

张舒颖,李建龙,杜林.海洋光化学释放活性挥发性有机物的研究进展[J].中国环境科学,2025,45(4):1777-1788.

Zhang S Y, Li J L, Du L. Research progress on the marine photochemical release of reactive volatile organic compounds [J]. China Environmental Science, 2025,45(4):1777-1788.

## 海洋光化学释放活性挥发性有机物的研究进展

张舒颖,李建龙\*,杜林 (山东大学环境研究院,青岛市沿海城市大气污染防治重点实验室,山东 青岛 266237)

**摘要:** 挥发性有机物(VOCs)释放对大气氧化平衡和二次有机气溶胶(SOA)生成具有重要贡献,从而对全球气候产生影响.海洋中的甲烷、非甲烷烃、二甲基硫、卤代烃等活性物质也是 VOCs 的重要组成部分,其主要是由海洋生物和非生物过程产生.截至目前,关于海洋 VOCs 的源-汇过程以及其对影响因素响应机制已做了大量研究,但重点多聚焦于海洋生物过程却忽视了海洋(微)表层溶解有机质(DOM)光化学过程的贡献,从而导致其释放可能被低估.近年来针对海洋光化学,特别是微表层 DOM 光化学过程的研究备受关注,本综述系统描述了海洋 VOCs 的来源与释放通量的研究进展,重点围绕海洋 DOM 光化学过程的 VOCs 产生机理和对环境因素的响应,以及其对气候变化的影响三个方面展开,并从技术创新、机制揭示和环境评价的角度对未来的重点关注领域进行了展望.指出未来应加强海洋微表层 DOM 光化学过程的长期观测与模拟研究,以期揭示海洋 VOCs 的光化学产生与贡献对人类活动的响应以及对气候变化的影响.

**关键词:** 挥发性有机物; 海洋光化学; 影响因素; 释放通量; 环境效应

中图分类号: X142.P743 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)04-1777-12

**Research progress on the marine photochemical release of reactive volatile organic compounds.** ZHANG Shu-ying, LI Jian-long\*, DU Lin (Qingdao Key Laboratory for Prevention and Control of Atmospheric Pollution in Coastal Cities, Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao 266237, China). *China Environmental Science*, 2025,45(4): 1777-1788

**Abstract:** The emission of volatile organic compounds (VOCs) significantly contributes to the atmospheric oxidative balance and secondary organic aerosol (SOA) formation, thereby influencing global climate. Reactive substances such as methane, non-methane hydrocarbons, dimethyl sulfide, and halocarbons in the ocean are important components of VOCs, primarily produced through biological and non-biological processes. To date, substantial research has been conducted on the source-sink processes of marine VOCs and their response mechanisms to environmental factors. However, much of this research has focused on biological processes, overlooking the contributions of photochemical processes involving dissolved organic matter (DOM) in the sea surface (micro) layer, which may result in an underestimation of their emissions. In recent years, marine photochemistry, particularly the photochemical processes of DOM in the sea surface micro-layer, has gained increasing attention. This review systematically examines the research progress on the sources and emission fluxes of marine VOCs, with a focus on the mechanisms of VOCs production via DOM photochemistry, their response to environmental factors, and their implications for climate change. Furthermore, future research directions are proposed from the perspectives of technological innovation, mechanism exploration, and environmental assessment. Long-term observation and simulation studies of photochemical processes of DOM in the sea surface micro-layer are highlighted as crucial for revealing the response of marine VOCs photochemical production to human activities and its impact on climate change.

**Key words:** volatile organic compounds; marine photochemical processes; influence factor; emission flux; environmental effect

挥发性有机物(VOCs)作为大气化学组成的重要组成部分,不仅影响空气质量,还与气候变化和人体健康息息相关.众所周知,VOCs 不仅会与羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、氮氧化物或臭氧( $\text{O}_3$ )反应调控大气氧化能力,而且与无机污染物相互作用形成硝酸盐和硫酸盐也可影响大气环境酸度<sup>[1]</sup>.与此同时,VOCs 的氧化产物也是二次有机气溶胶(SOA)和云凝结核(CCN)<sup>[2]</sup>的重要来源,进而影响全球辐射平衡<sup>[3]</sup>.此外,VOCs 在对  $\text{O}_3$  的产生与消除、延长大气中  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$  等温室气体的寿命和作为持久性污染物的前体

物具有非常重要的作用<sup>[4-5]</sup>.VOCs 的结构复杂、种类繁多、来源广泛,聚焦其化学组成识别与定量、来源追踪以及其潜在的环境影响评估一直是环境科学研究的难题与热点.VOCs 作为碳、硫元素的重要载体在全球物质循环以及气候环境变化中均具有重要地位<sup>[6-7]</sup>,但由于 VOCs 的复杂化学组成及其来源和去除机制的不确定性,对其进行全面深入的研究

收稿日期: 2024-10-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(42476033,42006044)

\* 责任作者, 副研究员, jianlongli@sdu.edu.cn

仍是一项巨大的挑战。

尽管 VOCs 主要由陆源植物和人为活动释放<sup>[8]</sup>,但海洋作为全球气候和环境变化的“调节器”也是 VOCs 的另一重要来源。例如:南大洋水华期间生物源异戊二烯释放显著,其氧化产物能够有效影响 CCN 的组成和数量,很大程度上削弱短波辐射的吸收通量<sup>[9]</sup>。有模型研究表明海洋异戊二烯 SOA 对海洋有机碳排放的贡献接近 50%,在调节浅海云层的性质和影响气候方面都发挥了关键作用<sup>[10]</sup>。在海洋环境中,VOCs 有两个主要来源:(1)生物的直接代谢释放;(2)溶解有机质(DOM)的光化学产生<sup>[11]</sup>。据统计,海洋光化学过程每年向大气释放的 VOCs 大约为 23.2~91.9Tg C<sup>[12]</sup>。近年来针对海洋环境中 VOCs 的源-汇机制以及环境效应已成为大气和海洋科学交叉研究的热点,也是目前国际“上层海洋-低层大气研究计划(SOLAS)”的重点研究内容之一<sup>[13]</sup>。然而,对于海洋表层,特别是微表层光化学过程在整个 VOCs 循环过程中的相关研究仍存在一定空白,忽略海洋(微)表层光化学的直接释放贡献,从而在一定程度上会低估海洋源 VOCs 的释放强度。因此,在全球变化背景下,开展海洋(微)表层 VOCs 的光化学产生过程及其影响机制的研究工作是十分必要和迫切的。鉴于此,本文系统总结了海水光化学产生释放 VOCs 的相关进展,重点介绍海洋 VOCs 的光化学来源、产生机制与环境因素响应以及其对环境和气候的影响,并指出了当前研究中的不足以及对未来的研究方向进行了展望。

## 1 海洋活性 VOCs 的光化学产生研究概况

### 1.1 海洋 VOCs 的来源与释放通量

1967年,Swinnerton等<sup>[14]</sup>首次测定了北太平洋和南太平洋海水中的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 碳氢化合物含量,证实了 VOCs 在海洋环境中普遍存在。统计结果显示目前在海水环境中测得的大部分 VOCs 是过饱和的,其浓度一般在 nmol/L 和 pmol/L 范围内,且浓度分布存在显著的时空差异性。例如:我国东海海域表层海水中 DMS 的浓度在 0.41~18.31nmol/L 之间,呈现近岸高远岸低的分布特征,且季节上呈现夏高冬低的变化规律<sup>[15]</sup>。此外,王健等<sup>[16]</sup>曾测得长江口及邻近海域表层海水中异戊二烯的平均浓度在枯水季和丰水季分别为 6.28 和 57.01pmol/L,存在明显的季节差

异。CH<sub>4</sub> 和非甲烷烃(NMHCs)是海洋中普遍存在的一类碳氢化合物,其中海洋生物活动在其产生释放过程中发挥重要作用,如在厌氧环境中细菌代谢能够产生 CH<sub>4</sub><sup>[17]</sup>。NMHCs 包括乙烷、乙烯、丙烷、丙烯和异戊二烯等,其海洋释放量与 CH<sub>4</sub> 大体相当<sup>[18]</sup>。海洋生物过程和光化学反应共同构成了海洋 VOCs 的重要来源,显著影响海-气界面的 VOCs 释放强度和全球气候过程。

研究表明海洋多种藻类可直接释放乙烯、丙烯和异戊二烯,且其释放能力具有显著的藻种依赖性。其中,异戊二烯主要由浮游植物<sup>[19]</sup>产生,其次是由一些细菌、真菌、原生生物<sup>[20-23]</sup>产生。DMS 是海洋中含量丰富且分布最广泛的含硫生源活性气体,主要由藻细胞合成的一种具有渗透压调节能力的含硫物种-DMSP 酶解产生<sup>[24-26]</sup>。此外,DMS 还可以来源于藻细胞合成的一种与 DMSP 生理功能相似的物种-DMSO 厌氧还原<sup>[27-28]</sup>。海洋大型藻和微藻<sup>[29-30]</sup>也会释放含溴和碘的挥发性卤代烃(VHCs),为含卤素 VOCs 的生物源提供证据。此外,Davie 等<sup>[31]</sup>在北大西洋的研究中测定了表层海水中乙醛、丙酮和甲醇等含氧 VOCs 的净生物产率,发现其与浮游植物季节变化密切相关。综上所述,海洋生物过程对海水中 VOCs 的产生与释放具有重要贡献。

海洋溶解有机物(DOM)的光化学释放对于海洋 VOCs 的源平衡也具有重要贡献<sup>[32-34]</sup>。Wilson 等<sup>[11]</sup>首次研究证实了海水中 DOM 光化学过程可以产生不饱和烃。此后,在多个海洋调查航次中均发现表层海水不饱和烃与 DOM 存在正相关关系<sup>[35-36]</sup>。学者们普遍认为这与浮游植物释放的 DOM 是不饱和烃的光化学前体物质有关,但这并不能排除生物生产释放的影响。之后的多项研究也证实海洋上层水体中的异戊二烯等不饱和烃可以由海水中 DOM 的光降解产生<sup>[37]</sup>。Fu 等<sup>[38]</sup>提出不饱和烃的光化学产生途径主要由有机物质通过光敏剂(有色溶解有机物-CDOM)催化产生的。最新的研究结果也证实了海洋微表层(SML)中的光敏反应过程伴随有异戊二烯的产生<sup>[39]</sup>。除了异戊二烯外,光化学反应还会导致其他 VOCs 的生成。例如,Zhu 等<sup>[40]</sup>探究了大西洋中乙醛、乙二醛等羰基化合物的光化学产生;CDOM 和海水卤化物的光敏反应会产生部分 VHCs<sup>[41-42]</sup>,如甲

基碘(CH<sub>3</sub>I)和甲基氯(CH<sub>3</sub>Cl).Brüggemann 等<sup>[12]</sup>的结果表明,海-气界面 DOM 光化学是全球范围内 VOCs 的主要非生物来源,能够与海洋生物的排放过程相竞争,但却往往被忽视.SML 具有独特的物理、化学和生物特性<sup>[43]</sup>,如天然 DOM 在海洋 SML 中的

浓度往往高于在海水中的浓度<sup>[44-45]</sup>.它们可以吸收紫外线辐射(UV),从而产生许多低分子量 VOCs<sup>[32-33]</sup>.但目前对于 SML 光化学过程的研究还不充分,忽略 SML 光化学的直接释放贡献,在一定程度上会低估海洋源 VOCs 的释放强度.

表 1 典型 VOCs 的浓度与海-气通量

Table 1 Typical VOCs concentration and sea-air flux

VOCs	海域/季节	海水浓度(nmol/L)	大气浓度( $\times 10^{-9}$ )	海-气通量( $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ )	文献
乙醛	阿拉伯海季风	1.00~7.10	1.73±1.61	7.10~36.10	[46]
	大西洋秋季				[40]
	印度洋冬季		0.32±0.04		[47]
	加勒比海 10 月		0.55		[48]
甲醛	热带西太平洋 1~2 月		0.075~0.5		[49]
	太平洋中部 3~4 月		0.1~1.2		[50]
	加勒比海 10 月		0.50		[48]
丙酮	印度洋冬季		0.515±0.031		[47]
	西北阿拉伯海季风		0.43±0.18		[51]
	加勒比海 10 月		0.38		[48]
丙烯	阿拉伯海季风		3.38±1.30		[52]
	孟加拉湾冬季		0.05±0.010		[53]
	北冰洋 6~7 月	0.32			[54]
乙烯	阿拉伯海季风		8.92±3.50		[52]
	孟加拉湾冬季		0.1±0.04		[53]
二甲基硫	东海全年	1.76~8.38			[15]
	阿拉伯海季风		0.1~0.8		[55]
	北印度洋全年			5~20	[56]
异戊二烯	阿拉伯海季风		0.38~0.75		[57]
	南印度洋夏季	0.40	0.01~0.14	0.18~0.31	[58]
	北冰洋 6~7 月	0.026		0.0080~0.15	[54]
	东海晚春和秋季	0.032~0.026		0.0050~0.24	[59]
甲烷	北冰洋	4.40~14.50			[60]
	东西伯利亚北极海	2.50~40.00		228.00	[61]
甲基碘	西太平洋 9~10 月		0.0050		[62]
	西北大西洋和太平洋 7 月	100.00			[63]
	东海春季	0.0028	0.00053	0.0087±0.0062	[64]
	东海秋季	0.0043	0.00080	0.023±0.021	[64]
二溴甲烷	东海春季	0.0030	0.0013	0.0056±0.0056	[64]
	东海秋季	0.0043	0.0016	0.011±0.013	[64]

海洋是大气 VOCs 的重要来源,其中多种化合物对全球大气的组成和气候效应具有显著影响,其释放通量在不同海域和季节表现出显著差异.表 1 中总结了典型 VOCs 的浓度与海-气通量特征,反映了其分布的时空变化和多样性.首先,DMS 作为海洋中含量最丰富的挥发性含硫化合物,其全球海气交换通量可达 15~33Tg/a,贡献超过 90%的海洋硫排放<sup>[65-67]</sup>.其次,海洋也是大气 CH<sub>4</sub> 的一个重要来源,全球沿海排放通量高达 6.80~7.85Tg/a<sup>[68-69]</sup>.此外,异戊二烯作为一种高反应性物种,是仅次于 CH<sub>4</sub> 的最大

海洋排放烃类,其全球海洋通量范围为 0.2~1.2Tg/a<sup>[70]</sup>,Booge 等<sup>[71]</sup>应用卫星遥感数据和航次观测数据估计了 2014 年全球范围内的异戊二烯海洋排放量为 0.21Tg C.除此之外,海洋也是大气羰基化合物的主要来源之一,如:早期对全球海气丙酮净通量的估计为 13Tg/a<sup>[72-74]</sup>;乙醛全球海洋净排放量通过模型计算达到了 34~57Tg/a<sup>[75-76]</sup>.同理,海洋作为天然含溴和碘 VHCs 的最大来源,其排放不容小觑,如:CHBr<sub>3</sub> 的全球海-气排放通量为 1.5~2.5Gmol/a, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 为 0.78~0.98Gmol/a, CH<sub>3</sub>I 为 1.24~1.45Gmol/a

a<sup>[77]</sup>.截至目前,已获得的海洋 VOCs 的估算数据多为特定海域和特定时间的船测结果外推得到,缺少全球海洋高分辨率 VOCs 数据的有效支撑,从而导致全球海洋 VOCs 释放通量的估算存在很大的不确定性.因此,亟需广泛开展不同季节、不同海域 VOCs 的时空分布研究,以及系统的生物源和 DOM 光化学源 VOCs 的贡献研究,这对于准确评估全球 VOCs 释放通量以及气候效应具有重要意义.

## 1.2 海洋 VOCs 的光化学产生机制

目前有关海洋活性 VOCs 的光化学产生研究方法主要包括外场观测、实验室模拟和模型模拟三种.外场观测通过巡航实地采样分析,如 Hudson 等<sup>[36]</sup>在北欧海域发现表层海水中的 DOC 是低分子量 NMHCs 的重要来源.实验室模拟则通过构建光化学反应器,通过添加壬酸、辛醇等表面活性物质和简单的光敏剂[如:4-苯甲酰苯甲酸(BBA)、腐殖酸(HA)、2-咪唑甲醛(IC)]来研究界面光化学反应和 VOCs 生成<sup>[39]</sup>.模型模拟使用全球化学传输模型和气候模型,结合光学参数与现场观测数据,广泛用于模拟大气中海洋 VOCs 的时空分布及传输过程.如:Brüggemann 等<sup>[12]</sup>通过生物净生产力与风速推导 SML 的光化学 VOCs 排放潜力;Wang 等人<sup>[76]</sup>则通过 CAM-chem 模型计算全球海洋乙醛净排量;Cui 等人<sup>[78]</sup>开发了包含浮游植物和 SML 光化学两类排放过程的全球海洋源异戊二烯排放模型,弥补了在海洋异戊二烯排放模拟和高时空分辨率数据方面的空白.这些研究方法相辅相成,共同推进了对海洋 VOCs 光化学产生机制的深入理解.

海洋 VOCs 非生物源的释放主要涉及 DOM 的光化学转化过程,其中 CDOM 作为 DOM 中的光学活性成分,是水体中一类重要的光吸收物质,尤其在紫外和蓝光波段具有较强的吸收能力<sup>[79]</sup>.CDOM 的颜色来源于含有疏水酸(腐殖酸和富里酸)的中等高分子量芳香族部分<sup>[80]</sup>,这些芳香族结构既是 CDOM 发色团,也是主要的光化学活性组分.CDOM 的光化学过程主要涉及腐殖质中双键结构(如 C=C 和 C=O)的光激发,这些结构易于吸收光子能量,参与直接光化学反应.此外,激发的物种还可以参与许多间接化学反应<sup>[81]</sup>.直接光化学反应是指 CDOM 在吸收光子后发生异构化、键断裂或光解,导致 CDOM 较大的聚合物单元降解,从而使较小的脂肪族化合物释放

出来.此外,CDOM 的直接光解会生成多种活性氧物质(ROS),如羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、单线态氧( $^1\text{O}_2$ )、超氧化物( $\text{O}_2^-$ )等<sup>[82]</sup>,具体过程如下:光照下 CDOM 吸收光子后会进入激发态,生成单线态的 CDOM ( $^1\text{CDOM}^*$ )<sup>[83]</sup>,但  $^1\text{CDOM}^*$  在水中的寿命极短,它可以释放电子给水中的溶解氧,从而生成 ROS(图 1).同时, $^1\text{CDOM}^*$  也可以通过释放荧光的方式衰减为能量较低的三重态激发态 CDOM ( $^3\text{CDOM}^*$ )<sup>[83]</sup>. $^3\text{CDOM}^*$  具有一定的氧化性,也可以通过与溶解氧反应,生成  $^1\text{O}_2$ .这些活性氧物质与受激发的溶解有机质具有较高的反应活性,其会攻击 DOM 的活性位点触发化学反应,从而导致有机物碎片化后重排而形成 VOCs.与直接反应相比,间接的光化学反应更为普遍,对 CDOM 的光化学降解起着更为重要的作用<sup>[84]</sup>.例如,溶解的 DMSP 不会直接与环境海水浓度下的 ROS 反应,但在某些海藻细胞内 DMSP 浓度很高时<sup>[85]</sup>,颗粒 DMSP 会与  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{O}_2^-$  反应,生成 DMS. Mopper 等人<sup>[86]</sup>也发现 DMSP 与  $\text{O}_2^-$  反应形成的主要硫产物是 DMS,占 DMSP 损失的 >95%.部分卤代烃,如  $\text{CH}_3\text{I}$  也来自海水中 CDOM 和碘化物的光化学反应产物<sup>[41,87]</sup>.在热带大西洋的测量也证实, $\text{CH}_3\text{I}$  的表面饱和和异常与光强度相关<sup>[88]</sup>.关于氯代烃,相关实验室<sup>[42]</sup>已经证明,涉及 CDOM 和氯的类似光化学反应会产生  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .除上述之外,最为常见的一类光解产物就是含碳气体,包括:  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{CH}_4$  等<sup>[89-91]</sup>.例如, Bange 等<sup>[92]</sup>评估了 CDOM 在多条河流中光化学产生  $\text{CH}_4$  的可能性,发现仅在添加甲基自由基前体(如丙酮)的缺氧条件下该过程才会发生.此外,光解还产生了一系列低分子质量的有机化合物,目前已经发现了近 20 种,包括甲醛、乙醛、丙醛、乙二醛、甲基乙二醛,乙醛酸和丙酮酸等<sup>[32,40,89,93-94]</sup>.

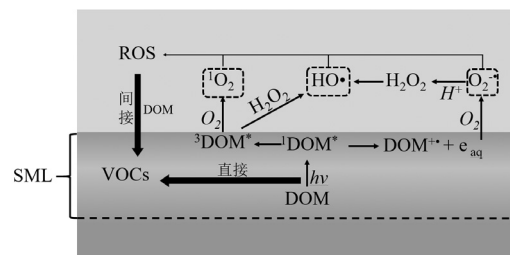


图 1 海洋微表层 DOM 光化学过程

Fig.1 Photochemical processes of DOM in the sea surface micro-layer  
SML:海洋微表层

### 1.3 海洋 VOCs 的光化学产生对环境因素的响应

1.3.1 物理化学因素调控 目前关于海洋 VOCs 光生成过程的研究,主要集中在 DOM 光降解过程中的影响因素分析上.其中,物理因素在这一过程中起着重要作用,如光强、波长和水温等.光强是影响 DOM 光降解的关键因素.例如:范晓明等<sup>[95]</sup>的研究指出,增大光照强度可以促进 DOM 的光解;毕雪薇<sup>[96]</sup>则通过实验表明,光强的增加有效促进了以腐殖酸为光敏剂的  $\text{CH}_3\text{Cl}$  的生成.此外,Chen 等<sup>[97]</sup>通过模拟太阳辐射发现,较高的光照强度和更长的光照持续时间可以促进人工海水中  $\text{CH}_3\text{I}$  的光化学形成.不同研究一致表明,增加光强度能显著加速 DOM 的光化学降解,进而促进海洋 VOCs 的生成.波长不同的紫外辐射,其能量不同,对 CDOM 光降解的影响也有所差异.水环境中紫外辐射主要包括 UVB(波长:280~320nm)和 UVA(320~400nm),其可以显著促进 ROS(活性氧类物质)的生成<sup>[98]</sup>.Zhu 等<sup>[99]</sup>研究发现了不同站点海水中乙醛、乙二醛和甲基乙二醛光产生的表观量子产率(AQY)与波长之间的关联,结果显示在 20°C、290~380nm 波长范围内,上述三种化合物的 AQYs 随着波长的增加呈指数下降,其中 UVB 贡献约 30%,而 UVA 贡献约 70%.类似地,孙欣等<sup>[100]</sup>研究发现,DOM 光降解速率随所吸收波长增加而逐渐降低,其光解的 AQY 随波长的增加呈指数下降,这与  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  的光化学生产的 AQY 变化趋势相似<sup>[101]</sup>.因此,波长越长,DOM 的光解速率和 VOCs 的生成效率越低,UVB 和 UVA 对 DOM 光解的影响存在显著差异.水温对 DOM 光降解的影响则存在一定争议.范晓明等<sup>[95]</sup>指出,温度对 DOM 光解速率的影响不显著;然而,Porcal 等<sup>[102]</sup>通过 5 项室内实验发现,DOM 光降解对温度具较强的依赖性.Zhu 等<sup>[99]</sup>进一步指出,乙二醛和甲基乙二醛的 AQY 随温度升高显著上升,而乙醛的 AQYs 对温度的变化则不敏感.因此,温度对 DOM 光降解的影响机制需要进一步阐明.

除物理条件的影响外,海洋中的化学成分也在 VOCs 的光化学产生过程中也具有重要影响,特别是海水 pH 值及其金属离子的种类和浓度.pH 值是海洋生态系统中的重要调控因子,即使微小的变化也会对海洋化学产生影响<sup>[103]</sup>.在相同 pH 值下,不同 VOCs 的产生机理可能不尽相同.Chen 等<sup>[97]</sup>探究了

pH 值对人工海水中  $\text{CH}_3\text{I}$  光化学生成的影响,发现酸性(pH=3.53)条件更有利于加速  $\text{CH}_3\text{I}$  的生成;而中性(pH=6.71)和碱性(pH=9.04)环境该过程则受到抑制.类似地,Yang 等<sup>[104]</sup>发现,随着 pH 值从 5.5 升至 10.5, $\text{CH}_3\text{Cl}$  的产率逐渐下降,在 pH=10.5 时达到最低值.简单来说,腐殖酸具有多个甲氧基( $-\text{O}-\text{CH}_3$ ),在中性和碱性条件下  $\text{OH}^-$  和  $\text{I}^-$  或  $\text{Cl}^-$  竞争甲基结合位点,从而阻碍了  $\text{I}^-$  或  $\text{Cl}^-$  与  $-\text{CH}_3$  的结合,导致  $\text{CH}_3\text{I}$  或  $\text{CH}_3\text{Cl}$  生成减少<sup>[96,105]</sup>.金属离子对 VOCs 的光化学生成同样具有显著影响.Stirchak 等<sup>[106]</sup>发现将天然有机物添加到含壬酸的淡水和海水溶液中,所形成的 VOCs 总浓度存在差异,表明由于卤化物和金属的存在,两种底物的光化学途径不同.海水中的 CDOM 是一种重要的痕量金属络合剂,其与金属离子络合会改变反应性中间体的形成,从而影响 VOCs 的光化学生成<sup>[106-107]</sup>.例如, $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  可通过静态淬灭作用抑制腐殖质的激发态,进而减缓有机物的光降解<sup>[108]</sup>.金属离子通过抑制 DOM 光敏化过程对 VOCs 生成产生影响,具体的反应机理:金属离子的静态淬灭作用抑制了  $^1\text{CDOM}^*$  的形成,进而减少了  $^1\text{CDOM}^*$  向  $^3\text{CDOM}^*$  的过渡,并进一步减少了 ROS 的生成<sup>[107]</sup>.此外,金属离子可以通过络合物的形成直接动态淬灭  $^3\text{CDOM}^*$ <sup>[109]</sup>.Pan 等<sup>[110]</sup>的研究表明,微量  $\text{Cu}^{2+}$  可降低  $^3\text{CDOM}^*$  的氧化效率,进而降低  $^1\text{O}_2$  的稳态浓度,导致有机污染物的光转化速率下降.同样,Wan 等<sup>[107]</sup>发现,顺磁性过渡金属离子( $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$ )对 CDOM 有较强的结合能力,导致  $^3\text{CDOM}^*$  的静态和动态淬灭作用显著,抑制了  $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OH}$  的形成.然而,在特定条件下,某些金属离子(尤其是  $\text{Fe}^{3+}$ )也可能通过增强 DOM 的光敏化反应,促进 VOCs 的形成.Huang 等<sup>[111]</sup>发现, $\text{Fe}^{3+}$  能够促进壬酸中 VOCs 的形成;毕雪薇<sup>[96]</sup>也发现  $\text{Fe}^{3+}$  的加入促进  $\text{CH}_3\text{Br}$  的生成,但对  $\text{CH}_3\text{Cl}$  的生成有抑制作用.此外,Chen 等<sup>[97]</sup>研究表明,适量  $\text{Fe}^{3+}$  添加可以促进  $\text{CH}_3\text{I}$  的光化学生成,但过高浓度则会抑制.Gu 等<sup>[112]</sup>探讨了不同 pH 值条件下  $\text{Fe}^{3+}$  对 CDOM 光化学反应的贡献,发现在低 pH 值条件下  $\text{Fe}^{3+}$  能够提高 CDOM 的光漂白速率,而中性或碱性条件则相反.总的来看,物理因素、pH 值及金属离子种类及浓度等因素共同调控了 DOM 光降解过程中 ROS 的生成过程,从而促进或抑制 VOCs 的生成<sup>[113]</sup>.

**1.3.2 生物因素调控** 海洋生物因素也会对 VOCs 的光化学产生过程产生重要影响。DOM 是由多种复杂成分构成的,包括多元酚、羧基、甲氧基、醌、碳水化合物和肽等<sup>[114]</sup>。不同来源的 DOM 的化学组成存在明显差异,这对 VOCs 的光化学产生过程有直接影响。海洋中 DOM 的种类繁多,已鉴定的种类超过 4700 种,其来源主要分为两类:一类是海洋生物活动产生,另一类是通过陆地径流输入。在近岸海域,DOM 主要来自陆地径流,通常具有较强的芳香性<sup>[115-116]</sup>,且浓度较高。相对而言,开放海域的 DOM 主要来源于海洋生物过程,具有更强的脂肪族特性,且浓度较低<sup>[96]</sup>。例如,Chen 等<sup>[97]</sup>研究表明,长江入海口地区的  $\text{CH}_3\text{I}$  浓度明显高于开阔大洋,这与该区域具有丰富的 DOM 密切相关。Riemer 等<sup>[37]</sup>的实验进一步表明,河口区域以外的其他区域 NMHCs 光产生的 AQY 明显较低,进一步佐证了 DOM 来源与含量对光化学过程的显著影响。总体来说,陆源输入的 DOM 在沿海区域的 VOCs 生成中起关键作用,而海洋生物来源的 DOM 则在开放海域的 VOCs 生成中更具影响力。除 DOM 的来源外,DOM 的分子量和结构也将直接影响其光敏化反应过程。研究表明,DOM 的分子量越大,其光敏效率越低,而小分子量的 DOM 则表现出更高的光敏活性。以往研究中通常采用 300nm 或 330nm 处的吸收系数来表征 CDOM 的丰度<sup>[117]</sup>,并用其光谱斜率系数作为描述 DOM 性质的指标。一般而言,在 275~295nm 波长范围拟合出的斜率  $S_{275-295}$  与 DOM 平均分子量呈反比关系,即分子量越大,斜率越小,光敏效率也随之降低<sup>[118-119]</sup>。Richard 等<sup>[120]</sup>发现,大多数发色团位于腐殖酸的低分子量组分中,小分子量 DOM 的光敏效率更高。Boyle 等<sup>[121]</sup>也发现 VOCs 的 AQY 和光谱斜率与 CDOM 的分子量呈现负相关。Zhang 等<sup>[122]</sup>通过分馏海藻细胞内有机物,进一步证实细胞内有机物的光敏活性与其分子量分布密切相关。类似地,Maizel 等人<sup>[123]</sup>的研究表明,用电子和能量转移探针测得的  $^3\text{CDOM}^*$  和  $^1\text{O}_2$  的量子产率随着分子量的增加而降低,其中  $^3\text{CDOM}^*$  随着高分子量组分的淬灭作用增强而减少。综上所述,海洋 DOM 的种类、来源和分子量不仅影响其光解反应过程,也通过改变光敏化作用进而间接影响 VOCs 的光化学生成过程。因此,不同来源和分子量的 DOM 在海洋 VOCs 的光化学生

成过程中扮演关键角色。

## 2 海洋 VOCs 释放对环境和气候的影响

### 2.1 海洋 VOCs 释放对大气氧化容量的影响

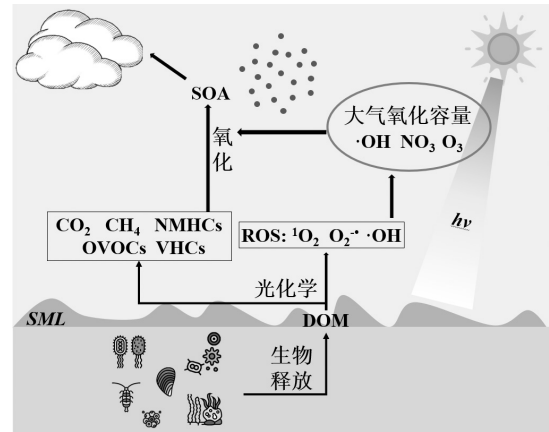


图2 海洋微表层光化学产生的活性 VOCs 对海-气排放和环境气候意义

Fig.2 The active VOCs generated by photochemical reactions in the sea surface micro-layer have significant implications for sea-air emissions and environmental climate

大气氧化容量(AOC),也称大气自净化能力,通常是指大气中氧化还原物质的反应能力。AOC 是推动大气化学反应、形成复杂空气污染的核心驱动力之一<sup>[124]</sup>,其不仅决定了一次污染物(如 NMHCs)的清除速率<sup>[125]</sup>,还影响了二次污染物(如  $\text{O}_3$  和 SOA)的生成速率<sup>[126]</sup>。AOC 的强弱取决于羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、硝基自由基( $\text{NO}_3$ )、氯原子( $\text{Cl}$ )、臭氧( $\text{O}_3$ )等大气氧化剂的浓度<sup>[127]</sup>。其中, $\cdot\text{OH}$  是对流层大气中关键的氧化剂,其极强的反应活性使其能与大气中绝大多数痕量组分发生化学反应<sup>[128]</sup>。因此, $\cdot\text{OH}$  的浓度直接决定了大气的化学活性,影响污染物的去除及新粒子的形成<sup>[124]</sup>。大气氧化能力的核心是自由基化学的循环,除了 $\cdot\text{OH}$ ,过氧羟基自由基( $\text{HO}_2$ )、过氧烷基自由基( $\text{RO}_2$ )和烷氧基自由基( $\text{RO}$ )也起到重要作用。它们通过链式循环反应与 VOCs 的氧化反应生成新的氧化产物,如过氧乙酰硝酸酯(PAN),改变大气成分并影响区域空气质量<sup>[129]</sup>。海洋释放的活性 VOCs,如 DMS、 $\text{CH}_4$ 、NMHCs 和羰基化合物等,通过与 $\cdot\text{OH}$  反应,可以直接参与大气氧化过程。这些反应不仅消耗了这些活性氧化剂,还会生成新的化学物质,进而调节大气的氧化性(图 2)。此外,海洋 VOCs 的光化学

转化过程也会产生·OH,进一步影响大气的氧化能力.例如,羰基化合物是·OH 反应性的主要贡献者<sup>[130-131]</sup>,其贡献了 80%以上的 HO<sub>2</sub> 和 RO<sub>2</sub> 来源,以及 20%~40%的 RO<sub>x</sub> 总产量<sup>[132-133]</sup>.同时,羰基也是城市 O<sub>3</sub> 形成的最大贡献者,占 O<sub>3</sub> 峰值产量的三分之一以上<sup>[134]</sup>.另外,Travis 等<sup>[135]</sup>的研究将海洋 VOCs 的光化学反应纳入模型,结果表明海洋上空·OH 的反应性提高了约 10%,凸显了海洋 VOCs 的光化学对提升大气氧化容量具有显著贡献.

## 2.2 海洋 VOCs 释放对大气 SOA 的影响

大多数 VOCs 的大气寿命较短<sup>[136]</sup>,它们会与不同的自由基(·OH、NO<sub>3</sub> 等)或 O<sub>3</sub> 发生氧化反应生成低挥发性有机物(LVOCs)<sup>[137]</sup>,其可通过气-粒分配<sup>[138]</sup>、均相成核<sup>[139]</sup>等方式形成 SOA,显著影响大气中的气溶胶颗粒浓度.然而,由于缺乏对海洋环境中 VOCs 作为 SOA 前体物的观测数据<sup>[140]</sup>,现有模型对海洋边界层中 SOA 生成量常常出现低估的现象.Tsigradis 等<sup>[141]</sup>研究发现,随着光化学反应的持续,模型对 SOA 的低估程度增加,表明现有模型中缺少或低估了与光敏化反应相关的 SOA 来源.根据 Kim 等<sup>[142]</sup>的建模方法,通过 VOCs 排放量计算全球海洋源 SOA 的产量范围为 6.1~40.8Tg/a;而 Brüggemann 等<sup>[12]</sup>估计,海洋界面光化学源可额外贡献 0.48~0.60Tg/a 的 SOA 质量,其中光化学生成的异戊二烯的氧化产物预计每年对总 SOA 质量的贡献为 33~73Gg,约占海洋有机气溶胶质量的 0.2%~0.5%.乙二醛作为 SOA 重要的前体物,其在沿海水域中的光化学生成已广为人知<sup>[143]</sup>.若模型中忽略乙二醛的 SOA 贡献,将导致 SOA 生成量明显低估.另外,在空气-水界面上,2-咪唑甲醛和辛醇<sup>[38]</sup>以及脂肪酸和腐植酸<sup>[39]</sup>的化学反应会生成饱和和不饱和的 VOCs,其会发生臭氧化反应诱导颗粒的形成与增长<sup>[144]</sup>.Bernard 等<sup>[144]</sup>的模拟实验显示,腐殖酸和壬酸在空气-水界面上经过光照后与 O<sub>3</sub> 的二次暗反应,能导致 SOA 颗粒浓度上升至 1000cm<sup>-3</sup> 以上,表明海-气界面化学过程在 SOA 生成中具有重要作用.不仅如此,研究发现壬酸存在的水溶液接受光照时,气相中也能够观察到饱和醛和不饱和醛的生成<sup>[145]</sup>.Alpert 等<sup>[140]</sup>在实验室模拟了以壬酸和壬醇为饱和和长链脂肪酸的紫外光照射实验,观察到气相光化学产物的臭氧分解促进颗粒的成核和增长.尽管脂肪酸光化学反应已被认为是 SOA 的新潜在来源,

但其对气溶胶成核过程的实际影响仍然缺乏足够的观测和评估.SML 作为 SOA 前体物的重要非生物光化学来源,其潜在的 SOA 生成能力应得到更准确的估算,将有助于更全面地理解海洋在全球大气化学循环中的作用.

## 2.3 海洋 VOCs 释放对大气辐射平衡的影响

辐射平衡是指地球-大气系统接收和发射的辐射能量达到平衡的状态<sup>[146-147]</sup>.如 3.2.2 所述,大多数海洋表层光化学释放的 VOCs 被排放到大气中会被氧化,从而形成海洋 SOA.这些 SOA 不仅通过散射太阳辐射直接影响全球辐射平衡,还可以通过充当 CCN 改变云的特性,从而间接影响气候系统<sup>[148-149]</sup>.Meskhidze 等<sup>[9]</sup>研究发现,浮游植物产生的异戊二烯氧化生成的 SOA,可能影响海洋 CCN 的化学成分和云滴数.例如,当南大洋发生水华时,海区上空的云滴数是其他海区的 2 倍,而且云滴有效半径减小 30%,导致大气层短波辐射通量达 -15W/m<sup>2</sup>,这一数值与高浓度大气污染区域的气溶胶间接效应产生的辐射强迫相当.尽管目前对海洋产生的二次气溶胶是否存在显著的气候效应还存在一定的争议<sup>[150]</sup>,但近年来海洋环境中 VOCs 的生产、释放过程以及气候效应越来越受到海洋科学工作者的高度关注.此外,海洋 VOCs 的光化学转化过程还会产生温室气体,如 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>,由于它们可以在热红外辐射光谱中吸收和发射特定波长的辐射,因此这些气体会通过温室效应影响辐射平衡,从而导致地球温度升高.CO<sub>2</sub> 作为大气中最重要温室气体,贡献了约 65%的长寿命温室气体辐射强迫,CH<sub>4</sub> 贡献约为 17%<sup>[151]</sup>.而 DMS 则被称为“负温室气体”,它在大气中氧化后生成硫酸盐气溶胶,增加了云凝结核的数量进而提高云层的反射率,减少地球吸收的太阳辐射<sup>[152]</sup>.这种作用在一定程度上可以抵消 CO<sub>2</sub> 等温室气体引发的温室效应,凸显了 DMS 在调节全球气候和减缓温室效应中的重要作用.综上所述,海洋 VOCs 的光化学过程通过多种途径影响全球辐射平衡,进而对气候产生深远影响.深入了解这些过程不仅对理解气候调节机制具有重要意义,也为制定有效的环境政策提供了科学依据.

## 3 结语

综上所述,国内外已从不同角度对海洋 DOM 光

化学产生与释放 VOCs 开展了诸多研究,但总结发现海洋 DOM 的种类、分子量、来源对 VOCs 产生与贡献存在显著差异,同时其受到复杂海水环境的影响,进而给系统揭示海洋光化学过程产生释放 VOCs 的机理研究带来许多难题和挑战。目前,人类活动已引起海洋环境,特别是近海环境的剧烈变动,进而导致海洋 VOCs 的光化学产生与释放过程对海洋物理、化学和生物因素变化的响应认识仍存在许多不足,亟需开展更加全面深入的研究:从分子角度充分解析 VOCs 光化学产生的 DOM 来源;从活性中间体角度全面揭示 VOCs 光化学产生的驱动机制;从环境变量角度精准识别调控 VOCs 光化学产生的关键因素,从而为量化评价光化学源对 VOCs 的释放以及对区域和全球气候变化的贡献提供支撑。未来需要解决的问题主要包括:

(1) 创新研究技术:海水和大气中大部分的 VOCs 具有高的反应活性,且其浓度受到各类环境因素的共同控制,能否准确测定原位产生的 VOCs 是研究海洋 VOCs 源-汇过程的关键。海洋 VOCs 浓度多处于痕量级别范畴,无法直接分析,通常需经过预富集处理才能实现定量,这势必对 VOCs 浓度的真实值产生影响。因此,亟需研发普及一种标准化的实时原位 VOCs 分析技术,不仅可以提升分析效率,也可保证数据质量,最终为揭示多源 VOCs 的产生机制奠定基础。

(2) 揭示分子机制:聚焦海洋 DOM 光敏化过程在 VOCs 的产生、迁移与转化行为对多种环境因素耦合影响的响应机制,识别影响该过程的关键调控因子。利用分子探针技术和同位素示踪技术定量描述不同 ROS 对不同活性 VOCs 产生的贡献。未来还需要着重考虑 SML 中 VOCs 的光化学产生与贡献,科学评估微表层光化学对大气 VOCs 的贡献,并合理评价 SML 光产生 VOCs 对区域或全球气候变化的影响。

(3) 评价环境影响:VOCs 作为气溶胶形成的重要前体物质,也是影响辐射平衡等气候变化的关键不确定因素。目前对于海洋光化学源 VOCs 的释放及其大气迁移转化过程的定量仍然不足,可能导致低估海洋源 VOCs 对环境和气候的影响。如何结合对现有数据的分析,同时开展多海域的调查和模拟,聚焦海洋光化学产生 VOCs 的过程,精准定量不同

海洋环境体系下海洋光化学源 VOCs 对 SOA 贡献的绝对值,为全面认识 VOCs 的源-汇过程及其气候效应提供科学支撑。

#### 参考文献:

- [1] Helmig D, Stephens C R, Caramore J, et al. Seasonal behavior of non-methane hydrocarbons in the firm air at Summit, Greenland [J]. *Atmospheric Environment*, 2014,85:234-246.
- [2] Yu Z J, Li Y. Marine volatile organic compounds and their impacts on marine aerosol—a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 768:1-18.
- [3] Riva M, Budisulistiorini S H, Zhang Z F, et al. Chemical characterization of secondary organic aerosol constituents from isoprene ozonolysis in the presence of acidic aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 2016,130:5-13.
- [4] Liakakou E, Bonsang B, Williams J, et al. C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>NMHCs over the eastern mediterranean: Seasonal variation and impact on regional oxidation chemistry [J]. *Atmospheric Environment*, 2009,43(35): 5611-5621.
- [5] Al Madhoun W A, Ramli N A, Yahaya A S, et al. Temporal distribution of non-methane hydrocarbon (NMHC) in a developing equatorial island [J]. *Air Quality Atmosphere and Health*, 2016,9(3):303-310.
- [6] Halsey K H, Giovannoni S J. Biological controls on marine volatile organic compound emissions: A balancing act at the sea-air interface [J]. *Earth-Science Reviews*, 2023,240.
- [7] Novak G A, Kilgour D B, Jernigan C M, et al. Oceanic emissions of dimethyl sulfide and methanethiol and their contribution to sulfur dioxide production in the marine atmosphere [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022,22(9):6309-6325.
- [8] Kansal A. Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(1):17-26.
- [9] Meskhidze n, Nenes A. Phytoplankton and cloudiness in the Southern Ocean [J]. *Science*, 2006,314(5804):1419-1423.
- [10] Gantt B, Meskhidze N, Kamykowski D. A new physically-based quantification of marine isoprene and primary organic aerosol emissions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009,9(14):4915-4927.
- [11] Wilson D F, Swinnerton J W, Lamontagne R A. Production of carbon monoxide and gaseous hydrocarbons in seawater - relation to dissolved organic carbon [J]. *Science*, 1970,168(3939):1577-1579.
- [12] Brüggemann M, Hayeck N, George C. Interfacial photochemistry at the ocean surface is a global source of organic vapors and aerosols [J]. *Nature Communications*, 2018,9(2101):1-8.
- [13] Moran E F, Ojima D, Mcconnell W, et al. Global land project: Science plan and implementation strategy [J]. *IGBP report*, 2005,53.
- [14] Swinnerton J W, Linnenbom V J. Gaseous hydrocarbons in sea water-determination [J]. *Science*, 1967,156(3778):1119-1120.
- [15] 李思雨. 东海 DMS 时空变化特征及其影响过程分析 [D]. 天津:天津科技大学, 2023.  
Li S Y. Temporal and spatial variations of DMS and its influence processes in the East China Sea [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2023.
- [16] 王健,李建龙,吴英瑾,等. 长江口及邻近海域异戊二烯的浓度变化及海-气通量研究 [J]. *环境科学学报*, 2019.39(7):2288-2295.  
Wang J, Li J L, Wu Y C, et al. Concentration variation and sea-to-air

- flux of isoprene in the Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019,39(7):2288–2295.
- [17] Reeburgh W S. Oceanic methane biogeochemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2007,107(2):486–513.
- [18] Mcgenity T J, Crombie A T, Murrell J C. Microbial cycling of isoprene, the most abundantly produced biological volatile organic compound on earth [J]. *Isme Journal*, 2018,12(4):931–941.
- [19] Moore R M, Oram D E, Penkett S A. Production of isoprene by marine-phytoplankton cultures [J]. *Geophysical Research Letters*, 1994,21(23):2507–2510.
- [20] Shaw S L, Chisholm S W, Prinn R G. Isoprene production by *prochlorococcus*, a marine cyanobacterium, and other phytoplankton [J]. *Marine Chemistry*, 2003,80(4):227–245.
- [21] Fall R, Copley S D. Bacterial sources and sinks of isoprene, a reactive atmospheric hydrocarbon [J]. *Environmental Microbiology*, 2000,2(2):123–130.
- [22] Kuzma J, Nemecekmarshall M, Pollock W H, et al. Bacteria produce the volatile hydrocarbon isoprene [J]. *Current Microbiology*, 1995,30(2):97–103.
- [23] Bäck J, Aaltonen H, Hellén H, et al. Variable emissions of microbial volatile organic compounds (MVOCs) from root-associated fungi isolated from Scots pine [J]. *Atmospheric Environment*, 2010,44(30):3651–3659.
- [24] Kiene R P, Linn L J, Bruton J A. New and important roles for DMSP in marine microbial communities [J]. *Journal of Sea Research*, 2000,43(3/4):209–224.
- [25] Howard E C, Sun S L, Biers E J, et al. Abundant and diverse bacteria involved in DMSP degradation in marine surface waters [J]. *Environmental Microbiology*, 2008,10(9):2397–2410.
- [26] Vila-Costa m, Simó R, Harada H, et al. Dimethylsulfoniopropionate uptake by marine phytoplankton [J]. *Science*, 2006,314(5799):652–654.
- [27] Süß J, Herrmann K, Seidel M, et al. Two distinct *photobacterium* populations thrive in ancient mediterranean sapropels [J]. *Microbial Ecology*, 2008,55(3):371–383.
- [28] Gralnick J A, Vali H, Lies D P, et al. Extracellular respiration of dimethyl sulfoxide by *shewanella oneidensis* strain MR-1 [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006,103(12):4669–4674.
- [29] Tokarczyk R, Moore R M. Production of volatile organohalogen by phytoplankton cultures [J]. *Geophysical Research Letters*, 1994,21(4):285–288.
- [30] Ballschmiter K. Pattern and sources of naturally produced organohalogen in the marine environment: Biogenic formation of organohalogen [J]. *Chemosphere*, 2003,52(2):313–324.
- [31] Davie-Martin C L, Giovannoni S J, Behrenfeld M J, et al. Seasonal and spatial variability in the biogenic production and consumption of volatile organic compounds (VOCs) by marine plankton in the North Atlantic Ocean [J]. *Frontiers in Marine Science*, 2020,7(611870):1–15.
- [32] Kieber R J, Zhou X L, Mopper K. Formation of carbonyl-compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural-waters – fate of riverine carbon in the sea [J]. *Limnology and Oceanography*, 1990,35(7):1503–1515.
- [33] Mopper K, Zhou X L, Kieber R J, et al. Photochemical degradation of dissolved organic-carbon and its impact on the oceanic carbon-cycle [J]. *Nature*, 1991,353(6339):60–62.
- [34] De Bruyn W J, Clark C D, Pagel L, et al. Photochemical production of formaldehyde, acetaldehyde and acetone from chromophoric dissolved organic matter in coastal waters [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2011,226(1):16–22.
- [35] Pszenny A A P, Prinn R G, Kleiman G, et al. Nonmethane hydrocarbons in surface waters, their sea-air fluxes and impact on OH in the marine boundary layer during the first aerosol characterization experiment (ACE 1) [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 1999,104(D17):21785–21801.
- [36] Hudson E D, Ariya P A. Measurements of non-methane hydrocarbons, DOC in surface ocean waters and aerosols over the nordic seas during *polarstern* cruise ARK-XX/1 (2004) [J]. *Chemosphere*, 2007,69(9):1474–1484.
- [37] Riemer D D, Milne P J, Zika R G, et al. Photoproduction of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in seawater [J]. *Marine Chemistry*, 2000,71(3/4):177–198.
- [38] Fu H B, Ciuraru R, Dupart Y, et al. Photosensitized production of atmospherically reactive organic compounds at the air/aqueous interface [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015,137(26):8348–8351.
- [39] Ciuraru R, Fine L, Van Pinxteren M, et al. Unravelling new processes at interfaces: Photochemical isoprene production at the sea surface [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015,49(22):13199–13205.
- [40] Zhu Y T, Kieber D J. Concentrations and photochemistry of acetaldehyde, glyoxal, and methylglyoxal in the Northwest Atlantic Ocean [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(16):9512–9521.
- [41] Bell N, Hsu L, Jacob D J, et al. Methyl iodide: Atmospheric budget and use as a tracer of marine convection in global models [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2002,107(D17).
- [42] Moore R M. A photochemical source of methyl chloride in saline waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008,42(6):1933–1937.
- [43] Cunliffe M, Engel A, Frka S, et al. Sea surface microlayers: A unified physicochemical and biological perspective of the air-ocean interface [J]. *Progress in Oceanography*, 2013,109:104–116.
- [44] Carlson D J. Dissolved organic materials in surface microlayers – temporal and spatial variability and relation to sea state [J]. *Limnology and Oceanography*, 1983,28(3):415–431.
- [45] Carlson D J, Mayer L M. Enrichment of dissolved phenolic material in the surface microlayer of coastal waters [J]. *Nature*, 1980,286(5772):482–483.
- [46] Wang N J, Edtbauer A, Stöner C, et al. Measurements of carbonyl compounds around the arabian peninsula: Overview and model comparison [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020,20(18):10807–10829.
- [47] Wisthaler A, Hansel A, Dickerson R R, et al. Organic trace gas measurements by PTR-MS during indoex 1999 [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2002,107(D19):1–11.
- [48] Zhou X L, Mopper K. Carbonyl-compounds in the lower marine troposphere over the caribbean sea and bahamas [J]. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 1993,98(C2):2385–2392.
- [49] Anderson D C, Nicely J M, Wolfe G M, et al. Formaldehyde in the tropical western Pacific: Chemical sources and sinks, convective transport, and representation in CAM-Chem and the CCMI models [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2017,122(20):11201–11226.
- [50] Heikes B, Snow J, Egli P, et al. Formaldehyde over the central Pacific during PEM-Tropics b [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2001,106(D23):32717–32731.

- [51] Wang S Y, Apel E C, Schwantes R H, et al. Global atmospheric budget of acetone: Air-sea exchange and the contribution to hydroxyl radicals [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2020,125(15).
- [52] Tripathi N, Sahu L K, Singh A, et al. Elevated levels of biogenic nonmethane hydrocarbons in the marine boundary layer of the arabian sea during the intermonsoon [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2020,125(22).
- [53] Sahu L K, Lal S, Venkataramani S. Seasonality in the latitudinal distributions of NMHCs over Bay of Bengal [J]. *Atmospheric Environment*, 2011,45(14):2356-2366.
- [54] Tran S, Bonsang B, Gros V, et al. A survey of carbon monoxide and non-methane hydrocarbons in the Arctic ocean during summer 2010 [J]. *Biogeosciences*, 2013,10(3):1909-1935.
- [55] Edtbauer A, Stöner C, Pfannerstill E, et al. A new marine biogenic emission: Methane sulfonamide (msam), dimethyl sulfide (DMS), and dimethyl sulfone (DMSO<sub>2</sub>) measured in air over the arabian sea [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020,20(10):6081-6094.
- [56] Hulswar S, Simó R, Galí M, et al. Third revision of the global surface seawater dimethyl sulfide climatology (DMS-Rev3) [J]. *Earth System Science Data*, 2022,14(7):2963-2987.
- [57] Tripathi N, Sahu L K, Singh A, et al. High levels of isoprene in the marine boundary layer of the arabian sea during spring inter-monsoon: Role of phytoplankton blooms [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2020,4(4):583-590.
- [58] Kameyama S, Yoshida S, Tanimoto H, et al. High-resolution observations of dissolved isoprene in surface seawater in the Southern Ocean during austral summer 2010-2011 [J]. *Journal of Oceanography*, 2014,70(3):225-239.
- [59] Li J L, Zhai X, Zhang H H, et al. Temporal variations in the distribution and sea-to-air flux of marine isoprene in the east China sea [J]. *Atmospheric Environment*, 2018,187:131-143.
- [60] Lein A Y, Savvichev A S, Ivanov M V. Reservoir of dissolved methane in the water column of the seas of the Russian Arctic region [J]. *Doklady Earth Sciences*, 2011,441(1):1576-1578.
- [61] Shakhova N, Semiletov I, Salyuk A, et al. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf [J]. 2010,327(5970):1246-1250.
- [62] Yokouchi Y, Mukai H, Yamamoto H, et al. Distribution of methyl iodide, ethyl iodide, bromoform, and dibromomethane over the ocean (east and southeast Asian seas and the western Pacific) [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 1997,102(D7):8805-8809.
- [63] Moore R M, Groszko W, Niven S J. Ocean-atmosphere exchange of methyl chloride: Results from NW Atlantic and Pacific ocean studies [J]. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 1996,101(C12):28529-28538.
- [64] Qi Q Q, Yang G P, Yang B, et al. Spatiotemporal distributions and oceanic emissions of short-lived halocarbons in the east China sea [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,893.
- [65] Andreae M O. Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle [J]. *Marine Chemistry*, 1990,30(1-3):1-29.
- [66] Kettle A J, Andreae M O. Flux of dimethylsulfide from the oceans: A comparison of updated data seas and flux models [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2000,105(D22):26793-26808.
- [67] Moller D. On the global natural sulfur emission [J]. *Atmospheric Environment*, 1984,18(1):29-39.
- [68] Damm E, Helmke E, Thoms S, et al. Methane production in aerobic oligotrophic surface water in the central Arctic ocean [J]. *Biogeosciences*, 2010,7(3):1099-1108.
- [69] Damm E, Kiene R P, Schwarz J, et al. Methane cycling in Arctic shelf water and its relationship with phytoplankton biomass and DMSP [J]. *Marine Chemistry*, 2008,109(1/2):45-59.
- [70] Palmer P I, Shaw S L. Quantifying global marine isoprene fluxes using MODIS chlorophyll observations [J]. *Geophysical Research Letters*, 2005,32(9).
- [71] Booge D, Marandino C A, Schlundt C, et al. Can simple models predict large-scale surface ocean isoprene concentrations? [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016,16(18):11807-11821.
- [72] Fischer E V, Jacob D J, Millet D B, et al. The role of the ocean in the global atmospheric budget of acetone [J]. *Geophysical Research Letters*, 2012,39.
- [73] Yang M, Beale R, Liss P, et al. Air-sea fluxes of oxygenated volatile organic compounds across the Atlantic ocean [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014,14(14):7499-7517.
- [74] Jacob D J, Field B D, Jin E M, et al. Atmospheric budget of acetone [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2002,107(D10).
- [75] Millet D B, Guenther A, Siegel D A, et al. Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(7):3405-3425.
- [76] Wang S Y, Hornbrook R S, HILLS A, et al. Atmospheric acetaldehyde: Importance of air-sea exchange and a missing source in the remote troposphere [J]. *Geophysical Research Letters*, 2019,46(10):5601-5613.
- [77] Ziska F, Quack B, Abrahamsson K, et al. Global sea-to-air flux climatology for bromoform, dibromomethane and methyl iodide [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013,13(17):8915-8934.
- [78] Cui L, Xiao Y, Hu W, et al. Enhanced dataset of global marine isoprene emissions from biogenic and photochemical processes for the period 2001-2020 [J]. *Earth System Science Data*, 2023,15(12):5403-5425.
- [79] Chen X, Zhang X, Lei H. Optical absorption properties of CDOM and tracing implication of DOC in the Changjiang Estuary [J]. *Marine Environmental Science*, 2012,31(5):625-630.
- [80] Thurman E M, Malcolm R L. Preparative isolation of aquatic humic substances [J]. *Environmental Science & Technology*, 1981,15(4):463-466.
- [81] Osburn C L, Morris D P, Webb A R, et al. Photochemistry of chromophoric dissolved organic matter in natural waters [M]. *The Royal Society of Chemistry*: 2003:187-204.
- [82] 郇超,李雁宾,阴永光,等.天然水体中可溶性有机质的自由基光化学行为 [J]. *化学进展*, 2012,24(7):1388-1397.
- Tai C, Li Y B, Yin Y G, et al. Free radical photochemistry of dissolved organic matter in natural water [J]. *Progress in Chemistry*, 2012,24(7):1388-1397.
- [83] Zepp R G, Schlotzhauer P F, Sink R M. Photosensitized transformations involving electronic-energy transfer in natural-waters - role of humic substances [J]. *Environmental Science & Technology*, 1985,19(1):74-81.
- [84] 郭卫东,程远月,余翔翔,等.海洋有色溶解有机物的光化学研究进展 [J]. *海洋通报*, 2008,(3):107-114.
- Guo W D, Cheng Y Y, Yu X X, et al. An overview of the photochemistry of marine chromophoric dissolved organic matter [J]. *Marine Science Bulletin*, 2008,(3):107-114.
- [85] Keller M D, Korjefff-Bellows W. Physiological aspects of the production of dimethylsulfoniopropionate (DMSP) by marine

- phytoplankton [M]. Boston, MA: Springer US: 1996:131-142.
- [86] Mopper K, Kieber D J, Stubbins A. Marine photochemistry of organic matter: Processes and impacts [M]. 2015:389-450.
- [87] Moore R M, Zafiriou O C. Photochemical production of methyl-iodide in seawater [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 1994,99(D8):16415-16420.
- [88] Happell J D, Wallace D W R. Methyl iodide in the Greenland/Norwegian seas and the tropical Atlantic ocean: Evidence for photochemical production [J]. *Geophysical Research Letters*, 1996, 23(16):2105-2108.
- [89] Moran M A, Zepp R G. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter [J]. *Limnology and Oceanography*, 1997,42(6):1307-1316.
- [90] Valentine R L, Zepp R G. Formation of carbon-monoxide from the photodegradation of terrestrial dissolved organic-carbon in natural-waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993,27(2):409-412.
- [91] Guo W D, Yang L Y, Yu X X, et al. Photo-production of dissolved inorganic carbon from dissolved organic matter in contrasting coastal waters in the southwestern Taiwan Strait, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012,24(7):1181-1188.
- [92] Bange H W, Uher G. Photochemical production of methane in natural waters: Implications for its present and past oceanic source [J]. *Chemosphere*, 2005,58(2):177-183.
- [93] Zhou X L, Mopper K. Photochemical production of low-molecular-weight carbonyl compounds in seawater and surface microlayer and their air-sea exchange [J]. *Marine Chemistry*, 1997,56(3/4):201-213.
- [94] Mopper K, Stahovec W L. Sources and sinks of low-molecular-weight organic carbonyl-compounds in seawater [J]. *Marine Chemistry*, 1986,19(4):305-321.
- [95] 范晓明,李先国,唐旭利,等. 水体中 DOM 的光解影响因素研究 [J]. *海洋学报*, 2012,34(5):191-196.  
Fan X M, Li X G, Tang X L, et al. Study on photochemical degradation of dissolved organic matter in aqueous solution [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2012,34(5):191-196.
- [96] 毕雪薇. 海水中挥发性卤代烃的光化学生成 [D]. 大连:大连海事大学, 2017.  
BI X W. Photochemical generation of volatile halogenated hydrocarbons in seawater [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2017.
- [97] Chen Y, Liu S S, Yang G P, et al. Influence factors on photochemical production of methyl iodide in seawater [J]. *Journal of Ocean University of China*, 2020,19(6):1353-1361.
- [98] 李梦婷. 珠江口溶解有机物的光化学和微生物降解 [D]. 天津:天津大学, 2022.  
LI M T. Photo- and bio-degradation of dissolved organic matter in the Pearl River (Zhujiang) estuary [D]. Tianjin: Tianjin University, 2022.
- [99] Zhu Y T, Kieber D J. Wavelength- and temperature-dependent apparent quantum yields for photochemical production of carbonyl compounds in the North Pacific Ocean [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(4):1929-1939.
- [100] 孙欣,宋贵生, HUIXIANG X. 长江口溶解有机物光漂白和光矿化表观量子产率 [J]. *海洋学报*, 2016,38(4):120-129.  
Sun X, Song G S, Xie H X. The apparent quantum yields of dissolved organic matter photobleaching and photomineralization in the Changjiang River Estuary [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2016,38(4):120-129.
- [101] Osburn C L, Zagarese H E, Morris D P, et al. Calculation of spectral weighting functions for the solar photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in temperate lakes [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001,46(6):1455-1467.
- [102] Porcal P, Dillon P J, Molot L A. Temperature dependence of photodegradation of dissolved organic matter to dissolved inorganic carbon and particulate organic carbon [J]. *Plos One*, 2015,10(6):1-15.
- [103] Feely R A, Sabine C L, Lee K, et al. Impact of anthropogenic CO<sub>2</sub> on the CaCO<sub>3</sub> system in the oceans [J]. *Science*, 2004,305(5682):362-366.
- [104] Yang Q, Guo Y, E Y, et al. Methyl chloride produced during UV<sub>254</sub> irradiation of saline water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384:1-34.
- [105] Dallin E, Wan P, Krogh E, et al. New pH-dependent photosubstitution pathways of syringic acid in aqueous solution: Relevance in environmental photochemistry [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2009,207(2/3):297-305.
- [106] Stirchak L T, Abis L, Kalalian C, et al. Differences in photosensitized release of VOCs from illuminated seawater versus freshwater surfaces [J]. *Acs Earth and Space Chemistry*, 2021,5(9):2233-2242.
- [107] Wan D, Sharma V K, Liu L, et al. Mechanistic insight into the effect of metal ions on photogeneration of reactive species from dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(10):5778-5786.
- [108] Lang K, Wagnerova D M, Klementova S, et al. Humic substances - excited states, quenching by metal ions, and photosensitized degradation of chlorophenols [J]. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1997,62(8):1159-1168.
- [109] Linschitz H, Pekkarinen L. The quenching of triplet states of anthracene and porphyrins by heavy metal ions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1960,82(10):2411-2416.
- [110] Pan Y H, Garg S, Waite T D, et al. Copper inhibition of triplet-induced reactions involving natural organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(5):2742-2750.
- [111] Huang D, Wang J Z, Xia H L, et al. Enhanced photochemical volatile organic compounds release from fatty acids by surface-enriched Fe(III) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020,54(21):13448-13457.
- [112] Gu Y F, Lensu A, Perämäki S, et al. Iron and pH regulating the photochemical mineralization of dissolved organic carbon [J]. *Acs Omega*, 2017,2(5):1905-1914.
- [113] Poulin B A, Ryan J N, Aiken G R. Effects of iron on optical properties of dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014,48(17):10098-10106.
- [114] Abbt-Braun G, Lankes U, Frimmel F H. Structural characterization of aquatic humic substances - the need for a multiple method approach [J]. *Aquatic Sciences*, 2004,66(2):151-170.
- [115] Malcolm R L. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1990, 232(1):19-30.
- [116] Harvey G R, Boran D A, Chesal L A, et al. The structure of marine fulvic and humic acids [J]. *Marine Chemistry*, 1983,12(2/3):119-132.
- [117] Coble P G. Marine optical biogeochemistry: The chemistry of ocean color [J]. *Chemical Reviews*, 2007,107(2):402-418.
- [118] Helms J R, Stubbins A, Ritchie J D, et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008,53(3):955-969.
- [119] Fichot C G, Benner R. The spectral slope coefficient of chromophoric dissolved organic matter (S<sub>275-295</sub>) as a tracer of terrigenous dissolved

- organic carbon in river-influenced ocean margins [J]. *Limnology and Oceanography*, 2012,57(5):1453-1466.
- [120] Richard C, Trubetskaya O, Trubetskoy O, et al. Key role of the low molecular size fraction of soil humic acids for fluorescence and photoinductive activity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004,38(7):2052-2057.
- [121] Boyle E S, Guerriero N, Thiallet A, et al. Optical properties of humic substances and CDOM: Relation to structure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009,43(7):2262-2268.
- [122] Zhang T, Ma H, Hong Z C, et al. Photo-reactivity and photo-transformation of algal dissolved organic matter unraveled by optical spectroscopy and high-resolution mass spectrometry analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022,56(18):13439-13448.
- [123] Maizel A C, Remucal C K. Molecular composition and photochemical reactivity of size-fractionated dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017,51(4):2113-2123.
- [124] Li Z Y, Xue L K, Yang X, et al. Oxidizing capacity of the rural atmosphere in Hong Kong, Southern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,612:1114-1122.
- [125] Elshorbany Y F, Kurtenbach R, Wiesen P, et al. Oxidation capacity of the city air of Santiago, Chile [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009,9(6):2257-2273.
- [126] Prinn R G. The cleansing capacity of the atmosphere [J]. *Annual Review of Environment and Resources*, 2003,28:29-57.
- [127] Thompson A M. The oxidizing capacity of the earth's atmosphere - probable past and future changes [J]. *Science*, 1992,256(5060):1157-1165.
- [128] 王跃思, 刘子锐, 胡波, 等. 大气氧化能力量化研究 [J]. *大气科学*, 2024,48(1):34-50.  
Wang Y S, Liu Z R, Hu B, et al. Quantitative study of atmospheric oxidation capacity [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 2024,48(1):34-50.
- [129] 蒋莹. 典型高山和海洋大气亚硝酸的来源及对大气氧化性的影响 [D]. 济南: 山东大学, 2022.  
JIANG Y. Sources of anitrous acid in typical mountain and marine atmosphere and its impacts on atmospheric oxidation capacity [D]. Jinan: Shandong University, 2022.
- [130] Yang X, Xue L K, Wang T, et al. Observations and explicit modeling of summertime carbonyl formation in Beijing: Identification of key precursor species and their impact on atmospheric oxidation chemistry [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2018,123(2):1426-1440.
- [131] Qu H, Wang Y H, Zhang R X, et al. Chemical production of oxygenated volatile organic compounds strongly enhances boundary-layer oxidation chemistry and ozone production [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021,55(20):13718-13727.
- [132] Shen H Q, Liu Y H, Zhao M, et al. Significance of carbonyl compounds to photochemical ozone formation in a coastal city (shantou) in eastern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 764:1-10.
- [133] Wang W J, Yuan B, Peng Y W, et al. Direct observations indicate photodegradable oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) as larger contributors to radicals and ozone production in the atmosphere [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022,22(6):4117-4128.
- [134] Zhang Y N, Xue L K, Mu J S, et al. Developing the maximum incremental reactivity for volatile organic compounds in major cities of central-eastern China [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2022,127(22):1-16.
- [135] Travis K R, Heald C L, Allen H M, et al. Constraining remote oxidation capacity with atom observations [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020,20(13):7753-7781.
- [136] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub> [J]. *Atmospheric Environment*, 2000,34(12-14):2063-2101.
- [137] Ziemann P J, Atkinson R. Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012,41(19):6582-6605.
- [138] Odum J R, Hoffmann T, Bowman F, et al. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996,30(8):2580-2585.
- [139] Tröstl J, Chuang W K, Gordon H, et al. The role of low-volatility organic compounds in initial particle growth in the atmosphere [J]. *Nature*, 2016,533(7604):527-531.
- [140] Alpert P A, Ciuraru R, Rossignol S, et al. Fatty acid surfactant photochemistry results in new particle formation [J]. *Scientific Reports*, 2017,7:1-11.
- [141] Tsigaridis K, Daskalakis N, Kanakidou M, et al. The aerocom evaluation and intercomparison of organic aerosol in global models [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014,14(19):10845-10895.
- [142] Kim M J, Novak G A, Zoerb M C, et al. Air-sea exchange of biogenic volatile organic compounds and the impact on aerosol particle size distributions [J]. *Geophysical Research Letters*, 2017,44(8):3887-3896.
- [143] Carpenter L J, Nightingale P D. Chemistry and release of gases from the surface ocean [J]. *Chemical Reviews*, 2015,115(10):4015-4034.
- [144] Bernard F, Ciuraru R, Boréave A, et al. Photosensitized formation of secondary organic aerosols above the air/water interface [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(16):8678-8686.
- [145] Rossignol S, Tinel L, Bianco A, et al. Atmospheric photochemistry at a fatty acid-coated air-water interface [J]. *Science*, 2016,353(6300):699-702.
- [146] Solomon S, Qin D, Manning M, et al. *Ar4climate change 2007: The physical science basis* [M]. 2007:1-996.
- [147] Ehn M, Thornton J A, Kleist E, et al. A large source of low-volatility secondary organic aerosol [J]. *Nature*, 2014,506(7489):476-479.
- [148] Anttila T, Langmann B, Varghese S, et al. Contribution of isoprene oxidation products to marine aerosol over the north-east Atlantic [J]. *Advances in Meteorology*, 2010,2010:1-10.
- [149] Quinn P K, Coffman D J, Johnson J E, et al. Small fraction of marine cloud condensation nuclei made up of sea spray aerosol [J]. *Nature Geoscience*, 2017,10(9):674-679.
- [150] Quinn P K, Bates T S. The case against climate regulation via oceanic phytoplankton sulphur emissions [J]. *Nature*, 2011,480(7375):51-56.
- [151] 李楠. 中国主要温室气体变化及其对全球辐射强迫的贡献研究 [D]. 郑州: 河南大学, 2021.  
LI N. Changes of major greenhouse gases in China and their contributions to global radiative forcing [D]. Zhengzhou: Henan University, 2021.
- [152] Charlson R J, Lovelock J E, Andreae M O, et al. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate [J]. *Nature*, 1987,326(6114):655-661.

**作者简介:** 张舒颖(2001-),女,山东临沂人,山东大学硕士研究生,主要从事海洋光化学方面研究.zhangshuying@mail.sdu.edu.cn.