得壳寡糖的截留率升高^[27]。因此可将操作压力设置为 0.1 MPa。

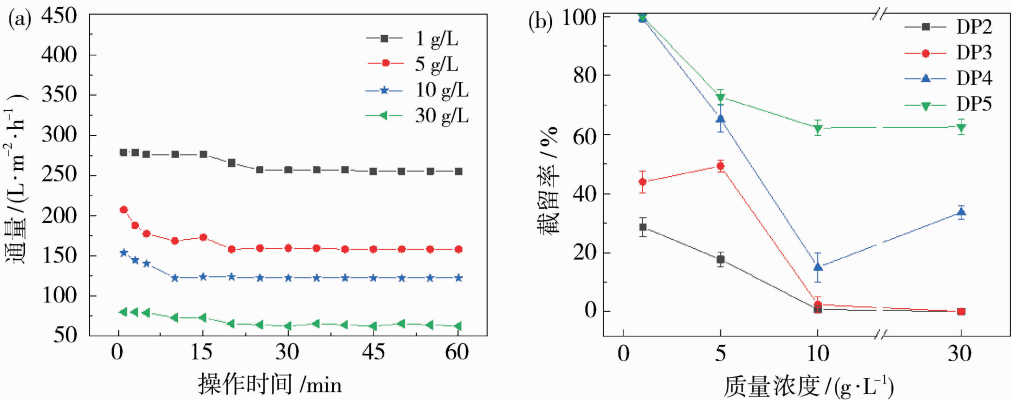


图 9 浓度对陶瓷膜通量(a)和截留率(b)的影响
Fig. 9 Effect of concentration on flux (a) and rejection (b) of ceramic membrane

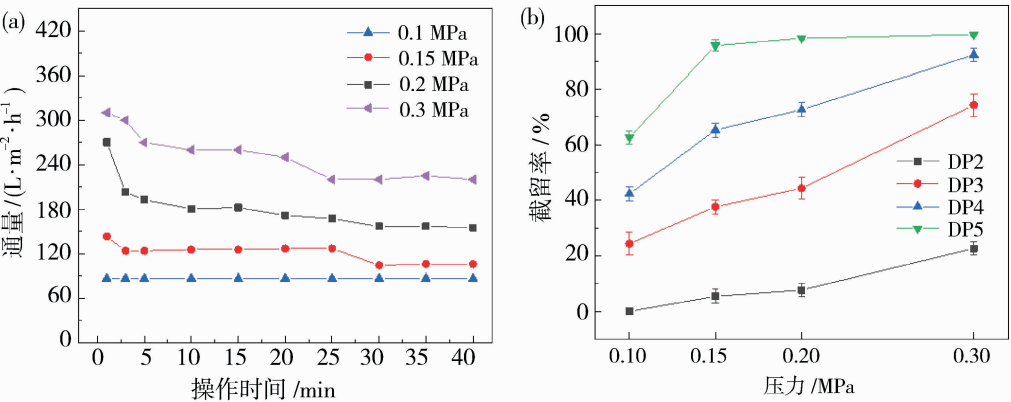


图 10 压力对陶瓷膜通量(a)和截留率(b)的影响
Fig. 10 Effect of pressure on flux (a) and rejection (b) of ceramic membrane

2.2.4 温度对 DP2~5 壳寡糖的分离性能的影响

在壳寡糖粗品料液 pH 为 7、浓度为 10 g/L、膜面流速为 2 m/s、压力为 0.1 MPa 的条件下,考察温度对陶瓷膜分离壳寡糖的影响,结果如图 11 所示。当温度从 15 ℃ 增至 45 ℃,膜通量随着温度的升高而增大,在料液温度达到 45 ℃ 时,膜通量增加至 210 $L/(m^2 \cdot h)$ [图 11(a)]。原因在于温度升高,壳寡糖料液的黏度降低,减小了料液在膜孔道中的传质阻力,从而使通量增加^[28]。从图 11(b)中可以看出,温度对 DP2~5 壳寡糖的截留影响较小。然而壳寡糖在 45 ℃ 时易发生美拉德反应,料液颜色变成棕黄色,物质可能会发生降解^[28],影响最终产品质

量。综合考虑,可选择运行温度为 35 ℃。

2.3 小孔径陶瓷膜分离 DP2~5 壳寡糖的操作稳定性

经过操作参数的优化,确定了膜过程的最佳工艺条件为壳寡糖粗品料液的浓度 10 g/L、pH 调至 7、跨膜压差 0.1 MPa、膜面流速为 2 m/s、温度 35 ℃,考察在这个条件下操作 720 min 的稳定性,膜过滤过程中的物料通量、壳寡糖粗品的表观截留率及分离因子和分离过程中的电泳表征如图 12 所示。从图 12(a)中可以看出,小孔径陶瓷超滤膜运行 300 min 后通量基本稳定在 130 $L/(m^2 \cdot h)$ 左右,具有较高的通量;整个分离过程中壳寡糖的表观截留率

基本稳定在 60% 左右,DP2~5 壳寡糖的透过率可达 70%,分离因子稳定在 15 左右[图 12(b)]。图 12(c)~12(f)分别为陶瓷超滤膜分离初始状态、30 min、300 min 及 720 min 时表面微观形貌。从图中可以看出,随着分离时间的延长,膜表面污染逐渐形

成;但分离 300 min 陶瓷膜表面与分离 720 min 陶瓷膜表面污染程度相近,说明 300 min 后膜表面污染趋于稳定,这与陶瓷膜通量 300 min 后趋于稳定相符。说明小孔径陶瓷超滤膜在壳寡糖分离过程中有着良好的应用前景。

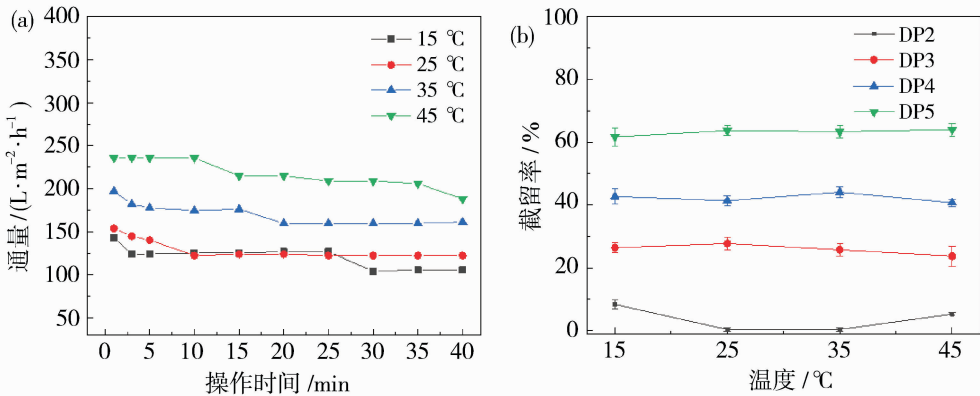


图 11 温度对陶瓷膜通量(a)和截留率(b)的影响
Fig. 11 Effect of temperature on flux (a) and rejection (b) of ceramic membrane

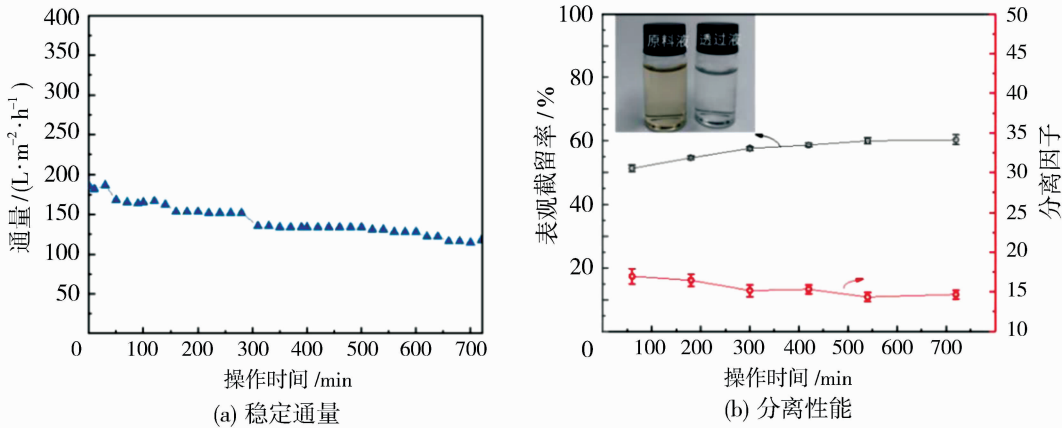


图 12 陶瓷膜对壳寡糖料液的分离性能以及不同阶段 SEM 图

Fig. 12 Separation performance of ceramic membrane for chitosan oligosaccharide and SEM images at different stages

3 结论

本文研究了操作参数(pH、浓度、温度和压力)对壳寡糖膜分离过程的影响。确定了截留分子量为

5 000 的陶瓷超滤膜对 DP2~5 壳寡糖分离的最佳操作条件,即壳寡糖粗品料液的浓度为 10 g/L,pH 为 7,操作温度为 35 °C,跨膜压差为 0.1 MPa。分离过程中,低浓度壳寡糖分离过程主要受电荷控制,

高浓度的壳寡糖分离主要通过陶瓷膜孔径尺寸进行筛分,最终确定 DP2~5 与 DP $\geq$ 6 壳寡糖可实现高效分离;经过 720 min 的稳定性研究,陶瓷膜能够稳定在 130 L/(m²·h)左右的高通量,DP2~5 壳寡糖的透过率达到了 70%,分离因子稳定在 15。小孔径陶瓷超滤膜在壳寡糖分离过程中展现了良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Gupta S, Vasanth D, Kumar A. Physicochemical analysis of chitosan oligosaccharide revealed its usefulness in effective delivery of drugs[J]. J Biomater Sci, Polymer Edition; 1-19.
- [2] Wen J J, Chen Y S, Yan Q, *et al.* Experiment on and modeling of purification of fructooligosaccharides using ceramic nanofiltration membranes[J]. Sep Purifi Technol, 2023, 323: 124508.
- [3] Muanprasat C, Chatsudhipong V. Chitosan oligosaccharide: Biological activities and potential therapeutic applications[J]. Pharmacol Ther, 2017, 170: 80-97.
- [4] 常海洋, 赵安琪, 王 婧, 等. 壳聚糖和壳寡糖的制备及应用[J]. 现代农业科技, 2024, (5): 161-164.
- [5] Zhong C, Ukowitz C, Domig K, *et al.* Short-chain cellobiosaccharides: Intensification and scale-up of their enzymatic production and selective growth promotion among probiotic bacteria[J]. J Agr Food Chem, 2020, 68(32): 8557-8567.
- [6] Khaisaat K, Saovane C, Angkana W, *et al.* Influence of degree of polymerization of low-molecular-weight chitosan oligosaccharides on the α -glucosidase inhibition [J]. Molecules, 2022, 27(23): 8129-8129.
- [7] 肖 震. 新型混合模式色谱固定相制备及其在壳寡糖精准分离中的应用[D]. 天津: 河北工业大学, 2022.
- [8] Castro-Muñoz R, Boczkaj G, Gontarek E, *et al.* Membrane technologies assisting plant-based and agro-food by-products processing: A comprehensive review[J]. Trends Food Sci Tech, 2020, 95(C): 219-232.
- [9] 洪 兰, 蒋尚昆, 刘美玲, 等. 酶膜反应器与手性分离膜在功能性糖生产中的应用展望[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(2): 146-153.
- [10] 陈倩倩, 邱勇隽, 夏泉鸣, 等. 特定聚合度区间壳寡糖的膜分离制备技术[J]. 食品工业科技, 2019, 40(22): 163-168, 174.
- [11] 郭 佩, 赵黎明, 刘鲁杰, 等. 利用纳滤膜技术分离秸秆发酵液中糖和乳酸的研究[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(3): 104-115.
- [12] 李佳明, 张宏建, 王 靓, 等. 膜分离法提高麦芽四糖糖浆纯度的研究[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(9): 182-187, 195.
- [13] 张 伟, 陈献富, 范益群. 溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 掺杂 α -Al₂O₃ 高通量陶瓷超滤膜[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(5): 16-22.
- [14] Xie Y, Wang M, Chen X, *et al.* Optimized ceramic membrane-based method for efficient and acid-free rice protein preparation from alkaline extracts[J]. J Membr Sci, 2025, 713: 123355.
- [15] 笪晓薇, 齐 婷, 柯 威, 等. 膜分离技术在乳品加工行业中的应用[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(4): 157-162.
- [16] 张丽华, 叶世莉, 刘思美, 等. 白及多糖的超滤陶瓷膜分离工艺研究[J]. 陕西中医药大学学报, 2022, 45(6): 34-39.
- [17] 张 云, 齐 婷, 石 妹, 等. 陶瓷超滤膜在右旋糖酐分离中的应用[J]. 膜科学与技术, 2018, 38(2): 86-91, 97.
- [18] Wen J J, Han Q, Qiu M H, *et al.* Membrane technologies for the separation and purification of functional oligosaccharides: A review[J]. Sep Purifi Technol, 2024, 346: 127463.
- [19] Jin Z H, Qiu M H, Wen J J, *et al.* Construction of ZrO₂-CeO₂ composite UF membranes for effective PVA recovery from desizing wastewater[J]. Sep Purifi Technol, 2023, 306: 122672.
- [20] Cheng S, Oatley D L, Williams P M, *et al.* Positively charged nanofiltration membranes: Review of current fabrication methods and introduction of a novel approach[J]. Adv in Col Interface Sci, 2011, 164(1/2): 12-20.
- [21] Qi T W, Da X, Zhang Y, *et al.* Modeling and optimal operation of intermittent feed diafiltration for refining oligodextran using nanoporous ceramic membranes[J]. Sep Purif Technol, 2020, 253: 117491.
- [22] 刘文丽, 严虞虞, 杨华瑞, 等. 高效液相色谱法测定壳寡糖的含量[J]. 化学分析计量, 2018, 27(6): 87-90.
- [23] Cohen J L, Barile D, Liu Y, *et al.* Role of pH in the recovery of bovine milk oligosaccharides from colostrum whey permeate by nanofiltration[J]. Int Dairy J, 2017, 66: 68-75.
- [24] Shi J F, Zhang W Y, Su Y L, *et al.* Composite polyelectrolyte multilayer membranes for oligosaccharides nanofiltration separation[J]. Carbohydr Polym, 2013, 94(1): 106-113.

- [25] Goulas A K, Kapasakalidis P G, Sinclair H R, *et al.* Purification of oligosaccharides by nanofiltration[J]. J Membr Sci, 2002, 209(1): 321-335.
- [26] 孟子怡, 叶亚哈, 余浩卫, 等. 膜孔径对陶瓷膜净化生物发酵液性能的影响研究[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(6): 95-102.
- [27] Vegas R, Moure A, Domínguez H, *et al.* Evaluation of ultra- and nanofiltration for refining soluble products from rice husk xylan[J]. Bioresour Technol, 2007, 99(13): 5341-5351.
- [28] Dong H, Wang Y, Zhao L, *et al.* Purification of DP 6 to 8 chitooligosaccharides by nanofiltration from the prepared chitooligosaccharides syrup [J]. Bioresour Bioprocess, 2014, 1(1): 20.

Application of ceramic ultrafiltration membrane in the separation of chitosan oligosaccharide

HAN Qing¹, WEN Juanjuan², ZHOU Huanyu¹,
CHEN Xianfu¹, QIU Minghui¹, FAN Yiquan¹

(1. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China; 2. College of Food Science and Technology, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: Tight ceramic ultrafiltration membranes were utilized to separate chitosan oligosaccharide within a specific degree of polymerization range. The effects of operating conditions, including pH, concentration of chitosan oligosaccharide solution, temperature and operating pressure on separation performance were investigated, leading to optimization of the operating parameters. A tight ceramic ultrafiltration membrane with a molecular weight cut-off of 5 000 and a pure water flux of approximately 650 L/(m² · h) was employed. The results showed that at pH 7, the influence of charge on chitosan oligosaccharides was weak in the process of membrane separation, which mainly depended on the pore size of ceramic membrane for screening. Higher concentrations of crude chitosan oligosaccharide solutions led to increased viscosity and significant concentration polarization, reducing the transmittance of DP2~5 chitosan oligosaccharides. At a concentration of 10 g/L, the flux of the ultrafiltration membrane was maximized, along with the highest transmittance of DP2 ~ 5 chitosan oligosaccharides. Temperature had a minor effect on retention performance during membrane separation; however, higher feed temperatures enhanced flux, with an optimal separation temperature of 35 °C. Increased transmembrane pressure difference resulted in higher retention of DP2~5 chitosan oligosaccharides, with the optimal operating condition being a transmembrane pressure difference of 0.1 MPa. In addition, the stability of tight ultrafiltration membrane during separation process was evaluated. During continuous operation for 720 min, the flux of ceramic membrane and the transmittance of DP2~5 chitosan oligosaccharides were basically stable, with a stable flux of about 130 L/(m² · h) and a separation factor of 15. Tight ceramic ultrafiltration membranes have demonstrated promising application prospects in the precise and efficient separation of chitosan oligosaccharides within specific DP ranges.

Key words: ceramic membrane; chitosan oligosaccharides; ultrafiltration; separation