

离子液体表面活性剂改性凹凸棒石去除玉米赤霉烯酮

康玉茹, 牟 斌, 朱永峰, 惠爱平, 王爱勤

(中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃省黏土矿物重点实验室, 兰州 730000)

摘 要: 玉米赤霉烯酮(ZEN)由于强生殖毒性、致癌等毒害作用, 严重危害动物和人体健康, 吸附法是去除 ZEN 的有效方法之一。采用咪唑类离子液体表面活性剂($C_n\text{mimBr}$, $n=12, 14, 16, 18$)改性凹凸棒石(APT)制备了 ZEN 吸附剂($C_n\text{mimBr-APT}$)。通过 Fourier 红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)、氮气吸附-脱附分析等表征方法结合烧失量、吸湿率测定, 探讨了 $C_n\text{mimBr-APT}$ 的微观结构及表界面性质, 系统考察了改性参数($C_n\text{mimBr}$ 用量及碳链长度)和吸附条件(吸附剂用量、吸附时间、初始浓度、pH 值、共存营养物质)对 $C_n\text{mimBr-APT}$ 吸附性能的影响。结果表明: $C_n\text{mimBr}$ 改性过程未改变 APT 的晶体结构, 改性后吸附剂的表面疏水性增强。吸附驱动力主要为 $C_n\text{mimBr}$ 中碳链与 ZEN 分子间的疏水作用, 吸附性能与 $C_n\text{mimBr}$ 用量和碳链长度呈正相关。 $C_{16}\text{mimBr-APT}$ 对 ZEN 的吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温模型, 当 $C_{16}\text{mimBr}$ 用量为 5.0% (质量分数)时, $C_{16}\text{mimBr-APT}$ 对 ZEN 的最大吸附量为 $7.45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。吸附体系的 pH 值及共存氨基酸、维生素和矿物质(L-赖氨酸、维生素 B_1 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等)对 ZEN 吸附性能无显著影响。因此, $C_n\text{mimBr-APT}$ 在吸附去除 ZEN 方面具有潜在的应用价值。

关键词: 凹凸棒石; 离子液体表面活性剂; 玉米赤霉烯酮; 吸附

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3170-10

网络出版时间: 2024-09-02



玉米赤霉烯酮(ZEN)是由禾谷镰刀菌产生的一种雌激素真菌毒素, 在玉米、小麦、高粱等粮食及其副产物中普遍存在, 具有很强的生殖毒性、免疫毒性、遗传毒性以及致癌和致畸等多重危害作用, 严重影响动物和人体健康^[1-2]。目前, 去除 ZEN 的方法主要包括物理法、化学法和生物降解法^[3-4]。其中, 物理吸附法由于成本低、吸附效率高等优点得到了广泛应用。常用的吸附剂主要有蒙脱石和沸石等硅酸盐矿物。但由于硅酸盐矿物表面亲水性较强, 对疏水的弱极性分子 ZEN 表现出较差的亲合能力。通常采用表面活性剂进行改性, 可以提高其表面疏水性, 增强对 ZEN 的吸附性能。例如, 十六烷基三甲基溴化铵改性蒙脱石^[5]、硬脂酰二甲苄基氯化铵改性埃洛石^[6]、氯化十六烷基吡啶改性钠长石^[7]、十八烷基二甲基苄基氯化铵改性沸石^[8]等均对 ZEN 表现出较强的吸附能力。

含有长烷基链的离子液体表面活性剂是一类新型的多功能表面活性剂^[9]。其中, 由长链疏水碳链

端和 2 个氮原子、3 个碳原子构成的极性亲水端组成的咪唑离子液体表面活性剂($C_n\text{mimBr}$), 由于较大的分子结构以及咪唑环离域电子与咪唑环间的氢键作用, 较同碳链长度的传统表面活性剂具有更小的临界胶束浓度(CMC), 更高的吸附效率与更好的表面性能。25 °C 时, 咪唑离子液体表面活性剂 $C_n\text{mimBr}$ ($n=12, 14, 16$)的 CMC 值分别为 9.53、2.61、0.65 mmol/L, 对应阳离子表面活性剂烷基三甲基溴化铵 $C_n\text{TBr}$ ($n=12, 14, 16$)的 CMC 值分别为 16.00、3.60、0.92 mmol/L, $C_n\text{mimBr}$ 较 $C_n\text{TBr}$ 的 CMC 分别降低了约 30%^[10-11]。

凹凸棒石(APT)是具有规整孔道结构($0.37 \text{ nm} \times 0.64 \text{ nm}$)和一维棒晶形貌(长度约为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$, 直径约为 $20 \sim 70 \text{ nm}$)的含水富镁铝黏土矿物^[12]。由于独特的晶体结构、规整的纳米孔道、较大的比表面积和可控的表面电荷, 在吸附、催化、生物医学等方面得到广泛应用^[13-15]。研究表明, APT 作为饲料原料, 可以吸附饲料中霉菌毒素、改善机体免疫功能和抗

收稿日期: 2024-02-27。 修订日期: 2024-04-15。

基金项目: 甘肃省基础研究创新群体项目(23JRRA568)。

第一作者: 康玉茹(1978—), 女, 高级工程师。

通信作者: 牟 斌(1983—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-02-27. Revised date: 2024-04-15.

First author: KANG Yuru (1978—), female, Senior Engineer.

E-mail: yurukang@licp.cas.cn

Correspondent author: MU Bin (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: mubin@licp.cas.cn

氧化能力、促进肠道健康,从而提高动物生产性能和产品品质^[16]。

中国是凹凸棒石资源大国,这些资源主要分布在江苏盱眙,安徽明光和甘肃临泽。开发凹凸棒石霉菌毒素吸附剂新产品,可实现凹凸棒石资源的高值利用,对地方经济的发展起到积极的促进作用。预实验表明,未处理的 APT 对 ZEN 吸附性能较差,为提高 APT 对 ZEN 的吸附能力,本工作以 $C_n\text{mimBr}$ ($n=12、14、16、18$) 为改性剂制备了 $C_n\text{mimBr}$ -APT 吸附剂。通过 Fourier 红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)、氮气吸附-脱附分析等表征技术,探讨了 $C_n\text{mimBr}$ -APT 的微观结构及表界面性质,系统研究了改性样品对 ZEN 的体外吸附行为,以期 APT 在饲料领域的高值利用提供参考。

1 实验

1.1 材料与试剂

实验用离子液体表面活性剂($C_n\text{mimBr}$)包括溴化 1-十二烷基-三甲基-咪唑($C_{12}\text{mimBr}$)、溴化 1-十四烷基-三甲基-咪唑($C_{14}\text{mimBr}$)、溴化 1-十六烷基-三甲基-咪唑($C_{16}\text{mimBr}$)和溴化 1-十八烷基-三甲基-咪唑($C_{18}\text{mimBr}$),由中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室提供。APT 采自江苏盱眙黄泥山,按照质量比为 1:20 的固液比,采用质量分数为 2% 硫酸室温条件下酸化处理 4 h 后洗涤、干燥、过 200 目(筛孔尺寸 80 μm)筛备用。APT 主要化学组分为 1.05%CaO、12.28% Al_2O_3 、8.60%MgO、69.97% SiO_2 、1.51% K_2O 和 7.74% Fe_2O_3 (质量分数)。ZEN 标准品(纯度 98%)购自百灵威科技有限公司,使用前将 ZEN 标准品(5 mg)溶解于 50 mL 甲醇溶液中配制 100 mg/L 的 ZEN 标准储备液。甲醇(色谱纯)、乙腈(色谱纯)购自天津市大茂化学试剂厂, CaCl_2 (分析纯)购自成都市科隆化学品有限公司, KH_2PO_4 (分析纯)、 FeCl_3 (分析纯)购自西陇化工股份有限公司, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)购自天津市科密欧化学试剂有限公司, L-赖氨酸(Lys, 生物试剂级)购自上海楷洋生物技术有限公司, 蛋氨酸(Met, 生物试剂级)、维生素 B_1 (VB_1 , 生物试剂级)购自上海瑞永生物科技有限公司,使用前依次配制成质量浓度为 4.440 0、1.580 0、0.040 0、0.003 7、1.410 0、0.550 0、0.006 2 g/L 的水溶液。实验用水为超纯水。

1.2 仪器及测试方法

电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9145A),上海一恒科技有限公司;离心机(TDL-5A),上海安亭科学仪

器厂;恒温振荡箱(THZ-98A),上海一恒科学仪器有限公司;陶瓷纤维马弗炉(TM-0612P),北京盈安美诚科学仪器有限公司;pH 计(Mettler Toledo 320),上海梅特勒-托利多有限公司;1260 Infinity II 型高效液相色谱仪,安捷伦科技有限公司;移液器,Eppendorf 中国有限公司,量程分别为 100.0~1 000.0、0.5~10.0、20.0~200.0 μL 。

利用 Fourier 红外光谱仪(Thermo Nicolet 6700, Thermo Fisher, 美国)对样品进行扫描,波长范围 400~4 000 cm^{-1} ,样品用光谱纯 KBr 压片;采用多晶 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO, PANalytical, 荷兰)表征样品的晶体结构,设置扫描速率为 0.05 ($^\circ$)/s,扫描范围为 $2\theta=3^\circ\sim 80^\circ$;用全自动比表面积及微孔物理吸附仪(ASAP 2020 M, Micromeritics Instrument Corporation, 美国)测定样品的比表面积并计算孔结构参数,测试前样品在 N_2 保护下 90 $^\circ\text{C}$ 脱气 10 h 除去水分。用高效液相色谱仪(1260 Infinity II, Agilent, 美国)对吸附前后溶液中 ZEN 含量进行测定。色谱仪配备有 G7114A VWD 检测器, G7219 自动进样器, C18 色谱柱(250.0 mm $\times$ 4.6 mm, 5.0 μm)。检测波长 238 nm,流动相乙腈:水体积比为 60:40,流速 0.6 mL/min,进样量 50 μL 。

采用烧失量评价样品的有机化程度^[17]。称取试样约 1 g 于干燥恒重的坩埚内,将坩埚放在陶瓷纤维马弗炉中,以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率逐渐升温至 700 $^\circ\text{C}$ 灼烧 2 h,降至 80 $^\circ\text{C}$ 后取出坩埚放入干燥器内冷却至室温,计算烧失量。

采用吸湿率评价有机化 APT 的疏水性能。称取试样约 0.2 g 在 80 $^\circ\text{C}$ 干燥 6 h 后,置于饱和氯化钠溶液(相对湿度 75%)的干燥器内,直至样品质量不变,计算吸湿率。

1.3 $C_n\text{mimBr}$ -APT 的制备

分别将 APT(25.0 g)在 540 r/min 下分散于 250 mL 蒸馏水中形成均匀悬浮液,然后加入 0.5%、1.0%、2.5%、3.0%、5.0%(按 APT 质量分数)的 $C_{12}\text{mimBr}$ 、 $C_{14}\text{mimBr}$ 、 $C_{16}\text{mimBr}$ 和 $C_{18}\text{mimBr}$,室温反应 4 h 后在 4 500 r/min 下离心分离 10 min,弃去上清液,固体用去离子水洗涤至无溴离子检出为止(AgNO_3 -稀 HNO_3 检验),105 $^\circ\text{C}$ 干燥 4 h,研磨过 200 目筛备用。不同碳链长度 $C_n\text{mimBr}$ 改性样品分别标记为 $C_{12}\text{mimBr}$ -APT、 $C_{14}\text{mimBr}$ -APT、 $C_{16}\text{mimBr}$ -APT、 $C_{18}\text{mimBr}$ -APT。

1.4 吸附性能评价

吸附实验采用批量实验方法。取 100 μL 标准储

备液,用水定容至 10 mL,加入待评估的吸附剂样品 0.02 g。在 37 °C 以 120 r/min 振荡 60 min,5 000 r/min 离心 10 min 后移出上清液。在上清液中加入等体积甲醇,过 0.22 μm 有机滤膜后进行高效液相色谱分析,计算 ZEN 去除率(R)与吸附量(q_e)。

R 及 q_e 计算公式为:

$$R = (1 - c_e) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = [V(c_0 - c_e)] / m \quad (2)$$

其中: q_e 为 t 时或平衡状态时样品吸附 ZEN 的量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_0 为溶液中 ZEN 的初始质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_e 为吸附后溶液中 ZEN 的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); m 为吸附剂质量(g); V 为 ZEN 溶液体积(mL)。每个样品平行测定 3 次后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1a 为 C_nmimBr 改性前后 APT 的 FT-IR 谱。APT 在 $3\,614\text{ cm}^{-1}$ 处为 Al—OH—Al(Mg) 中 O—H 伸缩振动峰, $3\,551\text{ cm}^{-1}$ 处为八面体边缘结晶水的伸缩振动峰, $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 处为 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰, 783 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 对称伸缩振动峰, 685 cm^{-1} 处为 Si—O—Mg 和 Si—O—Al 基团的叠加峰, 514 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 的弯曲振动峰, 469 cm^{-1} 处为 O—Si—O 的弯曲振动峰在改性前后未发生明

显变化。 C_nmimBr -APT 在 $2\,930\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,865\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了明显的 C—H 键($-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_3$)对称和不对称伸缩振动峰,在 $1\,470\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了咪唑环 C—N 特征伸缩振动峰, $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 处 C=N 的伸缩振动峰与 $1\,642\text{ cm}^{-1}$ 处 APT 沸石水和表面吸附水的弯曲振动峰相重叠。随着 C_nmimBr 用量的增加或碳链长度的增长, $2\,930\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,865\text{ cm}^{-1}$ 处 C—H 键以及 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 处 C=N 的特征峰相对强度增强,表明 C_nmimBr 与 APT 成功结合,实现了有机化改性,有机化程度随着改性剂碳链长度及用量的增加而增加。改性机理主要是 C_nmimBr 上的 N^+ 亲水端通过静电作用吸附于带负电荷的 APT 表面^[18]。

2.2 XRD 分析

图 1b 为 C_nmimBr 改性前后 APT 的 XRD 谱。APT 在 2θ 为 19.82° 、 27.53° 、 35.05° 处的(040)、(400)、(102)晶面衍射峰以及 20.87° 和 26.65° 处的石英特征衍射峰在改性前后未发生明显变化^[19],经 5.0%(质量分数,下同)的 $\text{C}_{12}\text{mimBr}$ 、 $\text{C}_{14}\text{mimBr}$ 、 $\text{C}_{16}\text{mimBr}$ 、 $\text{C}_{18}\text{mimBr}$ 及 2.5% $\text{C}_{16}\text{mimBr}$ 改性后,APT 在 $2\theta=8.37^\circ$ ($d=1.055\text{ nm}$)处(110)面衍射峰分别轻微移动至 8.35° ($d=1.058\text{ nm}$)、 8.35° ($d=1.058\text{ nm}$)、 8.36° ($d=1.057\text{ nm}$)、 8.57° ($d=1.031\text{ nm}$)、 8.32° ($d=1.061\text{ nm}$)处,改性过程未对 APT 的骨架晶体结构产生明显影响。

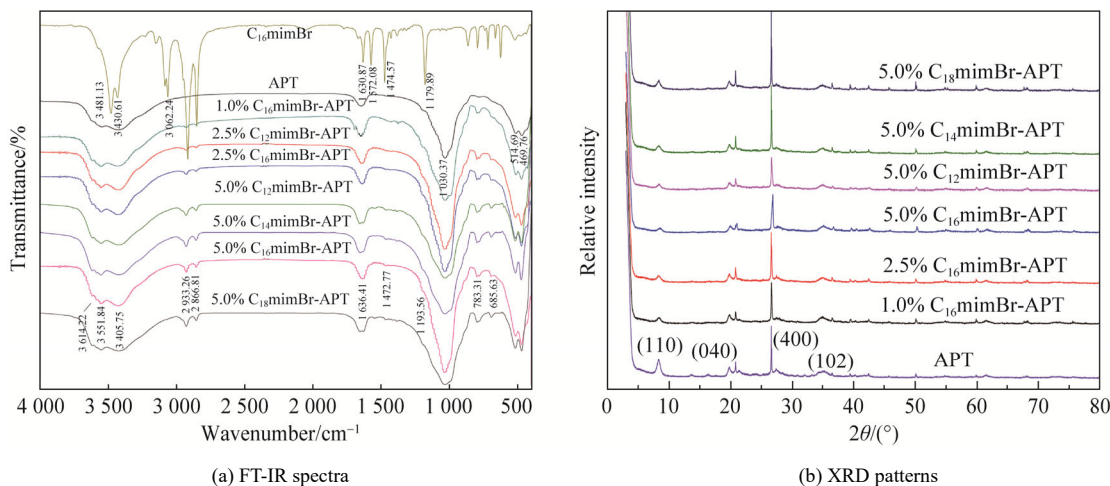


图 1 APT 改性前后 FT-IR 谱和 XRD 谱

Fig. 1 FT-IR spectra and XRD patterns of APT before and after modification

2.3 烧失量分析

APT 是含水富镁铝硅酸盐矿物,在 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 前失去吸附水和沸石水, $230\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 失去大部分结晶水, $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 失去剩余结晶水和大部分结构水, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上失去剩余结构水^[20]。选择在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 C_nmimBr -APT,通过烧失量可计算 APT 表面

C_nmimBr 的负载量。由图 2a 可见,0.5%~5.0%不同用量 $\text{C}_{16}\text{mimBr}$ 改性前后 APT 的烧失量分别为 9.44%、9.87%、10.34%、11.84%、12.93%、13.38%(质量分数),计算出 APT 表面 $\text{C}_{16}\text{mimBr}$ 负载量依次为 0.43%、0.90%、2.40%、3.49%和 3.94%(质量分数),表明在相同碳链长度下,改性效率随 $\text{C}_{16}\text{mimBr}$ 加

入量的增加而增加。图 2b 为用量为 5% 时, 不同碳链长度 $C_n\text{mimBr}$ 改性 APT 的烧失量, 计算出 APT 表面 $C_n\text{mimBr}$ 含量依次为 2.32%、2.72%、3.94%、4.28% (质量分数)。表明在相同用量下, 碳链越长, 吸附在 APT 表面的 $C_n\text{mimBr}$ 越多, 有机化程度越高, 与 FT-IR 谱结果一致。

2.4 表面疏水性分析

疏水作用是改性黏土矿物与弱/非极性污染物间吸附过程中的主要吸附驱动力。疏水作用强弱与作用分子的极性及其结构有关, 作用分子间的极性越弱, 空间位阻越小, 疏水作用越强。硅酸盐矿物可

通过阳离子表面活性剂改性增加表面疏水性能, 提高对弱/非极性污染物的吸附效果^[21-22]。采用吸湿率间接评价了 $C_n\text{mimBr}$ 改性前后 APT 的疏水性能。未改性的 APT 吸湿率为 15.27%, 经 0.5%~5.0% (质量分数) 的 $C_{16}\text{mimBr}$ 改性后, 吸湿率逐步降低至 7.64% (见图 2a)。以 5.0% 用量不同碳链长度 $C_n\text{mimBr}$ 改性后 APT 吸湿率分别降低 36.61%、46.63%、50.29% 和 64.05% (见图 2b)。说明随着 $C_n\text{mimBr}$ 用量的增加及碳链长度的增长, 改性 APT 亲水性降低, 疏水性能逐渐增强, 这有利于通过疏水作用捕获弱极性的 ZEN 分子。

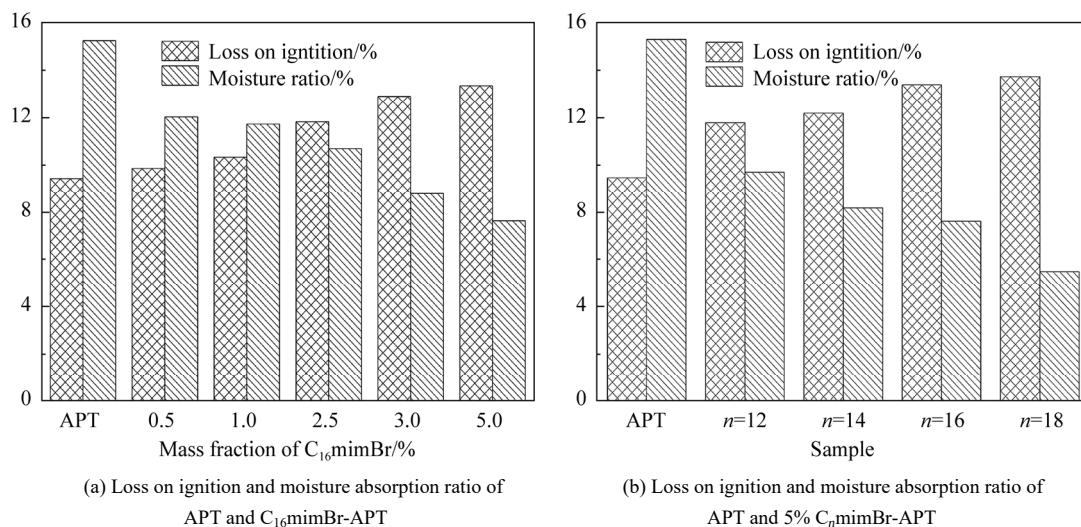


图 2 APT 改性前后烧失量及吸湿率

Fig. 2 Loss on ignition and moisture absorption ratio of APT before and after modification

2.5 BET 及孔结构参数

表 1 列出了不同用量 $C_{16}\text{mimBr}$ 和相同用量不同碳链长度 $C_n\text{mimBr}$ 改性前后 APT 的比表面积与孔结构参数变化。随着 $C_n\text{mimBr}$ 用量的增加或碳链长度的增长, 改性凹凸棒石比表面积(S_{BET})减小, 孔体积(V_{micro})消失, 这是由于 $C_n\text{mimBr}$ 吸附在 APT 表面,

堵塞了 APT 孔道, 降低了对 N_2 的吸附^[13]。此外, 较长分子链及较大的空间位阻, 使得改性后 APT 平均孔径有所增长^[23]。这与传统表面活性剂改性 APT 结果一致^[24-25]。鉴于改性后 APT 比表面积与孔体积减小, 表明 $C_n\text{mimBr}$ 分子在 APT 表面上的分布与排列是决定改性 APT 对 ZEN 吸附效率的主要原因^[7]。

表 1 APT 和 $C_n\text{mimBr}$ -APT 的比表面积与孔结构参数

Table 1 Specific surface areas and pore structural parameters of APT and $C_n\text{mimBr}$ -APT samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	PZ/nm
APT	200.08	71.92	128.16	0.032 5	0.299 5	5.98
1.0% $C_{16}\text{mimBr}$ -APT	137.92	3.60	134.33	-0.000 2	0.261 9	7.60
2.5% $C_{16}\text{mimBr}$ -APT	112.02		122.77	-0.007 2	0.259 8	9.28
5.0% $C_{12}\text{mimBr}$ -APT	106.00		115.68	-0.006 7	0.228 4	8.62
5.0% $C_{14}\text{mimBr}$ -APT	97.99		104.76	-0.005 1	0.222 3	9.08
5.0% $C_{16}\text{mimBr}$ -APT	92.45		99.60	-0.005 3	0.208 6	9.03
5.0% $C_{18}\text{mimBr}$ -APT	85.66		96.58	-0.007 0	0.207 7	9.70

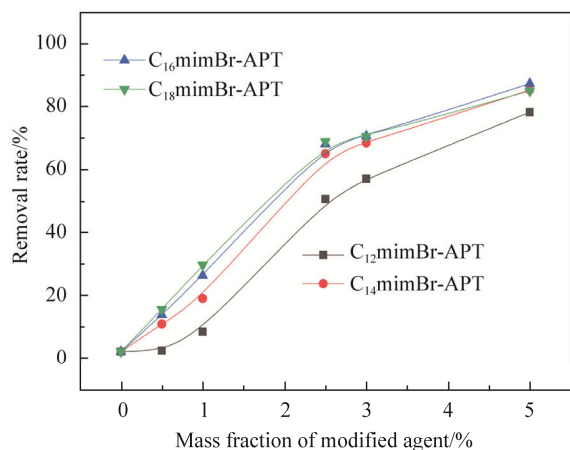
S_{BET} is specific surface area; S_{micro} is micropore surface area; S_{ext} is external surface area; V_{micro} is micropore volume; V_{total} is total pore volume; PZ is pore size.

2.6 C_n mimBr 改性 APT 对 ZEN 吸附性能的影响

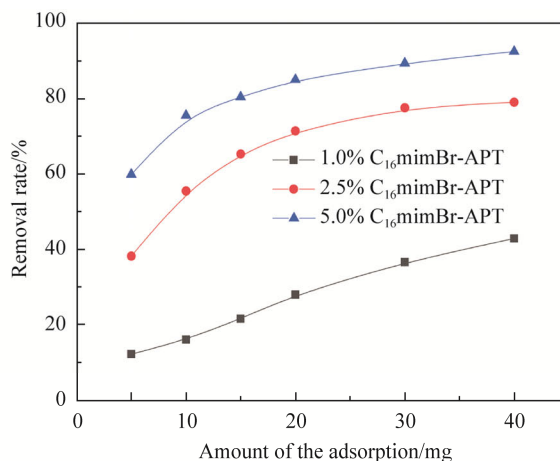
2.6.1 C_n mimBr 用量及碳链长度的影响 有机改性剂用量及碳链长度是影响 ZEN 吸附性能的关键因素。图 3a 为 C_n mimBr 不同用量及不同碳链长度改性 APT 对 ZEN 吸附性能的影响。由图 3a 可见, APT 由于强的亲水性对疏水性的 ZEN 几乎没有去除能力(去除率<3%), 吸附性能随 C_n mimBr 用量及碳链长度的增加而增加。当碳链长度超过 C_{16} 时, 去除能力增加缓慢。表明改性 APT 与 ZEN 分子间的疏水作用强弱与 APT 表面的碳链长度及密度有关。尽管 C_n mimBr 易在 APT 表面形成疏水碳链层, 但当碳链长度为 C_{12} 和 C_{14} 时, 由于碳链较短, APT 表面未被有机分子全部覆盖, 吸附性能较低。当碳链长度从 C_{16} 增加至 C_{18} 时, 虽然长碳链有助于提升

与 ZEN 分子间的相互作用, 但空间位阻作用使疏水碳链层中的疏水链密度降低, 吸附作用无法进一步提升。因此, 以下试验选择 1.0% (质量分数, 下同) C_{16} mimBr-APT、2.5% C_{16} mimBr-APT、5.0% C_{16} mimBr-APT 3 组样品考察了不同吸附条件对 ZEN 吸附性能的影响。

2.6.2 吸附剂用量的影响 随着吸附剂用量的增加, 吸附活性位点增多, 去除能力增强。图 3b 为不同吸附剂用量的 3 组样品[1.0% (质量分数, 下同) C_{16} mimBr-APT、2.5% C_{16} mimBr-APT、5.0% C_{16} mimBr-APT]对 ZEN 吸附性能的影响。当吸附剂用量从 5 mg 增加到 40 mg, 3 组样品对 ZEN 的去除率分别从 13.26%、38.41%、60.00%提高到 43.07%、79.18%和 92.64%。



(a) Effect of C_n mimBr amount on the adsorption performance



(b) Effect of C_{16} mimBr-APT amount on the adsorption performance

图 3 C_n mimBr 及 C_{16} mimBr-APT 用量对 ZEN 吸附性能的影响

Fig. 3 Effect of C_n mimBr and C_{16} mimBr-APT content on the adsorption performance of ZEN

2.6.3 吸附时间的影响 吸附速率的快慢是反映吸附性能的重要参数。为模拟和评价吸附剂进入动物体内后与毒素分子作用时间的快慢, 考察了 1.0% C_{16} mimBr-APT、2.5% C_{16} mimBr-APT、5.0% C_{16} mimBr-APT 在不同震荡时间下的吸附效果。由图 4a 可见, 整个吸附过程非常迅速, 5 min 内分别完成了 89.31%、93.41%和 99.21%的吸附, 意味着 C_n mimBr-APT 与 ZEN 之间具有较高的吸附亲和力, 在较短时间内可快速与 ZEN 分子结合达到吸附平衡^[26], 这在实际应用中是非常重要的^[27]。

为了描述固-液吸附动力学行为, 采用准一级动力学和准二级动力学模型对吸附数据进行了拟合^[28]。准一级动力学和准二级动力学模型线性表达式分别为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t / 2.303 \quad (3)$$

$$t / q_t = 1 / (k_2 q_e^2) + t / q_e \quad (4)$$

其中: q_e 和 q_t 分别为吸附平衡和时间 t 时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 为准一级动力学速率常数 (min^{-1}); k_2 为准二级动力学速率常数 ($\text{g} \cdot \text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$); q_e 、 k_1 和 k_2 可以通过 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 作图 and t/q_t 对 t 作图求得。初始吸附速率常数 (k_{2i} , $\text{mg} \cdot \text{g} \cdot \text{min}^{-1}$) 根据式(5)计算:

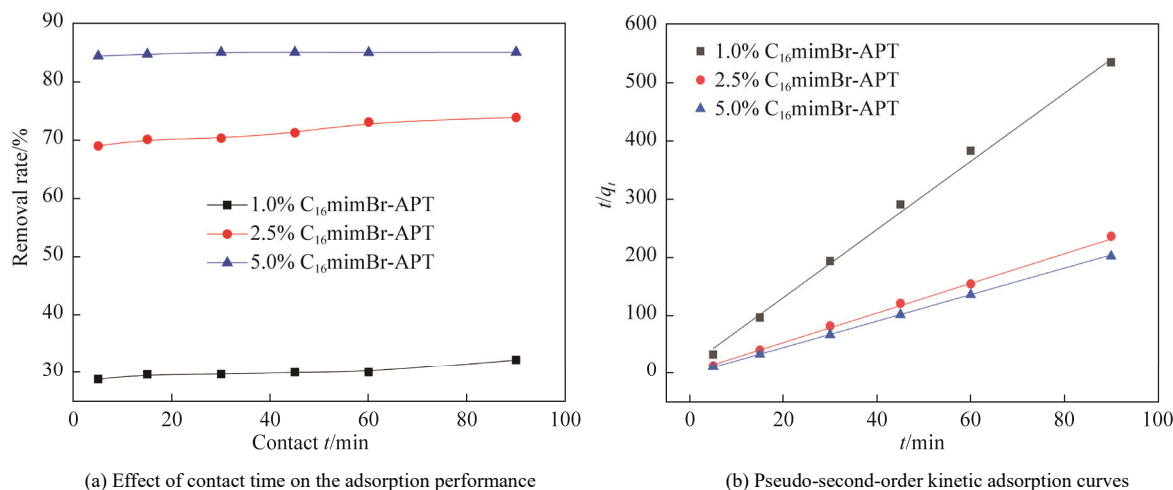
$$k_{2i} = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

表 2 和图 4b 显示准二级动力学方程计算得到的理论饱和吸附容量 ($q_{e, \text{cal}}$) 与实验值 ($q_{e, \text{exp}}$) 更为接近, 拟合得到的直线具有高的线性相关系数 (R^2), 随着碳链长度的增加 R^2 逐渐趋于 1, 表明准二级动力学方程可以更好的描述 ZEN 在 C_{16} mimBr-APT 上的吸附行为, 初始吸附速率常数 (k_{2i}) 随 C_{16} mimBr 用量的增加而增加。

表 2 准一级和准二级动力学模型拟合参数
Table 2 Pseudo-first-order and pseudo-second-order fitting parameters

Sample	Pseudo-first-order				Pseudo-second-order			
	$q_{e,exp}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_{e,cal}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_{e,cal}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}\cdot\text{min}^{-1})$	$k_{2i}/(\text{mg}\cdot\text{g}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
1.0% C ₁₆ mimBr-APT	0.17	0.017 0	0.006 7	0.669 9	0.17	2.96	0.08	0.996 7
2.5% C ₁₆ mimBr-APT	0.39	0.031 0	0.015 0	0.926 3	0.39	2.93	0.44	0.999 2
5.0% C ₁₆ mimBr-APT	0.45	0.004 5	0.014 0	0.309 1	0.44	23.25	4.59	1.000 0

$q_{e,exp}$ is the adsorption amount of ZEN on the adsorbent at equilibrium time by experiment; $q_{e,cal}$ is the adsorption amount of ZEN on the adsorbent at equilibrium time by theoretical calculation; k_1 is the equilibrium rate constant of the pseudo-first-order model; R^2 is correlation coefficient; k_2 is the equilibrium rate constant of the pseudo-second-order model; k_{2i} is initial adsorption rate constant.



(a) Effect of contact time on the adsorption performance
 t is contact time; q_t is the adsorption amount of ZEN on the adsorbent at the sampling time.

图 4 接触时间对吸附性能的影响及准二级动力学模型吸附曲线

Fig. 4 Effect of contact time on the adsorption performance and pseudo-second-order model kinetic adsorption curves

2.6.4 pH 值的影响 动物胃肠道的 pH 值并不是恒定的。与饲料拌合的霉菌毒素吸附剂首先聚集在 pH 值为 2.5 左右的酸性胃液中, 再逐步到达 pH 值为 6.5 左右的肠道, 最终排除体外。图 5a 为 pH 值在 2~8 范围内改性 APT 对 ZEN 的去除能力。由图 5a 可见, 在 pH 值为 2 及 8 条件下, 吸附性能略有降低, 但在 pH 值为 3~7 时, 基本保持稳定。ZEN 是一种双酚类化合物, 一级解离常数 $pK_{a1}=7.62$, 当 pH 值较低时, 主要以中性形式存在, pH 值大于 7 时, 在水中的溶解度增加, 溶液中会有少量酚类阴离子存在, 吸附剂表面负电荷与 ZEN 阴离子之间的相互排斥力增加, 不利于吸附。总体而言, 吸附过程不具有明显的 pH 值依赖性, 与文献[29]报道一致。

2.6.5 共存氨基酸、维生素以及矿物质的影响 饲料是较为复杂的混合体系, 添加有动物所需的各类氨基酸、维生素以及矿物质等营养物质。研究共存营养物质对 ZEN 去除效果的影响对评估吸附剂的实际应用有重要指导意义。在 9.9 mL 含不同氨基酸(Lys 和 Met)、维生素(VB₁)、常量元素(Ca 和 P)和微量元素(Cu 和 Fe)的溶液, 加入 100 μL 的 ZEN 标准储备液, 考察了共存营养物质存在条件下 2.5%

C₁₆mimB-APT 与 5.0% C₁₆mimBr-APT 对 ZEN 的吸附性能, 结果如图 5b 所示。对于 2.5% C₁₆mimBr-APT, 除 Met、VB₁ 对吸附性能影响较小外, 其他营养物质的存在降低了对 ZEN 的去除能力, 特别是 Lys 存在下, 去除率降低 10.57%。5.0% C₁₆mimBr-APT 对 ZEN 有着更好的吸附选择性, 除 Lys 存在时去除率降低 5.40%外, 其它营养物质对 ZEN 的去除无明显影响, 表明 C₁₆mimBr-APT 表面丰富的疏水长链会优先与弱极性有机分子发生相互作用, C₁₆mimBr 负载量的多少是决定吸附性能的关键。

2.6.6 初始浓度和吸附热力学 溶液的初始浓度对吸附过程起着重要作用, 初始浓度越大, 吸附驱动力越大, 吸附量越高。图 6a 为 1.0% C₁₆mimBr-APT、2.5% C₁₆mimBr-APT、5.0% C₁₆mimBr-APT 在不同初始质量浓度条件下对吸附性能的影响。随着初始质量浓度的增加, 改性 APT 对 ZEN 的吸附量迅速增加, 特别是低质量浓度时, 几乎呈直线上升趋势。由于 C₁₆mimBr 用量的不同, 达到饱和和吸附时 ZEN 的浓度也有所不同, 吸附基本趋于平衡的质量浓度分别为 5.5、11.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 22.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

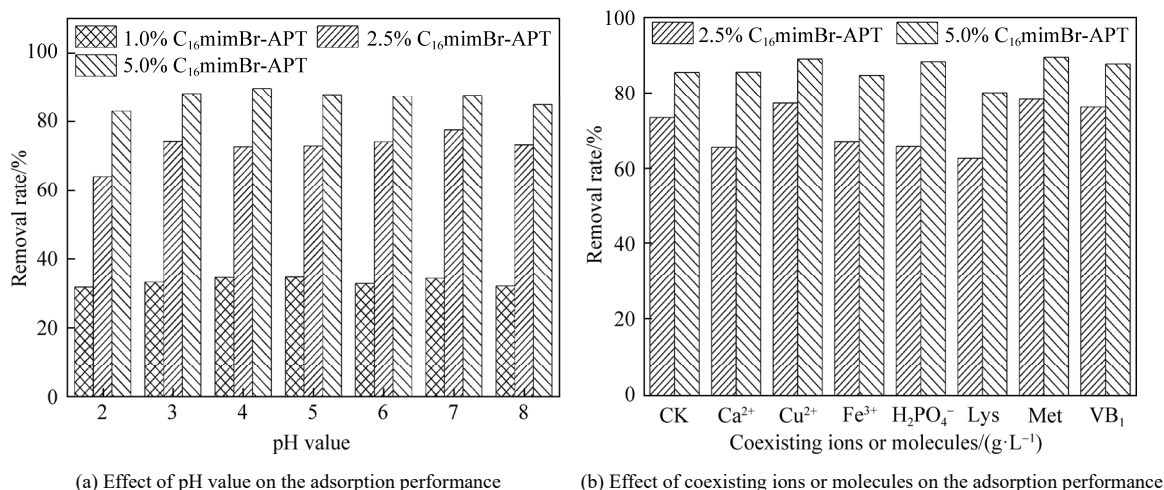


图5 pH值及共存离子或分子对吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of pH value and coexisting ions or molecules on the adsorption performance

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对吸附数据进行了拟合^[30]。Langmuir 等温方程为:

$$c_e / q_e = 1 / (K_L \times q_m) + c_e / q_e \quad (6)$$

$$R_L = 1 / (1 + K_L c_0) \quad (7)$$

其中: c_e 为吸附平衡时溶液中 ZEN 的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); q_e 为吸附平衡时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_m 为理论的单分子层吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); R_L 为无量纲常数分离因子。

Freundlich 等温方程为:

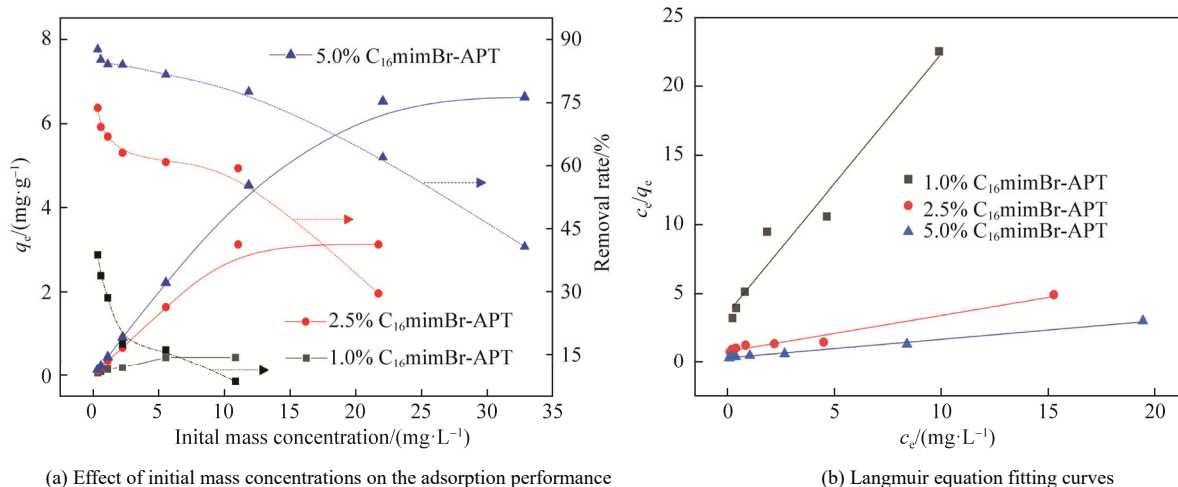
$$\ln q_e = 1/n \ln c_e + \ln K_F \quad (8)$$

其中: $K_F [(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}]$ 和 $1/n$ (无量纲) 为 Freundlich 常数。

表3为 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合参数,图6b为 Langmuir 等温吸附曲线。随着 $\text{C}_{16}\text{mimBr}$ 用量的增加, Langmuir 模型线性拟合得到的 R^2 逐步增大, Freundlich 模型 R^2 变小,说明以低浓度 $\text{C}_{16}\text{mimBr}$

改性后 APT 表面吸附位点分布不均匀,随着 $\text{C}_{16}\text{mimBr}$ 用量的逐步增加, $\text{C}_{16}\text{mimBr}$ 分子充分吸附到 APT 表面,形成均匀分布的吸附位点, ZEN 以单分子层覆盖在改性 APT 表面。当改性剂用量为 5.0% 时, $\text{C}_{16}\text{mimBr}$ -APT 对 ZEN 的最大吸附量为 $7.45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与传统表面活性剂改性的蒙脱石等层状硅酸盐类霉菌毒素吸附剂相比, $\text{C}_{16}\text{mimBr}$ -APT 对 ZEN 的吸附量并不高,这主要是由于 APT 的阳离子交换容量(CEC)较层状硅酸盐类黏土矿物较低所致^[30]。

无量纲常数分离因子 R_L 的大小可以表明吸附的强度。 $0 < R_L < 1$, 表明吸附容易进行; $R_L > 1$, 表明吸附不容易进行^[31]。由表3可知,在研究的质量浓度范围内, $\text{C}_{16}\text{mimBr}$ -APT 对 ZEN 吸附的 R_L 均小于1, 吸附很容易进行。此外, Freundlich 等温吸附模型得到的 $1/n$ 值均小于0.5, 同样证明了 ZEN 与吸附剂之间存在较强的相互作用。



q_e is the amount of ZEN adsorbed at equilibrium time; c_e is the equilibrium mass concentration.

图6 初始质量浓度对吸附性能的影响及 Langmuir 吸附等温线

Fig. 6 Effect of different initial mass concentrations on the adsorption performance and Langmuir equation fitting curves

表 3 C₁₆mimBr-APT 对 ZEN 的等温吸附模型拟合参数
Table 3 Parameters of isotherm equations for the adsorption of ZEN onto the C₁₆mimBr-APT

Sample	Langmuir equation					Freundlich equation		
	$q_{e,exp}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_{max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	R_L	$K_F/((\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n})$	$1/n$	R^2
1.0% C ₁₆ mimBr-APT	0.44	0.53	0.52	0.962 4	0.86–0.15	6.42	0.48	0.959 0
2.5% C ₁₆ mimBr-APT	3.13	3.84	0.34	0.971 4	0.90–0.12	1.36	0.30	0.796 7
5.0% C ₁₆ mimBr-APT	6.53	7.45	0.45	0.993 8	0.88–0.06	0.66	0.33	0.831 4

q_{max} is the maximum adsorption capacity; K_L is the Langmuir constant; R_L is the dimensionless constant separation factor; K_F is the constant of the Freundlich isotherm; $1/n$ is the adsorption intensity exponent.

3 结论

1) 以 APT 为原料, 不同碳链长度 C_nmimBr 为改性剂, 制备了新型 ZEN 吸附剂。改性后 APT 的晶体结构未发生明显变化, 有机化程度与表面疏水性随碳链长度的增加而增加, 比表面积与孔体积逐渐减小。

2) 体外吸附实验表明, 改性样品对 ZEN 的吸附能力随 C_nmimBr 用量、碳链长度、吸附剂用量、溶液初始浓度的增加而增加, 吸附机理主要为 C_nmimBr 中长的有机碳链与 ZEN 分子间的疏水相互作用。

3) C₁₆mimBr-APT 对 ZEN 的吸附可在 5 min 内达到吸附平衡, 吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温模型。当 C₁₆mimBr 用量为 5.0% 时, 最大吸附量为 7.45 mg·g⁻¹。吸附体系的 pH 值及共存氨基酸、维生素和矿物质(Lys、VB₁、Ca²⁺、Cu²⁺、Fe³⁺等)对 ZEN 吸附性能无显著影响, C₁₆mimBr-APT 在 ZEN 去除方面具有潜在的应用价值。

参考文献:

- 宁春妹, 安佳秀, 赵颖, 等. 玉米赤霉烯酮对动物繁殖性能的毒性作用及其机制[J]. 动物营养学报, 2023, 35(4): 2166–2174.
NING Chunmei, AN Jiaxiu, ZHAO Ying, et al. Chin J Anim Nutr, 2023, 35(4): 2166–2174.
- 刘秋瑾, 尹琨伊, 张军, 等. 饲料中常见霉菌毒素污染情况及其对畜禽毒性作用的研究进展[J]. 畜牧与饲料科学, 2023, 44(4): 47–54.
LIU Qiujin, YIN Junyi, ZHANG Jun, et al. Anim Husb Feed Sci, 2023, 44(4): 47–54.
- 董宇涵, 刘鹏飞, 吴正宗, 等. 玉米赤霉烯酮的性质与脱除技术研究进展[J]. 粮食与油脂, 2022, 35(12): 10–14.
DONG Yuhan, LIU Pengfei, WU Zhengzong, et al. Cereals & Oils, 2022, 35(12): 10–14.
- WU N, OU W, ZHANG Z D, et al. Recent advances in detoxification strategies for zearalenone contamination in food and feed[J]. Chin J Chem Eng, 2021, 30: 168–177.
- 刁亚南, 朱连勤, 陈甫, 等. 十六烷基三甲基溴化铵改性蒙脱石的制备与表征及其体外吸附霉菌毒素的效果[J]. 动物营养学报, 2020, 32(11): 5388–5396.
DIAO Yanan, ZHU Lianqin, CHEN Fu, et al. Chin J Anim Nutr, 2020, 32(11): 5388–5396.

- ZHANG Y Y, GAO R, LIU M, et al. Use of modified halloysite nanotubes in the feed reduces the toxic effects of zearalenone on sow reproduction and piglet development[J]. Theriogenology, 2015, 83(5): 932–941.
- ZHANG W, ZHANG S H, WANG J J, et al. A novel adsorbent albite modified with cetylpyridinium chloride for efficient removal of zearalenone[J]. Toxins, 2019, 11(11): 674.
- DAKOVIĆ A, TOMAŠEVIĆ-ČANOVIĆ M, DONDUR V, et al. Adsorption of mycotoxins by organozeolites[J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2005, 46(1): 20–25.
- 齐新杰. 离子液体型表面活性剂的合成及其表面性能研究[D]. 抚顺: 辽宁石油化工大学, 2012.
QI Xinjie. The research on synthesis and surface properties of the ionic liquid surfactant[D]. Fushun: Liaonign Shihua University, 2012.
- 曹慧娇. 长链咪唑离子液体表面活性剂的制备及其聚集行为研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2021.
CAO Huijiao. Study on the aggregation behavior and lubrication performance of double-chain imidazolium-based ionic liquid surfactants[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021.
- INOUE T, EBINA H, DONG B, et al. Electrical conductivity study on micelle formation of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution[J]. J Colloid Interface Sci, 2007, 314(1): 236–241.
- 王文波, 牟斌, 张俊平, 等. 凹凸棒石: 从矿物材料到功能材料[J]. 中国科学: 化学, 2018, 48(12): 1432–1451.
WANG Wenbo, MU Bin, ZHANG Junping, et al. Sci Sin Chim, 2018, 48(12): 1432–1451.
- WANG H T, ZHANG D D, ZHAO Y P, et al. Cationic surfactant modified attapulgite for removal of phenol from wastewater[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2022, 641: 128479.
- LIANG L X, GU W, JIANG J L, et al. Effective CO₂ methanation over site-specified ruthenium nanoparticles loaded on TiO₂/palygorskite nanocomposite[J]. J Colloid Interface Sci, 2022, 623: 703–709.
- 孙伟, 王申金, 刘小溪, 等. 凹凸棒石在生物医学领域中的应用研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(1): 359–370.
SUN Wei, WANG Shenjin, LIU Xiaoxi, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(1): 359–370.
- 袁勇, 文伟, 冯智茂, 等. 凹凸棒石的作用机制及其在动物生产中的应用[J]. 动物营养学报, 2020, 32(6): 2533–2542.
YUAN Yong, WEN Wei, FENG Zhimao, et al. Chin J Anim Nutr, 2020, 32(6): 2533–2542.
- 邱俊, 吕俊俊, 崔学奇, 等. 膨润土改性产品性能的分析检测[J]. 安徽化工, 2003, 29(5): 47–50.
QIU Jun, LV Xianjun, CUI Xueqi, et al. Anhui Chem Ind, 2003, 29(5): 47–50.
- DE BRITO BURITI B M A, BARSOSA M E, DA SILVA BURITI J, et al. Modification of palygorskite with cationic and nonionic surfactants for use in oil-based drilling fluids[J]. J Therm Anal Calorim, 2022,

- 147(4): 2935–2945.
- [19] DONG W K, LU Y S, WANG W B, et al. A new route to fabricate high-efficient porous silicate adsorbents by simultaneous inorganic-organic functionalization of low-grade palygorskite clay for removal of Congo red[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2019, 277: 267–276.
- [20] 王爱勤, 于文波, 郑易安, 等. 凹凸棒石棒晶束解离及其纳米功能复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [21] SPASOJEVIĆ M, DAKOVIĆ A, ROTTINGHAUS G E, et al. Influence of surface coverage of kaolin with surfactant ions on adsorption of ochratoxin A and zearalenone[J]. Appl Clay Sci, 2021, 205: 106040.
- [22] SUN Z M, LIAN C, LI C Q, et al. Investigations on organo-montmorillonites modified by binary nonionic/zwitterionic surfactant mixtures for simultaneous adsorption of aflatoxin B₁ and zearalenone[J]. J Colloid Interface Sci, 2020, 565: 11–22.
- [23] DONG R, LIU Y F, WANG X G, et al. Adsorption of sulfate ions from aqueous solution by surfactant-modified palygorskite[J]. J Chem Eng Data, 2011, 56(10): 3890–3896.
- [24] 宋燕, 王海玲, 朱兆连, 等. 有机改性凹凸棒土的制备表征及其对 4-氯苯酚的吸附[J]. 环境工程学报, 2012, 6(12): 4481–4486.
- SONG Yan, WANG Hailing, ZHU Zhaolian, et al. Chin J Environ Eng, 2012, 6(12): 4481–4486.
- [25] 董蕊. 有机改性凹凸棒土对阴离子的吸附研究[D]. 无锡: 江南大学, 2012.
- DONG Rui. Adsorption study of anions onto surfactant modified palygorskite[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012.
- [26] HACHEMAOUI M, BOUKOUSSA B, MOKHTAR A, et al. Dyes adsorption, antifungal and antibacterial properties of metal loaded mesoporous silica: Effect of metal and calcination treatment[J]. Mater Chem Phys, 2020, 256: 123704.
- [27] AVANTAGGIATO G, GRECO D, DAMASCELLI A, et al. Assessment of multi-mycotoxin adsorption efficacy of grape pomace[J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(2): 497–507.
- [28] 王文波, 田光燕, 王丹丹, 等. 低品位凹凸棒石黏土水热合成介孔硅酸盐吸附剂[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(7): 2379–2386.
- WANG Wenbo, TIAN Guangyan, WANG Dandan, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2017, 36(7): 2379–2386.
- [29] SPASOJEVIĆ M P, DAKOVIĆ A, ROTTINGHAUS G E, et al. Zearalenone and ochratoxin A: Adsorption by kaolin modified with surfactant[J]. Metall Mater Eng, 2019, 25(1): 39–45.
- [30] KANG Y R, MU B, ZHU G, et al. Preparation and properties of antibacterial polyhexamethylene biguanide/palygorskite composites as zearalenone adsorbents[J]. Clays Clay Miner, 2022, 70(2): 182–195.
- [31] 袁姗姗, 黎振源, 潘志东, 等. 纳米伊/蒙黏土吸附脱除水中 Cu²⁺和 Cd²⁺离子[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(1): 43–49.
- YUAN Shanshan, LI Zhenyuan, PAN Zhidong, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(1): 43–49.

Adsorption Properties of Ionic Liquid Surfactants Modified Attapulgite Toward Zearalenone

KANG Yuru, MU Bin, ZHU Yongfeng, HUI Aiping, WANG Aiqin

(Key Laboratory of Clay Minerals of Gansu Province, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Extended Abstract

Introduction Zearalenone (ZEN) as an estrogenic fungal toxin produced by *Fusarium graminearum* widely presents in grains, corn, wheat and their by-products. The presence of ZEN seriously endangers the health of animal and human being due to the reproductive toxicity, immunotoxicity, genotoxicity, carcinogenic and teratogenic effects. The adsorption method is the most effective way to remove ZEN, and the commonly used adsorbents are silicate minerals. Attapulgite is an advantageous resource in China, which is used as a feed material to enhance immune function and antioxidant capacity, promote intestinal health, and improve animal production performance and product quality. However, it is difficult to realize the efficient removal of low polarity and hydrophobic ZEN using hydrophilic and negatively charged attapulgite. It is thus indispensable to modify attapulgite with cationic surfactants to enhance their surface hydrophobicity and adsorption property toward ZEN. Imidazole ionic liquid surfactant C_nmimBr has lower critical micelle concentration, higher adsorption efficiency and better surface properties than conventional surfactants with the same carbon chain length. In this paper, attapulgite was modified with ionic liquid surfactant C_nmimBr for the efficient adsorption of ZEN.

Methods APT (25.0 g) was dispersed in 250 mL distilled water at a stirring rate of 540 r/min to form a uniform suspension, and different types of C_nmimBr (i.e., C₁₂mimBr, C₁₄mimBr, C₁₆mimBr, and C₁₈mimBr) were added into the suspension with different concentrations (i.e., 0.5%, 1.0%, 2.5%, 3.0%, and 5.0%), respectively. The mixtures of C_nmimBr and APT were stirred at room temperature for 4 h, and then the solid products labeled as C_nmimBr-APT nanocomposites were centrifuged, washed with deionized water until no bromine ions, dried at 105 °C for 4 h, and ground to the fine particles below 75 μm.

The removal ratio of C_nmimBr-APT nanocomposites toward ZEN was determined via batch experiments. The influences of C_nmimBr amounts and carbon chain length on the adsorption performance for ZEN were investigated. 1.0% C₁₆mimBr-APT, 2.5% C₁₆mimBr-APT, and 5.0% C₁₆mimBr-APT were selected as adsorbents to investigate the effect of adsorption condition (i.e., adsorbent dosage, contact time, pH value, initial concentration, and coexisting nutrients) on the adsorption performance of ZEN. The adsorption process was analyzed using kinetic and thermodynamic models.

Results and discussion According to the Fourier transform infrared spectra, the relative intensity of C—H bonds at $2\,930\text{ cm}^{-1}$ and $2\,865\text{ cm}^{-1}$, and C=N at $1\,630\text{ cm}^{-1}$ gradually increases with the increase in the carbon chain length and added amount of $C_n\text{mimBr}$, indicating that $C_n\text{mimBr}$ is anchored on the APT surface to realize the organic modification. Meanwhile, the organicization degree also increases with the increase in the carbon chain length and $C_n\text{mimBr}$ dosage. Furthermore, the modification process does not change the crystal structure of APT, but the specific surface area reduces with the increase in the hydrophobicity, which is beneficial to the efficient removal of ZEN through hydrophobic interaction.

The *in-vitro* adsorption experiments indicate that the adsorption performance of $C_n\text{mimBr}$ -APT nanocomposites is positively associated with $C_n\text{mimBr}$ dosage and carbon chain length. The adsorption process follows the pseudo second order kinetic model and Langmuir isotherm. When the modified amount of $C_{16}\text{mimBr}$ is 5.0%, the maximum adsorption capacity of $C_{16}\text{mimBr}$ -APT nanocomposites to ZEN is $7.45\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Furthermore, pH value and co-existed nutrients (*e.g.*, amino acids, vitamins and minerals) have little effect on the adsorption performance of ZEN.

Conclusions The novel ZEN adsorbents were prepared based on the organic modification of APT using $C_n\text{mimBr}$ with different carbon chain lengths. The results indicated that $C_n\text{mimBr}$ modification did not change the crystal structure of APT, while the surface hydrophobicity increased with the increase in the carbon chain length of $C_n\text{mimBr}$. Meanwhile, the adsorption capacity of $C_n\text{mimBr}$ -APT nanocomposites toward ZEN increased with the increase in the $C_n\text{mimBr}$ dosage, carbon chain length, adsorbent dosage, and initial solution concentration. The adsorption mechanism was mainly due to the hydrophobic interaction between the long organic carbon chains of $C_n\text{mimBr}$ and ZEN molecules, and $C_n\text{mimBr}$ -APT nanocomposites presented a considerable application potential for the removal of ZEN adsorbents due to the good selective adsorption in the presence multiple nutrients.

Keywords attapulgite; ionic liquid surfactants; zearalenone; adsorption