面向秦岭生态修复的可调型水凝胶材料构建:重构性能与微观机理

刘瑾1*, 黄庭伟1, 车文越1,2,3*, 吴鹏1, 彭建兵2, 孙梦雅1

- 1. 河海大学地球科学与工程学院, 江苏南京 211100
- 2. 长安大学地质工程与测绘学院,陕西西安 710054
- 3. 生态地质与灾害防控自然资源部重点实验室,陕西西安,710054。

摘 要:为解决秦岭生态受损特征多样和生态恢复效率不足等问题,本文研究了一种聚乙烯醇(PVA)和结冷胶(GG)物理交联的可调型水凝胶材料。通过一系列室内试验,综合分析了水凝胶及其重构土壤的性能。结果表明:(1)PVA-GG水凝胶具有良好的保湿性和生物降解性,且置入自然环境中一个月可降解 18.2%;土壤力学性能随着 PVA 质量比的增加而提高。(2)土颗粒与水凝胶形成了二元团聚体,融合水凝胶优势有效地提高了土壤的保水性、抗裂性、水稳定性和生态修复性。(3)水凝胶经低温固化后形成膜状基质,与土颗粒包裹、黏附和填充构成紧密的团聚体结构。水凝胶作为一种可调型材料,面对秦岭不同受损单元的生态修复具备应用潜力。

关键词:秦岭;受损单元;水凝胶;土壤重构;生态修复

中图分类号: TU42 收稿日期: 2025-04-15

Development of an Adjustable Hydrogel Material for Ecological

Restoration in the Qinling Mountains: Reconstructed Performance and Microscopic Mechanism

Liu Jin^{1*}, Huang Tingwei¹, Che Wenyue^{1,2,3*}, Wu Peng¹, Peng Jianbing², Sun Mengya¹

- 1. School of Earth Sciences and Engineering, Hohai University, Nanjing 211100, China
- 2. Department of Geological Engineering and Geomatics, Chang'an University, Xi'an 710054, China
- 3. Key Laboratory of Ecological Geology and Disaster Prevention. Ministry of Natural Resources, Xi ' an 710054, China.

Abstract: To address the diverse characteristics of ecological degradation and the limited efficiency of ecological restoration in the Qinling Mountains, this study investigates a tunable hydrogel material physically crosslinked from polyvinyl alcohol (PVA) and gellan gum (GG). A series of

基金项目:长安大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(No. 300102265504); 国家自然科学基金面上项目(No.42472333).

作者简介:刘瑾(1983一), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事工程地质和生态地质等研究. E-mail: jinliu920@163.com, ORCID: 0000-0001-7654-255X

laboratory experiments were conducted to comprehensively analyze the properties of the hydrogel and its effects on reconstructed soil. The results indicate that: (1) the PVA-GG hydrogel exhibits excellent water retention and biodegradability, with a degradation rate of 18.2% after one month in a natural environment; the mechanical properties of the soil improve with increasing PVA content. (2) Soil particles and the hydrogel form binary aggregates, effectively enhancing the soil's water-holding capacity, crack resistance, water stability, and ecological restoration capability by leveraging the hydrogel's advantages. (3) After low-temperature curing, the hydrogel forms a film-like matrix that closely integrates with soil particles through encapsulation, adhesion, and pore-filling, resulting in a compact aggregate structure. As a tunable material, the hydrogel shows promising potential for ecological restoration across various degraded units in the Qinling Mountains.

Key words: Qinling Mountain; damaged unit; hydrogel; soil reconstruction; ecological restoration.

1. 引言

秦岭以"合南北、界江河"之势雄踞中国地理版图中央,既是地理意义上的南北分界线,也是我国重要的中央造山带、气候分区带和生态屏障带(徐盼盼等,2024; 申艳军等)。同时,秦岭还是中国重要的生态屏障,森林覆盖率高达 67%,为周边地区提供充沛水源,被称为"中央水塔"。然而,由于矿产资源开发、基础设施建设、气候干暖化等因素的交织,秦岭面临生态系统受损、水资源质量下降、地质灾害频发等重大生态地质问题(彭建兵等,2023)。为此开展了秦岭北麓科考,过程中发现秦岭受损区特征多变,主要将其分为四类受损单元:陡坡单元、碎石堆积体单元、污染土单元、贫瘠土单元(图 1)。而土壤作为植物生长的必要条件,是解决秦岭不同生态受损单元的关键(苏淑兰等,2024)。因此,为快速实现秦岭不同受损单元的生态恢复,亟需寻求一种既可促进植物生长,又能修复不同受损单元的可调型材料。



图 1 秦岭生态受损区

Fig.1 Qinling Mountains ecological damage area

高分子聚合物材料作为一种新型材料,以其卓越的性能广泛用于各领域(肖维新,2022)。

聚合物具有添加量小、固化效果好等特点,相较于传统材料加固土体有明显优势(童小东等,2025; 欧阳森等,2025)。聚乙烯醇(PVA)作为土壤调理剂,能够增强土壤的水稳定性,并降低土壤侵蚀的风险(董金梅等,2011; Zhang et al.,2023)。生物聚合物则是一类由生物体合成的聚合物,融入水形成黏度较高的液体,失水干燥后可形成富有弹性的高分子薄膜(Liu et al.,2023; Jamshidi et al.,2023)。单一的聚合物材料缺乏良好的机械性能,部分有机材料难以生物降解(张建伟等,2025)。因此,众多学者开始关注水凝胶材料,其具有更优异的生物友好性、粘附性、和延展性,在医药、食品和材料等领域广泛应用(Qin et al.,2022; Pan et al.,2024)。例如蒋力、陈畅等利用生物友好型水凝胶作为载体输送肿瘤、脑部疾病等药物,为重大疾病的药物传递提供了思路(蒋力等,2024; 陈畅等)。Xu等通过调节淀粉/聚乙烯醇/离子液体三元体系比例构建了高机械性能、抗冻和抗菌的淀粉/PVA 离子导电水凝胶,为低成本、环境适应性强、可持续的传感设备提供新灵感(Xu et al.,2023)。结冷胶(GG)具有良好的生物相容性和生物降解性(Sahu et al.,2024)。PVA可以通过物理交联的简单冻融法与多种聚合物形成水凝胶(Duan et al.,2022)。不仅可以结合多种聚合物的优势,还可以根据需求进行选择交联结构和交联密度,便于后续制定秦岭不同典型生态受损单元的个性化方案(Gemma et al.,2020; Yue et al.,2024)。

在这项研究中,开发了一种可调型的 PVA-GG 水凝胶材料以适应秦岭不同受损特征。 PVA-GG 水凝胶是通过聚乙烯醇(PVA)和结冷胶(GG)在低温固化的物理交联形成的。本文探讨了水凝胶的溶胀性和生物降解性。在此基础上,分析了不同 PVA 质量比下 PVA-GG 水凝胶重构土壤的抗拉强度、保水性、水稳定性和环境友好性,以评价其在修复土壤过程中的生态潜力。新型水凝胶能够增强土壤的生态修复作用,且在生态系统作用下自然降解,有助于加速秦岭不同生态受损单元中土壤的生态恢复。

2. 试验材料与方法

2.1 材料

2.1.1 土壌

试验所用土壤选取黏性土材料。试验前将天然土壤均匀碾碎烘干并过 2 mm 的筛。土壤基本物理性质如表 1 所示。其由颗分试验获取的粒径分布曲线如图 2 所示。

表 1 土壤基本物理参数

Table.1 Basic physical parameters of soil

最大干密度	最优含水率	比重	液限	塑限	塑性指数
(g/cm ³)	(%)	G_{s}	(%)	(%)	(I_p)
1.79	18.94	2.70	38.41	21.12	17.3

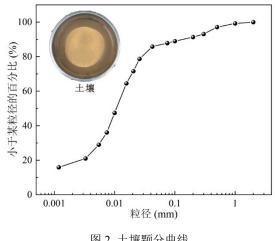


图 2 土壤颗分曲线

Fig.2 Soil segmentation curve

2.1.2 水凝胶

聚乙烯醇(PVA)购自麦克林生化公司。结冷胶(GG)购自河南安锐生物科技公司。本 研究中使用的所有试剂均为分析级试剂,且试验过程均使用去离子水。

为制备 PVA-GG 水凝胶, 开展了预试验确定了水凝胶混合比例和浓度。制备过程: 首先 将 PVA 溶解在去离子水中, 并在 85℃下搅拌 2 h, 形成各种浓度 (4%, 6 %, 8 %, 10 %) 的 PVA 溶液。将适量 GG 溶解在等体积的去离子水中,并在 85℃下搅拌 1 h。随后,GG 溶 液与不同浓度的 PVA 溶液混合,并在 85℃ 下保持搅拌 1 h,形成均匀的水凝胶前驱体。最 后将样品在低温环境(-10°C)固化以完成水凝胶形成(图3)。

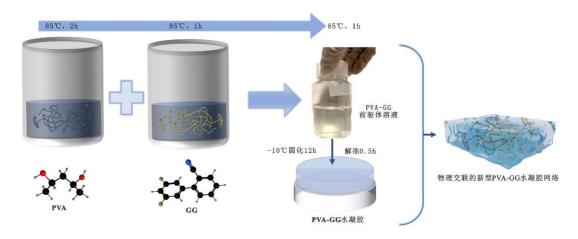


图 3 PVA-GG 水凝胶制备过程示意图

Fig.3 Schematic illustration of the preparation process of PVA-GG hydrogel

2.2 水凝胶性能测试

2.2.1 溶胀保水性测试

为评价 PVA-GG 水凝胶的保水性,对其开展了溶胀保水性测试。将冻干水凝胶放在去

离子水中浸泡 24 小时,直到它不再继续吸收溶液,通过测量溶胀完全后取出的水凝胶质量计算得到其饱和溶胀含水率。将水凝胶样品切割成 4 mm×4 mm×2 mm 的尺寸,并对其进行溶胀,溶胀完全后将水凝胶置于自然环境下观察。每天称重记录样品质量,一周后结束试验。水凝胶保湿性以含水率(w、)为评价指标,其计算公式为:

$$w_s = (w_i - w_0)/w_0 * 100\% \tag{1}$$

其中wo和wi分别指初始水凝胶干重和第i天后的水凝胶质量。

2.2.2 生物降解性实验

为证明 PVA-GG 水凝胶可被自然环境有效降解并评价其在环境中的降解效率,本文采用土埋法研究水凝胶的可降解性。该测试通过将已知质量的冻干水凝胶(S_0)溶胀完全后,将其埋在自然环境(20° C, 50° 湿度)下深度为 5 cm 的土壤中。每 7 天取出水凝胶试样,洗涤、干燥和称量水凝胶质量(S_i)。然后根据公式(2)计算水凝胶降解率(S):

$$S = (S_0 - S_i)/S_0 * 100\%$$
 (2)

其中So和Si分别指初始水凝胶干重和第i天后的水凝胶干重

2.3 水凝胶重构土壤性能测试

2.3.1 水凝胶重构土壤试样制备

根据预试验结果,以含水率 18%干密度 1.65g/cm³ 为初始条件,称量所需质量的 PVA-GG 水凝胶(0.2 wt%、0.4 wt%、0.6 wt% 和 0.8 wt%,wt%为 PVA 干重占干土质量的百分比),与适量过 2 mm 筛的干燥土壤混合均匀,随后将均匀的水凝胶-土混合物快速转移至试验模具中,利用千斤顶施加静压 3-5 分钟。将制备的样品分别在低温环境(-5°C)下固化 12 h 和常温环境(20°C)进行 1 h,完成后续试验的试样。

2.3.2 抗拉试验

为获取重构土壤的黏结性,本文利用自制抗拉装置进行抗拉试验。自制抗拉试验装置由车轮、试验模具、试验架、测功机和底座组成(图 4 (a))。样品长 80 mm,宽 60 mm,高 25 mm。试样被拉伸至失效,并记录拉力计的读数。试样中间的抗拉强度按式(1)计算,取三个平行试样的平均值作为抗拉强度。

$$\sigma_{\rm t} = (2T + M_1 + M_2)/(2S) \tag{3}$$

式中: σ_1 是抗拉强度,T为试样承受的最大轴向拉力, M_1 是夹具重力, M_2 是样品重力,S是样品的截面积,即 0.03 m×0.025 m。

2.3.3 保水性试验

通过蒸发开裂试验探讨了水凝胶浓度对土壤保水性的影响(图 4 (b))。蒸发开裂的试样用亚克力模具(长、宽和高分别为 16 cm、16 cm 和 6 cm)制备,模具的底面用 60 目砂纸来模拟自然界中摩擦作用。试验设定 50%初始含水率以制备饱和试样,将试样振动 3 分钟以去除内部残留气泡,含水凝胶的试样使用刮土刀整平。试样制备完成后用塑料膜密封 24 h以平衡水分。试验选取 20°C、相对湿度为 50%的室内条件模拟自然界土壤蒸发。在蒸发过程中,前期(2d)每 1 h 称量一次试样,随后每 2 h 称量试样。通过摄影机每 2 h 拍摄记录土壤裂纹的扩展。当 2 h 内试样质量变化小于 0.01 g 时终止试验。试样裂纹图片使用裂纹图像分析系统(CIAS)进一步定量分析其裂纹几何形态(Liu et al.,2023)。图像处理包括 5 个步骤: 灰度、二值化、去噪、骨架化和参数统计。然后获取试样裂纹的几何参数:(1)表面裂隙率 P_{c} (2)平均裂隙宽度 W_{d} (3)总裂隙长度 C_{l} (4)分形维数 F_{d} 。

2.3.4 水稳定性试验

为分析水凝胶对土壤水稳定性的影响,本文通过自制崩解装置进行崩解试验。自制崩解装置如图 4 (c) 所示,崩解仪底座的网格为 1 cm×1 cm。每组试样均设置 2 个平行样,取平行样的平均值作为各组试验结果。开展试验时在崩解装置中注入蒸馏水,将制备的试样放在仪器底座上,利用绳子连接支架与电子称,并记录电子称的初始值。试验过程中定期记录试样的崩解过程。试样的崩解率 B 按式(3)计算:

$$B = (m_0 - m_i)/m_0 * 100\% (4)$$

式中: m_0 为试样初始质量, m_i 为第 i 时刻的试样质量。

由于试样在崩解过程中受到水的影响,电子称读数变化难以直接反映质量变化,需对数据修正。对崩解试验的试样进行受力分析,可得静力平衡方程:

$$m_a g = m_b g + m_i g - \rho_w m_i g / \rho \tag{5}$$

式中: m_a 为电子称读数, m_b 为土样承台的总质量, $\rho_w m_i g/\rho$ 为土样所受浮力,g为重力加速度。简单数学变换后可得电子称读数与试样崩解量的关系为:

$$m = \Delta m \rho / (\rho - \rho_w) \tag{6}$$

式中:m 为土样崩解损失质量, Δm 为电子称读数差值, ρ 为土样初始密度, $\rho_{\rm w}$ 为水密度,取 $1~{\rm g/cm^3}$

2.3.5 植物生长试验

黑麦草和紫花苜蓿是中国常见牧草的优质品种,且在秦岭生态修复工程中其常常作为首选种子,本文选择黑麦草和紫花苜蓿作为植物代表,研究 PVA-GG 水凝胶对土壤植物生长环境的影响。将配置好的 PVA-GG 水凝胶 (0%, 4%, 6%, 8%, 10%) 重构土壤置入 30 穴

的植物培育盒,选择大小相近的草籽埋入土壤中,每种植物、水凝胶含量埋入3个穴,每个穴中埋入9颗种子。种子在早期生长(0-7d)每天浇水(10 mL),以确保种子生长的必要水分。14 d 后,记录统计两种植物的发芽率和株高。

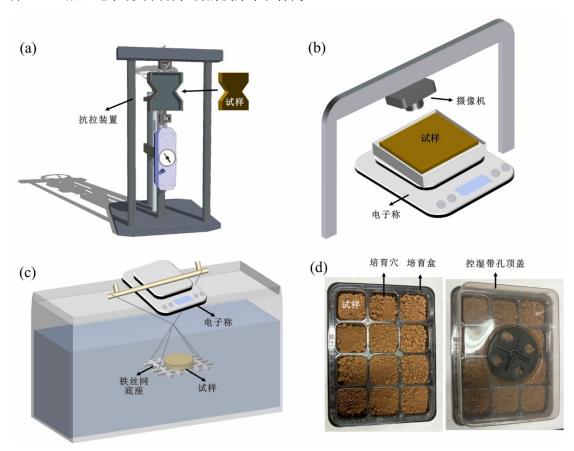


图 4 试验装置:(a) 抗拉装置;(b) 蒸发开裂装置;(c) 崩解装置;(d) 植物生长装置

Fig.4 Experimental setups: (a) Tensile Testing Device, (b) Evaporation-Induced Cracking Device, (c)

Disintegration Testing Apparatus, (d) Plant Growth Chamber

3. 结果

在高温加热和快速搅拌下,PVA和GG溶液均匀分散并混合。如图5所示,PVA-GG水凝胶前驱体溶液的黏度随着PVA的浓度增加而增大。当玻璃瓶倒置时,单一的PVA溶液从视觉效果和黏度上来看与水溶液接近。当低温固化后,PVA发生低温凝胶化形成了一些富水相和富聚合物相。PVA和GG的大分子聚合物链可通过氢键螺旋缠绕,形成了更稳定的双螺旋水凝胶网络。

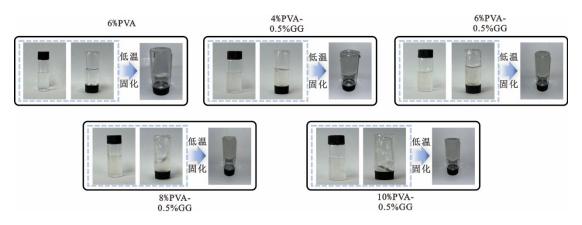


图 5 不同组分浓度下水凝胶的凝胶状态

Fig.5 Gelation states of hydrogels at different component concentrations

3.1 溶胀保水性

饱和溶胀后水凝胶在 24 小时内的失水曲线如图 6 所示。PVA 水凝胶的饱和溶胀率明显小于 PVA-GG 水凝胶,说明 GG 的加入增强了水凝胶的持水性。PVA-GG 水凝胶饱和溶胀率随 PVA 浓度的增加而减小,当 PVA 浓度为 10%时,饱和溶胀率最低,说明该浓度形成的 PVA-GG 水凝胶抗溶胀性最好。PVA 浓度的增加显然是增强了水凝胶中 PVA 链氢键的相互作用,有效提升了 PVA 和 GG 的交联密度,导致饱和溶胀率降低。

前期(0-8h)含 GG 的水凝胶含水率下降斜率略低于 PVA 水凝胶,含水率明显大于 PVA 水凝胶。说明 GG 有效增强了水凝胶的持水性。GG 的羧基和羟基可以与水分子形成水合氢键,吸收水分并锁在水凝胶网络内。

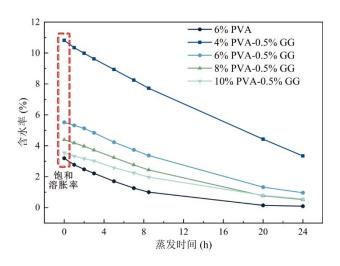


图 6 饱和溶胀后不同比例的水凝胶失水曲线

Fig.6 Water loss curves of hydrogels with different ratios after saturated swelling

3.2 生物降解性

PVA 和 GG 均具备良好的生物友好性,被广泛运用于医疗、食品、农业等众多领域(Pan

et al., 2024)。因此, PVA和GG物理交联形成的水凝胶理论上是可生物降解的。图7显示了最高比例(10%PVA, 0.5%GG)28天内水凝胶体的质量降解曲线。在自然土壤中埋藏至第7天,水凝胶的降解率为9.52%,在第28天降解率增加了6.19%。降解率的持续增加说明了PVA-GG水凝胶的自然可降解性。

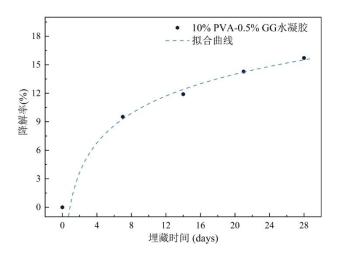


图 7 10%PVA-0.5%GG 水凝胶降解曲线

Fig.7 Degradation curve of 10% PVA-0.5% GG hydrogel

3.3 黏结性

水凝胶含量对试样抗拉强度的影响见图 8。随着水凝胶掺入以及含量增加,抗拉强度呈近线性增长,增长幅度在 12.94-59.34 kPa 之间。当 PVA 质量比增加时,抗拉强度有明显增大。当 PVA 质量比为 0.8wt% 时,土壤抗拉强度达到最大。试样的破坏位置集中在试样"八"字形中间,其破坏形态受水凝胶的影响(图 8)。素土的破坏面较平坦,在添加水凝胶后,试样破坏面逐渐弯曲成锯齿状,相较于素土更粗糙。随着 PVA 质量比的增加,较高质量比的试样破坏面相比较低质量比的试样破坏面更粗糙。当 PVA 质量比达到 0.8wt%时,试样破坏面向上发生偏移,表现出锯齿状的断裂表面,破坏路径曲折。说明水凝胶的加入显著增强了试样内部颗粒的胶结力,有效改善了土壤的抗拉强度,并改变了试样的破坏形态。其原因可能是 PVA 长链中大量的羟基以及与结冷胶之间的物理缠绕,经过固化后能形成氢键,PVA 质量比能直接影响水凝胶的交联密度,增强水凝胶的黏结强度。

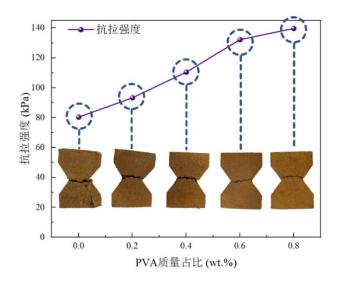


图 8 不同 PVA 质量比下试样抗拉强度变化曲线

Fig.8 Tensile strength variation curves of samples at different PVA mass ratios

3.4 蒸发开裂试验

不同 PVA 质量比下水凝胶重构土壤的含水率、蒸发速率变化与裂隙演变如图 9 所示。在蒸发的初始阶段,所有试样的含水率随时间呈近线性递减。随着试样含水率下降,蒸发速率逐渐减缓至无明显蒸发。对比素土试样,水凝胶重构土壤蒸发初期明显表现出更低的蒸发速率。说明水凝胶显著增强了土壤的保水性。所有试样的蒸发曲线可分为三个阶段:稳定阶段、下降阶段和残余阶段(Bu et al., 2023)。不难发现,水凝胶修复的试样比未修复的试样具有更低的蒸发速率。稳定阶段的蒸发速率素土明显偏大,且相对迅速进入下降阶段。在稳定阶段,各试样平均蒸发速率为 1.82、1.59、1.57、1.69 和 1.71 g/h。相比素土稳定阶段,PVA-0.6wt%的试样蒸发速率总降幅为 13.7%,且试样蒸发速率达到最小值。分析下降阶段发现PVA 质量比对其有明显影响。由于水凝胶较好的保水性,含水凝胶的试样进入下降阶段相比于素土具有滞后性,且随着 PVA 质量比的增加滞后性越明显。当 PVA 质量比为 0.8wt%时,蒸发速率曲线斜率最小。在残余阶段时,试样的残余含水率和蒸发速率随着 PVA 质量比的增加而增加,且无素土明显的残余阶段特征。说明水凝胶可以显著改善土壤的蒸发过程,并有效降低稳定阶段的蒸发速率和延长下降阶段的持续时间。

图 9 (b)给出了蒸发过程中不同 PVA 质量比下试样裂隙的发育形态演变。裂隙从试样表面随机分布的缺陷区多点同时产生。随着水分的持续散失,新发育的裂隙出现并加入现有的裂隙,使主裂隙和子裂隙延长和加宽。从图 9 (b)中可以发现,素土的裂隙长、直且宽,主裂隙几乎贯穿整个试样表面,且较多裂隙间呈 120°的交角。当土壤添加了水凝胶以及随着 PVA 质量比增加时,裂隙发育出现较明显的阶段性,出现裂隙的时间明显推迟,且次裂

隙几乎与主裂隙呈 90°发育。随着蒸发时间的进一步扩大,裂隙沿前端逐渐曲折延伸。当蒸发时间为 35h 时,各组试样的裂隙网络框架均基本形成,此后的蒸发过程中试样裂隙网络的几何形态无明显变化,仅出现部分裂隙的加宽现象。

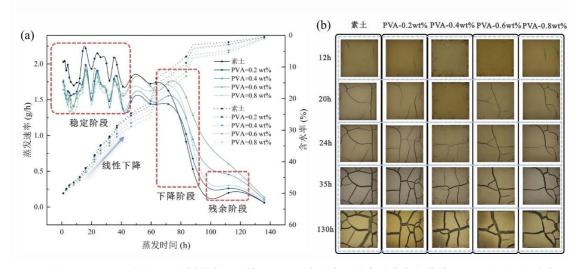


图 9 不同 PVA 质量比下试样蒸发开裂情况: (a) 含水率、蒸发速率变化曲线; (b) 裂隙形态演变

Fig.9 Evaporation-induced cracking behavior of samples at different PVA mass ratios: (a) Moisture content and evaporation rate variation curves; (b) Evolution of crack morphology

为更好定量分析试样的裂隙几何形态, 选取蒸发过程中各组具有代表性的裂隙图形利用 CIAS 获取裂隙的几何参数,几何参数结果如图 10 所示。图 10 (a) 展示了蒸发过程中各试 样表面裂隙率 Pc 的变化规律。各组试样的表面裂隙率均随蒸发时间的增加呈近线性增长。 添加水凝胶的试样表面裂隙率较素土有显著减少。PVA 质量比较高(0.4 和 0.6wt%)时,试 样表面裂隙率最低,较素土降低了 40.2%。说明水凝胶能够有效约束土颗粒的收缩。水凝胶 的添加增大了试样土颗粒间的胶结力,并填充部分孔隙,减小引起裂隙产生的拉应力。图 10 (b) 和 (c) 则描述了总裂隙长度 C_1 和平均裂隙宽度 W_d 的变化情况,与试样表面裂隙率变 化规律类似, 试样总裂隙长度和平均裂隙宽度随着蒸发时间的增加而迅速增大, 在蒸发时间 达到 57h 时趋于稳定。 当蒸发时间为 57h 时, 素土、PVA-0.2wt%、PVA-0.4wt%、PVA-0.6wt% 和 PVA-0.8wt%试样的总裂隙长度分别为 41.34、39.10、24.67、29.60 和 28.24 cm, 平均裂隙 宽度分别为 1.14、1.11、0.52、1.05 和 1.05 mm。PVA-0.4wt%的试样总裂隙长度和平均裂隙 宽度最小,相对素土分别降低了 41.40%和 54.39%。随着 PVA 质量比的增加,试样的总裂 隙长度和平均裂隙宽度先减小后增加, 其中添加水凝胶的试样参数均小于素土。说明水凝胶 的添加使裂隙变得更少、更细和更短。图 10(d)描述了分形维数 Fd 的变化规律,与其他参 数变化趋势近似,随着 PVA 质量比的增加试样分形维数先降低后增加。可以发现 PVA-0.6wt% 的试样分形维数最小,说明该试样的裂隙网络较其他试样简单。PVA-0.8wt%的试样裂隙几

何参数出现了升高,其原因可能是由于高 PVA 质量比使试样具有了较强的黏结力,初始试样表面难以逸散土颗粒内所有的空气,试样表面形成更多的缺陷区,裂隙网络变得更复杂。

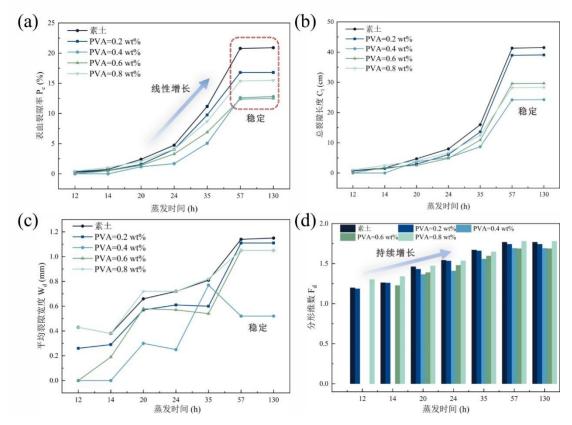


图 10 不同 PVA 质量比下试样的裂隙几何参数: (a) 表面裂隙率; (b) 总裂隙长度; (c) 平均裂隙宽度; (d) 分形维数

Fig.10 Geometric parameters of cracks in samples at different PVA mass ratios: (a) Surface crack ratio; (b) Total crack length; (c) Average crack width; (d) Fractal dimension

3.5 水稳定性

不同 PVA 质量比下水凝胶重构土壤试样的崩解情况见图 11。从图 11 可以发现,水凝胶的掺入,试样的崩解行为发生明显改变。浸水后素土迅速崩解,随着浸水时间的增加,崩解程度迅速增大,并在 300 分钟后基本完全崩解。含水凝胶的试样在浸水时没有表现出明显的崩解,且崩解率均为负值,其原因是含水凝胶的试样具有较好的抗崩解性,在崩解过程中试样吸水质量增加,其吸水量大于崩解量,曲线出现崩解率负增长。随着崩解时间的增加,试样吸水平衡崩解率趋于稳定。较低浓度(0.2wt%)的水凝胶试样能观察到少量土颗粒从表面上脱落。

进一步分析图 11(a)可知,素土的崩解率-时间关系曲线呈 S 形,可分成 3 段:①水侵阶段,试验初期水分快速侵入土壤孔隙,孔隙内部气体被排出并伴随着大量气泡产生;②快

速崩解阶段,随着水的持续侵入,试样表面土颗粒软化松动,导致土壤呈片、块体滑落,崩解速率迅速增加,表面土体大量脱落。③稳定崩解阶段:土样处于饱和状态,崩解速率减小趋于稳定,崩解率保持稳定,试样崩解形态近似成金字塔状。从图 11(b)可以看出,随着PVA 质量比的增加,试样崩解初期的吸水率逐渐增大,当 PVA 质量比增加至 0.6wt%时,试样吸水率显著增大,持续至崩解试验结束试样仍具有较好的完整性(图 11(b))。说明水凝胶的加入有效改善了土壤的水稳定性,并使其在保持结构完整的情况下具有一定的持水性。

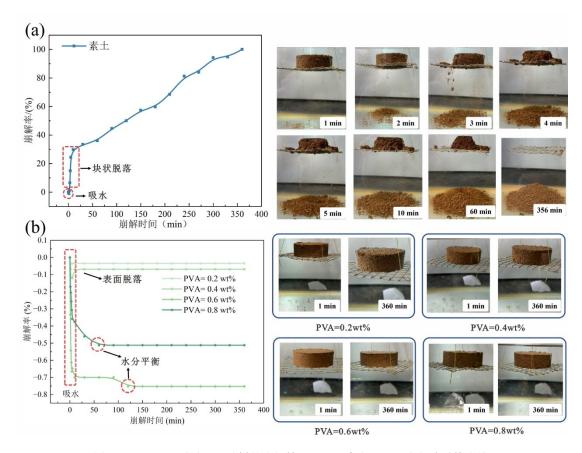


图 11 不同 PVA 质量比下试样的崩解情况:(a) 素土;(b) 水凝胶重构土壤

Fig.11 Disintegration of samples at different PVA mass ratios: (a) Raw soil; (b) Hydrogel-reconstructed soil 3.6 植物生长试验

图 12 (a) 给出了不同植物在水凝胶重构土壤中的生长过程。当掺入水凝胶时,紫花苜蓿在播种后 2 天内开始发芽,黑麦草在 3 天后陆续发芽。素土的紫花苜蓿和黑麦草在 3 天后开始发芽。图 12 (b) 给出了紫花苜蓿和黑麦草的发芽率和株高。可以看到紫花苜蓿、黑麦草自然发芽率分别为 90.0 %和 86.7 %,土壤中两种植物的发芽率均低于自然发芽率。随着水凝胶含量的增加,紫花苜蓿发芽率逐渐增加。当 PVA 质量比较低 (0.2wt%、0.4wt%)时,黑麦草发芽率变化较小。PVA 质量比超过 0.4wt%时,黑麦草发芽率有明显增大。分析其原因可能是水凝胶能够减少土壤中水分的蒸发,为植物发芽过程提供更多的水分,而紫花苜蓿

发芽的需水量相较于黑麦草的多,当水凝胶含量较高时才能提供足够的水分来增加紫花苜蓿的发芽率。第 14 d 天试验结束时, PVA-0.8wt%的紫花苜蓿株高和 PVA-0.6wt%的黑麦草株高最低,分别为 2.3 cm 和 9.70 cm,。不难看出,黑麦草明显大于紫花苜蓿的株高。水凝胶重构土壤的两种植物总体株高小于素土,随着水凝胶含量的增加,两种植物的总体株高不断减小(图 12 (b))。株高减小的原因可能是随着水凝胶浓度的增加,土壤颗粒形成的团聚体更加紧密,减缓了生长过程中植物汲取养水分的速度,导致植物生长速度变慢。

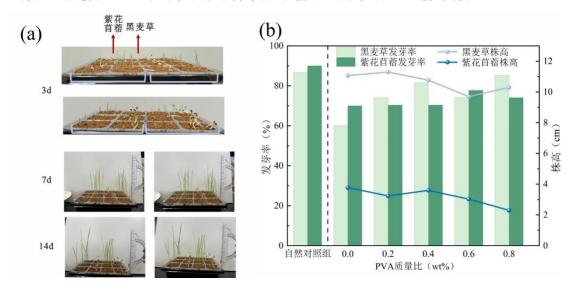


图 12 不同 PVA 质量比下试样的植物生长情况: (a) 生长过程; (b) 发芽率与株高

Fig.12 Plant growth in samples at different PVA mass ratios: (a) Growth process; (b) Germination rate and plant height

4. 微观结构与改良机制讨论

素土和水凝胶重构土壤的 SEM 图像如图 13 所示。从图 13 来看,水凝胶的掺入改变了土壤颗粒的微观结构。由于固化后的 PVA-GG 水凝胶具有较好的黏结性,土壤团聚体结构变大。水凝胶的膜状结构附着在土壤颗粒表面,并作为"桥梁"将团聚体连接在一起,使土壤整体结构更紧密(图 13 (a))。重构土壤性质的改变不仅是微观结构的变化,还与水凝胶的性质有关。水凝胶内部 PVA 和 GG 物理交联形成双螺旋交织的三维网络结构,二者侧链上的羟基和羧基等官能团可水化产生较高负电荷。黏土矿物的负电荷会吸附一些 Na+、K+和 Ca²+等阳离子(汤连生等,2022)。水凝胶与黏土矿物共享这些阳离子,围绕土颗粒双电层形成含离子键的稳定胶凝系统(图 13 (b))。同时水凝胶的长链聚合物结构能够通过范德华力吸附在土颗粒表面,与黏土和孔隙水分形成静电键和氢键(Xu et al., 2025)。范德华力、静电键、氢键等的相互作用有利于增强颗粒间的胶结力,PVA 质量比的增加使其凝胶状基质交联程度提升,并增强土壤保水性。

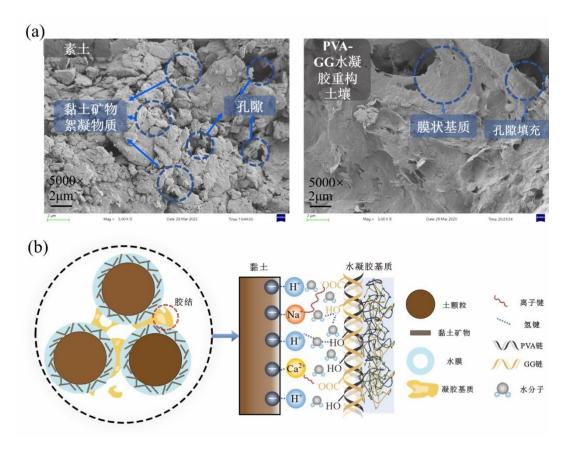


图 13 土壤修复的微观机理: (a) SEM 照片; (b) 颗粒-水凝胶作用机制

Fig.13 Microbial mechanism of soil remediation: (a) SEM image; (b) Particle-hydrogel interaction mechanism.

水凝胶自身具有较强的保湿性,并通过其凝胶基质的弹性和黏结作用阻碍土颗粒变形。水凝胶增强了土壤的抗拉强度,抵抗蒸发产生的拉应力以减缓裂纹的产生,并减少了裂纹的数量。水凝胶的凝胶基质能够有效堵塞土壤的孔隙,减少孔隙的输水通道,并减缓水分的流通速度(图 14)。变小的孔隙增强毛细作用,提升试样的保水性,使重构土壤具有良好的植物生长环境。

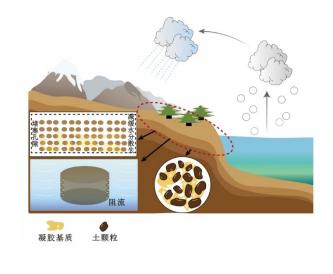


图 14 PVA-GG 水凝胶改良机理

Fig.14 Improvement mechanism of PVA-GG hydrogel

5. 结论

本研究为解决秦岭不同生态受损单元的快速修复,通过 PVA 和 GG 物理交联研发了一种可调型的 PVA-GG 水凝胶材料。通过一系列室内试验,对水凝胶重构特性、微观机理及其生态修复潜力进行了研究。主要结论如下:

- (1) 通过饱和溶胀保水性和生物降解性试验发现 PVA-GG 水凝胶具有良好的保湿性和生物降解性。随着 PVA 质量比的增加, PVA-GG 水凝胶抗溶胀性逐渐增强, 保水性较单一 PVA 材料有显著提升。 PVA-GG 水凝胶埋藏在自然条件的土壤中 30 天可降解 18.2%。
- (2) 各试样的抗拉强度随着 PVA 的质量比增加而增加。本文质量比范围内 PVA 比例对 土壤的抗拉强度的作用一直处于增长状态,当 PVA 质量比为 0.8wt%时,试样达到最大抗拉 强度。
- (3) 水凝胶能有效提高土壤的保水性和抗裂性。添加水凝胶的试样初期蒸发速率明显降低, PVA-0.6wt%的试样蒸发速率为最低,相对素土总降幅达 13.7%,表面裂隙率较素土降低了 40.2%。说明水凝胶的添加有效减少了试样的水分蒸发和收缩开裂。
- (4) 水凝胶能有效提高土壤的水稳定性。素土的崩解率仅一分钟后高达 30%,而添加水凝胶的试样崩解试验结束后仍具有较好的完整性。随着 PVA 质量比的增加,试样崩解初期的吸水率逐渐增大随后曲线趋于稳定。
- (5)水凝胶能显著增强土壤的生态修复性。添加水凝胶的试样植物发芽率明显高于素土, 当 PVA 质量比为 0.6wt%时,黑麦草发芽率增加至该批种子的自然发育率。植物株高随着 PVA 质量比的增加略有降低,其原因可能是水凝胶较强的黏结性减缓了养分传输速度。
- (6) 水凝胶经低温固化后在土颗粒间形成膜状胶质,通过物理、氢键和离子键等相互作用黏附、包裹和填充在土颗粒表面。由于水凝胶自身良好的黏结性、保水性和抗溶胀性,增强了土壤的抗拉强度、保水性、水稳定性和生态恢复能力。

结合室内试验结果、经济效益和生态工程需求,考虑选择 PVA-0.6wt%作为水凝胶合成的最佳比例。在本研究中,使用水凝胶作为修复材料增强了土壤水理性质和生态能力,具备开展秦岭不同受损单元修复工程的应用潜力。考虑到秦岭生态修复区不同的受损特征,未来我们将开展生物基材料对秦岭不同典型生态受损单元的生态修复效果研究。

References

[1]徐盼盼, 申艳军, 彭建兵, 等, 2024. 基于生态-经济-社会协同发展理念的秦岭北麓峪道类型化架构思考.

地球科学, 49(12): 4564-4575.

Xu, P.P., Shen, Y.J., Peng, J.B., et al., 2024. Typed Architecture of Valley Road in Northern Foothills of Qinling Mountains Based on Concept of Ecological-Economic-Social Collaborative Development. Earth Sci ence, 49(12): 4564-4575. (in Chinese with English abstract)

[2]申艳军, 陈兴, 彭建兵, 等, 2024. 秦岭生态地质环境系统本底特征及研究体系初步构想. 地球科学, 49 (06): 2103-2119.

Shen, Y.J., Chen, X., Peng, J.B., et al., 2024. Background Characteristics of Ecological Geological Environment System in Qinling Mountains and Assumption of Its Theoretical System. Earth Science, 49(06): 21 03-2119. (in Chinese with English abstract)

[3]彭建兵, 申艳军, 金钊, 等, 2023. 秦岭生态地质环境系统研究关键思考. 生态学报, 43(11): 4344-4358. Peng, J.B., Shen, Y.J., Jin, Z., et al., 2023. Key thoughts on the study of eco-geological environment syst em in Qinling Mountains. Acta Ecologica Sinica, 43(11): 4344-4358. (in Chinese with English abstract) [4]苏淑兰, 石明明, 陈奇, 等, 2024. 不同生态修复技术下退化高寒沼泽湿地土壤及植被化学计量特征. 草地学报, 32(04): 1142-1152.

Su, S.L., Shi, M.M., Chen, Q., et al., 2024. The Stoichiometric Characteristics of Soil and Vegetation in Degraded Alpine Marsh Wetland under Different Ecological Restoration Techniques. Acta Agrectir Sinica, 32(04): 1142-1152. (in Chinese with English abstract)

[5]肖维新, 袁静, 严开祺, 等, 2022. 生物聚合物气凝胶的制备与应用研究进展. 材料导报, 36(20): 243-25 2.

Xiao, W.X., Yuan, J., Yan, K.Q., et al., 2022. Progress in the Preparation and Application of Biopolymer Aerogels. Materials Reports, 36(20): 243-252. (in Chinese with English abstract)

[6]童小东, 慈祥, 孙任运, 2025. 生物高分子聚合物生态固沙效果初探. 岩土工程学报, 47(1): 144-152.

Tong, X.D., Ci, X., Sun, R.Y., 2025. Preliminary study on ecological sand fixation effects of biopolymers.

Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 47(1): 144-152. (in Chinese with English abstract)

[7]欧阳淼, 张红日, 邓人睿, 等, 2025. 黄原胶生物聚合物改良膨胀土裂隙演化规律研究. 岩土工程学报, 4 7(1): 106-114.

Ouyang, M., Zhang, H.R., Deng, R.R., et al., 2025. Development of Cracks in Expansive Soil Improved by Xanthan Gum Biopolymer. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 47(1): 106-114. (in Chinese with English abstract)

[8]董金梅, 王沛, 柴寿喜, 2011. 水泥改性聚乙烯醇固化轻质土的强度特性. 建筑材料学报, 14(04): 576-58

Dong, J.M., Wang, Pei., Chai S.X., 2011. Strength Characteristics of Lightweight Soil Amended by Ceme nt-Modified Poly(vinyl alcohol). Journal of Building Materials, 14(04): 576-580. (in Chinese with English abstract)

[9]Zhang, Q.Y., Chen W.W., Wang, S.J., 2023. Effects of Clay Mineral and Chloride Salt on The Strengt h of PVA-Treated Soil. *Acta Geotechnica*, 19(4): 1-18. https://doi.org/10.1007/s11440-023-01997-z

[10]Liu, J., Che, W.Y., Lan, X.W., et al., 2023. Performance and Mechanism of A Novel Biopolymer Bin der for Clayey Soil Stabilization: Mechanical Properties and Microstructure Characteristics. *Transportation Geotechnics*, Suppl C(42): 101044. https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2023.101044

[11] Jamshidi, M., Mokhberi, M., Vakili, A.H., et al., 2023. Effect of Chitosan Bio-Polymer Stabilization on the Mechanical and Dynamic Characteristics of Marl Soils. *Transportation Geotechnics*, Suppl C(42): 10 1110. https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2023.101110

[12]张建伟, 李家瑞, 钱思羽, 等, 2025. 基于纳米 SiO2-CMC 复合材料改良遗址土边坡抗雨蚀特性研究.复合材料学报, 44(0): 1-13.

Zhang, J.W., Li J.R., Qian, S.Y., et al., 2025. Study on rain erosion resistance characteristics of soil slop e improvement based on nano-SiO2-CMC composites. Acta Materiae Compositae Sinica, 44(0): 1-13. (in Chinese with English abstract)

[13]Qin, C.C., Abdalkarim, S.Y., Zhou, Y., et al., 2022. Ultrahigh Water-Retention Cellulose Hydrogels as Soil Amendments for Early Seed Germination Under Harsh Conditions. *Journal of Cleaner Production*, 37 0: 133602. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133602

[14] Pan, X.F., Li, X., Wang, Z.K., et al., 2024. Nanolignin-Facilitated Robust Hydrogels. ACS Nano, 18 (35): 24095-24104. https://doi.org/10.1021/acsnano.4c04078

[15]蒋力, 唐昭敏, 赵健清, 等, 2025. 原位可注射 pH/温度双响应载药水凝胶的制备及抗肿瘤应用. 材料导报, 39(06): 246-252.

Jiang, L., Tang, Z.M., Zhao, J.Q., et al., 2025. In Situ Injectable Drug-oaded pH/Temperature Responsive Hydrogel with Application to Tumor Therapy. Materials Reports, 39(06): 246-252. (in Chinese with Englis h abstract)

[16]陈畅, 齐一琳, 薛雪, 2025. 基于壳聚糖的纳米药物在脑部疾病治疗中的应用. 科学通报, 1-14.

Chen, C., Qi, Y.L., Xue, X., 2025. Application of chitosan-based nano-drugs in the treatment of brain dis eases. Chinese Science Bulletin, 1-14. (in Chinese with English abstract)

[17]Xu, Q.Y., Hou, M.H., Wang, L.F., et al., 2023. Anti-Bacterial, Anti-Freezing Starch/Ionic Liquid/PVA Ion-Conductive Hydrogel with High Performance for Multi-Stimulation Sensitive Responsive Sensors. *Che mical Engineering Journal*, Suppl C(477): 147065. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147065

[18]Sahu, N., Mahanty, B., Haldar, D., 2024. Challenges and Opportunities in Bioprocessing of Gellan Gu m: A Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 276(2): 133912. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133912

[19] Duan, S.D., Liu, Z.X., Wu, S.W., et al., 2022. Tuning Structural and Mechanical Anisotropy of PVA
Hydrogels. *Mechanics of Materials*, Suppl C(172): 104411. https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2022.104411
[20] Gemma, L., Marco, C., Simone, P., et al., 2020. Enriched Gellan Gum Hydrogel as Visco-Supplement.
Carbohydrate Polymers, 0(227): 115347. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115347

[21]Yue, Y., Wang, L., Zhang, X.B., et al., 2024. Towards Achieving Carbon Neutrality: The Role of Veg etation Restoration in Karst Regions of Southwest China. *Journal of Earth Science*, 3(35): 1044-1048. https://doi.org/10.1007/s12583-024-2010-z

[22]Liu, J., Wang, Z., Hu, G.C., et al., 2023. Cracking and Erosion Behaviors of Sand-Clay Mixtures Sta bilized with Microbial Biopolymer and Palm Fiber. *The Science of the Total Environment*, 0(905): 166991. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166991

[23]Pan, S.Y., Zhu, C.Y., Tao, L., 2024. Hydrogels Constructed by Multicomponent Reactions. *Polymer C hemistry*, 15(47): 4799-4809. https://doi.org/10.1039/d4py00885e

[24]Bu, F., Liu, J., Mei, H., et al., 2023. Cracking Behavior of Sisal Fiber-Reinforced Clayey Soil Under Wetting-Drying Cycles. *Soil and Tillage Research*, Suppl C(227): 105596. https://doi.org/10.1016/j.still.2022.

[25]汤连生, 许瀚升, 刘其鑫, 等, 2022. 改良花岗岩残积土崩解特性试验研究. 中国公路学报, 35(10):75-8 7.

Tang, L.S., Xu, H.S., Liu, Q.X., et al., 2022. Experimental Study on Disintegration Characteristics of Improved Granite Residual Soil. China Journal of Highway and Transport, 35(10):75-87. (in Chinese with English abstract)

[26]Xu, X., Chu, H., Wang, Q., et al., 2025. Dispersion, Mechanical, Hydrophysical Properties and Mechanistic Analysis of Improved Dispersive Soil Using Guar Gum. *Bull Eng Geol Environ*, 1(84): 1-19. https://doi.org/10.1007/s10064-024-04082-1