

# 凝胶基缓释材料在地下水原位修复中的应用研究进展

张佳豪<sup>1,2</sup>, 王 澳<sup>1,2</sup>, 肖双洁<sup>1,2</sup>, 张浩轩<sup>1,2</sup>, 董浩然<sup>1,2,\*</sup>

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 湖南长沙 410082;

2. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 湖南长沙 410082)

**摘要:** 随着工业发展, 苯系物和氯化溶剂等难降解有机污染物导致的地下水污染问题日益严重。虽然原位化学修复技术应用广泛, 但常因活性组分消耗快、污染物浓度反弹等问题, 难以实现长效修复。缓释材料(Sustained Release Materials, SRMs)通过控制活性组分释放速率, 为解决上述问题提供了可行路径。其中, 凝胶基 SRM 以海藻酸钠、胶体二氧化硅、明胶等环境友好型材料为载体, 封装氧化剂、释氧剂或营养组分, 有效克服了传统修复材料因快速释放导致的活性成分损失与污染物浓度反弹问题。这类材料具有优良的可注射性、迁移性和生物相容性, 其释放行为通常符合 Korsmeyer-Peppas 动力学模型, 并以 Fickian 扩散为主导机制。释放性能受材料结构(如黏结剂组成、交联剂类型与浓度)与地下水环境(如 pH、温度及水基质离子)共同影响。目前, 尽管凝胶基 SRMs 在实验室中对难降解有机污染物展现出良好修复效果, 但在复杂地下水环境中其释放动力学易受干扰, 这成为制约其向现场应用迈进的关键瓶颈。未来研究应致力于智能响应型水凝胶的开发、自适应释放系统的构建以及 3D 打印结构的定制, 以实现污染物的高效同步去除, 并增强其在复杂地下水环境下的长期效能。

**关键词:** 地下水污染; 凝胶基缓释材料; 海藻酸钠; 胶体二氧化硅; 明胶; 释放性能

中图分类号: X703

文献标识码: A

## Advances in the Application of Gel-Based Sustained-Release Materials for In Situ Groundwater Remediation

ZHANG Jiahao<sup>1,2</sup>, WANG Ao<sup>1,2</sup>, XIAO Shuangjie<sup>1,2</sup>, ZHANG Haoxuan<sup>1,2</sup>, DONG Haoran<sup>1,2,\*</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University),  
Ministry of Education, Changsha 410082, China)

**Abstract:** With the development of industry, groundwater contamination caused by refractory organic pollutants, such as benzene derivatives and chlorinated solvents, has become a growing environmental concern. In situ chemical remediation technologies have been widely applied; however, long-term remediation is often challenging due to the rapid depletion of active components and pollutant rebound. Therefore, sustained-release materials (SRMs) have emerged as a promising solution to address these limitations. In recent years, various SRMs have been developed to enable more durable in situ remediation of contaminated groundwater through controlled release mechanisms. Most SRMs consist of binders and active agents. Although binders do not participate directly in chemical reactions, they are essential for encapsulating active components within specific substrates, thereby facilitating their slow

收稿日期: 2025-09-22

修回日期: 2025-11-21

接受日期: 2025-11-23

DOI: [10.20078/j.eep.20251115](https://doi.org/10.20078/j.eep.20251115)

基金项目: 湖南省芙蓉计划科技创新领军人才资助项目(2025RC1025); 湖南省自然科学基金重点项目(2025JJ30020)

第一作者: 张佳豪(2002—), 男, 安徽阜阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为地下水污染原位修复。E-mail: [3153732696@qq.com](mailto:3153732696@qq.com)

\*通讯作者: 董浩然(1984—), 男, 内蒙古赤峰人, 教授, 主要研究方向为地下水污染原位修复。E-mail: [dongh@hnu.edu.cn](mailto:dongh@hnu.edu.cn)

release. Gel-based SRMs, in particular, utilize environmentally friendly materials, such as sodium alginate, colloidal silica, and gelatin, as carriers to encapsulate oxidants, oxygen releasers, or nutrients. These systems effectively mitigate the rapid release of active agents and the associated rebound of pollutant concentrations observed with traditional remediation materials. Due to their mobility, injectability, and biocompatibility, gel-based SRMs have become a research focus in the field of in situ groundwater remediation. Sodium alginate is a commonly used base material owing to its natural non-toxicity and facile cross-linking properties. When combined with materials such as chitosan or polyvinyl alcohol, its sustained-release performance can be significantly enhanced. It is primarily employed to encapsulate nutrients that promote microbial degradation of refractory organics. Colloidal silica, characterized by low initial viscosity and delayed gelation, is suitable for deep groundwater remediation, although it has a relatively short release cycle (20 hours to 3 days). In contrast, binders based on gelatin, xanthan gum, and cellulose are primarily used to encapsulate oxidants, with release durations exceeding 10 days. The release cycle and kinetics of gel-based SRMs are influenced by both material properties (e.g., binder composition, cross-linking agent type and concentration) and environmental factors (e.g., pH, temperature, and ionic composition of groundwater). Release behaviors typically follow the Korsmeyer-Peppas kinetic model, with Fickian diffusion as the dominant mechanism. Although gel-based SRMs have demonstrated promising remediation performance against refractory organic pollutants under laboratory conditions, their release kinetics remain susceptible to interference in complex groundwater environments, representing a key bottleneck for field applications. Future research should prioritize the development of stimulus-responsive hydrogels, the design of adaptive release systems, and the customization of 3D-printed structures to achieve efficient, long-term remediation of pollutants in heterogeneous subsurface conditions.

**Keywords:** Groundwater pollution; Gel-based sustained-release materials; Sodium alginate; Colloidal silica; Gelatin; Release performance

## 0 引言

地下水是我国水资源的重要组成部分,但目前约90%的城市地下水存在污染问题<sup>[1]</sup>。由于广泛的人为活动,有机污染物(氯化溶剂<sup>[2]</sup>、多环芳烃<sup>[3]</sup>、苯系物<sup>[4]</sup>等)、重金属<sup>[5]</sup>和硝酸盐<sup>[6]</sup>等污染物进入地下水,造成了严重的污染。原位化学氧化(ISCO)技术与其他技术相比处理速度更快,修复效果优异,成为目前修复场地的首选技术<sup>[7]</sup>。然而,修复过程中,因修复材料易快速耗尽,导致污染物浓度反弹,无法对地下水中污染物实现长效去除<sup>[8-9]</sup>。为此,缓释材料(Sustained Release Materials, SRMs)成为解决该问题的重要途径。

近年来,研究者开发了多种缓释材料,实现了更持久的受污染地下水原位修复。大多数SRMs由黏结剂和活性成分(或反应试剂)组成,其中黏结剂不参与反应,但是SRMs的重要组成部分,其能通过特定基材封装活性成分,实现活性成分的

缓慢释放<sup>[10]</sup>。SRMs的黏结剂可以分为凝胶材料和非凝胶材料两大类。其中,海藻酸钠、胶体二氧化硅等凝胶材料应用较为广泛。非凝胶材料主要分为以石蜡、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乳酸、聚乙烯吡咯烷酮为主的聚合物和以沙子、水泥、膨润土、沸石为主的无机物<sup>[11]</sup>。

石蜡作为SRMs制备中最常用的非凝胶黏结剂材料,它具备不易发生化学反应、化学稳定性好、自成核、无相分离和腐蚀性等优点<sup>[12]</sup>。石蜡的包裹机制主要为物理包覆,对于活性成分的释放会产生一定的阻碍和控制作用<sup>[13]</sup>。KONG等<sup>[14]</sup>使用石蜡基合成了用于生物刺激的N/P缓释材料,研究结果表明疏水性石蜡通过阻止水进入SRMs基质的孔隙区域来减缓N和P的溶解和释放速率。与裸N/P缓释材料相比,SRMs系统中苯酚的降解率增加了20.8%。此外,聚甲基丙烯酸甲酯、聚乳酸等聚合物和大部分价格低廉、制作简单的无机物也被用于制备SRMs。聚合物材料

主要依靠微孔释放活性成分,整个过程由浓度梯度驱动。由于可生物降解的聚合物存在水合作用,使聚合物颗粒中的微孔扩大,核心部位的活性成分释放缓慢<sup>[15-16]</sup>。无机材料,如水泥和膨润土主要是通过水侵蚀来释放活性成分<sup>[17]</sup>。此外,PHAM 等<sup>[18]</sup>将沸石研磨成粉末,与过硫酸钾粉末混合并压制成孔径为 24 nm 的颗粒,粉末之间出现空隙,释放 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,能够成功降解 99% 的三氯乙烯(TCE)。

非凝胶材料存在应用范围受限和潜在环境风险大等多种问题。如石蜡等材料通常被预先成型为尺寸较大的固体块或棒状,适用于原位填埋于浅层地下水,不适用于深层地下水。此外,石蜡、聚甲基丙烯酸甲酯和聚乙烯吡咯烷酮等物质生物降解性较差,可能长期残留于地下环境中,带来潜在的二次污染风险<sup>[19-20]</sup>。以海藻酸钠、壳聚糖、纤维素为代表的天然高分子聚合物凝胶材料,其分子链上丰富的官能团(如羧基、氨基)不仅赋予其生物相容性和可降解性,更提供了强大的分子设计平台。通过接枝共聚、交联度调控等手段,可以改变其溶胀速率、机械强度和降解周期,以满足特定修复场景的需求<sup>[21-22]</sup>。以胶体二氧化硅为代表的无机凝胶材料,其延迟凝胶化特性是关键优势。无机凝胶材料可以在注入初期保持液态,在含水层中实现更广泛的迁移和分布,随后在设定时间内形成固态凝胶,将活性成分固定并缓慢释放,适用于深层含水层的原位处理<sup>[11]</sup>。凝胶基 SRMs 的释放是一个由浓度梯度驱动的扩散过程:外界水分先渗入凝胶网络,使表层活性成分溶解并向外扩散;继而内层成分通过连通孔道持续迁移至表层,实现可控释放<sup>[23]</sup>。同时,由于凝胶材料具有良好的迁移性和可注射性,使其具有广阔的应用前景<sup>[10, 23]</sup>,这引起了广大研究者的关注。目前针对凝胶基 SRMs,其研究主要集中在使用海藻酸钠、胶体二氧化硅、明胶和纤维素等材料封装活性成分。已有综述多侧重于凝胶基 SRMs 的制备方法与应用导向,而对其结构组成、缓释性能及关键影响因素等系统性分析较为缺乏<sup>[10-11, 23]</sup>。本文重点阐述了以下内容:(1)全面总结了凝胶基 SRMs 的结构组成;(2)系统分析了凝胶基 SRMs 的缓释性能(如释放周期、释放动力学)及重要影响因素(材料组分与结构、pH、温度和水基质离子);(3)总结了凝胶基 SRMs 的主要释放机制和当前存在的局限性,并提出其未来发展方向。

## 1 结构组成

凝胶基 SRMs 的结构是实现缓释功能的基础,主要包含黏结剂与活性成分两大部分。黏结剂构成封装活性成分的三维网络骨架,其化学性质与空间结构直接决定材料的释放周期。活性成分是 SRMs 实现修复功能的核心,包括氧化剂、释氧剂、营养盐或微生物菌剂等,通过与污染物的特定反应达到降解、转化或去除的目标。凝胶基 SRMs 的结构组成按照海藻酸钠、胶体二氧化硅和其他类别(明胶、纤维素)进行分类,见表 1,系统阐述了凝胶基 SRMs 的研究进展,并解析了其释放行为的内在机制。

### 1.1 以海藻酸钠为基底的凝胶 SRMs

如图 1 所示,海藻酸钠(SA)是一种天然的大分子多糖,主要由 α-L-古洛糖醛酸(G)和 β-D-甘露糖醛酸(M)组成,在特定的二价金属离子(Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等)作用下,易发生交联和凝胶化<sup>[38]</sup>。此外,SA 具有良好的生物相容性和可生物降解性,是凝胶缓释材料中最常用的基质材料之一<sup>[10, 23]</sup>。

MOSMERI 等<sup>[24]</sup>使用海藻酸钠和交联剂氯化钙形成凝胶珠,封装过氧化钙纳米颗粒,通过持续释放的氧气刺激微生物种群,更高效地去除地下水中的苯。为改善单一海藻酸钠凝胶 SRMs 所存在的机械强度和释放性能不足的问题<sup>[40]</sup>,研究者提出了将有机物(如丙烯酸、丙烯酰胺)接枝共聚到海藻酸钠上的方法。在接枝后,不仅会生成更合适缓释且毒性更低的聚合物,还可以形成具有三维结构和交联亲水性、线性或支链的聚合物<sup>[41-42]</sup>。如 YOO IAM 等<sup>[25]</sup>将丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)接枝共聚至海藻酸钠,用于封装过硫酸盐(PS)和含有 Fe<sup>2+</sup>的活化剂微珠,形成的过硫酸盐活化剂软固体(PASS)用于处理受苯酚污染的地下水。此外,也有研究者将具有增强结构稳定性、提高缓释性能和生物相容性的壳聚糖(CS)和聚乙烯醇(PVA)分别添加至海藻酸钠<sup>[43-44]</sup>。如图 2 所示,WANG 等<sup>[26]</sup>使用外源乳化法制备了一种天然多糖基胶囊化靶向生物营养素 SA-H-CS,由于 SA 和 CS 之间的交联,营养成分大部分分布在 SA-H-CS 分子内部。SA-H-CS 是一个简单的整体分散系统体,没有内部或外部的沟通渠道,营养物质通过系统的聚合物分子网络扩散,聚合物网络膨胀和浓度梯度扩散同时发生。在 SA-H-CS 刺激下,微生物对多种芳香烃(苯、甲苯、乙苯、二甲苯、

表 1 凝胶基 SRMs 结构组成及处理效果

Table 1 Structure composition and remediation performance of gel-based SRMs

SRMs组合	目标污染物	释放周期	处理效果	参考文献
CaO <sub>2</sub> 纳米颗粒	苯	50 d	连续使用4 d后, 用CaO <sub>2</sub> 和FeSO <sub>4</sub> 胶囊可以全面去除废水中的苯。	[24]
丙烯酸/丙烯酰胺+PS	苯酚	3 d	在窄水平流池中, 3 d内去除率为93.2%; 在宽水平流池和曝气池中, 去除率为41.7%。	[25]
海藻酸钠壳聚糖+营养物质	芳香烃	20 d	在高浓度芳香烃区域内, 微生物也能保持80%以上的高降解率。	[26]
固体碳源+微米级零价铁	硝酸盐	9 d	为控制微生物反硝化过程提供一定的理论意义。	[27]
聚乙烯醇+NH <sub>4</sub> Cl	石油烃	45 d	45 d内砂柱实验和砂罐实验的脱油率分别为94.9%和73.2%。	[28]
高锰酸盐	氯化溶剂	3 d	实现了长达13 d的延迟凝胶化滞后时间, 可使SRMs在凝胶化前流过多孔介质。	[29]
四甲氧基硅烷+甲基三甲氧基硅烷+微生物	三氯乙烯	—	在运行20 d后, 仍然可去除TCE。	[30]
胶体二氧化硅明胶+PS	2, 4-二硝基甲苯(2, 4-DNT)	20 h	2, 4-DNT的降解效率为66.9%。	[31]
琼脂糖+PS	2,4-二硝基甲苯	3 d	与零价铁联合使用, 硅溶胶与琼脂糖等比例制成的水凝胶缓释材料(ASG <sub>0.50</sub> )在70 h内降解10 mg/L 2, 4-DNT效率达50%以上。	[32]
羟丙基甲基纤维素+PS	三氯乙烯	12 d	色谱柱实验中, 从第2.5 d到第5.5 d, TCE去除效率在30%~40%范围内。	[33]
黄原胶+聚乙烯醇+壳聚糖+过氧二硫酸盐	四环素	50 d	在563 h后, TC的去除效率保持在50%。	[34]
聚丙烯腈+聚苯乙其他类型烯+PS	苊、2-甲基萘和二苯并呋喃	2.5 d	在28 h内有效降解苊、2-甲基萘和二苯并呋喃。	[35]
明胶+PS	四环素	在静态和动态条件下分别达到11 d和15 d以上	原位注射Gel-PS显著提高了TC的降解效率(>70%), 累积降解量比Gel-PS水凝胶和单一PS分别提高了1.40倍和2.96倍。	[36]
聚乙烯醇+生物炭+CaO <sub>2</sub> 纳米颗粒	苯和萘	700 h	在模拟实际污染环境时, 16 h后, 微生物利用氧气降解苯和萘速率稳定在46.00%左右和36.44%左右。	[37]

萘)的降解率在7 d内达到76.14%~94.00%, 远高于未添加时的41.13%~70.04%。YU等<sup>[27]</sup>使用海藻酸钠和聚乙烯醇(PVA), 与氯化钙溶液交联形成水凝胶, 用于封装固体碳源聚羟基丁酸酯(PHB)和微米级零价铁(mZVI)。水凝胶表现出良好的结构稳定性, 不仅延缓了碳源PHB和mZVI的释放速率, 还为微生物提供了稳定的附着表面和生长空间, 使生物群落中出现了大量混合营养微生物。

## 1.2 以胶体二氧化硅为基底的凝胶SRMs

胶体二氧化硅是一种溶胶, 或由悬浮在水相中的非晶二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)纳米粒子所组成的溶

液, 具有较高的透明度和黏性<sup>[45]</sup>。此外, 二氧化硅成本低、环境友好且易于制备, 由于胶体二氧化硅具有较低的初始黏度和延迟的凝胶化过程, 可以在注射至预期的修复区域后, 原位形成凝胶<sup>[10, 23, 31]</sup>。LEE等<sup>[29]</sup>使用胶体二氧化硅基制备了可以缓释高锰酸盐的凝胶, 用于去除地下水大量、稀释或深羽状的氯化溶剂, 凝胶化的高锰酸盐可持续释放3 d。研究表明, 二氧化硅基质具有细胞相容性, 可以保护细胞免受环境压力, 并将细胞保留在基质中<sup>[46~47]</sup>。LO等<sup>[30]</sup>使用甲基三甲氧基硅烷(TMOS)、四甲氧基硅烷(MTMS)和胶体二氧化硅制备了用于固定化封装酪酸梭菌(Clostridium

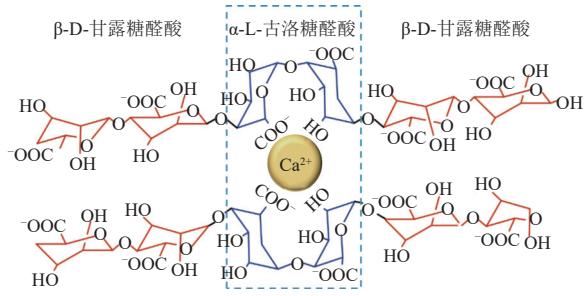


图 1 SA 与  $\text{Ca}^{2+}$  的反应机理<sup>[39]</sup>

Fig. 1 Reaction mechanism between sodium alginate (SA) and  $\text{Ca}^{2+}$ <sup>[39]</sup>

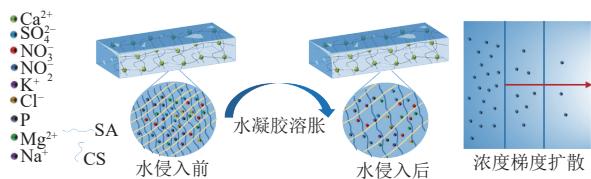


图 2 SA-H-CS 水凝胶释放机制图

Fig. 2 Release mechanism of SA-H-CS hydrogel

butyricum)的凝胶,提高了地下水三氯乙烯去除效率,实验表明可在 30 d 内实现完全去除。

单独使用二氧化硅或硅酸盐制成的水凝胶强度较低,这可能导致材料无法凝固,或者在水的稀释下发生结构损伤。此外,水凝胶内部有限的存储空间限制了较大剂量活性物质的封装<sup>[32]</sup>。XU 等<sup>[31]</sup>使用生物质明胶和碱性二氧化硅溶胶制备了具有不同二氧化硅和过硫酸盐质量比的凝胶缓释材料(PGSR)。实验表明,胶体硅胶和明胶与  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  具有较好的相容性,为 2,4-二硝基甲苯污染的地下水修复提供了参考。作为线性多糖的琼脂糖,其溶液在高温下呈液态,冷却后则交联形成不溶于水的多孔水凝胶<sup>[48]</sup>。这种固有的多孔结构为封装修复剂提供了理想的储存空间。WU 等<sup>[32]</sup>使用琼脂糖和二氧化硅制备的水凝胶(ASG)可以缓释 PS,该水凝胶的释放机制主要基于浓度梯度驱动的扩散作用。遇水后,水分通过孔隙渗入凝胶内部,溶解所包封的 PS,形成内外浓度差。在初始阶段,较大的浓度梯度促使 PS 迅速向外部扩散;随着外部 PS 浓度逐渐升高,内外浓度差不断减小,扩散速率也随之下降。由于水凝胶中 PS 的总量固定,释放过程逐渐减缓并趋于平衡。在连续流动的模拟含水层中,ASG<sub>0.50</sub>/ZVI 系统能持续稳定释放 PS 长达 100 h,并在 95 h 内保持对 2,4-DNT 的有效降解,其累计降解量(25 mg)是直接注入 PS/ZVI 系统(10 mg)的 2.5 倍。

### 1.3 其他类型凝胶 SRMs

柔性环境相变凝胶是一类具有三维网络结构的材料,由亲水性聚合物链与水组成,具有交联时间可调节和潜在可降解特性,但目前其使用率相对较低<sup>[49]</sup>。纤维素是世界上含量最丰富的天然聚合物,具有稳定的理化性能、可再生能力、无毒性、可生物降解性、较强的亲水性,因此是制备相变凝胶的理想原料<sup>[50-51]</sup>。当羟丙基甲基纤维素(HPMC)暴露在水中时,聚合物会发生水合、膨胀,然后形成凝胶层<sup>[52]</sup>。CHANG 等<sup>[33]</sup>使用 HPMC 与过硫酸盐粉末混合制成过硫酸盐缓释片剂,当片剂与水接触时,HPMC 会变成含有高浓度溶解的过硫酸盐凝胶状物质。随着时间的推移,HPMC 形成的凝胶层不断被水侵蚀,凝胶层内的过硫酸盐被释放出来,直到片剂被完全侵蚀。此外,黄原胶和明胶也可与水接触后形成凝胶层<sup>[53-54]</sup>。ZHANG 等<sup>[34]</sup>选择黄原胶(XG)作为主要包埋材料,通过添加高黏度 PVA 溶液,使 XG 的水化速率显著降低。然后添加带正电荷的 CS,通过电荷吸引和协同作用,与带负电荷的 XG 结合,形成互穿的晶格结构,以实现过二硫酸盐(PDS)的高效加载和缓释,用于地下水原位持续降解四环素。明胶是一种源自胶原蛋白的天然聚合物,在制药和医疗领域广泛用作缓释材料<sup>[55]</sup>。此外,明胶因其成本低、生物相容性、可降解性和易于形成三维网络结构而可用作缓释氧化剂的载体<sup>[56]</sup>。DUAN 等<sup>[36]</sup>使用明胶封装过硫酸盐制备的缓释材料 Gel-PS,在释放初期,明胶水凝胶作为储库容纳高浓度 PS,使其经由表面孔隙从外层扩散至低浓度溶液环境中。随着外层 PS 的释放,内层 PS 持续通过连通孔道逐步迁移。该过程导致水凝胶内层浓度梯度不断下降,扩散速率随之减缓,直至 PS 全部释放,系统达到平衡。通过原位注射,该体系实现了四环素(TC)的高效与持久去除,在 6 d 内降解效率始终保持在 40% 以上,其累计降解量是单一 PS 体系的 2.18 倍,且原位注射使最终降解效率提升至 70% 以上。

基于不同结构组成的凝胶 SRMs,其释放行为呈现出显著差异,这直接决定了其在实际修复中的效能。

## 2 性能表现

凝胶基 SRMs 的性能核心在于其释放周期与释放动力学。首先,从释氧、释放营养物质和氧化

剂三方面分析,阐明不同功能型凝胶基 SRMs 的释放周期;其次,系统解析其释放动力学的特征及适用模型;最后,通过对典型凝胶材料的综合性能对比分析,评估其性能差异与应用潜力。

## 2.1 释放周期

SRMs 活性成分的持续供给能力是决定修复系统能否在预期时间内使受污染地下水达标的决定性因素<sup>[23]</sup>。因此,释放周期是评价 SRMs 性能最重要的指标之一。

对于释氧型凝胶,若单独采用海藻酸钠封装  $\text{CaO}_2$  纳米颗粒,虽然可实现长达 50 d 的氧气释放,但存在释放稳定性不足的问题<sup>[24]</sup>。为了提高释氧性能,将  $\text{CaO}_2$  纳米颗粒嵌入聚乙烯醇(PVA)基体中,并通过添加生物炭有效阻隔水与 PVA 的直接接触,从而抑制含氧官能团的过量形成,改善了 PVA 材料的结构稳定性和机械强度。该复合结构显著提升了氧气的释放效率与稳定性,可在 30 d 内实现更平稳持续的氧气释放<sup>[37]</sup>。

对于释放营养物质型的凝胶,WANG 等<sup>[26]</sup> 使用 SA 和 CS 合成了缓释材料 SA-H-CS,其中 SA 和 CS 的交联作用不仅使 SA-H-CS 结构更紧凑,使大部分营养成分分布在 SA-H-CS 材料内部,释放周期可达 20 d。SUN 等<sup>[28]</sup>用 SA 和 PVA 制备了用于氮源缓释的 SRMs,在 45 d 后  $\text{NH}_4^+$  出水浓度为 15.41 mg/L。对比而言,后者表现出更长的释放周期,这可能是因为其释放的营养成分较为单一(主要为  $\text{NH}_4^+$ ),而前者开发的 SA-H-CS 缓释剂能够提供多种离子(如  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  等),这些不同价态与粒径的离子在凝胶网络中的扩散速率及其与凝胶基质的相互作用存在差异,可能导致其整体释放行为更为复杂,从而在表观上缩短了释放周期。此外,已有研究采用马铃薯淀粉制备 SRMs,实现了多种营养素 15 d 以上的持续释放<sup>[57]</sup>。这表明使用凝胶 SRMs 在实现多种营养素长效缓释方面效果也较好。

对于释放氧化剂型的凝胶,LEE 等<sup>[29]</sup>研究了胶体二氧化硅类凝胶封装高锰酸钾,研究表明,胶体二氧化硅中二氧化硅的浓度与其渗透性及释放性能密切相关。二氧化硅浓度越高,凝胶网络中颗粒链间的空隙越小,形成更密集的孔道结构,导致渗透性降低、释放速率减慢,从而延长缓释周期,但不利于氧化剂的负载;反之,降低二氧化硅浓度则增大有效微孔半径,有利于氧化剂的负载,但释放速率提高、周期缩短<sup>[58-59]</sup>。目前研究表明,

二氧化硅类凝胶释放周期集中在 20 h~3 d<sup>[31-32]</sup>,可实现长达 13 d 的延迟凝胶化滞后时间<sup>[29]</sup>,这使 SRMs 在凝胶化前流经多孔介质,抵达深层地下水,对治理受污染的深层地下水有重要意义。此外,其他类型的黄原胶材料,如 ZHANG 等<sup>[34]</sup>制备的 XG/CS-PDS,释放周期可达 50 d。这主要是该 SRMs 具有双层封装结构,以 XG、PVA 和 CS 构成的内层凝胶和以石蜡构成的外层结构。由于 XG 的高吸水能力,从外层石蜡壳的孔隙吸收水分形成凝胶。PDS 通过凝胶层缓慢释放到石蜡壳中,于壳的内部和外部之间产生了浓度差,促进 PDS 从高浓度内部扩散到低浓度外部。随着 PDS 外部浓度的升高,内部和外部环境之间的浓度差异逐渐减小。这为未来开发更加环保的封装材料,延长释放周期提供了参考。

## 2.2 释放动力学

对于凝胶基 SRMs,研究发现其反应组分在初期快速释放,随后释放速度减缓<sup>[10]</sup>。WANG 等<sup>[26]</sup>开发的缓释营养物质体系 SA-H-CS,0~24 h 期间,在渗透压下释放速度更快,属于爆发释放阶段。1~20 d, SA-H-CS 的膨胀显著降低了营养物的释放速率。使用胶体二氧化硅作为黏结组分时,YANG 等<sup>[60]</sup>发现反应性成分( $\text{KMnO}_4$ )初始释放速率存在峰值,随后呈指数衰减。YOO IAM 等<sup>[25]</sup>的研究也表明,当只关注丙烯酸和丙烯酰胺的比例对释放速率的影响时,在初期 0~12 h 内,PS 的释放行为在最初 2 h 呈现缓慢释放的特征,然后逐渐增加,到 8 h 达到最高 PS 释放速率。对于凝胶氧缓释材料,WANG 等<sup>[37]</sup>发现溶解氧(DO)水平在最初 20 h 内几乎呈线性增加,然后稳定在 12 mg/L。

零级释放模型、一级释放模型、Higuchi、Elovich 和 Korsmeyer-Peppas 等动力学模型可用于评估凝胶中活性成分的缓慢释放速率和释放机制<sup>[10, 23]</sup>。零级释放模型主要用于描述由表面侵蚀主导的释放机制,一级释放模型被广泛用于描述聚合物载体中的降解控制释放机制<sup>[11]</sup>。Higuchi 动力学模型可用于描述涉及溶解和扩散作为释放机制的递送系统,Elovich 动力学模型适用于活性成分与凝胶网络之间存在显著相互作用的系统<sup>[34, 36]</sup>。Korsmeyer-Peppas 动力学模型是表征材料释放行为的经典模型。该模型通过计算释放指数( $n$ )来判定修复剂在含水层介质中的释放机制:当  $n < 0.43$  时,活性成分释放主要受 Fickian 扩散主导(修复剂分子通过凝胶网络孔隙扩散);当  $0.43 < n <$

0.85 时, 释放表现为非 Fickian 扩散(异常输运), 表明扩散过程与凝胶网络的溶胀松弛共同作用; 而当  $n > 0.85$  时, 释放则主要由凝胶溶胀松弛机制控制(修复剂随凝胶吸水膨胀而释放)<sup>[15, 61]</sup>。WANG 等<sup>[26]</sup>用 Korsmeyer-Peppas 方程准确描述了 SA-H-CS 中所有营养成分的控释特性, 并表明 Fickian 扩散是控制后期营养释放的主要因素。此外, WU 等<sup>[32]</sup>使用 Korsmeyer-Peppas 方程拟合 ASG 在水中的过硫酸盐释放, 拟合相关系数为 0.957, 释放参数为 0.33, 表明过硫酸盐的释放与 Fickian 扩散一致。过硫酸盐的扩散依赖于水凝胶内外的浓度差作为扩散驱动力, 而扩散路径和时间与多孔水凝胶的网络结构密切相关。

Korsmeyer-Peppas 模型的推导建立在严格的理想化假设之上, 其在实际应用, 特别是在复杂环境下的凝胶缓释体系中也存在显著的局限性。首要的局限性源于其对几何形状的限定, 该模型的数学框架及  $n$  的判据严格基于几何形状固定或可预测<sup>[62]</sup>。然而, 在实际应用中, 凝胶常被制备成不规则颗粒或直接注入地下形成非定型填充体, 其几何形态与理想假设存在显著偏差。这种形状的异质性会直接改变有效释放表面积与扩散路径长度, 从而导致依据标准  $n$  对释放机制(如 Fickian 扩散)的判断产生偏差。另一关键局限性在于其对初始状态的假设。模型预设活性成分在凝胶基质内初始呈均匀分布且达到饱和浓度<sup>[63]</sup>, 该条件在实验室可控环境下尚可满足。然而, 在动态的地下水环境中, 修复剂因持续释放而不断消耗, 导致凝胶内部难以维持恒定的饱和状态, 浓度梯度随之动态变化。因此, 该模型通常仅能准确描述释放初期的行为。对于由浓度下降、基质溶胀与降解等多机制共同主导的长期释放过程, 模型的预测能力则十分有限<sup>[64]</sup>。因此, 未来需要建立能够综合考虑凝胶溶胀力学、降解力学及环境因素影响的机理型数值模型。

### 2.3 海藻酸钠、胶体二氧化硅、明胶等材料性能分析

如图 3 所示, 海藻酸钠和明胶作为性能均衡的材料, 其在生物降解性、负载能力与环境响应性方面表现优异, 适用于需精准调控释放行为的修复场景, 但其在地下水环境中的迁移性较差。胶体二氧化硅具备优异的注射性、迁移性, 适用于构建大范围污染的阻隔屏障或进行深层地下水缓释修复。目前缺陷主要是释放周期较短, 负载能力

弱。羟丙基甲基纤维素各项性能均衡但无突出优势, 适用于修复周期短、污染范围小的场地。

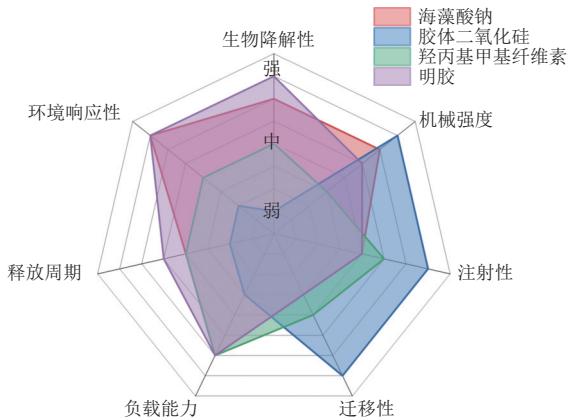


图 3 凝胶材料性能分析雷达图

Fig. 3 Radar chart of gel material performance analysis

### 3 影响释放性能的因素

凝胶基 SRMs 中活性成分的释放行为受其材料组分与结构特性和复杂多变的地下水环境(包括 pH、温度及水基质离子组分)的影响。

#### 3.1 材料组分与结构

凝胶基 SRMs 的性能取决于黏结剂的组成成分, 各成分比例不同对活性成分的释放速率和最终释放量影响不同。WU 等<sup>[32]</sup>研究发现单独使用琼脂糖水凝胶时, 因其固有的较大孔径, 对过硫酸盐的包裹能力有限, 导致其抵抗水分渗透的屏障作用较弱。将水凝胶浸入水中后, 过硫酸盐在 60 min 内完全释放, 释放量达理论值的 87%。当琼脂糖与二氧化硅溶胶初始质量体积浓度比为 3 : 1 时, 与两者比例为 1 : 1 和 1 : 3 相比, 初始释放速率明显加快, 但最终释放量增多。对于二氧化硅类凝胶, 氧化剂释放速率随着硅溶胶浓度的降低而增加, 这是因为降低二氧化硅浓度可能会增加二氧化硅溶胶分子之间的空间<sup>[31]</sup>。此外, 反应物的浓度会对二氧化硅凝胶的黏度有显著影响, 这进一步影响活性物质的释放量与释放速率。在 LEE 等<sup>[29]</sup>的研究中, 浓度为 25 g/L 的高锰酸钾使二氧化硅凝胶黏度从 700 mPa·s 升高到 825 mPa·s。释放速率随着 KMnO<sub>4</sub> 浓度的增加而增加, 含有不同浓度 KMnO<sub>4</sub>(9、16 和 20 g/L) 凝胶的最大释放速率分别为 0.9、1.7 和 2.2 mg/min, 累积释放量为分别为 190、350 和 400 mg。

对于需要使用交联剂形成的凝胶, 如海藻酸钠与阳离子交联而形成的凝胶, 半径较大的离子

填充于海藻酸钠分子之间的空间,从而产生具有较小空隙的紧密排列,导致释放缓慢<sup>[65]</sup>。LEE 等<sup>[66]</sup>使用海藻酸钠与  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$  和  $\text{AlCl}_3$  溶液制成不同的凝胶珠,用于封装  $\text{CaO}_2$ 。研究结果表明,释氧速率随着交联离子尺寸的增加而降低。此外,交联剂的浓度也会影响凝胶的释放性能,SUN 等<sup>[28]</sup>研究发现,当使用 10%  $\text{CaCl}_2$  作为交联剂时,氮源的早期释放率(ESD)(1.17)高于 4%  $\text{CaCl}_2$ (1.05)。

### 3.2 pH

地下水环境的 pH 可能通过影响凝胶中的基团来影响凝胶中活性物质的释放。如 YOO IAM 等<sup>[25]</sup>研究发现,在强酸性条件下,软固体凝胶 PASS 中的羧酸根离子( $-\text{COO}^-$ )转化为 $-\text{COOH}$ ,这降低了 PS 与羧基之间的排斥力,导致 PS 释放降低。此外,pH<3 时 $-\text{COOH}$ 的形成增强了氢键相互作用,对 PS 的释放产生了负面影响。pH 通过影响凝胶 SRMs 中的活性成分,进而影响其释放的稳定性。在以  $\text{CaO}_2$  为释氧 SRMs 的活性成分时,pH = 3 时, $\text{CaO}_2$  分解较快, $\text{H}_2\text{O}_2$  释放迅速,持续时间短;pH = 7.2 时, $\text{CaO}_2$  分解缓慢,可提供持续稳定的  $\text{O}_2$ ;当 pH = 12 时, $\text{O}_2$  释放增加,但  $\text{H}_2\text{O}_2$  几乎不生成<sup>[24]</sup>。然而,当以琼脂糖/二氧化硅、黄原胶和明胶封装过硫酸盐时,在 pH = 5~9 的范围内,PS 的释放速率没有显著变化<sup>[32, 34, 36]</sup>。

### 3.3 温 度

地下水环境的温度对水凝胶的性能有显著影响,不仅影响如二氧化硅、明胶等物质凝胶化的形成速率,还影响活性成分的释放速率和释放周期。WU 等<sup>[32]</sup>研究发现,10~35 °C 的环境温度范围内,琼脂糖和二氧化硅凝胶在低温下凝胶化更快,而在高温下凝胶化更慢。在 10 °C 时,在 13.24 min 内水凝胶的黏度达到 6 000 mPa·s。当温度升高到 30 °C 时,水凝胶的流动性直到 90.2 min 后才完全消失。一般来说,随着温度升高,凝胶 SRMs 中的活性成分释放速率增加,释放周期缩短,但不影响凝胶的负载能力。DUAN 等<sup>[36]</sup>研究发现,随着温度的升高,过硫酸盐明胶凝胶的 PS 释放速率加快,释放期缩短。在 10 °C 和 15 °C 条件下,Gel-PS 可维持 PS 的有效释放分别为 13 d 和 12 d。当温度升至 20 °C 和 25 °C 时,释放期约为 11 d。随着温度从 30 °C 继续升高,初始释放速率迅速增加,在 8 d 之后达到平衡。温度对负载量没有影响,始终保持在 80% 以上。

### 3.4 水基质离子

地下水环境的阳离子可能会对凝胶的结构产生影响,进而影响凝胶基 SRMs 中活性组分的释放。YOO IAM 等<sup>[25]</sup>研究发现,溶液中存在的阳离子会对软固体凝胶 PASS 产生强静电相互作用。PS 的溶解度随着溶液中阳离子含量的增加而增加,这是因为阳离子易与水中的 O—H 基团形成键,增加了二者的相互作用。此外,研究还发现不同类型阳离子对软固体 PASS 中过硫酸盐释放的影响不同,影响顺序如下:  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+}$ 。当受到一价阳离子影响时,PS 的释放量高于二价阳离子的影响。关于  $\text{Na}^+ > \text{K}^+$  的影响顺序,PS 释放取决于单价阳离子半径的大小。 $\text{Na}^+$ 半径小于  $\text{K}^+$ ,可以更容易地进入聚合物网络,导致渗透压差增大,从而加快 PS 释放速率。 $\text{Ca}^{2+}$ 会进入接枝聚合物基质,与 PASS 的羧基形成复合物,导致更大程度的交联,从而减缓 PS 的释放。

对于二氧化硅类凝胶,地下水中各种类型的阴离子和阳离子会影响胶体二氧化硅的凝胶化,但对活性组分的释放没有显著影响。XU 等<sup>[31]</sup>研究发现,向 PGSR 溶液中加入共存离子( $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ )会增加硅酸盐凝胶的离子强度,从而提高其黏度。具体显示两个阶段的增加:先是滞后阶段,其特征是黏度略有增加,随后是凝胶化阶段,在此期间黏度迅速增加,直至凝胶固化。

## 4 从实验室到现场面临的挑战

目前,大多数关于凝胶基 SRMs 的研究仍处于实验室阶段,通常是在装满石英砂的柱或罐中进行的,目的是模拟 SRMs 在 2D 和 3D 地下水流环境中的特定性能释放。

图 4 展示了柱实验与罐实验的装置示意图。HASTINGS 等<sup>[45]</sup>构建了小型流动罐用于测试缓释高锰酸盐凝胶(Slow-release Permanganate Gel, SRPG)。实验采用工业玻璃珠模拟孔隙率为 0.4 的多孔介质,并以膨润土粉末模拟粘土,在此基础上设置了全多孔介质、含完整黏土透镜体及含破碎黏土透镜体 3 种条件。研究设定的理想释放周期为  $\geq 3$  周,然而实验结果显示,即便是在全多孔介质中,B-40 SRPG 的释放周期最长仅为 9.2 d,远未达到预设目标。此外,在含有黏土透镜体的介质中,释放周期进一步缩短至 4.6 d;若黏土层存在裂隙,释放周期急剧下降至 38 h,显示出其在非

均质介质中持续释放能力的严重不足,并且初始释放速率过高。YOO IAM 等<sup>[25]</sup>构建横流罐用于模拟 PASS 在苯酚污染地下水含水层中的应用。实验表明,释放出的 PS 因密度过高而向下沉降,形成“羽状下沉”,导致氧化剂横向迁移能力不足,无法与污染羽充分混合,形成修复盲区。其次在

宽水槽(更接近实际场地尺度)中,苯酚去除率急剧下降至 41.7%;若不依赖额外曝气系统,去除率甚至低于 10%,这增加了修复成本。并且其释放和活化效能过于依赖于地下水水质(如  $\text{Ca}^{2+}$ )、pH 和温度,在中性条件下最佳。

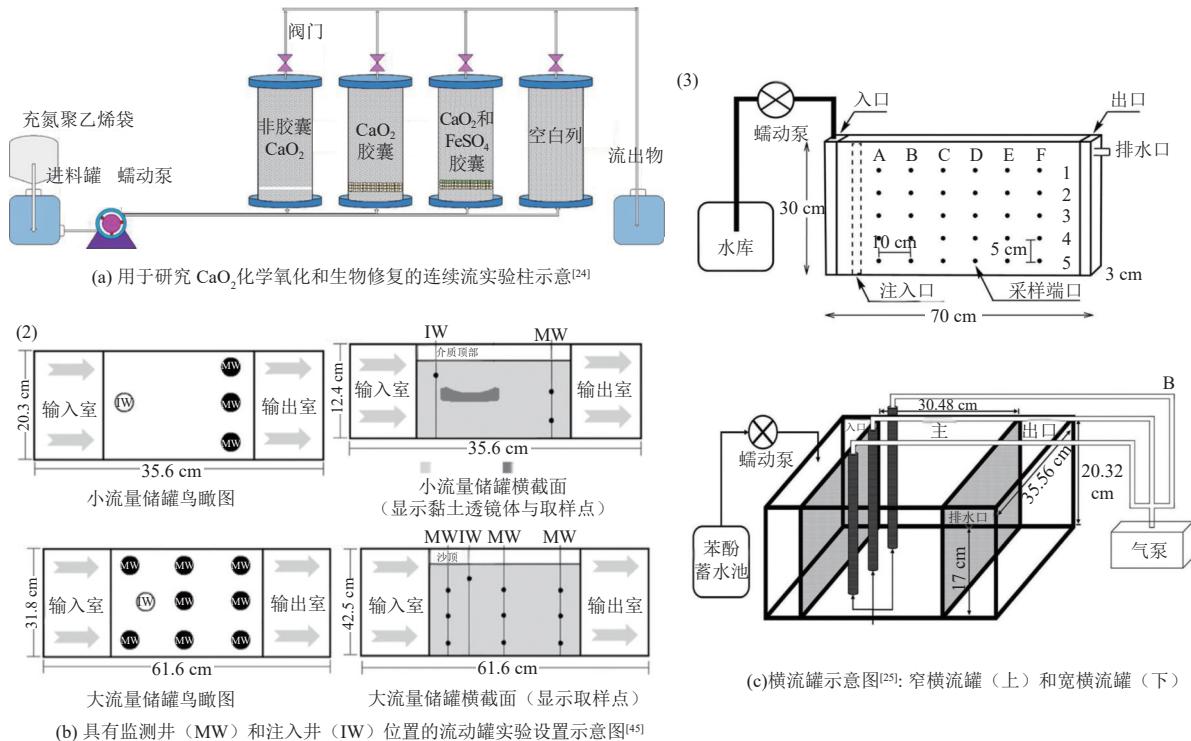


图 4 用于模拟原位化学氧化与生物修复过程的多种实验装置示意图

Fig. 4 Schematic diagram of various experimental devices used to simulate in-situ chemical oxidation and bioremediation processes

凝胶基 SRMs 从实验室到现场,不仅需要考虑地下环境的非均质性(如黏土透镜体、裂隙)、动态变化的水温、复杂的地球化学条件(pH、离子强度、天然有机物)会显著改变凝胶的溶胀、降解和扩散速率,导致释放动力学偏离预测,还需要考虑成本效益。凝胶基 SRMs 涉及到多种因素,包括材料制备成本(不同的方法和原材料价格)、规模生产成本、现场安装/注入成本、监测成本和长期维护成本<sup>[11]</sup>。

## 5 总结与展望

凝胶基 SRMs 凭借其可迁移性、注射性和生物相容性,已成为地下水原位修复领域的研究热点,被广泛研究用于难降解有机污染物(如 2,4-二硝基甲苯、硝基苯与石油烃)的修复。海藻酸钠因其天然无毒、易交联特性成为常用基底材料,与壳

聚糖、聚乙烯醇等复合,可显著提高其缓释性能。海藻酸钠主要用于封装营养物质,以强化微生物去除难降解有机物。胶体二氧化硅具有低初始黏度与延迟凝胶化特性,适用于深层地下水污染修复,但其释放周期短(20 h~3 d)。以明胶、黄原胶、纤维素为主的其他类型黏结剂,多用于封装氧化剂,其释放周期长达 10 d 以上。此外,释放周期与释放动力学主要受材料结构与组分调控,地下水温、pH 和水基质离子对释放性能的影响,因凝胶基 SRMs 的类型不同而存在差异。

本文还分析了凝胶基 SRMs 从实验室到实际现场的应用所面临的挑战。在地下水原位修复应用中,控制活性成分释放是影响凝胶基 SRMs 缓释性能的关键制约因素。因地下水环境的复杂性,活性成分释放行为是一个复杂的过程,主要以浓度差驱动的扩散为主,但也会受到凝胶溶胀、降

解侵蚀等影响。在释放初期,由于凝胶内外渗透压较大,活性物质释放速率较快,即初期爆释。因此,凝胶 SRMs 活性成分的释放速度和持续时间方面均不稳定,难以直接应用于真实地下水修复场景。因此,未来研究可聚焦以下方向:(1)通过精确调控化学交联与物理交联的协同作用,开发智能多组分杂化水凝胶作为黏结剂;(2)将环境响应元件引入凝胶网络,构建可特异性响应真实地下水关键环境指标(如 pH、氧化还原电位或微生物群落等)的智能凝胶体系;(3)利用 3D 打印水凝胶技术,构建不同形状和结构的水凝胶体系,使其能够适配多种水文地质条件,并实现对多种污染物的同步去除。

#### 参考文献 ( References ) :

- [1] 张秀红. 地下水污染的现状与治理技术 [J]. 化工管理, 2025(20): 76–79.  
ZHANG Xiuhong. Present situation and treatment technology of groundwater pollution[J]. Chemical Enterprise Management, 2025(20): 76–79.
- [2] YANG Lu, CHEN Qiang, WEI Jing, et al. Response of microbial communities in aquifers with multiple organic solvent contamination: Implications for MNA remedy[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 474: 134798.
- [3] HU Wenxiang, ZHANG Jie, LI Dan, et al. Study on factors influencing the transport and transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil–groundwater systems[J]. *Emerging Contaminants*, 2025, 11(2): 100472.
- [4] LI Haohao, GU Xuefan, SONG Jing, et al. Effects of soil-groundwater environmental factors on BTEX transport and transformation: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(5): 113697.
- [5] LIN Hai, ZHANG Yuting, DONG Yingbo, et al. Bio-augmented permeable reactive barriers for groundwater remediation: A comprehensive review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2025, 392: 126665.
- [6] TONG Hui, GAO Ruizhong, YUE Chang, et al. Hydrochemical evolution and nitrate sources, migration, and transformation in surface water and groundwater of a typical tributary of the Yellow River[J]. *Journal of Environmental Management*, 2025, 390: 126218.
- [7] WEI Kunhao, MA Jie, XI Beidou, et al. Recent progress on in situ chemical oxidation for the remediation of petroleum contaminated soil and groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 432: 128738.
- [8] KAN Junheng, ZHU Quan, QIU Qin, et al. Release mechanism of sustained-release persulfate materials based on stearic acid[J]. *Environmental Technology*, 2025, 46(22): 4507–4519.
- [9] LAMSSALI M, LUSTER-TEASLEY S, DENG Dongyang, et al. Release efficiencies of potassium permanganate controlled-release biodegradable polymer ( CRBP) pellets embedded in polyvinyl acetate ( CRBP-PVAc) and polyethylene oxide ( CRBP- PEO) for groundwater treatment[J]. *Heliyon*, 2023, 9(10): e20858.
- [10] WANG Weiran, JIA Jianli, ZHANG Ben, et al. A review of sustained release materials for remediation of organically contaminated groundwater: Material preparation, applications and prospects for practical application[J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2024, 13: 100393.
- [11] SHEN Jia, JIANG Zili, SHAO Hongyun, et al. Controlled-release oxidants for in situ remediation of organic contaminated soil and groundwater: Material preparation, mechanisms, and applications[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 496: 139480.
- [12] ZHU Xueqiang, JI Hanghang, HUA Gang, et al. Dynamic release characteristics and kinetics of a persulfate sustained-release material[J]. *Toxics*, 2023, 11(10): 829.
- [13] WANG Bing, ZHANG Yuzhu, GAO Chunyang, et al. Developing novel persulfate pellets to remediate BTEXs-contaminated groundwater[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 52: 103505.
- [14] KONG Chaopei, FENG Chuanping, LI Miao, et al. A novel paraffin-based N/P controlled-release material for bio-stimulation of phenol biodegradation in groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 476: 135056.
- [15] XU Rui, XIE Xianjun, REN Bangxing, et al. Novel slow release ammonium persulfate capsules for in situ remediation of high arsenic groundwater[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 600: 126571.
- [16] PANDEY K, SAHA S. Stabilization of Iron (0) in plasma treated semi porous polylactic acid based particles for in situ groundwater remediation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110493.
- [17] 马耀. 地下水缓释修复药剂研究 [D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2020: 000952.  
MA Yao. Study on controlled release materials in groundwater remediation[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2020: 000952.
- [18] PHAM P T, FEDERICO-PEREZ R A, FINE K L, et al. Sustained release of persulfate from inert inorganic materials for groundwater remediation[J]. *Chemosphere*, 2020, 259: 127508.
- [19] BRUNNING H, BRETT SALLACH J, ZANCHI V, et al. Toward a framework for environmental fate and exposure assessment of polymers[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2022, 41(3): 515–540.
- [20] TANG Xuejiao, YU Congya, LEI Yuanyuan, et al. A novel chitosan-urea encapsulated material for persulfate slow-release to degrade organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 426: 128083.
- [21] BARIK P, REKHA SAHOO D, BISWAL T. Comparative

- study for removal of potentially toxic metals from the groundwater of Lakhanpur Area, Odisha, India by using two different hydrogels[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 356: 129915.
- [22] KIM J R, THELUSMOND J R, ALBRIGHT V C, et al. Exploring structure-activity relationships for polymer biodegradability by microorganisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 890: 164338.
- [23] O'CONNOR D, HOU Deyi, OK Y S, et al. Sustainable in situ remediation of recalcitrant organic pollutants in groundwater with controlled release materials: A review[J]. *Journal of Controlled Release*, 2018, 283: 200–213.
- [24] MOSMERI H, ALAIE E, SHAVANDI M, et al. Bioremediation of benzene from groundwater by calcium peroxide ( $\text{CaO}_2$ ) nanoparticles encapsulated in sodium alginate[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 78: 299–306.
- [25] YOO IAM M, SATAPANAJARU T, CHOKEJAROENRAT C, et al. Developing persulfate-activator soft solid (PASS) as slow release oxidant to remediate phenol-contaminated groundwater[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 22: 101396.
- [26] WANG Jili, ZHANG Yuling, WANG Xi, et al. Natural polysaccharide polymer network for sustained nutrient release to stimulate the activity of aromatic hydrocarbon-degrading indigenous microflora present in groundwater[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 892: 164669.
- [27] YU Wenhao, LIU Lecheng, YAN Ni, et al. Groundwater denitrification enhanced by a hydrogel immobilized iron/solid carbon source: Impact on denitrification and substrate release performance[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2024, 26(6): 1042–1051.
- [28] SUN Juan, SHI Shuangxin, ZHENG Jin, et al. An immobilized composite microbial material combined with slow release agents enhances oil-contaminated groundwater remediation[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 919: 170762.
- [29] LEE E S, GUPTA N. Development and characterization of colloidal silica-based slow-release permanganate gel (SRP-G): Laboratory investigations[J]. *Chemosphere*, 2014, 109: 195–201.
- [30] LO K H, LU Chewei, LIN Weihan, et al. Enhanced reductive dechlorination of trichloroethene with immobilized *Clostridium butyricum* in silica gel[J]. *Chemosphere*, 2020, 238: 124596.
- [31] XU Xiangjian, WAN Shuoyang, XIA Fu, et al. Preparation and properties of the persulfate gel materials and application for the remediation of 2, 4-dinitrotoluene contaminated groundwater[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 843: 157023.
- [32] WU Shuxuan, DENG Sheng, XIA Fu, et al. A novel thermosensitive persulfate controlled-release hydrogel based on agarose/silica composite for sustained nitrobenzene degradation from groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 445: 130619.
- [33] CHANG Yuchen, CHEN Kufan, CHEN Tingyu, et al. Development of novel persulfate tablets for passive trichloroethylene (TCE)-contaminated groundwater remediation[J]. *Chemosphere*, 2022, 295: 133906.
- [34] ZHANG Shanshan, PI Zhoujie, HOU Kunjie, et al. A novel xanthan-chitosan based peroxydisulfate controlled-release material for in situ sustained degradation of tetracycline: Performance, mechanism and application[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 64: 105720.
- [35] ABBAS W, ABBAS S, NAWAZ M, et al. Development of polystyrene coated persulfate slow-release beads for the oxidation of targeted PAHs: Effects of sulfate and chloride ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125879.
- [36] DUAN Zheshan, TIAN Xike, ZHUANG Zihan, et al. Effective especially sustainable degradation of antibiotics in water via a stable slow-release persulfate hydrogel encapsulated by gelatin[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 361: 131509.
- [37] WANG Weiran, JIA Jianli, SHI Yuxin, et al. Role of controlled-release oxygen from modified slow-release calcium peroxide for enhanced bioremediation of benzene and naphthalene in groundwater: Controlled-release mechanisms and microbial degradation efficiencies promote[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(4): 117270.
- [38] ABKA-KHAJOUEI R, TOUNSI L, SHAHABI N, et al. Structures, properties and applications of alginates[J]. *Marine Drugs*, 2022, 20(6): 364.
- [39] HU Chuhuan, LU Wei, MATA A, et al. Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 177: 578–588.
- [40] LUO Shuwen, LIU Yan, JIANG Fengqiong, et al. Biosafe alginate-based dual-pesticides controlled release system for selective control of multiple pests[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 518: 164703.
- [41] KUMAR B, SINGH N, KUMAR P. A review on sources, modification techniques, properties and potential applications of alginate-based modified polymers[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 213: 113078.
- [42] LI Qiaoqiao, XU Dong, DONG Qinwei, et al. Biomedical potentials of alginate via physical, chemical, and biological modifications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 277: 134409.
- [43] WANG Menghan, BAI Jianzhong, SHAO Kan, et al. Poly(vinyl alcohol) hydrogels: The old and new functional materials[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2021, 2021(1): 2225426.

- [44] FU Jing, YANG Fuchao, GUO Zhiguang. The chitosan hydrogels: From structure to function[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(21): 17162–17180.
- [45] HASTINGS J, LEE E. Optimization and analysis of a slow-release permanganate gel for groundwater remediation in porous and low-permeability media[J]. *Water*, 2021, 13(6): 755.
- [46] SAKKOS J K, MUTLU B R, WACKETT L P, et al. Adsorption and biodegradation of aromatic chemicals by bacteria encapsulated in a hydrophobic silica gel[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9( 32) : 26848–26858.
- [47] LI Yannan, XU Tianzhen, TU Zhuolong, et al. Bioactive antibacterial silica-based nanocomposites hydrogel scaffolds with high angiogenesis for promoting diabetic wound healing and skin repair[J]. *Theranostics*, 2020, 10( 11) : 4929–4943.
- [48] WANG Xuan, GONG Junhui, YUAN Beilei, et al. Sensitive and multiplexed detection of antibiotics using a suspension array platform based on silica-agarose hybrid microbeads[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 115–121.
- [49] HAO Jinwei, DI Pengju, ZHAO Can, et al. Environmental-friendly, long-lasting moist phase change gel with tunable cross-linking time for effective borehole sealing[J]. *Langmuir*, 2024, 40(32): 16804–16812.
- [50] SHEN Xiaoping, ZHAO Dawei, XIE Yanjun, et al. Cellulose gel mechanoreceptors-principles, applications and prospects[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(18): 2214317.
- [51] WON T, GOH M, LIM C, et al. Recent progress in cellulose nanofibril hydrogels for biomedical applications[J]. *Polymers*, 2025, 17(17): 2272.
- [52] AMANZHOLKYZY A, ZHUMAGALIYEVA S, SULTANOVA N, et al. Hydrogel delivery systems for biological active substances: Properties and the role of HPMC as a carrier[J]. *Molecules*, 2025, 30(6): 1354.
- [53] BERNINGER T, DIETZ N, LÓPEZ Ó G. Water-soluble polymers in agriculture: Xanthan gum as eco-friendly alternative to synthetics[J]. *Microbial Biotechnology*, 2021, 14(5): 1881–1896.
- [54] MUSHTAQ F, ALI RAZA Z, BATool S R, et al. Preparation, properties, and applications of gelatin-based hydrogels ( GHs) in the environmental, technological, and biomedical sectors[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 218: 601–633.
- [55] AHMADY A, ABU SAMAH N H. A review: Gelatine as a bioadhesive material for medical and pharmaceutical applications[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2021, 608: 121037.
- [56] MATHEW S A, ARUMAINATHAN S. Crosslinked chitosan-gelatin biocompatible nanocomposite as a neuro drug carrier[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(22): 18732–18744.
- [57] WANG Jili, ZHANG Yuling, YANG Qingchun, et al. A starch-based controlled-release targeted nutrient agent to stimulate the activity of volatile chlorinated hydrocarbon-degrading indigenous microflora present in groundwater[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 247: 114262.
- [58] STEPHEN S, GORAIN B, CHOUDHURY H, et al. Exploring the role of mesoporous silica nanoparticle in the development of novel drug delivery systems[J]. *Drug Delivery and Translational Research*, 2022, 12(1): 105–123.
- [59] HOMBURG S V, PATEL A V. Silica hydrogels as entrapment material for microalgae[J]. *Polymers*, 2022, 14( 7) : 1391.
- [60] YANG S, OOSTROM M, TRUEX M J, et al. Injectable silica-permanganate gel as a slow-release MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> source for groundwater remediation: Rheological properties and release dynamics[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2016, 18(2): 256–264.
- [61] LIU Shiliang, WU Qinglin, SUN Xiuxuan, et al. Novel alginate-cellulose nanofiber-poly( vinyl alcohol) hydrogels for carrying and delivering nitrogen, phosphorus and potassium chemicals[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 172: 330–340.
- [62] ABUKHADRA M R, REFAY N M, NADEEM A, et al. Insight into the role of integrated carbohydrate polymers (starch, chitosan, and β-cyclodextrin) with mesoporous silica as carriers for ibuprofen drug; equilibrium and pharmacokinetic properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 156: 537–547.
- [63] VIEIRA W T, NICOLLINI M V S, DA SILVA M G C, et al. Natural polysaccharides and proteins applied to the development of gastroresistant multiparticulate systems for anti-inflammatory drug delivery—A systematic review[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 172: 111205.
- [64] LAKSHANI N, WIJERATHNE H S, SANDARUWAN C, et al. Release kinetic models and release mechanisms of controlled-release and slow-release fertilizers[J]. *ACS Agricultural Science & Technology*, 2023, 3(11): 939–956.
- [65] JALOMO C A, SCHROEDER A G, HERNANDEZ E M, et al. Copper-cross-linked alginate-based hydrogel nanoparticles for sustainable slow-release fertilizer applications[J]. *Langmuir*, 2025, 41(28): 18463–70.
- [66] LEE C S, LE THANH T, KIM E J, et al. Fabrication of novel oxygen-releasing alginate beads as an efficient oxygen carrier for the enhancement of aerobic bioremediation of 1, 4-dioxane contaminated groundwater[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 171: 59–65.