

锰活化过氧乙酸降解有机废水的研究进展

冯俊英, 马悦, 汪佳*, 余军霞

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2026年1月7日; 录用日期: 2026年2月19日; 发布日期: 2026年2月25日

摘要

锰活化过氧乙酸(Mn/PAA)高级氧化技术因能高效降解难降解有机污染物而受到广泛关注。本文以锰活化过氧乙酸的高级氧化技术为研究对象, 首先介绍了其氧化有机污染物的自由基和非自由基作用机制, 其次, 系统综述了Mn/PAA系的各种强化手段, 并总结了它们的强化机理及对典型有机污染物的降解性能, 随后, 阐述了Mn/PAA氧化体系在处理含染料、抗生素及内分泌干扰物的废水方面展现出良好潜力。最后指出未来应聚焦开发低耗绿色工艺, 设计高稳定性催化剂, 并将Mn/PAA技术与其他水处理工艺联用, 以应对更加复杂的水质污染问题。

关键词

锰, 过氧乙酸, 高级氧化技术, 自由基/非自由基机制, 水处理

Research Progress on Manganese-Activated Peracetic Acid for the Degradation of Organic Wastewater

Junying Feng, Yue Ma, Jia Wang*, Junxia Yu

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: January 7, 2026; accepted: February 19, 2026; published: February 25, 2026

Abstract

Manganese-activated peracetic acid (Mn/PAA) advanced oxidation technology has garnered widespread attention due to its ability to efficiently degrade refractory organic pollutants. Focusing on the Mn/PAA advanced oxidation process, this paper first introduces its radical and non-radical mechanisms for oxidizing organic pollutants. Subsequently, it systematically reviews various en-

*通讯作者。

hancement strategies for the Mn/PAA system and summarizes their underlying enhancement mechanisms and degradation performance for typical organic pollutants. Furthermore, the paper elaborates on the promising potential of the Mn/PAA oxidation system in treating wastewater containing dyes, antibiotics, and endocrine-disrupting chemicals. Finally, it highlights the need for future efforts to focus on developing low-energy-consumption green processes, designing highly stable catalysts, and integrating Mn/PAA technology with other water treatment processes to address more complex water pollution challenges.

Keywords

Manganese, Peracetic Acid, Advanced Oxidation Technology, Radical/Non-Radical Mechanism, Water Treatment

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

经济的快速发展和城市化进程的推进导致越来越多的有机污染物进入到水体中，水环境受到了不可逆的危害，在现代水环境中受到广泛关注[1]。传统水处理工艺难以有效去除此类物质，高级氧化工艺(AOPs)凭借其高效性与环境友好性，已成为降解水体中持久性有机污染物的关键技术之一[2][3]。近年来，相较于传统依赖羟基自由基($\bullet\text{OH}$)的AOPs，过氧乙酸(PAA, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$)作为一种新型氧化剂，因其强氧化能力、环境友好性以及较宽pH范围内保持活性等优势，逐渐成为研究热点[4][5]。PAA作为一种有机过氧化物，不仅自身具备一定氧化能力，更可在催化剂作用下活化生成高活性自由基或通过非自由基路径实现污染物高效降解。

目前，已报道的PAA活化方法包括紫外辐射[6][7]、热活化[8]以及过渡金属与碳基材料[9]-[11]等催化手段。其中，可溶性过渡金属因能耗低、活化效能高，被视为最具应用前景的PAA活化策略之一。研究表明，一些过渡金属，如Fe(II/III/VI)[12][13]、Co(II/III)[9][14]、和Ru(III)[15]对PAA的活化非常高效。其中Co基材料表现出最强的自由基生成能力，但其潜在的金属溶出与生态毒性限制了实际应用[16]。

相比之下，锰(Mn)作为地壳中丰度高、环境相容性好的过渡金属，在PAA活化体系中展现出独特优势。一方面，Mn物种可通过循环氧化还原反应高效活化PAA[16]；另一方面，近期研究揭示，Mn介导的PAA体系不仅可通过自由基路径[17]，还可通过表面活性Mn(IV)物种实现非自由基电子转移机制[18][19]，从而避免自由基猝灭问题，并提升对复杂水质条件的适应性。更为重要的是，PAA与高价锰联用时表现出显著协同效应[20]。此外，相较于其他强氧化剂，PAA/Mn体系副产物少、不产生有毒卤代物，更具环境可持续性。

目前，尽管Mn活化过PAA体系因其多价态锰物种与PAA之间的高效协同作用，在有机污染物降解领域日益受到关注，但关于该体系及其强化策略在水处理应用中的系统性综述仍较为匮乏。鉴于此，本文围绕Mn基活化PAA高级氧化体系对水中有机污染物的去除机制与研究进展进行了全面梳理与评述。首先，简要介绍了PAA的基本理化特性；继而，针对这些不足，重点探讨了当前提升PAA活化效率的多种改进路径与强化手段；在此基础上，系统总结了不同价态锰与PAA耦合形成的氧化体系在典型有机污染物降解中的应用现状与反应机制，特别强调了锰介导体体系在自由基与非自由基路径协同、抗水质干扰能力以及环境友好性等方面的独特优势；最后，本文剖析了Mn/PAA技术在实际应用中仍面临的

挑战,如锰溶出控制、反应路径调控、副产物生成及工程化适配等问题,并对未来研究方向提出展望,以期发展为高效、绿色、可持续的高级氧化水处理技术提供理论参考与实践指导。

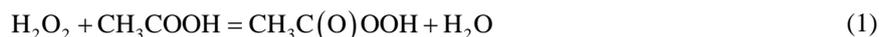
2. 基于锰活化过氧乙酸的高级氧化技术

2.1. 过氧乙酸的性质

过氧乙酸(peracetic acid, PAA),化学式为 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$,是一种无色透明、具有强烈刺激性气味的过氧有机酸,属于强氧化性化合物。其分子结构中包含一个过氧键(-O-O-),该键具有较高的活性,是其发挥氧化能力的关键所在。PAA在常温下为液体,熔点约为 $-0.2\text{ }^\circ\text{C}$,沸点为 $110\text{ }^\circ\text{C}$,相对密度为1.2,易溶于水、乙醇、乙醚和硫酸等溶剂,良好的溶解性使其在水处理体系中易于分散与反应[21]。

从理化性质来看,PAA的酸解离常数(pKa)为8.2,表明其在碱性条件下更易电离,从而影响其在不同pH环境下的氧化行为。其标准氧化还原电位(E_0)高达1.96 V,显著高于大多数常见氧化剂(如臭氧:2.07 V,但仅在特定条件有效;次氯酸1.49 V),说明PAA具备较强的电子接受能力,能够有效氧化多种难降解有机物[22]。此外,PAA中O-O键的键长为 1.441 \AA ,键能为 $170\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,虽低于 O_2 中的双键(约 $498\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),但远高于一般有机过氧化物,这使得PAA在适当活化条件下可发生均裂或异裂,生成高活性自由基(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot$)或直接参与非自由基氧化反应。

工业上,PAA通常通过乙酸(CH_3COOH)与过氧化氢(H_2O_2)在酸性条件下催化合成,反应如式(1)所示:



作为一种新兴氧化剂,其近年来在水中有有机污染物降解方面也受到关注[4]。然而,PAA自身对有机污染物的直接氧化能力有限,通常需借助活化技术以提升其氧化效能。从分子结构看(图1),PAA可视为 H_2O_2 的衍生物,其分子中的过氧键(O-O)键距略长于 H_2O_2 (1.441 \AA vs 1.427 \AA),键能也相对较低(170 kJ/mol vs 210 kJ/mol),这意味着PAA在理论上比 H_2O_2 更容易被活化[23]。经活化后,PAA可产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、乙酰自由基($\text{CH}_3\text{COO}\cdot$)、过氧乙酰自由基($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$)等多种活性物种,还可形成高价态金属及单线态氧($^1\text{O}_2$)等,从而实现了对多种水体有机污染物的高效降解[24]。

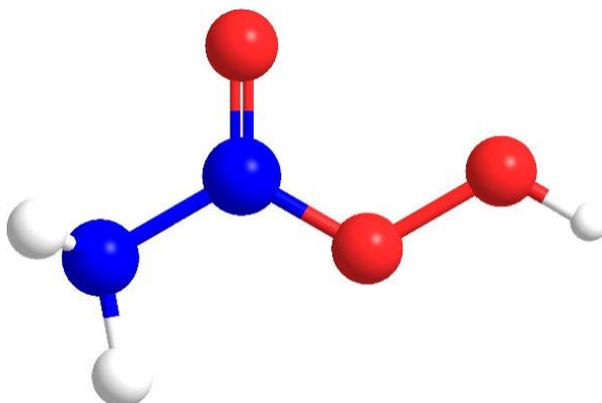


Figure 1. Molecular structure formula of peracetic acid
图1. 过氧乙酸的分子结构式

2.2. 锰活化过氧乙酸体系降解污染物的机制

目前,锰活化过氧乙酸主要通过自由基机制和非自由基机制两种方式降解有机污染物(图2),下面将对这两种作用机制进行详细介绍。

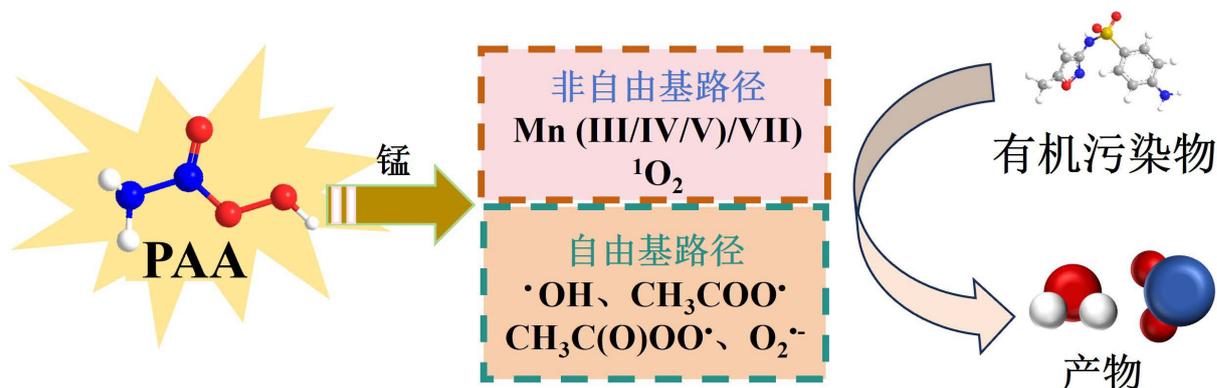
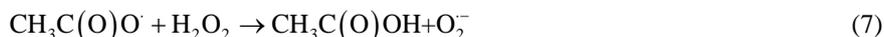
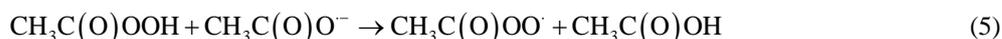


Figure 2. The radical and non-radical mechanisms in the degradation of organic pollutants by manganese/peracetic acid system
图 2. 锰活化过氧乙酸降解有机污染物的自由基机制和非自由基机制

2.2.1. 自由基机制

锰活化过氧乙酸降解有机污染物的自由基机制示意图如图 3 所示。首先, Mn(II)可充当电子供体, 通过单电子转移的方式使 PAA 中的 O-O 键断裂从而产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ (式(2)和式(4)), 与此同时, Mn(II)被氧化成 Mn(III), 这是 Mn 活化 PAA 的第一步, 控制着整个反应体系对污染物的降解速率[25]。反应过程中生成的 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 可以进一步与 PAA 反应生成 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$ (式(5)和式(6)) [17] [26], 同时 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ 还会与 PAA 中存在的 H_2O_2 反应生成超氧自由基($\text{O}_2\cdot^-$)(式(7)) [17]。此外, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ 会进一步衰变并脱羧形成甲基自由基($\text{CH}_3\cdot$)(式(8)), $\text{CH}_3\cdot$ 不稳定会在氧气中形成过氧自由基($\text{CH}_3\text{OO}\cdot$)(式(9)) [27], 且 $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$ 不稳定容易和 $\text{HO}\cdot$ 发生反应生成 $\text{O}_2\cdot^-$ (式(10)) [28], 并且 $\text{CH}_3\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ 具有低反应性[29], 因此, 在 Mn(II/III)/过氧乙酸体系中降解有机污染物的主要自由基为 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$ [30]。



低价态 Mn 作为强还原剂, 可将电子传递给 PAA, 产生 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$ 和 Mn(III); 该自由基不稳定, 可进一步分解生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。此外, 在特定条件下, 体系可通过光激发[31]或 Mn 的多价态循环促进 $\cdot\text{OH}$ 的持续释放[32]。这些自由基(尤其是 $\cdot\text{OH}$, 氧化电位高达 2.8 V)对有机污染物具有无选择性、高反应速率的特点, 主要通过 H 取代、加成或电子转移等方式实现降解[33]。然而, 该途径易受水中共存物质(如 Cl^- 、 HCO_3^- 、腐殖酸等)的显著干扰——它们可快速猝灭自由基, 降低氧化效率, 甚至引发有毒副产物的生成。因此, 尽管自由基机制反应迅速, 但在实际复杂水质中稳定性较差, 限制了其工程应用潜力[34]。

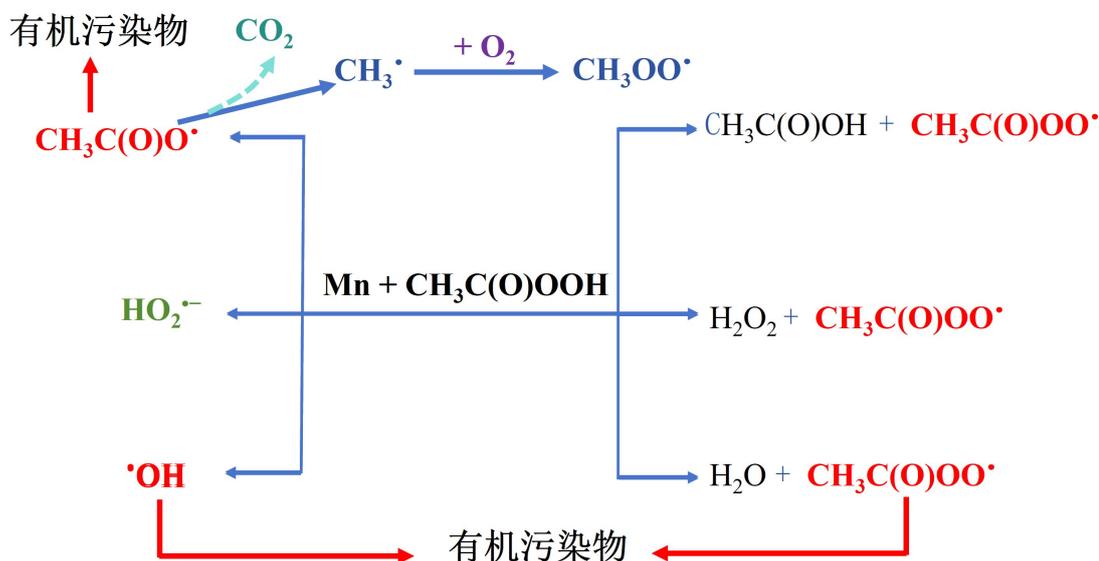
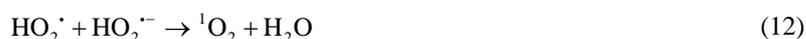


Figure 3. Schematic diagram of free radical mechanism in the manganese/peracetic acid system
图 3. 锰活化过氧乙酸降解有机污染物的自由基机制示意图

2.2.2. 非自由基机制

值得注意的是,在锰活化过氧乙酸的体系中,一般会同时存在自由基机制和非自由基机制。在非自由基路径方面,近年研究日益强调其主导作用,尤其在锰基体系中表现突出。主要包括:(1)高价金属活性物种直接氧化污染物,该路径在 $Mn(II)/PAA$ 、 $KMnO_4/PAA$ 及 Mn_2O_3/PAA 体系中被广泛证实[28] [35] [36];(2)单线态氧(1O_2),由 PAA 在特定催化剂表面分解产生[18],同时在 Mn 活化 PAA 均相体系中, $HO_2\cdot$ 会相互反应生成 1O_2 (式(11)~(13)), $O_2\cdot^-$ 和 H_2O 发生反应以及 PAA 分解均会生成 1O_2 (式(14)~(15)) [37];(3)表面介导的电子转移过程(ETP),即污染物向催化剂-PAA 复合体直接供电子,无需自由基中间体。值得注意的是,多项研究指出,配体效应[28]、冷冻调控[18]或机械处理[38]可显著促进高价 Mn 物种形成,从而强化非自由基路径。总体而言,当前研究趋势表明, Mn/PAA 体系常呈现自由基与非自由基路径协同作用,但非自由基机制(尤其是高价 Mn 和电子转移)在选择性氧化与抗干扰能力方面更具优势 [31]。



3. 锰活化过氧乙酸降解有机污染物的强化

锰活化过氧乙酸技术虽然可以迅速产生多种活性物种并实现有机污染物的高效快速去除,但是该技术在实际应用中存在若干局限性。首先, Mn 活化 PAA 的反应路径和效率依赖溶液 pH [17]; 自由基路径通常在酸性至中性条件下占优,而高价 Mn 物种或非自由基路径虽可在近中性环境中运行,但在强酸或强碱条件下易发生 Mn 沉淀(如 $Mn(OH)_2$ 、 $MnOOH$)或 PAA 自发分解[39],限制了其 pH 适用范围。其次, $Mn(II)$ 在反应中易被不可逆氧化为 $Mn(III/IV)$ 并形成不溶性氧化物或氢氧化物[25],不仅导致活性 Mn

流失、催化活性衰减,还可能产生含锰污泥,增加后续固液分离负担。此外,在以自由基为主的体系中,共存阴离子和天然有机体会显著猝灭 $\cdot\text{OH}$ 等活性物种,降低降解效率并可能生成有害副产物。

为克服上述缺陷,研究者提出了多种强化策略(图4): (1) 引入外部能量场,如UV、可见光或超声, (2) 加入络合剂; (3) 引入还原剂(如草酸、抗坏血酸、碳材料),促进Mn(III)/Mn(II)循环,抑制Mn沉淀并增强PAA活化效率; (4) 构建非均相Mn基催化剂,以拓宽pH适用范围、减少金属溶出并提升稳定性。这些策略共同推动Mn/PAA体系向高效、稳定、低耗和工程可行的方向发展。

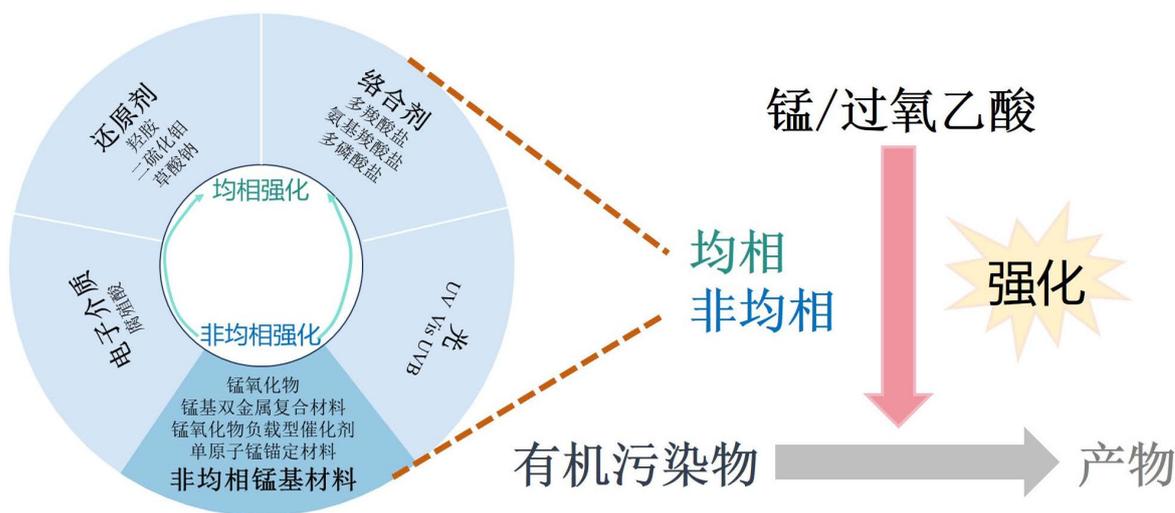


Figure 4. Various strengthening methods of manganese/peracetic acid oxidation technology

图4. 锰/过氧乙酸氧化技术的各种强化手段

3.1. 均相锰离子/过氧乙酸的强化

3.1.1. 光

光致还原对Mn/PAA体系催化活性的提升具有明显的波长依赖性,其增强效应主要集中在紫外(UV)和部分可见光区域[40]。具体而言,UV-C (<280 nm)和UV-B (280 nm~315 nm)能直接光解PAA分子并高效激发Mn(III)-OH、Mn(IV)=O等高价Mn-氧络合物发生配体到金属电荷转移,从而快速生成Mn(II)和此外,近紫外至蓝光区域(350 nm~450 nm)也能有效驱动Mn(III)-OH或过氧络合物的配体到金属的电荷转移(LMCT, Ligand-to-Metal Charge Transfer)过程,实现温和条件下的Mn循环[41]。对于固相Mn氧化物(如MnO₂、Mn₂O₃),其半导体带隙通常为1.0 eV~2.0 eV,对应吸收波长在620 nm~1240 nm,但实际光响应多集中于可见光400 nm~550 nm范围,在此波段光照下可产生电子-空穴对,光生电子将表面Mn(IV)还原为Mn(II/III),从而活化PAA[40]。因此,不同价态和形态的Mn物种在特定波长范围内表现出最优的光致还原效率。这一过程实现了“催化剂再生+活性物种协同生成”的双重增效,显著延长体系寿命并提升污染物降解速率。例如,在310 nm UVB辅助的Mn(VII)/PAA系统中[31],Mn经多步光还原形成Mn(II),高效降解双氯芬酸(DCF);而在420 nm~500 nm可见光增强的MnO₂/PAA体系中,光生电子持续还原表面Mn(IV)[42],使难降解有机物的去除效率大幅提升且循环稳定性优异。光(尤其是紫外或可见光)可激发Mn(II)或PAA产生自由基,或促进Mn(II)/Mn(III)循环,但其效能高度依赖光源强度、波长匹配及水体透光性。实际废水中常含有大量悬浮物、腐殖质等光屏蔽物质,显著削弱光穿透能力,导致反应效率骤降。此外,光反应器设计复杂、能耗高、运行成本大,难以在大规模水处理场景中推广。

3.1.2. 络合剂

Mn(II)/PAA 体系的性能受限,可能源于高价态活性锰物种普遍存在的不稳定性,容易在水中自发分解或发生歧化反应。研究表明,添加配体能显著提升金属的稳定性和催化活性,这一结论已得到广泛验证。目前,根据配位点的不同,常用的 Mn(II)/Mn(III)络合剂可分为多羧酸盐、氨基羧酸盐和多磷酸盐三类。Dong 等[17]发现乙二胺-N,N'-二琥珀酸(EDDS)具有低毒性、可生物降解性和环境友好性,且其与 Mn(III)络合并迅速将 Mn(III)还原为 Mn(II),在较宽的初始 pH 范围内(4.0~7.0)内, Mn(II)-EDDS/PAA 体系在 50 分钟内对阿特拉津(ATZ)去除效率达 100%。Kim 等[14]利用可生物降解的吡啶甲酸(PICA)作为锰的络合配体,能显著介导 Mn(II)对 PAA 的活化,从而加速多种有机污染物的降解。其中,高价态活性金属(Mn(V))是 Mn(II)-PICA/PAA 体系中主要的活性物种,由于 Mn(V)具有较高的选择性,因此该体系不太容易受到水基质清除作用的影响。He 等[30]利用无机离子碳酸氢钠(NaHCO_3)作为 Mn(II)配体, HCO_3^- 能够显著提升 Mn(II)/PAA 过程在初始 pH 范围 3.0~11.0 中 PAA 的氧化能力。Mn(V)被鉴定为 Mn(II)- HCO_3^- /PAA 体系中降解萘普生(NPX)的主要反应活性物种,该研究提出一种利用环保型无机配体解决有机配体增强型 Mn(II)/PAA 工艺固有缺陷的策略,并强调了其在环境化学品去除中的潜在应用价值。添加络合剂(如 EDTA、NTA、草酸、柠檬酸等)可稳定高价锰(如 Mn(III)),防止其水解沉淀,延长其寿命并增强电子转移能力。但强络合也可能过度稳定 Mn(II),抑制其向高价态的氧化,反而削弱 PAA 活化能力。更重要的是,许多人工合成络合剂(如 EDTA)本身难生物降解,具有潜在生态毒性,且可能与水中其他金属离子形成稳定络合物,干扰处理系统或造成出水水质风险。

3.1.3. 还原剂

还原剂的加入可直接还原 Mn(III)为 Mn(II),从而实现了 Mn(III)/Mn(II)间的有效循环,提高了锰对过氧乙酸的活化效率并有效降低 Mn(II)的投加量。但目前没有更多的人研究还原剂添加对锰/过氧乙酸体系的强化策略。仅仅有一篇提及在使用草酸钠(SO)来辅助 Mn/PAA 体系降解卡马西平(CBZ)时[28],其对 CBZ 的降解效率从 12%提高至 80%以上,且使用 SO 的模型大致符合伪一阶模型,SO 不仅可以促进 Mn(II)/Mn(III)间的循环,还可以通过络合作用改善锰离子在水中的稳定性。然而,过量还原剂不仅会竞争消耗活性氧化物种,降低目标污染物的降解效率,还可能自身被氧化生成有毒中间产物。部分有机还原剂甚至成为新的有机负荷,增加后续处理负担。

3.1.4. 电子介质

电子介体具有可逆接受和释放电子的能力,因而可在氧化体系中充当高效的电子穿梭体,加速电子从还原态物质向氧化剂或高价金属中心的转移,最终显著提升污染物降解反应的速率与效率[43]。Zhou 等[44]系统探讨了腐殖酸(HA)对高锰酸钾氧化作用的影响。在宽溶液 pH 范围内,观察到 HA 对 KMnO_4 氧化降解 DCF 具有加速效应,并且在不同 pH 水平下 HA 诱导的增强效应存在不同的反应机制。此外,研究首次揭示 HA 能有效介导 DCF 向 KMnO_4 的电子转移,尤其在中性及碱性溶液中表现显著。醌类、碳材料等电子介体可通过可逆氧化还原促进 Mn(II)/Mn(III)循环,提升体系电子传递效率。但部分有机电子介体易被强氧化环境降解失活,长期运行稳定性差;而高性能碳基介体(如石墨烯、碳纳米管)则成本高昂,且存在回收困难、潜在纳米毒性等问题,限制其实际应用。

3.2. 非均相锰基材料对过氧乙酸的强化

为了克服均相锰活化过氧乙酸过程中存在的 pH 适用范围受限、金属离子难以回收、易造成二次污染等问题,开发具有高催化活性、长使用寿命、宽 pH 适应性且成本低廉的非均相锰基材料已成为当前研究的重点方向。非均相锰基材料一方面可通过表面溶解或还原作用释放少量 Mn(II)/Mn(III)进入溶液,以均

相路径活化过氧乙酸；另一方面，丰富的活性位点和可调控的电子结构有利于构建污染物-催化剂-氧化剂三元界面，促进非自由基路径，进而通过自由基或非自由基途径高效降解污染物，从而增强对复杂水质中共存阴离子和天然有机物的抗干扰能力。目前，已报道可用于活化过氧乙酸的均相锰基材料主要包括锰氧化物、锰基双金属复合材料、锰氧化物负载型催化剂以及单原子锰锚定材料等。

Dong 等[45]研究发现，有缺陷的 MnO_2 催化剂($\text{MnO}_2\text{-D}$)被证明能有效活化 PAA，实现磺胺甲噁(SMT)的完全降解。与 MnO_2 相比具有饱和配位结构， $\text{MnO}_2\text{-D}$ 催化剂表现出更高的表面电子密度和丰富的表面氧空位(OVs)，显著提升了其催化活性。 $\text{MnO}_2\text{-D}$ 催化剂能在极小干扰下保持活性，免受无机阴离子、腐殖酸、不同 pH 值和真实水环境的影响。此外， $\text{MnO}_2\text{-D/PAA}$ 系统在减轻 SMT 毒性和消除多种微污染物方面表现有效。Dong 等[36]使用简单的机械球磨策略显著提高 Mn_2O_3 活化 PAA 的能力，在 30 min 内通过 $\text{bm-Mn}_2\text{O}_3$ 的活化 PAA 快速降解双酚 A (BPA)，且其降解动力学速率提高了 3.4 倍。Zhang 等[46]成功制备了一系列具有不同掺杂比的 Co/Mn 的尖晶石氧化物，其在活化 PAA 中表现出显著的性能，在模拟海水养殖废水中， $\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4/\text{PAA}$ 工艺展现出更强的磺胺甲噁(SMX)降解活性，表明该工艺在高盐废水处理中具有巨大潜力，锰物种通过加速电子转移、降低能量势垒及优化 Co 3d 轨道上成键与反键态分布，显著促进了钴位点的催化活性。He 等[47]将饮用水处理过程中产生的废锰砂(WMS)作为一种新型锰资源再利用，可有效激活 PAA，显著增强水中 NPX 的降解。通过淬灭实验和甲基苯基亚砷氧化实验，确认 Mn(V)是 WMS/PAA 体系降解 NPX 的主要活性物种，且其经过 5 个循环后，降解率从 100%下降至 88%。

目前，非均相锰基材料在活化过氧乙酸过程中仍面临催化活性不足、循环稳定性有限以及锰组分在反应中易溶出等问题。尤其在酸性或强氧化条件下，Mn(II/III)的浸出不仅导致催化剂失活，还可能引发二次污染。未来，非均相锰基材料的研究应从其组成与微观结构设计入手，着重提升材料的结构稳定性和表面反应活性。通过调控锰氧化物的晶相与价态分布、优化载体与活性组分的界面耦合、加速材料内部及界面的电子迁移速率，并增强对过氧乙酸分子的吸附与定向活化能力，有望显著提高锰基催化剂的利用效率与长期运行性能。

4. 锰/过氧乙酸技术降解有机污染物的应用

4.1. 不同水质中锰/过氧乙酸的应用

基于 Mn/PAA 的高级氧化技术可通过自由基与非自由基等多种路径高效氧化降解有机污染物，从而在地表水、地下水修复、生活污水深度处理及工业废水净化等领域展现出良好的应用潜力。

针对地表水和地下水中普遍存在的痕量新兴污染物，Mn/PAA 及其强化体系可实现快速、选择性去除。例如，SMX 作为环境中频繁检出的典型药物污染物，在 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PAA}$ 系统中，12 min 内去除率超过 95% [48]。而在 Mn(II)-NTA/PAA 体系中，其降解效率进一步提升，5 秒内去除率可达 79.4% [25]。此外，Mn/PAA 体系结合膜工艺以结合膜过滤技术，为污染缓解和催化剂回收提供了有前景的方法。Feng 等[49]将废弃锂离子电池正极材料(LiMn_2O_4)表面构筑丰富的氧空位，将其负载到多孔膜上，制备成一种兼具催化与分离功能的催化膜，用于高效活化 PAA，该催化膜/PAA 体系在中性条件下可快速降解多种典型有机污染物(如双酚 A、抗生素、染料等)，且循环稳定性好、金属浸出低，展现出良好的环境安全性和工程应用潜力。上述结果表明，Mn/PAA 技术不仅具备高效降解能力，还在水处理集成工艺中具有协同增效价值。

工业废水中通常含有结构复杂、毒性高且生物难降解的有机污染物(如酚类、染料、抗生素、农药等)，常规物理或生物处理技术往往难以实现其有效去除。在此背景下，Mn/PAA 及其强化体系凭借其可同时产生自由基与非自由基等多种高活性氧化路径[50]，成为处理此类废水的有效高级氧化策略。该体系能够

高效矿化或转化多种顽固性污染物, 显著降低废水毒性并提升其生物可处理性。表 1 总结了近年来 Mn/PAA 经过强化手段处理含酚类如苯酚、合成染料及药物类工业废水中的应用效果, 包括降解效率、强化手段及最优运行条件, 充分体现了其在复杂工业废水深度处理中的技术优势与应用潜力。

Table 1. Application of manganese/peracetic acid and its enhanced technology in the degradation of organic pollutants in industrial wastewater

表 1. 锰/过氧乙酸及其强化技术在降解工业废水有机污染物的应用

有机污染物		强化手段	反应条件	活性物种(ROS)	反应速率常数(k_{obs})	去除率 (%)	参考文献
类型	名称						
	SMX	NTA	[PAA] ₀ = 0.2 mM, [NTA] ₀ = 25.0 μM, [SMX] ₀ = 10.0 μM, pH ₀ = 6.5, t = 60 s	Mn(V)、RO [•]		98.4	[25]
药物	ATZ	EDDS	[PAA] ₀ = 500.0 μM, [Mn(II)] ₀ = 20.0 μM, [EDDS] = 80.0 μM, [ATZ] ₀ = 10.0 μM. pH ₀ = 5, t = 50 min	¹ O ₂ , Mn(V), CH ₃ C(O)O [•] /CH ₃ C(O)OO [•]		100	[17]
	CBZ	SO	[PAA] ₀ = 200.0 μM, [Mn(II)] ₀ = 50.0 μM, [SO] ₀ = 100.0 μM, [CBZ] = 10 Mm, pH ₀ = 5.5, t = 30 min	CH ₃ C(O)O [•] /CH ₃ C(O)OO [•] , Mn(V)	0.2738	83	[28]
染料	橙黄 II	无	[PAA] ₀ = 10.0 mM, [Mn(II)] ₀ = 100.0 μM, [Origin II] ₀ = 20.0 μM, pH ₀ = 9.5, t = 30 min	Mn(IV) = O		99	[39]
酚类	对甲酚	MnO ₂	[PAA] ₀ = 1.0 mM, [MnO ₂] ₀ = 0.1 g/L, [p-CH ₃] ₀ = 10 mg/L, pH ₀ = 3.4, t = 50 min	Mn(III)		100	[19]
	BPA	NTA	[PAA] ₀ = 200 μM, [MetalIII] ₀ = 20 μM, [NTA] = 20.0 [BPA] ₀ = 10 μM, pH ₀ = 5.0, t = 15 s	Mn(IV) = O、RO [•] 、 [•] OH		81	[50]

注: 表格中 M 表示 mol/L; 2) 表格中英文简写及其全称对应如下: SMX-磺胺甲恶唑、NTA-亚硝基三乙酸、ATZ-阿特拉津、EDDS-乙二胺-N, N'-二琥珀酸、CBZ-卡马西平、SO-草酸钠、BPA-双酚 A。

4.2. 锰/过氧乙酸体系去除污染物的毒性分析

Mn/PAA 体系降解有机物时, 若水体含硝酸盐/亚硝酸盐或卤素离子, 易生成有毒副产物, 给环境带来二次污染[19][44]。含氮条件下, 体系可生成·NO₂自由基, 与苯胺、酚类等反应生成致突变的硝基化合物[36]; 卤素离子存在时, 高价锰物种可氧化生成次卤酸, 进而与有机物反应形成卤代酚、三卤甲烷等致癌副产物[31]。

为抑制副产物生成, 建议从以下方面进行优化调控: ① 将 pH 控制在弱碱性(8-9), 以抑制·NO₂生成并降低次卤酸活性; ② 采用 PAA 分批投加或调控 Mn/PAA 摩尔比, 避免局部过氧化; ③ 投加微量清除剂(如叔丁醇、尿素), 定向阻断硝化或卤化链式反应; ④ 选用以高价锰为主、倾向非自由基电子转移机制的催化剂(如 OMS-2、δ-MnO₂), 提高反应选择性。此外, 对残留毒性物质通过生物降解或物理吸附(如活性炭、树脂)来处理, 以降低水环境二次污染。综上, 通过反应条件精准调控、催化剂合成与多种处理方法协同, 可在维持 Mn/PAA 体系高效降解能力的同时, 显著降低其环境健康风险, 推动该技术绿色化发展。

5. 结论与展望

基于锰/过氧乙酸(Mn/PAA)的高级氧化技术可通过产生自由基或非自由基活性物种高效降解水中有机污染物,具有氧化能力强、反应速率快、试剂相对稳定且易于获取等优势。通过引入外部能量、添加化学助剂或开发非均相锰基催化材料,可显著强化 Mn/PAA 体系的性能,有效缓解其在实际应用中面临的 pH 适用窗口受限、Mn(II)再生困难、高价锰易沉淀失活以及潜在金属溶出等问题。目前,该技术在市政污水深度处理、工业难降解废水净化、地下水修复及新兴污染物控制等领域展现出良好的应用潜力。

建议今后应重点加强以下几个方面的研究:(1) 优化 Mn/PAA 强化策略的经济性与环境友好性。尽管光、电辅助或化学添加剂可提升降解效率,但外加能量存在运行成本高、设备复杂的问题,而化学药剂可能引入二次污染或增加盐度负荷。未来应聚焦于开发低能耗、少药剂甚至无药剂的强化路径,在保障污染物高效去除的同时,最大限度减少锰泥生成、降低运行成本并避免副产物风险;(2) 研发高性能、低成本、环境友好的非均相锰基催化剂。当前多数非均相材料仍面临制备复杂、循环稳定性不足、锰浸出风险或原料成本较高等挑战。应着力设计结构可调、价态可控、载体协同的锰基复合材料,提升其在宽 pH 范围内的活性与耐久性,并推动废旧资源的高值化再利用;(3) 拓展 Mn/PAA 技术的适配应用场景,推动工程化集成应用。鉴于其对共存阴离子和天然有机物具有一定抗干扰能力,可优先将其定位为深度处理或应急处理单元,用于去除常规工艺难以降解的微量新兴污染物。同时,积极探索 Mn/PAA 与生物处理、膜分离、吸附等工艺的耦合模式,构建“预氧化-生化-深度净化”多级协同系统,以应对成分复杂、水质波动大的实际废水处理需求。

基金项目

国家自然科学基金(52200154)。

参考文献

- [1] Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., *et al.* (2014) A Review on the Occurrence of Micropollutants in the Aquatic Environment and Their Fate and Removal during Wastewater Treatment. *Science of The Total Environment*, **473**, 619-641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- [2] Xing, M., Xu, W., Dong, C., Bai, Y., Zeng, J., Zhou, Y., *et al.* (2018) Metal Sulfides as Excellent Co-Catalysts for H₂O₂ Decomposition in Advanced Oxidation Processes. *Chem*, **4**, 1359-1372. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.03.002>
- [3] Zhou, G., Xu, Y., Wang, P., Tang, L., Cheng, Y., Jin, J., *et al.* (2024) Homogenization Spin Coating Strategy for Synthesizing IM-BTO Photocatalytic Membrane Aims to Tetracycline Selectively Degradation. *Chemical Engineering Journal*, **486**, Article 150163. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150163>
- [4] Ao, X., Eloranta, J., Huang, C., Santoro, D., Sun, W., Lu, Z., *et al.* (2021) Peracetic Acid-Based Advanced Oxidation Processes for Decontamination and Disinfection of Water: A Review. *Water Research*, **188**, Article 116479. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116479>
- [5] Wang, L., Wei, J., Li, Y., Huo, J., Ji, W., Cui, N., *et al.* (2023) A State-of-the-Art Review on Heterogeneous Catalysts-Mediated Activation of Peracetic Acid for Micropollutants Degradation: Classification of Reaction Pathways, Mechanisms, Influencing Factors and DFT Calculation. *Chemical Engineering Journal*, **477**, Article 147051. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147051>
- [6] Zhang, L., Liu, Y. and Fu, Y. (2020) Degradation Kinetics and Mechanism of Diclofenac by UV/Peracetic Acid. *RSC Advances*, **10**, 9907-9916. <https://doi.org/10.1039/d0ra00363h>
- [7] Zhang, T. and Huang, C. (2020) Modeling the Kinetics of UV/Peracetic Acid Advanced Oxidation Process. *Environmental Science & Technology*, **54**, 7579-7590. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06826>
- [8] Wang, J., Wan, Y., Ding, J., Wang, Z., Ma, J., Xie, P., *et al.* (2020) Thermal Activation of Peracetic Acid in Aquatic Solution: The Mechanism and Application to Degrade Sulfamethoxazole. *Environmental Science & Technology*, **54**, 14635-14645. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02061>
- [9] Wang, Z., Wang, J., Xiong, B., Bai, F., Wang, S., Wan, Y., *et al.* (2019) Application of Cobalt/Peracetic Acid to Degrade Sulfamethoxazole at Neutral Condition: Efficiency and Mechanisms. *Environmental Science & Technology*, **54**, 464-

475. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04528>
- [10] Wang, J., Shen, M., Wang, H., Du, Y., Zhou, X., Liao, Z., *et al.* (2020) Red Mud Modified Sludge Biochar for the Activation of Peroxymonosulfate: Singlet Oxygen Dominated Mechanism and Toxicity Prediction. *Science of The Total Environment*, **740**, 140388. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140388>
- [11] Gao, Y., Zhou, Y., Pang, S., Jiang, J., Shen, Y., Song, Y., *et al.* (2021) Enhanced Peroxymonosulfate Activation via Complexed Mn(II): A Novel Non-Radical Oxidation Mechanism Involving Manganese Intermediates. *Water Research*, **193**, Article 116856. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.116856>
- [12] Manoli, K., Li, R., Kim, J., Feng, M., Huang, C. and Sharma, V.K. (2022) Ferrate(VI)-Peracetic Acid Oxidation Process: Rapid Degradation of Pharmaceuticals in Water. *Chemical Engineering Journal*, **429**, Article 132384. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132384>
- [13] Kim, J., Zhang, T., Liu, W., Du, P., Dobson, J.T. and Huang, C. (2019) Advanced Oxidation Process with Peracetic Acid and Fe(II) for Contaminant Degradation. *Environmental Science & Technology*, **53**, 13312-13322. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02991>
- [14] Kim, J., Du, P., Liu, W., Luo, C., Zhao, H. and Huang, C. (2020) Cobalt/Peracetic Acid: Advanced Oxidation of Aromatic Organic Compounds by Acetylperoxyl Radicals. *Environmental Science & Technology*, **54**, 5268-5278. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00356>
- [15] Li, R., Manoli, K., Kim, J., Feng, M., Huang, C. and Sharma, V.K. (2021) Peracetic Acid-Ruthenium(III) Oxidation Process for the Degradation of Micropollutants in Water. *Environmental Science & Technology*, **55**, 9150-9160. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06676>
- [16] Liu, B., Guo, W., Jia, W., Wang, H., Zheng, S., Si, Q., *et al.* (2021) Insights into the Oxidation of Organic Contaminants by Co(II) Activated Peracetic Acid: The Overlooked Role of High-Valent Cobalt-Oxo Species. *Water Research*, **201**, Article 117313. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117313>
- [17] Dong, J., Dong, H., Xiao, J., Li, L., Huang, D. and Zhao, M. (2024) Enhanced Degradation of Micropollutants in a Peracetic Acid/Mn(II) System with EDDS: An Investigation of the Role of Mn Species. *Environmental Science & Technology*, **58**, 12179-12188. <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c00901>
- [18] Shi, Y., Wang, T., Zhou, X., Qian, Y., Zhang, Y. and Chen, J. (2026) Freezing-Modulated Cycle of Manganese Species for Enhanced Non-Radical Oxidation of Micropollutants in the Peracetic Acid/Mn(IV) System. *Water Research*, **291**, Article 125221. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2025.125221>
- [19] Liu, X., Cui, K., Yao, Y., Chen, X., Li, C., Chen, Y., *et al.* (2024) Enhanced Removal of Phenolic Pollutants over MnO₂ Initiated by Peracetic Acid: *In Situ* Generation of a Heterogeneous Mn(III)-Hydroperoxo Complex. *Chemical Engineering Journal*, **500**, Article 157135. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.157135>
- [20] Shi, Y., Xiao, S., Qian, Y., Huang, C., Chen, J., Li, N., *et al.* (2024) Revisiting the Synergistic Oxidation of Peracetic Acid and Permanganate(VII) Towards Micropollutants: The Enhanced Electron Transfer Mechanism of Reactive Manganese Species. *Water Research*, **262**, Article 122105. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122105>
- [21] 吴家宝, 刘艳彪. 活化过氧乙酸降解新污染物: 过程、性能和机制[J]. 能源环境保护, 2024, 38(1): 24-37.
- [22] 熊伶, 赵林, 张静, 等. 铁/过氧乙酸氧化体系降解有机污染物的研究进展[J]. 水处理技术, 2025, 51(11): 1-8.
- [23] 李怡宁, 隋铭皓. 基于过氧乙酸的高级氧化技术及其在水处理消毒中的应用[J]. 化学进展, 2023, 35(8): 1258-1265.
- [24] da Silva, W.P., Carlos, T.D., Cavallini, G.S. and Pereira, D.H. (2020) Peracetic Acid: Structural Elucidation for Applications in Wastewater Treatment. *Water Research*, **168**, Article 115143. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115143>
- [25] Liu, Y., Zhou, R., Tang, Y., Li, X., Xu, L. and Fu, Y. (2024) Enhanced Mn(II)/Peracetic Acid by Nitritotriacetic Acid to Degrade Organic Contaminants: Role of Mn(V) and Organic Radicals. *Scientific Reports*, **14**, Article No. 29686. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-81368-0>
- [26] Kim, J., Wang, J., Ashley, D.C., Sharma, V.K. and Huang, C. (2023) Picolinic Acid-Mediated Catalysis of Mn(II) for Peracetic Acid Oxidation Processes: Formation of High-Valent Mn Species. *Environmental Science & Technology*, **57**, 18929-18939. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c00765>
- [27] 王辉锋, 郭艳菲, 郭壮, 等. 活化过氧乙酸技术降解环境有机污染物的研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2023, 13(6): 2154-2164.
- [28] Yang, X., Yu, H., Hong, L., Huang, Z., Zeng, Q., Yao, X., *et al.* (2025) Enhanced Oxidation of Carbamazepine Using Mn(II)-Activated Peracetic Acid: A Novel Advanced Oxidation Process Involving the Significant Role of Ligand Effects. *Molecules*, **30**, Article 2690. <https://doi.org/10.3390/molecules30132690>
- [29] Caretti, C. and Lubello, C. (2003) Wastewater Disinfection with PAA and UV Combined Treatment: A Pilot Plant Study. *Water Research*, **37**, 2365-2371. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(03\)00025-3](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(03)00025-3)
- [30] He, L., Zou, J., Wu, J., Li, S., Wu, Z., Huang, Y., *et al.* (2024) Highly Efficient Degradation of Emerging Contaminants with Sodium Bicarbonate-Enhanced Mn(II)/Peracetic Acid Process: Formation and Contribution of Mn(V). *Environmental*

- Science & Technology*, **58**, 20313-20326. <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c06878>
- [31] Li, P., Su, P., Lv, Q., Lu, Q., Xu, Y., Hou, X., *et al.* (2026) UVB-Activated Permanganate Enables Rapid Emerging Organic Contaminants Decontamination through Synergistic HO• and Reactive Manganese Species. *Water Research*, **290**, Article 125021. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2025.125021>
- [32] Zhang, X., Yang, Z., Li, H. and Pan, B. (2025) Identifying the Nonradical Mechanism in Mn Oxide-Mediated Peracetic Acid Activation Processes: Reactive Metal Species vs Electron Transfer Process. *ACS ES&T Water*, **5**, 1406-1415. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.4c01147>
- [33] Ember, E., Rothbart, S., Puchta, R. and van Eldik, R. (2009) Metal Ion-Catalyzed Oxidative Degradation of Orange II by H₂O₂. High Catalytic Activity of Simple Manganese Salts. *New Journal of Chemistry*, **33**, 34-49. <https://doi.org/10.1039/b813725k>
- [34] Wang, J., Chai, Z., Su, H., Du, E., Guan, X. and Guo, H. (2024) Unraveling the Role of Humic Acid in the Oxidation of Phenolic Contaminants by Soluble Manganese Oxo-Anions. *Environmental Science & Technology*, **58**, 8576-8586. <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c00988>
- [35] Dong, J., Dong, H., Li, Y., Xiao, J., Li, L., Huang, D., *et al.* (2023) Low Additive Peracetic Acid Enhanced Sulfamethazine Degradation by Permanganate: A Mechanistic Study. *Water Research*, **242**, Article 120298. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120298>
- [36] Dong, Y., He, C., Sun, S., Liu, J., Xie, Z., Li, J., *et al.* (2024) Mechanically Treated Mn₂O₃ Triggers Peracetic Acid Activation for Superior Non-Radical Oxidation of Micropollutants: Identification of Reactive Complexes. *Water Research*, **255**, Article 121486. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121486>
- [37] Huo, X., Yi, H., Ma, D., Xu, F., Yan, H., Tang, L., *et al.* (2024) Reactive Complexes Mediated Singlet Oxygen Production by MnO₂ Catalyzed Peracetic Acid: Characterization and DFT Study. *Chemical Engineering Journal*, **497**, Article 154571. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154571>
- [38] Zhou, Y., Qin, F., Wang, W., Huang, C., Hou, C., Hu, J., *et al.* (2026) The Double Driving Mechanism Involved Ultrafast Fenton-Like Process for Efficient Degradation of Pharmaceuticals in Hospital Wastewater. *Chemical Engineering Journal*, **527**, Article 171643. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.171643>
- [39] Rothbart, S., Ember, E.E. and van Eldik, R. (2012) Mechanistic Studies on the Oxidative Degradation of Orange II by Peracetic Acid Catalyzed by Simple Manganese(II) Salts. Tuning the Lifetime of the Catalyst. *New Journal of Chemistry*, **36**, 732-748. <https://doi.org/10.1039/c2nj20852k>
- [40] Nguyen, T., Ho, T., Chen, C., Chen, W., Bui, X., Hsieh, S., *et al.* (2024) Enhancing the Degradation of Microplastics through Combined Kmno₄ Oxidation and UV Radiation. *Journal of Environmental Management*, **370**, Article 122942. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122942>
- [41] Fan, J., Zeng, J., Li, X., Guo, K., Liu, W. and Fang, J. (2023) Multiple Roles of UV/KMnO₄ in Cyanobacteria Containing Water Treatment: Cell Inactivation & Removal, and Microcystin Degradation. *Journal of Hazardous Materials*, **457**, Article 131772. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131772>
- [42] Magesh, G., Arun, A.P., Poonguzhali, R.V., Kumar, E.R., Pradeep, I., Ranjith Kumar, R., *et al.* (2025) Pure α -MnO₂ and Ag Decorated α -MnO₂ Nanorods for Photocatalytic Activity. *Journal of Molecular Structure*, **1329**, Article 141444. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.141444>
- [43] Wang, Z., Sheng, H., Xiang, L., Bian, Y., Herzberger, A., Cheng, H., *et al.* (2022) Different Performance of Pyrene Biodegradation on Metal-Modified Montmorillonite: Role of Surface Metal Ions from a Bioelectrochemical Perspective. *Science of The Total Environment*, **805**, Article 150324. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150324>
- [44] Zhou, Y., Zeng, Z., Fu, J., Gao, Y., Ma, J., Zhang, Z., *et al.* (2024) New Insights into the Role of Humic Acid in Permanganate Oxidation of Diclofenac: A Novel Electron Transfer Mechanism. *Environmental Science & Technology*, **58**, 4019-4028. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c10703>
- [45] Dong, J., Li, L., Zhang, C., Huang, D., Li, X., Zhao, M., *et al.* (2025) Mechanistic Insights into Sulfamethazine Degradation by Defect-Rich MnO₂-Activated Peracetic Acid. *ACS ES&T Engineering*, **5**, 607-619. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.4c00596>
- [46] Zhang, L., Chen, J., Zheng, T., Xu, Y., Liu, T., Yin, W., *et al.* (2023) Co-Mn Spinel Oxides Trigger Peracetic Acid Activation for Ultrafast Degradation of Sulfonamide Antibiotics: Unveiling Critical Role of Mn Species in Boosting Co Activity. *Water Research*, **229**, Article 119462. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119462>
- [47] He, L., Zou, J., Wu, Z., Li, S., Li, J., Wu, J., *et al.* (2025) Waste Manganese Sand Activated Peracetic Acid for Efficient Degradation of Emerging Contaminants: Resource Utilization and Dual-Phase Mechanism. *Chemical Engineering Journal*, **504**, Article 159144. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.159144>
- [48] Zhou, R., Zhou, G., Liu, Y., Liu, S., Wang, S. and Fu, Y. (2022) Activated Peracetic Acid by Mn₃O₄ for Sulfamethoxazole Degradation: A Novel Heterogeneous Advanced Oxidation Process. *Chemosphere*, **306**, Article 135506. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135506>

- [49] Feng, L., Liao, X., Jiang, F., Tong, N., Dai, N., Zhang, L., *et al.* (2024) Oxygen Vacancies-Enriched Spent Lithium-Ion Battery Cathode Materials Loaded Catalytic Membrane for Effective Peracetic Acid Activation and Organic Pollutants Degradation. *Journal of Hazardous Materials*, **480**, Article 136444. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.136444>
- [50] Gong, Y., Shen, J., Shen, L., Zhao, S., Wu, Y., Zhou, Y., *et al.* (2023) Whose Oxygen Atom Is Transferred to the Products? A Case Study of Peracetic Acid Activation via Complexed Mn^{II} for Organic Contaminant Degradation. *Environmental Science & Technology*, **57**, 6723-6732. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c09611>