

毒死蜱在硅(110)晶面吸附的分子动力学模拟

茅寅, 许昌华, 廖鹏飞, 吴其皓, 戴隆超

引用本文:

茅寅, 许昌华, 廖鹏飞, 吴其皓, 戴隆超. 毒死蜱在硅(110)晶面吸附的分子动力学模拟[J]. *农业环境科学学报*, 2023, 42(3): 624-631.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0827>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

红壤性水稻土-上覆水系统毒死蜱消解的室内模拟实验

姚莹雷, 唐翔宇, 耿春女, 关卓, 任美

农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1281-1288 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1455>

土壤中毒死蜱及主要代谢产物的降解与生态风险

刘寒冰, 王冬琦, 薛南冬, 邓艳玲, 袁雪红

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2446-2454 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0184>

红壤性水稻田土壤-水-植物系统中毒死蜱的迁移转化和分布特征

姚莹雷, 刘慧云, 程建华, 唐翔宇, 耿春女, 关卓

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2455-2464 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0118>

毒死蜱降解菌降解特性及其降解条件优化

杜晓敏, 王金花, 朱鲁生, 王军, 杨莉莉, 林琳

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2437-2445 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0212>

具毒死蜱降解功能的水稻内生菌降解特性及应用

卢映菲, 马丽雅, 张召贤, 孙星, 葛静, 吴祥为, 余向阳

农业环境科学学报. 2022, 41(12): 2763-2771 <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-1193>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

茅寅, 许昌华, 廖鹏飞, 等. 毒死蜱在硅(110)晶面吸附的分子动力学模拟[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(3): 624-631.

MAO Y, XU C H, LIAO P F, et al. Molecular dynamics simulation of chlorpyrifos adsorption on a silicon (110) crystal plane[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(3): 624-631.

毒死蜱在硅(110)晶面吸附的分子动力学模拟

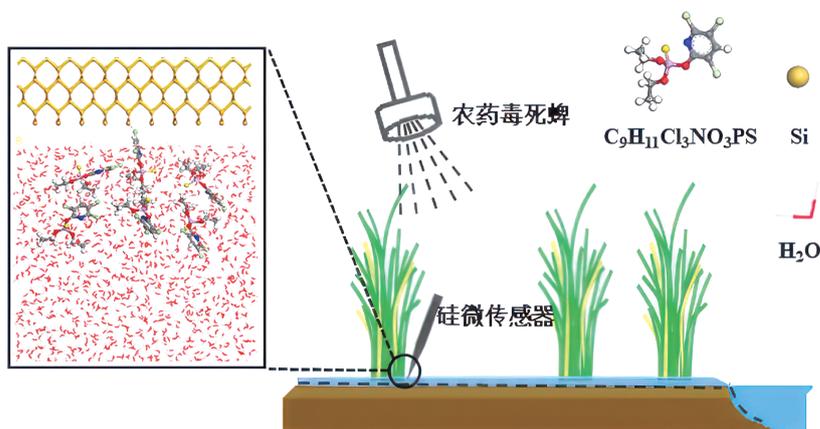
茅寅, 许昌华, 廖鹏飞, 吴其皓, 戴隆超*

(扬州大学机械工程学院, 江苏 扬州 225127)

摘要:为了研究利用硅微传感器检测农药——毒死蜱,基于分子动力学模拟方法,采用Materials studio软件进行研究,模拟真空环境和水环境中硅(110)晶面对毒死蜱分子的吸附过程,计算出了吸附能和吸附性能等。结果表明:水环境中毒死蜱和硅晶面的吸附能小于真空环境下的吸附能,其中毒死蜱与水分子的疏水作用能为吸附能变化的主要影响因素;水环境下最终吸附平衡构型中,分子并不完全吸附于基底,模拟温度在288 K、模拟时长在600 ps时,被吸附农药的分子量最多;毒死蜱分子距离硅晶面越近,被吸附的分子量越多。研究表明,在实际农药检测工作中,288、298、308 K温度下硅微传感器检测农药毒死蜱浓度的结果需要对应不同的浓度限值,即0.030、0.020、0.027 mg·L⁻¹。

关键词:分子动力学模拟;毒死蜱;硅;吸附;浓度

中图分类号:X839 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)03-0624-08 doi:10.11654/jaes.2022-0827



Molecular dynamics simulation of chlorpyrifos adsorption on a silicon (110) crystal plane

MAO Yin, XU Changhua, LIAO Pengfei, WU Qihao, DAI Longchao*

(College of Mechanical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

Abstract: Molecular dynamics simulation methods and silicon microsensors were used to detect chlorpyrifos. Materials studio software was used to study the process of adsorption of chlorpyrifos molecules to the crystal silicon (110) surface in both vacuum and aquatic environments, following which the adsorption energy and adsorption performance were calculated. The results showed that the adsorption energy of chlorpyrifos and a silicon surface in an aquatic environment was lower than that in a vacuum environment. The hydrophobic interaction between chlorpyrifos and water molecules was the main factor affecting the change in adsorption energy. In the final adsorption equilibrium configuration in the aquatic environment, the molecules were not completely adsorbed to the substrate. At a simulation temperature and time of 288 K and 600 ps, respectively, the molecular weight of the adsorbed pesticide was the highest. The closer chlorpyrifos molecules were to the silicon surface, the more molecular weight they adsorbed. According to the results, in actual pesticide

收稿日期:2022-08-17 录用日期:2022-10-17

作者简介:茅寅(1998—),女,江苏南通人,硕士研究生,从事农药分子动力学模拟研究。E-mail:qq_maoyin@163.com

*通信作者:戴隆超 E-mail:lcdai@yzu.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(11372269)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(11372269)

detection work, the results of chlorpyrifos concentration detection by silicon microsensors at 288, 298 K, and 308 K need to correspond to different concentration limits, namely 0.030, 0.020 mg·L⁻¹, and 0.027 mg·L⁻¹, respectively.

Keywords: molecular dynamics simulation; chlorpyrifos; silicon; adsorption; concentration

农作物生长过程中会与周边环境发生频繁的物质和能量的输送与交换,明晰农作物的局部环境及其对作物的作用机理是众所瞩目的核心问题。随着农药在农业生产中的广泛使用,农药残留以及潜在的生态问题越发凸显,从而对农残检测技术提出了更高的要求^[1-2]。硅微传感器探测和鉴别分子的过程中,由于硅表面吸附了农药液体,导致硅膜发生微小变形,从而引起相应电学性能的明显改变,最终得以识别和检测^[3-4]。这种检测方法尽管准确度高,但是通常需要检测较多部位,并且数据量少,不能得到连续动态的数据。因此,更为适合的方式是:首先基于分子动力学方法建立纳米尺度模型对问题进行模拟,然后针对少量关键部位采用硅微传感器进行检测加以验证。分子模拟方法和实验法相比具有独特的优势:首先,作为一种虚拟实验方法,分子模拟方法可以针对单个影响因素做定量计算,进而揭示其作用机理;其次,该方法对于理想状态的模拟,能够对物理、化学、生化等行为进行动态模拟,从而获得全过程数据。与之相反,真实实验无论实验设计多么精巧,都难免会受到多个主要或次要因素的影响;实际测试由于是在实际环境下进行,因而各种因素更是会同时影响,甚至会交叉影响到测试结果。所以模拟结果、实验结果与实际测试结果三者常会存在一定差异,甚至出现明显偏差也十分正常^[5]。分子模拟方法的优越性表明其十分适合作为一种科研手段和工具,其结果对于实验与实际工作具有重要的指导意义,其目前已在物理、材料、生物、制药等多个领域的科研与生产中得到应用。基于分子动力学方法来模拟局部环境中农药分子的浓度及其吸附作用的动态过程,并获得可视化结果,是研究不同环境条件下农药分子在单晶硅表面吸附行为的强有力工具,非常有利于水环境中农药残留检测和治理工作的研究。

近年来,有许多研究者将分子动力学模拟方法应用于农药吸附行为研究,并揭示了不同材料去除残留农药的机理。Abdelhameed等^[6]利用蒙特卡洛模拟和分子动力学模拟研究了沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIFs)去除污水中杀虫剂丙硫磷和乙硫磷的吸附机理,表明吸附主要是由于两种杀虫剂与分别处于干燥环境和水溶液中ZIFs表面金属离子(Zn、Co)的相互作

用;Wang等^[7]通过密度泛函理论(DFT)计算以及全原子分子动力学模拟研究了氧化石墨烯对农药的吸附机理,结果表明氧化石墨烯消除农药的吸附行为主要是由于两者间的 π - π 堆叠和范德华相互作用力。除此之外,部分材料对农药的流动性具有控制作用,可影响农药降解、转化和迁移,有研究者利用分子动力学模拟研究这些材料对农药的吸附机理。Guo等^[8]通过分子动力学模拟,研究了除草剂草甘膦与高岭石和高岭石-腐植酸表面之间的键合特性和相互作用;Li等^[9]研究了聚乙烯微塑料对3种农药的吸附行为,并进行吸附等温线、吸附动力学、吸附热力学、微塑料表征和分子动力学模拟研究,得出了农药在聚乙烯微塑料上的吸附机理。而到目前为止,关于农药检测吸附行为的分子动力学模拟研究却鲜有报道。

毒死蜱属于有机磷杀螨、杀虫剂,具有高效、广谱、中等毒性的特点^[10],被长期广泛用于田间农业实际生产^[11]。毒死蜱分子式为C₉H₁₁Cl₃NO₃PS,其结构式如图1所示。研究表明毒死蜱能抑制人体胆碱酯酶的活性^[12],高浓度毒死蜱暴露可能引起昏迷甚至死亡^[13]。此外,由于对部分土壤酶活性具有抑制作用^[14],残留于土壤中的毒死蜱会破坏土壤肥力,高浓度的毒死蜱会较大程度改变土壤生态环境^[15]。在田间喷施的毒死蜱,除了向大气挥发以外,也会污染地表水以及渗漏至地下水^[16]。毒死蜱的主要消解产物为3,5,6-trichloro-2 pyridinol(TCP)^[17],其与母分子毒死蜱相比更易随土壤大孔隙优先流发生淋溶与渗漏进入地下水和产生地表径流^[18]。此外,TCP更难降解^[19],不易发生迁移^[20],毒性更高^[21],残留期更久^[22],对环境的潜在危害性更大^[23-25]。

单晶硅中常见的晶面有(110)晶面、(100)晶面和(111)晶面^[26]。在本研究的纳米尺度下的分子动力学吸附模型中,选取的硅微传感器敏感元件,即检测过程中吸附模拟的吸附基底是(110)单晶硅膜,故模型基底选择单晶硅(110)面。本文以晶体硅(110)面和

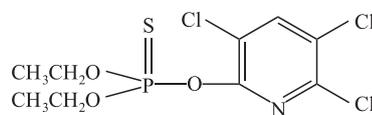


图1 毒死蜱的结构式

Figure 1 Chemical structure of the insecticide chlorpyrifos

毒死蜱为研究对象,借助分子动力学模拟手段,分别模拟了真空环境和水环境中毒死蜱分子在硅晶面的吸附行为,从而研究毒死蜱分子在硅基底上的吸附机理。分析水环境中不同条件下毒死蜱分子在硅晶面上的平衡吸附状态,并计算毒死蜱分子在硅晶面上的吸附量占比,用以表征硅微传感器对农药毒死蜱浓度的检测情况。

1 模型的选取

本研究面向环境中毒死蜱农药含量确定问题,模拟了毒死蜱分子在硅微传感器上的吸附行为,主要考虑的影响因素有温度和毒死蜱分子溶液环境。其中,对于温度选取了接近室温的3个温度值,288、298、308 K;对于农药分子溶液环境,模拟了水环境下毒死蜱分子的吸附行为,并模拟了真空环境(作为对理想干燥环境的模拟)下的吸附行为作为参照,从而分析了水环境对毒死蜱分子吸附行为的影响。

1.1 基底的构建

单晶硅(110)面表面能采用Materials Studio软件中的CASTEP模块包进行优化计算,计算中以广义梯度近似法GGA-PBE为交换相关函数。根据收敛性测试结果(图2),平面波截断能取350 eV, K-point取 $6 \times 6 \times 6$,自洽场收敛精度为 $5 \times 10^{-7} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$ 。收敛性结果表明,当前模型的截断半径与模拟规模是合理的。利用Build模块cleave surface功能切出(110)面,加入真空层,构建出具有上下表面的三维结构。

1.2 毒死蜱分子模型的建立

在构建毒死蜱分子在硅(110)晶面吸附的构型之前需要建立毒死蜱分子的模型。利用Material Studio中的Visualizer模块根据毒死蜱分子的化学结构式绘制出分子模型,并利用Dmol3模块对农药分子进行结构优化。为了确定优化后的毒死蜱分子结构稳定且合理,需要对优化后的模型进行红外光谱计算。图3a为优化前的红外光谱图,图中横坐标存在负值,表明结构没有优化至极小值点,所构建的体系能量不稳定,会影响后续的模拟。优化后分子模型的红外光谱见图3b,图中波数没有负值,振动不存在负频率,说明分子结构不存在虚频^[27]。这一优化结果表明当前毒死蜱分子结构稳定,体系能量最小,是最优形态,模型合理,可以用于后续的模拟。

1.3 真空环境下毒死蜱在硅表面吸附的分子动力学模拟

采用分子动力学模拟方法研究毒死蜱在晶体硅

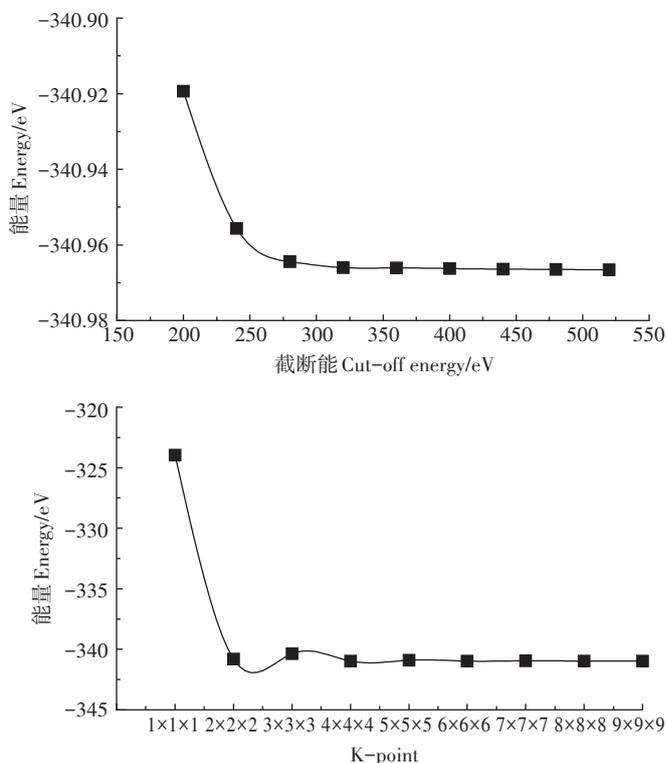
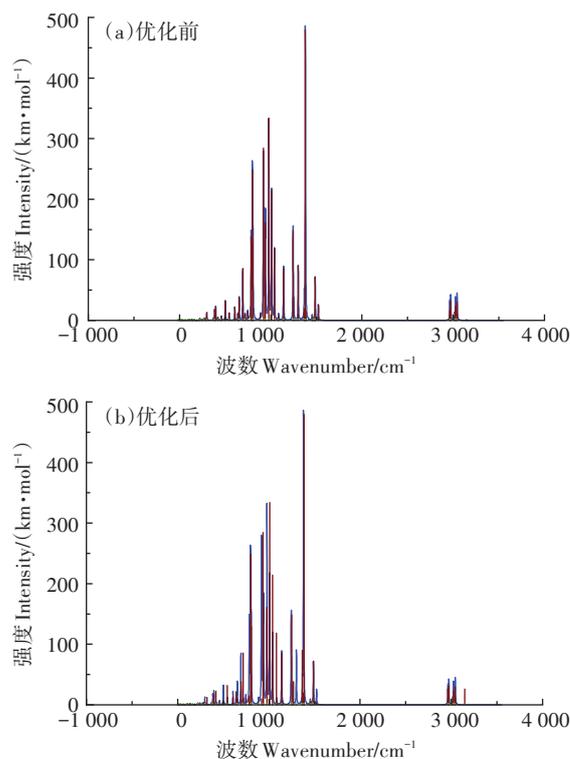


图2 收敛性测试结果

Figure 2 Convergence test results



— 平滑光谱 Smoothed spectrum — 模式强度 Mode intensity
— 模式位置 Mode position

图3 红外光谱图

Figure 3 Infrared spectrogram

(110)面的吸附行为,需要构建合理的吸附模型。参考李冰^[28]建立的不同分子吸附多尺度硅悬臂梁的理论模型,本文在模型构建过程中首先通过 Build 模块 Cleave Surface 切出(110)面,再通过 Symmetry 中 Supercell 进行扩胞。由于所有计算均是在周期性边界条件下进行,且在计算时需要避免相邻结构单元层之间相互产生影响,因此此处使用 Crystals 中 Build Vacuum Slab 在 c 轴方向建造 40 Å 的真空层。在 Forcite 模块中选取 COMPASS II 力场对吸附剂晶体硅(110)面初始构型进行几何优化。将已经优化好的毒死蜱分子作为吸附质,复制粘贴到优化后所得的(110)面上方。为了减少原子间不合理的接触利用,采用 Forcite 模块的 Smart Minimizer 方法对整个体系进行几何优化。能量计算的相关参数按表 1 所示进行设置。

表 1 能量计算参数

Table 1 Energy calculation parameters

能量计算参数 Energy calculation parameter	设置结果 Setting result
力场	COMPASS II
电荷计算方式	Forcefield assigned
静电力计算方法	Ewald
静电力计算精度/(kcal·mol ⁻¹)	0.000 1
范德华力计算方法	Atom based
范德华力计算截断半径/Å	15.5

几何优化后,使用 Forcite 模块进行分子动力学模拟。系综设置为正则系统(NVT),初始速度采用玻尔兹曼随机分布,控温采用 Nose 方法控制温度为 293 K,时间步长为 1 fs,总模拟时长为 150 ps,每隔 5 ps 输出一帧结果构型,一共输出 31 帧。其他能量参数计算条件不变。

真空环境下晶体硅表面对农药分子的吸附作用可用相互作用能进行量化计算,如式(1)所示^[29]:

$$\Delta E = E_{\text{total}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{molecule}} \quad (1)$$

式中: ΔE 表示相互作用能; E_{total} 表示真空环境下吸附构型的总能量; E_{surface} 表示单独硅晶面的能量; E_{molecule} 表示单独农药分子的能量。

1.4 水环境下毒死蜱在硅表面吸附的分子动力学模拟

为了研究水环境下毒死蜱在晶体硅(110)面的吸附行为,首先需要构建合理的吸附模型。要构建一个水环境需要采用无定形晶胞 Amorphous Cell 模块将水分子大量复制并添加毒死蜱分子。本研究采用 SPC/E^[30]模型的水分子。水分子的键长($r_{\text{O-H}}$)为 1.000 Å,键角($\theta_{\text{H-O-H}}$)为 109.470°,氧原子的电荷量(q_{O})为 -0.847 6

e,氢原子的电荷量(q_{H})为 0.423 8 e。水分子的数量为 900 个。由于要研究水环境下晶体硅(110)面对毒死蜱的吸附情况,因此将之前优化好的吸附剂模型与无定形晶胞通过 build layers 命令进行组合,再在水分子层上方添加 20 Å 的真空层,至此整个水环境下的吸附构型的初始模型构建完成。对初始构型采用 Forcite 模块的 Smart Minimizer 方法进行几何优化处理,以减少体系中原子间的不合理接触。能量参数设置结果见表 1。为了使研究结论更符合实际应用的要求,能量优化后,使用 Forcite 模块进行不同温度下的分子动力学模拟,设置温度为 293 K,其他模拟条件不变。

水环境下晶体硅表面与农药分子的相互作用能的计算与真空环境下的计算方法相似,只改变环境条件即可,即如式(2)所示:

$$\Delta E' = E'_{\text{total}} - E'_{\text{surface}} - E'_{\text{molecule}} \quad (2)$$

式中: $\Delta E'$ 表示相互作用能; E'_{total} 表示水环境下吸附构型的总能量; E'_{surface} 表示单独硅晶面的能量; E'_{molecule} 表示单独农药分子的能量。

为了进一步研究使用传感器检测的农药浓度结果的精确度,需要在模拟单个分子吸附的构型中引入一定数量的农药分子,构建新的模拟构型。考虑到当前模型中水溶液毒死蜱分子浓度高于实际使用时的农药浓度,并为了体现吸附行为中可能存在的农药分子间的相互作用,经过尝试,现将同一平面内放置的毒死蜱分子数目设置为普通工作站模拟计算能力极限内的合理值 9 个。故本研究选择在水分子的无定型晶胞中添加 9 个毒死蜱分子,然后使用 build layers 命令将其与吸附剂硅(110)晶面进行组合,再在上方添加 20 Å 的真空层,最后进行构型的几何优化。为了探究温度、模拟时间和农药分子与基底之间的距离这 3 个因素对实验结果的影响,采用控制变量法对优化后的构型进行多组模拟实验。在探究温度对结果影响的实验中,将农药分子置于水分子无定型晶胞的中部,并控制模拟时间为 600 ps 不变,改变温度为 288、298、308 K,其他参数设置结果见表 1。在探究模拟时间对结果影响的实验中,将农药分子置于水分子无定型晶胞的中部,完成温度控制在 288、298、308 K 下的 3 组模拟实验,改变每组实验的模拟时间,将其设为 300、600、900 ps,其他模拟条件不变。在探究分子与基底距离对结果影响的实验中,控制模拟时间为 600 ps 不变,分别在 288、298、308 K 温度下改变农药分子的位置进行模拟,实验中将农药分子分别放置在水分

子晶胞的中下部、中部和中上部,其他模拟条件不变。最后根据实验结果得出传感器检测农药浓度的规律。

2 结果与讨论

2.1 真空环境下吸附构型分析

初始构型经几何、能量优化后进行NVT系综下分子动力学模拟,模拟过程中能量和温度不断波动,最后达到波动平衡状态。从输出轨迹中选取模拟温度下的平衡构型。图4为常温293 K下的平衡构型和在该温度下模拟的初始构型。通过观察两种状态下的吸附构型发现,图4b中农药分子与硅(110)晶面的距离较图4a更近,农药分子以平卧状态被表面捕捉并吸附住。图4b中粉色虚线表示距离小于3.5 Å的原子近距离接触,因为在计算原子间距小于共价半径之和时没有原子被检测到,故所研究的吸附行为主要受毒死蜱分子和硅晶面之间的范德华力和静电力影响,属于物理吸附。结果表明传感器检测农药分子行为可以采用分子动力学模拟进行可视化研究,模拟结果较为可靠。

毒死蜱和硅晶面之间的相互作用能可以在一定程度上反映硅晶面对毒死蜱吸附能力的强弱。利用公式(1)计算得到293 K下毒死蜱分子和硅晶面的相互作用能为 $-163.4544 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2.2 水环境下吸附构型分析

初始构型经几何、能量优化后进行NVT系综下分子动力学模拟,最终能量和温度均达到波动平衡状态(图5)。模拟过程中,毒死蜱分子需要克服与水分

子的相互作用能,进而被硅晶面吸附。图5b为水环境中毒死蜱分子在293 K时经分子动力学模拟后输出的平衡构型,可以明显看出最终被吸附的毒死蜱分子与硅晶面之间没有水分子的存在,表明水环境中毒死蜱分子吸附较为牢固。利用公式(2)计算得到293 K下毒死蜱分子与硅晶面的相互作用能为 $-139.4564 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由于相互作用能绝对值越大,受到的吸附能越大,因此相比于同温度真空环境下的相互作用能,水环境中毒死蜱受到的吸附能更小,但两者差距较小。

模拟过程中分子的均方位移(Mean Square Displacement, MSD)可以反映分子在模拟过程中的扩散情况。图6分别为毒死蜱分子在真空环境和水环境下的MSD数据曲线。通过观察水环境中毒死蜱的MSD曲线,可以发现毒死蜱在整个模拟过程中主要沿着z轴方向平动,不断靠近硅晶面,并沿着x轴和y轴方向转动,寻找最优吸附位点。对比真空环境下的总体均方位移,水环境中毒死蜱的运动位移较小,扩散系数更低,表明毒死蜱分子受到水分子的约束作用而流动性较低,因此具有较高的稳定性。

2.3 水环境下被吸附农药分子数量分析

对多个毒死蜱分子在硅(110)晶面进行吸附模拟计算,最终达到平衡状态(图7)。图7b为288 K下多个毒死蜱分子在硅晶面上的吸附模拟300 ps的平衡构型,从图中可以观察到构型中参与模拟计算的毒死蜱分子并没有全部被硅晶面捕捉并完全吸附。模拟构型中最终被基底捕获的毒死蜱分子数与初始构型

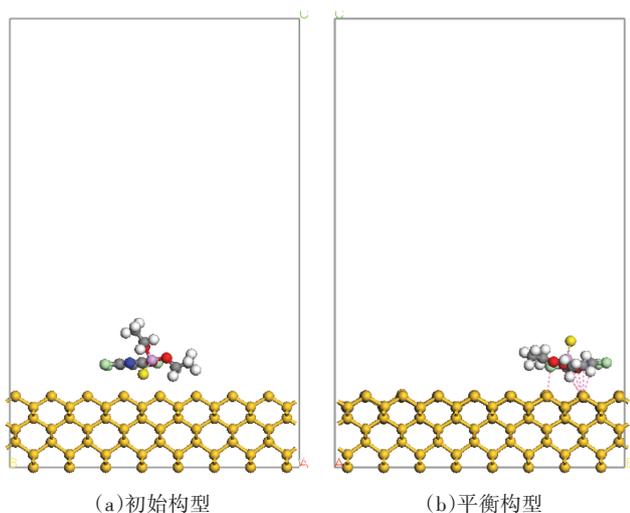


图4 真空环境下毒死蜱在硅(110)晶面的吸附构型

Figure 4 Adsorption configuration of chlorpyrifos on silicon(110) crystal plane in vacuum environment

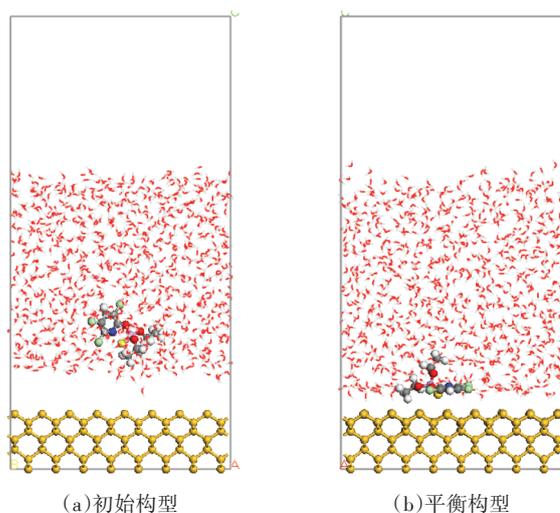
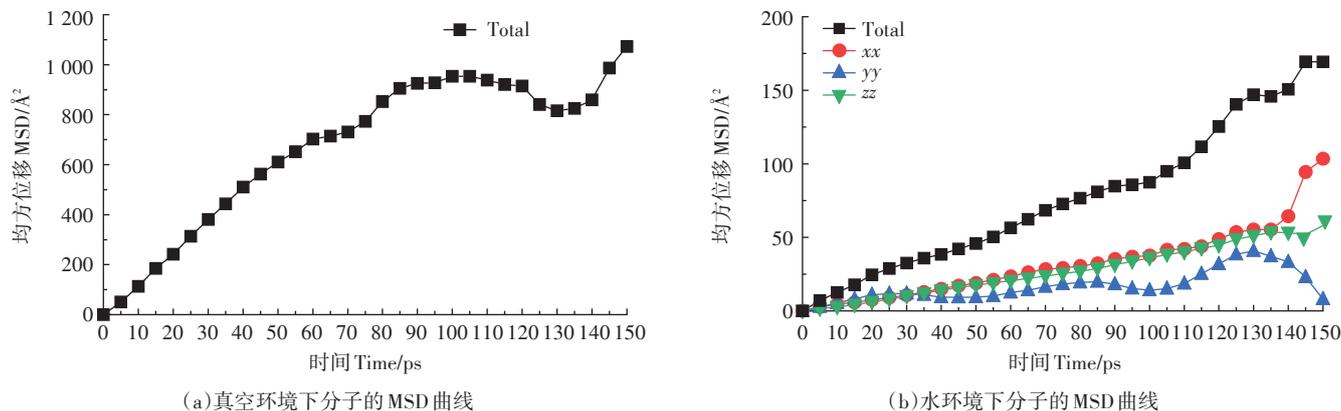


图5 293 K水环境下毒死蜱在硅(110)晶面的吸附构型

Figure 5 Adsorption configuration of chlorpyrifos on silicon(110) crystal plane in water at 293 K



(a)真空环境下分子的MSD曲线

(b)水环境下分子的MSD曲线

图6 不同环境中293 K下毒死蜱分子在硅(110)晶面的MSD曲线

Figure 6 MSD curves of chlorpyrifos molecules on silicon (110) crystal plane at 293 K in different environments

中毒死蜱分子总数的比值,可以反映硅微传感器对农药分子的检测情况。

在硅晶面对多个毒死蜱分子吸附的反应体系中,对毒死蜱分子在垂直于硅晶面的方向进行浓度计算。图8为分子浓度分布对应水环境下单个分子在288 K下的吸附平衡构型,观察数据发现单个分子浓度的峰值位于11.15 Å处,对应的位置在硅(110)晶面附近。以此为参照,分析在该温度下模拟的平衡构型中参与模拟计算的9个分子的相对浓度,其中距离在11.15 Å以内且存在尖峰分子视为已被硅晶面吸附住。表2为9个分子相对浓度首次出现尖峰时分子的垂直距离。分子1、分子2、分子3、分子5、分子7和分子9第一个尖峰所在位置位于吸附范围内,说明被硅晶面吸附的分子数量占总分子数量的66.67%。在288、

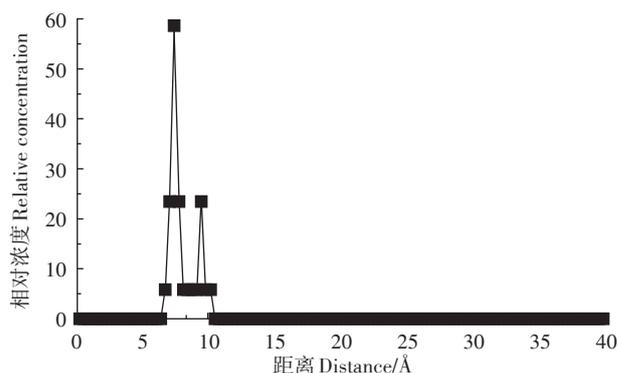


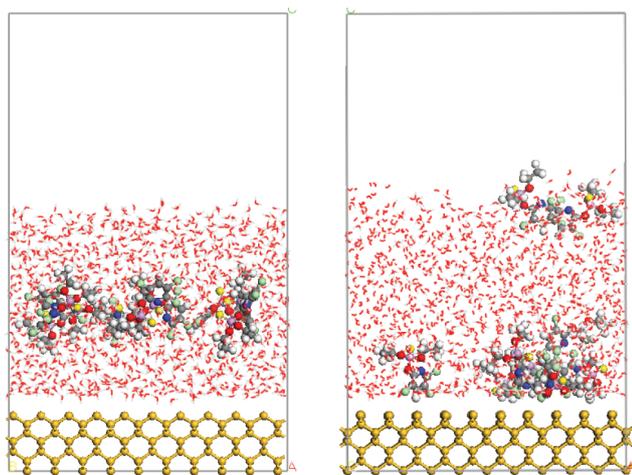
图8 288 K的水环境下吸附平衡构型中分子的相对浓度分布

Figure 8 Relative concentration profiles of molecules in the adsorbed equilibrium configuration in water at 288 K

表2 分子相对浓度出现首个尖峰时的垂直距离(Å)

Table 2 Vertical distance of the first spike in molecular relative concentration(Å)

分子1	分子2	分子3	分子4	分子5	分子6	分子7	分子8	分子9
10.64	10.64	10.64	32.45	9.61	32.97	9.61	15.32	10.13



(a)初始构型

(b)平衡构型

图7 288 K水环境下多分子在硅(110)晶面的吸附构型

Figure 7 Adsorption configurations of multiple molecules on the silicon (110) crystal plane in water at 288 K

298、308 K 3种不同温度下,对处于水分子无定型晶胞中间位置的农药分子分别进行不同时间的吸附模拟,进而得到平衡构型,最后依次计算被吸附分子数量与模型中农药总分子数量的比值,计算结果见表3。模拟时间一定时,288 K下检测得到的农药分子数更接近于初始构型中放置的农药分子数,即用硅微传感器实地检测时,该温度下的检测结果与该区域实际存在的农药浓度最接近,308 K温度下次之,298 K温度下的检测结果偏差最大。为了探讨该结论的可能原因,计算了不同温度下毒死蜱分子在z轴方向上的

MSD曲线,见图9。可以观察到288 K下水环境中毒死蜱分子在 z 轴方向上的扩散系数最小,说明在288 K下农药分子运动较稳定,受到硅晶面的约束作用最大,故此温度下农药分子较容易吸附于硅晶面上。

分析不同模拟时间下分子吸附模拟的3组实验结果,发现温度一定时,经过600 ps模拟,构型达到平衡后,被基底捕捉的农药分子数量总是与初始构型中的农药分子总数更为接近。而在模拟时间达到900 ps时,吸附平衡构型中被硅基底捕捉的农药分子数较模拟时间为600 ps时有所减少。为了使结果更具参考性,补充做了模拟时长为700 ps的实验,结果与模拟时长为600 ps下的结果一致。因此,在用硅微传感器检测被农药污染的水体中毒死蜱的浓度时,可以将总模拟时间为600 ps下的模拟结果作为参考值,估算出被检测区域实际浓度的大致范围。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中对毒死蜱浓度的限值为 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。参考本研究结果,不同温度下使用硅微传感器在水环境中测得的毒死蜱浓度限值分别为 0.030 、 0.020 、 $0.027 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表4为农药分子分别放置在水分子晶胞的中下部和中上部后进行总模拟时长600 ps的实验结果,与表3中分子置于晶胞中部的实验结果进行比较分析

表3 被吸附分子数量与总分子数量的比值(%)

Table 3 Concentration of adsorbed molecules(%)

总模拟时长 Total simulation time/ps	288 K	298 K	308 K
300	66.67	11.11	33.33
600	100.00	66.67	88.89
700	100.00	66.67	88.89
900	100.00	44.44	55.56

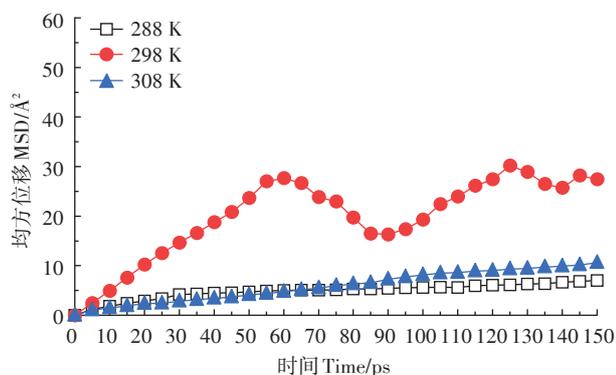


图9 水环境中不同温度下分子在 z 轴方向上的MSD曲线

Figure 9 MSD curves of molecules along the z axis in water at different temperatures

后发现,农药分子与硅基底距离越远,被吸附分子数量越少。由此分析可知,在用硅微传感器实际检测某个区域的农药分子浓度时,该区域中不同检测点对应的农药浓度检测结果有所差异。因此,为了使局部环境中农药浓度检测结果更为可靠,须在局部环境中取多个检测点进行检测。

表4 不同位置被吸附分子数量与总分子数量的比值(%)

Table 4 Concentration of molecules adsorbed at different locations(%)

位置 Position	288 K	298 K	308 K
中下部	100.00	77.78	88.89
中上部	22.22	22.22	22.22

3 结论

(1)本研究通过吸附构型分析、作用能分析以及分子的均方位移探究了毒死蜱分子和硅晶面的作用机理,得出结论:毒死蜱分子和硅晶面之间的吸附作用主要受范德华力和静电力影响,属于物理吸附;常温下,水环境中毒死蜱和硅晶面的吸附能小于真空环境下的吸附能,但相差较小。其中水环境中毒死蜱与水分子的疏水作用能为吸附行为的主要影响因素,硅晶面的亲水作用对毒死蜱分子的吸附行为影响较小。

(2)在上述工作基础上,分析不同温度下模拟的最终平衡构型中被吸附分子的占比后发现,在温度为288 K的水环境下模拟得出的被吸附分子数与构型中农药的总分子数最为接近;比较不同模拟时长后得到的实验结果,发现模拟时长为600 ps时被基底吸附的分子数与构型中放置的农药总分子数最为接近。

(3)基于本文模型所得的模拟结果可对水环境中农药残留的实际浓度进行预测,判断农药残留含量是否超标,从而可以在此基础上进行针对性的治理。

参考文献:

- [1] 冯镇,刘馨,张震,等.基于近红外光谱技术对小麦中毒死蜱农药残留测定方法的研究[J].食品工业科技,2022,43(4):271-277. FENG Z, LIU X, ZHANG Z, et al. Determination of chlorpyrifos pesticide residues in wheat based on near infrared spectroscopy[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(4):271-277.
- [2] 金蕊.便携式生物传感器的构筑及其在农药残留检测中的应用[D].长春:吉林大学,2021:19-20. JIN R. Construction of portable biosensor and its application in pesticide residue detection[D]. Changchun: Jilin University, 2021:19-20.
- [3] SINGH P, YADAVA R D S. Stochastic resonance induced performance enhancement of MEMS cantilever biosensors[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2020, 53(46).

- [4] 唐洁. 压电微悬臂梁传感技术的研究[D]. 天津:天津大学, 2005:5-7. TANG J. Study on piezoelectric microcantilever sensing technology [D]. Tianjin:Tianjin University, 2005:5-7.
- [5] 苑世领, 张恒, 张冬菊. 分子模拟——理论与实验[M]. 北京:化学工业出版社, 2016:2-3. YUAN S L, ZHANG H, ZHANG D J. Molecular simulation: Theory and experiment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016:2-3.
- [6] ABDELHAMEED R M, TAHA M, ABDEL-GAWAD H, et al. Zeolitic imidazolate frameworks: Experimental and molecular simulation studies for efficient capture of pesticides from wastewater[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(6): 103499.
- [7] WANG H, HU B, GAO Z, et al. Emerging role of graphene oxide as sorbent for pesticides adsorption: Experimental observations analyzed by molecular modeling[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 63:192-202.
- [8] GUO F, ZHOU M, XU J, et al. Glyphosate adsorption onto kaolinite and kaolinite-humic acid composites: Experimental and molecular dynamics studies[J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 127979.
- [9] LI H, WANG F, LI J, et al. Adsorption of three pesticides on polyethylene microplastics in aqueous solutions: Kinetics, isotherms, thermodynamics, and molecular dynamics simulation[J]. *Chemosphere*, 2021, 264:128556.
- [10] 孙建波, 张洪宇, 龚忠阔, 等. 毒死蜱降解菌株的分离鉴定及降解条件优化[J]. 食品工业科技, 2021, 42(10): 75-82. SUN J B, ZHANG H Y, GONG Z K, et al. Isolation and identification of chlorpyrifos degrading strains and optimization of degradation conditions [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(10): 75-82.
- [11] GE X X, ZHOU P, ZHANG Q H, et al. Palladium single atoms on TiO₂ as a photocatalytic sensing platform for analyzing organophosphorus pesticide chlorpyrifos[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2020, 59(1):232-236.
- [12] ASWANI P, VARGHESE E M, JISHA M S. Toxicity of chlorpyrifos and its bioremediation using *Pseudomonas putida*[J]. *Pesticide Research Journal*, 2019, 31(2):220-232.
- [13] FARHAN M, AHMAD M, KANWAL A, et al. Biodegradation of chlorpyrifos using isolates from contaminated agricultural soil, its kinetic studies[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1).
- [14] SUPREETH M, CHANDRASHEKAR M A, SACHIN N, et al. Effect of chlorpyrifos on soil microbial diversity and its biotransformation by *Streptomyces* sp. HP-11[J]. *3 Biotech*, 2016, 6(2): 147.
- [15] VARGHESE E M, ASWANI P, JISHA M S. Strategies in microbial degradation enhancement of chlorpyrifos: A review based on the primary approaches in soil bioremediation[J]. *Biocatalysis and Biotransformation*, 2022, 40(2): 83-94.
- [16] BOSE S, KUMAR P S, VO D-V N. A review on the microbial degradation of chlorpyrifos and its metabolite TCP[J]. *Chemosphere*, 2021, 283:131447.
- [17] LI J W, FANG B, REN F Z, et al. TCP structure intensified the chlorpyrifos-induced decrease in testosterone synthesis via LH-LHR-PKA-CREB-Star pathway[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 726:138496.
- [18] MANCLUS J J, MONTOYA A. Development of immunoassays for the analysis of chlorpyrifos and its major metabolite 3, 5, 6-trichloro-2-pyridinol in the aquatic environment[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1995, 311(3):341-348.
- [19] ZHAO Y Y, WENDLING L A, WANG C H, et al. Behavior of chlorpyrifos and its major metabolite TCP(3, 5, 6-trichloro-2-pyridinol) in agricultural soils amended with drinking water treatment residuals[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2017, 17(4): 889-900.
- [20] LEI W J, TANG X Y, ZHOU X Y. Biochar amendment effectively reduces the transport of 3, 5, 6-trichloro-2-pyridinol (a main degradation product of chlorpyrifos) in purple soil: Experimental and modeling[J]. *Chemosphere*, 2020, 245: 125651.
- [21] ECHEVERRI-JARAMILLO G, JARAMILLO-COLORADO B, SABBATER-MARCO C, et al. Acute toxicity of chlorpyrifos and its metabolite 3, 5, 6-trichloro-2-pyridinol alone and in combination using a battery of bioassays[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(26):32770-32778.
- [22] ABRAHAM J, SHANKER A, SILAMBARASAN S. Role of *Gordonia* sp. JAAS1 in biodegradation of chlorpyrifos and its hydrolysing metabolite 3, 5, 6-trichloro-2-pyridinol[J]. *Letters in Applied Microbiology*, 2013, 57(6): 510-516.
- [23] HOU K X, YANG Y, ZHU L, et al. Toxicity evaluation of chlorpyrifos and its main metabolite 3, 5, 6-trichloro-2-pyridinol (TCP) to *Eisenia fetida* in different soils[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology C-Toxicology & Pharmacology*, 2022, 259: 109394.
- [24] UNIYAL S, SHARMA R K, KONDAKAL V. New insights into the biodegradation of chlorpyrifos by a novel bacterial consortium: Process optimization using general factorial experimental design[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 209: 111799.
- [25] SHEN D H, YU K X, HU J R, et al. Reducing environmental risks of chlorpyrifos application in typical soils by adding appropriate exogenous organic matter: Evidence from a simulated paddy field experiment[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 293: 118513.
- [26] 石二磊. 硅微悬臂梁探针的制备工艺研究[D]. 大连:大连理工大学, 2008:15. SHI E L. Study on fabrication of silicon micro cantilever probe[D]. Dalian:Dalian University of Technology, 2008:15.
- [27] 何桂春, 张慧婷, 华亚南, 等. 锂辉石表面环烷酸吸附行为的量子化学[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(4): 833-842. HE G C, ZHANG H T, HUA Y N, et al. Quantum chemistry of naphthenic acid adsorption behavior on spodumene surface[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(4): 833-842.
- [28] 李冰. 多尺度硅悬臂梁吸附的理论模型[D]. 南京:东南大学, 2015:20-64. LI B. A theoretical model of adsorption on multiscale silicon cantilever beams[D]. Nanjing: Southeast University, 2015:20-64.
- [29] MYERSON A S, JANG S M. Comparison of binding energy and metastable zone width for adipic acid with various additives[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1995, 156(4): 459-466.
- [30] 谈荣日, 邵建群. SPC, SPC/E和 TIP3P模型水的结构和性质[J]. 现代机械, 2011(4): 92-94. TAN R R, SHAO J Q. Structures and properties of SPC, SPC/E, TIP3P water[J]. *Modern Machinery*, 2011(4): 92-94.

(责任编辑:李丹)