

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.10.002

## 亚甲基环己烷气相臭氧氧化反应\*

姚磊<sup>1,2</sup> 马嫣<sup>1,2\*\*</sup> 陈敏东<sup>1,2</sup>

(1. 江苏省大气环境监测与污染控制高新技术研究重点实验室, 南京, 210044;

2. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京, 210044)

**摘要** 采用烟雾箱实验模拟了亚甲基环己烷气相臭氧氧化反应过程. 利用气质联用(GC-MS)鉴定了亚甲基环己烷气相臭氧氧化反应生成的二次有机气溶胶(SOA)产物, 考察了不同实验条件下低挥发性多官能有机物的形成, 提出了产物的形成机理, 并与1-甲基环己烯臭氧氧化实验的结果进行了对比.

**关键词** 亚甲基环己烷, 臭氧氧化, SOA, 多官能有机酸.

大气气溶胶对人类健康、能见度降低以及气候变化有着重要的影响. 其中一次和二次有机化合物约占大气气溶胶总量的90%<sup>[1]</sup>. 二次有机气溶胶(SOA)主要来自于一次人为源和生物源释放的挥发性有机物的大气氧化, 生成低挥发性产物的气-粒分配, 也可能来自于非均相和水相反应<sup>[2-3]</sup>. 生物源排放的挥发性有机物(VOCs)是大气中生成二次有机气溶胶(SOA)的重要前体物<sup>[4]</sup>. 萜烯类化合物(terpenes)占生物源VOCs比重较大. 单萜烯( $\alpha$ -pinene、 $\beta$ -pinene、sabinene、limonene)约占全球萜类排放(除去异戊二烯)的40%—80%<sup>[5]</sup>.  $\beta$ -蒎烯( $\beta$ -pinene)为自然界中常见的萜烯排放物, 其臭氧氧化生成SOA的研究已经有较多的报道. 以往研究中较多鉴别了臭氧氧化反应的产物, 对其产物的生成机理, 尤其是较低挥发性SOA的生成机理报道较少.

关于亚甲基环己烷的臭氧氧化反应的实验研究只有少数报道. Hatakeyama等<sup>[6]</sup>在没有 $\cdot$ OH清除剂的情况下, 用傅立叶红外分光光度计鉴别出了环己酮、甲醛和二氧化碳为其主要的气相产物. Grosjean等<sup>[7]</sup>在臭氧氧化实验中采用了环己烷或异丙醇作为 $\cdot$ OH清除剂, 但只测量了羰基环己酮和甲醛的产率. 在近期研究中, Koch等<sup>[8]</sup>分析了亚甲基环己烷与臭氧反应生成的羧酸, 通过衍生化手段和气质联用(GC-MS)分析, 检测出主要的颗粒相产物——己二酸, 以及少量的6-氧代己酸和戊二酸. Müller<sup>[9]</sup>等采用毛细管电泳-电喷雾离子阱质谱(CE/ESI-ITMS), 鉴别了己二酸、戊二酸为亚甲基环己烷臭氧氧化反应的主要产物, 同时也观察到了一些高分子量的二聚物的形成. Wolf<sup>[10]</sup>等研究了压力对1-甲基环己烯、亚甲基环己烷、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯等环烯烃臭氧氧化体系中SOA产率的影响, 强调了Criegee中间体(Criegee intermediate, CI)通过异构为氢过氧化物(hydroperoxide)的分解途径对于SOA形成的重要性.

由于亚甲基环己烷与 $\beta$ -蒎烯结构十分相似, 都有六元环结构和一个环外亚甲基. 因此, 本研究选取亚甲基环己烷为 $\beta$ -蒎烯的简单模型化合物, 通过烟雾箱实验模拟其气相臭氧氧化反应, 并通过实验手段研究反应形成的SOA中有机酸产物的产率及形成机理. 在前期的工作中<sup>[11]</sup>, 本课题组已经研究了1-甲基环己烯臭氧氧化反应的机理, 亚甲基环己烷是1-甲基环己烯的同分异构体, 唯一的区别在于双键位置不同. 因此, 在实验结果的基础上, 对比亚甲基环己烷与1-甲基环己烯臭氧氧化体系<sup>[11]</sup>中产物形成的相似与不同之处, 将有助于了解产物与母体结构之间的关系, 以及考察环内烯烃和环外烯烃反应机理的联系和区别, 研究结果可帮助进一步了解环烯烃和萜烯气相臭氧氧化体系中SOA产物形成机理的异同, 有助于建立包含SOA产物组成和形成途径的详细对流层化学模型.

## 1 实验部分

臭氧氧化实验在一个体积为80 L的Teflon室内烟雾箱中进行模拟. 所有实验均在一个大气压和室

2012年12月18日收稿.

\* 国家自然科学基金项目(40905057); 江苏省自然科学基金(BK2012861); 江苏省属高校自然科学基金研究项目(09KJB170004)资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: mayan@nuist.edu.cn

温(293 K)下进行. 实验中使用紫外-可见分光光度计、气相色谱(GC-FID)和气质联用(GC-MS)测定反应物浓度和产物的化学组成. 烯烃反应浓度为 $(15-20) \times 10^{-6}$  (V/V) (采用 GC-FID 测量), 臭氧浓度为 $(10-15) \times 10^{-6}$  (V/V). 实验中加入过量的环己烷或甲醇(均为色谱纯购自 Sigma-Aldrich 公司)以清除反应中产生的  $\cdot\text{OH}$ . 臭氧来自于臭氧发生器(Jelight Company Model 600), 产生的臭氧浓度由紫外-可见分光光度计测量.

每次实验前均使用大量清洁空气(来源于 Aadco 737 pure air generator)冲洗烟雾箱, 直到烟雾箱中的碳氢化合物和臭氧浓度均低于仪器检测限. 实验中通过气泡湿化器为注入烟雾箱的清洁空气加湿, 从而控制烟雾箱中的湿度. 根据反应速率方程  $-d[\text{O}_3]/dt = k \times [\text{O}_3] \times [\text{亚甲基环己烷}]$ , 速率常数  $k$  和反应物初始浓度计算反应所需时间. 当反应基本结束( $\geq 95\%$ ,  $\sim 20$  min), 采用聚四氟乙烯滤膜(Schleicher and Schuell TE 36 0.45  $\mu\text{m}$ )采集颗粒相产物. 在 60  $^{\circ}\text{C}$  条件下使用 14% 三氟化硼/甲醇溶液(购自 Fluka 公司)对颗粒相产物进行衍生化处理 30 min, 使其中的有机酸转化为低极性的甲酯, 然后用正己烷萃取, 进行 GC-MS(Agilent 6890N/5975I)分析.

实验中, 每个反应均进行了空白对照实验, 以检验系统背景值的干扰. 另外, 对所采集颗粒物样品采用直接进样法分析对比, 以确定所检测到的甲酯化合物来自臭氧氧化生成的有机酸的衍生化过程, 而不是直接来自臭氧氧化反应. 对比分析方法如下: 采集滤膜样品经  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  超声提取, 所得溶液通过氮吹定容后直接使用 GC-MS 分析, 分析方法和衍生化产物的相同<sup>[11]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 亚甲基环己烷臭氧氧化反应产物

将反应收集到的 SOA 产物进行衍生化处理和 GC-MS 分析, 其全扫描色谱图如图 1 所示.

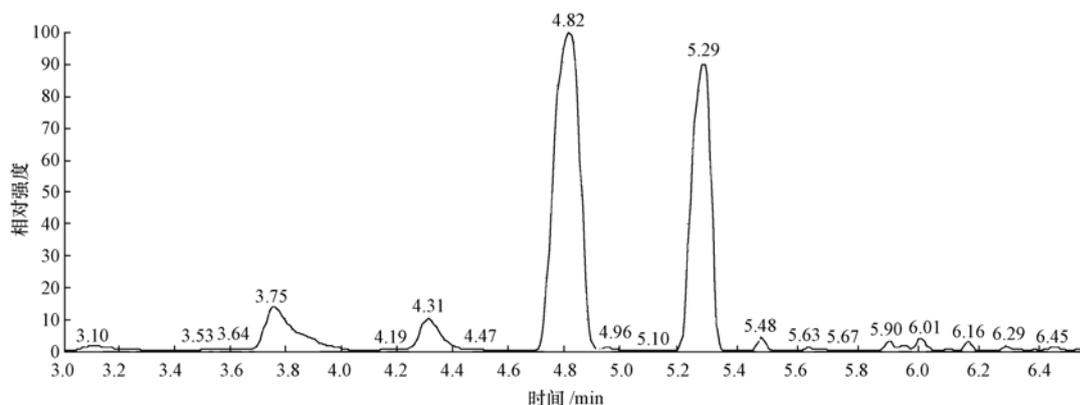


图 1 亚甲基环己烷臭氧氧化产物衍生物的全扫描色谱图

Fig. 1 GC/EI-MS TIC chromatograms of the derivatives of methylenecyclohexane ozonolysis products

综合色谱保留时间和质谱图, 可鉴定一系列的多官能有机酸(在衍生化处理中被转化为相应的甲酯), 其产物名称、结构及鉴定方法如表 1 所示.

通过对空白实验和直接注射的结果, 可以确定以上有机酸均是由亚甲基环己烷的臭氧氧化反应产生, 是 GC-MS 检测到的主要颗粒相产物. 其中, 己二酸、戊二酸、6-氧代己酸和 5-氧代戊酸从 1-甲基环己烯臭氧氧化和亚甲基环己烷的臭氧氧化反应中均可检出, 而 6-氧代庚酸和 5-氧代己酸只产自 1-甲基环己烯的臭氧氧化, 而不产自亚甲基环己烷的臭氧氧化, 这与广泛接受的臭氧氧化反应机理一致, 因亚甲基环己烷具有环外双键, 臭氧分子的攻击导致其失去环外碳原子, 因此难以形成含乙酰基的 6-氧代庚酸和 5-氧代己酸. 以上产物鉴定结果与以往文献[6-8]报道基本一致, 而 5-氧代戊酸在亚甲基环己烷臭氧氧化反应体系中的检出为首次报道.

### 2.2 颗粒相产物的量化

为提高灵敏度, 采用选择离子检测扫描(SIM/Scan)模式对各化合物进行定量分析. 采用己二酸和戊二酸

标样(经相同的衍生化处理)的 GC-MS 校正曲线对反应产物进行定量分析. 因 5-氧代戊酸和 6-氧代己酸无标样, 采用 5-氧代己酸和 6-氧代庚酸的校正曲线估算 5-氧代戊酸和 6-氧代己酸的量. 所得亚甲基环己烷臭氧氧化反应产物的摩尔产率(由生成的产物物质的量与消耗的反应物物质的量的比值求得)如表 2 所示.

表 1 亚甲基环己烷臭氧氧化反应中鉴定的 SOA 产物

Table 1 Products identified from the gas-phase ozonolysis of methylenecyclohexane

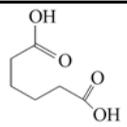
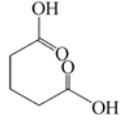
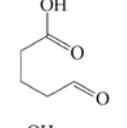
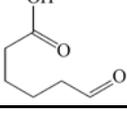
鉴定方法	产物名称	结构
与标样的 GC 出峰时间和质谱图进行对比	己二酸	
与标样的 GC 出峰时间和质谱图进行对比	戊二酸	
与 NIST 数据库中的质谱图进行对比 <sup>[12]</sup>	5-氧代戊酸	
与相似化合物的质谱图进行对比	6-氧代己酸	

表 2 亚甲基环己烷臭氧氧化反应所生成 SOA 产物的产率(%)及与文献值的比较

Table 2 Comparison of molar yields (%) of the reaction products from the gas-phase ozonolysis of methylenecyclohexane

	Koch 等 <sup>[8]</sup>	本研究 <sup>a</sup>	1-甲基环己烯臭氧氧化产物 <sup>[11]</sup>
·OH 清除剂	环己烷	环己烷	环己烷
[亚甲基环己烷] <sub>0</sub> × 10 <sup>-6</sup> (V/V)	4.2	15—20	15—20
[臭氧] <sub>0</sub> × 10 <sup>-6</sup> (V/V)	1.7	10—15	10—15
相对湿度	NM	<5%	Dry
己二酸	2.9	2.57 ± 0.41	2.09 ± 0.32
戊二酸	<sup>b</sup>	0.20 ± 0.04	0.16 ± 0.05
6-氧代己酸	<sup>b</sup>	2.32 ± 0.45	2.05 ± 0.35
5-氧代戊酸		0.22 ± 0.05	0.19 ± 0.06

注: <sup>a</sup>所列不确定度为根据重复实验(3—5 次)结果计算出的二倍标准偏差; <sup>b</sup>初步鉴定; 总产率 < 1%; NM: 文章中未提及.

只有 Koch 等<sup>[8]</sup>报道了亚甲基环己烷臭氧氧化反应中颗粒相产物的产率, 其中己二酸产物的产率与本研究基本吻合. 然而, 本研究中测得的 6-氧代己酸的产率远高于 Koch 等报道的结果(6-氧代己酸与戊二酸产率总和 < 1%), 这可能是不同的定量方法所导致的, Koch 等的研究中采用离子色谱进行定量, 而本研究中采用 GC-MS 方法, 因 6-氧代己酸无标样, 采用 6-氧代庚酸的校正曲线估算. 本研究中有机酸产物重复实验结果的相对误差约 10%—15%, 可作为产物测定随机误差的估计值.

比较 1-甲基环己烯和亚甲基环己烷臭氧氧化生成的己二酸、戊二酸、6-氧代己酸和 5-氧代戊酸产率(图 2), 发现在实验偏差内, 两个体系中相同产物的产率呈现良好的相关性, 这表明 1-甲基环己烯和亚甲基环己烷臭氧氧化生成这些产物的途径可能具有相关性.

## 2.3 SOA 产物形成机制研究

### 2.3.1 ·OH 清除剂的影响

为了检验 [RO<sub>2</sub>]/[HO<sub>2</sub>] 比值对亚甲基环己烷臭氧氧化体系中有机酸形成的影响并与 1-甲基环己烯的结果进行对比, 实验中采用不同比例的 [环己烷]: [甲醇] 作为 ·OH 清除剂. 用环己烷作为 ·OH 清除剂时, 环己烷与 ·OH 的主要反应产物为环己烷过氧自由基 (RO<sub>2</sub> 自由基); 而用甲醇作 ·OH 清除剂时, 其与 ·OH 的反应产物全部为 HO<sub>2</sub> 自由基<sup>[13]</sup>; 同时, 由于 HO<sub>2</sub> 和 RO<sub>2</sub> 自由基之间的快速反应, 增加 HO<sub>2</sub> 浓度将缩短 RO<sub>2</sub> 的寿命(反之亦然). 因此, 采用不同的自由基清除剂可人为改变反应体系中 RO<sub>2</sub> 与 HO<sub>2</sub> 自由

基的浓度比. 在不同条件下所测得的有机酸产率如图 3 所示, 图 3 中同时比较了 1-甲基环己烯臭氧氧化生成的有机酸产率<sup>[11]</sup>.

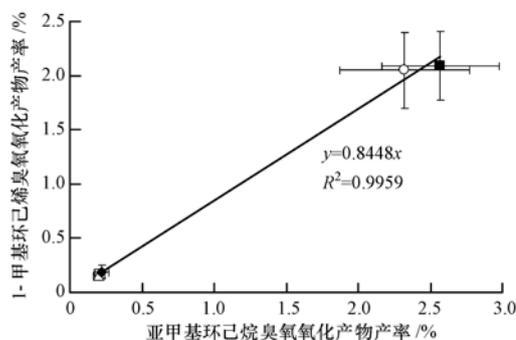


图 2 亚甲基环己烷与 1-甲基环己烯臭氧氧化反应产物的产率对比图(产率数据见表 2)

△戊二酸(glutaric acid); ◆5-氧代戊酸(5-oxopentanoic acid); ○6-氧代己酸(6-oxohexanoic acid); ■己二酸(adipic acid)

Fig. 2 Comparison of the product yield between methylenecyclohexane ozonolysis and 1-methylcyclohexene ozonolysis

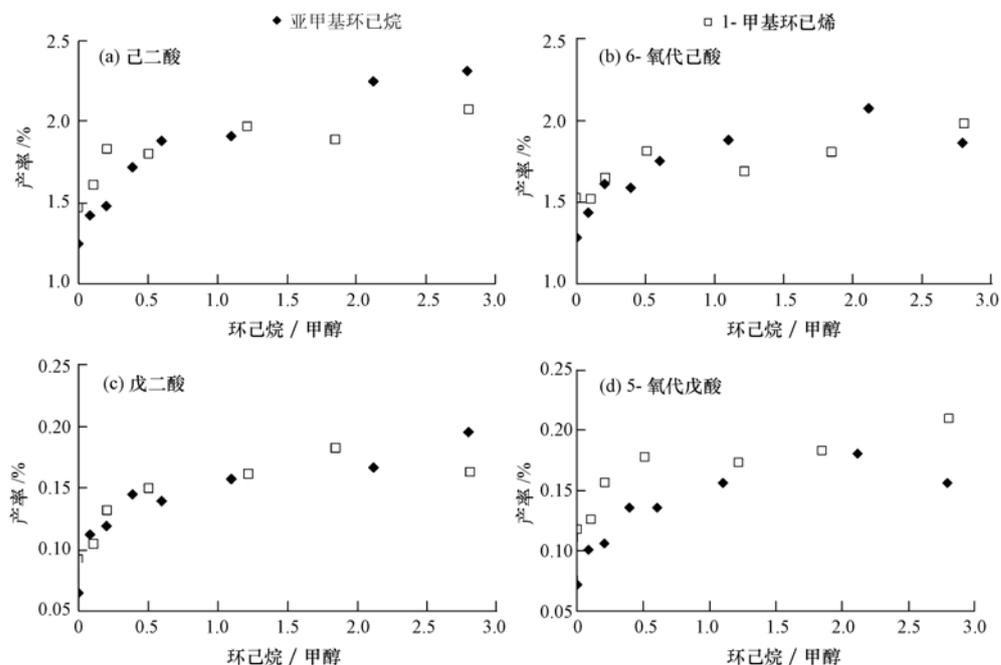


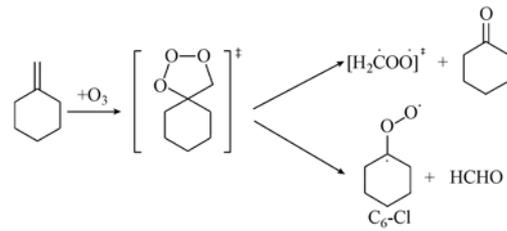
图 3 不同·OH清除剂条件(a)己二酸, (b)6-氧代己酸, (c)戊二酸, (d) 5-氧代戊酸的摩尔产率(%).

并同 1-甲基环己烯臭氧氧化的结果<sup>[11]</sup>进行对比

Fig. 3 Molar yields of (a) adipic acid, (b) 6-oxohexanoic acid, (c) glutaric acid and (d) 5-oxopentanoic acid from methylenecyclohexane ozonolysis as a function of [cyclohexane]:[methanol]. Results from 1-methylcyclohexene ozonolysis<sup>[11]</sup> were included for comparison.

由图 3 可见, 在亚甲基环己烷臭氧氧化体系中, 4 种有机酸产率的变化与[环己烷]:[甲醇]变化的趋势相似, 产量的最低值都出现在只使用甲醇时. 当环己烷的浓度相对于甲醇增加时, 酸的产量先发生显著增加, 而后逐渐趋于一个固定值, 表明较高的[RO<sub>2</sub>]与[HO<sub>2</sub>]比值有利于有机酸的形成; 这一特点与 1-甲基环己烯实验<sup>[11]</sup>中观察的结果很相似, 这表明在亚甲基环己烷臭氧体系中, 有机酸的形成机制也依赖于 CI 分解反应中生成的 R'O<sub>2</sub> 中间体与 RO<sub>2</sub> 自由基(可为体系中的任意 RO<sub>2</sub> 自由基)的置换反应, 因此 RO<sub>2</sub> 自由基浓度的增加可促进有机酸形成, 而 HO<sub>2</sub> 相对浓度的增加则将促进 RO<sub>2</sub>-HO<sub>2</sub> 反应, 其主要产物为相应的 ROOH 分子化合物.

根据 Criegee 机理, 臭氧与亚甲基环己烷反应首先生成一个初级臭氧氧化产物, 其迅速分解为环己酮和一个 C<sub>1</sub>-CI (含有一个碳原子的 CI, 即·CH<sub>2</sub>OO·), 以及甲醛和一个 C<sub>6</sub>-CI, 亚甲基环己烷臭氧氧化反应的初始阶段机理如下:



产生的  $C_6-Cl$  将进一步反应,其主要的反应途径为通过氢过氧化物途径(Hydroperoxide channel)分解,可产生一个  $C_6$  酰基过氧自由基与 1-甲基环己烯反应中生成的相同,如图 4 所示. 对于 6-氧代己酸,其可能的形成机理与 1-甲基环己烯臭氧氧化中相似,由  $C_6$  酰基过氧自由基与体系中任何  $RO_2$  或  $HO_2$  自由基的链终止反应生成,此机理中包含一个  $RO_2 \rightarrow RO$  反应步骤,因此,可以解释其产率与  $[RO_2]/[HO_2]$  的相关性. 与 6-氧代己酸相比,  $\cdot OH$  清除剂对己二酸、戊二酸和 5-氧代戊酸的影响更大,这与 1-甲基环己烯臭氧氧化实验中的观测十分类似,因此,这些产物的形成机理都可以用  $C_6$  酰基过氧自由基的反应来解释. 如图 4 所示,  $C_6$  酰基过氧自由基可与体系中  $RO_2$  自由基反应生成相应的  $C_6$  酰基氧自由基,该自由基可通过醛基氢的 1,7-氢位移发生异构化,而后通过过氧自由基反应生成己二酸;也可能通过醛基邻位氢的 1,6-氢位移而异构化,生成可被共振稳定化的乙烯氧型自由基,进而通过自由基链反应形成戊二酸和 5-氧代戊酸. 己二酸、戊二酸和 5-氧代戊酸的生成途径中均包含两个或两个以上的  $RO_2 \rightarrow RO$  反应步骤,因此受体系中  $[RO_2]/[HO_2]$  的影响更大. 同时,由于在亚甲基环己烷和 1-甲基环己烯体系都可以生成  $C_6$  酰基过氧自由基,图 4 中所示的机理也可以解释图 2 中观察到的这两个体系中产物产率的密切相关性.

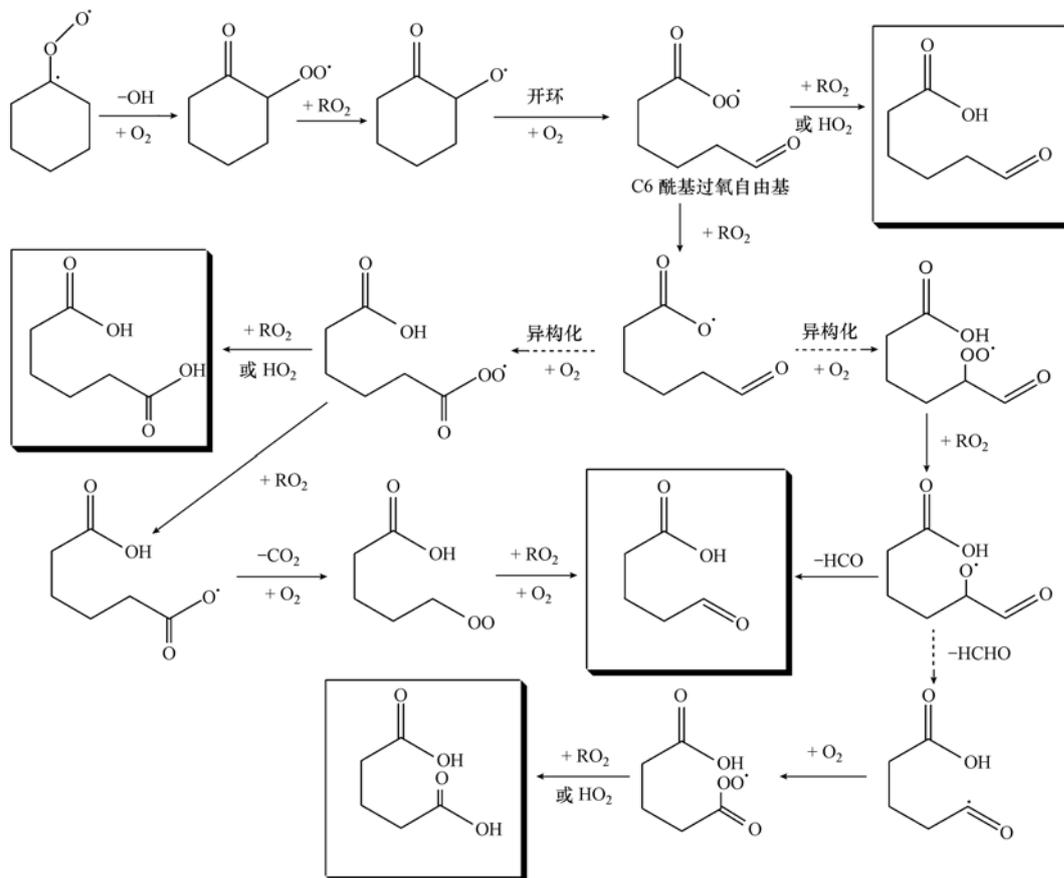


图 4 亚甲基环己烷臭氧氧化生成己二酸、6-氧代己酸、5-氧代戊酸、戊二酸的可能反应路径示意图 (推测的反应步骤以虚线表示)

Fig. 4 Proposed mechanisms for the formation of adipic acid, 6-oxohexanoic acid, 5-oxopentanoic acid and glutaric acid from the ozonolysis of methylenecyclohexane (postulated reaction steps are shown in dashed arrows)

另一方面,由图 3 可以发现对于每种有机酸,在亚甲基环己烷体系中 $\cdot\text{OH}$ 清除剂的影响都比 1-甲基环己烯体系中更显著,表现为当[环己烷]:[甲醇]增加时,亚甲基环己烷臭氧氧化体系中的酸产率的变化幅度更大,并且在更高的环己烷浓度酸产率才趋于稳定值.这些差别不能用两个体系中相似的有机酸形成机制来解释.考虑到这些有机酸对自由基浓度的敏感性,其可能的原因在于环外烯烃和环内烯烃臭氧氧化体系中自由基浓度的不同.对于环外烯烃,其臭氧氧化产生一个 $\text{C}_1-\text{CI}$ ,其分解生成的 $\text{HCO}$ 自由基与 $\cdot\text{O}_2$ 反应可生成额外的 $\text{HO}_2$ 自由基,导致体系中 $[\text{HO}_2]/[\text{RO}_2]$ 比值的增加.这将抑制有机酸的形成,尤其是在甲醇相对浓度较高时,因为此时有机酸的形成对体系中过氧自由基的浓度更加敏感.基于同样的机理,Jenkin 等<sup>[14]</sup>通过模拟指出, $\cdot\text{OH}$ 清除剂对环外 $\beta$ -萜烯体系中有有机酸的影响比对环内 $\alpha$ -萜烯体系的影响更大,这与本实验观测到的 $\cdot\text{OH}$ 清除剂对环外烯烃和环内烯烃体系中有有机酸形成的不同影响相吻合.

### 2.3.2 相对湿度的影响

为了检验水分子与 SCI (Stablized criegee intermediate, 稳定化的 CI) 的反应是否产生有机酸并与 1-甲基环己烯的实验<sup>[11]</sup>对比,研究了相对湿度对产物形成的影响,结果如图 5 所示.

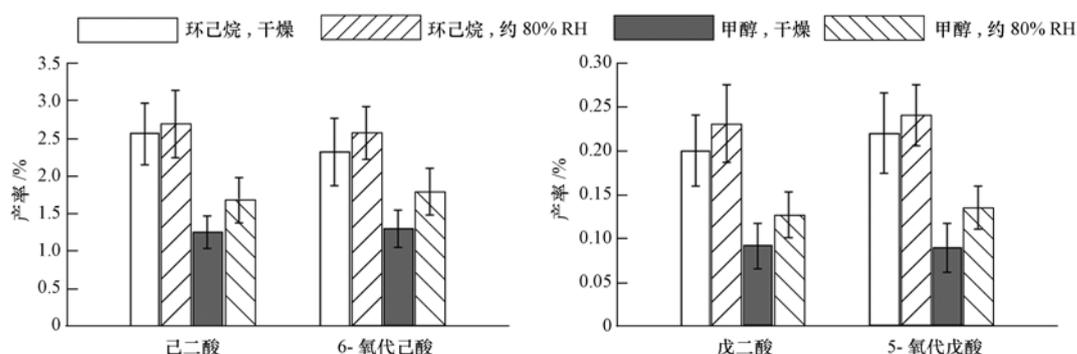


图 5 不同实验条件下己二酸、6-氧代己酸、戊二酸和 5-氧代戊酸的摩尔产率(%) (误差线为两倍标准偏差)

Fig. 5 Molar yields of adipic acid, 6-oxohexanoic acid, glutaric acid and 5-oxopentanoic acid from methylenecyclohexane ozonolysis under different reaction conditions. (Error bars are 2 standard deviations for replicate experiments)

图 5 中 4 种有机酸的形成行为相似,其产率都主要取决于 $\cdot\text{OH}$ 清除剂,RH 对其产率没有显著的影响,这与 1-甲基环己烯体系中相同产物的形成行为一致<sup>[11]</sup>,表明这些有机酸全部来自于 CI 的自由基链分解反应,而 SCI 的双分子反应没有贡献,其符合实验现象的可能形成途径如图 4 所示.值得注意的是在使用甲醇作 $\cdot\text{OH}$ 清除剂时,提高相对湿度似乎导致有机酸产率的增加,一个可能的解释是水分子的催化作用可提高 $\text{HO}_2$ 的自反应速率,从而导致 $[\text{RO}_2]/[\text{HO}_2]$ 增加,在环外烯烃体系和甲醇条件下,有机酸的形成对自由基浓度更加敏感,因而其产率增加相对较为明显.

由于光化学反应的存在,在实际对流层大气中 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 与 $\text{O}_3$ 共存于污染大气环境, $\text{RO}_2\cdot$ 主要是与 $\text{NO}$ 、 $\text{HO}_2$ 及其他的 $\text{RO}_2$ 反应.反应之间的相互竞争决定了实际大气中产物的量.本研究在人为控制的烟雾箱中无 $\text{NO}_x$ 的条件下进行,其结果适用于 $\text{RO}_2\cdot$ 与 $\text{HO}_2$ 及其他 $\text{RO}_2$ 反应速率大于其与 $\text{NO}$ 的反应速率的反应体系(例如 $\text{NO}_x$ 浓度较低的大气条件).在实验室中研究 $\text{NO}$ 对臭氧氧化体系中产物形成的影响十分困难,原因是 $\text{NO}$ 可与 $\text{O}_3$ 反应迅速生成 $\text{NO}_2$ ;但相关文献报道了 $\text{NO}$ 与 $\text{RO}_2\cdot$ 反应生成 $\text{NO}_2$ 和相应的 $\text{RO}\cdot$ , $\text{NO}_2$ 可与酰基过氧自由基反应生成过氧酰基硝酸酯<sup>[15-16]</sup>.其中 $\text{RO}_2\cdot \rightarrow \text{RO}\cdot$ 的转化有利于有机酸的形成,但是 $\text{NO}_2$ 与酰基过氧自由基的反应则可减少有机酸的产率.因此,在污染大气条件下, $\text{NO}_x$ 浓度及 $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$ 比例对有机酸形成均有重要影响.

## 3 结论

以亚甲基环己烷作为环外烯烃的模型,通过烟雾箱实验模拟了其气相臭氧氧化反应,并考察了其 SOA 产物的形成.结果表明 $\text{C}_6$ 和 $\text{C}_5$ 二元酸和醛酸是颗粒相主要的有机酸产物,其产率与 1-甲基环己烯

臭氧氧化体系中的产物产率呈良好的相关性。

通过改变·OH 自由基清除剂和相对湿度的方法考察了有机酸产物的形成机理,结果表明亚甲基环己烷体系中 C<sub>6</sub>和 C<sub>5</sub>有机酸的形成行为与 1-甲基环己烯体系中的类似,因此,这些有机酸也来源于 CI 的单分子分解,以一个或多个 RO<sub>2</sub> 自由基为中介,并与 1-甲基环己烯的反应机理相似。基于实验现象,提出了各有机酸的形成机理。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Kanakidou M, Seinfeld J H, Pandis S N, et al. Organic aerosol and global climate modelling: A review [J]. *Atmos Chem Phys*, 2005, 5: 1053-1123
- [ 2 ] Jang M, Kamen R M. Atmospheric secondary aerosol formation by heterogeneous reactions of aldehydes in the presence of a sulfuric acid aerosol catalyst [J]. *Environ Sci Tech*, 2001, 35 (24): 4758-4766
- [ 3 ] Warren B, Malloy Q G J, Yee L D, et al. Secondary organic aerosol formation from cyclohexene ozonolysis in the presence of water vapor and dissolved salts [J]. *Atmos Environ*, 2009, 43 (10): 1789-1795
- [ 4 ] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, et al. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues [J]. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 5155-5236
- [ 5 ] Kanakidou M, Seinfeld J H, Pandis S N, et al. Organic aerosol and global climate modelling: A review [J], *Atmos Chem Phys*, 2005, 5: 1053-1123
- [ 6 ] Hatakeyama S, Akimoto H. Reactions of ozone with 1-methylcyclohexene and methylenecyclohexane in air [J]. *Bull Chem Soc Jap*, 1990, 63 (9): 2701-2703
- [ 7 ] Grosjean E, Grosjean D A kinetic and product study of the gas-phase reaction of ozone with vinylcyclohexane and methylene-cyclohexane [J]. *Int J Chem Kinet*, 1997, 29: 855-860
- [ 8 ] Koch S, Winterhalter R, Uherek E, et al. Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes [J]. *Atmos Environ*, 2000, 34: 4031-4042
- [ 9 ] Müller C, Iinuma Y, Böge O, et al. Applications of CE-ESI-MS/MS analysis to structural elucidation of methylenecyclohexane ozonolysis products in the particle phase [J]. *Electrophoresis*, 2007, 28(9): 1364-1370
- [ 10 ] Wolf J L, Richters S, Pecher J, et al. Pressure dependent mechanistic branching in the formation pathways of secondary organic aerosol from cyclic-alkene gas-phase ozonolysis [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(23): 10952-10964
- [ 11 ] 兰辉,陈敏东,马嫣. 1-甲基环己烯气相臭氧氧化生成二次有机气溶胶产物的研究[J]. *环境化学*, 2011, 6(6): 1143-1151
- [ 12 ] NIST Chemistry Webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry>. [BL]. [2012-10-18]
- [ 13 ] Atkinson R, Aschmann S M, Arey J, et al. Formation of OH radicals in the gas phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes [J]. *J Geophys Res: Atmos*, 1992, 97: 6065-6073
- [ 14 ] Jenkin M E, Shallcross D E, Harvey J N. Development and application of a possible mechanism for the generation of *cis*-pinic acid from the ozonolysis alpha-and beta-pinene [J]. *Atmos Environ*, 2000, 34: 2837-2850
- [ 15 ] Wayne R P. *Chemistry of Atmospheres*, Oxford University Press (3rd edn) [M]. Oxford UK, 2000
- [ 16 ] Jenkin M E, Saunders S M, Pilling M J. The tropospheric degradation of volatile organic compounds: A protocol for mechanism development [J]. *Atmos Environ*, 1997, 31: 81-104

## Mechanisms for the Gas-Phase Ozonolysis of Methylene-cyclohexane

YAO Lei<sup>1,2</sup>    MA Yan<sup>1,2\*</sup>    CHEN Mindong<sup>1,2</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing, 210044, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, 210044, China)

### ABSTRACT

The gas-phase ozonolysis of methylenecyclohexane was simulated in a static Teflon environmental chamber. The secondary organic aerosol products were identified and quantified using gas chromatography coupled to mass spectrometry after derivation. Formation of low-volatility multifunctional acids in the particle phase was investigated under different reaction conditions. The mechanisms of acid formation were proposed and the results were compared with those from the ozonolysis of 1-methylcyclohexene.

**Keywords:** methylenecyclohexane, ozonolysis, secondary organic aerosol, multifunctional organic acids.