

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 過渡金屬輔酶及金屬催化氯酚還原性脫氯之研究 Reductive dechlorination of chlorophenol by transition-metal coenzymes and metals

計畫編號：NSC 88-2211-E-002-046

執行期限：87年8月1日至88年7月31日

主持人：曾四恭

執行機構及單位名稱：國立台灣大學環境工程研究所

### 一、中文摘要

本研究利用混合電位理論量測鋅金屬腐蝕電位( $E_{\text{corr}}$ )，並結合 pourbaix diagram 分析氯酚脫氯反應與鋅金屬表面之關係，結果當金屬在 corrosion phase 時脫氯發生且隨 pH 愈低反應愈快，各種氯酚之脫氯速度以五氯酚(PCP)最快，脫氯產物包括：2,3,4,6-tetrachlorophenol (2,3,4,6-TeCP)，2,3,5,6-tetrachlorophenol (2,3,5,6-TeCP)，2,3,6-trichlorophenol (2,3,6-TCP)，2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP)。隨含氯量愈少脫氯速率愈低，4-CP 及 2-CP 在 20 天之反應則無脫氯現象。當在 passivation phase 時，各種氯酚皆無反應，結果顯示當金屬表面有鈍化層時，將阻礙脫氯反應之產生，故利用金屬脫氯必需控制在 corrosion phase 始能促使反應發生。鐵及鋁金屬在未以酸前處理下，脫氯效果明顯低於鋅。而利用金屬輔酶 vitamin B<sub>12</sub> 對氯酚之脫氯，由於對氧非常敏感，無法長時間持續脫氯為主要問題。

關鍵詞：氯酚、鋅、鐵、鋁、還原性脫氯  
Abstract

Surface reaction mechanisms are very important when chlorinated organic compounds are dechlorinated by reducing metals. In this paper, the corrosion potentials of zinc metal and Pourbaix

diagram are applied to understand the surface reaction of reduction of chlorophenols (CPs) by zinc. Dechlorination of CPs occurs in corrosion phase of zinc under anaerobic conditions, and decreasing pH increased the reduction rate obviously. Pentachlorophenol degradation in acid solution quickly occurs in several hours, but the stepwise dechlorination substantially become slower. Thus, the predominant products are 2,3,4,6-TeCP, 2,3,5,6-TeCP, 2,3,5-TCP, 2,4,6-TCP. From the pseudo-first-order rate constants for CPs reactions show the dechlorination rates by zinc are directly proportional to the degree of chlorination. Dechlorination of CPs under passivation phase of zinc is not observed. It shows a passivating film of Zn(OH)<sub>2</sub>, which acts as a kinetic barrier to prevent reductive dechlorination of CPs.

Keywords: Chlorophenol, Zinc, Iron, Aluminum, Reductive dechlorination

### 二、緣由及目的

含氯有機化合物(COC)由於其毒性及生物累積性，當地下含水層受污染時，往往在復育上造成極大困難，尤其如 PCP 等廣泛用於木材防腐劑，易腐蝕皮膚且劇毒之化合物，由於分佈係數( $K_{ow}$ )很高

(Schellenbrg et al., 1984), 一旦污染, 土壤中之含量常為水中之數十或數百倍, 因此, 生物處理系統會殘留無法處理之含氣芳香族化合物(CAC), 而至目前為止並未有較佳之方法。幾種方法目前正持續研究中, 由於地下水中, 低氧化還原電位(-100mV), 故還原性脫氣遂為該類化合物降解之途徑, 厭氧微生物之還原性降解能完全礦化 PCP 成  $\text{CO}_2$  及  $\text{CH}_4$ (Bryant et al., 1991; Mikesell et al., 1988), 惟毒性濃度之限制及分解時間常為數十天甚至數個月, 在利用上確有條件限制。而過渡金屬輔酶諸如 vitamin  $\text{B}_{12}$ 、coenzyme  $\text{F}_{430}$ 、hematin 等在檸檬酸鈦還原劑之還原下(-480mv)以固定於單體或液體均質形式能對 PCP 進行還原性脫氣(Gantzer et al., 1991; Smith, 1994), 然而, 這些反應之達成與提供之還原環境息息相關, 高氧化還原電位, 不利反應進行。

利用金屬腐蝕之賈凡尼電池(Galvanic cell)能有效去除多種含氣芳香族化合物如 2,4-D、2,4,5-T、Chlorobenze 等(Sweeny, 1981)。Fe、Al、Zn 為常用之金屬, 其反應速度較快, 通常在幾個小時以內完成反應, 此類方法為電化學方法之一, 以內電解法稱之, 藉由金屬面產生許多氧化還原偶, 使含氣芳香族化合物在陰極進行脫氣。同樣內電解法亦用於含氣脂肪族化合物, 四氯化碳能以 Zn、Mg、Sn、Fe 等金屬有效去除(Matheson et al., 1994, Boronia et al., 1995)因此, 電化學處理方法利用於含氣有機污染物之去除, 有其研究發展空間。本研究旨在利用活性金屬特別是過渡金屬鋅及鐵, 探討其對氣酚脫氣之可行性及反應界面之影響, 混成電位理論(Mixed potential theory)及 Pourbaix diagram 在本研究中首度被結合應用於金屬脫氣之行為。此外, 過渡金屬輔酶亦用

於比較與金屬脫氣之差異。

### 三、實驗設備及方法

金屬表面電位量測：鋅金屬在不同電解質系統之腐蝕電位量測方法如圖 1, 利用 luggin 管靠近金屬表面量測電位, 參考電極為飽和甘汞電極(SCE), 電位以精密電位計量測, 所得之電位皆轉換為相對於標準氫電極電位(SCE)。

金屬脫氣反應：實驗在 Forma 1024 厭氧培養置備以避免氧之干擾, 85%  $\text{N}_2$ +10%  $\text{CO}_2$ +5%  $\text{H}_2$  用於補充培養箱逸散之氣體,  $\text{H}_2$  之作用為去除培養箱殘存之氧, 主要藉 Pd 金屬作為觸媒, 將  $\text{O}_2$  及  $\text{H}_2$  反應為水,  $\text{CO}_2$  用以平衡箱內 pH。25 mL 血清瓶含定量鋅粉、鐵粉或鋁, 12 mL 去氧水加入 4 mL 1 mM 氣酚及 4 mL 丙酮。適當電解質添加以獲得不同之金屬表面。反應以往復式振盪器(120 rpm)或磁石攪拌方式進行, 反應溫度為 35°C。每隔一段時間以針筒抽取適量樣品以 HPLC 分析, 並觀察反應進行所發生之變化。

### 四、結果與討論

#### (一)不同電解質之腐蝕電位及脫氣結果

鋅金屬於去氧蒸餾水中之表面電位為 -0.934 V, 加入丙酮時電位升高至 -0.919 V, 再加入 PCP 儲備溶液時, 電位提高至 -0.895 V, 最後於 0.02 N HCl 中腐蝕電位則為 -0.798 V, 電位提高約 0.1 V, 表示增加腐蝕潛勢, 而在 0.02 N NaOH 中  $E_{\text{corr}}$  則下降至 -0.912 V, 經由金屬表面電位之量測, 較之以氧化還原電位(ORP)更能直接瞭解金屬界面與溶液間之關係, 因 ORP 僅為溶液各物種之綜合電位, 並非金屬表面實際電位。經量測結果, 一般在偏酸環境中  $E_{\text{corr}}$  較高, 不過於 0.02 N  $\text{CH}_3\text{COOH}$  及不含任何電解質之溶液中金屬表面電位則較低。高表面電位表示高腐

蝕潛勢，表 1 為鋅金屬在不同電解質系統中之腐蝕電位與 pH 之關係，將  $E_{\text{corr}}$ -pH 點繪於 Pourbaix diagram (圖 2)，可知鋅金屬表面在大部份之溶液中皆落於 Corrosion phase，而位於 passivation phase 之溶液主要為偏鹼之環境，包括 0.01 N 及 0.02 N NaOH，而  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  passivation films 將同時產生。由鋅之 Pourbaix diagram 可知，在反應初期，絕大部份會於 corrosion phase，換言之，反應初期鋅具有較大之 corrosion phase 區域。

而 PCP 在各系統之反應結果如圖 3，在 0.02 N HCl 及 0.02 N  $\text{CH}_3\text{COOH}$  等酸環境(Figure 3 a, b)，反應速度較快，約 60~70 h 200  $\mu\text{M}$  PCP 即反應完成，產物包括 2,3,4,6-TeCP、2,3,5,6-TeCP、2,3,6-TCP 及 2,4,6-TCP，顯示 PCP 與鋅金屬之反應為逐次脫氯，在酸反應中 2,3,4,6-TeCP、2,3,5,6-TeCP 並不累積，主要累積產物為 2,3,6-TCP 及 2,4,6-TCP，而只有些許之雙氯酚在酸環境中被測到，且在經過 528 h 反應後 2,3,6-TCP 及 2,4,6-TCP 仍然累積，造成脫氯速率之限制。在 0.02 N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  中 PCP 雖在 168 h 後亦完全去除，但是 2,3,4,6-TeCP、2,3,5,6-TeCP、2,3,6-TCP 及 2,4,6-TCP 皆累積。反應性較在酸性系統為差。而在不含任何電解質及 0.02 N KCl 及 NaCl 之環境中，PCP 僅部份反應，累積亦以 TeCP 為主。各種系統之反應結果如表 2，不論反應快慢，當系統位於 corrosion phase 時反應皆能進行。而無任何脫氯在 0.01 N 及 0.02 N 之 NaOH 系統中進行，顯示不同金屬界面將影響脫氯進行，當反應在 passivation phase 進行時， $\text{Zn}(\text{OH})_2$  將沉積於金屬表面形成鈍化膜，阻礙脫氯之進行，而反應會在 corrosion phase 進行，顯示新鮮之鋅金屬表面為活性位址(reactive sites)，能催化脫氯，此外，

pH 低反應快，腐蝕速率增加提供大量之電子且低 pH 氫離子濃度增加，提供 PCP 脫氯加氯所需之  $\text{H}^+$ 。因此，金屬脫氯反應界面將扮演重要角色。

## (二)不同氯酚之脫氯

由於 TCP 造成反應之限制，故必需研究不同氯酚在酸性之脫氯，以瞭解反應之速率及速率之限制，各種氯酚之脫氯情形如表 3，反應速率隨含氯數目多而相對較快。與金屬輔酶比較，除 PCP 外，其它氯酚在鋅金屬表面之反應速率皆較之快一個 order，而利用金屬脫氯還有一個優點，因反應並不需在非常低之 ORP 進行，有別於金屬輔酶對環境之要求較嚴苛。至目前研究中，以金屬脫氯反應快且對環境條件要求低，尤其鋅金屬，有大區域之 corrosion phase，能有效去除 PCP 及 TeCP，不過如同其它方法一樣，不能快速完全脫氯為其缺點，在實驗中，TCP 以下之氯酚反應速率慢，反應速率慢對金屬脫氯而言是不利的，因金屬除進行脫氯外亦會不斷的腐蝕，而使 pH 不斷上升，此將改變界面的特性，也就是說，passive films 將會產生，造成產物之累積。類似的情亦在以鋅，鐵對  $\text{CCl}_4$  之脫氯中發生， $\text{CCl}_4$  快速脫氯而  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  則累積(Matheson et al., 1994, Bononia et al., 1995)。即使如此，此法對於去除高階氯酚仍非常有效。因含氯量愈高毒性愈強，利用金屬脫氯可大大降低毒性。值得一提，因反應之混合物包括乙醇及丙酮之水溶液，鋅能在含溶劑中進行反應，對於地下水之處理有其點，因類似 PCP 之污染物， $K_{\text{ow}}$  是較高的，因此以對環境較親和之甲醇或乙醇等溶劑將氯酚自土壤中釋出為必要之程序，因此處理技術必需要能在含溶劑之環境中進行才有實用性。

## (三)攪拌對反應之影響

不同之攪拌方式影響反應之速率，圖 4 為 PCP 在鋅金屬以磁石攪拌之反應，200  $\mu\text{M}$  PCP 在 6 h 即完全反應，並產生約 57% 之 TeCP，在 PCP 反應後，TeCP 亦隨之反應，在 24 h 內僅剩 10%，惟 TCP 同樣有累積之情形，且在 168 h 後濃度仍高。將圖 4 中一連串脫氯以一階反應描述如下：

$$[\text{PCP}]_t = [\text{PCP}]_0 e^{-k_1 t} \quad (1)$$

$$[\text{TeCP}]_t = \frac{[\text{TeCP}]_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2)$$

$$[\text{TCP}]_t = [\text{TCP}]_{\text{max}} (1 - e^{-k_2 t}) \quad (3)$$

$k_1$ ， $k_2$  分別為 PCP 及 TeCP 之脫氯速率常數，非線性回歸結果如表 4，充份攪拌提高 PCP 假一階反應速率達 4 倍 ( $k_1=0.43 \text{ h}^{-1}$ )，半衰期  $t_{1/2}=1.47 \text{ h}$ ，而 TeCP 之反應速率亦同時提高 ( $k_2=0.14 \text{ h}^{-1}$ )，半衰期  $t_{1/2}=4.95 \text{ h}$ ，比 2,3,4,6-TeCP 及 2,3,5,6-TeCP 以震盪方式之反應快。因此對於 PCP 及 TeCP，質傳控制反應之速率，至於 TCP，增加混合度反應濃度並未明顯下降，顯示化學反應為速率限制。

#### (四)鐵及鋁之脫氯行為

Fe 及 Al 金屬亦在本研究中用於脫氯，同樣的實驗條件，在金屬表面未經酸洗以去除表面氧化物下，在酸性環境中之脫氯結果如圖 5，在 Fe 之反應，初期並未有任何脫氯發生，反應在 4 h 後才進行，並在 2 h 後停止，因反應初期酸可去除部份鈍化層，故經 4 h 後有活性位址供 PCP 脫氯，不過在反應一段時間後，金屬界面又再度鈍化，由 Fe 之 Pourbaix diagram 可知其 passivation 區域較大，因此反應後界面容易形成 passivation film，阻礙反應進行，由 SEM 之觀察，Fe 之界面在反應前後並無太大差別，顯示僅部份金屬表面被活化，並在反應後再度鈍化。至於中間產物，由 HPLC 分析結果並非逐

次脫氯，因此相信 Fe 與 Zn 有不同反應途徑。Al 在未經表面處理情況下亦能與 PCP 進行反應，不過並無低階氯酚被分析到，顯示 Al 與 PCP 之反應亦非逐次脫氯。

#### (五)過度金屬輔酶 vitamin B<sub>12</sub> 之脫氯行為

以檸檬酸鈦- vitamin B<sub>12</sub> 脫氯系統之研究發現，該系統對環境之要求非常嚴苛，因為主要之脫氯物種為 vitamin B<sub>12s</sub>，然而在研究過程中，該物種極易因氧之進入而氧化成為 vitamin B<sub>12a</sub> 使反應終止，這在實際之應用上面臨極大之困難，因此，比較金屬與過度金屬輔酶之脫氯，金屬之應用將具較大空間，故報告中亦對此有更多之研究及說明

#### 五、計畫成果自評

本篇報告首先使用  $E_{\text{corr}}$ -pH 搭配 Pourbaix diagram 分析氯酚在不同界面之反應，結果顯示，氯酚必需在 corrosion phas 使能於金屬表面進行反應，且反應隨腐蝕度增加而增加。當界面位於 passivation 時，無脫氯產生，表示  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  將阻礙脫氯。由於腐蝕金屬表面雖仍有陰陽極之分，但位置相當接近，甚至在同一個位置，因此 passivation 膜易於覆蓋陰陽二極使反應停止，實驗中亦發現，反應初期有明顯  $\text{H}_2$  產生，但經過一段時間後， $\text{H}_2$  明顯減少。

不同氯酚之反應速率隨含氯量愈多反應愈快，而質傳效應明顯影響 PCP 及 TeCP 之反應，增加混合度可提高反應速率 3~4 倍。至於 TCP，則化學反應為主要速率限制，充份混合並未有任何效果。PCP 之脫氯產物主要為 2,3,4,6-TeCP、2,3,5,6-TeCP、2,3,6-TCP 及 2,4,6-TCP，反應與生物脫氯迥異。在實驗中我們同時將未經酸洗之金屬鐵、鋁及鋅在酸性系統中進行反應，鋁在未經任何前處理下呈現出良好脫氯特性，且反應為逐次脫氯，相較於鐵與

鋁，在未經酸洗下反應鈍化且產物亦非低階氯酚，從 Pourbaix diagram 中可知鋅具有較大範圍之腐蝕區域，因此具有應用之潛力。至於鐵、鋁，尤其是鐵，被應用於去除  $\text{CCl}_4$ 、chloroform、methylene chloride、trichloroethylene 等含氯脂肪族化合物反應快速，且為逐次脫氯反應，然在含氯芳香族化合物如氯酚，反應產物則有所不同。利用金屬進行含氯化合物之反應應以脫氯為重點，依此觀點，鋅在應用於含氯芳香族化合物上是值得研究的。更進一步之研究鋅界面與氯酚之反應機制以及完全脫氯之可行性將為後續研究重點。

#### 六、參考文獻

- K. Schellenberg, C. Leuenberger and R. P. Schwarzenbach, Sorption of chlorinated phenol by natural sediment and aquifer material, *Environ. Sci. Technol.* 18, 652-657 (1984)
- F. O. Bryant, D. D. Hale and J. E. Rogers, Regiospecific dechlorination of pentachlorophenol by dichlorophenol-adapted microorganisms in freshwater, anaerobic sediment slurries, *Appl. Environ. Microbiol.* 57, 2293-2301 (1991)
- M. D. Mikesell and S. A. Boyd, Enhancement of pentachlorophenol degradation in soil through induced anaerobiosis and bioaugmentation with anaerobic sewage sludge, *Environ. Sci. Technol.* 22, 1411-1414 (1988)
- C. J. Gantzer and L. P. Wackett, Reductive dechlorination catalyzed by bacterial transition-metal coenzymes, *Environ. Sci. Technol.* 25, 715-722 (1991)
- M. H. Smith and S. L. Woods, Comparison of reactors for oxygen-sensitive reactions: reductive dechlorination of chlorophenol by vitamin  $\text{B}_{12}$ , *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 4107-4110 (1994)
- M. H. Smith and S. L. Woods, Regiospecificity of chlorophenol reductive dechlorination by vitamin  $\text{B}_{12}$ , *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 4111-4115 (1994)
- K. H. Sweeny, The reductive treatment of industrial wastewaters. I process description, *AICHE Symp. Ser.* 77, 67-71 (1981)
- K. H. Sweeny, The reductive treatment of industrial wastewaters. II process applications, *AICHE Symp. Ser.* 77, 72-73 (1981)
- L. J. Matheson and P. G. Tratnyek, Reductive dechlorination of Chlorinated by iron metal, *Environ. Sci. Technol.* 28, 2045-2053 (1994)
- T. Boronia and K. J. Klabunde, Destruction of organohalides in water using metal particles: carbon tetrachloride/water reaction with magnesium, tin, and zinc, *Environ. Sci. Technol.* 29, 1511-1517 (1995)

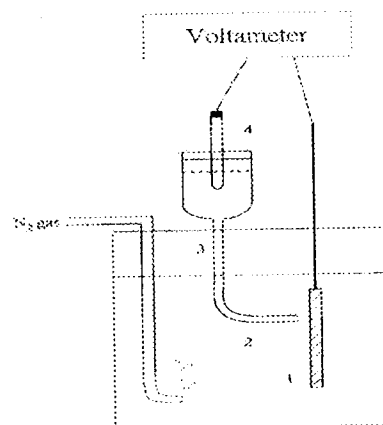


Figure 1. Diagram of the cell used for measuring the corrosion potential of Zn in a variety of dechlorinated electrolyte systems.

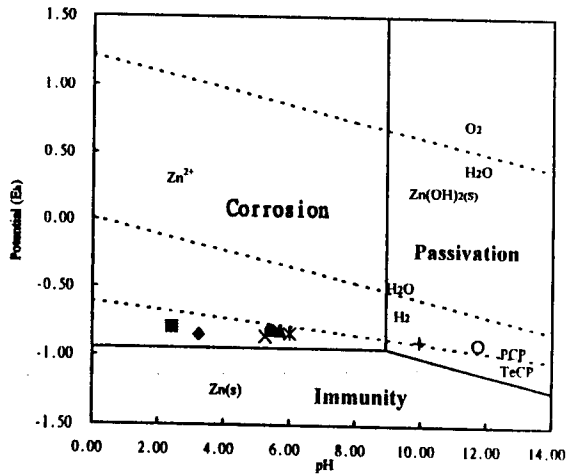


Figure 2. Pourbaix diagram for Zn-H<sub>2</sub>O system and phase of Zn metal surface in various electrolytic systems at the initiation of reaction ( $Zn^{2+}=10^{-6}$  M,  $Cl^{-}=10^{-4}$  M). System: 10 g of Zn, 200  $\mu$ M PCP, and 35 °C in 0.02 N (■) HCl (◆) CH<sub>3</sub>COOH (●) KCl (▲) NH<sub>4</sub>Cl (\*) NaCl (○) NaOH, (+) 0.01 N NaOH (X) without any electrolyte addition.

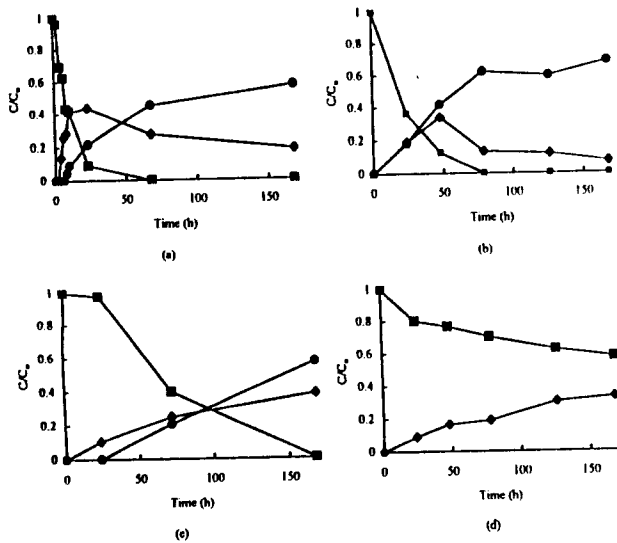


Figure 3. Degradation of PCP by Zn in 0.02 N (a) HCl (b) CH<sub>3</sub>COOH (c) NH<sub>4</sub>Cl (d) KCl. Initial concentration were 200  $\mu$ M PCP. Symbols represent experimental data points: (■) PCP, (◆) 2,3,4,6-TeCP+2,3,5,6-TeCP, (●) 2,3,6-TCP+2,4,6-TCP.  $C/C_0$ , ratio of the concentration of the compounds to the initial concentration of PCP ( $C_0$ ).

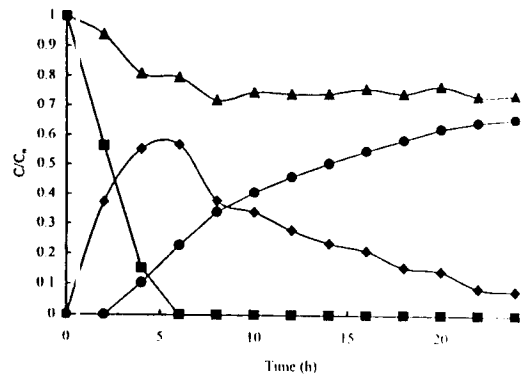


Figure 4. Degradation of PCP by Zn in a well-mixed system by using magnetically stirred. Initial concentration were 200  $\mu$ M PCP. 0.02 N HCl was in the solution. (■) PCP, (◆) 2,3,4,6-TeCP+2,3,5,6-TeCP, (●) 2,3,6-TCP+2,4,6-TCP (▲) total CPs.  $C/C_0$ , ratio of the concentration of the compound to the initial concentration of PCP ( $C_0$ ).

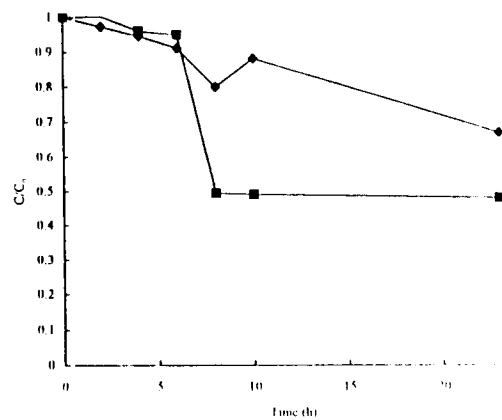


Figure 5. Degradation of PCP by (■) Fe and (◆) Al in 0.02 N HCl. Initial concentration were 200  $\mu$ M PCP ( $C_0$ ).  $C/C_0$ , ratio of the concentration of PCP to the initial concentration of PCP.

Table 1. Corrosion potential of zinc metal and solution pH in various electrolytic systems \*

| Systems                     | pH    | $E_{corr}$ | Phase       |
|-----------------------------|-------|------------|-------------|
| 0.02 N HCl                  | 2.42  | -0.798     | Corrosion   |
| 0.02 N CH <sub>3</sub> COOH | 3.24  | -0.853     | Corrosion   |
| 0.02 N NH <sub>4</sub> Cl   | 5.69  | -0.822     | Corrosion   |
| 0.02 N KCl                  | 5.43  | -0.820     | Corrosion   |
| 0.02 N NaCl                 | 6.00  | -0.841     | Corrosion   |
| 0                           | 5.25  | -0.895     | Corrosion   |
| 0.01 N NaOH                 | 9.95  | -0.895     | Passivation |
| 0.02 N NaOH                 | 11.75 | -0.912     | Passivation |

a. These electrolytic solutions (actone:water:ethanol= 1:3:1) which contain 200  $\mu$ M PCP.

Table 2. Summary of reductive dechlorination of PCP by zinc powder in various corrosion systems<sup>a</sup>

|                             | Initial concentration<br>( $\mu\text{M}$ ) | % Conversion <sup>b</sup> | Product (% yield) <sup>c</sup>  |
|-----------------------------|--|---------------------------|---|
| 0.02 N HCl                  | 200  | 100                       | 2,3,4,6-TeCP, 2,3,5,6-TeCP (16) <sup>d</sup> , 2,3,6-TCP (34.8), 2,4,6-TCP (33.8) |
| 0.02 N CH <sub>3</sub> COOH | 200  | 100                       | 2,3,4,6-TeCP, 2,3,5,6-TeCP (7) <sup>d</sup> , 2,3,6-TCP (40.4), 2,4,6-TCP (27.6)  |
| 0.02 N NH <sub>4</sub> Cl   | 200  | 100                       | 2,3,4,6-TeCP, 2,3,5,6-TeCP (33) <sup>d</sup> , 2,3,6-TCP (41.6), 2,4,6-TCP (24.2) |
| 0.02 N KCl                  | 200  | 42                        | 2,3,4,6-TeCP, 2,3,5,6-TeCP (33) <sup>d</sup>                                      |
| 0.02 N NaCl                 | 200  | 34                        | 2,3,4,6-TeCP, 2,3,5,6-TeCP (23) <sup>d</sup>                                      |
| 0                           | 200  | 30.6                      | 2,3,4,6-TeCP (3.6), 2,3,5,6-TeCP (4.7)  |
| 0.01 N NaOH                 | 200  | 0                         | --  |
| 0.02 N NaOH                 | 200  | 0                         | --  |

- a. The results were determined after a period of 7 days reaction.
- b. Based on disappearance of starting material.
- c. Yield calculated as moles percent initial substrate.
- d. Analytical method could not resolve 2,3,4,6-TeCP and 2,3,5,6-TeCP. One or both products were observed.

Table 3. Summary of reductive dechlorination of CPs by zinc powder in 0.02 N HCl

| Substrate    | Initial concentration<br>( $\mu\text{M}$ ) | % Conversion <sup>a</sup> | Product <sup>b</sup>                             | Pseudo-first-order rate constant<br>$k, \text{h}^{-1}$ |
|--------------|--|---------------------------|--|--|
| PCP          | 200  | 82                        | 2,3,4,6-TeCP, 2,3,5,6-TeCP, 2,3,6-TCP, 2,4,6-TCP | 0.1067   |
| 2,3,4,6-TeCP | 200  | 23                        | 2,4,6-TCP  | 0.0333   |
| 2,3,5,6-TeCP | 200  | 24                        | 2,3,6-TCP  | 0.0258   |
| 2,3,5-TCP    | 200  | 8                         | --   | 0.0103   |
| 2,4,5-TCP    | 200  | 12                        | --   | 0.0087   |
| 2,4,6-TCP    | 200  | 12                        | 2,4-DCI, 4-CP, 2-CP                              | 0.0085   |

- a. The conversion ratios of CPs were calculated after a period of 23 h, and no dechlorination was observed for 2,4-DCI, 4-CP and 2-CP within 23 h reactions.
- b. The products of 2,3,5-TCP and 2,4,5-TCP were not identified further.

Table 4. Kinetics of PCP Disappearance<sup>a</sup>

| CPs          | $k_1 (\text{h}^{-1})$ | $k_2 (\text{h}^{-1})$ |
|--------------|-----------------------|-----------------------|
| PCP (eq 9)   | 0.43                  |                       |
| TeCP (eq 10) | 0.33                  | 0.14                  |
| TCP (eq 11)  |                       | 0.18                  |

- a. Experiment performed at 35°C and magnetically stirred using 10 g of zinc