

室内環境中のオゾンに起因する化学反応のモデル化 と濃度予測・制御への展開

原嶋, 寛

<https://doi.org/10.15017/1654936>

出版情報：九州大学, 2015, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

室内環境中のオゾンに起因する

化学反応のモデル化と濃度予測・制御への展開

2016年3月

原嶋 寛

博士学位論文

室内環境中のオゾンに起因する
化学反応のモデル化と濃度予測・制御への展開

2016年3月

九州大学大学院 総合理工学府

環境エネルギー工学専攻

原嶋 寛

目次

第 1 章 序論

1.1 研究の背景と目的	1
1.2 オゾンガスに着目した既往研究	2
1.2.1 除染を除いたオゾンガスに着目した既往研究	3
1.2.2 オゾンガスを用いた除染および微生物制御に関する既往研究	4
1.3 本論文の構成	7

第 2 章 流体等の数値解析手法

2.1 はじめに	12
2.2 流れ場の数値解析	12
2.2.1 流体解析の基礎方程式	12
2.2.2 乱流モデル	18
2.3 濃度場の数値解析	32
2.4 熱湿気同時移動現象の数値解析	39
2.5 まとめ	41

第 3 章 オゾン/VOCs 反応由来の二次有機エアロゾル生成に関するダクト型チャンバー実験

3.1 はじめに	44
3.2 室内環境中での SOA に関する既往研究	44
3.3 化学物質およびエアロゾルに関するサンプリング・測定法	45
3.3.1 化学物質に関するサンプリング・測定法	45
3.3.2 エアロゾルに関する測定法	49
3.4 理論	56
3.4.1 空気中でのオゾン及び VOC の輸送現象に関する支配方程式	56
3.4.2 二分子反応モデリング	56
3.4.3 SOA 生成に関する数理モデル	57
3.5 実験概要	58
3.5.1 ダクト型実験装置の概要	58
3.5.2 対象とする化学物質	59
3.5.3 実験ケースと測定概要	60
3.6 実験結果	64
3.6.1 ダクト型実験装置内でのオゾンおよび VOC 濃度分布の測定結果	64

3.6.2	2次反応速度定数 k_b の推定	69
3.6.3	ダクト型実験装置内での SOA 測定結果	70
3.6.4	分配係数 Y の推定	72
3.6.5	考察	72
3.7	室内環境中でのオゾン-テルペン反応に伴う SOA 核生成に関する基礎的考察	74
3.7.1	室内環境中での SOA 生成のモデル化	74
3.7.2	モデルパラメータの同定法	76
3.7.3	ダクト型実験装置を用いた反応実験を対象とした理論的検討結果	77
3.7.4	考察	84
3.8	まとめ	85

第4章 区分分割法を用いたオゾン-テルペン反応に伴う

SOA 不均一核生成・凝集反応の数値予測

4.1	はじめに	90
4.2	簡易的な化学反応ならびに SOA 生成モデルを用いた数値解析	91
4.2.1	二分子反応ならびに SOA 生成に関する数理モデル	91
4.2.2	数値解析概要	93
4.2.3	解析結果	95
4.2.4	考察	97
4.3	SOA 粒径分布の数値計算法	98
4.3.1	区分分割法による粒径分布解析	98
4.3.2	移流・拡散	100
4.3.3	反応生成項と Burst Nucleation	100
4.3.4	凝集生成・消滅項	101
4.3.5	重力沈降	102
4.3.6	その他の影響因子	102
4.3.7	SOA の壁面沈着モデル	103
4.4	3次元 CFD 解析と区分分割法による粒径分布解析に関する数値解析概要	104
4.4.1	解析対象空間	104
4.4.2	解析条件	104
4.4.3	解析ケース	106
4.4.4	粒径分布の区分分割	108
4.5	解析結果	109
4.6	考察	111

4.7 まとめ	113
第5章 オゾン壁面沈着フラックスの湿度依存性とモデル化	
5.1 はじめに	118
5.2 オゾンの壁面沈着モデル	119
5.3 オゾンの Deposition Velocity および Mass Accommodation Coefficient に関する既往研究	122
5.4 湿度依存性を組み込んだオゾンの壁面沈着モデルの提案とパラメータ同定	124
5.4.1 湿度依存性を組み込んだオゾンの壁面沈着モデルの提案	124
5.4.2 湿度依存型モデルのパラメータ同定	126
5.4.3 湿度依存型パラメータ $k_{s,o}$ の γ 型モデルへの適用	131
5.5 単純モデルルームを対象とした感度解析の概要	132
5.5.1 解析空間	132
5.5.2 流れ場の解析概要	133
5.5.3 解析ケース	134
5.6 単純モデルルームを対象とした感度解析の結果	135
5.6.1 流れ場の解析精度	135
5.6.2 オゾン濃度場の感度解析結果	137
5.7 まとめ	142
第6章 総括	
6.1 本研究の総括	147
6.2 本研究の今後の課題と展望	150
研究業績一覧	152
謝辞	154

第 1 章

序論

第1章 序論

1.1 研究の背景と目的

生活様式の変化に伴う汚染源の変化ならびに計測技術の進歩に伴う新たな汚染物質の顕在化等により室内環境中での空気汚染問題が多様化、複雑化している。例えば、シックハウス問題に代表される揮発性有機化合物(VOCs ; Volatile Organic Compounds)及びホルムアルデヒド等の微量化学物質による空気汚染問題がある。こうした問題は、欧米各国が先駆的に着目し、日本でもここ数年に渡り盛んに研究が行われてきた。また、ダンプハウス問題に代表される室内の高湿度環境と微生物、各種アレルゲンによる健康影響問題等も顕在化している。この問題は高断熱・高气密化、新素材の利用などによる居住環境改善策の副作用ともいふべき環境問題として位置づけることができる。微量化学物質による空気汚染問題に関しては、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いえよう。

しかし、近年では、単一の汚染物質による一時的な健康影響のみならず、化学反応等に由来する二次的な汚染とその人体影響が問題視され始めている¹⁻¹⁾。室内環境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、その結果として中間生成物ならびに最終反応生成物を生産することが確認されており、その反応生成物は反応前の物質よりも遥かに大きな人体への健康・生理影響を与える可能性が指摘されている^{1-1,2,3,4,5)}。特に導入外気等に由来するオゾン(ozone)が室内に存在する場合、芳香剤や建材等から放散されるテルペン(terpene)類化学物質と反応することで気中分散粒子である SOA(Secondary Organic Aerosol, 二次有機エアロゾル)が生成されることが確認されている。SOA は、室内環境中での二次的な空気汚染物質として懸念され、健康影響に加え室内環境満足度にも大きな影響を与えるとの報告例もある¹⁻⁶⁾。室内環境中での SOA 生成に関しては、実態調査の事例報告が一定量存在するものの、室内環境中に特化した SOA 生成や粒径分布変化に関する予測モデルの構築や数値解析手法について論じた報告例は皆無といえる。さらに SOA の生成後には、凝集反応等により粒径分布が変化していくと予想されるが、この点に関する物理化学的メカニズムも十分な解明にはいたっていないのが実情である。

また、オゾンについては、室内環境の除染剤としても近年注目され始めている。本論では感染制御を目的とした微生物の殺滅を消毒(disinfection)と称し、汚染された機器や建材等からの微生物汚染除去を除染(decontamination)と定義する。また単純に微生物の働きを失わせることを不活性化(inactivation)と呼び、これらを含め微生物の一部またはすべてを殺滅す

る広義の意味の用語として殺菌(killing of microbe)と定義する^{1-7,8)}。従来、医薬品製造および医療分野では、ホルムアルデヒドガスが除染剤として使用されてきたが、ホルムアルデヒドは前述の通り、シックハウス症候群等の原因物質とされ、その室内使用量が規制されているため、ホルムアルデヒドに替わる代替剤が求められている。オゾンはその強い酸化力から盛んに研究がなされているが、これらの過半は実際の現場での応用事例報告が多く、実用上の知見が蓄積しつつあるものの、除染メカニズムの理解については未解明の課題が多く残っている。オゾンガスを用いた除染に関しては、現時点でも多くの課題があり、効率的かつ安全な運用に向けた予測評価手法の構築が重要といえる。

このような背景のもと、本論では室内環境中でのオゾンならびに他の化学物質を対象とした各種反応現象、反応後の生成物質に着目した研究を行う。詳細は後述するが、移流の存在する条件下にて気相のオゾンならびに他の化学物質の反応実験を実施し、SOA生成現象の解明や各種数理モデルの検討を行う。さらに検討した数理モデルを用いてCFDベースの室内濃度分布予測手法を開発することを目的とする。

1.2 オゾンガスに着目した既往研究

オゾンは、常温では無色で、特有の刺激臭を有する。1840年にC.F.Schönbeinによりその存在が明らかにされ、ギリシャ語のOZEIN(におう)にちなんでOzoneと命名されている¹⁻⁹⁾。オゾンは酸素の同素体であり、大気中にも低い濃度(ppbレベル)で存在する。表-1.1にオゾンの基本性質を整理して示す。

表-1.1 オゾンの基本性質¹⁻⁹⁾

Molecular Formula	O ₃
Molecular Weight	47.998
Boiling Point	-111.9°C(at atmospheric pressure)
Melting Point	-192.7°C(at atmospheric pressure)
Density	2.144g/L(at 0°C)
Color	colorless or light blue(Gas)/dark blue(liquid)

1.2.1 除染を除いた室内環境中でのオゾンガスに着目した既往研究

本節では、特にオゾンを汚染物質と見なした場合の研究事例をレビューする。オゾンは、大気上層部にて光化学反応により生成されているが、その生成メカニズムや有機化合物との反応性に関しては1980年代より Atkinson らによって包括的な研究成果が報告されている^{1-10,1-11)}。オゾンによる有機化学、有機化学合成に関する歴史は古く、例えば Bailey による包括的なレビュー論文が1950年代に報告されており¹⁻⁹⁾、また近年では Hunter と Oyama による良質のテキストが出版されている¹⁻¹³⁾。オゾンに関する疫学的視点での報告に関しては、屋外のオゾン濃度と罹病率および死亡率との関連性に関する調査報告例がある。これらの報告では、オゾンの長期曝露は成人男性の喘息の発症と高い相関があることや濃度上昇に伴う地域の死亡率増加への有意な影響が指摘されている^{1-14,15)}。大気環境中でのオゾンに関する研究蓄積は豊富である一方、2000年以降になり、室内環境中でのオゾンに関する研究が活発となっている。特に、近年になって米国においては外気中のオゾン濃度の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報告されているが、この外気中のオゾンが換気によって室内導入されること、加えて、室内の OA 機器等(旧式のプリンタやコピー機)からの発生と相まって、室内のオゾン濃度の上昇が懸念されている¹⁻³⁾。前述の通り、オゾン自身は毒性を有する他、強力な酸化力を有することから、その反応の結果として室内環境中でも各種の 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も指摘されている。特に、オゾンはテルペン類化学物質との気相反応を誘発し、その結果として二次有機エアロゾル(SOA)の生成が確認されており、この SOA は、その前駆体よりも人体影響が懸念されるとの指摘もある^{1-1,2,3,4,5)}。テルペン類化学物質も芳香剤や木質系建材からも放散されるため、室内環境中での二次的な空気質汚染源になりうることが問題視されている。室内環境中でのオゾン-テルペン類化学物質の気相反応現象に着目した現象メカニズムの解明や予測評価手法に関する研究は盛んに行われている。これらの研究により、室内環境中でのオゾンガス濃度に関する予測評価手法は、ある程度の精度で予測評価が可能なが示されており、加えて、オゾンと他の化学物質との反応現象に関する CFD ベースの予測手法に関する研究事例もあり¹⁻¹⁸⁾、基本的な実験法や数理モデリングの方向性は示されているものの、反応速度定数といったモデルパラメータの整備が遅れているのが現状といえる。

1.2.2 オゾンガスを用いた除染および微生物制御に関する既往研究

オゾンガスによる除染および微生物制御を目的とした研究は、一定量存在する。表-1.2には、温湿度、濃度および暴露時間の観点で殺菌効果を整理した結果を示す。

オゾンガスによる殺菌効果は、温度、湿度、濃度および暴露時間などが大きな影響因子と推察されている。AhmetらとIshizakiらが、*Bacillus subtilis*について、空気温度 22°C程度、相対湿度 90%、濃度 1500ppm一定の条件下での小型チャンバーを用いた暴露試験による D 値を報告している。彼らの報告結果より、初発菌数を 1/10 まで死滅させるために必要な CT 値(以下、 $CT_{1/10}$ 値)は、Ahmetらが 64500[ppm·min]、Ishizakiらは 18000[ppm·min]程度と試算される。殺菌効果は、ガス濃度と処理時間(または暴露時間)の積に比例するとされている。濃度(Concentration)と時間(Time)の積(積分値)を CT 値とし、殺菌効果を表す指標として汎用的に用いられている。Sakurai, Shintaniらの報告では、*Geobacillus stearothermophilus*を対象に温度、相対湿度および濃度をパラメトリックに変化させたチャンバー暴露試験による D 値が報告されている。D 値(D-value, Decimal Reduction Time)とは、死滅率を示す方法であり、微生物を 90%殺滅するために必要な時間を示す。温度 25°C,相対湿度 90%,濃度 15000ppm一定の条件下での D 値を用いて試算された $CT_{1/10}$ 値は 79500[ppm·min]程度となった。また、岩村らは、*Geobacillus stearothermophilus* 及び *Bacillus atropheus* の 10^3 CFU(CFU, Colony Forming Unit)の BI を用いたチャンバー内でのオゾンガス暴露試験の結果より、22°C, 相対湿度 80%一定条件で、 10^3 CFU 死滅させるための CT 値は 24000[ppm·min](200ppm×120min)であると報告している。柳らの報告では、真菌である *Escherichia coli* を対象に、温度 25°C,相対湿度 50%,オゾンガス濃度 2ppm一定に制御された条件下における小型チャンバー暴露試験が報告されている。彼らの報告より、 $CT_{1/10}$ 値は 80[ppm·min]程度と試算される。Hudsonらは、室温環境、濃度は 0.05ppm一定条件下での Norovirus に関する不活性化効果を報告している。例えば、医療福祉施設内での感染制御や防カビを目的とした場合には、オゾンガスを用いた除染の優位性は十分にあると考えられる。しかしながら、オゾン濃度レベルと暴露時間については検討範囲が広範で、前述した CT 値または $CT_{1/10}$ 値もオーダーは一致しているものの、数値には比較的大きなバラつきもみられることから、作用メカニズムに基づいた用量-反応関係が定量化されるには更なる研究成果の蓄積が望まれる。

新谷は、代表的な薬剤の制御因子やその要求数値をチャンバースケールの知見も踏まえながら詳細に整理した結果を報告しており、特に温度、湿度、濃度レベルに関する知見を表-1.3に整理して示す。

表-1.2 および 1.3 の知見を踏まえ、他の薬剤と比してオゾンガスの適用範囲は広いといえよう。微生物制御に関する既往研究調査より、オゾンガスに関する汎用的な知見は十分ではないが、比較的広範な微生物に対する作用効果は確認されており、室内環境除染へのオゾンガス利用は、実用性の高い手法になりうる。しかしながら、これらの報告例は、空間スケールが小さく且つ完全混合系のチャンバー実験による知見が過半であり、実大建築スケールで各種パラメータの空間分布の影響を検討している報告はほとんどない。チャンバー実験のみならず計算流体力学 CFD を用いた建築スケールの3次元空間の詳細な予測結果と併せて検討していくことで汎用的な知見の蓄積や今後の更なる発展に繋がると考えられる。

表-1.2 オゾンガスによる微生物制御に関する既往研究および各種制御因子

Target	Air Temp.[°C]	Relative Humidity[%]	Concentration [ppm]	Maximum Exposure Time[min]	Reference
<i>Bacillus subtilis</i> spores	21 to 22	70, 80, 90, 95	500, 1000, 1500, 5000	240	Ahmet et al. 1-24)
<i>Geobacillus stearothermophilus</i>	15,25,35	70, 80, 90	5000, 10000, 15000	Comparison based on D-value	Sakurai et al. 1-25)
<i>Geobacillus stearothermophilus</i>	23	20	200, 250, 300	480 to 240	Kodera et al. 1-26)
<i>Bacillus</i> spores (six strains of <i>Bacillus</i> species)	22±1	50, 70, 80, 90, 95	1500	360	Ishizaki et al. 1-27)
<i>Escherichia coli</i> O157 <i>Listeria monocytogenes</i> <i>Salmonella Typhimurium</i>	18 to 20	95	1, 3, 5, 7, 9	1440	Nurul et al. 1-28)
<i>Norovirus</i>	Less than 23	More than 70	20 to 25	20	Hudson et al. 1-29)
<i>Bacteriophage</i> phiX174 <i>Bacteriophage</i> MS2 <i>Bacteriophage</i> T7 <i>Bacteriophage</i> phi6	25 to 28	55, 85	0.6, 0.9, 1.2	40 80 120 40	Chunchiehet al. 1-30)
<i>S. aureus</i> <i>Escherichia coli</i> . <i>C. cladosporioides</i> <i>Penicillium pinophilum</i> <i>Aspergillus niger</i>	25	50	2(<i>S.aureus</i>) 0.5, 1, 2, 6(<i>E.coli</i>) 10(fungi)	10(<i>S.aureus</i>) 60(<i>E.coli</i>) 300(fungi)	Yanagi et al. 1-31)
<i>Bacillus cereus</i> <i>Bacillus cereus</i> spores <i>Escherichia coli</i> .	20.0±0.5	70±3	0.1, 0.5, 1.0 1.0, 5.0, 7.0, 9.0 0.1, 0.5, 1.0	360	Meltem et al. 1-32)

表-1.3 オゾンガスによる微生物制御に関する既往研究および各種制御因子^{1-33,34,35)}

Regulation Factor\Agent	Ozone	Formaldehyde	Hydrogen Peroxide	Chlorine Dioxide
Required Temperature[°C]	-	More than 18	Less than 50	27 to 30
Required Relative Humidity[%]	More than 80	More than 50	-	70 to 90
Required Concentration[ppm]	-	6 to 50	More than 10	10 to 50

1.3 本論文の構成

第1章「序論」では、本研究の背景を示すと共に、既往のオゾンガスに着目した研究について述べ、取り組むべき課題の明確化を行っている。

第2章「流体等の数値解析手法」では、本研究の基礎となる流体の数値シミュレーション手法に関して概説する。本研究では RANS モデルを用いた流体解析を行うが、RANS モデルとして最も代表的な標準 $k-\varepsilon$ model, 低 Re 型 $k-\varepsilon$ model に関して示す。さらに参考として LES に関する標準 Smagorinsky model と Dynamic Smagorinsky model を紹介する。また、スカラ量の輸送方程式による物質濃度分布予測手法に関して説明すると共に、オゾンの壁面沈着現象に関する湿度依存型の数値モデルの検討時に考慮する熱湿気同時移動現象論についても説明する。

第3章「オゾン/VOCs 反応由来の二次有機エアロゾル生成に関するダクト型チャンバー実験」では、化学物質のサンプリング法から各種の定性、定量法について説明する。さらにエアロゾルのサンプリング法に関して説明し、濃度や粒径に関する計測法について説明する。第3章では、オゾンを中心とした酸化的環境下における気相化学物質の反応現象、特に室内に存在するオゾンと VOCs に着目する。移流・拡散の存在する条件下にて気相のオゾンならびにテルペン類、芳香族系炭化水素、アルデヒド類の濃度減衰試験を実施し、2次反応速度定数 k_b (Second Order Rate Constant) の推定結果を示す。加えて、反応生成物質である SOA の濃度履歴、粒径分布履歴を測定することでの気相のオゾン、各種化学物質から粒子状物質への変換割合である分配係数 Y (Partition Coefficient もしくは Fractional Aerosol Yield と称されることが多い) の推定を行う。本論で測定する反応速度定数 k_b ならびに分配係数 Y は、次章で行う各種化学物質を対象とした CFD (計算流体力学) ベースの室内濃度分布予測を構築するための基礎的な境界条件となる。また、本章では、前述した基礎実験結果を対象として、反応初期の SOA 生成に着目した核生成・凝集メカニズムに関して理論的に考察する。

第4章「区分分割法を用いたオゾン-テルペン反応に伴う SOA 不均一核生成・凝集反応の数値予測」では、ダクト型実験装置を用いて実施されたオゾン-リモネン反応および SOA 生成実験を再現する数値解析を実施することで予測モデルの精度検証を行う。特に、SOA 生成をマクロに予測することを第一に考えた簡易的な化学反

応ならびに SOA 生成モデルを用いた数値解析と生成後の SOA に関する粒径変化を詳細に解析するモデルを用いた数値解析手法の2つを検討する。後者では、その粒径分布変化を詳細に予測することを目的とした2次反応速度定数を用いた SOA 生成モデルに加え、粒子の輸送方程式に区分分割法を用いた解析法を検討する。さらにオゾン-リモネン反応による粒子生成の時間依存性を陽に表現する為、瞬時的な凝集核生成モデル(Burst Nucleation Model)を導入した結果も併せて示す。

第5章「オゾン壁面沈着フラックスの湿度依存性とモデル化」では、オゾンの壁面沈着現象への湿度依存性が指摘されているものの、具体的なモデル化の方針が示されるには至っていない現状を鑑みて、オゾンの沈着現象を再現する上で重要となる沈着速度(Deposition Velocity)や沈着確率を表現する Mass Accommodation Coefficient(または Reaction Probability)の湿度依存性に関して、特に Peer Review Journal に投稿された既往実験結果をレビューした上で、湿度依存性を陽に組み込んだ沈着フラックスのモデル化に関して議論する。

第6章「総括」では、各章で得られた結果を要約し、本論文の研究成果を明らかにすると共に、本研究成果の今後の課題と展望について述べ、結論とする。

[参考文献]

- 1-1) C. J. Weschler : Changes in indoor pollutants since the 1950s, *Atmospheric Environment*, 43, pp. 153-169, 2009
- 1-2) C. J. Weschler : Ozone's Impact on Public health: Contributions from Indoor Exposures to Ozone and Products of Ozone- Initiated Chemistry, *Environmental Health Perspectives*, Colume 114, Number 10, pp. 1489-1496, 2006
- 1-3) C. J. Weschler : Ozone in Indoor Environments: Concentration and Chemistry. *Indoor Air* 10 (4), pp. 269-288, 2000
- 1-4) C. J. Weschler : Chemical reactions among indoor pollutants: what we've learned in the new millennium, *Indoor Air* 14 (Suppl 7), pp.184-194, 2004
- 1-5) C.J. Weschler, H.C. Shields : Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles : *Atmospheric Environment*, 33 (15), pp. 2301-2312, 1999
- 1-6) P Wolkoff, Clausen, PA, Wilkins, CK and Nielsen, GD : Fromation of Strong Airway Irritants in Terpene / Ozone Mixture, *Indoor Air*, 10, pp. 82-91, 2000
- 1-7) ヤン・ハウス, 高階雅紀(監修):医療現場の清浄と滅菌:中山書店, 2012
- 1-8) 土戸哲明ら:微生物制御, 科学と工学:講談社, 2002
- 1-9) 杉本英俊:オゾンの基礎と応用, 光琳, 1996
- 1-10) Roger Atkinson and William P. L. Carter : Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions : *Chemical Reviews*, Vol. 84, No. 5, pp.437-470, 1984
- 1-11) Roger Atkinson and Janet Arey : Atmospheric degradation of volatile organic compounds: *Chemical Reviews*, 103, pp.4605-4638, 2003
- 1-12) Philip S. Bailey : The Reactions of Ozone with Organic Compounds: *Chemical Reviews*, Vol. 58, No. 5, pp.925-1010, 1958
- 1-13) P. Hunter, S.T. Oyama : Control of Volatile Organic Compound Emissions: Conventional and Emerging Technologies, Wiley-Interscience, New York, 2000
- 1-14) Hubbell BJ, Hallberg A, McCubbin DR, Post E : Health-related benefits of attaining the 8-hr ozone standard : *Environ. Health Perspect*, 113(1), pp.73-82, 2005
- 1-15) McDonnell WF, Abbey DE, Nishino N, Lebowitz MD : Long-term ambient ozone concentration and the incidence of asthma in nonsmoking adults : the AHSMOG Study. *Environ Res.*, 80, pp.110-121, 1999

- 1-16) P.Wolkoff, et al. : Formation of Strong Airway Irritants in Terpene / Ozone Mixture, *Indoor Air*, 10, pp. 82-91, 2000
- 1-17) P. Wolkoff, Per A. Clausen, Cornelius K. Wilkins, Karin S. Hougaard, Gunnar D. Nielsen : Formation of strong airway irritants in a model mixture of (+)- α -pinene/ozone : *Atmospheric Environment*, 33, pp.693-698, 1999
- 1-18) Dan Nørtoft Sørensen, Charles J. Weschler : Modeling-gas phase reactions in indoor environments using computational fluid dynamics : *Atmospheric Environment*, Volume 36, Issue 1, pp.9-18, 2002
- 1-19) P. Wolkoff, Søren T. Larsen, Maria Hammer, Vivi Kofoed-Sørensen, Per A. Clausen, Gunnar D. Nielsen : Human reference values for acute airway effects of five common ozone-initiated terpene reaction products in indoor air : *Toxicol. Lett.* 216, pp.54-64, 2013
- 1-20) J. Toftum, S. Freund, T. Salthammer, C.J. Weschler : Secondary organic aerosols from ozone-initiated reactions with emissions from wood-based materials and a “green” paint : *Atmospheric Environment*, Volume 42, Issue 33, pp.7632-7640, 2008
- 1-21) D.G. Poppendieck, H.F. Hubbard, C.J. Weschler, R.L. Corsi : Formation and emissions of carbonyls during and following gas-phase ozonation of indoor materials : *Volume 41, Issue 35*, pp.7614-7626, 2007
- 1-22) Aakash C. Rai, Qingyan Chen : Simulations of ozone distributions in an aircraft cabin using computational fluid dynamics : *Atmospheric Environment*, Volume 54, pp.348-357, 2012
- 1-23) Brett C. Singer, Beverly K. Coleman, Hugo Destailats, Alfred T. Hodgson, Melissa M. Lunden, Charles J. Weschler, William W Nazaroff : Indoor secondary pollutants from cleaning product and air freshener use in the presence of ozone : *Atmospheric Environment*, Volume 40, Issue 35, pp. 6696-6710, 2006
- 1-24) Ahmet Aydogan, Mirat D. Gurol : Application of Gaseous Ozone for Inactivation of *Bacillus subtilis* Spores : *J. Air and Waste Manage. Assoc.* 56, pp.179-185, 2006
- 1-25) Mie Sakurai, Ryoji Takahashi, Sakae Fukunaga, Shigefumi Shiomi, Koji Kazuma, Hideharu Shintani : Several Factors Affecting Ozone Gas Sterilization : *Biocontrol Science*, Vol. 8, No. 2 , pp. 69-76, 2003

- 1-26) 小寺恵介, 塩原卓也 : 過酸化水素蒸気の凝縮を生じさせない無菌室の除染効果について: 日本 PDA 学術誌 GMP とバリデーション, Vol. 12, No.1, pp.1-7, 2010
- 1-27) Kozo Ishizaki, Nariko Shinriki and Hidetoshi Matsuyama : Inactivation of Bacillus spores by gaseous ozone : Journal of Applied Bacteriology Volume 60, Issue 1, pages 67-72, 1986
- 1-28) Nurul A. Alwi, Asgar Ali : Reduction of Escherichia coli O157, Listeria monocytogenes and Salmonella enterica sv. Typhimurium populations on fresh-cut bell pepper using gaseous ozone : Food Control, Volume 46, pp.304-311, 2014
- 1-29) J.B. Hudson, M. Sharma, M. Petric : Inactivation of Norovirus by ozone gas in conditions relevant to healthcare : Journal of Hospital Infection, Volume 66, Issue 1, pp.40-45, 2007
- 1-30) Chunchieh Tseng, Chihshan Li : Inactivation of Surface Viruses by Gaseous Ozone : Journal of Environmental Health, 70, 10, pp.56-62, 2008
- 1-31) 柳宇, 鍵直樹, 池田耕一 : 空調システムにおける微生物汚染の実態と対策に関する研究第3報オゾンによる殺菌性能に関する基礎的な検討: 日本建築学会環境系論文集, Vol.73, No. 632, pp1197-1200, 2008-10
- 1-32) Meltem Yesilcimen Akbas, Murat Ozdemir : Application of gaseous ozone to control populations of Escherichia coli, Bacillus cereus and Bacillus cereus spores in dried figs : Food Microbiology, Volume 25, Issue 2, pp.386-391, 2008
- 1-33) 新谷英晴 : 製造環境内微生物の測定, 評価及び制御⑦環境菌の滅菌剤: 防菌防黴, Vol.36, No.11, pp.791~804, 2008
- 1-34) 昼間隆治 : 製造環境内微生物の測定, 評価及び制御⑫環境菌の過酸化水素滅菌事例: 防菌防黴, Vol.37, No.8, pp.581~593, 2009
- 1-35) 伊澤康一, 田中昭司, 山口一, 渋谷勝利, 小野正, 松尾隆 : クリーンルーム空調組込み型過酸化水素蒸気滅菌システム: 防菌防黴, Vol.37, pp.795~802, 2009

第 2 章

流体等の数値解析手法

第2章 流体等の数値解析手法

2.1 はじめに

本研究では、室内空気質分布性状の数値予測を主なテーマとしており、最終的に提案される化学物質(スカラ量)の反応モデル、SOA生成モデル等は流体の数値解析手法が基礎となる。特に建築空間を対象とした場合、空間における流れ場と、その流れ場の正確な数値予測は本研究の根底をなす重要課題である。

本章では、流れ及び各種スカラ量の輸送現象を記述する基礎方程式を示すと共に、乱流モデルを解説する。加えて、オゾンの壁面沈着現象の温湿度依存型モデルの検討の際に用いる熱湿気同時移動現象の基礎方程式も示す。

2.2 流れ場の数値解析

2.2.1 流体解析の基礎方程式

非圧縮性の流体现象は(2-1)式に示す連続の式と(2-2)式に示す Navier-Stokes 方程式により記述される。

$$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0 \quad (2-1)$$

$$\frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \cdot \frac{\partial U_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) - g_i \beta \theta \quad (2-2)$$

ここで U_i, U_j	: 瞬時風速の各成分 [m/s]
x_i, x_j	: 空間座標
t	: 時間 [s]
P	: 圧力 [Pa]
ρ	: 流体の密度 [kg/m ³]
ν	: 動粘性係数 [m ² /s]
θ	: 温度 [°C] (もしくは絶対零度との温度差)
g_i	: 重力加速度ベクトルの各成分 [m/s ²]
β	: 体膨張率 [1/K]

(2-1)式で示された連続の式は、質量保存則（非圧縮流体の場合、密度変化を無視する為(2-1)式に示すように体積保存則となる）より導かれる。(2-2)式に示される Navier-Stokes 方程式は運動量保存則を示し、Newtonの第2法則に基づいて導かれる。

ここで、(2-2)式は浮力効果が組み込まれた形で表現されている。

非等温流れ場においては、(2-3)式に示す熱エネルギーの輸送方程式により温度場の性状が記述される。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial U_j \theta}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \alpha \frac{\partial \theta}{\partial x_j} + S_h \quad (2-3)$$

ここで、 α : 温度拡散係数(= $\lambda/C_p\rho$)[m^2/s]

S_h : 発生項(熱源)

(2-3)式に示される熱エネルギーの輸送方程式は、エネルギーの保存則を示しており、Fourierの法則に基づいて導出される。また、(2-3)式で示した熱エネルギーの輸送方程式と同様に、湿度、化学物質等のスカラ量は(2-4)式で示される輸送方程式によりその挙動が支配される。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial U_j \phi}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} D_m \frac{\partial \phi}{\partial x_j} + S_\phi \quad (2-4)$$

ここで、 ϕ : 湿度、化学物質等のスカラ量

D_m : 物質の拡散係数

(2-1)式から(2-4)式を連成させて解くことにより非圧縮性流体と流体内に存在する物理量の輸送現象を記述することが可能となる。(2-1)式から(2-4)式は、計算負荷の削減などの理由から以下に示すような無次元化や平均化操作を行った上で解かれる。

方程式の無次元化

(2-1)式から(2-4)式に示した方程式系の無次元化を行う。(2-2)式に示されたNavier-Stokes方程式を対象空間の代表長さ L_0 (例えば、吹き出しスロット幅など)、代表風速 U_0 (例えば、吹き出し風速) を用いて無次元化すると(2-5)式となる。

$$\frac{\partial U_i^*}{\partial t^*} + U_j^* \cdot \frac{\partial U_i^*}{\partial x_j^*} = -\frac{\partial P^*}{\partial x_i^*} + \frac{1}{\text{Re}} \cdot \frac{\partial}{\partial x_j^*} \left(\frac{\partial U_i^*}{\partial x_j^*} + \frac{\partial U_j^*}{\partial x_i^*} \right) - \text{Ar} \quad (2-5)$$

ここで、添え字*: 無次元量

$$U_i^* = U_i/U_0$$

$$x_i^* = x_i/L_0$$

$$t^* = t/t_0 = t/(L_0/U_0)$$

$$P^* = P/P_0 = P/U_0^2$$

また、Re および Ar に関しては次式に示されるように流れ場と温度場の相似則を支配するパラメータとなる。

$$\text{Re} = \frac{U_0 L_0}{\nu} \quad (2-6)$$

$$\text{Ar} = \frac{g_i \cdot \beta \cdot \theta \cdot L_0}{U_0^2} \quad (2-7)$$

(2-6)式は Reynolds Number(Re 数と略記), (2-7)式は Archimedes Number(Ar と略記)と呼ばれる無次元パラメータである。(2-5)式は各流れ場において Re 数の値と Ar 数の値が等しい場合, どのような流れ場においても流れ性状が同一に示されることを示している。(2-5)式より, Re 数が大きくなると拡散項(粘性項)が小さくなり, 移流項(非線形慣性項)が相対的に大きくなる。そのため流れの不安定性が大きくなる。また十分に Re 数が大きい場合, 移流項に対して拡散項が相対的に無視できるため, Re 数に関係なく流れを相似に見なすことが可能となる。この流れが層流から乱流に遷移する限界の Re 数を Critical Reynolds Number (臨界レイノルズ数)と呼ぶ。

(2-3)式に示される熱エネルギーの輸送方程式も同様に無次元化すると次式となる。

$$\frac{\partial \theta^*}{\partial t^*} + \frac{\partial U_j^* \theta^*}{\partial x_j^*} = \frac{\partial}{\partial x_j^*} \left(\frac{1}{\text{Re}} \cdot \frac{1}{\text{Pr}} \cdot \frac{\partial \theta^*}{\partial x_j^*} \right) + S^* \quad (2-8)$$

ここで, $\theta^* = \theta/T_0$

Pr は, 温度拡散係数 $\alpha (= \lambda/C_p \cdot \rho)$ と分子拡散係数 D_{ml} の比を表す無次元数で Prandtl Number(Pr と略記)と呼ばれる。

$$\text{Pr} = \frac{D_{ml}}{\alpha} \quad (2-9)$$

同様の方法で(2-4)式に示されるスカラ量の輸送方程式の無次元化を行う。

$$\frac{\partial \phi^*}{\partial t^*} + \frac{\partial U_j^* \phi^*}{\partial x_j^*} = \frac{\partial}{\partial x_j^*} \left(\frac{1}{\text{Re}} \cdot \frac{1}{\text{Sc}} \cdot \frac{\partial \phi^*}{\partial x_j^*} \right) + S^* \quad (2-10)$$

ここで, $\phi^* = \phi/\phi_0$

Sc は, 物質拡散係数 D_m と分子拡散係数 D_{ml} の比を表す無次元数で Schmitt

Number(Sc 数と略記)と呼ばれる。

$$\text{Sc} = \frac{D_{ml}}{D_m} \quad (2-11)$$

(2-10)式より $\text{Re} \times \text{Sc}$ の値が同一である場合、スカラ量の分布性状は相似となる。また、(2-5)式と同様に、 Re 数が十分に大きい場合、拡散項の寄与が移流項に対して相対的に小さくなるため、スカラ量の分布性状は相似となる。

方程式の平均化

(2-1)式から(2-4)式に示した方程式系は全て瞬時の物理量を対象としている。この瞬時の方程式系を直接解くことが可能であれば、完全な流体现象を把握することができる。しかし、(2-2)式に示した Navier-Stokes 方程式は移流項に代表される非線形項を含んでおり、非常に複雑であるため解析解を得ることは不可能といわれている。そのため、時間的、空間的に連続する物理量を有限量に離散化して近似を行うことで解を求める。連続量を離散化することは、差分間隔以下の物理量変動を捉えることが不可能となる。例えば、乱流現象に着目した場合、kolmogoroff の micro-scale に相当する風速変動まで解析するためには、対象空間の分割数を 10^{13} 以上 ($\text{Re}=10^6$ の推定値)確保することが必要となる。現状では、計算機の能力上、十分に細かい格子数を確保することが困難であるため、差分間隔以上で生じる物理現象を平均化し、近似解を得る方法を採用するのが妥当となる。各種の平均化操作が存在するが、本研究ではアンサンブル平均を行った方程式を用いて流れ場の解析を行っている。

$$\overline{f_k(x_i, t)}_E = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f_k(x, t) \right) \quad (2-12)$$

$$\overline{f(x_i)}_F = \iint \int \left(\prod_{i=1}^3 G(x_i - x'_i) \right) \cdot f(x'_i) dx'_i \quad (2-13)$$

ここで、添え字 E はアンサンブル平均、添え字 F は空間平均を示す。また、(2-13)式は、1次元フィルタ関数 $G(x_i)$ を3方向に課したものであり、本研究では $G(x_i)$ として Top hat フィルタを用いる。

アンサンブル平均による方程式の平均化

(2-1)式から(2-3)式に示した方程式系において、瞬時値を平均量と変動量に分離し、アンサンブル平均を施すと次式を得る。

$$\frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_i} = 0 \quad (2-14)$$

$$\frac{\partial \overline{U}_i}{\partial t} + \overline{U}_j \cdot \frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \overline{P}}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{U}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u_i' u_j'} - g_i \beta \overline{\theta} \quad (2-15)$$

$$\frac{\partial \overline{\theta}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{U}_j \overline{\theta}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \alpha \frac{\partial \overline{\theta}}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u_j' \theta'} \quad (2-16)$$

ここで、 U_i, P, θ は平均量、 u_i', θ' は変動量を示し、オーバーバーはアンサンブル平均を示す。(2-15)式の右辺に現れた $\overline{u_i' u_j'}$ は Reynolds 応力であり、(2-16)式右辺に現れた $\overline{u_j' \theta'}$ は温度 flux である。Reynolds 応力の本来の定義は密度 ρ と $\overline{u_i' u_j'}$ の積であるが、ここでは $\overline{u_i' u_j'}$ のみで表現する。(2-15)式は、Reynolds 方程式と呼ばれている。(2-14)式から(2-16)式は Reynolds 応力と温度 flux を除けば平均量のみで記述されている。そのため、未知量の Reynolds 応力と温度 flux を平均量でモデル化し、方程式系を閉じる必要がある。Reynolds 応力に対する勾配拡散近似および渦粘性モデルに関しては後述する。次節で示す RANS(Reynolds Averaged Navier-Stokes)モデルは、アンサンブル平均された Navier-Stokes 方程式(Reynolds 方程式)を出発点とする乱流モデルである。

空間平均による方程式の平均化

(2-1)式から(2-3)式に示した方程式系に空間平均を施すと次式を得る。

$$\frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_i} = 0 \quad (2-17)$$

$$\frac{\partial \overline{U}_i}{\partial t} + \overline{U}_j \cdot \frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \overline{P}}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{U}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} \quad (2-18)$$

$$\frac{\partial \overline{\theta}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{U}_j \overline{\theta}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \alpha \frac{\partial \overline{\theta}}{\partial x_j} - \frac{\partial h_j}{\partial x_j} \quad (2-19)$$

ここで、 U_i, P, θ は空間スケールである Grid Scale 以上での変動量、 u_i'', θ'' は Grid Scale 以下(Sub Grid Scale ; SGS)での変動量を示し、オーバーバーはフィルタリング

を示す．(2-18)式中における τ_{ij} は SGS 応力項と呼ばれ，(2-20)式で示される．

$$\tau_{ij} = \overline{U_i U_j} + \overline{U_i} \overline{U_j} = L_{ij} + C_{ij} + R_{ij} \quad (2-20)$$

$$L_{ij} = \left(\overline{U_i U_j} - \overline{U_i} \overline{U_j} \right), \quad C_{ij} = \left(\overline{U_i u'_j} + \overline{u''_j U_i} \right), \quad R_{ij} = \overline{u'_i u''_j} \quad (2-21)$$

ここで， L_{ij} は Leonard 項， C_{ij} は Cross 項， R_{ij} は SGS Reynolds 項と呼ばれる SGS 項である．これらの内，Leonard 項は GC 成分のみで表現されているため，フィルタ関数を特定して 2 重フィルタが施されるならばモデル化を行うことなく陽に算出が可能である．一方，Cross 項は GC 成分と SGS 成分との相互作用を示し，SGS Reynolds 項は SGS 成分の相互作用を示す項であり，共に SGS 変動量を含むためにモデル化が必要となる．未知の SGS 成分は GC 成分の情報を用いて表現し，(2-17)式から(2-19)式を閉じた形にするのが SGS モデリングである．また，(2-19)式中における h_j は SGS heat flux と呼ばれ(2-22)式で示される．

$$h_j = \overline{U_j \theta} - \overline{U_j} \overline{\theta} = L_{j\theta} + C_{j\theta} + R_{j\theta} = \left(\overline{U_j \theta} - \overline{U_j} \overline{\theta} \right) + \left(\overline{U_j \theta''} - \overline{u''_j \theta} \right) + \left(u''_j \theta'' \right) \quad (2-22)$$

ここで，SGS heat flux の成分である $C_{j\theta}$ 及び $R_{j\theta}$ は GC 成分と SGS 成分及び SGS 成分間の相互作用を示すため，モデル化が必要となる．次節で示す LES(Large Eddy Simulation)は，空間平均された Navier-Stokes 方程式を出発点とする乱流モデルである．

2.2.2 乱流モデル

本節ではアンサンブル平均された Navier-Stokes 方程式 (Reynolds 方程式) を出発点とする乱流モデルである RANS(Reynolds Averaged Navier-Stokes)モデルの内、代表的なモデルである k-ε 型 2 方程式モデル、低 Reynolds 数型 k-ε 型 2 方程式モデルを解説し、更に空間平均された Navier-Stokes 方程式を出発点とする乱流モデルである LES(Large Eddy Simulation)の内、代表的なモデルである Smagorinsky モデルと Dynamic Smagorinsky モデルに関して説明する。

k-ε 型 2 方程式モデル間平均による方程式の平均化

(2-15)式で示された Reynolds 方程式中における Reynolds Stress は速度変動量の相関項であり、この項を平均量等でモデル化し、方程式系を閉じる必要がある。ここでは、Reynolds Stress が平均速度勾配に比例すると仮定する渦粘性モデル(Eddy Viscosity Model)を用いる。

$$-\overline{u_i' u_j'} = \nu_t \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} k \delta_{ij} \quad (2-23)$$

(2-23)式において、渦動粘性係数 ν_t が算出されれば、Reynolds Stress が算出されることになる。ここで示す k-ε 型 2 方程式モデルは、渦動粘性係数 ν_t を乱流エネルギー k と乱流エネルギーの散逸率 ε を用いて記述するモデルであり、乱流エネルギー k 及び乱流エネルギーの散逸率 ε を算出するために、両者の輸送方程式を解くことになる。渦動粘性係数 ν_t を乱流エネルギー k と乱流エネルギーの散逸率 ε を用いて記述すると次式となる。

$$\nu_t = C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (2-24)$$

ここで、 C_μ は Spalding と Launder らにより $C_\mu=0.09$ が提案されている^{2-13,14}。以下に乱流エネルギー k と乱流エネルギー ε の輸送方程式を示す。(2-2)式に示された Navier-Stokes 方程式から(2-15)式に示された Reynolds 方程式を引くと、速度の変動量に関する運動方程式が導かれる。更にその方程式に変動成分 u_j' をかけてアンサンブル平均を施し、乱流エネルギーの定義 $k=\overline{u_i' u_i'}/2$ を用いて整理すると次式となる。

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial k}{\partial t} + \overline{U}_j \frac{\partial k}{\partial x_j} + \overline{u'_i u'_j} \frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u'_j k} \\
 & = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot \overline{u'_j p} + \nu \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot \overline{u'_i \left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u'_j}{\partial x_i} \right)} - \nu \overline{\left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u'_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial u'_i}{\partial x_j}}
 \end{aligned} \tag{2-25}$$

ここで、 $k' = u'_i u'_i / 2$ である。(2-25)式で示される方程式は厳密な乱流エネルギー k の輸送方程式である。厳密な k の輸送方程式を以下のように簡略化し、モデル化した k の輸送方程式を導出する。まず、右辺第 2 項（分子拡散による k の輸送）および右辺第 3 項（分子粘性による k が熱エネルギーに変換される割合 = 粘性消散率）を書き換えると以下のようなになる。

$$\begin{aligned}
 & \nu \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot \overline{u'_i \left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u'_j}{\partial x_i} \right)} - \nu \overline{\left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u'_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial u'_i}{\partial x_j}} \\
 & = \nu \frac{\partial^2 k}{\partial x_j^2} + \nu \overline{\left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u'_j}{\partial x_i} \right)} + \nu \overline{u'_i \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial u'_j}{\partial x_i} \right)} - \nu \overline{\left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial u'_i}{\partial x_j} \right)} - \nu \overline{\left(\frac{\partial u'_j}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial u'_j}{\partial x_i} \right)} \\
 & = \nu \frac{\partial^2 k}{\partial x_j^2} - \nu \cdot \overline{\frac{\partial u'_i}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial u'_i}{\partial x_j}}
 \end{aligned} \tag{2-26}$$

(2-26)式の右辺第 2 項は乱流エネルギー k の散逸率 ε の定義式である。乱流エネルギー散逸率は乱流速度 U_i 及び乱れ長さスケール ℓ を用いて表現すると次式となる。

$$\varepsilon = C \cdot \frac{U_t^3}{\ell} = C_\mu \frac{k^{3/2}}{\ell} \tag{2-27}$$

ここで、 C は比例定数である。また、長さスケール ℓ に関して、その空間分布を事前に決めてやることができれば、 ε の輸送方程式を解く必要は無く、また $\nu_t = k^{1/2} \cdot \ell$ と表現されることから方程式系を閉じることとなる。このように k の輸送方程式のみを解くモデルは 1 方程式モデルと呼ばれる。

続いて左辺第 3 項(Reynolds Stress による k の生産)を(2-23)式に示される渦動粘性係数 ν_t を用いて表現すると次式となる。

$$\begin{aligned}
 -\overline{u'_i u'_j} \frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_j} & = \nu_t \left(\frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{U}_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3} k \delta_{ij} \frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_j} \\
 & = \nu_t \left(\frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{U}_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_j}
 \end{aligned} \tag{2-28}$$

左辺第 4 項(k の乱流拡散による輸送)および右辺第 1 項(圧力変動による k の方向成分間の再分配)に関しては、両者をまとめて勾配拡散近似を行う。

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u'_j k'} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u'_j p} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(-\frac{v'_t}{\sigma_k} \cdot \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) \quad (2-29)$$

ここで、 σ_k は Spalding と Launder らにより $\sigma_k=1.0$ が提案されている^{2-13,14}。

以上をまとめると、モデル化された乱流エネルギー k の輸送方程式が導かれる。

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \overline{U}_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\nu + \frac{v'_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + v'_t \left(\frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{U}_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_j} - \varepsilon \quad (2-30)$$

続いて乱流エネルギー散逸率 ε の輸送方程式を導出する。(2-2)式に示された Navier-Stokes 方程式から(2-15)式に示された Reynolds 方程式を引くと、速度の変動量に関する運動方程式が導かれる。更にその方程式を x_k で微分した後、両辺各項に $2\nu(\partial u_i/\partial x_k)$ をかけてアンサンブル平均を施すと次式となる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \overline{U}_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = & -2\nu \frac{\partial^2 \overline{U}_i}{\partial x_k \partial x_j} \cdot \overline{u'_j \frac{\partial u'_i}{\partial x_k}} - 2\nu \frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_j} \left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial u'_j}{\partial x_k} + \frac{\partial u'_k}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial u'_k}{\partial x_j} \right) \\ & - 2\nu \left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial u'_j}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial u'_i}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot \overline{u'_j \varepsilon'} - \frac{2\nu}{\rho} \cdot \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial p}{\partial x_k} \right) \\ & + \nu \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x_j^2} - 2\nu^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 u'_i}{\partial x_j \partial x_k} \right)^2 \quad \text{ここで } \varepsilon' = \nu \frac{\partial u'_i}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial u'_i}{\partial x_j} \end{aligned} \quad (2-31)$$

ここで、(2-31)式の各項に近似を施し、モデル化を行う。乱れの拡散は主に大規模なエネルギーを含んだ速度変動によって生ずるため、乱れの拡散スケールとして k 及び ε を用いることが妥当である。この前提が k 及び ε の輸送方程式を解く k - ε 型 2 方程式モデルの基本となっている。乱れの長さスケールは $l=k^{3/2}/\varepsilon$ 、乱れの時間スケールは $t=k/\varepsilon$ 、乱れの速度スケールは $u=k^{1/2}$ と表現されるため、これらを用いて(2-31)式の右辺第 4 項(速度変動の寄与による ε の拡散項)及び右辺第 5 項(圧力変動の寄与による ε の拡散項)をモデル化すると次式となる。

$$\begin{aligned}
 -\frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u'_j \varepsilon'} - \frac{2\nu}{\rho} \cdot \frac{\partial}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial u'_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial p}{\partial x_k} &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left(-\overline{u'_j \varepsilon'} - \frac{2\nu}{\rho} \cdot \overline{\frac{\partial u'_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial p}{\partial x_k}} \right) \\
 &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left(C_\varepsilon \left(\frac{\ell^2}{t} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(C_\varepsilon \frac{k^2}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\nu_t}{\sigma_\varepsilon} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right) \quad (2-32)
 \end{aligned}$$

(2-32)式中の $C_\varepsilon \cdot k^2/\varepsilon$ は流れ方向に関係なく等方性のスカラ量となるため、等方性拡散モデルと呼ばれている。(2-31)式において ε の生産項は右辺第1項と右辺第2項が存在する。右辺第1項の生産項と右辺第3項の散逸項を比較すると、通常散逸項が十分に大きいとみなされる。また、右辺第2項の生産項に関しては $i \neq j$ の場合、等方性散逸の仮定より0となり、また $i = j$ の場合は、連続の式(2-1)式より同様に0となる。よって、(2-31)式中における ε 方程式の生産項はモデル化を行う上で無視される。更に、 ε の散逸を示す散逸項は右辺第3項と右辺第7項の2つ存在する。これらの散逸項は、局所平衡の仮定より k の輸送方程式における k の生産項(P_k)と k の散逸項(ε)が釣り合うとの仮定を用い、マクロな観点より次式のようにモデル化される。

$$\begin{aligned}
 -2\nu \left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial u'_j}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial u'_i}{\partial x_j} \right) - 2\nu^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 u'_i}{\partial x_j \partial x_k} \right)^2 &= \frac{\varepsilon}{k} (C_{\varepsilon 1} \cdot P_k - C_{\varepsilon 2} \cdot \varepsilon) \\
 &= C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \cdot \overline{u'_i u'_k} \cdot \frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_k} - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (2-33)
 \end{aligned}$$

以上をまとめると、モデル化された乱流エネルギー散逸率 ε の輸送方程式は次式となる。

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \overline{U}_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} &= \\
 \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \left(\nu_t \left(\frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{U}_j}{\partial x_i} \right) \cdot \frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_j} \right) - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} & \quad (2-34)
 \end{aligned}$$

ここで、Spalding と Launder らにより、 $C_{\varepsilon 1}=1.44$, $C_{\varepsilon 2}=1.44$, $\sigma_\varepsilon=1.3$ が提案されている^{2-13,14}。(2-30)式で示された乱流エネルギー k の輸送方程式及び(2-34)式で示された乱流エネルギー散逸率 ε の輸送方程式を解くことで、(2-24)式より渦動粘性係数 ν_t が算出され、(2-23)式より Reynolds Stress を算出することができ、(2-15)式で示したアンサンブル平均された Navier-Stokes 方程式が閉じることとなる。標準型 k - ε モデルで用いる方程式系をまとめて表-2.1 に示す。

表-2.1 標準型 k-ε モデルの基礎方程式(流れ場のみ)

$$\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u_i u_j} \quad (2-35)$$

$$-\overline{u_i u_j} = \nu_t \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} k \delta_{ij} \quad (2-36)$$

$$\nu_t = C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (2-37)$$

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = D_k + P_k - \varepsilon \quad (2-38)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = D_\varepsilon + \frac{\varepsilon}{k} (C_{\varepsilon 1} \cdot P_k - C_{\varepsilon 2} \cdot \varepsilon) \quad (2-39)$$

$$P_k = -\overline{u_i u_j} \cdot \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} \quad (2-40)$$

$$D_k = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) \quad (2-41)$$

$$D_\varepsilon = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) \quad (2-42)$$

上式中の各定数は、 $C_\mu=0.09$, $\sigma_k=1.0$, $C_{\varepsilon 1}=1.44$, $C_{\varepsilon 2}=1.92$, $\sigma_\varepsilon=1.3$

以上までに示した標準型 k-ε モデルは、Re 数が十分に大きく、等方的な流れ場を対象としており、非等方性の強い流れや壁面近くの粘性底層等の Re 数が小さい場合には、必ずしも正しい解を得られるとは限らない。また、標準型 k-ε モデルは壁面近傍の粘性の影響が強い領域に関しては解析対象としないことが多く、壁面と流体側第 1セルの間の関係を示す普遍関数、すなわち壁法則を仮定し、これにより壁面境界条件を与えている。例えば、付着境界層においては、log law や power law 等の壁関数が提案されており、十分な解析精度を持つことが示されているが、壁面近傍では付着、衝突、再付着および熱移動に伴う温度境界層の問題等が存在し、1 種類の普遍関数を定義して解析を行

うことは問題が多い。こういった標準型 k-ε モデルの問題点を改善するために低 Re 型 k-ε モデルが開発されている。

低 Reynolds 数型 k-ε 型モデル

標準型 k-ε モデルは高 Re 数の流れ場を対象とした乱流モデルである。更に、上記のような標準型 k-ε モデルの問題点を改善するために低 Re 型 k-ε モデルが提案されている。低 Re 型 k-ε モデルでは、渦粘性係数 ν_t を算出する際に壁座標 (wall unit) $y^+ (= u_\tau y / \nu)$, u_τ は壁面摩擦速度, y は壁面からの距離), 乱流 Reynolds 数 $Rt (= k^2 / \nu \varepsilon)$ 等をパラメータとする減衰関数 f_μ を導入している点, ε 方程式中の生産項および消散項に関してモデル関数 f_1, f_2 を導入している点, 壁面近傍の乱流挙動, 低 Re 数効果, 乱れが減衰し疑似層流化する流れ場等の再現性に関して実績を上げている。最も一般的な低 Re 型 k-ε モデルの基礎方程式を表-2.2 に示す。 f_μ 及び f_1, f_2 はモデル関数, D 及び E は $\bar{\varepsilon}$ を用いる場合の付加項である。表-2.2 中の基礎方程式中で, $f_\mu = f_1 = f_2 = 0$ とし, 更に $D = E = 0$, $\bar{\varepsilon} = \varepsilon$ とすれば表-2.1 に示した通常標準型 k-ε モデルとなる。

表-2.2 低 Re 型 k-ε モデルの基礎方程式(流れ場のみ)

$$\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u_i u_j} \quad (2-43)$$

$$-\overline{u_i u_j} = \nu_t \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} k \delta_{ij} \quad (2-44)$$

$$\nu_t = C_\mu \cdot f_\mu \cdot \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (2-45)$$

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = D_k + P_k - (\bar{\varepsilon} + D) \quad (2-46)$$

$$\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial x_j} = D_\varepsilon + \frac{\bar{\varepsilon}}{k} (C_{\varepsilon 1} \cdot f_1 \cdot P_k - C_{\varepsilon 2} \cdot f_2 \cdot \bar{\varepsilon}) + E \quad (2-47)$$

$$P_k = -\overline{u_i u_j} \cdot \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} \quad (2-48)$$

$$D_k = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) \quad (2-49)$$

$$D_\varepsilon = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial x_j} \right) \quad (2-50)$$

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon - 2\nu \left(\frac{\partial \sqrt{k}}{\partial x_k} \right)^2 \quad (2-51)$$

本論では、低 Re 型 k-ε モデルの中で Abe-Kondo-Nagano モデルを使用している。
以下に Abe-Kondo-Nagano モデル^{2-10,11)}の特徴とモデル関数及び数値定数を示す。

Abe-Kondo-Nagano モデル

多くの低 Re 型 k-ε モデルでは、壁座標 y_+ を利用するモデル関数が一般的に用いられている。しかし、 y_+ は壁面摩擦速度 $u_\tau=0$ となる位置において $f_\mu=0$ となるモデルが多く、この場合に渦動粘性係数 $\nu_t=0$ となるので物理的に不合理となる。そのため、Abe-Kondo-Nagano モデルは y_+ の代わりに速度スケールとして kolmogorof の速度スケールを用いたパラメータ y^* を利用し、剥離、再付着を伴う流れ場にも適用可能な低 Re 型 k-ε モデルとなっている。実際に Abe-Kondo-Nagano モデルはバックステップ流れを精度良く再現することが示されている。以下に Abe-Kondo-Nagano モデルのモデル関数および数値定数を示す。

$$f_\mu = \left(1 - \exp\left(-\frac{y^*}{14}\right)\right)^2 \left[1 + \frac{5}{R_t^{3/4}} \cdot \exp\left(-\left(\frac{R_t}{200}\right)^2\right)\right] \quad (2-52)$$

$$f_1 = 1.0 \quad (2-53)$$

$$f_2 = \left(1 - \exp\left(-\frac{y^*}{3.1}\right)\right)^2 \left[1 - 0.3 \cdot \exp\left(-\left(\frac{R_t}{6.5}\right)^2\right)\right] \quad (2-54)$$

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon = 2\nu \left(\frac{\partial\sqrt{k}}{\partial y}\right)^2 \quad (2-55)$$

$$R_t = \frac{k^2}{\nu\varepsilon} \quad (2-56)$$

$$y^* = \frac{u_\varepsilon y}{\nu} = \frac{y}{\eta} \quad (2-57)$$

$$\eta = \frac{\nu^{3/4}}{\varepsilon^{1/4}} \quad (2-58)$$

$$u_\varepsilon = (\nu\varepsilon)^{1/4} \quad (2-59)$$

$$C_\mu=0.09, \sigma_k=1.4, C_{\varepsilon 1}=1.5, C_{\varepsilon 2}=1.9, \sigma_\varepsilon=1.4, D=E=0$$

ここで、(2-55)式は ε の壁面境界条件を示す。また(2-58)式で示される η は kolmogorof の長さスケールを、(2-59)式で示される u_ε は kolmogorof の速度スケールを示す。

Smagorinsky モデル

空間平均(フィルタリング)を施した連続式および Navier-Stokes 方程式を基にした代表的な乱流モデルが LES(Large Eddy Simulation)である。LES において、Sub-Grid Scale 応力項 τ_{ij} を Grid Scale の成分に結び付け方程式系を閉じる工夫を行うのが SGS モデリングであるが、最も代表的な SGS モデルが本節で示す Smagorinsky モデルである。以下に Smagorinsky モデルの導出過程を含めてそのモデルの概要を説明する。SGS 運動エネルギー k_{SGS} を(2-60)式のように定義すると、 k_{SGS} の輸送方程式は(2-61)式となる。

$$k_{SGS} = \frac{1}{2}(\overline{u_i u_i} - \bar{u}_i \bar{u}_i) \quad (2-60)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial k_{SGS}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{u}_i k_{SGS}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\overline{u_j u_i^2}}{2} - \frac{\bar{u}_j \bar{u}_i^2}{2} - \overline{u_i u_i u_j} + \frac{\overline{u_j p}}{\rho} - \frac{\bar{u}_j \bar{p}}{\rho} \right) \\ - \nu \frac{\partial^2 k_{SGS}}{\partial x_j \partial x_j} - P k_{SGS} - \varepsilon_\nu \end{aligned} \quad (2-61)$$

ここで、 $P k_{SGS}$ (生産項)及び ε_ν (散逸項)は次式で表現される。

$$P k_{SGS} = -\tau_{ij} \cdot \bar{S}_{ij} = -(\overline{u_i u_i} - \bar{u}_i \bar{u}_i) \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) \quad (2-62)$$

$$\varepsilon_\nu = \nu \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} - \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} \right) \quad (2-63)$$

k_{SGS} の輸送方程式に対して生産及び散逸の局所平衡を仮定すれば次式が成立する。

$$\varepsilon_\nu = -\tau_{ij} \bar{S}_{ij} \quad (2-64)$$

分子粘性とのアナロジから勾配拡散近似により、SGS 応力 τ_{ij} は Strain Rate に比例すると仮定すると次式が成立する。

$$\tau_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \tau_{kk} = -2\nu_{SGS} \bar{S}_{ij} \quad (2-65)$$

SGS における基本的な物理量として、SGS 乱流エネルギー k_{SGS} と渦粘性係数 ν_{SGS} を選択し、次元解析を行うと次式で示される関係式が得られる。

$$\nu_{SGS} = \varepsilon_\nu^{1/3} (C_s \bar{\Delta})^{4/3} \quad (2-66)$$

ここで、 $\bar{\Delta}$ は Grid Scale(例えば、 $\bar{\Delta}=(dx_1dx_2dx_3)^{1/3}$)であり、 C_s は比例定数である。(2-64)式及び(2-65)式より(2-66)式は次式のように表現される。

$$\nu_{SGS} = (C_s \bar{\Delta})^2 \cdot (2\bar{S}_{ij}\bar{S}_{ij})^{1/2} = (C_s \bar{\Delta})^2 |\bar{S}| \quad (2-67)$$

(2-67)式の ν_{SGS} を用いて(2-65)式の近似を行うのが Smagorinsky モデルである。(2-67)式中の C_s は Smagorinsky モデルに現れる唯一の定数で Smagorinsky 定数と呼ばれる。 C_s の値は、理論的な検討より一様等方性乱流においては 0.2 が最適値として示されているが、一般に乱流混合層では $C_s=0.15$ 、チャンネル流では $C_s=0.1$ が良いとされている。しかし、室内気流のように複雑な流れ場においては、全ての流れ場を一定値の C_s を用いて代表することは不可能である。村上らは室内気流においては $C_s=0.16$ が良いと提案している²⁻¹⁸⁾。ここで、Sub-Grid Scale 応力項 τ_{ij} は Leonard 項 L_{ij} 、Cross 項 C_{ij} 、Reynolds 項 R_{ij} より構成されるが、 L_{ij} 及び C_{ij} はそれぞれ強い負の相関をもつため、同時に無視する場合には誤差が小さいと仮定する。2 項を同時に無視する場合、ガリレイ普遍性は満足する。よって 2 項を同時に無視し、SGS 応力項 τ_{ij} は R_{ij} のみで代表されたとする。結果的に SGS 応力項 τ_{ij} は次式で表現されることとなる。

$$\tau_{ij} \cong R_{ij} = \overline{u_i''u_j''} = -2\nu_{SGS}\bar{S}_{ij} + \frac{2}{3}\delta_{ij}k_{SGS} \quad (2-68)$$

上記の Smagorinsky モデルを用いる際に、壁面境界条件として No-Slip 条件を課す場合、壁面上で SGS 応力項 $\tau_{ij}=0$ 、即ち $\nu_{SGS}=0$ を満足する必要がある。このため通常は(2-67)式で示された ν_{SGS} の定義中の $\bar{\Delta}$ に Van Driest 型の Damping Function(減衰関数、(2-69)式)を乗じている。

$$D.F. = 1 - \exp\left(-\frac{y^+}{25}\right) \quad (2-69)$$

ここで、 y^+ は wall unit($=u_\tau y/\nu$, y は壁面からの距離)を示す。Van Driest 型の Damping Function は壁乱流等ではある程度有効であることが確認されているが、剥離、浮力等を含む複雑な室内気流では、Damping Function を Smagorinsky モデルが十分な妥当性を持たないことは明らかなことである。ここで、表-2.3 に Smagorinsky モデルを用いた場合の LES の基礎方程式の一覧を示す。

表-2.3 LES の基礎方程式 (Smagorinsky モデル, 流れ場のみ)

$$\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} \quad (2-70)$$

$$\tau_{ij} = -2\nu_{SGS} \bar{S}_{ij} + \frac{2}{3} \delta_{ij} k_{SGS} \quad (2-71)$$

$$\nu_{SGS} = (C_s \bar{\Delta})^2 |\bar{S}| \quad (2-72)$$

$$\bar{S}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) \quad (2-73)$$

$$|\bar{S}| = (2\bar{S}_{ij} \bar{S}_{ij})^{1/2} \quad (2-74)$$

上式中の定数 C_s は室内気流では 0.16 を使用, $\bar{\Delta}$ はグリッド幅

Dynamic SGS モデル

前節に述べた Smagorinsky モデルは乱流に関する物理的考察に基づいて開発された SGS モデルであるが, 本節で示す Dynamic SGS モデルは Dynamic Procedure と呼ばれる数学的テクニックによりモデリングを行うものである. Dynamic SGS モデルは Germano らによって提案されたモデルであり²⁻⁵⁾, 通常の Grid Scale のフィルタ (grid filter; $\bar{\cdot}$) に加えて, 更にこれよりも大きいフィルタ幅を持つ test filter (test filter のみの場合は $\hat{\cdot}$, grid filter に更に test filter を施した場合は $\hat{\bar{\cdot}}$) を導入し, grid filter を施した Navier-Stokes 方程式に更に test filter を施した方程式を解析に使用する.

$$\frac{\partial \hat{\bar{u}}_i}{\partial t} + \frac{\partial \hat{\bar{u}}_i \hat{\bar{u}}_j}{\partial x_j} = -\frac{\partial \hat{\bar{p}}}{\partial x_i} - \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} + \nu \frac{\partial^2 \hat{\bar{u}}_i}{\partial x_j \partial x_j} \quad (2-75)$$

$$T_{ij} = \overline{u_i u_j} - \hat{\bar{u}}_i \hat{\bar{u}}_j \quad (2-76)$$

ここで, (2-20) 式で示された SGS 応力項 τ_{ij} と (2-76) 式で示された T_{ij} を用いて L_{ij} を次式のように定義する.

$$L_{ij} = T_{ij} - \hat{\tau}_{ij} = \left(\overline{u_i u_j} - \hat{\bar{u}}_i \hat{\bar{u}}_j \right) - \left(\overline{u_i u_j} - \bar{u}_i \bar{u}_j \right) = \bar{u}_i \bar{u}_j - \hat{\bar{u}}_i \hat{\bar{u}}_j \quad (2-77)$$

(2-77)式で示された関係は **Germano identity** と呼ばれる．ここで， L_{ij} は $\bar{\Delta}$ と $\hat{\Delta}$ のスケールの寄与による stress の成分であり，速度の GS 成分のみで与えられる計算可能な量であるため，**Resolved Stress** と呼ばれる．**Dynamic SGS** モデルの由来である **Dynamic Procedure** とはこの L_{ij} がモデル化無しに陽に計算できることを利用し， L_{ij} をあえてモデル化(モデル係数 C を含む τ_{ij} 及び T_{ij} のモデル化)して求め，モデル係数 C の計算結果を基に瞬時瞬時に且つ場所に応じて動的に同定するプロセスのことを示す．この一連のプロセスの際には， τ_{ij} 及び T_{ij} は同じ形式でモデル化され且つモデル係数 C の最適値が共通との仮定を用いている．**Dynamic Procedure** を用いた最も簡易な **SGS** モデルは τ_{ij} 及び T_{ij} を **Smagorinsky** モデルに基づいてモデル化する方法((2-78)式及び(2-79)式)で，**Dynamic Smagorinsky** モデルと呼ばれている．

$$\tau_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \tau_{kk} = -2C\bar{\Delta}^2 |\bar{S}| \bar{S}_{ij} \quad (2-78)$$

$$T_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} T_{kk} = -2C\hat{\Delta}^2 |\hat{S}| \hat{S}_{ij} \quad (2-79)$$

ここで， $\bar{\Delta}$ は **grid filter** のフィルタ幅， $\hat{\Delta}$ はフィルタ値 $\hat{\tau}$ に対応するフィルタ幅を示し，モデル係数 C は **Smagorinsky** 定数 C_s の 2 乗に対応する．また(2-78)式及び(2-79)式の右辺の成分は次式で示される．

$$\bar{S}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) \quad (2-80)$$

$$\hat{S}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \hat{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \hat{u}_j}{\partial x_i} \right) \quad (2-81)$$

$$|\bar{S}| = \left(2\bar{S}_{ij} \bar{S}_{ij} \right)^{1/2} \quad (2-82)$$

$$|\hat{S}| = \left(2\hat{S}_{ij} \hat{S}_{ij} \right)^{1/2} \quad (2-83)$$

(2-78)式に **test filter** を施したものと(2-79)式を L_{ij} の定義式である(2-77)式に代入して整理すると次式となる．

$$L_{ij} = T_{ij} - \hat{\tau}_{ij} = \left(\frac{1}{3} \delta_{ij} T_{kk} - 2C\hat{\Delta}^2 |\hat{S}| \hat{S}_{ij} \right) - \left(\frac{1}{3} \delta_{ij} \tau_{kk} - 2C\bar{\Delta}^2 |\bar{S}| \bar{S}_{ij} \right) \quad (2-84)$$

ここで，**Germano** らは，モデル係数 C は **test filter** の外に出すことが可能とし，(2-84)式より C の計算式である次式を導出している²⁻⁵⁾．

$$C = -\frac{1}{2} \cdot \frac{L_{kl} \bar{S}_{kl}}{\left(\hat{\Delta}^2 \left| \hat{S} \right| \hat{S}_{ij} \bar{S}_{ij} - \bar{\Delta}^2 \left| \bar{S} \right| \bar{S}_{pq} \bar{S}_{pq} \right)} \quad (2-85)$$

上式においてモデルパラメータは 2 つのフィルタ幅の比である $\hat{\Delta}/\bar{\Delta}$ のみである。Germano らは channel 流を対象とした数値実験より $\hat{\Delta}/\bar{\Delta}=2$ が良いと提案しており²⁻⁵⁾、通常の解析ではこの値が用いられる。Dynamic Smagorinsky モデルでは層流の場合や壁面近傍の場合に L_{ij} が 0 に近づくため SGS 応力は 0 となる。そのため Smagorinsky モデルの場合のような Damping function は必要とされない。(2-85)式で示されたモデル係数 C の同定法が Germano らによるモデルであるが、Lilly らは(2-84)式の残差を最小とする C を最小二乗法によって決定する方法を提案している²⁻¹⁶⁾。通常はこの Lilly らによる改良 Dynamic SGS モデルが使用されている。(2-84)式の辺々の差を平方したものを Q とする次式が導かれる。

$$Q = \left\{ L_{ij} - \left(\frac{1}{3} \delta_{ij} T_{kk} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \tau_{kk} \right) + 2C \left(\hat{\Delta}^2 \left| \hat{S} \right| \hat{S}_{ij} - \bar{\Delta}^2 \left| \bar{S} \right| \bar{S}_{ij} \right) \right\}^2 \quad (2-86)$$

(2-86)式は L_{ij} の真値とモデル化による誤差の平方を示している。ここで、(2-86)式右辺の各項を(2-87)式及び(2-88)式のように書き直すと、(2-86)式は(2-89)式となる。

$$(T_{kk} - \tau_{kk}) = L_{kk} \quad (2-87)$$

$$\left(\hat{\Delta}^2 \left| \hat{S} \right| \hat{S}_{ij} - \bar{\Delta}^2 \left| \bar{S} \right| \bar{S}_{ij} \right) = M_{ij} \quad (2-88)$$

$$Q = \left(L_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} L_{kk} + 2CM_{ij} \right)^2 \quad (2-89)$$

(2-89)式の Q は残差の 2 乗であるため、可能な限り小さいことが望ましい。そこで、ある C において(2-89)式の Q が極値(即ち $\partial Q/\partial C = 0$)となり且つ下に凸(即ち $\partial^2 Q/\partial C^2 > 0$)の場合に Q は最小値となり、その場合の C が最適値となる。(2-90)式及び(2-91)式のように変数 m, n を定義すると(2-92)式となる。

$$m = L_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} L_{kk} \quad (2-90)$$

$$n = 2M_{ij} \quad (2-91)$$

$$Q = m^2 + 2mnC + n^2C^2 \quad (2-92)$$

ここで、 m 及び n は C に対して独立であると仮定し、(2-92)式の両辺を C で偏微分すると次式となる。

$$\frac{\partial Q}{\partial C} = 2mn + 2n^2C \quad (2-93)$$

ここで、 $\partial Q/\partial C=0$ とすれば(2-93)式より次式が得られる。

$$C = -\frac{mn}{n^2} = -\frac{\left(2L_{ij}M_{ij} - \frac{2}{3}\delta_{ij}M_{ij}L_{kk}\right)}{4M_{ij}^2} \quad (2-94)$$

また(2-93)式を更に C で偏微分を行えば、 $\partial^2 Q/\partial C^2 = 2n^2 > 0$ となり、 Q は(2-94)式で示された極値で最小値をとる。また、 $\delta_{ij}M_{ij}$ は連続条件より 0 となるため、最終的に(2-94)式は次式となる。

$$C = -\frac{L_{ij}M_{ij}}{2M_{kl}^2} \quad (2-95)$$

(2-95)式が Lilly の改良による Dynamic Smagorinsky モデルの C の定義式である。

2.3 濃度場の数値解析

化学物質ならびに SOA といった汚染質の室内気流による輸送現象の解析を行う上で、汚染質等の室内濃度場の分布を予測することは本研究の重要な課題である。本節では本研究で用いる室内濃度分布の予測手法を中心とした各種の濃度場算出法を説明する。

Passive Contaminant の仮定

最も簡易的に汚染質等の濃度分布を算出する方法は、対象とする汚染質を Passive Contaminant と仮定することである。Passive Contaminant とは、対象とする汚染質は空気と全く同質のものである、との仮定を示し、即ち Sc 数(Schmit Number; $=\nu/D$; ν は分子拡散係数, D は対象汚染質の空気中での拡散係数)が 1 である仮定の汚染質を示す。例えば、アンサンブル平均されたスカラ量 ϕ の輸送方程式において Prandtl 数が $\sigma=1.0$ と仮定され、乱流拡散を含む拡散係数は空気の場合とまったく同様に $(\nu+\nu_t)$ を用いることが可能となるため、室内の流れ場に関する情報(解析結果)が得られれば、濃度分布は容易に解析することができる。(2-96)式に前節の(2-4)式に示したスカラ量の輸送方程式に勾配拡散近似を施した方程式を示す。

$$\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_i \bar{\phi}}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\left(D + \frac{\nu_t}{\sigma} \right) \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial x_i} \right) \quad (2-96)$$

本研究で行う濃度場解析はこの Passive Contaminant の仮定を前提として行っている。

Particle(浮遊粒子)の輸送

汚染質を Particle と見なし、その Particle の挙動を追跡する手法である。本論では、この方法を Particle Tracing 法(もしくは Particle Tracking 法)と定義している。k-ε モデル等の RANS モデルにより解析された平均流れ場を基に Particle Tracing を行った場合、算出されている流れ場が時間方向にも平均化されているため、同一 Point から発生する Particle は同一の流線上を移動する。そのため Particle の流跡線は全て同じになってしまう。しかし、LES 等により算出された変動する流れ場を対象とした場合、Grid Scale の乱流変動を含んだ Particle の移動の情報をすべて抽出できる可能性をもっている。Particle を Passive Contaminant と仮定すると、Particle の輸送は単純に次式のように示される。

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = u_i \quad (2-97)$$

ここで、 x_i は Particle の存在位置、 u_i は Particle の速度を示す。Passive Contaminant の仮定より u_i は Particle が存在している位置の流速と同値となる。数値解析を行う上では、解析対象空間をメッシュ分割し離散化された point の流速が算出されるため、Particle の挙動を追跡する Particle Tracing を行うためには Particle が存在する位置の流速を何らかの補間操作を施すことで算出する必要がある。最も簡易な方法として、Particle の周囲に存在する風速の定義点を用いた線形補間がある。具体的には、ある時刻 t にある場所 $x_i(i=1,2,3)$ に存在する Particle の輸送を考える。時刻 t より時間刻み dt 後の Particle の存在位置 $x_i(i=1,2,3)$ は次式で表現される。

$$x'_i = u_i(x_i) \cdot dt + x_i \quad (2-98)$$

(2-98)式を用いて Particle Tracing を行う場合、壁面近傍で空間分解能が荒い場合(メッシュ分割が細かくない場合)、および時間刻み dt が十分に小さくない場合には、壁面法線方向の Particle 移動速度の減衰を正しく評価することが困難となるため、壁面近傍の Particle が dt の間に壁面を越えて、解析対象領域からでてしまう可能性がある。これらの問題は十分に細かいメッシュ分割と時間刻みを確保することである程度は回避することは可能であるが、厳密に Particle の壁面への衝突を避けることは不可能である。Particle の特性を考慮し、壁面に対する Particle の吸着、脱着、反射等のモデルを導入することが重要となる。また、Squires らの研究によれば、Particle Laden Flow による解析を基に、Particle が直径 $20\mu\text{m}$ 、密度 $1\text{g}/\text{m}^3$ 、緩和時間 5×10^{-5} 秒程度である場合、その拡散現象は重力沈降、及び Sub-Grid-Scale の変動の影響をあまり受けないことが報告されている²⁻²³⁾。

Particle Laden Flow

対象とする汚染質が明確であり、さらにその汚染質が重力等の外力の影響を大きく受けるような場合は、それらの外力の影響を組み込んだ解析が必要となる。本研究における SOA 濃度場の解析にはこの手法を用いている。最も単純なモデルとしては、汚染質拡散に関して外力として重力沈降のみを考慮する場合で、重力沈降の影響を考慮した浮遊微粒子の平均濃度に関する輸送方程式を(2-99)式に示す。重力沈降は輸送方程式中に $-\partial v_p \phi / \partial z$ の形でモデル化されている。これは鉛直方向に重力沈降速度 v_p 分だけ速度が付加された流れ場における汚染質の拡散方程式を解くのに

等しい。例えば、アンサンブル平均された流れ場を対象とした場合、数値解析では k-ε モデルと一緒に(2-99)式に示された拡散方程式を解くことになる。

$$\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_i \bar{\phi}}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\nu_E \cdot \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial \nu_p \bar{\phi}}{\partial x_i} \cdot \delta_{i2} + S \quad (2-99)$$

ここで、 ϕ は浮遊粒子の濃度、 U_i は各方向成分の気流速度、 ν_p は浮遊微粒子の重力沈降速度、 ν_E は浮遊微粒子の渦拡散係数(通常、気流の乱流拡散係数 ν_t に同じと仮定)、 S は浮遊微粒子の発生混入速度を示す。拡散項の係数が ν_E だけであるのは、対象とする汚染質の拡散係数が乱流拡散係数に比べ、十分に小さいと仮定し、更に $\sigma=1.0$ と仮定しているためである。また、厳密に Particle Laden Flow を解析するためには、重力沈降のみならず、微粒子に働く揚力、抗力、浮力及び粒子間の干渉力等の外力が働くため、それらの外力をモデル化し、方程式系に組み込む必要がある。例えば、粒径 d 、密度 ρ_s の球粒子(固相側)に関する運動方程式(Lagrange 型のモデルで記述)は次式となる。ここでバゼット項は無視している。

$$\rho_s \frac{\pi d^3}{6} \cdot \frac{\partial u_{si}}{\partial t} = F_{Di} + F_{Li} + F_{Mi} + F_{Pi} + F_{Gi} + F_{Ci} \quad (2-100)$$

ここで、 u_{si} は x_i 方向の固相粒子速度であり、(2-100)式の右辺は球粒子に対して x_i 方向に働く外力を示している。以下に各外力に関して具体的なモデル化の例を示す。抗力を示す F_{Di} は抗力係数 C_D を用いて次式のように定式化される。

$$F_{Di} = C_D \frac{\rho}{2} \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot u_{ri} |u_{ri}| \quad (2-101)$$

ここで、 u_{ri} は二相間の相対速度(= $u_i - u_{si}$)、 u_i は流体(空気)相の速度)、 ρ は流体(空気)相の密度を示す。抗力係数 C_D に関しては粒子体積濃度 c を考慮した次式で表現される。

$$C_D = \left(\frac{24}{\text{Re}_{ed}} + C_{D0} \right) \cdot (1-c)^{-2.7} \quad (2-102)$$

ここで、 Re_{ed} は粒子 Reynolds Number(= $|u_{ri}| \cdot d/\nu$ 、 ν は流体相の動粘性係数)、 C_{D0} は単一粒子の最終沈降速度から与えられる抗力係数を示す。揚力を示す F_{Li} は低 Re 数においては、Saffman の式が良く用いられるが、高 Re 数に関しては一般的な定式化は施されていない。ここでは揚力係数 $C_{L,i}$ が速度勾配に比例すると仮定して(2-103)式のように設定し、 F_{Li} を(2-104)式のようにモデル化する。

$$C_{L,i} = \frac{d}{2|u_{ri}|} \cdot \frac{\partial u_{rk}}{\partial x_i} \quad (2-103)$$

$$F_{Li} = C_{L,i} \frac{\rho}{2} \cdot \frac{\pi d^2}{4} u_{rk} |u_{rk}| \quad (i \neq k) \quad (2-104)$$

(2-104)式には粒子自身の回転による効果は含まれていない。付加質量力を示す F_{Mi} 、及び圧力勾配を示す F_{Pi} は Elghobashi と Truesdell らによる定式化を基に以下の表現とする。

$$F_{Mi} = \rho C_m \frac{\pi d^3}{6} \left(\frac{Du_i}{Dt} - \frac{du_{si}}{dt} \right) \quad (2-105)$$

$$F_{Pi} = \rho \frac{\pi d^3}{6} \cdot \frac{Du_i}{Dy} \quad (2-106)$$

ここで、 C_m は付加質量係数(=0.5)、 D/Dt は実質微分を示す。浮力を示す F_{Gi} は次式のように記述される。

$$F_{Gi} = -(\rho_s - \rho) \frac{\pi d^3}{6} \cdot g \cdot \delta_{i2} \quad (2-107)$$

ここで、 g は重力加速度($i=2$ 方向に作用)である。粒子間の干渉力を示す F_{Ci} に関しては、通常室内気流で問題となる汚染質では粒子衝突や接触力は小さいために無視されることが多い。以上の各外力をモデル化し、粒子の輸送方程式に組み込んで解析を行うことは可能であるが、十分な粒子数を確保して解析を行うことは、計算負荷が大きいため、計算困難となる場合もある。このような問題点を解決する手法の一つとして以下に示す空間平均操作を用いた GAL model が提案されている。

GAL-model

ここでは、大規模粒子追跡が可能な数値解析法である GAL(Grid Averaged Lagrangian)-LES モデルを紹介する。GAL モデルは基礎方程式として Lagrange 型モデルを基本としているが、流れ場に存在する全粒に関して個々の粒子の運動方程式を解くのではなく、粒子ごとに空間平均を施し、粒子の運動を格子内における空間平均と分散とで記述するモデルである。この平均操作により計算機負荷を大幅に軽減することが可能となる。この GAL モデルの考えは LES における格子内での変動成分をモデル化する SGS モデリングに結びつく。そのため GAL モデルは流れ場解析に関しては LES を基礎とし、且つ多粒子系の運動の物理的特性を反映した形で合理的に取り込むことが可能な固相モデルであるといえる。GAL モデルでは次のように固相粒子群を扱っている。

- (1) 格子内に存在する粒子に対して、空間平均された粒子速度と分散の確率微分方程式を時間積分し、
- (2) 平均速度より粒子群の重心を Lagrange 的に移動させ、分散変化率より粒子群の各座標軸方向の広がり幅を算出し、
- (3) 粒子平均速度、分散、濃度を各格子に再分配する。

ここで、LES を基に GAL モデルを構築するために、粒子(固相)の輸送方程式である(2-100)式に空間平均を施して、粒子の平均速度に関する支配方程式を導くと次式となる。

$$\rho_s \frac{\pi d^3}{6} \cdot \frac{\partial \bar{u}_{si}}{\partial t} = \overline{F_{Di}} + \overline{F_{Li}} + \overline{F_{Mi}} + \overline{F_{Pi}} + \overline{F_{Gi}} + \overline{F_{Ci}} \quad (2-108)$$

ここで、右辺の各項は次の通りとなる。抗力を示す $\overline{F_{Di}}$ は 2 相間の平均の相対速度 u_{ri} が乱れ成分より十分に大きいと仮定して次式となる。

$$\overline{F_{Di}} = C_D^* \frac{\rho}{2} \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot \bar{u}_{ri} \cdot |\bar{u}_{ri}| \quad (2-109)$$

ここで、 C_D^* は(2-101)式における粒子濃度や相対湿度に関して平均値を用いて評価した抵抗係数である。揚力を示す $\overline{F_{Li}}$ に関して抗力と同様に近似を行い、以上をまとめると粒子の平均速度を示した支配方程式は次式となる。

$$\frac{\partial \bar{u}_{si}}{\partial t} = \frac{\rho}{(\rho_s + \rho C_m)} \left[\frac{3}{4} \cdot \frac{C_D^*}{d} \bar{u}_{ri} |\bar{u}_{ri}| + (1 + C_m) \frac{Du_i}{Dt} + \frac{3}{8} \bar{u}_{rk} \cdot \frac{\partial \bar{u}_{rk}}{\partial x_i} - \left(\frac{\rho_s}{\rho} - 1 \right) g \cdot \delta_{i2} \right] \quad (2-110)$$

ここでの実質微分での移流成分は流体相の平均速度を示す。

続いて、粒子速度の分散に関する定式化を行う。速度の分散は流体相の運動(乱れ)エネルギー輸送方程式の導出と同様に、(2-110)式と(2-100)式の差から得られる粒子速度の変動成分に関する輸送方程式に各方向の粒子変動速度を掛けて空間平均操作を施す。その際の粒子に作用する各外力の変動成分に関するモデル化は以下の通りとする。変動抗力 F'_{Di} は(2-101)式と(2-109)式の差から次式のように与える。

$$F'_{Di} = C_D^* \frac{\rho}{2} \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot u'_{ri} \cdot |\bar{u}_{ri}| \quad (2-111)$$

付加質量力と圧力勾配の変動成分に関しても、同様に空間平均操作を施し、その式から平均成分を差し引いたものを与える。ここでは乱れ成分の高次項は無視する。

$$F'_{Mi} = \rho C_m \frac{\pi d^3}{6} \left(\frac{Du'_i}{Dt} - \frac{du'_{si}}{dt} \right) \quad (2-112)$$

$$F'_{Pi} = \rho \frac{\pi d^3}{6} \cdot \frac{Du'_i}{Dt} \quad (2-113)$$

変動揚力に関しては変動揚力係数 $C_{L,rms}$ を準用して次式のようにモデル化する．

$$F'_{Li} = C_{L,rms} \frac{\rho}{2} \cdot \frac{\pi d^2}{4} u'_{ri} \left| \overline{u'_{rj}} \right| \quad (2-114)$$

変動揚力係数 $C_{L,rms}$ に関しては球状粒子に関する実験データが皆無であり，こういったデータの蓄積は今後の重要な研究課題となる．以上の変動外力をまとめると粒子速度分散の輸送方程式は次式となる．

$$\frac{\partial \overline{u'_{si}{}^2}}{\partial t} = \frac{\rho}{(\rho_s + \rho C_m)} \left[2(1 + C_m) \frac{Du'_{si} \overline{u'_i}}{Dt} + \frac{3}{2} \cdot \frac{C_D^* + C_{L,rms}}{d} \cdot \left(\overline{u'_{si} u'_i} - \overline{u'_{si}{}^2} \right) \left| \overline{u'_{rj}} \right| \right] \quad (2-115)$$

(2-115)式を完結するために， $\overline{u'_{si} u'_i}$ に関する輸送方程式を立てる．(2-115)式の導出と同様に粒子速度の変動成分の式に各方向の流体相の変動速度を掛け，空間平均を施すと次式となる．

$$\frac{\partial \overline{u'_{si} u'_i}}{\partial t} = \frac{\rho}{(\rho_s + \rho C_m)} \left[(1 + C_m) \frac{Du'_{si}{}^2}{Dt} + \frac{3}{2} \cdot \frac{C_D^* + C_{L,rms}}{d} \cdot \left(\overline{u'_{si}{}^2} - \overline{u'_{si} u'_i} \right) \left| \overline{u'_{rj}} \right| \right] \quad (2-116)$$

(2-116)式を用いことで流体と固体粒子の速度相関項をモデル化無しに直接算出することが可能となり，(2-115)式との組み合わせで流体相と固体相の乱れが直接関係づけられることになる．以上に基づき時間ステップ dt 後の粒子群の重心位置の変化量 $\Delta \overline{x_{si}}$ 及び位置分散の変化量 $\Delta \overline{x_{si}^2}$ は次式で与えられる．

$$\Delta \overline{x_{si}} = \overline{u'_{si}} dt \quad (2-117)$$

$$\Delta \overline{x_{si}^2} = 2 \overline{u'_{si}{}^2} \cdot T_L \cdot dt \quad (2-118)$$

(2-118)式に関しては，GAL モデルにおける粒子群のサイズが格子サイズであることから，流体からの確率的な外力としては SGS の乱れが対象となる． T_L は粒子運動に関する Lagrangian 積分時間スケールであり，流体相の SGS 乱れに対する v_{SGS} と k_{SGS} により次式のように与えられる．

$$T_L = \frac{3v_{SGS}}{2k_{SGS}} \quad (2-119)$$

粒子群の運動を時間的に追跡するためには粒子群内の粒子存在確率を仮定する必要があるが，最も簡易なモデルとして空間格子と同形状の矩形分布を仮定する．すなわち，粒子群の重心は空間格子の中心と一致することになる． dt 時間後の x_i 方向の粒子群の広がり幅 dx_i

は格子幅 dx_i と(2-118)式により以下のように与えられる.

$$dx_i'^2 = dx_i^2 + 12\Delta\overline{x_{si}^2} \quad (2-120)$$

(2-117)式及び(2-120)式で算出された dt 後の粒子群平均速度および分散値は複数のメッシュに渡って存在することになるため, それを各格子に再分散し新たな粒子群が算出されることとなる. この際には空間全体での **mass balance**(質量保存)が保たれる必要がある. 以上までが固相側, 即ち粒子の輸送に関する基礎方程式系であるが, 続いて流体側, 即ち空気の基礎方程式を示す.

流体の基礎方程式は前述の様に空間平均を施した質量保存式, 運動量保存式で構成される. 乱流モデルとして **Smagorinsky** モデルを用いる場合の基礎方程式系を以下に示す.

$$\frac{\partial}{\partial t}(1-\bar{c}) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\bar{u}_i(1-\bar{c})) + \frac{\partial}{\partial x_i}(-\overline{u_i'c'}) = 0 \quad (2-121)$$

$$\frac{D\bar{u}_i}{Dt} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} - \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} - \frac{3C_D}{4d} \cdot \frac{1}{(1-\bar{c})^2} \left[\overline{c(1-\bar{c})u_{ri}} + 2\overline{u_i'c'} \overline{u_{rj}} + 2\overline{u_i'c'} \cdot u_{rj} \right] \quad (2-122)$$

ここで, (2-121)式は質量保存式, (2-122)式は運動量保存式(**Navier-Stokes** 方程式)を示し, 固相の影響として固相の体積濃度 c と二相間相対速度に伴う流体抵抗を取り入れている. **Smagorinsky** モデルでは, τ_{ij} は(2-71)式及び(2-72)式より算出される. 単純に **Smagorinsky** モデルの定義を適用する際には τ_{ij} に固相の影響は全く反映されないことになる. **SGS** の乱れに固相の流体抵抗に伴う外力を加えるためには, 乱流モデルに乱れエネルギー k_{SGS} の保存式まで解く1方程式モデル等を採用する必要がある.

以上, **GAL-LES** モデルを簡単に説明したが, 本研究行っている粒子関連の解析ではここまでは踏み込んでおらず, 対象汚染質の種類によっては **GAL-LES** モデルの適用を含めた更なる検討が必要である. この点は今後の課題とする.

2.4 熱湿気同時移動現象の数値解析

本節では、固体内部の熱湿気同時移動現象の支配方程式について説明する。本研究では5章で詳述するが、オゾンの壁面沈着現象の温湿度依存性に関する数理モデルを検討している。この温湿度依存性について議論する際には、固体内部の熱湿気同時移動現象が密接に関係すると想定されるため、本節で取り上げる。

建築空間で使用される建材のほとんどは空隙を有する多孔質体であり、多孔質体はその空隙に水分を含んでいる。建材内の空隙は通常、湿氣的に連続につながっており、建材周囲の条件(温度、湿度、圧力など)により含水量は変化し、建材内部において水分の移動拡散が生じる。実際には水分は常温で水蒸気(気相)と水(液相)が併存するため、これらを別々に考慮すべきであるが、水分移動に関しては相対湿度があまり高くない領域では、蒸気拡散支配(Hygroscopic)域として取り扱われることが多い。蒸気拡散支配域では、液相水分は材料の実質部と空隙部の界面に吸着水としてトラップされ、容易に移動できないと考える。ただし、局所平衡を仮定してその場のローカルな雰囲気温度、湿度に平衡して、水分が蒸発により減少および凝縮により増大することを考慮する。吸着水量 w は、温度 θ と絶対湿度 X のローカル雰囲気と局所平衡しているとすれば次式となる^{2-26,27,28}。

$$w = w(\theta, X) \quad (2-123)$$

(2-123)式の全微分を取ると吸着水の時間変化は次式となる。

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial w}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial w}{\partial X} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \quad (2-124)$$

ここで、(2-124)式の右辺について、 ν と κ を用いて近似すると次式となる。

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\nu \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} + \kappa \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \quad (2-125)$$

ν と κ は、それぞれ、その材料の単位体積あたり単位温度の雰囲気変化に暴露された時の吸湿係数 [$\text{g}/(\text{m}^3\text{K})$]、その材料の単位体積あたり単位絶対湿度の雰囲気変化に暴露された時の吸湿係数 [$\text{g}/(\text{m}^3(\text{g}/\text{g}'))$] (g' は乾燥空気の質量を表す) と呼ばれる物性値である。 ν と κ は、平衡含水率曲線より求めることが可能であり、各材料に関する平衡含水率曲線のデータベースも建築学会等を中心に公開されている²⁻²⁸。続いて、1次元線形熱湿気同時移動方程式の最終形への導出を行う。熱及び湿気の拡散現象を拡散方程式で表現すると次式となる。

$$C_p \cdot \rho \frac{\partial \theta}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \quad (2-126)$$

$$C' \cdot \rho_{air} \frac{\partial X}{\partial t} = \lambda' \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad (2-127)$$

ここで、 C_p :比熱[J/(K・kg)]

ρ :密度[kg/m³]

λ :熱伝導率[W/(m・K)]

C' :空隙率[-]

ρ_{air} :空気の密度[kg/m³]

λ' :湿気伝導率[g/(ms(g/g'))]

(2-126)式および(2-127)式に水分移動と熱移動が水の蒸発潜熱を介してカップリングされる影響を考慮すると次式となる。

$$C_p \cdot \rho \frac{\partial \theta}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + L \frac{\partial w}{\partial t} \quad (2-128)$$

$$C' \cdot \rho_{air} \frac{\partial X}{\partial t} = \lambda' \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} - \frac{\partial w}{\partial t} \quad (2-129)$$

ここで、 L は蒸発潜熱[L/g]を示す。(2-128)式および(2-129)式へ(2-125)式を代入すると、蒸気拡散支配1次元線形熱湿気同時移動方程式は以下となる。

$$(C_p \cdot \rho + Lv) \frac{\partial \theta}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + L\kappa \frac{\partial X}{\partial t} \quad (2-130)$$

$$(C' \cdot \rho_{air} + \kappa) \frac{\partial X}{\partial t} = \lambda' \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + v \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (2-131)$$

本研究で行う熱湿気同時移動解析は、 v と κ を定数として扱うことを前提としている。しかしながら、材料によっては、線形として取り扱うことで結果に大きな誤差が生じる場合もあるため、対象材料の平衡含水率曲線と対象とする相対湿度レンジをある程度把握しておく必要がある。

2.5 まとめ

本章では、本研究の基礎となる流体をはじめとする各種数値シミュレーション手法について概説した。本研究では、RANS モデルを用いた解析を行うが、RANS モデルとして最も代表的な標準 $k-\varepsilon$ model と低 Re 型 $k-\varepsilon$ model に関して説明した。さらに参考として LES に関する標準 Smagorinsky model と Dynamic Smagorinsky model を紹介した。また、スカラ量の輸送方程式による汚染質(物質)濃度分布予測手法に関して説明すると共に、熱湿気同時移動現象論についても説明した。

[参考文献]

- 2-1) 荒川忠一：数値流体力学，東京大学出版，1994
- 2-2) Boussinesq, J : Theorie Analytique de la Chaleur : 2, pp.157-158, Gauthier-Villars, Paris., 1903
- 2-3) 近本智行，村上周三，加藤信介：浮力ダンピング下の低 Re 数流れに対応可能な新しい $k-\varepsilon$ モデル，温度成層した室内気流の数値解析に関する研究(その2)：日本建築学会計画系論文集，第481号，pp.67-74，1995
- 2-4) E. R. van Driest : On Turbulent Flow near a Wall : Journal of the Aeronautical Sciences, Vol. 23, pp.1007-1011, 1956
- 2-5) Germano, M., Piomelli, U., Moin, P. and Cabot, W. H. : A dynamic subgrid-scale eddy viscosity model: Phys. Fluids, A3, 1760., 1991
- 2-6) Ghosal, S., Lund, T. S. and Moin, P. : A local dynamic model for large-eddy simulation: Center for Turbulence Research, Annual Research Briefs., 1992
- 2-7) 日野乾雄：流体力学，朝倉書店，1974
- 2-8) H. Werner, H. et al. : Large - Eddy simulation of Turbulent Flow over and around A Cube in A Plane Channel 8th Symposium on Turbulent Shear Flows, 1991
- 2-9) J. S. Smagorinsky : General Circulation Experiments with the Primitive Equations, Part I, Basic Experiments: Monthly Weather Review, Vol.91, pp.99~164, 1963
- 2-10) K. Abe, T. Kondo, Y. Nagano : A New Turbulent Model for Predicting Fluid Flow and Heat Transfer in Separating and Reattaching Flows – 1, Flow Fields Calculations: Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 37. No. 1., pp.139-151, 1994
- 2-11) K. Abe, T. Kondo, Y. Nagano : A New Turbulent Model for Predicting Fluid Flow and Heat Transfer in Separating and Reattaching Flows – 1, Thermal Fields Calculations: Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 38. No. 8., pp1467-1481, 1995
- 2-12) K. Akselvoll and P. Moin : Engineering Applications of Large Eddy Simulation: FED-Vol. 162, ASME, 1993
- 2-13) Launder, B. E., and Spalding, D. B. : Mathematical Models of Turbulence: Academic Press, 1972
- 2-14) Launder, B. E., and Spalding, D. B. : The Numerical Computation of Turbulent Flows: Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 1974
- 2-15) L. C. Rotta : 乱流，岩波書店，1975

- 2-16) Lilly, D. K. : A proposed modification of the Germano subgrid-scale closure method: Phys. Fluids A4, 633, 1992
- 2-17) Meneveau, C., Lund, T. S. and Cabot, W., : Center for Turbulence Research, Summer Program, 1994
- 2-18) 村上周三 : 風工学のための乱流数値シミュレーション, 第 138 回生研セミナーテキスト, 1988
- 2-19) 村上周三, 加藤信介, 近本智行 : 低 Re 数領域にも適用可能な新しい k-ε モデル, 温度成層した室内気流の数値解析に関する研究(その 1): 日本建築学会計画系論文集, 第 476 号, pp.9-17, 1995
- 2-20) Patankar, S., V. : コンピュータによる熱移動と流れの数値解析, 森北出版, 1985
- 2-21) 数値流体力学編集委員会編 : 3 乱流解析, 東京大学出版会, 1995
- 2-22) S. Murakami, S. Kato, T. Chikamoto, D. Laurence and D. Blay : New Low-Reynolds-Number k-ε model including damping effect due to Buoyancy in a stratified Flow Field: Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 39, No. 16, pp.3483-3496, 1996
- 2-23) Squires, K. D et al. : Particle Deposition in Large Eddy Simulation of Turbulent Channel Flow: int. J. of Multiphase Flow 1995
- 2-24) Tennekes, H., and Lumly, J. L. : A First Course in Turbulence: The MIT Press, 1972
- 2-25) W. Rodi : Turbulence Models for Environmental Problems: Prediction Methods of Turbulent Flows, A von Karman Institute Book, pp.259-350, 1980
- 2-26) 谷本潤 : 環境システムの数理解析基礎, 九州大学出版会, 2012
- 2-27) 防露設計研究会 : 住宅の結露防止, 学芸出版会, 2004
- 2-28) 日本建築学会 : 湿気物性に関する測定基準・同解説, 2006

第 3 章

オゾン/NOCs 反応由来の二次有機エアロゾル 生成に関するダクト型チャンバー実験

第3章 オゾン/VOC 反応由来の2次有機エアロゾル生成に関する

ダクト型チャンバー実験

3.1 はじめに

1章で述べた通り，多くの研究が室内環境中で起こる化学反応とオゾンとの関連性を報告している．Weschler は，室内空気中にオゾンが存在する場合，中間生成物等が生成されると指摘している^{3-1,2,3)}．例えば，1次もしくは2次生成物質としてのオゾン化物，ペルオキシヘミアセタール， α -ヒドロキシケトンやペルオキシアシルナイトレートなどが挙げられる．更に，安定的な生成物のサブグループとして SOA (Secondary Organic Aerosol) の生成を指摘している．SOA 生成はオゾンによる低蒸気圧での酸化生成物の一種であり，既存のエアロゾル粒子表面との分配もしくは核生成に伴うエアロゾル化によるものと推察されている．例えば，オゾンとテルペン類化学物質との反応では，一定の条件下において $\mu\text{g}/\text{m}^3$ オーダ以上の超微粒子生成が確認されている．本研究の最終目標は，室内環境中でのオゾンと VOCs 分布ならびにそれらの化学反応を予測する CFD ベースの数値解析手法および数理モデルを構築することである．この目標に対し，本節では気中でのオゾン/VOC 反応を試験する為のダクト型テストチャンバーを開発し，更にオゾン/VOC の2分子反応を表現ために対応する2次反応速度定数 k_b やエアロゾル相への分配係数 Y の推定結果を示す．本研究では，室内環境中の VOC の代表物質として d-limonene(テルペン類化学物質)，toluene(芳香族炭化水素)および nonanal(アルデヒド類)を対象とした．

3.2 室内環境中での SOA 生成に関する既往研究

オゾンは炭素原子間に不飽和結合を有するアルケン，アルキン，芳香族化合物等との反応性が高いことが報告されており，室内空気中に存在するテルペン類，イソプレン，スチレン，不飽和脂肪酸等が代表的な反応物質となりうる．オゾンとこれらの有機化合物との反応生成物には安定・不安定な各種の物質が存在し，不安定な非定常物質として1次もしくは2次生成物としてのオゾン化物が代表例となる．また，安定的な反応生成物としては有機酸やカルボニル化合物の他，サブグループとして2次有機エアロゾルである SOA の生成が指摘されている^{3-1,2,3,4,5,6)}．この反応に伴う SOA 生成はオゾンによる低蒸気圧での酸化生成物の一種と考えられており，生成した凝集核ならびに既存のエアロゾル粒子表面との凝集を含む現象であると推察されているが，反応プロセスの完全な解明に至っていないのが実情である．また，気相での反応速度を律速する因子である反応速度定数の測定に関しては，Atkinson

らは 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 (2次反応速度定数)を測定している。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³⁻⁴⁾。

3.3 化学物質およびエアロゾルに関するサンプリング・測定法

本研究で実施された実験について述べる前に、化学物質およびエアロゾルに関するサンプリングや測定原理等について本節で纏める。

3.3.1 化学物質に関するサンプリング・測定法

室内で検出される化学物質は多岐にわたり、存在するすべての化学物質の濃度を一度に且つ正確に測定することは不可能といっても過言ではない。そのため、測定対象となる化学物質に応じた適切な測定と定性、定量分析を用いる必要がある。本節では、ダクト型実験装置を用いた反応実験の際に用いた分析法を中心に説明する。

サンプリング手法

室内空気を対象とした場合の一般的なサンプリング法に関して述べる。一般に、VOCs の測定は

(1) 現場で測定値が即座に得られる濃度計を用いる方法

(2) 一旦捕集管等にサンプリング(捕集)した後に定性・定量を行う方法

の2種に大別できる。(1)の方法は簡易であるが、十分な測定精度を保つことが大変困難である。そのため、本研究では微量化学物質の検出も可能な(2)の方法に関して説明する。

捕集袋(sampling bag) : 大気、排ガス、作業環境中の空気などの捕集袋である。バックからの汚染やバックへの吸着の少ない材質で作られている。代表的な捕集袋としては、テドラーバック、フッ素樹脂バック等がある。テドラーバックとは、フッ化ビニル製で、有機溶剤に対して優れた耐性をもつ捕集袋である。また、機械的強度に優れ-70~110°C の温度範囲で使用でき、様々なサンプルに対して用いられる。フッ素樹脂バックは、デュポン社の商品名としてテフロンバックとも言われ、有機

溶剤及び酸・塩基に対してテドラーバック以上に優れた耐性をもつ。また、耐熱特性にも優れ、-200～110℃までの温度範囲で利用可能である。有機溶剤蒸気の吸着および透過性に関しても、テドラーバックよりも優れている。

キャニスター(Canister)：キャニスターとは小さな缶という意味である。一般に、大気汚染の測定の際に用いられ、ステンレスまたはアルミ製の容器が用いられる。キャニスターを真空状態の捕集管にしておき、現場でこれを開放し、キャニスター内部に空気を直接サンプリングする。テナックス(Tenax)等の捕集管を使用した場合、キャニスターの容積を上限として複数回の分析を行うことが可能である。微量化学物質の場合はキャニスターに捕集した後、何らかの方法で捕集空気を濃縮して分析する必要がある。

活性炭管(Active Carbon tube, Active Charcoal Tube)：活性炭管とは、大きな表面積と吸着能をもつ多孔質の炭素物質である。ノルマルヘキサンなどの無極性の有機溶剤の吸着に主に使用される。VOCsの捕集管として活性炭を使用した場合は、CS₂(二硫化炭素)等の溶剤でVOCsを抽出した後、分析を行う必要がある。

合成吸着剤管 (Tenax Ta, Tenax GR 等)：Tenax TA 管は、2,6-Diphenyl-p-phenylene oxide ベースの弱極性の多孔質ポリマービーズを細かいガラス管につめたものである。EPA(米国環境保護庁)とNIOSH(米国国立労働安全衛生研究所)によりVOCsやSVOCsを捕集する標準的な方法とされている。アルコール、ポリエチレングリコール、ジオール、アルデヒド、ケトンといった高沸点極性化合物の捕集に適している。また、加熱脱着の際にTenax基盤からはベンゾアルデヒド等の不純物(分析妨害成分)が放出されるが、市販されている多くの製品は不純物をできるだけ取り除いてあり、比較的使用が容易となっている。その他の特徴として、短いエージング時間でベースラインの安定が得られることが挙げられる。Tenax TA 捕集管内に吸着させたVOCsは加熱することにより捕集管から脱着(加熱脱着：thermal desorption)させ、コールドトラップ(気化した試料を急冷させることによってカラムの先端に試料を濃縮させること)した後にGCに導入する。また、Tenax GR 捕集管は0.5μmのグラファイトカーボンをTenax重合時に23%配合したもので、破過容量(break through volume)を高めている。Tenax GRは低沸点側の分子の検知能力が高いが水分を非常に吸収しやすいという欠点がある。

分析・定量法

捕集されたVOCsは様々な方法で分析および定量されるが、一般的には吸光光度法を用いる方法、GC(Gas Chromatography)もしくはLC(Liquid Chromatography)を用

いる方法が採用されることが多い。ここでは、本研究に用いたクロマトグラフィー (Chromatography)法を中心に分析法を概説する。

クロマトグラフィー(Chromatography)法：クロマトグラフィーとは、対象とする試料に関する混合物を通す固定相と、混合物を流す移動時間での平衡による相互作用の大きさの差異を利用して多成分混合物から個々の成分を分離分析する方法である。各成分の二相間の移動時間であるリテンションタイム(保持時間, R.T.)より同定を行う。移動相に気体を用いる方法をガスクロマトグラフィー(GC), 液体を用いる方法を液体クロマトグラフィー(LC)と呼ぶ。特に分離速度を高速化した LC を HPLC(高速液体クロマトグラフィー)と呼ぶ。クロマトグラフィーはカラム・温度設定・移動相などの分析条件, 使用する検出器を慎重に設定しないと異なる結果を得られることがあるので注意を要する。クロマトグラフィーという名称は、ギリシャ語の chroma(色)と graphos(記録)という意味の合成語である。元々はロシアの植物学者 M.Tswett が葉から抽出した色素の石油エーテル溶液を炭酸カルシウムが重鎮されたガラス管(カラム)に通すと、いくつかの着色帯が分かれて出現することを見出し、この手法をクロマトグラフィーと呼んだことに由来する。

HPLC (高速液体クロマトグラフィー,

High Performance Liquid Chromatography) : LC は吸着, 分配, イオン交換, サイズ排除などのいろいろな機構に基づく分離を行うことが出来るので揮発性物質だけでなく不揮発性の物質も分離の対象にすることが出来る。HPLC はホルムアルデヒドの定量分析でよく用いられる。試料が溶媒に可溶ならば HPLC の利用は可能である。

GC (ガスクロマトグラフィー, Gas Chromatography) : GC は, 1952 年 A.Martin と A.James が脂肪酸の相互分離に成功を収めて以来, 急速に発展, 普及し, 現在では 700°C 程度まで沸点を持つ, 熱に安定な揮発性物質の正確かつ迅速な分離分析法として日常的に用いられている。試料導入部で気化した試料混合物は, キャリアガスによって運ばれ, カラムの中に入る。このときカラムの中では試料成分とカラム中の固定相との相互作用(吸着, 分離)により各成分の検出器までの到達時間に差が現れて分離が達成される。GC の特徴として(1)キャタピラーカラムを利用することによって非常に高理論段数となるため分離精度が良いこと, (2)カラムの種類が多いので分析目的に応じた最適な条件を選択できるということ, (3)高感度で汎用性, 選択性を持つ検出器が利用できるように微量分析が可能であること, (4)操作が簡便であること, 等が挙げられる。GC は, キャリアガス制御部, 試料導入部, カラムオ

ーブン, 検出器及び記録計から構成される. キャリアガスには通常ヘリウム, 窒素, 水素などが用いられる. 流速の一定なキャリアガス流に試料を導入すると, 一定温度に設定されている分離カラムを通る間に各成分は分離カラム中の重鎮剤への親和性の違いによって分離されて順次検出器に入り記録される.

検出器: 検出器では, 入ってきたキャリアガス中における試料成分の蒸気の濃度, または質量に比例した電気信号を出すようになっており, 記録計に記録される. この図形をクロマトグラムという. クロマトグラムは各成分に対応したピークをもつ. ピークの出現時間によって定性分析が, 面積によって定量分析が可能となる. また, 単独で用いることも可能なものもある. 検出器には大変多くの種類が存在するが, 本研究で用いた MS を中心に代表的なものについて以下に説明する.

水素炎イオン化検出器(FID : Flame Ionization Detector): イオン濃度の極めて小さい酸素炎中に有機物を混入することによりイオン濃度が非常に大きくなるという現象を応用したものである. 試料ガスに水素ガスと空気を混合し燃焼させ, 火炎上部に 2 枚の電極を置いて直流電圧(約 300V)をかけておくと, 火炎中に有機物が入ってくるによりイオン電流が流れる. この微量電流を検出する. 化学種によって FID に対する感度は異なるが, ほぼ分子中の炭素数に比例する. 無機ガスに対する感度は非常に大きい.

質量分析計(MS : Mass Spectrometry): 電子衝突あるいはイオン分子反応など適当な方法で試料のイオンを作り, 電磁的な方法でイオンをその質量にしたがって分離し, 検出する方法である. 生成するイオンの質量と, 各イオンの相対強度が化合物に特有なので, そのパターンから分子量及び構造を推定する. また, 生成するイオン量が試料量に比例するので, 定量もできる. 質量を分析する方法に磁場型, 四重極型, 飛行時間型などがある. 四重極質量分析計ではイオンを 4 本の電極の間に入れて分離し, 全質量のスペクトルを測定することができる.

前処理装置

捕集及び捕集された化学物質の分析方法については上述したが、例えば Tenax TA に捕集した化学物質はそのまま GC 等により分析することはできない。そのため、GC 等で分析が可能となるように前処理を行う必要がある。ここでは Tenax による捕集と GC による分析を前提とした場合の GC 導入などでの処理に関して説明する。

TDS(加熱脱着装置 : Thermal Desorption System) : Tenax により捕集された化学物質は Tenax 基盤に物理吸着している状態である。そのため、加熱することにより化学物質を脱着させる作業を行う必要がある。一般には TDS と呼ばれる機構を用いて 60°C/min 程度の速度で昇温し、300°C 程度まで温度を上げる。VOCs の沸点は 260°C 程度までであるため、300°C まで昇温を行うことで吸着している物質はほぼすべて脱着する。脱着する化学物質はその沸点により脱着する温度が異なる。即ち、加熱脱着を 60°C/min 程度の低速で行った場合、脱着する物質が GC に導入される時間が大きく異なってしまうことを意味する。そのため、冷却トラップ(CT:Cold Trap または CIS:Cooled Injection System)を行い GC に導入する。冷却トラップとは化学物質の沸点より -100°C から -150°C 程度低い温度となった場合、物質の分子拡散、ブラウン運動等が急激に小さくなる現象を利用し、カラム導入部の直前で脱着した化学物質を保持しておく手法である。

3.3.2 エアロゾルに関する測定法

エアロゾルの測定では、物理化学性状と速度などの動的挙動を測ることが極めて重要であるが、両者の間には密接な関係があり、エアロゾルの性状を構成する基本要素である濃度や粒径の測定法について本研究で用いたものを中心に説明する。

エアロゾルとは

エアロゾル(aerosol)とは、空気中に微小な液体粒子や固体粒子が浮遊している分散系、あるいはこれらの微小な粒子そのものを意味する。また、エアロゾルは生成過程の違いから、粉塵(dust)、フューム(fume)、ミスト(mist)、ばいじん(smoke dust)などと呼ばれることもある。我々の身の回りには、ディーゼル自動車の黒鉛粒子や硫酸塩粒子、タバコの煙、黄砂粒子、花粉粒子など多岐に渡りエアロゾルと分類されるものが存在している。エアロゾル粒子の生成過程には、冷却や膨張、化学反応により蒸気が凝縮して粒子化する過程と、粉碎や飛散など機械的な力を受けて生成される過程とがある。凝縮過程による粒子生成の場合には、発生源から粒子として放出される 1 次粒子(primary particles)と、発生源からガス状物質として放

出されたものが、気中で粒子化して出来る2次粒子(secondary particles)とに分類できる。本研究では、後者に着目して研究を進める。エアロゾル粒子の性状は、粒径、濃度、化学組成、形状、反応性など多数の因子により表される。そして、それらの性状は、個々の粒子がもつ固有の性状はもとより、媒質である空気の温度や湿度、圧力、他の物質との反応などの物理・化学的な条件、または建物などの境界条件などとも密接な関係をもちながら時々刻々と変化していく。このようにエアロゾル粒子は、多数の因子に依存することに加え、例えば粒径に関しては分子オーダーに近い数 $\text{nm}(10^{-9}\text{m})$ から雨粒の $1\text{mm}(10^{-3}\text{m})$ まで5~6桁の範囲におよぶ。質量濃度に関しては、 $\text{pg}/\text{m}^3(10^{-12}\text{g}/\text{m}^3)$ から $\text{mg}/\text{m}^3(10^{-3}\text{g}/\text{m}^3)$ まで9桁の範囲におよぶといったように対象範囲は極めて微小・微量でありながら、その上数桁に及ぶ広い範囲を対象とせねばならないことが多い。故に、エアロゾル粒子の粒径測定一つみても、単一の方法はもとより同一の原理に基づく方法により全域をカバーすることは容易ではない。

サンプリング・捕集

大量のエアロゾルから測定のためにある部分を取り出すことをサンプリングと、また粒子のみを分離採取することをエアロゾル粒子の捕集という。エアロゾル粒子のサンプリングには、対象となるエアロゾル粒子の状態を変化させないように、等速吸引を行う。この時、サンプリング管への沈着損失に注意する必要がある。空間的、時間的に変動しているエアロゾルでは、測定値が測定対象を十分に代表するように、そのサンプリング流量や時間を適切に選択すべきである。粒子の捕集にどのような方法に用いるかはその目的によって異なる。捕集効率の粒径依存性、捕集時の粒子の変質、特に化学反応や水分の吸収または蒸発、捕集量、捕集時間などが捕集方法を選択する際に重要な条件である。以下に一般的なサンプリング捕集について解説する。

濾紙による捕集：濾紙は小さな粒子まで捕集効率が高く、取扱いが簡単なため、広く使用されている。濾紙には、繊維状濾紙(FF : fibrous filter)、メンブラン濾紙(MF : membrane filter)などがある。FFの多くは、セルローズ繊維を絡み合わせたもので、一般に吸湿性、不純物含有量、製品の均質性などに注意が必要であり、捕集効率もほかの濾紙に比べてやや低い。ガラス繊維、石英繊維、あるいはテフロンなどを用いたFF耐熱、耐蝕性などの点で優れており化学分析用として広く用いられている。MFの代表的なものはセルローズエステルのシートに 10^8 個/ cm^2 程度の孔をあけたもので、空隙率は60~80%、孔径(0.01~10 μm)はかなり良くそろっている。一般に使用温度は120°Cまでで、アセトンなどの有機溶剤には特に溶けやすいが、テフロンや銀などを用いたMFは耐熱性、耐蝕性にも優れている。MFは捕集効率が高く、また不純物質も少ないので中性子放射化学物質分析などの化学分析にも適し

ている。FF による粒子の捕集は、遮り、慣性衝突、拡散沈着、重力沈降の効果による。遮り効果は大粒径で、慣性衝突は大粒径・高流速で著しく、拡散沈着は小粒径・低流速で著しい。また、重力沈降は大粒径・低流速で大きな効果をもつ。この他、粒子と繊維との間の静電気力効果が著しい場合もある。

熱泳動による捕集：捕集面近傍に捕集面を低温側とする温度勾配をつくり、エアロゾルが高温側から低温側に向かって力を受けて移動する原理により、エアロゾルを沈着させるものであり、特に粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の小粒子に対しても 100%近い捕集効率を得られる。熱線によって冷捕集面との間に温度勾配を与える方式のものでは、温度勾配が不均一になり、場所的に捕集効率が異なり、粒度分布や捕集量が異なることがある。このような不均一捕集を防ぐために、熱線を振動させたり、捕集面の熱線に対する位置を変更したりする場合もある。また、加熱側と冷却側が平行板で構成された方式では、温度勾配が $1000\sim 5000^\circ\text{C}/\text{cm}$ のものもあり、かなり一様な温度勾配が得られる。捕集流量は $0.5\sim 5\text{L}/\text{min}$ のものが多い。これらは、熱放射(輻射)粉塵計(thermal precipitator)とも呼ばれている。

静電集塵方式による捕集：捕集電極側に金属箔または電子顕微鏡用メッシュを貼り付けて荷電粒子を沈着させる方式である。捕集効率を上げるために別途で荷電装置を装着したものもある。印加電圧は交流または直流の 10kV 程度までであるが、捕集効率をあげ、しかも捕集面への不均一な沈着を防ぐため脈流電圧を印加する方法もある。捕集流量は一般に小さく $0.5\sim 5\text{L}/\text{min}$ のものが多い。

インピンジャーによる方法：吸込口をもつガラス瓶に適量の蒸留水または約 30%のアルコール水を入れ、これに先端がノズルとなった採取管をいれて、吸引ポンプでエアロゾルを吸引する。ノズルの先端をびんの底面近くに置くと、粒子はノズルから加速されて底面に衝突沈着する。 $1\mu\text{m}$ 以下の小粒子では捕集効率に問題がある。粒子の化学分析や質量濃度の測定に適した適当な採取液を用いればガスの吸収採取にも有効である。

ダストチューブによる方法：煙道またはダクト内のエアロゾル粒子を捕集する方法として、JIS Z 8808 で規定されているダストチューブ法がある。これは、ガラス製容器にグラスウールを充填したものを捕集体とし、採取部において吸引捕集する。小さい粒子に対する捕集効率は十分ではないが、温度や腐食性物質による制約が少なく、実用的な粒子捕集方法である。流れの中に採取部を置くときは、流速分布を考慮して、粒子の流路断面通過量を算定するのに最も適切な採取点を選定する。通常、この採取点は流速分布測定点と同じ位置となる。なお、吸引速度は流れの速度

と等速(差は±10%以内)とするのが原則となっている。

測定法

エアロゾルの性状を構成する基本要素である濃度および粒径の測定法について、本研究で用いたものを中心に説明する。またエアロゾル濃度は、一般的に個数または質量濃度を示すことが多い。エアロゾル粒子の個数濃度とは、一定の体積中に含まれる任意の粒径範囲の粒子個数をいうが、一般的に 1m^3 中または 1cm^3 中の粒子個数の総数で表される。通常、室内環境中には、 $0.3\mu\text{m}$ 以上の粒子については約 100～1000 個/ m^3 、 $0.01\mu\text{m}$ 以上の粒子については約 1000～10000 個/ m^3 存在しているといわれている。ここでは、個数濃度測定法として一般的に用いられる光散乱法、凝縮核計数法および帯電粒子の荷電量から個数濃度に変換する電流計法について説明する。

光散乱法：光散乱法は、粒子の光学的特性を利用した光散乱強度測定法であり、最も簡便な方法であることからクリーンルーム中の粒子測定や大気エアロゾル測定等に広く用いられている。また、この方法は、JIS B 9921「光散乱式粒子計数器」において、装置に要求される機能が詳しく規定されている。この方法は、レーザ光などの光源を集束レンズ等で絞り、この焦点位置に粒子を導入して、各粒子から散乱光の強度を測定する。この散乱光の強度は粒径に対して一義的に関係つけることができないが、標準となる校正粒子を用いて、その校正粒子の粒径に対する散乱光強度を求めておくことにより、校正粒子の光散乱強度に換算した粒径以上の粒子個数濃度を求めることが可能である。本原理に基づく測定装置は、パーティクルカウンタと呼ばれ、使用する光源としてガスレーザや半導体レーザを使用した装置は、レーザパーティクルカウンタと呼ばれる。測定可能な最小粒子は、 $0.05\mu\text{m}$ 程度といわれているが、実用上は $0.1\mu\text{m}$ 付近である。また、一般に使用される装置では $0.3\mu\text{m}$ 程度の装置が多い。この装置は、原理上、粒径以外に粒子の屈折や光学系の設計条件に依存するので得られた粒径は校正粒子に対する光散乱相当径であることに注意が必要である。しかし、データの即時性、取扱いの容易さの点で適用範囲は広い。

凝縮計数法：個数濃度測定方法の一つとして、粒径 $0.01\mu\text{m}$ 程度以上の粒子を対象とした凝縮核計数器(CNC: Condensation Nucleus Counter)による方法がある。本装置は、粒子を含むサンプル空気をアルコールや水等の蒸気によって飽和状態として、断熱膨張や急冷却、または低温と高温の飽和空気の混合によって過飽和雰囲気を作成し、サンプル空気が過飽和から飽和状態に移行する際に微粒子を凝縮核として凝

縮成長を生じさせ、微粒子の粗大化した後に上述の光散乱法等により計数する方法である。この方法によれば、容易に 10nm 程度の微小粒子を検出することが可能であり、さらに装置の設計条件を検討することにより 3~5 nm の超微小粒子を検出することが可能となる。基本的には最小可測径以上の粒子の総個数濃度を求めるもので、本装置単体で粒径の情報を得ることは困難である。粒径分布を求める場合には、粒子の静電気力や拡散現象を用いた分級装置を併用する必要がある。

電流計法：微粒子の帯電量が明確な場合には、帯電粒子の荷電量を測定することにより粒子個数濃度に変換することが可能である。この装置はファデラーカップ・エレクトロメータという名称で呼ばれている。ただし、粒径が 10nm 以下と小さくなると粒子の帯電確率が著しく減少することによる帯電効率の問題があり、且つ電流値で測定を行うため、一般に 10^3 個/cm³ 以下の個数濃度の測定には適さない。

環境中の粒子濃度評価の指標として、質量濃度が各国で採用されている。本研究では質量濃度での測定は行っていないが、一般的には以下のような方法を用いることが多い。

質量濃度の標準測定法：質量濃度の標準測定法としては、いずれの国もフィルタを用いて試料空気一定流量に濾過捕集し、試料捕集前後の質量差を吸引空気量で除した値を気中粒子状物質質量濃度としている。気中粒子の全量を捕集する場合には、フィルタ捕集面をオープンフェースにしているが、SPM(粒径 10 μ m 以上の粒子を 100%カットした浮遊粒子状物質)、PM10、PM2.5(粒子の空気動学的 50%カットオフ径がそれぞれ 10 μ m、2.5 μ m の粒子)等の測定をする場合には、捕集用フィルタの前段階にインパクト方式(慣性衝突方式)やサイクロン方式等の分粒装置を装着する。捕集用フィルタの性能としては、大気中の酸性、塩基性ガス等の吸着が少なく、粒径 0.3 μ m の粒子に対して 99.9%以上の捕集効率をもつものが一般的に用いられている。

β 線吸収法, BAM 法： β 線吸収法は、低いエネルギーの β 線を物質に照射した場合、その物質の質量に比例して β 線の吸収量が増加する特性を利用した測定方法である。目的の粒径以上をカットする分粒装置を通した試料空気を濾紙上に捕集し、捕集後前後の透過 β 線強度を計測することにより、質量濃度を測定する。

前述までは粒子の個数および質量濃度測定を説明してきたが、ここからは粒径の計測について説明する。

電気移動度分析：静電場中におかれた帯電エアロゾル粒子の電場方向速度が粒子の電気移動度に比例することを利用して、粒子をその電気移動度に応じて分級する技術を電気移動分析という。現在良く利用されている装置は、同軸二重円筒型の電極を利用し、一定の狭い範囲の電気移動度をもつ粒子のみを外に取り出せるようにした微分型電気移動度分析装置(differential mobility analyzer: DMA)である。粒子はまず Am(アメリカシウム), Kr(クリプトン)などの放射線源を用いた粒子荷電器に通されて平衡帯電状態とされた後、外側電極上部に設けられた狭いスリットより取り出された空気中には、特定の範囲の電気移動度を有する粒子のみが含まれることになる。電極電圧を変えつつ、取り出される粒子濃度を記録することにより、電気移動度分布を測定することが出来る。粒子数濃度の測定には、凝縮核粒子計数器や、粒子が運ぶ電荷により電流を測定するファデラーカップ電流計などが利用される。平衡帯電状態での帯電数分布(粒径ごとの帯電数の割合)が知られていることを利用して観測された電気移動度分布を粒度分布に変換することが出来る。このため、DMA はエアロゾル粒子の粒度分布測定の目的で広く利用されている。DMA による測定可能粒径範囲はおよそ 1nm から 1 μ m である。

光散乱式粒子計数器：光ビーム中を 1 個のエアロゾル粒子が通過したときに生じるパルス状散乱光を電圧に変換し、電圧波高値より粒径をパルス数より粒子数を求める方式の装置を光散乱式粒子計数器(light scattering particle counter)という。粒径を求めるために、あらかじめ粒径が知られる球形の標準粒子を試料として粒径と電圧波高値を対応づける粒径校正が行われる。散乱光強度は粒子の光学的屈折率や形状に依存するため、光散乱式粒子計数器で得られる粒径は、幾何学的サイズではなく、粒径校正に用いられた標準粒子の大きさに換算した光散乱等価径である。入射光ビーム中を 2 個以上の粒子が同時に通過すると、1 個の粒子として検出されるため、観測される粒子個数が見かけ上減少する。このような現象を同時通過損失という。エアロゾル中の粒子個数濃度が高くなると、同時通過損失が生じる確率も増加する。光散乱式粒子計数器は、気体中に含まれる粒子数濃度や粒度分布を簡便に測定できるものとして広く普及している。照射光の光源として半導体レーザーや HeNe レーザなどを用いたレーザー粒子計数器(laser particle counter)がほとんどを占める。試料エアロゾルを導入するノズルを二重ノズルとし、内側ノズルにエアロゾルを、外側ノズルに清浄空気(シースエア)を流すことにより、粒子を入射光ビーム中に確実に通過させるように工夫した装置が多い。光散乱式粒子計数器で測定できる粒径範囲は、およそ 50nm から数 10 μ m である。

慣性衝突法により粒径測定：慣性衝突によりエアロゾル粒子を粒径別に分級するステージを多段に組み込んで、分級ステージ単位で捕集された粒子の個数または質量を求めることにより、空気力学基準の粒度分布を測定するのに用いられるのがカスケードインパクト(cascade impactor)である。アンダーセンサンプラ(andersen sampler)は多孔ノイズを有する分級ステージが 8 段から構成されるカスケードインパクトであり、大気環境から作業環境におけるエアロゾルの粒度分布の測定に使用される。アンダーセンサンプラの分級範囲は、 $0.43\sim 11\mu\text{m}$ なので更に微細な粒径範囲まで分級できる装置として、減圧下での分級機構を取り入れたロープレッシャーインパクト(low pressure impactor)が開発され、分級範囲が $0.05\mu\text{m}$ まで広げられた。

拡散法による粒径測定：粒径が小さくなるほど顕著になる特性として粒子のブラウン運動がある。この特性を利用した粒径測定法をブラウン拡散法という。この微粒子の拡散挙動は粒径が小さくなるほど顕著となる。具体的には、粒子を含む流体を狭い平版や細孔を有するディスクの束の中を通過させると、微粒子は拡散運動によって平版や細孔内に補足されることになる。この沈着損失量は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の粒子についてはほとんど考慮する必要はなく、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子で有効となる。このように微粒子を含む空気の沈着損失の量を測定するための装置は拡散バッテリーや拡散チューブといった名で古くから呼ばれている。

3.4 理論

実験概要等の説明の前に輸送現象や反応モデル等の理論式について述べる。

3.4.1 空気中でのオゾン及び VOC の輸送現象に関する支配方程式

あるポイントでのオゾン濃度を C_1 [ppm]とし、VOC 濃度を C_2 [ppm]とするとそれらの輸送方程式はそれぞれ以下のように記述される。

$$\frac{\partial \bar{C}_1}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_j \bar{C}_1}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(D_1 + \frac{\nu_t}{\sigma_t} \right) \cdot \frac{\partial \bar{C}_1}{\partial x_j} \right) + S_1 \quad (3-1)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_2}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_j \bar{C}_2}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(D_2 + \frac{\nu_t}{\sigma_t} \right) \cdot \frac{\partial \bar{C}_2}{\partial x_j} \right) + S_2 \quad (3-2)$$

ここで、オーバーバーはアンサンブル平均を示す。

U_i : 平均風速の各成分 [m/s]

D_1 : オゾンの分子拡散係数 [m²/s]

D_2 : VOC の分子拡散係数 [m²/s]

ν_t : 渦動粘性係数 [m²/s]

σ_t : 乱流 Schmidt 数

S : ソース項

3.4.2 二分子反応のモデリング

オゾンと VOC の二分子反応は以下のように記述される。

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

ここで、 k_b は 2 次反応速度定数 [1/ppm/s]を示す。(3-3)式は、(3-1)式および(3-2)式のソース項として組み込まれる。(3-3)式より、二分子反応によるオゾンならびに VOC 濃度の時間変化が計算される。

加えて、気相の生成物質濃度を C_p [ppm]とおき、 C_p の時間変化は(3-4)式および(3-5)式で記述される。

$$\frac{\partial \bar{C}_p}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_j \bar{C}_p}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(D_p + \frac{\nu_t}{\sigma_t} \right) \cdot \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial x_j} \right) + S_p \quad (3-4)$$

$$S_p = k_p \cdot \bar{C}_p = k_b \cdot \bar{C}_1 \cdot \bar{C}_2 \quad (3-5)$$

ここで、 k_p は 1 次反応速度定数 [1/s]を示す。

3.4.3 SOA 生成に関する数理モデル

気相の生成物質濃度 C_p の時間変化は、移流項と拡散項を無視すると(3-6)式となる。

$$\frac{\partial \bar{C}_p}{\partial t} = k_b \cdot \bar{C}_1 \cdot \bar{C}_2 = k_p \cdot \bar{C}_p \quad (3-6)$$

前述のとおり、室内に存在するオゾンは1次および2次的なオゾン化物やSOAといった物質を生成する。

本研究では、低蒸気圧物質や液相物質といった微小粒子が凝縮や凝集によりSOAの核を形成するとし、SOA自身のサイズ変化はその後を開始されると仮定する。



SOA濃度は通常、質量濃度 [g/m^3] で表現されるが、本研究では、計測装置出力状況やCFDベースの予測モデルの適用を考慮し、体積分率 [ppm(vf)] を用いる。ここで、仮想的な生成物質とSOAへの分配を表現する分配係数 Y [ppm(vf)/ppm] は、次式で表現される。

$$Y = \frac{\Delta \bar{C}_{SOA}}{\Delta \bar{C}_p} \quad (3-8)$$

SOAの時間変化は、(3-8)式の分配係数を用いて次式で表現される。

$$\frac{\partial \bar{C}_{SOA}}{\partial t} = Y \cdot \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial t} = Y \cdot (k_b \cdot \bar{C}_1 \cdot \bar{C}_2) \quad (3-9)$$

本章では、オゾンとVOCの反応実験を実施し、前述までの反応速度定数 k_b ならびに分配係数 Y の基礎的なデータを報告する。

3.5 実験概要

3.5.1 ダクト型実験装置の概要

本研究では、室内環境中での流体性状をある程度再現すると共に、時間経過に伴う化学物質反応量ならびに生成粒子濃度の測定を行うことを意図したダクト型の実験装置を作成する。ダクト型実験装置の外観および測定点の外観を図-3.1, 3.2 に示す。本実験装置は内径 55mm, 長さ 2500mm の SUS304 製直管ダクトを 3 本用意し、各々を SUS 製 U 字管 (R=80mm) で連結した形状である。内側表面は電解研磨による鏡面仕上げである。ダクト模型には 500mm 間隔で濃度測定用の SUS 製サンプリング管を挿入しており、吹出口 (Inlet) 位置から風下に向かって濃度変化の測定が可能な構造となっている。すなわち移流の存在する条件下にて濃度減衰の測定を可能とする構造である。供給空気は、シリカゲルで除湿後、活性炭ベースのケミカルフィルタならびに ULPA フィルタを経由することで、バックグラウンドの化学物質ならびに微小粒子を除去した後にダクト型実験装置に供給する。供給風量は給気ファンならびに排気ファンにより制御しており、流量(給気風量)は JIS Z 8762-1995 に従い、給気・排気共にオリフィスプレート前後の差圧を微差圧計により測定することで常時モニタリングを行っている。ダクト型実験装置は、高温室内に設置し、室温 20°C に制御した条件下にて実験を実施している。ダクト型実験装置は、一定流量の空気を定常的に供給することで移流の存在する流れ場を作出できると共に、風下に向かって濃度測定を実施することで、時間変化に相当する濃度履歴、生成粒子の凝集現象の測定が可能となる。

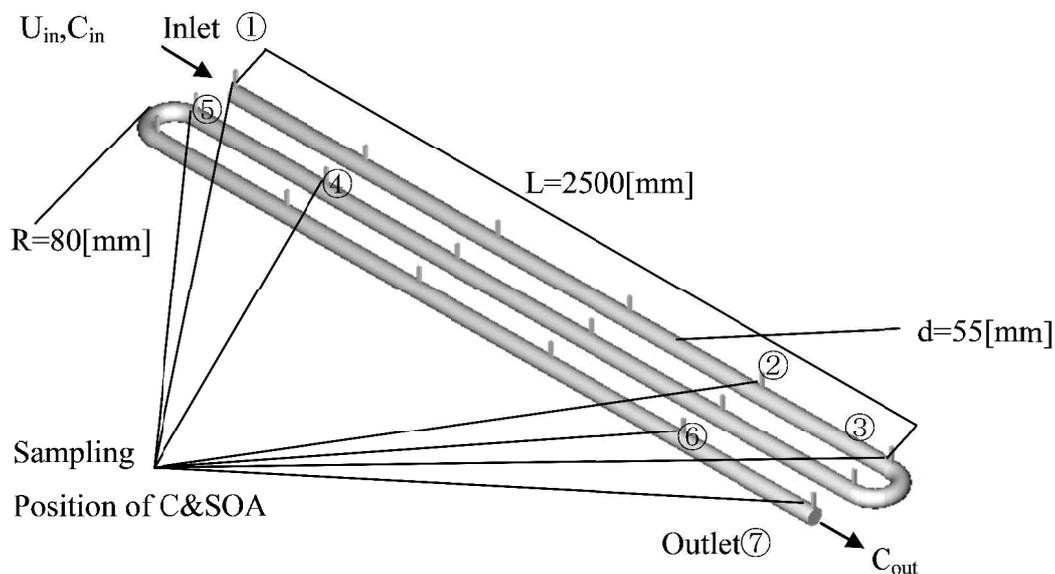


図-3.1 ダクト型実験装置の概要



図-3.2 ダクト型実験装置(左)と測定点(右)の外観

3.5.2 対象とする化学物質

一般的な室内で検出される化学物質は数百から数千にもわたるといわれている。本研究ではその中で VOCs(Volatile Organic Compounds)と呼ばれる揮発性有機化合物に着目する。

VOCs とは、沸点が 50-100～240-260℃ 有機化合物の総称であり、脂肪族・芳香族炭化水素、アルデヒド・ケトン類などが含まれる。VOCs の中で特に代表的な化学物質としてトルエン、キシレンがある。トルエン(toluene)は、臭気を持つ無色の可燃性液体であり、水に不溶、エタノール・エーテルと自由に混合する。爆薬、有機顔料、香料、合成繊維等の原料であり、有機合成原料として広く用いられている。キシレン(xylene)は無色透明の液体で刺激臭を有する。水に不溶、エタノール・エーテルに易溶する。溶剤、染料、合成繊維、可塑剤、医薬品の原料となっている。

VOCs には数多くの種類があるが、本研究ではテルペン類化学物質であるリモネン(d-limonene)、芳香族炭化水素であるトルエン(toluene)、アルデヒド類であるノナナル(nonanal)を対象とする。テルペン類とは、天然に存在する有機化合物の総称である。芳香族炭化水素とは、高い反応性を示す有機化合物である。アルデヒド類とは、アルデヒド基を持つ炭化水素の総称である。

3.5.3 実験ケースと測定概要

本節では、ダクト型実験装置による気相のオゾンとの反応物質として、リモネン(d-limonene)、芳香族炭化水素であるトルエン(toluene)、アルデヒド類であるノナナル(nonanal)を対象とした濃度減衰試験に関する実験ケース及び測定概要について説明する。

本研究で実施された実験ケースの一覧を表-3.1に示す。すべての実験ケースにおいてオゾンならびに各対象化学物質のダクト型実験装置内の移流・拡散、気中での化学反応ならびに装置内壁面への沈着現象の結果として現れると想定される濃度分布(風下側への濃度分布)を測定する。

Case1,3,5 シリーズは、吹出風速 U_{in} を 1.00[m/s]、Case2,4,6 シリーズは U_{in} を 0.25[m/s]に設定する。即ち名目換気時間が4倍程度異なる条件が設定されている。CaseX-1はダクト型実験装置の吹出口よりオゾンのみを一定濃度 1.00[ppm]で供給したケース、CaseX-2は吹出口中心位置(ポイントソース)より各対象化学物質のみを一定量供給したケース、そして CaseX-3は CaseX-1と X-2を同時に実施し、気中でのオゾンと各対象化学物質を混合させたケースである。全ての実験ケースで再現性を確認する実験も併せて行っている。

表-3.1 実験ケース一覧

Case	Supply Inlet Vel.	Ozone	d-Limonene
Case 1-1	$U_{in}=1.00$ [m/s]	1.00 [ppm]	-
Case 1-2		-	19.5 [$\mu\text{g/s}$]
Case 1-3		1.00 [ppm]	19.5 [$\mu\text{g/s}$]
Case 2-1	$U_{in}=0.25$ [m/s]	5.00 [ppm]	-
Case 2-2		-	8.1 [$\mu\text{g/s}$]
Case 2-3		5.00 [ppm]	8.1 [$\mu\text{g/s}$]
Case	Supply Inlet Vel.	Ozone	Toluene
Case 3-1	$U_{in}=1.00$ [m/s]	1.00 [ppm]	-
Case 3-2		-	6.1 [$\mu\text{g/s}$]
Case 3-3		1.00 [ppm]	6.1 [$\mu\text{g/s}$]
Case 4-1	$U_{in}=0.25$ [m/s]	5.00 [ppm]	-
Case 4-2		-	6.0 [$\mu\text{g/s}$]
Case 4-3		5.00 [ppm]	6.0 [$\mu\text{g/s}$]
Case	Supply Inlet Vel.	Ozone	Nonanal
Case 5-1	$U_{in}=1.00$ [m/s]	1.00 [ppm]	-
Case 5-2		-	19.3 [$\mu\text{g/s}$]
Case 5-3		1.00 [ppm]	19.3 [$\mu\text{g/s}$]
Case 6-1	$U_{in}=0.25$ [m/s]	5.00 [ppm]	-
Case 6-2		-	2.3 [$\mu\text{g/s}$]
Case 6-3		5.00 [ppm]	2.3 [$\mu\text{g/s}$]

 (等温条件 293 ± 0.5 K, 相対湿度 < 10 %)

上記の実験ケースにおいて、オゾン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。実験期間中、吹出口位置でのオゾン濃度はターゲット濃度に対して 2%程度の変動収まることを確認している。また、リモネンはバブリングにて、トルエンならびにノナナルはパーミエーターを用いて、一定量発生させる。

ダクト型実験装置内の各位置のオゾン濃度は、装置内に挿入されている SUS304 製のサンプリングチューブを介してオゾン濃度分析装置(紫外線吸光度測定法)により分析する。測定レンジは 0.001[ppm]である。オゾン濃度は定常時の 10 分間の時間

平均値として示している。オゾンの分析条件を表-3.2に示す。オゾン濃度計は2台同時にサンプリングすることで1[ppb]レンジの精度を保證している。

ダクト型実験装置内の各位置の各対象化学物質濃度は、装置内に挿入された SUS304 製のサンプリングチューブを介して Carbotrap349 にて吸着捕集(200cc/min の速度で 5.0L サンプリング)し、加熱脱着後、GC/MS にて分析を行う。本研究では、オゾンにより吸着剤の分解を考慮し、Gerstel 社製の Carbotrap349 を使用している。サンプリング条件ならびに GC/MS の分析条件を表-3.3に纏めて示す。

本研究では、オゾンと各対象化学物質の化学反応により生成される SOA も測定対象としている。SOA の測定は、微分型モビリティ分析装置とレーザーパーティクルカウンタを組み合わせることで 10nm から 10 μ m までの粒径分布の測定を同時に実行可能な WPS(DMS+CPC+LPS)を使用する。サンプリング流量は 1.0[L/min]とし、200 秒程度のスキャン速度で測定を行う。各サンプリング位置で 5 回の測定を行い、結果はその平均値として示す。WPS の分析条件を表-3.4に示す。

オゾン、化学物質および SOA の全ての測定は、ダクト型実験装置の断面中央部に実施する。すべての実験系は恒温室内に設置し、供給空気を含めて雰囲気温度を 20 \pm 0.5 $^{\circ}$ C に制御した条件を作出している。

本実験に先行し、供給空気のバックグラウンド化学物質濃度ならびに粒子濃度を測定した結果、揮発性有機化合物濃度は TVOC 値(総揮発性有機化合物)で 30 μ g/m³ 以下であること、10nm \sim 10 μ m レンジの超微粒子濃度も WPS による検出限界以下であることを確認している。また、サンプリング系を含めてオゾン等の光化学反応による濃度低下を防ぐため、実験室は暗室(床面平均照度 1lx 以下)をしている。

表-3.2 オゾンの分析条件

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]

表-3.3 GC/MS の分析条件

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	100:01:00

表-3.4 WPS の分析条件

Particle Analyzer	Wide-Range Particle Spectrometer (MSP, Model 1000XP)
Sample Flow	1.0 [L/min]
Meas. Range	10 [nm] - 10,000[nm]
Accuracy	Particle diameter±3%、Number Con.±10%

3.6 実験結果

3.6.1 ダクト型実験装置内でのオゾンおよび VOC 濃度分布の測定結果

オゾンと各対象化学物質の濃度測定結果を図-3.3, 3.4, 3.5 に示すと共に, 各実験ケースのオゾン濃度測定結果ならびに各対象化学物質濃度測定結果を表-3.5, 3.6, 3.7 に纏めて示す.

オゾンのみを実験装置に供給した CaseX-1 において, 内側の SUS304 表面での壁面沈着による濃度減衰が確認された. また, 対象化学物質のみを実験装置に供給した CaseX-2 においても同様に, 壁面沈着による濃度減衰が確認された. 供給空気が inlet①から outlet⑦を通過する間に, 濃度は Case1-1 では約 10%, Case1-2 では 10-15%減衰した. Case1-3 において, オゾンとリモネンに化学反応に起因する SOA 生成が観察された.

オゾンとトルエンが inlet①より同時に供給された Case3-3 及び 4-3 において, inlet①から outlet⑦を通過する間の壁面沈着を含めた濃度減衰は Case3-3 で約 10%であり, オゾンとトルエンが共存することによる濃度減衰は Case1-3 と比べると, 明らかに観察されなかった. Case3-3,4-3 において, オゾンとトルエンの化学反応に起因する SOA 形成は, 確認されなかった.

ノナナールを対象とした実験ケースにおいても, 濃度減衰の傾向はオゾンとトルエンを対象とした実験結果とほとんど同等の結果であった.

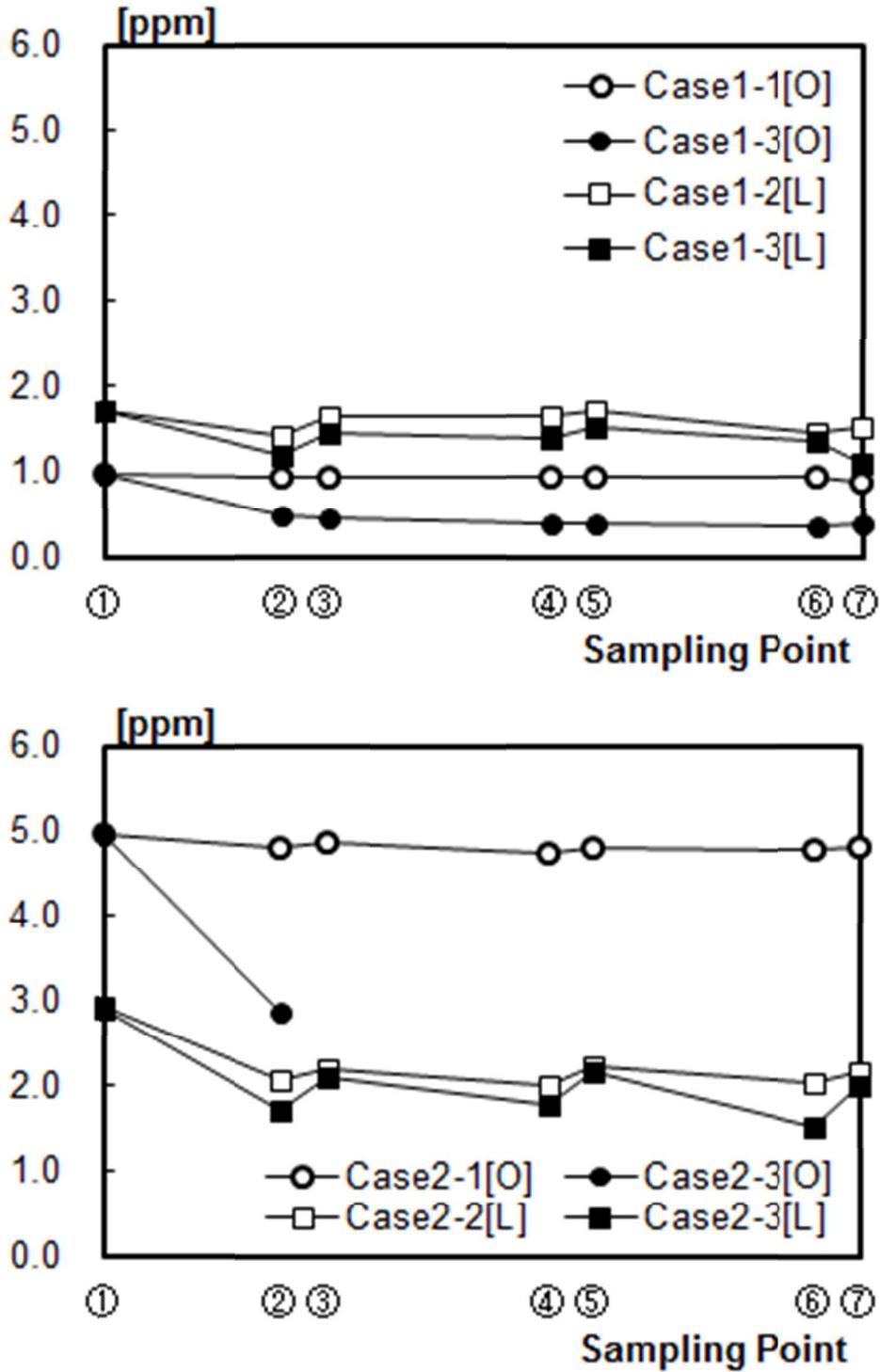


図-3.3 模型内各測定点でのオゾンとリモネンの濃度測定結果
(横軸はサンプリングポイントを表す)

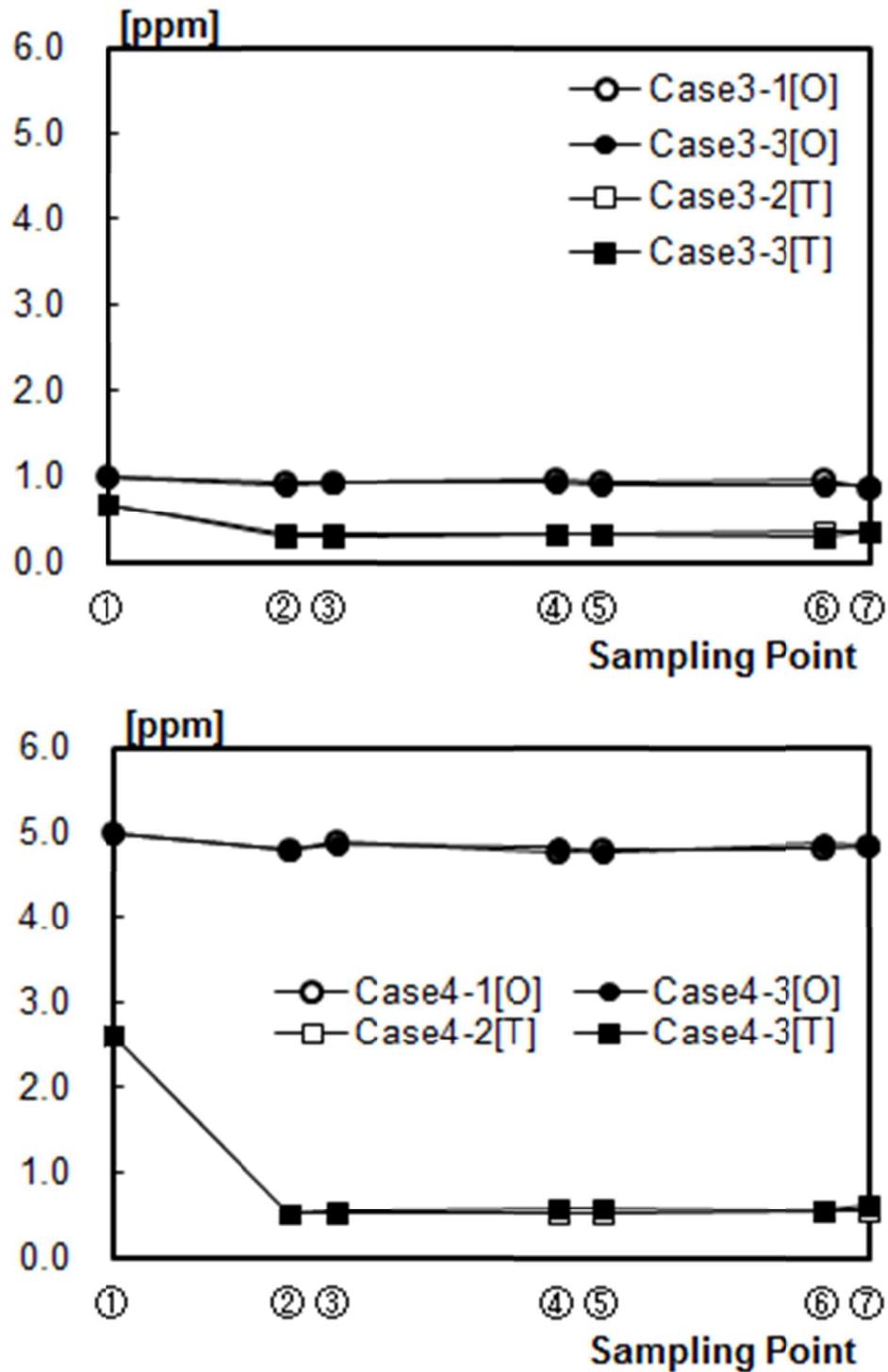


図-3.4 模型内各測定点でのオゾンとトルエンの濃度測定結果
(横軸はサンプリングポイントを表す)

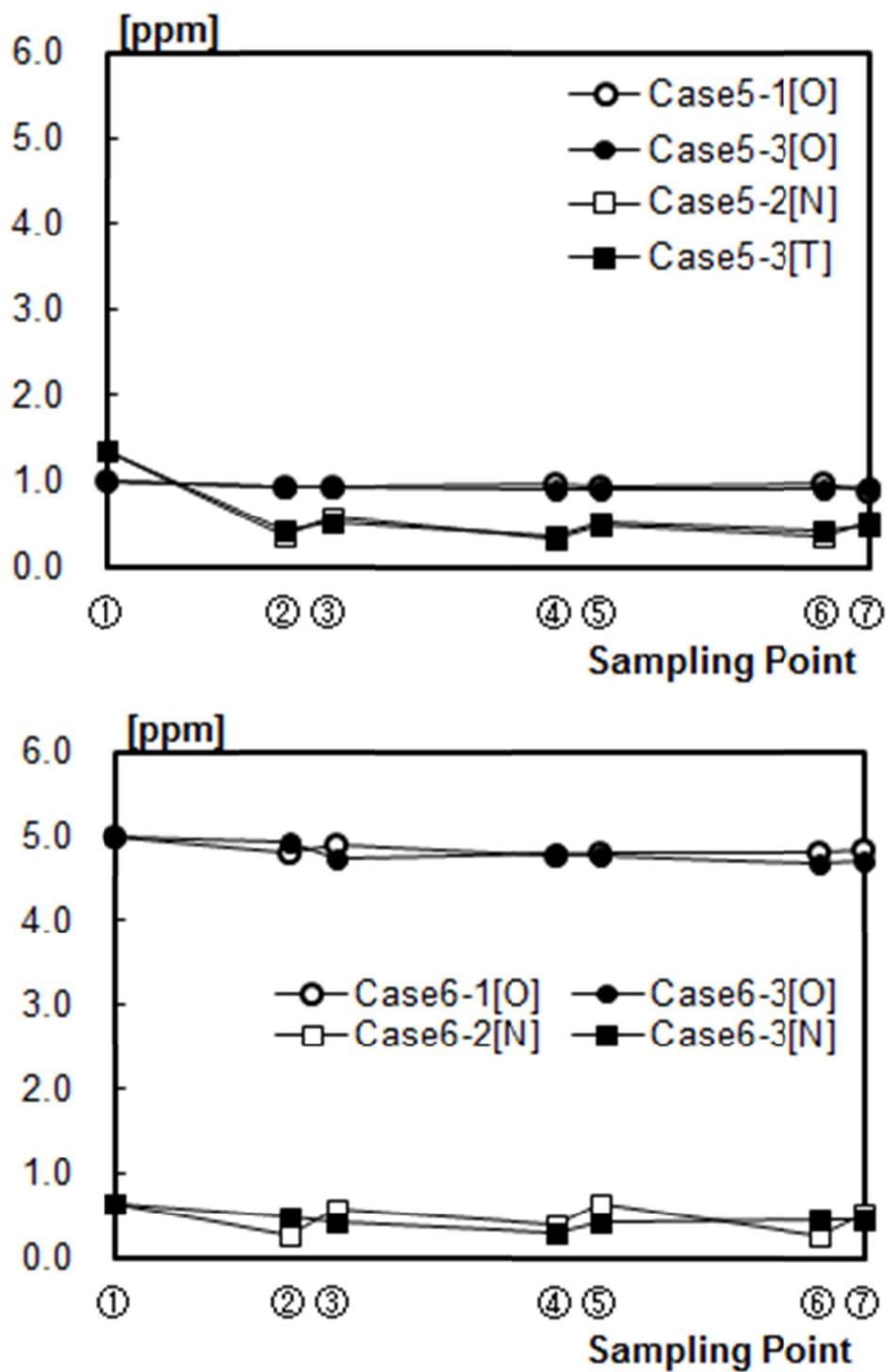


図-3.5 模型内各測定点でのオゾンとノナナールの濃度測定結果
(横軸はサンプリングポイントを表す)

表-3.5 各測定点におけるオゾン，リモネン濃度ならびに SOA 濃度

Sampling Point	Inlet (1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	Outlet (7)
Case 1-1 (Ozone) [ppm]	1.00	0.96	0.95	0.98	0.95	0.97	0.88
Case 1-2 (limonene) [ppm]	(1.75)	1.45	1.66	1.68	1.74	1.46	1.57
Case 1-3 (Ozone) [ppm]	1.00	0.50	0.49	0.44	0.42	0.39	0.39
Case 1-3 (limonene) [ppm]	(1.75)	1.22	1.46	1.41	1.53	1.41	1.10
Case 1-3 (SOA) [ppm (vf)]	-	1.92×10^{-3}	2.07×10^{-3}	5.14×10^{-3}	5.74×10^{-3}	7.32×10^{-3}	7.50×10^{-3}
Age of Air [sec]	0.00	2.06	2.51	4.78	5.23	7.50	7.99
k_p [1/ppm/sec] (Ozone)	-	2.4×10^{-1}	1.9×10^{-1}	1.1×10^{-1}	1.0×10^{-1}	7.8×10^{-2}	9.2×10^{-2}
(limonene)	-	3.6×10^{-1}	1.3×10^{-1}	7.5×10^{-2}	3.8×10^{-2}	7.7×10^{-2}	1.1×10^{-1}
Y [-] (Ozone)	-	3.6×10^{-3}	3.7×10^{-3}	8.9×10^{-3}	9.1×10^{-3}	1.1×10^{-2}	1.0×10^{-2}
(limonene)	-	2.3×10^{-3}	5.5×10^{-3}	1.3×10^{-2}	2.5×10^{-2}	1.2×10^{-2}	9.0×10^{-3}
Case 2-1 (Ozone) [ppm]	5.00	4.82	4.91	4.79	4.83	4.81	4.84
Case 2-2 (limonene) [ppm]	(2.92)	2.08	2.23	2.03	2.26	2.07	2.19
Case 2-3 (Ozone) [ppm]	5.00	2.91	-	-	-	-	-
Case 2-3 (limonene) [ppm]	(2.92)	1.74	2.10	1.80	2.20	1.54	2.04
Case 2-3 (SOA) [ppm (vf)]	-	7.03×10^{-2}	7.55×10^{-2}	1.03×10^{-1}	1.07×10^{-1}	1.10×10^{-1}	1.13×10^{-1}
Age of Air [sec]	0.00	8.24	10.04	19.12	20.92	30.00	31.96
k_p [1/ppm/sec] (Ozone)	-	3.0×10^{-2}	-	-	-	-	-
(limonene)	-	1.1×10^{-2}	2.7×10^{-3}	3.7×10^{-3}	7.8×10^{-4}	3.2×10^{-3}	1.1×10^{-3}
Y [-] (Ozone)	-	3.1×10^{-2}	-	-	-	-	-
(limonene)	-	8.3×10^{-2}	2.2×10^{-1}	1.2×10^{-1}	5.1×10^{-1}	1.0×10^{-1}	2.6×10^{-1}

表-3.6 各測定点におけるオゾン，トルエン濃度ならびに SOA 濃度

Sampling Point	Inlet (1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	Outlet (7)
Case 3-1 (Ozone) [ppm]	1.00	0.96	0.95	0.98	0.95	0.97	0.88
Case 3-2 (toluene) [ppm]	(0.67)	0.34	0.34	0.32	0.33	0.36	0.36
Case 3-3 (Ozone) [ppm]	1.00	0.90	0.96	0.93	0.91	0.91	0.92
Case 3-3 (toluene) [ppm]	(0.67)	0.31	0.31	0.33	0.32	0.30	0.35
Case 3-3 (SOA) [ppm (vf)]	-	2.13×10^{-6}	2.17×10^{-6}	2.52×10^{-6}	3.53×10^{-6}	1.68×10^{-6}	2.33×10^{-6}
Case 4-1 (Ozone) [ppm]	5.00	4.82	4.91	4.79	4.83	4.81	4.84
Case 4-2 (toluene) [ppm]	(2.62)	0.54	0.52	0.53	0.51	0.57	0.55
Case 4-3 (Ozone) [ppm]	5.00	4.81	4.87	4.84	4.78	4.88	4.84
Case 4-3 (toluene) [ppm]	(2.62)	0.53	0.55	0.60	0.60	0.55	0.63
Case 4-3 (SOA) [ppm (vf)]	-	0.00	3.57×10^{-3}	3.88×10^{-3}	1.85×10^{-4}	1.60×10^{-4}	4.15×10^{-4}

表-3.7 各測定点におけるオゾン，ノナール濃度ならびに SOA 濃度

Sampling Point	Inlet (1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	Outlet (7)
Case 5-1 (Ozone) [ppm]	1.00	0.96	0.95	0.98	0.95	0.97	0.88
Case 5-2 (nonanal) [ppm]	(1.37)	0.36	0.58	0.32	0.48	0.36	0.51
Case 5-3 (Ozone) [ppm]	1.00	0.95	0.93	0.92	0.92	0.92	0.96
Case 5-3 (nonanal) [ppm]	(1.37)	0.44	0.52	0.37	0.52	0.43	0.50
Case 5-3 (SOA) [ppm (vf)]	-	3.27×10^{-3}	-	7.08×10^{-3}	4.00×10^{-3}	4.26×10^{-3}	2.70×10^{-3}
Case 6-1 (Ozone) [ppm]	5.00	4.82	4.91	4.79	4.83	4.81	4.84
Case 6-2 (nonanal) [ppm]	(0.66)	0.26	0.59	0.40	0.65	0.26	0.53
Case 6-3 (Ozone) [ppm]	5.00	4.95	4.76	4.81	4.78	4.68	4.74
Case 6-3 (nonanal) [ppm]	(0.66)	0.50	0.43	0.29	0.44	0.46	0.47
Case 6-3 (SOA) [ppm (vf)]	-	-	-	-	-	-	-

3.6.2 2次反応速度定数 k_b の推定結果

ダクト型実験装置の各測定点で測定されたオゾンと各対象化学物質の平均濃度データを用いて、気中でのオゾンと対象化学物質の二分子反応を表現するための2次反応速度定数 k_b を(3-3)式より推定する。各測定点での濃度差は、inlet①での濃度を参照して計算される。濃度の時間変化は、予め推定した空気齢(Age of Air, ある場所への供給空気の到達時間)を用いることで計算される(表-3.5中に空気齢を記載)。ダクト型実験装置の空気齢分布は、CFD(Computational Fluid Dynamics)と加藤らが提案する換気効率指標の概念に基づき解析された³⁻¹⁶⁾。

Case1において、2次反応速度定数 k_b はオゾンの濃度減衰結果より $7.8 \times 10^{-2} \sim 2.4 \times 10^{-1}$ [1/ppm/s]の範囲で、平均では 1.3×10^{-1} [1/ppm/s]と推定された。同様にリモネンの濃度減衰結果より $3.8 \times 10^{-2} \sim 3.6 \times 10^{-1}$ [1/ppm/s]の範囲で、平均では 1.3×10^{-1} [1/ppm/s]と推定され、オゾンの濃度減衰から推定された k_b と良く一致した。

Case2において、オゾンの実験データより推定された k_b は 3.0×10^{-2} [1/ppm/s]と、リモネンの実験データより推定された k_b は $1.1 \times 10^{-2} \sim 7.8 \times 10^{-4}$ [1/ppm/s]となり、平均で 3.8×10^{-3} [1/ppm/s]であった。本推定結果より、 k_b は時間に依存する可能性も示唆される。

Atkinsonらのオゾンとリモネンに関する k_b の推定結果は、 2.1×10^{-16} [cm³ molecules⁻¹ s⁻¹] = 5.1×10^{-3} [1/ppm/s]と報告されている。これはCase2の推定結果とオーダは一致している³⁻⁴⁾。

オゾンとトルエンが同時にinlet①より供給されたCase3と4に関しては、化学反応に起因する明らかな濃度低下が観察されなかった。したがって、 k_b の推定の推定は困難である。Case5と6もCase3と4と同様に、オゾンとノナナールの化学反応由来の濃度減衰が観察されなかった。

本研究で対象とした3種類の化学物質とオゾンとの反応実験結果より、オゾンと他の化学物質の反応現象には化学的な依存性があると考えられる。

3.6.3 ダクト型実験装置内での SOA 測定結果

ダクト型実験装置の各測定点でオゾンとリモネンの二分子反応により形成される SOA 濃度分布の測定結果を図-3.6 に示す。

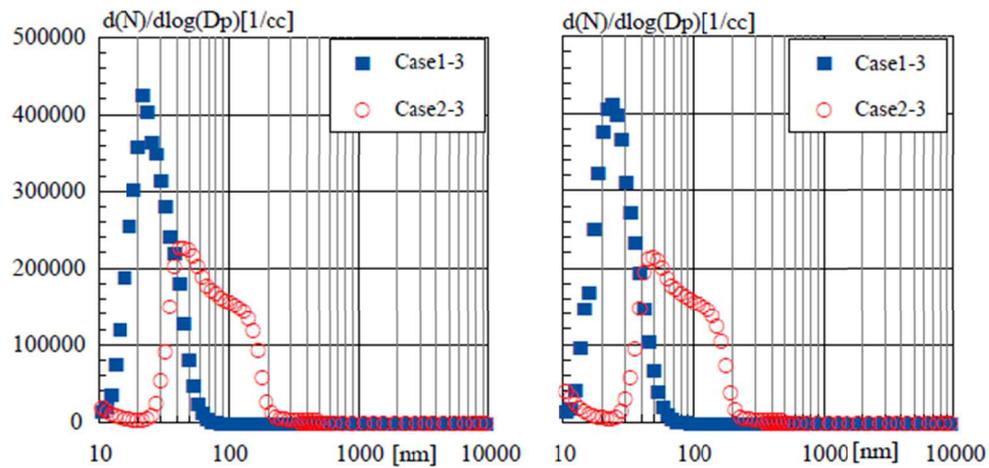
Case1-3 では測定点②において SOA の生成が確認され、粒径分布のピークは約 20nm であった。測定点②での空気齢は 2.06 秒である。供給口(inlet①)から排気口(outlet⑦)への流れに従って、SOA のピーク濃度は徐々に減少すると共に、全体の粒径サイズも大きくなることが確認された。

Case2-3 では測定点②において SOA の生成が確認され、粒径分布のピークは約 40nm であった。SOA の粒径分布のピークは Case1-3 より約 50%小さくなり、直径 100nm 以上の SOA が多く生成されていることが確認された。この傾向については説明できていないが、実験条件の違いによる生成された SOA のピークに差異がみられたのは確かである。

本研究では、WPS をダクト型実験装置内の粒径や濃度分布を分析するために使用した。WPS は、DMS(Differential Mobility analyzer)と LPC(Laser particle counter)により構成され、電気移動度のクラス分けに基づいて粒子を計測する。したがって、測定結果は粒子の密度よりも粒子の形状や径に依存する。SOA 濃度は一般的に質量濃度で表現されるが、本研究では体積分率[ppm(vf)]を用いている。

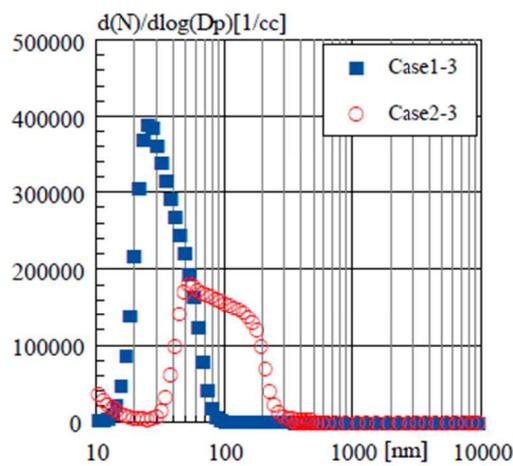
Case1-3 と 2-3 に関する全体傾向としては、ダクト型実験装置の outlet⑦即ち風下にゆくに従って、SOA 濃度は上昇した。本実験装置内の inlet①から outlet⑦での SOA 濃度や粒径分布の測定点毎の変化は、気中に存在する物質との凝集の時間進行を表現している。

Case3,4,5,6 では、オゾンとの反応物質としてトルエンとノナナールを対象としているが、本実験環境下では WPS で計測可能な SOA 生成を確認することができなかった。

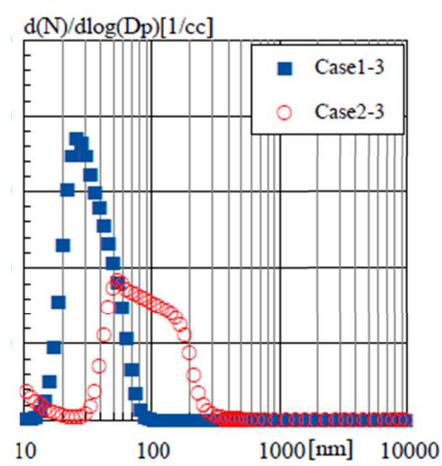


(1)測定点②

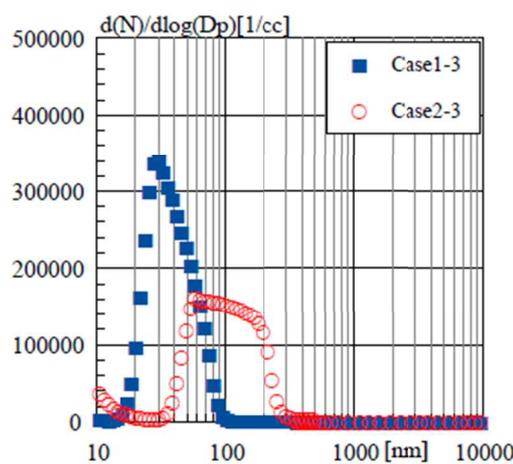
(2)測定点③



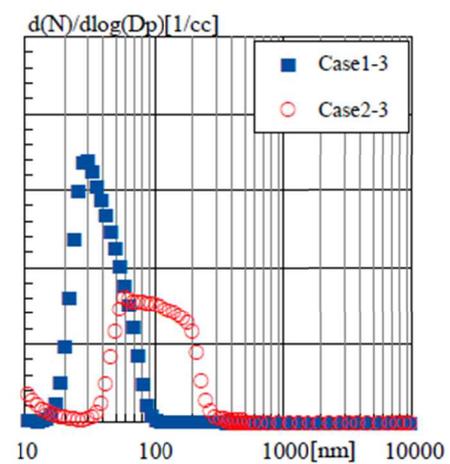
(3)測定点④



(4)測定点⑤



(5)測定点⑥



(6)測定点⑦

図-3.6 SOA 濃度分布の測定結果

3.6.4 分配係数 Y の推定

各測定点での SOA 平均濃度データを用いて分配係数 Y を(3-9)式より推定する。推定結果を表-3.5 に示している。

Case1 において、オゾン濃度の時間変化より推定された分配係数 Y は、 $1.1 \times 10^{-2} \sim 3.6 \times 10^{-3}$ [-]であり、測定点で大きな差がみられた。オゾン濃度の時間変化より推定された分配係数 Y は、平均で 7.8×10^{-3} [-]であった。リモネン濃度の時間変化より推定された分配係数 Y は、 $2.5 \times 10^{-2} \sim 2.3 \times 10^{-3}$ [-]であり、平均で 1.1×10^{-2} [-]であった。リモネン濃度の変化より推定された Y は、オゾン濃度の変化より推定された Y と比較的良い一致を示した。

Case2 において、オゾン濃度の時間変化より推定された分配係数 Y は、 3.1×10^{-2} [-]であった。リモネン濃度の時間変化より推定された分配係数 Y は、 $8.3 \times 10^{-2} \sim 5.1 \times 10^{-1}$ [-]であり、平均で 2.2×10^{-1} [-]であった。

トルエンおよびノナナールの実験ケースでは、SOA 生成量が非常に小さいために分配係数 Y も非常に小さい値となった。

3.6.5 考察

図-3.7 は、空気齢の関数としてオゾンとリモネンの 2 次反応速度定数 k_b を示している。同様に、図-3.8 は空気齢の関数として分配係数 Y を示す。

k_b は 2 次反応の初期段階で大きくなり、時間進行と共に値が小さくなる傾向が確認できる(図-3.7)。本実験環境下では、 k_b は時間変動する性質を有すると共に、初期濃度に対する依存性は比較的小さいと推察される。

既往の多くで報告されている通り、ナノオーダの SOA は、気中にオゾンとリモネンが混在する環境下で急速に生成されることが確認されている。すでに述べた通り、オゾン-リモネン反応により生成物質は、有機酸やアルデヒド類を含んでいる。これらの蒸気圧や水への親和力はそれぞれ異なる。核となる粒子は異なる化学的な組成を有している可能性もある。また、その後の凝縮成長は異なる粒子上で異なる速度で生じる可能性もある。本実験を通して、パーティクルの部分集合の急速な成長もありうると考えられる。

分配係数 Y は気相からエアロゾル相への分配の初期段階では小さく、時間進行と共に値が大きくなる傾向が見られた(図-3.8)。本実験環境下では分配係数 Y は、時間変化する性質をもち、初期濃度に関する依存性は比較的小さいと推察される。

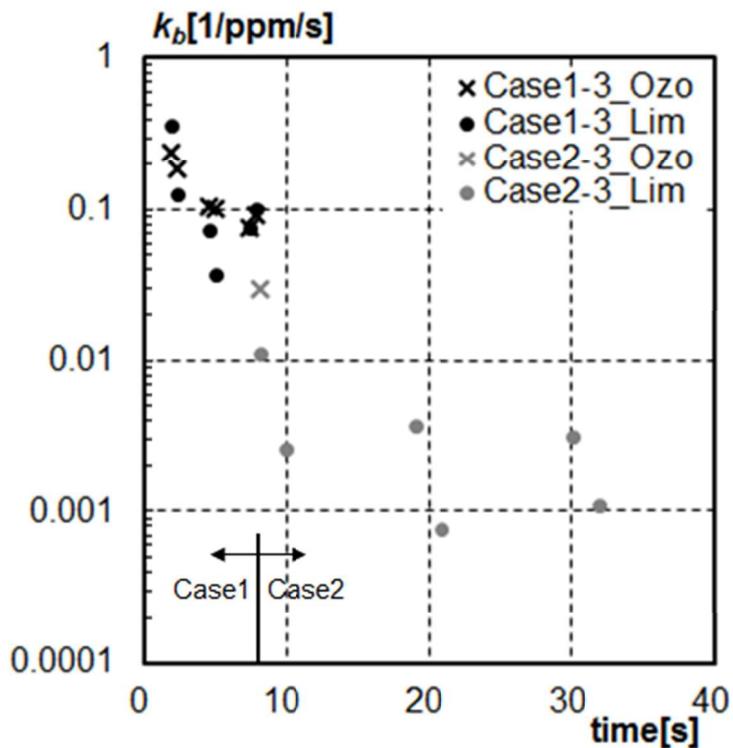


図-3.7 2次反応速度定数 k_b と空気齢

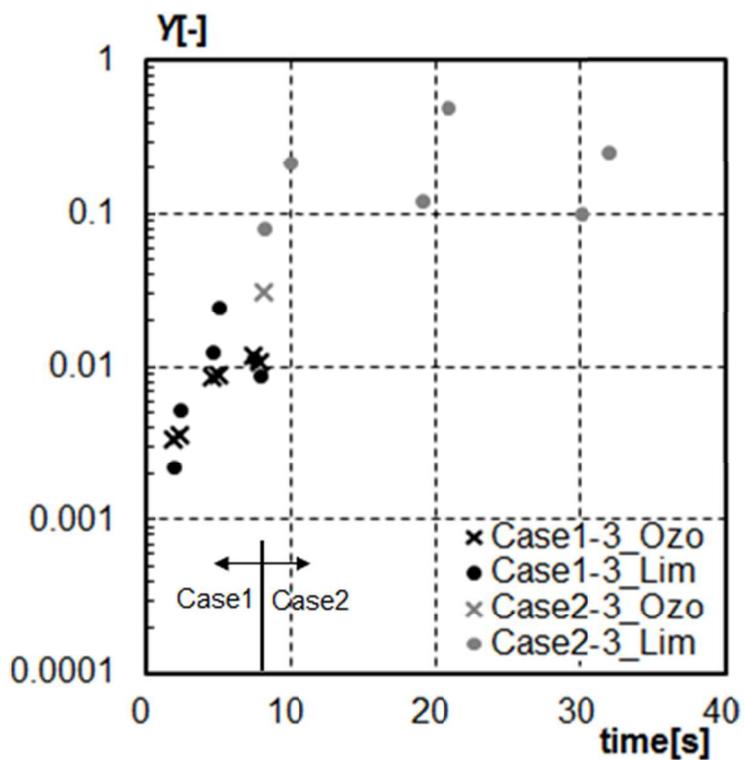


図-3.8 分配係数 Y と空気齢

3.7 室内環境中でのオゾン-テルペン反応に伴う SOA 核生成に関する基礎的考察

本節ではオゾンとの反応に伴う SOA 生成を計測した基礎実験結果を対象として、特に反応開始数秒～数十秒間の初期段階の SOA 生成に着目した核生成・凝集メカニズムに関して理論的に考察することを目的とする。室内環境中に存在する気相化学物質(所謂ガス状物質)からエアロゾル相への変換メカニズムは未解明の部分が多いため、本節では室内環境中での SOA 生成に関して基礎実験を基にした理論的考察を行う。

3.7.1 室内環境中での SOA 生成のモデル化

室内環境中での SOA 生成に着目した場合、走査型移動度粒径測定器や低圧インパクターもしくは凝集計測器等を採用した計測においても、測定可能なエアロゾルの粒径は数 nm 程度以上からであり、ガス状物質の反応によって直接生成する核生成速度を計測することは困難とされる。反応生成した核が計測可能な数 nm レンジ以上のエアロゾル粒子となるためには、生成核が既存粒子に取り込まれる前にブラウン運動による衝突凝集が十分に遅くなる粒径領域に到達する必要がある、言い換えれば、核生成の後に対象とする生成核が十分な速さで凝縮成長することが必要条件となる。

均質相反応を仮定した核生成モデル

蒸気が凝縮することにより粒子生成に関しては熱力学的、速度論的アプローチにより均質相核生成を含んだモデル化が 1960 年代より報告されている。近年になり、Kerminen と Kulmala は大気環境中での核生成とエアロゾル粒子形成に関して理論的な検討を行った結果を報告しており³⁻³⁰⁾、一般大気中を対象とした場合には、

- (1) 生成核の主要なシンクは既存粒子やクラスター物質に対する凝集過程であり、
- (2) 核成長は一定速度の凝縮現象に支配され
- (3) 且つ核生成と核成長のプロセスにおいて既存の粒子濃度は変化しない。

との3点を仮定することで核生成速度 J と見かけ上のエアロゾル粒子(計測可能な粒径が数 nm 以上の粒子)生成速度 J_{app} に次式が成立することを導出している。

$$J_{app} = J \cdot \exp\left[\frac{\eta}{d_p} - \frac{\eta}{d_{nuc.ini}}\right] \quad (3-10)$$

$$\eta = \frac{d_{p0}^2 \cdot \gamma' \cdot CS'}{GR} = \frac{d_{p0}^2 \cdot CS}{GR} = \frac{CS}{GR}, \quad (d_{p0} = 1) \quad (3-11)$$

ここで, J :核生成速度 [nuclei/m³/s]
 J_{app} :計測される見かけ上のエアロゾル粒子の生成速度
 [nuclei/m³/s]
 d_p :計測されるエアロゾル粒子の粒子直径 [m]
 $d_{nuc,ini}$:臨界クラスタの直径 [m]

この定式化では対象とするエアロゾル粒子の最小粒子直径 $d_{p0}=1$ [nm]を仮定しており, それ故対象粒径を 1 [nm]($=10^{-9}$ m)よりも小さく想定することはできない. GR は計測されるエアロゾル粒子の成長速度 [m/s]を示し, (3-12)式で示される.

$$GR = \frac{dd_p}{dt} \quad (3-12)$$

また, CS' [m⁻²]はガス状の対象化学物質(分子)が既存の球形粒子表面に沈着する確率 α (Mass Accommodation Coefficient)を1と仮定した場合に凝縮除去される速度に比例した値で Condensation Sink と呼ばれる. γ' は拡散係数より定義され近似的に定数と扱うことを想定したモデル定数 Proportionality factor [m²/s]である. η は(3-11)式の通りエアロゾル粒子の成長速度 GR と Condensation Sink CS の比として定義される長さスケールを示し, 両者を時間等に依存しない定数値と仮定すれば近似的に物質固有の定数として扱うことが可能となる. 対象とするエアロゾル粒子の最小粒子直径 $d_{p0}=1$ [nm]と仮定した上で γ' と CS' との積は CS [1/s]として示されることが多く, これを Condensation Sink と総称する場合も多い. Pirjola らは CS を生成粒子の粒径分布を用いて分子拡散が支配的な流れ場を対象とした場合の定式化を行っており, 次式でモデル化している³⁻³⁹⁾.

$$\begin{aligned} CS &= 2\pi D \int_0^{\infty} d_p \beta_m(d_p) n(d_p) dd_p \\ &= 2\pi D \sum_i \beta_{m,i} d_{pi} N_i = 2\pi D \cdot CS' \end{aligned} \quad (3-13)$$

ここで, D :拡散係数 [m²/s]
 N :粒子濃度 [nuclei/m³]
 添え字 i :粒径区分

β_m は Transitional correction factor [-]と呼ばれ次式で表現される.

$$\beta_m = \frac{1 + Kn}{1 + \left(\frac{4}{3\alpha} + 0.377 \right) Kn + \frac{4}{3\alpha} Kn^2} \quad (3-14)$$

ここで Kn は Knudsen 数を示し、空気の平均自由行程 λ [m] と粒子直径の比として定義される ($Kn=2\lambda/d_p$)。既存の球形粒子表面に沈着する確率 α (Mass Accommodation Coefficient) であり、便宜的に 1 と仮定する。本報では、(3-10)式～(3-14)式で示した Kulmala らによる定式化を基に、室内環境中での SOA 生成現象の中で特にオゾン-リモネン反応に起因する核生成に関する考察を進める。

3.7.2 モデルパラメータの同定法

Kashchiev により核生成理論によれば、核生成速度 J と凝縮核となるガス状化学物質濃度 $[C_i]$ の勾配は、臨界クラスタを形成する分子数を決定することが示されている³⁻²⁸⁾。

$$\frac{\partial \ln(J)}{\partial \ln(C_i)} = n_i + \Delta \quad (3-15)$$

この核生成理論と Weber らの詳細な屋外観測データを対象とした超微粒子生成に関する考察を基に、Kulmala らはクラスタ形成に必要なとなる化学物質 C_i と核生成速度 J の間に Power-law(べき乗則)の関係を仮定し((3-16)式)、(3-10)式に代入し両辺の対数をとることで(3-17)式を導出している³⁻³⁰⁾。

$$J = A[C_i]^n \quad (3-16)$$

$$\ln(J_{app}) = n \cdot \ln[C_i] + \ln A + \eta \left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_{nuc,ini}} \right) \quad (3-17)$$

ここで、 $[C_i]$ はクラスタ形成の中心となる対象化学物質濃度 [molecule/m³]、 A は比例定数を示す。(3-17)式中の η 、 A ならびに $d_{nuc,ini}$ が想定する核生成からクラスタ化に至るプロセス間に時間変化しない定数であると仮定すれば、エアロゾル粒子の生成速度 J_{app} と対象化学物質濃度 $[C_i]$ を同時に且つ複数の組み合わせにて測定することで(3-17)式で示される対数プロットの傾きに相当する n を推定することが可能となる。

例えば、本研究で実施されたオゾンとリモネンを対象とした SOA 生成実験に着目した場合、この現象はリモネンの酸化反応であり、その結果として低蒸気圧物質の生成に伴う核生成に起因すると推察され、それ故、第一次近似的にクラスタ形成の

中心となる化学物質をリモネンと仮定して議論を進めることに一定の妥当性があると考えられる。この場合、(3-17)式の対数プロットより推定された n は(3-16)式の通りリモネン濃度と SOA 生成速度(即ちエアロゾル粒子の生成速度)を結びつける指数であり、核生成の律速段階に支配的に関与するリモネンの分子数を示すと考えられる。また、(3-12)式で定義される粒子成長速度 GR は、オゾンとリモネンを対象とした SOA 生成実験で計測された粒子の GMD(Geometric Mean Diameter)を算出することで、粒子直径 $d_p=d_{GMD}$ と仮定した場合の d_{GMD} の時間変化を求めることで推定することが可能である。さらに、(3-13)式で定義される CS は、先ほど説明したオゾンとリモネンの反応実験にて得られている粒径別粒子濃度分布の時間履歴データを基に推定することが可能である。

3.7.3 ダクト型実験装置を用いた反応実験を対象とした理論的検討結果

ダクト型実験装置を用いた実験結果を対象として前節までの核生成モデルを適用する。Kulmala らの検討を含め、既往研究の事例は大気環境を対象としたものが殆どである。屋外環境と室内環境は条件が大きく異なる点もあるが、本研究での実験データは比較的単純化され条件下での測定値であることを鑑みて適用を試みる。

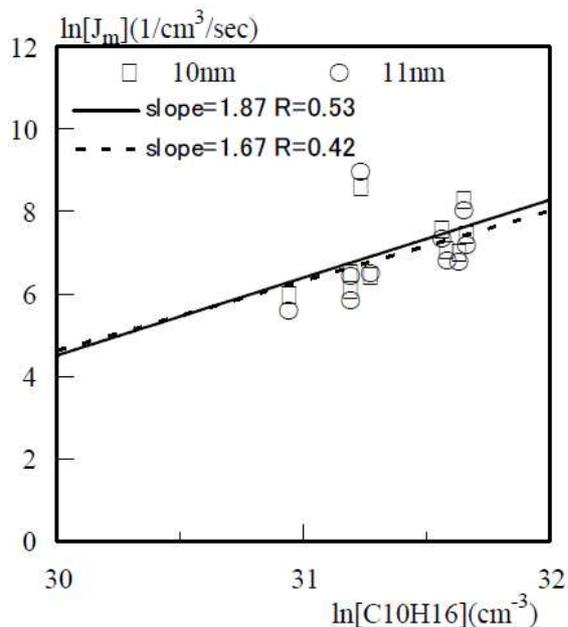
SOA 核生成の律速分子数の推定結果

ここからの検討では、既往研究の慣例に従い粒径を[nm]、単位体積[cm³]の次元で表記する。基礎実験結果を基にリモネン濃度と粒径別 SOA 生成速度の関係を大きく3段階の粒径別でまとめて図-3.9に示す。図-3.9のプロットは3.5.3節で説明した実験ケースの Case1 ならびに Case2 の両実験ケースの結果にあわせて示している。本研究にて用いた定式化((3-10)式)では、凝縮生成核の最小粒径スケールを 1nm と仮定しており、また使用した測定機器の測定レンジが 10nm~10 μ m であることより、粒子直径 10nm は測定可能な最小スケールで且つ瞬時の核生成に直接関与するもの、また 100nm ならびに 200nm 付近の生成粒子は生成核の成長に寄与するものと仮定した。図-3.9 中には(3-17)式を仮定した場合の近似直線を併せてプロットしており、分子数 n に相当する傾き(*slope*)の値も示している。

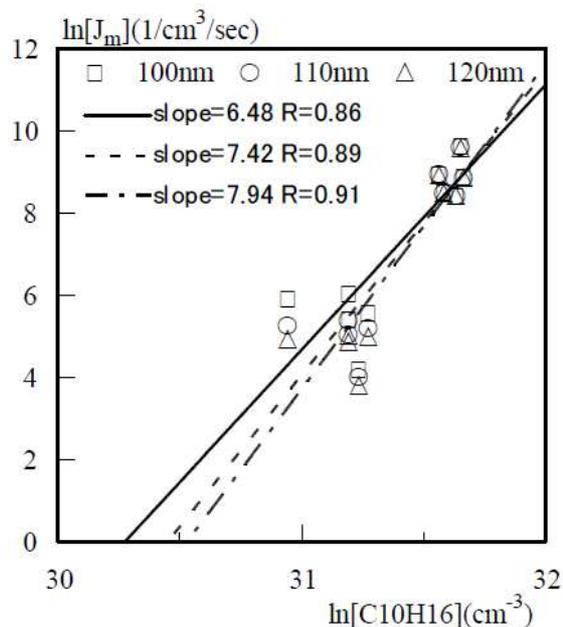
リモネン濃度と SOA 濃度の実験データが少ないために相関は十分に確保されていないものの、粒子直径 10nm を対象とした場合の n は 1.87、粒子直径 11nm を対象とした場合の n は 1.67 となった。実験精度とデータ数より、 n は 1~2 程度の値と判断するのが妥当と考えられる。対象とする粒子直径を大きくすると傾きに相当す

る n も大きくなり、粒子直径 100nm を対象とした場合の n は 6.48、粒子直径 200nm を対象とした場合の n は 8.37 と推定された。しかしながら、本実験データではオゾンとリモネンを混合後、2 秒経過後には 10nm~100nm 程度の粒径分布を有する SOA が生成していることから、生成核が粒子直径 10nm 程度の粒径まで凝縮・凝集成長した後に、相対的に粒径の大きな SOA に順次凝集していくプロセスを仮定するには時間間隔が短い。それ故、瞬時に一定の粒径分布を持った SOA が生成するとのモデルを想定した検討も行う。計測された全粒径範囲にて GMD(Geometric Mean Diameter)を算出し、その時間変化を図-3.10 に示す。 d_{GMD} は時間経過と共に大きくなるが、空気齢で 8 秒以降、即ち実験の Case2 の条件ではほぼ定常状態となる様子が確認できる。空気齢 8 秒以下の Case1 のデータのみ対象とした場合、 d_{GMD} の時間平均値は $d_{GMD}=30\text{nm}$ 程度であり、空気齢以降の Case2 のデータのみを対象とした場合には d_{GMD} の時間平均値は $d_{GMD}=80\text{nm}$ 程度となる。

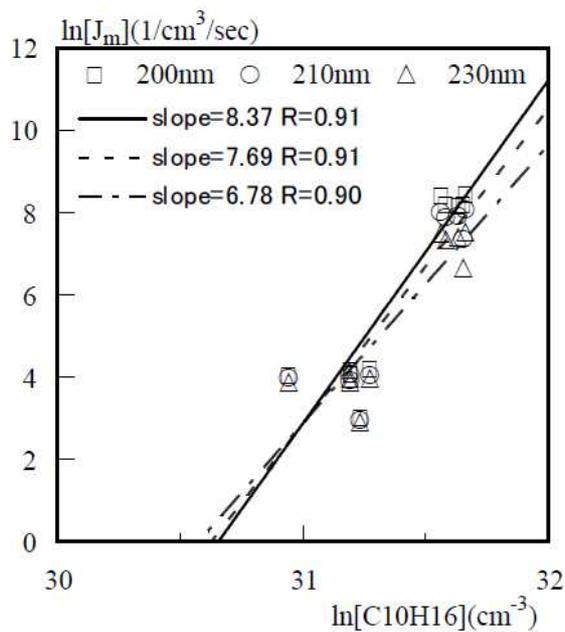
また、計測された全粒子を対象として各粒子体積で重み付けして算出した粒子生成速度とリモネン濃度の関係を再プロットしたものを図-3.11 に示す。近似直線の傾き($slope=n$)を推定すると、 n が 5.12 となる。言い換えれば、 d_{GMD} が 30nm から 80nm 程度に至る SOA を形成するリモネン分子数 n は 5 程度と読み替えることが出来る。



(1) $d_p=10-11\text{nm}$



(2) $d_p=100-120\text{nm}$



(3) $d_p=200-230\text{nm}$

図-3.9 リモネン濃度と粒径別 SOA 生成速度の関係

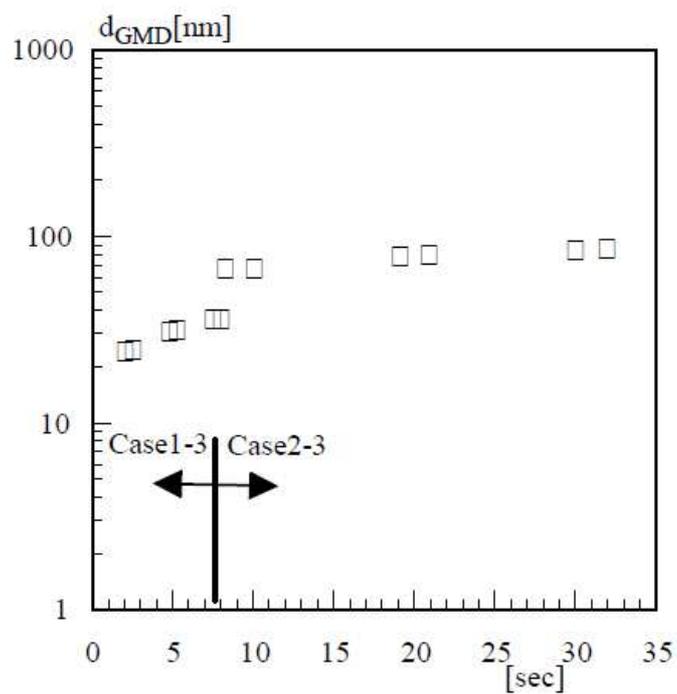


図-3.10 d_{GMD} の時間変化

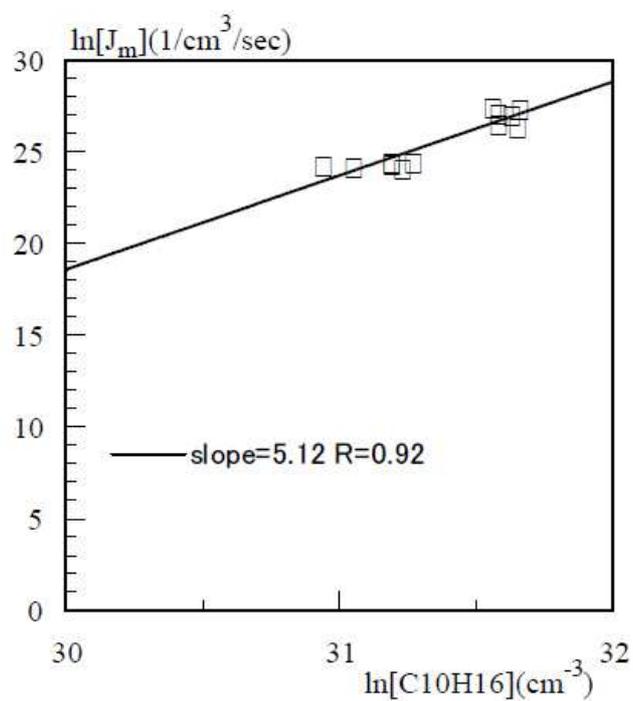


図-3.11 リモネン濃度と全 SOA 生成速度の関係

SOA 成長速度 GR の推定結果

粒子直径 $d_p=d_{GMD}$ と仮定し, (3-12)式を用いて算出した SOA の成長速度 GR の時間変化を図-3.12 に示す. GR は時間経過と共に緩やかに低下していく傾向が確認できる. 本実験データを対象とした場合は GR の時間平均値は $GR=6[\text{nm}/\text{sec}]$ 程度となる.

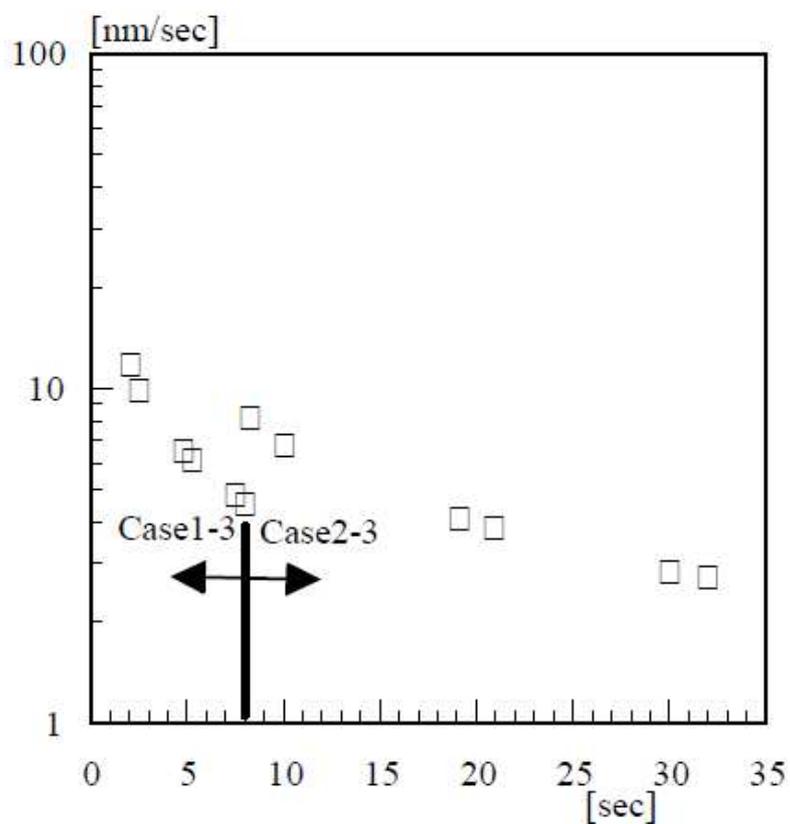
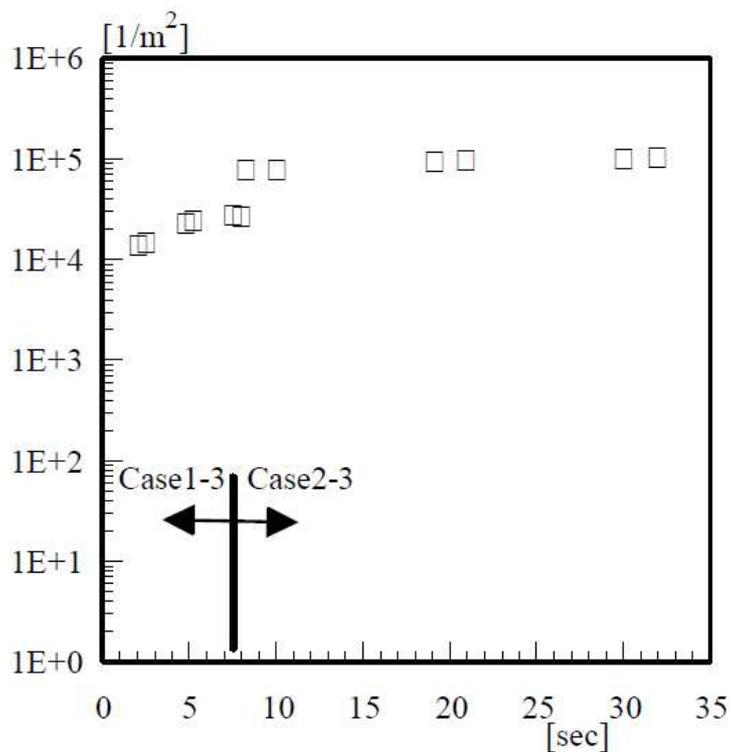


図-3.12 GR の時間変化

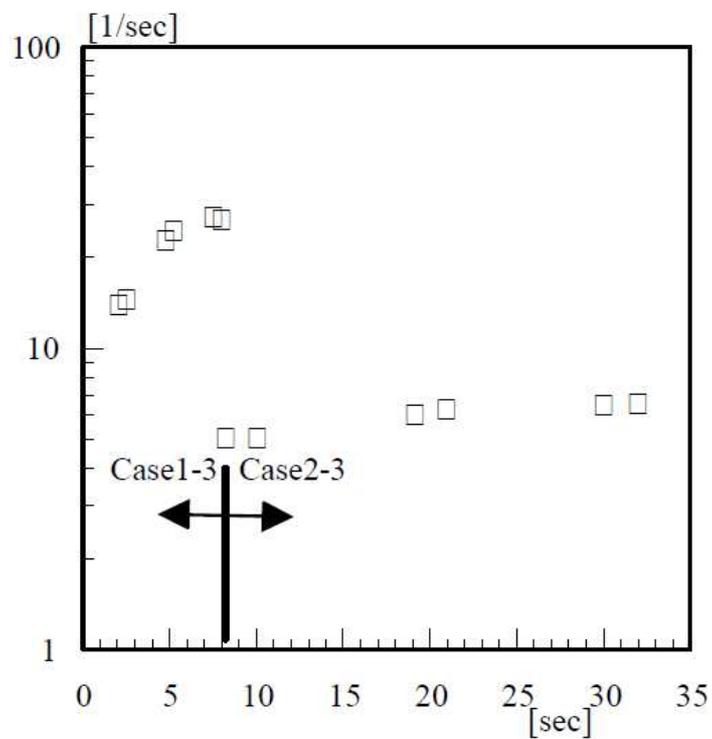
Condensation Sink CS の推定結果

計測された全粒径範囲を対象として(3-13)式より求めた CS' [m^{-2}] の推定結果を図-3.13 に示す。実験では相対湿度の数%RH 分に相当する一定水分、オゾン、リモネンの他、オゾン-リモネンの酸化反応により生成した各種のオゾン化物や有機酸、カルボニル化合物、フリーラジカル等が存在すると推察される。 CS' とは空気中に存在する各種物質に対する生成粒子の凝集現象に着目した場合、有効凝集面積に関連する値と想定することも可能である。図-3.13(1)に示す本報での推定結果は時間経過と共に CS' が増加し、空気齢が 8 秒以降にはほぼ定常状態となっている。これは d_{GMD} の時間変化にほぼ対応しており、反応初期の粒径増加は雰囲気空气中的の各種物質と生成核の凝集現象が一定量存在して有効表面積が減少するが、その後に粒径変動(即ち凝集に対する有効面積)は一定量となる可能性を示唆していると考えられる。

また、 CS' [1/s] の時間変化を図-3.13(2)に示す。本研究で対象とした実験はダクト型実験装置の吹出口(inlet①)位置での代表風速とダクト径より算出した Reynolds 数が $Re=1000\sim 4000$ 程度である。そのため、実験条件を対象とした低 Re 型 $k-\varepsilon$ モデル(Abe Nagano model)を用いた CFD 解析を事前に実施することで、ダクト型実験装置内の流れ場の渦動粘性係数 ν_t [m^2/s] を算出している。ここでは CS を算出する際の拡散係数 D に CFD 解析にて算出した (ν_t/σ) を加えることで、拡散係数より定義されたブラウン凝集係数に比例するモデル定数 γ' を推定し、 CS' との積を取ることで CS [1/s] を求めている。空気齢が 8 秒以下の Case1 を対象とした範囲では時間経過と共に CS が大きくなる様子が確認されるが、これには生成核のブラウン凝集効果により Condensation が相対的に大きいことを示している。空気齢が 8 秒以降の Case2 を対象とした範囲では、 CS はほぼ一定値となり、その値は $CS=6$ [1/s] 程度となった。



(1) CS' [m^{-2}]



(2) CS [$1/s$]に時間変化($=\gamma' \times CS'$)

図-3.13 Condensation Sink の時間変化

3.7.4 考察

リモネン単体を凝集核とした Cluster Activation Mechanism をベースとした核生成理論に従うと仮定した場合、(3-16)式中の n は 1, 比例定数として定義した A は活性化係数(Activation Coefficient)となる。二分子衝突を仮定した Kinetic Type Nucleation Mechanism をベースとして定義した A は速度係数(Kinetic Coefficient)となる。対象とする化学物質や空間スケール、時間スケールが異なる例であるが、Kulmala らが森林大気における粒子生成イベントの観測結果より新粒子個数濃度と硫酸ガス(SO₂)濃度の関係を検証した結果、(3-17)式より推定した値は 3nm 粒子の生成に寄与する硫酸分子数 n が 1~2 の間であり³⁻³⁰⁾、本研究でオゾンとリモネンを対象とした推定結果の中で図-3.9(1)に示した $d_p=10\text{nm}$ ならびに 11nm の粒子生成速度のみに着目した場合のリモネン分子数の推定結果とオーダは一致する。

上記の検討結果は凝集核生成反応の際にクラスタ化したリモネン分子を取り込んでいることを示唆するものであるが、分子数が 10 個程度以下のリモネン分子のみでは気相分子から数十 nm 以上の粒径への粒子体積増加を直接説明することができない。Kulmala らの定式化を直接適用するためにリモネンを中心とした均質相核生成を仮定したが、本研究での検討は、実際の核生成速度 J の粒径スケールである 1nm と比較して数十倍程度のスケールでの議論であり、一定量の不確かさを含む検討であることに注意が必要である。また、本研究で対象とした実験はオゾンとリモネンの 2 成分系であり、厳密には空気中の水分(湿度)も影響する 3 成分系の可能性がある。この点は課題が残る。

また、硫酸ガス(SO₂)を対象とした場合の大気中の中緯度域において計測される新粒子の成長速度は 1[nm/h](=2.8E-4[nm/s])程度との報告例があるが、大気環境中での粒子の成長速度と比較して、本報告での結果は非常に粒子成長速度が速く、1000 倍以上のオーダとなっている。これは実験室実験で理想化された条件下での測定例であること、反応初期のきわめて短い時間のみに着目した凝縮現象であること、実験条件とした流れ場が乱流であり、渦動粘性係数のオーダが分子拡散係数のオーダと比較しえ 10² 以上程度大きい条件であること、大気環境中と比較して対象としたリモネン濃度が非常に高濃度であること、大気中での硫酸ガスの光化学反応と比較してオゾンによる酸化反応は反応速度が大きいこと等が理由と推察される。

3.8 まとめ

第3章では、室内環境中に存在しうる化学物質が相互に化学反応を誘発し、その化学反応に起因する SOA 生成現象を予測するために作成したダクト型実験装置を紹介した。また化学物質の捕集法を示し、本研究でも使用している Gas Chromatography を用いた化学物質の定性法、定量法に関して説明した。さらに、エアロゾルの捕集法を示し、エアロゾルの濃度ならびに粒径の計測、測定法に関して説明した。第3章ではダクト型模型を用いて気相のオゾンならびにリモネンの濃度減衰試験を実施し、反応速度定数 k_b (Second Order Rate Constant) の測定を行うと共に、反応生成物である SOA の粒径分布ならびに濃度履歴を測定することで、気相のオゾン、テルペン類化学物質から固相の粒子状物質へ変換する割合を示す分配係数 Y (Partition Coefficient) の推定を行った結果を報告した。さらに、ダクト型模型を用いたオゾン-リモネン反応実験の結果を基に、SOA 生成メカニズム、特に反応初期段階での均質相核生成を仮定した基礎的な検討を行った結果を報告した。

[参考文献]

- 3-1) Weschler CJ, Shields HC. : Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles. *Atmos Environ* 33(15): 2301-2312., 1999
- 3-2) Weschler CJ. and Shields HC. : The Influence of Ventilation on Reactions Among Indoor Pollutants : Modeling and Experimental Observation, *Indoor Air*, 10, No. 2: 92-100, 2000
- 3-3) Weschler CJ., : Ozone's Impact on Public health: Contributions from Indoor Exposures to Ozone and Products of Ozone- Initiated Chemistry, *Environmental Health Perspectives*, Colume 114, Number 10 : 1489-1496, 2006
- 3-4) Atkinson R, Hasegawa D,. and Aschmann S.M. : 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
- 3-5) Atkinson R, Arey J. : Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmos. Environ.* 37: S197-S219, 2003
- 3-6) Bako-Biro Z, Weschler CJ, Wargocki P, Fanger PO. : Effects of indoor pollution sources and ventilation rate on ozone's surface removal rate and the occurrence of oxygenated VOCs in an office space. In: Yang X, Zhao B, Zhao R (Eds) *Indoor Air 2005*. Beijing: Tsinghua University Press, 2320-2324, 2005
- 3-7) Cano-Ruiz JA, Kong D, Balas RB, Nazaroff WW., Removal of Reactive Gases at Indoor Surfaces: Combining Mass Transport and Surface Kinetics. *Atmospheric Environment* 27A (13), 2039-2050, 1993
- 3-8) Destailats H, Lunden MM, Singer BC, Coleman BK, Hodgson AT, Weschler CJ, Nazaroff WW. : Indoor secondary pollutants from household product emissions in the presence of ozone. A bench-scale chamber study. *Environ Sci Technol* 40, 2006
- 3-9) Docherty KS, Wu W, Lim YB, Ziemann PJ. : Contributions of organic peroxides to secondary aerosol formed from reactions of monoterpenes with O₃. *Environ Sci Technol* 39(11): 4049-4059, 2005
- 3-10) Fan ZH, Liou P, Weschler C, Fiedler N, Kipen H, Zhang JF.: Ozone-initiated reactions with mixtures of volatile organic compounds under simulated indoor conditions. *Environ Sci Technol* 37(9): 1811-1821., 2003

- 3-11) Fan ZH, Weschler CJ, Han IK, Zhang JF. : Co-formation of hydroperoxides and ultra-fine particles during the reactions of ozone with a complex VOC mixture under simulated indoor conditions. *Atmos Environ* 39(28): 5171-5182., 2005
- 3-12) Finlayson-Pitts BJ, Pitts Jr. JN. : *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. San Diego: Academic Press., 2000
- 3-13) Ito K, Sørensen DN, Weschler CJ., Measurements of Mass Accommodation Coefficients Using a Flat-Plate Test Chamber: *Indoor Air 2005, China*, 2335-2339, 2005
- 3-14) Ito K, Experimental and CFD Analyses Examining Ozone and Terpene Distributions in Model Rooms with Laminar and Turbulent Flow Fields: *IAQVEC 2007, (Proceedings, CD-ROM 8pp)*, 2007a
- 3-15) Ito K., Estimation of Second Order Rate Constant of Ozone - Limonene Reaction and SOA Generation, *Journal of Architecture, Planning and Environmental Engineering*, No. 622, pp.57-64, 2007b (in Japanese).
- 3-16) Kato S, Murakami S, New Ventilation Efficiency Scales Based on Spatial Distribution of Contaminant Concentration aided by Numerical Simulation, *ASHRAE Transaction*, Vol.94, Pt2, pp.309-330, 1988
- 3-17) Long CM, Suh HH, Koutrakis P. : Characterization of indoor particle sources using continuous mass and size monitors. *J Air Waste Manage* 50(7): 1236-1250, 2000
- 3-18) Norgaard A, Nojgaard JK, Larsen K, Sporring S, Wilkins CK, Clausen PA, Wolkoff P. : Secondary limonene endo-ozonide: a major product from gas-phase ozonolysis of R-(+)-limonene at ambient temperature. *Atmos Environ* 40, 2006
- 3-19) Reiss R, Ryan PB, Tibbetts SJ, Koutrakis P. : Measurement of organic acids, aldehydes, and ketones in residential environments and their relation to ozone. *J Air Waste Manag Assoc* 45(10): 811-822, 1995
- 3-20) Rohr AC, Weschler CJ, Koutrakis P, Spengler JD. : Generation and quantification of ultrafine particles through terpene/ozone reaction in a chamber setting. *Aerosol Sci Tech* 37(1): 65-78., 2003
- 3-21) Sarwar G, Corsi R, Allen D, Weschler C. : The significance of secondary organic aerosol formation and growth in buildings: experimental and computational evidence. *Atmos Environ* 37(9-10): 1365-1381, 2003

- 3-22) Sarwar G, Olson DA, Corsi RL, Weschler CJ. : Indoor fine particles: The role of terpene emissions from consumer products. *J Air Waste Manage* 54(3): 367-377., 2004
- 3-23) Sørensen DN and Weschler CJ., Modeling Gas Phase Reactions in Indoor Environments Using Computational Fluid Dynamics. *Atmospheric Environment*, 36 (1): 9-18, 2002
- 3-24) Wainman T, Zhang J, Weschler CJ, Liroy PJ. : Ozone and limonene in indoor air: a source of submicron particle exposure. *Environ Health Perspect* 108(12): 1139-1145, 2000
- 3-25) Wolkoff P, et al. : Fromation of Strong Airway Irritants in Terpene / Ozone Mixture, *Indoor Air*, 10, : 82-91, 2000
- 3-26) Ziemann PJ. : Formation of alkoxyhydroperoxy aldehydes and cyclic peroxyhemiacetals from reactions of cyclic alkenes with O₃ in the presence of alcohols. *J Phys Chem A* 107(12): 2048-2060, 2003
- 3-27) Zhang J, Wilson WE, Liroy PJ. : Sources of organic acids in indoor air: a field study. *J Expo Anal Env Epid* 4: 25-47, 1994
- 3-28) D Kashchiev : On the relation between nucleation work, nucleus size, and nucleation rate, *J. Chem. Phys.*, 76, 5098-5102, 1982
- 3-29) RJ Weber, JJ Marti, PH McMurry, FL Eisele, DJ Tanner and A Jefferson : Measured atmospheric new particle formation rates: Implications for nucleation mechanisms, *Chemical Engineering Communications*, 151, 53-64, 1996
- 3-30) Kerminen VM and Kulmala M : Analytical formula connecting the “real” and the “apparent” nucleation rate and the nuclei number concentration for atmospheric nucleation events : *Journal of Aerosol Science*, 33, 609-622, 2002
- 3-31) M Kulmala, KEJ Lehtinen, and A Laaksonen : Cluster activation theory as an explanation of the linear dependence between formation rate of 3nm particles and sulphuric acid concentration, *Atms. Chem. Phys.*, 6, 787-793, 2006
- 3-32) 伊藤一秀 : 気中でのオゾン-リモネン反応速度定数の推定と有機エアロゾルの2次生成, *日本建築学会環境系論文集*, No. 622, pp 57-64, 2007.12
- 3-33) A P Leskinen, M Kulmala, F EJ Lehtinen : Growth of nucleation mode particles: Source rates of condensable vapour in a mog chamber, *Atmospheric Environment* 42, 7405- 7411,2008

- 3-34) M Dal Maso, M Kulmala, KEJ Lehtinen, LM Makela, P Aalto, CD O'Dowd :
Condensation and coagulation sink and formation of nucleation mode particles in
coastal and boreal forest boundary layers, *Journal of Geophysical Research* 107,
8097-8106, 2002
- 3-35) S.K Friedlander : *Smoke, dust and haze – fundamentals of aerosol behavior-*, John
Wiley & Sons, Inc., 1977
- 3-36) 高橋幹二, 日本エアロゾル学会(編) : *エアロゾル学の基礎*, 森北出版, 2003
- 3-37) 日本エアロゾル学会編 : *エアロゾル用語集*, 京都大学学術出版会, 2004
- 3-38) 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇親会編: *キャピラリーガスクロ
マトグラフィー*, 朝倉書店, 1997
- 3-39) L Pijola, M Kulmala, M Wilic, A Bischoff, F Stratmann, E Otto : Effects of aerosol
dynamics on the formation of sulphuric acid aerosol and cloud condensation nuclei.,
Journal of Aerosol Science 30, pp.1079-1094, 1999

第 4 章

区分分割法を用いたオゾン-テルペン反応に伴う SOA 不均一核生成・凝集反応の数値予測

第4章 区分分割法を用いたオゾン-テルペン反応に伴う

SOA 不均一核生成・凝集反応の数値予測

4.1 はじめに

生活様式の変化に伴う汚染源の変化ならびに計測技術の進歩に伴う新たな汚染物質の顕在化等により室内環境中での空気汚染問題が多様化，複雑化している．近年では，仕上げ材等からの汚染源から放散される揮発性有機化合物 VOC による直接的な健康影響問題のみならず，気相化学物質の相互反応に起因する新たな汚染物質の生成による二次的な空気汚染とその人体影響が問題視され始めている．特に，室内環境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，その結果として中間生成物ならびに最終生成物質を生産する現象が確認されており，その反応生成物は，反応前の物質と比較して遥かに大きな人体への健康・生理影響を与える可能性が指摘されている．特に前章の実験で確認したとおり，導入外気等に由来するオゾンが室内に存在する場合，芳香剤や建材等から放散されるテルペン類化学物質と反応することで気中分散粒子である SOA を生成することが確認されている．SOA は健康影響に加え，室内環境満足度や空気質満足度にも大きな影響を与えるとの報告例もある．SOA に関する健康影響の問題は，例えば，用量反応関係を整理し，暴露濃度を正確に評価可能な手法を構築した上で，最終的な人体影響を判断する必要があるが，室内環境中での SOA 生成に関しては，特に実態調査の事例報告や基礎的な実験室実験の結果が一定量存在するものの，特に室内環境に特化して SOA 生成や粒径分布変化に関する予測モデルの構築や数値解析手法について論じた報告例は大変少ないのが現状である．

これまで述べたように本研究ではテルペン類化学物質の中で d-Limonene(以下，リモネン)に着目し，オゾンとの反応に伴う SOA 生成量を計測する基礎的な実験を実施すると共に，現象を再現する数理モデルの検討を行ってきた．本研究で実施した実験では，ナノオーダの粒径分布を有する SOA の生成が確認された．さらに初期の SOA 生成に着目して不均質相核生成・凝集メカニズムを理論的な考察した．

本章では，ダクト型実験装置を用いて実施した SOA 生成実験を再現する数値解析を実施することで予測モデルの精度を検証する．特に，SOA 生成をマクロに予測することを第一に考えた簡易的な化学反応ならびに SOA 生成モデルを用いた数値解析手法と生成後の SOA に関する粒径分布を詳細に解析するモデルを用いた2つのアプローチに関する数値解析手法を検証する．

4.2 簡易的な化学反応ならびに SOA 生成モデルを用いた数値解析

本章では、ダクト型実験装置を用いて実施した SOA 生成実験を再現する数値解析を実施することで予測モデルの精度を検証する。本節では、SOA 生成をマクロに予測することを第一に考えた簡易的な化学反応ならびに SOA 生成モデルを用いた数値解析手法について検証する。

4.2.1 二分子反応ならびに SOA 生成に関する数理モデル

解析に用いた各種の数理モデルについて、第2章、3章と重複する部分もあるが、本節にて改めて説明する。

室内環境中でのオゾンならびにリモネン輸送

オゾンならびにリモネン濃度の輸送方程式は(4-1)式で示される。

$$\frac{\partial \bar{C}_1}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_j \bar{C}_1}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(D_1 + \frac{v_t}{\sigma_t} \right) \cdot \frac{\partial \bar{C}_1}{\partial x_j} \right) + S_1 \quad (4-1)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_2}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_j \bar{C}_2}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(D_2 + \frac{v_t}{\sigma_t} \right) \cdot \frac{\partial \bar{C}_2}{\partial x_j} \right) + S_2 \quad (4-2)$$

ここで、 U_j	: 風速 [m/s]
C_1, C_2	: 空間各点でのオゾン及びリモネン濃度 [ppm]
-	: アンサンブル平均
D_1, D_2	: 分子拡散係数 [m^2/s]
σ_t	: 乱流 Schmidt 数 [-]
S_1, S_2	: ソース項 (後述する)

壁面沈着 flux のモデルリング

オゾンならびにリモネンの壁面沈着 flux は分子運動論の基礎式を工学的グリッドスケールに拡張した(4-3)式にて表現する。この定式化では、固体表面に面した数値解析上の離散定義点から固体壁面(距離 Δy_1)までの物質の沈着フラックス J は離散定義点から距離 $2\lambda/3$ [m] までの距離が分子拡散により定まること(壁座標 (Wall Unit) $y^+ < 1$)を仮定している。

$$J = -\frac{\gamma \cdot \langle v_t \rangle}{1 + \gamma \cdot \frac{\langle v_t \rangle}{4} \cdot \frac{\Delta y_1}{D_1}} \cdot C_1 \Big|_{y=\Delta y_1} \quad (4-3)$$

ここで, $C_1 \Big|_{y=\Delta y_1}$: 離散定義点における物質濃度 [ppm]

γ : Reaction Probability[-],

固体壁面近傍に存在する対象化学物質の吸着分解能力

- : アンサンブル平均

$\langle v_t \rangle$: 化学物質分子の平均熱運動速度 (Boltzman 速度) [m/s]

伊藤らはステンレス表面 (SUS304) やガラス表面に対するオゾンならびにリモネンの γ [-] 測定結果を報告している。

オゾン-リモネンの気相反応モデル

オゾンならびにリモネンの二分子反応は(4-1)および(4-2)式中の Source Term S としてモデル化する。本研究では反応速度定数 k_b を用いた(4-4)式で表現する。(4-4)式により, 二分子反応により物質 A および物質 B の濃度時間変化が算出される。

$$S_1 = S_2 = -k_b \cdot C_1 \cdot C_2 \quad (4-4)$$

気相-エアロゾル(SOA)相の Partition モデル

オゾン-リモネン反応に伴う SOA の輸送方程式を(4-5)式に示す。反応により生成した低蒸気圧物質(生成物質)やバックグラウンドとして存在する気中の水蒸気等の Seeding Particle が凝集核となり超微粒子形成が進行すると仮定し, SOA 濃度 C_{SOA} の時間変化量は分配係数 Y [-] を用いて(4-6)で表現する。

$$\frac{\partial \bar{C}_{SOA}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_j \cdot \bar{C}_{SOA}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(D_{SOA} + \frac{v_t}{\sigma_t} \right) \cdot \frac{\partial \bar{C}_{SOA}}{\partial x_j} \right) + S_{SOA} \quad (4-5)$$

$$S_{SOA} = Y \cdot (k_b \cdot C_1 \cdot C_2) \quad (4-6)$$

ここで, SOA 濃度 C_{SOA} は体積濃度比 [ppm], C_p は反応生成物質の気相濃度を示す。

4.2.2 数値解析概要

ダクト型実験装置を用いて実施した実験を対象として3次元 CFD 解析を実施する。解析対象を図-4.1 に、解析条件を表-4.1 に示す。低 Re 数型 $k-\varepsilon$ モデル (Abe-Kondo-Nagano model) にて解析を行う。本解析では、(4-3)式に示す沈着モデルを採用する為、壁面近傍では粘性底層内の解像度を確保し、壁座標 (Wall Unit) $y^+=1$ 以内に1メッシュ以上確保している。Inlet 位置での吹出風速 U_{in} は 1.0m/s, 化学物質の濃度はオゾンを 1.0ppm, リモネンを 1.75ppm と各々定常値として与えている。ダクト型実験装置壁面 SUS304 に対応する Reaction Probability, $\gamma[-]$ は既往研究より $\gamma = 3.4 \times 10^{-6}$ (オゾン) ならびに $\gamma = 2.1 \times 10^{-5}$ (リモネン) を適用する。 k_b ならびに Y の値は実験結果のバラつきを考慮し、オゾンの濃度減衰結果から算出した値 (Case A), リモネンの濃度減衰結果から算出した値 (Case B) と全測定結果の算術平均値とした値 (Case C) の3ケースを設定した。表-4.2 に解析ケース一覧を示す。温度条件は一定 (293K), 湿度は無視する。

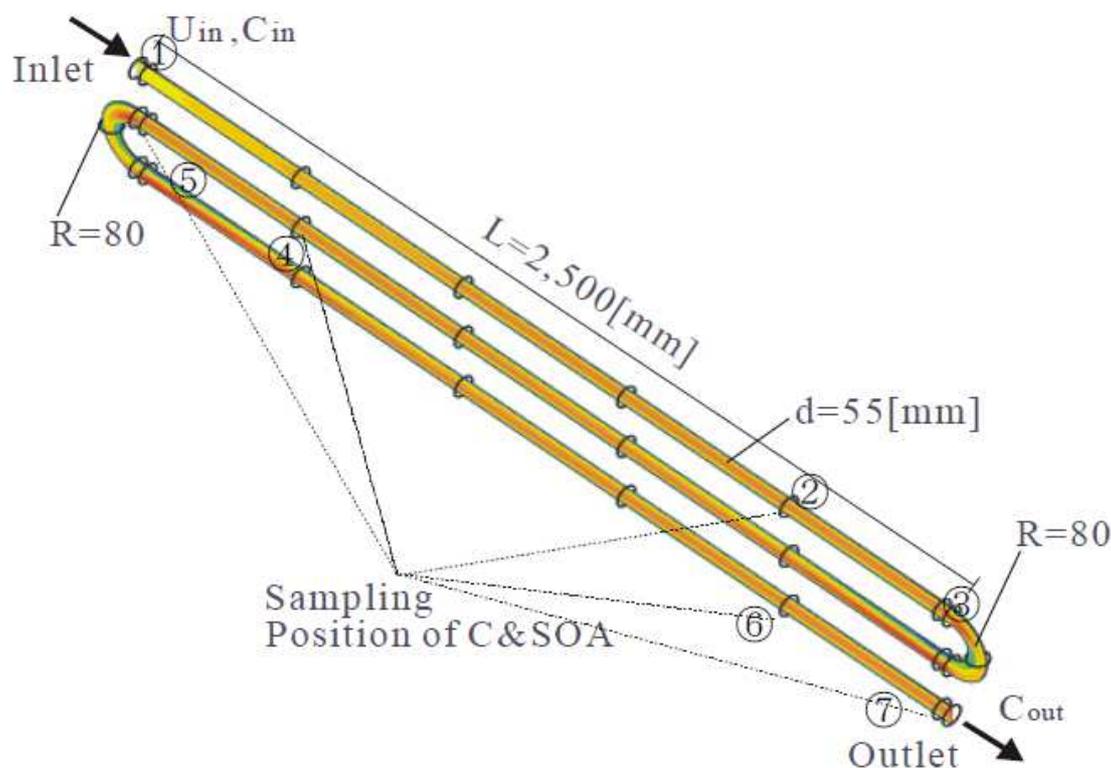


図-4.1 解析対象(ダクト型実験装置)

表-4.1 解析条件

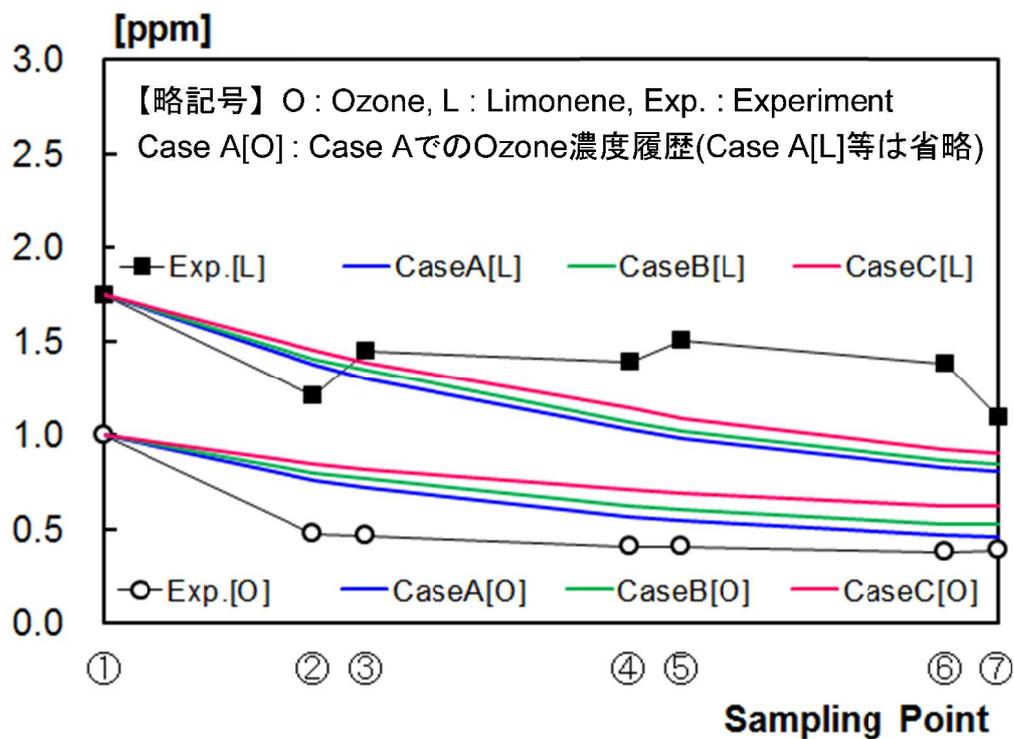
Target Space	Cylindrical Test Chamber (図-4.1)
Mesh Number	281,988 (unstructured)
Turbulence Model	Low Re Type k-ε (Abe-Kondo-Nagano) model
Scheme	Convection Term: QUICK
Inflow Boundary	$U_{in}=1.0, k_{in}=3/2 \times (0.1 U_{in})^2, \varepsilon_{in}=(C_{\mu}^{3/4} k_{in}^{3/2})/l_{in}$
Outflow Boundary	$U_{out}=k_{out}=\varepsilon_{out}=\text{free slip}$
Wall Treatment	Velocity: No-slip, $k _{wall}:\text{no slip},$ $\varepsilon _{wall}=2\nu(\partial k^{1/2}/\partial y)^2$ Wall dep.: $\gamma=3.4 \times 10^{-6}$ (Ozo.), 2.1×10^{-5} (Lim.)
Molecular Diffusion	$D = 1.50\text{E-}5$ [m^2/s](Air) $D = 1.81\text{E-}5$ [m^2/s](Ozn), $6.20\text{E-}6$ [m^2/s](Lim) $\langle v_t \rangle = 360$ [m/s] (Ozo.), 213.4 [m/s] (Lim.)

表-4.2 解析ケース一覧

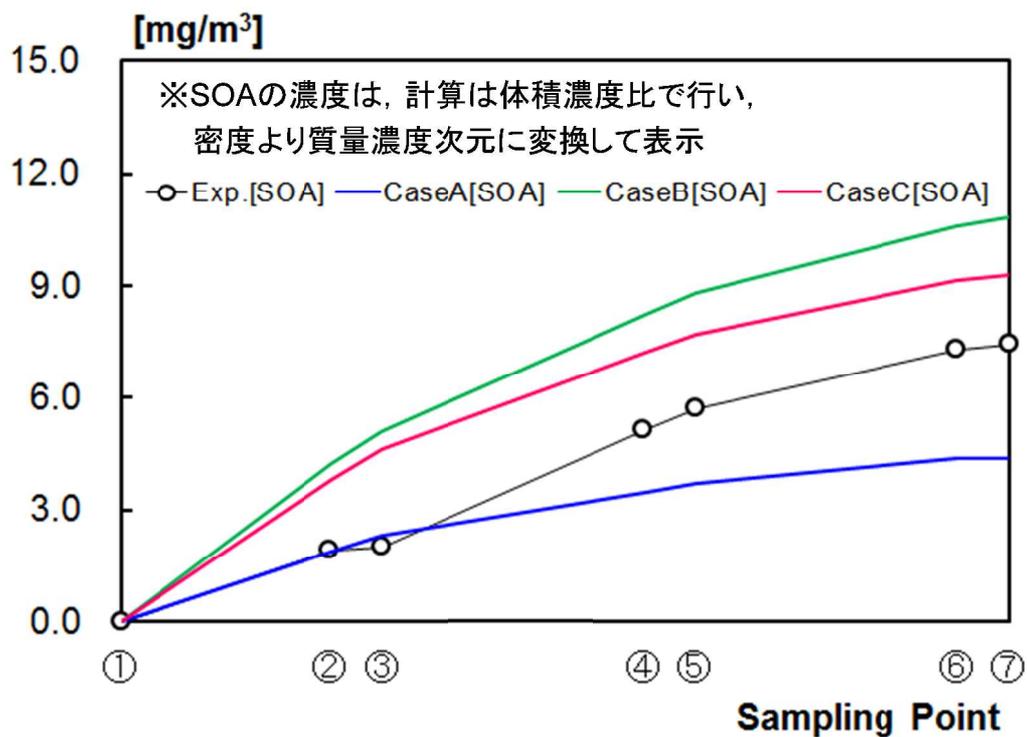
Case	Inlet Velocity [m/s]	Ozone [ppm]	Limonene [ppm]	k_b [1/ppm/s]	Y [-]
Case A	$U_{in}=1.0$	$C_{in}=1.00$	$C_{in}=1.75$	1.1×10^{-1}	9.5×10^{-3}
Case B				5.3×10^{-2}	9.5×10^{-2}
Case C				8.2×10^{-2}	2.4×10^{-2}

4.2.3 解析結果

図-4.1 に示すダクト型実験装置の inlet から outlet に至るオゾンならびにリモネンの濃度減衰に関する解析結果を図-4.2(1)に纏めて示す(図中には対応する実験結果を併せて示している)。また、SOA 濃度の解析結果を図-4.2(2)に示す。本解析では、SOA の粒径分布や個数濃度を再現せず、全 SOA の濃度代表値として体積濃度比にて表示している。Case A では数値解析によるオゾン濃度履歴が実験結果と近い値を示すと共に、リモネン濃度ならびに反応初期の SOA 濃度に関しても実験結果の傾向を比較的良く再現している。Case B ではオゾンならびに SOA の濃度履歴に実験と解析結果に若干の差異が確認された。これは、リモネン濃度の測定誤差(実験)に依存する。Case C は全測定結果の算術平均値による反応速度定数を採用した解析ケースであり、Case A と B の平均的な様相を再現している。SOA 濃度履歴に着目した場合、Case A~C の3ケースとも inlet から outlet に向かうにつれて(時間経過と同等)SOA 濃度が増加する様相を再現しているが、Case B と C はより実験結果と近い傾向を示している。Case A は反応初期の SOA 濃度の再現性が高い。これは SOA 生成に関して、特に凝縮核形成とその後の粒径成長が異なるメカニズムにより支配されていることを示唆するものと考えられる。



(1)オゾンならびにリモネンの濃度履歴



(2)SOA の濃度履歴

図-4.2 inlet から outlet に至る濃度減衰予測結果

4.2.4 考察

本解析結果より，分配係数 $Y[-]$ を用いることで二分子気相反応に伴う SOA 生成をマクロに記述することは可能であり，定性的には現象の記述が可能であるといえるが，定量的な予測精度には課題がある．オゾン-リモネン反応系での SOA 生成現象に関して理論的な検討を進めると共に，予測精度の向上には，粒子濃度・粒径分布の厳密な再現を目指して **Sectional Model** により **Population Balance** 式の解析を実施する必要があると考え，次節以降でモデル化から解析結果を示す．

4.3 SOA 粒径分布の数値計算法

第3章で示したダクト型実験装置を用いたオゾン-リモネン反応実験では、大気環境や地球環境分野で報告されている大気エアロゾルを対象とした計測結果とほぼ相似な粒径分布が測定され、生成後にはこの分布が変化する様相が確認された。こうした生成・成長を予測するためには粒径分布関数の輸送方程式を解く必要があり、その代表的な解法の1つに区分分割法がある。粒子濃度の輸送方程式を粒径別に解析する区分分割法を用いることで、特に粒子相互の反応現象である凝集反応等を陽にモデル化することが可能となり、SOA 濃度分布予測の高精度化が可能となる。

本節では、本研究で実施されたオゾン-リモネン反応実験を踏まえ、アルデヒド類や有機酸、各種のラジカルを凝集核とし、10~480nmの粒径を有するSOAを対象とする。最小粒子径とする10nmは実験に使用した計測機器の測定精度により決定されている。粒子濃度は最大で $10^{11}[\text{m}^{-3}]$ 程度である。また、本研究でのSOAの粒径は空気力学径(対象とする粒子と空気中で同じ挙動を示す仮想的な水滴)を仮定しており、密度は $10^3[\text{kg}/\text{m}^3]$ とする。

4.3.1 区分分割法による粒径分布解析

室内空気中の粒子輸送には各種の因子が影響を与えるが、本研究では(4-7)式のGeneral Dynamic Equation(GDE)にて現象を記述する。本研究で対象とするSOA輸送現象の全体的な概要を図-4.3に示す。なお、本研究では粒子輸送と流体解析を連成して解析するが、CFD解析はRANSモデルを前提としているため、同様にGDEもアンサンブル平均を施した方程式系を前提とするが、ここでは一般型にて表現している。

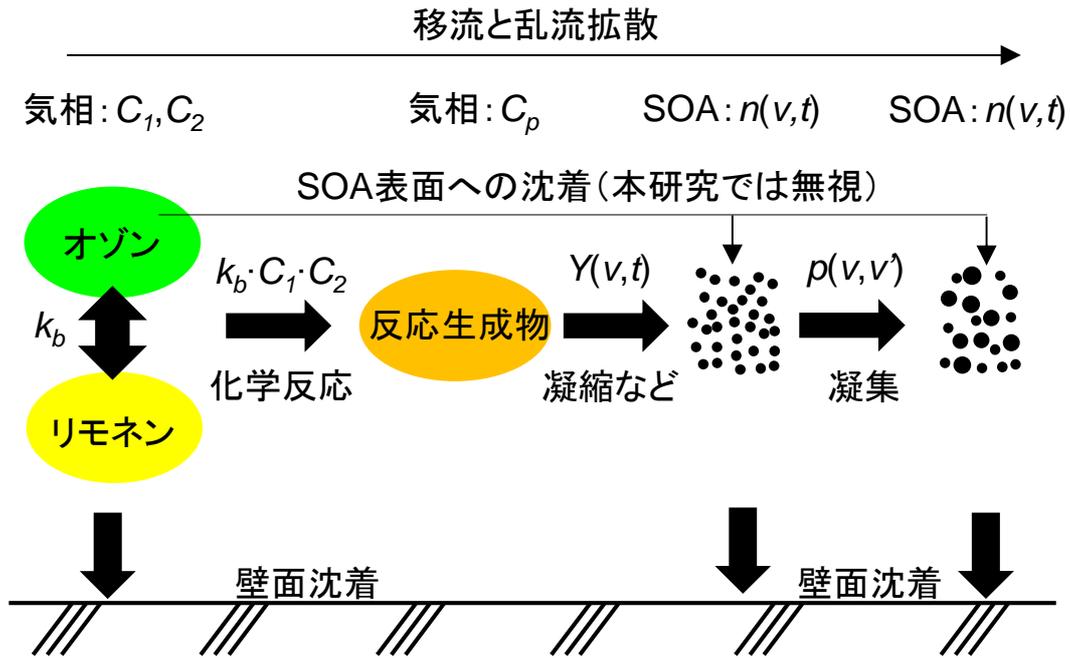


図-4.3 SOA 生成・成長プロセスの概念図

$$\frac{\partial n(v,t)}{\partial t} = -\nabla \mathbf{u} n(v,t) + \nabla (D(v) \nabla n(v,t)) + S_p + C_a + G_s + E_s \quad (4-7)$$

ここで、
 $n(v,t)$: SOA の個数濃度 [m^{-3}]
 v : SOA(粒子)の体積 [m^3]
 t : 時間 [s]
 $D(v)$: 粒子体積別即ち粒径別の拡散係数 [m^2/s]

この定式化では便宜上、粒子サイズをその体積で表記する。右辺第1項は移流項、2項は拡散項、3項は反応生成項、4項は凝集による生成・消滅項、5項は重力沈降に関する項、6項はその他の影響因子を示す。(4-7)式に示す General Dynamic Equation の解法には様々あるが、本研究では区分分割法を採用する。この数値解法では、粒径を有限個 m の領域に分割し、各領域の積分値 Q_l に関して各々離散式を作成する。

$$Q_l(t) = \int_{v_{l-1}}^{v_l} v \cdot n(v,t) dv \quad (l=1,2,\dots,m) \quad (4-8)$$

この操作を行うことで、凝集定数といった他の粒径に依存する値は区分代表値によって置き換えられることとなる。以下、(4-7)式各項を説明する。

4.3.2 移流・拡散

(4-8)式右辺第1項は移流項、第2項は拡散項を示す。一般的な浮遊粒子の緩和時間(relaxation time) τ [s]を概算すると、密度 10^3 [kg/m³]で、粒径 10nm の場合に 6.7×10^{-9} [s]と極めて小さい。更に、浮遊粒子のブラウン運動による拡散係数[m²/s]は、密度 10^3 [kg/m³]で、粒径 10nm の場合に 5.2×10^{-8} [m²/s]、粒径 480nm の場合でも 6.8×10^{-11} [m²/s]と概算され、空気の動粘性係数 1.8×10^{-5} [m²/s]と比して遥かに小さい。加えて、本研究で対象とする実験結果における生成 SOA の体積分率も ppm オーダであり、相対的に小さい。そのため、本研究でのオゾン-リモネン反応に伴う SOA 生成とその移流拡散を解析する際には、One-way coupling を前提とし、SOA 輸送に伴う流体側へのフィードバックは無視した解析を行う。

4.3.3 反応生成項と Burst Nucleation

(4-7)式右辺第3項はオゾンならびにリモネンの2分子反応による SOA 生成項を示す。本研究では、気相の2分子反応により生成された低蒸気圧物質(生成物質)やバックグラウンドとして存在する気中の水蒸気等の Seeding Particle が凝集核となり、超微粒子形成が進行すると仮定し、SOA 濃度 $n(v,t)$ の時間変化量を気相の2分子反応と分配係数 $Y(v,t)$ [1/ppm/m³]を用いて次式で記述する。

$$S_p = Y(v,t) \cdot k_b \cdot C_1 \cdot C_2 \quad (4-9)$$

ここで、 C_p : 仮想的な気相の反応生成物質濃度 [ppm]

C_1, C_2 : 各々オゾン及びリモネンの気相濃度 [ppm]

k_b : 気相物質に関する2次反応速度定数 [1/ppm/s]

$Y(v,t)$ はガス相(仮想生成物質 C_p)からエアロゾル相への分配、即ち次元変換パラメータとして導入しているが、ガス相として生成した反応生成物が最終的なエアロゾル相へ変化する際の時間依存性を陽に再現する為、特に瞬時的な凝集核生成モデル(Burst Nucleation Model)を導入するためのパラメータとして $Y(v,t)$ を位置づける。

Kulmala らは、大気環境中での核生成とエアロゾル粒子形成に関して理論的な検討を行った例を多数報告しているが、彼らは粒子成長における生成核の主要な Sink は既存の粒子に対する凝集過程であると仮定し、核生成速度のモデル化を検討している。即ち、バックグラウンド粒子濃度がゼロの条件で気相のオゾンとリモネンが反応した場合、生成した凝集核は全て粒子成長すると仮定することには一定の合理性があるが、一定の反応時間が経過した後にはオゾン-リモネン反応によって生成した粒子がバックグラウンド粒子として存在することになり、新たに生成した凝集核

の Sink として働く可能性が高いと推察される。反応系に既存粒子が存在するか否かはガス相反応による凝集核生成と粒径分布形成に支配的な影響を与えることは確実であり、それ故、オゾン-リモネン混合初期の瞬間的な SOA 生成とその後の成長過程を分けてモデリングすることには、一定の妥当性があると考えられる。言い換えれば、 $Y(v,t)$ は反応系中の既存粒子の有無を近似的に経過時間で表現するモデルパラメータとして用いることになる。

4.3.4 凝集生成・消滅項

(4-7)式右辺第4項は凝集による生成・消滅項を示し、次式で記述される。

$$C_a = -n(v,t) \int_0^\infty p(v,v') \cdot n(v',t) dv' + \frac{1}{2} \int_0^v p(v',v-v') \cdot n(v',t) \cdot n(v-v',t) dv' \quad (4-10)$$

ここで、 $p(v,v')$ 、 $p(v',v-v')$ は単位体積・単位時間当たりの衝突凝集確率 [m^3/s] であり、凝集速度関数として定義される。

本研究では、凝集反応に影響を及ぼす因子としてブラウン運動により凝集と乱流拡散による凝集の2種を考慮する。拡散衝突による粒子に凝集については Smoluchowski の定式化を基に⁴⁻⁶⁾、1度の衝突で2個の粒子が失われ、新たに1つの粒子が生成されると仮定する。ブラウン拡散ならびに乱流拡散による影響を分けてモデル化することで、凝集確率を各々次式で表現する。

$$K_B = 4\pi(a_1 + a_2)(D_{p1} + D_{p2}) \quad (4-11)$$

$$K_T = 4\pi(a_1 + a_2) \left(\frac{2\nu_t}{\sigma_t} \right) \quad (4-12)$$

ここで、 a_1, a_2 : 粒子半径 [m]

D_{p1}, D_{p2} : ブラウン運動による拡散係数 [m^2/s]

ν_t : 渦粘性係数 [m^2/s]

σ_t : 乱流 Schmidt 数 [-]

また、ブラウン拡散係数は(4-13)式より算出する。

$$D_{px} = \frac{kT}{6\pi\mu a_x} Cc \quad (4-13)$$

ここで、 k : Boltzman 定数 [$\text{m}^2\text{kg}/\text{s}^2\text{K}$]

T : 空気温度 [K]

ν_t : 渦粘性係数 [m^2/s]

μ : 空気の粘度 [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]

C_c :Cunninggham 補正係数[-]

ブラウン運動ならびに乱流拡散により凝集を考慮すると，総量としての凝集確率は次式となる．

$$p(v, v') = \eta(K_B + K_T) \quad (4-14)$$

ここで， η は 2 粒子の衝突確率(粒子の表面張力を考慮するパラメータ)であり，本解析では 1 と仮定している．

高橋はブラウン拡散による衝突凝集が粒子濃度に影響を及ぼす時間スケールを概算し，初期粒子濃度($10^{16}[\text{m}^{-3}]$)のオーダーが変化するのに要する時間は約 30 秒程度であると予測している．本研究での数値解析で対象とする時間スケールは十秒以下であり，また対象粒子濃度も低い(即ち粒子間距離が大きい)ことから，この条件下ではブラウン拡散ならびに乱流拡散による粒子同士の衝突凝集反応が粒径分布変化に及ぼす影響は支配的な要因とはならない．

4.3.5 重力沈降

(4-7)式右辺第 5 項は重力沈降に関する項を示し，次式で記述する．

$$G_s = -(\mathbf{v}_p(v) \cdot \mathbf{n}(v, t)) \quad (4-15)$$

ここで， $\mathbf{v}_p(v)$ は重力沈降速度を示し，本研究では Stokes の重力沈降式より算出する．本解析で対象とする重力沈降速度は，粒径 480nm の場合でも $9.2 \times 10^{-6}[\text{m/s}]$ 程度であり，実験で対象とした移流スケールと比して十分に小さい．

4.3.6 その他の影響因子

また(4-7)式右辺第 6 項の E_s は電場，磁場やその他の影響因子を示し，必要に応じてモデル化することとなる．特にバックグラウンドに存在する水分との反応や，生成粒子と気相化学物質との反応等を必要に応じてモデル化する必要があるが，本解析ではこれまで説明した以外のモデル化は無視する．

4.3.7 SOA の壁面沈着モデル

SOA の壁面沈着は拡散支配となる粘性底層内での現象に限定した場合，次式のよ
うに拡散フラックスとして記述される．

$$F_{SOA} = -D(v) \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_B \quad (4-16)$$

本質的には固体表面の沈着相濃度を吸着等温式等の関係を用いて表現し，濃度勾
配を計算することが必要となるが，第一次近似的には表面濃度をゼロとした **perfect**
sink の仮定を用いることが多い．

以上が本研究で検討する粒径分布解析の支配方程式である．オゾンとリモネンに
輸送および化学反応等については，前節で説明したものと同様である．

4.4.3 次元 CFD 解析と区分分割法による粒径分布解析に関する数値解析概要

本節では、3次元 CFD 解析と区分分割法による粒径分布解析に関する数値解析概要を説明する。

4.4.1 解析対象空間

解析対象空間については、4.2.2 節で説明したダクト型実験装置である。

4.4.2 解析条件

解析条件を表-4.3に一覧として示す。CFD 解析、区分分割法を用いた SOA の輸送方程式ならびに化学物質(オゾンとリモネン)の輸送方程式を連成して解析する。連続式と運動方程式のカップリングに SIMPLE 法を用いて定常解析を行う。乱流モデルは、低 Re 数型 $k-\varepsilon$ (Abe-Kondo-Nagano)モデルを採用する。本解析では、(4-16)式で示す沈着モデルを考慮するため、壁面近傍では粘性底層内の解像度を確保し、壁座標(Wall Unit) $y^+=1$ 以内に最低限1メッシュ以上確保している。ダクト型実験装置の給気口位置での吹出風速は 1.0m/s 一定、化学物質の濃度は 1.00ppm(オゾン)、1.75ppm(リモネン)を実験条件に合わせて各々定常値として与えている。ダクト型実験装置壁面 SUS304 に対する Reaction Probability[-]は既往研究より $\gamma=3.4\times 10^{-6}$ (オゾン)ならびに $\gamma=2.1\times 10^{-5}$ (リモネン)を適用する。SOA の壁面沈着現象に関して壁面を perfect sink と仮定し、表面濃度ゼロを与えて(4-16)式の拡散フラックスを解析する。

表-4.3 解析条件一覧

Target Space	Cylindrical Test Chamber (図-4.1)
Mesh Number	281,988 (unstructured)
Turbulence Model	Low Re Type k-ε (Abe-Kondo-Nagano) model
Scheme	Convection Term: QUICK
Inflow Boundary	$U_{in}=1.00$ [m/s], $C_{in}=1.00$ [ppm](ozo), $C_{in}=1.75$ [ppm](Lim) $k_{in}=3/2 \times (0.1 U_{in})^2$, $\varepsilon_{in}=(C_{\mu}^{3/4} k_{in}^{3/2})/l_{in}$,
Outflow Boundary	$U_{out}=k_{out}=\varepsilon_{out}=C_{out} = \text{free slip}$
Wall Treatment	Velocity:No-slip, $k _{wall}:\text{no slip}$, $\varepsilon _{wall}=2\nu(\partial k^{1/2}/\partial y)^2$ Wall dep.: $\gamma = 3.4 \times 10^{-6}$ (Ozn), $\gamma = 2.1 \times 10^{-5}$ (Lim) Wall con.: zero (SOA)
Molecular Diffusion	$D = 1.50 \times 10^{-5}$ [m ² /s](Air) $D = 1.81 \times 10^{-5}$ [m ² /s](Ozn), $D = 6.20 \times 10^{-6}$ [m ² /s](Lim) $\langle v \rangle = 360$ [m/s] (Ozn), 213.4 [m/s] (Lim)
Brown Diffusion	$D = kTCc/6\pi\mu a$ [m ² /s](SOA)

4.4.3 解析ケース

流れ場が定常を仮定し、粒子輸送方程式の区分分割数を 5 セクション、20 セクションおよび 40 セクションとした 3 ケースを設定し、更にガス相-エアロゾル相の分配を示す $Y(v,t)$ を粒径別(セクション別)に応じた一定値を与えた場合と、時間に依存したステップ関数として与えた場合(瞬間的な SOA 生成、所謂 Burst Nucleation)の 2 ケースを設定し、計 6 ケースを実施した。全ケースとも SOA に関する輸送現象は(4-7)式中の E_s に関する項以外は全て考慮し、オゾンとリモネンの輸送は、(4-1)と(4-2)式を解く。表-4.4 に解析ケース一覧を示す。2 次反応速度定数 k_b ならびに分配定数 $Y(v,t)$ は既往実験結果より推定した値を採用するが、 k_b は図-4.1 中の給気口(inlet①)位置から測定点②に至るオゾン濃度減衰結果から算出した値とリモネン濃度減衰結果から算出した値の算術平均値より求めた一定値($k_b=1.5 \times 10^{-1}$ [1/ppm/s])を用いた。また、 $Y(v,t)$ はセクション分割ごとに対応した SOA 生成量とオゾンならびにリモネン反応量の関係((4-9)式)より算出した値を設定するが、ダクト内で $Y(v,t)$ が時間変化せず一定値として与えたケース(表-4.4 中のケース番号の添え字-1)の他、 $Y(v,t)$ に時間依存性を持たせ $Y(v,t)$ を Step Change させたケース(表-4.4 中のケース番号の添え字-2)の 2 種類を設定している。後者のケースでは、 $Y(v,t)$ の時間依存性を実験での時間変化解像スケールを一致させ、ダクト型実験装置における給気口位置から測定点②までの時間間隔(空気齢換算で 2.06 秒に相当)が計測上の最小時間間隔であることを鑑みて、 $t=2.06$ にて $Y(v,t)$ を変化させている。Burst nucleation model として分配定数 $Y(v,t)$ を定義する場合には、 $Y(v,t)$ は粒度別に値を有するほか、時間の関数として表現される。本解析で設定した $Y(v,t)$ を粒度別に示したものが図-4.4 であり、時間の関数として示したものが図-4.5 である。また、温度条件は一定(293K)とし、ここでは湿度影響を無視している。

本解析に用いたブラウン拡散係数、ブラウン拡散により衝突凝集確率ならびに重力沈降速度を代表粒径ごとに表-4.5、4.6 および 4.7 に纏めて示す。

表-4.4 解析ケース一覧

Case	Inlet velocity [m/s]	k_b [1/ppm/s]	$Y(v,t)$ [1/ppm/m ³]
S05-1	1.00	1.5×10^{-1}	$6.2 \times 10^7 \sim 1.4 \times 10^{12}$
S20-1			
S40-1			
S05-2	1.00	1.5×10^{-1}	$6.2 \times 10^7 \sim 1.4 \times 10^{12}$ ($t < 2.06$ [s]) 0 ($t \geq 2.06$ [s])
S20-2			
S40-2			

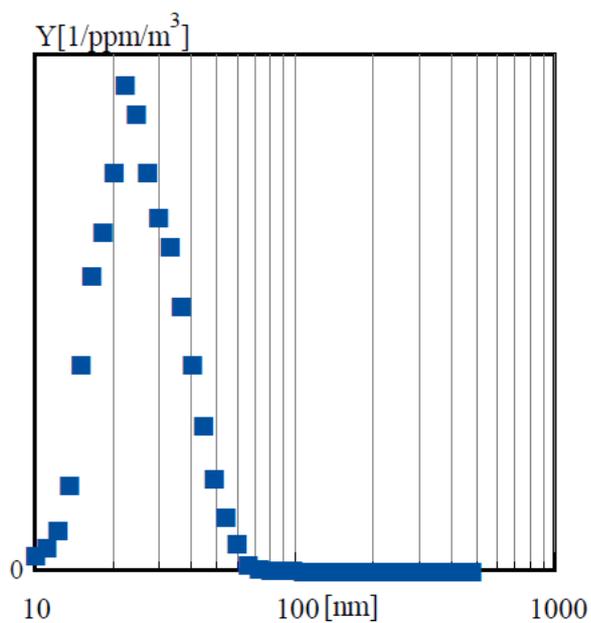


図-4.4 粒径別の $Y(v,t)$

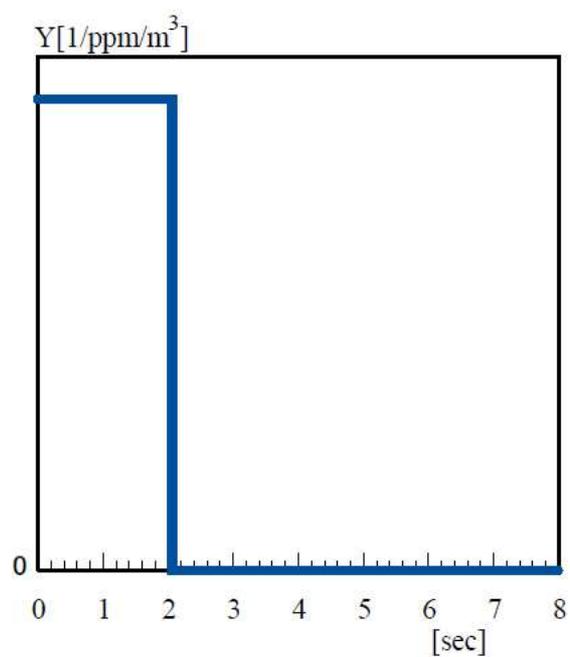


図-4.5 空気齢に対する $Y(v,t)$

表-4.5 代表粒径ごとのブラウン拡散係数 [m^2/s]

Diameter [m]	1.0×10^{-08}	2.6×10^{-08}	6.9×10^{-08}	1.8×10^{-07}	4.8×10^{-07}
D_p [m/s]	5.2×10^{-08}	7.9×10^{-09}	1.3×10^{-09}	2.6×10^{-10}	6.7×10^{-11}

 表-4.6 ブラウン拡散による衝突凝集確率 K_B [m^3/s]

Radius\Diameter [m]	1.0×10^{-08}	2.6×10^{-08}	6.9×10^{-08}	1.8×10^{-07}	4.8×10^{-07}
5.0×10^{-09}	1.3×10^{-14}	1.4×10^{-14}	2.6×10^{-14}	6.3×10^{-14}	1.6×10^{-13}
1.3×10^{-08}	-	5.2×10^{-15}	5.5×10^{-15}	1.1×10^{-14}	2.5×10^{-14}
3.5×10^{-08}	-	-	2.2×10^{-15}	2.4×10^{-15}	4.6×10^{-15}
9.1×10^{-08}	-	-	-	1.2×10^{-15}	1.3×10^{-15}
2.4×10^{-07}	-	-	-	-	8.6×10^{-16}

 表-4.7 代表粒径ごとの重力沈降速度 [m^3/s]

Diameter [m]	1.0×10^{-08}	2.6×10^{-08}	6.9×10^{-08}	1.8×10^{-07}	4.8×10^{-07}
v_p [m/s]	6.6×10^{-08}	1.8×10^{-07}	5.3×10^{-07}	2.0×10^{-06}	9.3×10^{-06}

4.4.4 粒径分布の区分分割

実験結果より得られら SOA 粒径分布は、20nm～30nm 付近でピークを有するものであった(図-4.6 参照のこと). そのため、ピーク濃度を解像するためには 10nm から 20nm 程度のレンジで最低 2 区間を確保する必要がある. 本解析では実験で計測された 10～480nm の全粒径分布区間を 5 区分、20 区分および 40 区分とした 3 つのケースを設定し、各々(4-16)～(4-18)式を用いて区分分割した.

$$d_p = 10 \times 2.632^i \quad (i = 0, 1, \dots, 4 \text{ for } 5 \text{ section}) \quad (4-16)$$

$$d_p = 10 \times 1.226^i \quad (i = 0, 1, \dots, 19 \text{ for } 20 \text{ section}) \quad (4-17)$$

$$d_p = 10 \times 21.104^i \quad (i = 0, 1, \dots, 39 \text{ for } 40 \text{ section}) \quad (4-18)$$

ここで、 d_p は粒子直径 [nm], i は分割数を示す.

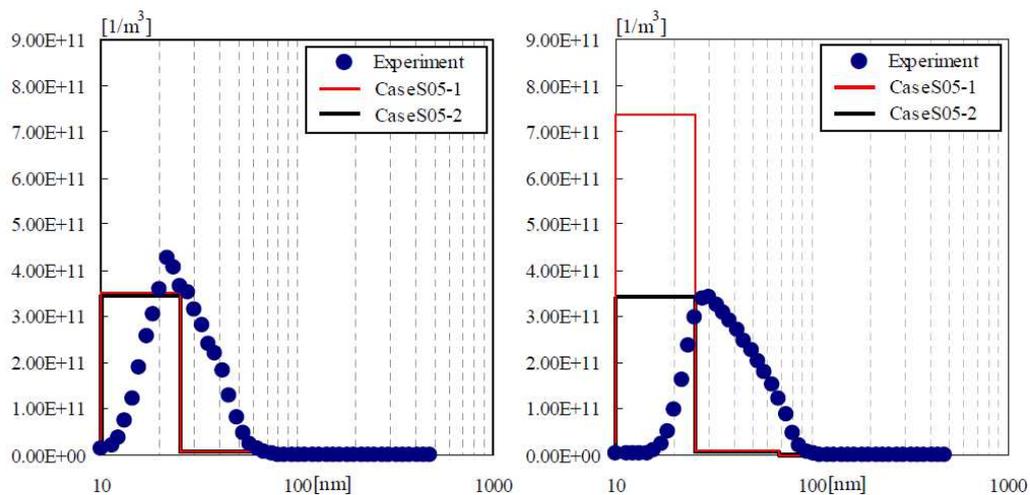
4.5 数値解析結果

図-4.1 中の測定点②および⑦の位置に相当する SOA 粒径分布の解析結果を図-4.6 に示す(図中には対応する実験結果を併せて示している)。流れ場に関する解析結果については比較的単純な流れ場であるため省略するが、ダクト実験装置内の U 字型連結管部分では流れ場が大きく変化するものの、直管部分ではほぼ一定の風速プロファイルの形成が確認されている。時間通過後の風速プロファイルに関しても $5d(d$ はダクト内径)程度で安定する。

$Y(v,t)$ を時間変化せず一定として設定した解析ケース(Case S05-1, S20-1, S40-1)は、初期の SOA 生成量ならびに粒径分布を良く再現するものの、給気口位置から排気口に向かって移流されるに伴い(即ち、空気齢と増加と共に)、SOA の生成量が過大評価され、実験結果と大きな相違がみられる結果となった。また分割数を 5 区分から 40 区分まで増加させることで、実験により得られた粒径分布の再現精度が高くなっており、特に Case S20-1 ならびに Case S40-1 では、給気位置から空気齢(Age of Air)が 2.06 秒となる測定点②に相当する粒径分布の解析結果は実験値を十分な精度で再現しているものの、排気口位置である測定点⑦の位置では粒子濃度を過大評価する傾向は同様である。

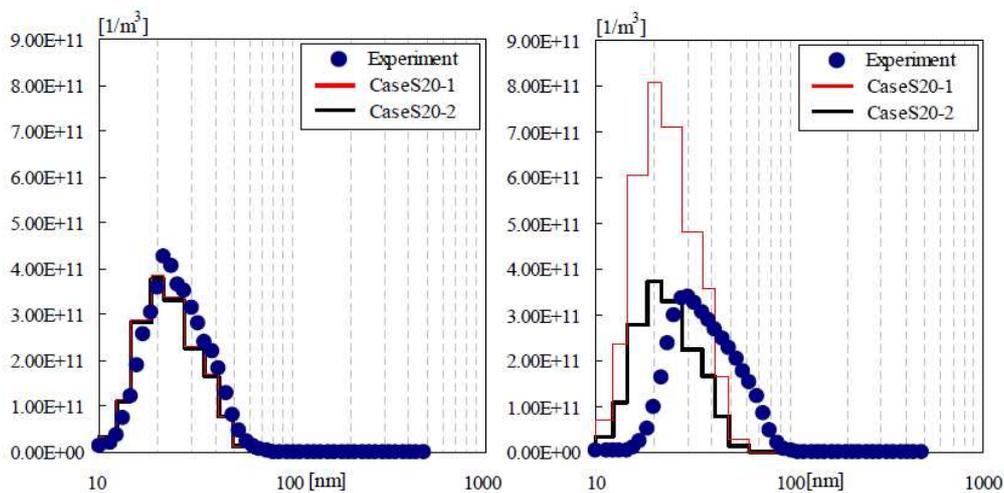
$Y(v,t)$ に時間依存性を持たせ Step change させた解析ケース(Case S05-2, S20-2, S50-2)では給気位置から測定点②までの SOA 生成量ならびに粒径分布の予測精度は $Y(v,t)$ を一定値としたケースと同様であり、更に測定点②以降の後流側における粒径分布、濃度ピークの予測精度が大きく改善される結果となった。測定点⑦(給気口位置)での数値解析による粒子濃度ピーク位置は実験結果と若干異なるものの、 $Y(v,t)$ に対して時間変化を考慮したモデリングを導入することで生成量の課題評価を防ぐと共に、若干ではあるがピーク濃度の減少傾向を再現することが可能となる。オゾン-リモネン反応におけるガス相濃度変化を 2 次反応速度定数(即ち時間依存しない一定値)で仮定したモデリングにて再現することは一定の合理性があるが、ガス相からエアロゾル相への分配に関しては、非定常性の考慮が重要であることが示唆される結果といえる。

ブラウン拡散ならびに重力沈降による壁面沈着量は測定点②から測定点⑦までの間で最大で 3.2%程度の濃度低下であり、また、乱流拡散の効果を含めた凝集反応量は粒径分布に対する影響の程度は 1%程度以下と無視可能なオーダーであることを確認した。



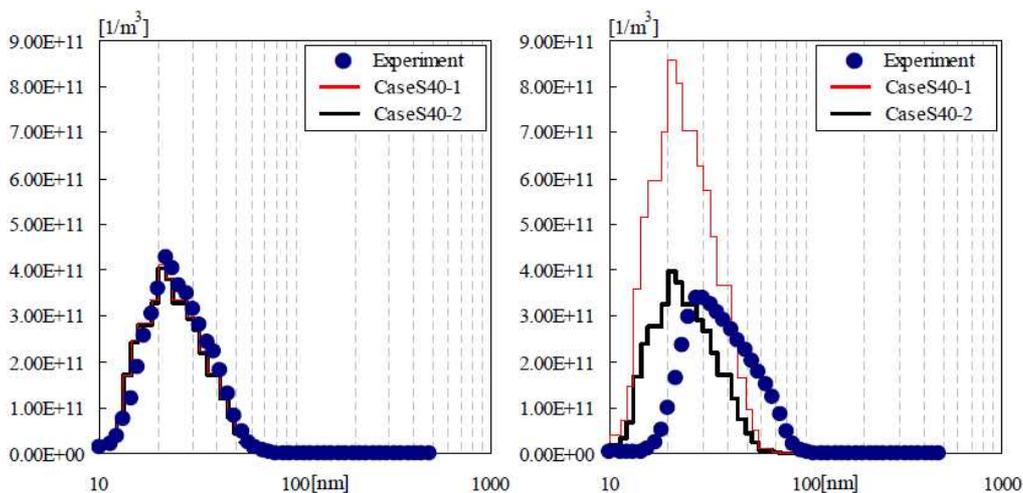
(1)測定点②

(2)測定点⑦



(1)測定点②

(2)測定点⑦



(1)測定点②

(2)測定点⑦

図-4.6 各ケースならびに各測定点での SOA 粒径分布

4.6 考察

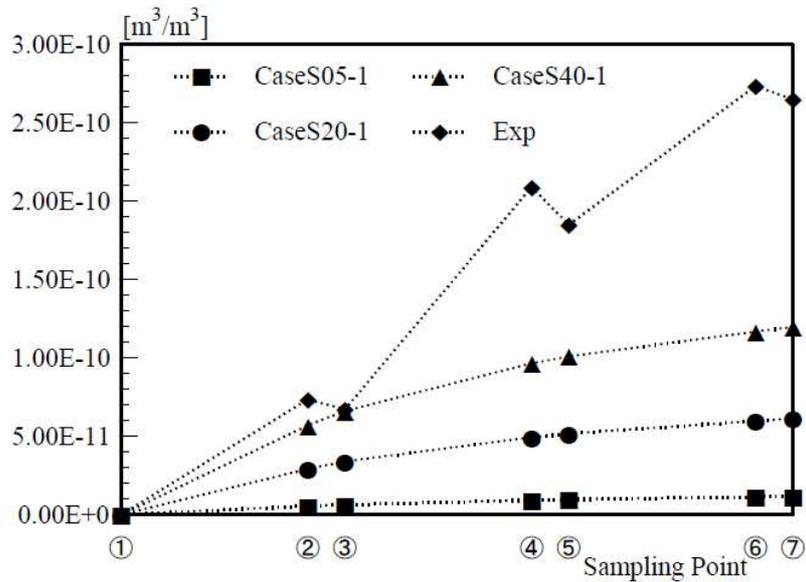
ダクト型実験装置の各測定点における SOA 体積分率の予測結果を実験結果と併せて図-4.7に示す。実験結果では給気口位置から排気口に向かって SOA の体積分率が増加していく傾向が確認されるのに対し、解析結果はその傾向を再現できていない。SOA の体積分率が時間経過と共に増加するためには一定の反応生成や正味の粒径成長の存在が前提となる。図-4.7に示した実験と解析の相違は、本解析で考慮したガス相-ガス相(即ちオゾン-リモネン)反応による SOA 生成、粒子同士の衝突、の他に本解析では考慮されていない生成項が存在することを示唆している。

本研究で採用した SOA 生成モデルは、特に測定点②に相当する粒径分布の解析は実験値を精度よく再現するようにモデル化、ならびに係数チューニングされており、それ故実験で得られた反応初期に形成される SOA 粒径分布の再現性は高い。しかしながら、実験では反応時間の進行に伴い全体的な粒子個数濃度が減少し、且つ粒子体積の総量は増加し、SOA ピーク濃度が粒径レンジの大きい側へシフトする様相が観察されるが、本解析ではこの様相を十分に再現できていない。表-4.6に示した通り、今回の粒子濃度や乱流強度等の条件下での衝突凝集確率 $K_B[\text{m}^3/\text{sec}]$ は 10^{-14} のオーダーであり、時間進行に伴う粒径分布に対して粒子同士の凝集反応は大きく関与していないと推察される。言い換えれば、粒子同士の凝集反応は反応時間スケールならびに初期粒子個数濃度に強く依存するため、本研究での環境下では両者とも影響が殆ど無いオーダーである。オゾン-リモネン反応に伴う初期 SOA 生成量は、有機酸やアルデヒド類、各種のラジカルにより核生成と生成核の凝縮成長が反応直後に瞬時に進行し、その後の粒径分布変化は反応生成物質やガス状分子の既存粒子表面への沈着現象や雰囲気中の水分子等とのガス相-エアロゾル相反応の影響などが一定量あると推察される。更に生成された SOA とバックグラウンドに定常的に存在するオゾンとの反応、所謂オゾンエイジングの効果も考慮する必要があると推察される。この点は今後の大きな検討課題である。

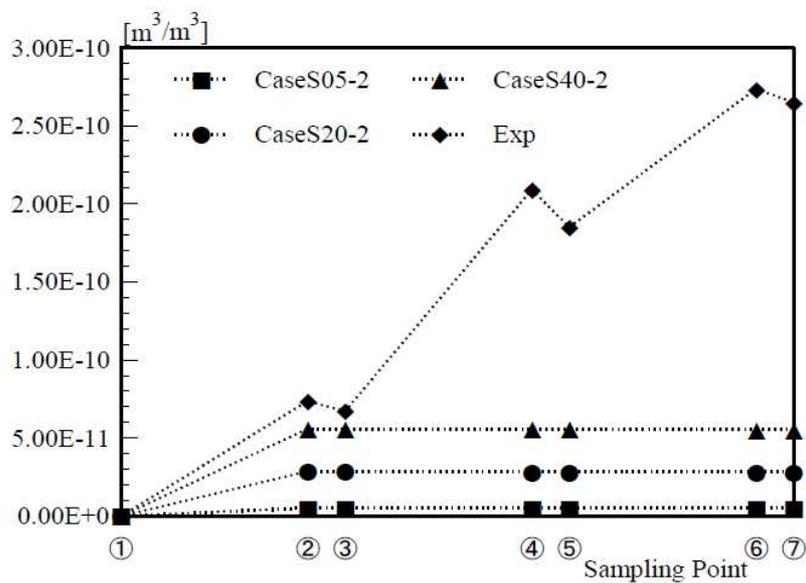
バックグラウンド粒子に対する Sink 効果の有無を反応経過時間の関数として第一次近似的にモデル化した $Y(v,t)$ の瞬時的な凝集核生成モデル(Burst Nucleation Model)は、後流側での粒子濃度の過大生産を抑制する効果があり、一定の予測精度改善効果がある。しかしながら、粒径分布変化の物理化学的現象を厳密に再現したモデル化ではなく、汎用性に問題がある。 $Y(v,t)$ の汎用的なモデル化に関しては今後の検討課題である。

また、本報告での SOA の壁面沈着現象は、壁面濃度を 0 とする perfect sink の仮

定を用いている。壁面沈着量のオーダーが数パーセントとなるのは、粘性底層内でのブラウン拡散係数が非常に小さいことや対象粒子が nm スケールであり、重力沈降速度も小さいことが原因である。



(1) CaseSxx-1 の SOA 体積分率



(2) CaseSxx-2 の SOA 体積分率

図-4.7 各ケースならびに各測定点での SOA 体積分率

4.7 まとめ

第4章では、低 Re 型 k- ϵ model を用いて行ったオゾン-テルペン類化学物質の化学反応ならびに SOA 生成量の数値解析結果を示した。まず、気相反応と SOA 生成現象をマクロに記述する反応速度定数 k_b ならびに分配定数 Y を用いた数値解析結果を示すと共に、対応する実験結果と比較した結果を行った。SOA 生成に関するマクロで定性的な予測は可能であるが、定量的な予測精度を保持したモデルではないということが確認された。定量的な予測精度を保持する予測手法を構築するため、気相反応と SOA 生成・成長現象を粒度分布レベルで記述する区分分割法ならびに反応速度定数 k_b 、分配定数 $Y(v,t)$ を用いた数値解析結果を示すと共に、対応する実験結果と比較した結果を示した。反応初期の SOA の粒度分布形成を区分分割法で解析した結果、分割数が多くなるに従い実験結果と一致し、分割数が解析精度に依存することが確認された。本研究での条件下では、10~480 [nm] の粒径を 20 区分以上することで一定精度の粒度分布予測が可能となる。また、オゾン-リモネン反応による SOA 生成に瞬時的な凝集核生成モデル(Burst Nucleation Model)を導入することで、初期 SOA 生成と粒度分布予測の精度が改善されることを確認した。しかし、SOA のピーク個数濃度が粒径レンジの大きい側へシフトする様相を十分に再現することができなかった。本報が対象とする反応場では、粒子同士の衝突凝集現象は粒度分布変化に支配的な影響を及ぼさないと推察されるため、オゾン-リモネン反応に伴う SOA 生成ならびに粒度分布変化を高精度で予測するためには粒子同士の衝突凝集反応以外での反応生成項のモデル化が必要である。この点は今後の大きな課題である。

[参考文献]

- 4-1) Douglas W. Dockery, C. Arden Pope, Xiping Xu, John D. Spengler, James H. Ware, Martha E. Fay, Benjamin G. Ferris, and Frank E. Speizer : An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities, *The New England Journal of Medicine*, vol.329, pp.1753-1759, 1993
- 4-2) Ito K and Harashima H : Fundamental Chamber Experiment on Indoor Secondary Organic Aerosol Derived from Ozone / VOC reactions, *JAABE*, vol. 7, no.2, pp. 419-425, 2008
- 4-3) Kato S., and Murakami S. : New ventilation efficiency scales based on spatial distribution of contaminant concentration aided by numerical simulation, *ASHRAE Transactions* 94(2): pp. 309- 330, 1988
- 4-4) Kerminen VM and Kulmala M : Analytical formula connecting the “real” and the “apparent” nucleation rate and the nuclei number concentration for atmospheric nucleation events, *Journal of Aerosol Science*, 33, 609-622, 2002
- 4-5) Hidy G. M. : On the theory of the coagulation of noninteracting particles in brownian motion, *Journal of Colloid Science*, 20, pp. 123-144, 1965
- 4-6) Smoluchowski M. von : Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen, *Z. Phys. Chem.* 92, pp. 124-168, 1917
- 4-7) Takahashi K and Kasahara M : A Theoretical Study of the Equilibrium Particle Size Distribution of Aerosols, *Atmospheric Environment*, Vol.2, pp.441-453, 1968
- 4-8) Weschler CJ. : Changes in indoor pollutants since the 1950s, *Atmospheric Environment*, 43, pp. 153-169, 2009
- 4-9) Weschler CJ. : Ozone’s Impact on Public health: Contributions from Indoor Exposures to Ozone and Products of Ozone- Initiated Chemistry, *Environmental Health Perspectives*, Colume 114, Number 10, pp. 1489-1496, 2006
- 4-10) Wolkoff P, Clausen PA, Wilkins CK and Nielsen GD : Fromation of Strong Airway Irritants in Terpene / Ozone Mixture, *Indoor Air*, 10, pp. 82-91, 2000
- 4-11) 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, pp 37-43, 2005
- 4-12) 伊藤一秀, 原嶋寛 : 室内環境中でのオゾン-テルペン反応に伴う SOA 核生成に関する基礎的考察, *日本建築学会環境系論文集*, No. 642, pp957-963, 2009

- 4-13) 高橋幹二, 日本エアロゾル学会(編) エアロゾル学の基礎, 森北出版
- 4-14) 所千晴, 岡野靖彦, 佐々木弘 : 動的光散乱法による単分散ラテックス粒子の凝集速度測定に関する基礎的研究, 資源と素材, 15, Vol.116, pp. 193-197, 2000
- 4-15) 中曾浩一, 島田学, 奥山喜久夫 : 凝集粒子の生成・成長過程のシミュレーション, エアロゾル研究, 15, pp. 226-233, 2000
- 4-16) 村上周三, 加藤信介, 永野紳一郎, 田中幸彦 : 移流の卓越する室内気流における沈降を伴う浮遊微粒子の拡散, 空気調和・衛生工学会論文集, No.40, pp. 37-45, 1998
- 4-17) Fan ZH, Liou P, Weschler CJ, Fiedler N, Kipen H, Zhang JF. Ozone-initiated reactions with mixtures of volatile organic compounds under simulated indoor conditions. *Environmental Science & Technology* 2003;37(9):1811-21.
- 4-18) Docherty KS, Wu W, Lim YB, Ziemann PJ. Contributions of organic peroxides to secondary aerosol formed from reactions of monoterpenes with O₃. *Environmental Science & Technology* 2005;39(11):4049-59.
- 4-19) Sarwar G, Corsi R, Allen D, Weschler CJ. The significance of secondary organic aerosol formation and growth in buildings: experimental and computational evidence. *Atmospheric Environment* 2003;37(9-10):1365-81.
- 4-20) Sarwar G, Olson DA, Corsi RL, Weschler CJ. Indoor fine particles: the role of terpene emissions from consumer products. *Journal of the Air & Waste Management* 2004;54(3):367-77.
- 4-21) Weschler CJ. Ozone's impact on public health: contributions from indoor exposures to ozone and products of ozone-initiated chemistry. *Environmental Health Perspectives* 2006;114(10):1489-96.
- 4-22) Nazaroff WW, Weschler CJ. Cleaning products and air fresheners: exposure to primary and secondary air pollutants. *Atmospheric Environment* 2004;38(18):2841-65.
- 4-23) Destailhats H, Lunden MM, Singer BC, Coleman BK, Hodgson AT, Weschler CJ, et al. Indoor secondary pollutants from household product emissions in the presence of ozone. A bench-scale chamber study. *Environmental Science & Technology* 2006;40.
- 4-24) Coleman BK, Lunden MM, Destailhats H, Nazaroff WW. Secondary organic aerosol from ozone-initiated reactions with terpene-rich household products. *Atmospheric Environment* 2008;42(35):8234-45.

- 4-25) Friedlander SK. Smoke, dust and haze e fundamentals of aerosol behavior. John Wiley & Sons, Inc; 1977.
- 4-26) Weber RJ, Marti JJ, McMurry PH, Eisele FL, Tanner DJ, Jefferson A. Measured atmospheric new particle formation rates: Implications for nucleation mechanisms. Chemical Engineering Communications 1996;151:53-64.
- 4-27) Kerminen VM, Kulmala M. Analytical formula connecting the “real” and the “apparent” nucleation rate and the nuclei number concentration for atmospheric nucleation events. Journal of Aerosol Science 2002;33:609-22.
- 4-28) Dal Maso M, Kulmala M, Lehtinen KEJ, Makela LM, Aalto P, O’Dowd CD. Condensation and coagulation sink and formation of nucleation mode particles in coastal and boreal forest boundary layers. Journal of Geophysical Research 2002;107:8097-106.
- 4-29) Leskinen AP, Kulmala M, Lehtinen FEJ. Growth of nucleation mode particles: source rates of condensable vapour in a mog chamber. Atmospheric Environment 2008;42:7405-11.
- 4-30) Seinfeld JH, Pandis SN. Atmospheric chemistry and physics, from air pollution to climate change. 2nd ed. Wiley; 2006. pp.412-417.
- 4-31) Nielsen PV, Allard F, Awbi HB, Davidson L, Schalin A, editors. REHVA guidebook no.10 computational fluid dynamics in ventilation design. REHVA; 2007.
- 4-32) Zhang Z, Chen Q. Comparison of the Eulerian and Lagrangian methods for predicting particle transport in enclosed spaces. Atmospheric Environment 2007;41:5236-48.
- 4-33) Lai ACK. Particle deposition indoors: a review. Indoor Air 2002;12:211-4.
- 4-34) Hussein T, Hruska A, Dohanyosova P, Dzumbova L, Hemerka J, Kulmala M, et al. Deposition rate on smooth surfaces and coagulation of aerosol particles inside a test chamber. Atmospheric Environment 2009;43:905-14.
- 4-35) Atkinson R, Hasegawa D, Aschmann SM. 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 1990;22:871.
- 4-36) Atkinson R, Arey J. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. Atmospheric Environment 2003;37:S197-219.
- 4-37) Sørensen DN, Weschler CJ. Modeling gas phase reactions in indoor environments using computational fluid dynamics. Atmospheric Environment 2002;36(1):9-18.

- 4-38) Cano-Ruiz JA, Kong D, Balas RB, Nazaroff WW. Removal of reactive gases at indoor surfaces: combining mass transport and surface kinetics. *Atmospheric Environment* 1993;27A(13):2039-50.
- 4-39) Tominaga Y, Stathopoulos T. Turbulent Schmidt number for CFD analysis with various types of flowfield. *Atmospheric Environment* 2007;41:8091-9.
- 4-40) Sarwar G, Corsi R. The effects of ozone/limonene reactions on indoor secondary organic aerosols. *Atmospheric Environment* 2007;41:959-73.

第 5 章

オゾン壁面沈着フラックスの湿度依存性と モデル化

第5章 オゾン壁面沈着フラックスの湿度依存性とモデル化

5.1 はじめに

室内環境中のオゾン(Ozone)には二面性がある。一つは強い酸化力による室内環境除染のための薬剤としての側面、一つは健康影響が懸念される汚染物質としての側面であろう。室内空気中のオゾンを対象とした研究のトレンドを俯瞰すれば特に後者の視点での研究蓄積が多い。オゾンに対する暴露と疾病率や致死率に正の相関が見られることは多くの研究者によって報告されており、特に先進諸国では人々の室内滞在時間が長いために室内環境中でのオゾン暴露による健康影響問題が懸念されている。

室内環境中でのオゾン暴露の問題に対する取り組みは、正確な室内濃度の把握(場の管理)と実際の暴露濃度の評価(個人暴露量の管理)から始まると云えよう。特に室内空気環境設計を行う上での必須技術であるオゾン濃度の数値予測という観点では、オゾン発生源の把握とモデル化、移流拡散性状の把握に加え、室内の各壁面や什器表面での沈着現象を正しくモデル化し、予測評価モデルへの組み込みを行うことが重要となる。オゾンの発生源、移流拡散、沈着および他の化学物質との反応現象等を考慮した計算流体力学 CFD ベースの数値予測手法のモデリングや精度検証に関する研究成果も比較的多く報告されており、汚染物質としてのオゾン濃度の予測評価手法はある程度研究の方向性が定まりつつあるといえる。

一方、オゾンの強い酸化力に着目した除染剤としてのオゾン利用に関しても、近年盛んに報告されるようになってきている。医薬品製造および医療分野では、高い清浄環境が要求される空間の除染に従来はホルムアルデヒドガスを利用する手法が採用されてきた^{5-11,12,13)}。しかし、ホルムアルデヒドはシックハウス症候群や化学物質過敏症の原因物質とされ、厚生労働省による室内濃度指針値が規定されていると共に建築基準法でもその室内使用量(正確には建材からのホルムアルデヒド放散量)が規制されている。こうした背景からホルムアルデヒドガスに替わる薬剤や除染法に関する研究が盛んに行われている。オゾンガスの他、過酸化水素ガス、二酸化塩素ガスおよび酸化エチレンガス等が代替剤として有力視され議論されている。ガス体による室内環境除染の基本は、各壁面や什器表面に存在する各種微生物ならびにウイルスを効率的に殺滅することであり、空間の濃度、温湿度および暴露時間などの制御因子と殺滅対象の死滅率との関係性、即ち除染効率を議論することにある。オゾンは、室温環境下での種々の微生物やウイルスへの効果が報告されており、除染剤として有力な選択肢となりうると期待されている。除染剤としてのオゾン利用

に関する大きな課題は、各種制御因子と除染効率を定量的に評価するための知見が十分に整理されていないことにある。例えばオゾンは湿度の影響を受け易く、低湿度環境下で除染効率が低下するとの報告がある^{5-11,12,13)}。また、オゾンと殺滅対象となる微生物の反応現象を議論するためには、その基本情報としてオゾンの各表面への沈着現象の把握が挙げられる。仮に微生物とオゾンとの二次反応現象が微生物が付着している建材表面で起こるとするならば、気相側から建材表面へオゾンが沈着した後、もしくは沈着と同時にオゾンと微生物との反応が起こると推察される。すなわち、固有の材料表面へのオゾンの沈着量を精度よく予測することが除染効率を定量的に評価する第一段階と考えられる。

前述のとおり、室内環境中でのオゾン濃度ならびに沈着量の予測モデルに関する一定の研究蓄積はあるもの、特に沈着現象の湿度依存性に関しては、その影響が指摘されているものの、具体的なモデル化の方針が示されるには至っていないのが現状である。

このような背景のもと、本研究では、オゾンの沈着現象を再現する上で重要となる沈着速度 (Deposition Velocity) や沈着確率を表現する Mass Accommodation Coefficient (または Reaction Probability) の湿度依存性に関して、特に Peer Review Journal に投稿された既往実験結果をレビューした上で、湿度依存性を陽に組み込んだ沈着フラックスのモデル化に関して議論する。

5.2 オゾンの壁面沈着モデル

ガス状物質が気中から固体表面上へ移動する現象は、沈着 (Deposition) または吸着 (Adsorption) と汎用的に表現される。沈着という現象はエアロゾル相を対象とした場合に用いられる場合がある。また、過酸化水素蒸気については、吸着分解 (Decomposition) との表現が用いられている。これまでのオゾンガスを対象とする場合には「沈着」と表現されることが多く、本章においてもこの表現を踏襲する。

これまでのオゾン壁面沈着モデルは、気相側の参照濃度と壁面沈着相濃度のポテンシャル差を駆動力としたモデル化ではなく、気相側参照濃度と流体性状のみを駆動力として表現したモデル化が主流である。本研究でもこのモデル化の方針を踏襲する。

壁面表面に形成される濃度境界層外側を参照濃度として用いる場合のオゾン壁面沈着フラックスは以下のように記述される。

$$J_d = -v_d \cdot C_\infty \quad (5-1)$$

ここで、 v_d は沈着速度(Deposition Velocity)[m/s]、 C_∞ は濃度境界層外側の参照濃度[ppm]を示す。

沈着速度は表面濃度をゼロとした場合の物質伝達率に相当するため、沈着速度の逆数は、壁面反応に対する物質伝達抵抗と見なすことができ、室内環境下では流体の輸送抵抗と建材表面での沈着抵抗に大別し、両者の和として次式で表現される。

$$\frac{1}{v_d} = r_0 = r_t + r_s = \frac{1}{v_t} + \frac{1}{v_s} \quad (5-2)$$

ここで、 r_0 :表面での沈着分解に関する全体抵抗
(the Overall Resistance)[s/m]

r_t :流体による輸送抵抗(Transport Resistance)[s/m]

r_s :表面沈着抵抗(Surface Uptake Resistance)[s/m]

v_t :輸送現象由来の沈着速度

(Transport-limited Deposition Resistance)[m/s]

v_s :反応現象由来の沈着速度または表面近傍(粘性底層内)の沈着速度

(Reaction-limited Deposition Velocity or Surface Deposition Velocity)[m/s]

(5-2)式を見れば、沈着速度という概念は建材表面までの流体による輸送と表面反応との相互作用の影響を含んだものと定義できる。この場合においても、粘性底層内の拡散抵抗と平衡沈着濃度の決定において r_s を考慮するものの、濃度のポテンシャル差を駆動力とする記述ではなく、オゾン壁面沈着後の表面濃度形成効果に関しては r_s に負担させるモデル化となっている。

参照濃度を境界層の外側ではなく、壁面の極近傍、特にオゾン分子の平均自由行程の長さスケールに設定した場合には、分子運動論の基礎学理より、壁面沈着フラックスが次式で定義される⁵⁻²⁵⁾。

$$J_s = -\gamma \cdot \frac{\langle v \rangle}{4} C_s \quad (5-3)$$

ここで、 γ :沈着または反応確率

(Mass Accommodation Coefficient または Reaction Probability)[-]

C_s :表面近傍の参照濃度(厳密には、表面から $2\lambda/3$ の距離での参照濃度、

λ はオゾン分子の平均自由行程)[ppm]

$\langle v \rangle$:Boltzmann velocity[m/s]

(5-3)式中の γ および $\langle v \rangle$ は次式で示される。

$$\gamma = \frac{r_r}{r_c} \quad (5-4)$$

$$\langle v \rangle = \left[\frac{8kT}{\pi m} \right]^{1/2} \quad (5-5)$$

ここで、 r_r : 固体表面に衝突したオゾンのうち表面で取り除かれる量
 r_c : 固体表面に衝突するオゾンの総量
 k : Boltzmann constant[J/K]
 T : 絶対温度[K]
 m : 一分子の質量[kg]

即ち、 γ 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。また、室温環境下($T=293$ [K])でのオゾンの Boltzmann velocity $\langle v \rangle$ は 360m/s 程度である。

(5-2)式の v_s (反応現象由来の沈着速度または表面近傍(粘性底層内)の沈着速度)と(5-3)式の Mass Accommodation Coefficient ならびに Boltzmann velocity は以下のように関連付けられる。

$$v_s = \gamma \cdot \frac{\langle v \rangle}{4} \quad (5-6)$$

また、(5-2)式の v_t (輸送現象由来の沈着速度)は以下のような与え方が提案されている。

$$v_t = \frac{u^*}{\Gamma} \quad (5-7)$$

ここで、 u^* は壁面摩擦速度[m/s]、パラメータである Γ は空気の動粘性係数、乱流拡散およびオゾンの分子拡散係数の関数として定義される。これらを整理すると(5-2)式は以下のようなになる。

$$\frac{1}{v_d} = \frac{1}{v_t} + \frac{1}{v_s} = \frac{1}{\frac{u^*}{\Gamma}} + \frac{1}{\gamma \cdot \frac{\langle v \rangle}{4}} \quad (5-8)$$

(5-3)式は平均自由行程スケールで成立する為、CFD を用いた解析に適用する場合、流れ場解析で必要とされる長さスケールと大きな相違が生じる。この点については、壁座標(Wall Unit) $y^+ < 1$ の条件下で成立するよう分子拡散係数を用いた補正方法が提案されている((5-9)式)⁵⁻⁸⁾。

$$J_s = -\frac{\gamma \cdot \frac{\langle v \rangle}{4}}{1 + \gamma \cdot \frac{\langle v \rangle}{4} \cdot \frac{\Delta y_1}{D_0}} C \Big|_{y=\Delta y_1} \quad (5-9)$$

ここで、 D_0 は気中でのオゾンの分子拡散係数 [m^2/s]、 Δy_1 は壁面第一セルの定義点距離を示す。

(5-1)式や(5-9)式を CFD に組み込んだ上で室内環境中でのオゾン濃度場を評価するためには、当然のことながら適切なパラメータ設定が必要になる。

5.3 オゾンの Deposition Velocity および

Mass Accommodation Coefficient に関する既往研究

既往研究では、各種建材に対するオゾンの沈着速度 v_d および沈着確率 γ に関する推定結果が数多く報告されており、その代表例を表-5.1 に整理して示す。表-5.1 に示すとおり、オゾンの v_d および γ に関する推定結果は、建材により大きな幅を有していることがわかる。加えて、同一建材でも値にばらつきが確認できる結果となっている。その一因として、チューブ法、チャンバー法といった実験方法の差異、すなわち物質伝達性状の異なる環境下で実験が行われていることや実験時の濃度依存性や温湿度依存性による影響等が推察される。

Reiss らはチューブ法による相対湿度を変化させた場合の Latex Paint 表面における γ の推定結果を報告しているが、彼らは相対湿度の上昇に伴い γ の推定値が大きくなること、すなわち γ の(気相側)湿度依存性を指摘している⁵⁻³⁰⁾。さらに Grøntoft らは、オゾンの沈着速度の湿度依存性について、既往の知見と自身のチャンバー法による実験結果を踏まえながら、建材を中心とした 24 種類の材料に関する(5-2)式中の表面極近傍の沈着速度 v_s のデータベースを整備した結果を報告している⁵⁻³¹⁾。Grøntoft らの報告には、コンクリートや石材系の材料表面に対するオゾンの沈着速度の湿度依存性には、相対湿度 50%前後で極小値をとるような二次関数的なふるまいが示されているが、室内環境中に存在する建材表面に対するオゾンの γ または v_s のほとんどは、相対湿度の上昇に伴い γ または v_s の値が大きくなる傾向が確認されている^{5-31,32,33)}。

また、オゾンガスを用いた室内環境除染の報告では、相対湿度の上昇に伴い殺滅対象となる微生物またはウイルスの死滅率が高まるという指摘もある。当然のことながら、相対湿度の上昇に伴う微生物の活性・挙動変化やオゾン由来の活性酸素(O_2^-)

や・OH)の発生量の増大等も考えられる。しかしながら、相対湿度の上昇に伴う壁面への沈着フラックスの増大があるとするならば、その影響を定量的に把握することは一定の価値があると考えられる。そこで次節では、オゾンの壁面沈着現象に関する湿度依存性を考慮した沈着フラックスのモデル化を検討する。

表-5.1 既往研究で報告されている各種建材に関する v_d および γ に関する推定値

Material	v_d [cm/s]	γ [-]	Temp. [°C]	RH [%]	Reference
New carpet	0.25 - 0.54	4.6×10^{-5} - 3.7×10^{-4}			Coleman et al. ²⁷⁾
Used carpet	0.32 - 0.36	1.6×10^{-4} - 3.1×10^{-4}	23±1	10±1	
New plastic	0.06 - 0.18	8.4×10^{-6} - 4.2×10^{-5}			
Used carpet	0.032±0.0043 - 0.7±0.4				Klenø et al. ⁵⁻³⁸⁾
Stainless steel (hand polished)	0.010±0.0049	—	21±2	50±5	
Glass	0.00007 - 0.00016				Nicolas et al. ⁵⁻²⁸⁾
Carpet	0.039 - 0.077	—	23	48-52±1	
Wall paper	0.081 - 0.082				
Glass	—	$< 1.1 \times 10^{-7}$			Ito et al. ^{5-9,34,35)}
SUS304	0.0284 - 0.0286	3.4×10^{-6}	23±0.1	30±10	
Wall paper	0.0196 - 0.0197	2.3×10^{-6}			
Plywood	0.0650 - 0.0677	8.7×10^{-6}			
Plywood	0.0050 - 0.030	5.8×10^{-7} - 4.7×10^{-6}			Sabersky et al. ⁵⁻²⁹⁾
Nylon	0.0005 - 0.032	5.5×10^{-8} - 5.1×10^{-6}	22	50	
Cotton muslin	0.0150 - 0.109	1.9×10^{-6} - 2.0×10^{-4}			
New carpet	0.003 - 0.04	3×10^{-7} - 6.5×10^{-6}			Poppendieck et al. ⁵⁻²⁴⁾
Gypsum wallboard with vinyl wallpaper	0.003	3×10^{-7} - 4×10^{-7}	25±1.5	50	

5.4 湿度依存性を組み込んだオゾンの壁面沈着モデルの提案とパラメータ同定

前述のとおり，オゾンの壁面沈着現象には湿度との依存関係が指摘されている．本節では，湿度との依存関係を再現する数理モデルを検討すると共に，既往研究を参考に検討した数理モデルのモデルパラメータの同定結果を報告する．

5.4.1 湿度依存性を組み込んだオゾンの壁面沈着モデルの提案

(5-3)式に示した沈着確率 γ を用いた沈着フラックスのモデル化では，オゾンの熱運動速度の影響を直接考慮している．即ち，雰囲気温度が上昇すると，(5-5)式で示した Boltzmann velocity ($\langle v \rangle$) が大きくなり，比例してオゾンの壁面沈着フラックスが増大する．図-5.1 に Boltzmann velocity と温度 T の関係を示す． γ は壁面で衝突した一定量のオゾンに対する分解除去割合を示すものであり，この場合定数として扱われることが多い．即ち，(5-3)式のモデル化をベースとするならば，温度依存性は Boltzmann velocity の変化で表現されていると仮定し，湿度依存性は γ に負担させるのが妥当である．Grøntoft らは，材料表面に吸着している水分子がオゾンの沈着現象に及ぼす影響に関して，実験結果をもとに考察している^{5-31,32,33}．本研究では，気相側(空気側)の湿度が変化した場合に材料表面の水分子相が変化する(吸着等温線の影響)結果として γ が変化すると仮定し， γ に対する湿度影響により補正を施す．この場合の γ のモデル化を以下に示す．

$$\gamma' = f(\phi) \cdot \gamma \quad (5-10)$$

ここで， γ' は湿度依存に関する補正を施した Mass Accommodation Coefficient[-]， $f(\phi)$ は補正関数， ϕ は壁面近傍での局所平衡相対湿度[-]を示す．この補正関数については，様々な候補が考えられるが，本研究では既往実験結果への適合性を鑑みて指数関数を仮定する．

$$f(\phi) = \exp(k_{s\phi} \cdot \phi) \quad (5-11)$$

ここで， $k_{s\phi}$ は補正係数[-]を示す．また，この補正後の(5-3)式および(5-9)式を以下に示す．

$$J_s = -\gamma' \cdot \frac{\langle v \rangle}{4} C_s \quad (5-12)$$

$$J_s = -\frac{\gamma' \cdot \frac{\langle v \rangle}{4}}{1 + \gamma' \cdot \frac{\langle v \rangle}{4} \cdot \frac{\Delta y_1}{D_0}} C \Big|_{y=\Delta y_1} \quad (5-13)$$

(5-13)式の分母は，分子の平均自由行程スケールから CFD スケールへの拡張に関

する分子拡散係数を用いた γ の補正を示す。壁面緊張の平均自由行程スケールから $y^+ \sim 1$ のスケール間の拡散移動に対する湿度影響は無視できると判断し、(5-13)式分母中の γ には湿度依存性補正を施していない。

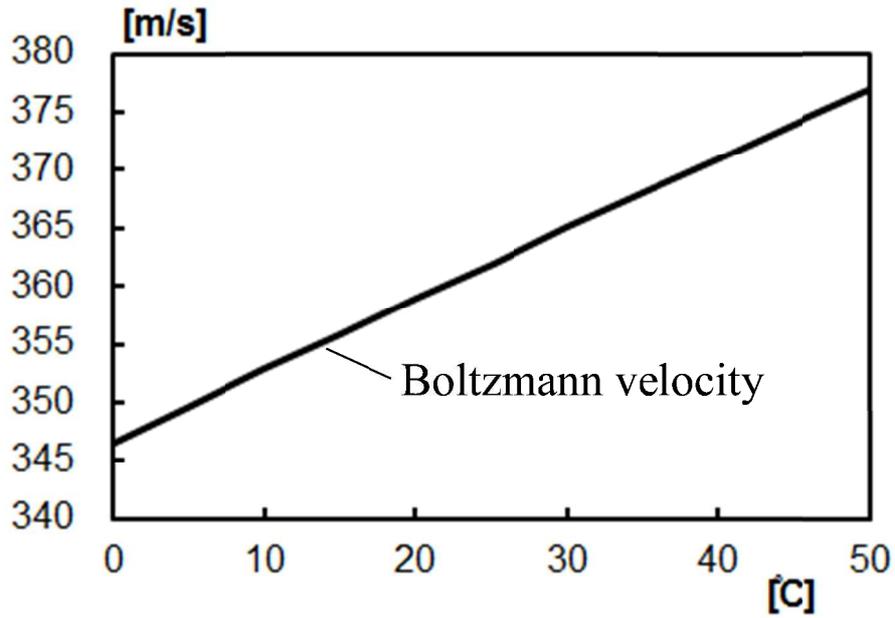


図-5.1 既往研究で報告されている各種建材に関する v_d および γ に関する推定値

5.4.2 湿度依存型モデルのパラメータ同定

本節では、前節で提案した湿度依存性を陽に組み込んだモデルのモデルパラメータ同定を行う。ここでは、Grøntoft らおよび Reiss らの実験結果を対象とする。Grøntoft らは、空気温度 22°C 一定の条件下で相対湿度を変化させた場合での v_s の推定結果を報告している。Reiss らは Latex paint に関する γ の湿度依存性を報告しているが、空気温度条件は明らかにされていない。しかしながら、彼らの報告は室内環境中でのオゾンの沈着現象を対象としており、温度条件も室温環境下を想定して実施されたものと推察される。本研究では室内環境中で表面仕上げ材として使用可能性のある Untreated woodwork(木材), Wool carpet(ウール素材カーペット), Wall paper(壁紙), Paintings(ペイント), Activated carbon cloth(布状活性炭), Coarse composition panels(複合パネル), Latex paint(ラテックス塗料), Coarse concrete(粗コンクリート), Fine concrete(粗密コンクリート)を対象にモデルパラメータの同定を実施する。モデルパラメータの同定のため、(5-10)および(5-11)式を以下のように扱う。

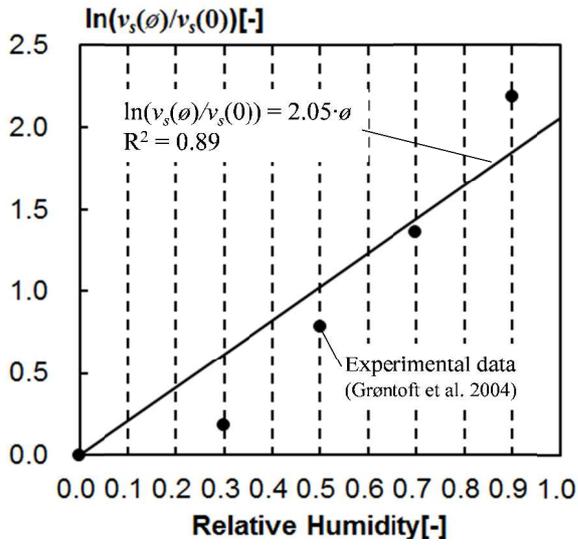
$$\ln\left(\frac{\gamma(\phi)}{\gamma(0)}\right) \quad \text{or} \quad \ln\left(\frac{v_s(\phi)}{v_s(0)}\right) = k_{s\phi} \cdot \phi \quad (5-14)$$

図-5.2 および 5.3 には実験結果のプロットに加えて、モデルパラメータ同定結果を重ねて示す。グラフは、縦軸を相対湿度 0[-]での v_s または γ で各々を無次元化した値(自然対数軸)、横軸は相対湿度[-]をプロットしている。図中のパラメータは、最小二乗法による線形回帰分析により同定した。Latex paint については、相対湿度 0.04[-]での実験値を相対湿度 0[-]の値として取り扱った。同定されたモデルパラメータ $k_{s\phi}$ の一覧を表-5.2 に整理して示す。図-5.2 および表-5.2 に示す通り、Untreated woodwork, Wool carpet, Wall paper, Paintings, Activated carbon cloth, Latex paint は、相対湿度の上昇に伴い v_s または γ が増大する傾向が確認され、近似式も比較的高い相関関係($R^2 > 0.82$)が得られた。Coarse composite panels の近似精度は前者の材料と比較した場合に若干劣る($R^2 = 0.66$)ものの、湿度依存性に対する傾向は同様である。しかし、図-5.3 に示すように、Concrete 系の材料に関しては、他の材料は明らかに異なる傾向を示す。Coarse concrete は相対湿度の増加に伴い v_s の値が減少している。Fine concrete は相対湿度が 0.5[-](=50%)で最小となる様相が確認できる。また、石系の材料表面に関しても同様の傾向が報告されている。

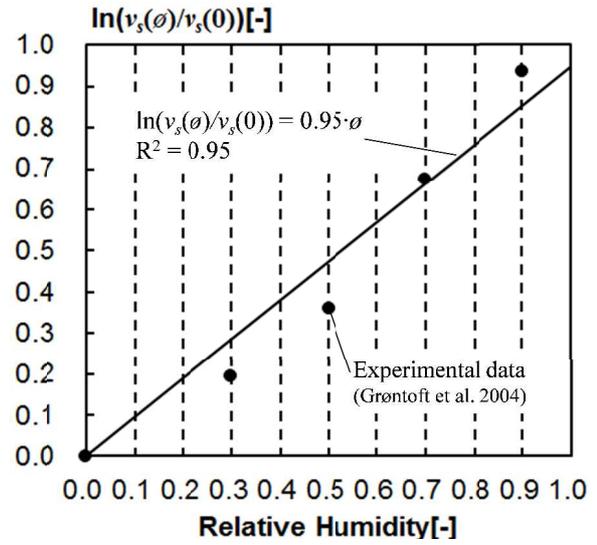
Concrete 系や石材系の材料に関する沈着速度の湿度依存性に関する一考察として、Grøntoft は水分子が材料表面に単一層を形成すると仮定したモデルを提案している

5-31,32,33). 低湿度域では材料表面にオゾンが直接沈着する現象と形成された水分子層のみにオゾンが沈着すると仮定している. 例えば, 木材表面は, 相対湿度 30%で水分子層が形成され, 以降は水分子層にオゾンが沈着する. 相対湿度 30%以降の沈着速度は, 指数関数的な単調増加でモデル化されている. Concrete 系や石材系の材料は, 相対湿度 50%付近で高湿度域へと移行するとされている. また, Grøntoft は前述と異なるアプローチでのモデリングも検討しているが, オゾンの沈着速度の湿度依存性に関する物理化学的メカニズムに関しては, 現在でも統一した見解が得られていないのが実情である.

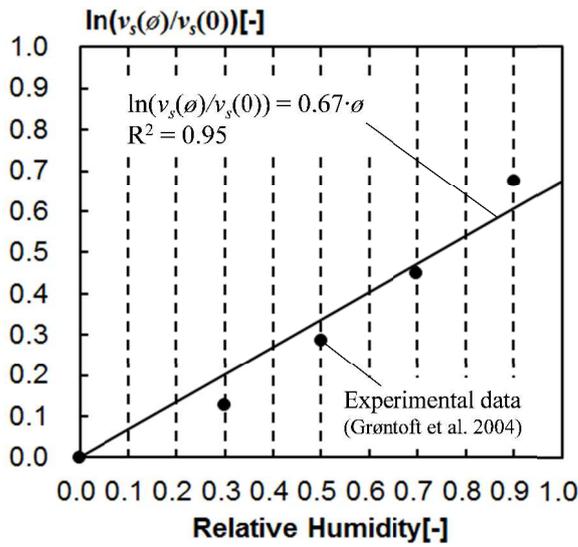
本節では, オゾンの壁面沈着現象に関する湿度依存性に関する数理モデルの検討ならびに既往の研究成果を用いたパラメータ同定の結果を示した. Untreated woodwork(木材), Wool carpet(ウール素材カーペット), Wall paper(壁紙), Paintings(ペイント), Activated carbon cloth(布状活性炭), Coarse composition panels(複合パネル), Latex paint(ラテックス塗料)といった材料については, 湿度の上昇と共に沈着速度または沈着確率が指数関数的に増加する関係が明確に確認され, 実用上十分な近似精度が得られた. しかしながら, 前述のとおり, 気相の湿度と壁面での平衡水蒸気濃度, 表面オゾン濃度との関係が十分に解明されていないため, (5-11)式で示した指数関数表現が必要十分に反応メカニズムを記述するモデルとなっているかは, 継続した議論が必要である. 特に Concrete 系や石材系の材料は, 他の材料と異なる傾向が確認されているが, その物理化学的メカニズムに関しては, 不明な点が多く, 適切なモデル化に関しては今後の課題である.



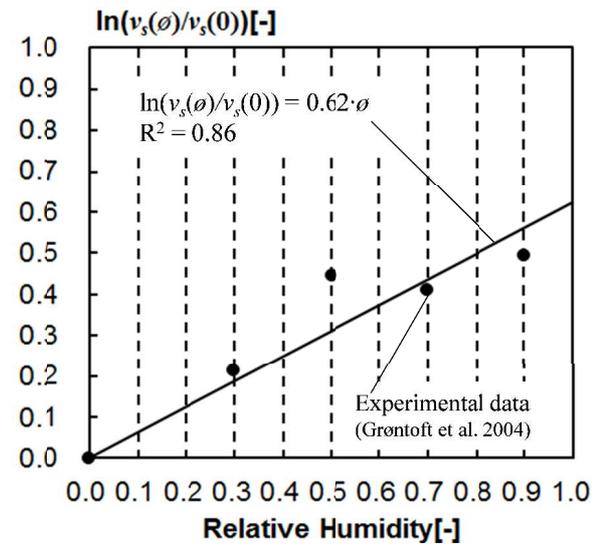
(A) Untreated woodwork – coarse, soft, fresh



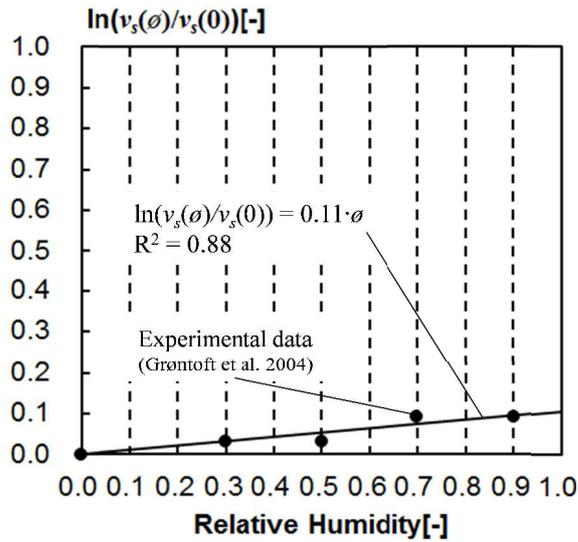
(B) Wool carpet



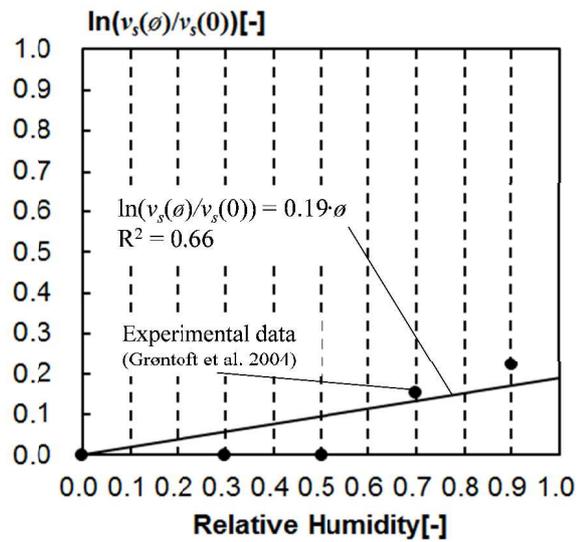
(C) Wall paper



(D) Paintings

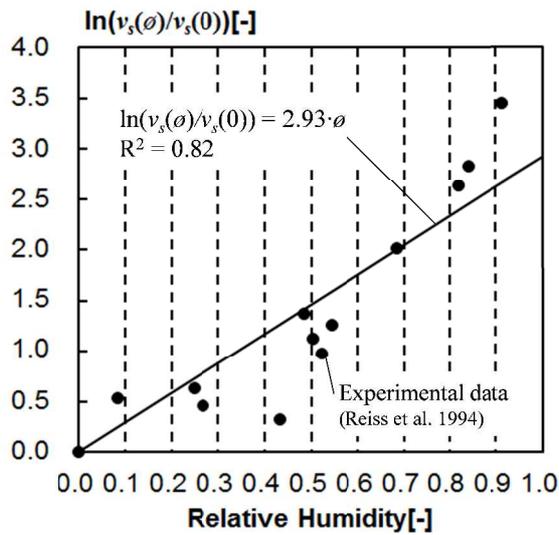


(D) Activated carbon cloth



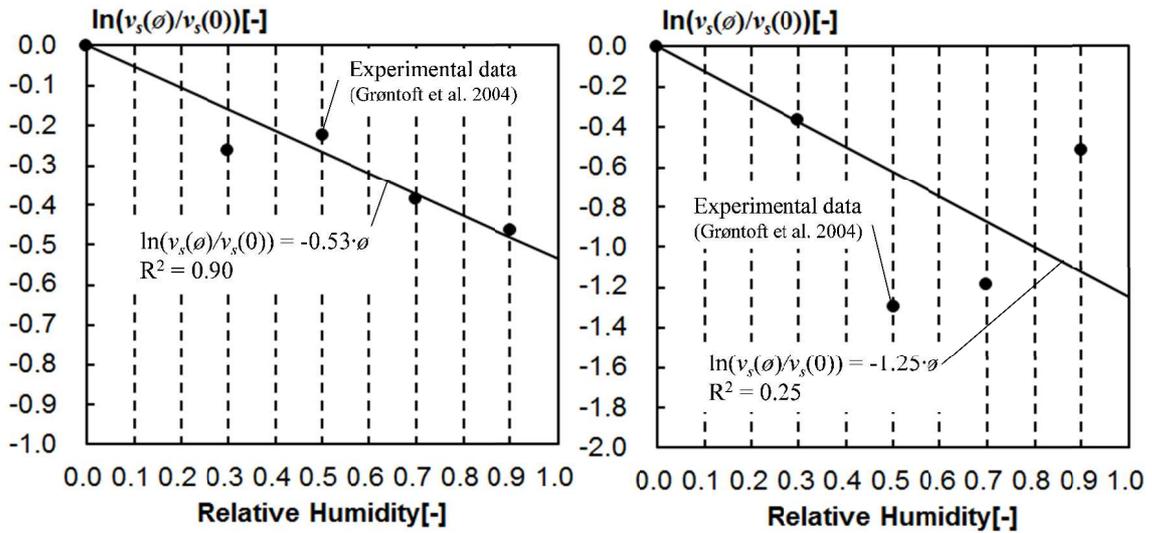
(E) Coarse composite panel—

tree wool, stone wool



(F) Latex paint

図-5.2 既往の実験結果に基づくモデルパラメータの同定結果



(A) Coarse concrete

(B) Fine concrete

図-5.3 コンクリート系材料に関するモデルパラメータの同定結果

表-5.2 図-5.2 および 5.3 で同定された補正係数および相関係数の一覧

Material	$k_{s\phi}$ [-]	R^2 [-]
Untreated woodwork – coarse, soft, fresh	2.05	0.89
Wool carpet	0.95	0.95
Wall paper	0.67	0.95
Paintings – mean of oil and tempera painting	0.62	0.82
Activated carbon cloth	0.11	0.88
Coarse composite panel – tree wool, stone wool	0.19	0.66
Latex paint	2.93	0.82
Coarse concrete	-0.53	0.90
Fine concrete	-1.25	0.25

5.4.3 湿度依存型パラメータ $k_{s\phi}$ の γ 型モデルへの適用

本節では、これまで整理した湿度依存型の沈着モデルを既往研究の実験結果(γ の同定結果)へ適用する。伊藤らは、8種類の建材を対象とした Mass Accommodation Coefficient, γ の測定結果を報告している。実験は、空気温度 $20\pm 0.1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $30\pm 0.1\%$ の環境下で実施されている⁵⁻⁹⁾。本節では、Plywoodに関する実験結果を対象に本研究で作成した補正関数を適用し、 γ への湿度依存性を施した γ' を試算した結果を図-5.4に示す。Plywoodの γ に対する補正係数は、Untreated woodworkの補正值($k_{s\phi}=2.05$)を用いた。図-5.4に示す通り、相対湿度0%を基準とした場合、相対湿度が変化することで γ' は7倍程度の範囲で変動する可能性があることが分かる。既往研究で報告されている沈着速度 v_d や沈着確率 γ の推定実験では、相対湿度10-50%の範囲で一定に制御された環境下で実施されることが多い。表-5.1に示す通り、オゾンの v_d や γ に関する推定結果には、同じ種類の建材においても推定値にばらつきが見られる。オゾンの沈着現象に対する湿度影響は無視し得ない程度に存在する為、実験や解析の際には湿度条件を明示して結果を示す必要性が高い。

また、オゾンガスを用いた室内環境除染を考えた場合には、高湿度場になるほど殺滅対象の微生物またはウイルスの死滅率が高くなるという知見が報告されている。殺滅対象が存在する材料表面にオゾンが沈着し、その後、対象との二次反応を仮定するならば、壁面での沈着相濃度が上昇することで除染効率も上昇する、とのメカニズムが説得性を持つ。

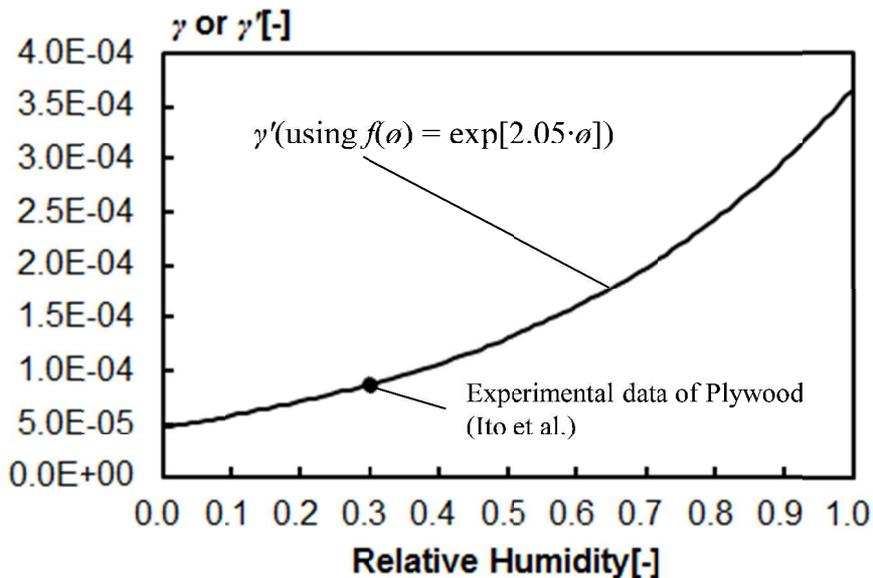


図-5.4 湿度依存性を考慮した Mass Accommodation Coefficient の予測結果

5.5 単純モデルルームを対象とした感度解析の概要

ここからは、前節までに整理した湿度依存性を組み込んだ沈着フラックスモデルの感度と室内のオゾン濃度分布に与える影響を確認するため、単純なモデル室内を対象とした CFD 解析を実施する。今回は、実用性を考慮し、RANS モデルでの検討を行う。解析対象は、単純な 2 次元気流が再現された縮小室モデルとする。

5.5.1 解析空間

本章で対象とした解析空間の概要を図-5.5 に示す。解析対象空間は、 $1500^X \times 300^Y \times 1000^Z$ [mm] の容積を有し、模型奥行き方向 (Y 方向) には均一となる 2 次元流れ場 (X-Z 面) が再現されるように設計されている。本報では、2 次元流れ場を対象とした検討を行う。

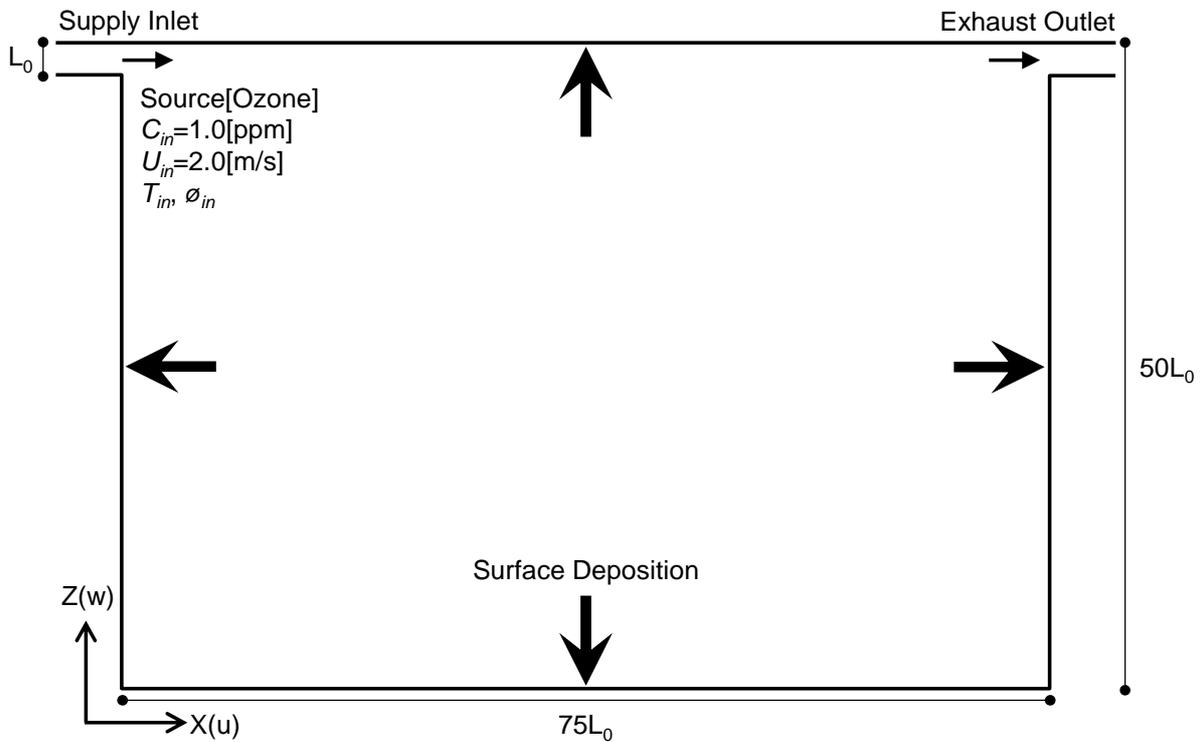


図-5.5 解析空間の概要

5.5.2 流れ場の解析概要

境界層粘性底層内の速度プロファイルならびに濃度境界層のプロファイルを詳細に解像するため、低 Re 型 k-ε モデル(AKN モデル)による解析を実施する。吹出風速は、 $U_{in}=2.0[m/s]$ とし、吹出気流の乱れ強さは実験値に基づき 1.5%とする。メッシュ分割については、壁座標 $y^+=1$ 以内に 1 メッシュ以上確保している。表-5.3 に流れ場解析に関する数値解析条件を纏めて示す。

表-5.3 解析および境界条件

Turbulence model	Low Re k-ε model(AKN model)
Mesh	172(X) × 152(Z)
Scheme	Convection term: Quick
Inlet Boundary	$U_{in}=2.0 [m/s]$, $k_{in}=3/2 \times (U_{in} \times 0.015)^2 [m^2/s^2]$ $\varepsilon_{in}=C_{\mu} \times k_{in}^{3/2} / l_{in} [m^2/s^2]$, $C_{\mu}=0.09$, $l_{in}=L_0 \times 1/7 [m]$, $L_0=0.02(\text{Slot width})[m]$
Outlet Boundary	$U_{out}=\text{free slip}$, $k_{out}=\text{free slip}$, $\varepsilon_{out}=\text{free slip}$
Wall treatment	Velocity : No slip $k _{wall} : \text{No slip}$, $\varepsilon _{wall} : \text{No slip}$

5.5.3 解析ケース

本研究では、壁面は断熱断湿条件であるとして定常計算によるオゾン濃度場、温度場および湿度場の解析を行う。オゾン濃度の輸送方程式を解く際、拡散項の乱流シュミット数は1を仮定した。表-5.4に感度解析ケースの一覧を示す。既往報告では、空気温度 20°C，相対湿度 0.3 [-] ±5%の環境下で実験が実施されているため、この温湿度条件を基準ケースとする。空気温度を 20°C 一定で相対湿度を 0, 0.3 および 0.8[-]の3パターンに分け、濃度場に与える影響を把握する。加えて、相対湿度 0[-]一定の条件における10から50°Cの範囲で空気温度を変化させた場合の濃度分布への影響も把握する。解析対象空間の周壁は断熱・断湿条件とし、吹出空気の温湿度を含めて、空間は一様の温湿度分布になる条件とした。模型周壁に設置する建材は Plywood とし、オゾンの湿度依存型の沈着モデルは(5-13)式を適用する。(5-13)式の分母の γ は、絶乾状態での値とする。 γ' について5.4.3節で検討した値を用いる(図-5.4)。

表-5.4 解析ケース一覧

Case	Temp.(T_{in})[°C]	RH(ϕ_{in})[-]	γ' [-]	C_{in} [ppm]	U_{in} [m/s]
T20RH0.0	20	0.0	4.70×10^{-5}	1.0	2.0
T20RH0.3		0.3	8.70×10^{-5}		
T20RH0.8		0.8	2.42×10^{-4}		
T10RH0.0	10	0.0	4.70×10^{-5}		
T35RH0.0	35		4.70×10^{-5}		
T50RH0.0	50		4.70×10^{-5}		

5.6 単純モデルルームを対象とした感度解析の結果

5.6.1 流れ場の解析精度

図-5.6 に低 Re 型 $k-\varepsilon$ モデルによる 2 次元流れ場の解析結果を、図-5.7 には、室内の代表的なラインにおける実験結果と解析結果の比較結果を示す。CFD による流れ場の解析結果は、実験模型内の流れ場をある程度再現できていることが確認できる。この流れ場を対象に湿度依存性を組み込んだ沈着モデルを組み込んだオゾン濃度場の感度解析を実施した結果を次節以降で説明する。

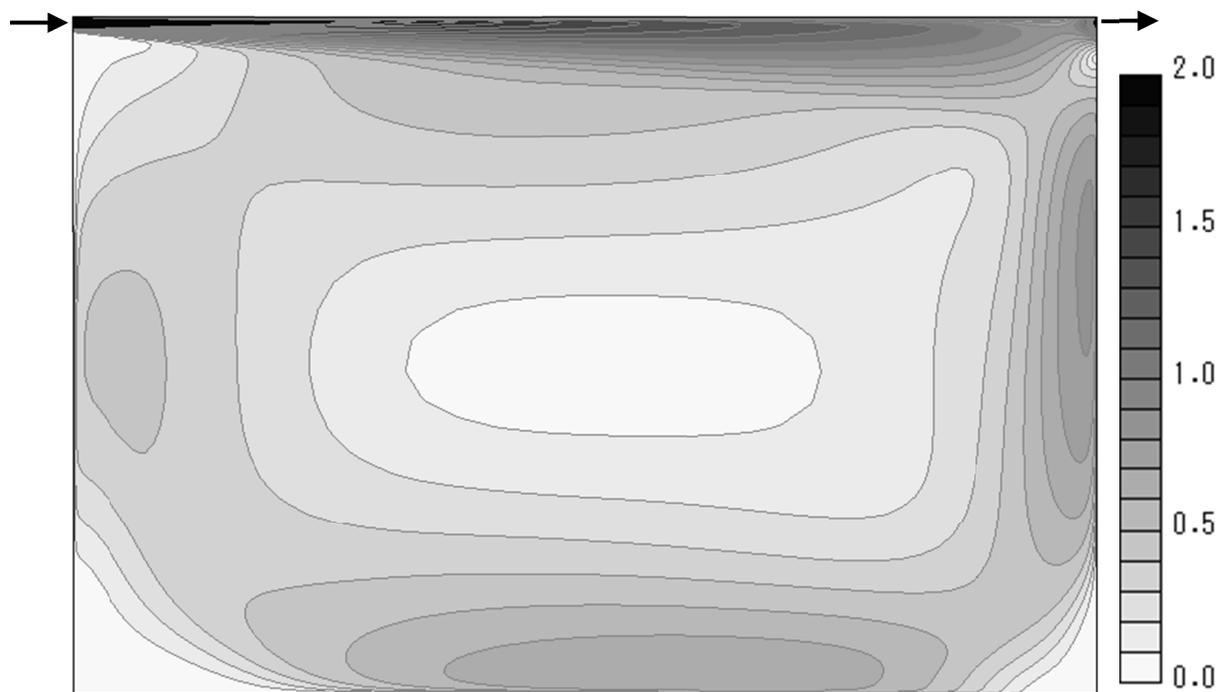
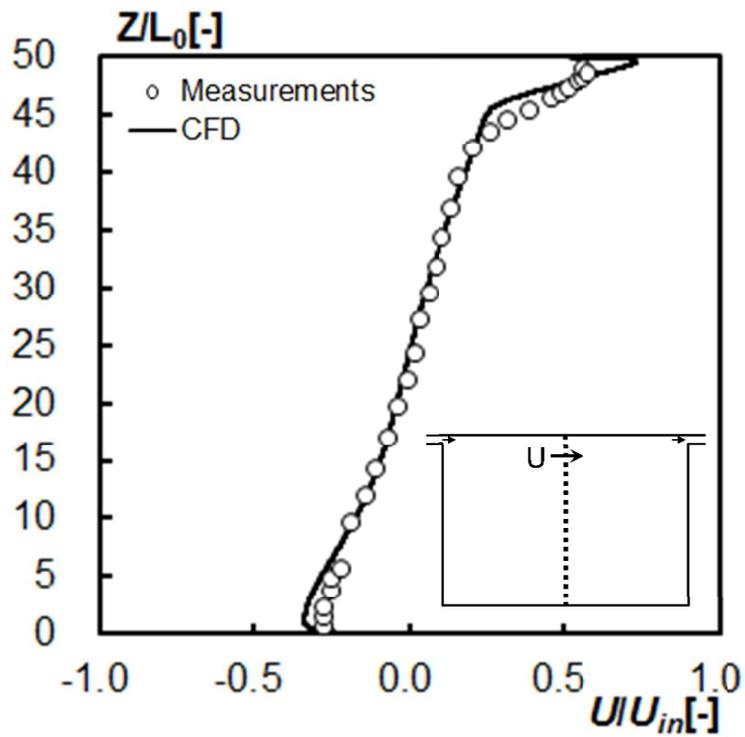
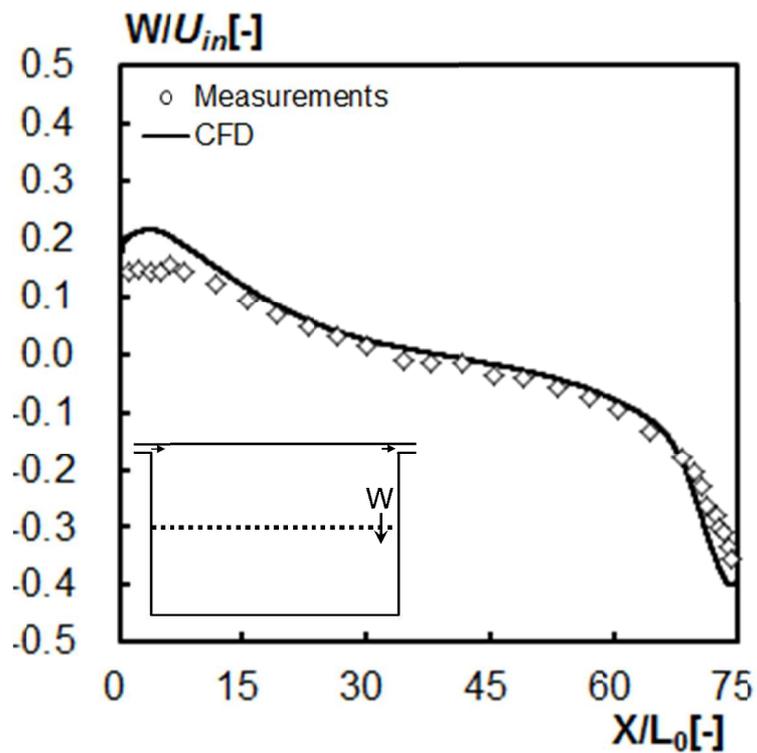


図-5.6 単純モデルルーム内の流速分布[m/s]



(1)鉛直プロファイル



(2)水平プロファイル

図-5.7 CFD と実験の速度プロファイルの比較

5.6.2 オゾン濃度場の感度解析結果

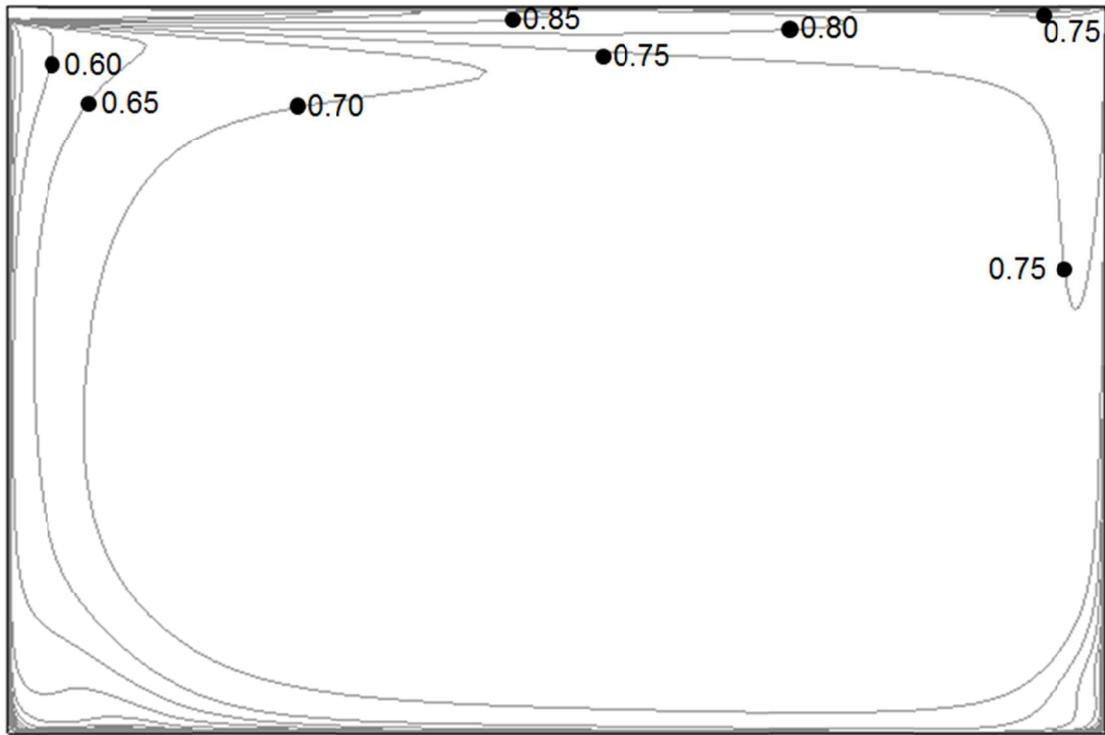
給気口(Supply Inlet)より一定オゾン(1.0ppm)を供給した場合の室内のオゾン濃度分布解析結果を図-5.8に示す。室内でのオゾン濃度低下は壁面に対する沈着現象のみより生じる。また、速度と同様のライン上での濃度分布の比較を図-5.9に示す。

まず、実験条件と同様の温湿度条件下に設定された CaseT20RH0.3 と実験値を比較すると、若干の差異が確認されたもののその差は概ね 15%程度の誤差に収まっている。また、図-5.10には、排気濃度で各ケースを比較した結果を示す。排気濃度では、実験値が 0.76ppm に対して解析値は 0.75ppm とよく一致した。実験値と解析値の空間分布には若干の差異は見られるものの、本モデルの再現精度は実用上必要十分であると考えられる。

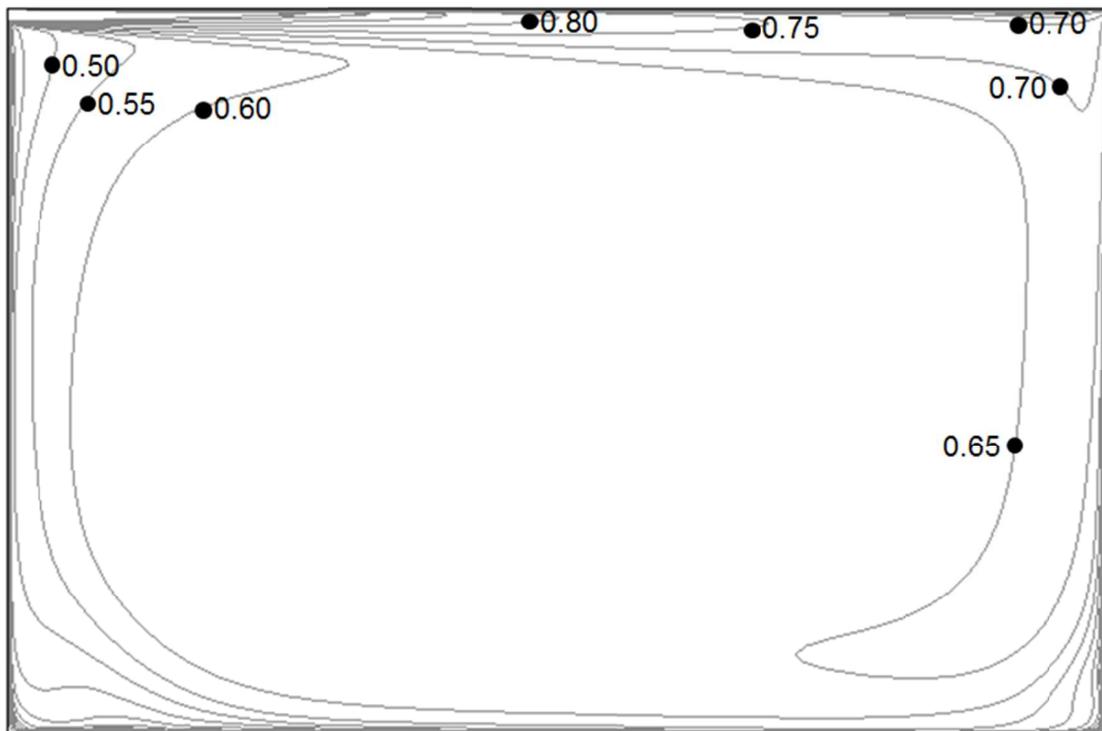
湿度影響は、空気温度を 20℃一定とし、相対湿度を 0.0, 0.3 および 0.8[-]の計 3 ケースで比較した。図-5.8ならびに図-5.9に示す通り、湿度に関する濃度場への影響が大きいことが確認できる。

温度影響は、相対湿度 0.0[-]で固定し、10, 20, 35 および 50℃の計 4 ケースで比較した。図-5.8ならびに図-5.9に示す通り、今回の検討範囲内においては、湿度影響と比較して設定温度が濃度場に与える影響は相対的に小さいといえる。

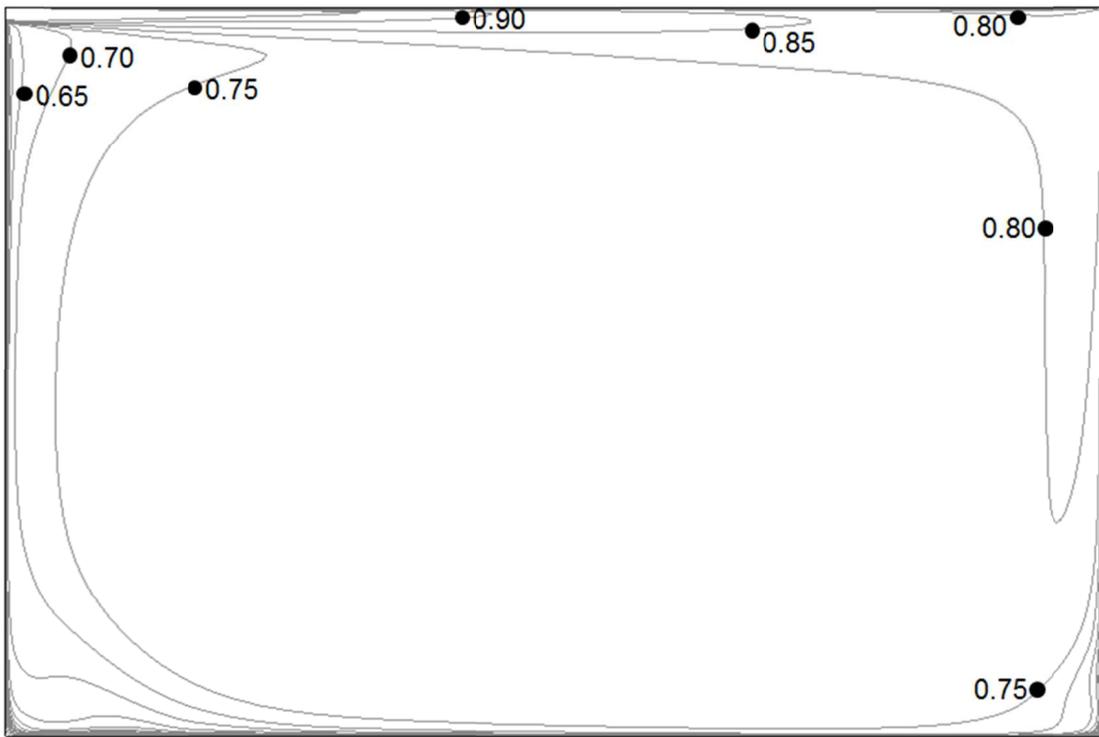
図-5.11には、各面に対する沈着フラックスを解析ケースごとに示す。図中の沈着フラックスは、各面に対する平均値を示している。温度に対する沈着フラックスの差はほぼ Boltzmann velocity($\langle v \rangle$)の変化に対応するが、本報で設定した温度範囲における $\langle v \rangle$ の変化は数%程度であり、それ故、沈着フラックス量の変化に与える影響は非常に小さい。温度に関する沈着フラックスについては、CaseT10RH0.0に対してCaseT50RH0.0を比較すると、最大でも 2%程度の増大である。湿度については、CaseT20RH0.0に対してCaseT20RH0.8では、沈着フラックスが最大で 196%となり、即ち約 1.96 倍増加する結果となった。



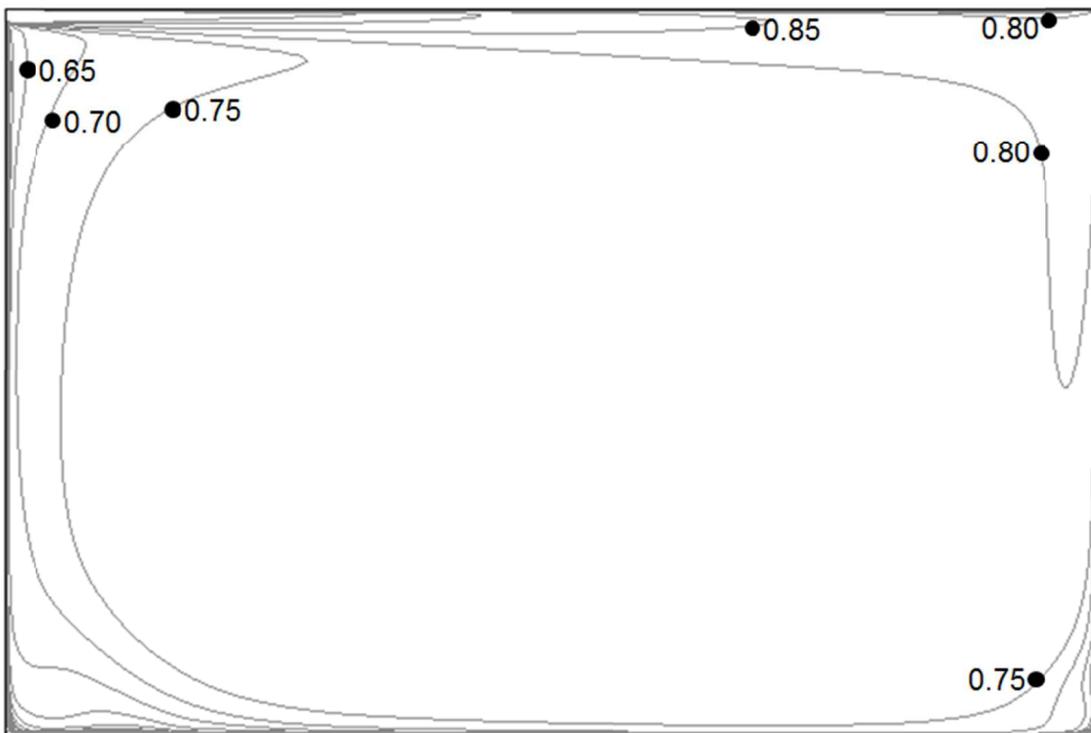
(A) Case T20RH0.3



(B) Case T20RH0.8

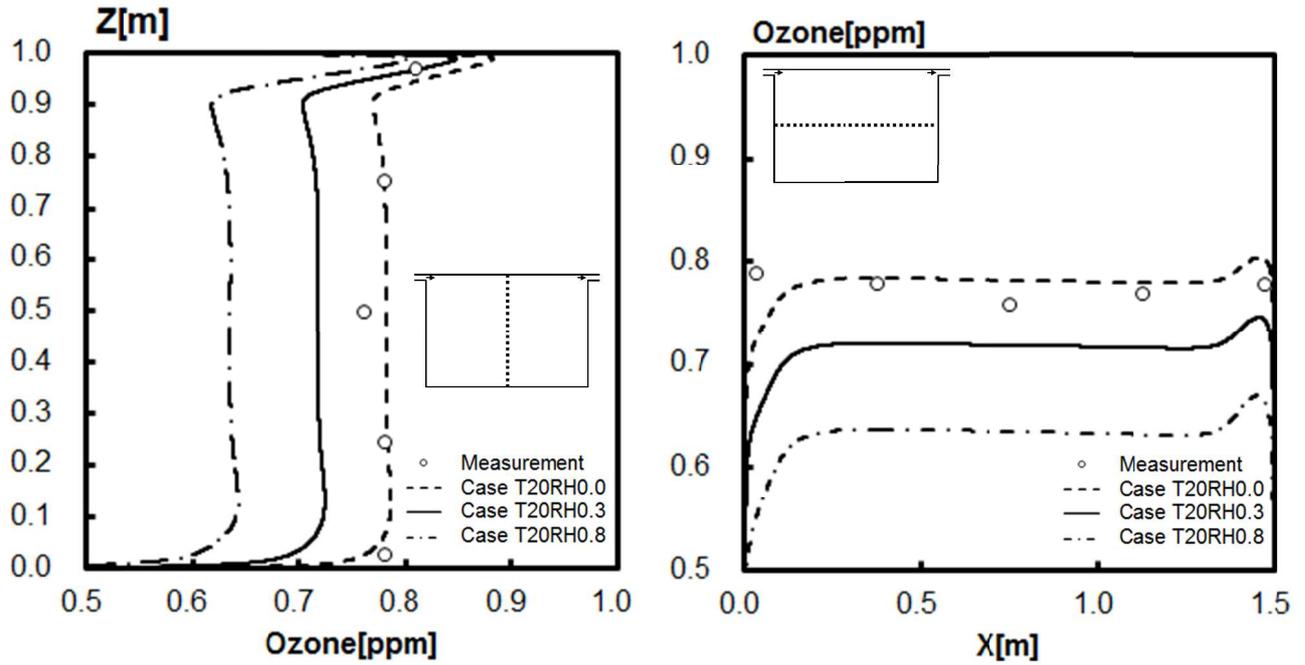


(C) Case T10RH0.3

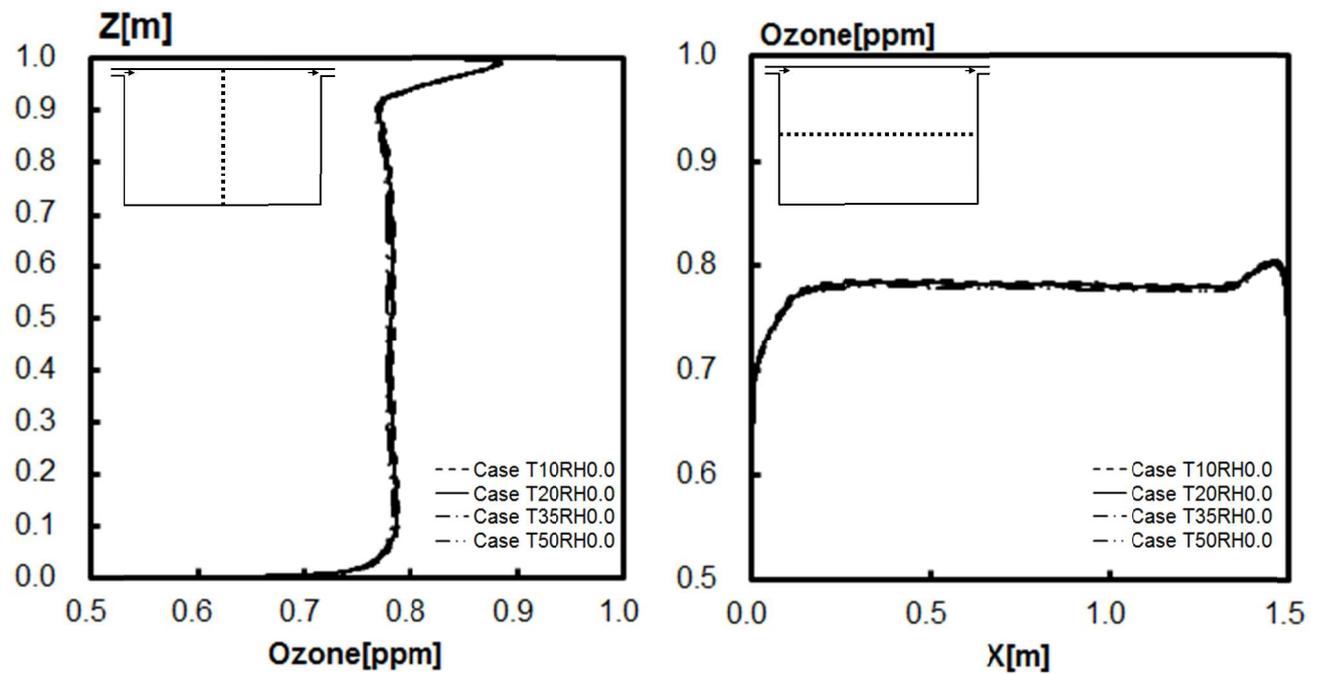


(D) Case T50RH0.8

図-5.8 オゾン濃度分布の解析結果



(A) Case T20RH0.0, T20RH0.3 and T20RH0.8



(B) Case T10RH0.0, T20RH0.0, T35RH0.0 and T50RH0.0

図-5.9 オゾン濃度分布のCFDと実験の比較

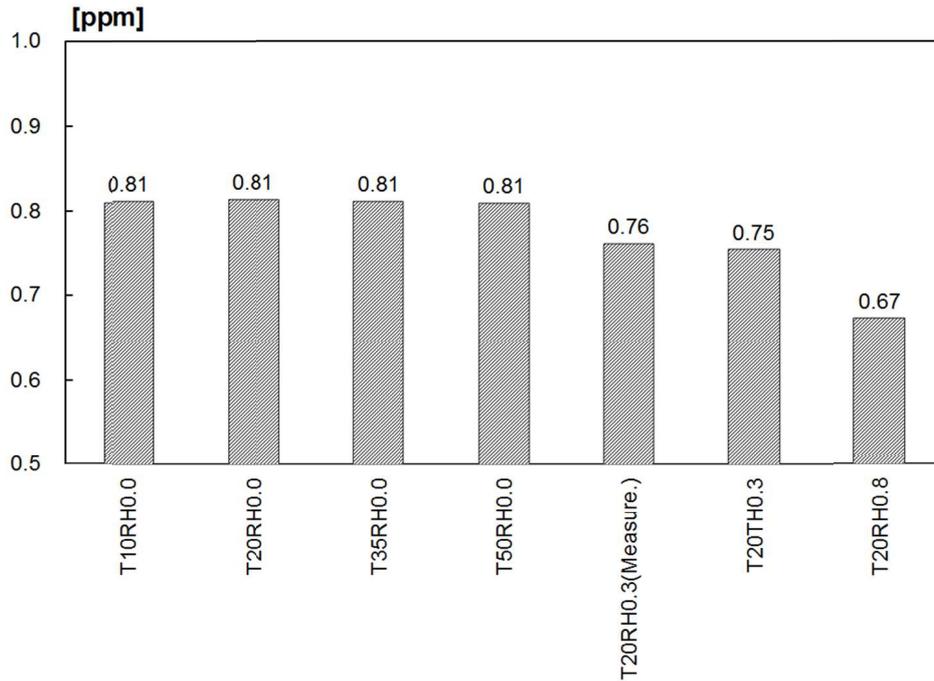


図-5.10 オゾンの排気濃度に関する実験と CFD の比較

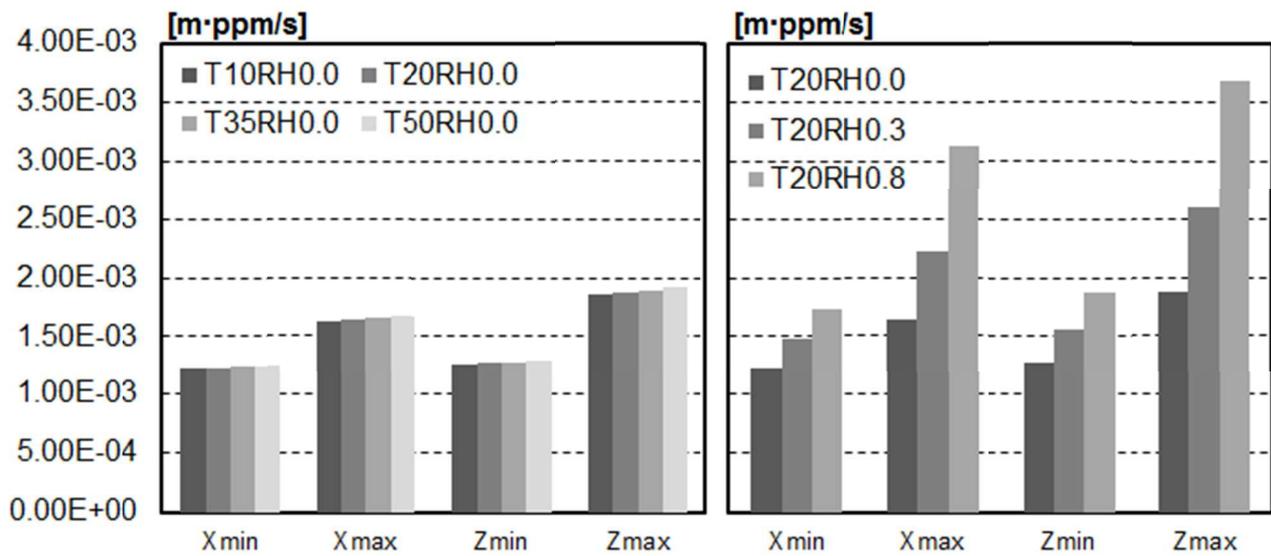
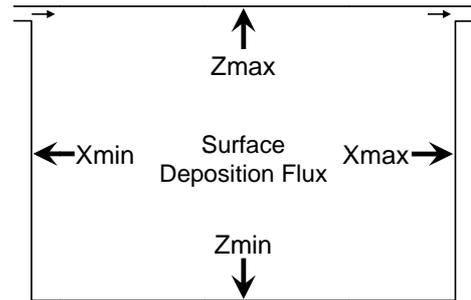


図-5.11 各壁面に関する沈着フラックスの比較

5.7 まとめ

本章では、オゾンの沈着現象を再現する上で重要となる沈着速度(Deposition Velocity)や沈着確率を表現する Mass Accommodation Coefficient(または Reaction Probability)の湿度依存性に関して、既往実験結果をレビューした上で、湿度依存性を陽に組み込んだ沈着フラックスのモデル化を検討した。加えて、温湿度依存性を組み込んだ沈着フラックスモデルの感度解析を、単純な室モデルを対象として実施した。本報で得られた知見を整理すると以下となる。

- (1) オゾンの沈着速度 v_d および γ に Mass Accommodation Co-efficient, γ は建材種に対する依存性があると共に、明確な湿度依存性が確認された。
- (2) 建築空間で使用される一般的な建材表面に対する沈着速度 v_d および γ に Mass Accommodation Coefficient, γ の湿度依存性は、指数関数型のモデルでほぼ近似可能である。しかしながら、コンクリートや石材系の材料は相対湿度が 0.5 近辺で反応量が小さくなるとの実験結果が報告されており、反応メカニズムに関する今後の議論が必要である。
- (3) Plywood にて囲まれた室モデルを想定し、温湿度影響を組み込んだオゾン沈着フラックスモデルの感度を検討した結果、温度影響はほぼ無視できるものの、湿度影響はオゾン沈着量予測に大きな影響を与えることが確認された。特に相対湿度 0 [-] と 0.8 [-] の条件では、オゾン沈着フラックス量に約 1.96 倍の差が確認された。

[参考文献]

- 5-1) Bell ML., McDermott A., Zeger SI., Samet JM., Dominici F.: Ozone and short-term mortality in 95 US urban communities, 1987-2000, *JAMA* 292, pp. 2372-2378, 2004
- 5-2) Bell ML, Dominici F., Samet JM.: A meta-analysis of time-series studies of ozone and mortality with comparison to the National Morbidity, Mortality, and Air Pollution Study, *Epidemiology* 16, pp.436-445, 2005
- 5-3) Bell ML, Dominici F.: Effect modification by community characteristics on the shortterm effects of ozone exposure and mortality in 98 US communities, *American Journal of Epidemiology* 167, pp. 986-997, 2008
- 5-4) Ito K., De Leon SF., Lippmann M.: Associations between ozone and daily mortality, Analysis and meta-analysis, *Epidemiology*, 16, pp.446-457, 2005
- 5-5) Lee JT., Cho YS., Son JY.: Relationship between ambient ozone concentrations and daily hospital admissions for childhood asthma/atopic dermatitis in two cities of Korea during 2004-2005, *International Journal of Environmental Health Research* 20, pp.1-11, 2010
- 5-6) Smith RL., Xu B., Switzer P.: Reassessing the relationship between ozone and shortterm mortality in US urban communities, *Inhalation Toxicology* 21, pp.37-61, 2009
- 5-7) Chen C., Zhao B., Weschler CJ.: Assessing the influence of indoor exposure to “outdoor ozone” on the relationship between ozone and short-term mortality in U.S. communities, *Environmental Health Perspectives* 120, pp.235-240, 2012
- 5-8) Dan Nørtoft Sørensen, Charles J. Weschler.: Modeling-gas phase reactions in indoor environments using computational fluid dynamics, *Atmospheric Environment*, Volume 36, Issue 1, pp.9-18, 2002
- 5-9) 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, pp.41-50, 2005.11
- 5-10) 柳宇, 鍵直樹, 池田耕一: 空調システムにおける微生物汚染の実態と対策に関する研究, 第3報オゾンによる殺菌性能に関する基礎的な検討, *日本建築学会環境系論文集*, Vol.73, No. 632, pp1197-1200, 2008.10

- 5-11) 岩村卓嗣, 長野克則, 野上俊宏, 松本紀友, 新谷英晴, 加藤美好, 横井睦巳: オゾンガス滅菌システムの医薬品製造工場への導入効果, 空気調和衛生工学会, No. 184, pp1-10, 2012.7
- 5-12) 新谷英晴: 製造環境内微生物の測定, 評価及び制御⑦環境菌の滅菌剤, Bokin Bobai, Vol.36, No.11, pp.791-804, 2008
- 5-13) 昼間隆治: 製造環境内微生物の測定, 評価及び制御⑫環境菌の過酸化水素滅菌事例, Bokin Bobai, Vol.37, No.8, pp.581-593, 2009
- 5-14) Meltem Yesilcimen Akbas, Murat Ozdemir: Application of gaseous ozone to control populations of Escherichia coli, Bacillus cereus and Bacillus cereus spores in dried figs, Food Microbiology, Volume 25, Issue 2, pp.386-391, 2008
- 5-15) Ahmet Aydogan, Mirat D. Gurol: Application of Gaseous Ozone for Inactivation of Bacillus subtilis Spores, J. Air and Waste Manage. Assoc. 56, pp.179-185, 2006
- 5-16) Chunchieh Tseng, Chihshan Li: Inactivation of Surface Viruses by Gaseous Ozone, Journal of Environmental Health, 70, 10, pp.56-62, 2008
- 5-17) Kozo Ishizaki, Nariko Shinriki and Hidetoshi Matsuyama: Inactivation of Bacillus spores by gaseous ozone, Journal of Applied Bacteriology Volume 60, Issue 1, pp. 67-72, 1986
- 5-18) Mie Sakurai, Ryoji Takahashi, Sakae Fukunaga, Shigefumi Shiomi, Koji Kazuma, Hideharu Shintani: Several Factors Affecting Ozone Gas Sterilization, Biocontrol Science, Vol. 8, No. 2, pp. 69-76, 2003
- 5-19) 高橋幹二: エアロゾル学の基礎, 森北出版, 2003
- 5-20) K. Takahashi and M. Kasahara: A theoretical study of the equilibrium particle size distribution of aerosols, Atmospheric Environment, vol.2, Pergamon Press, pp.441-453, 1968
- 5-21) K. Takahashi, M. Kasahara, M. Ito: A kinetic model of sulfuric acid aerosol formation from photochemical oxidation of sulfur dioxide vapor, Journal of Aerosol Science, Volume 6, Issue 1, pp.45-55, 1975
- 5-22) Matthew F. Verce, Buvaneswari Jayaraman, Timothy D. Ford, Scott E. Fisher, Ashok J. Gadgil and Tina M. Carlsen: Minimizing Decomposition of Vaporized Hydrogen Peroxide for Biological Decontamination of Galvanized Steel Ducting, Environ. Sci. Technol., 42, pp.5765-5771, 2008

- 5-23) 田中郁生, 辻勇, 洞田浩文, 伊藤一秀: 過酸化水素 H₂O₂ の室内濃度分布予測と除染効果のモデル化, 第1報壁面吸着分解モデルとモデルパラメータ同定, 日本建築学会環境系論文集, Vol.79, No. 702, pp.671-680, 2014.8
- 5-24) D. Poppendieck, H. Hubbard, M. Ward, C. Weschler, R.L. Corsi: Ozone reactions with indoor materials during building disinfection, *Atmospheric Environment*, Volume 41, Issue 15, pp.3166-3176, 2007
- 5-25) Cano-Ruiz, J.A., Kong, D., Balas, R.B., Nazaroff, W.W.: Removal of reactive gases at indoor surfaces. Combining mass transport and surface kinetics, *Atmospheric Environment*, Volume 27, Issue 13, pp.2039-2050, 1993
- 5-26) Chi P. Hoang, Kerry A. Kinney, Richard L. Corsi: Ozone removal by green building materials, *Building and Environment*, 44, pp.1627-1633, 2009
- 5-27) Beverly K. Coleman, Hugo Destailats, Alfred T. Hodgson, William W Nazaroff: Ozone consumption and volatile byproduct formation from surface reactions with aircraft cabin materials and clothing fabrics, *Atmospheric Environment*, Volume 42, Issue 4, pp.642-654, 2008
- 5-28) Mélanie Nicolas, Olivier Ramalho, François Maupetit: Reactions between ozone and building products: Impact on primary and secondary emissions, *Atmospheric Environment*, Volume 41, Issue 15, pp.3129-3138, 2007
- 5-29) Rolf H. Sabersky, Daniel A. Sinema, Fredrick H. Shair: Concentrations, Decay Rates, and Removal of Ozone and Their Relation to Establishing Clean Indoor Air, *Environmental Science & Technology*, Volume7, Number 4, pp.347-353, 1973
- 5-30) Reiss Richard, Ryan P. Barry, Koutrakis Petros: Modeling ozone deposition onto indoor residential surfaces, *Environmental Science & Technology*, Volume 8, No.3, 1994
- 5-31) T. Grøntoft, M.R. Raychaudhuri: Compilation of tables of surface deposition velocities for O₃, NO₂ and SO₂ to a range of indoor surfaces, *Atmospheric Environment*, Volume 38, pp.533-544, 2004
- 5-32) T. Grøntoft et al.: The humidity dependence of ozone deposition onto a variety of building surfaces, *Atmospheric Environment*, Volume 38, pp.59-68, 2004
- 5-33) T. Grøntoft: Dry deposition of ozone on building materials. Chamber measurements and modelling of the time-dependent deposition, *Atmospheric Environment*, Volume 36, pp.5661-5670, 2002

- 5-34) 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, pp.37-43, 2005.10
- 5-35) Kazuhide Ito, DN. Sørensen, CJ. Weschler: Measurements of Mass Accommodation Coefficients Using a Flat-Plate Test Chamber, Indoor Air 2005, The Tenth International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Beijing, China, pp.2335-2339, 2005
- 5-36) G.C. Morrison, W.W. Nazaroff: The rate of ozone uptake on carpet: mathematical modeling, Atmospheric Environment, 36, pp.1749-1756, 2002
- 5-37) G.C. Morrison et al.: Rapid measurement of indoor mass-transfer coefficients, Atmospheric Environment, 37, pp.5611-5619, 2003
- 5-38) J.G. Klenø et al.: Determination of ozone removal rates by selected building products using the FLEC emission cell, Environ. Sci. Technol., 35, pp.2548-2553, 2001
- 5-39) 宋宮功: オゾンハンドブック, 日本オゾン協会, 2004
- 5-40) Chick, H.: J. Hyg., 8, 92, 1908
- 5-41) Watson, H. E.: J. Hyg., 8, 536, 1908

第 6 章

総括

第6章 総括

6.1 本研究の総括

本研究では、室内環境中での二次的な空気汚染物質として懸念される SOA に関して、SOA 生成や粒径分布変化に関する予測モデルの構築や数値解析手法の構築を目標とし、オゾン/VOCs 反応由来の二次有機エアロゾル生成に関するダクト型チャンバー実験、各種数値モデルのパラメータ推定、SOA 生成メカニズムの基礎的な考察および構築した数値モデルと CFD との連成解析を行った。加えて、オゾンは、近年、室内環境の除染剤としても注目され始めており、除染効果を評価する場合には、壁面沈着フラックスの高精度な予測手法の構築が重要であると考え、オゾン壁面沈着フラックスの湿度依存性とモデル化を検討した。

本研究の成果を各章毎に要約すると以下のようなになる。

第1章「序論」では、オゾン/VOC 反応による室内の二次的な汚染質問題とオゾンは室内の除染剤として注目されているといった現状をまとめた。そして、除染を除いたオゾンガスに関する既往研究と除染剤としてのオゾンガス利用に関する既往の研究例について述べ、室内環境中での濃度分布予測に関するパラメータの整備や予測手法の構築が十分ではないことを指摘した。

第2章「流体等の数値解析手法」では、本研究の基礎となる流体の数値シミュレーション手法に関して説明した。本研究では RANS モデルを用いた流体解析を行うが、RANS モデルとして最も代表的な標準 $k-\varepsilon$ model、低 Re 型 $k-\varepsilon$ model の説明を行うと共に、参考として LES に関する標準 Smagorinsky model と Dynamic Smagorinsky model を紹介した。次に、スカラ量の輸送方程式による物質濃度分布予測手法に関して説明した。最後にオゾンの壁面沈着現象に関する湿度依存型の数値モデルの検討時に用いる熱湿気同時移動現象論についても説明した。

第3章「オゾン/VOC 反応由来の二次有機エアロゾル生成に関するダクト型チャンバー実験」では、オゾンを中心とした酸化的環境下における気相化学物質の反応現象、特に室内に存在するオゾンと VOCs に着目し、移流・拡散の存在する条件下にて気相のオゾンならびにテルペン類、芳香族系炭化水素、アルデヒド類の濃度減衰試験を実施した。その結果以下の知見を得た。

(1) ダクト型実験装置を用いた濃度減衰試験では、オゾンとテルペン類化学物質の中でリモネンを対象としたケースで明らかな濃度減衰が確認される共に、SOA

の生成も併せて確認された。

- (2) 実験結果より反応速度定数 k_b (Second Order Rate Constant)ならびに反応生成物である SOA の粒径分布ならびに濃度履歴を測定することで、気相のオゾン、テルペン類化学物質から固相の粒子状物質へ変換する割合を示す分配係数 Y (Partition Coefficient)の推定を行った。反応速度定数については、既往の報告とオーダは一致していることが確認された。

次に本研究で実施されたオゾン-リモネン反応実験を対象に大気環境分野で提案されている核生成とエアロゾル粒子形成理論を参考に、オゾン-リモネン反応から SOA 生成に至る現象を理論的に考察した。得られた結果は以下の通りである。

- (3) 粒子直径 10nm を対象とした場合、SOA を形成するリモネン分子数 n は 1.87、粒子直径 11nm を対象とした場合の n は 1.67 となった。この数値は、既往で報告されている結果とオーダは一致した。
- (4) 本研究で対象とした実験はオゾンとリモネンの 2 成分系であり、厳密には空気中の水分(湿度)も影響する 3 成分系の可能性がある。この点は課題が残る。

第4章「区分分割法を用いたオゾン-テルペン反応に伴う SOA 不均一核生成・凝集反応の数値予測」では、ダクト型実験装置を用いて実施されたオゾン-リモネン反応および SOA 生成実験を再現する数値解析を実施することで予測モデルの精度検証を行った。特に、SOA 生成をマクロに予測することを第一に考えた簡易的な化学反応ならびに SOA 生成モデルを用いた数値解析と生成後の SOA に関する粒径変化を詳細に解析するモデルを用いた数値解析手法の2つを検討した。

SOA 生成をマクロに予測することを第一に考えた簡易的な化学反応ならびに SOA 生成モデルを用いた数値解析を実施した結果、以下の知見を得た。

- (1) 分配係数 $Y[-]$ を用いることで二分子気相反応に伴う SOA 生成をマクロに記述することは可能であり、定性的には現象の記述が可能であるといえるが、定量的な予測精度には課題がある。

生成後の SOA に関する粒径変化を詳細に解析するモデルを用いた数値解析を実施した結果、以下の知見を得た。

- (2) 反応初期の SOA の粒度分布形成を区分分割法で解析した結果、分割数が多くなるに従い実験結果と一致し、分割数が解析精度に依存することが確認された。本研究での条件下では、10~480 [nm]の粒径を 20 区分以上することで一定精度の粒度分布予測が可能となる。

- (3) オゾン-リモネン反応による SOA 生成に瞬時的な凝集核生成モデル(Burst Nucleation Model)を導入することで、初期 SOA 生成と粒度分布予測の精度が改善されることを確認した。
- (4) しかし、SOA のピーク個数濃度が粒径レンジの大きい側へシフトする様相を十分に再現することができなかった。本報が対象とする反応場では、粒子同士の衝突凝集現象は粒度分布変化に支配的な影響を及ぼさないと推察されるため、オゾン-リモネン反応に伴う SOA 生成ならびに粒度分布変化を高精度で予測するためには粒子同士の衝突凝集反応以外での反応生成項のモデル化が必要である。この点は今後の大きな課題である。

第5章「オゾン壁面沈着フラックスの湿度依存性とモデル化」では、オゾンの壁面沈着現への湿度依存性が指摘されているものの、具体的なモデル化の方針が示されるには至っていない現状を鑑みて、オゾンの沈着現象を再現する上で重要となる沈着速度(Deposition Velocity)や沈着確率を表現する Mass Accommodation Coefficient(または Reaction Probability)の湿度依存性に関して、特に Peer Review Journal に投稿された既往実験結果をレビューした上で、湿度依存性を陽に組み込んだ沈着フラックスのモデル化に関して議論した。得られた結果を以下に示す。

- (1) オゾンの沈着速度 v_d および γ に Mass Accommodation Co-efficient, γ は建材種に対する依存性があると共に、明確な湿度依存性が確認された。
- (2) 建築空間で使用される一般的な建材表面に対する沈着速度 v_d および γ に Mass Accommodation Coefficient, γ の湿度依存性は、指数関数型のモデルでほぼ近似可能である。しかしながら、コンクリートや石材系の材料は相対湿度が 0.5 近辺で反応量が小さくなるとの実験結果が報告されており、反応メカニズムに関する今後の議論が必要である。
- (3) Plywood にて囲まれた室モデルを想定し、温湿度影響を組み込んだオゾン沈着フラックスモデルの感度を検討した結果、温度影響はほぼ無視できるものの、湿度影響はオゾン沈着量予測に大きな影響を与えることが確認された。特に相対湿度 0 [-]と 0.8 [-]の条件では、オゾン沈着フラックス量に約 1.96 倍の差が確認された。

6.2 本研究の今後の課題と展望

前節で本研究の総括を行ったが、各章の細部には今後の課題が多く残されている。

第3章「オゾン/VOC反応由来の二次有機エアロゾル生成に関するダクト型チャンバー実験」では、ダクト型実験装置を開発し、オゾンとVOCsとの化学反応に関する基礎的なデータの測定を行っているが、その基礎データ量は十分であるとは言いがたい。本研究の目的の一つとして、気相の化学反応に起因するSOA生成現象メカニズムの解明がある。今後、様々な条件にて実験を行い、実験データの蓄積を行う必要があるだろう。

第4章「区分分割法を用いたオゾン-テルペン反応に伴うSOA不均一核生成・凝集反応の数値予測」では、SOA生成予測モデルに関しては、粒子の輸送方程式に区分分割法を用いた解析法を開発し、オゾン-リモネン反応による粒子生成の時間依存性を陽に表現するため、瞬時的な凝集核生成モデル(Burst Nucleation Model)を導入しているが、実験結果の傾向を十分に再現するには至らなかった。粒度分布変化は反応生成物質やガス状分子の既存粒子表面への沈着現象や雰囲気中の水分子等とのガス相-エアロゾル相反応の影響、数値解析では平均化操作で生じる数値誤差が一定量存在すること、粒子衝突に伴う粒径変化を考慮する際の質量バランスが満たされていないことなど、今後の改善が必要である。

第5章「オゾン壁面沈着フラックスの湿度依存性とモデル化」では、オゾンの沈着現象を再現する上で重要となる沈着速度(Deposition Velocity)や沈着確率を表現するMass Accommodation Coefficient(またはReaction Probability)の湿度依存性に関して、湿度依存性を陽に組み込んだ沈着フラックスのモデル化に関して議論した。湿度影響はオゾン沈着量予測に大きな影響を与えることが確認されたが、次のような課題が残る。気相の湿度と壁面での平衡水蒸気濃度、表面オゾン濃度との関係が十分に解明されていないため、湿度依存の指数関数表現が必要十分に反応メカニズムを記述するモデルとなっているかは、継続した議論が必要である。特にConcrete系や石材系の材料は、他の材料と異なる傾向が確認されているが、その物理化学的メカニズムに関しては、不明な点が多く、適切なモデル化に関しては今後の課題である。また、本章で検討したモデル化は、空気側の湿度が壁面表面の湿度と局所平衡であるとの仮定を用いているが、厳密には、第2章で示した熱湿気同時移動現象を

解析した上で、本モデル化の妥当性を検証する必要がある。更に、本モデルより各壁面のオゾンの沈着フラックスを算出し、除染対象となる微生物の死滅率などの指標との相関関係を明らかにすることで実務への応用が可能になる。この点も今後の課題である。

研究業績一覽
謝辭

研究業績一覧

[査読論文]

- (1) Kazuhide Ito and Hiroshi Harashima : Fundamental Chamber Experiment on Indoor Secondary Organic Aerosol Derived from Ozone / VOC reactions : Journal of Asian Architecture & Building Engineering, JAABE, Vol. 7, No.2, pp.419-425, 2008
- (2) 伊藤一秀, 原嶋寛 : 室内環境中でのオゾン-テルペン反応に伴う SOA 核生成に関する基礎的考察 : 日本建築学会環境系論文集, Vol.74, No.642, pp.957-963, 2009-8
- (3) 原嶋寛, 伊藤一秀 : 区分分割法を用いたオゾン-テルペン反応に伴う SOA 不均一核生成・凝集反応の数値予測 : 日本建築学会環境系論文集, Vol.75, No.657, pp.969-976, 2010-11
- (4) Kazuhide Ito and Hiroshi Harashima : Coupled CFD analysis of size distributions on indoor secondary organic aerosol derived from ozone/limonene reactions : Building and Environment, Volume 46, Issue 3, pp.711-718, 2011
- (5) 原嶋寛, 永長久寛, 伊藤一秀 : 室内環境除染へのオゾンガス利用に関する現況と課題 : 室内環境, 18(2), pp.89-102, 2015-12
- (6) 原嶋寛, 伊藤一秀 : オゾン壁面沈着フラックスの湿度依存性とモデル化 : 日本建築学会環境系論文集第 720 号 2016 年 2 月に掲載決定

[国際会議, 国際シンポジウム講演論文]

- (1) Hiroshi Harashima, Kazuhide Ito and Tetsuo Hayashi : Nucleation and Initial Condensational Growth of New Particles in Indoor Environment : ROOMVENT 2009, pp.1384-1391
- (2) Hiroshi Harashima and Kazuhide Ito : Numerical prediction of size distributions on indoor secondary organic aerosol derived from ozone / limonene reactions : Proc. of the Yellow Sea Rim International Exchange Meeting on Building Environment and Energy , Shanghai, 2010

【口頭発表】

- (1) 原嶋 寛, 林 徹夫, 伊藤一秀: 気中での Ozone-Terpene 類の化学反応モデリングと数値予測 (その 5) 室内環境中での Ozone - Limonene 反応に伴う SOA 生成現象に関する基礎的考察: 日本建築学会九州支部研究発表会・研究報告, pp.261-264, 2009.3
- (2) 原嶋 寛, 伊藤一秀, 林 徹夫: 気中での Ozone-Terpene 類の化学反応モデリングと数値予測 (その 6) CFD 解析による室内環境中での SOA 生成予測: 日本建築学会年次大会, D-2, pp853-856, 2009.8
- (3) 原嶋寛, 伊藤一秀: 室内環境中での Ozone-Terpene 反応と SOA 生成に関する CFD 解析: 第 26 回エアロゾル科学・技術研究討論会, pp.181-182, 2009.8
- (4) 原嶋寛, 林徹夫, 伊藤一秀: 気中での Ozone-Terpene 類の化学反応モデリングと数値予測 (その 7) 区分分割法による気中分散粒子生成・粒度分布変化の数値解析: 日本建築学会九州支部研究発表会・研究報告, pp.247-260, 2010.3

謝辞

本論文は筆者が九州大学大学院総合理工学府環境エネルギー工学専攻准教授 伊藤一秀博士のご指導のもとで行った研究成果をまとめたものです。同教授の絶え間ないご指導，ご鞭撻なしには本研究の遂行は成し得なかったと思います。最初にこのことを記して深甚なる感謝の気持ちを表したいと思います。

また本論文をまとめるに当たり，九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻准教授 永長久寛博士，同環境エネルギー工学専攻准教授 萩島理博士，北九州市立大学国際環境工学部環境工学専攻教授 白石靖幸博士の各先生方には，数々の貴重なご教示を賜り，ここに厚く感謝の意を表する次第です。

元九州大学大学院総合理工学府環境エネルギー工学専攻教授 林徹夫博士は私の研究生活初期の恩師であり，研究過程において数多くの示唆と有益なご助言を頂き，感謝いたします。

また，本研究期間中に在籍された研究室の学生のみなさんには様々なご協力を頂きました。

株式会社大林組技術研究所所長 汐川孝氏には博士号取得という貴重な機会を与えて頂き，かつ暖かい励ましのお言葉を頂戴しました。深甚なる感謝の意を捧げます。

元株式会社大林組技術研究所環境技術研究部部長 長沼一洋博士(現日本大学教授)には，本研究論文をまとめる上で職場の協力体制を構築頂き，同僚の皆様からの暖かい励ましを頂くことができました。厚く御礼を申し上げます。

更に，日頃から数々のご助言や励ましの言葉を頂いている片岡浩人博士，相賀洋博士，与謝国平博士，三小田憲司氏，小関由明氏，上田博嗣氏，矢部周子氏をはじめとする大林組技術研究所の皆様には感謝いたします。

最後に，本論文をまとめ上げることができたのは，父進，母栄美子，妻瑠美の暖かい励ましと支えによるものであり，心より感謝いたします。