

# 室内空気中における汚染物質の化学反応モデリングと 反応に対する換気除去効果に関する検討

A Modeling of the Chemical Reaction of Indoor Pollutants and a Study of the Ventilation Effect on the Reaction

安 福 勝\*・加 藤 信・介\*・伊 藤 一 秀\*\*・朱 清 宇\*

Masaru ABUKU, Shinsuke KATO, Kazuhide ITO and Qingyu ZHU

## 1. はじめに

室内の揮発性有機化合物濃度分布の数値予測に関して、建材内部の拡散、建材表面での吸脱着および室内での移流・拡散を考慮したモデリングが行われ、室内汚染物質濃度分布予測、ならびに放散速度の時間減衰予測が報告されている<sup>文1,2)</sup>。これらの数値予測の結果は、Chamber実験の結果に対して実用上十分な精度を示すに至っている。

これに対し住宅等における化学物質濃度の実測においては、測定された化学物質濃度と、室内各部位からの化学物質放散フラックスと換気量から予想される化学物質濃度が必ずしも一致せず、「lost TVOC」と呼ばれる現象が確認されている<sup>文3)</sup>。その原因の一つとしては、上記チャンバー実験やシミュレーションでは考慮されていない気中での化学反応による化学物質生成・分解の存在が指摘されている。特に、空気中のOzone [O<sub>3</sub>]は、気中に存在する有機化合物および無機化合物との活発に反応し、各種のFree Radical (遊離基)を生成することが指摘されている。

このような背景のもとに、本報では各種の化学物質反応式を簡易にモデリングし、室内化学物質濃度予測手法に組み込み、OzoneとTerpene類に着目した気中における複数の化学反応、および反応に対する換気除去効果に関する検討について報告する。

## 2. 化学反応モデル

室内空気中における化学反応および反応による生成物質は多種存在する。特に中間生成物質として生成される多種のFree Radicalの寿命は短く、その定性的および定量的な予測は大きな困難を伴う。また計算機シミュレーション上でFree Radicalを詳細に再現することは、現状では必ずしも計算負荷の増大に見合う予測精度が得られることを保証

する訳ではない。以上の経緯から、本報では最終生成物質の濃度を予測するモデリングを組み込むものとする。

### 2.1 室内空気中での気体の化学反応

単分子反応 (Uni-molecular Reaction) と二分子反応 (Bi-molecular Reaction) の2種に大別可能である<sup>文4,5)</sup>。本報で扱った、屋外からの流入やOA機器からの発生が考えられるOzoneと室内建材から放散されるTerpene類の反応は二分子反応に分類される。

### 2.2 化学反応を組み込んだ物質輸送

最も簡易な化学反応のモデリングとしては反応速度定数 (Rate Constant) による反応モデリングがある<sup>文4,5)</sup>。反応物質Aの濃度を [ppb] とすれば、反応物質C<sub>A</sub>の輸送方程式は (1) 式、単分子反応は (2) 式で表される。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial U_j C_A}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} (D_e \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x_j}) + S_A \dots \dots \dots (1)$$

$$S_A = -k_u \cdot C_A \dots \dots \dots (2)$$

ここで、D<sub>e</sub>は有効拡散係数 [m<sup>2</sup>/s]、SはSource Term [ppb/s]、K<sub>u</sub>は一次反応速度定数 (First Order Rate Constant) [1/s] である。

更に、反応による生成物質の濃度 (全生成物質) をC<sub>prod</sub> [ppb] とすると、その時間変化量は (3) 式および (4) 式で表現される。

$$\frac{\partial C_{prod}}{\partial t} + \frac{\partial U_j C_{prod}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} (D_e \cdot \frac{\partial C_{prod}}{\partial x_j}) + S_p \dots \dots \dots (3)$$

$$S_p = k_u \cdot C_A \dots \dots \dots (4)$$

ただし (4) 式は中間生成物の移流・拡散が無視でき、C<sub>A</sub>

\*東京大学生産技術研究所 人間・社会部門

\*\*東京工芸大学工学部

研 究 速 報

表1 Second Order Rate Constant 測定値 (296 ± 2 K)

反応物質	$k_b$ [[1/ppb·s]
Ozone / $\alpha$ -terpinene	$2.1 \times 10^{-4}$
Ozone / d-Limonene	$5.1 \times 10^{-6}$

のシンクが, その場での  $C_{prod}$  の生成となることを仮定している. 反応物質 A と反応物質 B ( $C_B$  [ppb]) が共存する場合には反応物質 B の輸送方程式は (5) 式, 反応物質 A および反応物質 B による二分子反応は (6) 式で表される.

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} + \frac{\partial U_j C_B}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} (D_e \cdot \frac{\partial C_B}{\partial x_j}) + S_B \dots\dots\dots (5)$$

$$S_A = S_B = -k_b \cdot C_A \cdot C_B \dots\dots\dots (6)$$

ここで,  $k_b$  は二次反応速度定数 (Second Order Rate Constant) [1/ppb·s] である.

(5), (6) 式により, Bi-molecular Reaction による物質 A および物質 B の濃度時間変化が算出される. さらに, 反応による生成物質の濃度 (仮想全生成物質) を  $C_{prod}$  [ppb] とすると, その時間変化量は (3) 式および (7) 式で表現される.

$$S_P = k_b \cdot C_A \cdot C_B \dots\dots\dots (7)$$

ただし, (3) 式および (7) 式で表現される  $C_{prod}$  は, 仮想的に物質 A と物質 B が出会った直後にその場で生成されると仮定された最終生成物質濃度を表現する.

Atkinson らによる実験では, 多くの Second Order Rate Constant が測定されている<sup>文6等</sup>. 特に室内空気中での顕著な存在が予想される反応として, 296 ± 2 K における Ozone と Terpene 類の反応における Second Order Rate Constant が測定されている. それらの測定値の一部を表1に示す. 本報の解析は, 全て表1に示す値をもととする.

3. 数値解析概要

精密室内気流模型実験<sup>文7)</sup>で行った居室モデル (図1) を対象として, 流れ場および拡散場を解析する (2次元 (1.5 m × 1.0 m)). 解析条件を表2に示す.

濃度場の解析に関して, Case (a), (b) は, それぞれ流入風速 1.0, 3.0 [m/s] (名目換気時間 0.021, 0.007 [h])

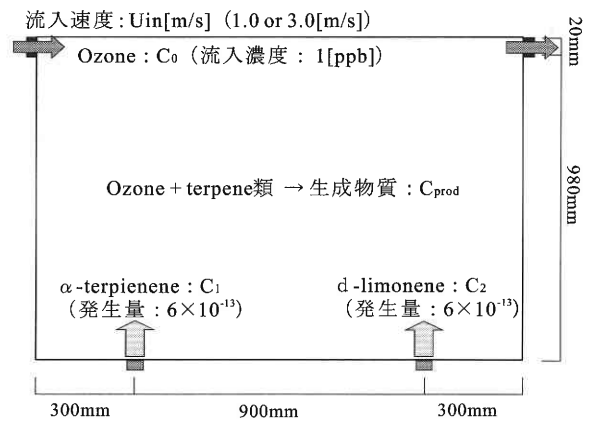


図1 解析対象居室モデル

表2 解析条件

乱流モデル	低 Re 数型 k-ε (abe-nagano) モデル
メッシュ分割	80(x) × 75 (z) <sup>註1)</sup>
差分スキーム	移流項 (風速: QUICK, k, ε: 1次風上)
流入境界	$U_{in}=1.0$ (3.0) m/s, $k_{in}=3/2 \cdot (U_{in} \times 0.015)^2$ , $\epsilon_{in}=C_{\mu} \cdot k_{in}^{3/2} / l_{in}$ , $C_{\mu}=0.09$ , $l_{in}$ =流入口幅の 1/7, $C_{0(in)}=1.0$ ppb
流出境界	$U_{out}$ = (質量保存), $k_{out}$ , $\epsilon_{out}$ =free slip
壁面境界	速度: no slip, $k _{wall}$ : free slip, $\epsilon _{wall} = 2\nu(\partial\sqrt{k}/\partial y)^2$

表3 解析ケース ( $S_c$ は発生量 ( $6.0 \times 10^{-13}$  [m<sup>3</sup>/s]))

ケース名	流入風速	$\alpha$ -terpinene	d-limonene
Case (a-1)	1.0 [m/s] 換気回数 48[回/h] 名目換気時間 0.021[h]	$S_c$ : 反応なし	$S_c$ : 反応なし
Case (a-2)		$S_c$	—
Case (a-3)		—	$S_c$
Case (a-4)		$S_c$	$S_c$
Case (b-1)	3.0 [m/s] 換気回数 144[回/h] 名目換気時間 0.007[h]	$S_c$ : 反応なし	$S_c$ : 反応なし
Case (b-2)		$S_c$	—
Case (b-3)		—	$S_c$
Case (b-4)		$S_c$	$S_c$

に対応する. 吹出口には外気からの Ozone (濃度  $C_0$ ) の流入を想定 (吹出口濃度が 1[ppb]) し, 室内には発生源を 2カ所設定 (発生源 1 および発生源 2) する. Ozone は固体表面で分解するが, 今回その効果は無視した. 名目換気時間 0.007 [h] = 25 [s], 換気回数 144 [回/h] の時に各物

質の完全混合濃度が 1 [ppb] となるよう、発生源 1 からは  $\alpha$ -terpinene (濃度  $C_1$ ) が、発生源 2 からは d-limonene (濃度  $C_2$ ) が定常的かつ同量 ( $6.0 \times 10^{-13}$  [m<sup>3</sup>/s]) 発生すると仮定する。室温は 23°C 一定とした。流入風速及び  $\alpha$ -terpinene と d-limonene の存在の組合せにより設定した解析ケースを表 3 に示す。ただし、Case (a-1), (b-1) の解析に関しては化学反応を考慮しない。Case (a-2) ~ (a-4), (b-2) ~ (b-4) に関しては、オゾンと  $\alpha$ -terpinene (もしくは d-limonene) が反応し生成物質 1 (濃度  $C_{prod1}$ ) (もしくは生成物質 2 (濃度  $C_{prod2}$ )) を生成するとした。

4. 数値解析結果

4.1 流れ場の解析結果<sup>注2)</sup>

流れ場の解析結果 (流線図) を図 2 に示す。

4.2 濃度場の解析結果

完全混合を仮定したケース (Case (a-0) 及び Case (b-0)) と Case (a-1), (a-4), (b-1), (b-4) について、計算開始後 1200 [s] までの各物質の室平均濃度の経時変化を図 3 に示す。Case (a) と (b) で、換気量の差により定常までの時間に差がある。また、完全混合を仮定した場合と本解析のように移流・拡散を考慮した場合とで  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  の定常までの時間及び定常値を比較すると、時間に関しては、前者 (Case (a) : 約 300 [s], Case (b) : 約 100 [s]) と後者 (Case (a) : 約 800 [s], Case (b) : 約 300 [s]) とで 2 倍以上の差がある。移流・拡散を考慮した場合の定常値に関しては、Case (a), Case (b) 共に完全混合濃度の約 1.4 倍の値となった ( $C_1$ ,  $C_2$  の差は発生源の位置の差による)。Case (a-4) について、 $C_0$  が完全混合濃度 1.0 [ppb] より、 $C_1$  が Case (a-1) の  $C_1$  より低いのは反応によるシンク効果を示す。また、Case (a-2) ~ (a-3) と Case (b-2) ~ (b-3) の各物質の室平均濃度の経時変化は、各物質について、Case (a-4) と (b-4) の結果に一致した (Case (a-3) の  $C_0$  については反応によるシンクが少ないので Case (a-1) の結果に一致)。

Case (a-1) における  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_{prod1}$  の分布を図 4 に示す。一定濃度で流入するオゾンの濃度は流入口付近で流入濃度 (1 [ppb]) に近く、の発生源に近い所ほど反応によるシンク効果により低濃度になっている (室中央でも濃度が低いのは、室中央での風速が小さいため移流による物質輸送が行われにくく、物質の局所的な滞在時間が長いのである)。全体としては反応量の大きい所で  $C_0$  は低く、それに対応して  $C_{prod1}$  は高い。

計算開始後 1200 [s] (定常) の時点で各ケース・各物質の室平均濃度と排気口濃度を比較したものを表 4 に示す。まず、物質の発生量、排気口濃度、反応による消費・

生成を検討し、定常であること、物質収支が取れていることを確認した。Case (a) と (b) を比較すると、換気回数の違いによる生成物質生成量への影響が顕著に見られ、両ケースの  $C_1$  (4.08 と 1.36 [ppb]),  $C_2$  (4.32 と 1.44 [ppb]) が (換気回数の違いに応じて) 約 3 倍違うのに対し、 $C_{prod1}$  ( $8.31 \times 10^{-2}$  と  $1.02 \times 10^{-2}$  [ppb]),  $C_{prod2}$  ( $2.41 \times 10^{-3}$  と  $2.69 \times 10^{-4}$  [ppb]) は 8 倍程度違う。更に、両反応の  $k_b$  は約 40 倍違うのに対し、 $C_1$ ,  $C_2$  の定常値には、Case (a) で約 35 倍、Case (b) で約 38 倍の差があった。換気回数が 3

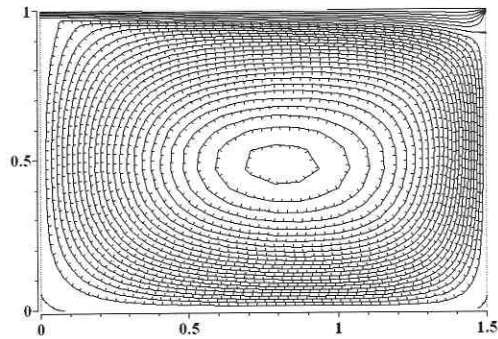
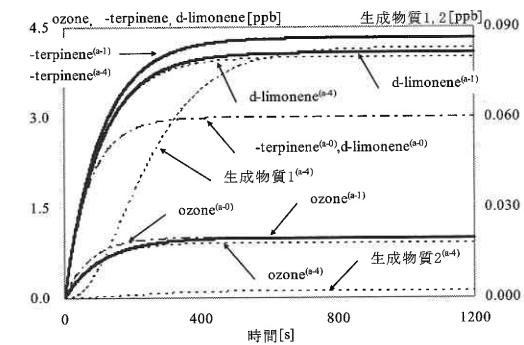
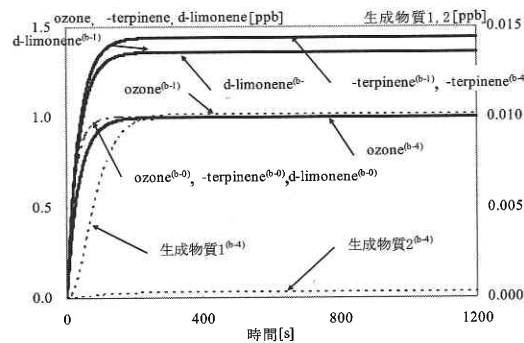


図 2 流線図



(3-1) Case (a-0)、Case (a-1)、Case (a-4) : 名目換気時間 75[s]



(3-2) Case (b-0)、Case (b-1)、Case (b-4) : 名目換気時間 25[s]

図 3 室平均濃度の経時変化

表 4 室平均濃度と排出口濃度 [ppb] (1200 [s])

Case	$C_0$	$C_1$	$C_{prod1}$	$C_2$	$C_{prod2}$
(a-1)	1.00 (1.00)	4.08 (3.00)	—	4.32 (3.00)	—
(a-2)	0.92 (0.94)	3.99 (2.94)	$8.31 \times 10^{-2}$ ( $5.78 \times 10^{-2}$ )	—	—
(a-3)	1.00 (1.00)	—	—	4.32 (3.00)	$2.41 \times 10^{-3}$ ( $1.66 \times 10^{-3}$ )
(a-4)	0.92 (0.94)	3.99 (2.94)	$8.30 \times 10^{-2}$ ( $5.77 \times 10^{-2}$ )	4.32 (3.00)	$2.21 \times 10^{-3}$ ( $1.52 \times 10^{-3}$ )
(b-1)	1.00 (1.00)	1.36 (1.00)	—	1.44 (1.00)	—
(b-2)	0.99 (0.99)	1.35 (0.99)	$1.02 \times 10^{-2}$ ( $7.05 \times 10^{-3}$ )	—	—
(b-3)	1.00 (1.00)	—	—	1.44 (1.00)	$2.69 \times 10^{-4}$ ( $1.85 \times 10^{-4}$ )
(b-4)	0.99 (0.99)	1.35 (0.99)	$1.02 \times 10^{-2}$ ( $7.05 \times 10^{-3}$ )	1.44 (1.00)	$2.66 \times 10^{-4}$ ( $1.83 \times 10^{-4}$ )

(( ) 内の数字は排気口濃度 [ppb])

た場合について考えると、その差は更に顕著に現れ、反応による反応物質の減少と生成物質の増加 (「lost TVOC」及び不快物質生成量の増大) は顕著になると考えられる。また、どの Case を比較しても、複数の反応を考慮したことによる個々の反応への影響は極めて僅かであった (影響の程度は各反応によるオゾンの消費量によると考えられる)。

5. 結 論

- (1) 二分子反応では、換気回数の違いによる生成物質の生成量への影響は非線形的であり、影響の程度は大きい。
- (2) 換気量が多く、反応によるオゾン消費がオゾンの量に大きく影響しない場合、複数の反応を同時に考えたことにより各反応が及ぼす各生成物質の生成量への影響は小さい。換気量が小さい時、その影響の程度は顕著になると考えられる。

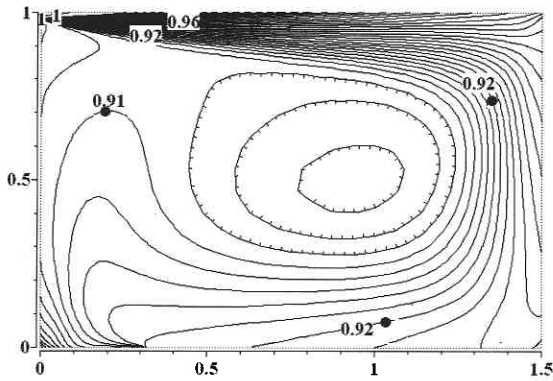
注

- 1) 本解析では、床面近傍において粘性低層まで解析するため壁座標  $y^+ = 10$  以内の所に 3 メッシュ以上確保した。
- 2) 本報では割愛するが、本解析ケースと同条件で行った精密模型実験の結果は、低 Reynolds 数型 k-ε model による解析結果と非常に良く一致し、十分な精度で流れ場を解析すること、CFD 解析結果と実験との対応により、流れ場の性質は (流入風速を 1.0 及び 3.0 [m/s] とした場合の) Reynolds 数に依存しないことを確認した。

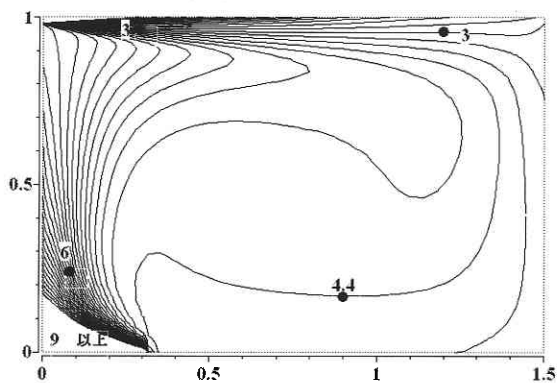
(2002 年 11 月 21 日受理)

参 考 文 献

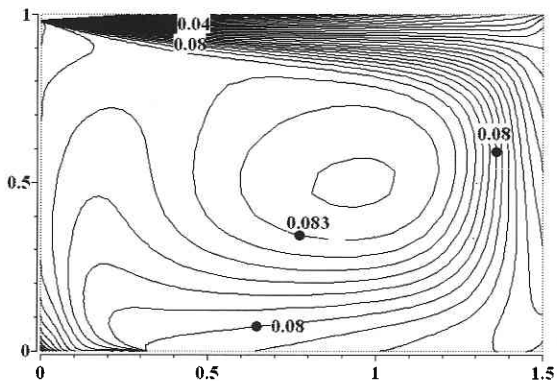
- 1) 伊藤ら, 揮発性有機化合物の化学反応等のモデリングとその数値予測に関する研究 (その 1), 日本建築学会大会学術講演梗概集, 2002.
- 2) 安福ら, 揮発性有機化合物の化学反応等のモデリングとそ



(4-1)  $C_0$  の分布



(4-2)  $C_1$  の分布



(4-3)  $C_{prod1}$  の分布

図 4 室内の濃度分布 (Case(a-1))

倍違い、反応の  $k_b$  が 40 倍違う Case (a) の  $C_{prod1}$  と Case (b) の  $C_{prod2}$  とでは、生成物質の生成量に 310 倍程度の差が生じている。また、Case (b-1) と (b-2) の  $C_0$  にはほとんど差がない (「lost TVOC」がない) のに対し、Case (a-1) と (a-2) を比較すると、 $C_0$  に多少大きな差が見られる (10% 程度の「lost TVOC」)。所で上記の傾向を参考に、換気回数を現実的な隙間換気程度 (1 [回/h] 程度) とし

- の数値予測に関する研究 (その2), 日本建築学会大会学術講演梗概集, 2002.
- 3) Wolhoff P. Volatile Organic Compounds—Source, Measurement, Emissions, and The Impact on Indoor Air Quality, *Indoor Air, International Journal of Indoor Air Quality and Climate*, Supplement No. 3, 1995.
- 4) Nazaroff W and Glen R. Cass. Mathematical Modeling of Chemically Reactive Pollutants in Indoor Air, *Environ. Sci. Technol.* Vol. 20, No. 9, pp. 924–934, 1986.
- 5) Charles J. Weschler and Helen C. Shields. The Influence of Ventilation on Reactions Among Indoor Pollutants, Modeling and Experimental Observation, *Indoor Air*, Vol. 10, No. 2, pp. 92–100, 2000.
- 6) Atkinson R., Hasegawa, D. and Aschmann, S.M., Rate constants for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of monoterpenes and related compounds at 296 K, *International Journal of Chemical Kinetics*, 22, 871, 1990.
- 7) 伊藤一秀, 加藤信介, 村上周三: 換気効率指標の数値解析検証用の2次元室内気流実験 不完全混合室内の居住域換気効率の評価に関する研究: 日本建築学会計画系論文集, No. 534, pp. 49–56, 2000. 8.

### 謝 辞

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