

高濃度短期暴露リスク評価のための室内化学物質濃度分布の数値解析モデル

住吉，栄作

<https://hdl.handle.net/2324/6787652>

出版情報：Kyushu University, 2022, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：



博士学位論文

高濃度短期暴露リスク評価のための
室内化学物質濃度分布の数値解析モデル

2023 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

住吉 栄作

目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究の背景と目的	1
1.2 本論文の構成	4
第 2 章 CFD をベースとした室内濃度分布予測と健康影響評価手法	8
2.1 はじめに	8
2.2 光触媒建材の汚染物質濃度低減性能評価と室内濃度分布予測	8
2.2.1 光触媒反応の数理モデル化	8
2.2.2 小形チャンバーを用いた濃度低減性能試験と数値解析	13
2.2.3 実大居室スケール実験による濃度分布測定と数値解析の予測精度検証	30
2.3 呼吸器系モデルを統合した数値人体モデル CSP	38
2.3.1 数値人体モデル CSP の概要	38
2.3.2 数値気道モデルの概要	38
2.4 経気道暴露評価	39
2.4.1 呼吸器系組織表面の汚染物質吸収メカニズムのモデル化	39
2.4.2 経気道暴露解析のための対象化学物質の物性値推算	41
2.4.3 非定常の呼吸サイクルを考慮した経気道暴露解析	43
2.5 まとめ	43
第 3 章 アンモニア水溶液を対象としたガス放散モデル	49
3.1 はじめに	49
3.2 実験概要	49
3.3 実験結果	50
3.4 気液平衡理論と化学物質放散モデル	59
3.5 小形ガラスチャンバーを対象とした数値解析	63
3.5.1 数値解析概要	63
3.5.2 流れ場の解析結果	67
3.5.3 濃度場の解析結果	68
3.6 まとめ	70
第 4 章 屋内でのアンモニア水溶液漏洩を想定した経気道暴露評価	72
4.1 はじめに	72
4.2 実大空間における基礎実験と解析精度検証	72
4.2.1 エタノールを使用した基礎実験の概要	73

4.2.2 エタノールを対象とした基礎実験結果.....	74
4.2.3 エタノール漏洩実験を対象とした数値解析.....	76
4.2.4 エタノール漏洩実験を対象とした数値解析結果.....	78
4.2.5 エタノール漏洩実験を対象とした経気道暴露濃度解析.....	80
4.3 アンモニアを対象とした経気道暴露評価.....	81
4.3.1 数値解析概要.....	81
4.3.2 解析結果と考察.....	82
4.4 まとめ.....	85
第5章 建築材料に対する化学物質の内部拡散および気中放散現象の数値モデル化.....	88
5.1 はじめに.....	88
5.2 固体内拡散モデルおよび境界条件.....	89
5.2.1 固体内の拡散方程式.....	89
5.2.2 境界条件（液面あり）.....	89
5.2.3 境界条件（液面なし）.....	92
5.2.4 固体内液相化学物質のガス相への蒸発モデル.....	92
5.3 小形チャンバー実験.....	94
5.3.1 モルタル試験体.....	95
5.3.2 実験概要.....	97
5.3.3 実験結果.....	98
5.3.4 考察.....	100
5.4 一次元モデルおよび三次元 CFD 解析による再現計算.....	101
5.4.1 一次元モデルによる計算概要.....	101
5.4.2 三次元 CFD 解析概要.....	103
5.4.3 三次元 CFD 解析のバリデーションおよび品質管理.....	106
5.4.4 排気濃度に関する実験結果と解析結果の比較.....	107
5.4.5 モルタル試料とチャンバー内濃度分布.....	109
5.4.6 建材への含浸量とその再放出量.....	112
5.5 まとめ.....	113
第6章 ハイブリッド型非常用換気システムによる作業者の吸入汚染物質低減.....	117
6.1 はじめに.....	117
6.2 解析概要.....	118
6.2.1 工場の解析モデル.....	118

6.2.2 CSP (Compute Simulated Person)の設定	120
6.2.3 液体トルエンのガス放出モデル	120
6.2.4 置換換気 (DV) システム	121
6.2.5 ハイブリッド型非常用換気装置 (EVS)	122
6.2.6 光触媒 (PCO) 反応を利用した壁材のモデル化	123
6.2.7 CFD 解析の品質管理	124
6.3 解析結果 (PCO なし)	124
6.3.1 室内気流分布とトルエン濃度分布	124
6.3.2 CSP 鼻孔内トルエン濃度	127
6.3.3 換気量と吸入暴露濃度	129
6.3.4 考察	130
6.4 解析結果 (PCO あり)	131
6.4.1 室内気流分布とトルエン濃度分布	131
6.4.2 CSP 鼻孔内トルエン濃度	135
6.4.3 トルエンの空間平均濃度	135
6.4.4 壁面における PCO 分解フラックス分布	136
6.5 まとめ	139
第 7 章 総括	144
7.1 本論文の総括	144
7.2 今後の課題と展望	147
研究業績一覧	149
謝辞	153

第 1 章

序論

第 1 章 序論

1.1 研究の背景と目的

厚生労働省は職場における化学物質等の管理のあり方に関する検討結果を纏めた報告書を2021年7月に公表し、これに基づく関係法令の改正に向けた議論を進めている¹⁻¹⁾。この報告書に基づけば、我が国の化学物質管理のあり方は今後大きく変化し、厳格化される方向にある。従来の枠組みでは、労働安全衛生法をはじめとして、下位規則である特定化学物質障害予防規則(特化則)や有機溶剤中毒予防規則(有機則)によって化学物質ごとの規制事項を細かく定めている。図-1.1 に現行の労働安全衛生関係法令における化学物質管理の体系を示す。一方、国内で流通している化学物質は数万種類に上り、法令規則対象外の化学物質によって引き起こされる労働災害も問題となっている。そのため、今後の法改正では、化学物質の危険有害性情報を記載するラベル表示や SDS (Safety Data Sheet) 交付対象を現行の約 700 物質から約 2,900 物質まで拡充する方針であり、これにより、平成 28 年 6 月の労働安全衛生法改正によって義務化された事業場におけるリスクアセスメントとその結果に基づく措置の対象も大幅に拡大される。ラベル表示等が義務化される化学物質の中で、国がばく露限界値を定める物質に関しては、その濃度以下で管理することが求められることとなる^{注 1-1)}。これらの改正は、事業者が化学物質の自律的な管理を可能とするための実施体制を確立することが基軸となっている。事業者は国が設定した基準を満たす義務を負う一方で、その対応方法は各自に委ねられており一定の自由度が与えられている。

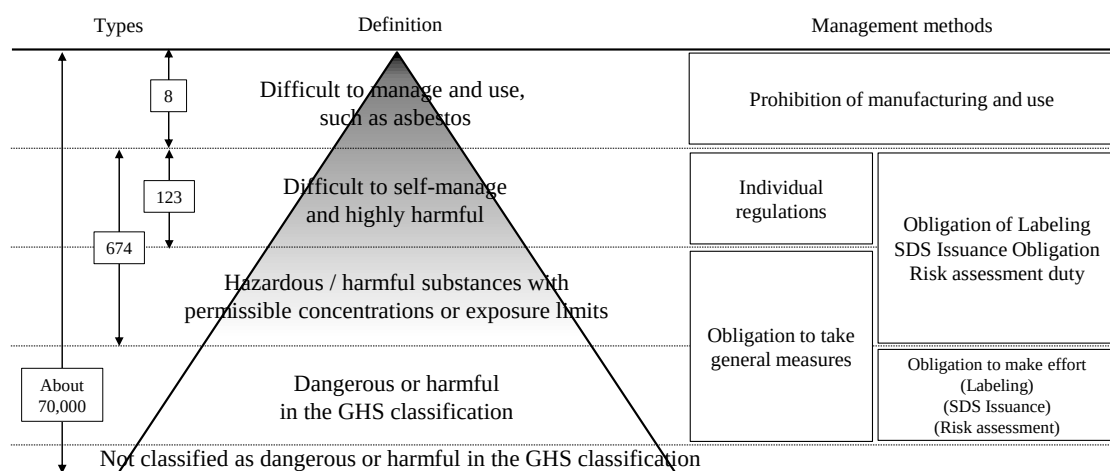


図-1.1 化学物質管理の概要

リスクアセスメントの実施内容は、大きく分けて3つの段階からなる。1つ目は、化学物質の有害性の特定、2つ目はリスクの見積もり、3つ目はリスク低減措置の実施である。現在、化学物質の危険有害性については SDS(Safety Data Sheet)の記載に基づき誰もが情報を得ることが可能である。一方で、リスクの見積もりや対策については化学物質リスク簡易評価法(コントロール・バンディング)と作業環境測定が一般的である。前者は、化学物質に対しての専門的知識がなくとも、取り扱う化学物質と作業内容を入力することでリスクレベルと対策を確認できるため、事業者と労働者の双方にとって認知しやすく導入が進んでいる。また、作業環境測定は実環境におけるデータを得られるため、もっとも評価しやすい方法といえる。ただし、常時決められた作業環境と内容であるとは限らないため、作業変更に柔軟に対応できないなどの問題も指摘されている。また、化学物質濃度の不均一性や非定常性を実験や実測で評価することは容易ではなく、計算流体力学 CFD(Computational Fluid Dynamics)の技術を用いた評価がほぼ唯一の代替手法となる。特に、化学物質の不慮の漏洩などに起因する高濃度短期暴露リスク評価の際には、作業者の人体周辺に形成される非定常不均一濃度分布の正確な情報が必須となる^{1-2, 3)}。

CFD 解析による室内濃度分布予測手法に関しては、化学物質発生源のモデル化¹⁻⁴⁾や、吸着・脱着メカニズムのモデル化^{1-5, 6)}、化学反応のモデル化^{1-7, 8, 9, 10)}など、既に多くの研究報告例がある¹⁻¹¹⁾。しかしながら、過半の既往研究は、単一の化学物質を対象としたものが多く、混合有機溶剤やその混合割合が蒸散量に与える影響の検討は十分ではない。低濃度長期暴露の問題であれば、ある程度の平均化した濃度に非常に長い時間スケールを乗じることで一定精度の暴露リスク評価が可能となろうが、急性の短期暴露の場合、作業者の暴露リスクを正しく評価するためには経気道暴露濃度・経皮暴露濃度の正確な予測が必須となる。そのためには時間経過と共に大きく変化する化学物質蒸散量(ガス発生量)を精緻に見積もることが重要であり、リスク評価精度を律速する要因と云える。これまでに石油コンビナートの防災アセスメント指針¹⁻¹²⁾の中で検討された事例はあるが、水溶液からの有毒ガスの蒸発量の見積もりについては、雰囲気温度や液面風速等の情報において不確かさが存在することが指摘されており、雰囲気環境条件を考慮した予測モデルの開発が求められている。

リスクアセスメントにおける室内空気中の有害物質の暴露濃度基準は、本来、動物試験における経気道暴露時の無毒性量であるにも係わらず、実際には環境空気中の有害物質濃度の基準(閾値)として採用される場合が多い。空気環境設計上、室の代表濃度をこれらの閾値で代表することは第一次近似として一定の妥当性があると思われるが、室内環境中での実質的な経気道暴露を考慮すれば、室の平均濃度と呼吸濃度には大きな乖離があ

り、また鼻腔から気道、気管支を介して肺胞に至る呼吸器系でも非常に不均一な濃度分布が存在する。低濃度長期暴露の問題であれば、ある程度の平均化した濃度に非常に長い時間スケールを乗じることで一定精度のリスク評価が可能となろうが、急性の短期暴露の場合、人体影響を正しく評価するためには暴露濃度の正確な予測が必須となる。これらの問題に対しては、本質的には被験者実験 (in vivo)による評価が必要であるが、倫理的な観点より一般的な環境条件を大きく逸脱した環境下での実験実施は困難である。

一方、筆者らはシックハウス症候群に代表される揮発性有機化合物をはじめ、室内環境において多種多様に存在している空気汚染物質の濃度低減対策として、光触媒建材を用いた分解・除去性能評価のための実験法の確立、数理モデリングに関して研究を進めてきた。これはガス相と固相間での相互作用、表面反応に関する研究課題であり、特に計算流体力学との連成を意図した数理モデル化に関して研究成果を蓄積しており、この技術は上述の高濃度短期暴露リスク評価の際に、室内環境スケールでの濃度分布予測を精緻に行うための基礎技術となりうる。また、経気道暴露濃度の正確な予測評価に向けて、非定常呼吸を再現した数値人体モデル CSP (Computer Simulated Person)と室内濃度場解析を統合解析することで、暴露経路と暴露濃度の正確な予測を行い、その上で健康リスク評価を行う一連の数値解析手法の研究開発が進められている^{1-13, 14, 15)}。室内空間から人体呼吸域、更に鼻腔、口腔を介して気道内まで連続した解析領域を再現することで、室内汚染物質濃度分布と呼吸によって形成される気道内汚染物質濃度分布までを高精度に予測することが可能となる。加えて、気道内壁面境界条件として生理的薬物動態 PBPK (Physiologically Based Pharmacokinetic)モデルを統合することで、気道粘膜上皮組織に沈着後の汚染物質の体内動態と人体影響を定量的に議論することも可能となる。

このような研究蓄積と技術をもとに、本研究では建築室内等の閉鎖空間で危険度の高い液体薬剤が放出された際の健康リスク評価を行うための基礎的な数値解析手法の確立を目指す。具体的には、室内環境中を対象として高濃度短期暴露が懸念される汚染物質の発生源モデル、移流・拡散メカニズム、非定常呼吸に伴う経気道暴露(人体暴露)経路を、濃度場解析と室内環境解析用数値人体モデル CSP を連成して解析することで、精緻に予測する数値解析フレームを構築する。加えて、液相化学物質の(建材に対する)内部拡散および気中放散に関する CFD 解析用の精緻な数理モデル開発についても検討を行う。本研究の成果として、従来の環境基準濃度をベースとして評価してきた室内空気質評価に加え、室内濃度分布の不均一性、人体暴露濃度の高精度推定を含んだ総合的な健康リスク評価が可能となる。

1.2 本論文の構成

本論文は、以下に示す 7 章から構成される。

第 1 章では、序論として研究背景・目的を整理している。化学物質の不慮の漏洩などに起因する高濃度短期暴露のリスク評価の際には、作業者の人体周辺に形成される非定常不均一濃度分布の正確な情報が必須となる。そのため、従来の環境基準濃度をベースとして評価してきた室内空気質評価に加え、室内濃度分布の不均一性、人体暴露濃度の高精度推定を含んだ総合的な健康リスク評価の重要性を述べ、取り組むべき課題を明確化している。

第 2 章では、室内環境において多種多様に存在している空気汚染物質の濃度低減対策として、光触媒建材を用いた分解・除去性能評価のための実験法の確立、数理モデリングに関して述べる。これはガス相と固相間での相互作用、表面反応に関する研究課題であり、特に計算流体力学との連成を意図した数理モデル化は、高濃度短期暴露リスク評価の際の室内環境スケールでの濃度分布予測を精緻に行うための基礎技術となりうる。さらに、実大居室スケールの大形チャンバー内に光触媒建材を設置して室内のトルエン濃度低減性能を計測した上で、同条件で数値解析を行うことで、提案する光触媒反応モデルを実大スケールへ適用した場合の予測精度検証結果を報告する。また、経気道暴露濃度の正確な予測評価に向けて、非定常呼吸を再現した数値人体モデル CSP (Computer Simulated Person) と室内濃度場解析を統合解析することで、暴露経路と暴露濃度の正確な予測を行い、その上で健康リスク評価を行う一連の数値解析手法について述べる。

第 3 章では、工場等の閉鎖空間で危険度の高い液体薬剤が存在する際の暴露リスク評価を行うための基礎検討として、液体薬剤であるアンモニア水溶液に着目し、液面から発生する化学物質の発生量を予測するための境界モデルを整理する。本研究では、化学物質の特性に基づく蒸散モデルとして、気液界面の気相濃度を混合水溶液濃度と温度の影響を考慮した単純モデルを提案する。併せて、アンモニア水溶液から発生する化学物質発生量の経時変化をチャンバー実験により計測し、実験条件を再現する数値解析の精度検証を実施する。

第 4 章では、非定常性が特徴となる化学物質漏洩事故を想定した実用的な暴露濃度予測に向け、居室スケール実験チャンバー内に液体エタノール溶液 (99.5%) を設置した場合

のガス発生量の測定と室内濃度分布の測定を行うと共に、対応する境界条件にて数値解析を実施することで、流れ場形成に依存した濃度場形成に関する基礎データを蓄積し、流体解析の流れ場と濃度場の予測精度検証を行った結果について報告する。その上で、応用解析事例として同空間内で液体薬剤であるアンモニア水溶液が漏洩した条件を想定し、第3章にて提案したガス発生量予測モデルを適用した数値解析結果を報告する。加えて、数値人体モデル CSP を室内空間内に再現し、室内に形成される不均一な濃度分布と人体周辺に形成される微気象と呼吸空気質の評価を行い、室内の汚染物質発生による人体への暴露経路と経気道毒性 (Inhalation Toxicity) の評価が可能であることを例証的に検討している。

第5章では、リスクアセスメントの想定シナリオの一つとして、薬剤を溢した等の事象により建材に化学物質が含浸し、再放散が起こるという状況がありうることから、3種類のモルタル試験体に対する液体トルエン及び酢酸エチルの含浸及び再放散量の把握を目的とした小形チャンバー実験の結果を報告する。加えて、実験結果を再現するための数理モデルおよび1次元モデルによる再現計算を実施する。特に、数値流体解析に組み込むことを前提とした上での含浸速度または含浸量と再放散速度に関する数理モデル化は、建材に対する化学物質の移行性を表す分配定数 (Partition Coefficient) や建材内の濃度分布形成に関わる拡散係数の同定、さらに流れ場解析との連成方法など検討の余地がある。また、実験に用いられたモルタル試験体の幾何形状を正確に再現した3次元CFD解析を実施することで、建材に液体薬剤が漏洩した後の蒸発または揮発による短期高濃度暴露リスクと、含浸後の再放散による長期低濃度暴露リスクについて一連の現象の予測精度について検証する。

第6章では、化学物質を取り扱う工場を対象として、室内空間に液体化学物質が漏れるという事故を想定した室内の濃度場予測と作業者の吸入暴露評価を実施する。具体的には、室内にトルエンが漏洩した場合に、アクティブ換気(置換換気やプッシュプル型換気)とパッシブ換気(光触媒反応)を組み合わせた非常用換気システム EVS (Emergency Ventilation System) の効果をCFD解析により検証する。

第7章では、本論文で述べている研究の内容とその成果を総括する。また、残された今後の研究課題についても述べる。

[注釈]

- 1-1) 本稿では、Exposure の和訳として、法令関連では「ばく露」の表記を使用し、その他は「暴露」の表記を用いている。

[参考文献]

- 1-1) 厚生労働省：職場における化学物質等の管理のあり方に関する検討会 報告書
<https://www.mhlw.go.jp/content/11305000/000807804.pdf>, (参照 2022-7-5)
- 1-2) Alicia Murga, Zhengwei Long, Sung-Jun Yoo, Eisaku Sumiyoshi and Kazuhide Ito:
Decreasing inhaled contaminant dose of a factory worker through a hybrid Emergency
Ventilation System: Performance evaluation in worst-case scenario, Energy and Built
Environment, Vol.1, Issue3, pp.319-326, 2020
(DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbenv.2020.04.007>)
- 1-3) Shun Ichimiya, Alicia Murga, Sung-Jun Yoo, Eisaku Sumiyoshi, Hiroshi Harashima,
Zhengwei Long and Kazuhide Ito: Hybrid emergency ventilation system for controlling
inhaled contaminant dose in the case of chemical leakage, Indoor and Built Environment,
Vol.31, Issue 3, pp.696-709, 2021 (DOI: <https://doi.org/10.1177/1420326X211026360>)
- 1-4) Shuzo Murakami, Shinsuke Kato, Kazuhide Ito, Akira Yamamoto, Yasushi Kondo and
Junichi Fujimura: Distribution of Chemical Pollutants in a Room Based on CFD Simulation
Coupled with Emission / Sorption Analysis, ASHRAE transactions, Vol.107, PART.1,
pp.812-820, 2001
- 1-5) Shuzo Murakami, Shinsuke Kato, Kazuhide Ito and Qingyu Zhu: Modeling and CFD
Prediction for Diffusion and Adsorption within Room with Various Adsorption Isotherms,
Indoor Air, Vol.13, Supplement 6, pp.20-27, 2003
(DOI: <https://doi.org/10.1034/j.1600-0668.13.s.6.3.x>)
- 1-6) Yuji Ataka, Shinsuke Kato, Shuzo Murakami, Qingyu Zhu, Kazuhide Ito and Tomohiro
Yokota: Study of Effect of Adsorptive Building Material on Formaldehyde Concentrations:
Development of Measuring Methods and Modeling of Adsorption Phenomena, Indoor Air,
Vol.14, Issue8, pp.51-64, 2004 (DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2004.00316.x>)
- 1-7) Kazuhide Ito: Experimental and CFD Analyses Examining Ozone Distribution in 2D Model
Room with Laminar and Turbulent Flow Field, Journal of Asian Architecture and Building
Engineering, Vol.6, Issue2, pp.387-394, 2007 (DOI: <https://doi.org/10.3130/jaabe.6.387>)

-
- 1-8) Kazuhide Ito: Numerical and Experimental Analyses Examining Ozone and Limonene Distributions in Test Chamber with Various Turbulent Flow Fields, *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration*, Vol.16, No.3, pp.89-99, 2008
- 1-9) Kazuhide Ito and Hiroshi Harashima: Fundamental Chamber Experiment on Indoor Secondary Organic Aerosol Derived from Ozone / VOC reactions, *Journal of Asian Architecture and Building Engineering*, Vol.7, No.2, pp.419-425, 2008
(DOI: <https://doi.org/10.3130/jaabe.7.419>)
- 1-10) Kazuhide Ito and Hiroshi Harashima: Coupled CFD Analysis of size distributions on indoor secondary organic aerosol derived from ozone / limonene reactions, *Building and Environment*, Vol.46, Issue3, pp.711-718, 2011
(DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2010.10.003>)
- 1-11) Xu, Jing, and Jianshun S. Zhang: An experimental study of relative humidity effect on VOCs' effective diffusion coefficient and partition coefficient in a porous medium, *Building and Environment*, Vol.46, Issue 9, pp.1785-1796, 2011
(DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.02.007>)
- 1-12) 消防庁特殊災害室：石油コンビナートの防災アセスメント指針，
https://www.fdma.go.jp/singi_kento/kento/items/kento100_44_houkokusho_assessment.pdf, (参照 2020-1-15)
- 1-13) 劉城準，伊藤一秀：経気道曝露リスク評価のための PBPK- CFD モデルの統合 気道モデルを統合した数値人体モデルの開発 第3報，日本建築学会環境系論文集，第81巻，第729号，pp. 971-978，2016 (DOI: <https://doi.org/10.3130/aije.81.971>)
- 1-14) Kazuki Kuga, Kazuhide Ito, Wenhao Chen, Ping Wang and Kazukiyo Kumagai: A numerical investigation of the potential effects of e-cigarette smoking on local tissue dosimetry and the deterioration of indoor air quality, *Indoor Air*, Vol.30, Issue5, pp.1018-1038, 2020
(DOI: <https://doi.org/10.1111/ina.12666>)
- 1-15) Sung-Jun Yoo and Kazuhide Ito: Numerical Prediction of Tissue Dosimetry in Respiratory Tract using Computer Simulated Person integrated with physiologically based pharmacokinetic (PBPK)-computational fluid dynamics (CFD) Hybrid Analysis, *Indoor and Built Environment*, Vol.27, Issue7, pp.877-889, 2017
(DOI: <https://doi.org/10.1177%2F1420326X17694475>)

第 2 章

CFD をベースとした室内濃度分布予測と 健康影響評価手法

第2章 CFDをベースとした室内濃度分布予測と健康影響評価手法

2.1 はじめに

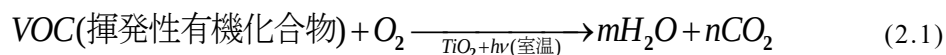
本章では、光触媒建材を用いて室内トルエン濃度の低減性能を数値的に定量評価するための、光触媒反応の数値モデル化と室内濃度場解析への統合について解説する。光触媒反応は化学反応であることから、CFD解析を基礎とした汚染物質濃度場解析の壁面境界条件への組み込みを前提とした光触媒反応のモデル化を行う。併せて、完全統合型数値人体モデルCSP (Computer Simulated Person)を用いた健康影響評価手法について整理する。具体的には、室内空間から鼻腔、口腔を介して気道内まで連続した解析領域を再現した数値人体モデルと数値気道モデルの概要について説明する。

2.2 光触媒建材の汚染物質濃度低減性能評価と室内濃度分布予測

2.2.1 光触媒反応の数値モデル化

光触媒反応は、触媒自身は反応の前後では変化しない触媒反応であり、光を吸収することにより進行する。酸化チタン光触媒反応に利用できる光については、一般的に光の波長が380nm以下の近紫外線のみである。しかし、近年、結晶構造がルチル型の開発が進んでおり、可視光レベルでも一定の反応の進行が確認されている。

光触媒が酸化チタンである場合の光触媒反応は(2.1)式で示される。



この反応は揮発性有機化合物と酸素分子間の典型的な二分子反応である。一般的に化学反応において反応物或いは生成物に関する成分量の時間変化を表す物理量である反応速度が重要な物理量となる。実際の触媒反応では、反応物が触媒に吸着する前の段階、すなわち反応物が触媒に近寄る段階が律速段階になることがよくある。この場合、拡散律速というが、本研究では攪拌ファンで空気を攪拌するので、拡散は触媒反応に比べると速い反応であると考えられるため、この一連の過程で支配的な反応は光触媒表面反応であると考ええる。

光触媒反応は(2.1)式で表現されることから、この反応の反応速度は経験的に反応物の減少量の時間変化もしくは生成物の増加量の時間変化として扱われるので、反応速度は(2.2)式で表現される。

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{d[mH_2O]}{dt} = \frac{d[nCO_2]}{dt} \quad (2.2)$$

通常、反応速度は濃度のべき乗則として表現されるので(2.3)式のように表現される。

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (2.3)$$

ここで、 $[A]$ は反応物である揮発性有機化合物 A の濃度[mol/l]、 k は反応速度定数[mol/(g・s)]、 r は反応速度[mol/(l・s)]、 n は反応オーダーとなり、1/2 オーダー($n=0.5$)やゼロオーダー($n=0$)などが存在する。

しかし、この反応速度式では光照射による影響項が存在しない。さらに吸着や脱着による影響も加味されていない為、これらの影響を含めた反応速度式が必要となる。光触媒反応の数理モデル化には様々なアプローチがあるが、対象とする汚染物質の触媒表面への吸着とその後の酸化分解反応に分けて整理されることが一般的である。吸着等温式や反応速度定数由来の反応速度式の1つとして、Langmuir-Hinshelwood メカニズム(以下 L-H メカニズムとする)が挙げられる。Langmuir 式を誘導するためには、(1)表面上に均質な吸着サイトが存在し、サイトと吸着質の相互作用により吸着が起こる。(2)吸着サイトにはひとつの吸着質のみが吸着できる(多重吸着は起こらない)。(3)吸着サイトどうしの相互作用はない(吸着のあるなしがとなりの吸着サイトの吸着には影響しない)。この3つの仮定が必要である。また、吸着脱着の際は、吸着平衡が成立していることが条件である。つまり、吸着平衡成立時、反応物 A の吸着速度と反応物 A の脱着速度が等しい状態にある。吸着速度 r_a と脱着速度 r_d は夫々(2.4)式、(2.5)式で表現される。

$$r_a = k_a[A](1 - \theta_A) \quad (2.4)$$

$$r_d = k_d\theta_A \quad (2.5)$$

ここで、 k_a は吸着速度定数、 k_d は脱着速度定数である。反応物 A は吸着平衡が成立しているので、 $r_a=r_d$ が成立するので、これを被覆率 θ_A で整理すると(2.6)式となる。

$$\theta_A = \frac{K[A]}{1 + K[A]} \quad (2.6)$$

ここで、 K は吸着平衡定数と呼ばれ、吸着速度定数と脱着速度定数の比($=ka/kd$)で表される。汚染物質として VOC(本研究ではトルエン)を想定した場合、その光触媒建材表面への吸着現象は Langmuir の吸着等温式より、式(2.6)と同様に式(2.7)で示される。

$$\theta_{VOC} = \frac{KC_{VOC}}{1 + KC_{VOC}} \quad (2.7)$$

ここで、 θ_{VOC} は建材表面のトルエンの被覆率[-]、 K は吸着平衡定数[m³/kg]、 C_{VOC} はトルエンの濃度[kg/m³]を示す。

トルエンの光触媒反応による分解反応メカニズムはその反応経路を含めて現時点でも完全に解明されている訳ではないが、気相のトルエンは光触媒反応によって発生した活性酸素種によって酸化分解されていると考えるのが通説であり、トルエンと酸素が吸着サイトを共有して両者の吸着現象が同時に同一サイトで生じていると考えるのが妥当であろう。この場合、物理吸着したトルエンの一部が光触媒反応により酸化分解される反応速度は式(2.8)の様に反応速度定数を用いた二分子反応モデルとして示される²⁻¹⁾。

$$r = k\theta_{VOC}\theta_{O_2,ads} \quad (2.8)$$

ここで、 r は単位面積当たりの反応速度 [kg/m²/s]、 k は単位面積当たりの反応速度定数 [kg/m²/s]、 θ_{O_2} は酸素の被覆率[-]を示す。酸素の吸着平衡定数は $3.4 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ [mol/l] である。しかし、今回の実験では、トルエンの濃度に比べて十分な量の酸素が供給されていることから、 $\theta_{O_2} \approx 1$ と近似できるため、式(2.7)と式(2.8)より光触媒反応モデルは式(2.9)となる。

$$r = \frac{kKC_{VOC}}{1 + KC_{VOC}} \quad (2.9)$$

この反応モデルは Langmuir-Hinshelwood 型モデルと呼ばれ、光触媒反応を再現する数

理モデルとして広く利用されている²⁻²⁾。

建材表面での物理吸着と光触媒反応を分離したモデル化を行うため、その第一段階として照度 $0lx$ を仮定することで光触媒反応現象の存在しない単純な物理吸着現象のみに着目したモデル化を行う。照度 $0lx$ の条件下における、建材表面に対するトルエンの物理吸着現象に関しても式(2.9)の Langmuir 型吸着等温式で表現可能である。ここでは、光触媒反応分を含まない純粋な物理吸着を想定しているため、式(2.9)の反応速度定数 k とは異なる定数 b を用いて式(2.10)として示す。

$$r_{ads} = \frac{bK_1C}{1+K_1C} \quad (2.10)$$

ここで、 b は物理吸着成分のみに着目した反応速度定数 [$kg/m^2/s$] を示し、建材の持つ物理吸着によるトルエンの最大吸着量を意味する。

さて、Langmuir-Hinshelwood 型モデルにおける K は吸着平衡定数であり、トルエンの脱着と吸着速度の比を示している。これは建材表面濃度と平衡する気相濃度、即ちトルエンの被覆率に関係するパラメータである。これに対し、 k は反応速度定数であり、照度変化(即ち光量子束密度の変化)に伴う光触媒反応の変化と直接的に関連するパラメータと云える。

ここでは、David F. Ollis らの先行研究^{2-3, 4, 5)}を参考に、反応速度定数 k を光量子束密度(light intensity or photon flux density) I の関数として式(2.11)で表現する。

$$k_{LH} = a_1 I^\beta \quad (2.11)$$

ここで、 k_{LH} は Langmuir-Hinshelwood 型モデルの反応速度定数 [$kg/m^2/s$]、 a_1 は比例定数 [$kg/photons$]、 I は光量子束密度 [$photons/m^2/s$]、 β は光量子束密度(光強度)により変化するモデルパラメータを示す。この β に関しては David F. Ollis らがパラメータ同定を行っており、一般室内環境中での低光量子束密度 I を想定した場合の値として $\beta=1.0$ が提案されているため、本研究もこの値を採用した²⁻⁴⁾。

式(2.11)は光触媒反応が光を吸収することによって生じた励起電子と正孔が再結合することなく酸化還元反応に使われ、反応速度は建材表面に入射する光子数のみに依存する、との前提条件のもとで成立を仮定している。

以上より，光量子束密度 I をモデルパラメータとして組み込んだ修正 Langmuir-Hinshelwood 型光触媒反応モデルは式(2.9)と式(2.11)より式(2.12)となる。

$$r_{pco} = a_1 I \frac{K_2 C}{1 + K_2 C} \quad (2.12)$$

光触媒建材表面では，物理吸着と光触媒反応が同時に作用すると想定される。光量子束密度 I をモデルパラメータとして組み込んだ修正 Langmuir-Hinshelwood 型光触媒反応モデルに物理吸着分の影響を組み込む際，両者の反応速度が線形和として表現出来ると仮定すると，式(2.10)と式(2.12)より式(2.13)が導出される。

$$r = a_1 I \frac{K_2 C}{1 + K_2 C} + b \frac{K_1 C}{1 + K_1 C} \quad (2.13)$$

式(2.13)では光触媒反応項(右辺第一項)と物理吸着項(右辺第二項)で同じ参照濃度 C を用いているが，これは第一次近似として物理吸着と光触媒反応が同時に生じるとの仮定を導入したことによる。また，今回実験に使用した試験建材の基材(タイル)に対する TiO_2 の溶射量(比表面積)が十分に小さいことから，光触媒反応の有無における吸着平衡定数 K_1 と K_2 は同一値 K として扱うことに一定の合理性がある²⁻⁶⁾。そこで，今回は光触媒反応の数理モデルの提案において K_1 と K_2 を見かけ上同一の定数であるとみなしても支障ないと考え，式(2.13)を式(2.14)のように整理する。

$$r = (a_1 I + b) \frac{K_{EXP} C}{1 + K_{EXP} C} \quad (2.14)$$

2.2.2 小形チャンバーを用いた濃度低減性能試験と数値解析

本実験では、室内環境中の揮発性有機化合物(以下、VOC とする)の光触媒反応による VOC の気中濃度低減性能を定量的に評価するため、ISO16000-9²⁻⁷⁾に準じた小形チャンバーを作成し、ISO16000-23、ISO16000-24 の試験法に準拠した測定実験を行った。

実験で使用した 20L 小形チャンバー(以下チャンバーとする)は矩形であり、チャンバー流入口からトルエンを含有する空気を供給し、一部は建材表面で吸着さらにパイレックスガラスを介して光照射(10W 蛍光灯を使用)による酸化分解される。チャンバーサイズは、横 250mm×奥行き 250mm×高さ 320mm であり、チャンバー本体は攪拌ファン、パンチングテーブル、建材設置用シールボックス 2 個で構成される。試料負荷率 L はシールボックス 2 個を使用した条件で $2.2\text{m}^2/\text{m}^3$ である。20L チャンバーを中心とした実験系の概要を図-2.1 に示す。

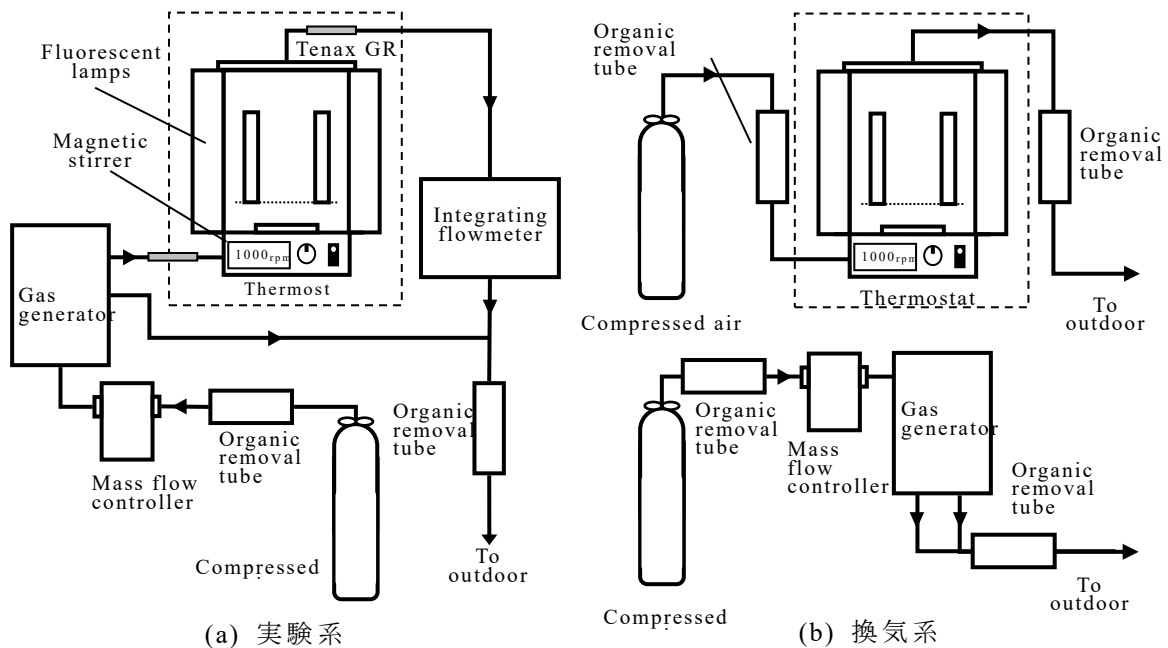


図-2.1 実験簡略図

本実験では、チャンバーに対する供給濃度を室内環境基準濃度程度に一定に制御した上で、建材表面照度を段階的に変化させることで濃度低減性能を評価する。対象とする化学物質はトルエンとし、校正用ガス調整装置(GASTEC Permeator PD-1B)とシリンダーエアを用いて一定濃度を調整した。チャンバー内の換気回数は 0.5 回/h であり、供給空気は定流量 167mL/min で定常供給した。試験開始直後のチャンバー入口における供給空気(初期濃度 C_{in})及び試験開始時刻 t 時間後 ($t=12, 24$ hours)のチャンバー出口における排気空気(t 時間後濃度 C_{ext})をそれぞれ捕集管 (Tenax GR)に 5L(サンプリング時間 30 分)捕集した。捕集管は加熱脱着後に GC/FID (GC-2014, Shimadzu)で定性・定量分析した。

光触媒建材によるトルエン濃度の低減率は式(2.15)を用いて評価した。

$$\eta = \frac{C_{in} - C_{ext}}{C_{in}} \quad (2.15)$$

ここで、 η [-]は濃度低減率(Conversion)、 C_{in} ならびに C_{ext} はトルエンの供給濃度と排出濃度(単位は[kg/m³])を示す。

本試験での実験条件を整理して表-2.1 に示す。物理吸着分の評価を行うために照度 0lx での実験条件の他、透明窓ガラスを介した建材表面で測定した照度を 600lx から 1500lx まで段階的に変化させ、計 8 ケース設定した。

給気トルエン濃度 C_{in} と照度を変化させた場合の濃度低減率 η [-]を表-2.2 に一覧として示す。照度を 0lx として物理吸着量の検討を意図した Case1 から Case4 では、供給トルエン濃度の変化にかかわらず濃度低減率 η [-]は 0.21 から 0.30 の範囲の値を示した。照度を 600lx とした Case5 ならびに Case6 では η [-]が各々 0.68, 0.69 となり、物理吸着に加え光触媒反応による濃度低減効果が確認された。さらに照度を 1000lx, 1500lx と上げた Case7 ならびに Case8 では、濃度低減率 η [-]は各々 0.92, 0.96 となり、(建材表面濃度が常に濃度ゼロとなる) Perfect Sink と想定可能な高い濃度低減効果が確認された。

これらの実験結果より、対象建材は一定の物理吸着現象による濃度低減性能を有した上で、光を照射することで光触媒反応に伴い濃度低減性能が高くなることが示された。また、照度変化に伴い光触媒反応量も変化することが確認された。

表-2.1 トルエン濃度低減性能試験ケース一覧

Case	温度[°C]	湿度[%]	換気回数 [回/h]	試料負荷率 [m ² /m ³]	照度[lx]	平均供給濃度 [μg/m ³]
1	28	0	0.5	2.2	0	84
2						356
3						477
4						1428
5					600	128
6						131
7					1000	134
8					1500	163

表-2.2 トルエン濃度低減率および反応速度

Case	1	2	3	4	5	6	7	8
C_{in} [μg/m ³]	84	356	477	1428	128	131	134	163
C_{ext} [μg/m ³]	60	255	378	1005	41	41	11	6
η [-]	0.29	0.28	0.21	0.30	0.68	0.69	0.92	0.96
r_{EXP} [kg/m ² /s]	1.54×10^{-12}	6.43×10^{-12}	6.37×10^{-12}	2.72×10^{-11}	5.62×10^{-12}	5.78×10^{-12}	7.89×10^{-12}	1.01×10^{-11}

前述の通り，本研究では建材における物理吸着現象のモデル化として式(2.10)のLangmuir型の吸着モデルを採用する。ここで，式(2.10)の両辺逆数を取ると式(2.16)となる。

$$\frac{1}{r_{ads}} = \frac{1}{bK} \frac{1}{C_{in}} + \frac{1}{b} \quad (2.16)$$

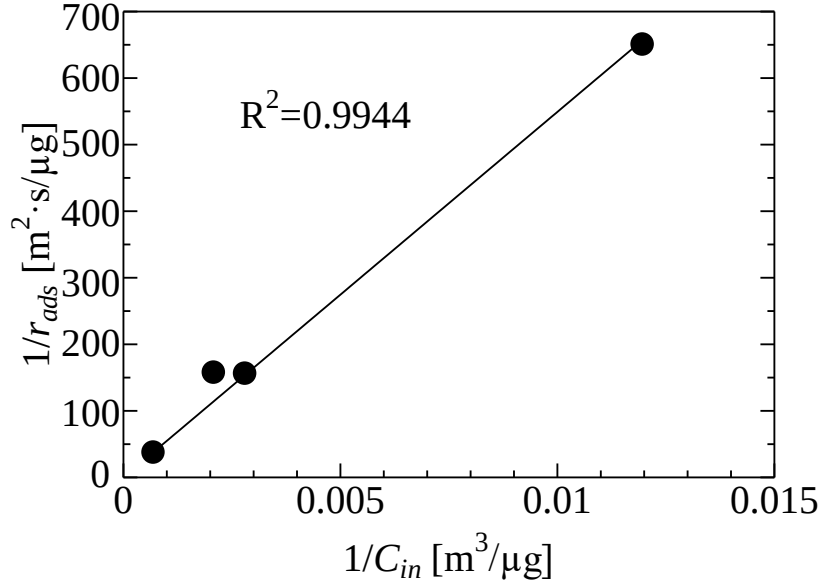
小形チャンバー内の流れ場，濃度場等の不均一性を無視した上でチャンバー内を完全混合系と想定することで，Langmuir型のモデル定数を同定することが可能である。即ち，質点系を仮定することでCase1からCase4の実験結果を用い，式(2.17)より単位面積当たりの反応速度 r_{EXP} [kg/m²/s]が算出できる。

$$r_{EXP} = \frac{Q}{A} (C_{in} - C_{ext}) \quad (2.17)$$

Q は小形チャンバー換気量[m³/s] (= 0.01/3600)， A は光触媒建材の表面積[m²] (= 0.147×0.147×2)を示す。

式(2.17)を用いて算出した全実験条件の r_{EXP} を表-2.2 に併せて示す^{注 2-1)}。 r_{EXP} ならびに代表濃度 C_{in} のデータセットは実験ケースの数だけ存在するため，これらを最小二乗法で線形近似することで式(2.16)のモデル定数 b (実験結果のみを用いた同定結果であるため b_{EXP} と表記する)ならびに K を同定することが可能となる。

小形チャンバー内の質点系を仮定し，実験データを用いて式(2.17)から反応速度定数 r_{ads} [kg/m²/s]を算出した上で，供給濃度 C_{in} との関係を図-2.2 に示す。図-2.2 の結果に式(2.16)を適用し，最小二乗法にてモデル定数 b_{EXP} ならびに K を同定した結果， $b_{EXP} = 5.97 \times 10^{-11}$ kg/m²/s， $K = 3.16 \times 10^5$ m³/kg が得られた。

図-2.2 C_{in}^{-1} と r_{ads}^{-1} の関係

本研究では、数値流体力学 CFD による室内流れ場解析に連成する汚染物質(トルエン)の濃度場解析に Langmuir 型の吸着モデルを統合する。ここではトルエン濃度の輸送方程式(移流・拡散方程式)に Source Term として Langmuir 型の吸着モデルを組み込む。

空間のある点におけるトルエン濃度を C とすると、トルエン濃度の移流・拡散方程式は式(2.18)で示される。本研究では RANS モデルによる解析を前提とし、アンサンブル平均された方程式系を示す。

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_j \bar{C}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(D + \frac{\nu_t}{\sigma_t} \right) \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_j} \right) + S_{ads} \quad (2.18)$$

ここで、オーバーバー(̄)はアンサンブル平均値を、 D はトルエンの分子拡散係数[m²/s]、 U_j は風速[m/s]を、 ν_t は渦動粘性係数[m²/s]、 σ_t は乱流シュミット数[-]、 S_{ads} は物理吸着現象によるトルエン濃度の低減効果を再現する Source Term [kg/m³/s]を示す。

本研究では、建材表面に接する第一セル(ここでは低 Re 型モデルによる解析を前提として、Wall Unit $y^+ < 1$ の領域となる粘性底層内を想定)のみに Source Term S_{ads} を Sink Term として与えることで物理吸着現象をモデル化する。モデル化の概念図を図-2.3 に示す。前述した Langmuir 型の吸着モデルを Source Term として、即ち、表面反応と粘性底層内の

仮想空間($y^+ < 1$)での体積反応としてモデル化すると式(2.19)となる^{2-8, 9)}。

$$S_{ads} = \frac{\partial}{\partial x}(-r) = -\frac{b'K_{EXP}\bar{C}}{1+K_{EXP}\bar{C}} \bigg|_{y=\Delta y_1} \quad (2.19)$$

ここで、 b' は体積当たりの反応速度定数[$\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}$]を示し $b' = b / y_1$ (y_1 は壁面第一セルの法線方向高さ)である^{注 2-2)}。

このモデル化は、式(4.60)が壁面表面の粘性底層内に適用されることを前提とし、物理吸着量が建材表面の吸着相濃度に依存せず、気相側の参照濃度と流体特性のみによって決定可能、との前提条件のもとで成立を仮定している。また、今回の実験は室温 28℃、相対湿度 0%の条件下で行っているため水分影響や温度影響は考慮せず一定とする。

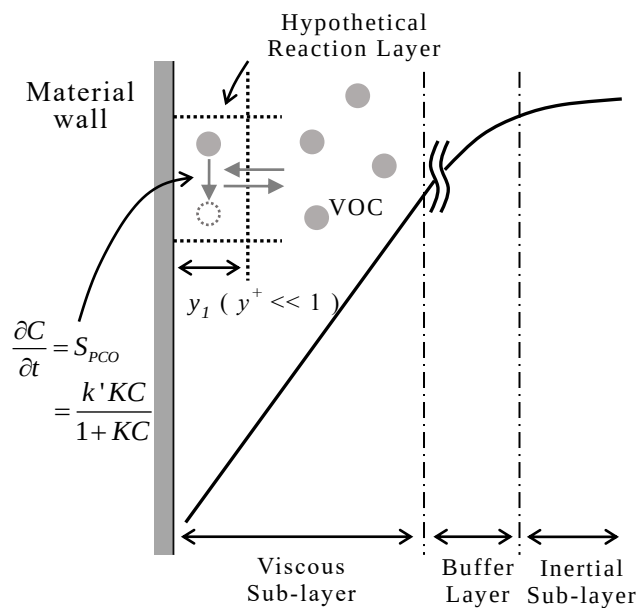


図-2.3 光触媒反応のモデル化

実験結果のみから Langmuir 型のモデル定数を同定した際には、チャンバー内の完全混合を仮定したが、現実には建材表面に濃度境界層が形成されており、チャンバー内には不均一な流れ場、濃度場が形成されている。そこで、実験に使用した小形チャンバーの幾何形状ならびに実験の境界条件を再現し、不均一濃度場形成の影響を考慮した CFD 解析を実施する。実験結果に対応させ、流れ場ならびに濃度場ともに定常解析を行った。解析対

象空間を図-2.4 に示す。実験に使用した小形チャンバーの幾何形状ならびに境界条件をほぼ正確に再現した。前述した Langmuir 型の吸着モデルは試験建材表面の第一セル($y^+ < 1$)のみに適用する。その際、実験結果のみからパラメータ同定した結果の吸着平衡定数 K_{EXP} [m^3/kg]を固定し、反応速度定数 b_{EXP} [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$]を初期値とし段階的に変化させながら、実験結果を正確に再現する反応速度定数 b を同定する。このモデル定数の同定には式(2.20)の単純比例制御(P 制御)を CFD 解析に組み込んだ。

$$b^{(n+1)} = b^{(n)} + \alpha \times (C_{ext,CFD} - C_{ext,EXP}) \quad (2.20)$$

ここで、 $C_{ext,CFD}$ は反復解法中での CFD 解析による小形チャンバー出口濃度、 $C_{ext,EXP}$ は目標とする実験による小形チャンバー出口濃度を示す。また、 α は比例定数(ここでは経験定数の意)であり、試行錯誤的に $\alpha=1.0$ の条件で解析を実施した^{注 2-3)}。その他、CFD 解析の境界条件ならびに数値解析条件を纏めて表-2.3 に示す。

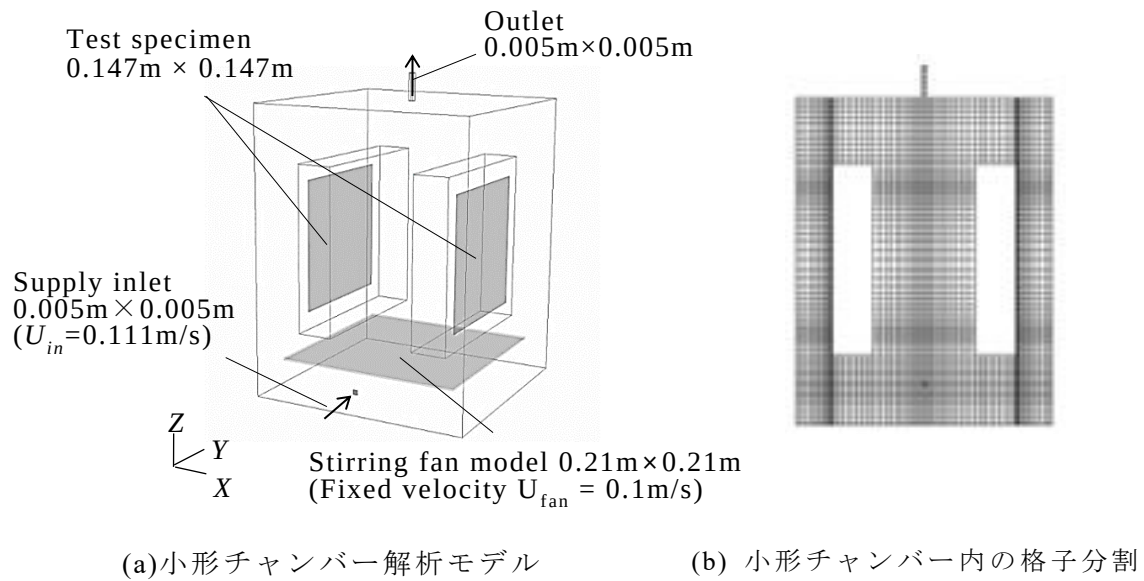


図-2.4 解析対象空間

表-2.3 数値解析概要

Geometry	0.25m(x) × 0.25 m(y) × 0.32m(z)
Meshes	306,456 (Structured)
Turbulence Model	Low Re type k - ε model (Abe-Kondoh-Nagano Model)
Scheme	Convection term: QUICK
Inflow Boundary	Area: 0.005m(x) × 0.005m(y) $U_{in} = 0.111\text{m/s}$ (0.5ACH), $TI=10\%$, $l_{in}=0.005/7\text{ m}$ $k_{in} = 3/2 \times (U_{in} \times 0.1)^2$, $\varepsilon_{in} = C_{\mu}^{3/4} \times k_{in}^{3/2} / l_{in}$, $C_{\mu}=0.09$
Outflow Boundary	Area: 0.005 m(x) × 0.005 m(y), U_{ext} : Free slip, k_{ext} : Free slip, ε_{ext} : Free slip
Wall Treatment	Velocity: No slip, $k _{wall}$: No slip, $\varepsilon _{wall} = 2\nu(\partial\sqrt{k}/\partial y)^2$ Contaminant concentration: $\partial C/\partial x = 0$
Contaminant	Passive contaminant

実験条件を再現した CFD 解析による小形チャンバー内流れ場解析結果を図-2.5 に、実験結果より得られたモデル定数(b_{EXP} , K_{EXP})を用いて、供給濃度 $260\text{ }\mu\text{g/m}^3$ 条件で式(2.16)より算出した反応速度定数を使用し、濃度場解析を実施した濃度場解析結果を図-2.6(a)に示す^{注 2-4)}。質点系を仮定して実験結果のみから同定したモデル定数($b_{EXP}=5.97 \times 10^{-11}\text{ kg/m}^2/\text{s}$, $K_{EXP}=3.16 \times 10^5\text{ m}^3/\text{kg}$)を適用して濃度場解析を行った結果、排気口での濃度低下は約 18%と実験結果よりも低い濃度低減率となった。これは前述したとおり建材表面における濃度境界層の発達に伴う参照濃度の変化を考慮していないことと、供給濃度によるモデル定数の同定結果を用いていることが原因である。そこで、前項で示した手順に従い K_{EXP} を固定し、 $\alpha=1.0$ の条件において式(2.20)によりモデル定数 b を段階的に変化させた CFD 解析を行い、実験の排気濃度を再現するモデル定数を再同定した結果、 $b_{CFD}=9.96 \times 10^{-11}\text{ kg/m}^2/\text{s}$ となった^{注 2-5)}。最終的な濃度場解析結果を図-2.6(b)に示す。当然のことながら CFD 解析を利用してモデル定数の再同定を実施した結果を用いることで、実験の排気口濃度を完全に再現する結果となる。

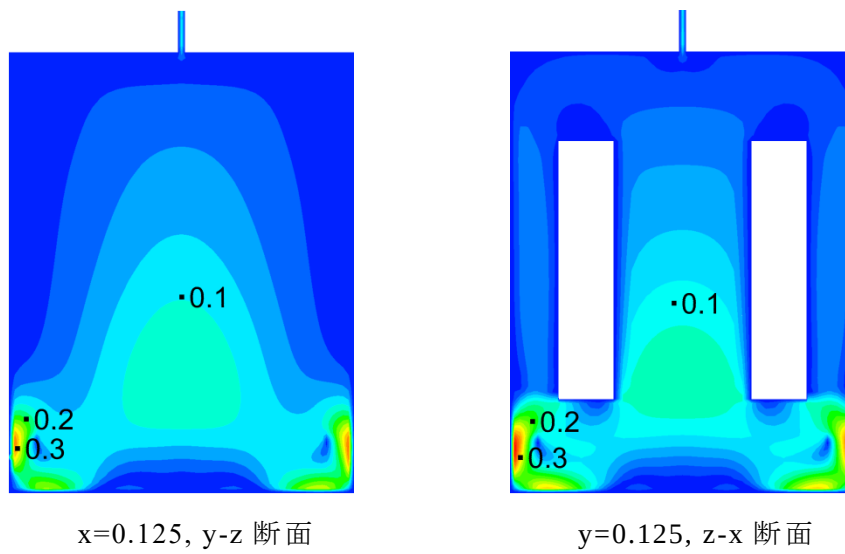
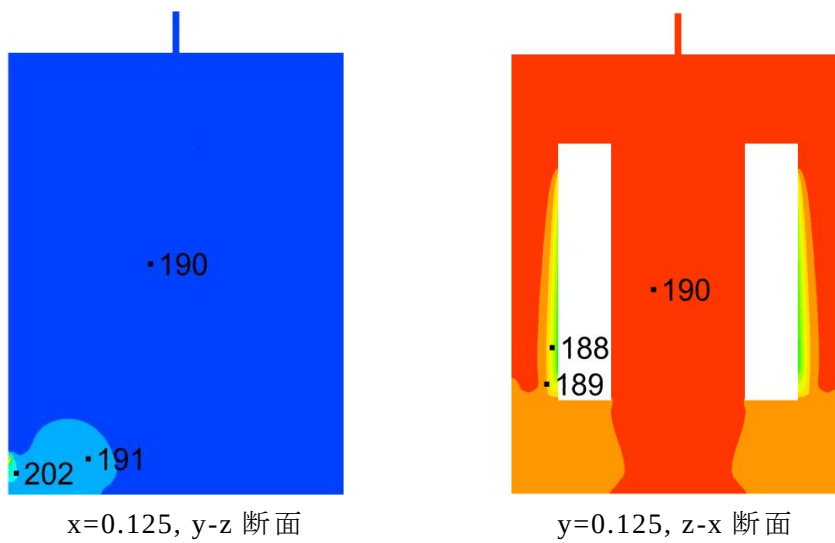
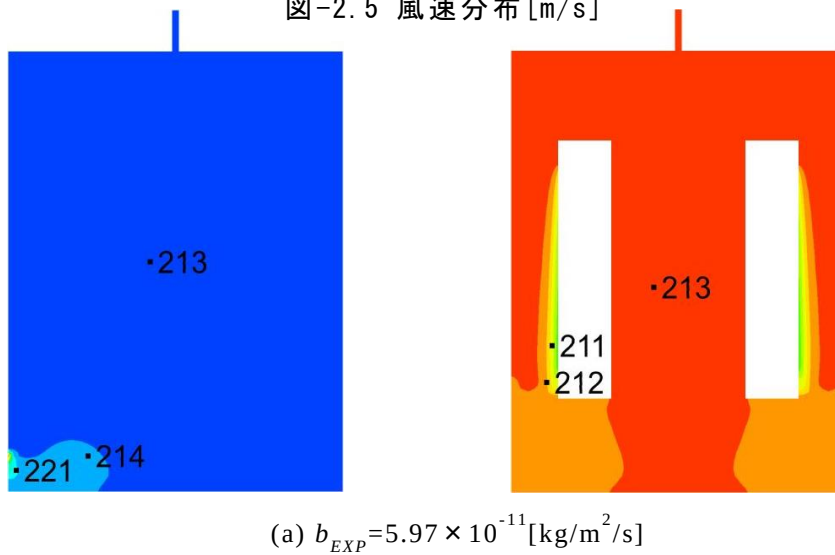


図-2.5 風速分布 [m/s]



(b) $b_{CFD} = 9.96 \times 10^{-11} [\text{kg/m}^2/\text{s}]$

図-2.6 濃度分布 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

前述のとおり，本研究では照度をモデルパラメータとして組み込んだ建材表面での光触媒反応のモデル化として，式(2.14)の修正 Langmuir-Hinshelwood 型の反応モデルを採用する。ここで，式(2.14)では反応速度定数 k を光量子束密度 I の関数として表現しているが，照度をモデルパラメータとして組み込む際には光量子束密度 I と照度の関係を明らかにする必要がある。本実験には蛍光灯を使用しているが，可視光域において光触媒反応に寄与していると考えられる波長域帯(380nm から 413nm)の分光放射エネルギーを測定し，光子 1 つのエネルギーで除した上で積分することで建材表面に入射する光子数を推定することが出来る^{2-10, 11)}。この場合の光触媒反応に使用される光子数の総量を表す関数は式(2.21)となる。

$$I_{\phi} = \int \frac{\Phi(\lambda)}{e_{hv}} d\lambda = \int_{380}^{413} \frac{\Phi(\lambda) \cdot \lambda}{hc} d\lambda \quad (2.21)$$

ここで， I_{ϕ} は本実験で使用した蛍光灯の光量子束密度[photons/m²/s]， e_{hv} は光子 1 つのエネルギー[W/s]， h はプランク定数 6.626×10^{-34} [J·s]， c は光速 2.998×10^8 [m/s]， λ は波長[m]， $\Phi(\lambda)$ は分光放射照度[W/m²]を示す。

実験に使用した蛍光灯の分光スペクトル分布を図-2.7 に示す。測定には分光放射照度計(KONICAMINOLTA CL-500A)を使用した。また，各照度条件下における光量子束密度を図-2.8 に示す。この結果より，照度の変化により分光放射エネルギーは変化するものの，その変化量はほぼ線形関係にあるとみなせる。この測定結果より，式(2.21)を 600 lx 条件下で測定して得られた結果を基準として整理した上で，照度変化に対応する反応速度定数 k_{LH} を定式化すると式(2.22)となる。

$$\begin{aligned} I_{\phi} &= f(E) = a_0 E \quad (a_0 = 2.0 \times 10^{14}) \\ k_{LH} &= a_1 I_{\phi} = a_0 \cdot a_1 E = aE \end{aligned} \quad (2.22)$$

ここで， a_0 は比例定数[photons/m²/s/lx]， a_1 は式(3)中の比例定数[kg/photons]， $a (=a_0 \cdot a_1)$ は単位照度あたりの反応速度定数[kg/m²/s/lx]， E は照度[lx]を示す。

よって，照度を変化させた場合の光触媒反応による反応速度は式(2.14)と式(2.22)より式(2.23)となる。

$$r_{pco} = aE \frac{K_{EXP} C}{1 + K_{EXP} C} \quad (2.23)$$

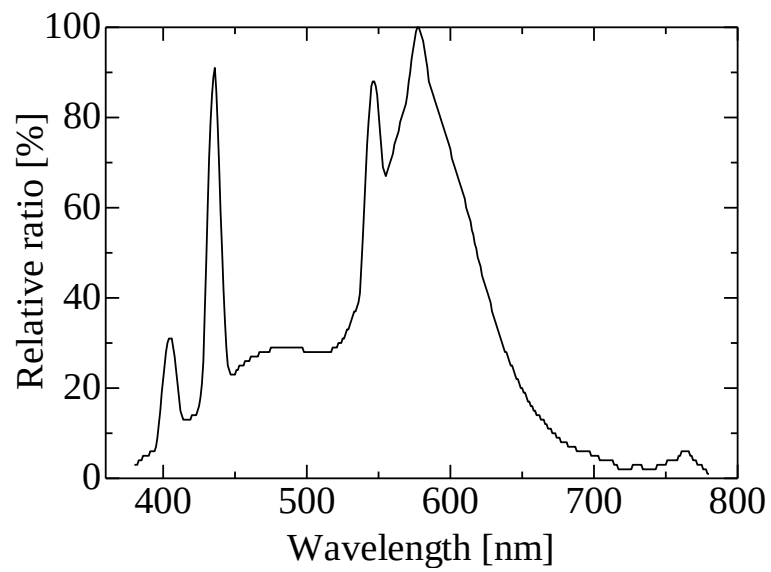


図-2.7 蛍光灯の分光スペクトル分布

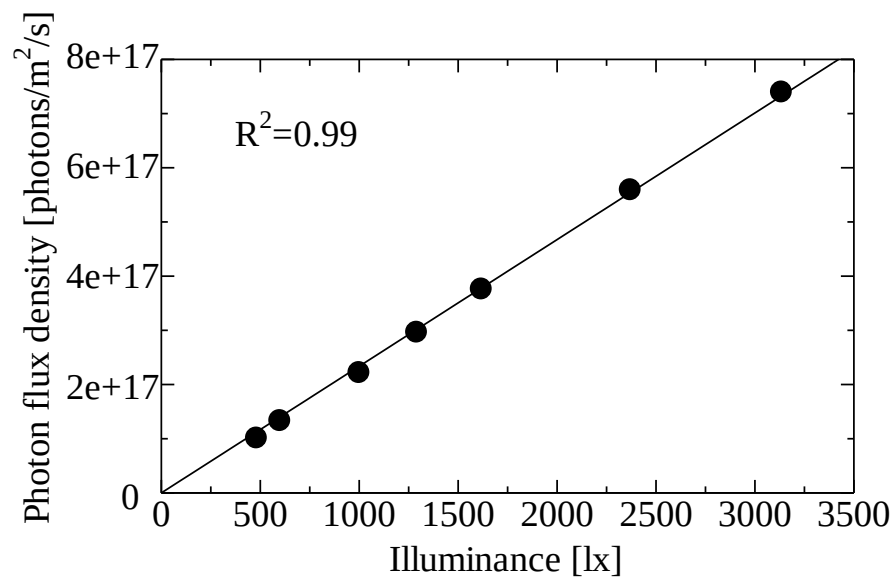


図-2.8 各照度条件下における光量子束密度

式(2.23)で表される修正 Langmuir-Hinshelwood 型の反応モデルを用いて完全混合条件下での光触媒反応のモデル定数を同定する。その際、質点系を仮定することで実験結果を用い、式(2.17)より単位面積当たりの反応速度 r_{EXP} [kg/m²/s]を算出するが r_{EXP} には物理吸着による反応を含んでいるため、物理吸着量を示す r_{ads} を差し引くことで光触媒反応における反応速度を算出する。

$$r_{pco} = r_{EXP} - r_{ads} \quad (2.24)$$

小形チャンバー内の質点系を仮定し、Case5 から Case8 の実験データを用いてトルエン濃度 $C=140\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、吸着平衡定数 $K_{EXP}=3.16\times 10^5 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、物理吸着における反応速度定数 $b_{CFD}=9.96\times 10^{-11} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}$ の条件下で、式(2.24)から算出した光触媒反応のみによる反応速度 r_{pco} と照度 E との関係を図-2.8 に示す。図-2.9 の結果に式(2.23)を適用し、最小二乗法にてモデル定数 a_{EXP} を同定した結果、 a_{EXP} は $7.84\times 10^{-14} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}/\text{lx}$ が得られた。

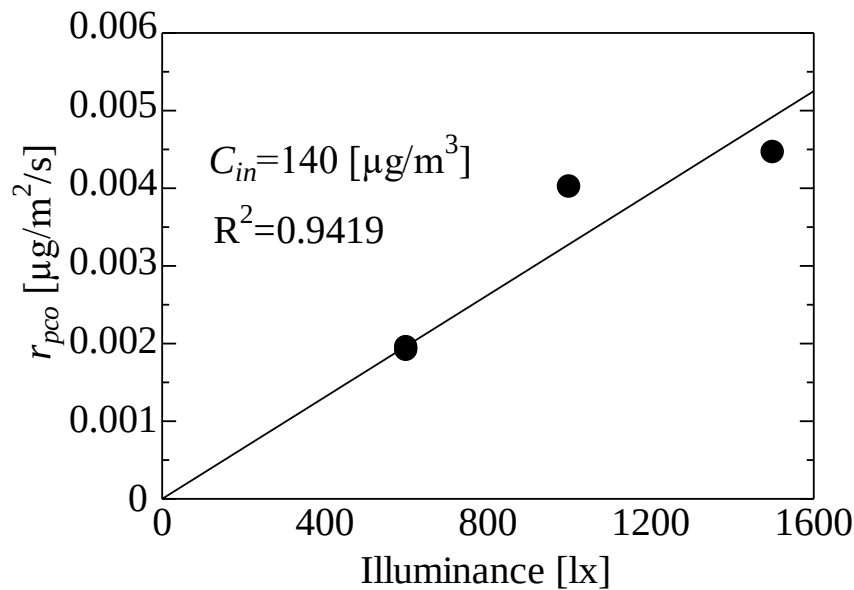


図-2.9 照度と r_{pco} の関係

本研究では Radiosity 法ベースの簡易照明解析ソフト(DIALux ver4.12)を用いて小形チャンバーを対象とした光触媒建材表面の照度分布を計算した。図-2.10 に解析モデルを示す。図面および実測に基づき設定した解析条件を表-2.4 に示す。

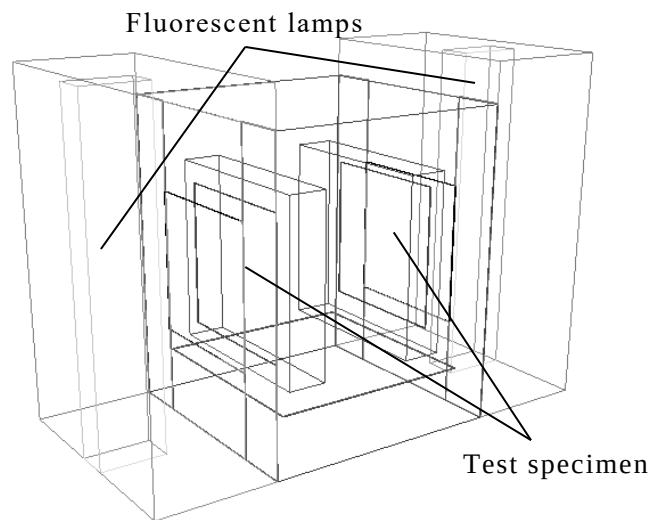


図-2.10 小形チャンバー解析モデル

表-2.4 照度分布解析条件

アルゴリズム	Radiosity 法
材料特性	パイレックスガラス (透過率 : 100%) SUS304 (チャンバー天井・床・壁反射率 : 90%) 対象建材(反射率 : 30%)

建材表面の平均照度が 600lx となるように設定した照度分布解析の結果を図-2.11 に示す。実験に使用したチャンバーでは、建材表面に光を照射するため、パイレックスガラスを介してチャンバー外部に光源が設置されている。そのため、建材表面で不均一な照度分布が形成されていることが解析結果より明らかとなった。

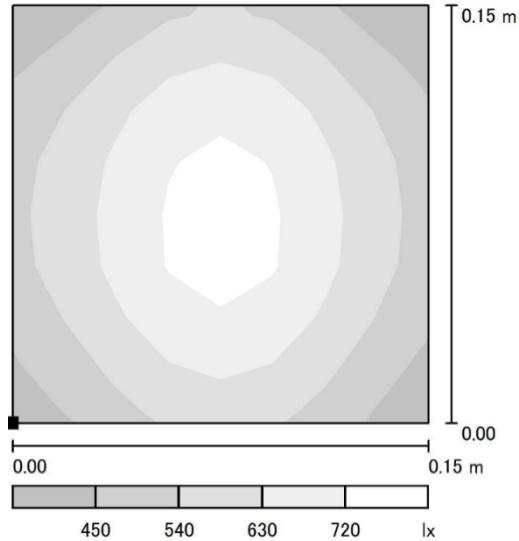


図-2.11 建材表面における照度分布

光触媒建材による濃度低減性能と建材表面照度の関係を定量的に評価するために、CFD 解析による室内流れ場解析に連成させて解析可能な光触媒反応モデルを提案する。建材表面に接する第一セルのみに Sink Term として与える Source Term S_{PCO} は照度影響を組み込んだ光触媒反応モデルである式(2.25)を採用する。

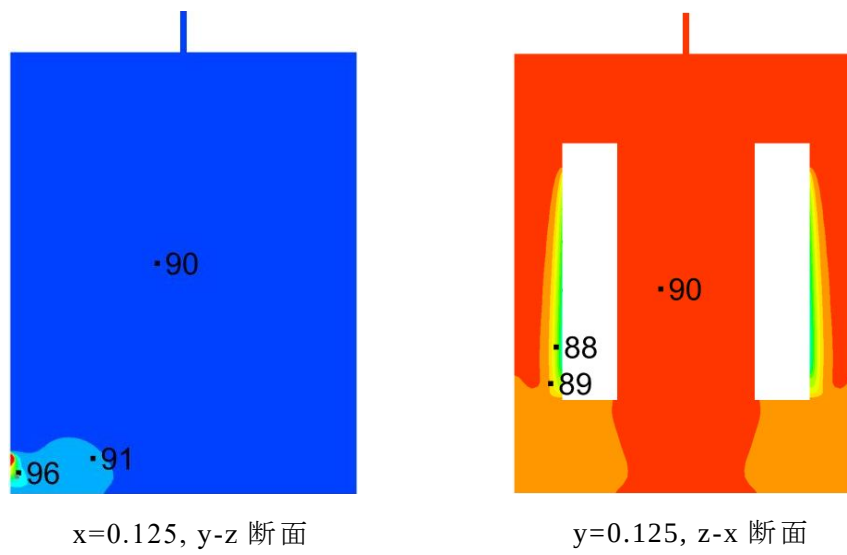
$$S_{PCO} = \frac{\partial}{\partial x}(-r) = -(a'E + b') \frac{K_{EXP} \bar{C}}{1 + K_{EXP} \bar{C}} \bigg|_{y=\Delta y_1} \quad (2.25)$$

ここで、 a' は体積当たりの反応速度定数 [$\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}/\text{lx}$] を示し $a' = a/y_1$ (y_1 は壁面第一セルの法線方向高さ) である^{注 2-2)}。

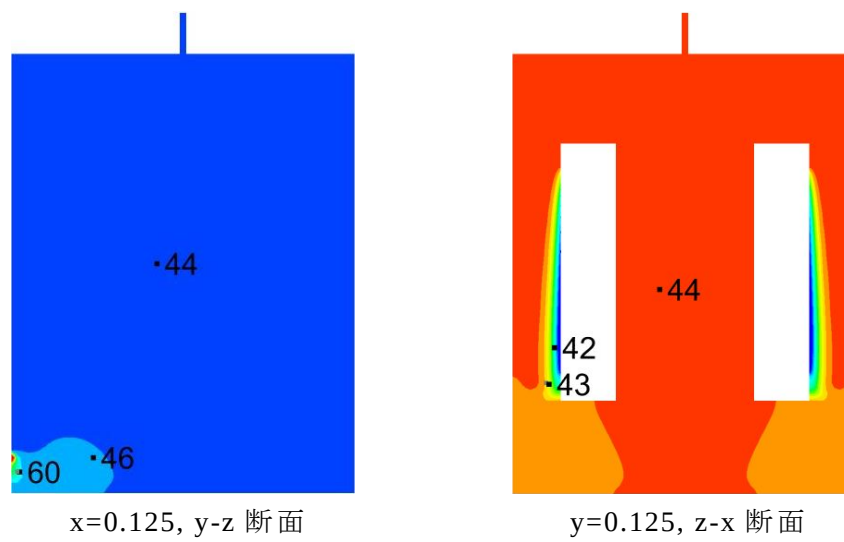
実験結果をもとに同定した反応速度定数 b_{CFD} [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$]と吸着平衡定数 K_{EXP} [m^3/kg]を固定し、反応速度定数 a_{EXP} [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}/\text{lx}$]を初期値とし段階的に変化させながら、実験結果を正確に再現する反応速度定数 a を同定する。照度条件は、建材表面の不均一な照度分布の解析結果を境界条件として設定することで擬似連成させる。また、CFD 解析を用いて不均一濃度場を考慮したモデル定数を式(2.26)の単純比例制御(P 制御)を用いて再同定する。

$$a^{(n+1)} = a^{(n)} + \alpha \times (C_{ext,CFD} - C_{ext,EXP}) \quad (2.26)$$

実験結果より得られたモデル定数 a と同定したモデル定数(b_{CFD} , K_{EXP})を用いて、照度 $600/\text{lx}$ 、供給濃度 $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 条件で式(2.24)より算出した反応速度定数を使用し実施した濃度場解析結果を図-2.12(a)に示す。質点系を仮定して実験結果のみから同定したモデル定数($a_{EXP}=7.84 \times 10^{-14} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}/\text{lx}$, $K_{EXP}=3.16 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{kg}$)を適用して濃度場解析を行った結果、排気口での濃度低下は約 36%と実験結果よりも低い濃度低減率となった。これは、濃度境界層の形成と供給濃度によるモデル定数の同定結果を用いていることが原因である。そこで、前述した手順に従い b_{CFD} と K_{EXP} を固定し、 $\alpha=0.01$ の条件において式(2.26)によりモデル定数 a を段階的に変化させた CFD 解析を行い、実験の排気濃度を再現するモデル定数を再同定した結果、 $a_{CFD}=8.20 \times 10^{-13} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}/\text{lx}$ となった。最終的な濃度場解析結果を図-2.12(b)に示す。



(a) $a_{EXP}=7.84 \times 10^{-14} [\text{kg/m}^2/\text{s/lx}]$



(b) $a_{CFD}=8.20 \times 10^{-13} [\text{kg/m}^2/\text{s/lx}]$

図-2.12 濃度分布 [$\mu \text{g}/\text{m}^3$]

光触媒建材による濃度低減性能と建材表面照度の関係を明らかにする場合、式(2.14)で示すように建材表面での物理吸着と光触媒反応を切り分けて考える必要がある。その上で建材表面照度を段階的に変化させた実験を行うことで、物理吸着と光触媒反応それぞれのモデル定数を同定することになる。その際、実験結果とCFD解析を併用することでチャンバー内の不均一な流れ場・濃度場を考慮したモデル定数の同定を行った。さらに本研究では、Langmuir-Hinshelwood型光触媒反応モデルに照度パラメータを組み込んだ修正モデルを提案することで、不均一な照度分布を考慮したモデル定数の同定を可能とした。建材に酸化チタン(TiO_2)を担持させた複合建材表面での物理吸着と光触媒反応が同時に作用する場合の現象を同時かつ精度良く予測する今回の数理モデルは、光触媒建材の濃度低減性能を評価する有効な手法であるといえる。

本項は、Langmuir-Hinshelwood型光触媒反応モデルに照度パラメータを組み込んだモデル化を行い、CFD解析に連成させ、小形チャンバー内の速度場・濃度場・照度分布の不均一性を考慮した上でのモデル定数の同定を行った。光触媒反応は建材表面における参照濃度や光量に応じてその反応量が変化する。そのため、室内環境の空気質制御に適用するためには、面積効果や様々な室内環境要素による光触媒反応への影響を検討する必要がある。

次項では、同建材を用いた実大実験室実験を行い、濃度低減効果に及ぼす建材の面積効果を検討した結果を報告する。

2.2.3 実大居室スケール実験による濃度分布測定と数値解析の予測精度検証

一般にスケールの大きな実験では計測不確かさが大きくなり、境界条件を精密に制御した上で高精度の計測を行うことには困難が伴う。そのため、相似性を考慮した上でスケールを小さくした縮小模型実験が実施されることになる。実験系が小さくなれば境界条件の制御性が向上し、精度の高い計測が可能となるものの、例えば平行平板内での対流熱伝達現象を想定した場合、小形の実験チャンバーを用いる場合には平板上での温度境界層の発達十分に期待できず、対流熱伝達率を過大評価する可能性がある。この点では、縮小模型実験にて同定した物理パラメータを実大スケールに適用する際には、検証の必要性がある。

本項では、実大居室スケールの大形チャンバー内床面に光触媒建材を設置して室内のトルエン濃度低減性能を計測した上で、同条件で数値解析を行うことで、本研究で提案する修正 Langmuir-Hinshelwood 型光触媒反応モデルとモデルパラメータを実大スケールへ適用した場合の予測精度検証結果を報告する。

実験に用いた大形チャンバーは試験室と前室で構成されており、試験室サイズは $3.5\text{m}(\text{x}) \times 3.285\text{m}(\text{y}) \times 2.4\text{m}(\text{z})$ で高い気密性を有している。大形チャンバーの概要と試験室内の代表濃度測定点位置3点((a)~(c))を図-2.13に示す。試験室の壁面パネルの表面材は全面 SUS304 を使用しており、サンプリングボード等のごく一部に 5mm 厚の亚克力板を採用している。壁面中央付近に $0.1\text{m} \phi$ の給気口が、対面下部左端には $0.5\text{m}(\text{y}) \times 0.655\text{m}(\text{z})$ の排気口が設置されている。汚染源は給気口正面で壁面より 0.3m 離れた位置に、 $0.1\text{m} \phi$ 、高さ 0.1m の円柱状の容器内を想定し、この容器上面からトルエンが放散される。また、本実験施設は断熱加工しており、温湿度の制御が可能である。天井面には給気排気口を含む両壁面より $1.35\text{m}(\text{x})$ 離れた位置に1本ずつ蛍光灯が設置されている。照度計 LM-331(アズワン)を用いて測定した大形チャンバー内の光触媒設置面である床面平均照度は 600 lx であった。



図-2.13 大形チャンバー概要及び測定点

本試験で使用した光触媒建材は小形チャンバー実験で使用した建材と同一である。試験対象の光触媒建材は試験室の床面 $3.2\text{m} \times 2.94\text{m}$ の領域に敷かれており、床面積に対する建材の占有率は 92%，試験室容積に対する光触媒担持建材の負荷率は $0.38\text{m}^2/\text{m}^3$ に設定した。

本試験での対象汚染物質も小形チャンバー試験に合わせてトルエンとする。トルエンはウォーターバスとシャーレより構成される簡易なパーミエータを作成し、ウォーターバス内水温を 30°C 一定に制御することで、気相トルエンを一定フラックスで発生させた。シャーレ上部の拡散抵抗はアルミ箔を使用して調整した。また、トルエン発生源は給気口のほぼ真下床面に設置している。

トルエンを含む大型チャンバー内空気のサンプリングには Tenax-GR 捕集管を用い、GC-FID 法 (GC-2014 Shimadzu) を用いて、トルエン濃度、その他バックグラウンド VOC 濃度の定性・定量分析を実施した。サンプリングは各条件で室内濃度分布が定常状態になったところで、図-2.13 に示した 4 カ所の測定点で行った。測定点の位置は試験室中央部に 3 点 (a) $(x, y, z) = (1.75\text{m}, 0.38\text{m}, 0.6\text{m})$ ，(b) $(x, y, z) = (1.75\text{m}, 2.5\text{m}, 0.6\text{m})$ ，(c) $(x, y, z) = (1.75\text{m}, 2.5\text{m}, 1.5\text{m})$ と排気口中央部に 1 点である。

本研究では、Case 1 (光触媒建材無し・光源無し)、Case 2 (光触媒建材有り・光源無し)、Case 3 (光触媒建材有り・光源有り) の 3 つの条件で試験を行った。全ての条件で、トルエン発生条件及び試験室内の換気量、その他の温湿度条件を統一しているため、Case 1 は試験室全体のバックグラウンド吸着及びトルエンの発生量を規定する実験指標となる条件である。Case 2 は光触媒建材の物理吸着量を評価する試験条件である。Case 3 は光触媒建材の光触媒活性による効果を示す条件である。

大形チャンバー試験の結果を纏めて表-2.5 に示す。試験室全体のバックグラウンド吸着の指標となる Case 1 では、約 5% 程度のバックグラウンド吸着が存在していることが確認された。Case 2 と Case 3 の結果を比較すると、排気濃度においては完全混合濃度に対して低減率が約 32% と 28% と光触媒反応による有意な差が確認されなかった。これは、建材負荷率が $0.35\text{m}^2/\text{m}^3$ と小形チャンバーに比べ 1/7 倍程度であること、床面位置でほぼポイントソースとして発生させたトルエンが大形チャンバー内に強い不均一濃度分布を形成したこと、等の影響によるものと考えられる。また、光触媒建材の物理吸着量を評価する Case2 の実験結果を見ると小形チャンバー試験結果と比べて同程度の低減率を示しており、トルエンの発生位置が光触媒建材に近い位置であることと、トルエンの発生量を重量変化により算出することから定常発生方法に原因があることが示唆された。

表-2.5 大形チャンバー試験結果

Sampling point	(a)	(b)	(c)	exhaust outlet	完全混合濃度
Case 1	226.8	165.0	138.4	188.9	200.8
Case 2	140.1	137.2	121.6	136.5	200.8
Case 3	150.6	115.0	102.6	144.3	200.8

大形チャンバーを用いたトルエン濃度低減試験を対象として、CFD 解析にて試験室内流れ場およびトルエン濃度分布の確認を行った。解析に用いた大形チャンバーの幾何形状を図-2.14 に示す。チャンバーのサイズ・幾何形状は実形状を再現し、壁面に給気口と排気口を設け、排気口は極力実現象を再現するため、0.5m 長さの排気ダクトを設置し、室内にはトルエン発生装置を配置した。

結果の表示はサンプリング箇所 3 点を含む濃度比較が可能な室中央 z-y 平面 ($x=1.75$: Section1)、給気口及びトルエンの発生面が含まれる z-x 平面 ($y=1.37$: Section2)、サンプリング箇所 2 点を含むの濃度比較が可能な x-y 平面 ($z=0.6$: Section3) の 3 断面とする。

本解析では定常・等温を仮定した。乱流モデルとして低レイノルズ数 $k-\varepsilon$ モデル (Abe-Kondoh-Nagano model) を用いた。解析条件を表-2.6 に纏めて示す。流れ場解析では流入条件として、実験室の流入境界条件を再現するために給気口を 4 分割し、それぞれに異なる風速を与え換気回数が 2 回となるように設定した。また、流出条件はダクトの排気部に一様な風速を与えた。

濃度場解析 Case を表-2.7 に、光触媒建材の設置位置を図-2.15 に示す。Case1 は建材を設置していない基本 Case である。Case2 は床面に建材を設置し光照射のない条件であり、Case3~6 は建材表面照度を 600lx として、床面も含めたさまざまな位置に建材を設置した条件である。これらの Case で建材の総面積は 9.5265m^2 ですべて統一した。トルエンの移流・拡散に寄与する支配方程式は小形チャンバー同様、建材表面に接する第一セルにのみ Sink Term を組み込んだ式を用いて計算を行った。トルエン放散量は排気濃度(完全混合濃度)が $260\mu\text{g}/\text{m}^3$ となるように、汚染源容器上面に $\text{flux} : 560\mu\text{g}/\text{s}/\text{m}^2$ を与えた。

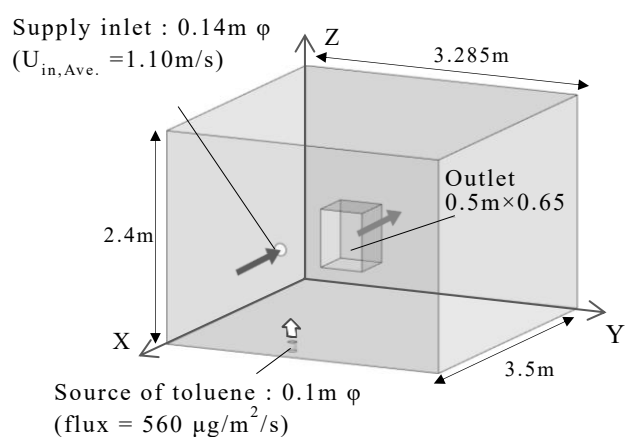


図-2.14 大形チャンバー解析モデル

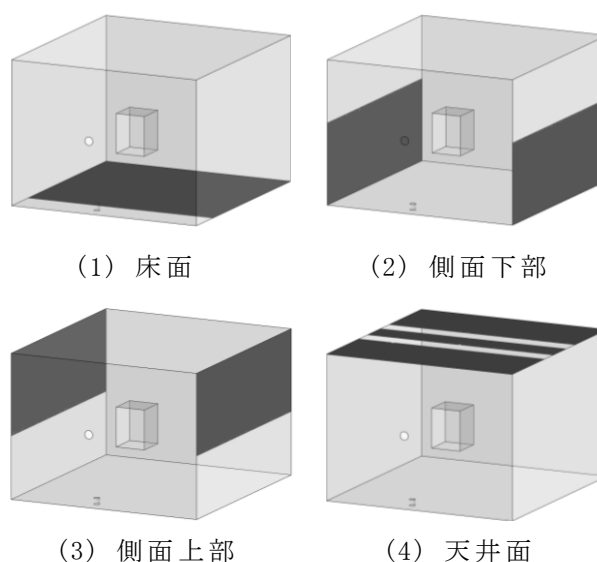


図-2.15 光触媒建材設置位置

表-2.6 大形チャンバー数値解析概要

Geometry	3.5m(x) × 3.285 m(y) × 2.4m(z)
Meshes	1,613,799 (tetra & prism)
Turbulence Model	Low Re type k-ε model (Abe-Kondoh-Nagano Model)
Scheme	Convection term: SIMPLE
Inflow Boundary	Area: $0.07\text{m}(r) \times 0.07\text{m}(r) \times \pi$ $U_{in1} = 1.2 \text{ m/s}$, $U_{in2} = 1.16 \text{ m/s}$, $U_{in3} = 0.91 \text{ m/s}$, $U_{in4} = 1.0 \text{ m/s}$ $TI=10\%$, $l_{in}=0.07/7 \text{ m}$, $C_{\mu}=0.09$ $k_{in}=3/2 \times (U_{in} \times 0.1)^2$, $\varepsilon_{in}=C_{\mu}^{3/4} \times k_{in}^{3/2} / l_{in}$
Outflow Boundary	Area: $0.5 \text{ m}(y) \times 0.655 \text{ m}(z)$ $U_{out} = 0.0502 \text{ m/s}$ $TI=10\%$, $l_{out}=0.567/7 \text{ m}$, $C_{\mu}=0.09$ $k_{out}=3/2 \times (U_{out} \times 0.1)^2$, $\varepsilon_{out}=C_{\mu}^{3/4} \times k_{out}^{3/2} / l_{out}$
Wall Treatment	Velocity: No slip Contaminant concentration: $\partial C / \partial x = 0$
Contaminant	Passive contaminant

給気口から供給された噴流はそのまま直進し、対向壁まで到達する。噴流の到達域では相対的に高風速となるものの、チャンバー大部では 0.1m/s 以下の低風速領域となった。壁面に衝突した空気は、そのまま壁面に沿ってチャンバー内全体に広がり、緩やかな循環流を形成している。また、汚染源付近では風速が 0.05m/s 以下であり、滞留域である。各 Case の濃度場解析結果として、表-2.7 に代表点の濃度一覧を、図-2.16 に Case1 の完全混合濃度で無次元化した各 Case における代表的な断面の濃度分布を示す。建材を設置しない Case1 において、排気濃度は $260\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり完全混合濃度と完全に一致していることから、質量バランスが正しく解析出来ている。空間平均濃度は $274\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。床面に建材を設置した Case2 では排気濃度は $259\mu\text{g}/\text{m}^3$ で濃度低減がほとんど見られなかった。さらに床面全体に 600lx の光を照射した Case3 では排気濃度が $243\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり濃度低減率は 6% となり、小形チャンバー試験で得られた濃度低減率と比較すると、 $1/10$ 程度の値となった。この原因は、建材負荷率が $0.35\text{m}^2/\text{m}^3$ と小形チャンバーに比べ $1/7$ 倍程度であること、床面位置ではほぼポイントソースとして発生させたトルエンが大形チャンバー内に強い不均一濃度分布を形成したこと、等の影響によるものと考えられる。建材を側面下

部，上部，天井面に設置し建材表面に 600lx の一様な光を照射した Case4, 5, 6 では，それぞれ排気濃度は 248, 249, 249 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり，低減率に有意差は見られなかった。これは本研究で提案した修正 L-H 型の光触媒反応モデルが濃度依存性を考慮しているものの，Case4, 5, 6 の各ケース共に壁面及び天井面付近での参照トルエン濃度がほぼ同レベルの濃度となったためと考えられる。また，空間平均濃度に関しては，すべての Case において完全混合濃度と比較して高い濃度となっており，換気効率の低い空気混合条件である。

表-2.7 大形チャンバー解析 Case 及び解析結果

	建材設置に関して			排気濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	空間平均濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
	位置	面積 [m^2]	表面照度 [lx]		
1	—	—	—	264	274
2	床面	9.5265	0	259	269
3			600	243	251
4	側面下部			248	256
5	側面上部			249	256
6	天井面			249	256

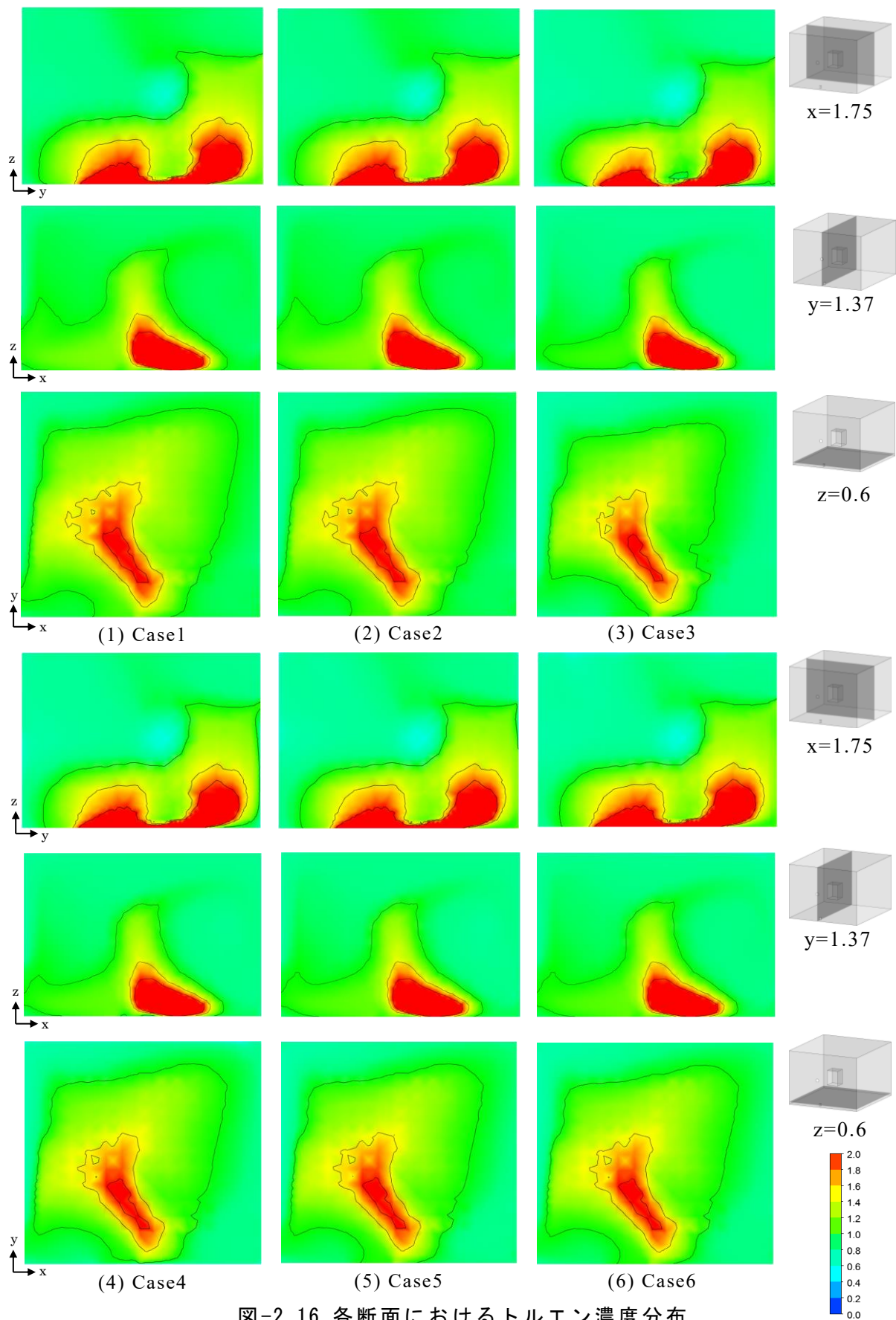


図-2.16 各断面におけるトルエン濃度分布

本項では、実大居室スケールの大形チャンバー内床面に光触媒建材を設置して室内のトルエン濃度低減性能を計測した上で、同条件で数値解析を行うことで、提案した修正 Langmuir-Hinshelwood 型光触媒反応モデルとモデルパラメータを実大スケールへ適用した場合の予測精度を検証した。大形チャンバー試験における Case2, Case3 と同条件で実施した CFD 解析の結果を比較すると、数値解析結果のほうが光触媒反応による低減効果を過小に評価しているといえる。この原因として、試験室全体のバックグラウンド吸着の影響と、建材表面の照度分布を一定として計算を行っているため大形チャンバー内に形成された強い不均一濃度分布の影響を考慮していないことが挙げられる。したがって、CFD 解析による大形チャンバー内の濃度場の予測精度に関しては改善の余地があることが実験結果との比較により明らかとなった。また、光触媒建材の設置位置による濃度低減性能へ及ぼす影響に関しては、各ケース共に壁面及び天井面付近での参照トルエン濃度がほぼ同レベルの濃度となったため今回の解析条件においては有意な差が見られなかったが、実際には大形チャンバー内の照度解析を行い不均一な照度分布の影響を考慮する必要があるといえる。また、汚染物質の発生源や建材の設置位置によっては測定点の代表濃度が測定ポイントの位置精度に依存することになり、計測不確かさが生じる可能性があることが実験と CFD 解析により明らかとなった。本項を通して、縮小模型実験にて同定した物理パラメータを実大スケールの CFD 解析に適用し濃度低減性能を予測できる可能性がある。

2.3 呼吸器系モデルを統合した数値人体モデル CSP

2.3.1 数値人体モデル CSP の概要

本研究では、著者らが継続して開発に取り組んでいる人体形状を詳細に再現した数値人体モデル CSP を経気道暴露濃度予測に適用する^{2-14, 15, 16)}。数値人体モデルは、標準人体の幾何形状を CFD 解析への適用を前提としてグリッドデータ化したもので、その再現性や精度について十分な事前検討を実施している²⁻¹⁷⁾。本解析で使用する CSP は成人男性モデルで、耳や鼻、足先などの形状まで再現しているが、髪の毛や着衣については簡略化している。図-2.17 に CSP の外観と表面メッシュ分割を示す。この CSP は、表面積 1.7m^2 、身長 1.736m である。

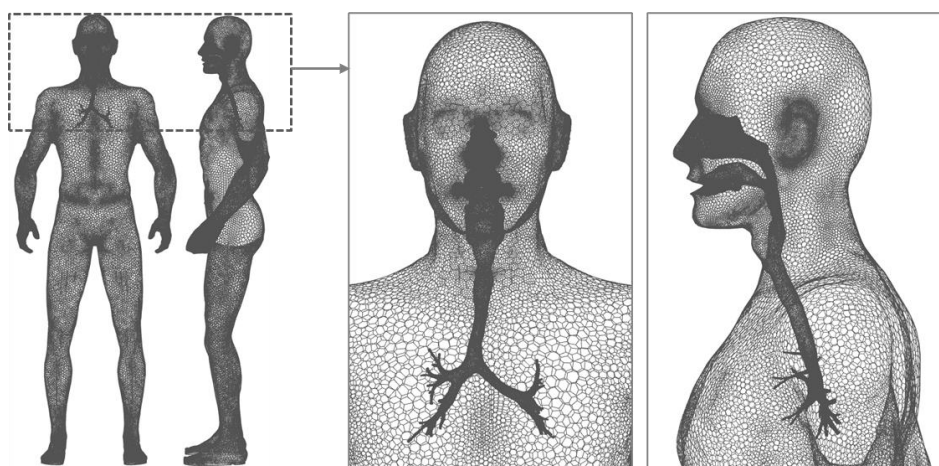


図-2.17 CSP の外観と表面メッシュ分割

2.3.2 数値気道モデルの概要

数値気道モデルは、非喫煙の日本人男性(平均的な体型)の CT データをもとに開発したもので、鼻腔・口腔から咽頭、喉頭、気管を経て気管支の第四分岐部までの上気道の実形状を正確に再現している。CFD 解析では、鼻孔を介して室内空間から気道内部への流れと汚染物質濃度場を連続して予測するために、図-2.17 に示すように CSP と数値気道モデルを統合し、室内環境から気道内までを一連の解析空間として再現する^{2-14, 15, 16)}。

2.4 経気道暴露評価

2.4.1 呼吸器系組織表面の汚染物質吸収メカニズムのモデル化

本研究では気道粘膜上皮界面での汚染物質吸収と体内動態を予測するため、PBPK-CFDモデルを適用する。その概要を図-2.18に示す。経気道暴露予測では、ガス状汚染物質の気道粘膜上皮表面への沈着(吸着)、拡散輸送、代謝クリアランス、血流による上皮組織外への輸送を数理的に再現するため、3層からなる生理的薬物動態PBPKモデルを導入する。各層の構成は、粘膜(Mucus)、上皮(Epithelium)、上皮組織(Sub-Epithelium)であり、それぞれ $H_m = 15 \mu\text{m}$, $H_t = 50 \mu\text{m}$, $H_b = 15 \mu\text{m}$ の厚さとする。また、組織内輸送は次元反応拡散と見做す。この仮定は、Tian と Longest によって提案されたコンパートメントモデルの概念に基づいている^{2-18, 19, 20}。以下、呼吸器組織内の汚染物質の非定常な拡散輸送を記述する支配方程式を示す。

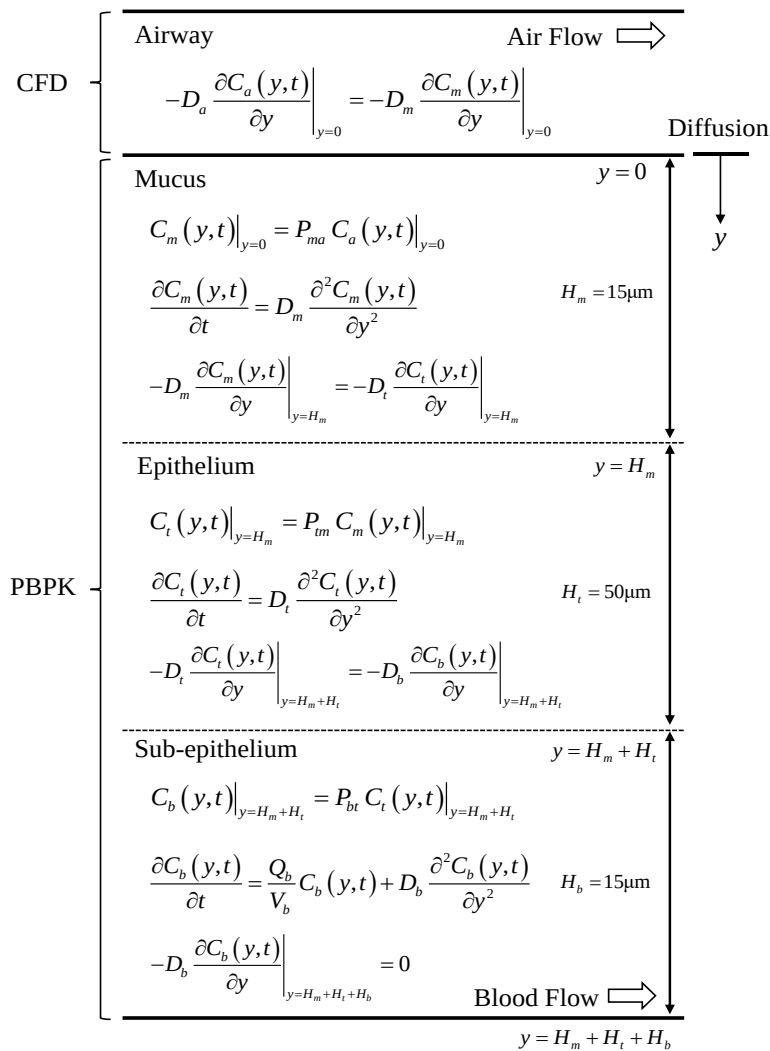


図-2.18 PBPK-CFD モデル

$$\frac{\partial C_m(y,t)}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_m(y,t)}{\partial y^2} \quad (0 < y < H_m) \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial C_t(y,t)}{\partial t} = D_t \frac{\partial^2 C_t(y,t)}{\partial y^2} \quad (H_m < y < H_m + H_t) \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial C_b(y,t)}{\partial t} = \frac{Q_b}{V_b} C_b(y,t) + D_b \frac{\partial^2 C_b(y,t)}{\partial y^2} \quad (H_m + H_t < y < H_m + H_t + H_b) \quad (2.29)$$

図-2.18 中に示す呼吸器組織内の汚染物質の非定常反応拡散輸送を記述する支配方程式において、 C_m 、 C_t 、 C_b はそれぞれ粘膜、上皮、上皮組織中の汚染物質濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]、 D_m 、 D_t 、 D_b はそれぞれ粘膜、上皮、上皮組織中の拡散係数 [m^2/s] である。また、 Q_b は上皮組織中の血流速度 [ml/s]、 V_b は上皮組織中の体積 [ml]、 y は空気と粘膜の界面からの呼吸器組織内の距離 [m] を示す。

呼吸器系組織内の対象汚染物質の初期濃度はゼロとし、空気－粘膜界面、粘膜－上皮界面、上皮－上皮組織界面での局所平衡を仮定する。分配係数(線形吸着等温式のヘンリー定数)を適用することで気相－粘膜層の濃度変換を行い、また、界面ではフラックス保存を課した。初期条件と境界条件は以下のように表される。

$$C_m(y,0) = C_t(y,0) = C_b(y,0) = 0 \quad (2.30)$$

$$C_m(y,t)|_{y=0} = P_{ma} C_a(y,t)|_{y=0} \quad (2.31)$$

$$-D_a \frac{\partial C_a(y,t)}{\partial y} \Big|_{y=0} = -D_m \frac{\partial C_m(y,t)}{\partial y} \Big|_{y=0} \quad (2.32)$$

$$C_t(y,t)|_{y=H_m} = P_{tm} C_m(y,t)|_{y=H_m} \quad (2.33)$$

$$-D_m \frac{\partial C_m(y,t)}{\partial y} \Big|_{y=H_m} = -D_t \frac{\partial C_t(y,t)}{\partial y} \Big|_{y=H_m} \quad (2.34)$$

$$C_b(y,t)|_{y=H_m+H_t} = P_{bt} C_t(y,t)|_{y=H_m+H_t} \quad (2.35)$$

$$-D_t \frac{\partial C_t(y,t)}{\partial y} \Big|_{y=H_m+H_t} = -D_b \frac{\partial C_b(y,t)}{\partial y} \Big|_{y=H_m+H_t} \quad (2.36)$$

$$-D_b \frac{\partial C_b(y,t)}{\partial y} \Big|_{y=H_m+H_t+H_b} = 0 \quad (2.37)$$

ここで、 P_{ma} 、 P_{tm} 、 P_{bt} は粘膜－空気，組織細胞－粘膜，血流－組織細胞の界面での分配係数[m³/m³]を表している。粘膜上皮内の脱水素酵素による代謝クリアランスを再現するために，粘膜上皮内における Sink Term として，Michaelis-Menten 式 $V_{max}C_t/(K_m+C_t)$ の他，組織内高分子との非特異的反応によるクリアランス K_fC_t ，を追加する。ここで， V_{max} は単位粘膜組織体積あたりの飽和代謝を表す係数[μg/m³/s]， K_m はミカエリス定数[μg/m³]， K_f は一次反応速度定数[1/s]， C_t は粘膜上皮内での汚染物質濃度[μg/m³](ここでの m³は単位粘膜組織体積)である。化学物質の代謝クリアランスと一次反応についてはエタノールとアンモニアについて十分な情報が得られなかったため考慮していない。

2.4.2 経気道暴露解析のための対象化学物質の物性値推算

本研究では，液体エタノールもしくは液体アンモニアが室内で漏洩した状況を想定した高濃度短期暴露条件での経気道暴露解析を実施する。PBPK-CFD 連成解析では，2.4.1項で記述したパラメータを決定または推定する必要がある。粘膜組織の拡散係数や分配係数などの物理的特性は，粘膜組織内の約 95%を水分が占めることから水中と等価であると仮定した²⁻²¹⁾。水中における対象化学物質の拡散係数は，以下の Stokes-Einstein 式により推定した。

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta r_s} \quad (2.38)$$

ここで， K はボルツマン定数[J/K]， T は温度[K]， η は水の粘度[Pa・s]， r_s は溶質のストークス半径[m]である。 r_s は各化学物質の分子量 MW(Molecular Weight)を用いた経験式にて近似した²⁻²²⁾。

$$4/3r_s^3 = 0.2894MW \quad (2.39)$$

上皮組織層(血液層)の拡散係数も同様に、血液粘度と Stokes-Einstein 式によって推定した。上皮組織層の拡散係数は、既往文献から粘膜組織内の3分の1とした²⁻²³⁾。

呼吸器組織内の各界面の分配係数は、さまざまな推算法が提案されている。粘膜－空気界面の分配係数 P_{ma} は、呼吸器表面温度は人体のコア(深部)温度に対応する 36.4°C 一定と仮定し^{2-24, 25)}、既往研究にて提案されている温度依存式から推定した²⁻²⁶⁾。組織細胞－粘膜界面の分配係数 P_{tm} は、次式を使用して算定した²⁻²⁷⁾。

$$P_{tm} = \frac{1}{P_{bt}} \frac{P_{ba}}{P_{ma}} \quad (2.40)$$

ここで、 P_{bt} は血流－組織細胞界面の分配係数で、1と仮定した²⁻²⁸⁾。 P_{ba} は血流－空気界面の分配係数で、Poulin ら²⁻²⁹⁾の提案式より推定した。

$$P_{ba} = P_{ow}P_{ma}(a+0.3b) + P_{ma}(c+0.7b) \quad (2.41)$$

ここで、 P_{ow} はオクタノール－水分配係数を示す。モデル定数 a は血中の中性脂質の割合、 b は血液中のリン脂質の割合、 c は血液中の水分の割合を示し、それぞれ 0.0033, 0.0024, 0.82 である。経気道暴露解析における対象化学物質の物性値を表-2.8に示す。

表-2.8 PBPK モデルにおける対象化学物質の物性値

Target chemicals	Ethanol	Ammonia
Diffusivity [cm^2/s]		
(Air)	$D_a=0.118$	$D_a=0.084$
(Mucus)	$D_m=1.50 \times 10^{-5}$	$D_m=2.10 \times 10^{-5}$
(Tissue)	$D_t=5.01 \times 10^{-6}$	$D_t=6.99 \times 10^{-6}$
(Blood)	$D_b=2.63 \times 10^{-6}$	$D_b=3.67 \times 10^{-6}$
Partition coefficient [m^3/m^3]		
(Mucus: air)	$P_{ma}=2.18 \times 10^3$	$P_{ma}=822$
(Tissue: mucus)	$P_{tm}=0.824$	$P_{tm}=0.822$
(Blood: tissue)	$P_{bt}=1$	$P_{bt}=1$
(Octanol: water)	$P_{ow}=0.501$	$P_{ow}=0.002$
(Blood: air)	$P_{ba}=1.80 \times 10^3$	$P_{ba}=675$

2.4.3 非定常の呼吸サイクルを考慮した経気道暴露解析

非定常呼吸に伴う人体経気道暴露を評価するために，Gupta と Chen らによって提案された鼻呼吸サイクルを適用する^{2-30, 31)}。この呼吸モデルは詳細な実験データを基に，身長，体重，体表面積の3種のパラメータの関数として定義されている。成人の標準代謝時を想定した鼻呼吸サイクルを図-2.19に示す。本研究では，CSPの流入境界条件として適用した。

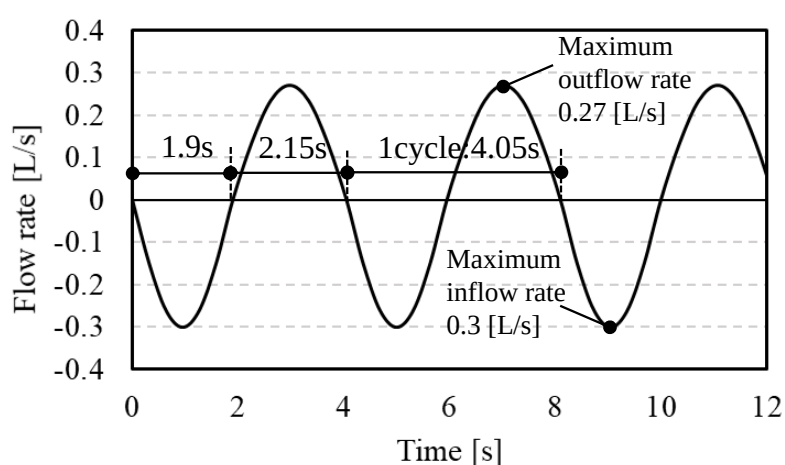


図-2.19 非定常呼吸サイクル

2.5 まとめ

本章では，光触媒反応の基礎的な反応機構や構造の説明と実際に光触媒反応の数値モデル構築の検討を行った。光触媒反応と対象となる化学物質の光触媒表面への吸着脱着のモデルを合わせて表現可能な Langmuir-Hinshelwood メカニズムを適用することで一連の過程を表現可能とした。さらに，触媒表面の吸着脱着現象と化学物質の化学反応に加えて，光触媒反応に寄与すると考えられる光の波長をモデルパラメータとして考慮した数値モデルの構築を行った。併せて，20L 小形チャンバーを対象空間とした汚染物質低減性能実験を行い，建材表面照度を段階的に変化させた基礎実験を行うことで，光触媒建材による濃度低減性能と建材表面照度の関係を定量的に評価すると共に，Langmuir-Hinshelwood 型光触媒反応モデルに照度パラメータを組み込んだ修正モデルのモデルパラメータ同定を行った結果までを報告した。さらに，実大居室スケールの大形チャンバー内床面に光触媒建材を設置して室内のトルエン濃度低減性能を計測した上で，同条件下で数値解析を行うことで，本研究で提案する修正 Langmuir-Hinshelwood 型光触媒反応モデル

ルとモデルパラメータを実大スケールへ適用した場合の予測精度検証結果を報告した。

また、数値人体モデル CSP を室内空間内に再現し、室内に形成される不均一な濃度分布と人体周辺に形成される微気象と呼吸空気質の評価を実施することで、人体への暴露経路と経気道暴露リスクを定量評価可能となることを示した。本解析手法により室内の汚染物質発生による人体への健康リスクさらには吸入毒性(Inhalation Toxicity)の評価が可能と考えられる。

[注釈]

- 2-1) 本文中での定式化として濃度次元 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ を使用しているが、実験結果とその整理の際には汎用的に使用されている濃度単位での表現を優先し、一部、 $[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ 等の単位を使用している。
- 2-2) 実験では反応速度定数 a , b を単位表面積当たりの吸着量 $[\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}]$ として定義したが、本章でのモデル化では壁面に隣接する第一セルを仮想反応空間としその微小空間のみに Source Term を与えるため、 a' と a , b' と b の次元変換には仮想反応領域(壁面第一セル)の反応面からの法線方向距離 y_1 を代表長さスケールとして用いた。
- 2-3) 定常解法にて式(2-20)の P 制御を単純に適用する場合、初期値依存性ならびに反復解法中での扱い方により収束解に一定の影響が顕れるが、本解析ではこれらを試行錯誤的に決定している。
- 2-4) 小形チャンバー内を対象とした CFD 解析では、実験に使用した小形チャンバー内の気流性状が ISO 16000-23 ならびに-24 で規定された物質伝達率条件を満たすように設計されていることを前提として、試料表面付近の代表点(中心点)の気流速度は $0.1\text{m}/\text{s}$ 程度、物質伝達率が $15\text{m}/\text{h}$ 程度になるように試験建材設置面であるパンチングメタル位置に模擬的な移流風速分布を与えている。これは所謂 BOX 法と同一のコンセプトであり、チャンバー下部に設置されているファンを直接モデル化せず、パンチングメタル通過後にある程度均一化された流れの分布を規定することでチャンバー内の流れ場予測を行うものである。
- 2-5) CFD 解析については、メッシュ依存性の検討や乱流モデルの選定などにおいて必要な品質管理(Quality Control)を行い、CFD による流れ場解析の精度が担保されているとの前提のもとでモデル定数を同定している。CFD 解析精度の品質管理を行った際には文献 2-12, 2-13)を参考にした。また、メッシュ依存性の検討を行い、建材の反応面表面に細密なメッシュを配した。

[参考文献]

- 2-1) Keith J. Laidler: Chemical Kinetics, Harper&Row
- 2-2) Hisahiro Einaga, Junnya Tokura, Yasutake Teraoka and Kazuhide Ito: Kinetic Analysis for TiO₂-Catalyzed Heterogeneous Photocatalytic Oxidation Processes for Ethylene using Computational Fluid Dynamics, Chemical Engineering Journal, 263, pp325-335, 2015
(DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.017>)
- 2-3) Craig S. Turchi and David F. Ollis: Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack, Journal of Catalysis, Volume 122, Issue 1, pp178-192, 1990 (DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90269-P](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90269-P))
- 2-4) David F. Ollis: Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: An illuminating approach, Journal of Physical Chemistry, B, 109, pp2439-2444, 2005
(DOI: <https://doi.org/10.1021/jp040236f>)
- 2-5) Andrew Mills, Jishun Wang and David F. Ollis: Kinetics of liquid phase semiconductor photoassisted reactions: Supporting observations for a pseudo-steady state model, Journal of Physical Chemistry B, 110, pp14386-14390, 2006
(DOI: <https://doi.org/10.1021/jp062317c>)
- 2-6) Eunsu Lim, 山本清司, 住吉栄作, 山口貴大, 伊藤一秀: 光触媒反応の数値モデル化と室内汚染物質濃度低減性能の数値予測 第1報 光触媒反応モデルの提案と20Lチャンバーによる基礎実験, 空気調和衛生工学会論文集, No.224, pp19-27, 2015
(DOI: https://doi.org/10.18948/shase.40.224_19)
- 2-7) ISO16000-9: Indoor air – Part 9: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing – Emission test chamber method, 2006
- 2-8) Amélie Queffelec, Laurent Geron, Catherine Archambeau, Hervé Le Gall, Paul-Marie Marquaire, and Orfan Zahraa: Kinetic Study of Acetaldehyde Photocatalytic Oxidation with a Thin Film of TiO₂ Coated on Stainless and CFD Modeling Approach, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49 (15), pp 6890–6897, 2010
(DOI: <https://doi.org/10.1021/ie9017308>)
- 2-9) Kim SB and Hong SC: Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 35, Issue 4, pp305-315, 2002
(DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00274-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00274-0))
- 2-10) 西島一元, 横野照尚: 酸化鉄ナノ粒子担持可視光応答型二酸化チタンの開発と性能評価,

- 粉体工学会誌, Vol.44, No.9, pp664-672, 2007 (DOI: <https://doi.org/10.4164/sptj.44.664>)
- 2-11) 橋本和仁, 藤嶋昭: 光触媒のすべて, 工業調査会, 2004
- 2-12) Kazuhide Ito, Kiao Inthavong, Takashi Kurabuchi, Toshikatsu Ueda, Tomoyuki Endo, Toshiaki Omori, Hiroki Ono, Shinsuke Kato, Koji Sakai, Yoshihide Suwa, Hiroshi Matsumoto, Hajime Yoshino, Weirong Zhang and Jiyuan Tu: CFD Benchmark Tests for Indoor Environmental Problems: Part 1 Isothermal/non-isothermal flow in 2D and 3D room model, International Journal of Architectural Engineering Technology, Vol.2, No.1, pp.1-22, 2015 (DOI: <http://dx.doi.org/10.15377/2409-9821.2015.02.01.1>)
- 2-13) Sørensen DN, and Nielsen PV: Quality control of computational fluid dynamics in indoor environments, Indoor air, Volume 13, Issue 1, pp.2-17, 2003
(DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2003.00170.x>)
- 2-14) 劉城準, 伊藤一秀: 経気道曝露リスク評価のための PBPK-CFD モデルの統合 気道モデルを統合した数値人体モデルの開発 第3報, 日本建築学会環境系論文集, 第81巻, 第729号, pp. 971-978, 2016 (DOI: <https://doi.org/10.3130/aije.81.971>)
- 2-15) Kazuki Kuga and Kazuhide Ito, Wenhao Chen, Ping Wang and Kazukiyo Kumagai: A numerical investigation of the potential effects of e-cigarette smoking on local tissue dosimetry and the deterioration of indoor air quality, Indoor Air, Vol.30, Issue5, pp.1018-1038, 2020 (DOI: <https://doi.org/10.1111/ina.12666>)
- 2-16) Sung-Jun Yoo and Kazuhide Ito: Numerical Prediction of Tissue Dosimetry in Respiratory Tract using Computer Simulated Person integrated with physiologically based pharmacokinetic (PBPK)-computational fluid dynamics (CFD) Hybrid Analysis, Indoor and Built Environment, Vol.27, Issue7, pp.877-889, 2017
(DOI: <https://doi.org/10.1177/1420326X17694475>)
- 2-17) Sung-Jun Yoo, and Kazuhide Ito: Validation, verification, and quality control of computational fluid dynamics analysis for indoor environments using a computer-simulated person with respiratory tract, Japan Architectural Review, Vol.5, Issue.4, pp.714-727, 2022 (DOI: <https://doi.org/10.1002/2475-8876.12301>)
- 2-18) Geng Tian and P. Worth Longest: Development of a CFD boundary condition to model transient vapor absorption in the respiratory airways, Journal of Biomechanical Engineering, Vol.132, Issue5: 051003, 2010 (DOI: <https://doi.org/10.1115/1.4001045>)
- 2-19) Geng Tian and P. Worth Longest: Application of a new dosimetry program TAOCS to assess transient vapour absorption in the upper airways, Inhalation Toxicology, Vol.22, Issue13,

- pp.1047-1063, 2010 (DOI: <https://doi.org/10.3109/08958378.2010.521783>)
- 2-20) Geng Tian and P. Worth Longest: Transient absorption of inhaled vapors into a multilayer mucus-tissue-blood system, *Annals of Biomedical Engineering*, Vol.38, No.2, pp.517-536, 2010 (DOI: <https://doi.org/10.1007/s10439-009-9808-9>)
- 2-21) Lopez-Vidriero M. T.: Airway secretions: source, biochemical and rheological properties, *Lung Biology in Health and Disease*, Vol.5, Respiratory Defence Mechanism, pp.239-356, 1984
- 2-22) Samir Mitragotri, Mark E. Johnson, Daniel Blankschtein and Robert Langer: An Analysis of the Size Selectivity of Solute Partitioning, Diffusion, and Permeation across Lipid Bilayers, *Biophysical Journal*, Vol.77, Issue3, pp.1268-1283, 1999 (DOI: [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(99\)76978-X](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(99)76978-X))
- 2-23) S. C. George, A. L. Babb, M. E. Deffebach and M. P. Hlastala: Diffusion of nonelectrolytes in the canine trachea: effect of tight junction, *Journal of Applied Physiology*, Vol.80, Issue5, pp.1687-1695, 1996 (DOI: <https://doi.org/10.1152/jappl.1996.80.5.1687>)
- 2-24) Fanger P. O.: Thermal comfort. Analysis and applications in environmental engineering, 1970
- 2-25) Chong Wang, Sung-Jun Yoo and Kazuhide Ito: Does detailed hygrothermal transport analysis in respiratory tract affect skin surface temperature distributions by thermoregulation model?, *Advances in Building Energy Research*, Vol.14, Issue4, pp.450-470, 2019 (DOI: <https://doi.org/10.1080/17512549.2019.1607776>)
- 2-26) R. Sander: Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol.15, Issue8, pp.4399-4981, 2015 (DOI: <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>)
- 2-27) Joseph C. Anderson, Albert L. Babb and Michael P. Hlastala: Modeling Soluble Gas Exchange in the Airways and Alveoli, *Annals of Biomedical Engineering*, Vol.31, pp.1402-1422, 2003 (DOI: <https://doi.org/10.1114/1.1630600>)
- 2-28) I. H. Young and P. D. Wagner: Solubility of inert gases in homogenates of canine lung tissue, *Journal of Applied Physiology*, Vol.46, No.6, pp.1207-1210, 1979 (DOI: <https://doi.org/10.1152/jappl.1979.46.6.1207>)
- 2-29) Patrick Poulin and Kannan Krishnan: Molecular Structure-Based Prediction of the Partition Coefficients of Organic Chemicals for Physiological Pharmacokinetic Models, *Toxicology Methods*, Vol.6, Issue3, pp.117-137, 1996

(DOI: <https://doi.org/10.3109/15376519609068458>)

2-30) J. K. Gupta, C.-H. Lin and Q. Chen: Flow dynamics and characterization of a cough, *Indoor Air*, Vol.19, Issue6, pp.517-525, 2009

(DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2009.00619.x>)

2-31) J. K. Gupta, C.-H. Lin and Q. Chen: Characterizing exhaled airflow from breathing and talking, *Indoor Air*, Vol.20, Issue1, pp.31-39, 2010

(DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2009.00623.x>)

第 3 章

アンモニア水溶液を対象としたガス放散モデル

第3章 アンモニア水溶液を対象としたガス放散モデル

3.1 はじめに

リスクアセスメントの実施段階においてリスクの見積もりは、作業者の暴露濃度を正確に予測するために極めて重要である。しかしながら、化学物質発生源のモデル化に関する過半の既往研究は、単一の化学物質を対象としたものが多く、混合有機溶剤やその混合割合が蒸散量に与える影響の検討は十分ではない。低濃度長期暴露の問題であれば、ある程度の平均化した濃度に非常に長い時間スケールを乗じることで一定精度の暴露リスク評価が可能となろうが、急性の短期暴露の場合、作業者の暴露リスクを正しく評価するためには経気道暴露濃度・経皮暴露濃度の正確な予測が必須となる。そのためには時間経過と共に大きく変化する化学物質蒸散量(ガス発生量)を精緻に見積もることが重要であり、リスク評価精度を律速する要因と云える。本章では化学物質発生対象とする化学物質として液体薬剤であるアンモニア水溶液に着目し、蒸発による気中濃度の非定常変化に関する基礎実験を行うと共に、実験条件を再現する数値解析を併せて実施する。また、混合溶液からの化学物質蒸散は、気液平衡理論に基づいた化学物質放散モデルを作成し、実験結果と比較することでその予測精度を検証する。

3.2 実験概要

実験装置の概略を図-3.1 に示す。ガラスシャーレ(φ47mm)にアンモニアと水の混合溶液を想定したアンモニア水溶液を 10g 入れ、容積 1L のガラスチャンバー内に設置した。アンモニア水溶液の濃度は 28wt%とした。ガラスチャンバーを含む実験系を恒温槽内に設置することで温度制御(温度依存性を検討する目的で 15, 25, 35°C の 3 段階に設定)した。シリンダーポンプ(圧縮空気)から供給する空気はケミカルフィルターを経由させることで、流量 10L/min でガラスチャンバーに供給した。チャンバー内の換気回数は 600 回/h である。実験開始より 10, 20, 30, 40, 50, 110, 170 分後に三方バルブを操作し、ガラスチャンバーを通過した空気(排気)をサンプリングバッグ(5L 容量)に採取した。気中のアンモニア濃度はサンプリング後のバッグ内ガスを適宜希釈後、ガス検知管(ガステック製, No.3HM)を用いて測定した。チャンバー内の上流側と下流側の 2 か所で温度ならびに湿度をボタン型温度湿度記録計(ハイグロクロン, KN ラボラトリーズ製)を用いて計測した。実験終了後、アンモニア水溶液濃度の測定にはイオンクロマトグラフ(DionexTM ICS-3000, サーモフィッシャー製)を用いた。試験前後の試料溶液の質量変化は電子天秤で測定した。各実験は同条件で 2 回繰り返し測定し、再現性の確認を行った。

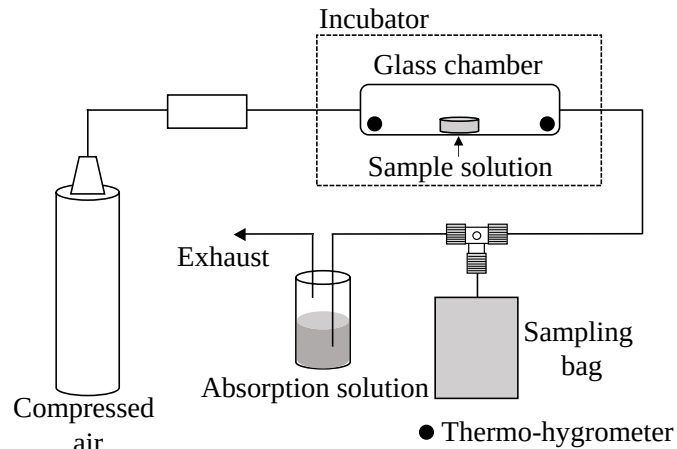


図-3.1 実験系統図

3.3 実験結果

ガラスチャンバー出口で捕集した気中アンモニア濃度(すなわちアンモニア水溶液から気中への放散量に相当)の時間変化を図-3.2 に示す。また、各測定後の検知管画像を図-3.3 から図-3.23 に示す。JIS K 0804: 2014 検知管式ガス測定器(測長形) ³⁻¹⁾によると検知管の指示精度は、試験用ガス濃度が目盛範囲の 3 分の 1 以上、以下の場合についてそれぞれ指示値の平均値の $\pm 15\%$ 以内、 $\pm 25\%$ 以内と規定されており、図中には各測定点に許容幅を表すエラーバー($\pm 25\%$)を付した。空気中のアンモニア濃度は、雰囲気温度が高いほど初期に高い値を示したが、実験開始より 40 分後にはその差はほとんど見られなくなり、その後は温度によらずに排気濃度がゼロに近づく結果となった。

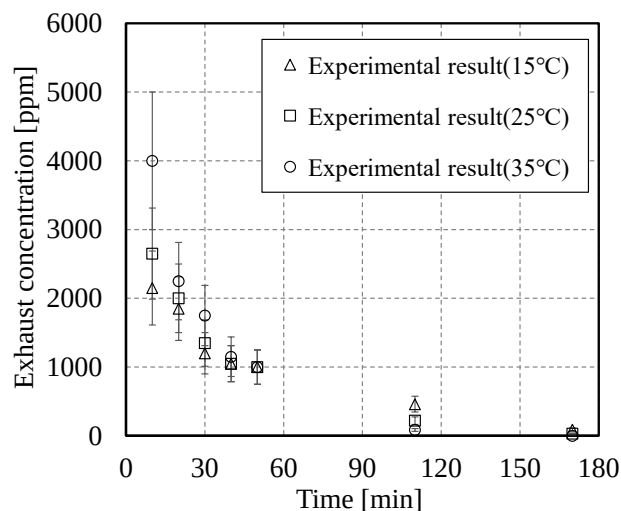


図-3.2 アンモニアガスの濃度変化

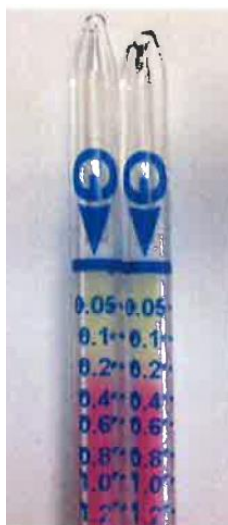


図-3.3 15℃アンモニア原体 00:10 後（補正係数なし）



図-3.4 15℃アンモニア原体 00:20 後（補正係数なし）



図-3.5 15℃アンモニア原体 00:30 後（補正係数なし）



図-3.6 15℃アンモニア原体 00:40 後（補正係数なし）



図-3.7 15℃アンモニア原体 00:50 後（補正係数なし）



図-3.8 15℃アンモニア原体 01:10 後（補正係数=2）



図-3.9 15℃アンモニア原体 02:50 後（補正係数なし）



図-3.10 25℃アンモニア原体 00:10 後（補正係数なし）

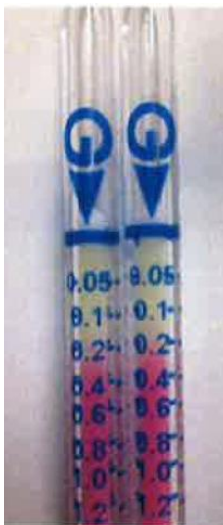


図-3.11 25℃アンモニア原体 00:20 後（補正係数なし）



図-3.12 25℃アンモニア原体 00:30 後（補正係数なし）



図-3.13 25℃アンモニア原体 00:40 後（補正係数なし）



図-3.14 25℃アンモニア原体 00:50 後（補正係数なし）



図-3.15 25°Cアンモニア原体 01:50 後（補正係数なし）



図-3.16 25°Cアンモニア原体 02:50 後（補正係数なし）



図-3.17 35°Cアンモニア原体 00:10 後（補正係数なし）

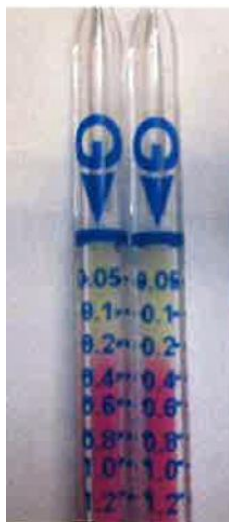


図-3.18 35℃アンモニア原体 00:20 後（補正係数なし）



図-3.19 35℃アンモニア原体 00:30 後（補正係数なし）



図-3.20 35℃アンモニア原体 00:40 後（補正係数なし）



図-3.21 35℃アンモニア原体 00:50 後(補正係数なし)

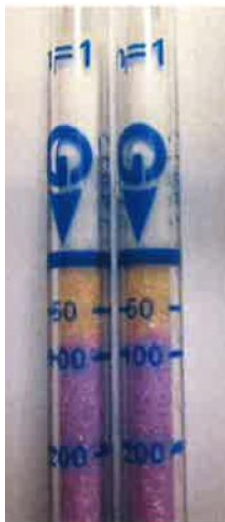


図-3.22 35℃アンモニア原体 01:50 後(補正係数なし)

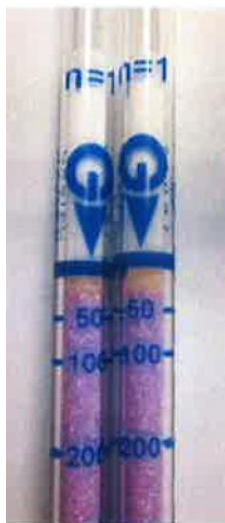


図-3.23 35℃アンモニア原体 02:50 後(補正係数なし)

実験前後の溶液質量および濃度の変化を表-3.1 に示す。実験後の測定結果を比較すると、雰囲気温度が高いほど溶液中の水分も多く蒸発していることが確認された。実験終了時、チャンバー内に設置したアンモニア水溶液はほぼ水のみであった。アンモニア水溶液の場合、揮発性の高いアンモニアが先行して蒸散し、遅れて水が蒸散する傾向が確認された。化学物質の性質に基づいた発生源のモデル化が重要である。

表-3.1 実験前後のアンモニア水溶液の質量および濃度変化

	Temperature[°C]	Before	After
Weight [g]	15	10.1	6.6
	25		6.1
	35		4.6
Concentration [wt%]	15	28	0.16
	25		0.14
	35		0.06

3.4 気液平衡理論と化学物質放散モデル

液体薬剤などの溶液の蒸発に伴い空気中に発生する化学物質輸送のモデル化手法として二重境膜理論がある^{3-2, 3)}。図-3.24 と図-3.25 にその基本概念を示す。溶液界面から液相，ガス相へは境膜を介して分子拡散によって輸送され，空気中へは対流によって化学物質が輸送される。

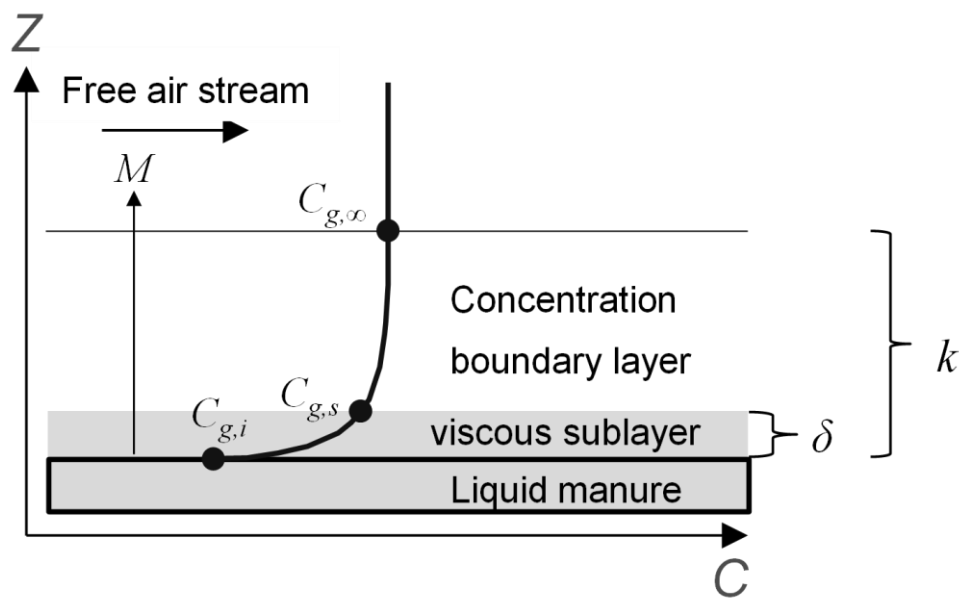


図-3.24 気液界面近傍の濃度境界層

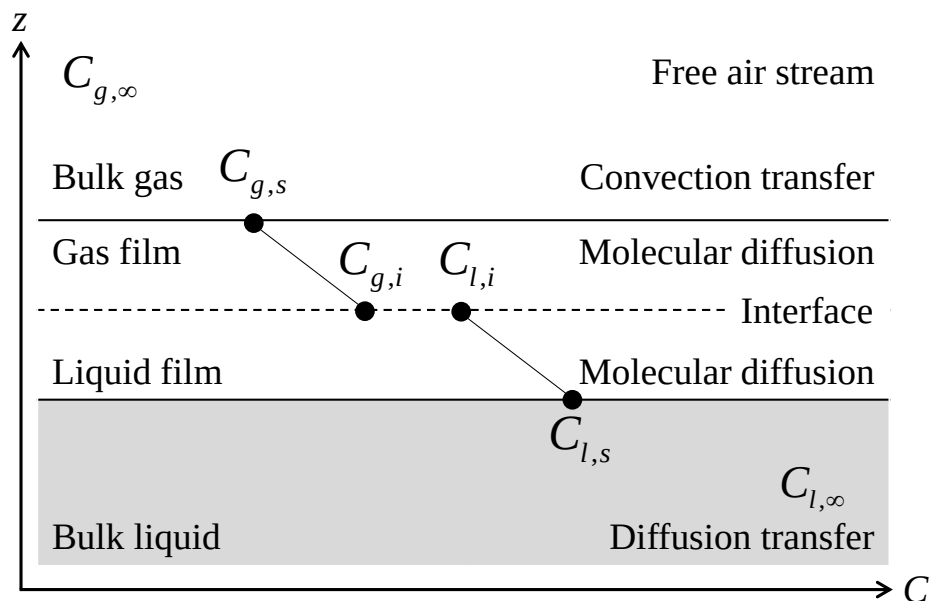


図-3.25 二重境膜理論

ここで、化学物質の発生量 M [kg/s]は、液相とガス相の界面濃度を $C_{l,s}$, $C_{g,s}$ [kg/m³], 境膜における液相とガス相の濃度を $C_{l,i}$, $C_{g,i}$ [kg/m³], 液相およびガス相の物質移動係数を k_l , k_g [m/s], 溶液表面積 A [m²]とすれば、式(3.1)で表現される。

$$M = k_g (C_{g,s} - C_{g,i}) A = k_l (C_{l,i} - C_{l,s}) A \quad (3.1)$$

水溶液からの蒸発によるガスの放散性状、特に複数の化学物質から成る混合系溶液を対象とした場合には、内部拡散(液体内拡散)支配型放散と蒸散(表面蒸発)支配型放散の組合せにより現象が支配される。しかしながら、一般には液面における物質伝達特性が、その揮発性化学物質の放散特性をほぼ決定する。この場合、数値解析における境界条件としては液体内部を解析対象外とし、境膜のガス相側に前述した飽和気相濃度 $C_{g,i}$ を与えるディリクレ型となる。気液平衡理論に基づいた飽和気相濃度は、気相の物質量および分圧を用いて気体の状態方程式(3.2)より導出される。

$$C_{g,i} = \frac{mP}{RT} \quad (3.2)$$

上式中の m はモル質量[kg/mol], P は蒸気圧[Pa], R は気体定数 8.31×10^3 [Pa・m³/mol・K], T は絶対温度[K]である。

液体はその分子の有するエネルギーに起因する一定の蒸気圧を示す。液体の表面から気相中へ飛び出していく分子のうち、気相中での運動で液体表面に達した分子は、液体中の分子にとらえられる。この蒸発および凝縮の間に動的平衡が成立するときの蒸気の示す圧力が蒸気圧である。すなわち、液体が気体と平衡状態にあるとき、その気体の示す圧力が蒸気圧となる。この蒸気圧の推定には、実験による経験式として様々なものが提案されているが、本研究では次式(3.3)に示すアントワン式により推算する。

$$\ln P = A - \frac{B}{C + T} \quad (3.3)$$

ここで、 P は蒸気圧[Pa], A および B , C は定数[-], T は絶対温度[K]を示す。アントワン式は経験式として蒸気圧データの整理によく用いられている³⁻⁴⁾。

水溶液からの蒸散をモデル化するにあたり液体内の化学物質輸送抵抗を考慮する必要がある。相平衡で問題となるのは、温度、圧力、各相の組成であり、特に気液平衡は液相と気相の組成により変化する。加えて、混合溶液において互いの成分が揮発性を示す場合、蒸気分圧はその組成に依存する。ラウールの法則によれば、温度一定条件下の理想溶液を想定すれば、溶液中の各成分の分圧は、その成分が単独で存在するときの蒸気圧と混合比率である濃度(モル分率)で決定される。2成分系の混合溶液を想定した場合、各成分の分圧は次式で示される。

$$p_1 = x_1 P_1 \quad p_2 = x_2 P_2 \quad (3.4)$$

ここで、 P_1 、 P_2 は第1および第2成分が単独で存在するときの蒸気圧[Pa]、 p_1 、 p_2 は各成分の分圧[Pa]、 x_1 、 x_2 は各成分のモル分率[-]である。気体成分の蒸気圧 P_1 、 P_2 は式(3)より算出することとすれば、数値解析の気液界面の境界条件となる気相濃度 $C_{g,i}$ は、式(3.2)および式(3.4)より式(3.5)となる。

$$C_{1,g,i} = \frac{mp_1}{RT} = \frac{mP_1}{RT} x_1 \quad C_{2,g,i} = \frac{mp_2}{RT} = \frac{mP_2}{RT} x_2 \quad (3.5)$$

ただし、ラウール則が成立する水溶液(理想溶液)は溶媒と溶質がいずれも非極性物質の場合に限られており、実際には溶質が極性物質で溶媒が非極性物質の場合には補正が必要である。

$$p_1 = \alpha_1 x_1 P_1 \quad p_2 = \alpha_2 x_2 P_2 \quad (3.6)$$

α は補正係数[-]であり、溶媒に依存する定数である。

非理想溶液への気体化学物質の溶解を線形モデルとして記述したものがヘンリーの法則である。ヘンリー定数は式(3.7)で与えられる。

$$k_H = \frac{p}{x} \quad (3.7)$$

ここで、 k_H はヘンリー定数[Pa]、 p は蒸気分圧[Pa]、 x はモル分率[-]を表す。

ヘンリーの法則は気体と液体との間に化学反応がみられず、溶解度が低い場合に成立することが多い。特に水に溶解する気体についてのヘンリー定数は経験的に広く求められており、この値は温度に依存する。ヘンリー則を用いた場合、境膜界面における平衡状態を仮定し、式(3.2)と式(3.7)を用いることで数値解析の境界条件となる界面気相濃度 $C_{g,i}$ は式(3.8)より求まる。

$$C_{g,i} = \frac{mp}{RT} = k_H \frac{m}{RT} x \quad (3.8)$$

前述のとおり、ヘンリーの法則は経験則であり、ヘンリー定数を理論的に同定することは一般に困難である。実験により求められたヘンリー定数は、化学物質ごとにその値が温度条件とともにデータベースとして纏められている^{3-5, 6, 7)}。

また、ヘンリー定数を温度の関数として表現することで温度依存性を陽に組み込んだモデルとして改良することも可能である。ファンツ・ホッフの式を適用することで、ヘンリー定数は温度の関数となり、式(3.7)は式(3.9)で表される。

$$k_H = k_H^0 \frac{p}{\exp\left(\frac{-\Delta_{\text{soln}}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right)} x \quad (3.9)$$

ここで、 $\Delta_{\text{soln}}H$ は溶液のエンタルピー[J/mol]、 k_H^0 は参照温度 T_{ref} におけるヘンリー定数[Pa]である。温度依存性は次式(3.10)で表される。

$$\frac{d \ln H}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta_{\text{soln}}H}{R} \quad (3.10)$$

ラウールの法則やヘンリーの法則が成り立たない事例に対しては、移動元の液相の濃度変数と移動先の濃度変数の比である分配係数の概念を適用することが多い。気液平衡状態において液相とガス相の化学種のモル濃度が比例関係にあると想定した場合、分配係数 $Y_{l,g}$ [-]は次式で表現される。

$$Y_{l,g} = \frac{C_{g,i}}{C_{l,i}} = \frac{C_{g,i}}{C_{l,s}} \quad (3.11)$$

分配係数を用いた場合の界面気相濃度 $C_{g,i}$ は式(3.12)で表される。

$$C_{g,i} = Y_{l,g} C_{l,s} \quad (3.12)$$

実験により求められる分配係数は、定常状態において一意に決定されていることが多く、非定常現象への適用には制約がある。

3.5 小形ガラスチャンバーを対象とした数値解析

3.5.1 数値解析概要

本解析では、気液界面の境界条件として前節で整理したヘンリー定数の温度依存性を考慮したモデルを使用し、アンモニア水溶液(アンモニアと水の混合溶液)からの非定常化学物質発生量を予測する^{注 3-1)}。本研究で対象とした解析空間の概要を図-3.26 に示す。

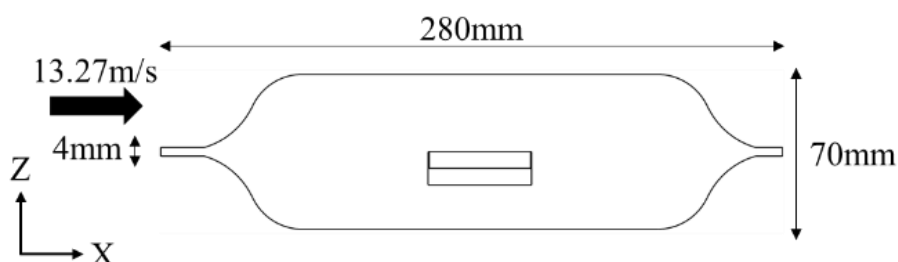
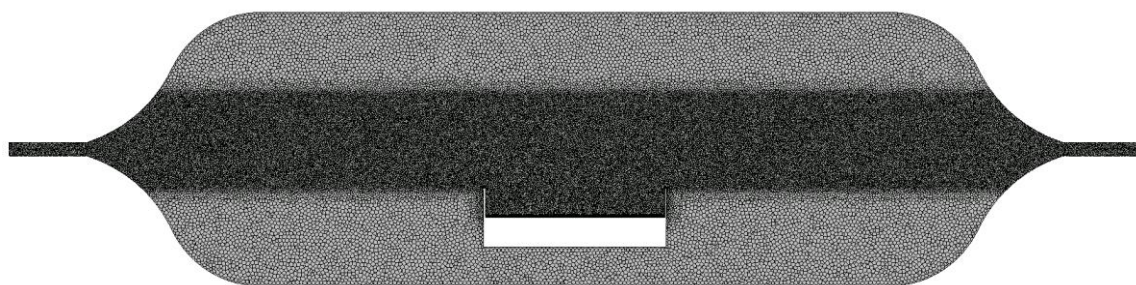
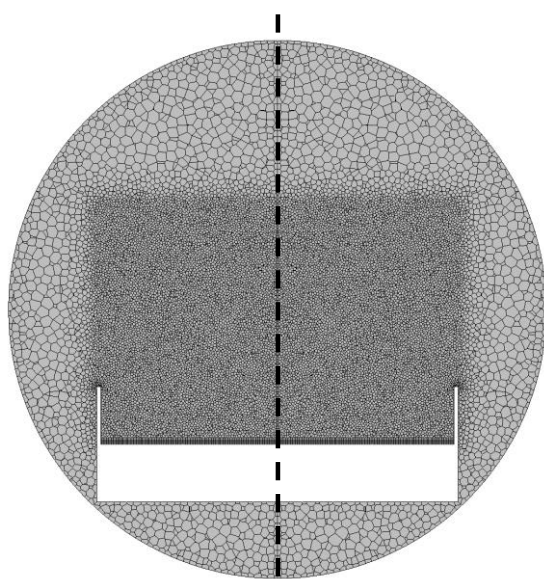


図-3.26 解析対象空間

解析対象空間は前述の小形ガラスチャンバーとチャンバー内に設置したシャーレの幾何形状を正確に再現した。ガラスチャンバーは、280mm(x)× 35mm(y)× 70mm(z)の容積を有し、吹出風速は $U_{in}=13.27[\text{m/s}]$ とし、吹出気流の乱れ強さ TI は 5% とする。メッシュ分割については、図-3.27 に示すように液面近傍において壁座標 $y^+=1$ 以内に 1 メッシュ以上確保している。表-3.2 に流れ場解析に関する数値解析条件を纏めて示す。チャンバーの Y 方向については対称条件のため、領域の半分のみを解析対象とした。本解析では、チャンバー内の流れ場は定常状態を仮定した。定常流れ場に基づき、チャンバー内の化学物質発生と拡散の非定常解析を実施した。表-3.3 にアンモニアと水の初期モル量と空気中の拡散係数を示す。

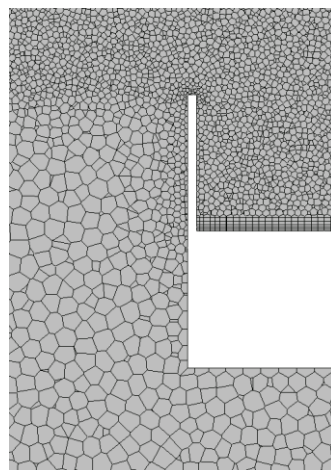


(a) メッシュ分割 (z-x 平面)



対称面

(b) メッシュ分割 (y-z 平面)



(c) メッシュ分割 (液面近傍)

図-3.27 メッシュ分割詳細

表-3.2 数値解析概要

Geometry	280mm(x)×35mm(y)×70mm(z)
Meshes	4,301,094 (polyhedral)
Turbulence model	SST k - ω model
Scheme	Convection term: QUICK
Inflow Boundary	$U_{in}=13.27$ m/s, $k_{in}=3/2 \times (U_{in} \times 0.05)^2$ m ² /s ² , $\varepsilon_{in}=C_{\mu}^{3/4} \times k_{in}^{3/2} / l_{in}$ m ² /s ³ , $C_{\mu}=0.09$, $l_{in}=0.07 \times L_1$ ($L_1=4$ mm), $TI=5\%$
Outflow Boundary	Velocity: pressure-outlet
Wall treatment	Velocity: no slip Contaminant: gradient zero
Contaminant	Passive Contaminant

表-3.3 アンモニアと水の初期モル量と空気中の拡散係数

	molar quantity [mol]	D_a [m ² /s]
Ammonia (solute, 25°C)	0.058	0.84×10^{-5}
Water (solvent, 25°C)	0.400	2.40×10^{-5}

各成分のモル量に基づく気体の状態方程式から算出した飽和気相濃度が $C_{1, sat}$, $C_{2, sat}$ である場合、これらの値が(液体が残存している条件下では)気液界面での Dirichlet 型の境界条件となる。この場合、液面からの室内側への放散量は拡散フラックスとして次式で記述できる。

$$Flux_1 = D_{a,1} \frac{(C_{1,sat} - C_1|_{y^+ < 1})}{\delta} \quad (3.13)$$

$$Flux_2 = D_{a,2} \frac{(C_{2,sat} - C_2|_{y^+ < 1})}{\delta} \quad (3.14)$$

ここで、 D は分子拡散係数[m²/s]、 δ は壁座標 $y^+ < 1$ の条件で設定された壁面第一セルの定義点距離を示す。液体化学物質が全て蒸発すると $C_{1, sat}=0$, もしくは $C_{2, sat}=0$ の条件となる。

気中に放散した化学物質は室内環境中を移流拡散する。化学物質 1 と 2(ここではアンモニアと水)の移流拡散式を式(3.15)と式(3.16)に示す。

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\partial(U_j C_1)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(D_{a,1} + \frac{\nu_t}{\sigma_t} \right) \frac{\partial C_1}{\partial x_j} \right) \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} + \frac{\partial(U_j C_2)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(D_{a,2} + \frac{\nu_t}{\sigma_t} \right) \frac{\partial C_2}{\partial x_j} \right) \quad (3.16)$$

ここで、 U_j は風速[m/s]を、 ν_t は渦動粘性係数[m²/s]、 σ_t は乱流シュミット数[-]を示す。拡散項の乱流シュミット数は 1 を仮定した。本研究では、上記のスカラー輸送方程式を用いて、濃度に関して対象化学物質の非定常解析を実施した。

3.5.2 流れ場の解析結果

図-3.28 に SST $k-\omega$ モデルを用いた流れ場の解析結果を示す。ガラスチャンバーの入口からシャーレ上部に高風速領域が形成されている。チャンバーが小形であり，内部の風速分布の実験的な計測が容易ではないため，シャーレからの水分蒸発に着目した物質収支によって間接的な流れ場予測精度を確認した。表-3.4 にチャンバー出口(排気口)における湿度の解析結果を示す。実験結果と数値解析結果は2%程度の差異に収まっており，液面からの水分蒸散量予測と物質収支の点では十分な精度で数値解析が実施できていると判断した。

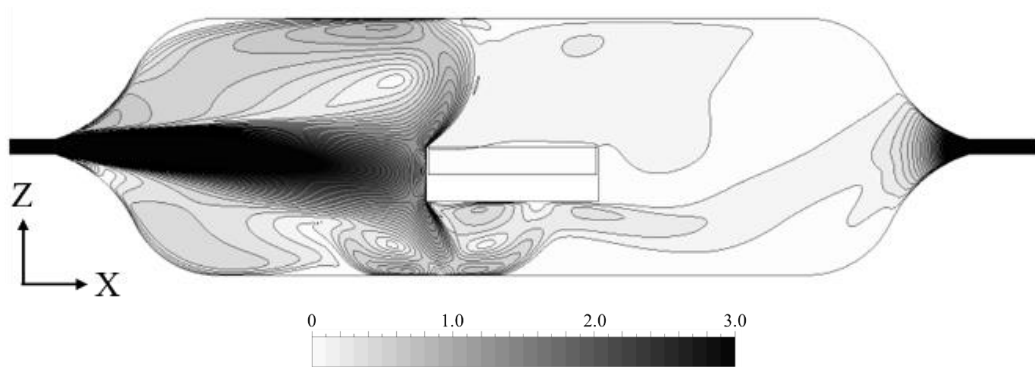


図-3.28 流れ場解析結果（z-x 平面）（単位：[m/s]）

表-3.4 チャンバー出口(排気口)における湿度の実測値と解析結果

	Experiment	CFD
Absolute humidity of background [kg/kg']	5.06×10^{-3}	
Saturated gas phase [kg/kg']	—	1.87×10^{-2}
Average exhaust concentration [kg/kg']	5.60×10^{-3}	5.68×10^{-3}

3.5.3 濃度場の解析結果

図-3.29 に 25°C 条件，実験開始 10 分後のガラスチャンバー内のアンモニア濃度分布を示す。アンモニア水溶液の液面高さは実験を再現してシャーレの約半分の位置としたが，結果として，シャーレの側壁と液面で囲まれた領域に滞留域が形成され，高濃度分布が形成される結果となった。図-3.30 にシャーレ液面上の蒸散フラックス(拡散フラックス)分布の解析結果を示す。シャーレ側壁(皿の縁)に衝突した流れがシャーレ上面で剥離するため，シャーレ中心軸上の上流側と下流側で蒸散フラックスが小さくなっており，主流方向に直交する方向に蒸散フラックスが増加する分布が確認される。液面からの蒸散は近傍流れ場の影響を強く受けるため，詳細な風速分布解析が重要となる。

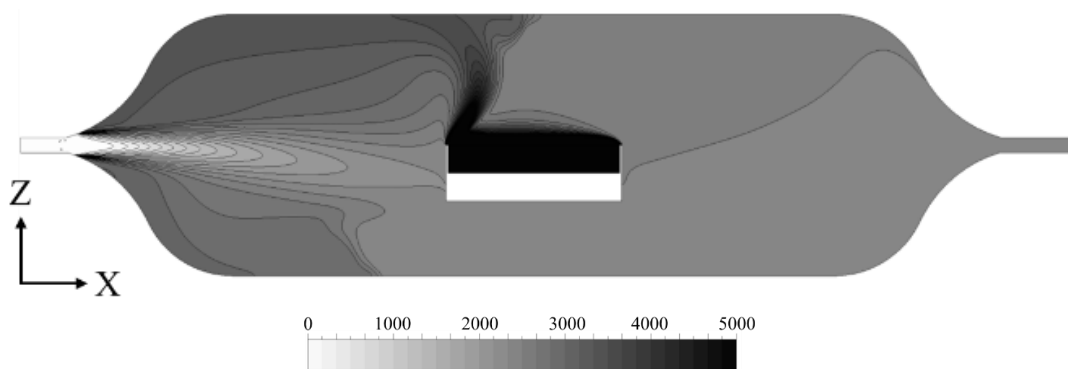


図-3.29 濃度場解析結果 (z-x 平面)
(25°C 条件, 10 分後, 単位: [ppm])

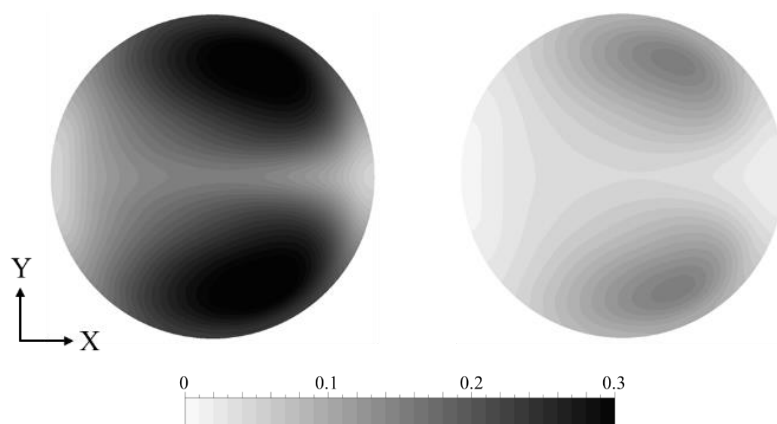


図-3.30 気液界面の放散フラックス
(25°C 条件, 10 分後, 単位: [mg/(m²・s)])

図-3.31 にチャンバー排気口位置でのアンモニア濃度を実験値と解析値で比較した結果を示す。また、図-3.32 はアンモニアと水のモル分率の経時変化を示している。実験結果と解析結果は十分な精度で一致しているが、15°C 条件での数値解析結果は実験結果と比較して初期のアンモニア蒸散量を過小評価する傾向が見られた。この一因は、今回の数値解析モデルでは、液面高さの変化を考慮しておらず、また、蒸発潜熱、成分分子間の熱力学的相互作用なども考慮していない。また、(3.15)式、(3.16)式中の乱流シュミット数の最適化も実施していない。これらを考慮した上での更なる数値解析精度の向上は今後の課題としたい。

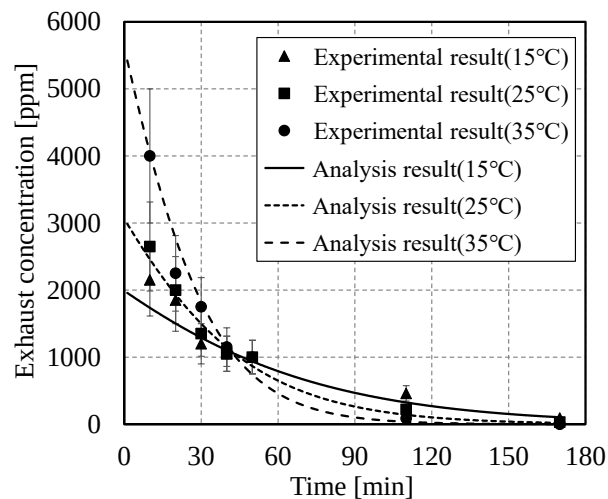


図-3.31 排気濃度の経時変化

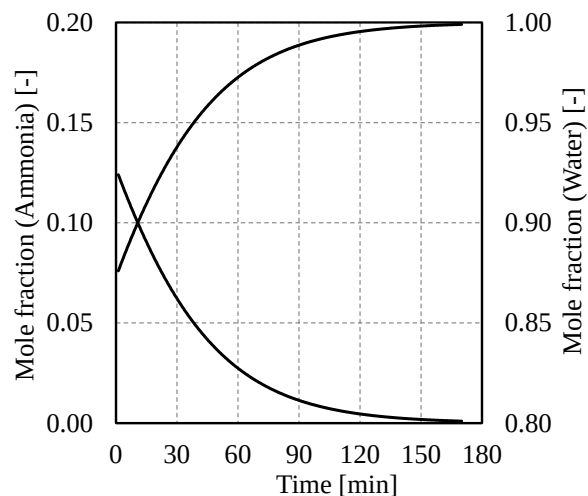


図-3.32 モル分率の経時変化（25°C条件）

3.6 まとめ

本章では、混合水溶液として 28wt%濃度のアンモニア水溶液に着目し、液面から発生する化学物質の発生量を予測するための境界モデルを整理し、CFD 解析に基づく非定常不均一濃度分布の予測を実施した。化学物質の特性に基づく蒸散モデルとして、気液界面の気相濃度を混合水溶液濃度と温度の影響を考慮した単純モデルを提案した。アンモニア水溶液から発生する化学物質発生量の経時変化をチャンバー実験により計測し、数値解析精度の検証を実施した。本章で得られた知見を整理すると以下となる。

- 1) 気液平衡理論を基にした化学物質放散モデルを数値解析の境界条件とする場合、対象とする化学物質に応じた数値モデルの構築が重要であり、特に温度依存性に関しては発生量を決定づける要素のひとつである。
- 2) アンモニア水溶液は、初期濃度が高く、時間経過とともに急激な濃度減衰が見られた。雰囲気温度が高いほど初期の排気濃度は高くなる傾向を示した。
- 3) 気液平衡理論を基にした化学物質放散モデルを数値解析に組み込むことで、実験結果を十分な精度で再現できることを確認した。また、ヘンリー定数を温度の関数とすることで実験結果を一定精度で再現可能となることを確認した。
- 4) 15°C 条件での数値解析結果は実験結果と比較して初期のアンモニア蒸散量を過小評価する傾向が見られた。さらなる精度向上には数値解析モデルにおいて、液面高さの変化や蒸発潜熱、成分分子間の熱力学的相互作用、乱流シュミット数の最適化が必要となる。

[注釈]

- 3-1) アンモニア水溶液の蒸気分圧の決定において、溶解度の大きい気体であるアンモニアは、水に溶けて電離するためヘンリーの法則に従わないことが知られている。ただし、今回の実験条件ではアンモニア水溶液中での解離は、無視可能なレベルであり、文献値のヘンリー定数を基に温度依存性のみを考慮している³⁻⁸⁾。

[参考文献]

- 3-1) JIS K 0804: Gas detector tube measurement system (Length-of-stain type), 2014
- 3-2) G. R. Jayaweera and D. S. Mikkelsen: Ammonia volatilization from flooded soil systems: a computer model. I. theoretical aspects, Soil Science Society of America Journal, Vol.54, Issue 5, pp.1447-1455, 1990
(DOI: <https://doi.org/10.2136/sssaj1990.03615995005400050039x>)
- 3-3) Jiqin Ni : Mechanistic models of ammonia release from liquid manure: a review,” Journal of Agricultural Engineering Research, Vol.72, Issue 1, pp.1-17, 1999
(DOI: <https://doi.org/10.1006/jaer.1998.0342>)
- 3-4) 化学工学会：化学工学便覧，丸善，1999
- 3-5) 大江修造：物性推算法，データブック出版社，2002
- 3-6) Purnendu K. Dasgupta and Shen Dong: Solubility of ammonia in liquid water and generation of trace levels of standard gaseous ammonia, Atmospheric Environment, Vol.20, Issue 3, pp.565-570, 1986 (DOI: [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(86\)90099-5](https://doi.org/10.1016/0004-6981(86)90099-5))
- 3-7) R. Sander: Compilation of Henry’s law constants (version 4. 0) for water as solvent, Atmospheric Chemistry and Physics, Vol.15, No.8, pp.4399-4981, 2015
(DOI: <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>)
- 3-8) 斉藤正三郎：希薄溶液における蒸気分圧，化学工学，第 24 巻，第 3 号，pp.185-188, 1960 (DOI: <https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu1953.24.185>)

第 4 章

屋内でのアンモニア水溶液漏洩を想定した 経気道暴露評価

第4章 屋内でのアンモニア水溶液漏洩を想定した経気道暴露評価

4.1 はじめに

アンモニアは水素キャリア(エネルギーキャリア)の有力候補であり、発電用ガスタービンでの直接燃焼、微粉炭発電ボイラーでの混焼や固体酸化物形燃料電池(SOFC)の燃料への活用に向けた実証研究が活発に進められている。今後、職場環境に非常に近い場所での使用が確実視されるアンモニアに対して、その漏洩時の濃度予測と早期検出に向けた技術開発が重要であると指摘されている。本章では、特に、液体漏洩したアンモニアの室内空間側の時間的かつ空間的な不均一性を議論するために数値人体モデル CSP を適用し、室内に形成される不均一な濃度分布と経気道暴露濃度予測を行った結果を報告する。

4.2 実大空間における基礎実験と解析精度検証

非定常性の非常に強い化学物質漏洩事故を想定した実用的な応用解析に向け、その第一段階の予備実験として、実大空間内におけるエタノール溶液から発生するガス発生量の測定と数値解析によるガス濃度分布の予測を行う。その上で、PBPK-CFD モデルを気道に統合した CSP を適用した経気道暴露リスクの評価を実施する。

4.2.1 エタノールを使用した基礎実験の概要

実験に使用した実大居室スケール実験室の三面図を図-4.1 に示す。図中の示す位置(発生源)にエタノール溶液(99.5%)を入れた容器を設置し、流入空気の温湿度は一定($25\pm1.0^{\circ}\text{C}$, $60\pm10\%$)に制御した。エタノール溶液を入れた容器の蒸発面表面積は 0.518m^2 、投入した溶液の質量は 1271.3g であった。測定項目は、空気温湿度、溶液温度、ガス濃度、溶液質量及び風速とした。ガス濃度に関しては、接触燃焼式のガス検知器(精度 $\pm5\%$)を用いた。また、風速は、超音波式三次元風速計を用いて、室内の風速分布を独立に計測した。

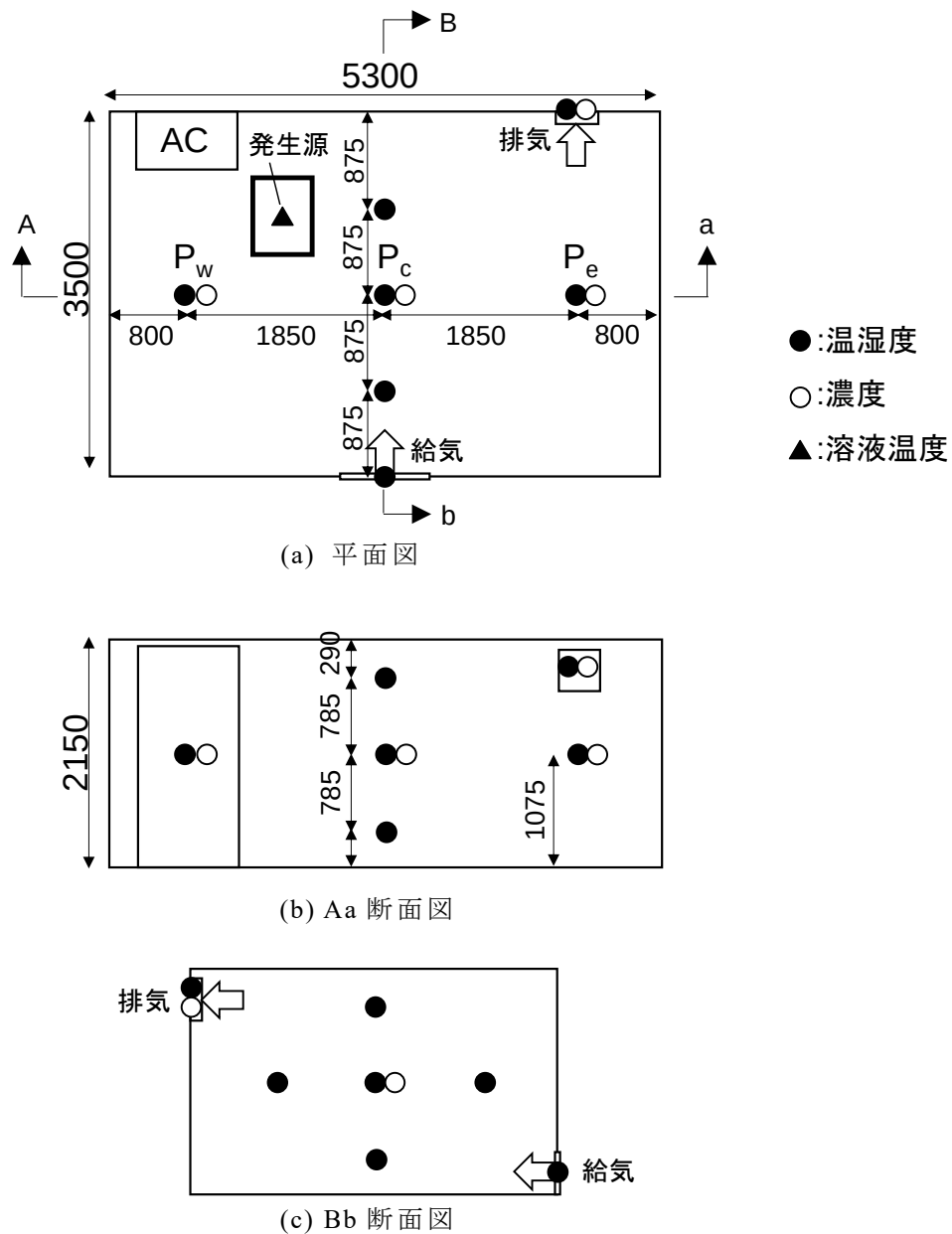


図-4.1 実大居室スケール実験室の三面図

4.2.2 エタノールを対象とした基礎実験結果

図-4.2 と図-4.3 に流入出空気温度と溶液温度および流入出空気の相対湿度の経時変化を示す。溶液温度は、流入空気温度よりも 5°C 程度低下しており、蒸発潜熱の影響と考えられる。図-4.4 と図-4.5 に、排気口と各測定点(図-4.1 中 Pw, Pc, Pe)におけるエタノールガス濃度測定結果の時刻歴を示している。併せて、図-4.6 に溶液量の時間推移を示す。溶液の質量は、初期量で無次元化した。エタノール放散実験は液体エタノール設置から 5400 秒継続したが、その間に液体エタノールが全て蒸散することは無く、容器中の蒸発面面積(液面の面積)は一定に維持されていたことを目視で確認している。空気中のガス状エタノール濃度測定値は一定の変動があるものの、実験開始から 1800 秒経過以降は、ほぼ定常的な濃度変化を示した。表-4.1 に測定点におけるガス濃度の平均値と標準偏差の算出結果を示す。表-4.1 の時間平均値は、実験開始から 1800 秒以降の測定結果を用いて算出した。排気濃度の平均値は 297[ppm]であった。

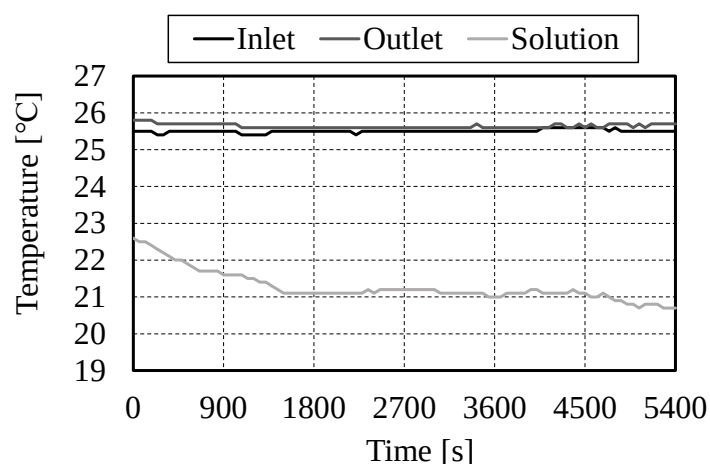


図-4.2 空気温度と溶液温度の経時変化

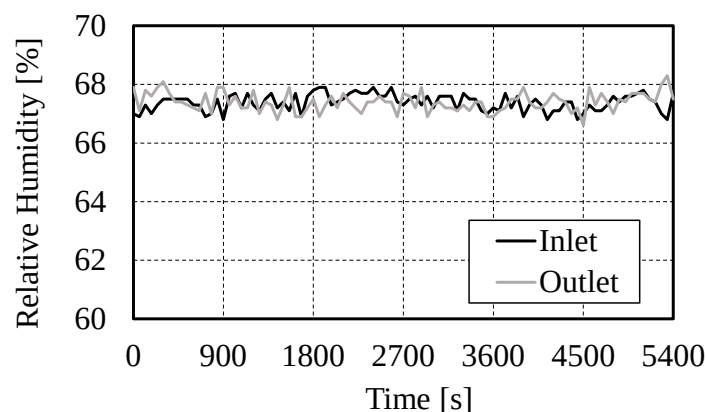


図-4.3 相対湿度の経時変化

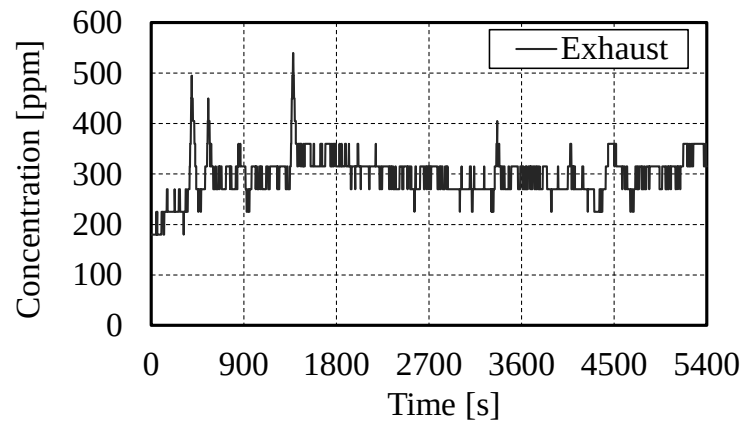


図-4.4 排気濃度の経時変化

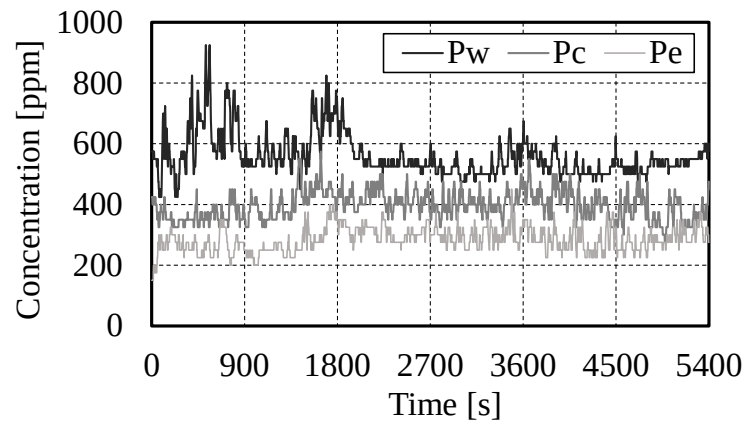


図-4.5 各測定点における濃度の経時変化

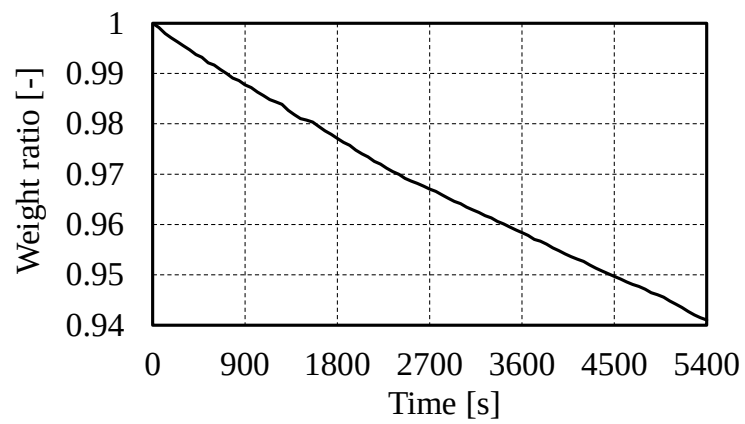


図-4.6 溶液量の経時変化

表-4.1 各測定点におけるガス濃度の平均値と標準偏差 [ppm]

Measurement point	Time-Average	SD※
Exhaust	296.8	31.4
P _w	536.2	38.6
P _c	401.5	44.6
P _e	293.8	34.7

4.2.3 エタノール漏洩実験を対象とした数値解析

換気回数や温湿度等の境界条件を実験条件に整合させた数値解析を行う。流れ場解析の乱流モデルとして SST $k-\omega$ Model を適用した。また、本解析ではエタノールを単一成分の液体としてモデル化する。CFD による定常流れ場解析の後に、エタノールの液面位置に飽和気相濃度を与え、非定常濃度場解析を行う。実大実験室の給気口からの流入空気のエタノール濃度は 0 である。液体エタノールの蒸発に伴う液面の温度変化(蒸発潜熱)は無視し、一定温度を仮定して解析を実施するが、飽和気相濃度の算出には計測から得られた溶液温度を参照した。表-4.2 に本解析での計算条件およびエタノールの物性値、図-4.7 に解析モデルを示す(図-4.7 中の解析モデルには CSP が示されているが、次項(4.2.4 項)で示す結果では CSP の無い実験条件を正確に再現した条件で解析を行っている。CSP は 4.2.5 項での経気道暴露評価の際に再現した)。汚染物質(スカラ)輸送方程式を次式に示す。

$$\frac{\partial \overline{C_a}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{U_i C_a}}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \left(D_a + \frac{\nu_t}{\sigma} \right) \frac{\partial \overline{C_a}}{\partial x_i} \right\} \quad (4.1)$$

ここで、 C_a は格子点におけるアンサンブル平均汚染物質濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] (ここで m^3 は単位空气体積)、 D_a は空気中の汚染物質の拡散係数 [m^2/s]、 ν_t は渦動粘性係数 [m^2/s]、 σ は乱流シュミット数 [-] であり、本解析では 1.0 を仮定した。

表-4.2 数値解析条件

Outline of CFD analysis	
Turbulence model	SST $k-\omega$ model
Algorithm	Coupled (pressure-based coupled solver)
Scheme	Convection Term : 2 nd Order Upwind
Inflow Boundary	Area:0.346 m ² , Gauge Pressure: 0 Pa, $T_{in} = 25.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\phi_{in} = 67.4\%$
Outflow Boundary	Area:0.16 m ² , $U_{out}=0.769\text{ m/s}$ ($ACH = 6.5$)
Wall Boundary	Velocity: No-slip, Temperature: Gradient zero, Contaminant: Gradient zero
The physical property of ethanol	
Saturated gas-phase concentration	118 g/m ³ (liquid temperature condition: 21°C)
Diffusion coefficient	$1.18 \times 10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$
The physical property of ammonia	
Contaminant	Molar quantity: 0.029 mol (liquid temperature condition: 25°C)
Diffusion coefficient	$0.84 \times 10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$

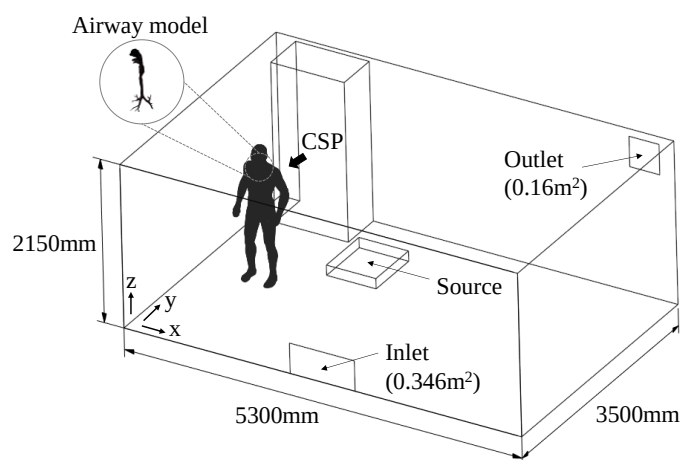


図-4.7 解析モデル

4.2.4 エタノール漏洩実験を対象とした数値解析結果

空間中央位置 P_c (図-4.1)における速度成分の解析結果を実験結果と共に図-4.8に示す。SST $k-\omega$ Model を用いた流れ場の解析結果はおおむね実測値を再現する結果となった。図-4.9に室内のエタノール濃度分布を示す。図中の P_w , P_c , P_e はそれぞれ図-4.1に示した濃度計測点を示している。CFD解析における排気口での濃度は295[ppm]であり、測定での排気口濃度297[ppm]とよく一致している。換気量は境界条件として設定されていることから、液面に飽和蒸気圧を与えた蒸散支配型放散モデルの放散フラックス解析が十分な精度を有することが確認できたと云える。図-4.10に実測値と解析値(誤差範囲は数値解析における濃度の参照領域の最大・最小値を示す)を比較した結果を示す。 P_w と P_e の位置におけるポイント濃度は比較的流れ場の影響を受けにくく、濃度のばらつきが小さい。一方で、 P_c のポイント濃度は流入風の直上かつ発生源に近いエタノール濃度が大きく時間変化し、その結果ばらつきが大きく評価されている。全体的には、排気濃度および空間濃度の解析結果は測定結果とほぼ対応しており、本解析での数値解析モデルは実用上、十分な精度を有することを確認した^{注4-1)}。

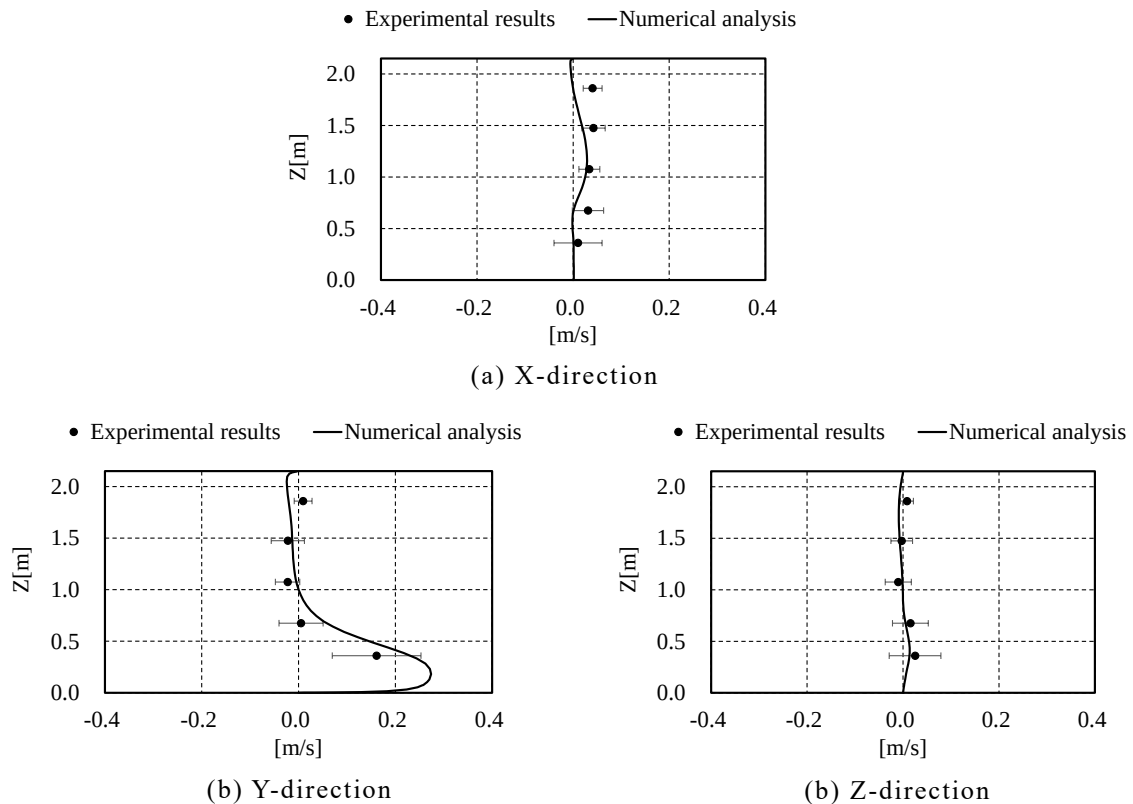


図-4.8 空間中央位置 P_c における速度成分の比較

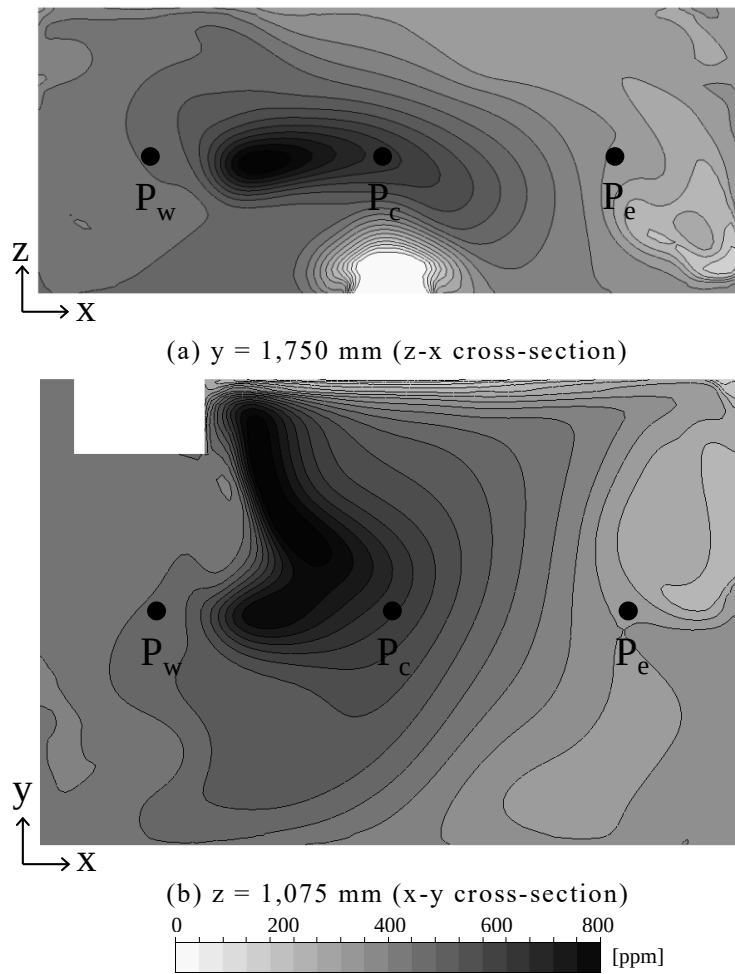


図-4.9 エタノールの濃度分布

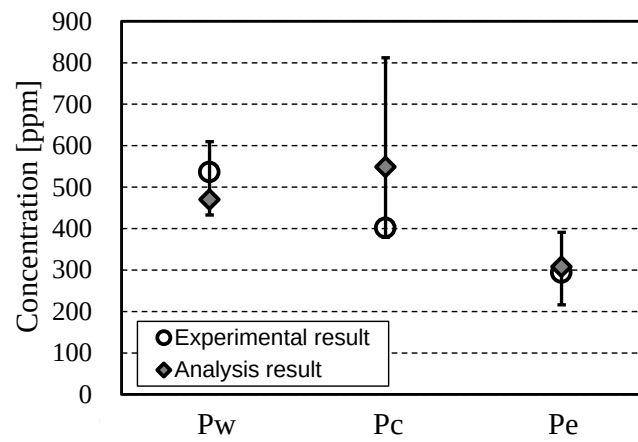


図-4.10 各測定点における濃度比較

4.2.5 エタノール漏洩実験を対象とした経気道暴露濃度解析

呼吸空気質及び経気道暴露濃度の評価を行うにあたり、気道モデルを統合した数値人体モデル CSP を 4.2.3 項の実大空間上の図-4.7 に示す位置に配置し、PBPK-CFD モデルによる連成解析を実施する。人体の生理発熱を簡易に再現するため、皮膚表面に一定温度 33.7°C を与える。また呼吸空気質評価のために、2.4.3 項で記述した非定常の呼吸サイクルを鼻孔面に設定した。その他の解析条件については、4.2.3 項と同様である。前項で示した定常流れ場と定常エタノール濃度場を初期条件として呼吸サイクルを再現した非定常解析を実施した。図-4.11 に気道内粘膜上皮から体内へ向かうエタノールの濃度分布を示す。本解析で適用した PBPK モデルでは、粘膜上皮層におけるエタノールの代謝クリアランスや一次反応による分解が無く、界面に吸着したエタノールは上皮組織層まで拡散輸送されている。組織細胞-粘膜界面において見られる濃度差は、粘膜組織よりも上皮層への溶解度が低い($P_{im}=0.824$)ことが影響している。60 秒間の非定常解析におけるエタノール濃度の最大値は、室の排気口でほぼゼロであったのに対して空間平均濃度は約 67[ppm]、呼吸域近傍の濃度を参照する鼻孔面濃度では約 350[ppm]、気道内表面濃度では約 15[ppm]と評価する領域ごとで異なる濃度を示すことが明らかとなった。室内には不均一なエタノール濃度分布が形成されていることから、室の代表的な濃度値では経気道暴露濃度を正しく評価できず、精緻な暴露濃度予測には CSP の適用が必須となる。

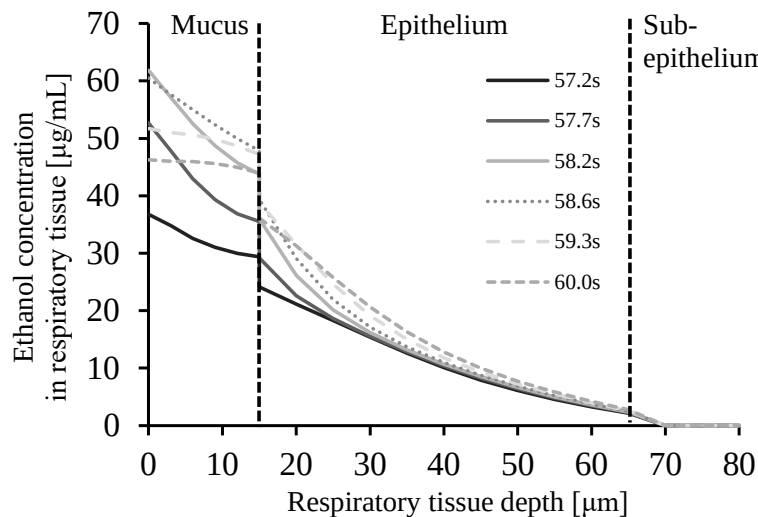


図-4.11 気道内エタノール濃度分布（1分後）

4.3 アンモニアを対象とした経気道暴露評価

4.3.1 数値解析概要

前節で報告したエタノール放散実験では、単一溶液からのガス放散速度ならびにその室内拡散現象を CFD 解析は実用上、必要十分な精度で再現可能であることを確認した。ここでは、前節で対象とした実大居室スケール実験室を対象として、アンモニア水溶液が一時的に漏洩した場合を想定した数値解析を実施する。流れ場、濃度場の解析条件は前節と同様である。対象化学物質としてアンモニア水溶液(28wt%のアンモニアと水の混合溶液)を想定し、第3章にて提案したガス発生量予測モデルを適用する。アンモニア水溶液の蒸発面表面積は 0.518m^2 、溶液の質量は 4.1g とした。アンモニア水溶液中の各成分の分圧はその成分が単独で存在するときの蒸気圧と混合比率である濃度(モル分率)で決定されることから、2成分系の混合溶液では各成分の分圧は次式で示される。

$$p_1 = x_1 P_1 \quad , \quad p_2 = x_2 P_2 \quad (4.2)$$

ここで、 P_1 、 P_2 は第1および第2成分が単独で存在するときの蒸気圧[Pa]、 p_1 、 p_2 は各成分の分圧[Pa]、 x_1 、 x_2 は各成分のモル分率[-]である。各成分のモル量に基づく気体の状態方程式から算出した飽和気相濃度が $C_{1, sat}$ 、 $C_{2, sat}$ である場合、これらの値が(液体が残存している条件下では)気液界面での Dirichlet 型の境界条件となる。本解析では液面に接する第一セルが粘性底層内にあることから、液面からの室内側への放散量は拡散フラックスとして次式で記述できる。

$$Flux_1 = D_{a,1} \frac{(C_{1,sat} - C_1|_{y^+=\delta})}{\delta} \quad (4.3)$$

$$Flux_2 = D_{a,2} \frac{(C_{2,sat} - C_2|_{y^+=\delta})}{\delta} \quad (4.4)$$

液体化学物質が全て蒸発すると $C_{1, sat}=0$ 、もしくは $C_{2, sat}=0$ の条件となる。

4.3.2 解析結果と考察

図-4.12 は解析の初期条件として設定した定常状態(人体発熱あり，呼吸なし)での CSP 周囲の風速分布を示している。人体発熱による熱上昇流に起因した流れ場が鉛直方向に発達している様子が確認された。図-4.13 にアンモニア水溶液の漏洩から 60 秒後の室内のアンモニア濃度分布を示す。アンモニア液面から人体周囲へ向かう輸送経路中に，室に流入した清浄空気によってアンモニア濃度は十分に希釈され，室内に不均一な濃度分布が形成されていることが確認された。図-4.14 は室全体の体積平均アンモニア濃度および鼻孔開口部(鼻腔界面)でのアンモニア濃度の時間履歴を示している。アンモニア水溶液の漏洩から 30 秒後に鼻孔開口部における濃度の増加が見られた。本解析ではアンモニア水溶液は漏洩後，30 秒後に完全に蒸発した。また，鼻孔開口部におけるアンモニア濃度は，室全体の平均濃度と比べて時間経過と共に大きく変動している。これは室内濃度分布の不均一性と呼吸活動および発生ガスの非定常性に因るものであり，高濃度短期暴露の場合には，室内の不均一濃度分布を考慮した人体の経気道暴露濃度を予測することが重要となることを示している。図-4.15 は気道モデル内のアンモニア表面濃度分布を示す。時間経過に伴い呼吸によって気道内に取り込まれるアンモニアガスの濃度上昇に応じて，気道内表面における汚染物質濃度も上昇する様子が確認できる。図-4.16 に気道粘膜上皮から体内へと向かうアンモニアの濃度分布を示す^{注 4-2)}。アンモニアもエタノール同様に粘膜上皮・上皮組織での代謝クリアランスが無視できるほど小さく，これらの組織内をほぼ拡散移動する。アンモニア水溶液が漏洩してから蒸発して消失するという一連の解析において，経気道暴露(鼻孔開口部)濃度は漏洩開始から 30 秒後に変化が確認され，57 秒後に 179[ppm]まで上昇した。これは，室の平均濃度と比べて 10 倍以上大きい値であり，室の平均濃度と呼吸濃度には大きな乖離が存在することが解析によって明らかとなった^{注 4-3)}。ただし，3 人の被験者データで作成した 3 種類の数値気道モデルを対象とした既往研究では，特に上気道暴露量予測において最大 20%程度の個体差があることが確認されている⁴⁻¹⁾。また，Tao ら⁴⁻²⁾は人体形状やサイズが異なる場合の個体差について小型のマネキンを用いた風洞実験結果を報告しており，体型や姿勢が人体周辺微気象形成に一定程度影響を与えることを報告している。本章では室内濃度解析と CSP を統合した解析により，室の代表濃度とは異なる経気道暴露濃度を予測することが可能となることを例証的に示す事には成功しているが，室内環境から人体，更には気道内の暴露予測を一連の解析として実施した場合の全体的な予測精度に関しては，定量的な検証が出来ていない。人体幾何形状から気道幾何形状を含めた個体差の影響も含め，これらについての検討は今後の課題としたい。

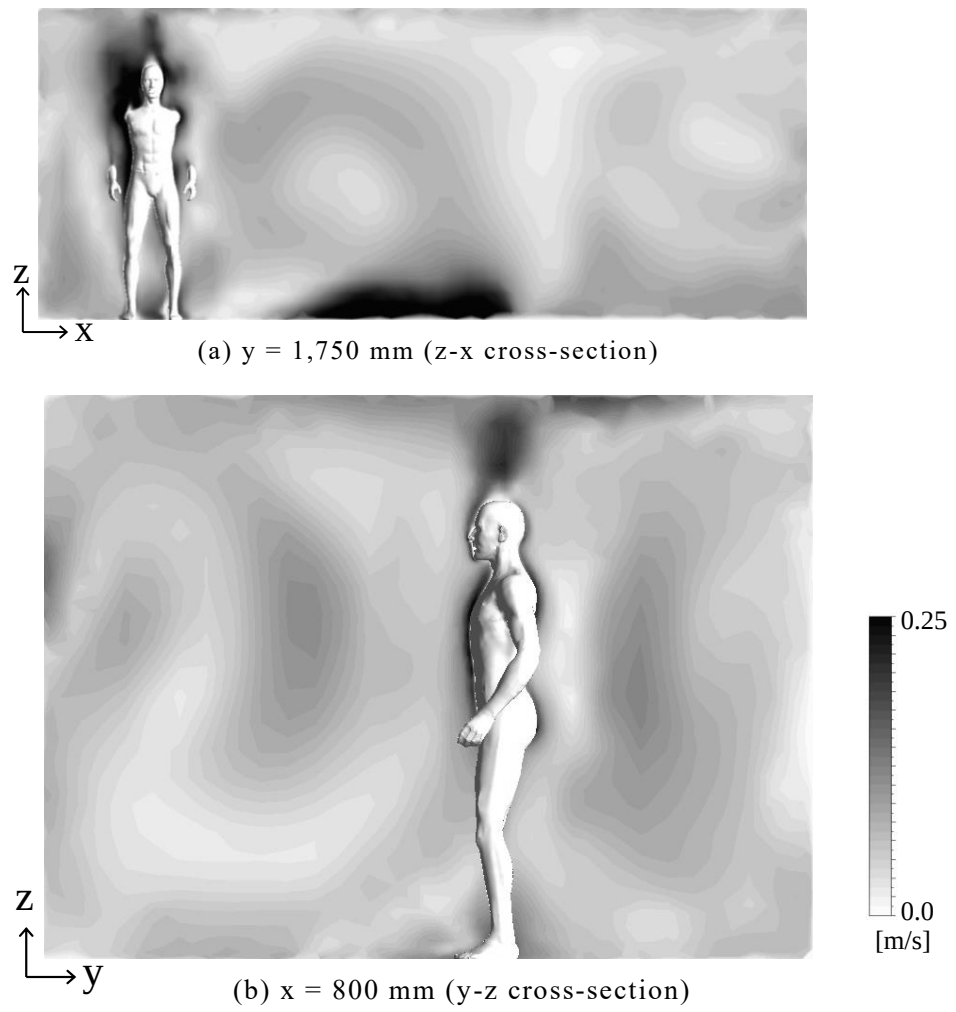


図-4.12 風速分布

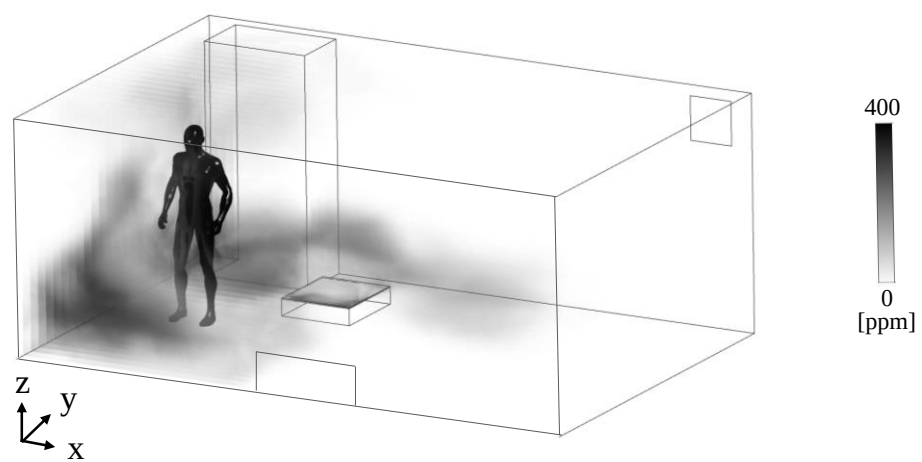


図-4.13 3次元アンモニア濃度分布（1分後）

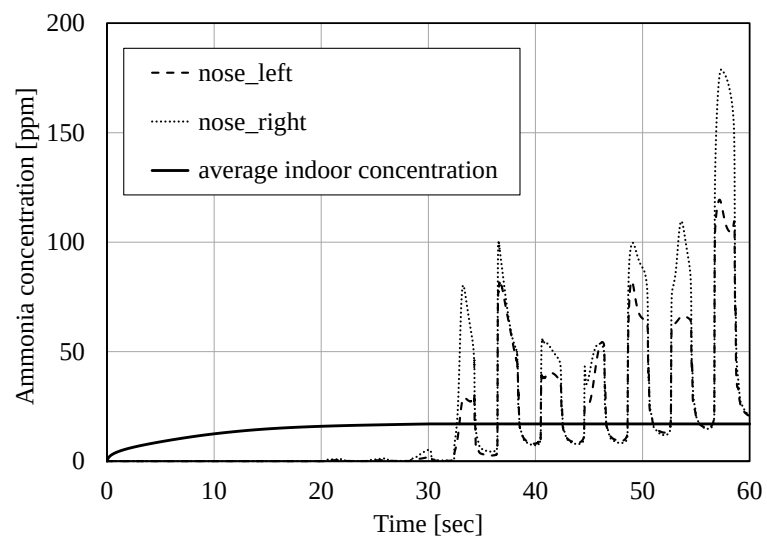


図-4.14 アンモニア濃度の経時変化

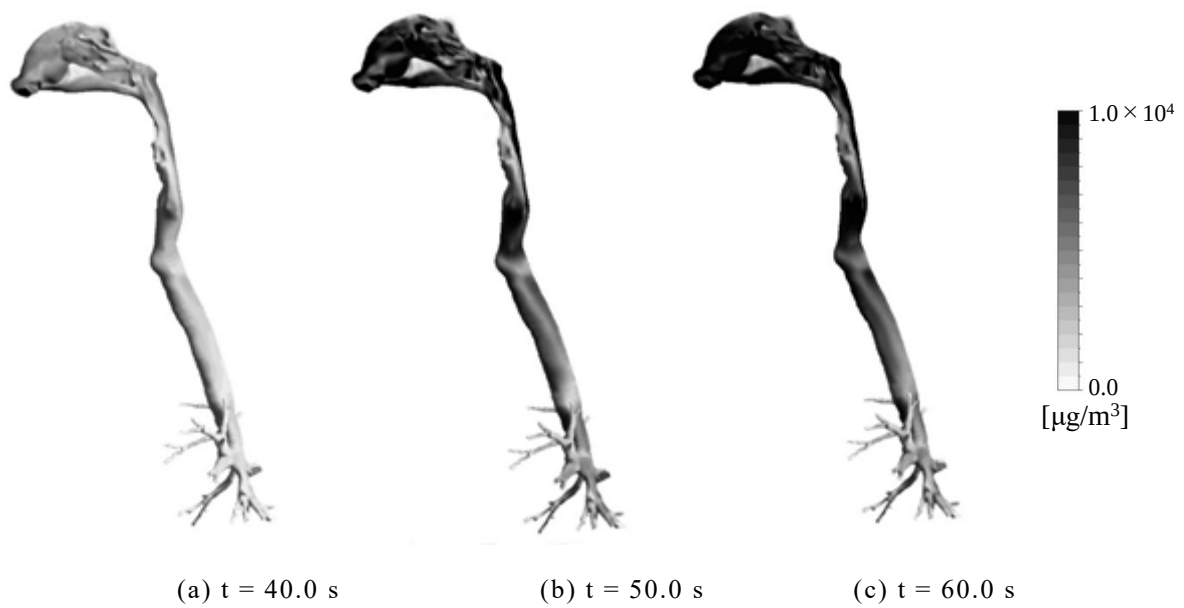


図-4.15 気道モデル内のアンモニア表面濃度分布

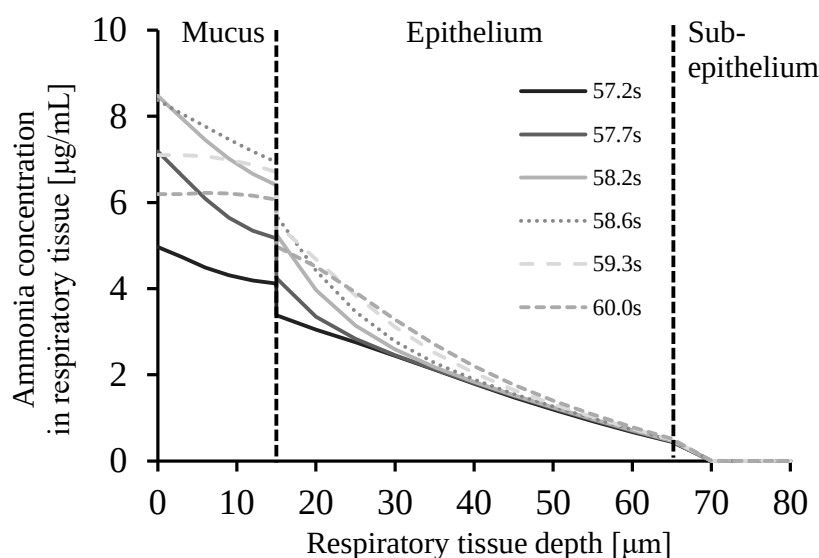


図-4.16 気道内アンモニア濃度分布（1分後）

4.4 まとめ

本章では、二成分混合系の液体薬剤(アンモニア水溶液)が密閉空間に漏出した緊急事態を想定し、CFD 解析の境界条件として、気液平衡理論を基にした混合溶液からの化学物質放散モデルを適用した解析を実施した。数値人体モデル CSP を室内空間内に再現し、室内に形成される不均一な濃度分布と人体周辺に形成される微気象と呼吸空気質の評価を実施することで、人体への暴露経路と経気道暴露リスクを定量評価可能となることを示した。本解析手法により室内の汚染物質発生による人体への健康リスクさらには経気道毒性(Inhalation Toxicity)の評価が可能と考えられる。本章で得られた知見を整理すると以下となる。

- 1) 実大空間内においてエタノール溶液(99.5%)を用いて空間濃度分布の計測を行い、CFD 解析における排気濃度および空間濃度の予測結果は実験結果を十分な精度で再現することを確認した。
- 2) アンモニア水溶液からのガス発生量を2成分混合系モデルにて再現し、CFD 解析における境界条件として適用することで、室内の不均一な濃度分布および非定常呼吸サイクルを考慮した作業者の暴露濃度解析を実施した。
- 3) CSP の気道モデルに PBPK-CFD モデルを適用することで、室内の濃度分布情報に加えて不均一濃度分布を考慮した経気道暴露濃度の評価が可能となることをエタノールならびにアンモニア漏洩事故を想定した例証的な解析事例として示した。

[注]

- 4-1) 実験施設の制約上、アンモニアを使用した実験の実施が困難であることからエタノールを使用した基礎実験を実施している。また、エタノール濃度測定装置の時定数より非定常濃度変化の測定精度が十分ではないと判断し、数値解析との比較には定常濃度を使用する構成とした。このエタノールを対象とした定常濃度分布の実験データは、PBPKモデルと人体モデルを用いた数値解析の検証として、十分に有効な情報を示している。すなわち、今回はエタノールを用いて、実大居室空間におけるCFD解析の流れ場や濃度場の予測精度が、実用上、十分な精度で再現できることを確認できたと考えている。その上で、実験での精度の高い測定が困難である非定常濃度履歴に関しては、Quality Controlに配慮した数値解析で対応する構成としている。
- 4-2) 本研究では、計算負荷の観点で図-4.14に示したとおり60秒程度の詳細解析結果のみに限定されており、長時間の濃度推移をすべて解析するには至っていない。これは気道内上皮細胞の線毛スケールまでメッシュ解像度を確保したことによる高負荷計算に非常に時間を要することが原因であり、今後は計算アルゴリズムの改善等を検討することで、非定常呼吸サイクルを詳細に再現した高速計算法に関して検討が必要である。
- 4-3) 人体モデルを適用せずに室内空間のみを対象として解析した場合の平均濃度と人体の経気道暴露濃度が大きく異なることから、本研究で提案する総合的な数値解析の適用が短期暴露評価の観点で有効といえる。その一方で、計算負荷の観点で、経気道暴露濃度の詳細な時間変化の解析は現時点では容易ではなく、この経気道暴露濃度の時間平均値やその分散を十分な統計優位性をもって議論ができる程の解析が実施できていない。詳細な空間分布と時間変化を高解像度で提供可能である点がCFDの利点であるが、実用性の点では計算負荷を軽減して高速化することが必須の課題である。

【参考文献】

- 4-1) Chang Xu, Nguyen Dang Khoa, Sung-Jun Yoo, Xin Zheng, Shifei Shen and Kazuhide Ito: Inhalation Airflow and Ventilation Efficiency in Subject-Specific Human Upper Airways, Respiratory Physiology & Neurobiology, Vol.285, 103587, 2021
(DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resp.2020.103587>)
- 4-2) Tao, Y., Inthavong, K., Petersen, P., Mohanarangam, K., Yang, W. and Tu, J.: Experimental visualisation of wake flows induced by different shaped moving manikins. Building and Environment, Vol.142, pp.361-370, 2018
(DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2018.06.018>)

第 5 章

建築材料に対する化学物質の内部拡散および 気中放散現象の数値モデル化

第5章 建築材料に対する化学物質の内部拡散および気中放散現象の数理モデル化

5.1 はじめに

リスクアセスメントの想定シナリオの一つとして、薬剤を溢した等の事象により建材に化学物質が含浸し、再放散が起こるという状況がありうる。図-5.1は、液体化学物質の漏えい事故が発生した場合のリスク評価で想定したワーストケースシナリオである。このシナリオでは、暴露リスクは、(a)漏洩した化学物質の直接蒸発による短期・高濃度暴露、(b)漏洩した化学物質を含浸した建材からの再放出による長期・低濃度暴露に大別される。前者について、第3章と第4章では液体薬剤の蒸発によるガス発生速度の数理モデル化と数値流体解析を用いた精度検証を実施し、液体薬剤の蒸発により形成される濃度場の予測評価手法の構築について紹介した。しかしながら、後者は知見や予測手法が十分に整備されているとは言い難い状況にある。特に、数値流体解析に組み込むことを前提とした上での含浸速度または含浸量や再放散速度に関する数理モデル化は、検討の余地がある。例えば、建材に対する化学物質の移行性を表す分配定数 (partition coefficient) や建材内の濃度分布形成に関わる拡散係数の同定、さらに流れ場解析との連成方法などが挙げられる。前記のモデル定数類は、建材や対象物質のみならず、流れ場や温湿度場に大きく依存すると考えられる。建材から放散される化学物質は、アウトガスとして健康被害のみならず、クリーンルームにおける工業製品への影響が指摘され、様々な研究が報告されている⁵⁻¹⁾。例えば、建材への化学物質の含浸や再放散現象の把握、工学的な予測手法の構築などは、生産分野に対しても新たな知見や対策を展開できる可能性がある。

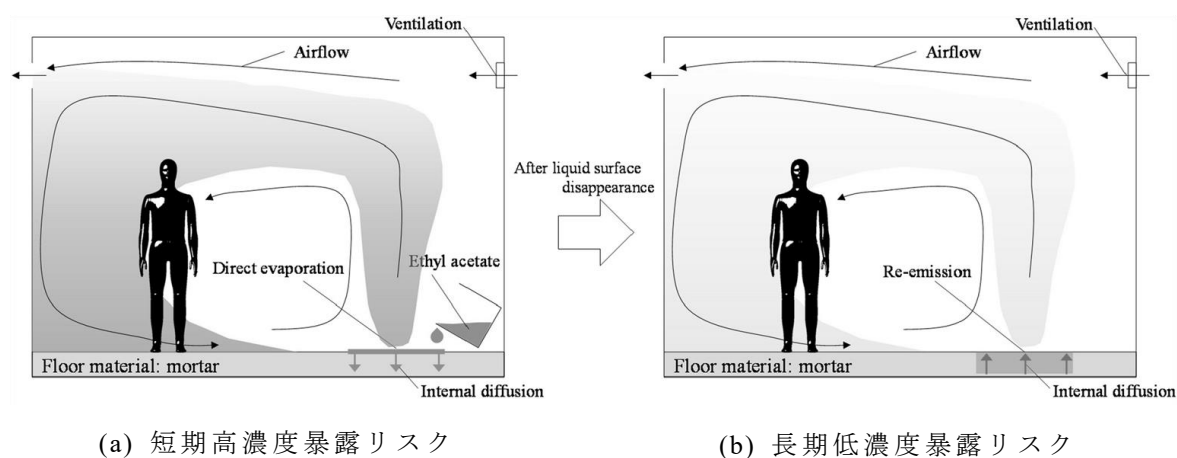


図-5.1 密閉された空間での液体化学物質の漏洩を想定した最悪のシナリオ

5.2 固体内拡散モデルおよび境界条件

5.2.1 固体内の拡散方程式

固体(ここではモルタル)内の化学物質の拡散は, ガス相と液相の拡散を別々に考慮するモデル化とし, 式(5.1)と(5.2)の拡散方程式での再現を試みる。

$$\frac{\partial C_{mg}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{eg} \nabla C_{mg}) + S_g \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial C_{ml}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{el} \nabla C_{ml}) + S_l \quad (5.2)$$

ここで,

C_{mg} : 固体内のガス相に関する化学物質濃度[g/m³]

C_{ml} : 固体内の液相に関する化学物質濃度[g/m³]

D_{eg} : ガス相の有効拡散係数[m²/s]

D_{el} : 液相の有効拡散係数[m²/s]

S_g, S_l : その他のソース項

5.2.2 境界条件 (液面あり)

薬剤が漏洩した後に建築材料(建材)に液体化学物質が含浸し, 再放散が発生する一連の状況では, 液面の有無を考慮する必要がある。図-5.2 に液面の有無に関するイメージ断面を示す。図-5.2 の液体ならびに固体領域は, 本研究においては液体トルエンと酢酸エチルならびにモルタルとなる。液面有りの場合, 液体領域内部は解析対象外とし, 空気側と固体側に境界条件を与えるモデル化とする。空気側は, 壁面境界の解像度に応じて飽和蒸気圧濃度と物質伝達率を, もしくは分子拡散係数と空気側第一定義点距離を用いて液体トルエンの蒸発フラックスを考慮する。固体側は, ガス相と液相で異なる境界条件となる。ガス相に関しては, 固体内濃度への変換もしくは分配を表す **Partition coefficient** を用いた式(5.3)を適用する。

$$-D_{eg} \frac{\partial C_{mg}}{\partial x} \bigg|_{\text{solidside}} = \frac{D_{eg}}{x1} (C_{mg} - C_{i,ls,solid}) = \frac{D_{eg}}{x1} (C_{mg} - KC_{sat}) \quad (5.3)$$

ここで,

$C_{i,ls,solid}$: 液体固体界面(i,ls)の固体側化学物質濃度 [g/m^3]

K : Partition coefficient [-]

C_{sat} : 飽和蒸気圧濃度 [g/m^3]

液相に関しては, 液体固体界面に式(5.4)で表される吸水速度を与える境界条件とする。

$$q_{as} = \rho_c v_{as} \quad (5.4)$$

ここで,

q_{as} : 質量基準の吸水速度 [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$]

ρ_c : 液体密度 [g/ml]

v_{as} : 体積基準の吸水速度 [$\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$]

$$C_{sat} = \frac{mP_{sat}}{RT} \quad (5.5)$$

ここで,

m : モル質量 [g/mol]

P_{sat} : 25°C における飽和蒸気圧 [Pa]

R : 気体定数 $8.31 [\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{K} \cdot \text{mol}]$

T : 絶対温度 $298 [\text{K}]$

トルエンと酢酸エチルの飽和蒸気圧は Antoine 式で求めた。本研究で用いた Antoine 定数を表-5.1 に示す。 25°C におけるトルエンの飽和蒸気圧濃度(C_{sat})は $139.9 [\text{g}/\text{m}^3]$, 酢酸エチルの飽和蒸気圧濃度(C_{sat})は $445.6 [\text{g}/\text{m}^3]$ と推定された。

表-5.1 Antoine 定数一覧

	Antoine constants ^a			Temperature range [K]
Compound	A	B	C	T
Toluene	4.1	1377.6	-50.5	273-323
Ethyl acetate	4.2	1245.7	-55.2	289-349

$$^a \log_{10}(P_{sat}) = A - \left(B / (T + C) \right) [\text{bar}].$$

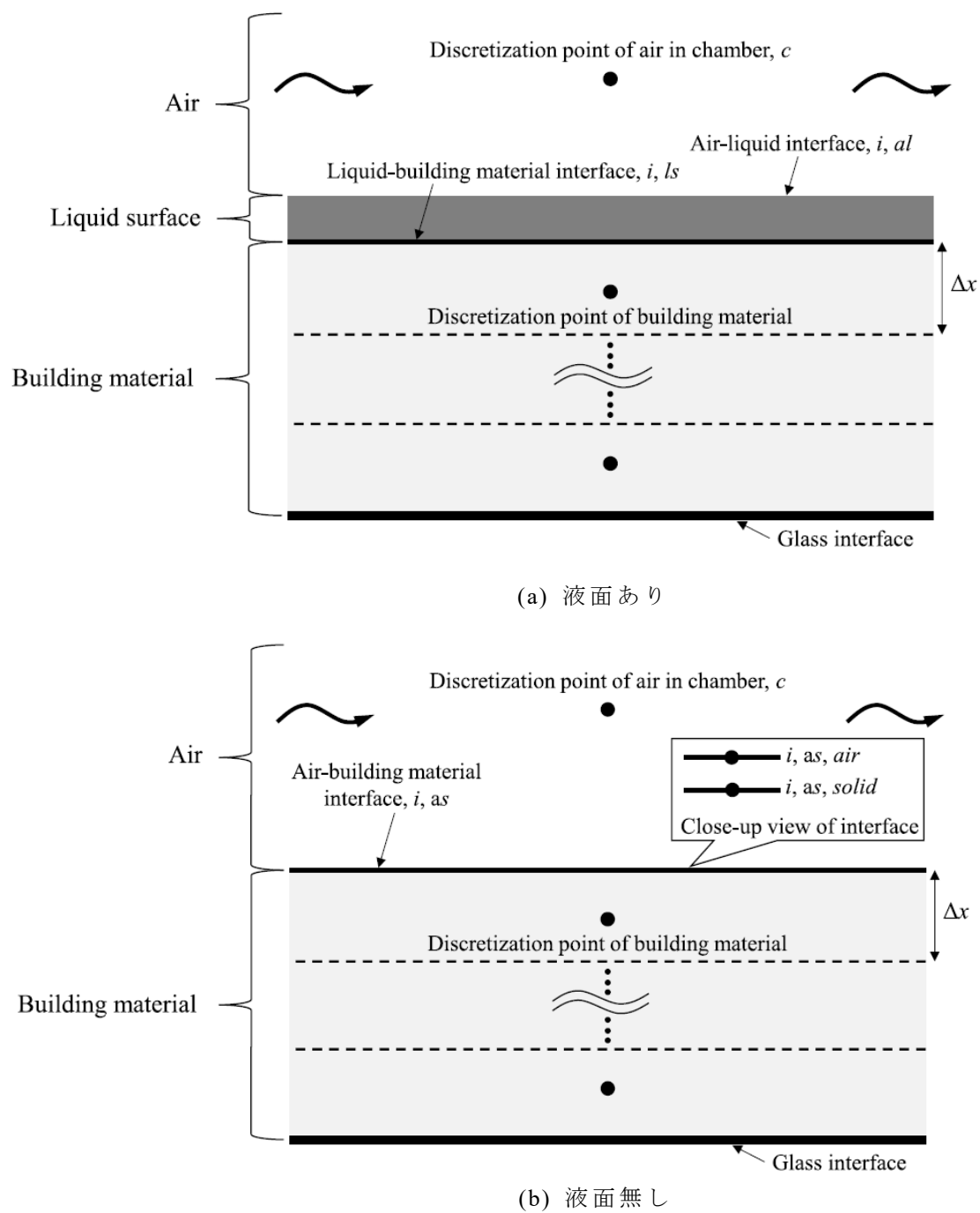


図-5.2 液面の有無によるイメージ断面

5.2.3 境界条件（液面なし）

ガス相に関する空気固体界面での物質移動は式(5.6)のフラックス保存式を適用し、各界面の濃度は式(5.7)に示す Partition coefficient を用いて算出する。

$$-D_m \frac{\partial C_c}{\partial x} \Big|_{\text{airside}} = -D_{eg} \frac{\partial C_{mg}}{\partial x} \Big|_{\text{solidside}} \quad (5.6)$$

$$C_{i,as,solid} = KC_{i,as,air} \quad (5.7)$$

ここで、

C_c ：空気側化学物質濃度(質点系ではチャンバー内の代表濃度)[g/m³]

D_m ：空気に対する化学物質の分子拡散係数[m²/s]

$C_{i,as,solid}$ ：空気固体界面での固体側化学物質濃度[g/m³]

$C_{i,as,air}$ ：空気固体界面での空気側化学物質濃度[g/m³]

液相に関して、空気側への化学物質の再放散はガス相が支配的とし、空気固体界面は勾配 zero の条件とする。

5.2.4 固体内液相化学物質のガス相への蒸発モデル

固体内に含浸した化学物質の空気側への再放散は、ガス相が支配的とすれば、液相化学物質がガス相へと変化(蒸発)するモデルを考える必要がある。図-5.3 にモデルイメージを示す。液相化学物質は空隙表面に存在し、ガス相モルタル濃度へ変化(蒸発)するモデル化を検討する。液相化学物質の蒸発量は、モルタル体積当たりとし、式(5.8)のようなモデルを考えた。

$$S = \begin{cases} \frac{D_{eg}}{\Delta l} A_p (KC_{sat} - C_{mg}) (W_p < 0.9) \\ 0 (W_p \geq 0.9) \end{cases} \quad (5.8)$$

$$A_p = \sum_i A_i N_i \quad (5.9)$$

$$S = +S_g = -S_l \quad (5.10)$$

ここで,

S : モルタル内での蒸発量 [$\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$]

Δl : 代表長さ [m]

W_p : 液相体積と空隙体積の比 [m^3/m^3]

A_p : モルタル体積当たりの空隙表面積比 [m^2/m^3]

A_i : 空隙 i の表面積 [$\text{m}^2/\text{個}$]

N_i : 空隙 i のモルタル体積当たりの数 [$\text{個}/\text{m}^3$]

S は, $S \geq 0$ としてガス相から液相への移動はないものとする。また, S は計算ステップごとに値を算出し, 式(5.10)の通り, 式(5.1)と式(5.2)で考慮する。本研究では, 空隙は球形を仮定する。

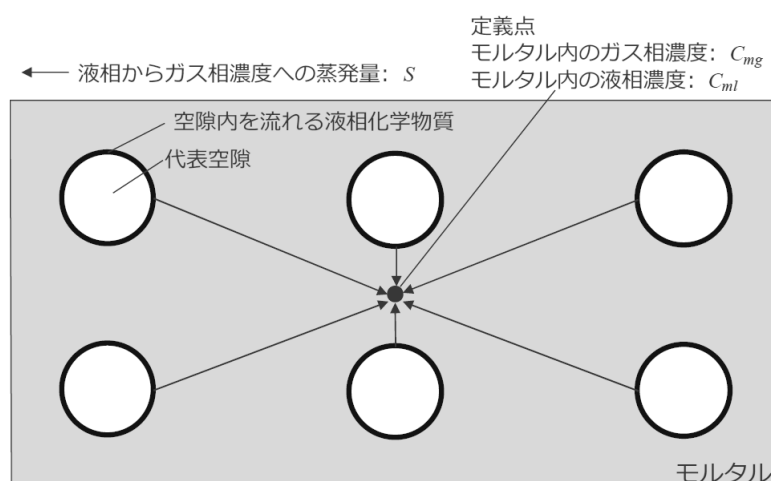


図-5.3 モルタル内での液相化学物質の蒸発モデル

5.3 小形チャンバー実験

トルエンおよび酢酸エチルの物性を表-5.2 に示す。酢酸エチルは化学式 $C_4H_8O_2$ で表される有機化合物で、接着剤として使用されている。また、溶剤用途として大量に生産されている。

表-5.2 トルエンおよび酢酸エチルの物性値一覧

Toluene	
CAS registry no.	108-88-3
Molecular formula	C_7H_8
Molar mass [g/mol]	92.14
Liquid density at 25 °C [g/ml]	Literature value: 0.862 ^b , This work: 0.855 ^c
Vapor density (air = 1.0)	3.1
Boiling point [°C]	110.6
Melting point [°C]	-95
Ethyl acetate	
CAS registry no.	141-78-6
Molecular formula	$C_4H_8O_2$
Molar mass [g/mol]	88.11
Liquid density at 25 °C [g/ml]	0.898 ^c
Vapor density (air = 1.0)	3.04
Boiling point [°C]	77
Melting point [°C]	-83.8

^b Keshapolla et al.⁵⁻²⁾

^c Measured using an electronic balance (minimum range: 10^{-3} g).

CAS: Chemical Abstracts Service.

5.3.1 モルタル試験体

本実験では、含浸から再放散までの一連の現象を把握するためのモルタル試験体を製作した。モルタル試験体は、調合割合の異なる3種類とした。試験体は、試料の分離現象がなくなるまで練混ぜと養生を繰り返し、ガラスシャーレ(外形70mm)に打設した。打設後は、試験体の硬化を確認し、91日間の水中共養生を行った。また、養生91日目に試験体の空隙率を測定した。図-5.4に試験体の模式図を示す。試験体の上面は凹形状で製作され、その窪みに薬剤を滴下することが可能な構造となっている。空隙率は、水銀圧入式ポロシメータ(micromeritics社製, AutoPoreIV9520)を用いて測定した。測定用試料は、試験体を5mm程度の塊状に調製後、真空乾燥したものを用いた。表-5.3に試験体の調合割合及び空隙率を示す。ここで、空隙率は空隙径分布の累積値である。図-5.5にモルタルサンプルの細孔径分布を示す。空隙率は、砂(骨材)の含有量が多いほど低くなる。S1とS2はほぼ同じ空隙率と空隙径分布であったが、S3の空隙率はS1とS2のそれとは大きく異なっていた。S3の空隙率はS1、S2よりも小さく、そのピーク孔径もS1、S2とは大きく異なっていた。

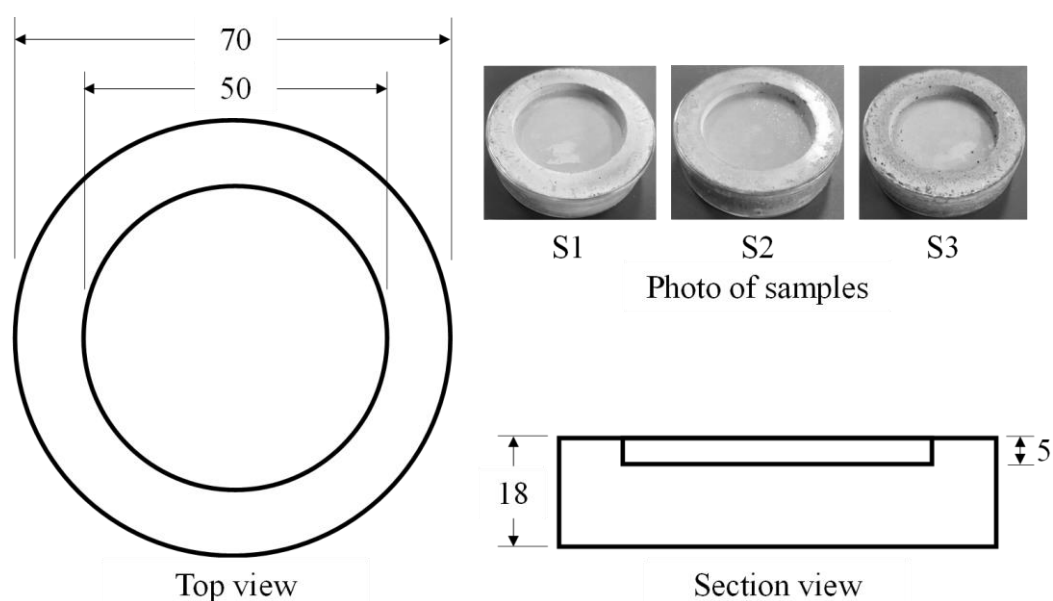


図-5.4 モルタル試験体の平面及び断面図 (単位:mm)

表-5.3 試験体の調合割合及び空隙率

Sample ID	Mixing ratio (Weight ratio)			Porosity [%]
	Cement	Sand	Water	
S1	1.0	0.5	0.5	22.8
S2	1.0	1.0	0.5	19.4
S3	1.0	3.0	0.5	13.0

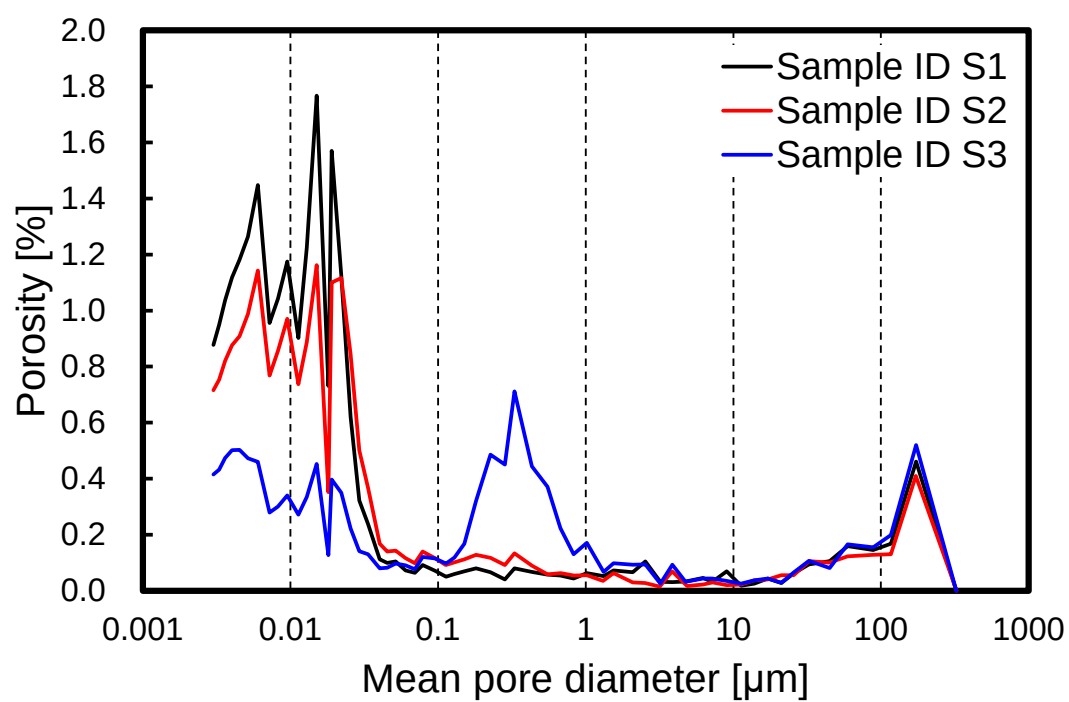


図-5.5 モルタルサンプルの細孔径分布の測定結果

5.3.2 実験概要

試験系統図を図-5.6 に示す。本実験では、ISO16000-9 に準拠して製作した 20L の直方体小形チャンバーを用いた。チャンバーは、温度 25℃一定で制御された恒温槽内に設置し、供給空気は温度 25℃、相対湿度 0%に制御した。小形チャンバー内の換気回数は、1.0[回/h]一定とした。攪拌ファンの回転数は 1000rpm 設定した。試験体は、試験前に 1 週間程度、実験と同条件で制御された恒温恒湿槽で養生した。本研究の実験は液体トルエンと酢酸エチル溶液を対象とし、試験体中央の窪みに 10mL 滴下し、排気濃度を測定した。濃度測定に関して、活性炭捕集管でサンプリング後、GC/FID により分析した。捕集時間は 1.5 分(空気量 501mL)とした。サンプリング間隔は 1 回目を実験開始から 10 分後に行い、その後は 30 分間隔で約 7 時間経過後まで継続し、その後は実験開始から 24 時間後に最終サンプリングを行い、実験終了とした。

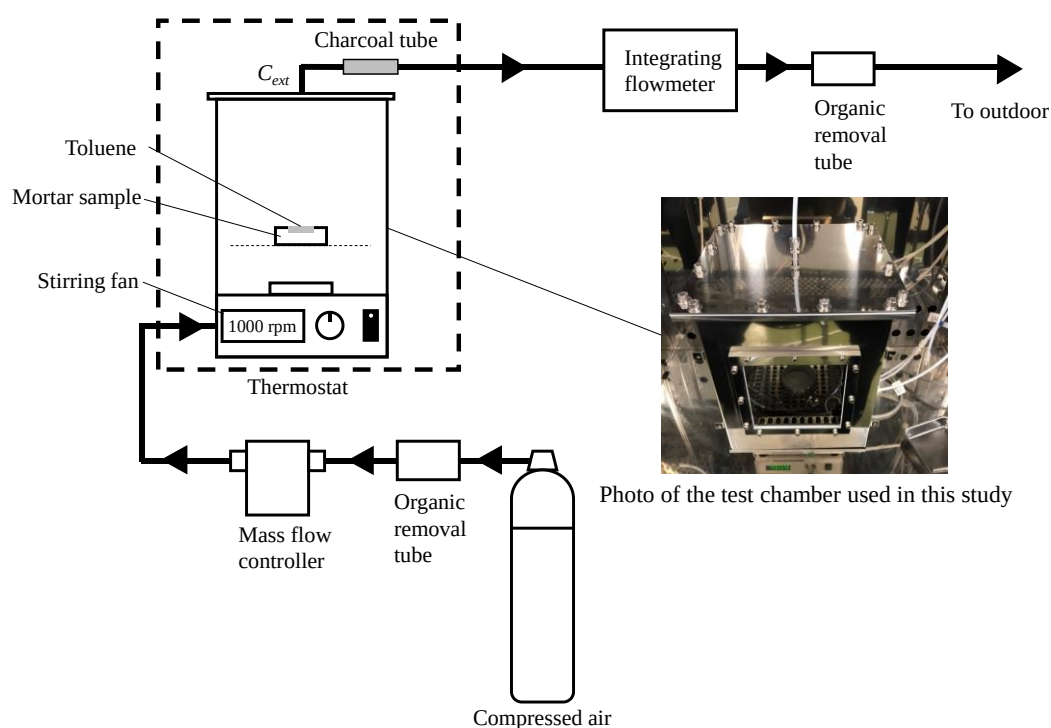


図-5.6 実験系統図

5.3.3 実験結果

図-5.7 に液体トルエンの全期間の排気濃度の測定結果を示す。排気濃度は、試験開始から2時間程度でピークを迎えた後、減衰する傾向がみられた。試験体 S1 のピーク濃度は 24,000ppm 程度、試験体 S2 と S3 のピーク濃度は 21,000ppm 程度であった。約 24 時間後の濃度は、S1 が 84ppm、S2 が 85ppm、S3 が 22ppm であった。試験体の質量は、実験の開始前後に電子天秤で測定したが、ほとんど差はなかった。図-5.8 に液体トルエンの実験開始から 430 分後までの濃度測定結果を示し、図中には滴下されたトルエンが試験体表面から目視により消失したと判断された時間を示している。消失時間は、試験体 S1 が 112 分で最も速く、S2 は S1 より 3 分程度遅く、S3 は S1 より 52 分遅くなる結果となった。また、排気濃度の時間履歴は、S1 と S2 は、S3 よりも減衰がはじまる時間が短い傾向がみられた。図-5.8 に、酢酸エチル溶液の実験開始から 430 分までの排ガス濃度の時系列を示す。併せて、酢酸エチル溶液の消失タイムスケールを図-5.9 に示す。酢酸エチル液が消失する時間を表す消失タイムスケールは、目視で確認した。図-5.10 は、実験中に小形チャンバーの小窓から撮影したモルタルサンプルの様子である。図-5.10 に示すように、室内濃度を予測するためには、液面の消失前後を再現するモデルが重要である。排気濃度は、実験開始から約 25 分後にピークを迎え、その後急速に減衰した。ピーク濃度は約 50,000ppm であった。トルエンの実験では、排気濃度は実験開始後約 120 分でピークとなり、ピーク濃度は約 20,000ppm であった。酢酸エチルの飽和蒸気圧はトルエンの約 3 倍であり、酢酸エチルの揮発性が比較的高いことが、この傾向がトルエンの実験結果と異なった主な理由である。

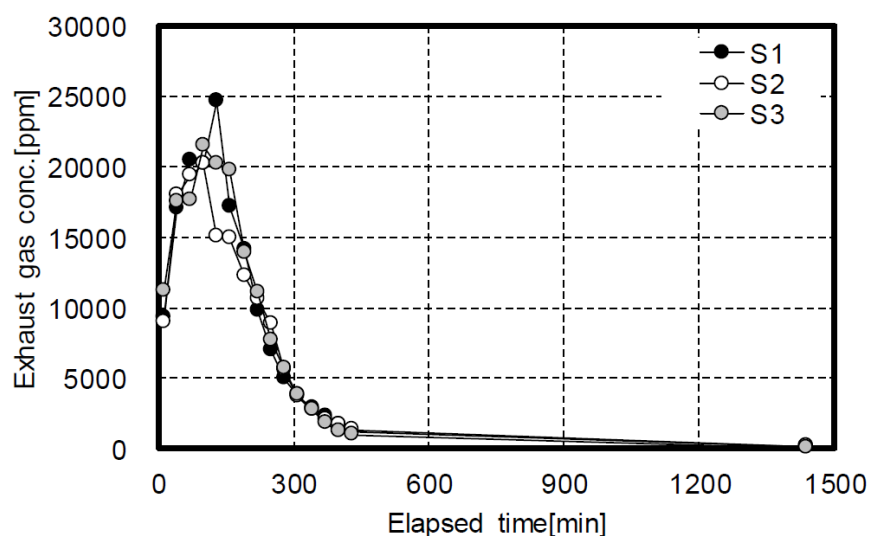


図-5.7 液体トルエンの排気濃度測定結果（全期間）

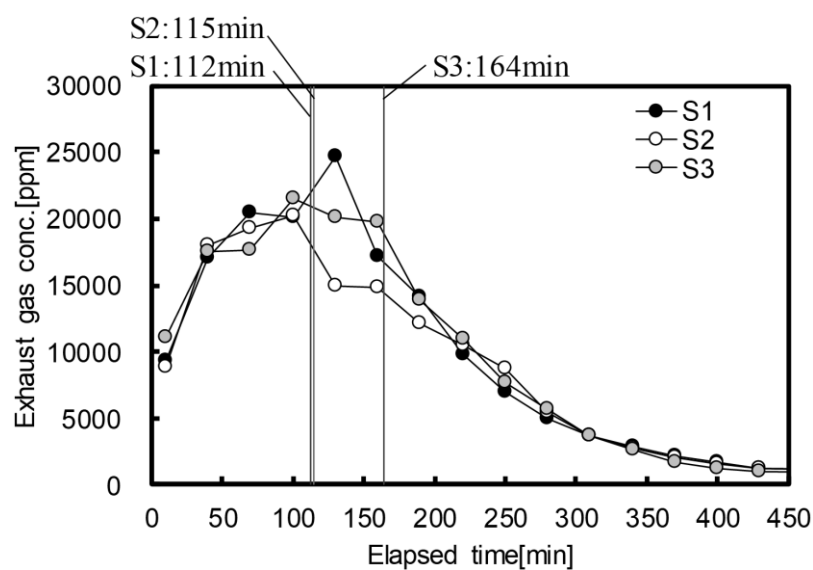


図-5.8 液体トルエンの排気濃度測定結果
(実験開始から 430 分後まで)

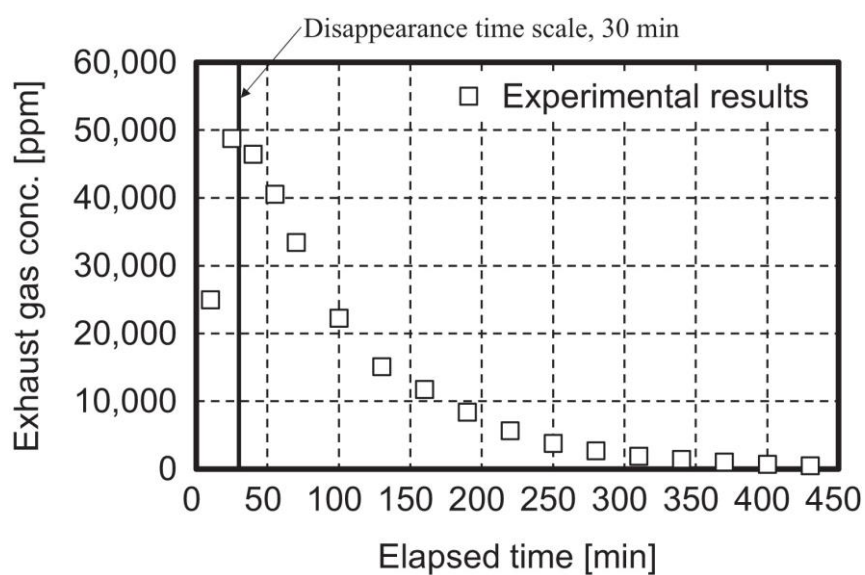


図-5.9 酢酸エチル溶液の排気濃度測定結果
(実験開始から 430 分後まで)

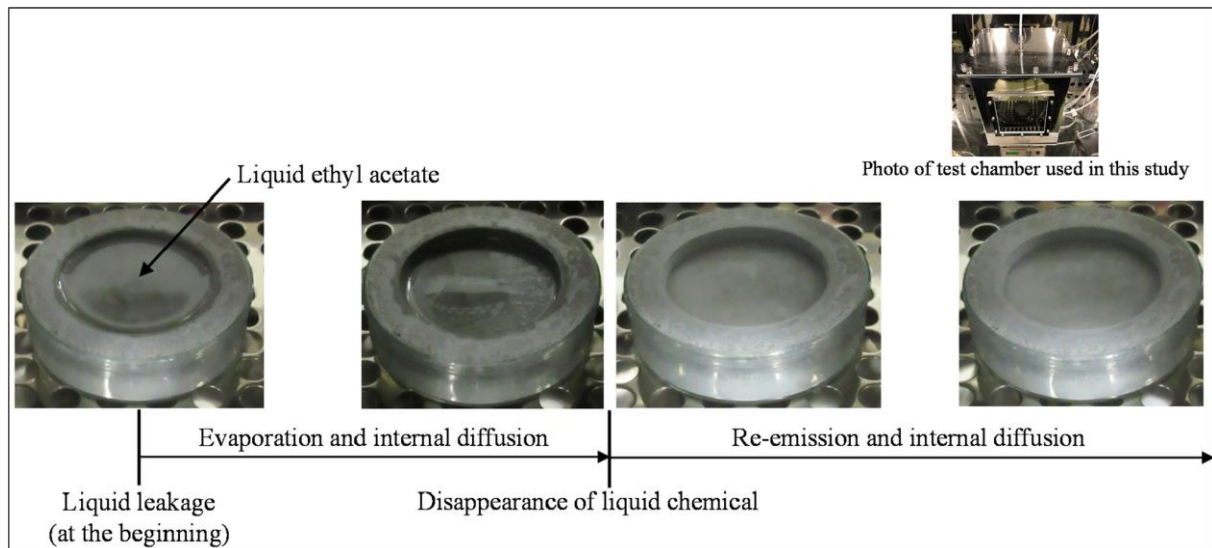


図-5.10 小窓から撮影したモルタルサンプルの様子
(酢酸エチル溶液)

5.3.4 考察

滴下されたトルエンの消失時間や再放散濃度の差異は、試験体の含浸のしやすさが大きく関係していると考えられる。本研究における含浸のしやすさは、空隙率と相関関係が成立するとすれば、試験体 S1 と S2 の含浸のしやすさは同等、S3 は最も含浸しにくいといえる。故に、S1 や S2 は、S3 よりも速く滴下されたトルエンが消失し、結果として濃度減衰が速く進行すると考えられる。加えて、約 24 時間後の濃度は S1 と S2 が S3 よりも約 4 倍高く、含浸のしやすさは再放散による長期暴露リスクの危険性が相対的に高くなると推察される。ただし、空隙率が同じでも、材料が異なれば、分配係数等が異なる可能性が高く、空隙率だけでなく、含浸に寄与するモデルパラメータの整理は重要である。

5.4 一次元モデルおよび三次元 CFD 解析による再現計算

5.4.1 一次元モデルによる計算概要

5.2 節の数値モデルの妥当性を検証するため、1 次元形状モデルによる再現計算を実施する。実験の再現には実時間で 8~24 時間程度を計算する必要があるが、感度解析という観点では計算負荷の小さな手法が現実的である。加えて、実際のリスクアセスメントを想定した場合、こうした評価手法はリスクの概要把握に対しても有効な手法になると考えられる。1 次元形状モデルの計算条件は表-5.4 に、計算に用いたモデルパラメータは表-5.5 に示す。トルエンの液体密度は、電子天秤による測定値を用いる。Luo らは、配合の異なる 2 種類のモルタルに対する水蒸気と 8 種類の化学物質の有効拡散係数と Partition coefficient を報告している⁵⁻³⁾。ただし、Luo らの報告は、トルエンに関する Partition coefficient が実験条件や同定方法、モルタルの配合により、1.9~1650 の範囲でばらつく結果を示している。その他の物質に関しては、例えば水蒸気は安定した同定結果を得られていることからトルエンのモルタルに対する Partition coefficient は 1.9~1650 の範囲に存在するとする。Partition coefficient の設定に関しては、S1 と S2 は試験体の差がそれほど明確にみられないことから、同様の値を設定し、S3 は空隙率の比より線形補間して設定した。吸水速度に関しては目視で確認した液面の消失時間に合うように設定した。有効拡散係数に関しては、建材ごとにそれほど大きな差はみられないことから同一の値とした。液相の有効拡散係数および吸水速度の設定に関しては前述の通りであるが、オーダーはコンクリートに関する既往研究を参考とした^{5-4, 5)}。チャンバー内の代表濃度は物質収支式より算出し、その際に用いる物質伝達率は事前の CFD 解析より求めた。その他の条件等については、実験条件と同様とした。計算の流れは、初期滴下量を設定し、5.2.2 項で記述した液面ありの境界条件で計算を進める。液面からチャンバー内空気への蒸発量とモルタル内への含浸量(移動フラックス量)を積算し、その積算量が初期滴下量に到達するまで計算を継続し、到達後は液面無しの境界条件に切り替えて計算を進める。

表-5.4 1次元形状モデルの計算条件

Component	Condition
Space discretization	Finite-volume method
Number of meshes (Mesh length)	1000 meshes at equal intervals (1.3×10^{-5} [m/mesh])
Time discretization	Full-implicit method
Time step size [s]	10.0

表-5.5 1次元計算のモデルパラメーター一覧

Toluene	
Model parameter	Condition
Saturated vapor pressure concentration, C_{sat} [g/m ³]	139.9
Density of liquid [g/ml]	0.855
Effective diffusion coefficient of liquid, D_{eg} [m ² /s]	S1, S2, S3: 1.47×10^{-10}
Effective diffusion coefficient of gas, D_{el} [m ² /s]	S1, S2, S3: 1.00×10^{-8}
Partition coefficient, K [-]	S1, S2, S3: 1650
Liquid absorption rate, v_{as} [ml/m ² ·s]	S1, S2: 0.31, S3: 0.16
Ethyl acetate	
Model parameter	Condition
Saturated vapor pressure concentration, C_{sat} [g/m ³]	445.6
Density of liquid [g/ml]	0.898
Effective diffusion coefficient of liquid, D_{eg} [m ² /s]	S2: 4.33×10^{-10}
Effective diffusion coefficient of gas, D_{el} [m ² /s]	S2: 1.00×10^{-8}
Partition coefficient, K [-]	S2: 1168
Liquid absorption rate, v_{as} [ml/m ² ·s]	S2: 1.00

5.4.2 三次元 CFD 解析概要

図-5.11 に CFD 解析対象のチャンバーモデルを示す。また、チャンバーのグリッドデザインを図-5.12 に示す。CFD 解析の数値条件および境界条件は表-5.6 に示す通りである。総メッシュ数は約 300 万で、空気領域が約 200 万メッシュ、モルタル領域が約 100 万メッシュとなるように設計した。小形チャンバー内の気流と濃度場の CFD 解析は、市販のソフトウェア ANSYS/FLUENT 2021 R1(Ansys, Canonsburg, PA, USA)を使用して行った。流れ場は、Abe-Kondo-Nagano モデルによる定常計算より求める。計算用メッシュは、粘性底層まで解像できるよう配慮した ($y^+ < 1$)。壁面座標 $y^+ < 1$ の領域に 1 層以上のメッシュを含むように調整し、壁面には 3 層メッシュを作成した。境界層の流れ場を解析するためには、壁面に最も近い計算セルの中心が無次元距離（壁面単位） $y^+ < 1$ になるようにする必要がある。ここで $y^+ = u_* y_l / \nu$ 、 y_l は壁面までの法線距離、 ν は動粘性率、 $u_* = (\tau_w / \rho)^{1/2}$ は摩擦速度 (ρ は空気密度、 τ_w は壁面せん断応力)である。濃度場は流れ場を固定した非定常計算を行う。濃度場計算は、実験と同様にトルエンの初期滴下量(10ml)を設定し、液面ありを想定した境界条件で計算を進める。液面からチャンバー内空気への蒸発量とモルタル内への含浸量(移動フラックス量)を積算し、その積算量が初期滴下量に到達後は液面無しの境界条件に切り替えて計算を進める(図-5.13)。

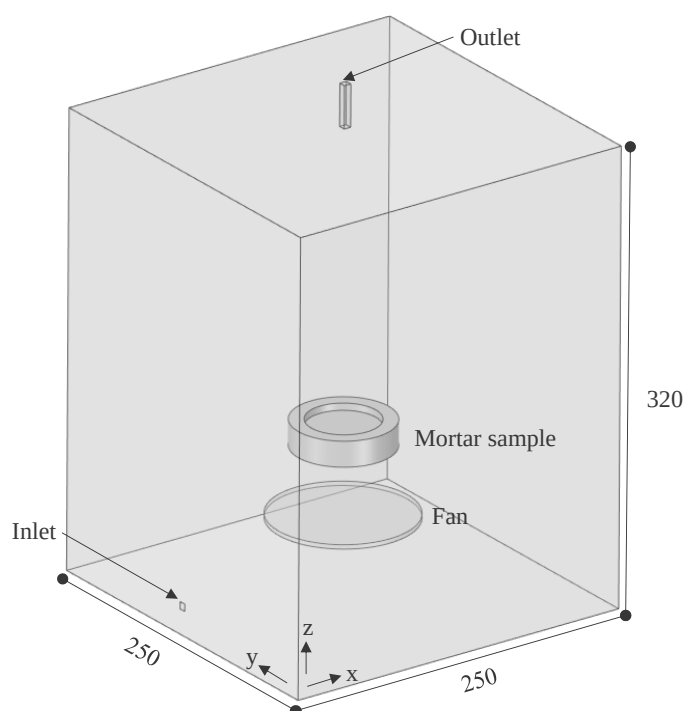


図-5.11 CFD 解析用チャンバーモデル（寸法単位:mm）

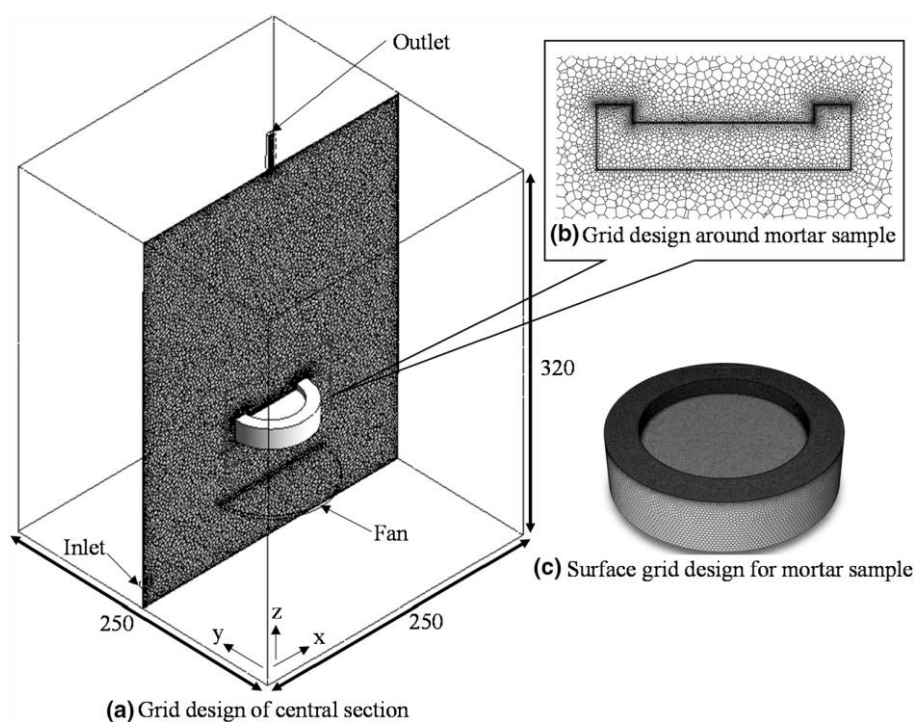


図-5.12 チャンバーモデルのグリッドデザイン（寸法単位：mm）

表-5.6 数値解析条件

Component	Condition
Turbulence model	Low Re $k-\varepsilon$ model (Abe-Kondo-Nagano model)
Algorithm	SIMPLEC
Time step size	Concentration: 1.0 [s]
Scheme	Convection term: QUICK
Inflow boundary	$U_{in} = 0.224$ [m/s] (Air change rate: 1.0 [1/h]), $TI = 5\%$, $L_{in} = h_{in}/7$, $h_{in} = 0.005$ [m], $C_{in} = 0.0$ [g/m ³]
Outflow boundary	Pressure outlet (0 [Pa])
Wall boundary (chamber)	Velocity: No-slip, Concentration: Gradient zero
Wall boundary (mortar)	Velocity: No-slip, Concentration: Fig. 5.13
Fan	-1.2 [m/s] (relative to z-axis)

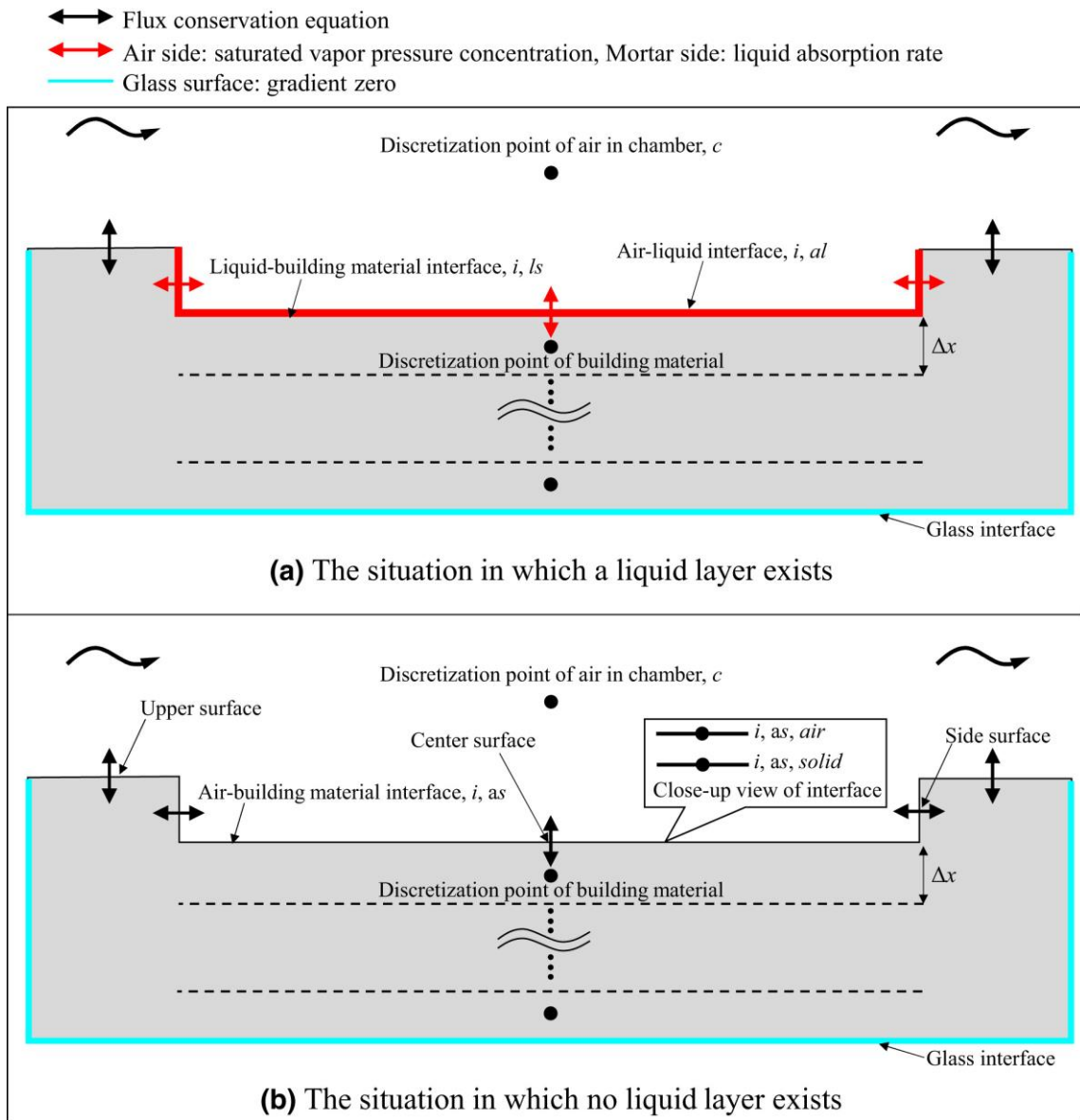


図-5.13 濃度場分析におけるモルタル試料の境界条件

5.4.3 三次元 CFD 解析のバリデーションおよび品質管理

流れ場は濃度場に大きく影響するため、適切なグリッド設計を検討することが重要である。図-5.14 に4種類のグリッド設計によるグリッド独立性の確認結果を示すが、メッシュ数を増やすと流れ場の解析結果の差が小さくなる傾向がある。また、300万メッシュと400万メッシュの場合では、流れ場の解析結果に大きな差は見られなかった。本解析では、解析負荷が比較的小さい約300万メッシュの設計を採用した。乱流モデルは、供給口と内部ファンで任意の速度とレイノルズ数 (Re) の範囲における再循環域を含むフローパターンを考慮して選定した。本研究で採用した低レイノルズ数型 $k-\varepsilon$ モデル (Abe-Kondoh-Nagano モデル) は、密閉空間への適用例が多く、各種ベンチマークテストにより流れや通過スカラー分布の高い予測精度が確認されている^{5-6, 7, 8, 9)}。Zhang ら^{5-10, 11)}は、建材へのガス状物質の収着・脱着に関する一連の実験と予測方法を報告している。Zhu ら⁵⁻¹²⁾は、提案したモデルを検証するために Zhang らの実験結果を参照し、主要なモデルパラメータを整理した結果を報告している。これらの報告を参考に、今回開発したコードの予測精度を検証した^{注5-1)}。その結果、実験濃度と計算濃度はよく一致しており、本研究で開発した数学モデルと我々の開発したコードの妥当性が確認された。なお、本研究で行った実験は、建材へのガス状物質の収着・脱着に焦点を当てたものであり、液相の化学物質の検証結果は含まれていない。

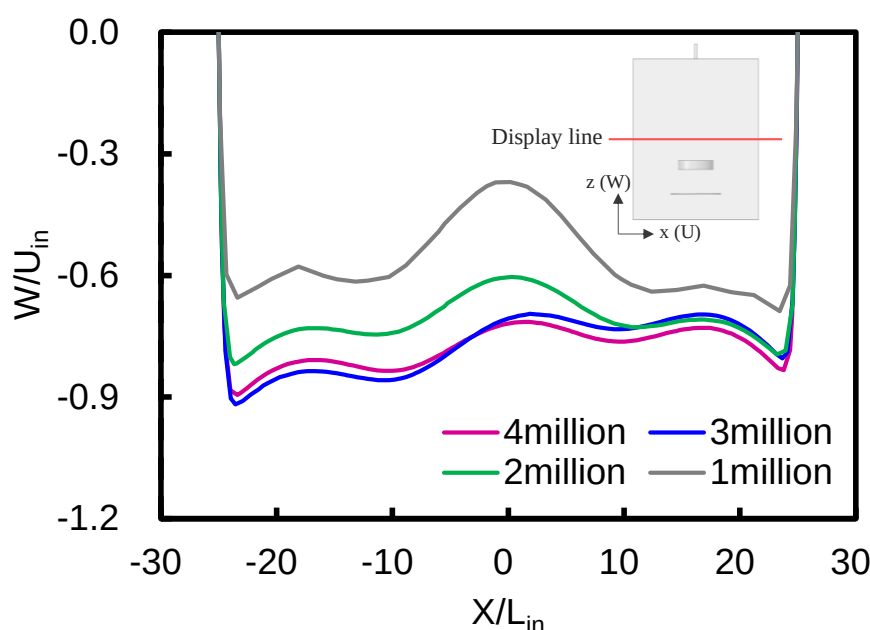
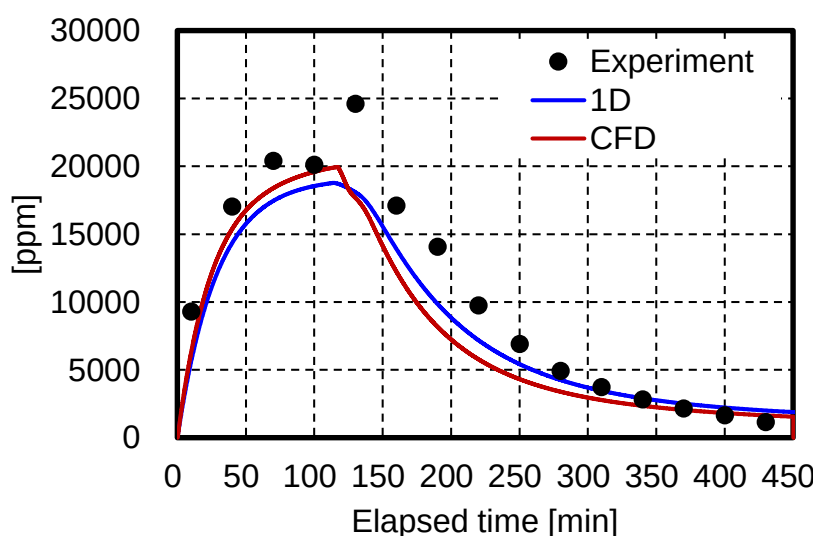


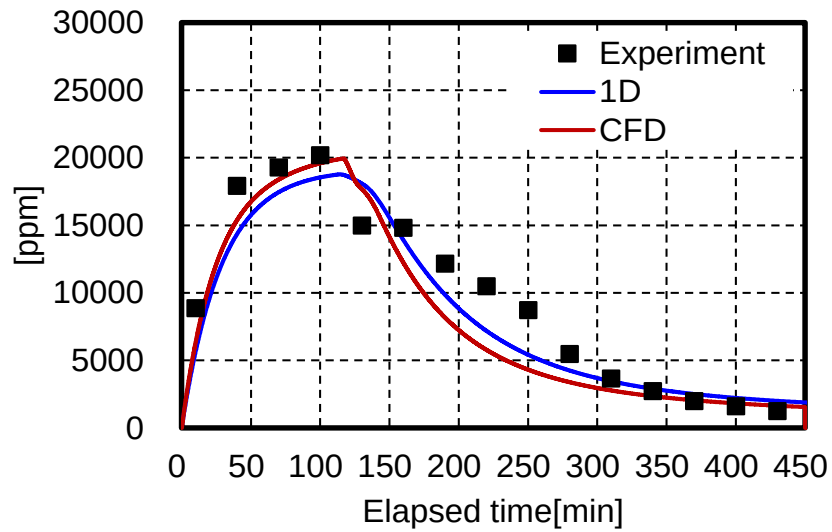
図-5.14 メッシュ数を変化させた場合の流れ場の予測結果

5.4.4 排気濃度に関する実験結果と解析結果の比較

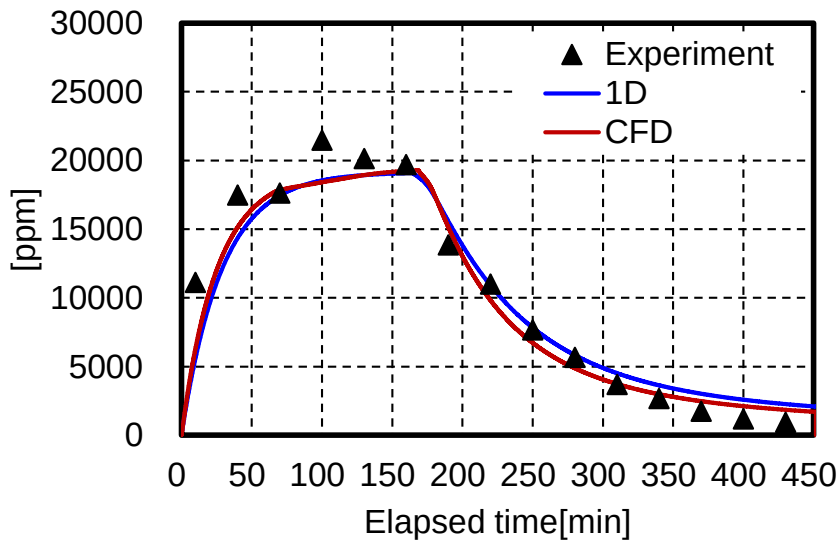
図-5.15(a)～(c)は、液体トルエンの排気濃度の計算結果と実験結果の比較であり、1次元モデルおよびCFD解析の予測値も示している。CFD解析および1D計算は、すべてのケースで実験結果の傾向を再現しており、特にS3については顕著であった。CFD解析と1次元計算の結果は概ね同じであるが、CFD解析はピーク濃度や低濃度を比較的高い精度で予測することができた。S1とS2のピーク濃度についてCFDと1次元計算が異なるのは、上面での再放出が考慮されているためである。CFD解析では、液膜が存在する条件でも上面で再放出が発生することが確認された。1次元計算では、この効果を予測できないモデルになってしまった。S3の場合、液膜がある状態では上面で再放出が確認されたものの、吸収率が低いため、再放出量は無視できる程度であった。図-5.15(d)は、酢酸エチル溶液の計算と実験による排気濃度の比較である。CFD解析と1D計算は、実験的に確認された排ガス濃度の時間歴を概ね再現している。CFD解析と1次元計算は概ね同様であるが、CFD解析はピーク濃度や直下濃度を比較的高い精度で予測することができる。CFDと1次元計算のピーク濃度の違いは、上面での再放散を考慮するか否かによる。CFD解析では、液膜が存在する条件でも上面で再放散が発生することが確認された。1次元の計算では、この効果を予測できないモデルであった。故に、物体形状の影響を評価できるCFD解析は非常に有利である。しかし、測定精度を考慮すると、CFD解析と1次元モデルで実用上十分な予測精度が得られている。特に、化学物質の暴露リスクを低減するための対策を迅速に決定しなければならない状況において、代表的な室内化学物質濃度を迅速に予測できる1次元モデルの利点は、用途によっては有益であると考えられる。



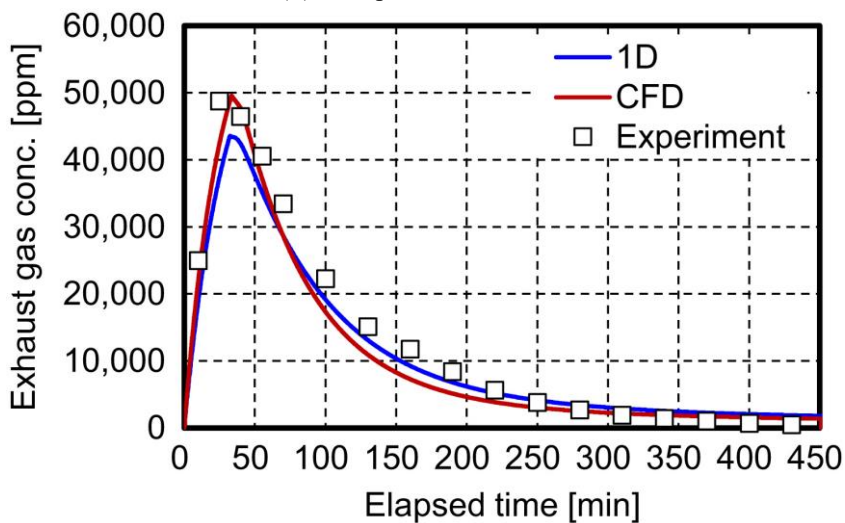
(a) Sample ID S1 (液体トルエン)



(b) Sample ID S2 (液体トルエン)



(c) Sample ID S3 (液体トルエン)



(d) Sample ID S2 (酢酸エチル溶液)

図-5.15 排気ガス濃度の計算値と実験値の比較

5.4.5 モルタル試料とチャンバー内濃度分布

図-5.16 に液体トルエンの CFD 解析により予測された濃度分布を示す。代表的な例として S3 の予測結果を示す。液膜が存在する条件下では、チャンバー内のトルエン濃度は時間とともに上昇し、2 時間後にはサンプル周辺を除きほぼ均一となった。液膜の消失タイムスケールは実験では 164 分、CFD 解析では 168 分となった。液面消失後、CFD 解析では時間の経過とともに濃度が減衰する様子が再現された。図-5.17 にモルタル試料中の気相トルエン濃度の予測結果を示す。図-5.17 の濃度は、 K を分配係数、 C_{sat} を飽和蒸気圧濃度とし、 KC_{sat} で規格化したものである。モルタル中のトルエンの気相濃度は、液相が消失するまで増加し、その後、再放出により減少した。液相のトルエンは、液層が消失するまで高濃度でモルタル内に拡散し、液層消失後約 1 時間でモルタルから蒸発した。図-5.18 に酢酸エチル溶液の CFD により予測された濃度分布を示す。液面が存在する条件下では、チャンバー内の酢酸エチル濃度は時間と共に急激に上昇することが確認された。液膜消失のタイムスケールは、実験では 30 分、CFD 解析では 33 分であった。液面消失後、CFD 解析では時間の経過とともに濃度が急激に減衰する様子が再現された。図-5.19 に、モルタル試料中の気相酢酸エチル濃度の予測結果を示す。モルタル中の酢酸エチルの気相濃度は、液体層が消失するまで増加し、その後、再放出により減少した。液相の酢酸エチルは液体が消失するまで高濃度でモルタル内に拡散し、液層消失後約 2 時間以内にモルタル内で蒸発した。職場において液相の化学物質が誤って漏洩した場合、内部拡散フラックスと建材への再放出フラックスの非定常モデルを統合することで、提案する CFD 解析は室内濃度分布の過渡変化を精度良く評価することが可能である。

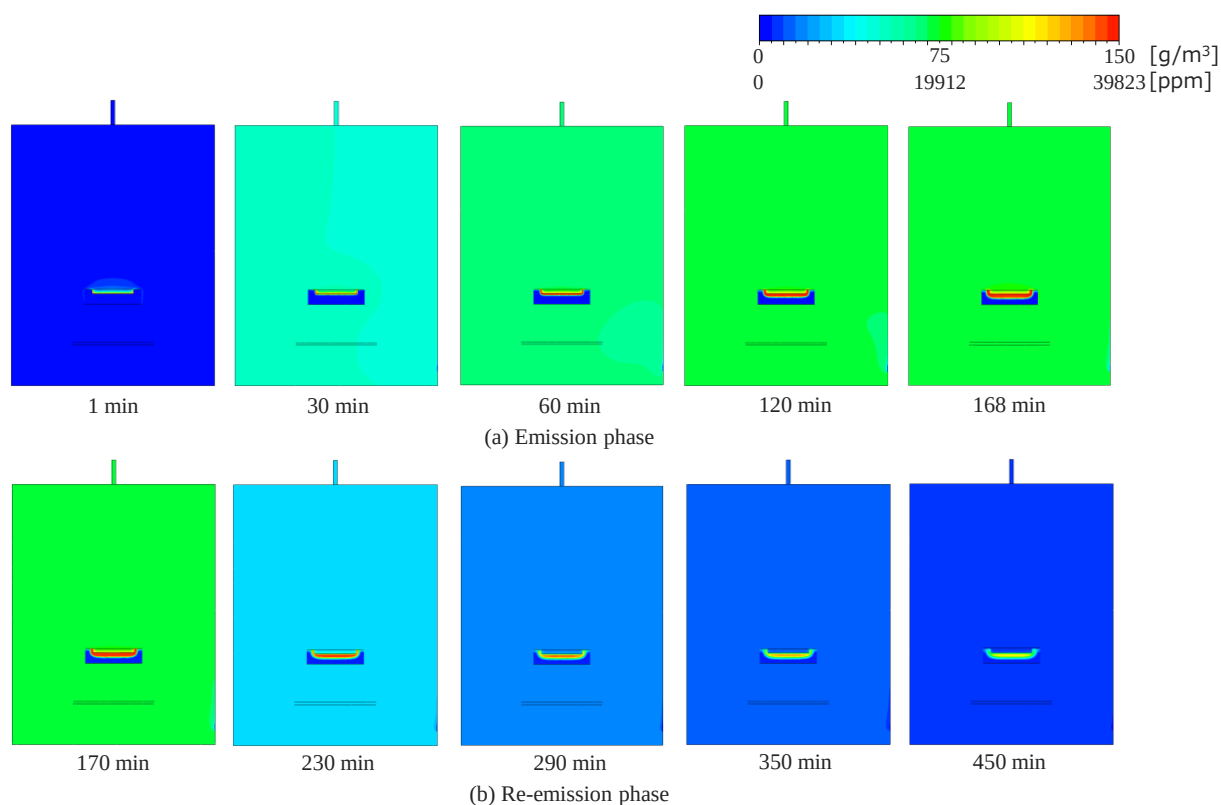


図-5.16 チャンバー内の濃度分布の予測結果 (Sample ID S3)
(液体トルエン)

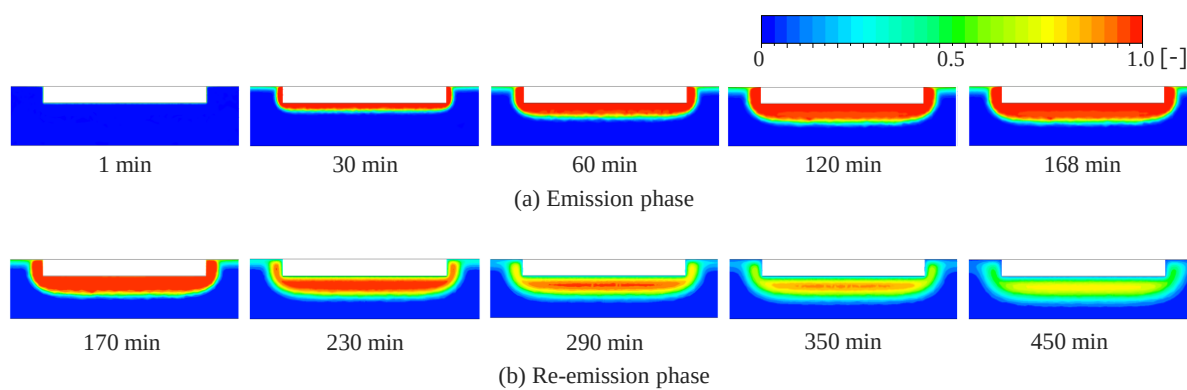


図-5.17 モルタル試料の濃度分布の予測結果 (Sample ID S3)
(液体トルエン)

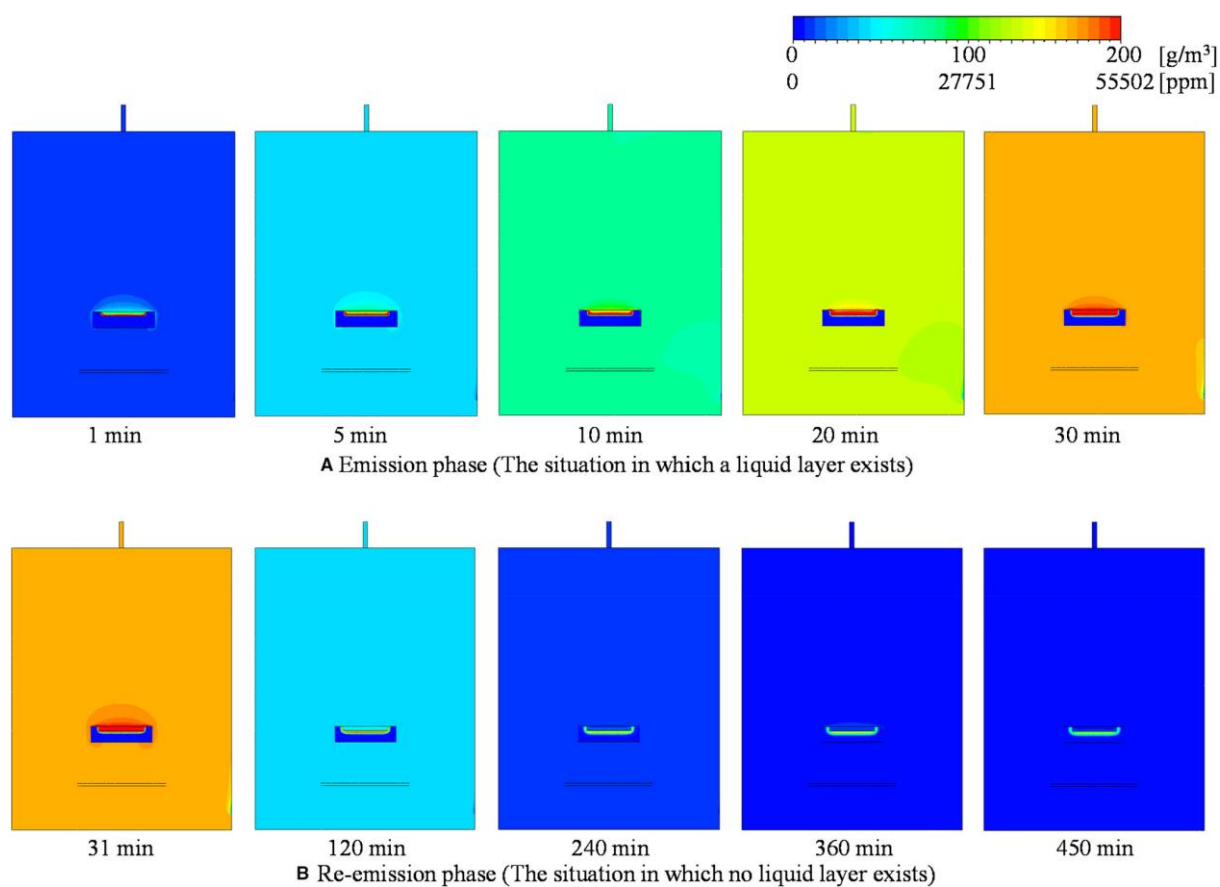


図-5.18 チャンバー内の濃度分布の予測結果 (Sample ID S2)
(酢酸エチル溶液)

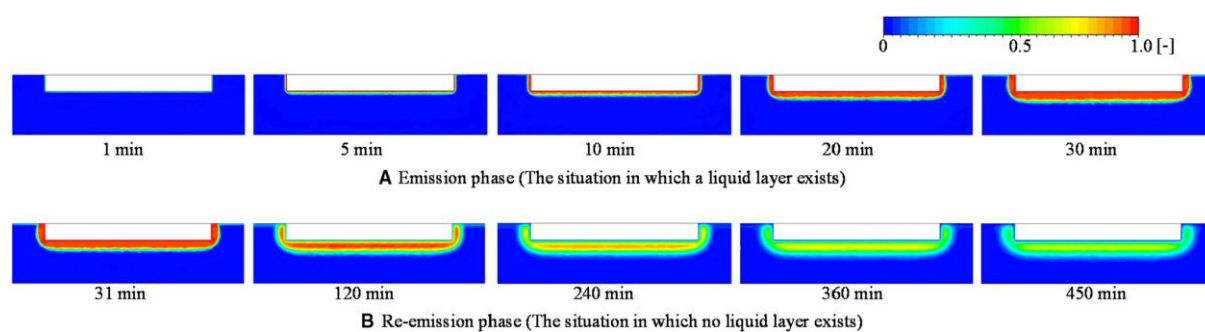


図-5.19 モルタル試料の濃度分布の予測結果 (Sample ID S2)
(酢酸エチル溶液)

5.4.6 建材への含浸量とその再放出量

本項では、液体トルエンおよび酢酸エチル溶液の蒸発、含浸、再蒸発について述べる。表-5.7 は、液体トルエンおよび酢酸エチルの 430 分後の初期滴下量に対する蒸発量、含浸量、再放出量の比率を示したものである。表-5.7 は、CFD 解析の結果から得られた、蒸発、含浸、再放出の積算質量と初期滴下質量の比を示したものである。実験での排ガス濃度は非定常的な傾向を示しており、表-5.7 のような情報を得ることは困難であった。CFD 解析は、実験結果を詳細に把握するための強力なツールとなり得る。S1 と S2 の予測結果は、モデル定数がほぼ等しいため、同じ結果となった。S1 では蒸発量 39%、S2 では含浸量 61%であり、含浸量の方が蒸発量より大きかった。また、再放出量は滴下量に対して 21%、含浸量に対して 35%であった。本研究の実験結果を再現するためには、含浸量を蒸発量より大きくモデル化することが重要である。S3 の蒸発量は 54%、含浸量は 46%であった。また、再放出量は滴下量に対して 17%、含浸量に対して 38%であった。S3 は他の材料に比べ空隙率が小さいため、化学物質が浸透しにくいと考えられる。本実験では、液体トルエンの初期滴下量(10ml)のほとんどが 24 時間後に空気中に放出されると仮定したが、約 8 時間後の再放出量は含浸量の 30%以上であり、単純に推測するとモルタル中のトルエンのほとんどが 24 時間後に空気中に放出されたものと考えられる。これはあくまで推測であり、長期間のシミュレーションや実験により詳細に検証する必要がある。酢酸エチル溶液の蒸発量は 45%、含浸量は 55%であった。この傾向は、トルエンの結果と一致している。再放出量は、滴下初期質量で 23%、含浸質量で 41%であった。このように、実験結果を再現するためには、蒸発よりも含浸を大きくモデル化することが重要である。酢酸エチルの CFD 解析においても、蒸発、含浸、再放出、濃度場の相互作用がスムーズに予測された。吸収速度(v_{as})以外のモデルパラメータは他の研究により得られたものである。しかし、吸収率についてはさらなる知見が必要である。例えば、化学物質や材料に依存する吸収率は、空隙率を用いてモデル化できる可能性がある。今後の研究では、このモデルを現実的な状況に適用していく必要がある。さらに、解析では液面ありと無しの段階を切り分けているが、表面張力によって生じる液体の流れや液滴の表面積の変化が存在する。表面張力は、温度や溶質濃度によっても変化するため、実際の液滴の蒸発速度を予測するためにはこれらの効果を考慮する必要がある。今後は、他の物質での予測精度の検証や、現実的な状況での適用を検討していく。

表-5.7 430 分後の初期液滴質量に対する蒸発，含浸，再蒸発の割合

Toluene						
Sample	Evaporation [%]		Impregnation [%]		Re-emission [%] ^d	
	CFD	Experiment	CFD	Experiment	CFD	Experiment
S1	39	30	61	70	21(35)	35(50)
S2	39	30	61	70	21(35)	25(36)
S3	54	45	46	55	17(38)	21(38)

Ethyl acetate						
	Evaporation [%]		Impregnation [%]		Re-emission [%] ^d	
S2	45		55		23(41) ^e	

^d 再放出は，固体から空気への物質移動フラックス(式(5.6)の左辺に再放出率として示される)を面積と時間で積分したものである。

^e 括弧内の値は，含浸質量に対する再放出の比率を示す。

5.5 まとめ

本章では，モルタル試験体に対するトルエンの含浸及び再放散量の把握を目的とした小形チャンバー実験結果を報告した。調合割合の異なるモルタル試験体でも，含浸のしやすさが異なると共に，再放散による長期暴露リスクの危険性を示唆する結果を得られた。また，液相化学物質の(建材に対する)内部拡散および気中放散に関する CFD 解析用の精緻な数値モデル開発を目的とし，実験結果を再現するための数値モデルおよび 1 次元モデルによる再現計算を実施した。その結果，薬剤が漏洩した後に建材に液体化学物質が含浸し，再放散が発生する一連の状況を再現するためのモデル化を提案した。1 次元形状モデルによる再現計算を実施し，再現精度の確認と共に，モデルパラメータ等を整理した。固体からの再放散の影響が現れる低濃度域の予測がある程度可能なことが確認された。また，実験に用いられたモルタル試験体の幾何形状を正確に再現した 3 次元 CFD 解析を実施した結果を報告した。一部の予測精度に課題はあるものの，建材に液体薬剤が漏洩した後の一連の現象を比較的簡易なモデル化で再現可能なことを示した。

[注]

5-1) 開発したコードの予測精度を検証するために，建材へのガス状化学物質の吸着・脱着実験結果に対して数値解析を実施した。付表-5.1 に検証シミュレーションに使用した数値条件と境界条件を示す。付図-5.1 は，天井材に対するドデカンの吸脱着特性の時系列シミュレーション結果と，実験結果を重ね合わせたものである。シミュレーション結果は，実験結果とほぼ一致している。

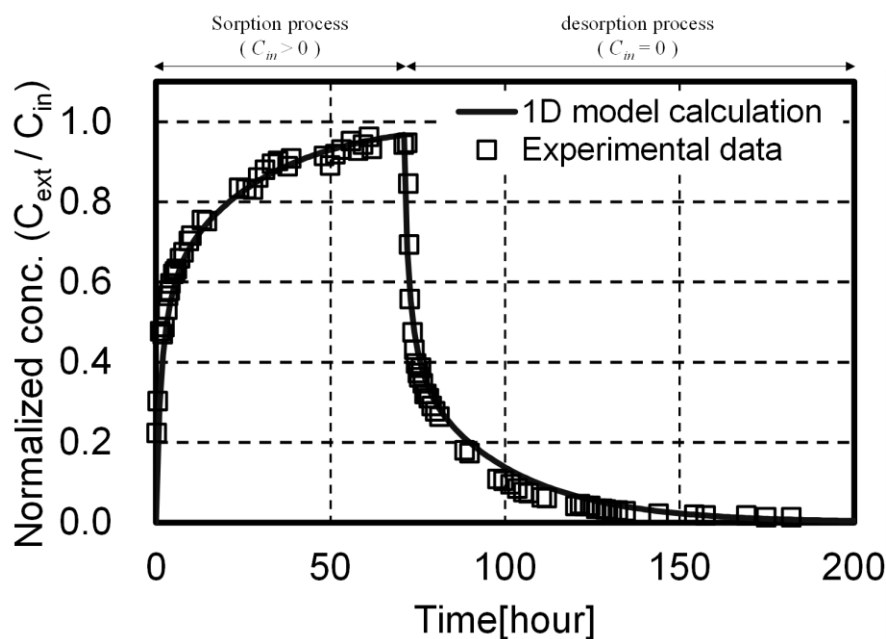
付表-5.1 ドデカンの吸脱着プロセスの実験値⁵⁻¹²⁾

Material	Pollutant	h_m [m/s] ^f	D_{eg} [m ² /s] ^g	K [-] ^h
Ceiling	Dodecane	1.05×10^{-3}	7.53×10^{-12}	6380

^f Mass transfer coefficient.

^g Effective diffusion coefficient.

^h Partition coefficient.



付図-5.1 換気チャンバー内のドデカン吸着・脱着量の実測値と1次元モデルによる計算値^{5-10, 11)} (供給濃度 C_{in} , 排気濃度 C_{ext})

[参考文献]

- 5-1) 瀧ヶ崎薫, 伊藤一秀, 義江龍一郎: 密閉系容器内の非定常濃度履歴測定による化学物質放散パラメータの同時推定法: 第1報-アウトガス物性値推定方法の提案と有効拡散係数推定結果, 空気調和衛生工学会論文集, No.135, pp.37-46, 2008
(DOI: https://doi.org/10.18948/shase.33.135_37)
- 5-2) D. Keshapolla, S.P. Ijardar, R.L. Gardas: Apparent molar properties of trioctylmethylammonium based ionic liquids in toluene and dodecane at T = (293.15 to 328.15), Journal of Molecular Liquids, Volume 299, 2020
(DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112186>)
- 5-3) R. Luo and J. L. Niu: Determining diffusion and partition coefficients of VOCs in cement using one FLEC, Building and Environment, Volume 41, Issue 9, pp.1148-1160, 2006
(DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.05.005>)
- 5-4) 林和彦, 細田暁: 表面吸水試験によるコンクリート構造物の表層品質の評価方法に関する基礎的研究, 土木学会論文集, Volume 69, No.1, pp.82-97, 2013
(DOI: <https://doi.org/10.2208/jscejmcs.69.82>)
- 5-5) 阪田憲次, 蔵本修: 乾燥に伴うコンクリート中の水分の逸散と乾燥収縮に関する研究, 土木学会論文報告集, 第316号, pp.145-152, 1981
(DOI: https://doi.org/10.2208/jscej1969.1981.316_145)
- 5-6) Ito K, Inthavong K, Kurabuchi T, Ueda T, Endo T, Omori T, Ono H, Kato S, Sakai K, Suwa Y, Matsumoto H, Yoshino H, Zhang W and Tu J.: CFD benchmark tests for indoor environmental problems: part 1 isothermal/non-isothermal flow in 2D and 3D room model, International Journal of Architectural Engineering Technology, Volume 2, No. 1, pp.1-22, 2015 (DOI: <https://doi.org/10.15377/2409-9821.2015.02.01.1>)
- 5-7) Ito K, Inthavong K, Kurabuchi T, Ueda T, Endo T, Omori T, Ono H, Kato S, Sakai K, Suwa Y, Matsumoto H, Yoshino H, Zhang W and Tu J.: CFD benchmark tests for indoor environmental problems: part 2 cross-ventilation airflows and floor heating systems, International Journal of Architectural Engineering Technology, Volume 2, No. 1, pp.23-49, 2015 (DOI: <https://doi.org/10.15377/2409-9821.2015.02.01.2>)
- 5-8) Ito K, Inthavong K, Kurabuchi T, Ueda T, Endo T, Omori T, Ono H, Kato S, Sakai K, Suwa Y, Matsumoto H, Yoshino H, Zhang W and Tu J.: CFD benchmark tests for indoor environmental problems: part 3 numerical thermal manikins, International Journal of Architectural Engineering Technology, Volume 2, No. 1, pp.50-75, 2015

(DOI: <https://doi.org/10.15377/2409-9821.2015.02.01.3>)

- 5-9) Ito K, Inthavong K, Kurabuchi T, Ueda T, Endo T, Omori T, Ono H, Kato S, Sakai K, Suwa Y, Matsumoto H, Yoshino H, Zhang W and Tu J.: CFD benchmark tests for indoor environmental problems: part 4 air-conditioning airflows, residential kitchen airflows and fire-induced flow, International Journal of Architectural Engineering Technology, Volume 2, No. 1, pp.76-102 2015 (DOI: <https://doi.org/10.15377/2409-9821.2015.02.01.4>)
- 5-10) J. Zhang, J.S. Zang, Q. Chen: Effects of environmental conditions on the VOC sorption by building materials – part I: experimental results, ASHRAE Transactions, Volume 108 (2), pp.273-282, 2002
- 5-11) J. Zhang, J.S. Zang, Q. Chen: Effects of environmental conditions on the VOC sorption by building materials – part II: model evaluations, ASHRAE Transactions, Volume 109 (1), pp.167-178, 2003
- 5-12) L. Zhu, B. Deng, Y. Guo: A unified model for VOCs emission/sorption from/on building materials with and without ventilation, International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 67, pp.734-740, 2013
(DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.08.092>)

第 6 章

ハイブリッド型非常用換気システムによる 作業者の吸入汚染物質低減

第6章 ハイブリッド型非常用換気システムによる作業者の吸入汚染物質質量低減

6.1 はじめに

化学物質を取り扱う工場などの建築環境では、室内化学物質濃度の厳密な管理が必要である。特に、密閉された空間に液体化学物質が漏れるという漏洩事故への対策は重要である。このような最悪の場合、短時間に高濃度の暴露を受ける危険性がある^{6-1, 2, 3)}。そこで、新鮮できれいな空気を直接室内に導入するために水平換気、局所排気装置、置換換気など様々な機械換気システムが汚染物質管理のために適用されている^{6-4, 5, 6, 7)}。これらの室内の換気手法は、能動的であれ受動的であれ、室内環境から化学物質を輸送し希釈することで、空気の質と汚染物質の濃度を管理するための直接的な手段である^{6-8, 9, 10, 11)}。

室内の作業エリアを主な制御対象とする置換換気 DV (Displacement Ventilation) は、オフィスなどによく適用されているが、工場空間での適用例は少ない^{6-12, 13, 14, 15, 16, 17)}。置換換気では、部屋の下部に配置された給気口から空気が送られ、温度成層が形成されることで汚染物質は浮力により部屋の下部から上部へ運ばれる。そのため、床面付近で発生した汚染物質は、天井面に沿って設置された排気口から排出される。置換換気の換気効率は確認されているが、万が一の漏洩事故に備えた対策を事前に検討しておく必要がある。

産業用換気分野では、排出されるガス状汚染物質の封じ込め効果が高いことから、プッシュプル P-P (Push-Pull) 換気方式がよく知られている。Huebenger と Hughes は、適切な流量のプッシュプル換気システムにより、発生する汚染物質の 98% を捕捉することができ、職場における汚染物質の排出を制御する上で非常に有利であると報告している⁶⁻¹⁸⁾。

一方、室内環境における汚染物質の濃度調節にもパッシブ換気が採用されている^{6-19, 20, 21, 22)}。近年では、可視光タイプの二酸化チタン結合型建材の開発とともに、室内環境における光触媒建材技術の先行研究も行われている^{6-23, 24)}。しかし、光触媒反応が工場空間の空気質制御に応用されることはほとんどない。そこで、化学物質の大量漏洩時に汚染物質濃度を浄化するためのアクティブ換気(置換換気やプッシュプル型換気)とパッシブ換気(光触媒反応)の長所を統合した非常用換気システム EVS (Emergency Ventilation System) を提案する。このハイブリッド型換気システムは、置換換気とプッシュプル型換気および光触媒建材(壁仕上げ材)によるガス状汚染物質の酸化分解を組み合わせたものである。

本章では、この非常用換気システムによる汚染物質濃度の低減を、特定の作業者の室内平均濃度および吸入濃度という観点から報告する。特に、置換換気とプッシュプル型換気および光触媒建材仕上げを適用した場合の室内および吸入汚染物質濃度の制御可能性をパラメトリックに検討した。現在までのところ、汚染物質の偶発的な漏洩を想定した非常用換気システムの適用に関する研究はほとんどない。本研究では、提案する EVS の性能と工場空間への適用性を検討するために、数値流体力学 CFD(Computational Fluid Dynamics)を適用した解析手法を採用した。CFD は、室内環境の不均一な空気の流れや汚染物質の分布を精密に予測する有望な手法であり、産業環境における大規模な化学物質漏洩事象において、作業者の吸入暴露濃度を効率的に制御し、顕著に低減できる統合換気システムを開発することが可能となる。

6.2 解析概要

6.2.1 工場の解析モデル

液体化学物質の漏洩事故が発生した場合の吸入暴露を解析するために、化学物質を取り扱う 2 つのゾーンからなる工場を想定した。図-6.1 に作業所モデルのレイアウトを示す。作業場空間は 31.0×9.0×4.0m の長方形で、内部空間は扉付きの壁で部屋 1 (R1) と部屋 2 (R2)の 2 つの空間に分かれており、扉は通路として開放されている。R1 には長方形の作業台 6 台が均一に設置され、R2 の部屋の中央には複雑な形状の作業台が 1 台設置されている。また、R1 のドア付近に人体の形状を精密に再現した CSP を設置した。CSP と作業台の表面には 3 層のプリズム格子を作成した。さらに、壁の座標 $y+ < 1$ の領域は 1 メッシュ以上含むように調整し、床面、壁面、天井面は 6 層のプリズムを作成した。室内空間は六面体コアを持つポリヘドラルメッシュで離散化した。漏洩位置に対する EVS の性能を評価するために、2 つの発生源を設定した(ケース 1, 2)。ケース 1 では、作業領域における典型的な化学物質の漏洩を想定し、発生源 A を CSP の前方 2m の床面に設置した(約 236 万メッシュ)。ケース 2 では、換気の死角から化学物質が漏れることを想定し、CSP から離れた R1 の床面に発生源 B を設置した(約 206 万メッシュ)。ケース 1, 2 のグリッドデザインおよびメッシュ分割(x-z 面)と液体化学物質の漏洩位置を図-6.2 に示す。

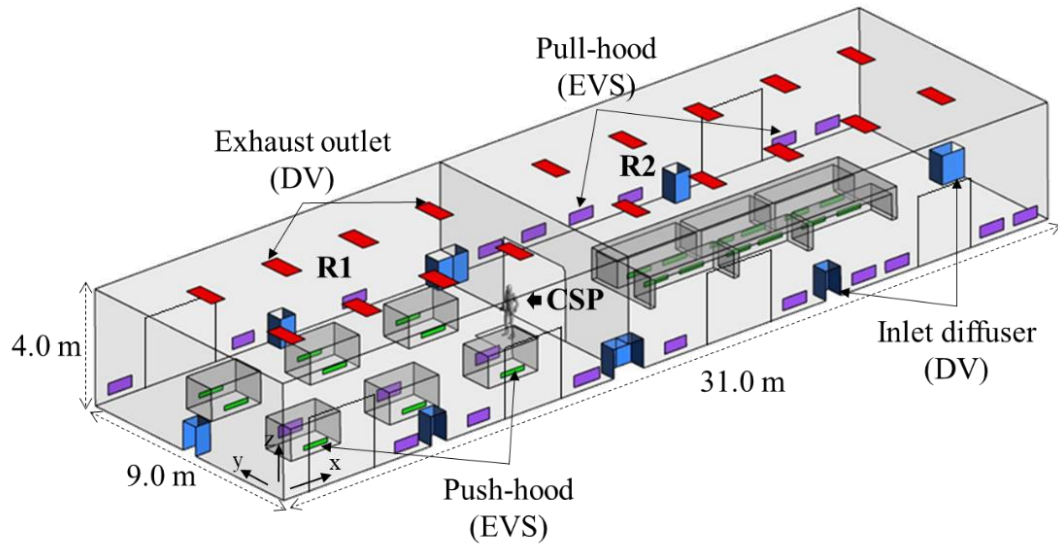
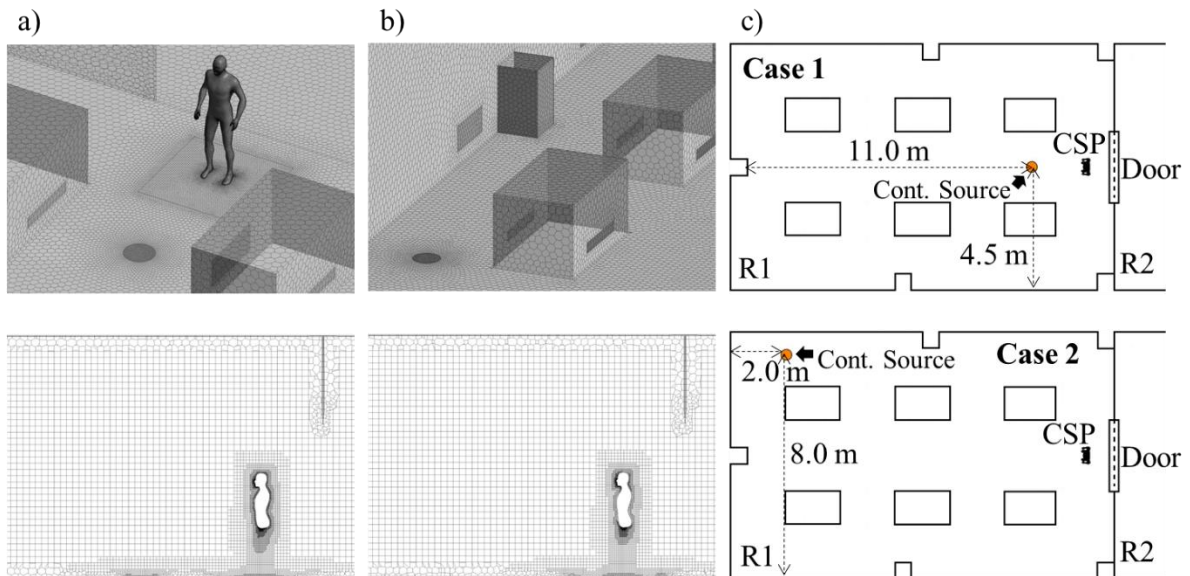


図-6.1 工場レイアウト



a) ケース 1 のグリッドデザイン, b) ケース 2 のグリッドデザイン,
c) 各ケースの汚染源の位置

図-6.2 グリッドデザインと発生源位置

6.2.2 CSP (Compute Simulated Person) の設定

工場に設置された CSP は，第2章にて説明したものと同様である。本章では数値気道モデルを使用せず，数値人体モデルのみを再現した解析を実施する。図-6.3 に CSP の拡大図を示す。吸気の境界条件として左右の鼻孔を使用した。呼吸量は， $0.45[\text{m}^3/\text{h}]$ (または $7.5 [\text{L}/\text{min}]$) で一定とした⁶⁻²⁵⁾。皮膚表面温度は 34°C で一定とし，簡便な温度条件を維持した⁶⁻²⁶⁾。

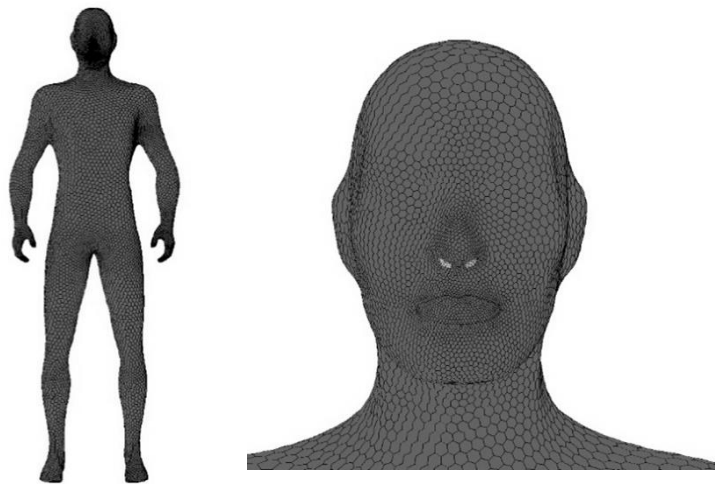


図-6.3 吸入暴露解析用 CSP

6.2.3 液体トルエンのガス放出モデル

今回の解析では，対象化学物質としてトルエンを想定した。液体のトルエンが床に漏れ，ガス状のトルエンが漏洩箇所の液面から蒸発するものとした。液体の漏洩に関しては，液体内部を解析対象から除外し，ディリクレ型の境界条件とした。気液平衡理論に基づく飽和気相濃度は，式(6.1)に示す理想気体の状態方程式から導出した。

$$C_s = \frac{mP}{RT} \quad (6.1)$$

ここで， C_s は飽和気相濃度 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ ， m はモル質量 $[\text{kg}/\text{mol}]$ ， P は 25°C における分圧 $[\text{Pa}]$ ， R は気体定数 $8.31 \times 10^3 [\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{k} \cdot \text{mol}]$ ， T は絶対温度 $[\text{K}]$ で 25°C とした。

液体トルエンから放出されたトルエンガスは、空間内のある点でのトルエン濃度を C とすると、式(6.2)に示すスカラー輸送方程式によって拡散される。式(6.2)はアンサンブル平均した方程式系であり、オーバーバー(̄)はアンサンブル平均、 D はトルエンの分子拡散係数 [m^2/s]、 U_j は風速 [m/s]、 ν_t は乱流粘度 [m^2/s]、 σ_t は乱流シュミット数 [-]、 S はソース項 [$\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$]である。ここで、トルエンの分子拡散係数は 7.71×10^{-6} [m^2/s]である。

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_j \bar{C}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(D + \frac{\nu_t}{\sigma_t} \right) \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_j} \right) + S \quad (6.2)$$

6.2.4 置換換気 (DV) システム

置換換気システムの性能を解析するために、解析対象となる工場内の壁面に接する位置に合計 10 個の給気口(ディフューザー)を設置した。ディフューザーの寸法は $0.6 \times 0.6 \times 1.0 \text{m}$ の長方形であり、図-6.1 にディフューザーの位置を青色で示す。また、天井面には寸法 $1.2 \times 0.6 \text{m}$ の排気口を 2m の一定間隔で 18 個追加した。排気口の位置は図-6.1 (赤色)に示す通りである。

一般工業規格に基づき、換気量は 25ACH とし、ディフューザーの流入速度は $0.5 [\text{m}/\text{s}]$ とした。排気口には圧力境界を設定し、乱流モデルは粘性底層の流れをシミュレーションするのに適した SST k- ω モデルを使用した。置換換気システムによる工場全体の換気量は $8.11 [\text{m}^3/\text{s}]$ であった。表-6.1 に置換換気システムで使用した数値条件と境界条件を示す。

表-6.1 数値解析条件

Component	Condition
Turbulence Model	SST k- ω Model (steady)
Algorithm	Coupled (pressure-based coupled solver)
Scheme	Convection term : 2nd Order Upwind
Inflow Boundary (DV)	$V_{diff} = 0.5 \text{ m/s}$, $TI = 10\%$, $l = (1/7)h_{diff}$, $ACH=25$ $T_{in} = 26.85^\circ\text{C}$, $C_{in} = 0$ (Gas-phase Toluene)
Inflow Boundary (EVS)	$V_{push} = 0.1 \text{ m/s}$, $TI = 10\%$, $l = (1/7)h_{diff}$, $ACH=1$ $T_{in} = 26.85^\circ\text{C}$, $C_{in} = 0$ (Gas-phase Toluene)
Outflow Boundary (DV)	Pressure outlet
Outflow Boundary (EVS)	$V_{pull} = -0.05 \text{ m/s}$
Contaminant	Toluene, $C_{surf} = 0.2135 \text{ kg/m}^3$ (liquid temperature condition: 25°C)
Wall Boundary	Velocity: No slip Temperature: Gradient zero Toluene: Gradient zero (without PCO reaction) // PCO model shown in Equations (6.3), (6.4), and (6.5) (with PCO reaction)

6.2.5 ハイブリッド型非常用換気装置 (EVS)

本研究では、DV と P-P システムを組み合わせたものをハイブリッド型非常用換気システム EVS と呼ぶ。各プッシュ開口部(P-P システムの供給口)は $1.0 \times 0.2 \text{ m}$ であり、R1 の作業台には 9 個、R2 の作業台には 12 個のプッシュ開口部が設置されている。プル開口部(P-P システムの排気口)の大きさは $1.0 \times 0.4 \text{ m}$ であり、工場の壁面に合計 18 箇所、R1 の 3 つの作業台にそれぞれ 1 箇所ずつ設置した。P-P 開口部は図-6.1 においてそれぞれ緑色と紫色で示した。プッシュフードとプルフードは、効果を確実にするため互いに向き合って設置した。プッシュ開口部の流入速度は、1ACH として $0.1 [\text{m/s}]$ ($0.02 \text{ m}^3/\text{s}$)に設定した。プル開口部の流出速度は $0.05 [\text{m/s}]$ ($0.02 \text{ m}^3/\text{s}$)とした。EVS システムの総換気量は $8.43 [\text{m}^3/\text{s}]$ となり、DV と比較して 4%だけ高い換気量となる。表-6.1 にハイブリッド型非常用換気システムで使用した数値条件と境界条件を示す。

6.2.6 光触媒（PCO）反応を利用した壁材のモデル化

TiO₂を結合した建材表面でのトルエンの光酸化分解(PCO)反応を数理モデル化し、壁面境界条件として CFD 解析に統合した^{6,23, 24)}。工場内の壁面に光触媒建材を設置した場合の濃度低減効果を評価するため、EVS における汚染物質濃度低減の効果を数値的に検討する。本解析で用いたモデルは、第2章で提案した Langmuir-Hinshelwood 型の吸着モデルをベースに、水分とトルエンの建材への吸着を考慮したモデルである。式(6.3)は、光触媒建材を用いたトルエン濃度低減のモデル式であり、 r はトルエン分解フラックス [(kg/m²).s], r は式(6.4)の r_1 と式(6.5)の r_2 をそれぞれ酸化チタン被覆率 ζ [-] で重み付けした総和である。

$$r = \zeta r_1 + (1 - \zeta) r_2 \quad (6.3)$$

$$r_1 = (aE + b) \frac{K_T C_T}{1 + K_T C_T + K_W C_W} \quad (6.4)$$

$$r_2 = b' \frac{K'_T C_T}{1 + K'_T C_T + K'_W C_W} \quad (6.5)$$

ここで、 K_T はトルエン吸着の平衡定数 [m³/kg], K_W は水蒸気吸着の平衡定数 [m³/kg], a は反応速度定数 [kg/m².s.lx], b は反応速度定数 [(kg/m²).s] である。光酸化分解反応モデルの変数は、トルエンの気相濃度 C_T [kg/m³], 酸化チタン被覆率 ζ [-], 壁面照度 E [lx], 水蒸気の気相濃度 C_W [kg/m³] の4つである。酸化チタン被覆率は、従来から建材研究で用いられている 0.44 [-] とした。平均床面照度は 600lx と 1000lx の2種類の照度条件を想定し、壁面における不均一な照度分布はレイトレーシング法により算出した。

光触媒の効果が最大限発揮されることを確認するため、水蒸気の気相濃度は 0 [kg/m³] とした。表面反応としてモデル化した式(6.3)を、体積反応として壁面の第一セルに適用すると、式(6.6)のようになる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = S_{PCO} = \frac{\partial}{\partial x}(-r) \quad (6.6)$$

光触媒建材は、解析モデルの床、壁、天井に設置されているものとする(発生源、作業台、流入/排出口を除く)。また、建材表面に接する第一セルのスカラー輸送方程式式(6.2)のソース項 S に S_{PCO} を用いて物理吸着現象および光触媒反応を再現した。

6.2.7 CFD 解析の品質管理

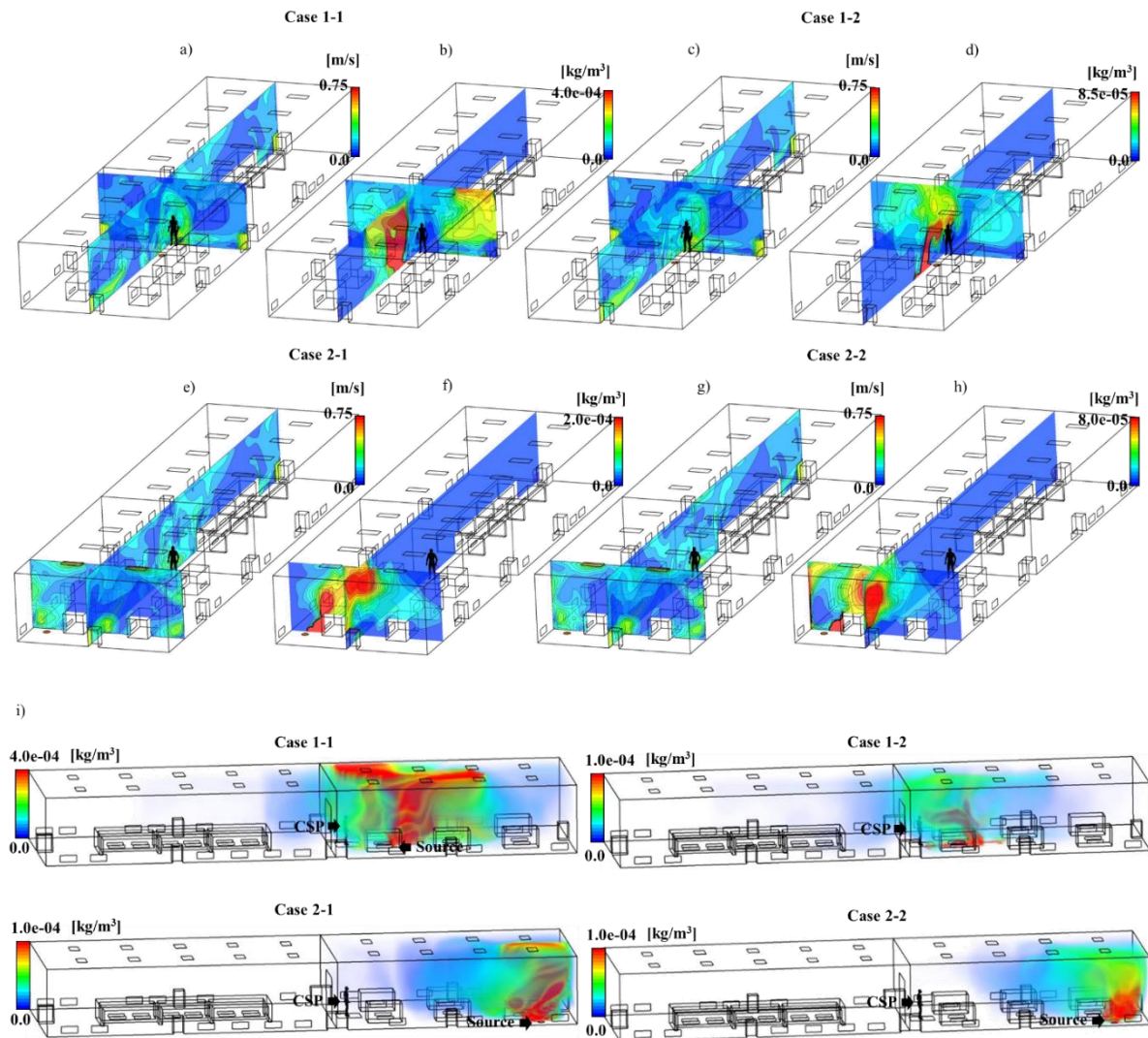
本解析では、個々の精度／品質が検証された要素を組み合わせ、総合的なシミュレーションを行う手法を確立した。総合的な室内環境解析のかぎとなるモデルは、コンピュータでシミュレートされた人体である。特に、汚染物質の輸送や暴露リスクに大きな影響を与える流れ場特性を正確に再現することが重要である。本研究では、第4章と同様にこれまでの研究で報告されている品質管理ガイドラインに基づき、CSP 周辺の解析グリッド設計を慎重に行い、CSP のベンチマークテスト結果を参照しながら解析結果を確認した^{6-27, 28, 29, 30})。また、剥離予測に優れた SST $k-\omega$ 乱流モデルを用いて粘性底層の詳細解析を行い、壁面近傍の濃度分布を精度良く予測することができた⁶⁻²⁹)。DV/EVS システムの境界条件も慎重に確認し、先行研究で採用されている光酸化分解反応のシミュレーション手法を適用した^{6-23, 24})。漏洩源からのトルエンの蒸発については、小形ガラスチャンバーでの実験と数値シミュレーションを参照して境界条件を設定した⁶⁻³)。気液平衡理論に基づく液面からの化学物質放散モデルを数値解析に組み込むことで、液面からの化学物質放出特性に関する実験結果を合理的に再現できることが確認された。

6.3 解析結果 (PCO なし)

6.3.1 室内気流分布とトルエン濃度分布

図-6.4 はケース 1-1, 1-2, 2-1, 2-2 の室内気流分布と工場内のトルエン濃度を示している。DV システムのみを作動させた場合では、ディフューザーの届かない作業場の中央部で気流が大きく滞留し(図-6.4 a), e)), EVS を作動させると床付近で風速が大きくなった(図-6.4 c), g))。また、CSP の周囲には、壁面ディフューザーが機能しているため、複雑な流れ場が形成されている。いずれの場合も、室 R2 のトルエン濃度は非常に低く、無視できるレベルであった。このことから、建物全体で EVS を作動させた場合、両換気システムが漏洩発生室内の汚染物質を抑制する効果があり、漏洩源の位置による影響も確認された。図-6.4 b), d) はケース 1-1 とケース 1-2 のトルエン濃度分布を示しており、高濃度の汚染物質分布が確認された。また、EVS は吸入トルエン濃度を減少させる効果がある(図-6.4 d))。ケース 2-1, 2-2(図-6.4 f), h))については、効果の度合いは小さいものの室内トルエン濃度の低下が確認された。図-6.4 i) は、すべてのケースについて工場空間内のトルエン濃度分布を 3 次元で示したもので、室 R1 および CSP 周辺でのトルエンの挙動と濃度分布が明らかになった。これらの結果を強調するために、図-6.5 は CSP 周辺の風速、トルエン濃度、温度の局所分布を示している。特に高さ 1m 以下と膝付近では複雑な流れが形成されており、いずれのケースにおいても気流パターンに大きな違いは見られなかつ

た。トルエン濃度分布は、EVS を作動させると減少するが、汚染源が CSP 付近にある場合 (Case1-1, 1-2)には高いことが確認された。また、呼吸の高さである CSP の鼻孔付近では、複雑なトルエン濃度分布が確認された。温度分布については、すべてのケースで熱上昇流が確認された。これらの結果は、CSP が暴露評価のための詳細な情報を提供すること、および空間平均の結果に対するその精度を浮き彫りにするものである。



- a) ケース 1-1 の風速分布, b) ケース 1-1 のトルエン濃度分布
- c) ケース 1-2 の風速分布, d) ケース 1-2 のトルエン濃度分布
- e) ケース 2-1 の風速分布, f) ケース 2-1 のトルエン濃度分布
- g) ケース 2-2 の風速分布, h) ケース 2-2 のトルエン濃度分布
- i) ケース 1-1, 1-2, 2-1, 2-2 における 3 次元トルエン濃度分布

図-6.4 気流分布とトルエン濃度分布

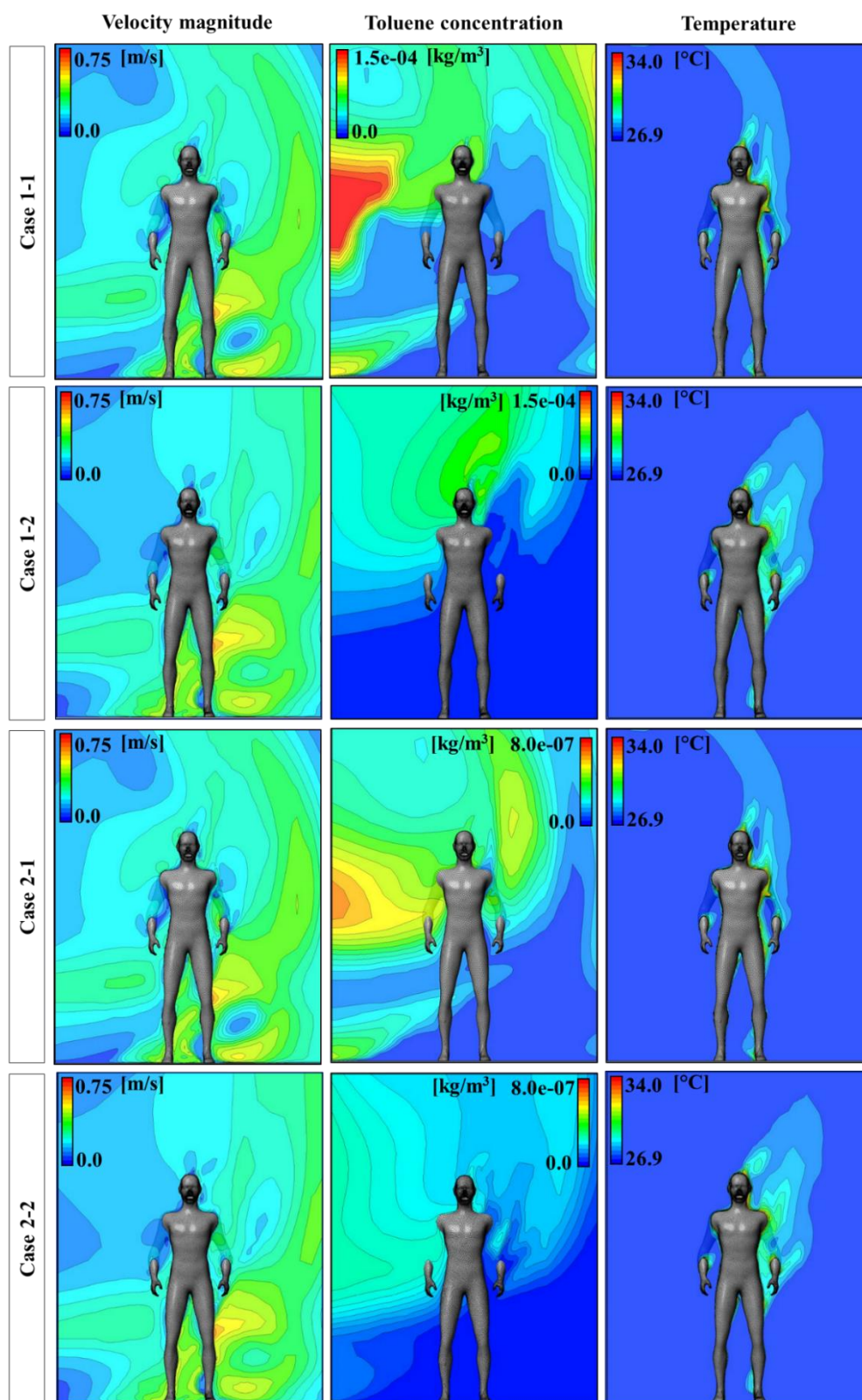
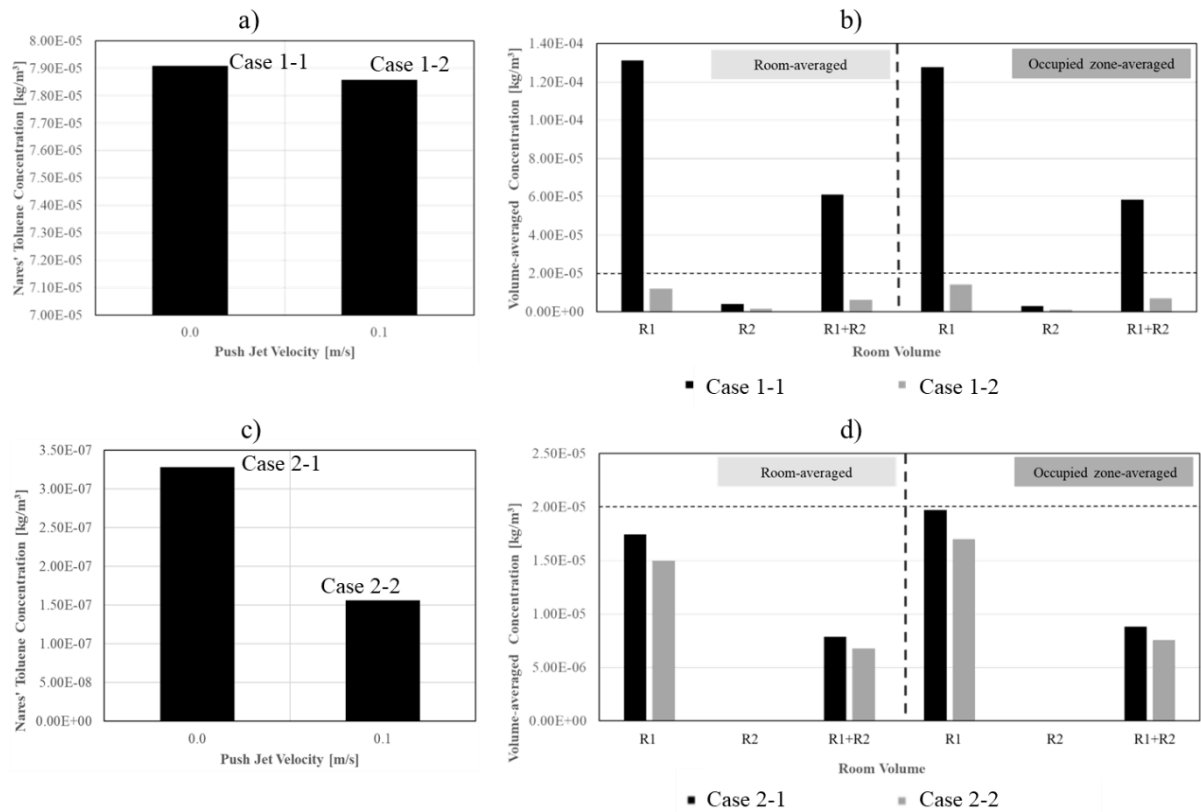


図-6.5 ケース 1-1, 1-2, 2-1, 2-2 における
CSP 周辺の流速の大きさ, トルエン濃度, 温度分布の局所解析結果

6.3.2 CSP 鼻孔内トルエン濃度

図-6.6 a), c)は、それぞれケース 1-1, 1-2 とケース 2-1, 2-2 の鼻孔における表面トルエン濃度(ここでは吸入濃度と仮定)の結果を示している。ケース 1-1 と 1-2 では、発生源が CSP の前面にあるため、EVS の適用により室内平均および居住域平均のトルエン濃度が減少したが、吸入濃度の低減効果は、トルエン発生源との距離および作業空間内のトルエン濃度分布の不均一性により比較的低いことが示された。このことは、開発した CSP を用いた暴露評価の重要性と必要性を示唆している。しかし、ケース 2-1 および 2-2 では、発生源が建物壁面のプルフード付近と CSP から離れた位置にあるため、吸入トルエン濃度はケース 2-1 と比較してケース 2-2 では 53%減少しており、EVS の設計が CSP の位置および漏洩位置の点で有効であることが示された。図-6.6 b), d)はそれぞれケース 1-1, 1-2, 2-1, 2-2 の室内平均(床から天井)および居住域平均(床から高さ 1.6 m)のトルエン濃度であり、完全混合濃度は水平点線で表されている。全てのケースにおいて、室 R1 のトルエン濃度が室 R2 のトルエン濃度より高くなっている。ケース 2-1 と 2-2 では、室 R2 の濃度はかなり低く、人体への影響は無視できるレベルである。室内平均濃度については、ケース 1 において EVS が汚染物質の希釈に有効であり、ケース 1-1 に比べてケース 1-2 では室 R1 が 91%、室 R2 が 65%、室全体では 90%低減した。また、トルエンの居住域平均濃度は、ケース 1-1 に比べてケース 1-2 では室 R1 が 89%、室 R2 が 68%、作業場全体では 88%低減した。ケース 2-2 のトルエンの空間平均濃度の低減率はケース 2-1 よりも低く、その差は室平均で 15%、居住域平均で 13%であった。



- a) ケース 1-1, 1-2 の鼻孔表面におけるトルエン濃度
 b) ケース 1-1, 1-2 の室平均と居住域平均のトルエン濃度
 c) ケース 2-1, 2-2 の鼻孔表面におけるトルエン濃度
 d) ケース 2-1, 2-2 の室平均と居住域平均のトルエン濃度

図-6.6 各評価エリアにおけるトルエン濃度

6.3.3 換気量と吸入暴露濃度

表-6.2 は、建物全体の換気量 VR (Ventilation Rate)、汚染源の液面からの放散フラックス、発生源の表面濃度から見た吸入暴露濃度の割合について、ケースごとに纏めたものである。ケース 1-2 に適用した EVS 技術は、ケース 1-1 の DV システムと比較して、トルエンの吸入濃度割合を減少させる効果があった。ケース 2-1 では、漏洩源が EVS の周辺部に位置し、DV ディフューザーに近く、CSP から遠いため、吸入トルエン濃度はケース 1 より低くなった。この状況に EVS を適用すると(ケース 2-2)、DV と EVS の組み合わせにより、大きな効果が得られた。また、既存の DV に局所プッシュプル換気を追加したにもかかわらず、換気量は 4% しか増加せず、EVS のエネルギー消費に対する性能の高さがうかがえた。室換気量の増加は室内汚染物質の希釈と室内空気質の改善には有効であるが、運用コストとエネルギー消費の点で高価であることが確認されている^{6-31, 32, 33}。

表-6.2 各換気方式における換気量とトルエン吸入率

Case	EVS	V_{push} [m/s]	VR [m ³ /s]	E_{flux} [kg/m ² .s]	$C_{\text{p-in}}$ [%]
Case 1-1	No	0.0	8.11	9.1E-04	3.7E-02
Case 1-2	Yes	0.1	8.43	4.1E-04	3.6E-02
Case 2-1	No	0.0	8.11	4.1E-04	1.5E-04
Case 2-2	Yes	0.1	8.43	3.7E-04	7.3E-05

6.3.4 考察

質量保存則の観点から、工場における汚染物質の発生量は、定常状態では排気中の汚染物質質量と等価でなければならない。さらに、建屋の排気口における濃度は完全混合濃度を示し、汚染物質の発生量と換気量から単純に求められる。一方、工場空間全体の空間平均濃度、あるいは室内の局所濃度は、流れや濃度分布の不均一性により、排気される空気との濃度と異なることがある。例えば、汚染物質の発生源が排気口の近くにあり、そのためすぐに排気される場合、空間内の平均濃度は排気される空気よりもはるかに低くなる。この事実は、室内環境設計における換気の有効性によってよく知られている。このような濃度分布の不均一性を考慮すると、吸入・経皮暴露を再現できるコンピュータシミュレーションによる数値解析が本質的に重要である。

本研究では、提案するハイブリッド型非常用換気システム EVS の性能は、汚染物質の漏洩位置と対象化学物質の固有の物性に大きく依存することを明らかにした。そこで、置換換気 DV 方式のみの場合と EVS を組み合わせた場合について、発生源が CSP の手前にあるケース 1-1 とケース 1-2、発生源が CSP から遠く離れた建物の壁際にあるケース 2-1 とケース 2-2 をそれぞれ分析した。すべてのケースで、トルエンの濃度は CSP の鼻孔部分と空間平均値で計算を行った。これは、先行研究⁶⁻²⁾にて空間平均値よりも人体周辺の汚染物質濃度が有意であると確認されたためである。CSP の正面または遠方に漏れた汚染物質の浄化に EVS を適用した場合、換気量 VR が 4% 増加しただけで吸入トルエンは最大 53% 軽減され、エネルギー消費量を減少させる可能性があり、コスト効率が良いことが証明された。しかし、EVS の汚染物質パージ性能は、CSP の手前に汚染源がある場合と CSP から離れた建物の壁際に汚染源がある場合とで異なっており、汚染源と CSP の位置および EVS の設計に効果が依存することが確認された。また、給気ディフューザーとプッシュジェットの流入風速の両方を比較的低くすることで、特に不快感の原因となり生産性を低下させる可能性のある足首付近の不要な局所的ドラフトを回避した^{6-34, 35)}。

本解析には、いくつかの限界がある。気流とトルエンの濃度分析は、蒸発による化学物質の減少を考慮しない定常状態で行われた。汚染物質の減衰という観点から EVS の性能を完全に解析するためには、非定常計算が必要となる。また、提案した EVS は、偶発的な流出による床レベルでの漏洩のみを考慮し、作業台高さでの漏洩は考慮していない。さらに、数値解析の品質管理において、CSP モデルは事前に検証されているが、工場内の室内汚染物質の直接測定において課題が残る。しかし、本研究の意義は、様々なパラメータを考慮したハイブリッド EVS 設計の最適化にあり、このプロセスにおける時間とリソースを最小限に抑えるための CFD 機能に焦点を合わせたものである。

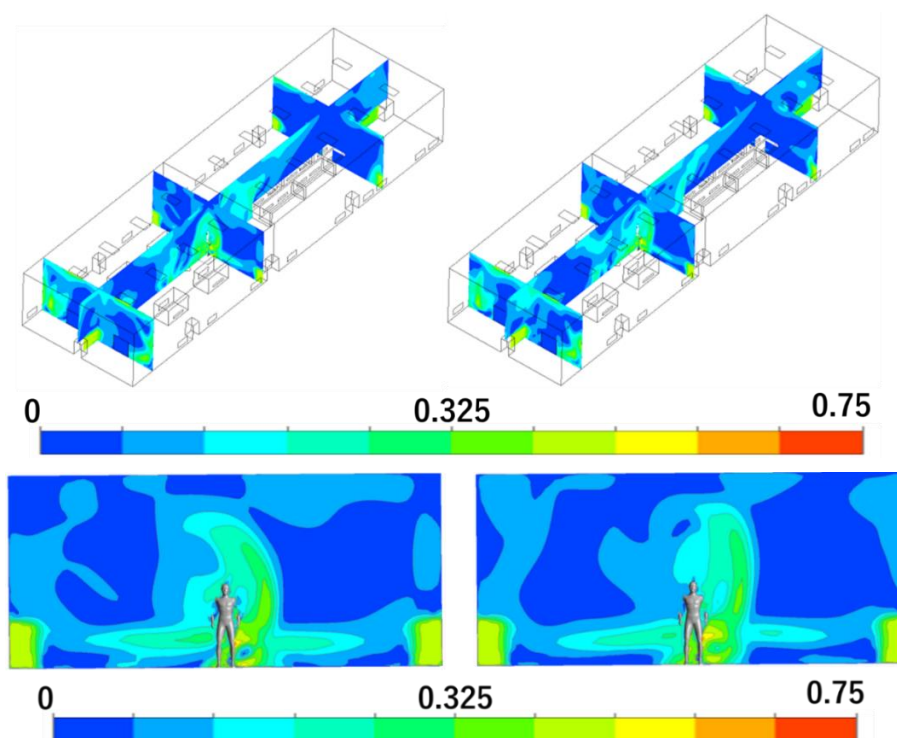
6.4 解析結果（PCO あり）

6.4.1 室内気流分布とトルエン濃度分布

本研究で分析したケースを表-6.3 に示す。トルエンガス発生源の位置，照度，換気システムの稼働状況を変更した合計 12 ケースを設定した。図-6.7 は，ケース 1-1，1-2，2-1，2-2 における工場内と CSP 周辺のスカラー流速分布を示している。PCO 反応(光酸化分解反応)を含むケース 1-3，1-4，2-3，2-4 については，光触媒建材の設置前と同じ流れ場を使用した。DV 方式で換気したケース 1-1，2-1 では，ディフューザーの噴流が直接届かない位置に空気の停滞が観察される。EVS を適用したケース 1-2，2-2 では，床付近で空気の動きが大きくなっている。CSP 周りの流れは，壁面ディフューザーの噴流が衝突し，膝の高さで複雑な流れが形成されている。図-6.8 は，室内空間全体のトルエンガスの 3 次元濃度分布を示している。いずれのケースでも室 R2 のトルエン濃度は低く，換気システムによる汚染物質の封じ込めが有効であることが確認された。ケース 1-1 では，高濃度の汚染物質が広範囲に分布していることが確認された。しかし，EVS を適用したケース 1-2 では，汚染物質の拡散が抑制され，濃度も低下していることが確認された。ケース 1 では，EVS がトルエンの室内濃度低減に有効であった。ケース 2-1，2-2 については，濃度は低下する傾向にあるものの，EVS の効果は顕著ではなかった。図-6.9 に CSP 設置位置の断面におけるトルエン濃度分布を示す。PCO 適応前後のケースで濃度場を比較し，人体周辺の濃度分布と PCO の濃度低減効果を明らかにした。ケース 1 については，EVS で換気したケース 1-2 はケース 1-1 と比較して濃度の低下が確認できた。しかし，ケース 2 については，ケース 2-2 での濃度低下はわずかであり，EVS の効果は低かった。また，ケース 1 において EVS を適用することで，濃度場の形状が変化し，CSP の鼻孔付近に高い濃度分布が形成された。この結果は，EVS によって室内平均濃度が低下しても，CSP の位置によっては高濃度のトルエンガスを吸引する危険性があることを示している。光触媒建材を適用したケースでは，光触媒建材を適用する前のケースと同じ流れ場を用いたため，濃度場の形状に変化は見られなかったが，光触媒建材を設置した全てのケースで，空間全体の濃度が若干低下していた。

表-6.3 解析ケースとトルエン濃度の低減率一覧

Case	Leak source	PCO	EVS	Toluene Concentration at Nostril opening [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] (Decrease rate from Case 1-1 or Case 2-1)	Room-averaged toluene concentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] (Decrease rate from Case 1-1 or Case 2-1)
1-1	A	-	No	79090 (-)	61204 (-)
1-2			Yes	78584 (0.6%)	6125 (90.0%)
1-3-600		600 lx	No	77652 (1.8%)	55044 (10.1%)
1-4-600			Yes	69849 (11.7%)	5270 (91.4%)
1-3-1000		1000 lx	No	77403 (2.1%)	54445 (11.0%)
1-4-1000			Yes	66934 (15.4%)	5038 (91.8%)
2-1	B	-	No	328 (-)	7869 (-)
2-2			Yes	156 (52.5%)	6755 (14.2%)
2-3-600		600 lx	No	303 (7.4%)	7348 (6.6%)
2-4-600			Yes	131 (60.1%)	5828 (25.9%)
2-3-1000		1000 lx	No	293 (10.5%)	7146 (9.2%)
2-4-1000			Yes	125 (61.8%)	5636 (28.4%)



(a) DV システム (Case 1-1, 1-2)

(b) EVS システム (Case 2-1, 2-2)

図-6.7 風速分布 [m/s]

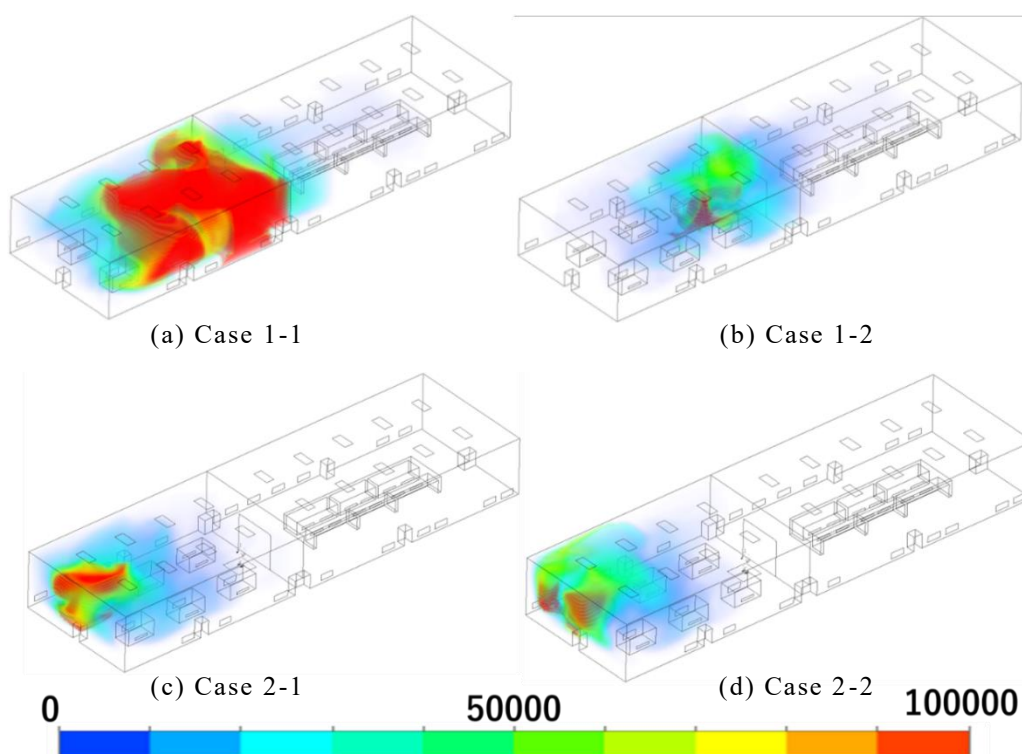


図-6.8 トルエン濃度分布 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

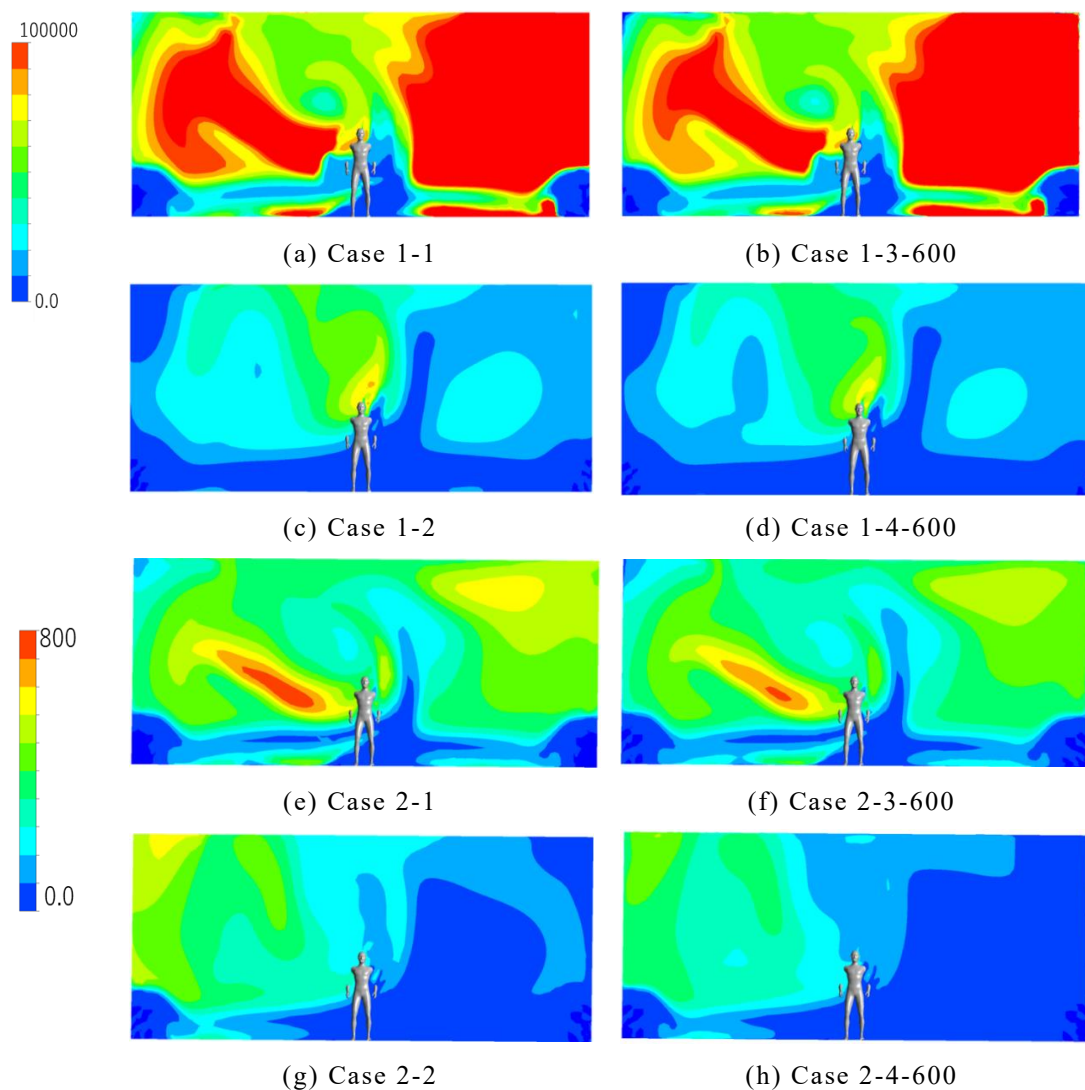


図-6.9 CSP 設置位置の断面におけるトルエン濃度分布 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

6.4.2 CSP 鼻孔内トルエン濃度

表-6.3 に CSP の鼻孔開口部における吸入濃度の解析結果と基本ケース (Case1-1 または Case2-1) と比較した各ケースでの濃度低減率を示す。ケース 1 に EVS を適用し漏洩源を CSP の近傍とした場合、吸入トルエン濃度の低減率は 0.6% であり EVS の効果は低いといえる(ケース 1-2)。一方、漏洩源が CSP から離れているケース 2 で EVS を適用した場合、吸入トルエン濃度の低減率は 52.5% となり EVS の効果が確認できた(ケース 2-2)。これは、EVS 適用後の流れ場の変化により、Case1-2 では CSP の鼻孔付近で高い濃度分布が得られたためと考えられる。光触媒建材の効果については、Case1-1 に光触媒建材を適用した Case1-3-1000 で吸入濃度が 2.1% 低下した。また、ケース 1-2 に光触媒建材を適用したケース 1-4-1000 では、さらに 14.7% の濃度低減効果があり、EVS と合わせた低減率は 15.37% であった。ケース 2 の光触媒の効果については、置換換気のためのケース 2-3-1000 で 10.5% の濃度低減が見られた。EVS 換気を併用したケース 2-4-1000 では 61.8% (ケース 2-2 の減少率に加えて 9.3%) 減少しており、光触媒建材の効果が確認された。室内では濃度場が不均一なため、吸入濃度は CSP の設置位置に大きく依存する。そのため、換気設備を強化しても濃度低減に目立った効果はない。しかし、PCO は吸入濃度を安定的に低減させながら、濃度場の形状を変えずに空間全体に効果を発揮することが確認された。特に、EVS による濃度低減効果が低いケース 1~4 では、光触媒建材が換気システムよりも吸入濃度を低減している。

6.4.3 トルエンの空間平均濃度

表-6.3 に基本ケース(ケース 1-1, 2-1)と比較したトルエンの空間平均濃度および低減率の解析結果を示す。ケース 1 では、漏洩源が CSP の足元で EVS を適用した場合、空間平均濃度の低減率は 90.0% となり EVS の有効性が確認された(ケース 1-2)。また、漏洩源が CSP から離れた場所にあるケース 2 に EVS を適用した場合、空間平均濃度の低減率は 14.2% であった。ケース 2 では、ケース 1 に比べて EVS の効果が大幅に低下している(ケース 2-2)。光触媒建材の効果については、ケース 1-1 に光触媒を適用したケース 1-3-1000 において空間平均濃度が 11.0% 低下した。また、ケース 1-2 に光触媒を適用したケース 1-4-1000 では、さらに 1.8% の濃度低減効果があり、EVS と合わせた濃度低減率は 91.8% であった。ケース 2 における光触媒の効果については、置換換気のためのケース 2-3-1000 で 9.2% の濃度低減効果が見られた。EVS で換気したケース 2-4-1000 では 28.4% (ケース 2-2 の低減率に加えて 14.2%) 減少しており、光触媒建材の効果が確認された。特に Case2-4-1000 の結果では、PCO による濃度低減効果が EVS の効果(Case2-2)を上回った。また、

EVS による空間平均濃度の低下については、ケース 1 での低減効果がケース 2 を大きく上回った。これは、トルエン発生源の位置に対する P-P 開口部の位置によって換気の結果が異なるためと考えられる。ケース 1 では、トルエン発生源が P-P 開口部の間にあり、効率よく排出されている。そのため、ハイブリッド EVS は大きな濃度低減効果を得ることができた。ケース 2 では、発生源は DV ディフューザーの影響を受けるだけで、直接 P-P 開口部の経路上にないため EVS を適用しても効果は小さく、濃度低減効果は低い。PCO の照度依存性については、600lx の場合と 1000lx の場合を比較すると、1000lx のすべてのケースで光酸化分解量が増加している。1000lx では 600lx の場合に比べて、Case1-3 で 1.0%、Case1-4 で 0.4%、Case2-3 で 2.6%、Case2-4 で 2.4% の濃度低減率が増加した。

6.4.4 壁面における PCO 分解フラックス分布

図-6.10 は、光触媒を塗布した壁面での光酸化分解反応によるトルエン分解量のフラックス分布 $[(\text{kg}/\text{m}^2) \cdot \text{s}]$ を示したものである。PCO 反応によるトルエン分解量のフラックス分布は、図-6.8 に示した 3 次元トルエン濃度分布と同じ傾向であった。いずれの場合も、室 R2 での分解量は少なかった。また、漏洩源周辺では高いフラックス分布が形成されている。特に、全てのケースにおいて、漏洩源周辺と漏洩箇所付近の天井に高いフラックス分布が形成されていることが確認できた。EVS により汚染物質の拡散が抑制されたケース 1 では、ケース 1-3-600 と比較してケース 1-4-600 では壁面上のフラックス量が大きく減少している。しかし、Case2 ではこの効果は顕著でなく、EVS を適用することで壁面上のフラックスはわずかに増加した。

表-6.4 に各表面における PCO 反応による分解量と割合を示す。空間平均濃度が高い場合、式(6.3)に示す反応により大量のトルエンが分解され、濃度依存性が確認された。ここで、ケース 1-3 の室内平均濃度はケース 1-4 の約 10 倍であるが、ケース 1-3 の分解量は 21,507 $[\mu\text{g}/\text{s}]$ であり、ケース 1-4 の分解量の約 3 倍となる。PCO 反応の分解量は、濃度の上昇に伴い対数的に増加した。したがって、ケース 1 から 3 では分解が抑制されている。また、EVS の適応により分解量が増加することも確認された。床面の分解量の割合は、Case1 から 3 では 60.6%であった。逆にケース 1 から 4 では、床面の割合は 92.4%となり、壁や天井の分解量は大きく減少した。ケース 1 では、EVS のプッシュジェットで漏洩源を直接換気したため、拡散が抑制された結果、壁や天井の分解量が減少し床面の割合が比較的高くなった。EVS によって濃度分布が大きく変化しなかったケース 2 では、EVS を適用しても分解量や割合にほとんど変化は見られなかった。これらの結果から、光触媒建材によるトルエンの分解量は室内のトルエン濃度に依存するだけでなく、換気システ

ムによる汚染物質の拡散にも依存する。換気システムによって汚染物質の拡散が抑制されない場合、より大きな効果が得られる。

表-6.5 に、各対策によるトルエン低減量の割合と、漏洩源でのトルエン発生フラックス [$\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$]を示す。低減割合は各ケースのトルエン発生量から算出しており、ケースごとの空気質制御システムの有効性を示している。いずれのケースでも DV 方式はトルエンの発生量が多く、プッシュプルによる排出量は最大で 2.7%であった。また、PCO 反応はトルエン発生フラックス量が小さいほど低減割合が高くなる傾向があり、部屋全体ではプッシュプル換気より大きな効果が得られている。

本章で行った一連の解析は、緊急時にのみ適用されるため各手法の汚染物質低減性能を優先的に評価したが、解析対象モデルの工場は比較的大規模であるため、エネルギー消費量が多くなる可能性がある。対象領域のスケール、汚染物質削減性能、エネルギー消費量の関係はパラメトリック検討により明らかにすることが可能であり、今後の研究の重要課題である。

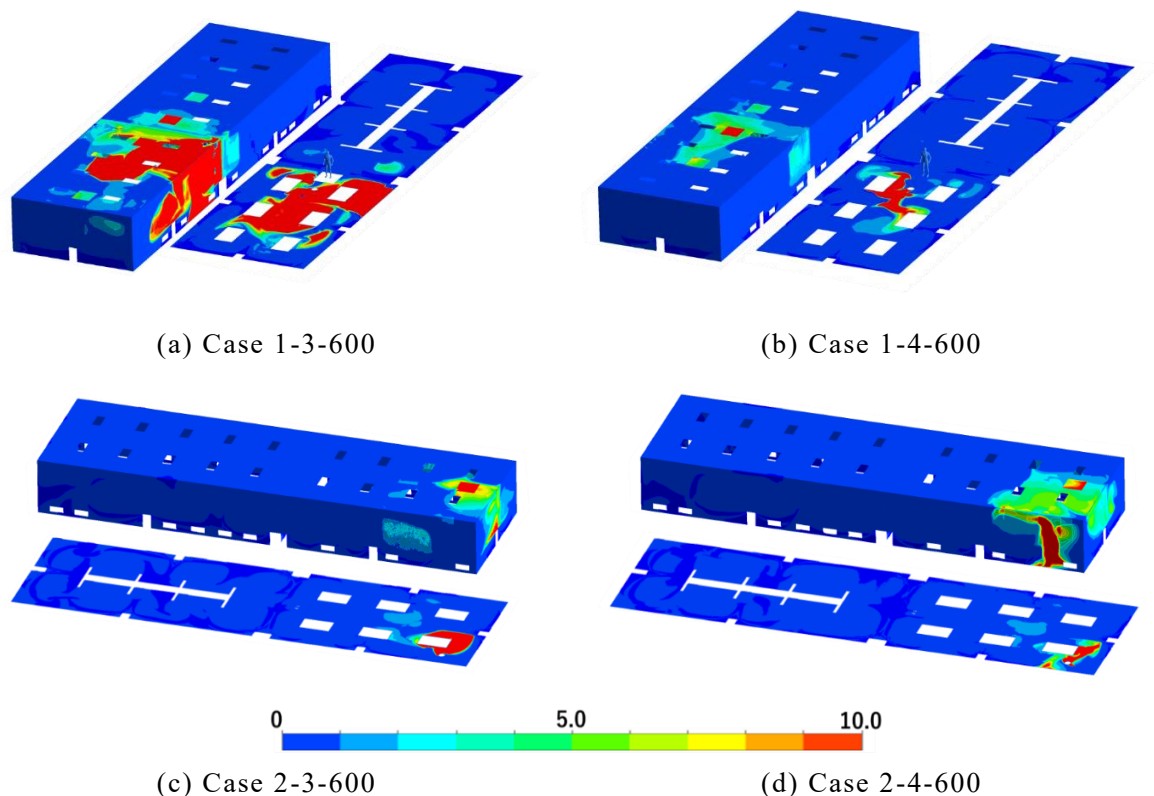


図-6.10 600lx 条件下での PCO 反応による
トルエンの分解フラックス分布 [$\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$]

表-6.4 表面あたりのトルエン分解量 [$\mu\text{g/s}$]と割合 [%]

Case	Leak source	Ventilation system	PCO	Wall [$\mu\text{g/s}$]	Floor [$\mu\text{g/s}$]	Ceiling [$\mu\text{g/s}$]	All [$\mu\text{g/s}$]
1-3-600	A	DV	600lx	5605 (26.1%)	13042 (60.6%)	2860 (13.3%)	21507
1-4-600		EVS		214 (2.8%)	7034 (92.4%)	360 (4.7%)	7609
2-3-600	B	DV		209 (5.2%)	3556 (88.6%)	249 (6.2%)	4014
2-4-600		EVS		338 (8.6%)	3310 (83.8%)	303 (7.7%)	3951

表-6.5 各対策システムで低減されたトルエン量の構成比 [%]

Case	E_{Flux} [$\text{kg/m}^2\text{s}$]	DV [%]	push/pull [%]	PCO [%]
1-1	9.1E-04	100.0	0.0	0.0
1-2	4.1E-04	97.3	2.7	0.0
1-3-600	1.1E-03	96.1	0.0	3.9
1-4-600	4.2E-04	82.7	2.3	14.9
1-3-1000	1.1E-03	94.8	0.0	5.2
1-4-1000	4.2E-04	80.1	2.3	17.6
2-1	4.1E-04	100.0	0.0	0.0
2-2	3.7E-04	98.4	1.6	0.0
2-3-600	4.1E-04	91.7	0.0	8.3
2-4-600	3.7E-04	89.6	1.5	9.0
2-3-1000	4.1E-04	89.0	0.0	11.0
2-4-1000	3.7E-04	86.9	1.4	11.6

6.5 まとめ

本章では、工場内作業者の吸入暴露低減を目的として DV 方式とプッシュプル型局所換気を組み合わせた EVS の性能について検討した。また、工場の作業スペースの壁面に光触媒建材を適用し EVS のさらなる改良を提案した。EVS におけるトルエン濃度低減の性能は、CFD 解析により検証した。本章で得られた知見は以下のとおりである。

- 1) 吸入トルエンの低減は、漏洩源が作業場の中央付近、すなわち CSP の真正面に位置する場合に確認された。また、工場の外周にある DV や EVS の近くに漏洩源がある場合も吸入トルエン量は抑制された。同様に、EVS の適用により効果の程度に差はあるものの、空間平均のトルエン濃度は大幅に減少した。そして、提案した EVS の性能は漏洩源や空間内の CSP の位置に依存する。
- 2) 壁、床、天井に光触媒建材を使用した場合、換気方法、漏洩源の位置に関わらず濃度低減効果が高くなった。PCO 反応によるトルエン濃度低減率は、DV や EVS による換気効果に比べ相対的に小さいことが確認された。また、PCO 反応でのトルエン分解量は濃度の関数であり、汚染源近傍の壁面で評価した結果、汚染源近傍の壁面では PCO 反応による分解量が多い結果となった。
- 3) EVS を適用した全てのケースにおいて、CSP の鼻孔からのトルエンの吸入は減少した。しかし、プッシュジェットによる流れ場の変化により、人体周辺や呼吸域にトルエンの高濃度領域が形成される危険性がある。工場内の濃度場が不均一である場合、吸入濃度は CSP の設置場所や汚染物質の漏洩源に大きく依存する。工場の空間平均濃度は吸入暴露濃度を評価するには不十分であり、CSP と CFD 技術を組み合わせて吸入暴露濃度を予測することが重要である。

【参考文献】

- 6-1) Murga A, Long Z, Yoo SJ, Sumiyoshi E and Ito K.: Decreasing inhaled contaminant dose of a factory worker through a hybrid Emergency Ventilation System: performance evaluation in worst-case scenario, Energy and Built Environment, Volume 1, Issue 3, pp.319-326, 2020 (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbenv.2020.04.007>)
- 6-2) Murga A, Kuga K, Yoo SJ and Ito K.: Can the inhalation exposure of a specific worker in a cross-ventilated factory be evaluated by time- and spatial-averaged contaminant concentration?, Environmental Pollution, Volume 252, Part B, pp.1388-1398, 2019 (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.056>)

- 6-3) Eisaku Sumiyoshi, Kentaro Sakai, Hiroshi Harashima, Alicia Murga and Kazuhide Ito: Numerical Model for Estimating Transient Air Emissions from Mixed Solution with multiple Chemical Components - Development of Numerical Tools for Health Risk Assessment of High Concentration and Short-Term Exposure, The 11th International Meeting on Advances in ThermoFluids, pp107-112, 2019
- 6-4) Cao C, Gao J, Hou Y and Chen J.: Ventilation strategy for random pollutant releasing from rubber vulcanization process, Indoor and Built Environment, Volume 26, Issue 2, pp.248-255 2017 (DOI: <https://doi.org/10.1177/1420326X16683537>)
- 6-5) Wang Y, Cao L, Huang Y and Cao Y.: Lateral ventilation performance for removal of pulsating buoyant jet under the influence of high-temperature plume, Indoor and Built Environment, Volume 29, Issue 4, pp.543–557, 2020
(DOI: <https://doi.org/10.1177/1420326X19886639>)
- 6-6) Zhao W, Kilpeläinen S, Kosonen R and Jokisalo J.: Experimental comparison of local low velocity unit combined with radiant panel and diffuse ceiling ventilation systems, Indoor and Built Environment, Volume 29, Issue 6, pp. 895–914 2020
(DOI: <https://doi.org/10.1177/1420326X20918398>)
- 6-7) Wu J, Shen H-G and Zhan X-F.: Control strategies to reduce occupational dust exposure at a mechanical grinding workshop, Indoor and Built Environment, Volume 31, Issue 8, 2020
(DOI: <https://doi.org/10.1177/1420326X20946414>)
- 6-8) Lim E, Ito K and Sandberg M.: New Ventilation Index for evaluating imperfect mixing conditions - Analysis of Net Escape Velocity based on RANS Approach, Building and Environment, Volume 61, pp.45-56, 2013
(DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2012.11.022>)
- 6-9) Lim E, Ito K and Sandberg M.: Performance evaluation of contaminant removal and air quality control for local ventilation systems using the ventilation index Net Escape Velocity, Building and Environment, Volume 79, pp.78-89, 2014
(DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.04.020>)
- 6-10) Chung J, Lim E, Sandberg M and Ito K.: Returning and net escape probabilities of contaminant at a local point in indoor environment, Building and Environment, Volume 125, pp.67-76, 2017 (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2017.08.028>)
- 6-11) Lim E, Sandberg M and Ito K.: Returning Frequency of Pollutants for Local Domain in the presence of Returning and Recirculating Air Flow in Indoor Environment, Indoor Air,

- Volume 31, Issue 4, pp.1267-1280, 2021 (DOI: <https://doi.org/10.1111/ina.12803>)
- 6-12) Steinemann A, Wargocki P and Rismanchi B.: Ten questions concerning green buildings and indoor air quality, *Building and Environment*, Volume 112, pp.351-358, 2017 (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2016.11.010>)
- 6-13) Brohus H, Knudsen HN, Nielsen PV, Clausen G and Fanger PO.: Perceived air quality in a displacement ventilated room, 7th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, pp.811-816, 1996
- 6-14) Ben-David T, Rackes A and Waring MS.: Alternative ventilation strategies in U.S. offices: Saving energy while enhancing work performance, reducing absenteeism, and considering outdoor pollutant exposure tradeoffs, *Building and Environment*, Volume 116, pp.140-157, 2017 (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2017.02.004>)
- 6-15) Hamilton M, Rackes A, Gurian PL and Waring MS.: Perceptions in the U.S. building industry of the benefits and costs of improving indoor air quality, *Indoor Air*, Volume 26, Issue 2, pp.318-330, 2016 (DOI: <https://doi.org/10.1111/ina.12192>)
- 6-16) Rickenbacker HJ, Collinge WO, Hasik V, Ciranni A, Smith I, Colao P, Sharrard AL and Bilec MM.: Development of a framework for indoor air quality assessments in energy conservation districts, *Sustainable Cities and Society*, Volume 52, 101831, 2020 (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scs.2019.101831>)
- 6-17) Gilani S, Montazeri H and Blocken B. CFD simulation of stratified indoor environment in displacement ventilation: Validation and sensitivity analysis, *Building and Environment*, Volume 95, pp.299-313, 2016 (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2015.09.010>)
- 6-18) Huebener DJ and Hughes RT.: Development of push-pull ventilation, *American Industrial Hygiene Association Journal*, Volume 46, Issue 5, pp.262-267, 1985 (DOI: <https://doi.org/10.1080/15298668591394789>)
- 6-19) Murakami S, Kato S, Ito K, Yamamoto A, Kondo Y and Fujimura J.: Distribution of Chemical Pollutants in a Room Based on CFD Simulation Coupled with Emission / Sorption Analysis, *ASHRAE Transactions*, Volume 107, pp.812-820, 2001
- 6-20) Murakami S, Kato S, Ito K and Zhu Q.: Modeling and CFD Prediction for Diffusion and Adsorption within Room with Various Adsorption Isotherms, *Indoor Air*, Volume 13, Issue 6, pp.20-27, 2003 (DOI: <https://doi.org/10.1034/j.1600-0668.13.s.6.3.x>)
- 6-21) Ataka Y, Kato S, Murakami S, Zhu Q, Ito K and Yokota T.: Study of Effect of Adsorptive Building Material on Formaldehyde Concentrations: Development of Measuring Methods

- and Modeling of Adsorption Phenomena, Indoor Air, Volume 14, Issue s8, pp.51-64, 2004 (DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2004.00316.x>)
- 6-22) Cao S-J, Yu C-W and Luo X.: Heating, ventilating and air conditioning system and environmental control for wellbeing, Indoor and Built Environment, Volume 29, Issue 9, pp.1191-1194, 2020 (DOI: <https://doi.org/10.1177/1420326X20951967>)
- 6-23) Nakahara K, Yamaguchi T, Lim E and Ito K.: Computational fluid dynamics modeling and parameterization of the visible light photocatalytic oxidation process of toluene for indoor building material, Sustainable Cities and Society, Volume 35, pp.298-308, 2017 (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scs.2017.08.020>)
- 6-24) Nakahara K, Muttakin M, Yamamoto K and Ito K.: Computational fluid dynamics modelling of the visible light photocatalytic oxidation process of toluene for indoor building material with locally doped titanium dioxide, Indoor and Built Environment, Volume 29, Issue 2, pp.163-179, 2019 (DOI: <https://doi.org/10.1177/1420326X19854499>)
- 6-25) Altman PL and Dittmer, DK.: Respiration and Circulation, Federation of American Societies for Experimental Biology, 1971 (DOI: https://doi.org/10.7326/0003-4819-75-4-653_1)
- 6-26) American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers (ASHRAE): Chapter 9 Thermal Comfort, ASHRAE Handbook of Fundamentals, Atlanta, 9.1-9.32, 2013
- 6-27) Ito K, Inthavong K, Kurabuchi T, Ueda T, Endo T, Omori T, Ono H, Kato S, Sakai K, Suwa Y, Matsumoto H, Yoshino H, Zhang W and Tu J.: CFD benchmark tests for indoor environmental problems: part 1 isothermal/non-isothermal flow in 2D and 3D room model, International Journal of Architectural Engineering Technology, Volume 2, No. 1, pp.1-22, 2015 (DOI: <https://doi.org/10.15377/2409-9821.2015.02.01.1>)
- 6-28) Ito K, Inthavong K, Kurabuchi T, Ueda T, Endo T, Omori T, Ono H, Kato S, Sakai K, Suwa Y, Matsumoto H, Yoshino H, Zhang W and Tu J.: CFD benchmark tests for indoor environmental problems: part 2 cross-ventilation airflows and floor heating systems, International Journal of Architectural Engineering Technology, Volume 2, No. 1, pp.23-49, 2015 (DOI: <https://doi.org/10.15377/2409-9821.2015.02.01.2>)
- 6-29) Ito K, Inthavong K, Kurabuchi T, Ueda T, Endo T, Omori T, Ono H, Kato S, Sakai K, Suwa Y, Matsumoto H, Yoshino H, Zhang W and Tu J.: CFD benchmark tests for indoor environmental problems: part 3 numerical thermal manikins, International Journal of Architectural Engineering Technology, Volume 2, No. 1, pp.50-75, 2015

(DOI: <https://doi.org/10.15377/2409-9821.2015.02.01.3>)

- 6-30) Ito K, Inthavong K, Kurabuchi T, Ueda T, Endo T, Omori T, Ono H, Kato S, Sakai K, Suwa Y, Matsumoto H, Yoshino H, Zhang W and Tu J.: CFD benchmark tests for indoor environmental problems: part 4 air-conditioning airflows, residential kitchen airflows and fire-induced flow, *International Journal of Architectural Engineering Technology*, Volume 2, No. 1, pp.76-102 2015 (DOI: <https://doi.org/10.15377/2409-9821.2015.02.01.4>)
- 6-31) J. Sundell, H. Levin, W.W. Nazaroff, W.S. Cain, W.J. Fisk, D.T. Grimsrud, F. Gyntelberg, Y. Li, A.K. Persily, A.C. Pickering, J.M. Samet, J.D. Spengler, S.T. Taylor, C.J. Weschler: Ventilation rates and health: multidisciplinary review of the scientific literature, *Indoor Air*, Volume 21, Issue 3, pp.191-204, 2011
(DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2010.00703.x>)
- 6-32) P. MacNaughton, J. Pegues, U. Satish, S. Santanam, J. Spengler, J. Allen: Economic, Environmental and Health Implications of Enhanced Ventilation in Office Buildings, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Volume 12, Issue 11, pp.14709-14722, 2015 (DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph121114709>)
- 6-33) W.J. Fisk, D. Black, G. Brunner: Benefits and costs of improved IEQ in U.S. offices, *Indoor Air*, Volume 21, Issue 5, pp.357-367, 2011
(DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2011.00719.x>)
- 6-34) S. Schiavon, D. Rim, W. Pasut, W.W. Nazaroff: Sensation of draft at uncovered ankles for women exposed to displacement ventilation and underfloor air distribution systems, *Building and Environment*, Volume 96, pp.228-236, 2016
(DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2015.11.009>)
- 6-35) B. Both, Z. Szánthó, R. Goda: Draught Comfort in a Slot-ventilated Room at various Inlet Aspect Ratios, *Energy Procedia*, Volume 112, pp.352-359, 2017
(DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1065>)

第 7 章

総括

第7章 総括

7.1 本論文の総括

本研究では、「高濃度短期暴露リスク評価のための室内化学物質濃度分布の数値解析モデル」をテーマとして、CFD解析を用いた室内環境中における化学物質のリスクアセスメント手法に取り組んだ。リスクの見積もりでは、高濃度短期暴露が懸念される汚染物質の発生源モデル、移流・拡散メカニズム、非定常呼吸に伴う経気道暴露(人体暴露)経路を、濃度場解析と室内環境解析用数値人体モデルCSPを連成して解析することで、精緻に予測する数値解析フレームを構築した。また、リスクの低減措置として光触媒建材を用いたパッシブ手法による空気清浄対策と置換換気やプッシュプル型換気を組み合わせたアクティブ手法を提案し、室内濃度分布の不均一性を考慮した健康リスク評価を実施した。

本研究の成果を各章ごとに要約すると以下ようになる。

第1章では、化学物質の不慮の漏洩などに起因する高濃度短期暴露のリスク評価の際に必要な、作業者の人体周辺に形成される非定常不均一濃度分布の予測手法と現状について整理した。そして、従来の環境基準濃度をベースとして評価してきた室内空気質評価に加え、室内濃度分布の不均一性、人体暴露濃度の高精度推定を含んだ総合的な健康リスク評価の重要性を述べ、取り組むべき課題を明確化した。

第2章では、高濃度短期暴露リスク評価の際の室内環境スケールでの濃度分布予測を精緻に行うための基礎技術として、光触媒建材のCFD解析との連成を意図した数理モデル化を行った。さらに、実大居室スケールの大形チャンバー内に光触媒建材を設置して室内のトルエン濃度低減性能を計測した上で、同条件で数値解析を行うことで、提案する光触媒反応モデルを実大スケールへ適用した場合の予測精度検証結果を報告した。また、経気道暴露濃度の正確な予測評価に向けて、非定常呼吸を再現した数値人体モデルCSP(Computer Simulated Person)と室内濃度場解析を統合解析することで、暴露経路と暴露濃度の正確な予測を行い、その上で健康リスク評価を行う一連の数値解析手法について述べた。

第3章では、混合水溶液として28wt%濃度のアンモニア水溶液に着目し、液面から発生する化学物質の発生量を予測するための境界モデルを整理し、CFD解析に基づく非定常不均一濃度分布の予測を実施した。化学物質の特性に基づく蒸散モデルとして、気液界面の気相濃度を混合水溶液濃度と温度の影響を考慮した単純モデルを提案した。アンモニア水溶液から発生する化学物質発生量の経時変化をチャンバー実験により計測し、数値解析精度の検証を実施した。その結果、以下の知見を得た。

- 1) 気液平衡理論を基にした化学物質放散モデルを数値解析の境界条件とする場合、対象とする化学物質に応じた数理モデルの構築が重要であり、特に温度依存性に関しては発生量を決定づける要素のひとつである。
- 2) アンモニア水溶液は、初期濃度が高く、時間経過とともに急激な濃度減衰が見られた。雰囲気温度が高いほど初期の排気濃度は高くなる傾向を示した。
- 3) 気液平衡理論を基にした化学物質放散モデルを数値解析に組み込むことで、実験結果を十分な精度で再現できることを確認した。また、ヘンリー定数を温度の関数とすることで実験結果を一定精度で再現可能となることを確認した。
- 4) 15°C 条件での数値解析結果は実験結果と比較して初期のアンモニア蒸散量を過小評価する傾向が見られた。さらなる精度向上には数値解析モデルにおいて、液面高さの変化や蒸発潜熱、成分分子間の熱力学的相互作用、乱流シュミット数の最適化が必要となる。

第4章では、二成分混合系の液体薬剤(アンモニア水溶液)が密閉空間に漏出した緊急事態を想定し、CFD解析の境界条件として、気液平衡理論を基にした混合溶液からの化学物質放散モデルを適用した解析を実施した。数値人体モデルCSPを室内空間内に再現し、室内に形成される不均一な濃度分布と人体周辺に形成される微気象と呼吸空気質の評価を実施することで、人体への暴露経路と経気道暴露リスクを定量評価可能となることを示した。本解析手法により室内の汚染物質発生による人体への健康リスクさらには経気道毒性(Inhalation Toxicity)の評価が可能と考えられる。得られた知見を整理すると以下となる。

- 1) 実大空間内においてエタノール溶液(99.5%)を用いて空間濃度分布の計測を行い、CFD解析における排気濃度および空間濃度の予測結果は実験結果を十分な精度で再現することを確認した。
- 2) アンモニア水溶液からのガス発生量を2成分混合系モデルにて再現し、CFD解析における境界条件として適用することで、室内の不均一な濃度分布および非定常呼吸サイクルを考慮した作業者の暴露濃度解析を実施した。
- 3) CSPの気道モデルにPBPK-CFDモデルを適用することで、室内の濃度分布情報に加えて不均一濃度分布を考慮した経気道暴露濃度の評価が可能となることをエタノールならびにアンモニア漏洩事故を想定した例証的な解析事例として示した。

第5章では、モルタル試験体に対するトルエンの含浸及び再放散量の把握を目的とした小形チャンバー実験結果を報告した。調合割合の異なるモルタル試験体でも、含浸のしやすさが異なると共に、再放散による長期暴露リスクの危険性を示唆する結果を得られ

た。また、液相化学物質の(建材に対する)内部拡散および気中放散に関する CFD 解析用の精緻な数理モデル開発を目的とし、実験結果を再現するための数理モデルおよび 1 次元モデルによる再現計算を実施した。その結果、薬剤が漏洩した後に建材に液体化学物質が含浸し、再放散が発生する一連の状況を再現するためのモデル化を提案した。1 次元形状モデルによる再現計算を実施し、再現精度の確認と共に、モデルパラメータ等を整理した。固体からの再放散の影響が現れる低濃度域の予測がある程度可能なことが確認された。また、実験に用いられたモルタル試験体の幾何形状を正確に再現した 3 次元 CFD 解析を実施した結果を報告した。一部の予測精度に課題はあるものの、建材に液体薬剤が漏洩した後の一連の現象を比較的簡易なモデル化で再現可能なことを示した。

第 6 章では、工場内作業者の吸入暴露低減を目的として DV 方式とプッシュプル型局所換気を組み合わせた EVS の性能について検討した。また、工場の作業スペースの壁面に光触媒建材を適用し EVS のさらなる改良を提案した。EVS におけるトルエン濃度低減の性能は、CFD 解析により検証した。本章で得られた知見は以下のとおりである。

- 1) 吸入トルエンの低減は、漏洩源が作業場の中央付近、すなわち CSP の真正面に位置する場合に確認された。また、工場の外周にある DV や EVS の近くに漏洩源がある場合も吸入トルエン量は抑制された。同様に、EVS の適用により効果の程度に差はあるものの、空間平均のトルエン濃度は大幅に減少した。そして、提案した EVS の性能は漏洩源や空間内の CSP の位置に依存する。
- 2) 壁、床、天井に光触媒建材を使用した場合、換気方法、漏洩源の位置に関わらず濃度低減効果が高くなった。PCO 反応によるトルエン濃度低減率は、DV や EVS による換気効果に比べ相対的に小さいことが確認された。また、PCO 反応でのトルエン分解量は濃度の関数であり、汚染源近傍の壁面で評価した結果、汚染源近傍の壁面では PCO 反応による分解量が多い結果となった。
- 3) EVS を適用した全てのケースにおいて、CSP の鼻孔からのトルエンの吸入は減少した。しかし、プッシュジェットによる流れ場の変化により、人体周辺や呼吸域にトルエンの高濃度領域が形成される危険性がある。工場内の濃度場が不均一である場合、吸入濃度は CSP の設置場所や汚染物質の漏洩源に大きく依存する。工場の空間平均濃度は吸入暴露濃度を評価するには不十分であり、CSP と CFD 技術を組み合わせて吸入暴露濃度を予測することが重要である。

7.2 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2章では、光触媒反応の数値モデル化とモデルパラメータの同定を行い、実大スケールへ適用した場合の予測精度を検証した。実大居室スケール実験では、計測不確かさが大きくなり、境界条件を精密に制御した上で高精度の計測を行うことには困難が伴う。特に、今回のケースでは光触媒反応による有意性を確認できず、これはトルエンの発生位置の問題や、トルエンの発生量を重量変化により算出することから定常発生方法に原因があることが示唆された。また、汚染物質の発生源や建材の設置位置によっては測定点の代表濃度が測定ポイントの位置精度に依存することになり、計測不確かさが生じる可能性があることが実験とCFD解析により明らかとなった。

第3章では、アンモニア水溶液からのガス発生量の数値モデル化を行っているが、実験結果と解析結果を比較したところ、15°C条件での数値解析結果は実験結果と比較して初期のアンモニア蒸散量を過小評価する傾向が見られた。この一因は、今回の数値解析モデルでは、液面高さの変化を考慮しておらず、また、蒸発潜熱、成分分子間の熱力学的相互作用なども考慮していない。また、スカラ輸送方程式中の乱流シュミット数の最適化も実施していない。これらを考慮した上での更なる数値解析精度の向上が必要である。

第4章では、計算負荷の観点から吸入暴露評価が60秒程度の詳細解析結果のみに限定されており、長時間の濃度推移をすべて解析するには至っていない。これは気道内上皮細胞の線毛スケールまでメッシュ解像度を確保したことによる高負荷計算に非常に時間を要することが原因であり、今後は計算アルゴリズムの改善等を検討することで、非定常呼吸サイクルを詳細に再現した高速計算法に関して検討が必要である。現時点では、経気道暴露濃度の詳細な時間変化の解析は容易ではなく、この経気道暴露濃度の時間平均値やその分散を十分な統計優位性をもって議論ができる程の解析が実施できていない。詳細な空間分布と時間変化を高解像度で提供可能である点がCFD解析の利点であるが、実用性の点では計算負荷を軽減して高速化することが必須の課題である。

第5章では、モルタル試験体と小形チャンバーを用いて含浸と再放散の実験を行ったが、これは建材へのガス状物質の収着・脱着に焦点を当てたものであり、液相の化学物質の検証結果は含まれていない。また、解析条件として液体トルエンの初期滴下量(10ml)の

ほとんどが 24 時間後に空気中に放出されると仮定したが、約 8 時間後の再放出量は含浸量の 30% 以上であり、単純に推測するとモルタル中のトルエンのほとんどが 24 時間後に空気中に放出されたものと考えられる。これはあくまで推測であり、長期間のシミュレーションや実験により詳細に検証する必要がある。さらに、酢酸エチルの CFD 解析において、吸収速度(v_{as})以外のモデルパラメータは既往研究により得られたものを使用した。吸収率は化学物質や材料に依存するため空隙率を用いてモデル化など、現実的な状況に則したモデル化の検討が必要である。

第 6 章では、気流とトルエンの濃度分析は、蒸発による化学物質の減少を考慮しない定常状態で行われた。汚染物質の減衰という観点から非定常換気システム EVS の性能を完全に解析するためには、非定常計算が必要となる。また、提案した EVS は、偶発的な流出による床レベルでの漏洩のみを考慮し、作業台高さでの漏洩は考慮していない。さらに、数値解析の品質管理において、CSP モデルは事前に検証されているが、工場内の室内汚染物質の直接測定において課題が残る。加えて、一連の解析は緊急時にのみ適用されるため各手法の汚染物質低減性能を優先的に評価したが、解析対象モデルの工場は比較的大規模であるため、エネルギー消費量が多くなる可能性がある。対象領域のスケール、汚染物質削減性能、エネルギー消費量の関係はパラメトリック検討により明らかにすることが可能であり、今後の研究の重要課題である。

研究業績一覽

謝辭

研究業績一覧

[査読論文]

- (1) Eunsu Lim, 山本清司, 住吉栄作, 山口貴大, 伊藤一秀: 光触媒反応による室内汚染物質濃度低減性能の数理モデル化と数値予測 第 1 報 小形チャンバーを用いた濃度低減性能試験と濃度依存性を考慮した光触媒反応モデルの提案, 空気調和衛生工学会論文集, No.224, pp.19-27, 2015
- (2) 住吉栄作, 山口貴大, 山本清司, Eunsu Lim, 伊藤一秀: 光触媒反応による室内汚染物質濃度低減性能の数理モデル化と数値予測 第 2 報 照度を変化させた基礎実験と修正 Langmuir-Hinshelwood 型光酸化分解反応モデルの提案, 空気調和衛生工学会論文集, No.229, pp.35-45, 2016
- (3) 山口貴大, 住吉栄作, 山本清司, Eunsu Lim, 伊藤一秀: 光触媒反応による室内汚染物質濃度低減性能の数理モデル化と数値予測 第 3 報 実大スケール居室モデルを対象とした濃度低減性能予測への適用, 空気調和衛生工学会論文集, No.236, pp.1-12, 2016
- (4) 住吉栄作, 原嶋寛, 伊藤一秀: 高濃度短期暴露リスク評価のための非定常室内濃度分布予測手法の開発(第 1 報): 小形ガラスチャンバーを用いた基礎実験と予測精度検証, 日本建築学会環境系論文集, 85 巻, 778 号, pp.985-992, 2020
- (5) Alicia Murga, Zhengwei Long, Sung-Jun Yoo, Eisaku Sumiyoshi and Kazuhide Ito: Decreasing inhaled contaminant dose of a factory worker through a hybrid Emergency Ventilation System: Performance evaluation in worst-case scenario, Energy and Built Environment, Volume1, Issue3, pp.319-326, 2020
- (6) Hiroshi Harashima, Eisaku Sumiyoshi and Kazuhide Ito: Numerical models for seamlessly predicting internal diffusion and re-emission of leaked liquid toluene from indoor mortar materials, Journal of Building Engineering, Volume 57, Article 1049761, 2022
- (7) Hiroshi Harashima, Eisaku Sumiyoshi and Kazuhide Ito: Internal diffusion and re-emission of leaked liquid ethyl acetate from mortar materials, Japan Architectural Review, Volume5, Issue4, pp.672-681, 2022
- (8) Shun Ichimiya, Alicia Murga, Sung-Jun Yoo, Eisaku Sumiyoshi, Hiroshi Harashima, Zhengwei Long and Kazuhide Ito: Hybrid emergency ventilation system for controlling inhaled contaminant dose in the case of chemical leakage, Indoor and Built Environment, Volume31, Issue3, pp.696-709, 2022

- (9) 住吉 栄作, 原嶋 寛, 伊藤 一秀 : 高濃度短期暴露リスク評価のための非定常室内濃度分布予測手法の開発(第2報) : 屋内での液体化学物質漏洩を想定した経気道暴露濃度予測, 日本建築学会環境系論文集, 88 巻, 806 号, 2023

[国際会議等]

- (1) Eisaku Sumiyoshi, Takahiro Yamaguchi, Kiyoshi Yamamoto, Eunsu Lim and Kazuhide Ito: CFD Modeling and Parameterization of the Photocatalytic Oxidation Process in Indoor Environments, 1st North American Regional Conference on Healthy Buildings, pp539-542, 2015
- (2) Takahiro Yamaguchi, Eisaku Sumiyoshi, Kiyoshi Yamamoto, Eunsu Lim and Kazuhide Ito: Langmuir-Hinshelwood type kinetics of gas phase photocatalytic oxidation on building material as a function of illumination intensity, 14th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, pp.2075-2076, 2016
- (3) Alicia Murga, Eisaku Sumiyoshi and Kazuhide Ito: Emergency Ventilation System: Displacement versus hybrid push-pull ventilation performance in a factory, The 11th International Meeting on Advances in ThermoFluids, pp.103-106, 2019
- (4) Eisaku Sumiyoshi, Kentaro Sakai, Hiroshi Harashima, Alicia Murga and Kazuhide Ito: Numerical Model for Estimating Transient Air Emissions from Mixed Solution with multiple Chemical Components - Development of Numerical Tools for Health Risk Assessment of High Concentration and Short-Term Exposure, The 11th International Meeting on Advances in ThermoFluids, pp.107-112, 2019
- (5) Kentaro Sakai, Eisaku Sumiyoshi, Hiroshi Harashima and Kazuhide Ito: Numerical Model for Estimating Transient Air Emissions from Mixed Solution considering Temperature Dependence, 21st Cross Straits Symposium on Energy and Environmental Science and Technology, pp.44-45, 2019
- (6) Eisaku Sumiyoshi, Hiroshi Harashima and Kazuhide Ito: Inhalation Exposure Risk Assessment of High Concentration and Short-Term Exposure: Numerical Prediction of Transient Emission Characteristics from Mixed Solution leaked in Indoors, 16th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, pp.127-128, 2020
- (7) Hiroshi Harashima, Eisaku Sumiyoshi and Kazuhide Ito: Small Test Chamber Experiment and Numerical Modeling for Sorption and Re-emission of Leaked Liquid-phase Chemicals on Three Types of Mortar Samples, 16th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, pp.594-595, 2020

【口頭発表】

- (1) 住吉栄作, 山口貴大, 山本清司, Eunsu Lim, 伊藤一秀: Langmuir-Hinshelwood 型光酸化分解反応モデルとパラメータ同定 20L 小型チャンバーによる基礎実験, 日本建築学会九州支部研究発表会, pp.227-280, 2015
- (2) 山口貴大, 住吉栄作, 山本清司, Eunsu Lim, 伊藤一秀: CFD 解析用の Langmuir-Hinshelwood 型光酸化分解反応モデルとパラメータ同定 (第1報) 小形チャンバーによる基礎実験と反応速度定数の同定, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.653-654, 2015
- (3) 住吉栄作, 山口貴大, 山本清司, Eunsu Lim, 伊藤一秀: CFD 解析用の Langmuir-Hinshelwood 型光酸化分解反応モデルとパラメータ同定 (第2報) 実験と CFD 解析を併用したパラメータ同定手法の概要, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.655-656, 2015
- (4) 住吉栄作, 山口貴大, 山本清司, Eunsu Lim, 伊藤一秀: CFD 解析用の Langmuir-Hinshelwood 型光酸化分解反応モデルとパラメータ同定 (第3報) 物理吸着と光触媒反応を分離した改良 LH モデルとパラメータ同定手法の概要, 日本建築学会九州支部研究発表会, pp.233-236, 2016
- (5) 住吉栄作, 坂井健太郎, 原嶋寛, 伊藤一秀: 高濃度短期暴露リスク評価のための室内濃度分布予測と対策 (第1報) 水溶液からの蒸発速度とガス拡散性状の把握, 空気調和衛生工学会講演論文集, pp.117-120, 2018
- (6) 坂井健太郎, 住吉栄作, 原嶋寛, 伊藤一秀: 高濃度短期暴露リスク評価のための室内濃度分布予測と対策 (第2報) 大規模工場での液体化学物質漏洩を想定した非定常シミュレーション, 空気調和衛生工学会講演論文集, pp.121-124, 2018
- (7) 原嶋寛, 住吉栄作, 坂井健太郎, 伊藤一秀: 高濃度短期暴露リスク評価のための室内濃度分布予測と対策 第3報 二成分系混合溶液 (アンモニア及びホルムアルデヒド水溶液) を対象とした液面からの非定常放散量測定, 室内環境学会学術大会講演集, pp.290-291, 2018
- (8) 住吉栄作, 原嶋寛, 坂井健太郎, 伊藤一秀: 高濃度短期暴露リスク評価のための室内濃度分布予測と対策 第4報 気液平衡理論に基づく二成分系混合溶液液面からの非定常化学物質放散モデル, 室内環境学会学術大会講演集, pp.292-293, 2018
- (9) 原嶋寛, 住吉栄作, 坂井健太郎, 伊藤一秀: 高濃度短期暴露リスク評価のための室内濃度分布予測と対策 第5報 温度依存性を考慮した二成分系水溶液からの非定常放散量測定, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.857-858, 2019

- (10) 住吉栄作, 原嶋寛, 坂井健太郎, 伊藤一秀: 高濃度短期暴露リスク評価のための室内濃度分布予測と対策 第 6 報 二成分系水溶液からの放散量推算モデルの提案, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.859-860, 2019
- (11) 坂井健太郎, 住吉栄作, 原嶋寛, 伊藤一秀: 高濃度短期暴露リスク評価のための室内濃度分布予測と対策 第 7 報 温度依存性を考慮した二成分系水溶液からの放散量推算モデルの提案, 室内環境学会学術大会講演集, pp.294-295, 2019
- (12) 原嶋寛, 住吉栄作, 坂井健太郎, 伊藤一秀: 高濃度短期暴露リスク評価のための室内濃度分布予測と対策 第 8 報 実大居室空間内でのエタノール溶液からの気中ガス放散量測定, 室内環境学会学術大会講演集, pp.204-205, 2019
- (13) 住吉栄作, 原嶋寛, 坂井健太郎, 伊藤一秀: 高濃度短期暴露リスク評価のための室内濃度分布予測と対策 第 9 報 二重境膜理論に基づくエタノール溶液からのガス発生量と室内濃度分布の予測, 室内環境学会学術大会講演集, pp.206-207, 2019
- (14) 原嶋寛, 住吉栄作, 伊藤一秀: 各種建築材料に対する液相化学物質の内部拡散および気中放散に関する CFD 解析用の数理モデル 第 1 報 モルタルに対する液相トルエンの含浸および再放散に関する小型チャンバー実験, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.1555-1556, 2020
- (15) 住吉栄作, 原嶋寛, 伊藤一秀: 高濃度短期暴露リスク評価のための室内濃度分布予測と対策 第 10 報 屋内での液体化学物質漏洩を想定した非定常シミュレーション, 空気調和衛生工学会講演論文集, pp.49-52, 2020
- (16) 原嶋寛, 住吉栄作, 伊藤一秀: 各種建築材料に対する液相化学物質の内部拡散および気中放散に関する CFD 解析用の数理モデル その 2 モルタル試験体に対するトルエンの含浸及び再放散実験に関する再現計算, 空気調和衛生工学会講演論文集, pp.81-84, 2021
- (17) 住吉栄作, 原嶋寛, 伊藤一秀: 高濃度短期暴露リスク評価のための室内濃度分布予測と対策 第 11 報 屋内での液体化学物質漏洩と経気道暴露濃度予測, 室内環境学会学術大会講演集, pp.158-159, 2021
- (18) 原嶋寛, 住吉栄作, 伊藤一秀: 各種建築材料に対する液相化学物質の内部拡散および気中放散に関する CFD 解析用の数理モデル 第 3 報 モルタル試験体に対するトルエンの含浸及び再放散実験に関する CFD 解析, 室内環境学会学術大会講演集, pp.92-93, 2021

[報文]

- (1) 住吉栄作, 原嶋寛: 液体化学物質の漏洩を対象としたリスク評価技術, 大林組技術研究所報, No.84, 2020

謝辞

本論文を取りまとめるにあたり、多くの方々のご指導とご協力を賜りました。謹んで御礼申し上げます。

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・伊藤一秀先生には、非常にご多忙な中、懇切丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました。学生時代にお世話になって以来、社会人への道、そして学位取得への道を開いていただきました。心から感謝申し上げます。

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・宮崎隆彦先生には、ご多忙の中、論文審査をお受けいただくとともに大変貴重なご意見を賜りました。心より御礼申し上げます。

東洋大学理工学部建築学科教授・イム ウンス先生には、論文審査をお受けいただくとともに研究生活初期から数多くの示唆と有益なご助言を賜りました。厚く御礼申し上げます。

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・劉城準先生、同助教・久我一喜先生、神戸大学大学院システム情報学研究科特命助教・Alicia Murga 先生には、研究過程において大変有益なご指摘、ご指導をいただきました。ここに深く感謝いたします。

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協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

株式会社大林組技術研究所所長・勝俣英雄氏には博士号取得という貴重な機会を与えていただき、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。

株式会社大林組技術研究所都市環境技術研究部部長・片岡浩人氏には、博士論文作成にあたり、職場の協力体制を構築いただきました。深く感謝申し上げます。

株式会社大林組技術研究所・与謝国平氏には、学位取得に向けて背中を押していただくとともに、多くの励ましを賜りました。心より感謝いたします。

更に、株式会社大林組技術研究所・原嶋寛氏には、研究の進め方や考え方、論文の纏め方に至るまで多岐にわたりご指導とご助言を何度も賜りました。心より感謝の意を表します。

最後に、陰ながら支えてくれた家族と友人たちに心より感謝いたします。