

# 乱流場におけるオゾン-テルペン反応量の測定と 二分子反応モデルによる数値解析

## EXPERIMENT AND CFD ANALYSIS OF OZONE – TERPENE CHEMICAL REACTION IN 2D TEST ROOM

伊藤一秀\*  
Kazuhide ITO

Recently, theoretical analysis and investigations have begun to evaluate that some free radicals are generated by chemical reactions. The free radicals and other products of reactions are often more irritating than their precursors. Especially, the products of ozone / terpene reactions cause greater airway irritation in mice than would be predicted based on the known response of mice to ozone or terpenes. This paper presents an analysis of chemically reactive pollutants in indoor air. We have used a computational fluid dynamics (CFD) technique to simulate bimolecular reactions occurring indoors. Various chemical reaction models have been proposed. The fundamental model is used Rate Constant. In this research, the Second Order Rate Constant model which is a simple model reproducing bimolecular Reaction is adopted. In order to demonstrate the performance of the Second Order Rate Constant models of ozone and limonene, CFD simulations are carried out for a 2D test room. The prediction results of CFD simulation were consistent with the experimental results.

**Keywords :** *CFD, Terpene, Limonene, Ozone, Chemical Reaction, Deposition*  
計算流体力学, テルペン, リモネン, オゾン, 化学反応, 沈着

### 1. 序

厚生労働省による室内化学物質濃度ガイドライン値の提示、住宅の品質確保の促進に関する法律の整備、さらには建築基準法の改正と、室内化学物質空気汚染に対する行政側の対応が急速に進められている。さらに、建材から放散される化学物質質量に関してもラベリングが開始され、室内化学物質汚染対策も一つの山場を迎えたと言えよう。

室内に存在する化学物質が大きな健康影響を及ぼす可能性のあることは周知の通りであるが、近年になり室内空气中に存在する特定の化学物質が相互に化学反応を誘発し、その結果として生産される中間生成物(free radical)ならびに最終反応生成物が反応前の物質と比較し、遙かに大きな人体影響を与える可能性があることが指摘されるようになってきた<sup>1-3)</sup>。そのため、濃度に関するガイドライン値が示されている化学物質のみならず、室内での化学反応現象、反応生成物質に関しても、物理化学性状を解明し、その影響の程度を把握する必要性が高い。

このような背景のもと、本研究では室内での存在可能性が指摘されている Ozone と Terpene 類の中で Limonene に着目し、室内乱流場での移流・拡散現象、気中での化学反応現象、ならびに壁面沈着現象に関して、2次元居室モデルを用いて濃度分布測定を行った結果を報告する。更に実験条件に対応する Ozone と Terpene 反応系の CFD(計算流体力学)解析を行うことで、壁面沈着モデルならびに Ozone と Terpene 間の二分子反応モデルの予測精度の検証を行う。実現象に近い2次元空間内の乱流場を対象とし、化学反応量ならびに濃度分布の

観点より実験結果と数値解析結果を比較し、予測精度の検証を行った報告例はなく、特にこの点において本研究は新規性を有する。

### 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

室内化学物質濃度分布の数値予測に関しては、建材内部の拡散現象、建材表面での吸着・脱着現象および室内での移流・拡散現象のモデリングが行われ、高精度な室内化学物質濃度分布予測、ならびに放散速度の時間減衰予測の結果が報告されており<sup>4,5)</sup>、これらの数値予測結果は、チャンバーを用いた実験結果とは十分に良い一致を得ている。しかし、住宅等における化学物質濃度の実測においては、測定された化学物質濃度と、室内各部位からの化学物質放散フラックスと換気量から予想される化学物質濃度が必ずしも一致せず<sup>1)</sup>、気中での化学反応による化学物質生成・分解の存在が指摘されている。特に室内空气中に Ozone [O<sub>3</sub>]が存在する場合は、気中に存在する有機化合物および無機化合物との反応により活発に各種の Free Radical(遊離基)を生成することが確認されており、Weschlerによれば、Ozone と Terpene の反応により微粒子濃度が上昇すると指摘されている<sup>6)</sup>。また、鍵らもテドラーバックを用いた実験系にて Ozone と Terpene 類の反応を測定し、粒子生成を確認している<sup>7)</sup>。Wolkoffらは、室内における Ozone と Terpene 類の反応によるアルデヒド類の分解生成を含む非定常な不快感を誘発する物質の生成を指摘しており、特に反応により生成される Free Radicalは、反応前の Ozone ならびに Terpene と比較して遙かに刺激性が高いことを報告している<sup>1)</sup>。

また、気中での Ozone と Terpene の反応に関する数値予測に関して

\* 東京工芸大学工学部 助教授・工博

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

は、Weschlerらが質点系モデルを対象とした数値解析結果を報告しており、特に換気量を変化させた場合の反応量変化を指摘している<sup>3)</sup>。CFDをベースとした解析では、Sorensenらによる3次元解析の事例が報告されている<sup>8)</sup>。しかしながら、数値解析に使用する反応モデルならびに反応速度定数は、密閉系の反応実験データをベースとしており、移流・拡散が存在する乱流場に適用する際の妥当性に関しては、十分な検証が行われていない。

### 3. 化学反応式のモデリング

室内空気中における化学反応は多種存在すると推測されており、特に化学反応による中間生成物質として多種のFree Radicalが生成されているが、これらFree Radicalの存在は非定常現象であることが多く、定性的および定量的な予測には大きな困難を伴う<sup>3,8)</sup>。更に計算上Free Radicalを厳密に再現することは計算負荷の増大を招き、実空間スケールでFree Radicalまでを再現することは現実的ではない。そのため、本報では対象物質であるOzoneならびにTerpeneの反応量とその濃度減衰を予測するという観点から反応モデリングを行う。

#### 3.1 二分子反応とRate Constantによる反応モデリング

OzoneとTerpene類の反応は、Bi-molecular Reaction(二分子反応)と見なすことができる。この反応は複数物質(分子)による化学反応であり、数値解析上では、反応物質と生成物質の数に応じて複数の輸送方程式を解くこととなる<sup>3,8)</sup>。

最も簡易な化学反応のモデリングは、Rate Constant(反応速度定数)による反応モデリングである<sup>3,9)</sup>。空間のある点における反応物質A(本研究ではOzone)の濃度を $C_1(i,j,k)$  [ppm]と仮定すると、反応物質Aの輸送方程式は(1)式で示される<sup>注1)</sup>。本研究ではRANSモデルによる解析を前提とし、アンサンブル平均された方程式系を示す(オーバーバー(-)はアンサンブル平均値を示す)。

$$\frac{\partial \bar{C}_1}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_j \bar{C}_1}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \left( D_1 + \frac{\nu_t}{\sigma_t} \right) \cdot \frac{\partial \bar{C}_1}{\partial x_j} \right) + S_1 \quad (1)$$

ここで $D$ は分子拡散係数[m<sup>2</sup>/s]、 $U_j$ は風速[m/s]を示す。また、 $\nu_t$ は渦動粘性係数[m<sup>2</sup>/s]を、 $\sigma_t$ は乱流Schmidt数[-]を、 $S$ はSource Termを示す。

反応物質Aとともに反応物質B(濃度は $C_2(i,j,k)$  [ppm])と仮定、本研究ではTerpene類の中でLimoneneが存在する場合には反応物質Bの輸送方程式は(2)式、反応物質Aおよび反応物質Bによる二分子反応は(3)式で表現される。

$$\frac{\partial \bar{C}_2}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_j \bar{C}_2}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \left( D_2 + \frac{\nu_t}{\sigma_t} \right) \cdot \frac{\partial \bar{C}_2}{\partial x_j} \right) + S_2 \quad (2)$$

$$S_1 = S_2 = -k_b \cdot \bar{C}_1 \cdot \bar{C}_2 \quad (3)$$

ここで $k_b$ はSecond Order Rate Constant(二次反応速度定数) [1/ppm/sec]である。(3)式により、二分子反応による物質Aおよび物質Bの濃度時間変化が算出される。本報では物質Aとして、Ozoneを、物質BとしてTerpene類の化学物質であるLimoneneを対象として解析を行うこととし、OzoneとLimoneneの反応は1:1であると仮定している<sup>3,7,9)</sup>。

さらに、反応による生成物質の濃度(仮想全生成物質)を $C_p$  [ppm]とすると、その輸送方程式は(4)式、反応生成物の時間変化量は、(3)式で示したOzoneとTerpeneの反応量に対する質量バランスより(5)式で

表現される。

$$\frac{\partial \bar{C}_p}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_j \bar{C}_p}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \left( D_p + \frac{\nu_t}{\sigma_t} \right) \cdot \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial x_j} \right) + S_p \quad (4)$$

$$S_p = k_p \cdot \bar{C}_p = k_b \cdot \bar{C}_1 \cdot \bar{C}_2 \quad (5)$$

ただし、(4)式および(5)式で表現される $C_p$ は仮想的に物質A( $C_1$ )および物質B( $C_2$ )が反応直後にその場で生成されると仮定した仮想的な最終生成物質濃度を表現している。言い換えれば、(5)式は中間生成物質の移流・拡散が無視でき、物質A( $C_1$ )ならびに物質B( $C_2$ )のシンクがその場での $C_p$ の生成となることを仮定しているもので、実現象での最終生成物質とは異なるものである。

#### 3.2 Rate Constantに関する既往の研究

Atkinsonら<sup>は</sup>、Teflon製の160[L] Chamberを用いた実験を行うことで、多くのSecond Order Rate Constant(二次反応速度定数)を測定している<sup>7,9)</sup>。この実験は2つのSub-chamberに既知濃度のOzoneおよびTerpene類を導入した後に、Sub-chamber間の仕切(rod)を取り外し、OzoneおよびTerpene類を混合させて、その後の濃度減衰を測定するもので、反応生成物質 $C_{prod}$ の測定を主対象とするものではない。

特に室内空気中での存在が予想される反応では、296 K (23°C)におけるOzoneとTerpene類のSecond Order Rate Constantのデータが報告されている。本研究では、AtkinsonらによるSecond Order Rate Constantの測定データを使用し、室内空気中での化学反応ならびに濃度分布予測を行う。

### 4. 壁面沈着 flux のモデリング

筆者らは既往研究にてステンレス表面(SUS304)やガラス表面に対するOzoneならびに揮発性有機化合物の吸着現象、沈着現象の程度とそのモデリングを報告しており、実空間レベルにおいて壁面に対する沈着量は無視し得ない程度存在することを指摘している<sup>9)</sup>。本報では、OzoneならびにLimoneneを対象として居室型の実験モデルを対象として、その模型内の濃度分布の測定、数値解析を行うものであり、その正確な予測のためには模型壁面に対する沈着現象のモデルを組み込む必要がある。本報では、OzoneならびにLimoneneの固体壁面に対する沈着現象は、既往研究<sup>10)</sup>で報告した分子運動論をベースとした沈着フラックス式を適用する。

固体表面のごく近傍(固体表面より $2\lambda/3$  [m]離れた位置、ここで $\lambda$ は分子の平均自由行程でありOzoneの場合 $\lambda=6.5 \times 10^{-8}$  [m]程度)から固体表面に至る物質A( $C_j$ )の沈着フラックス $J_d$ は、固体表面のごく近傍における物質Aの濃度を $C_1|_{y=2\lambda/3}$  [ppm]、固体表面に衝突したOzoneが固体表面で減少する割合を $\gamma$ とすると、次式で示される。

$$J_d = -\gamma \cdot \frac{\langle v_T \rangle}{4} \cdot C_1|_{y=2\lambda/3} \quad (6)$$

固体表面ごく近傍では、固体表面が有する対象化学物質の沈着特性はReaction Probability [ $\gamma$ ]により、次式で表現される。

$$\gamma = \frac{r_1}{r_2} \quad (7)$$

ここで、 $r_1$ は固体表面に衝突した汚染物質のうち空気中から取り除かれる量、 $r_2$ は固体表面に衝突していく汚染質の全量を示す。即ち、Reaction Probability  $\gamma$  [-]は固体表面近傍に存在する対象化学物質の吸着分解除去能力を示すものであり、一般的に、物質としてOzoneを

対象とする場合には Mass Accommodation Coefficient、他の揮発性有機化合物を対象とする場合には Sticking Coefficient と呼ばれることが多い。また、 $\langle v_T \rangle$  は対象化学物質分子の平均熱運動速度 [m/s] であり、気体分子運動論より(8)式で定義される(Boltzman 速度とも呼ばれる)。

$$\langle v_T \rangle = \left[ \frac{8RT}{\pi M} \right]^{1/2} \quad (8)$$

ここで、 $R$  は気体定数 [8.3145 J/mol/K]、 $T$  は絶対温度 [K]、 $\pi$  は円周率、 $M$  は対象化学物質の分子量である。

更に、固体表面に面した数値解析上の離散定義点から固体表面まで(距離  $\Delta y_1$ )の物質 A の沈着フラックス  $J$  は、(6)式に加え、離散定義点から距離  $2\lambda/3$  [m] までのフラックスが分子拡散により定まる場合(その条件として離散定義点において壁座標(Wall Unit)  $y^+ < 1$ <sup>注2)</sup>、離散定義点における物質 A 濃度を  $C_1|_{y=\Delta y_1}$  [ppm] とすれば、次式で表現される。

$$J = - \frac{\gamma \cdot \langle v_T \rangle}{1 + \gamma \cdot \frac{\langle v_T \rangle}{D_1} \cdot \Delta y_1} \cdot C_1|_{y=\Delta y_1} \quad (9)$$

ここで、 $\Delta y_1$  は壁座標(Wall Unit)  $y^+ < 1$  の条件で設定された壁面第一セルの定義点距離を示す。

本報では、上記(6)式から(9)式で示された沈着モデルを Ozone ならびに Limonene に対して適用し、壁面沈着フラックスを算出する。

## 5. Flat-Plate Type Test Chamber による $\gamma$ 測定データ

筆者らは Flat-Plate Type Test Chamber を用いて各種の建材表面を対象とした Reaction Probability [ $\gamma$ ] の測定結果を報告している<sup>10)</sup>。本報では慣用的に Ozone を対象とした Reaction Probability を Mass Accommodation Coefficient、Limonene を対象とした Reaction Probability を Sticking Coefficient と呼ぶこととする。

本報での数値解析には、表 1 に示す Ozone ならびに Limonene を対象とした Reaction Probability [ $\gamma$ ] 測定値を用いる。表 1 に示す測定結果は本報 6 節で示す 2 次元居室模型の壁面素材と同一の素材を用いて測定を行ったものである。

## 6. 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、 $1500^x[\text{mm}] \times 300^y[\text{mm}] \times 1000^z[\text{mm}]$  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) 20 [mm] 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  $20 \pm 0.1$  [°C] 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<sup>注3)</sup>。模型に対する供給空気は、化学物質除去を意図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い、その後、温度・湿度を制御した状態で模型内に供給する。また Ozone 等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 にまとめて示す。

表 1 Reaction Probability [ $\gamma$ ] 測定結果

(1) Ozone を対象とした Mass Accommodation Coefficient 測定結果 [ $\gamma$ ]

Building Material	$\gamma$ [-]
Glass	$< 1.1 \times 10^{-7}$
SUS 304	$3.4 \times 10^{-6}$

(2) Limonene を対象とした Sticking Coefficient 測定結果 [ $\gamma$ ]

Building Material	$\gamma$ [-]
Glass	$4.6 \times 10^{-6}$
SUS 304	$2.1 \times 10^{-5}$

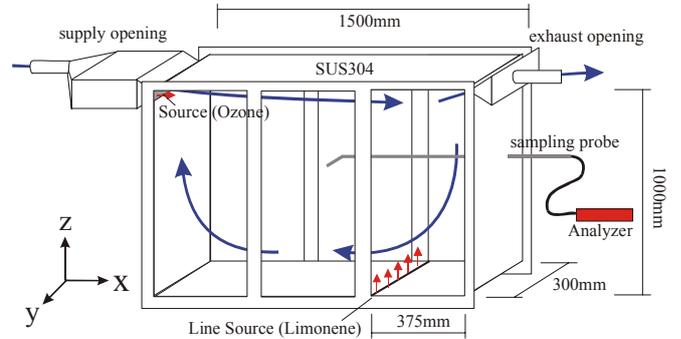


図 1 居室型 2 次元スケール模型概要

表 2 模型実験条件

Room Model Vol.	1500(x) × 300(y) × 1000(z) [mm]
Air Inlet Velocity	$U_{in} = 2.0$ [m/s] and 3.0 [m/s]
Air Change Rate	96 [h <sup>-1</sup> ] and 144 [h <sup>-1</sup> ]
Temperature	$20 \pm 0.1$ [°C]
Relative Humidity	$30 \pm 5$ [%]

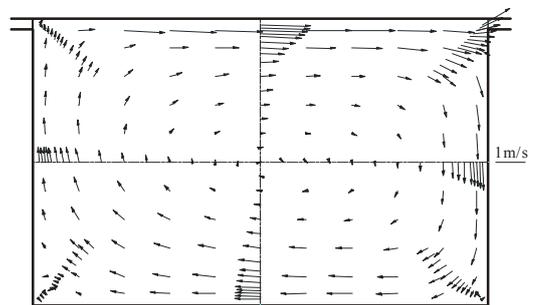


図 2 平均風速分布の測定結果 (LDV)

表 3 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]

表 4 Ozone 分析条件

Ozone Analyzer	UV Photometric Analyzer (SOZ-3300, Seki Electrons, 2 台同時使用)
Meas. Range	0 - 9.999 [ppm]
Min. Range	0.001 [ppm]
Sample Flow	1.5 [L/min]
Average time	10 [min]

## 6.1 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おり、既報<sup>11)</sup>にて詳細を報告している。図2に吹出風速  $U_{in}=3.0$  m/s の場合の平均風速分布の測定結果を示す。天井面に沿って吹出口、対向壁に吸込口を設置している本実験ケースでは、模型内に時計回りの大循環流が生じており、床面隅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実験的に確認している<sup>12)</sup>。

## 6.2 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 は高純度酸素を使用した空冷式の無声放電式オゾンナイザ(Ozone Generator)を用いて定常発生させる。吹出空気のオゾン濃度は 0.300 ppm 一定に制御した条件で実験を行う。実験期間中、吹出口位置での Ozone 濃度  $C_m$  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。

また床面にライン状の Limonene 発生源を設置する。Limonene はパーミエータを用いて、吹出風速 2m/s のケースで完全混合濃度が 0.23 ppm となるよう一定量を発生させる。吹出風速 3m/s のケースにおいても同 flux の発生とする(それ故、完全混合濃度は 0.15ppm となる)<sup>4)</sup>。

## 6.3 実験ケース

居室模型を用いて行う全実験ケースを表3に示す。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。

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 の場合を示す。また添え字(e)は実験ケースであることを示す。

全てのケースで再現性を確認する実験も併せて行っている。

## 6.4 サンプルングおよび分析法

模型内各位置の Ozone 濃度は、模型内に挿入した SUS 304 製のサンプル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 の分析条件を表4に示す。Ozone 濃度計は 2 台同時にサンプルングすることで、1 [ppb]レンジの精度を保証している。同様に、模型内各位置の Limonene 濃度は、模型内に挿入した SUS 304 製のサンプル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 サンプルング)し、加熱脱着の後、GC/MS にて分析を行う<sup>5)</sup>。サンプルング条件ならびに GC/MS の分析条件を表5にまとめて示す。

模型内の濃度測定点を図3に示す。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。

表5 GC/MS 分析条件

GC	HP6890
加熱脱着装置	Gestel TDS (Thermal Desorption System)
Pre-Purge	He による Pre Purge (5min)
加熱脱着温度	20°C(5min)→60°C/min→280°C(2min)
CIS 温度	+5°C(0.01min)→12°C/sec→300°C(3min)
カラム	HP5 (60m×0.25mm×1μm)
オープン温度	40°C(3min)→10°C/min→220°C(10min)
Split Ratio	100 : 1
検出器 (MS)	HP5973MSD

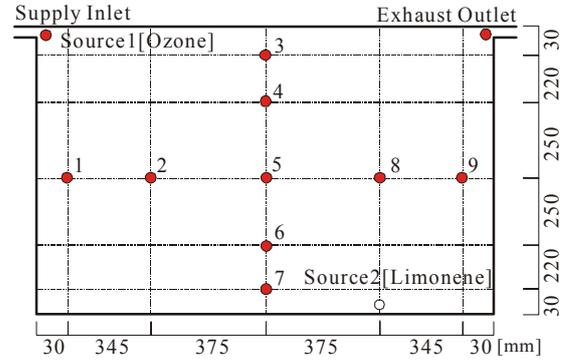


図3 模型内濃度測定点(サンプルング点)

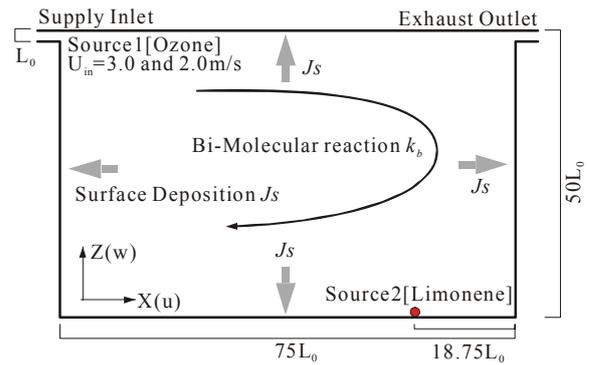


図4 数値解析対象空間概要

表6 計算ならびに解析条件

Turbulence Model	Low Re Type k-ε model (MKC model, 2-Dimensional Cal.)
Mesh	220 (x) × 110 (z)
Scheme	Convection Term: QUICK
Inflow Boundary	$U_{in} = 3.0$ [m/s] and $2.0$ [m/s] $k_{in} = 3/2 \times (U_{in} \times 0.015)^2$ , $\epsilon_{in} = C_{\mu} \times k_{in}^{3/2} / l_{in}$ , $C_{\mu} = 0.09$ , $l_{in} = L_0$ (Slot Width: $0.02$ ) $\times 1/7$
Outflow Boundary	$U_{out} =$ free slip $k_{out} =$ free slip, $\epsilon_{out} =$ free slip
Wall Treatment	Velocity; No-slip, $k _{wall}$ ; no slip, $\epsilon _{wall} = 2\nu(\partial\sqrt{k}/\partial y)^2$ $\gamma$ は表1を参照 $\langle v_T \rangle = 213.4$ [m/s] (Limonene) $\langle v_T \rangle = 360.0$ [m/s] (Ozone)

表7 数値解析ケースならびに排気口濃度( $C_{ext}$ )、室平均濃度( $C_{ave}$ )、除去割合の数値解析結果

ケース	吹出風速	Ozone	Limonene	$C_{ave}$ [ppm]	$C_{ext}$ [ppm]	Removal Ratio [%]	
Case b-2(a)	$U_{in}=2.0$ [m/s]	-	$q_L=15.64$ [ $\mu\text{g/s}$ ] $\gamma=0$	- [O] 0.326 [L]	- [O] 0.231 [L]	Ventilation : 100.0 [L] Wall Dep. : 0.0 [L] Chem. React : 0.0 [L]	
Case 1-2(a)		$C_{in}=0.30$ [ppm] $\gamma=3.4 \times 10^{-6}$ [-]	-	0.288 [O] - [L]	0.289 [O] - [L]	Ventilation : 96.3 [O] Wall Dep. : 3.7 [O] Chem. React : 0.0 [O]	
Case 2-2(a)		-	$q_L=15.64$ [ $\mu\text{g/s}$ ] $\gamma=2.1 \times 10^{-5}$ [-]	- [O] 0.254 [L]	- [O] 0.176 [L]	Ventilation : 76.2 [L] Wall Dep. : 23.8 [L] Chem. React : 0.0 [L]	
Case 3-2(a)		$C_{in}=0.30$ [ppm] $\gamma=3.4 \times 10^{-6}$ [-]	$q_L=15.64$ [ $\mu\text{g/s}$ ] $\gamma=2.1 \times 10^{-5}$ [-]	0.271 [O] 0.238 [L] 0.018 [P]	0.278 [O] 0.165 [L] 0.012 [P]	Ventilation : 92.6 [O] : 71.4 [L] Wall Dep. : 3.4 [O] : 24.6 [L] Chem. React : 4.0 [O] : 4.0 [L]	
		$k_b=5.1 \times 10^{-3}$ [1/ppm/sec]					
Case b-3(a)		$U_{in}=3.0$ [m/s]	-	$q_L=15.64$ [ $\mu\text{g/s}$ ] $\gamma=0$	- [O] 0.217 [L]	- [O] 0.154 [L]	Ventilation : 100.0 [L] Wall Dep. : 0.0 [L] Chem. React : 0.0 [L]
Case 1-3(a)			$C_{in}=0.30$ [ppm] $\gamma=3.4 \times 10^{-6}$ [-]	-	0.292 [O] - [L]	0.293 [O] - [L]	Ventilation : 97.7 [O] Wall Dep. : 2.3 [O] Chem. React : 0.0 [O]
Case 2-3(a)			-	$q_L=15.64$ [ $\mu\text{g/s}$ ] $\gamma=2.1 \times 10^{-5}$ [-]	- [O] 0.180 [L]	- [O] 0.126 [L]	Ventilation : 81.8 [L] Wall Dep. : 18.2 [L] Chem. React : 0.0 [L]
Case 3-3(a)	$C_{in}=0.30$ [ppm] $\gamma=3.4 \times 10^{-6}$ [-]		$q_L=15.64$ [ $\mu\text{g/s}$ ] $\gamma=2.1 \times 10^{-5}$ [-]	0.283 [O] 0.172 [L] 0.009 [P]	0.287 [O] 0.120 [L] 0.006 [P]	Ventilation : 95.7 [O] : 77.9 [L] Wall Dep. : 2.3 [O] : 20.1 [L] Chem. React : 2.0 [O] : 2.0 [L]	
	$k_b=5.1 \times 10^{-3}$ [1/ppm/sec]						

[O] : Ozone、[L] : Limonene、[P] : Hypothetical Products、[Wall Dep.] : Wall Surface Deposition、[Chem. React] : Chemical Reaction

## 7. 数値解析概要

居室模型実験は流れ場ならびに化学物質の拡散場の2次元性が確保されているため、数値解析も2次元にて行う。解析対象空間の概要を図4に示す。吹出スロット幅を代表長さ( $L_0=20\text{mm}$ )とした場合、(x)×(z)= $75L_0 \times 50L_0$ (=1500mm×1000mm)の2次元居室となる。流れ場は低Re型k- $\epsilon$  model (MKC model)により定常解析する<sup>13)</sup>。計算および解析条件を表6にまとめて示す。

解析は実験と同条件とするため、吹出口位置にOzoneの発生源を、床面位置にLimoneneの発生源を設置する。また壁面はOzoneならびにLimoneneの沈着面と仮定する。室温は一定と仮定する。Second Order Rate Constant ( $k_b$ )および壁面吸着の有無により設定した解析ケースを表7にまとめて示す。Case bは床面から発生したLimoneneに対し、(9)式で示した壁面沈着モデルを使用せず、沈着無しの場合(Free Slip条件)で解析を行うケースである。Case1からCase3は表3で示した実験ケースと対応する解析ケースであり、添え字(a)は数値解析ケースであることを示している。

OzoneならびにLimoneneのSUS304に対するReaction Probability ( $\gamma$ )は表1の実験データを適用する。またOzoneならびにLimoneneのSecond Order Rate Constant (二次反応速度定数)はAtkinsonらの測定データ( $k_b=2.1 \times 10^{-16}[\text{cm}^3\text{molecules}^{-1}\text{sec}^{-1}] = 5.1 \times 10^{-3}$  [1/ppm/sec]、23°C)を適用して解析を行う<sup>9),注6)</sup>。

## 8. 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5に示す。模型内にOzoneのみを供給したCase 1-2(図5(1))ならびにCase 1-3(図5(5))では、名目換気時間 $\tau_n$ 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Case 2-2(図5(2))ならびにCase 2-3(図5(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。Case 2-2ならびにCase 2-3ではLimonene発生量が $q_L=15.64$  [ $\mu\text{g/s}$ ]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、空气中での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。

## 9. 数値解析結果

### 9.1 流れ場の解析結果

本解析では、床面近傍では粘性低層まで解析するため壁座標(Wall Unit)  $y^+ \leq 1$ 以内に1メッシュ以上確保している。数値解析による流れ場解析結果の図ならびに実験結果との比較の図は割愛するが、低Reynolds数型k- $\epsilon$  modelによる解析は、模型内流れ場を十分な精度で再現することを確認している<sup>13)</sup>。

### 9.2 模型内濃度分布解析結果

居室模型内のOzoneならびにLimonene濃度分布解析結果を図6に示す。模型内での化学反応、壁面沈着現象等を無視した場合、吹出口から供給されたOzoneは模型内で均一の濃度分布を形成する。また図6(6)、(12)にはOzoneとLimoneneの二分子反応によるSink Termが、その場で仮想的な反応生成物質のSource Termとなると仮定した場合の、反応生成物質の濃度分布を示している。

$U_{in}=2.0$  m/sにおいて、壁面沈着効果を組み込んでOzone濃度分布を予測したCase 1-2(図6(2))、Limonene濃度分布を予測したCase 2-2(図6(3))、ならびに壁面沈着効果に加えて二分子反応モデルを組み込んで

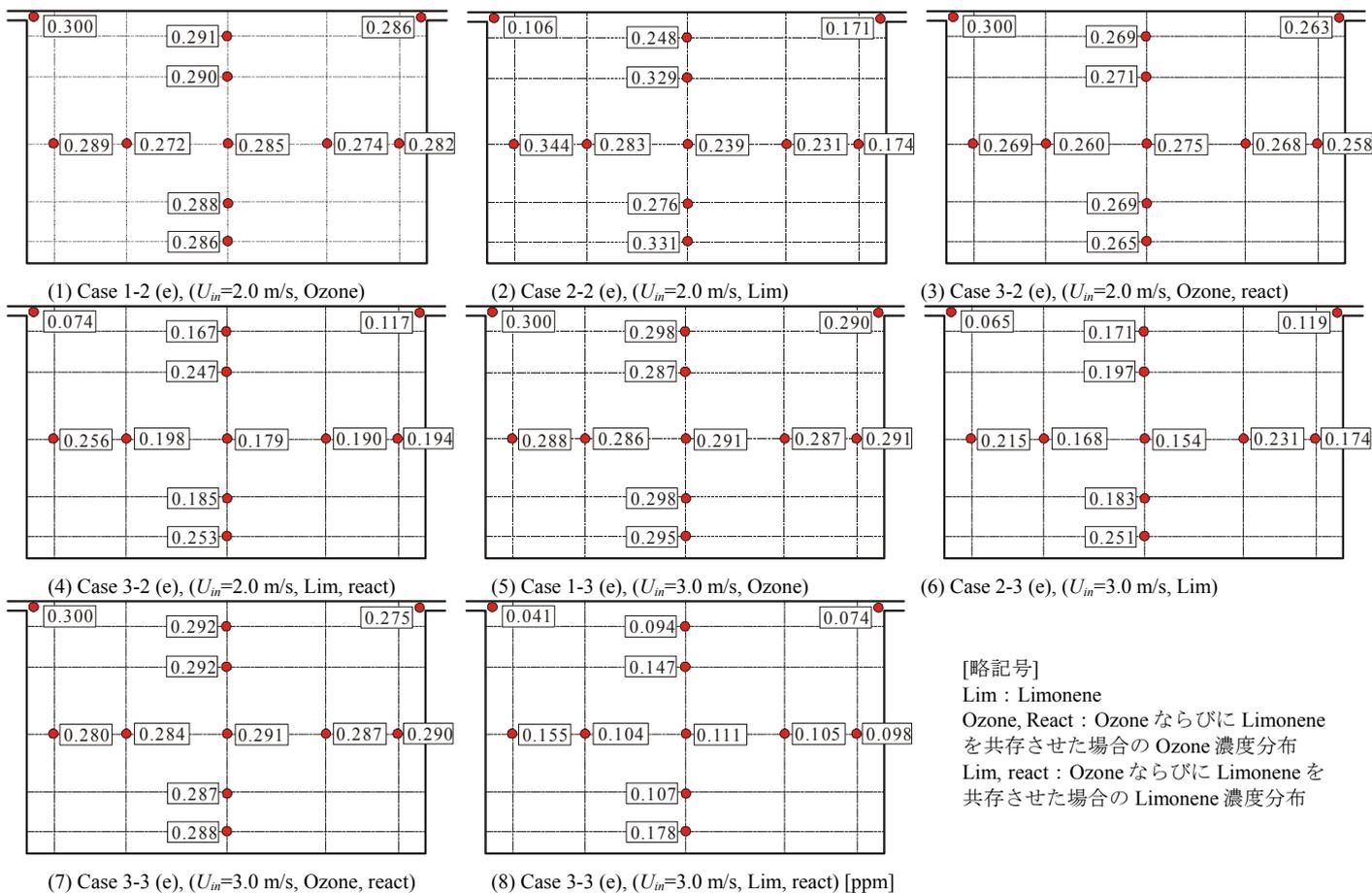


図5 居室模型内濃度分布測定結果(実験)

Ozone ならびに Limonene の濃度分布を予測した Case 3-2 (図6(4)~(5)) は、図5に示した実験結果と比較した場合、定性的には十分な精度で濃度分布性状を再現していると言える。 $U_m=3.0$  m/s のケースにおいても、定性的にはほぼ同様の濃度分布再現性となっている。

図7に模型中心位置( $x=750$ mm 位置)における上下方向( $z$  方向 0~1000 [mm])の Ozone ならびに Limonene の濃度分布比較を示す。吹出口から供給された Ozone の濃度分布と比較して、床面から発生した Limonene は、模型内で大きな不均一濃度分布を形成する様子が観察できる。特に Limonene のみを発生させた Case 2-2 (図7(2))ならびに Case 3-2 (図7(4))において実験結果と数値解析結果の若干の差が見られるものの、壁面沈着モデルならびに二分子反応モデルを組み込んだ CFD 解析結果は、Ozone ならびに Limonene の反応による濃度低下現象を定性的には十分な精度で再現することが確認された。

### 9.3 換気効果と Ozone および Limonene の除去割合

数値解析結果を基に、各解析ケースにおける Ozone ならびに Limonene の換気による除去割合、壁面沈着による除去割合、二分子反応による除去割合を算出した結果を表7にまとめて示す。吹出風速  $U_m=2.0$  m/s のケースでは二分子反応による除去割合は4%程度であり、Limonene の壁面沈着割合 24.6%ならびに換気除去割合 71.4%と比較して相対的に小さい値となった。吹出風速  $U_m=3.0$  m/s のケースでは換気量増加に伴う換気除去効果が増加し、名目換気時間が小さくなることで(即ち吹出風速が大きくなることで)、壁面沈着割合、化学反応割合が低下する結果となった。

### 9.4 考察

既報<sup>(\*)11)</sup>で示したとおり、本報で使用した低 Re 数型  $k-\epsilon$  model による解析は、居室型模型内の流れ場を十分な精度で再現することを確認している。そのため、Ozone ならびに Limonene 濃度分布に関し、図7に示した実験と数値解析結果の差異は、Ozone ならびに Limonene の移流・拡散解析に適用した壁面沈着モデル(9式)と二分子反応モデル(3式)の予測精度に強く依存する。今回の実験条件は吹出風速が相対的に大きく、即ち名目換気時間が短い条件であったため、模型実験の時間スケールでは Ozone ならびに Limonene の反応による除去割合が数[%]の条件となっている。定性的な数値解析の予測精度は十分であると推定されるが、数[%]オーダーの差異をターゲットとした定量的な予測精度検証を行うには厳しい実験条件となっている。今後、更に吹出風速を低減し、相対的に名目換気時間を長くした実験を実施することで、数値解析予測精度の定量的な検証を行っていく予定である。

### 10. 結論

本研究では、Ozone ならびに Limonene に着目し、乱流場での移流・拡散現象、気中での化学反応現象、ならびに壁面沈着現象に関して、2次元居室モデルを用いた濃度分布測定を実施し、数値解析検証用の基礎データを蓄積した。

更に居室模型実験条件を対象として、Ozone ならびに Limonene の移流・拡散方程式中に壁面沈着モデルならびに二分子反応モデルを適用し、居室模型内濃度分布予測を行った結果、定性的には十分な精度で実験結果を再現することを確認した。

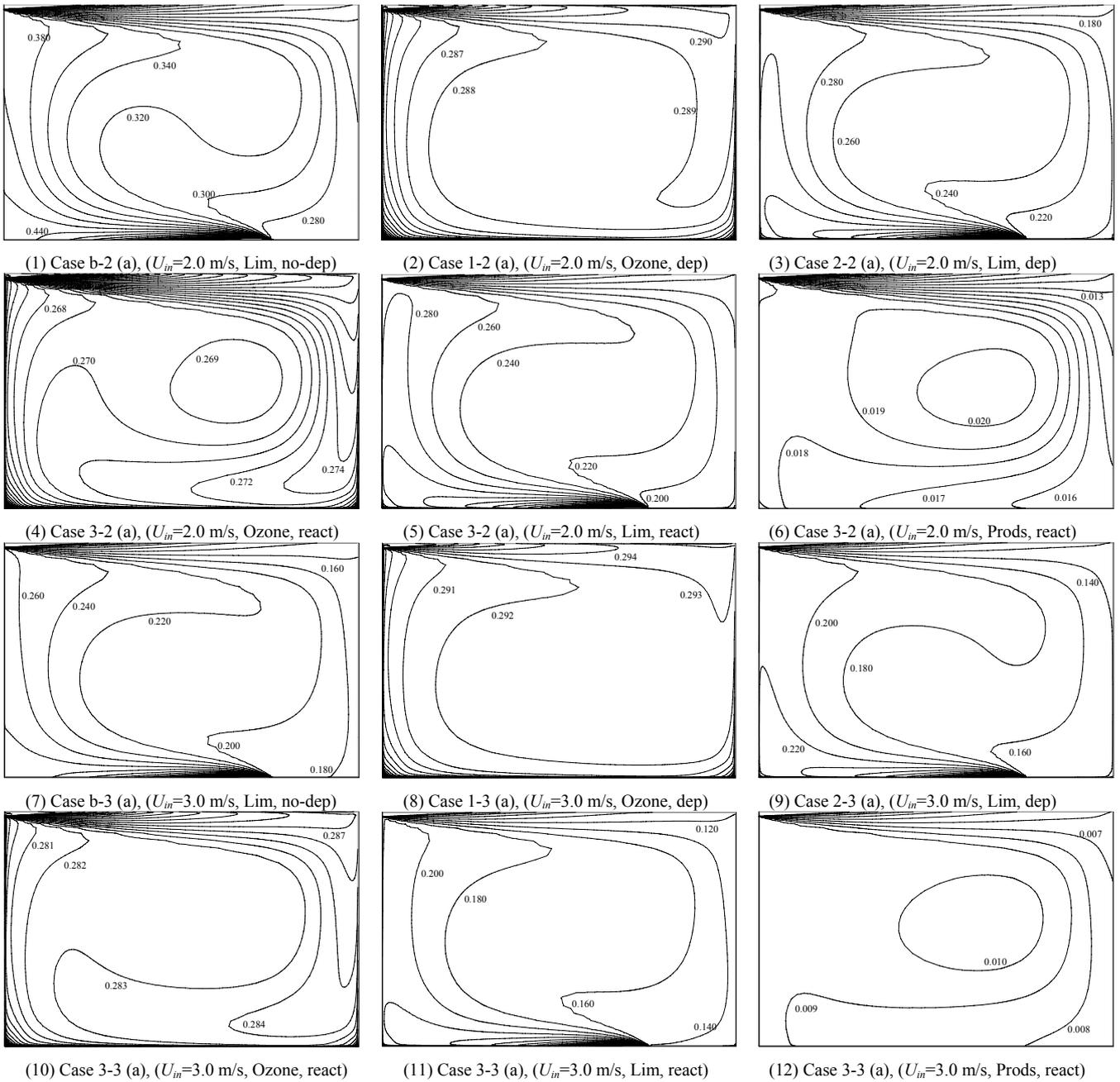


図6 居室模型内濃度分布解析結果 (CFD) [unit; ppm]

### 謝辞

本研究を実施するに当たり、Prof. C.J.Weschler (ICIEE, DTU)から貴重なご助言を頂いた。また、実験の実施ならびに測定データの取り纏めは細谷聡氏(研究当時東京工芸大学大学院)の労に負う所大である。記して深甚なる謝意を表する次第である。

### 注釈

- [1] 本報の定式化では Weschler らの定式化<sup>2)</sup>を参考に、室内環境中の濃度単位として汎用的に用いられている体積濃度比 ppm を使用している。  
体積濃度比  $V/V_{\text{air}}$  = モル分率  $n/n_{\text{air}}$  = 分圧比  $p/P$  であり、体積濃度比 ppm を用いた定式化はモル濃度系(モル分率)を用いた定式化と整合する。
- [2] 壁座標(Wall Unit) $y^+$ とは、壁面からの距離  $L_y$  と壁面摩擦速度  $U^*$

( $=\sqrt{\tau_w/\rho}$ )で定義される無次元距離を示す。

- [3] 今回解析対象とした居室模型(1.5m(x)×1.0m(z)、吹出風速 3.0m/s)は、Reynolds 数の一致を条件とした場合に、4.5m(x)×3.0m(z)で吹出風速が 1.0m/s(吹出スロット幅は 0.06m)の空間に対応することとなる。同様に吹出風速 2.0m/s の場合には、実空間スケールで吹出風速 0.67 m/s 程度に相当することとなり、流れ場の観点において、1/3 スケールの縮小模型実験を実施したという点では、実現象に相当する妥当な境界条件といえる。
- [4] Ozone は分子式  $O_3$ 、分子量  $M=48$ 、空気中での分子拡散係数  $D=1.81 \times 10^{-5}$  [ $m^2/s$ ]。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  $D=6.2 \times 10^{-6}$  [ $m^2/s$ ]。
- [5] 本研究では Ozone による分解を考慮し、SUPELCO 社製の Carbotrap349 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

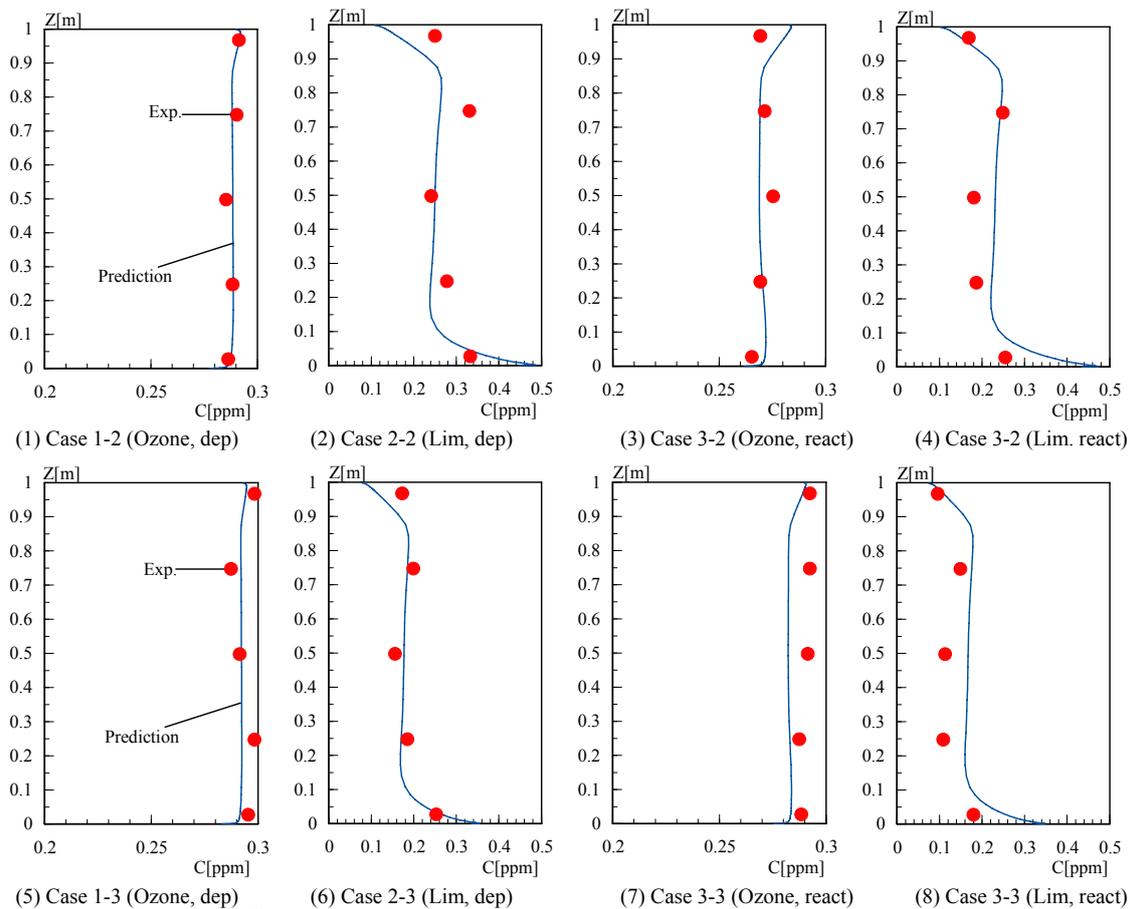


図7  $x=750\text{mm}$ 位置のOzoneならびにLimoneneの濃度分布比較 ( $z=0\sim 1000\text{mm}$ 、CFDと実験結果)

Carboxen-1003)の Thermal Desorption Tube である。

- [6] 一般に、Second Order Rate Constant (二次反応速度定数)の単位系として  $[\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{sec}^{-1}]$  が用いられる場合が多い。本研究では濃度単位系として ppm を使用しているため、単位系をそろえて理解を容易にするため Second Order Rate Constant の単位として  $[1/\text{ppm}/\text{sec}]$  を使用する。

#### 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 and HC. Shields, The Influence of Ventilation on Reactions Among Indoor Pollutants : Modeling and Experimental Observation, *Indoor Air*, Vol. 10, No. 2, pp.92-100, 2000
- [3] CJ. Weschler, Chemical Reactions Among Indoor Pollutants: What We've Learned in the New Millennium. *Indoor Air* 14 (Suppl 7), pp. 184-194, 2004
- [4] 村上周三、加藤信介、伊藤一秀：床材からの内部拡散支配型物質放散に対する材料温度の影響と換気除去効果 CFD 解析による室内の化学物質空気汚染の解明 第1報：日本建築学会計画系論文集 No. 523、1999.9、pp 63- 69
- [5] 近藤靖史、村上周三、加藤信介、藤村淳一、伊藤一秀、山本明：多孔質固体内部における物質拡散のモデル化とミクローマクロモデルによる室内濃度予測 揮発性有機化合物(VOCs)の吸脱着・放散現象のモデル化とその数値予測 第1報：日本建築学会計画系論文集、No. 535、2000.9、pp 15-21
- [6] CJ. Weschler and HC. Shields, Experiments Probing the Influence of Air Exchange Rates on Particles Generated by Indoor Chemistry. *Indoor Air 2002, Ninth International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, Monterey, California, June 30 - July 5, pp. 500-505, 2002
- [7] 鎌直樹、川尻第貴、並木則和、藤井修二：室内空気中のオゾンによる VOC の粒子生成：日本建築学会環境系論文集、No.585、2004.11、pp35-39
- [8] DN Sørensen and CJ Weschler (2002). Modeling Gas Phase Reactions in Indoor Environments Using Computational Fluid Dynamics. *Atmospheric Environment*, 36 (1): pp. 9-18.
- [9] 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
- [10] 伊藤一秀、加藤信介：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、2005.10、pp 37-43
- [11] 伊藤一秀、加藤信介、村上周三：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、2000.8、pp 49-56
- [12] 伊藤一秀、加藤信介：各種建材を設置した居室模型内オゾン気中濃度分布の測定と沈着モデルを組み込んだ数値解析：空気調和・衛生工学会論文集、No. 104、2005.11、pp 41-50
- [13] S Murakami, S Kato, T Chikamoto, New low Reynolds-number k-ε model including damping effect due to buoyancy in a stratified flow field. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 39, 3483-3496, 1996
- [14] Sarwar G., Corsi R, Allen D, and Weschler CJ (2002). The Significance of Secondary Organic Aerosol Formation and Growth in Buildings: *Proceedings of Indoor Air 2002, California*, pp. 506-511
- [15] 岩下剛,他,杉材から発生するセスキテルペンとオゾンとの化学反応によるセスキテルペン濃度の減少とホルムアルデヒド生成の可能性に関する検討,日本建築学会環境系論文集, No.581,2004.7, pp53-58