

# 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\*

兰辉<sup>1,2,3</sup> 陈敏东<sup>1,2</sup> 马嫣<sup>1,2\*\*</sup>

(1. 江苏省大气环境监测与污染控制高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; 3. 南京信息工程大学大气物理学院, 南京, 210044)

**摘要** 采用烟雾箱实验模拟了大气中1-甲基环己烯臭氧氧化生成二次有机气溶胶的化学过程. 采用衍生化方法和气质联用仪对反应中生成的低挥发性有机酸产物进行了定性定量研究. 通过研究·OH自由基清除剂和相对湿度对产物产率的影响, 检验了文献中提出的假设反应机理, 并提出了各产物的详细形成机理.

**关键词** 1-甲基环己烯, 臭氧氧化, 二次有机气溶胶, 多官能有机酸.

气溶胶已成为当今许多国家和地区首要的大气污染物, 其中由挥发性有机物(VOCs)大气氧化形成的二次有机气溶胶(SOA)是大气气溶胶的关键组分<sup>[1]</sup>. 由于SOA对环境、气候和人类健康有着重要的影响, 近年来大气中SOA的形成引起了人们的极大关注<sup>[2-4]</sup>. 然而, 由于SOA组成复杂、来源多样, 目前的了解仍十分缺乏<sup>[3-4]</sup>. 为了充分认识SOA的环境气候等效应以及有效预测和控制大气中SOA的生成, 需要对其来源和产生的微观机理进行进一步的了解, 从而在此基础上建立能反映SOA形成过程的详细模型.

萜烯类的天然源VOCs是区域乃至全球最重要的SOA来源, 甚至在深受人类活动影响的地区也不容忽视, 其中 $\alpha$ -蒎烯是自然界中最常见的萜烯排放物<sup>[5]</sup>. 以往研究表明, 对于多种萜烯和环烯烃, 生成SOA的主要途径是与臭氧的反应<sup>[6]</sup>. 由于这些反应的复杂性, 目前对其反应机理, 尤其是生成低挥发性SOA产物的机理还十分缺乏了解, 已有文献报道大多基于猜测, 缺乏实验验证. 1-甲基环己烯与 $\alpha$ -蒎烯的结构相似, 并且也是可形成SOA的重要的环烯烃化合物, 其SOA产率和产物的鉴别已有报道<sup>[7-10]</sup>, 但对反应中SOA产物的形成机理尚缺乏研究. 多官能有机酸是SOA的重要组分, 并被认为是气粒转化的关键物种<sup>[8, 12-13]</sup>, 因此这类产物的形成是研究的重点.

本文选取1-甲基环己烯为萜烯的简单模型化合物, 通过实验手段模拟其气相臭氧氧化反应并研究反应中主要颗粒相产物的形成机理, 以进一步了解环烯烃和萜烯气相臭氧氧化生成SOA产物的机理, 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

### 1.1 实验试剂

14% 三氟化硼/甲醇( $\text{BF}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ )溶液: 购自Fluka公司. 1-甲基环己烯、环己烷、甲醇、己烷: 均为色谱纯试剂, 购自Sigma-Aldrich公司(在用于臭氧氧化反应前均经过去气处理, 即: 将试剂置于密闭玻璃试管中, 通过反复的液氮冷冻-抽真空-解冻循环去除试剂中的空气).

### 1.2 实验方法

臭氧氧化反应在室内烟雾箱(体积为80 L的FEP气体袋)中进行, 气相反应物浓度通过气相色谱(GC-FID)进行测量, 颗粒相产物通过气质联用(GC-MS)测量.

臭氧氧化实验在一个大气压和室温(298 K)下进行, 烯烃反应浓度为15—20 ppmv, 臭氧浓度为10—15 ppmv. 为避免臭氧氧化反应中生成的·OH自由基干扰反应体系, 实验中加入过量的·OH自由基

2010年11月23日收稿.

\* 国家自然科学基金项目(40905057), 江苏省属高校自然科学基金项目(09KJB170004)资助.

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

清除剂(环己烷或甲醇)以清除 95% 以上的  $\cdot\text{OH}$  自由基. 臭氧采用臭氧发生器制备, 其浓度通过紫外-可见分光光度计测量. 实验开始前采用大量清洁空气冲洗烟雾箱, 冲洗后烟雾箱中的碳氢化合物和臭氧浓度均低于仪器检测限. 实验中首先以清洁空气将 1-甲基环己烯与过量的  $\cdot\text{OH}$  清除剂(环己烷或甲醇)注入烟雾箱, 然后用清洁空气将已知浓度的臭氧样品注入烟雾箱, 当反应 99% 结束后(根据反应速率方程  $-\text{d}[\text{O}_3]/\text{dt} = k \times [\text{O}_3] \times [1\text{-甲基环己烯}]$ , 反应速率常数  $k$  和反应物浓度可计算反应时间), 用聚四氟乙烯滤膜(Schleicher and Schuell TE 36 0.45  $\mu\text{m}$ ) 收集颗粒相的反应产物. 实验中可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. 颗粒相中的有机酸采用 14% 三氟化硼/甲醇溶液进行衍生化处理(60  $^\circ\text{C}$  下反应 30 min), 使有机酸转化为相应的低极性甲酯, 用正己烷萃取, 进行 GC-MS(Agilent 6890N/5975I) 分析.

为检验系统背景值对反应产物的可能干扰, 实验中对每个反应均进行空白对照实验; 对照实验没有往烟雾箱中添加臭氧, 其余步骤与烟雾箱臭氧氧化实验相同. 此外, 为确定所检测到的甲酯化合物是由臭氧氧化生成的有机酸经衍生化生成, 而不是直接产自臭氧氧化反应过程, 实验中对所采集颗粒物样品采用直接进样法进行分析对比, 其步骤如下: 采用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  超声提取所采集滤膜样, 所得溶液用氮吹法浓缩后直接用 GC-MS 分析, 分析方法同衍生化产物.

## 2 结果与讨论

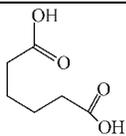
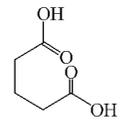
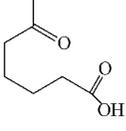
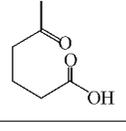
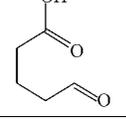
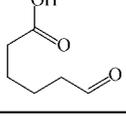
### 2.1 1-甲基环己烯气相臭氧氧化反应产物

#### 2.1.1 颗粒相产物的鉴定

从 1-甲基环己烯气相臭氧氧化反应采集到的颗粒相产物中, 可鉴定到一系列多官能有机酸(在衍生化处理中被转化为相应的甲酯), 产物名称、结构及鉴定方法如表 1 所示.

表 1 1-甲基环己烯气相臭氧氧化反应中鉴定的 SOA 产物

Table 1 SOA products identified from the gas-phase ozonolysis of 1-methylcyclohexene

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

通过空白实验和直接进样结果的对照,可以确定这些有机酸均是由 1-甲基环己烯的臭氧氧化反应生成,是颗粒相的主要产物. 以上产物鉴定结果与文献 [7-10] 基本一致,而 5-氧代戊酸的检出为首次报道.

### 2.1.2 颗粒相产物的量化

己二酸、戊二酸、6-氧代庚酸和 5-氧代己酸具有市售标样,因此,采用标样(与反应产物经相同的衍生化处理)的 GC-MS 校正曲线对这些产物进行定量分析. 6-氧代己酸和 5-氧代戊酸因无标样,采用 6-氧代庚酸的校正曲线估算 6-氧代己酸的量,5-氧代己酸的标准曲线估算 5-氧代戊酸的量. 由此所得 1-甲基环己烯臭氧氧化反应产物的摩尔产率如表 2 所示.

表 2 1-甲基环己烯臭氧氧化反应所生成有机酸的摩尔产率(%) 及与文献值的比较  
Table 2 Molar yields (%) of organic acid products from the ozonolysis of 1-methylcyclohexene and comparison with literature values

	Koch 等 <sup>[8]</sup>	Gao 等 <sup>[9]</sup>	Orzechowska 等 <sup>[10]</sup>	本研究 <sup>a</sup>
·OH清除剂	环己烷	环己烷	环己烷	环己烷
种子气溶胶	-	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-
[1-甲基环己烯] <sub>0</sub> /ppmv	4.2	0.157	12.9—18.3	15—20
[臭氧] <sub>0</sub> /ppmv	1.7	0.471	NM	10—15
相对湿度	NM	5%	< 1%	< 5%
己二酸	1.9	2.22	1.6	2.09 ± 0.32
戊二酸	b	0.26	1.4	0.16 ± 0.05
6-氧代庚酸	0.7	0.07	0.7	0.62 ± 0.15
5-氧代己酸	b	0.11	1.9	0.18 ± 0.04
6-氧代己酸	b			2.05 ± 0.35
5-氧代戊酸				0.19 ± 0.06

注: a. 所列不确定度为根据重复实验结果计算出的二倍标准偏差; b. 初步鉴定总产率 < 2%; NM: 文章中没有提到.

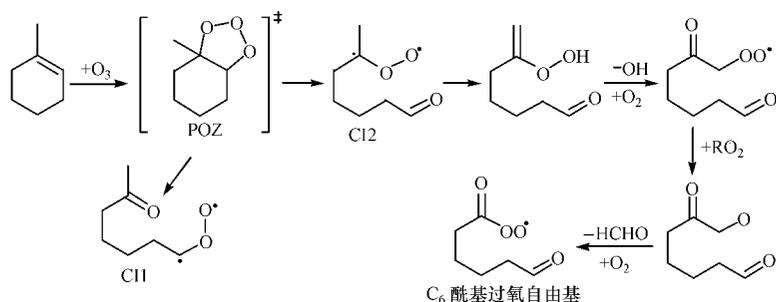
有少数文献报道了 1-甲基环己烯臭氧氧化反应所生成 SOA 产物的产率,由表 2 可见,本实验测定的己二酸和 6-氧代庚酸的产率基本在文献值<sup>[8-10]</sup>的范围内,戊二酸和 5-氧代己酸的产率与 Gao 等<sup>[9]</sup>的测量值接近. 不同研究的报道值之间的差异可能跟不同的实验条件以及采样、分析和定量方法等有关. 然而,由于本研究所采用的方法是考察实验条件对产物产率的影响,从而推测产物的形成机理,因此产物测量固有的绝对误差对本研究结果没有显著影响. 本研究中有有机酸产物的重复实验结果的相对误差基本在 10%—15% 之内,可作为本实验产物测定随机误差的估计值.

## 2.2 SOA 产物形成机制研究

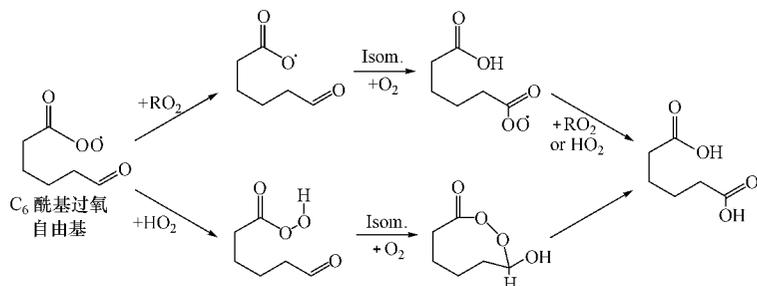
### 2.2.1 ·OH清除剂的影响

己二酸是 1-甲基环己烯臭氧氧化生成的最主要的颗粒相有机酸. 在臭氧氧化反应体系中,有机酸的气相形成机理主要有三类: 1) 稳定化的 Criegee 中间体( SCI) 的双分子反应; 2) CI 的重排反应; 3) CI 分解过程中产生的酰基过氧自由基与体系中 RO<sub>2</sub>· 或 HO<sub>2</sub>· 自由基的链终止反应,这里称为自由基反应途径. 对于环烯烃和萜烯臭氧氧化反应中形成的二元羧酸,文献中通常使用的假设机理是途径 3)<sup>[8, 12-13]</sup>; 例如, Koch 等<sup>[8]</sup>提出, 1-甲基环己烯臭氧氧化生成己二酸的机理与 α-蒎烯臭氧氧化生成蒎酸的机理相似,均通过以自由基为中介的 CI 的单分子分解反应. 根据已知的气相反应机理, 1-甲基环己烯的臭氧氧化可生成两个 CI, CI1 和 CI2. CI2 通过氢过氧化物途径( hydroperoxide channel) 分解产生 ·OH 自由基,同时通过一系列自由基反应,可生成一个 C<sub>6</sub> 酰基过氧自由基. 在无 NO<sub>x</sub> 存在的条件下,此酰基过氧自由基可与体系中的 HO<sub>2</sub>· 或 RO<sub>2</sub>· 自由基反应; Koch 等<sup>[8]</sup>假设, C<sub>6</sub> 酰基过氧自由基可通过与 HO<sub>2</sub>· 的反应生成己二酸,然而 Jenkin 等<sup>[12]</sup>通过对 α-蒎烯臭氧氧化的计算研究提出,二元羧酸可能由酰基过氧自由基与 RO<sub>2</sub>· 反应生成的酰基氧自由基异构化形成. 然而目前,对于这些假设机理的实验验证还未见报道.

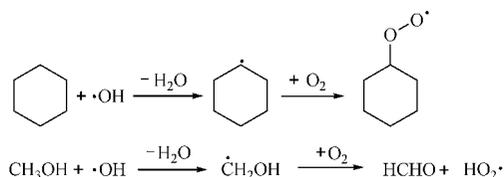
文献 [8, 12] 中提出的己二酸的可能形成机理:



1-甲基环己烯臭氧氧化反应的部分机理



本实验中通过研究己二酸在不同  $RO_2\cdot$  和  $HO_2\cdot$  比例下的形成来检验上文提到的反应机理, 这可以通过改变实验中使用的  $\cdot OH$  自由基清除剂来实现: 用环己烷作为  $\cdot OH$  清除剂时, 环己烷与  $\cdot OH$  的主要反应产物为环己烷过氧自由基 ( $RO_2\cdot$  自由基); 而用甲醇作  $\cdot OH$  清除剂时, 其与  $\cdot OH$  的反应产物全部为  $HO_2\cdot$  自由基<sup>[14]</sup>. 1-甲基环己烯臭氧氧化反应中  $\cdot OH$  自由基的产率为 90%<sup>[15]</sup>, 同时, 由于  $HO_2\cdot$  和  $RO_2\cdot$  自由基之间的快速反应, 增加  $RO_2\cdot$  浓度将使  $HO_2\cdot$  的寿命缩短 (反之亦然), 因此, 由  $\cdot OH$  自由基和  $\cdot OH$  清除剂生成的额外的  $RO_2\cdot$  或  $HO_2\cdot$  自由基将显著改变体系中的  $[RO_2\cdot] / [HO_2\cdot]$  浓度.



分别采用不同比例的 [环己烷]: [甲醇] 作为  $\cdot OH$  清除剂, 从而改变体系中的  $[RO_2\cdot] / [HO_2\cdot]$ , 在不同条件下所测得的己二酸产率如图 1 所示.

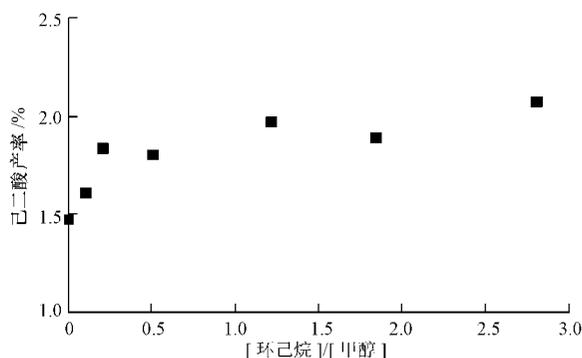


图 1 不同  $\cdot OH$  自由基清除剂条件下己二酸的摩尔产率 (%)

Fig. 1 Molar yields of adipic acid under various  $\cdot OH$  scavenger conditions

由图 1 可见, 在全部使用甲醇作  $\cdot OH$  清除剂时, 己二酸的产率最低; 而当环己烷与甲醇的相对浓度增加时, 己二酸产率发生显著增加, 然后逐渐趋向稳定. 这表明己二酸浓度对体系中的过氧自由基浓度十分敏感, 因此其形成的主要途径可能是通过自由基反应, 这与文献 [8] 报道中的假设一致. 如果 Koch 等<sup>[8]</sup> 提出的机理正确, 那么增加体系中  $HO_2\cdot$  的相对浓度应有利于己二酸的形成; 而对于 Jenkin 等<sup>[12]</sup> 提

出的机理,  $\text{HO}_2\cdot$  的相对浓度增加时, 更多的  $\text{RO}_2\cdot$  自由基(包括上文提到的  $\text{C}_6$  酰基过氧自由基中间体)将与  $\text{HO}_2\cdot$  自由基反应, 其主要反应产物为分子化合物而不是  $\text{RO}\cdot$  自由基, 因而将导致己二酸产率减少. 本研究的实验结果与 Jenkin 等<sup>[12]</sup> 提出的机理更吻合.

图 2 给出了  $\cdot\text{OH}$  清除剂对其它有机酸产物的影响. 可以看出, 与己二酸相似, 戊二酸、5-氧代戊酸、6-氧代己酸和 5-氧代己酸的产率也明显受  $\cdot\text{OH}$  清除剂的影响, 表明较高的  $[\text{RO}_2\cdot]/[\text{HO}_2\cdot]$  有利于这些有机酸的形成. 因此, 这些有机酸的主要来源均为 CI 的单分子分解, 且其形成机理中包含  $\text{RO}_2\cdot$  置换反应生成  $\text{RO}\cdot$  的反应步骤. 与己二酸的比较发现,  $\cdot\text{OH}$  清除剂对戊二酸和 5-氧代戊酸的影响(根据其产率的百分比变化估算)更大, 而对 6-氧代己酸和 5-氧代己酸的影响则相对较小, 表明这些产物的形成对  $\text{RO}_2\cdot$  反应的依赖程度不同. 例如, 对于 6-氧代己酸, 其可能的形成机理是通过上文提及的  $\text{C}_6$  酰基过氧自由基与体系中任何  $\text{RO}_2\cdot$  或  $\text{HO}_2\cdot$  自由基的链终止反应, 此机理中包含一个  $\text{RO}_2\cdot \rightarrow \text{RO}\cdot$  反应步骤, 而己二酸的形成机理中包含两个  $\text{RO}_2\cdot \rightarrow \text{RO}\cdot$  反应, 因此, 体系中  $[\text{RO}_2\cdot]/[\text{HO}_2\cdot]$  的变化对其形成过程的影响更大, 与实验观测结果一致. 5-氧代戊酸、6-氧代己酸和 5-氧代己酸的形成机理尚无文献报道, 根据实验结果和已知的气相反应规律, 可以提出形成这些有机酸可能的反应路径.

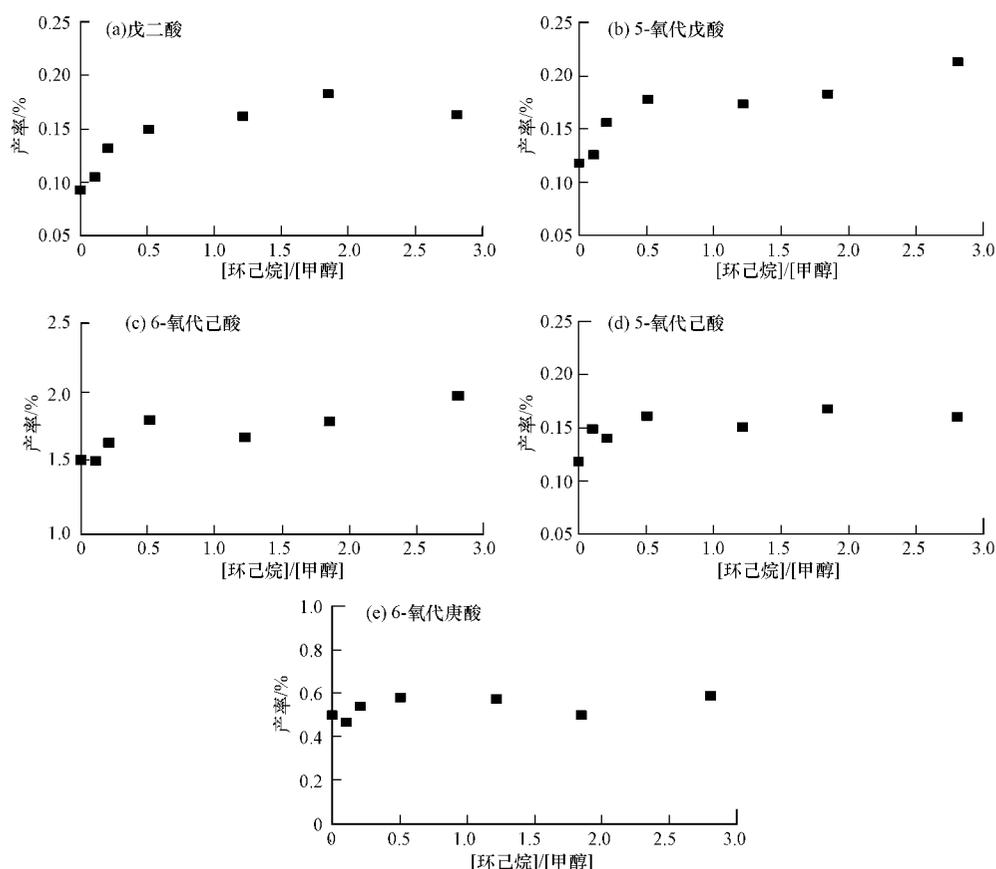


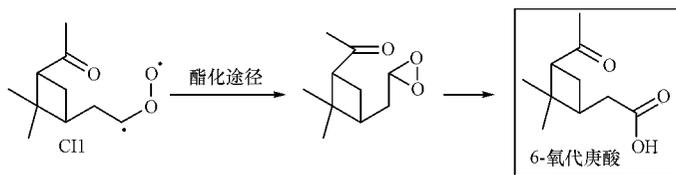
图 2 不同  $\cdot\text{OH}$  自由基清除剂条件下 (a) 戊二酸、(b) 5-氧代戊酸、(c) 6-氧代己酸、(d) 5-氧代己酸、(e) 6-氧代庚酸的摩尔产率 (%)

Fig. 2 Molar yields of (a) glutaric acid, (b) 5-oxopentanoic acid, (c) 6-oxohexanoic acid, (d) 5-oxohexanoic acid, (e) 6-oxoheptanoic acid under various  $\cdot\text{OH}$  scavenger concentrations

5-氧代戊酸和戊二酸的形成同样可以用  $\text{C}_6$  酰基过氧自由基的链反应解释, 其与  $\text{RO}_2\cdot$  反应生成的酰基氧自由基除了发生裂解(反应式中未标出)和提取醛基氢(而后可生成己二酸), 也可能通过提取醛基邻位的氢而异构化(生成的乙烯型自由基可被共振稳定化), 而后通过一系列自由基链反应(包括与  $\text{RO}_2\cdot$  自由基的置换反应)可生成 5-氧代戊酸和戊二酸. 或者, 生成己二酸的酰基过氧自由基前体物可与  $\text{RO}_2\cdot$  发生置换反应, 而后通过分解和自由基反应生成 5-氧代戊酸. 而 5-氧代己酸因含有乙酰基, 难以用 CI2 的反应解释, 其可能的生成机理是通过 CI1 的单分子分解, CI1 通过氢过氧化物途径分解, 产生的自



生成 6-氧代庚酸可能的反应路径:



其它有机酸产物的产率主要受  $\cdot\text{OH}$  清除剂的控制, RH 对其产率没有显著影响, 表明 SCI 的双分子反应对这些有机酸的生成没有贡献, 因此, 它们完全来源于 CI 的自由基链分解反应, 以一个或多个  $\text{RO}_2\cdot$  为中间体, 其可能的生成途径如 2.2.1 中反应式所示.

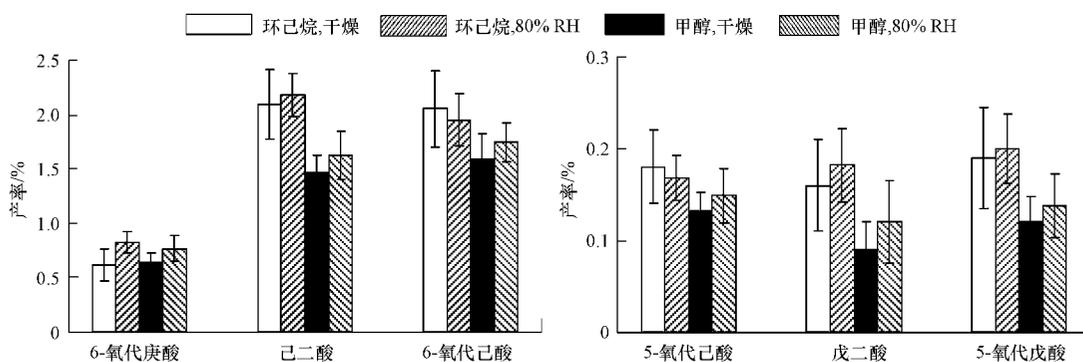


图 3 不同实验条件下 6-氧代庚酸、己二酸、6-氧代己酸、5-氧代己酸、戊二酸和 5-氧代戊酸的摩尔产率(%) (误差线为两倍标准偏差)

Fig. 3 Molar yields of 6-oxoheptanoic acid, adipic acid, 6-oxohexanoic acid, 5-oxohexanoic acid, glutaric acid and 5-oxopentanoic acid under various reaction conditions (indicated errors are two standard deviations)

需要指出的是, 本研究在无  $\text{NO}_x$  的条件下进行, 因此, 结果适用于低污染的大气环境 ( $\text{RO}_2\cdot$  中间体的主要反应是与  $\text{RO}_2\cdot$  或  $\text{HO}_2\cdot$  的反应). 而在污染大气环境下,  $\text{RO}_2\cdot$  的主要反应途径是与  $\text{NO}$  反应. 由于  $\text{NO}$  与  $\text{O}_3$  迅速反应生成  $\text{NO}_2$ , 在实验室体系中研究  $\text{NO}$  对臭氧氧化体系中产物形成的影响十分困难; 但可以推知  $\text{NO}$  将与  $\text{RO}_2\cdot$  自由基反应生成  $\text{NO}_2$  和相应的  $\text{RO}\cdot$  自由基, 而  $\text{NO}_2$  可与酰基过氧自由基反应生成过氧酰基硝酸酯 (PAN 类物质) [20]. 其中  $\text{RO}_2\cdot$  到  $\text{RO}\cdot$  的转化是生成大多数有机酸的关键反应步骤, 而酰基过氧自由基与  $\text{NO}_2$  的反应则将减少有机酸的产率. 在实际大气中, 光化学反应致使  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  与  $\text{O}_3$  共存, 因此, 污染大气条件对有机酸形成的影响与  $\text{NO}_x$  浓度及  $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$  都有关. 根据本研究结果, 可建立反应机理的动力学模型, 并将  $\text{RO}_2\cdot$  与  $\text{NO}_x$  的反应纳入反应模型, 从而考察不同污染条件下 SOA 产物的形成.

### 3 结论

采用烟雾箱实验模拟了大气中 1-甲基环己烯臭氧氧化生成二次有机气溶胶的化学过程. 采用衍生化方法和 GC-MS 分析对反应中生成的低挥发性产物进行了定性定量研究, 表明  $\text{C}_5$ - $\text{C}_7$  多官能有机酸是颗粒相主要的酸性产物. 通过改变  $\cdot\text{OH}$  自由基清除剂和相对湿度的方法研究了有机酸产物的形成机理, 结果表明,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$  有机酸均来源于 CI 的单分子分解, 且其形成机理中包含一个或多个  $\text{RO}_2\cdot \rightarrow \text{RO}\cdot$  反应步骤; 而  $\text{C}_7$  有机酸可能主要来源于 CI 的直接重排反应, 文献中通常假设的 SCI 与  $\text{H}_2\text{O}$  的反应贡献甚微. 基于实验结果, 提出了各产物详细的形成机理, 并讨论了大气相关条件对有机酸形成的影响.

#### 参 考 文 献

- [1] 白志鹏, 李伟芳. 二次有机气溶胶的特征和形成机制 [J]. 过程工程化学, 2008, 8(1): 202-208
- [2] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change [M]. New York: Wiley-Interscience, 1998
- [3] 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

- [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] 汪午, 王省良, 李黎, 等. 天然源二次有机气溶胶的研究进展 [J]. *地球化学*, 2008, 37: 77–86
- [6] Griffin R J, Cocker D R, Flaga R C, et al. Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons [J]. *J Geophys Res [Atmos]*, 1999, 104: 3555–3567
- [7] Hatakeyama S, Akimoto H. Reactions of ozone with 1-methylcyclohexene and methylenecyclohexane in air [J]. *Bull Chem Soc Jap*, 1990, 63 (9): 2701–2703
- [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] Gao S, Keywood M, Ng N L, et al. Low-molecular-weight and oligomeric components in secondary organic aerosol from the ozonolysis of cycloalkenes and  $\alpha$ -pinene [J]. *Phys Chem A*, 2004, 108: 10147–10164
- [10] Orzechowska G E, Nguyen H T, Paulson S E. Photochemical sources of organic acids. 2. Formation of C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> carboxylic acids from alkene ozonolysis under dry and humid conditions [J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 5366–5375
- [11] Christoffersen T S, Hjorth J, Horie O, et al. Cis-Pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of  $\alpha$ -pinene [J]. *Atmos Environ*, 1998, 32: 1657–1661
- [12] 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 of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene [J]. *Atmos Environ*, 2000, 34: 2837–2850
- [13] Winterhalter R, Van D R, Larsen B R, et al. LC-MS analysis of aerosol particles from the oxidation of  $\alpha$ -pinene by ozone and OH radicals [J]. *Atmos Chem Phys Discuss*, 2003, 3: 1–39
- [14] 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
- [15] Atkinson R, Tuazon E C, Aschmann S M. Products of the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with alkenes [J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29 (7): 1860–1866
- [16] Colville C J, Griffin R J. The roles of individual oxidants in secondary organic aerosol formation from delta(3)-carene: 1. Gas-phase chemical mechanism [J]. *Atmos Environ*, 2004, 38: 4001–4012
- [17] Jenkin M E. Modelling the formation and composition of secondary organic aerosol from  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene ozonolysis using MCM v3 [J]. *Atmos Chem Phys*, 2004, 4: 1741–1757
- [18] Hasson A S, Ho A W, Kuwata K T, et al. Production of stabilized Criegee intermediates and peroxides in the gas phase ozonolysis of alkenes 2. Asymmetric and biogenic alkenes [J]. *J Geophys Res [Atmos]*, 2001, 106: 34143–34153
- [19] Orzechowska G E, Paulson S E. Photochemical sources of organic acids. 1. Reaction of ozone with isoprene, propene, and 2-butenes under dry and humid conditions using SPME [J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 5358–5365
- [20] Wayne R P. *Chemistry of Atmospheres 3rd edn* [M]. Oxford: Oxford University Press, 2000

## MECHANISMS FOR THE FORMATION OF SECONDARY ORGANIC AEROSOL COMPONENTS FROM THE GAS-PHASE OZONOLYSIS OF 1-METHYLCYCLOHEXENE

LAN Hui<sup>1, 2, 3</sup>    CHEN Mindong<sup>1, 2</sup>    MA Yan<sup>1, 2</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control; 2. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology; 3. School of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

### ABSTRACT

The formation of secondary organic aerosol products from the gas-phase ozonolysis of 1-methylcyclohexene was investigated in static chamber experiments. A range of multifunctional organic acids were identified in the condensed phase using gas chromatography coupled to mass spectrometry after derivatization. Products yields were found to be a function of different •OH radical scavengers and relative humidity, which provided to give information about the reaction mechanisms. On the basis of experimental findings, previously proposed mechanisms were evaluated and detailed gas-phase mechanisms were developed to explain the observed product formation.

**Keywords:** 1-methylcyclohexene, ozonolysis, secondary organic aerosol, multifunctional organic acids.