

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

DEVELOPMENT OF FLAT-PLATE TEST CHAMBER AND MEASUREMENT OF MASS ACCOMMODATION COEFFICIENT OF OZONE

伊藤一秀*, 加藤信介**

Kazuhide ITO, Shinsuke KATO

This paper reports the results of test chamber experiments and the estimation of mass accommodation coefficient of ozone to solid surfaces. The test chamber had one supply inlet and one exhaust outlet, with a cavity of dimensions 2.0m (x) × 0.3m (y) × 0.01m (z) in which a two-dimensional flow field was developed. A laminar flow field was developed in the test chamber. In order to discuss the order of wall surface deposition for ozone, the concentration reduction of ozone in the test chamber were measured. Furthermore, to estimate the mass accommodation coefficient, which represents the deposition ratio of ozone to solid wall surface, numerical analysis corresponding to the experimental conditions and with a built-in deposition flux model that include mass accommodation coefficient were carried out. The estimated value of the mass accommodation coefficient for ozone to solid wall surface ranges from 2.3×10^{-6} to 8.7×10^{-6} [-] under temperature conditions of 293 [K].

Keywords : Ozone, Deposition, Mass Accommodation Coefficient, Flat-Plate Test Chamber

オゾン, 沈着, 物質沈着定数, 境界層型テストチャンバー

1. 序

室内化学物質空気汚染問題が顕在化し、それに伴う法規制が進む中で、化学物質放散量を低減した建材のみならず、積極的に室内空気中の化学物質濃度を低減する効果をうたった各種の建築材料が流通するようになっている。特にパッシブ型の化学物質気中濃度低減効果は、建材表面での物質伝達性状、建材表面の吸着・分解メカニズムならびに建材内部への拡散性状等、様々な要因が関連した複合的な効果であり、さらには雰囲気温度・湿度等も影響を与えるため、その試験方法・評価方法には配慮が必要となる^{文1)}。

室内空気中の化学物質濃度の低減性能・効果に関しては、すでに公的機関による性能証明事業が開始されている。例えば、(財)日本建築センター規格(BCJ規格)「室内空気中の揮発性有機化合物汚染低減建材認定基準」^{文2)}では、建築物の室内空気中の揮発性有機化合物、ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物等を吸着、分解等することにより、その汚染濃度を低減する性能を持つ建材の性能認定が行われており、また(財)ベタリービング規格(BL規格)においても、同様に「化学物質放散量低減材料・気中濃度低減対策機材性能証明事業」^{文3)}により一定の試験方法に従った性能証明が行われている。これらの試験では、チャンバー内に設置した建材表面における物質伝達率を一定範囲に制御した上で、化学物質濃度、温度・湿度等を段階的に変化させた測定を行い、気中濃度の低減効果ならびに低減効果に与える影響因子を定量的に把握するものである。

このような気中濃度低減効果の性能証明事業では、実用レベルにお

ける濃度低減効果の程度を示すことに重点が置かれており、当然のことながら、化学物質の吸着・脱着速度や分解速度等を律速するパラメータの同定を強く意図したものではない。

このような背景のもと、本研究では建材表面での物質伝達性状を厳密に制御可能なテストチャンバーを開発し、このチャンバーを用いて建材表面における化学物質の気中濃度低減効果を詳細に測定する。さらに、吸着・脱着モデルならびに分解モデル等を組み込んだ数値解析を実験と同条件で事前に行うことで、実験結果から吸着・脱着速度や分解速度等を支配するパラメータの推定が可能な簡易チャートを提示することを目的とする。

本研究で提案する一連の測定システムは、カルボニル化合物ならびに VOC (揮発性有機化合物)等の室内に存在する一般的な化学物質を対象として、建材等の固体表面における気中の化学物質濃度低減効果の測定を可能とするものであるが、特に本報では、対象物質として Ozone に着目し、建材表面における Ozone 濃度低減量を測定するとともに、建材表面での Ozone 沈着モデルを組み込んだ数値解析結果を基に Ozone の固体表面での反応速度を支配するパラメータである Mass- Accommodation Coefficient (物質沈着定数 γ)の推定を行うことが可能なチャートを示す。さらに各種の建材を対象として測定した Ozone の Mass- Accommodation Coefficient (γ)のデータを報告する。

2. 対象化学物質

本報では、室内空気中に存在する化学物質として Ozone に着目する。

* 東京工芸大学工学部 助教授・工博

** 東京大学生産技術研究所 教授・工博

Associate Prof., Tokyo Polytechnic Univ., Dr. Eng.

Prof., Institute of Industrial Science, Univ. of Tokyo, Dr. Eng.

Ozone [O₃]は、不安定で強い刺激臭ならびに酸化力を有する化学物質で、有毒である。Ozoneは大気中において光化学反応により、特に大気上層部で生産されており、また室内ではプリンター・コピー機器等が発生源となるケースが指摘されている^{5,4)}。

近年、特に米国においては外気中の Ozone 濃度上昇が報告されており、地域によっては気中濃度が数百 ppb 以上となる測定結果も存在している^{5,5)}。すなわち、換気により外気を室内に導入することで、外気由来の Ozone が室内に滞留している可能性があり、また OA 機器等からの発生と相まって、室内の Ozone 濃度の上昇が懸念されている。また、Ozone 自身の毒性の他、強力な酸化力を有することから、室内での主たる化学反応物質としても注目されており、その反応の結果として free radical、hydroperoxides、aldehydes、ketones、organic acids、secondary organic aerosols 等の不快感を誘発する酸化生成物の生成が指摘されている^{5,6)}。

すなわち、室内に存在する Ozone の人体周辺濃度レベルを正確に予測するためには、発生源の特定に加え、移流・拡散性状、気中での化学反応、壁面等の固体表面での反応現象等の各物理化学現象を個別に解明し、総合的に連成して解析する必要がある。本報では、これらの各要素の中で、Ozone と固体表面での界面反応にのみ着目し、その現象を支配するパラメータの同定を行う。

3. Ozone の沈着・分解モデリング

気体分子運動論より、平均自由行程スケール[λ]における固体表面近傍(具体的には固体表面より(2/3)λ [m] 離れた位置)における Ozone 濃度を C_{l=(2/3)λ}[ppm]、固体表面に衝突した Ozone が固体表面で減少する割合、すなわち固体表面に沈着する確率を γ (Mass Accommodation Coefficient)とすると、気中から固体表面に至る Ozone 沈着 flux J は(1)式となる。

$$J = -\gamma \cdot \frac{\langle v \rangle}{4} \cdot C \Big|_{y=2/3\lambda} \quad (1)$$

ここで $\langle v \rangle$ は Boltzman 速度[m/s]である。(1)式でのモデリングでは、Ozone の固体表面で減少する割合である γ を定数として与える。すなわち γ は固体表面種類にのみ依存するもので、定常を仮定している^{注1)}。

また、前述のとおり、(1)式は平均自由行程スケール(6.5×10⁻⁸ [m])で成立するため、CFD (数値流体力学)による解析を前提とした場合、固体壁面に接する第一メッシュスケールは 10⁻⁸ [m]のオーダーで確保する必要が生じる。しかしながら、このメッシュスケールは一般に流れ場の解析に必要とされる長さスケールと比較し遙かに小さい。

固体表面に面した数値解析上の離散定義点(>y=(2/3)λ)から固体表面(距離 Δy₁)に至る Ozone 沈着 flux J は、(1)式に加え、離散定義点から距離(2/3)λ[m]までの flux が分子拡散により定まる場合、すなわちその条件として、離散定義点において y+ (Wall Unit) <1 の条件^{注2)}において、離散定義点における Ozone 濃度を C_{l=Δy₁} [ppm]とすれば、Ozone 沈着 Flux J は(2)式で表現される⁷⁾。

$$J = \frac{\gamma \cdot \frac{\langle v \rangle}{4}}{1 + \gamma \cdot \frac{\langle v \rangle \cdot \Delta y_1}{4 \cdot D_o}} \cdot C \Big|_{y=\Delta y_1} \quad (2)$$

ここで、D_oは気中での Ozone 分子拡散係数 [m²/s]を示す。

表 1 γ (Mass Accommodation Coefficient)に関する既往の測定結果

Reference	Material	γ [-]
Altshuller et al. (1961)	Teflon	2 × 10 ⁻⁸
	Glass	2 × 10 ⁻⁷ - < 1 × 10 ⁻⁸
	Stainless Steel (sus304)	3 × 10 ⁻⁶ - < 2 × 10 ⁻⁸
	Stainless Steel (sus316)	8 × 10 ⁻⁶ - 1 × 10 ⁻⁷
	Aluminum	1.3 × 10 ⁻⁶ - 1.3 × 10 ⁻⁷
	Polyethylene	1.7 × 10 ⁻⁶ - 8 × 10 ⁻⁷
	PVC (Nalgon)	5 × 10 ⁻⁶ - 8 × 10 ⁻⁷
	PVC (Tygon)	(2 - 5) × 10 ⁻⁶
Cohen et al. (1968)	Glass	< 1.6 × 10 ⁻⁷
	Silicon Rubber	1 × 10 ⁻⁵
	Polyethylene	3 × 10 ⁻⁶
	Nylon	1.7 × 10 ⁻⁷
Ryan et al. (1992)	Glass	< 1 × 10 ⁻⁶
	Latex Paint (9% rh)	3 × 10 ⁻⁶
	Latex Paint (50% rh)	1.2 × 10 ⁻⁵ - 5 × 10 ⁻⁶
	Latex Paint (91% rh)	8 × 10 ⁻⁵
Sabersky et al. (1973)	Cotton muslin	> 2 × 10 ⁻⁴ - 1.9 × 10 ⁻⁶
	Plywood	4.7 × 10 ⁻⁶ - 5.8 × 10 ⁻⁷
	Nylon	5.1 × 10 ⁻⁶ - 5.5 × 10 ⁻⁸
	Aluminum	1.1 × 10 ⁻⁷ - 5.5 × 10 ⁻⁸
	Plate glass	1.1 × 10 ⁻⁶ - 5.5 × 10 ⁻⁸
Simmons et al. (1990)	FEP Teflon	5.5 × 10 ⁻⁷
	Clean Glass	5.5 × 10 ⁻⁶
	Red tiles (new)	4.5 × 10 ⁻⁵
	Bricks (new)	2.2 × 10 ⁻⁴
	Concrete slab	7.9 × 10 ⁻⁵

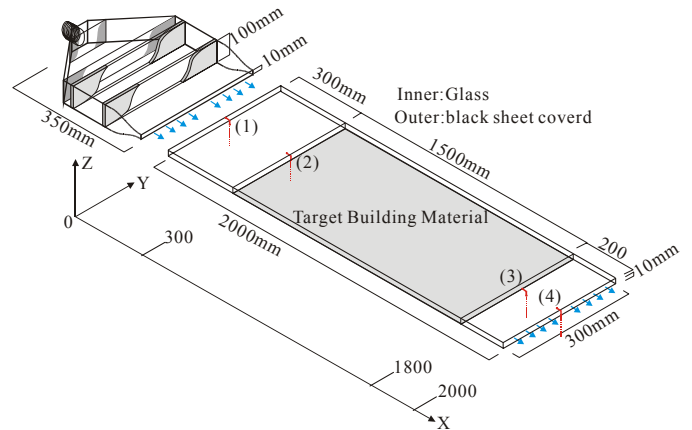


図 1 ガラス製境界層型チャンパー

筆者らは、本報を含む一連の研究において CFD による解析を前提とした吸・脱着モデル、拡散モデル等を提案し、支配パラメータの同定を行った結果を報告している⁸⁾。特に CFD による室内の Ozone 濃度予測に関しては、ステンレス(SUS 304)を対象として、(2)式で示す Ozone 沈着 flux モデルを採用した場合の濃度分布予測結果と実験による精度検証結果を報告している⁹⁾。特に本報では、各種の建材を対象として、(2)式の支配パラメータである Ozone の Mass- Accommodation Coefficient (γ)の測定を行いデータを蓄積することで、数値解析の境界条件となる γ 値の提供を整備することも目的の一つである。

4. Mass Accommodation Coefficient (γ) に関する既往研究

各種建材(表面)に対する Ozone の Mass Accommodation Coefficient (γ) に関しては、チューブ法、チャンパー法ならびに数値解析等を用いた推定結果が報告されている¹⁰⁾。その一例を表 1 に示す。

チューブ法(Tube Penetration Experiment)を用いた測定例では、Cohen らが、Glass、Polyethylene、Silicon Rubber 等を対象とした測定を行っており、Silicon Rubber における γ のオーダーが 10^{-5} [-]程度で、その他の固体表面での値は $10^{-7} \sim 10^{-6}$ [-]程度であることを報告している¹¹⁾。Altshuller らは、Cohen らと同様に Teflon、Glass、Stainless Steel、Polyethylene 等を対象とした測定を行っており、Cohen らの測定結果と同様に γ のオーダーが $10^{-7} \sim 10^{-6}$ [-]程度であることを報告している¹²⁾。また特に Teflon 表面での Ozone 分解は小さく、 γ のオーダーが 10^{-8} [-]程度であることを報告している。また、Ryan らは、相対湿度を変化させた場合の Latex Paint 表面における γ の測定結果を報告しており、相対湿度が上昇するに伴い、 γ が大きくなることを示している¹³⁾。チャンパーを用いた Ozone 濃度減衰法による測定例では、Sabersky ら¹⁴⁾、Simmons ら¹⁵⁾による報告があり、建築系の素材である Concrete slab や Red tiles では γ のオーダーが 10^{-5} [-]程度、Bricks では γ のオーダーが 10^{-4} [-]程度であることが示されている。

総合的には、既往研究での γ 値は建材により 10^{-4} [-] \sim 10^{-8} [-]まで大きな幅を有しており、且つ同一建材でも値にばらつきが見られる結果となっている。また実験法に関しても、チューブ法では実際に使用される建材の形状では無く粉碎した状態での試験であること、実空間での流れ性状とは大きく異なる条件、すなわち物質伝達性状が大きく異なる条件で実験が行われていること等の問題点を有しており、(2)式のモデリングならびに CFD 解析にそのまま適用するには問題が多い。

5. ガラス製 Flat-Plate Test Chamber の開発

化学物質の濃度低下測定法としては、例えば、JIS A 1901¹⁶⁾によって示された小形チャンパー法を用いて、定常法により吹出口より一定濃度の化学物質を供給し、排気口における濃度低減量を測定する方法等が一般的である。しかしながら、厳密な意味で建材表面における気流性状、すなわち物質伝達性状を制御した状態で試験を行うことは困難であり、建材表面での吸着・脱着現象ならびに分解現象等の詳細な測定を行うためには、建材表面での物質伝達性状を厳密に制御可能なチャンパーの開発が必要不可欠となる。

上述の目的のもと、本研究で開発した化学物質濃度低減量の測定を意図したガラス製 Flat-Plate Test Chamber (境界層型チャンパー)の概要を図 1 に示す。チャンパー本体部分は $2000(x) \times 300(y) \times 10(z)$ [mm] の容積を有し、 y 方向には均一な流れ場が形成されるよう、吹出スロットならびに吸込スロットが設計されている。吹出スロット位置における風速分布は y 方向のみならず、 z 方向(高さ方向)にも均一な分布となるよう、スロットの絞りが設計されている。チャンパーの主流方向である x 方向には、 300 [mm] の助走路の後に 1500 [mm] の試験建材設置面が設置されており、その後方に更に 200 [mm] の助走路が設定されている。吹出スロットから建材設置面までの $x=300$ [mm] の助走路部分において十分に定常プロファイルに達した流れ場が形成されるよう意図されており、試験建材設置位置上部では一定の定常風速プロファイルが形成されている。また、チャンパー内の試験建材設置面は

表 2 実験条件

Glass Chamber Vol.	1500(x) [mm]×300(y) [mm] ×10(z) [mm]
Air Inlet Velocity	$U_{in} = 1.0$ m/s (Re=700)
Air Change Rate	2400 /h
Temperature	20 ± 0.1 °C
Relative Humidity	$30 \pm 10\%$

表 3 実験ケース

Exp. Case	Building Material	C_{in} [Ozone]	$U_{in} (= \bar{u})$
Case (eb)	Glass	1.000 ppm	1.0 m/s
Case (e1)	SUS 304		
Case (e2)	Water-based Paint		
Case (e3)	Oil-based Paint		
Case (e4)	Wall Paper		
Case (e5)	Plywood		
Case (e6)	SBR Rubber		
Case (e7)	Cedar		

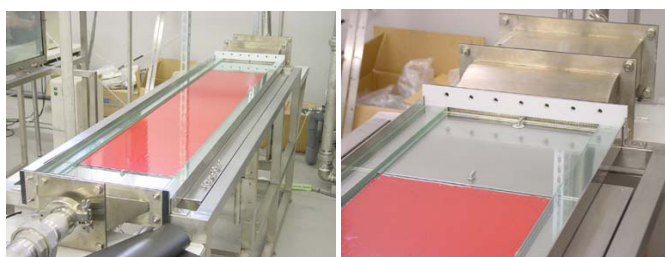


図 2 建材設置面の様子

表 4 Ozone の分析条件

Ozone Analyzer	UV Photometric Analyzer (SOZ-3300, Seki Electrons)
Meas. Range	0 - 9.999 ppm
Min. Range	0.001 ppm
Sample Flow	1.5 L/min
Average time	10 min

床レベルでフラットが確保され、かつチャンパー内で z 方向高さ 10 [mm] が正確に維持されるよう、試験建材厚さに応じて z 方向の高さ調節が可能な構造となっている。

Ozone を含む化学物質の Back Ground における吸着・分解が最小限となるよう吹出スロットは SUS 304 製、チャンパー内壁は全てガラス製である。

また、チャンパーに対する供給風量は、炭酸ガス濃度法により一定風量を確認するとともに、吹出スロット位置ではサーミスタ風速計により平均風速分布の測定を行っている。

6. 実験概要

ガラス製 Flat-Plate Test Chamber (境界層型チャンパー)は恒温室内に設置し、温度 20 °C 一定に制御する^{注3)}。吹出風速は吹出スロット位置で平均 1.0 m/s (換気回数 2400 回/h) が確保できるよう、供給風量を制御している。吹出スロット幅 L_0 ならびに吹出風速 U_{in} を代表スケールとした場合の Reynold 数 $Re=700$ であり、チャンパー内は層流となっている。チャンパー内部を除く配管系はすべて SUS304 の鏡面仕上げであり、供給空気は化学物質除去を対象とした活性炭フィルタを通過

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。本報では、供給空気には Ozone を混入させ、吹出スロット出口位置濃度 $C_m=1.000$ [ppm] に制御する。Ozone は高純度 O_2 発生装置と無声放電型オゾンナイザーにより定常発生させ、吹出スロット側のダクト上流で吹出空気に混入させる。また Ozone の光化学反応による濃度低下を防ぐため、恒温室は暗室と同条件の設定(床面平均照度 1 lx 以下)としている。実験条件を表 2 に示す。

また、Ozone は空气中に存在する Terpene 等の揮発性有機化合物と反応し、Radical 生成を行うことが指摘されている¹⁷⁾。そのため、配管システムを含むチャンバーの揮発性有機化合物の Back Ground 濃度を測定した結果、TVOC レベルで $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であることを確認している¹⁴⁾。

6.1 実験ケース

実験ケースを表 3 に示す。チャンパー表面(即ちガラス面)に対する Back Ground の Ozone 沈着量を評価する Case (eb) の他、SUS 304、ペイント類、壁紙、合板、SBR ラバー、杉板の 7 種の建築建材を対象として Ozone 濃度低下を測定する。油性ペイントならびに水性ペイントは SUS 板に $300 [\text{g}/\text{m}^2]$ 程度の割合で塗布し、雰囲気温度 20°C を維持した恒温室内に 1 週間以上放置し、十分に乾燥させた状態で実験を行う。ガラス製 Flat-Plate Test Chamber の建材設置位置に測定対象建材(写真は油性ペイント)を設置した様子(底面側の 1 面のみに建材を設置)を図 2 に示す。

前述のとおり Ozone は供給空気に混入し、全ての実験ケースにおいて図 1 の $x=0$ 位置で供給濃度 $C_m=1.000$ [ppm] 一定に制御する¹⁵⁾。

6.2 サンプルングおよび分析法

空气中の Ozone 濃度は模型内に挿入した SUS 304 製のサンプルングチューブを介して Ozone Analyzer (紫外線吸光度測定法)により分析する。測定レンジは $0\sim 9.999$ [ppm] であり、最小レンジは 0.001 [ppm] である。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 の分析条件を表 4 にまとめて示す。

7. 実験結果

7.1 吹出スロットおよびチャンパー内風速分布

Ozone を対象とした濃度低下測定に先立ち、チャンパー内流れ場、とくに吹出スロットの風速分布測定を行っている。風速はサーミスタ風速計により測定している。吹出スロットの吹出位置における風速分布測定結果を図 3 に示す。風速測定におけるサンプルング周波数は 10 [Hz]、10 分間の時間平均値として示している。図中の風速は代表風速 $U_m=U_0=1.0$ [m/s] で無次元化している。吹出スロット近傍では高さ方向(z 方向)ならびに水平方向(y 方向)共にほぼ均一な流れが形成されていることが確認できる。

図 4 に吹出スロット位置($x=0$)から助走路を経て建材設置面(端部 $x=300$ mm 位置と中央部 $x=1000$ mm 位置)に至る区間の z 方向風速プロファイルを示す。図 4 に示す結果は吹出風速条件として吹出スロット位置($x=0$)に z 方向に $U_m=1.0$ m/s を均一に与えて行ったチャンパー内空間を対象とした層流解析結果である。建材設置面上面(図 1 において吹出スロット位置を $x=0$ とした場合の $x=300$ mm \sim 1800 mm 区間; 建材設置区間)では z 方向に定常的な風速プロファイルが形成されてい

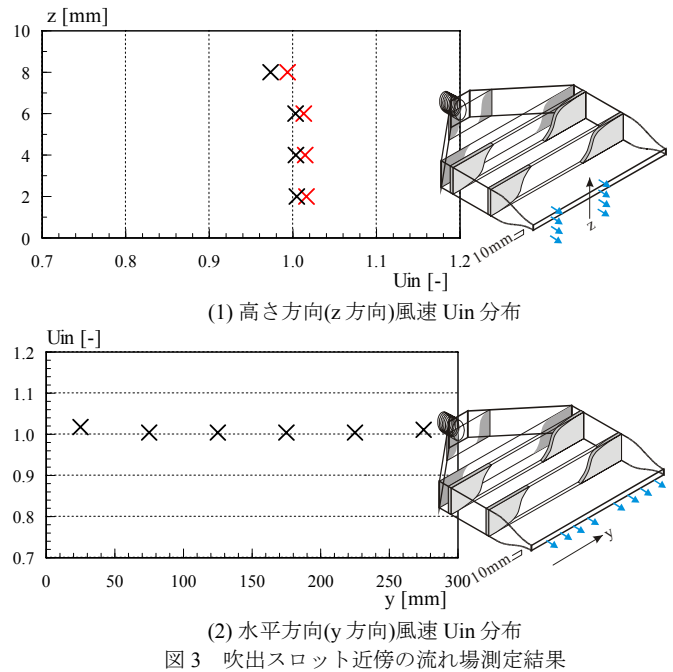


図 3 吹出スロット近傍の流れ場測定結果

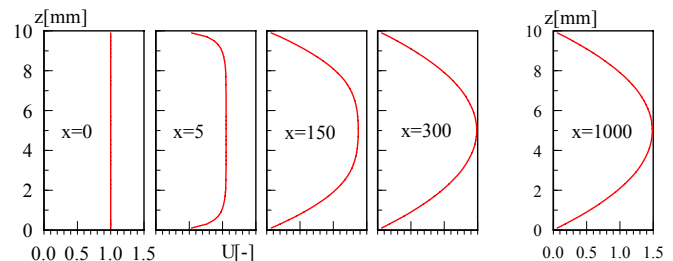


図 4 チャンパー内高さ方向(z 方向)風速分布

表 5 Ozone 濃度測定結果ならびに γ 推定値 (1 side dep.)

Exp. Case	Con. (1)	Con. (4)	γ [-]
Case (eb)	1.000	0.999	$<1.1 \times 10^{-7}$
Case (e1)		0.954	3.4×10^{-6}
Case (e2)		0.934	4.9×10^{-6}
Case (e3)		0.921	6.1×10^{-6}
Case (e4)		0.968	2.3×10^{-6}
Case (e5)		0.894	8.7×10^{-6}
Case (e6)		0.920	6.2×10^{-6}
Case (e7)		0.932	5.2×10^{-6}

(濃度測定位置は図 1 の(1)および(4)位置)

表 6 Ozone 濃度測定結果ならびに γ 推定値 (2 side dep.)

Exp. Case	Con. (1)	Con. (4)	γ [-]
Case (eb)	1.000	0.999	$<1.1 \times 10^{-7}$
Case (e1)		0.903	3.7×10^{-6}

(濃度測定位置は図 1 の(1)および(4)位置)

ることが確認できる。

7.2 Ozone 濃度測定結果

各ケースの Ozone 濃度測定結果を表 5 に示す。Chamber 内の Ozone 濃度測定は図 1 に示す Con.(1)位置から Con.(4)位置の 4 カ所で行っている。Con.(1)位置は吹出スロット直後($x=0$)、Con.(2)位置は試験建材

設置位置直前(x=300 mm)、Con.(3)位置は試験建材通過直後(x=1800 mm)、Con.(4)は吸込スロット直前(x=2000 mm)である。表 5 に示す測定結果はチャンパー内の底面側 1 面のみ(1 side deposition)に測定対象建材を設置した場合の濃度測定点 Con.(1)ならびに Con.(4)の Ozone 濃度測定結果である^{注6)}。濃度の値は図 1 に示す上流側濃度測定点である Con.(1)位置の濃度で無次元化して示している。

チャンパー内に何も設置しない Case (eb)は、チャンパー構成材料である Glass に対する Ozone の Deposition を評価するもので、すなわちチャンパーの Back ground の Ozone 濃度低下量を示すものである。Case (eb)では濃度測定点 Con.(1)と Con.(4)の濃度測定結果を比較した場合、Ozone 濃度低下は 1%未満であり、ガラス製 Flat-Plate Test Chamber (境界層型チャンパー)の Back Ground における Deposition が無視可能なレベルであることが確認された。また、試験対象建材通過後の Ozone 濃度低下に着目した場合(すなわち無次元化された Con.(4)の値に着目した場合)、Plywood (Case(e5))を設置した場合の濃度低下が最大であり、順に SBR Rubber(Case(e6))、Cedar(Case(e7))、SUS304(Case (e1))、Oil-based Paint (Case (e3))、Water-based Paint (Case (e2))、Wall Paper (Case (e4))の順で濃度低下が小さくなる結果となった。当然のことながら Ozone 濃度低下の大きいケースは建材表面での Ozone 沈着量(表面での分解量)が大きいことを示している。

さらに SUS304 のみを対象として、チャンパー内の底面側に加えて上面にも試験対象建材を設置(2 side deposition)して、Ozone 濃度低下の測定を行った結果を表 6 に示す^{注7)}。当然の結果であるが、対象建材である SUS304 の設置面積を 2 倍に設定した 2 side deposition の場合には、表 5 に示す 1 side Deposition の場合と比較して、Ozone 濃度低下量が大きくなる。

8. 数値解析による Mass Accommodation Coefficient の推定

本節ではガラス製 Flat-Plate Test Chamber (境界層型チャンパー)のなかで、特に建材設置面の上部空間のみ(図 1 に示した x 方向の x=300 [mm]位置から x=1800 [mm]位置までの空間)を解析対象として数値解析を行うことで Mass Accommodation Coefficient の推定を行う。

チャンパー内建材上部の流れ場を十分に定常プロファイルに達した層流と仮定し、主流方向(x 方向)の拡散に対し、移流が十分に大きいと仮定した場合、チャンパー内の Ozone 濃度場を記述する輸送方程式を表 7 に示す。表 7 中の x_L はチャンパーの建材設置面長さ(=1.5 [m])、 h はチャンパーの z 方向半幅(=0.005 [m])を示す。また、実験条件より、吹出口位置での Ozone 濃度 C_{in} (=1.000 [ppm])、平均風速 \bar{u} (=1.0 [m/s])、Ozone の気中における分子拡散係数 D_o (=1.81 × 10⁻⁵ [m²/s]) および Boltzman 速度 $\langle v \rangle$ (=360 [m/s])を示す。

表 7 に示す方程式ならびに上述した境界条件を用いて算出した Mass Accommodation Coefficient (γ)と図 1 に示す濃度測定点(3)(x=1.8 [m]位置= x_L)における平均濃度(C_{ave})の関係を図 5 に示す。解析は建材を底面側の 1 面(1 side deposition)のみに設置した場合と、上下 2 面(2 side deposition)に設置した場合の結果を併せて示している。図 5 は、Mass Accommodation Coefficient (γ)の値が大きくなると、建材設置面通過後の Ozone 濃度低下も大きくなり、平均濃度(C_{ave})の値が低下する様子を示している。

図 5 に示した γ と建材通過後の C_{ave} の関係式を用いて、表 5 に示し

表 7 Chamber 内の Ozone 濃度輸送方程式

$$\frac{3}{2}\bar{u}\left[\left(\frac{z}{h}\right)^2 - 1\right]\frac{\partial C}{\partial x} = D_o \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \quad -h \leq z \leq h, \quad 0 \leq x \leq x_L \quad (3)$$

$$J = D_o \frac{\partial C}{\partial z} = \gamma \frac{\langle v \rangle}{4} C \quad \text{at } z = -h \quad (4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \text{at } z = h \quad (5)$$

$$C = C_{in} \quad \text{at } x = 0 \quad (6)$$

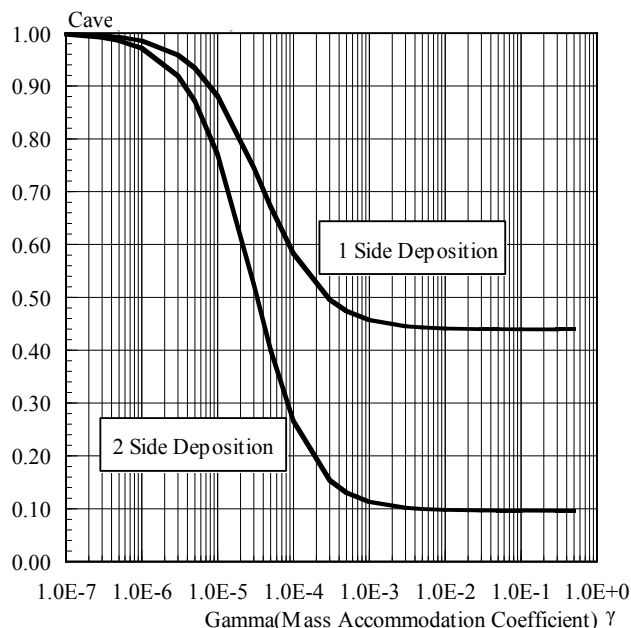


図 5 C_{ave} & γ の関係

た濃度測定結果を用いて推定した Mass Accommodation Coefficient (γ)の結果を同表内に示す。

チャンパー内の Back ground の Deposition を示す Glass (eb)では、 γ の値が 1.1×10^7 [-]以下との推定結果となった。また、本測定で対象とした Glass を除く 7 種の建材における γ の値は全て 1.0×10^6 [-]のオーダーとなった。当然の事ながら、 γ 値は Ozone 濃度の低下量に比例して大きくなり、Glass (eb)、Wall Paper (e4)、SUS304(e1)、Water-based Paint (e2)、Cedar(e7)、Oil-based Paint (e3)、SBR Rubber(e6)、Plywood (e5)の順で γ 値が大きくなる結果となった。

9. 考察

SUS304 を対象として、チャンパー内の上下 2 面に設置(2 side deposition)した場合の Ozone 濃度低下量と図 5 に示す γ と試験建材通過後の平均濃度(C_{ave})の関係より推定した γ 値を表 6 中に併せて示す。SUS304 の場合、チャンパーの一面のみに設置した場合の γ 値は 3.4×10^6 [-]、二面に設置した場合の γ 値は 3.7×10^6 [-]と推定され、ほぼ同様の推定結果となった^{注7)}。図 5 に示す通り、同じ対象建材の場合、チャンパー内の二面に設置した場合には、一面設置の場合と比較して相対的に Ozone 濃度低下量が大きくなる。特に γ 値のオーダーが 1.0×10^6 [-]から 1.0×10^3 [-]の範囲においては、試験対象建材をチャンパー

の上下2面に設置することで、濃度測定誤差が γ の推定値に与える影響が小さくなり、従って γ の推定精度が向上する。しかしながら、本報で対象とした SUS304 の場合、 γ 値のオーダーが 1.0×10^{-6} [-] 程度の領域であったが、一面設置ならびに二面設置の場合における γ の推定誤差は 8% 程度に収まっており、一面設置のみの検討でも十分な精度を有すると考えられる。

また、表 1 に示した既往研究による γ の測定結果と比較した場合、Glass(Case(eb))については Altshuller、Cohen らの結果とほぼ対応しており、Ryan らの結果とも整合した結果となっている。また SUS304(Case(e1))の推定結果についても Altshuller らの値とほぼ対応した結果となった。

10. 結論

本研究では、各種建材表面における Ozone 沈着現象を支配するパラメータである Mass Accommodation Coefficient (γ) を推定するために、境界層制御型のガラス製 Flat-Plate Test Chamber を開発し、7 種の建材を対象として Ozone 濃度の測定を行った。

本研究によって得られた知見を以下に示す。

- (1) ガラス製 Flat-Plate Test Chamber を用いた実験と同様の境界条件において数値解析を行うことで、チャンパー内での Ozone 濃度低下と γ の関係を示すチャートを作成した。このチャートにより、実験結果よりダイレクトに γ の推定が可能となる。
- (2) Glass の γ 値は 1.1×10^{-7} [-] 以下、その他、Paint、Wall Paper、Plywood、Cedar 等の γ 値は 1.0×10^{-6} [-] のオーダーと推定された。
- (3) チャンパー内に SUS304 を一面設置した場合ならびに二面設置した場合で γ の推定精度に大きな影響が無いことを確認した。

謝辞

本研究を推進するにあたり、Prof. C.J.Weschler (ICIEE, DTU)、Prof. D.Sorensen (ICIEE, DTU) から貴重なご助言を頂いた。記して深甚なる謝意を表する次第である。

また、本研究の一部は、建築学会特別調査委員会・シックハウス問題の解明とヘルシーな居住環境の開発特別研究委員会(委員長:村上周三 慶応義塾大学理工学部教授)の汚染メカニズム・放散量と事前予測のリンクの確立 WG (主査:加藤信介 東京大学生産技術研究所 教授)における活動の一環として実施したものである。関係各位に深甚なる謝意を表する次第である。

注

- [1] 本研究で対象とする固体壁面等に対する Ozone の沈着現象 (Deposition) は、一定の飽和吸着量を有する物理・化学吸着現象とは異なり、固体表面性状により決定される Ozone 沈着・分解反応現象である。Kleno ら¹⁸⁾による FLEC CELL を用いた Ozone の Deposition Velocity (V_d) 測定結果では、実験初期の変動を除き、建材表面に対する Ozone の V_d は時間変化を示さず、ほぼ定常であることが報告されている。しかしながら、Morrison and Nazaroff ら¹⁹⁾の報告によれば、ある種の固体表面では Ozone を長時間暴露させた場合に(固体表面の変質に伴い) γ の値が変化すると報告されており、この点に関しては、今後の更なる検討が必要である。
- [2] Wall Unit γ^+ の定義式は以下の通り。ここで、 U^* は壁面摩擦速度、 y_1 は第一セルの座標定義点、 ν は分子拡散係数。

$$\gamma^+ = \frac{U^* y_1}{\nu}$$

- [3] 本報では、Ozone の反応確率定数 γ の温度依存性に関する検討は行っておらず、20°C 一定のみの実験条件としている。温度依存性に関する検討は今後の課題とする。
- [4] 揮発性有機化合物 VOC は、Tenax TA を用いたアクティブサンプリングの後、加熱脱着-GC/MS により分析している。またカルボニル系化合物の Back Ground 濃度も把握するため、DNPH カートリッジを用いたアクティブサンプリングの後、HPLC にて定性・定量分析も併せて行っている。実験前の Back Ground 濃度レベルのみならず、試験建材を設置した際の揮発性有機化合物濃度レベルの測定も行っている。全ての実験ケースにおいて、試験建材設置の有無にかかわらず揮発性有機化合物濃度レベルは、供給空気の濃度レベルと同等となった。これは、本実験での換気回数が 2400 回/h であり、試験建材からの VOC 発生量と比較して換気量が圧倒的に大きいことが原因である。すなわち、本実験における Ozone 濃度低下の原因は、試験建材表面における Deposition のみと判断できる。
- [5] 本研究では供給濃度 $C_m=1.000$ [ppm] と、一般的な室内で観察される Ozone 濃度と比較して相対的に高濃度の実験を行っている。ここで Ozone の反応確率定数 γ の濃度依存性が問題となるが、居室模型を用いた既往研究²⁰⁾により、Ozone 濃度レベルが 0.4 [ppm] ~ 2.5 [ppm] の範囲では Ozone の反応確率定数 γ の濃度依存性は無視可能なレベルであることを確認している。しかしながら、実際の室内空間で観察される Ozone 濃度レベルは 0.4 [ppm] 以下であることが多く、この濃度レベル以下における γ の濃度依存性に関しては今後の検討課題である。
- [6] 基本ケース Case (eb) の測定より、glass 面に対する Ozone の Back Ground Deposition は無視可能であり、実験的にも濃度測定点 Con.(1)ならびに Con.(2)で Ozone 濃度測定結果に差が無いことを確認している。同様に測定対象建材通過後の濃度測定点である Con.(3)と Con.(4)に関しても、両者の測定値に大きな差が無いことを確認している。Con. (3)および Con. (4)では z 方向(高さ方向)に濃度分布が形成されるが、その濃度勾配は Con.(3)で大きく、Con.(4)では上下方向での混合が進み、比較的均一な濃度分布となる。そのため測定結果はより精度の高い Con.(4)を示している。なお、Con. (3)および Con. (4)では z 方向に複数点の濃度分布測定を行い、空間平均濃度を測定している。また濃度測定結果を 10^{-3} [ppm] のオーダーまで表示しているが(濃度測定機器の最小レンジは 0.001 [ppm])、この精度は同型の Ozone Analyzer を同時に 2 台使用したダブル測定を行うことで 10^{-3} [ppm] のオーダーの精度を確認している。また、Ozone 濃度測定は Ozone 供給開始後、1 時間経過時点でやっている。
- [7] 図 1 に示す Flat-Plate Test Chamber は底面一面のみに測定対象建材を設置することを前提としており、底面においては建材厚さに応じて床面位置の調節が可能な構造となっている。底面その他、Chamber 内の上面にも SUS304 を設置して測定したケースでは、厚さ 0.5mm の SUS 板を上面に取り付け、床面レベルを調整することで Chamber 内の z 方向高さ 10mm を確保している。そのため、Chamber 内流れ場の性状は、建材を底面一面のみに設置した場合と比較し、若干精度が低下している可能性がある。SUS304 を一面に設置した場合と二面に設置した場合で γ の推定値に若干の差が生じた原因の一つであると考えられる。

参考文献

- [1] 安宅勇二、加藤信介、伊藤一秀、朱清宇、村上周三、化学反応型パッシブ吸着建材の濃度低減効果に関する研究 濃度低減効果測定法の開発と検証 第1報：日本建築学会環境系論文集、No. 581、pp 59-66、2004.7
- [2] (財)日本建築センター規格(BCJ規格)「室内空气中の揮発性有機化合物汚染低減建材認定基準」
- [3] (財)ベターリビング規格(BL規格)「化学物質放散量低減材料・気中濃度低減対策機材性能証明事業」
- [4] Weschler C.J. (2004) Chemical reactions among indoor pollutants: what we've learned in the new millennium, *Indoor Air* **14** (Suppl 7), pp184-194
- [5] Weschler CJ (2000) Ozone in Indoor Environments: Concentration and Chemistry. *Indoor Air* **10** (4), pp. 269-288.
- [6] P Wolkoff, et al.(2000) Formation of Strong Airway Irritants in Terpene / Ozone Mixture, *Indoor Air*, **10**, pp. 82-91

- [7] DN Sørensen and CJ Weschler (2002) Modeling gas phase reactions in indoor environments using computational fluid dynamics, *Atmospheric Environment*, **36** (1): 9-18
- [8] 加藤信介、伊藤一秀、村上周三、朱清宇、各種吸着等温式を用いた吸着モデルによる室内化学物質濃度分布予測 CFD 解析による室内の化学物質空気汚染の解明 第2報 : 日本建築学会計画系論文集、No. 563、pp 33-38、2003.1
- [9] 伊藤一秀、加藤信介(2004) 居室模型を用いた気中での Ozone 濃度分布の測定と数値解析 : 日本建築学会環境系論文集、No. 577、pp 33-40
- [10] Cano-Ruiz JA, Kong D, Balas RB, Nazaroff WW (1993). Removal of Reactive Gases at Indoor Surfaces: Combining Mass Transport and Surface Kinetics. *Atmospheric Environment* 27A (13), pp. 2039-2050
- [11] Cohen I.C., Smith A.F. and Wood R. (1968) A field method for the determination of ozone in the presence of nitrogen dioxide, *Analyst* **93**, pp 507-517
- [12] Altshuller A.P and Wartburg A.F (1961) The interaction of ozone with plastic and metallic materials in a dynamic flow system, *Int. J. Wat. Pollut.* **4**, pp 70-78
- [13] Ryan P.B., Koutrakis P., Bamford S. and Reiss R. (1992) Ozone reactive chemistry in indoor microenvironments: effects on exposure, In *Tropospheric Ozone & the Environment II: Effects, Modeling and Control*, Air and Waste Management Association, Pittsburgh, PA.
- [14] Sabersky R.H., Sinema D.A. and Shair F.H. (1973) Concentrations, decay rates and removal of ozone and their relation to establishing clean indoor air, *Envir. Sci. Technol.*, **7**, pp 347-353
- [15] Simmons A. and Colbeck I. (1990) Resistance of various building materials to ozone deposition, *Envir. Technol.*, **11**, pp 973-978
- [16] JIS A 1901 (2003) 小形チャンバー法—建築材料の揮発性有機化合物 (VOC)、ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法
- [17] C J. Weschler and Helen C. Shields (2000), The Influence of Ventilation on Reactions Among Indoor Pollutants - Modeling and Experimental Observation, *Indoor Air*, Vol. 10, No. 2, pp.92-100
- [18] Kleno J G., Clausen P A., Weschler C J., Wolkoff P., (2001) Determination of Ozone Removal Rate by Selected Building Products Using the FLEC Emission Cell, *Environmental Science & Technology*, Vol 35, No. 12, 2548-2553
- [19] Morrison GC and Nazaroff WW (2002). The rate of ozone uptake on carpet: mathematical modeling. *Atmospheric Environment* **36**, pp. 1749-1756