

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

Doktorský studijní program: Fyzikální chemie

Autoreferát disertační práce



**Nukleace kyseliny sírové a vody - laboratorní a
atmosférická pozorování**

Mgr. Lenka Škrabalová

Školitel: Ing. Vladimír Ždímal, Dr.

Praha, 2015

ABSTRAKT:

Tato práce se zabývá studiem nukleace kyseliny sírové a vody, která představuje klíčový děj spojený se vznikem sekundárního atmosférického aerosolu procesem kondenzace plynných prekurzorů. Zkoumali jsme především rychlost nukleace, vznik nových aerosolových částic a dynamiku růstu těchto částic. Tyto procesy byly studovány v laboratorních i atmosférických podmínkách.

Laboratorní experimenty byly zaměřeny na určení rychlosti nukleace kyseliny sírové a vody a rychlosti růstu nově vzniklých částic; byl také studován vliv experimentálních podmínek na růst částic. Koncentrace H_2SO_4 měla ze všech experimentálních podmínek největší vliv na výsledné rychlosti růstu částic, což je v souladu s atmosférickými pozorováními tohoto jevu. Dále byl navržen model, který předpovídá růst částic vzniklých nukleací $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ a při modelování růstu částic model uvažuje kromě přítomnosti H_2SO_4 a H_2O také kondenzaci třetí složky – NH_3 v různých koncentracích. Při porovnání atmosférických a experimentálních rychlostí růstu částic bylo zjištěno, že H_2SO_4 je hlavní kondenzující složka zodpovědná za růst částic pouze lokálně především v silně znečištěných oblastech a v globálním měřítku dominují během počátečního růstu částic sekundárního aerosolu jiné složky, především NH_3 a aminy.

Atmosférická pozorování $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ nukleace a vzniku nových částic v atmosféře byla založena na analýze dvouleté časové řady měření velikostních distribucí a koncentrací atmosférického aerosolu. Analýza dat byla zaměřena především na dynamiku růstu nově vzniklých částic a byl zkoumán nedávno popsáný jev – vypařování částic následující po předchozím vzniku nových částic sekundárního aerosolu. Byla popsána sezónní variability tohoto jevu a byl také

studován vliv meteorologických parametrů a vliv koncentrací polutantů na vypařování částic. Bylo zjištěno, že na vypařování částic se nejvíc podílí prudký pokles intenzity globální radiace a také vertikální promíchávání atmosféry výrazně přispívá k intenzitě tohoto jevu.

OBSAH

Úvod	4
Cíle práce	5
Materiál a metodika	6
Výsledky a diskuze	9
Závěry	13
Použitá literatura	14
Životopis	18
Seznam publikací	20

ÚVOD

Vznik nových částic sekundárního aerosolu procesem kondenzace plynných prekurzorů je klíčovým jevem spojeným s atmosférickým aerosolem [1]. Podle modelových výpočtů takto vzniká až polovina částic sekundárního aerosolu [2 - 4]. Atmosférická nukleace - vznik stabilních zárodků nové fáze během fázového přechodu - představuje první krok v tomto ději. Jako modelový systém pro studium tohoto děje byl zvolen systém kyselina sírová – voda, neboť tato směs je pro atmosférickou nukleaci klíčová.

Vznik nových aerosolových částic je velmi aktivní oblastí výzkumu aerosolů, neboť aerosolové částice výrazně ovlivňují klima Země a mají také velký vliv na chemii atmosféry a na lidské zdraví [5]. Současné neúplné znalosti o tomto jevu mají za následek velké nejistoty v odhadu působení aerosolů na zemské klima a lidské zdraví. Navzdory intenzivnímu výzkumu zůstávají neznámé především 2 oblasti – přesný mechanismus atmosférické nukleace a celkový rozsah tohoto zdroje aerosolu v globálním měřítku [6].

Nově vzniklé aerosolové částice, které mají průměr ~ 1.5 nm, musí dosáhnout velikosti alespoň 50 nm, aby byly schopné ovlivnit klima Země a tvorbu oblačnosti. Růst těchto částic je proto klíčovým parametrem, který určuje rozsah působení aerosolu na klima a lidské zdraví [7 - 9]. Mnoho vědeckých studií se proto zaměřuje na zkoumání faktorů, které ovlivňují růst nově vzniklých aerosolových částic [10].

CÍLE PRÁCE

Tato práce zkoumá vznik nových aerosolových částic procesem nukleace H_2SO_4 – H_2O a následné transformace (růst a vypařování) takto vzniklých částic. Tyto procesy byly studovány jak v laboratorních podmínkách (experimenty byly provedeny na Finském meteorologickém institutu), tak i přímo v atmosféře (pro studium atmosférického aerosolu byla provedena analýza dat z městské pozadřové stanice Praha – Suchdol. Cíle práce především zahrnují:

- určit rychlosti růstu částic vzniklých nukleací H_2SO_4 – H_2O za různých experimentálních podmínek
- porovnat experimentálně zjištěné rychlosti růstu s modelem
- analyzovat dvouletou časovou řadu rozdělení velikosti částic atmosférického aerosolu s cílem podrobně studovat vznik nových aerosolových částic a jejich další transformace vlivem kondenzačního růstu a vypařování
- určit, které atmosférické podmínky ovlivňují růst a vypařování nově vzniklých aerosolových částic

MATERIÁL A METODIKA

1. Laboratorní studie H_2SO_4 - H_2O nukleace a růstu částic

Experimentální sestava

Tato laboratorní měření byla provedena pomocí laminární průtočné komory; detailní popis designu a funkce zařízení je uveden v [11]. Celá experimentální sestava zahrnovala 4 hlavní části – sytič s H_2SO_4 , směšovací část, laminární průtočnou komoru a zařízení na detekci vzniklých částic. Během experimentů byly 2 větve nosného plynu nasyceny parami H_2SO_4 a H_2O , smíšeny ve směšovací části a dále vedeny do laminární průtočné komory, kde došlo k nukleaci a následnému růstu částic.

Experimentální podmínky

Laboratorní experimenty byly provedeny při relativních vlhkostech 1% a 30% a za nukleačních teplot 283, 293 a 303 K. Celkový průtok nosného plynu experimentální sestavou byl řízen pomocí průtokoměru a byl nastaven tak, aby doby zdržení reagující směsi v reaktoru dosahovaly 30, 45, 60 nebo 90 s. Nosný plyn byl plynou H_2SO_4 sycen v saturátoru a počáteční koncentrace H_2SO_4 v laminární průtočné komoře se pohybovala v rozmezí od 2×10^8 do 1.4×10^{10} molekul/cm³. Během experimentů byla početní koncentrace vzniklých částic měřena pomocí kondenzačního čítače částic (Ultrafine Condensation Particle Counter UCPC, model 3776, TSI Inc, USA) a velikostní distribuce vzniklých částic byl měřena pomocí skenovacího třídiče pohyblivosti částic (Differential Mobility Particle Sizer DMPS).

Model růstu částic

Růst nově vzniklých částic v laminární průtočné komoře byl modelován pomocí modelu, který uvažoval kondenzaci H_2SO_4 a následnou kondenzaci H_2O a NH_3 . Kondenzace H_2SO_4 byla modelována na základě určení rychlosti hmotnostního toku pomocí Fuchs – Sutuginovy rovnice [12]:

$$I_{SA} = 2\pi d_p D_{SA} F S(\alpha, Kn) (C_{SA} - C_{SA, \text{sat}})$$

Během kondenzace H_2O a NH_3 při růstu částic byly uvažovány 3 stupně neutralizace vzniklých částic NH_3 : částice $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

2. Atmosférická pozorování vzniku nových aerosolových částic a jejich transformace (růst a vypařování)

Měřící místo:

Měření byla provedena mezi 5/2012 a 4/2014 na městské pozadřové stanici Praha – Suchdol (50.13°N, 14.38°E). Tato stanice je umístěna přibližně 5 km od centra města v kampusu Ústavu chemických procesů AV ČR v.v.i. Stanice je vystavena emisím z místních zdrojů, které zahrnují rodinné a bytové domy (vzdálené ~ 30 m), dopravě z nejbližší pozemní komunikace ve vzdálenosti 250 m (denní hustota dopravy ~ 15000 aut za den) a emisím z letiště Václava Havla, které je vzdáleno přibližně 9 km. Dlouhodobá měřící kampaň prováděná na této stanici je zaměřena na studium rozdělení velikosti aerosolových částic, jeho dynamiku a závislosti na meteorologických podmínkách.

Měření a instrumentace

Početní koncentrace a rozdělení velikostí atmosférického aerosolu je měřeno pomocí skenovacího třídiče pohyblivosti částic (Scanning Mobility Particle Sizer SMPS 3034, TSI, USA). Početní koncentrace a rozdělení velikostí bylo měřeno v

rozmezí velikosti částic od 6.5 do 540 nm každých 5 minut, ovšem vzhledem k nejistotám měřených hodnot na obou stranách velikostního spektra byly uvažovány pro další analýzu pouze hodnoty ve velikostní škále 10 – 500 nm. Do analýzy dat byla také zahrnuta měření ze stanice Automatizovaného imisního monitoringu Českého hydrometeorologického ústavu, která zahrnovala měření meteorologických parametrů (teplota, globální radiace, relativní vlhkost, směr a rychlost větru) a koncentrace plynných polutantů (SO₂, NO, NO₂, O₃, CO, toluen, benzen, koncentrace PM₁₀ a PM_{2.5}).

Úprava dat

Celá měřicí kampaň byla zaměřená především na studium vzniku nových aerosolových částic (New particle formation – NPF) a jejich následné transformace. Klasifikace NPF byla provedena na základě kritérií popsaných v [13]. Pro posouzení vlivu atmosférických podmínek byly dále určeny 2 parametry – kondenzační propad a proxy koncentrace H₂SO₄ [14], protože H₂SO₄ je klíčovou složkou atmosférické nukleace a následného růstu částic.

VÝSLEDKY A DISKUZE

1. Laboratorní studie H_2SO_4 - H_2O nukleace a růstu částic

Reprodukovatelnost dat

Aby byla zjištěna reprodukovatelnost dat, jeden experiment byl proveden za stejných podmínek dvakrát. Byla porovnána celková početní koncentrace vzniklých částic jako funkce koncentrace H_2SO_4 změřená pomocí DMPS v obou experimentech – poměr těchto koncentrací byl v rozsahu 1:1.01 – 1:1.17. Rozdíl mediánu průměru částic jako funkce koncentrace H_2SO_4 (tento medián průměru částic celé aerosolové populace byl použit pro výpočet rychlosti růstu částic) z obou měření dosahoval maximálně 0.6 nm. Tyto výsledky potvrzují, že měření početní koncentrace vzniklých částic a mediánu průměru částic celé aerosolové populace byly velmi dobře reprodukovatelné.

Variace početních koncentrací a velikostních distribucí vzniklých částic

Celková početní koncentrace změřená oběma přístroji na detekci částic (UCPC a DMPS) byla silně ovlivněna celkovou dobou zdržení reagující směsi v průtočné laminární komoře. Počet detekovaných částic byl určen především procesem růstu částic – čím delší byla doba zdržení, tím vyšší byla výsledná celková početní koncentrace, neboť větší počet částic doroste velikosti detekčního limitu obou přístrojů. Celková početní koncentrace vzniklých částic dosahovala během všech experimentů hodnot mezi $1.1 \times 10^3 \pm 0.17 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ a $4.7 \times 10^4 \pm 1.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$.

Experimentální rychlosti růstu a porovnání s atmosférickými hodnotami

Experimentální rychlosti růstu byly vypočítány na základě časové změny mediánu průměru částic celé aerosolové populace, která byla určena na základě fitování velikostní distribuce vzniklých částic pomocí log-normální distribuce. Experimentální rychlosti růstu se pohybovaly v rozmezí od 20 nm h^{-1}

od 890 nm h⁻¹ při relativní rychlosti ~1% a od 7 nm h⁻¹ do 980 nm h⁻¹ při relativní vlhkosti ~30%. Růst částic byl způsobem kondenzací plynných složek (H₂SO₄, H₂O a NH₃), neboť koagulace mezi částicemi (self-coagulation) byla při změřených početních koncentracích zanedbatelná. Experimentální rychlosti růstu byly porovnány s atmosférickými hodnotami. Nejlepší shoda byla dosažena s rychlostmi růstu změřenými v terénní studii [15], kde byla H₂SO₄ identifikována jako dominantní kondenzující složka během růstu nově vzniklých částic. Ve většině případů ale bylo zjištěno, že H₂SO₄ je pouze jednou z kondenzujících látek a růstu částic sekundárního aerosol se účastní další chemické látky. H₂SO₄ je při růstu těchto částic hlavní kondenzující složkou pouze v znečištěných městských nebo průmyslových oblastech, kde její podíl na rychlostech růstu může dosahovat až 60% [15 - 16]. Růstu částic sekundárního aerosol se tak účastní i další chemické složky, především organické látky [17] a sloučeniny jodu [18].

Závislost rychlosti růstu na experimentálních podmínkách

Při hodnocení závislosti změřené rychlosti růstu na experimentálních podmínkách bylo zjištěno, že hodnoty rychlosti růstu vzrůstají s rostoucí koncentrací H₂SO₄. Stejná závislost byla opakovaně pozorována i v atmosferických studiích [19]. Vliv relativní vlhkosti nebyl konzistentní – při nižších koncentracích H₂SO₄ byly rychlosti růstu vyšší při relativní vlhkosti 1%, zatímco při koncentracích H₂SO₄ ~1×10⁹ molekul / cm³ a vyšších byly rychlosti růstu vyšší při relativní vlhkosti 30%. V terénních studiích bylo prokázáno, že atmosférické rychlosti růstu částic sekundárního aerosolu mají zanedbatelnou korelaci s relativní vlhkostí. Vzrůstající nukleační teplota mírně zvyšovala rychlosti růstu částic. Také atmosférické rychlosti růstu mají pozitivní korelaci se vzrůstající teplotou [19]. Naproti tomu doba zdržení neměla žádný prokazatelný vliv na experimentální rychlosti růstu.

Modelované rychlosti růstu

Nejlepší shoda mezi experimentálními rychlostmi růstu a modelovanými hodnotami byla zjištěna pro verzi modelu, kde nebyly uvažovány ztráty H_2SO_4 na stěnách laminární průtočné komory a do modelu byla dosazena počáteční koncentrace. Experimentální měření byla prováděna dlouhodobě a kontinuálně, mezi experimenty nosný plyn saturovaný reagujícími parami (H_2SO_4 a H_2O) bez přerušení protékal celou aparaturou. Domníváme se proto, že měření byla provedena ve stavu blízkém rovnováze adsorpce H_2SO_4 na stěny komory. Modelované rychlosti růstu se pohybovaly v rozmezí od 7 nm h^{-1} do 1100 nm h^{-1} při RH 1% a od 15 nm h^{-1} do 1300 nm h^{-1} při RH 30% a vykazují dobrou shodu s experimentálními daty.

2. Atmosférická pozorování vzniku nových aerosolových částic a jejich transformace (růst a vypařování)

Frekvence a sezonní variabilita NPF a vypařování částic

Vznik nových aerosolových částic (NPF) byl zaznamenán v 183 dnech během dvouleté časové řady, což představuje 25% všech měřených dní. Vypařování částic následujících po NPF bylo zaznamenáno ve 22 případech (což představuje 12% všech NPF) a bylo nejčastější na jaře (50% všech zaznamenaných případů) a v létě (41% případů), zatímco na podzim připadá 1 výskyt (9% ze všech případů) a žádný v zimě. Studie z Taiwanu [20] zabývající se vypařováním částic následující po předchozí NPF uvádí, že k tomuto jevu došlo v 35% případů výskytu NPF. Vypařování částic může být proto významným jevem především k teplejším klimatickým pásmech.

Zjištěné rychlosti vypařování (zmenšování) částic

Zjištěné rychlosti vypařování (zmenšování) částic dosahovaly hodnot mezi -2.5 a -12.5 nm h^{-1} . V nejintenzivnějších případech došlo ke zmenšení částic na nejmenší detekovatelnou velikost 10 nm . Zjištěné rychlosti vypařování (zmenšování) částic jsou srovnatelné s rozsahem dříve publikovaných hodnot z různých oblastí : -8.6 a -11 nm h^{-1} zaznamenané v Hong Kongu [21], -5.1 a -7.6 nm h^{-1} na Taiwanu [20], -11 nm h^{-1} v Montseny, Španělsko [22] a -5.2 nm h^{-1} v Sao Paulu, Brazílie [23].

Meteorologické podmínky napomáhající vypařování (zmenšování) částic

Vypařování (zmenšování) částic následující po předchozím vzniku nového sekundárního aerosolu bylo pozorováno za specifických atmosférických podmínek, které nejsou příznivé pro růst částic. Vypařování (zmenšování) částic bylo pozorováno na městských [20, 21, 23] i pozadových stanicích [22]. K velké části zaznamenaných případů vypařování (zmenšování) částic v této studii došlo při prudkém poklesu globální radiace. Podobný průběh intenzity globální radiace během vypařování částic byl zaznamenán také v Brazílii [23] a Španělsku [22]. Zaznamenané rychlosti větru byly poměrně variabilní – pohybovaly se v rozmezí od 0.5 do 4 m/s . Předchozí studie zaznamenaly, že k vypařování částic dochází při relativně vysoké teplotě 18°C a vyšší. V naší studii dosahovala teplota rozpětí od 12 do 27°C a tyto hodnoty také z části vysvětlují sezónní variabilitu tohoto jevu. Relativní vlhkost byla zaznamenána v širokém rozpětí od 30 do 77% a v průběhu vypařování částic docházelo jak k jejímu vzestupu, tak i poklesu.

ZÁVĚRY

Cílem této práce bylo studium nukleace kyseliny sírové a vody a dynamiky růstu částic, vzniklých tímto procesem, v laboratorních i atmosférických podmínkách.

Během laboratorního měření byla zkoumána závislost rychlostí růstu vzniklých částic na laboratorních podmínkách. Dále byl navržen model, který predikuje růst částic v laminární průtočné komoře a hodnoty modelovaných rychlostí růstu byly v dobré shodě s experimentálními daty. Srovnáním experimentálních rychlostí růstu s atmosférickými rychlostmi růstu částic sekundárního aerosolu bylo prokázáno, že kyselina sírová je hlavní kondenzující složkou zodpovědnou za růst nově vzniklých částic pouze ve specifických oblastech (především městské a silně znečištěné oblasti).

Druhá část práce se zabývala vznikem nového sekundárního aerosolu a následnými transformacemi vzniklých částic v atmosféře. Při analýze dat byl kladen hlavní důraz na nedávno popsáný jev - vypařování (zmenšování) částic sekundárního aerosolu následující krátce po jejich vzniku. Byla sledována sezónní variabilita tohoto jevu a studovány podmínky, při kterých k tomuto jevu dochází. Jako nejdůležitější parametry byly určeny intenzita globální radiace a vertikální promíchávání atmosféry.

SEZNAM LITERATURY

1. Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberg, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aaltp, P. P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin III, R. L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Bäck, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurtén, T., Johnson, M. V., Smith, J. N., Ehn, M., Mentel, T. F., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M. And Wornsop, D. R.: Direct observations of atmospheric aerosol nucleation. *Science*. 2013, 339, p. 943-946.
2. Spracklen, D.V., Carslaw, K.S., Kulmala, M., Kerminen, V-M., Mann, G.W., Sihto, S-L.: The contribution of boundary layer nucleation events to total particle concentrations on regional and global scales. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2006, 6, p. 5631-5648.
3. Spracklen, D. V., Carslaw, K. S., Kulmala, M., Kerminen, V. M., Sihto, S.-L., Riipinen, I., Merikanto, J., Mann, G. W., Chipperfield, M. P., Wiedensohler, A., Birmili, W. and Lihavainen, H.: Contribution of particle formation to global cloud condensation nuclei concentrations. *Geophysical Research Letters*. 2008, 35, L06808.
4. Merikanto, J., Spracklen, D. V., Mann, G. W., Pickering, S. J. and Carslaw K. S.: Impact of nucleation on global CCN. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2009, 9, p. 8601-8616.
5. Charlson, R. J., Schwartz, S. E., Hales, J. M., Cess, R. D., Coakley, J. A., Hansen, J. E. and Hofmann, D. J.: Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science*. 1992, 255, p. 423-430.
6. Kulmala, M.: How particles nucleate and grow. *Science*. 2003, 302, p. 1000-

- 1001.
7. Dusek, U., Frank, G. P., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S., Chand, D., Drewnick, F., Hings, S., Jung, D., Borrmann, S. and Andreae, M.O.: Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles. *Science*. 2006, 312, p. 1375-1378.
 8. Andreae, M. O. and Rosenfeld, D.: Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1: The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth Sciences Reviews*. 2008, 89, p. 13-41.
 9. Kulmala, M. and Kerminen, V. M.: On the formation and growth of atmospheric nanoparticles. *Atmospheric Research*. 2008, 90, p. 132-150.
 10. Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberg, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aaltp, P. P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin III, R. L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Bäck, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurtén, T., Johnson, M. V., Smith, J. N., Ehn, M., Mentel, T. F., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M. And Worsnop, D. R.: Direct observations of atmospheric aerosol nucleation. *Science*. 2013, 339, p. 943-946.
 11. Brus, D., Hyvärinen, A.-P., Viisanen, Y., Kulmala, M., and Lihavainen, H.: Homogeneous nucleation of sulfuric acid and water mixture: experimental setup and first results. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2010, 10, p. 2631-2641, doi:10.5194/acp-10-2631-2010.
 12. Fuchs, N. A. and Sutugin, A. G.: Highly Dispersed Aerosols. Butterworth-Heinemann, Newton Mass., 1970.
 13. Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P. P. and Lehtinen, K. E. J.: Formation and growth of fresh atmospheric aerosol:

- eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland. *Boreal Environment Research*. 2005, 10, p. 323-336.
14. Petäjä, T., Mauldin III, R. L., Kosciuch, E., McGrath, J., Nieminen, T., Paasonen, P., Boy, M., Adamov, A. and Kulmala, M.: Sulfuric acid and OH concentrations in a boreal forest site. *Atmos. Chem. Phys.* 2009, 9: 7435 – 7448.
 15. Stolzenburg, M. R., P. H. McMurry, H. Sakurai, J. N. Smith, R. L. Mauldin III, F. L. Eisele, and C. F. Clement: Growth rates of freshly nucleated atmospheric particles in Atlanta. *J. Geophys. Res.* 110, 2005, D22S05, doi:10.1029/2005JD005935.
 16. Yue, D. L., Hu, M., Zhang, R. Y., Wang, Z. B., Zheng, J., Wu, Z. J., Wiedensohler, A., He, L. Y., Huang, X. F. and Zhu, T.: The role of sulfuric acid in new particle formation and growth in the mega-city of Beijing, *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10, 4953-4960.
 17. Erupe, M. E., Benson, D. R., Jingmin, L., Young, L. H., Verheggen, B., Al-Refai, M., Tahboub, O., Cunningham, V., Frimpong, F., Viggiano, A. A. and Lee, S. H.: Correlation of aerosol nucleation rate with sulfuric acid and ammonia in Kent, Ohio: An atmospheric observation. *Journal of Geophysical Research*. 2010, 115, D23216.
 18. O'Dowd, C.D. Colin D. O'Dowd, Hämeri, K. et al.: Dedicated study of New Particle Formation and Fate in the Coastal Environment (PARFORCE): Overview of objectives and achievements. *Journal of Geophysical Research*. 2002, 107, D19, p. 8108, doi: 10.1029/2001JD000555.
 19. Yli-Juuti, T., Nieminen, T., Hirsikko, A., Aalto, P., Asmi, E., Hörrak, U., Manninen, H. E., Patokoski, J., Dal Maso, M., Petäjä, T., Rinne, J., Kulmala,

- M. and Riipinen, I.: Growth rates of nucleation mode particles in Hyytiälä during 2003–2009: variation with particle size, season, data analysis method and ambient conditions. *Atmos. Chem. Phys.* 2011, 11: 12865-12886.
20. Young, L.H., Lee, S.H., Kanawade, V.P., Hsiao, T.C., Lee, Y.L., Hwang, B.F., Liou, Y.J., Hsu, H.T. and Tsai, P.J.: New Particle Growth and Shrinkage Observed in Subtropical Environments. *Atmos. Chem. Phys.* 2013, 13: 547–564.
21. Yao, X., Choi, M.Y., Lau, N.T., Lau, A.P.S., Chan, C.K., and Fang, M.: Growth and Shrinkage of New Particles in the Atmosphere in Hong Kong. *Aerosol Sci. Technol.* 2010, 44: 639–650.
22. Cusack, M., Alastuey, A. and Querol, X.: Case Studies of New Particle Formation and Evaporation Processes in the Western Mediterranean Regional Background. *Atmos. Environ.* 2013, 81: 651–659.
23. Backman, J., Rizzo, L.V., Hakala, J., Nieminen, T., Manninen, H.E., Morais, F., Aalto, P.P., Siivola, E., Carbone, S., Hillamo, R., Artaxo, P., Virkkula, A., Petäjä, T. and Kulmala, M.: On the Diurnal Cycle of Urban Aerosols, Black Carbon and the Occurrence of New Particle Formation Events in Springtime Sao Paulo, Brazil. *Atmos. Chem. Phys.* 2012, 12: 11733–11751, doi: 10.5194/acp-12-11733-2012.

Curriculum Vitae

Osobní informace

Adresa: Soborská 1302/8, Praha 6, 160 00

Telefon: +420 723 000 973

Email: skrabalova.lenka@centrum.cz

Národnost: česká

Dat. naroz.: 12.1.1983

Praxe

2016

Ministerstvo životního prostředí, Praha

Odbor kvality ovzduší

- Referentka v Odboru kvality ovzduší
- Zpracování Programů zlepšení kvality ovzduší

2015

Státní zdravotní ústav, Praha

Centrum hygieny práce a pracovního lékařství

- Přírodovědný analytik/diagnostik – zaměření na hodnocení expozice nanočásticím v pracovním prostředí
- Analýzy v oboru ochrany veřejného zdraví, měření fyzikálních faktorů na pracovištích, zpracování zpráv, posuzování výsledků měření, hodnocení zdravotních rizik v pracovním prostředí

2010 – 2015

Ústav chemických procesů AV ČR, Praha

Laboratoř chemie a fyziky aerosolů

- Odborný pracovník ve výzkumu – zaměření na kvalitu ovzduší a fyziku a chemii aerosolů
- Práce v laboratoři, příprava měřících kampaní, obsluha měřících přístrojů, zpracování a vyhodnocování dat, publikace výsledků v odborných časopisech

srpen 2013

Agricultural University of Iceland, Reykjavík, Island

- Měsíční pracovní stáž zaměřená na terénní měření resuspendovaného prachu sopečného původu na

Islandu, získaná experimentální data byla publikována v odborném časopise

listopad 2011 **Finnish meteorological institute, Helsinki, Finsko**

- Měsíční pracovní stáž v oddělení Climate Change Unit zaměřená na laboratorní experimenty, získaná experimentální data byla publikována v odborném časopise

2009 **Times Square Suites Hotel, Vancouver, Canada**

- Roční pobyt v rámci pracovního programu Work And Travel Canada

Vzdělání

2010 – dosud **Univerzita Karlova v Praze – Přírodovědecká fakulta**

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

- Doktorské studium, studijní obor Fyzikální chemie
- Téma dizertační práce: Experimentální a atmosférická nukleace kyseliny sírové a vody

Květen 2012 **University of Helsinki, Finsko**

- Týdenní odborný kurz Measurements of atmospheric aerosols

Listopad 2011 **University of Helsinki, Finsko**

- Týdenní odborný kurz Physics and Chemistry of air pollution and their effects

2002 – 2008 **Univerzita Karlova v Praze – Přírodovědecká fakulta**

Ústav pro životní prostředí

- Magisterské studium, studijní obor Ochrana a tvorba životního prostředí (titul Mgr.)

Projekty:

Atmospheric Dust Measurements in Iceland ADMI 2013 (the Nordic Centre of Excellence for Cryosphere-Atmosphere Interactions in a Changing Arctic Climate (CRAICC))

Grant AV ČR č. IAA200760905 – termofyzikální vlastnosti vody v neprobádaných technicky významných oblastech

SEZNAM PUBLIKACÍ:

Recenzované publikace založené na výsledcích dizertační práce

Skrabalova, L., Brus, D., Antilla, T., Zdimal, V. and Lihavainen, H.: Growth of sulphuric acid nanoparticles under wet and dry conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 1-15, 2014.

Lenka Skrabalova, Nadezda Zikova and Vladimir Zdimal: Shrinkage of Newly Formed Particles in an Urban Environment. *Aerosol and Air Quality Research*, 15: 1313 – 1324, 2015.

Recenzované publikace založené na dalších tématech

Pavla Dagsson - Waldhauserova, Olafur Arnalds, Haraldur Olafsson, Lenka Skrabalova, Gudmunda Maria Sigurdardottir, Jindrich Hladil, Roman Skala, Tomas Navratil, Leona Chadimova, Sibylle von Lowis of Menar, Throstur Thorsteinsson, Hanne Krage Carlsen and Ingibjorg Jonsdottir.: Physical properties of suspended dust during moist and low wind conditions in Iceland. *Icelandic Agricultural Sciences* 27: 25-39, 2014.

KONFERENCE

Autor a spoluautor 9 příspěvků na mezinárodních konferencích.

Charles University in Prague, Faculty of Science
Department of Physical and Macromolecular Chemistry

Ph.D. study program: Physical Chemistry

Summary of the Ph.D. Thesis



**Nucleation of Sulphuric Acid and Water -
Laboratory and Atmospheric Observations**

Mgr. Lenka Škrabalová

Supervisor: Ing. Vladimír Ždímal, Dr.

Prague, 2015

ABSTRACT:

This study is dedicated to the study of nucleation of sulphuric acid and water, which presents the key process associated with secondary aerosol formation via gas to particle conversion. We investigated the nucleation rates, new aerosol particles formation and growth dynamics of newly nucleated particles. These processes were explored in both laboratory and field experiments.

In the laboratory measurements, we explored the $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ nucleation rates and growth rates of newly formed particles under well-defined conditions and we also investigated the effect of experimental conditions on particle growth dynamics. Furthermore, we proposed a model, which predicts the particle growth and accounts for condensation of H_2SO_4 , H_2O and NH_3 . The comparison of experimental growth rates with atmospheric ones was made and resulting implications of the chemical nature of compounds involved in the early growth of nucleated particles is also presented.

To investigate the atmospheric $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ nucleation and new particle formation, we analysed a two-year long dataset of particle number size distributions, obtained from a urban background station in Prague Suchbátka. A special attention was given to a recently reported special feature of particle growth dynamics - a particle shrinkage following previous new particle formation. We determined the basic characteristics of observed new particle formation and particle shrinkage events and their seasonal variability was investigated as well. We also focused on the analysis of the meteorological and atmospheric conditions favouring the particle shrinkage.

CONTENTS:

Introduction	3
Aims of the study	4
Materials and methods	5
Results and discussion	8
Conclusions	13
References	14
Curriculum vitae	18
Publications	20

INTRODUCTION:

The formation of new aerosol particles in the atmosphere via gas to particle conversion presents a key phenomenon associated with the atmospheric aerosol system [1]. Model calculations suggest that up to half of secondary aerosol particles may originate from this process [2 - 4]. Atmospheric nucleation (i.e. the formation of nanometer sized stable clusters from gaseous precursors) is the first step in secondary aerosol formation.

The atmospheric new particle formation is a very active area of aerosol research owing to the role of aerosol particles in the Earth's climate and because of aerosol's influence on the atmospheric chemistry and human health [5]. Our current limited knowledge about new particle formation translates into uncertainties in the magnitude of such effects. Despite extensive research, fundamental questions about formation of new aerosol particles remain open, especially about the mechanism responsible for atmospheric nucleation and overall extent of this phenomenon [6].

Once formed, the aerosol particles have to reach sizes over 50 nm in order to influence climate and cloud formation processes. The particle growth following prior new particle formation event is thus the dominant factor, which determines the magnitude of aerosol impact on climate and human health [7 - 9]. More work is therefore needed to clarify the factors, which govern the growth of newly formed particles [10].

AIM OF THE STUDY:

This thesis is focused on the study of $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ nucleation and new particle formation with special interest in growth dynamics of formed particles. This work reports on two sets of observations – an experimental study of $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ particles growth, which was performed in a laboratory at Finnish Meteorological Institute in Helsinki, and field work investigating atmospheric new particle formation and particle shrinkage, conducted at the urban background station at Prague Suchdol. The primary objectives of the presented work include to:

- determine the growth rates of particles formed via $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ nucleation under various conditions in a laboratory study
- compare these experimental growth rates with a model prediction
- analyze a long-term time series of atmospheric observations of new particle formation and particle shrinkage events from Prague Suchdol station
- identify the atmospheric conditions influencing the growth dynamics of newly formed particles

MATERIAL AND METHODS:

3. Laboratory study of H₂SO₄ - H₂O nucleation and particle growth

Measurements and experimental setup

The experiments were carried out using a laminar flow tube; the detailed description of the flow tube design and performance is given in [11]. The experimental setup consisted of four main parts: a saturator, a mixing unit, laminar flow tube and a particle detection system. A stream of the carrier gas saturated with H₂SO₄ vapour was turbulently mixed with a second stream of carrier gas, which was humidified. The gas mixture was then introduced into the flow tube, where particles nucleated and grew.

Experimental conditions

The measurements were performed at relative humidities of ~1% and ~30% and under nucleation temperatures of 283, 293 and 303 K. The total flow rate in the tube was controlled by a mass flow rate controller and was maintained to provide four residence times in the tube: 30, 45, 60 and 90 s. H₂SO₄ vapour was produced using the acid saturator and the initial H₂SO₄ concentration in the flow tube ranged from 2×10^8 to 1.4×10^{10} molecule cm⁻³. During experiments, the number concentrations of the produced particles were measured using an Ultrafine Condensation Particle Counter (UCPC, Model 3776, TSI Inc., USA) and particle size distributions were measured using a Differential Mobility Particle Sizer (DMPS).

Particle growth model

The particle growth inside the laminar flow tube was simulated with a model, that accounts for the condensation of H₂SO₄ as well as uptake of H₂O and NH₃ by the particles. The former process was modelled dynamically by calculating

the mass transfer rate of H_2SO_4 onto the particles, I_{SA} (molecule s^{-1}), using the Fuchs-Sutugin equation [12]:

$$I_{SA} = 2\pi d_p D_{SA} F S(\alpha, Kn) (C_{SA} - C_{SA, \text{sat}})$$

The uptake of the considered semi-volatile compounds, NH_3 and H_2O , was modelled applying three different degrees of particle neutralization: pure $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ particles, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ particles.

4. Atmospheric observations of new particle formation and particle shrinkage

Measurement site

The measurements were performed between May 2012 and April 2014 at the urban background station Prague – Suchdol (50.13°N, 14.38°E). The site is located in a northwest suburb approximately 5 km from the city centre on the campus of the Institute of Chemical Process Fundamentals (ICPF). The site is exposed to emissions from local sources including residential houses (~30 m from the site), traffic from the nearest road – distance approximately 250 m (daily traffic ~15,000 cars) and the Václav Havel Airport Prague, located 9 km to the southwest. A long-term continuous sampling campaign at this site is focused on studying the aerosol particle number size distributions, its dynamics and dependence on ambient conditions.

Sampling and instrumentation

The concentrations of atmospheric aerosol were measured using a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS 3034, TSI, USA), which has been used in an upgraded version, so it meets the quality standards for ultrafine aerosol measurement networks. The particle number size distributions in the size range between 6.5 and 540 nm was measured every 5 minutes; due to the

measurement uncertainties at both edges of the distribution, only PNSD between 10 and 500 nm were considered. In addition to the SMPS data, basic meteorological data (temperature, global radiation, relative humidity, wind speed and wind direction) and the concentrations of gaseous pollutants (SO_2 , NO, NO_2 , O_3 , CO, toluene, benzene, PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$) measured at AIM station by the Czech Hydrometeorological Institute (CHMI) at the same site were added to the analysis.

Data treatment

The whole measurement campaign was focused on studying of particle number size distributions and processes influencing its dynamics, especially new particle formation (NPF) events and the growth of the newly formed particles. The classification of NPF events was conducted according to the criteria proposed in [13]. The daily contour plots of particle number size distributions, obtained by the inversion of raw SMPS data and the daily plots of the positions of the modes of the multimodal distributions were considered.

In order to assess the influence of different precursors as well as the concentration of the pre-existing particles on both NPF and subsequent growth of nucleated particles, two parameters characterizing these processes were determined – a condensational sink, which presents a measure of the loss rate of condensable vapours onto the pre-existing aerosol and the proxy of H_2SO_4 concentration [14], because H_2SO_4 is a key component involved in atmospheric nucleation and subsequent particle growth.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Laboratory study of H₂SO₄ - H₂O nucleation and particle growth

Reproducibility of the measurements

In order to investigate the reproducibility of the measurements, one experiment was performed under the same experimental conditions twice. The total particle concentrations as a function of the H₂SO₄ concentration measured by DMPS from both experiments were compared - the ratio of these concentrations range from 1:1.01 to 1:1.17. The variation of the median particle diameters as a function of the initial H₂SO₄ concentrations, which were used to calculate the growth rates, was also investigated. The maximum difference of single median particle diameters determined from both experiments was 0.6 nm with most diameters varying by 0.3 or 0.4 nm. These results show that the measurements of the particle diameters and particle number concentrations were very reproducible.

Variation of particle number concentrations and particle size distributions

The total number concentrations determined from both particle detection devices (DMPS and UCPC) were found to be strongly dependent on the residence time of the gaseous mixture in the flow tube. The observed total number concentration was found to be influenced by the growth process and the longer the residence time, the larger the fraction of nucleated particles grows beyond the detection limits of the UCPC and DMPS. The values of the total number concentrations during all of the measurements ranged from $1.1 \times 10^3 \pm 0.17 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ to $4.7 \times 10^4 \pm 1.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$.

Observed particle growth rates and the comparison with atmospheric observations

The experimental growth rates were determined on the basis of the temporal variation of median particle diameters, obtained from fitting of the particle size distributions with log-normal distribution. The observed experimental growth rates ranged from 20 nm h⁻¹ to 890 nm h⁻¹ under dry conditions (RH ~1%) and from 7 nm h⁻¹ to 980 nm h⁻¹ under wet conditions (RH ~30%). The particles were assumed to grow via condensation, because self-coagulation of particles was negligible under observed number concentrations. Our experimental growth rates were compared with atmospheric ones. The best agreement with our data was found for sulphuric acid-driven growth rates from a field study by [15]. Most observed atmospheric growth rates correspond to substantially lower H₂SO₄ concentrations and our results thus show that in most cases sulphuric acid alone cannot explain the growth rates observed in the atmosphere. H₂SO₄ is the main condensing vapour responsible for particle growth only in large urban areas, where it can contribute up to 60 % to the growth [15 - 16]. In order to explain the atmospheric growth rates, the condensation of additional chemical species is assumed, mainly organic compounds [17] and iodine species [18].

The dependence of growth rates on experimental conditions

When analyzing the dependence on the experimental conditions, the measured growth rates were found to increase with growing H₂SO₄ concentration. The same dependency was observed in atmospheric measurements [19]. The influence of relative humidity was not consistent – at lower H₂SO₄ concentrations the growth rates were higher under dry conditions, at H₂SO₄ concentrations of ~1×10⁹ molecule cm⁻³ and above the growth rates were higher under wet conditions. In the atmospheric observations, the growth rates

of nucleated particles were found to have a negligible correlation with relative humidity [19]. Growing nucleation temperature was found to have a slight enhancing effect on particle growth rates. This observation is in agreement with atmospheric measurements, since the growth rates of nucleated particles were observed to be positively correlated with ambient temperature [19]. In contrary, the measured growth rates show no clear dependence on the residence time.

Particle growth model evaluation

The best agreement between experimental and modelled growth rates was obtained from model modification using initial $[H_2SO_4]$ not accounting for the H_2SO_4 wall losses. We performed long lasting experiments and the carrier gas saturated with the nucleating vapours (H_2SO_4 and H_2O) was left flowing through the flow tube without an interruption between the experiments. We speculate, that the measurements were performed under close to wall-equilibrium conditions. The modelled growth rates range from 7 nm h^{-1} to 1100 nm h^{-1} under dry conditions and from 15 nm h^{-1} to 1300 nm h^{-1} under wet conditions and show good agreement with experimental data.

2. Atmospheric observations of new particle formation and particle shrinkage

NPF and particle shrinkage events frequency and seasonal variability

The frequency of the NPF events during the measurement period was investigated - they occurred on 183 days, which represents 25% of all the considered days. There were 22 particle shrinkage events following the NPF observed and were most abundant during spring (50% of the total number of shrinkage event days) and summer (41%) and least in autumn (9%). No particle shrinkage was observed in the winter season. The particle shrinkage followed

12% of all observed NPF events. The study from Taiwan [20] reports that the particle shrinkage followed 35% of observed NPF events, indicating that particle shrinkage might be an important process especially in warm climatic regions.

Observed particle shrinkage rates

The determined shrinkage rates span the range from -2.5 to -12.5 nm h^{-1} . In the most intensive cases, the grown particles shrank back to the smallest measurable particle size of 10 nm. Both the minimum and the maximum shrinkage rates show slightly higher span of values from the ones reported in the earlier studies. The previously reported shrinkage rates were between -8.6 and -11 nm h^{-1} in Hong Kong [21], -5.1 and -7.6 nm h^{-1} in Taiwan [20], -11 nm h^{-1} in Montseny, Spain [22] and -5.2 nm h^{-1} in Sao Paulo, Brazil [23].

Meteorological conditions favouring particle shrinkage

Particle shrinkage following a previous NPF occurs under specific atmospheric conditions, which do not favour further particle growth. This phenomenon has been observed in both urban [20, 21, 23] and regional background [22] stations. The vast majority of particle shrinkage events observed in our study started either at peak global radiation intensity, decreasing gradually over the course of shrinkage or at peak GR followed by a sharp drop in intensity. Similar variability has been reported from Brazil [23] and Spain [22]. The observed values of wind speed were quite variable – some shrinkage events occurred under almost stagnant air with wind speeds as low as 0.5 m s^{-1} while in other cases the wind speed reached up to 4 m s^{-1} . Previous observations have reported particle shrinkage taking place under relatively high ambient temperatures of $\sim 18^\circ\text{C}$ and above. In our study, the temperatures during shrinkage events ranged from 12°C to 27°C , however most events occurred at temperatures from 20 to 24°C . This temperature dependency also explains the

observed seasonal variability. Relative humidity was measured in a relatively wide range from 30 to 77% and was found to both increase and decrease during particle reverse growth.

Particle shrinkage mechanism

[21] which reports particle shrinkage in Hong Kong, attributes this behaviour to the evaporation of organics and NH_4NO_3 from the particles since these compounds can repartition between the gas and particulate phases. [23] explained the observed particle shrinkage in Sao Paulo, Brazil by the evaporation of previously condensed species from particles when the precursor vapour concentration was decreased (likely due to dilution of air masses) and by the evaporation of NH_4NO_3 . Although it was not possible to identify the chemical composition of the grown and shrinking particles from the available data, these processes are very likely the cause of the particle shrinkage observed in our study.

In general, particle shrinkage seems to appear when a significant shift in meteorological conditions interrupts the process of particle growth and in addition the reversal process leading to particle shrinkage is favoured by the ambient conditions. Furthermore, based on investigating of several case studies, our results indicate that particle evaporation is very effectively enhanced under the conditions of atmospheric mixing.

CONCLUSIONS

The goal of this doctoral thesis was to explore the nucleation of sulphuric acid and water with emphasis on the growth dynamics of the formed particles in both laboratory and atmospheric conditions.

In the laboratory study, a thorough exploration of dependence of growth rates on various experimental conditions was made. We also proposed a model, which predicts the particle growth rates and very good agreement with experimental values was observed. A comparison of experimental growth rates with atmospheric ones shows that species other than H_2O or H_2SO_4 are important for particle growth, which is an important atmospheric implication. To our best knowledge, our measurements provide the first comprehensive experimental dataset of growth rates of particles formed via sulphuric acid and water nucleation.

The second study was focused on the investigation of the atmospheric nucleation and growth dynamics of newly formed particles with a special interest in a particle shrinkage following previous new particle formation events. Our results are indicative that the growth and shrinkage of newly formed particles are very sensitive to changing atmospheric and meteorological conditions and both the concentration and geometrical mean diameter of these particles may evolve significantly in a short time period.

REFERENCES

1. Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberg, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aaltp, P. P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin III, R. L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Bäck, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurtén, T., Johnson, M. V., Smith, J. N., Ehn, M., Mentel, T. F., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M. And Wornsop, D. R.: Direct observations of atmospheric aerosol nucleation. *Science*. 2013, 339, p. 943-946.
2. Spracklen, D.V., Carslaw, K.S., Kulmala, M., Kerminen, V-M., Mann, G.W., Sihto, S-L.: The contribution of boundary layer nucleation events to total particle concentrations on regional and global scales. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2006, 6, p. 5631-5648.
3. Spracklen, D. V., Carslaw, K. S., Kulmala, M., Kerminen, V. M., Sihto, S.-L., Riipinen, I., Merikanto, J., Mann, G. W., Chipperfield, M. P., Wiedensohler, A., Birmili, W. and Lihavainen, H.: Contribution of particle formation to global cloud condensation nuclei concentrations. *Geophysical Research Letters*. 2008, 35, L06808.
4. Merikanto, J., Spracklen, D. V., Mann, G. W., Pickering, S. J. and Carslaw K. S.: Impact of nucleation on global CCN. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2009, 9, p. 8601-8616.
5. Charlson, R. J., Schwartz, S. E., Hales, J. M., Cess, R. D., Coakley, J. A., Hansen, J. E. and Hofmann, D. J.: Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science*. 1992, 255, p. 423-430.
6. Kulmala, M.: How particles nucleate and grow. *Science*. 2003, 302, p. 1000-

- 1001.
7. Dusek, U., Frank, G. P., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S., Chand, D., Drewnick, F., Hings, S., Jung, D., Borrmann, S. and Andreae, M.O.: Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles. *Science*. 2006, 312, p. 1375-1378.
 8. Andreae, M. O. and Rosenfeld, D.: Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1: The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth Sciences Reviews*. 2008, 89, p. 13-41.
 9. Kulmala, M. and Kerminen, V. M.: On the formation and growth of atmospheric nanoparticles. *Atmospheric Research*. 2008, 90, p. 132-150.
 10. Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberg, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aaltp, P. P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin III, R. L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Bäck, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurtén, T., Johnson, M. V., Smith, J. N., Ehn, M., Mentel, T. F., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M. And Worsnop, D. R.: Direct observations of atmospheric aerosol nucleation. *Science*. 2013, 339, p. 943-946.
 11. Brus, D., Hyvärinen, A.-P., Viisanen, Y., Kulmala, M., and Lihavainen, H.: Homogeneous nucleation of sulfuric acid and water mixture: experimental setup and first results. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2010, 10, p. 2631-2641, doi:10.5194/acp-10-2631-2010.
 12. Fuchs, N. A. and Sutugin, A. G.: Highly Dispersed Aerosols. Butterworth-Heinemann, Newton Mass., 1970.
 13. Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P. P. and Lehtinen, K. E. J.: Formation and growth of fresh atmospheric aerosol:

- eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland. *Boreal Environment Research*. 2005, 10, p. 323-336.
14. Petäjä, T., Mauldin III, R. L., Kosciuch, E., McGrath, J., Nieminen, T., Paasonen, P., Boy, M., Adamov, A. and Kulmala, M.: Sulfuric acid and OH concentrations in a boreal forest site. *Atmos. Chem. Phys.* 2009, 9: 7435 – 7448.
 15. Stolzenburg, M. R., P. H. McMurry, H. Sakurai, J. N. Smith, R. L. Mauldin III, F. L. Eisele, and C. F. Clement: Growth rates of freshly nucleated atmospheric particles in Atlanta. *J. Geophys. Res.* 110, 2005, D22S05, doi:10.1029/2005JD005935.
 16. Yue, D. L., Hu, M., Zhang, R. Y., Wang, Z. B., Zheng, J., Wu, Z. J., Wiedensohler, A., He, L. Y., Huang, X. F. and Zhu, T.: The role of sulfuric acid in new particle formation and growth in the mega-city of Beijing, *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10, 4953-4960.
 17. Erupe, M. E., Benson, D. R., Jingmin, L., Young, L. H., Verheggen, B., Al-Refai, M., Tahboub, O., Cunningham, V., Frimpong, F., Viggiano, A. A. and Lee, S. H.: Correlation of aerosol nucleation rate with sulfuric acid and ammonia in Kent, Ohio: An atmospheric observation. *Journal of Geophysical Research*. 2010, 115, D23216.
 18. O'Dowd, C.D. Colin D. O'Dowd, Hämeri, K. et al.: Dedicated study of New Particle Formation and Fate in the Coastal Environment (PARFORCE): Overview of objectives and achievements. *Journal of Geophysical Research*. 2002, 107, D19, p. 8108, doi: 10.1029/2001JD000555.
 19. Yli-Juuti, T., Nieminen, T., Hirsikko, A., Aalto, P., Asmi, E., Hörrak, U., Manninen, H. E., Patokoski, J., Dal Maso, M., Petäjä, T., Rinne, J., Kulmala,

- M. and Riipinen, I.: Growth rates of nucleation mode particles in Hyytiälä during 2003–2009: variation with particle size, season, data analysis method and ambient conditions. *Atmos. Chem. Phys.* 2011, 11: 12865-12886.
20. Young, L.H., Lee, S.H., Kanawade, V.P., Hsiao, T.C., Lee, Y.L., Hwang, B.F., Liou, Y.J., Hsu, H.T. and Tsai, P.J.: New Particle Growth and Shrinkage Observed in Subtropical Environments. *Atmos. Chem. Phys.* 2013, 13: 547–564.
21. Yao, X., Choi, M.Y., Lau, N.T., Lau, A.P.S., Chan, C.K., and Fang, M.: Growth and Shrinkage of New Particles in the Atmosphere in Hong Kong. *Aerosol Sci. Technol.* 2010, 44: 639–650.
22. Cusack, M., Alastuey, A. and Querol, X.: Case Studies of New Particle Formation and Evaporation Processes in the Western Mediterranean Regional Background. *Atmos. Environ.* 2013, 81: 651–659.
23. Backman, J., Rizzo, L.V., Hakala, J., Nieminen, T., Manninen, H.E., Morais, F., Aalto, P.P., Siivola, E., Carbone, S., Hillamo, R., Artaxo, P., Virkkula, A., Petäjä, T. and Kulmala, M.: On the Diurnal Cycle of Urban Aerosols, Black Carbon and the Occurrence of New Particle Formation Events in Springtime Sao Paulo, Brazil. *Atmos. Chem. Phys.* 2012, 12: 11733–11751, doi: 10.5194/acp-12-11733-2012.

CURRICULUM VITAE

Personal information

Address: Soborská 1302/8, Prague 6, 160 00, Czech Republic

Telephone: +420 723 000 973

Email: skrabalova.lenka@centrum.cz

Nationality: Czech

Birth date: 12.1.1983

Education and training

2010-present **Charles University in Prague**

- Ph.D. studies in Physical Chemistry
- Faculty of Science, department of Physical and Macromolecular Chemistry
- Ph.D. thesis theme: Homogeneous nucleation of sulfuric acid and water – laboratory and atmospheric observations

5/2012 **University of Helsinki, Finland**

- Measurements of atmospheric aerosol Training Course

11/2011 **University of Helsinki, Finland**

- Physics and chemistry of air pollution Training Course

2002-2008 **Charles University in Prague**

- M.Sc. Degree in Environmental Sciences
- Institute for Environmental Studies
- Diploma thesis: Personal exposure to fine particulate matter in Prague underground

Work experience

2016

Ministry of the Environment of the Czech Republic

- Department of Air Quality
- Air quality assessment and proposals of improvement measures

2015

National Institute of Public Health

- Public health specialist in Laboratory of Physical Factors
- Nanoparticles exposure assessment in working environment

8/2013

Agricultural University of Iceland, Reykjavik, Iceland

- Internship at Faculty of the Environment
- Field measurement of suspended volcanic dust

11/2011

Finish Meteorological Institute, Helsinki, Finland

- Internship in Climate Change unit
- Laboratory experiments of H₂SO₄/H₂O nucleation

2010-2015

Institute of Chemical Process Fundamentals of the ASCR

- Ph.D. student in the Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics
- Experimental measurements, data analysis and publication

Projects:

Atmospheric Dust Measurements in Iceland ADMI 2013 (the Nordic Centre of Excellence for Cryosphere-Atmosphere Interactions in a Changing Arctic Climate (CRAICC)),

Grant of the Czech Academy of Science nr. IAA200760905 – Thermophysical Properties of Water in Unexplored Technically Relevant Regions

PUBLICATIONS

Reviewed publications based on Ph.D. thesis results

Skrabalova, L., Brus, D., Antilla, T., Zdimal, V. and Lihavainen, H.: Growth of sulphuric acid nanoparticles under wet and dry conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 1-15, 2014.

Lenka Skrabalova, Nadezda Zikova and Vladimir Zdimal: Shrinkage of Newly Formed Particles in an Urban Environment. *Aerosol and Air Quality Research*, 15: 1313 – 1324, 2015.

Reviewed publications on other topics

Pavla Dagsson - Waldhauserova, Olafur Arnalds, Haraldur Olafsson, Lenka Skrabalova, Gudmunda Maria Sigurdardottir, Jindrich Hladil, Roman Skala, Tomas Navratil, Leona Chadimova, Sibylle von Lowis of Menar, Throstur Thorsteinsson, Hanne Krage Carlsen and Ingibjorg Jonsdottir.: Physical properties of suspended dust during moist and low wind conditions in Iceland. *Icelandic Agricultural Sciences* 27: 25-39, 2014.

Conferences

Author or co-author of 9 contributions at international conferences.