気中での Ozone-Terpene 類の化学反応モデリングと数値予測 (その 1)

2 次元居室模型内での Ozone－Limonene 反応と濃度低下量測定

○正会員　水野　優*1
同　　　伊藤一秀*2

居室模型　オゾン　リモネン

1. 序

本研究では化学物質反応式を簡易にモデリングし、これらの現象を組み込んだ室内化学物質濃度の予測手法を確立することを目的とする。本報(その 1)では特に Ozone ならびに、Terpene 類の中で Limonene に着目し、気中での両者の化学反応現象、ならびに Ozone、Limonene の壁面沈着現象に関して、2 次元居室モデルを用いて行った濃度分布測定結果を報告する。続報(その 2)では実験と同条件で行った数値解析結果を報告する。

2. 数値解析による濃度分布予測･化学反応に関する既往研究

室内環境中での Ozone ならびに Terpene 等の化学反応現象に関しては Wolkoff ら[文1)]、Weschler ら[文2)]等によって研究報告が行われており、Free Radical(遊離基)や超微粒子の生成が指摘されている。現状では密閉系の実験装置(Smog Chamber 等)にて Ozone ならびに Terpene の濃度低下量の測定ならびに反応速度定数の推定が行われているが、乱流場を対象とした濃度分布の測定例は実測を除いてほとんど無い。また 2 次元ならびに 3 次元空間を対象とした化学反応に関する数値解析報告もほとんど無く、その精度検証も行われていない[文3)]。そのため本報では数値解析検証用の化学反応量データ、濃度分布データの測定を行うと共に、実験に対応する数値解析も実施することで精度検証を行う。

3. 居室型 2 次元模型実験の概要

本研究で用いた 2 次元の居室型スケール模型を図 1 に示す。模型は一般的な居室を約 1/3 スケールでモデル化したものであり、1500^X[mm]×300^Y[mm]×1000^Z[mm]の空間容積を有する。模型は流れ場が Y 方向に均一になるよう、即ち 2 次元性状が再現されるよう設計されており、キャビティ幅(y 方向)と同幅のスロット状吹出口と吸込口を備える。吹出･吸込口は共に幅(z 方向) 20mm である。天井、床及び左右両壁面はステンレス(SUS 304)で構成し、その他はガラス製である。この模型は恒温室内に設置され、温度 20℃一定に制御する。吹出風速は 3.0 m/s (換気回数 144 回/h)および 2.0 m/s (96 回/h)の 2 段階に制御する。模型に対する供給空気は、化学物質除去を意図とした活性炭系フィルタを通過後、HEPA フィルタを通過させることで粒子状物質の除去を行う。また Ozone 等の光化学反応による濃度低下を防ぐため、暗室と同条件の設定(床面平均照度 1 lx 以下)としている。

3.1 流れ場

本実験模型内の流れ場は LDV を用いて測定した平均風速分布の他、各種乱流統計量のデータが蓄積されている[文4)]。図は割愛するが、本実験ケースでは模型内に時計回りの大循環流が生じており、床面偶角部には主流とは逆向きの 2 次渦が観察される。また吹出風速 3.0 m/s と 2.0 m/s の両ケースにおいて流れ場の Reynolds 数依存性が殆ど無く、流れ場はほぼ相似になることを確認している。

3.2 対象化学物質および発生源

本実験では外気由来の汚染源を想定し、吹出口から供給する吹出空気に Ozone を混入する。Ozone は空冷式の無声放電式オゾナイザを用いて定常発生させる。吹出空気のオゾン濃度は 0.30 ppm 一定に制御する。床面にはライン状の Limonene 発生源を設置する。Limonene はパーミエータを用いて、定常的に 15.6 [μg/s]の発生量とする(そのため換気量が異なる場合に完全混合濃度が異なる)。

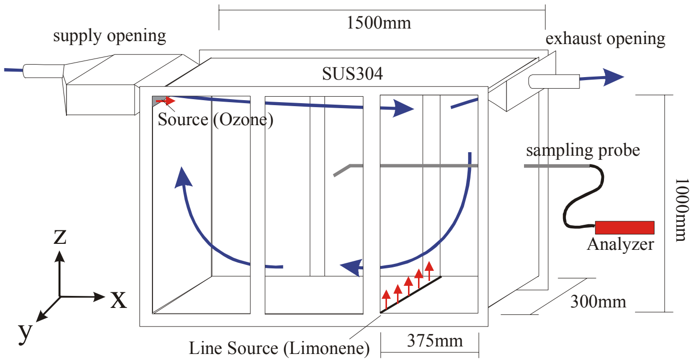

図 1　居室型 2 次元スケール模型概要

表 1　実験ケース一覧

ケース	吹出風速	Ozone	d-Limonene
Case 1-2(e)	U_{in}=2.0 [m/s]	0.30 [ppm]	-
Case 2-2(e)		-	15.6 [μg/s]
Case 3-2(e)		0.30 [ppm]	15.6 [μg/s]
Case 1-3(e)	U_{in}=3.0 [m/s]	0.30 [ppm]	-
Case 2-3(e)		-	15.6 [μg/s]
Case 3-3(e)		0.30[ppm]	15.6 [μg/s]

3.3 実験ケース

居室模型を用いて行う全実験ケースを表 1 に示す。吹出風速は 2 段階に設定する。全ての実験ケースにおいて Ozone ならびに Limonene の移流･拡散、気中での化学反応ならびに壁面への沈着現象の結果としての模型内濃度分布を測定対象とする。

吹出空気の Ozone 濃度 C_{in} は 0.30 ppm 一定に制御しており、実験期間中 C_{in} はターゲット濃度に対し 2 %程度の変動に収まっていることを確認している。模型は恒温室内に設置し吹出空気を含み 20± 0.1℃一定に制御した。

Case1 は模型吹出口より Ozone のみを一定濃度で供給したケース、Case2 は床面位置より Limonene のみを一定量供給したケース、Case3 は Case1 と Case2 の条件を同時に実施し、気中で Ozone と Limonene を共有させたケースである。また、各実験ケースの添え字[-2]は吹出風速 2.0 m/s の場合を、添え字[-3]は吹出風速 3.0 m/s の場合を、添え字(e)は実験ケースであることを示す。実験は全 6 ケース行っており、全てのケースで再現性を確認している。

3.4 サンプリングおよび分析法

模型内各位置の Ozone 濃度は、模型内に挿入した SUS 304 製のサンプリングチューブを介して Ozone 濃度分析装置 (UV Photometric Analyzer)により分析する。Ozone 濃度は定常時の 10 分間の時間平均値として示している。Ozone 濃度計は 2 台同時に使用するこ

Modeling and Numerical Analysis of Chemical Reaction in Indoor Environment (Part 1)
2D MODEL ROOM EXPERIMENT OF OZONE – LIMONENE CHEMICAL REACTION

Yu MIZUNO, et al.

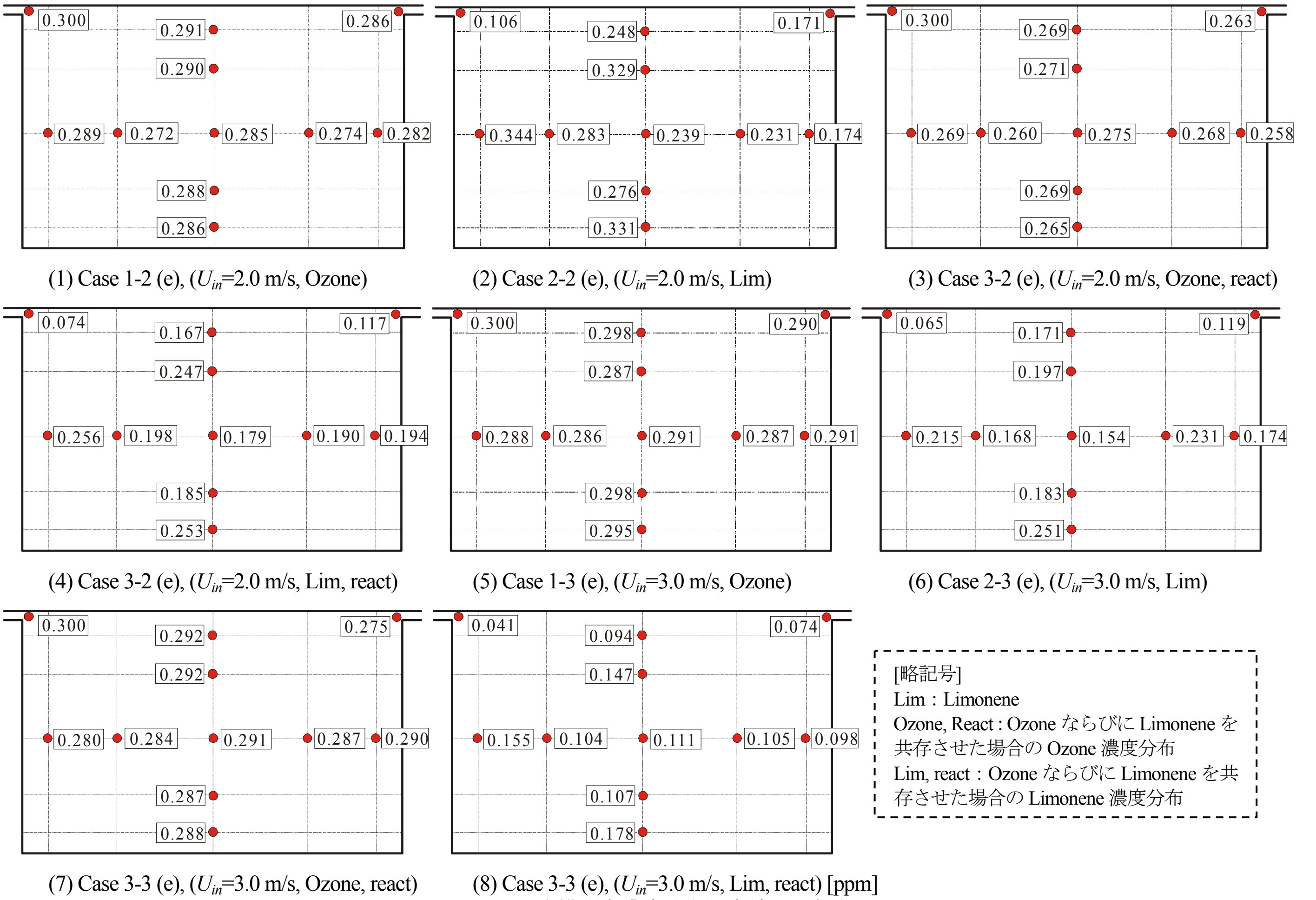

図 2　居室模型内濃度分布測定結果 (実験)

とで精度較正(1ppb)する。模型内各位置の Limonene 濃度は、模型内に挿入した SUS 304 製のサンプリングチューブを介して、Carbotrap 349 にて吸着捕集 (200 cc/min の速度で全 5.0 L サンプリング)し、加熱脱着の後、GC/MS にて分析を行う。吹出口位置ならびに吸込口位置を含め、1 ケース当たり 11 点の濃度測定を行う。

4.　模型実験結果

各実験ケースの Ozone ならびに Limonene の居室模型内濃度分布測定結果を図 2 に示す。模型内に Ozone のみを供給した Case 1-2 (図 2(1))ならびに Case 1-3(図 2(5))では、名目換気時間 τ_n が相対的に長い Case 1-2 において Ozone 濃度の低下量が大きくなっている。床面位置より Limonene のみを発生させた Case2-2 (図 2(2))ならびに Case 2-3(図 2(6))では、両者ともに Limonene 発生源に近い床面付近の濃度測定点において高濃度となり、時計回りの循環流に輸送され、移流･拡散していく様子が観察できる。Case2-2 ならびに Case 2-3 では Limonene 発生量が q_L=15.64 [μg/s]で一定であるため、換気量が相対的に多い Case 2-3 において Limonene 濃度が低い結果となっている。U_{in}=2.0 m/s のケースにおいて Ozone ならびに Limonene を居室模型内で共存させた場合(Case 3-2)、Ozone のみを発生させた Case 1-2 ならびに Limonene のみを発生させた Case 2-2 と比較して各々の濃度低下量が大きくなり、空気中での Ozone-Limonene の二分子反応の存在が示唆される。U_{in}=3.0 m/s のケース(Case 3-3)においても同様の傾向が観察できる。

5.　結論

(1) 気中での Ozone ならびに Limonene の化学反応に伴う濃度低下量、濃度分布測定を行うため、2 次元居室型模型を用いた実験を実施した。(2) Ozone ならびに Limonene 共に壁面である SUS304 表面にて吸着分解する現象を確認した。(3) Ozone ならびに Limonene が気中に共存することで両物質共に濃度低下することが確認された。本実験結果は続報(その 2)で示す数値解析の検証用データとなる。

謝辞 : 実験の実施、分析、データ整理は細谷聡氏(研究当時東京工芸大学大学院)に御協力頂いた。記して深甚なる謝意を示す。

注[1] Ozone は分子式 O_3、分子量 M=48、空気中での分子拡散係数 D=1.81 ×10^{-5} [m^2/s]。 d-Limonene は、分子式 $C_{10}H_{16}$、分子量 M= 136.23、空気中での分子拡散係数 D=6.2×10^{-6} [m^2/s]。**[2]** Ozone による分解を考慮し、SUPELCO 社製の Carbtrap349 を使用。Carbotrap349 は NIOSH Method 2549 に準拠した Multi-Bed タイプ(Carbopack Y、Carbopack B ならびに Carboxen-1003)の Thermal Desorption Tube。**[3]** FPT Chamber を用いた Reaction Probability [γ]の測定結果を報告している文5)。居室模型内壁のガラスならびに SUS304 を対象とした測定結果は A1 に示すとおりである。

(A1) Ozone, Limonene を対象とした Reaction Probability 測定結果[γ]

Building Material	Ozone γ[-]	Limonene γ[-]
Glass	＜1.1 ×10^{-7}	4.6×10^{-6}
SUS 304	3.4 ×10^{-6}	2.1×10^{-5}

参考文献

[1] P Wolkoff, et al.: Fromation of Strong Airway Irritants in Terpene / Ozone Mixture, Indoor Air, 10, pp. 82-91, 2000
[2] CJ. Weschler, Chemical Reactions Among Indoor Pollutants: What We've Learned in the New Millennium. Indoor Air ***14*** (Suppl 7), pp. 184-194, 2004
[3] DN Sørensen and CJ Weschler (2002). Modeling Gas Phase Reactions in Indoor Environments Using Computational Fluid Dynamics. *Atmospheric Environment*, ***36*** (1): pp. 9-18.
[4] 伊藤他：換気効率指標の数値解析検証用の 2 次元室内気流実験　不完全混合室内の居住域換気効率の評価に関する研究：日本建築学会計画系論文集、No. 534、2000、pp 49-56
[5] 伊藤他：ガラス製境界層型テストチャンバーの開発と Mass Accommodation Coefficient の推定：日本建築学会環境系論文集、No. 596、2005、pp 37-43
[6] R.Atkinson, D Hasegawa,. and S.M Aschmann, Rate constants for the gas-phase reactions of O3 with a series of monoterpenes and related compounds at 296 K, International Journal of Chemical Kinetics, 22, 871, 1990

*1 東京工芸大学大学院 Tokyo Polytechnic Univ.　　*2 東京工芸大学 助教授 工博 Tokyo Polytechnic Univ.