¿Qué puede decirnos el modelado de isótopos de N en compuestos reactivos sobre las fuentes y la química de la contaminación por NO_x?

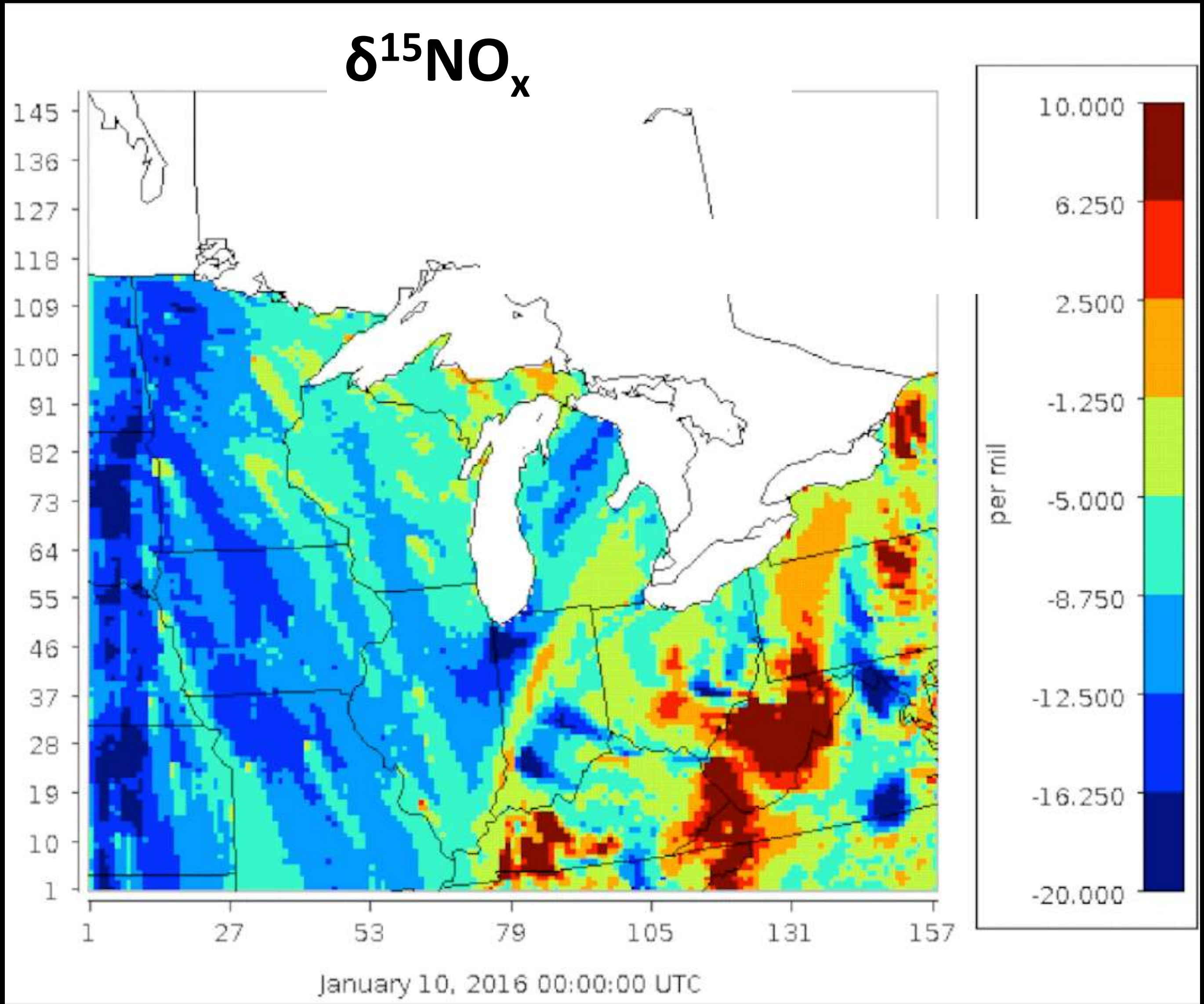
Greg Michalski

Purdue University

El Congreso Colombiano y Conferencia Internacional en Calidad de Aire y Salud Pública (CASAP)

March. 22, 2023

CMAQ: El sistema comunitario de modelado de la calidad del aire a múltiples escalas simulación de superficie $\delta^{15}NO_x$



Objetivo: CMAQ simulación $\delta^{15}N$ de NO_x y NO_y

1. ¿Por qué es importante el NOx/NOy?
2. ¿Qué no entendemos de los ciclos NOx/NOy?
3. ¿Qué es $\delta^{15}N$?
4. ¿Pueden las mediciones y el modelado de $\delta^{15}N$ ayudar a llenar los vacíos de conocimiento sobre el ciclo de NOx/NOy?
5. ¿Qué es el enfoque de modelado $\delta^{15}N$?
6. Estado actual y trabajos futuros

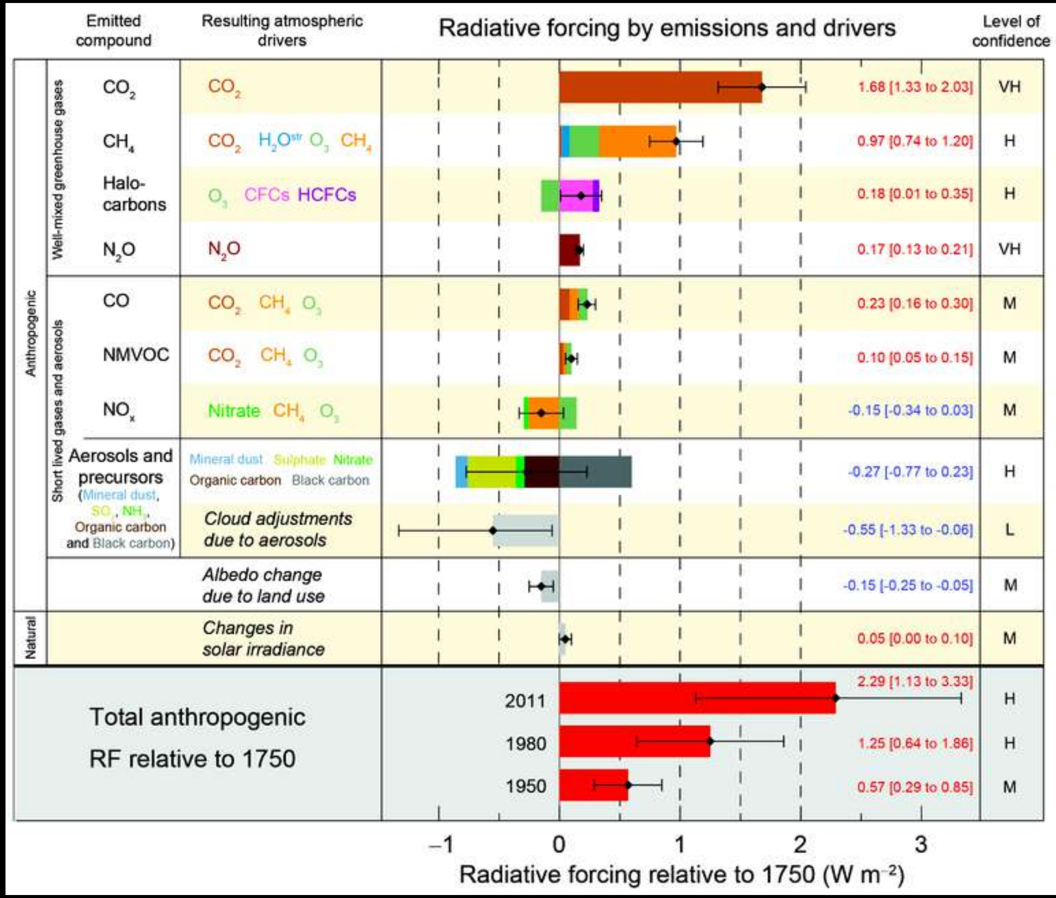
¿Por qué es importante el NO_x/NO_y?

- NOx ($NO + NO_2$) controla la producción troposférica de O_3

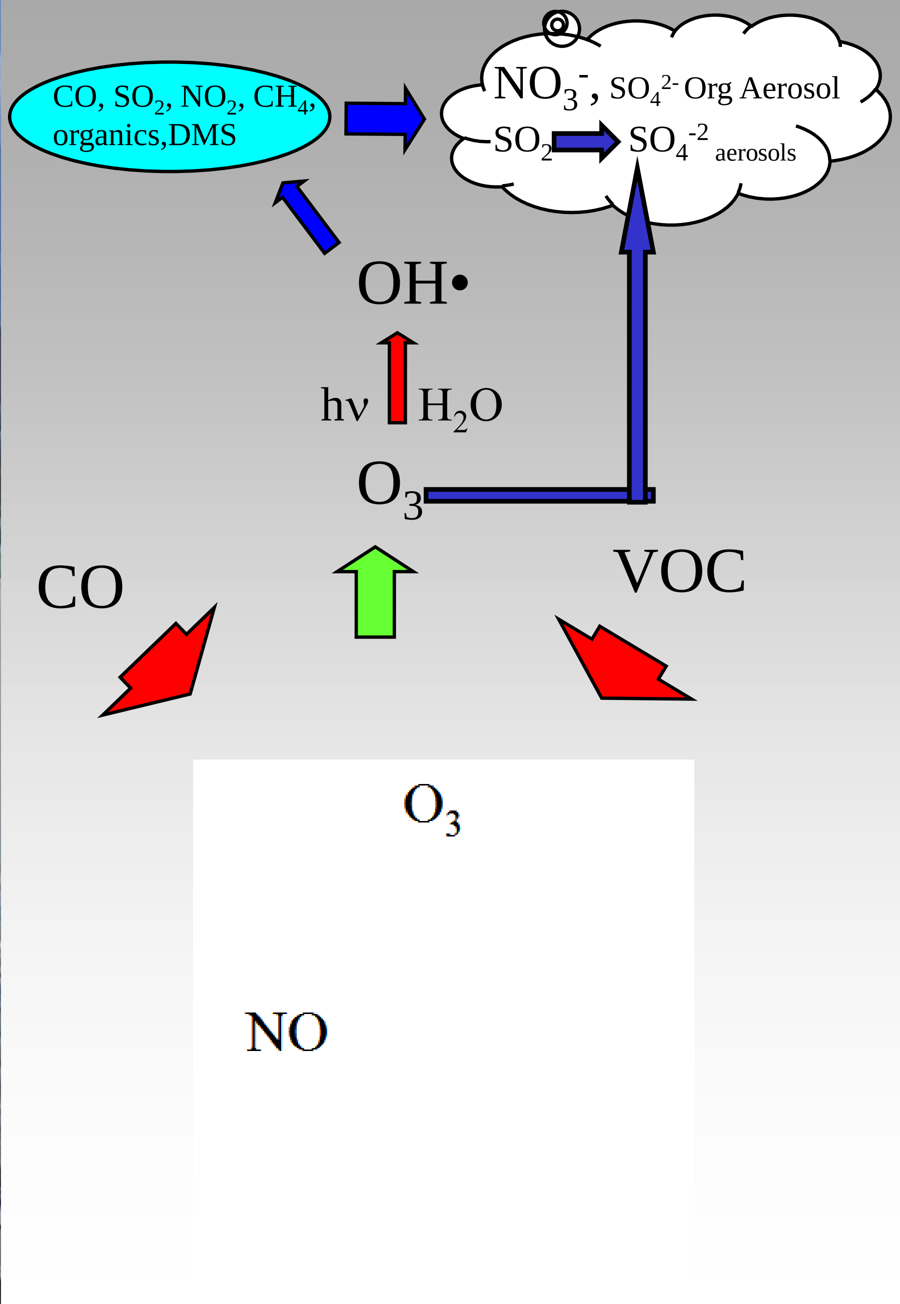
- Directa e indirectamente produce aerosoles secundarios
  - Salud humana
    - 8 millones de muertes prematuras al año
- Efecto directo e indirecto del clima
- Contaminación visual

- Lluvia ácida ($NO_y = NO_x + HNO_3 + NO_3^- + HONO$.....)

- Deposición de N en ecosistemas terrestres y acuáticos



Tropospheric Chemistry



¿Qué no entendemos de los ciclos NOx/NOy?

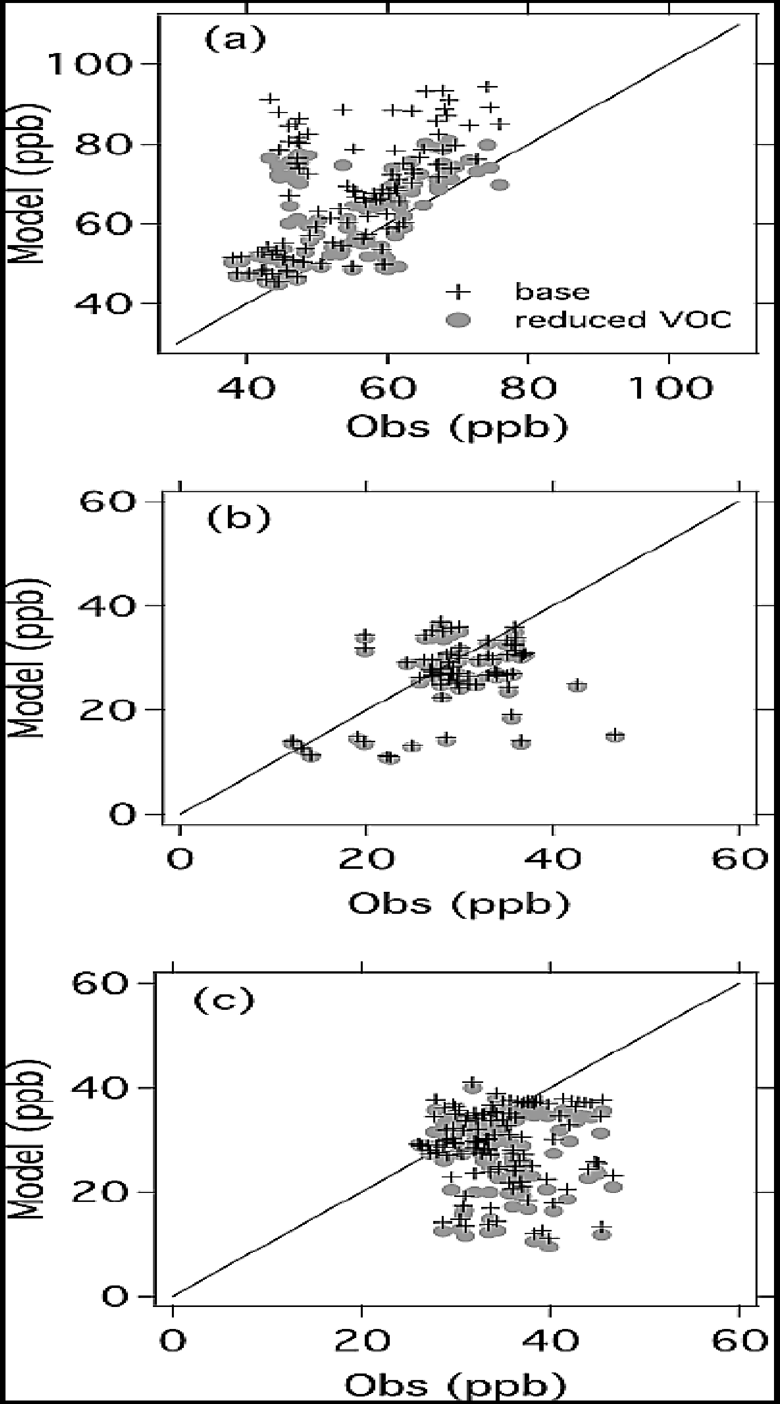
Xie et al. 2011

El modelo de calidad del aire todavía tiene dificultades para predecir con precisión los niveles de contaminantes

1. Incertidumbres en los inventarios de emisiones

2. Incertidumbres en química

3. validación de modelos de transporte químico



Incertidumbre en el inventario de NO_x

Los factores de emisión de NOx actuales de la EPA no son precisos para más de la mitad de las clasificaciones de fuentes.

Las concentraciones de NOx en los modelos de calidad del aire están sesgadas en el orden de 2 veces los niveles observados.

Las emisiones de NO_x biogénicas y agrícolas no están bien restringidas

La producción de rayos NO_x tiene una incertidumbre muy alta

La tecnología de reducción de NO_x en los automóviles se puede manipular

Uncertainty in NO_y Chemistry

1. Los mecanismos químicos difieren, predicen diferentes cantidades de oxidantes

2. Incertidumbres en la oxidación del NO: O_3, HO_2, RO2

3. La importancia de las reacciones heterogéneas en los aerosoles y en las nubes

Variability in Nocturnal Nitrogen Oxide Processing and Its Role in Regional Air Quality

S. S. Brown,[1*] T. B. Ryerson,[1] A. G. Wollny,[1,2] C. A. Brock,[1] R. Peltier,[3] A. P. Sullivan,[3] R. J. Weber,[3] W. P. Dubé,[1,2] M. Trainer,[1] J. F. Meagher,[1] F. C. Fehsenfeld,[1,2] A. R. Ravishankara[1,4]

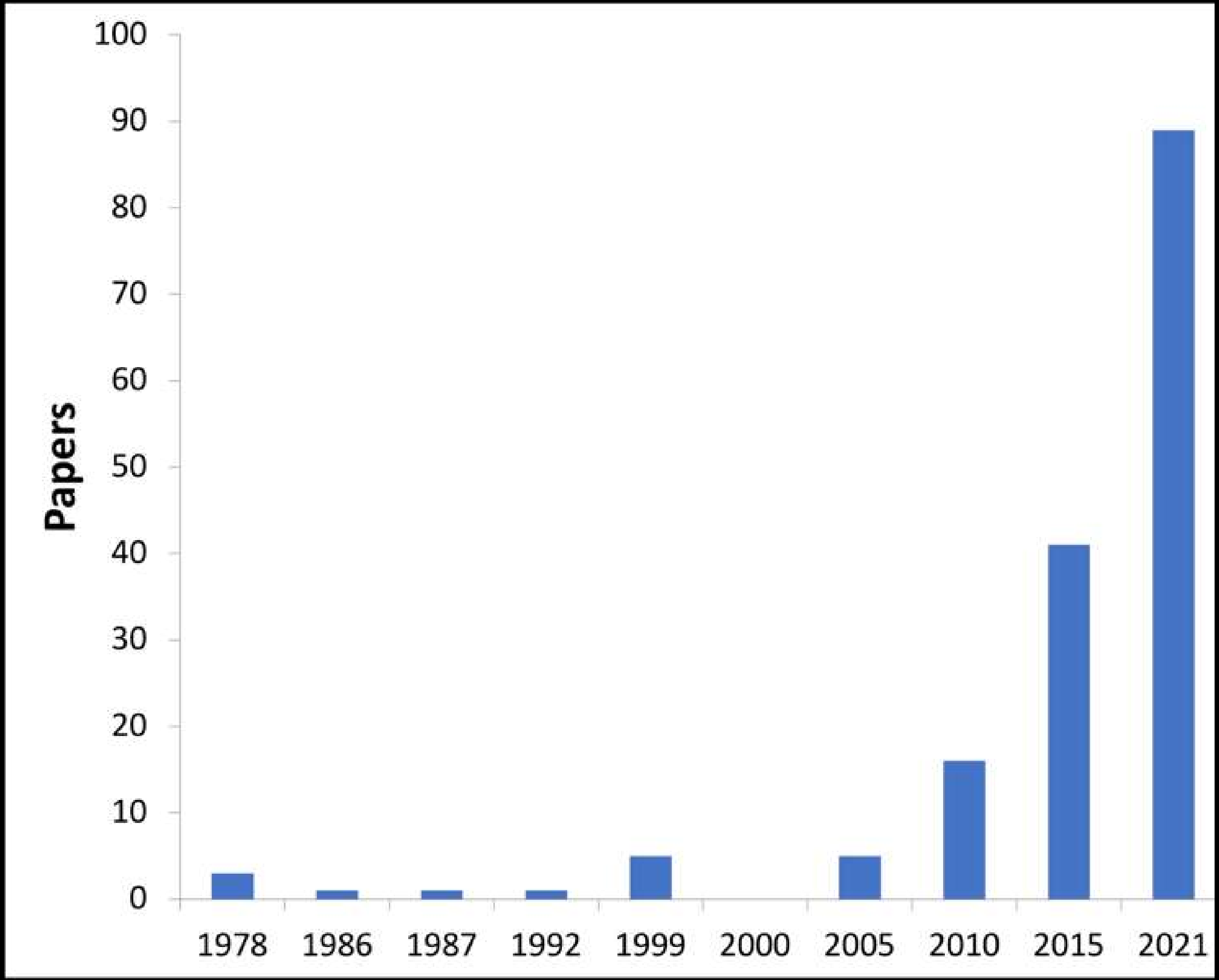
"We report aircraft measurements of NO_3 and N_2O_5, which show that the N_2O_5 uptake coefficient, g(N_2O_5), on aerosol particles is highly variable and depends strongly on aerosol composition, particularly sulfate content. The results have implications for the quantification of regional-scale O_3 production and suggest a stronger interaction between anthropogenic sulfur and nitrogen oxide emissions than previously recognized."

Que es $\delta^{15}N$?

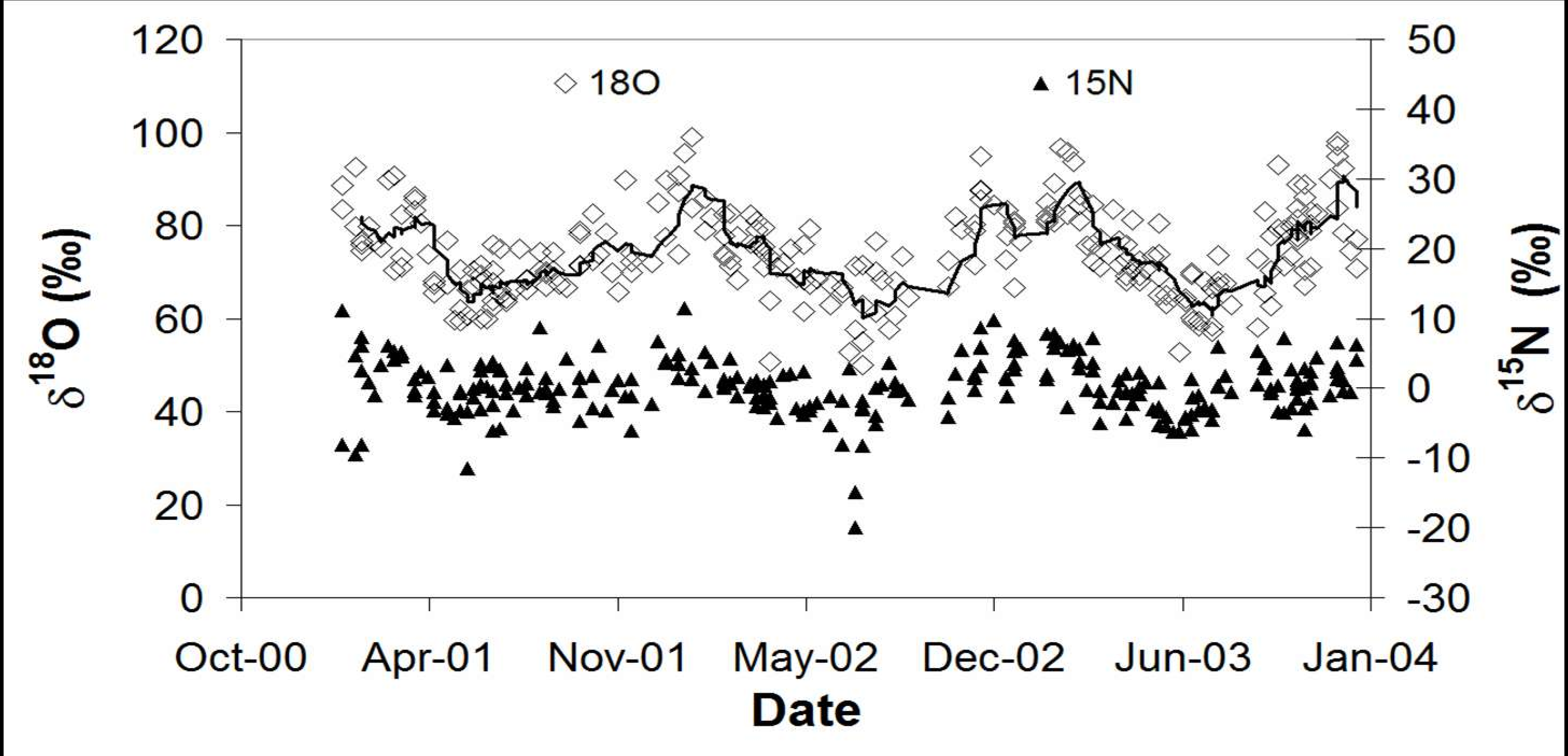
$$\delta^{15}N\ (‰) = \frac{{}^{15}NO_x/{}^{14}NO_x - {}^{15}N_2/{}^{14}N_2}{{}^{15}N_2/{}^{14}N_2} \times 1000$$

¿Cómo estamos usando NOy $\delta^{15}N$?

- El creciente conjunto de datos necesita modelado para su interpretación
- Validar inventario de emisiones
- Validar mecanismo químico

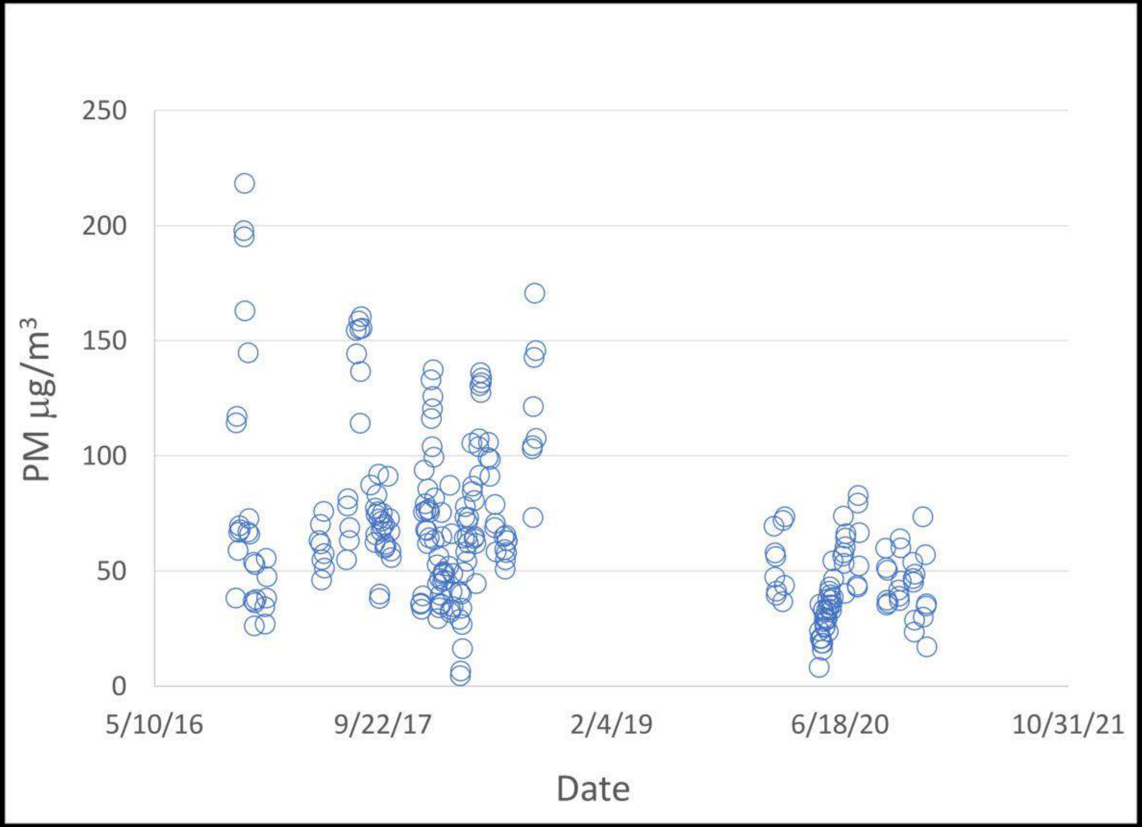


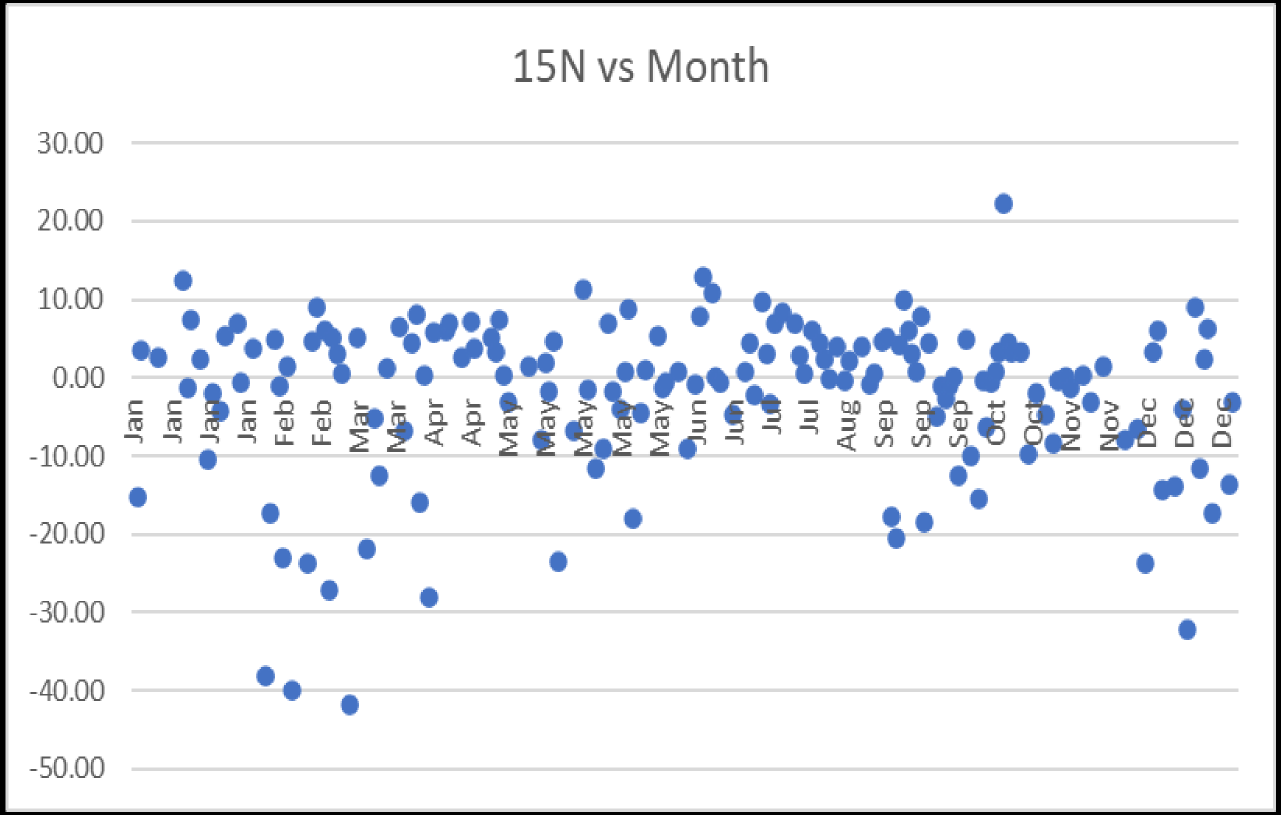
Artículos publicados sobre isótopos de NO_y



Variación estacional en la lluvia del Medio Oeste NO_3^- $\delta^{15}N$

NO_3^- $\delta^{15}N$ de PM colectado en Cusco, Perú



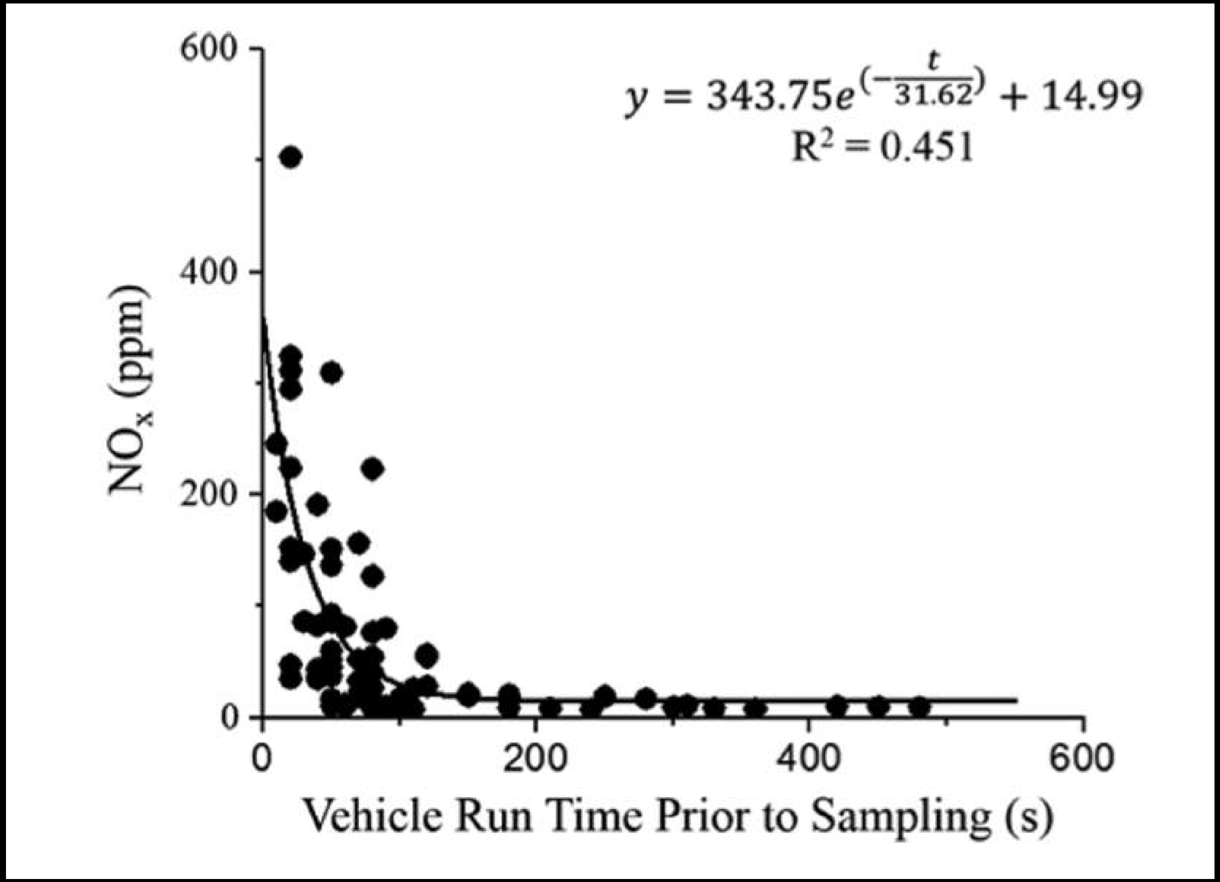


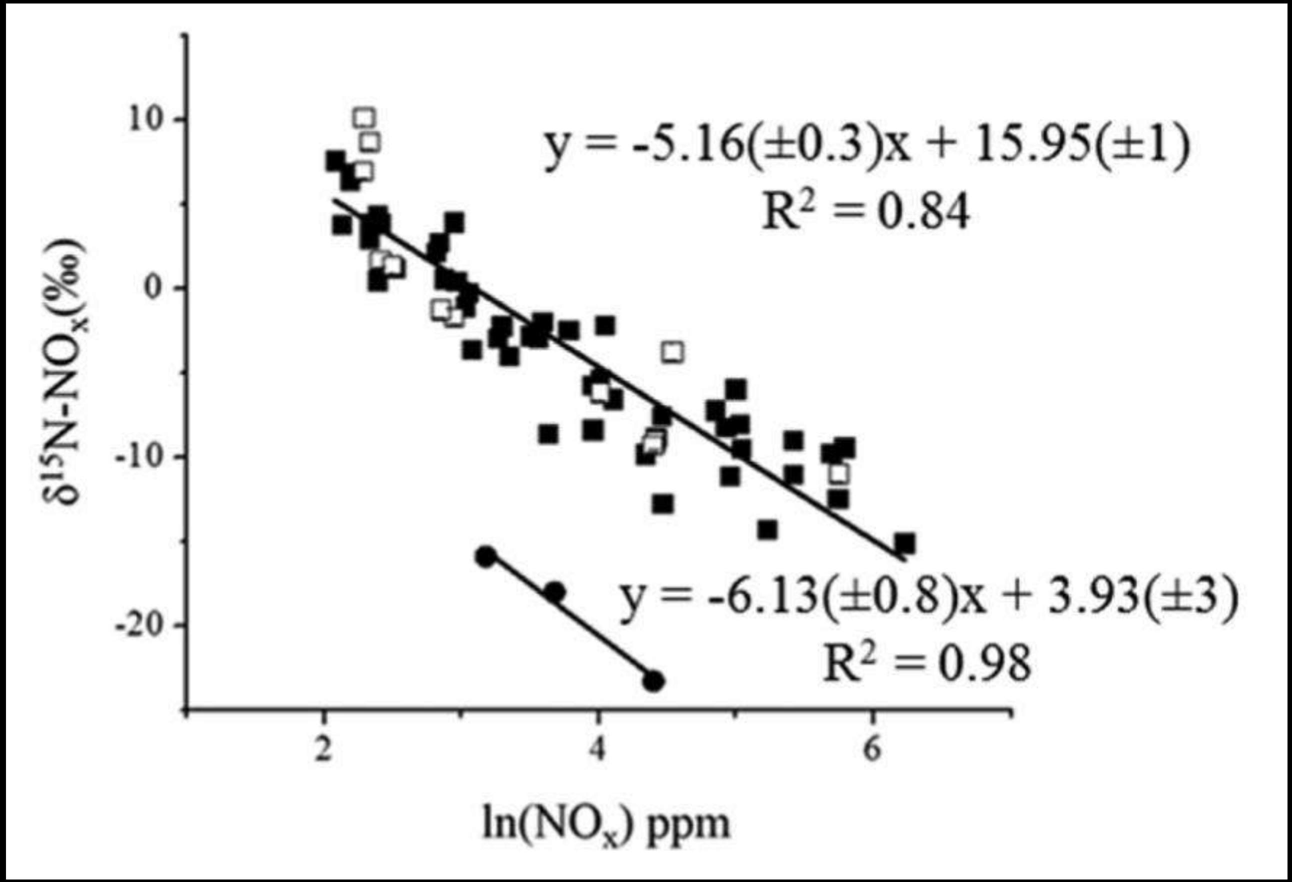
Ejemplo de fraccionamiento de isótopos ^{15}NO


Environmental Science & Technology — Article — pubs.acs.org/est

Nitrogen Stable Isotope Composition ($\delta^{15}N$) of Vehicle-Emitted NO_x

Wendell W. Walters,[*,†] Stanford R. Goodwin,[‡] and Greg Michalski[†,‡]





El NO_x se reduce a medida que el convertidor catalítico se calienta

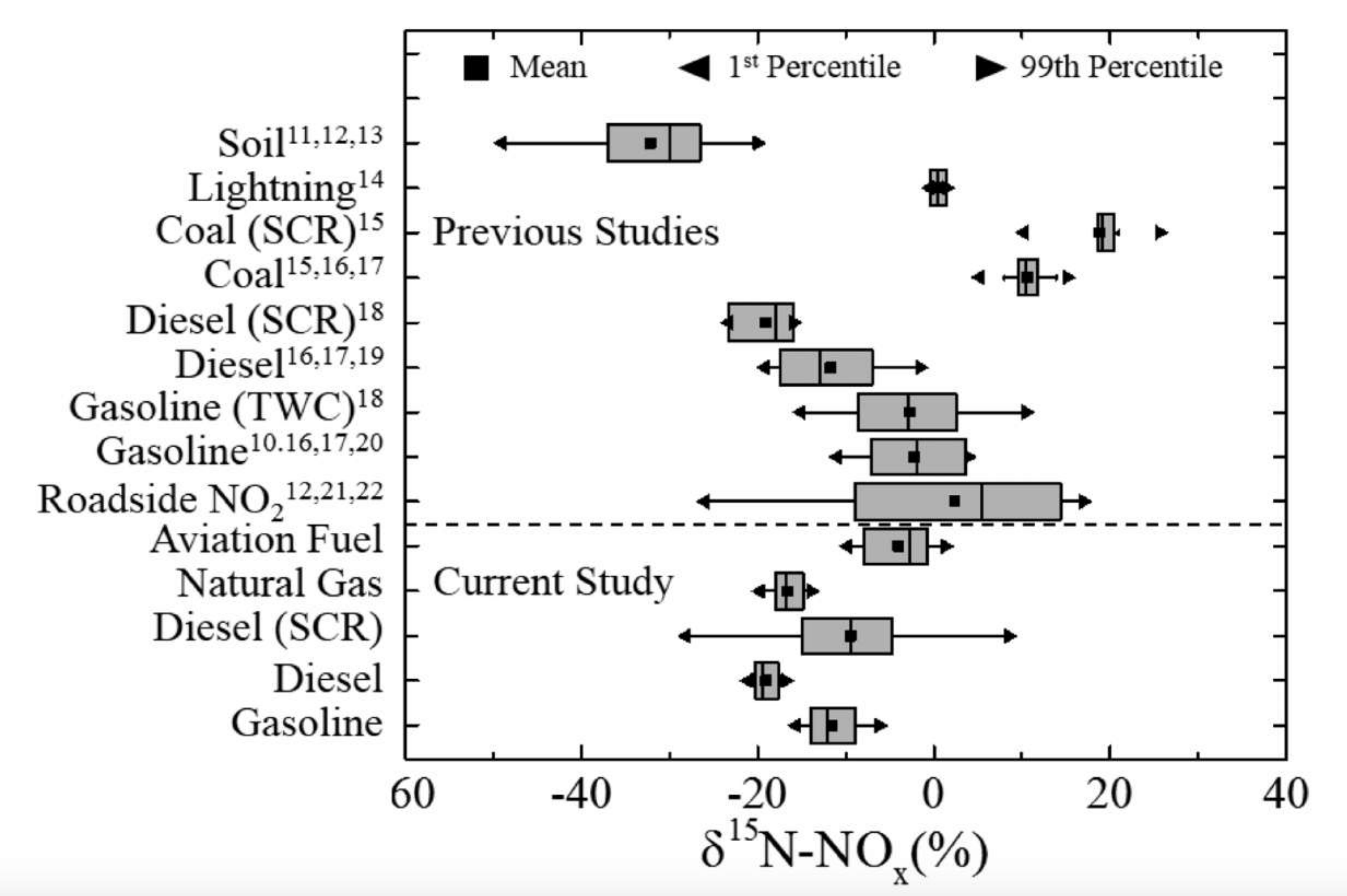
$^{14}NO_x$ El NO_x se reduce a medida que el convertidor catalítico se calienta $\delta^{15}N$

Fuente variaciones en $\delta^{15}NO_x$

Environmental Science & Technology
Article
pubs.acs.org/est

Nitrogen Isotope Composition of Thermally Produced NO_x from Various Fossil-Fuel Combustion Sources

Wendell W. Walters,[*,†] Bruce D. Tharp,[‡] Huan Fang,[†] Brian J. Kozak,[§] and Greg Michalski[†,‡]



3 fuentes principales de NOx tienen un $\delta^{15}N$ único

- Suelo -30‰
- Vehículos -5‰
- Centrales con SCR +15‰

Los isótopos se pueden utilizar para limitar las fuentes de un compuesto

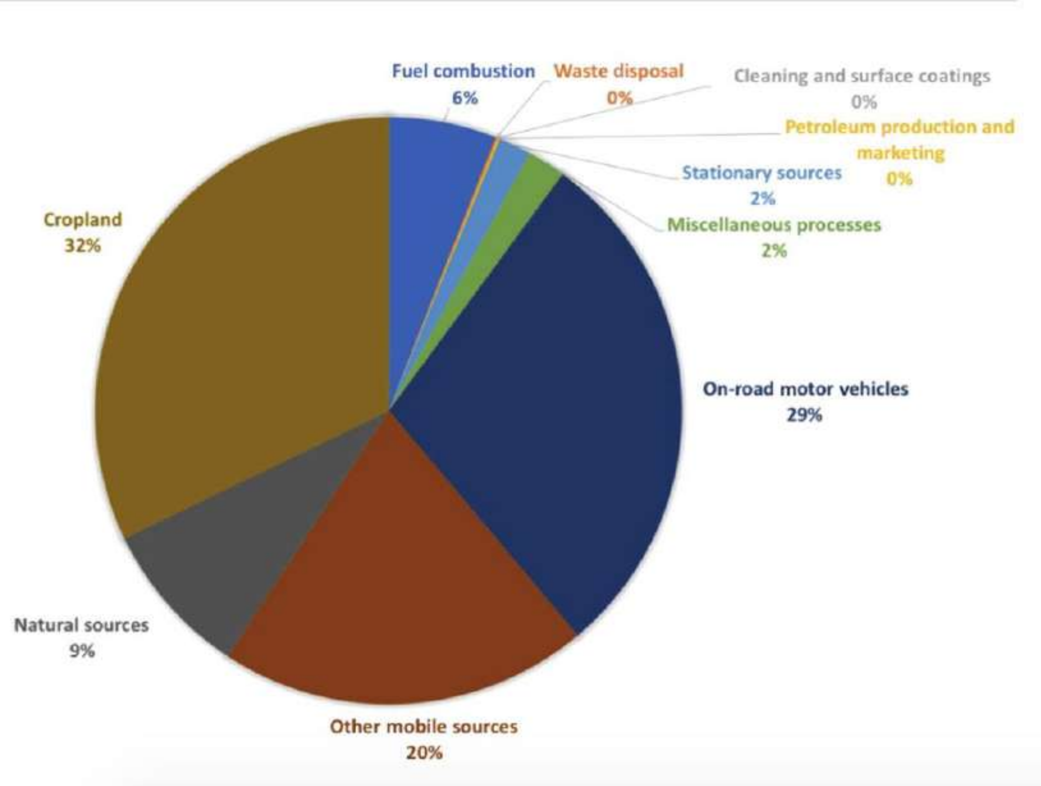
ScienceAdvances

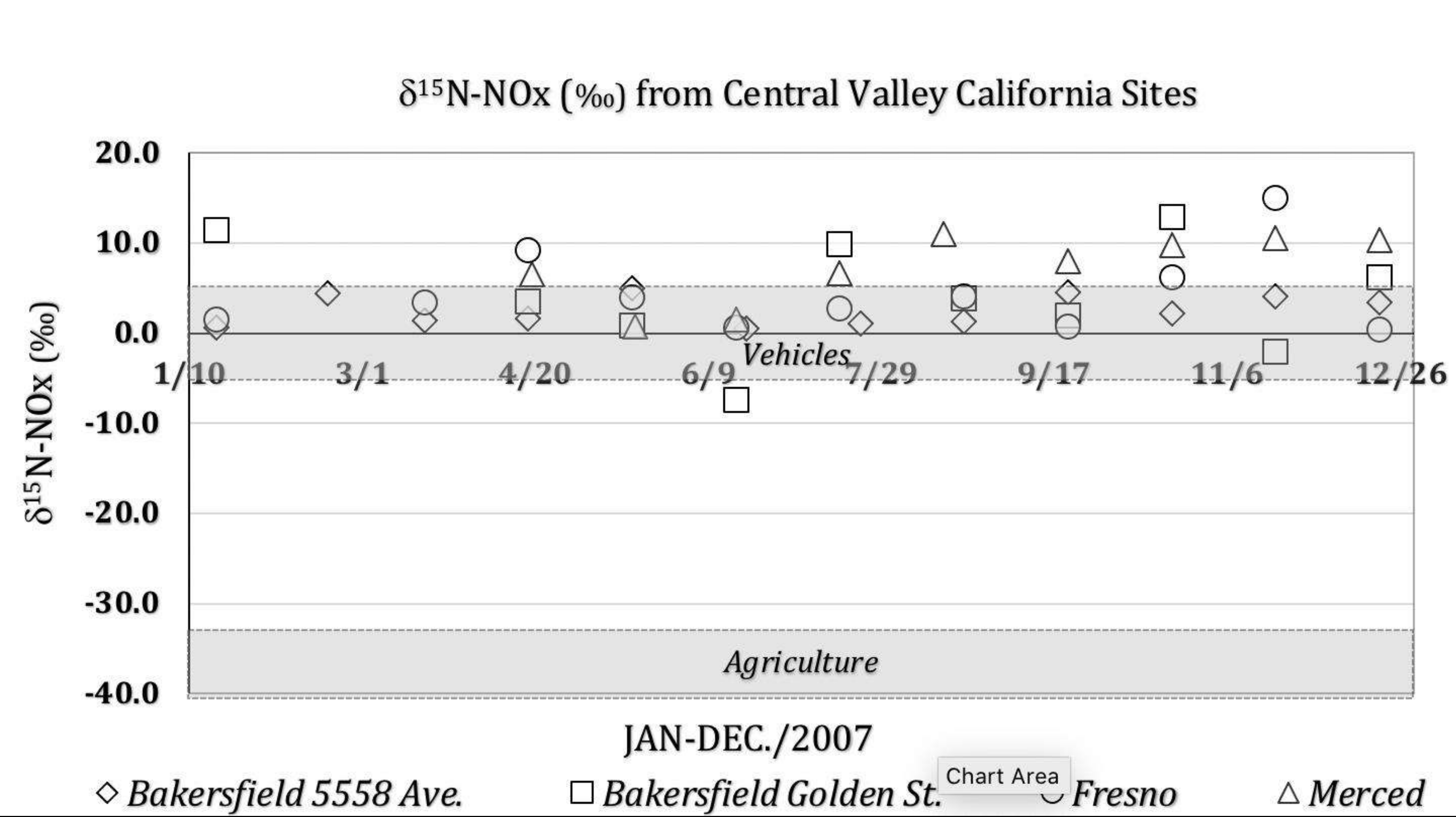
Current Issue First release papers Archive

Agriculture is a major source of NO_x pollution in California

MAYA ALMARAZ, EDITH BAI, CHAO WANG, JUSTIN TROUSDELL, STEPHEN CONLEY, IAN FALOONA, AND BENJAMIN Z. HOULTON

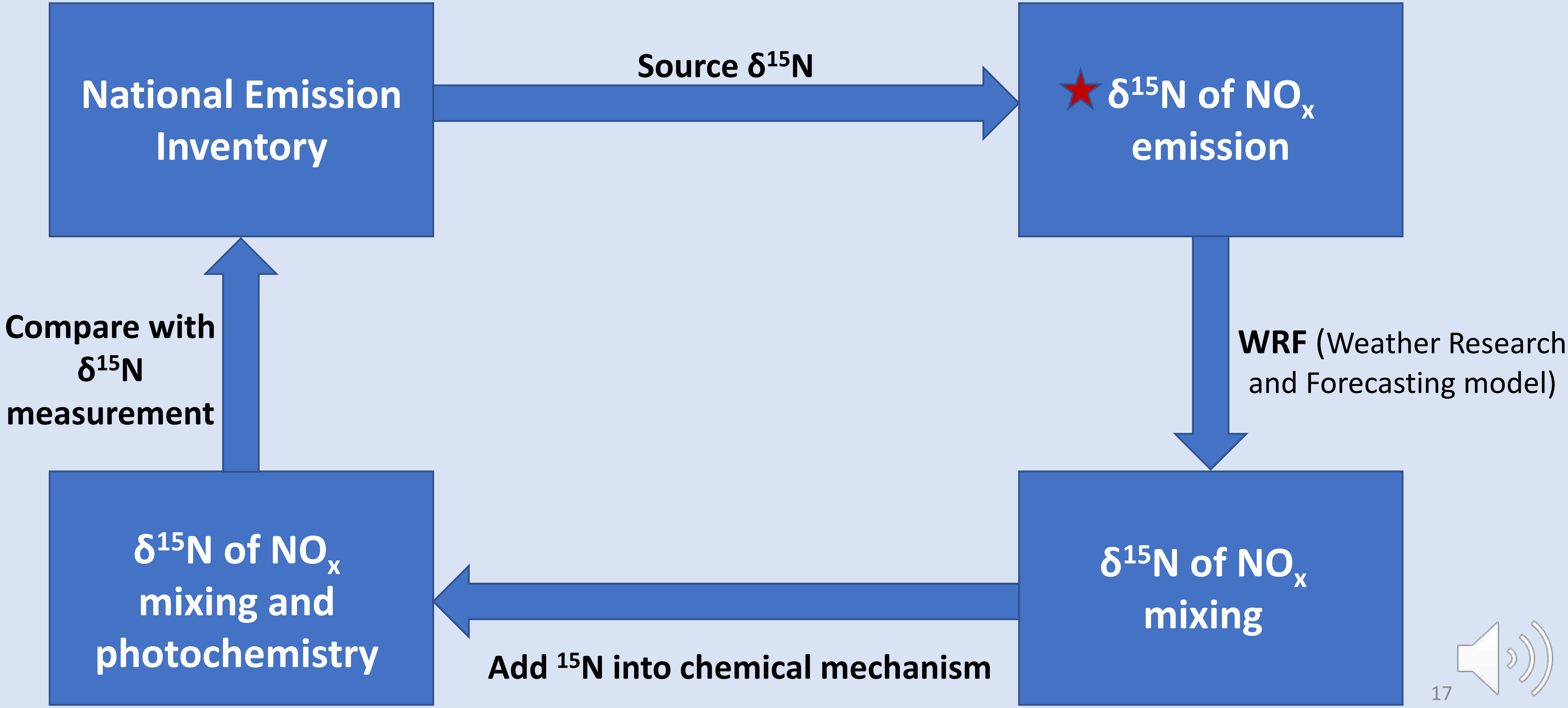
" En el inventario actual de CARB NOx, se cree que predominan las emisiones móviles (83 %), mientras que las emisiones del suelo actualmente se consideran insignificantes (16). Aquí, mostramos que los suelos agrícolas aportan una cantidad sustancial de NOx a la atmósfera".



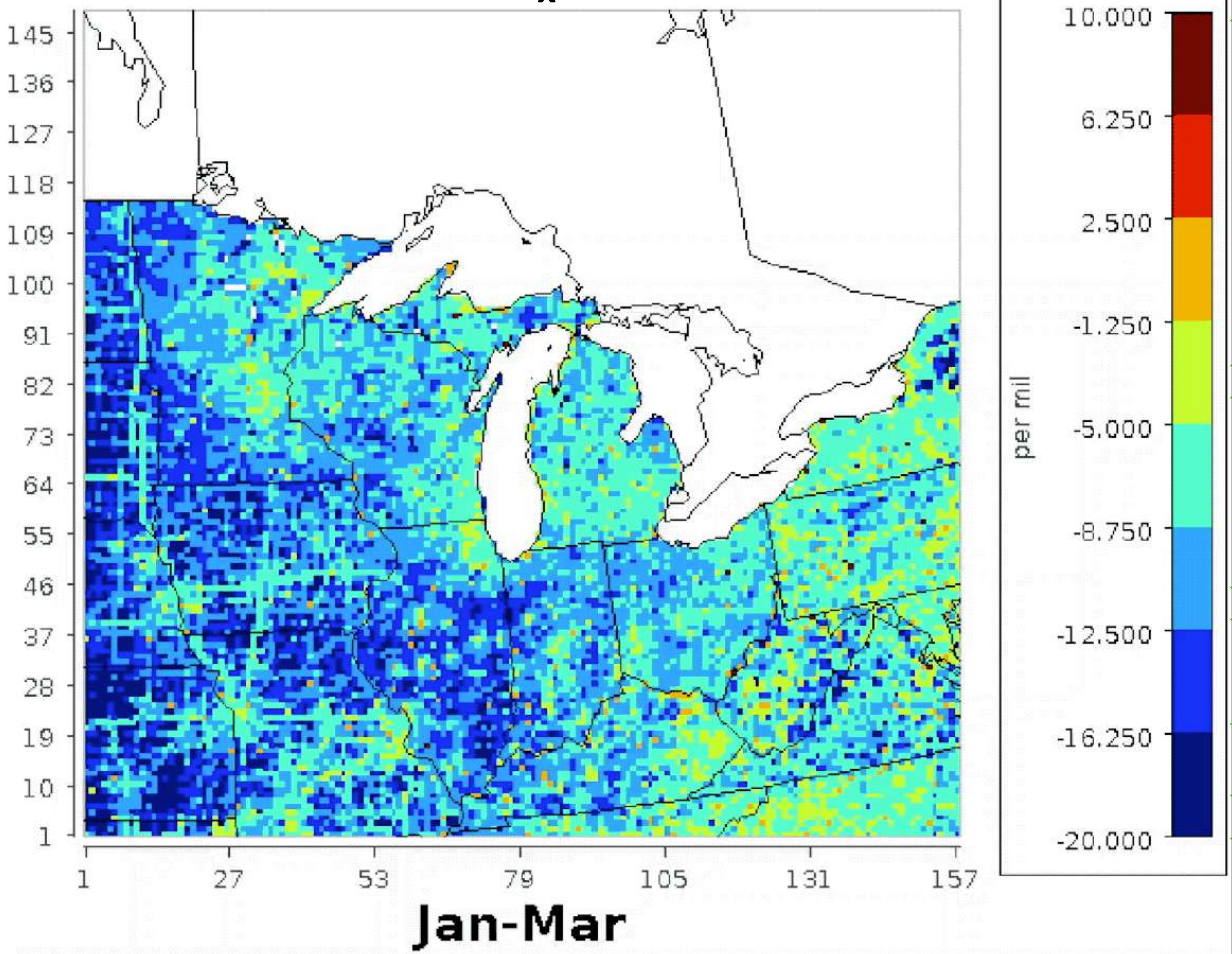


$\delta^{15}N$ indica que los vehículos son la fuente principal

Evaluar la precisión del inventario de emisiones de NO_x



$\delta^{15}N(NO_x)$ emission



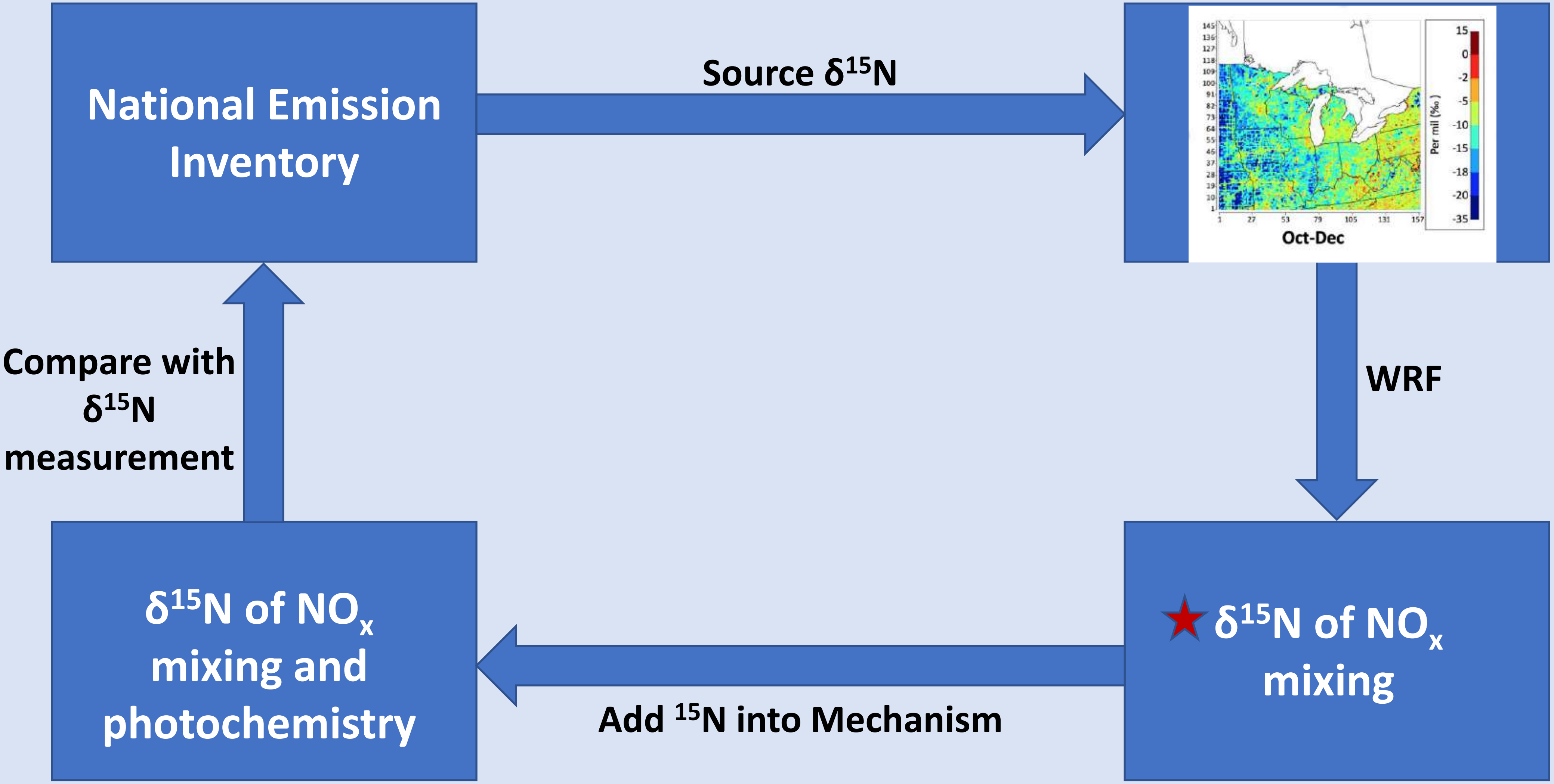
Coal-fired power plant
On-road diesel vehicle
On-road gas vehicle
Off-road diesel vehicle
Off-road gas vehicle
Natural gas power plant
Livestock waste
Soil

Assessing the roles emission sources and atmospheric processes play in simulating $\delta^{15}N$ of atmospheric NO_x and NO_3^- using CMAQ (version 5.2.1) and SMOKE (version 4.6)

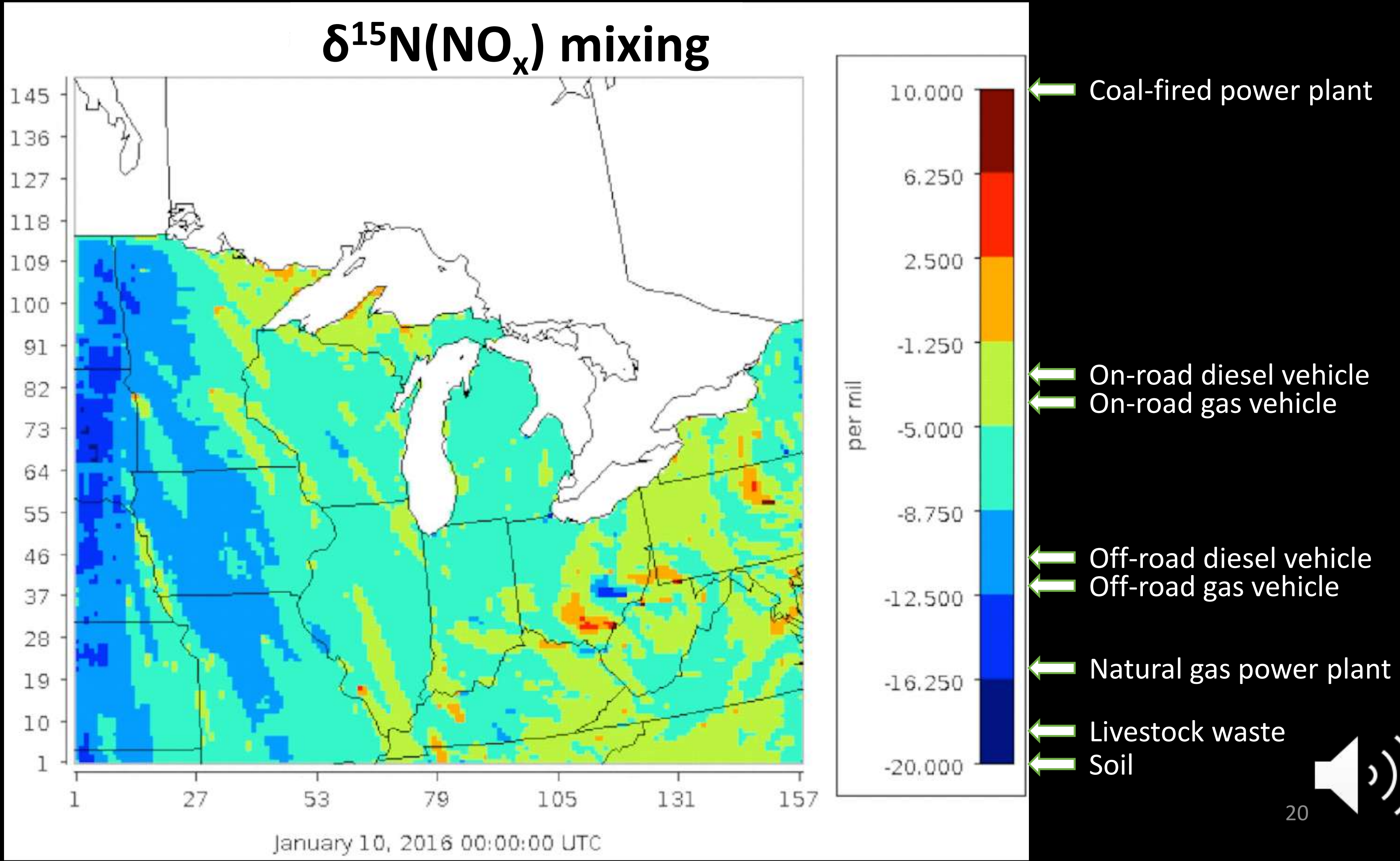
Huan Fang[1] and Greg Michalski[2]

Geoscientific Model Development
Open Access
EGU

Evaluate the accuracy of the NO_x emission inventory



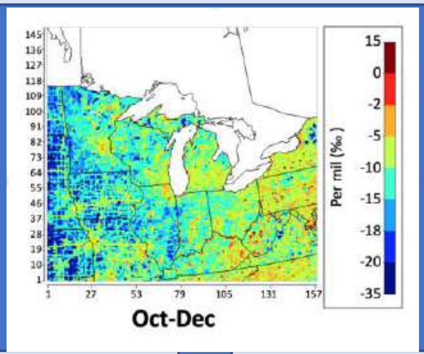
NO_x $\delta^{15}N$ valores con mezcla WRF



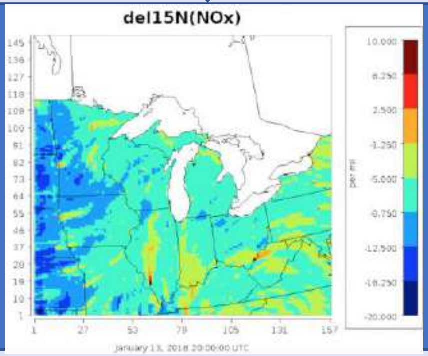
Evaluar la precisión del inventario de emisiones de NO_x

National Emission Inventory

Source $\delta^{15}N$



WRF



Add ^{15}N into Mechanism

★$\delta^{15}N$ of NO_x mixing and photochemistry

Compare with $\delta^{15}N$ measurement

Incertidumbre en los mecanismos químicos de NO_x

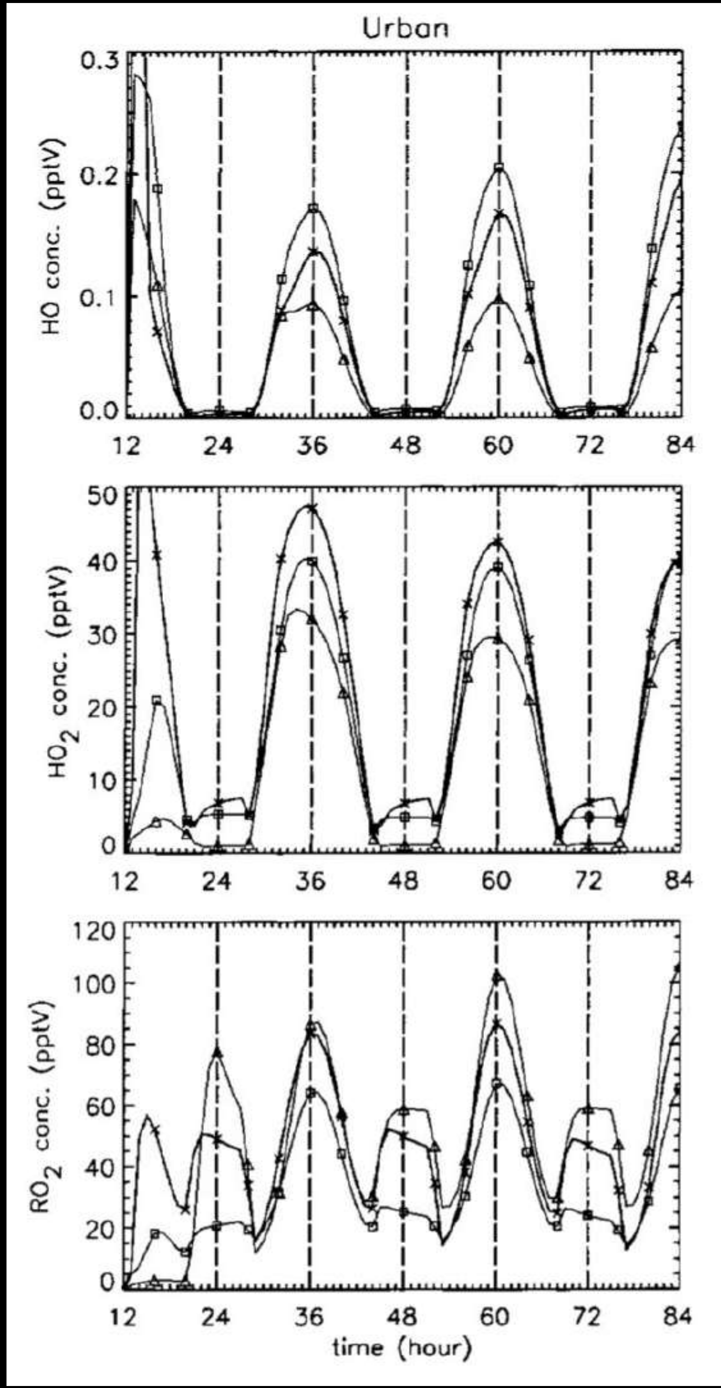
Carbon Bond (CBM-III, CBM-IV, CBM-V)	204 rxns
Regional Atmospheric Deposition Model	149 rxns
Regional Atmospheric Chemistry Mechanism	240 rxns
SAPRC (SAPRC 7 to SAPRC 18)	1,518 rxns
Master Chemical Mechanism	13,500 rxns

Incertidumbre en los mecanismos químicos de NO_x

Los mecanismos fotoquímicos difieren en cómo manejan los compuestos orgánicos.

Da como resultado diferentes predicciones de los niveles de oxidantes, incluido el O_3

Gross and Stockwell, 2003



Incorporación de ^{15}N en mecanismos químicos

- N reaction: $^{14}NO + O_3 \rightarrow {}^{14}NO_2 + O_2$
- $Rate = k_{14}[^{14}NO][O_3]$
- Replicate: $^{15}NO + O_3 \rightarrow {}^{15}NO_2 + O_2$
- $Rate = k_{15}[^{15}NO][O_3] = \alpha k_{14}[^{15}NO][O_3]$
- α = isotope fractionation factor = $^{15}k/^{14}k$

i_NRACM: incorporating ^{15}N into the Regional Atmospheric Chemistry Mechanism (RACM) for assessing the role photochemistry plays in controlling the isotopic composition of NO_x, NO_y, and atmospheric nitrate

Huan Fang[1], Wendell W. Walters[2], David Mase[1], and Greg Michalski[1,3]

Geoscientific Model Development
Open Access

Regional Atmospheric Chemistry Mechanism

77 compounds

16 N compounds

237 reactions

96 chemical N reactions

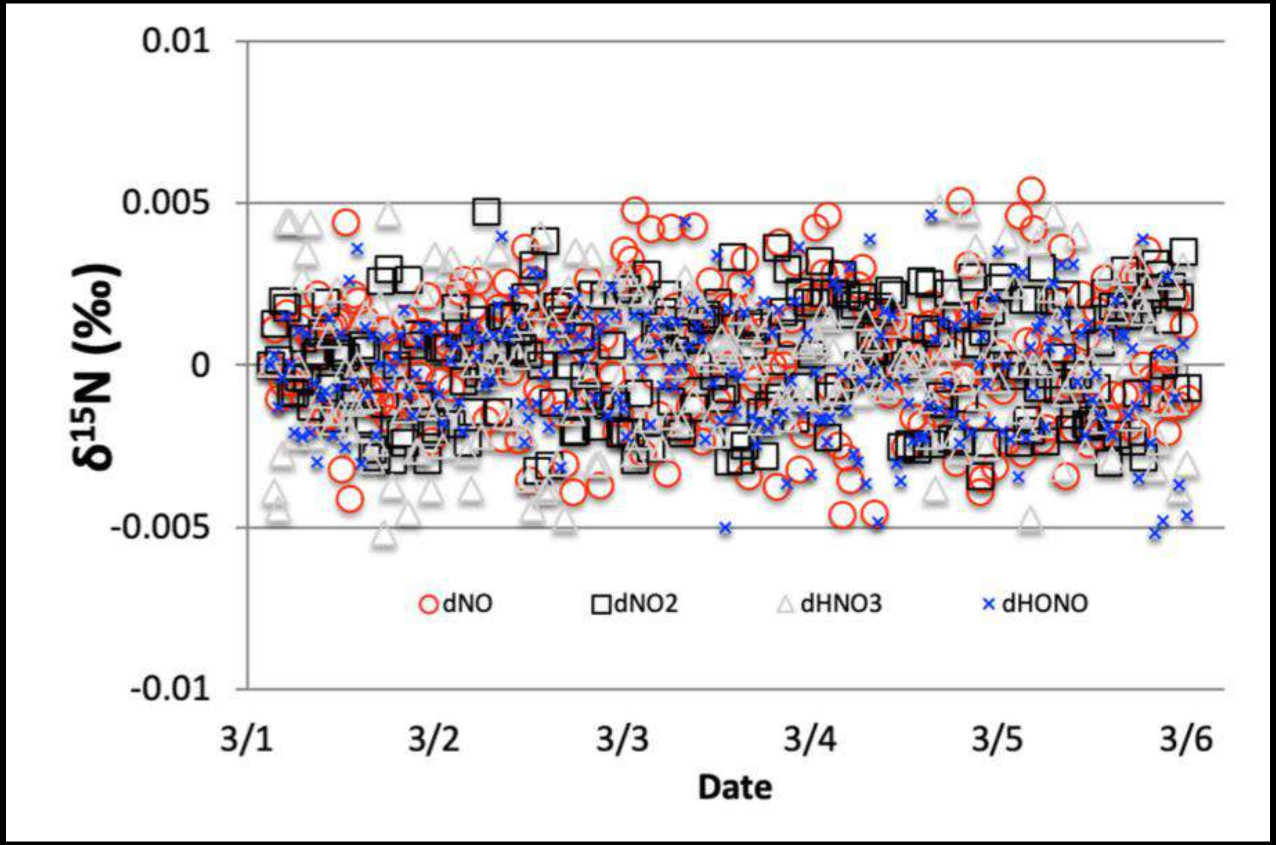
STOCKWELL ET AL.: REGIONAL ATMOSPHERIC CHEMISTRY MECHANISM 25,851

Table 2b. The RACM Mechanism

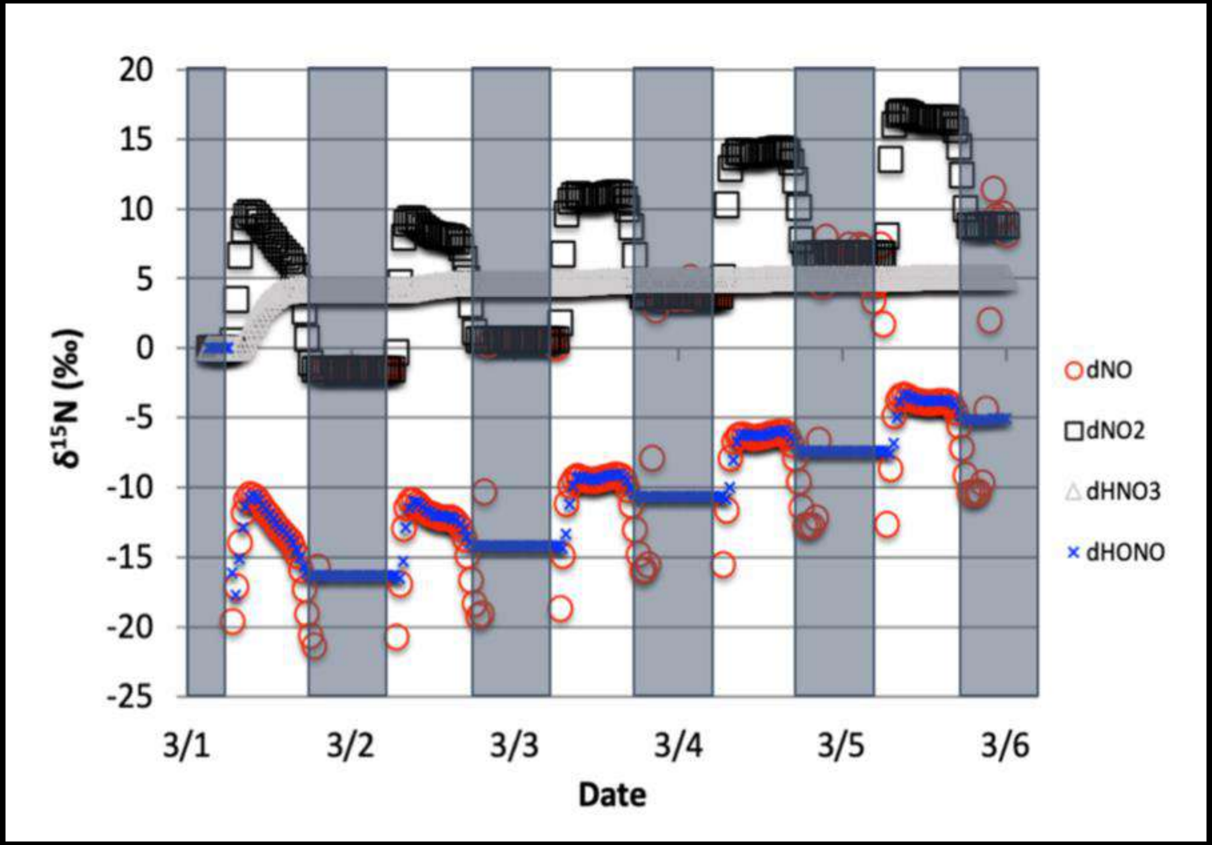
Reaction No.	Reaction	A, $cm^3 s^{-1}$	E/R, K	k^a	Note
	Inorganic Reactions				
(R24)	$O^3P + O_2 \rightarrow O_3$	Table 2f		1.50×10^{-14}	1
(R25)	$O^3P + O_3 \rightarrow 2\,O_2$	8.00×10^{-12}	2060	7.96×10^{-15}	1
(R26)	$O^1D + N_2 \rightarrow O^3P + N_2$	1.80×10^{-11}	−110	2.60×10^{-11}	1
(R27)	$O^1D + O_2 \rightarrow O^3P + O_2$	3.20×10^{-11}	−70	4.05×10^{-11}	1
(R28)	$O^1D + H_2O \rightarrow HO + HO$	2.20×10^{-10}		2.20×10^{-10}	1
(R29)	$O_3 + HO \rightarrow HO_2 + O_2$	1.60×10^{-12}	940	6.83×10^{-14}	1
(R30)	$O_3 + HO_2 \rightarrow HO + 2\,O_2$	1.10×10^{-14}	500	2.05×10^{-15}	1
(R31)	$HO + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	4.80×10^{-11}	−250	1.11×10^{-10}	1
(R32)	$H_2O_2 + HO \rightarrow HO_2 + H_2O$	2.90×10^{-12}	160	1.70×10^{-12}	1
(R33)	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	Table 2f		2.92×10^{-12}	1
(R34)	$HO_2 + HO_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + H_2O$	Table 2f		6.58×10^{-30}	1
(R35)	$O^3P + NO \rightarrow NO_2$	Table 2d		1.66×10^{-12}	1
(R36)	$O^3P + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	6.50×10^{-12}	−120	9.72×10^{-12}	1
(R37)	$O^3P + NO_2 \rightarrow NO_3$	Table 2d		1.58×10^{-12}	1
(R38)	$HO + NO \rightarrow HONO$	Table 2d		4.87×10^{-12}	1
(R39)	$HO + NO_2 \rightarrow HNO_3$	Table 2d		1.15×10^{-11}	1
(R40)	$HO + NO_3 \rightarrow NO_2 + HO_2$	2.20×10^{-11}		2.20×10^{-11}	1
(R41)	$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + HO$	3.70×10^{-12}	−250	8.56×10^{-12}	1
(R42)	$HO_2 + NO_2 \rightarrow HNO_4$	Table 2d		1.39×10^{-12}	1
(R43)	$HNO_4 \rightarrow HO_2 + NO_2$	Table 2e		8.62×10^{-2}	1
(R44)	$HO_2 + NO_3 \rightarrow 0.3\,HNO_3 + 0.7\,NO_2 + 0.7\,HO + O_2$	3.50×10^{-12}		3.50×10^{-12}	1, 2
(R45)	$HO + HONO \rightarrow NO_2 + H_2O$	1.80×10^{-11}	390	4.86×10^{-12}	1
(R46)	$HO + HNO_3 \rightarrow NO_3 + H_2O$	Table 2f		1.47×10^{-13}	1
(R47)	$HO + HNO_4 \rightarrow NO_2 + O_2 + H_2O$	1.30×10^{-12}	−380	4.65×10^{-12}	1, 3
(R48)	$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	2.00×10^{-12}	1400	1.82×10^{-14}	1
(R49)	$O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2$	1.20×10^{-13}	2450	3.23×10^{-17}	1
(R50)	$NO + NO + O_2 \rightarrow NO_2 + NO_2$	3.30×10^{-39}	−530	1.95×10^{-38}	4
(R51)	$NO_3 + NO \rightarrow NO_2 + NO_2$	1.50×10^{-11}	−170	2.65×10^{-11}	1
(R52)	$NO_3 + NO_2 \rightarrow NO + NO_2 + O_2$	4.50×10^{-14}	1260	6.56×10^{-16}	1
(R53)	$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$	Table 2d		1.27×10^{-12}	1
(R54)	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	Table 2e		4.36×10^{-2}	1
(R55)	$NO_3 + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_2 + O_2$	8.50×10^{-13}	2450	2.29×10^{-16}	1
(R56)	$HO + H_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	5.50×10^{-12}	2000	6.69×10^{-15}	1
(R57)	$HO + SO_2 \rightarrow SULF + HO_2$	Table 2d		8.89×10^{-13}	1
(R58)	$CO + HO \rightarrow HO_2 + CO_2$	Table 2f		2.40×10^{-13}	1
	O^3P + Organic Compounds				
(R59)	$ISO + O^3P \rightarrow 0.86\,OLT + 0.05\,HCHO + 0.02\,HO + 0.01\,CO + 0.13\,DCB + 0.28\,HO_2 + 0.15\,XO_2$	6.00×10^{-11}		6.00×10^{-11}	5
(R60)	$MACR + O^3P \rightarrow ALD$	1.59×10^{-11}	−13	1.66×10^{-11}	6
	HO + Organic Compounds				
(R61)	$CH_4 + HO \rightarrow MO_2 + H_2O$	Table 2c		6.86×10^{-15}	7
(R62)	$ETH + HO \rightarrow ETHP + H_2O$	Table 2c		2.57×10^{-13}	7
(R63)	$HC3 + HO \rightarrow 0.583\,HC3P + 0.381\,HO_2 + 0.335\,ALD + 0.036\,ORA1 + 0.036\,CO + 0.036\,GLY + 0.036\,HO + 0.010\,HCHO + H_2O$	5.26×10^{-12}	260	2.20×10^{-12}	8
(R64)	$HC5 + HO \rightarrow 0.75\,HC5P + 0.25\,KET + 0.25\,HO_2 + H_2O$	8.02×10^{-12}	155	4.77×10^{-12}	8
(R65)	$HC8 + HO \rightarrow 0.951\,HC8P + 0.025\,ALD + 0.024\,HKET + 0.049\,HO_2 + H_2O$	1.64×10^{-11}	125	1.08×10^{-11}	8
(R66)	$ETE + HO \rightarrow ETEP$	1.96×10^{-12}	−438	8.52×10^{-12}	7
(R67)	$OLT + HO \rightarrow OLTP$	5.72×10^{-12}	−500	3.06×10^{-11}	8
(R68)	$OLI + HO \rightarrow OLIP$	1.33×10^{-11}	−500	7.12×10^{-11}	8
(R69)	$DIEN + HO \rightarrow ISOP$	1.48×10^{-11}	−448	6.65×10^{-11}	7
(R70)	$ISO + HO \rightarrow ISOP$	2.54×10^{-11}	−410	1.01×10^{-10}	7
(R71)	$API + HO \rightarrow APIP$	1.21×10^{-11}	−444	5.37×10^{-11}	7
(R72)	$LIM + HO \rightarrow LIMP$	1.70×10^{-10}		1.71×10^{-10}	7
(R73)	$TOL + HO \rightarrow 0.90\,ADDT + 0.10\,XO_2 + 0.10\,HO_2$	1.81×10^{-12}	−355	5.96×10^{-12}	7
(R74)	$XYL + HO \rightarrow 0.90\,ADDX + 0.10\,XO_2 + 0.10\,HO_2$	7.30×10^{-12}	−355	2.40×10^{-11}	7, 10
(R75)	$CSL + HO \rightarrow 0.85\,ADDC + 0.10\,PHO + 0.05\,HO_2 + 0.05\,XO_2$	6.00×10^{-11}		6.00×10^{-11}	7, 11
(R76)	$HCHO + HO \rightarrow HO_2 + CO + H_2O$	1.00×10^{-11}		1.00×10^{-11}	1
(R77)	$ALD + HO \rightarrow ACO_3 + H_2O$	5.55×10^{-12}	−331	1.69×10^{-11}	7
(R78)	$KET + HO \rightarrow KETP + H_2O$	Table 2c		6.87×10^{-13}	7
(R79)	$HKET + HO \rightarrow HO_2 + MGLY + H_2O$	3.00×10^{-12}		3.00×10^{-12}	7
(R80)	$GLY + HO \rightarrow HO_2 + 2\,CO + H_2O$	1.14×10^{-11}		1.14×10^{-11}	12
(R81)	$MGLY + HO \rightarrow ACO_3 + CO + H_2O$	1.72×10^{-11}		1.72×10^{-11}	7
(R82)	$MACR + HO \rightarrow 0.51\,TCO_3 + 0.41\,HKET + 0.08\,MGLY + 0.41\,CO + 0.08\,HCHO + 0.49\,HO_2 + 0.49\,XO_2$	1.86×10^{-11}	−175	3.35×10^{-11}	7, 13
(R83)	$DCB + HO \rightarrow 0.50\,TCO_3 + 0.50\,HO_2 + 0.50\,XO_2 + 0.35\,UDD + 0.15\,GLY + 0.15\,MGLY$	2.80×10^{-11}	−175	5.04×10^{-11}	14
(R84)	$UDD + HO \rightarrow 0.88\,ALD + 0.12\,KET + HO_2$	2.70×10^{-10}		2.70×10^{-10}	15
(R85)	$OP1 + HO \rightarrow 0.65\,MO_2 + 0.35\,HCHO + 0.35\,HO$	2.93×10^{-12}	−190	5.54×10^{-12}	7

¿Es una reacción dada sensible a un fraccionamiento de isótopos?

$\alpha = 1.02$



$NO_3 + NO \rightarrow NO_2 + NO_2$



$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$

Solo 13 reacciones sensibles de 106 N reacciones

Reaction	α
$^{15}NO_2$ --> O^3P + ^{15}NO	1.0042
O_3 + ^{15}NO --> $^{15}NO_2$ + O_2	0.9933
HO + $^{15}NO_2$ --> $H^{15}NO_3$	1.04
HCHO + $^{15}NO_3$ --> HO_2 + $H^{15}NO_3$ + CO	0.9974
ALD + $^{15}NO_3$ --> ACO_3 + $H^{15}NO_3$	0.9976
GLY + $^{15}NO_3$ --> $H^{15}NO_3$ + HO_2 + 2CO	0.9962
MGLY + $^{15}NO_3$ --> $H^{15}NO_3$ + ACO_3 + CO	0.9957
MACR + $^{15}NO_3$ --> 0.20TCO_3 + 0.20$H^{15}NO_3$ + 0.80^{15}OLNN + 0.80CO	0.9958
DCB + $^{15}NO_3$ --> 0.50 TCO_3 + 0.50 HO_2 + 0.50 XO_2 + 0.25 GLY + 0.25 ALD + 0.03 KET + 0.25 MGLY + 0.5 $H^{15}NO_3$ + 0.5 $^{15}NO_2$	0.9954
CSL + $^{15}NO_3$ --> $H^{15}NO_3$ + PHO	0.9949
^{15}NO + NO_2 --> NO + $^{15}NO_2$	0.9771
NO_3 + $^{15}NO_2$ --> $^{15}NNO_5$	1.0266
$^{15}NO_3$ + NO_2 --> $^{15}NNO_5$	1.0309
$^{15}NO_3$ + $^{15}NO_2$ --> $^{15}N_2O_5$	1.0570
$^{15}N_2O_5$ --> $H^{15}NO_3$ + $H^{15}NO_3$	0.9954
$^{15}NNO_5$ --> $H^{15}NO_3$ + $H^{15}NO_3$	0.9909

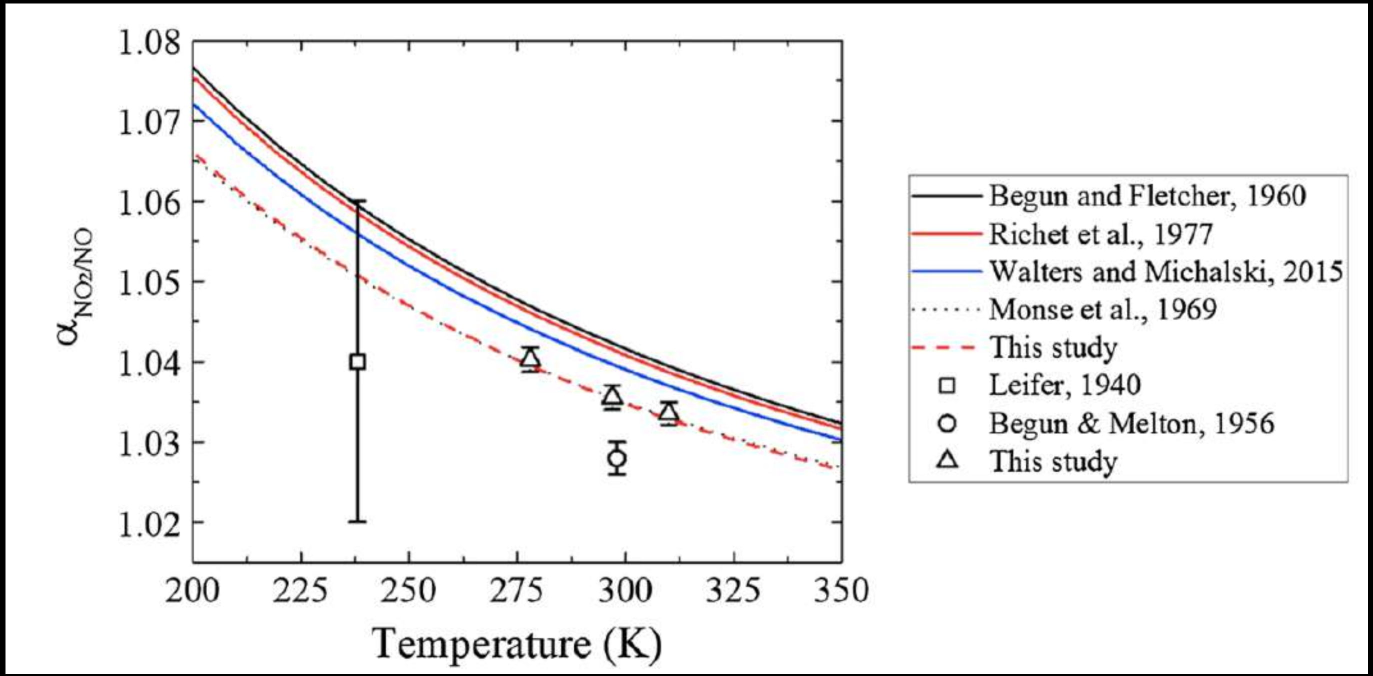
NO_x cycle

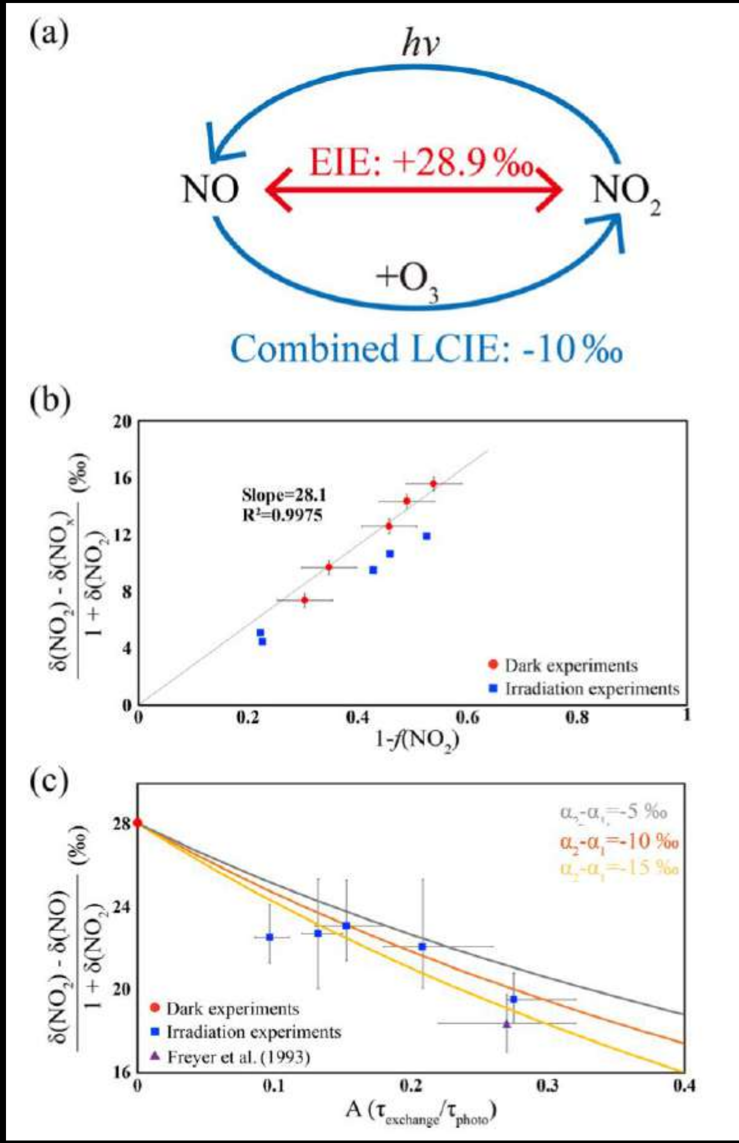
NO_2 + OH

NO_3 + VOC Reactions

Heterogeneous N_2O_5

Determining α by experiment





Nitrogen isotope exchange between NO and NO_2 and its implications for δ^{15}N variations in tropospheric NO_x and atmospheric nitrate

Wendell W. Walters[1], Damian S. Simonini[2], and Greg Michalski[1,2]

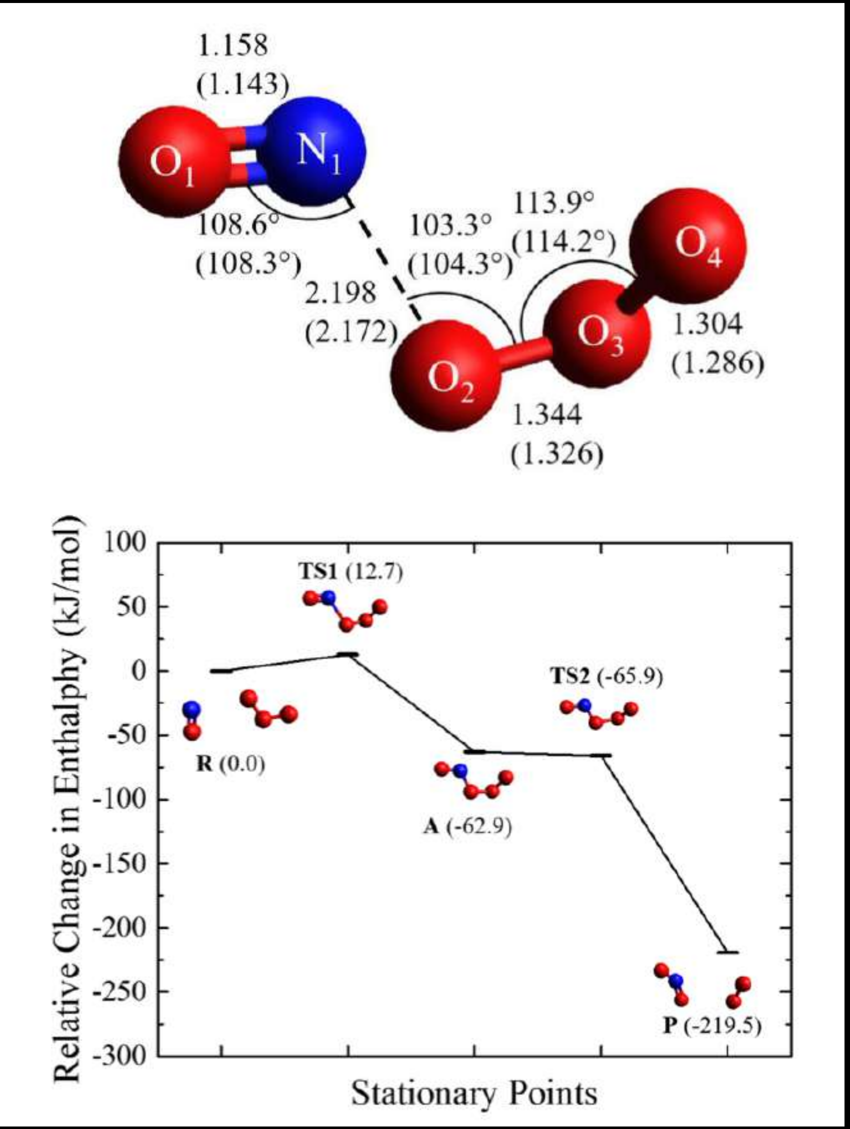
Geophysical Research Letters

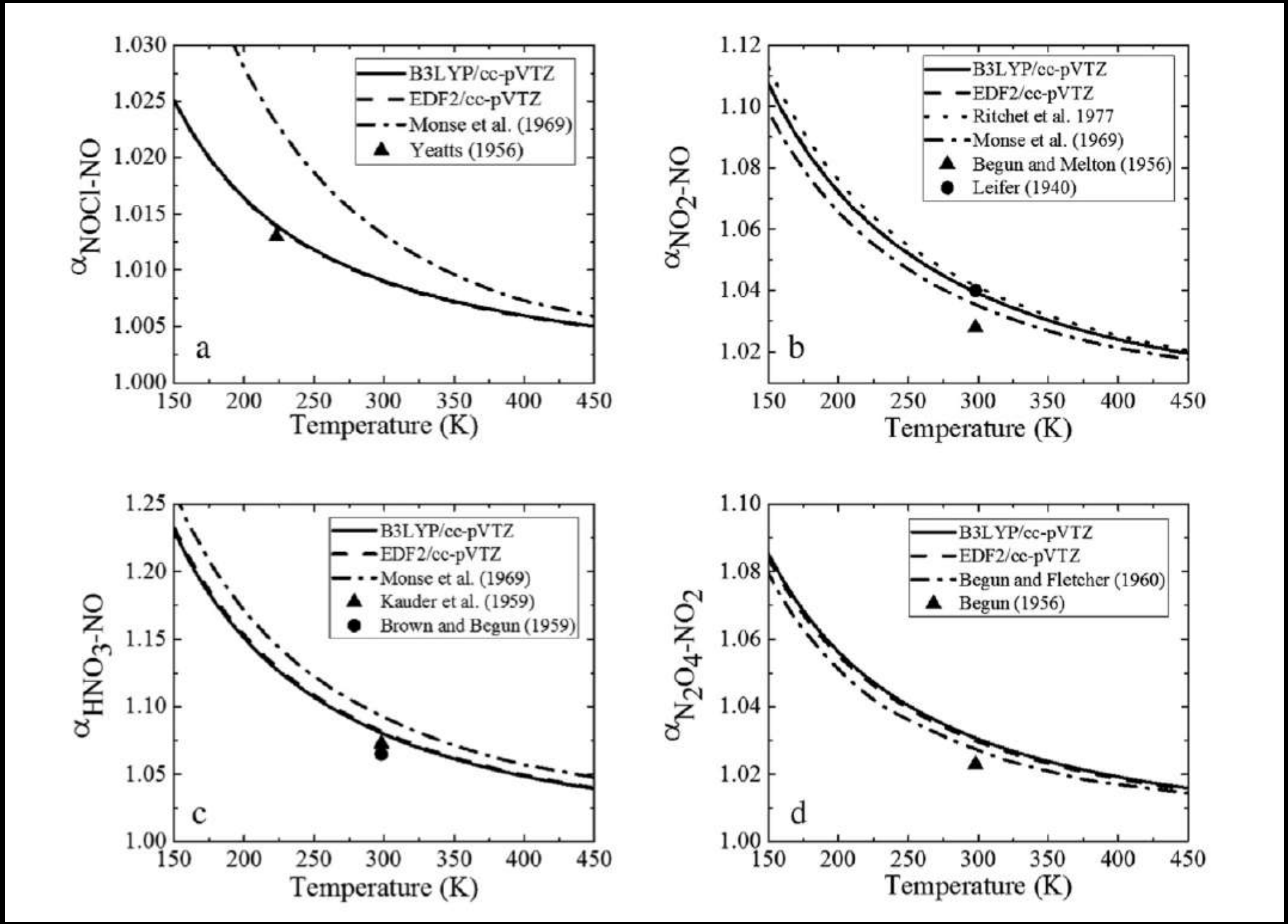
Atmospheric Chemistry and Physics

Quantifying the nitrogen isotope effects during photochemical equilibrium between NO and NO_2: implications for δ^{15}N in tropospheric reactive nitrogen

Jianghanyang Li[1], Xuan Zhang[2], John Orlando[2], Geoffrey Tyndall[2], and Greg Michalski[1,3]

Determinación de a por química cuántica





THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **145**, 224311 (2016)

***Ab initio* study of nitrogen and position-specific oxygen kinetic isotope effects in the NO + O_3 reaction**

Wendell W. Walters[1,a)] and Greg Michalski[1,2]

Theoretical calculation of nitrogen isotope equilibrium exchange fractionation factors for various NO_y molecules

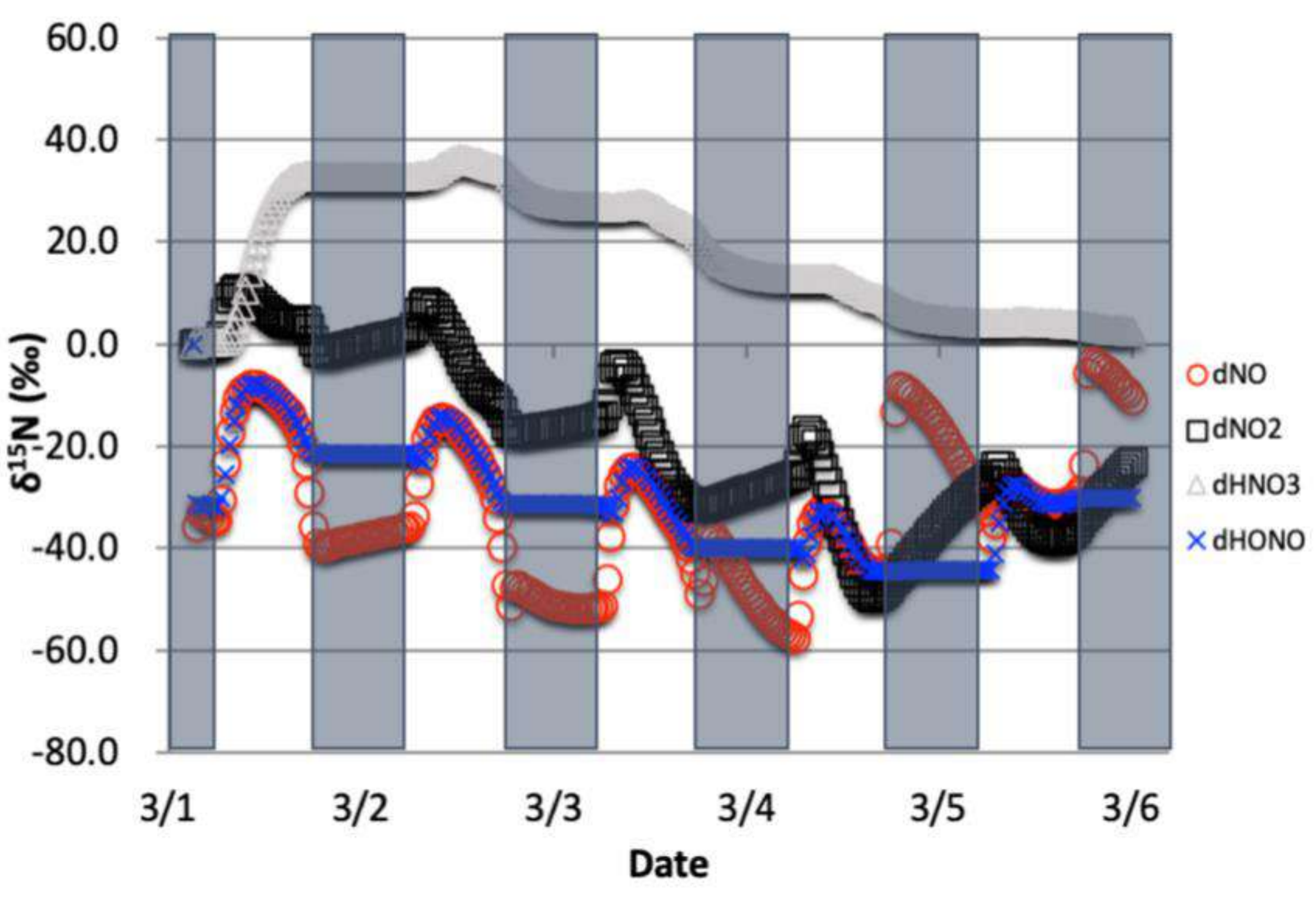
Wendell W. Walters[a,*], Greg Michalski[a,b]

Geochimica et Cosmochimica Acta

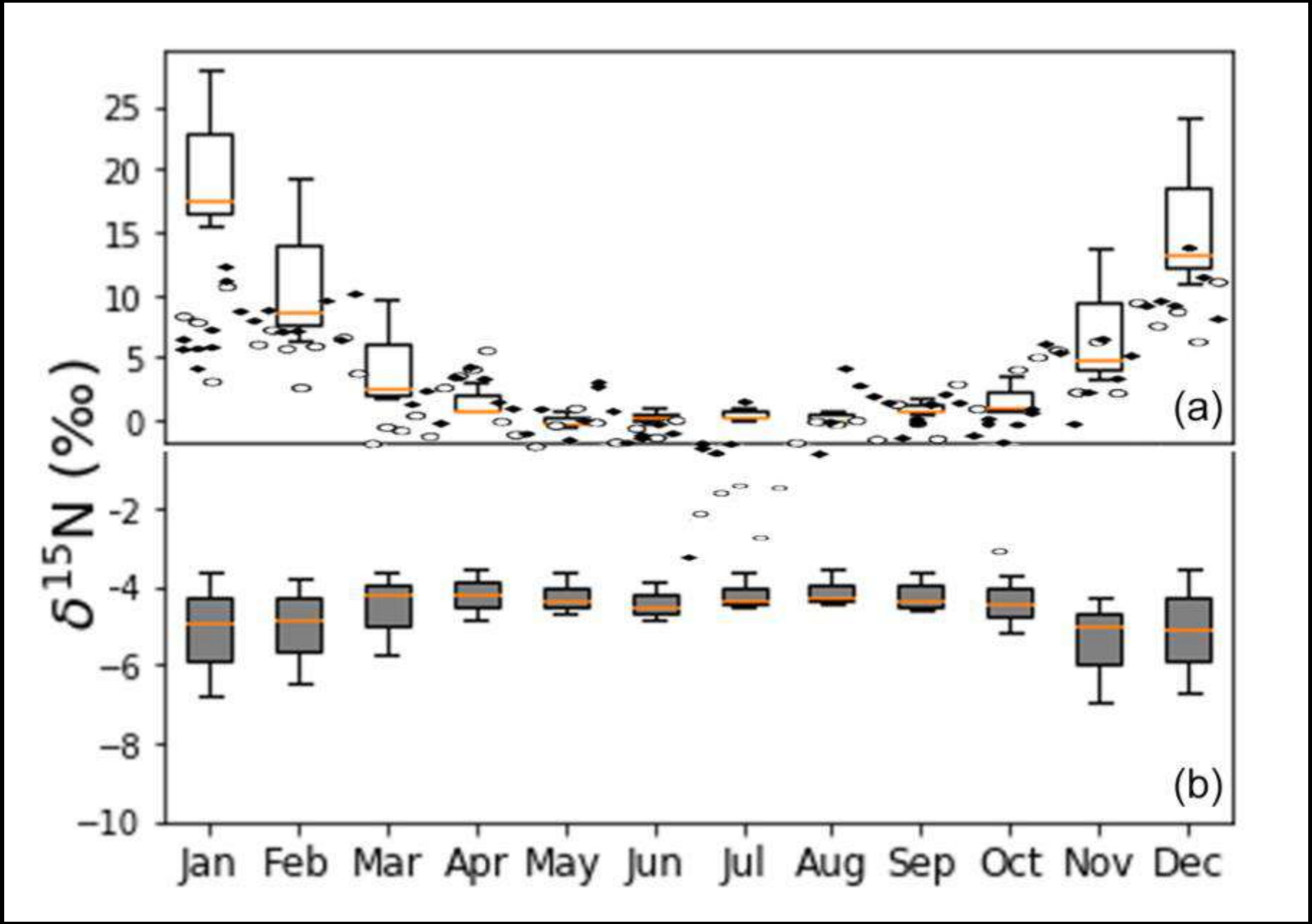
i_NRACM: incorporating ^{15}N into the Regional Atmospheric Chemistry Mechanism (RACM) for assessing the role photochemistry plays in controlling the isotopic composition of NO_x, NO_y, and atmospheric nitrate

Huan Fang[1], Wendell W. Walters[2], David Mase[1], and Greg Michalski[1,3]

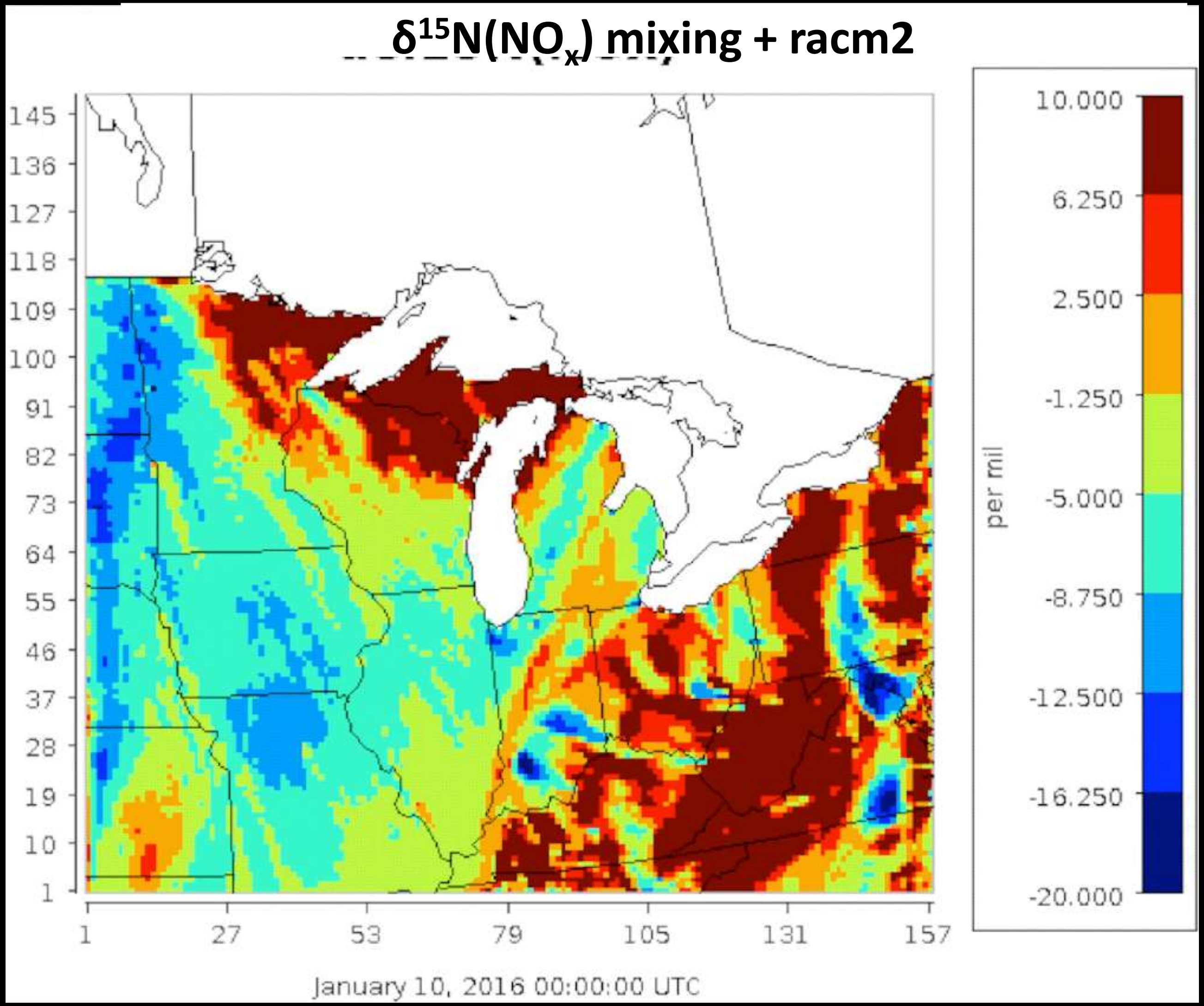
Geoscientific Model Development
Open Access
EGU



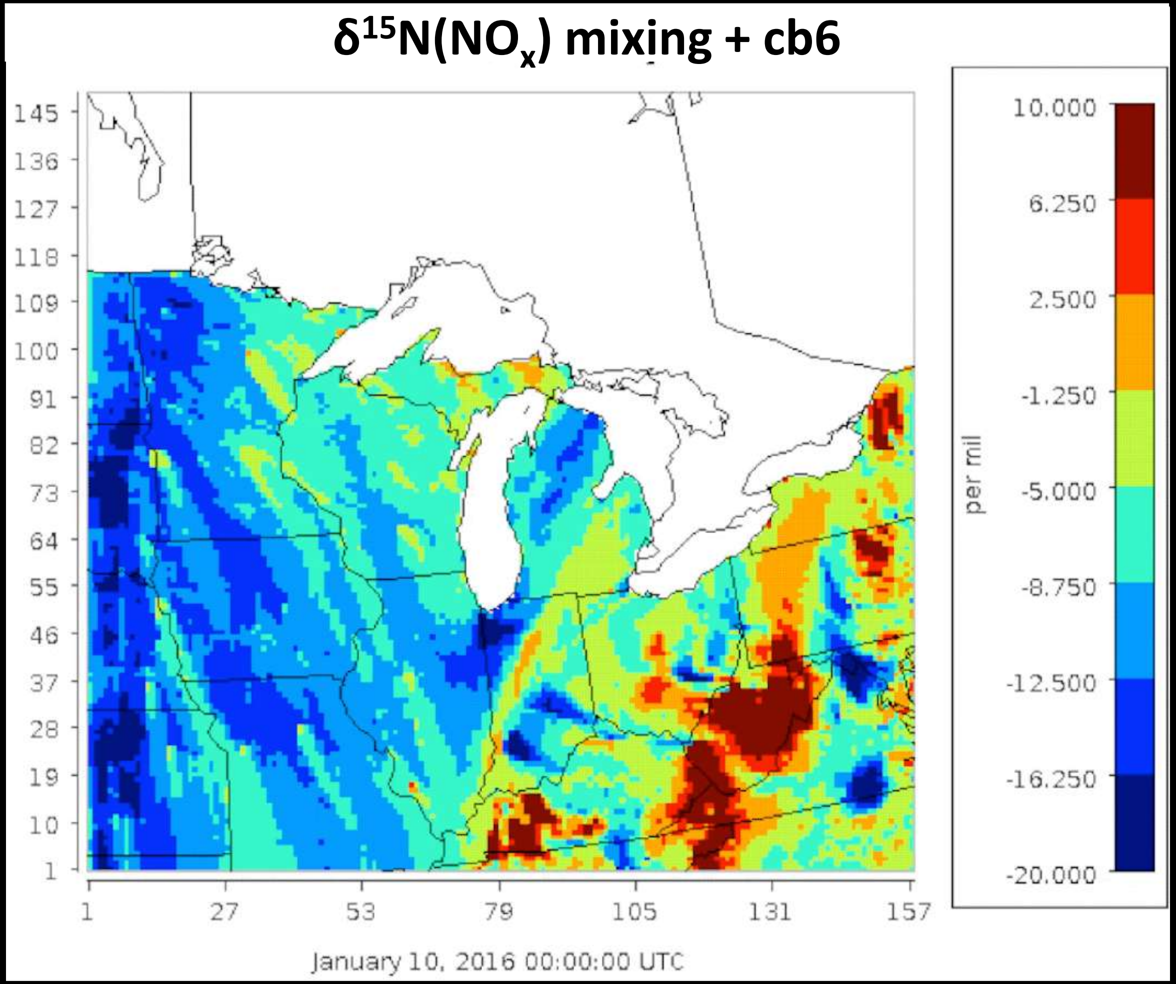
$_{iN}$RACM predicciones vs pNO_3^- observado en Tucson, AZ.

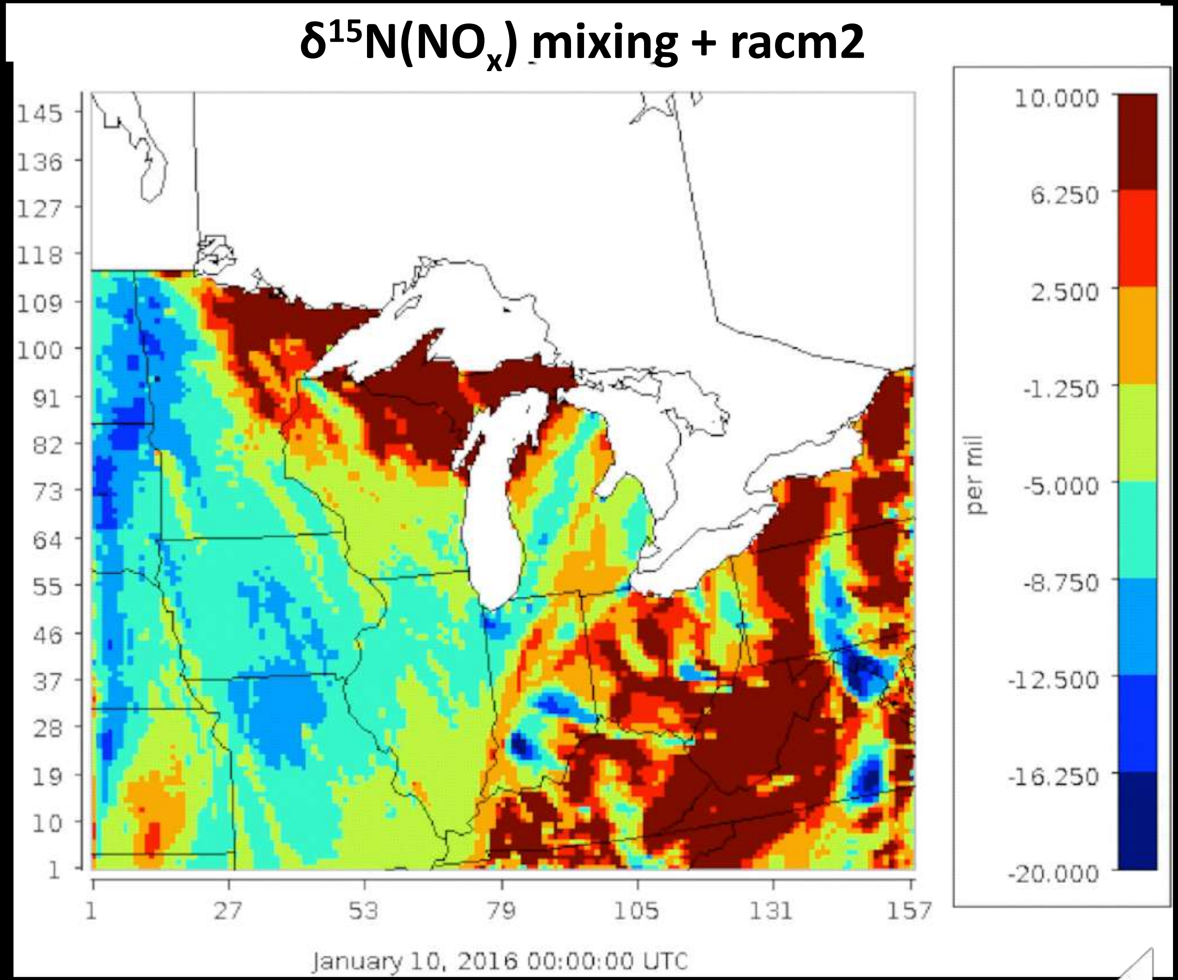


$\delta^{15}N$ de NO_x atmosférico



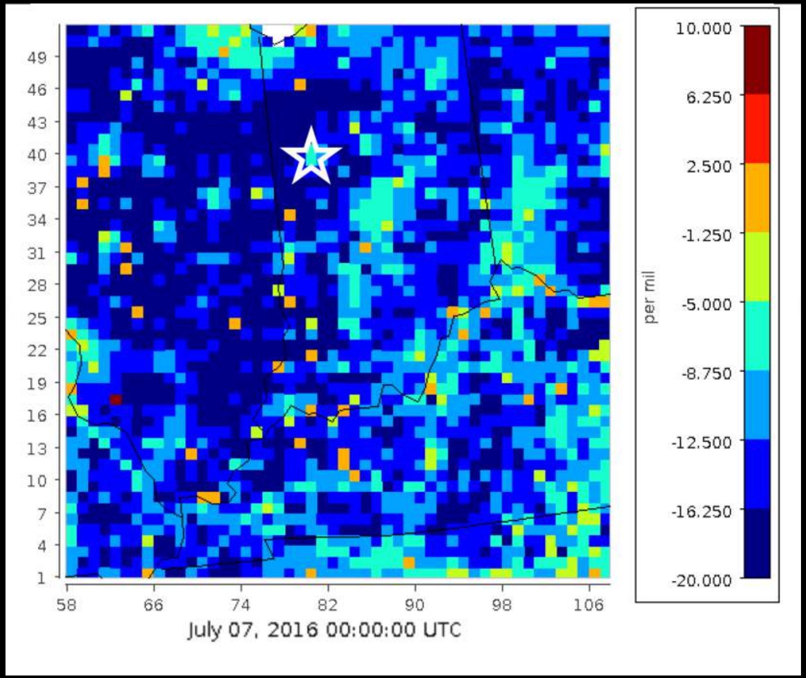
$\delta^{15}N$ de NO_x atmosférico utilizando diferentes mecanismos químicos



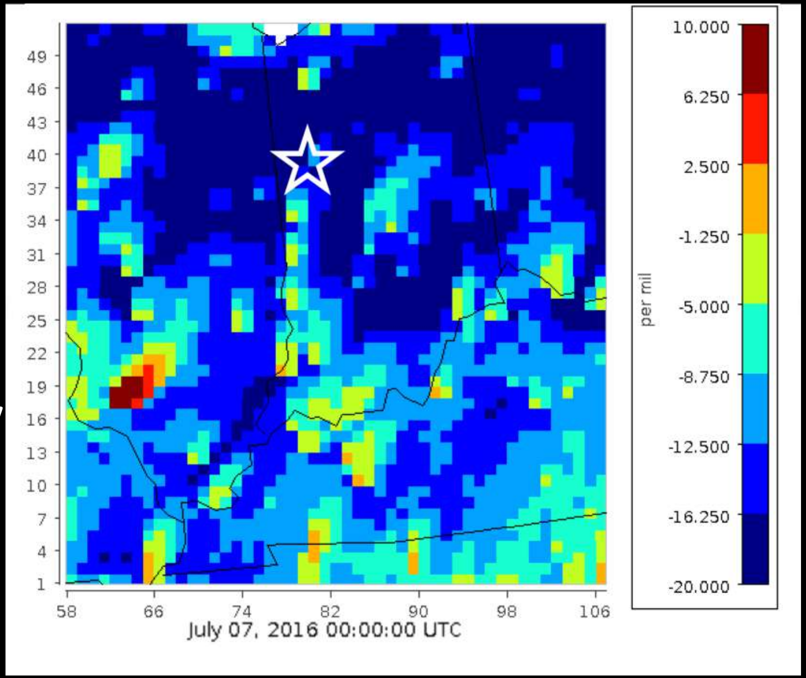


- **New way of validating chemical mechanism**

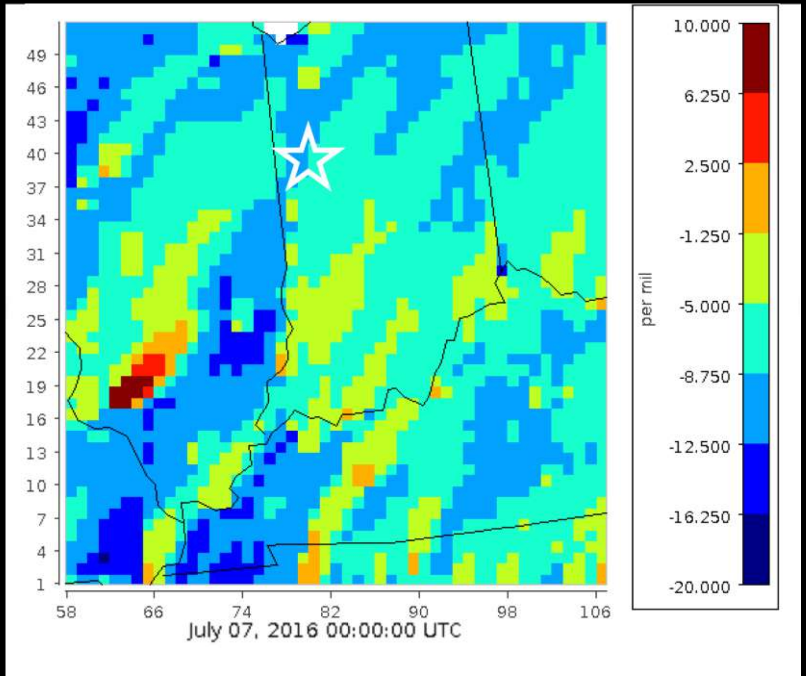
$\delta^{15}N(NO_x)$ emission

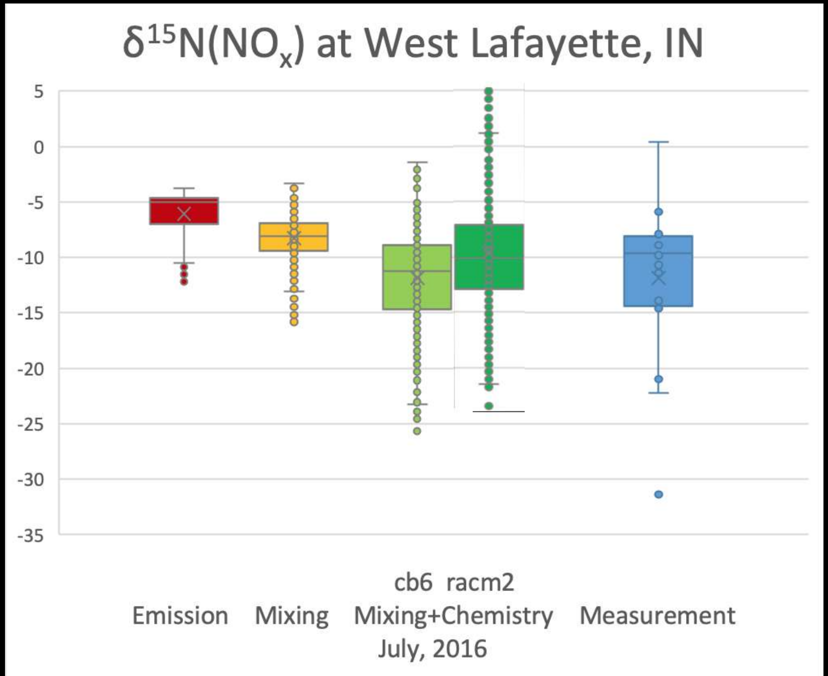


$\delta^{15}N(NO_x)$ Mixing+ Chemistry



$\delta^{15}N(NO_x)$ Mixing





Future work

- Continuar trabajando en la reconstrucción del módulo de aerosol para isótopos de nitrógeno
- Incluyendo rayos en la simulación
- Simulación con Inventario Nacional de Emisiones liberado en diferentes años
- Validación con más medidas

Acknowledgments

- **Huan Fang from Purdue University Dept of EAPS**
- **Wendell Walters, Brown University**
- **Jianghanyang Li, University of Colorado, Boulder**
- Scot Spak from University of Iowa
- Ben Murphy from EPA Office of Research and Development
- Tomas Ratkus from Purdue University Dept of EAPS
- Frank Bakhit from Purdue University Rosen Center for Advanced Computing
- Steven Plite from Purdue University Rosen Center for Advanced Computing
- Funded by Purdue Research Foundation, Purdue Climate Change Research Center, Purdue Center for the Environment

Earth
Atmospheric
Planetary
Sciences