

盾构泡沫剂生态指标检测方法研究

王明杰*

(中铁第五勘察设计院集团有限公司北京铁五院工程机械有限公司, 北京 102600)

摘要: **目的** 本文通过研究自研生态友好型盾构泡沫剂在生态环境中的风险, 为盾构渣土无害化处理提供了一个新思路。**方法** 以生态友好型盾构泡沫剂为对象, 开展斑马鱼、蚯蚓、大型溞的急性毒性实验, 并研究其在环境中的固有生物降解性。**结果** 生态友好型盾构泡沫剂斑马鱼急性毒性试验中 96 h LC₅₀ 大于 100 mg/L; 大型溞繁殖试验, 幼溞存活量为 103; 蚯蚓急性毒性试验 14 d 的 0% 致死浓度和半致死浓度 LC₅₀ 大于 1000 mg/kg; 固有生物降解试验中 28 天的累计降解率为 93.85%。**结论** 该生态友好型盾构泡沫剂在使用浓度内对水生生物无影响, 且水质情况与空白对照组相当; 降解率较高, 且优于实验对照组。因此, 生态友好型盾构泡沫剂采用可降解的原材料进行配方优化可有效降低其改良的盾构渣土的环境污染。

关键词: 泡沫剂; 生态毒性; 可降解

0 引言

近年来, 盾构泡沫剂被广泛应用于地铁等城市轨道的盾构施工中, 但传统泡沫剂主要原材料来源于化石能源, 易造成环境污染, 且不可降解^[1]。目前大多数研究重心在如何处理盾构渣土的环节, 而忽视了传统泡沫剂原材料不可降解才是泡沫剂产生危害的根本原因^[2], 盾构渣土中含水率高, 含有的泡沫剂外渗不仅危害水生生物的生长, 还会导致水质污染, 严重破坏自然生态平衡^[3]。

本文针对传统盾构泡沫剂因不可降解特性引发的生态污染问题, 开发了一种生态友好型盾构泡沫剂^[4], 建立了涵盖鱼类急性毒性、大型溞繁殖抑制、蚯蚓急性毒性等生态毒性检测方法, 与对照组同时检测实验过程中水质情况的变化, 以及 28 天固有生物降解性测试体系, 检测了新型泡沫剂对水生生物生存环境的影响及其在渣土中的降解性能, 为实现盾构施工污染源控制与绿色化转型提供了技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

①斑马鱼, 体长约 2~3 cm, 在实验室驯养 2 个月, 水温保持 (25±1) °C, pH=7.82。每日喂食 2 次饲料, 光照: 黑暗周期 (h) 为 14:10。②赤宇爱胜属蚯蚓, 单个体

重 0.300~0.600 g, 二月龄以上。③亲溞用培养基驯养至少三周, 实验开始所用幼溞溞龄不超过 24 h, 不是第一批子代, 且亲溞和幼溞分离时间间隔未超过 24 h。④实验污泥实验前驯化 72 天, 浓度为 8007 SS/L。⑤生态友好型盾构泡沫剂(安达)。

1.2 实验仪器

钢直尺、电动搅拌器、玻璃用玻璃缸、土壤酸度计(青岛聚创 JC-TPH)、水质分析仪(哈希 2063600-CN; 上海雷磁 JPSJ-606T 溶解氧仪)、电子天平(华志 CTP-B3102)、光照培养箱(本亭 BTYP300GSD)、电热恒温鼓风干燥箱(河北豪威电气设备科技有限公司 101-1AB)、搅拌机(特维比尔机械(苏州)有限公司)、呼吸仪系统(哈希 DR3900, LTV082.80.44001)。

1.3 实验方法

1.3.1 斑马鱼急性毒性试验

试验参照 GB/T 27861—2011《化学品 鱼类急性毒性试验》进行^[5]。采用承载量为 100 mg/L 进行限度试验, 试验前曝气 15 min。同时进行空白对照试验, 每个处理组 7 尾鱼。试验采用静态试验方式。试验用水为经过砂滤器、炭滤器、微滤器、紫外灯消毒和曝气后的自来水。在 96 h 暴露期内, 每天测定对照组和浓度组的溶解氧、pH 及温度值, 在试验开始后 3、6、24、48、72 h 及 96 h 观察记录试验鱼的死亡及中毒症状情况。最后测量斑马鱼肉

基金项目: 国家青年拔尖人才计划项目。

* 通信作者: 王明杰, 助理工程师, 研究方向为隧道及地下用施工材料。E-mail: 1308769879@qq.com

养水环境的 pH、溶解氧和温度。

1.3.2 大型蚤繁殖试验

试验参照 GB/T 21828—2008《化学品 大型蚤繁殖试验》^[6]进行。将蚤龄小于 24 h 的幼雌蚤(本实验亲本蚤)暴露于一定浓度范围的受试物溶液中开始实验,浓度为 0.26、0.64、1.6、4、10、25 mg/L。采用半静态试验系统,在试验的第 3、5、7、10、12、14、17 天和 19 天更换溶液。同时进行空白对照组试验。对照组和浓度组均设置 10 个平行,每个平行 1 只亲蚤,容器中试验溶液体积为 90 mL,置于 100 mL 加盖玻璃烧杯中。每周测定一次更换培养基前后空白对照和最高浓度组中新旧液的溶解氧浓度、温度、pH 值。每天记录亲蚤死亡数及中毒症状;从第一批幼蚤出现开始,每天记录每只存活亲蚤所产幼蚤数并及时移出。

1.3.3 蚯蚓急性毒性试验

试验参照 GB/T 21809—2008《化学品 蚯蚓急性毒性试验》^[7-8]进行。正式试验采用限度试验,浓度为 1000 mg/kg(人工土壤干重),同时设置空白对照组。每个处理组设 4 个平行,每个平行 10 条蚯蚓。试验第 7 天,将试验容器内的试验土壤轻轻倒入托盘中,取出蚯蚓查看死亡情况(检验不动蚯蚓尾部对针刺的反应),观察记录各试验容器中蚯蚓显著的体征病理变化或显著行为变化。检查结束后,将试验介质和蚯蚓重新置于试验容器内继续培养。第 14 天时再查看蚯蚓死亡情况和毒性症状。试验结束时测定存活蚯蚓的体重和各试验容器中土壤含水量。

1.3.4 固有生物降解试验

试验参照 GB/T 21818—2008《化学品 有生物降解性改进的 MITI 试验(II)》^[9-10]进行。以受试物作为唯一的有机碳源,在微生物对受试物无适应性的前提下,使用自动、密闭的耗氧测定仪,将微生物接种到装有受试物的试验容器中。试验期间,以一定时间间隔测定试验溶液的 BOD 值。通过 BOD 测定值与化学分析结果,计算生物降解率。

2 结果与分析

2.1 斑马鱼急性毒性试验

由表 1 可知,实验组在 22~24℃ 环境下的 pH、溶解氧的值与空白组相近,此时对照组、100 mg/L 浓度组内 7 条受试斑马鱼均未表现出中毒及死亡现象,因此盾构用泡沫剂对斑马鱼的急性毒性为:24 h LC₅₀、48 h LC₅₀、72 h LC₅₀ 和 96 h LC₅₀ 均大于承载量 100 mg/L。

2.2 大型蚤繁殖试验

由表 2 和表 3 可知,21 d 观察期内,空白对照和各

浓度组每只存活亲蚤所产成活幼数的平均值为 103.3、99.1、96.2、99.4、93.9、98.3 和 70.1(异常值不计算在内)。使用 ToxRatPro Version 3.3.0 进行数据的统计分析。盾构用泡沫剂对大型繁殖的 21d-NOEC 值为 10 mg/L,21d-LOEC 值为 25 mg/L。试验结束时,空白对照组内亲蚤的死亡率为 10%,符合标准 GB/T 21828—2008《化学品 大型繁殖试验》规定的不超过 20%;空白对照组非意外死亡亲蚤所产存活幼的平均值为 103.3 只,符合标准规定的每只存活亲蚤所产存活幼蚤的平均值 > 60 只。

表 1 试验溶液水质数据

| 承载量 | 测定项目 | 0 h | 24 h | 48 h | 72 h | 96 h |
|----------|------------|------|------|------|------|------|
| 空白对照 | pH | 7.58 | 7.62 | 7.70 | 7.79 | 7.86 |
| | 溶解氧/(mg/L) | 8.36 | 8.03 | 7.82 | 7.76 | 7.67 |
| 100 mg/L | pH | 8.01 | 7.97 | 7.95 | 7.90 | 7.87 |
| | 溶解氧/(mg/L) | 8.70 | 7.94 | 7.79 | 7.53 | 7.32 |

表 2 试验溶液水质数据

| 浓度 | 测定时间 | pH | 溶解氧/(mg/L) | 温度/℃ | 硬度/(mg/L) |
|---------|--------|------|------------|------|-----------|
| 空白对照 | 0 d 新 | 7.66 | 8.69 | 20.4 | 196 |
| | 3 d 旧 | 8.62 | 10.02 | 20.4 | 206 |
| | 12 d 新 | 7.86 | 8.58 | 20.4 | 199 |
| | 14 d 旧 | 8.19 | 8.83 | 20.4 | 196 |
| | 19 d 新 | 7.85 | 8.69 | 20.2 | 209 |
| 25 mg/L | 21 d 旧 | 7.81 | 8.48 | 20.3 | 209 |
| | 0 d 新 | 7.73 | 8.79 | 20.7 | 204 |
| | 3 d 旧 | 8.49 | 9.68 | 20.6 | 194 |
| | 12 d 新 | 7.82 | 8.64 | 20.5 | 209 |
| | 14 d 旧 | 8.24 | 8.75 | 20.3 | 204 |
| 25 mg/L | 19 d 新 | 7.78 | 8.80 | 20.4 | 196 |
| | 21 d 旧 | 7.76 | 8.52 | 20.3 | 198 |

表 3 平行亲蚤 21 天所产成活幼蚤数

| 平行 | 浓度/(mg/L) | | | | | | |
|-----|-----------|------|------|------|------|------|------|
| | 0 | 0.26 | 0.64 | 1.6 | 4 | 10 | 25 |
| 1 | 91 | 113 | 96 | 107 | 107 | 101 | 78 |
| 2 | 118 | 116 | 106 | 100 | 15 | 109 | 58 |
| 3 | 103 | 107 | 105 | 110 | 101 | 95 | 84 |
| 4 | 127 | 101 | 102 | 97 | 89 | 87 | 66 |
| 5 | 104 | 72 | 87 | 19 | 83 | 101 | 45 |
| 6 | 87 | 10 | 82 | 109 | 88 | 95 | 75 |
| 7 | 101 | 92 | 101 | 98 | 91 | 103 | 66 |
| 8 | 94 | 88 | 96 | 79 | 104 | 100 | 92 |
| 9 | 105 | 104 | 99 | 95 | 88 | 88 | 76 |
| 10 | 13 | 34 | 88 | 9 | 12 | 104 | 61 |
| 平均值 | 103.3 | 99.1 | 96.2 | 99.4 | 93.9 | 98.3 | 70.1 |

2.3 蚯蚓急性毒性试验

由表 4、表 5 可知,蚯蚓暴露后第 7 天和第 14 天,

空白对照组和 1000 mg/kg(人工土壤干重)浓度组蚯蚓均未出现死亡和毒性症状。因此, 该试验样品即盾构用泡沫剂对蚯蚓的急性毒性: 14 d 半致死浓度(14d-LC₅₀)大于 1000 mg/kg(人工土壤干重)。14d 死亡率为 0% 的最高浓度(14d-LC₀)大于 1000 mg/kg(人工土壤干重)。

表 4 土壤含水量、温度与 pH 值

| 浓度 / (mg/kg(人工土壤干重)) | 重复 | 土壤含水量 / % | | 土壤 pH |
|-------------------------|----|-----------|-------|-------|
| | | 0 d | 14 d | 0 d |
| 空白对照 | 1 | 34.88 | 33.61 | 6.17 |
| | 2 | 34.94 | 34.17 | 6.03 |
| | 3 | 34.85 | 33.56 | 5.96 |
| | 4 | 34.31 | 33.76 | 5.93 |
| 1000 mg/kg | 1 | 35.41 | 34.37 | 5.98 |
| | 2 | 35.33 | 34.40 | 5.87 |
| | 3 | 35.02 | 34.85 | 5.84 |
| | 4 | 34.97 | 34.00 | 5.80 |

表 5 试验毒性症状及累计死亡率

| 浓度 / (mg/kg (人工土壤干重)) | 重复 | 初始 数量 | 累积死亡数 | | 异常 行为 |
|--------------------------|----|----------|-------|------|----------|
| | | | 7 d | 14 d | |
| 空白对照 | 1 | 10 | 0 | 0 | 无异常 |
| | 2 | 10 | 0 | 0 | |
| | 3 | 10 | 0 | 0 | |
| | 4 | 10 | 0 | 0 | |
| 1000 mg/kg | 1 | 10 | 0 | 0 | 无异常 |
| | 2 | 10 | 0 | 0 | |
| | 3 | 10 | 0 | 0 | |
| | 4 | 10 | 0 | 0 | |

2.4 固有生物降解试验

根据 GB/T 21818—2008《化学品 固有生物降解性改进的 MITI 试验(II)》进行数据筛选分析后, 得到累计生物降解率与时间的关系如图 1。其中 TI 为含受试物和接种物的试验组, PC 为含参比物和接种物的程序对照组。由图 1 可知, 试验生态友好型盾构泡沫剂的 28 天累计生物降解率为 93.9%, 参比物苯胺的 28 天累计生物降解率为 87.3%, 符合《化学品 固有生物降解性改进的 MITI 试验(II)》的要求。

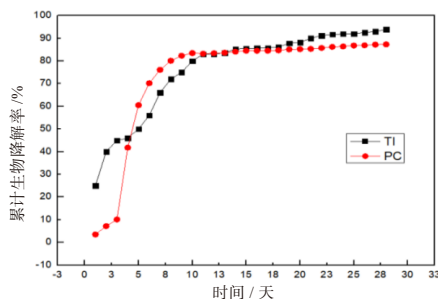


图 1 累计生物降解率与时间的关系图

3 讨论与结论

针对传统盾构泡沫剂难降解高污染的难题, 本文研究了生态友好型盾构泡沫剂的生态毒性和可降解性。①其斑马鱼急性毒性试验 96 h LC₅₀ 大于 100 mg/L; 大型蚤繁殖试验, 幼蚤存活量为 103; 蚯蚓急性毒性试验 14 d 的 0% 致死浓度和半致死浓度 LC₅₀ 大于 1000 mg/kg; 实验检测过程中, 通过检测水质情况发现, 对照组与实验组水质情况相近, 证明该生态友好型盾构泡沫剂在使用浓度内对生态环境无危害。②其固有生物降解试验中 10 天降解率超 80%, 28 天的累计降解率为 93.85%, 优于实验对照组, 证明该生态友好型盾构泡沫剂采用的来自动植物原材料生物降解性较好, 可替代传统泡沫剂中化石能源的原材料。③随着国家生态环保政策的大力推行, 对周边生态无危害的材料逐渐成为一种新质生产力, 生态友好型泡沫剂等一系列助力生态保护的材料发展前景广阔。

参考文献

- [1] 郭建强, 赵连军, 赵文文. 地铁隧道盾构施工泡沫剂对环境的影响[J]. 资源节约与环保, 2022, (4): 13-15.
- [2] 董紫君, 吕果, 孙晓辉, 等. 盾构渣土中化学助剂的环境影响和绿色处理技术[J]. 市政技术, 2023, 41(9): 1-7.
- [3] 肖进新. 阳离子表面活性剂的结构及分类、相行为、毒性、应用以及与其他表面活性剂和各类大分子的相互作用(待续)[J]. 日用化学品科学, 2024, 47(12): 1-5, 17.
- [4] 王德乾, 王明杰, 刘娇妹, 等. 盾构泡沫剂生态友好性能测试方法与评价指标探讨[J]. 隧道建设(中英文), 2023, 43(S1): 81-86.
- [5] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 化学品鱼类急性毒性试验: GB/T 27861—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [6] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 化学品大型蚤繁殖试验: GB/T 21828—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [7] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 化学品蚯蚓急性毒性试验: GB/T 21809—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [8] 严大为, 郭丹丹, 莫俊超, 等. 加热卷烟评估: 加热卷烟烟支废弃物浸出液的环境风险[J]. 烟草科技, 2021, 54(11): 53-58.
- [9] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 化学品固有生物降解性改进的 MITI 试验(II): GB/T 21818—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [10] 杨婧, 陈晓倩, 殷浩文, 等. 化学品固有生物降解性试验 OECD 标准方法的适用性检验与改进[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(3): 210-217.