

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023031901

刘治山, 马芳芳, 徐倩, 等. 三水铝石矿物颗粒表面吸附芳香族污染物的计算模拟与预测[J]. 环境化学, 2024, 43(9): 3021-3031.

LIU Zhishan, MA Fangfang, XU Qian, et al. Computational simulation and prediction for adsorption of aromatic pollutants on gibbsite mineral particle surface[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (9): 3021-3031.

三水铝石矿物颗粒表面吸附芳香族污染物的计算模拟与预测^{*}

刘治山 马芳芳 徐倩 谢宏彬^{**}

(大连理工大学环境学院, 大连, 116024)

摘要 了解芳香族污染物在矿物颗粒表面的吸附行为对于评估其大气归趋及影响具有重要意义. 吸附能 (E_{ads}) 是描述芳香族污染物在矿物颗粒表面吸附行为的重要参数, 然而, 目前该数据十分匮乏. 考虑到大气中存在大量的芳香族污染物, 逐个揭示芳香族污染物在矿物颗粒表面的 E_{ads} 值需要巨大的计算资源和工作量. 因此, 亟需建立一种能够快速预测芳香族污染物在矿物颗粒表面 E_{ads} 值的预测模型. 本研究采取第一性原理的方法, 探究了 21 个芳香族污染物在矿物颗粒三水铝石 (001) 面上的吸附机制. 结果发现, 21 个芳香族污染物与三水铝石 (001) 面主要形成氢键、 $\text{O}-\text{H}\cdots\pi$ 键以及 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}/\text{Br}$) 相互作用, 其 E_{ads} 值的范围在 $-12\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 至 $-30\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间. 基于计算得到的 21 个 E_{ads} 值, 采用多元线性回归分析方法, 建立了预测芳香族污染物在三水铝石 (001) 面上 E_{ads} 值的定量结构-活性关系模型. 该模型具有很好的拟合优度、稳健性和预测能力, 能够用来预测含有 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 官能团的芳香族污染物. 本研究结果对于提高目前对芳香族污染物在矿物颗粒表面上吸附行为的理解具有重要意义, 并且为进一步揭示芳香族污染物在三水铝石 (001) 面上的大气转化奠定了基础.

关键词 芳香族污染物, 三水铝石, 吸附能, 第一性原理计算, 定量结构-活性关系.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Computational simulation and prediction for adsorption of aromatic pollutants on gibbsite mineral particle surface

LIU Zhishan MA Fangfang XU Qian XIE Hongbin^{**}

(School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian, 116024, China)

Abstract Understanding the adsorption behavior of aromatic pollutants on the surface of mineral particles is significant for evaluating their atmospheric fate and impacts. The adsorption energy (E_{ads}) is a crucial parameter to describe the adsorption behavior of aromatic pollutants on the surface of mineral particles. However, only limited aromatic pollutants (i.e., naphthalene, anthracene, toluene, phenol, et al.) have so far been studied. In view of the large amounts of aromatic pollutants in the atmosphere, it takes lots of work to evaluate the E_{ads} values of aromatic pollutants on the surface of mineral particles one by one. Therefore, it is necessary to establish a high-throughput prediction model to predict the E_{ads} values of aromatic pollutants on the surface of mineral particles. Herein, we employed first-principles calculations to investigate the adsorption mechanism of 21 aromatic

2023 年 3 月 19 日收稿 (Received: March 19, 2023).

^{*} 国家自然科学基金 (22176022, 22206020) 和中国博士后科学基金 (2022M720640) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (22176022, 22206020) and China Postdoctoral Science Foundation (2022M720640).

^{**} 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 0411-84707251, E-mail: hbxie@dlut.edu.cn

pollutants on gibbsite (001) surface. Results indicated that three types of interactions including hydrogen bonds, $O-H\cdots\pi$ bonds and $O-H\cdots X$ ($X = Cl/Br$) are formed between 21 aromatic pollutants and gibbsite (001) surface. The calculated E_{ads} values are in the range of $-12 \sim -30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Based on the calculated 21 E_{ads} values, a quantitative structure-activity relationship (QSAR) model for predicting the E_{ads} values of aromatic pollutants on gibbsite (001) surface was established. The model has good goodness of fit, robustness and predictive ability, which can be used to predict the E_{ads} values of aromatic pollutants containing $-CH_3$, $-OH$, $-COOH$, $-NO_2$, $-NH_2$, $-CHO$, $-F$, $-Cl$ and $-Br$ functional groups. The results expand current understanding of the adsorption mechanism of aromatic pollutants on the surface of mineral particles, and provide a foundation for investigating the atmospheric transformation of aromatic pollutants on gibbsite (001) surface in the further.

Keywords aromatic pollutants, gibbsite, adsorption energy, first-principles calculations, quantitative structure-activity relationship (QSAR).

矿物颗粒是大气颗粒物的重要组成部分, 约占大气对流层颗粒物质量浓度的 50%, 据估算全球每年进入大气的矿物颗粒约有 1000—3000 Tg^[1-3]. 值得指出的是, 在沙尘暴期间, 北京大气中矿物颗粒的质量浓度在颗粒物中的占比可高达 74%^[4]. 矿物颗粒具有较长的大气寿命(数天到数周)^[5], 其在风力作用下在大气中能够迁移数千米. 在矿物颗粒迁移的过程中, 由于其具有巨大的比表面积和较高的化学活性(表面活性位点、金属离子等), 可以为大量的污染物提供丰富的吸附位点, 因此, 大量污染物可能吸附在矿物颗粒表面. 吸附在矿物颗粒表面的污染物的反应活性可能会与气相不同, 导致其可能会存在与气相不同的反应机制, 最终影响其大气归趋及影响^[6-10]. 例如, Ji 等^[7]发现, 相比甲醛和 NO_2 的气相反应, 吸附在二氧化硅矿物颗粒表面的甲醛与 NO_2 反应生成 HONO 的能垒较低. Liu 等^[9]发现吸附在 MgO 颗粒表面的 SO_2 , 通过与 NO 形成不同于气相反应的独特 $[SO_4-NO]$ 络合物机制, 促进 NO 向 NO_2 转化. 因此, 了解污染物在矿物颗粒表面的吸附行为对于评估其大气归趋及影响具有指导意义.

芳香族污染物是大气中一类重要的污染物, 其中芳香烃在城市大气中占总挥发性有机物浓度的 20%—30%^[11]. 它们通常来自含碳材料的不完全燃烧, 石油裂解, 森林火灾和火山喷发等^[12-13], 不但具有致癌和致畸作用, 而且可能会在大气中经历一系列的转化过程生成比自身毒性更大的产物, 多种芳香族污染物已被我国生态环境部和美国环保署列为优先控制污染物^[14-15]. 芳香族污染物由于具有较高的持久性和长距离迁移性, 因此很可能会吸附在矿物颗粒表面. 例如, 在北京和天津地区的矿物颗粒表面上已检出芳香族污染物^[16-17]. 然而, 目前仅有个别研究考察了芳香族污染物(萘、蒽、菲、甲苯、苯酚、氟苯、氯苯、溴苯)在矿物颗粒表面的吸附行为^[18-20], 还有大量的芳香族污染物在矿物颗粒表面的吸附行为是未知的, 严重阻碍了全面认识芳香族污染物的大气影响. 因此, 亟需全面探究芳香族污染物在矿物颗粒表面的吸附行为.

吸附能(E_{ads})是描述污染物在矿物颗粒表面吸附行为的一个重要参数^[21-22]. 鉴于大气中存在大量的芳香族污染物, 逐一揭示芳香族污染物在矿物颗粒表面的 E_{ads} 值, 需要极大的工作量. 因此, 亟需建立一种高通量的预测模型来预测芳香族污染物在矿物颗粒表面的 E_{ads} 值. 定量结构-活性关系(QSAR)模型是目前最有效的模型之一, 已被广泛应用于预测污染物在不同表面的 E_{ads} 值^[23-26]. 例如, Wang 等^[26]构建了预测水相和气相中有机污染物在石墨烯上 E_{ads} 值的 QSAR 模型; Su 等^[24]建立了预测有机污染物在黑磷纳米颗粒上 E_{ads} 值的多参数线性自由能关系(pp-LFERs)模型. 然而, 由于目前缺乏芳香族污染物在矿物颗粒表面上 E_{ads} 值的数据, 未见报道用于预测芳香族污染物在矿物颗粒表面上 E_{ads} 值的 QSAR 模型.

三水铝石($Al(OH)_3$)是地球表面最丰富且最常见的矿物颗粒之一^[27-28], 也是最稳定的一种氢氧化铝矿物形态^[29]. 它是由 $OH-Al-OH$ 配位八面体周期性排列而形成的薄的扁平六边形晶体, 可以为大气中的芳香族污染物提供丰富的 $-OH$ 吸附位点, 进而影响芳香族污染物的环境行为. 本研究采取“吸附机制研究-QSAR 模型构建”的两步策略, 首先选取 21 个代表性芳香族污染物作为模型化合物, 使用

第一性原理的方法探究它们在三水铝石(001)面上的吸附行为, 并计算相应的 E_{ads} 值. 随后, 基于计算得到的 21 个 E_{ads} 值, 采用多元线性回归 (MLR) 方法, 建立预测芳香族污染物在三水铝石(001)面上 E_{ads} 值的 QSAR 模型. 研究结果对于增强芳香族污染物在矿物颗粒表面上吸附行为的理解具有重要意义, 并且为进一步揭示芳香族污染物在三水铝石(001)面上的大气转化奠定了基础.

1 研究方法(Research methods)

1.1 芳香族污染物模型化合物的选取和三水铝石模型的构建

基于结构多样性原则, 本研究选取了 21 个具有代表性的芳香族污染物作为模型化合物, 包括苯、多环芳烃 (PAHs)、取代苯(单\双\多)、二噁英, 详见表 1.

表 1 21 个芳香族污染物的分类、名称、分子式和 CAS 号

Table 1 Classification, name, molecular formula and CAS number of the 21 aromatic pollutants			
分类 Classification	名称 Name	分子式 Molecular formula	CAS
苯和PAHs	苯	C ₆ H ₆	00071-43-2
	萘	C ₁₀ H ₈	00091-20-3
	蒽	C ₁₄ H ₁₀	00120-12-7
	菲	C ₁₄ H ₁₀	00085-01-8
	芴	C ₁₃ H ₁₀	00086-73-7
取代苯	甲苯	C ₇ H ₈	00108-88-3
	苯酚	C ₆ H ₆ O	00108-95-2
	苯甲酸	C ₇ H ₆ O ₂	00065-85-0
	硝基苯	C ₆ H ₅ NO ₂	00098-95-3
	苯胺	C ₆ H ₇ N	00062-53-3
	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	00100-52-7
	氟苯	C ₆ H ₅ F	00462-06-6
	溴苯	C ₆ H ₅ Br	00108-86-1
	氯苯	C ₆ H ₅ Cl	00108-90-7
	1,2-二氯苯	C ₆ H ₄ Cl ₂	00095-50-1
	1,2,4-三氯苯	C ₆ H ₃ Cl ₃	00120-82-1
	1,2,4,5-四氯苯	C ₆ H ₂ Cl ₄	00095-94-3
二噁英	二苯并对二噁英	C ₁₂ H ₈ O ₂	00262-12-4
	2,7-二氯代二苯并对二噁英	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ O ₂	33857-26-0
	2,3,7,8-四氯代二苯并对二噁英	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂	01746-01-6
	2,6-二氯代二苯并呋喃	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ O	60390-27-4

三水铝石的原子坐标取自 Saalfeld 等^[30]报道的晶体结构, 其晶胞参数为: $a = 0.8684 \text{ nm}$, $b = 0.5078 \text{ nm}$, $c = 0.9736 \text{ nm}$. 为了更加接近自然界中三水铝石的真实体系, 采用 $2 \times 4 \times 1$ 的周期性超级晶胞结构. 由于三水铝石(001)面的表面能小, 可稳定存在于自然界中^[31-34], 因此选取该表面来研究芳香族污染物在三水铝石矿物颗粒上的吸附行为. 此外, 为了避免层与层之间的相互作用, 沿 z 方向上设置了 1.5 nm 的真空层. 构建的三水铝石(001)面模型中共包含: 64 个 Al 原子、192 个 O 原子和 192 个 H 原子, 见图 1.

1.2 计算方法

本文使用第一性原理计算软件 VASP 5.4.4 进行所有的密度泛函理论(DFT)计算^[35]. 在进行结构优化时, 使用 Perdew 等^[36]提出的广义梯度近似(GGA)的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函描述交换关联势. 为了描述弱相互作用, 采用 Grimme 等^[37-39]提出的 D3 方法对范德华相互作用进行校正. 采用缀

加平面波基组(PAW)描述离子与电子间相互作用^[40-41], 截断能为 400 eV, 布里渊区使用 $1 \times 1 \times 1$ 的 Γ 点. 在结构优化时, 所有原子是被允许放松的, 能量和力的收敛标准分别设置为 10^{-5} eV 和 $0.4 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$, 该收敛标准已被成功应用于探究 SO_2 在三水铝石矿物颗粒表面上的转化机制^[42].

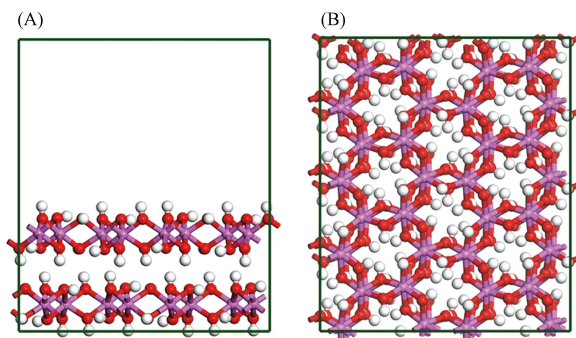


图 1 三水铝石(001)面的周期性模型
(A)为主视图, (B)为俯视图; 紫色、红色和白色球分别表示 Al、O 和 H 原子

Fig.1 Periodic model of gibbsite (001) surface

(A) main view, (B) top view; the purple, red, and white balls stand for Al, O, and H atoms, respectively

芳香族污染物在三水铝石(001)面上会存在不同的吸附构型. 通过研究者的化学直觉, 设计了芳香族污染物在三水铝石(001)面上不同的吸附构型, 并计算相应的 E_{ads} 值. 最终选择每一个芳香族污染物在三水铝石(001)面上 E_{ads} 值最低的吸附构型作为最稳定的吸附构型. E_{ads} 值的计算公式如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{A-B}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}} \quad (1)$$

其中, $E_{\text{A-B}}$ 为三水铝石(001)面和芳香族污染物复合体系的总能量, E_{A} 和 E_{B} 分别为三水铝石(001)面和单个芳香族污染物的能量.

电子密度差($\Delta\rho$)已被成功地应用于分析吸附构型中存在的相互作用^[43-45]. 因此, 本研究计算了 21 个芳香族污染物在三水铝石(001)面上最稳定吸附构型的 $\Delta\rho$, 分析它们与三水铝石(001)面之间的相互作用, 并通过 VESTA 软件进行可视化^[46]. $\Delta\rho$ 的计算公式如下:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{A-B}} - \rho_{\text{A}} - \rho_{\text{B}} \quad (2)$$

其中, $\rho_{\text{A-B}}$ 为三水铝石(001)面和芳香族污染物复合体系的电子密度, ρ_{A} 和 ρ_{B} 分别为三水铝石(001)面和单个芳香族污染物的电子密度.

1.3 QSAR 模型

分子描述符的选择是构建 QSAR 模型的关键步骤. 本研究选择的分子描述符包括量子化学描述符、Dragon 描述符和物理化学参数. 首先, 本研究采用 Gaussian 09 软件包^[47], 在 M06-2X/6-31+G(d,p) 的理论水平下优化了 21 个芳香族污染物的结构, 从优化得到的结果文件中提取量子化学描述符, 包括偶极矩、极化率、最高占据分子轨道能、最低未占据分子轨道能. 另外, 采用 Dragon 6.0 软件计算了 21 个芳香族污染物的 Dragon 描述符. 通过采用 EPI suite 4.0 软件和文献查找方式获得芳香族污染物的物理化学参数的实验值, 包括正辛醇-空气分配系数($\lg K_{\text{OA}}$)和亨利定律常数($\lg K_{\text{H}}$). 若上述两种方式都找不到 $\lg K_{\text{OA}}$ 和 $\lg K_{\text{H}}$ 的实验值, 则采用 EPI suite 4.0 软件进行预测. 最后, 将计算得到的 21 个 E_{ads} 值, 按照 4:1 的比例随机分为训练集和验证集, 采用 MLR 方法, 建立预测芳香族污染物在三水铝石(001)面上 E_{ads} 值的 QSAR 模型. 调整后的决定系数(R^2_{adj}), 均方根误差(RMSE), 去一法交叉验证系数(Q^2_{LOO})和外部验证系数(Q^2_{ext})用来评价 QSAR 模型的拟合能力、稳健性以及预测能力. 另外, 基于计算标准残差(δ)和杠杆值(h)得到 Williams 图, 表征模型的应用域^[48].

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 21 个芳香族污染物在三水铝石(001)面上的吸附构型与吸附能

图 2 列出了 21 个芳香族污染物在三水铝石(001)面上的最稳定吸附构型. 可以看出, 除卤代苯之

外, 其他的取代苯(如苯酚、苯甲酸、硝基苯、苯胺以及苯甲醛)均倾斜地吸附在三水铝石(001)面上. 对于卤代苯、苯、多环芳烃以及二噁英, 它们均平行吸附在三水铝石(001)面上. 通过仔细分析 21 个芳香族污染物在三水铝石(001)面上的吸附构型(图 2)和电子密度差(图 3), 发现芳香族污染物与三水铝石(001)面之间的相互作用主要包括三类: $\text{O}-\text{H}\cdots\pi$ 键、氢键和 $\text{O}-\text{H}\cdots X$ ($X=\text{Cl}/\text{Br}$) 相互作用. 其中, 苯和多环芳烃的吸附主要是由 $\text{O}-\text{H}\cdots\pi$ 键驱动的, 取代苯和二噁英主要是由这三类相互作用中的一类或两类或三类驱动的, 如表 2 所示. 此外, 本研究进一步计算了所有吸附体系的 Bader 电荷(表 2), 发现芳香族污染物与三水铝石(001)面之间的电荷转移量很小, 在 -0.039 e — 0.057 e 之间, 两者之间的相互作用主要取决于它们之间的静电力^[43], 进一步表明 $\text{O}-\text{H}\cdots\pi$ 键、氢键和 $\text{O}-\text{H}\cdots X$ ($X=\text{Cl}/\text{Br}$) 相互作用是芳香族污染物在三水铝石(001)面上吸附的主要原因. 综合上述分析, 可以推测芳香族污染物在三水铝石(001)面上的吸附属于物理吸附, 与多环芳烃在石墨烯上的吸附类型相似^[49].

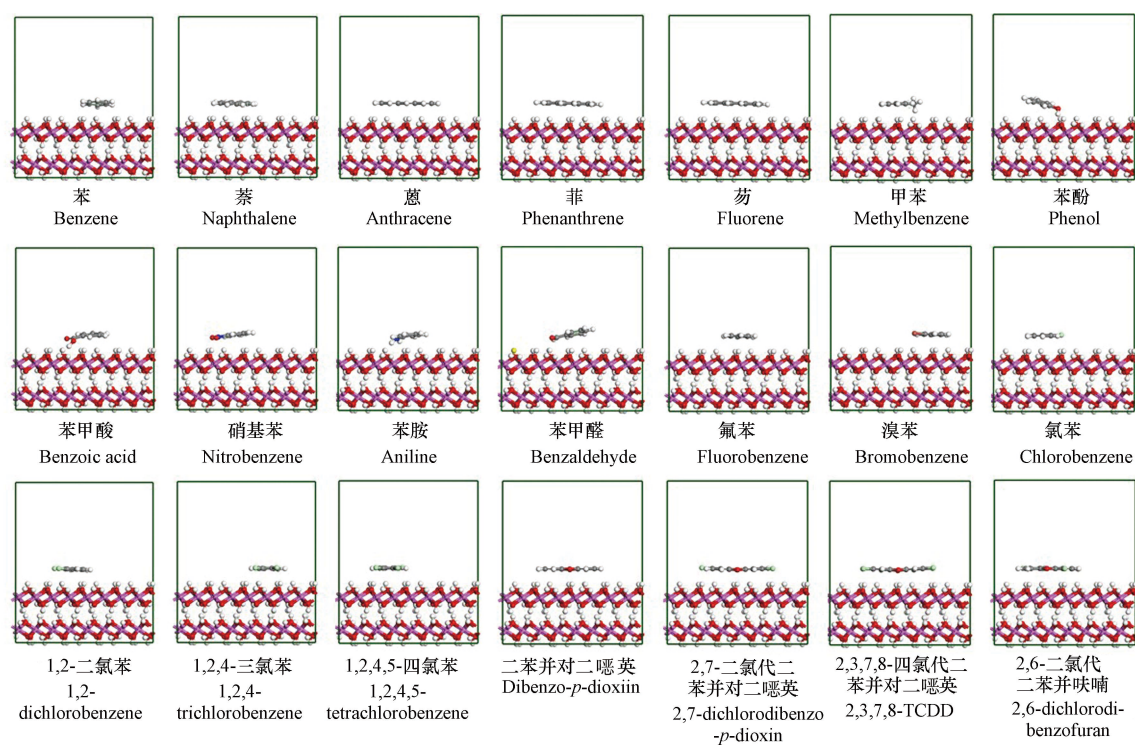


图 2 21 个芳香族污染物在三水铝石(001)面上的最稳定吸附构型

Fig.2 The most stable adsorption configurations of 21 aromatic pollutants on the surface of gibbsite (001)

表 2 列出了 21 个芳香族污染物在三水铝石(001)面上最稳定吸附构型的 E_{ads} 值. 可以看出, 芳香族污染物在三水铝石(001)面上的 E_{ads} 值在 $-12\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 至 $-30\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围之内, 在范德华(vdW)相互作用范围内^[26]. 相比苯, 多环芳烃在三水铝石(001)面上的 E_{ads} 值更低, 表明多环芳烃与三水铝石(001)面之间的相互作用更强. 此外, 芳环的数量会影响芳香族污染物在三水铝石(001)面上的 E_{ads} 值, 如苯、萘和蒽在三水铝石(001)面上的 E_{ads} 值的顺序为: 苯 > 萘 > 蒽, 表明芳环的数量越多, 芳香族污染物在三水铝石(001)面上的 E_{ads} 值越低, 吸附能力越强, 这与 Dang 等^[20] 发现的结果一致. 另外, 取代基的存在会促进芳香族污染物在三水铝石(001)面上的吸附, 例如, 苯的 E_{ads} 值大于取代苯, 这与 Yu 等^[50] 的研究结果一致. 值得指出的是, 不同类型的取代基对芳香族污染物在三水铝石(001)面上的吸附具有不同的促进效应, 这主要是由两者之间所形成的相互作用类型不同导致的. 例如, 甲苯由于其 $-\text{CH}_3$ 取代基不含有强电负性原子, 导致其与三水铝石(001)面上的 $\text{O}-\text{H}$ 键之间只能形成 $\text{O}-\text{H}\cdots\pi$ 键, 不能形成氢键; 而苯酚的 $-\text{OH}$ 取代基和苯胺的 $-\text{NH}_2$ 取代基都含有强电负性原子, 导致它们与三水铝石(001)面上的 $\text{O}-\text{H}$ 键之间既可以形成 $\text{O}-\text{H}\cdots\pi$ 键, 也可以形成 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 型氢键或 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 型氢键. 进一步对比不同氯取代个数的氯代苯在三水铝石(001)面上的吸附能力(E_{ads} 值: 氯苯 > 1,2-二氯苯 > 1,2,4-三氯苯 > 1,2,4,5-四氯苯), 发现取代基的个数越多, 氯代苯的吸附能力越强. 此外, 在不同氯取代个数的二苯并对二噁英体系中也出现了类似的现象(E_{ads} 值: 二苯并对二噁英 > 2,7-二氯代二苯

并对二噁英 > 2,3,7,8-四氯代二苯并对二噁英). 因此可以推测, 相比单取代芳香族污染物, 多取代芳香族污染物在三水铝石(001)面上的吸附能力更强.

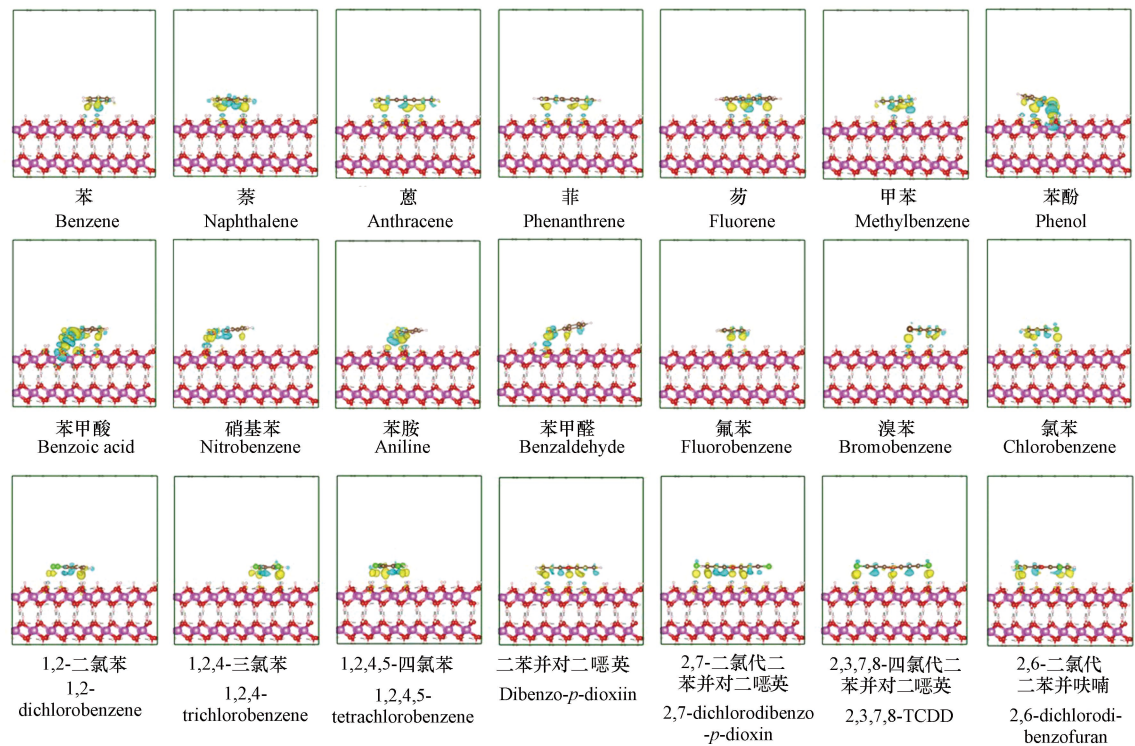


图 3 21 个芳香族污染物在三水铝石(001)面上的电子密度差
黄色和绿色分别代表电子的积累和损耗, 等值面为 0.001 e·Bohr⁻³

Fig.3 Electron density differences of 21 aromatic pollutants on the surface of gibbsite (001)
Yellow and green represent the accumulation and loss of electrons, respectively, with an isosurface of 0.001 e·Bohr⁻³

表 2 21 个芳香族污染物在三水铝石(001)面上的吸附能(E_{ads})、相互作用类型以及 Bader 电荷分析得到的各种芳香族污染物的电荷转移(Q)

Table 2 Adsorption energies (E_{ads}), interaction types of 21 aromatic pollutants on gibbsite (001) surface and charge transfer (Q) of each aromatic pollutant obtained by Bader charge analysis

化合物 Compound	$E_{\text{ads}}/$ ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	O—H $\cdots\pi$ 键 O—H $\cdots\pi$ bond	氢键 Hydrogen bond	O—H $\cdots X$ ($X = \text{Cl}/\text{Br}$)	Q/e
苯	-12.13	●	○	○	0.030
萘	-19.34	●	○	○	0.057
蒽	-25.21	●	○	○	0.056
菲	-24.83	●	○	○	0.049
芴	-23.33	●	○	○	0.042
甲苯	-15.25	●	○	○	0.025
苯酚	-23.31	●	●	○	-0.003
苯甲酸	-26.40	●	●	○	-0.039
硝基苯	-19.61	●	●	○	0.015
苯胺	-17.94	●	●	○	0.005
苯甲醛	-16.13	●	●	○	0.015
氟苯	-12.92	●	●	○	0.021
溴苯	-15.50	●	○	●	0.052
氯苯	-15.20	●	○	●	0.037
1,2-二氯苯	-18.01	●	○	●	0.045

续表 2

化合物 Compound	$E_{\text{ads}}/$ ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	O—H $\cdots\pi$ 键 O—H $\cdots\pi$ bond	氢键 Hydrogen bond	O—H $\cdots X$ ($X=\text{Cl}/\text{Br}$)	Q/e
1,2,4-三氯苯	-18.12	●	○	●	0.050
1,2,4,5-四氯苯	-18.84	●	○	●	0.041
二苯并对二噁英	-23.76	●	●	○	0.031
2,7-二氯代二苯并对二噁英	-27.70	●	●	●	0.037
2,3,7,8-四氯代二苯并对二噁英	-29.16	○	●	●	0.056
2,6-二氯代二苯并呋喃	-24.67	●	●	●	0.056

注: 正数 Q 表示芳香族污染物向三水铝石(001)面的电荷转移; ●和○分别表示相互作用类型的有无。

Note: The positive number Q represents the charge transfer of each aromatic pollutant to gibbsite (001) surface; symbols ● and ○ indicate the presence and absence of interaction types, respectively.

2.2 芳香族污染物在三水铝石(001)面上的吸附能的 QSAR 模型

基于计算得到的 21 个 E_{ads} 值, 建立了预测芳香族污染物在三水铝石(001)面上的 E_{ads} 值的 QSAR 模型:

$$E_{\text{ads}} = -6.022 - 2.673 \times \lg K_{\text{OA}} + 0.1442 \times Am$$

$$N_{\text{tra}} = 17, R^2_{\text{tra}} = 0.961, Q^2_{\text{LOO}} = 0.966, \text{RMSE}_t = 0.869; N_{\text{ext}} = 4, R^2_{\text{ext}} = 0.864, Q^2_{\text{ext}} = 0.955, \text{RMSE}_e = 0.923$$

其中, N_{tra} 和 N_{ext} 分别表示训练集和验证集中芳香族污染物的个数. 该模型包括两个分子描述符 $\lg K_{\text{OA}}$ 和 Am , 其含义及相应数值分别见表 3 和表 4. 从表 3 可知, 两个描述符的方差膨胀因子(VIF)值均小于 5, 表明模型不存在多重共线性^[51-52]. 模型的统计学评估参数 $R^2_{\text{tra}} = 0.961$ 、 $Q^2_{\text{LOO}} = 0.966$ 、 $\text{RMSE}_t = 0.869$ 、 $R^2_{\text{ext}} = 0.864$ 、 $Q^2_{\text{ext}} = 0.955$ 、 $\text{RMSE}_e = 0.923$, 表明该预测模型具有很好的拟合优度、稳健性和预测能力^[53]. 此外, 模型中 R^2 和 Q^2 的差值小于 0.3, 表明模型没有过拟合^[54].

表 3 模型中涉及的分子描述符的含义及其方差膨胀因子(VIF)、 t 检验值和显著性水平 P 值

Table 3 Molecular descriptors involved in the model and their variable inflation factor (VIF), t -statistics, and significance-level P Values.

描述符 Descriptor	含义 Definition	VIF	t	P
$\lg K_{\text{OA}}$	正辛醇-空气分配系数	2.600	-14.11	<0.001
Am	由质量测量的WHIM描述符	2.600	2.357	<0.040

表 4 QSAR 模型中所涉及的描述符 $\lg K_{\text{OA}}$ 和 Am 的值以及通过 QSAR 模型预测得到的吸附能($E_{\text{ads_pre}}$)

Table 4 Values of $\lg K_{\text{OA}}$ and Am descriptors involved in the QSAR model and predicted adsorption energies ($E_{\text{ads_pre}}$) by the QSAR model

化合物 Compound	$\lg K_{\text{OA}}$	Am	$E_{\text{ads_pre}}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$
苯	2.780 ⁽¹⁾	1.289	-13.27
萘	5.190 ⁽¹⁾	4.034	-19.31
蒽	7.550 ⁽¹⁾	8.271	-25.01
菲	7.570 ⁽¹⁾	9.009	-24.96
芴	6.790 ⁽¹⁾	7.234	-23.13
甲苯	3.310 ⁽¹⁾	2.207	-14.55
苯酚	6.326 ⁽²⁾	1.990	-22.66
苯甲酸	7.678 ⁽²⁾	3.795	-26.00
硝基苯	4.858 ⁽²⁾	3.736	-18.48
苯胺	4.983 ⁽²⁾	2.021	-19.04
苯甲醛	4.442 ⁽²⁾	2.902	-17.47
氟苯	2.863 ⁽²⁾	2.114	-13.36

续表 4

化合物 Compound	lgK _{OA}	Am	E _{ads_pre} /(kcal·mol ⁻¹)
溴苯	3.986 ²⁾	3.238	-16.22
氯苯	3.310 ¹⁾	2.921	-14.45
1,2-二氯苯	4.360 ¹⁾	6.883	-16.69
1,2,4-三氯苯	4.950 ¹⁾	8.160	-18.08
1,2,4,5-四氯苯	5.630 ¹⁾	10.42	-19.57
二苯并对二噁英	6.643 ²⁾	7.322	-22.72
2,7-二氯代二苯并对二噁英	8.360 ¹⁾	13.245	-26.46
2,3,7,8-四氯代二苯并对二噁英	10.050 ¹⁾	26.200	-29.11
2,6-二氯代二苯并呋喃	8.360 ¹⁾	15.394	-26.15

注: 1)和2)分别表示EPI suite 4.0软件得到芳香族污染物的lgK_{OA}的实验值和预测值.
Note: 1) and 2) represent the experimental and predicted lgK_{OA} values of aromatic pollutants obtained by EPI suite 4.0, respectively.

从图 4a 可以看出, 本研究中构建的 QSAR 模型预测的 21 个芳香族污染物在三水铝石(001)面上的 E_{ads} 值与通过第一性原理计算的 E_{ads} 值具有很好的一致性. 基于标准残差 δ 和杠杆值 h 的 Williams 图如图 4b 所示. 可以看出, 所有芳香族污染物的标准残差均满足 $|\delta|$ 小于 3, 表明模型没有离群点. 此外, 本研究发现除了 2,3,7,8-四氯代二苯并对二噁英, 模型中大部分芳香族污染物都在应用域内. 因此, 该模型能够用来预测含有—CH₃、—OH、—COOH、—NO₂、—NH₂、—CHO、—F、—Cl、—Br 官能团的芳香族污染物. 对于 2,3,7,8-四氯代二苯并对二噁英, 虽然其 h 值大于警戒值 $h^* = 0.53$, 但具有良好的拟合效果 ($|\delta| < 3$), 说明模型的训练集具有较好的代表性.

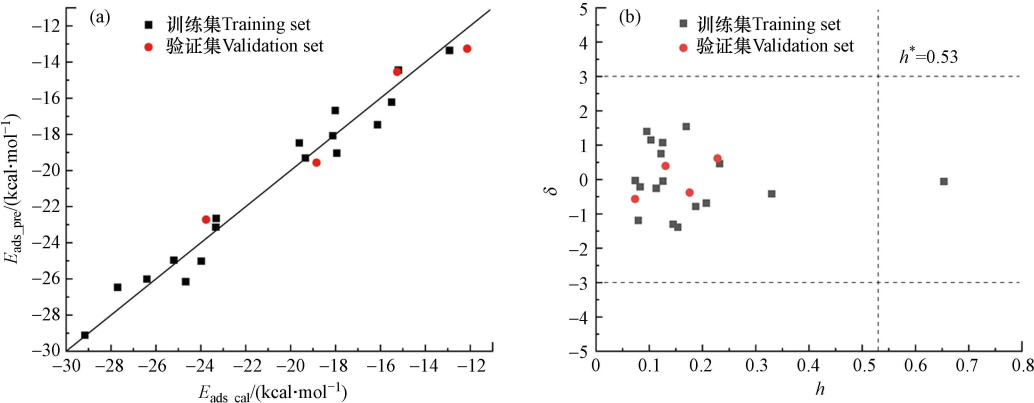


图 4 (a) 21 个芳香族污染物的吸附能计算值($E_{\text{ads_cal}}$)与预测值($E_{\text{ads_pre}}$)的拟合图; (b) Williams 图
Fig.4 (a) Plot of the calculated ($E_{\text{ads_cal}}$) versus predicted ($E_{\text{ads_pre}}$) adsorption energies for 21 aromatic pollutants;
(b) Williams plot

2.3 QSAR 模型的机理解释

本研究构建的 QSAR 模型中共有两个描述符 lgK_{OA} 和 Am, 其对应的 P 值和 t 检验值见表 3. 可以看出, 两个描述符的 P 值均小于 0.04, 表明它们与芳香族污染物在三水铝石(001)面上的 E_{ads} 值具有相关性. 根据 t 检验值可以看出, 物理化学参数 lgK_{OA} 的 t 检验值的绝对值最大, 是影响芳香族污染物在三水铝石(001)面上 E_{ads} 值的最重要因素. lgK_{OA} 的 t 检验值和系数均为负数, 表明其与 E_{ads} 值具有负相关关系. 前人研究指出, lgK_{OA} 能够用来表征有机污染物在空气和颗粒相之间的分配行为^[55-56], lgK_{OA} 越大的有机污染物, 越容易存在于颗粒相中, 这与本研究的结果一致. Dragon 描述符 Am 反应了与芳香族污染物本身结构有关的信息, 其与 E_{ads} 值呈正相关, Am 值越大, E_{ads} 值越大, 芳香族污染物在三水铝石(001)面上的吸附能力越弱.

3 结论(Conclusion)

本研究采用第一性原理的方法, 计算了 21 个芳香族污染物(如苯、PAHs、取代苯和二噁英)在三水铝石(001)面上的吸附能和吸附构型, 揭示了氢键、 $O-H\cdots\pi$ 键以及 $O-H\cdots X$ ($X=Cl/Br$) 相互作用是导致芳香族污染物在三水铝石(001)面上吸附的主要原因. 本研究较为全面地考察了芳香族污染物在三水铝石(001)面上的吸附能, 提高了目前对芳香族污染物在矿物颗粒表面吸附行为的理解. 此外, 本研究构建了能够用来预测芳香族污染物在三水铝石(001)面上吸附能的 QSAR 模型, 该模型可以用于评估其他芳香族污染物在三水铝石(001)面上的吸附能. 需要指出的是, 本研究仅考察了芳香族污染物在三水铝石(001)面上的吸附行为, 并未考察其在水三铝石(001)面上的转化行为. 因此, 建议将来进一步探究芳香族污染物在三水铝石(001)面上的大气转化, 进而更加全面的评价芳香族污染物的大气归趋和影响.

参考文献 (References)

- [1] ANDREAE M O, CHARLSON R J, BRUYNSEELS F, et al. Internal mixture of sea salt, silicates, and excess sulfate in marine aerosols[J]. *Science*, 1986, 232(4758): 1620-1623.
- [2] DENTENER F J, CARMICHAEL G R, ZHANG Y, et al. Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, 101(D17): 22869-22889.
- [3] HARRISON S P, KOHFELD K E, ROELANDT C, et al. The role of dust in climate changes today, at the last glacial maximum and in the future[J]. *Earth-Science Reviews*, 2001, 54(1/2/3): 43-80.
- [4] 韩力慧, 庄国顺, 孙业乐, 等. 北京大气颗粒物污染本地源与外来源的区分: 元素比值 Mg/Al 示踪法估算矿物气溶胶外来源的贡献[J]. *中国科学 B 辑*, 2005, 35(3): 237-246.
HAN L H, ZHUANG G S, SUN Y (L /y), et al. Distinguishing between local sources and external sources of atmospheric particulate pollution in Beijing—Estimation of contribution of external sources of mineral aerosols by element ratio Mg/Al tracer method[J]. *Science in China (Series B)*, 2005, 35(3): 237-246 (in Chinese).
- [5] PROSPERO J M. Long-term measurements of the transport of African mineral dust to the southeastern United States: Implications for regional air quality[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1999, 104(D13): 15917-15927.
- [6] BAI F Y, DENG M S, CHEN M Y, et al. Atmospheric oxidation of fluoroalcohols initiated by $\cdot OH$ radicals in the presence of water and mineral dusts: Mechanism, kinetics, and risk assessment[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(23): 13115-13127.
- [7] JI Y M, WANG H H, LI G Y, et al. Theoretical investigation on the role of mineral dust aerosol in atmospheric reaction: A case of the heterogeneous reaction of formaldehyde with NO_2 onto SiO_2 dust surface[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 103: 207-214.
- [8] LANGHAMMER D, KULLGREN J, ÖSTERLUND L. Photoinduced adsorption and oxidation of SO_2 on anatase $TiO_2(101)$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(52): 21767-21774.
- [9] LIU C, WANG H H, MA Q X, et al. Efficient conversion of NO to NO_2 on SO_2 -aged MgO under atmospheric conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(19): 11848-11856.
- [10] WANG W G, LIU M Y, WANG T T, et al. Sulfate formation is dominated by Manganese-catalyzed oxidation of SO_2 on aerosol surfaces during haze events[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 1993.
- [11] LI M, ZHANG Q, ZHENG B, et al. Persistent growth of anthropogenic non-methane volatile organic compound (NMVOC) emissions in China during 1990–2017: Drivers, speciation and ozone formation potential[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(13): 8897-8913.
- [12] RAVINDRA K, SOKHI R, VAN GRIEKEN R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(13): 2895-2921.
- [13] ZHANG Y X, TAO S. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(4): 812-819.
- [14] KEITH L, TELLIARD W. ES&T special report: Priority pollutants: I-a perspective view[J]. *Environmental Science & Technology*, 1979, 13(4): 416-423.
- [15] RAMÍREZ N, CUADRAS A, ROVIRA E, et al. Risk assessment related to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particle phases near industrial sites[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2011, 119(8): 1110-1116.
- [16] FU S, LI K, XIA X J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons residues in sandstorm depositions in Beijing, China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 82(2): 162-166.
- [17] WU S P, TAO S, XU F L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in dustfall in Tianjin, China[J]. *Science of the Total Environment*,

- 2005, 345(1/2/3): 115-126.
- [18] ABELARD J, WILMSMEYER A R, EDWARDS A C, et al. Adsorption of substituted benzene derivatives on silica: Effects of electron withdrawing and donating groups[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(24): 13024-13031.
- [19] BERRO Y, GUEDDIDA S, LEBÈGUE S, et al. Atomistic description of phenol, CO and H₂O adsorption over crystalline and amorphous silica surfaces for hydrodeoxygenation applications[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 721-730.
- [20] DANG Y, LIU Y B, FENG X, et al. Effect of dispersion on the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons over the γ -Al₂O₃ (110) surface[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 486: 137-143.
- [21] GLADICH I, CARIGNANO M A, FRANCISCO J S. Adsorption and isomerization of glyoxal and methylglyoxal at the air/hydroxylated silica surface[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, 152(16): 164702.
- [22] WANG H M, LIU H Z, CHEN Z, et al. Interaction between SO₂ and NO in their adsorption and photocatalytic conversion on TiO₂[J]. *Chemosphere*, 2020, 249: 126136.
- [23] MEHMETI V, SADIKU M. A comprehensive DFT investigation of the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto graphene[J]. *Computation*, 2022, 10(5): 68.
- [24] SU L H, WANG Y, WANG Z Y, et al. Simulating and predicting adsorption of organic pollutants onto black phosphorus nanomaterials[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(4): 590.
- [25] WANG B Y, XU X Y, HAO D, et al. Quantitative structure-activity relationship of amine collector adsorption on quartz surface[J]. *Journal of Northeastern University*, 2020, 41: 131.
- [26] WANG Y, CHEN J W, WEI X X, et al. Unveiling adsorption mechanisms of organic pollutants onto carbon nanomaterials by density functional theory computations and linear free energy relationship modeling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(20): 11820-11828.
- [27] GALE J D, ROHL A L, MILMAN V, et al. An ab initio study of the structure and properties of aluminum hydroxide: gibbsite and bayerite[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(42): 10236-10242.
- [28] LOUAER S, WANG Y, GUO L. Fast synthesis and size control of gibbsite nanoplatelets, their pseudomorphic dehydroxylation, and efficient dye adsorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(19): 9648-9655.
- [29] 杨晓芳, 王东升, 孙中溪. 三水铝石 (γ -Al(OH)₃) 和 α -Al₂O₃ 表面酸碱性质与磷酸根吸附研究 [J]. *环境科学学报*, 2007, 27(4): 637-642.
- YANG X F, WANG D S, SUN Z X. Studies on the surface acid-base properties and phosphate adsorption behavior of gibbsite (γ -Al(OH)₃) and α -Al₂O₃ [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(4): 637-642 (in Chinese).
- [30] SAALFELD H, WEDDE M. Refinement of the crystal structure of gibbsite, Al(OH)₃ [J]. *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*, 1974, 139(1/2/3/4/5/6): 129-135.
- [31] FU W, VAUGHAN J, GILLESPIE A. in situ AFM investigation of gibbsite growth in high ionic strength, highly alkaline, aqueous media[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 161: 71-76.
- [32] SHEN Z Z, ILTON E S, PRANGE M P, et al. Molecular dynamics simulations of the interfacial region between boehmite and gibbsite basal surfaces and high ionic strength aqueous solutions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(25): 13692-13700.
- [33] XU T Y, CATALANO J G. Impacts of surface site coordination on arsenate adsorption: Macroscopic uptake and binding mechanisms on aluminum hydroxide surfaces[J]. *Langmuir*, 2016, 32(49): 13261-13269.
- [34] YUN J N, ZHU C, WANG Q, et al. Strong affinity of mineral dusts for sulfur dioxide and catalytic mechanisms towards acid rain formation[J]. *Catalysis Communications*, 2018, 114: 79-83.
- [35] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6(1): 15-50.
- [36] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [37] GRIMME S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2004, 25(12): 1463-1473.
- [38] GRIMME S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2006, 27(15): 1787-1799.
- [39] GRIMME S, ANTONY J, EHRlich S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(15): 154104.
- [40] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [41] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1758-1775.
- [42] YUN J N, ZHU C, WANG Q, et al. Catalytic conversions of atmospheric sulfur dioxide and formation of acid rain over mineral dusts: Molecular oxygen as the oxygen source[J]. *Chemosphere*, 2019, 217: 18-25.

- [43] HOUNFODJI J W, KANHOUNNON W G, KPOTIN G, et al. Molecular insights on the adsorption of some pharmaceutical residues from wastewater on kaolinite surfaces[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127176.
- [44] ZHAO N, JU F, SONG Q W, et al. A simple empirical model for phenanthrene adsorption on soil clay minerals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 429: 127849.
- [45] LAINÉ J, FOUCAUD Y, BONILLA-PETRICIOLET A, et al. Molecular picture of the adsorption of phenol, toluene, carbon dioxide and water on kaolinite basal surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 585: 152699.
- [46] MOMMA K, IZUMI F. VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2008, 41(3): 653-658.
- [47] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09;Gaussian Inc. , 2009.
- [48] GRAMATICA P. Principles of QSAR models validation: Internal and external[J]. *QSAR & Combinatorial Science*, 2007, 26(5): 694-701.
- [49] LI B, OU P F, WEI Y L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons adsorption onto graphene: A DFT and AIMD study[J]. *Materials*, 2018, 11(5): 726.
- [50] YU S J, WANG X X, AI Y J, et al. Experimental and theoretical studies on competitive adsorption of aromatic compounds on reduced graphene oxides[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(15): 5654-5662.
- [51] O'BRIEN R M. A caution regarding rules of thumb for variance inflation factors[J]. *Quality & Quantity*, 2007, 41(5): 673-690.
- [52] TODESCHINI R, CONSONNI V, MAIOCCHI A. The K correlation index: Theory development and its application in chemometrics[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1999, 46(1): 13-29.
- [53] GOLBRAIKH A, SHEN M, XIAO Z Y, et al. Rational selection of training and test sets for the development of validated QSAR models[J]. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 2003, 17(2): 241-253.
- [54] ERIKSSON L, JAWORSKA J, WORTH A P, et al. Methods for reliability and uncertainty assessment and for applicability evaluations of classification- and regression-based QSARs[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2003, 111(10): 1361-1375.
- [55] LEE R G M, BURNETT V, HARNER T, et al. Short-term temperature-dependent air-surface exchange and atmospheric concentrations of polychlorinated naphthalenes and organochlorine pesticides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(3): 393-398.
- [56] LOHMANN R, HARNER T, THOMAS G O, et al. A comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/fs, PCBs, and PAHs[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(23): 4943-4951.