オゾン壁面沈着フラックスの湿度依存性とモデル化

HUMIDITY DEPENDENCE OF OZONE WALL SURFACE DEPOSITION FLUX

原 嶋 寛*, 伊 藤 一 秀**

Hiroshi HARASHIMA and Kazuhide ITO

The concentration of ozone that is present in indoor air depends on the various factors, including outdoor ozone concentration, ventilation rate, wall surface removal (deposition), chemical reactions between ozone and other chemical compounds. One of the specifications of indoor environment is to be surrounded wall surfaces and hence wall surface deposition of indoor ozone has strong impact on indoor ozone concentration. Though plenty of research results concerning surface removal rate of ozone and its numerical modeling have been published, the discussion about humidity dependence of wall surface deposition model for ozone was limited. In this study, humidity dependence of deposition velocity (v_d) and mass accommodation coefficient of ozone were discussed based on experimental results of previous reported study and the revised numerical model incorporated humidity dependence was proposed.

Keywords : *Ozone, Wall Surface Decomposition, Humidity dependence, Numerical model, CFD*

オゾン, 壁面沈着, 湿度依存性, 数値モデル, 計算流体力学

1. 序

室内環境中のオゾン(Ozone)には二面性がある。一つは強い酸化力による室内環境除染のための薬剤としての側面, 一つは健康影響が懸念される汚染物質としての側面であろう。室内空気中のオゾンを対象とした研究のトレンドを俯瞰すれば特に後者の視点での研究蓄積が多い。オゾンに対する暴露と疾病率や致死率に正の相関が見られることは多くの研究者によって報告されており¹⁻⁶⁾, 特に先進諸国では人々の室内滞在時間が長いために室内環境中でのオゾン暴露による健康影響問題が懸念されている⁷⁾。

室内環境中でのオゾン暴露の問題に対する取り組みは, 正確な室内濃度の把握(場の管理)と実際の暴露濃度の評価(個人暴露量の管理)から始まると云えよう。特に室内空気環境設計を行う上での必須技術であるオゾン濃度の数値予測という観点では, オゾン発生源の把握とモデル化, 移流拡散性状の把握に加え, 室内の各壁面や什器表面での沈着現象を正しくモデル化し, 予測評価モデルへの組み込みを行うことが重要となる。オゾンの発生源, 移流拡散, 沈着および他の化学物質との反応現象等を考慮した計算流体力学CFDベースの数値予測手法のモデリングや精度検証に関する研究成果も比較的多く報告されており, 汚染物質としてのオゾン濃度の予測評価手法はある程度研究の方向性が定まりつつあるといえる^{8,9)}。

一方, オゾンの強い酸化力に着目した除染剤としてのオゾン利用

に関しても, 近年盛んに報告されるようになってきている^{10,11)}。医薬品製造および医療分野では, 高い清浄環境が要求される空間の除染に従来はホルムアルデヒドガスを利用する手法が採用されてきた。しかし, ホルムアルデヒドはシックハウス症候群や化学物質過敏症の原因物質とされ, 厚生労働省による室内濃度指針値が規定されていると共に建築基準法でもその室内使用量(正確には建材からのホルムアルデヒド放散量)が規制されている。こうした背景からホルムアルデヒドガスに替わる薬剤や除染法に関する研究が盛んに行われている。オゾンガスの他, 過酸化水素ガス, 二酸化塩素ガスおよび酸化エチレンガス等が代替剤として有力視され議論されている^{12,13)}。ガス体による室内環境除染の基本は, 各壁面や什器表面に存在する各種微生物ならびにウイルスを効率的に殺滅することであり, 空間の濃度, 温湿度および暴露時間などの制御因子と殺滅対象の死滅率との関係性, 即ち除染効率を議論することにある。オゾンは, 室温環境下での種々の微生物やウイルスへの効果が報告されており¹⁴⁻¹⁷⁾, 除染剤として有力な選択肢となりうると期待されている。除染剤としてのオゾン利用に関する大きな課題は, 各種制御因子と除染効率を定量的に評価するための知見が十分に整理されていないことにある。例えばオゾンは湿度の影響を受け易く, 低湿度環境下で除染効率が低下するとの報告がある¹⁸⁾。また, オゾンと殺滅対象となる微生物の反応現象を議論するためには, その基本情報としてオゾンの

* 大林組技術研究所 修士(工学)

** 九州大学大学院総合理工学研究院 准教授・博士(工学)

Obayashi Corporation Technical Research Institute, M.Eng.

Assoc. Prof., Faculty of Engineering Science, Kyushu Univ., Dr.Eng.

各表面への沈着現象の把握が挙げられる。仮に微生物とオゾンとの二次反応現象^(註1)が微生物が付着している建材表面で起こるとするならば、気相側から建材表面へオゾンが沈着した後、もしくは沈着と同時にオゾンと微生物との反応が起こると推察される。すなわち、固有の材料表面へのオゾンの沈着量を精度よく予測することが除染効率を定量的に評価する第一段階と考えられる。

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

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

2. オゾンの壁面沈着モデル

ガス状物質が気中から固体表面上へ移動する現象は、沈着(Deposition)または吸着(Adsorption)と汎用的に表現される。沈着という表現はエアロゾル相を対象とした場合に用いられることが多いが⁽¹⁹⁻²¹⁾、ガス相に対しても用いられる場合がある。また、過酸化水素蒸気については、吸着分解(Decomposition)との表現が用いられている^(22,23)。これまでのオゾンガスを対象とする場合には「沈着」と表現されることが多く^(8,24)、本研究においてもこの表現を踏襲する。

これまでのオゾン壁面沈着モデルは、気相側の参照濃度と壁面沈着相濃度のポテンシャル差を駆動力としたモデル化ではなく、気相側参照濃度と流体性状のみを駆動力として表現したモデル化が主流である⁽²⁵⁾。本研究でもこのモデル化の方針を踏襲する。

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

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

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

沈着速度は表面濃度をゼロとした場合の物質伝達率に相当するため、沈着速度の逆数は、壁面反応に対する物質伝達抵抗と見なすことが出来、室内環境下では流体の輸送抵抗と建材表面での沈着抵抗に大別し、両者の和として次式で表現される^(24,26)。

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

ここで、 r_o は表面での沈着分解に関する全体抵抗(the Overall Resistance)[s/m]、 r_t は流体による輸送抵抗(Transport Resistance)[s/m]、 r_s は表面沈着抵抗(Surface Uptake Resistance)[s/m]、 v_t は輸送現象由来の沈着速度(Transport-limited Deposition Velocity)[m/s]、 v_s は反応現象由来の沈着速度または表面近傍(粘性底層内)の沈着速度(Reaction-limited Deposition Velocity or Surface Deposition Velocity)[m/s]を示す。

(2)式を見れば、沈着速度という概念は建材表面までの流体による輸送と表面反応との相互作用の影響を含んだものと定義できる。この場合においても、粘性底層内の拡散抵抗と平衡沈着濃度の決定に

おいて r_s を考慮するものの、濃度のポテンシャル差を駆動力とする記述ではなく、オゾン壁面沈着後の表面濃度形成効果に関しては r_s に負担させるモデル化となっている。

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

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

ここで、 γ は沈着または反応確率(Mass Accommodation CoefficientまたはReaction Probability)を示し、(4)式で定義される。 C_s は表面近傍の参照濃度[ppm](厳密に言えば、表面から $2\lambda/3$ の距離での参照濃度、 λ はオゾン分子の平均自由行程)を示す。 $\langle v \rangle$ は、Boltzmann velocity[m/s]を示し、(5)式となる。

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

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

ここで、 r_r は固体表面に衝突したオゾンのうち表面で取り除かれる量、 r_c は固体表面へ衝突するオゾンの総量を示す。すなわち γ は固体表面近傍に存在する対象化学物質の吸着分解除去能力を示すものである。また、 k はBoltzmann constant[J/K]、 T は絶対温度[K]、 m は分子の質量[kg]を示す。室温環境下($T=293$ [K])でのオゾンのBoltzmann velocity $\langle v \rangle$ は360 [m/s]程度である。

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

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

また、(2)式の v_t (輸送現象由来の沈着速度)は、以下のような与え方が提案されている^(36,37)。

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

ここで、 u^* は壁面摩擦速度[m/s]、パラメータである Γ は空気動粘性係数、乱流拡散およびオゾンの分子拡散係数の関数として定義される。

これらを整理すると(2)式は以下ようになる。

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

(3)式は平均自由行程スケールで成立する為、CFDを用いた解析に適用する場合、流れ場解析で必要とされる長さスケールと大きな相違が生じる。この点については、 y^+ (Wall Unit)<1の条件下で成立するよう分子拡散係数を用いた補正方法が提案されている((9)式)^(8,9,25)。

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

ここで、 D_o は気中でのオゾンの分子拡散係数[m²/s]、 Δy_1 は壁面第一セルの定義点距離を示す。

Table1 Literature values for deposition velocities, v_d , and mass accommodation coefficient, γ

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

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

3. オゾンの Deposition Velocity (v_d)および Mass Accommodation Coefficient (γ)に関する既往研究

既往研究では、各種建材に対するオゾンの沈着速度 v_d および沈着確率 γ に関する推定結果が数多く報告されており、その代表例をTable1に整理して示す。Table1に示すとおり、オゾンの v_d および γ に関する推定結果は、建材により大きな幅を有していることがわかる。加えて、同一建材でも値にばらつきが確認できる結果となっている。その一因として、チューブ法、チャンバー法といった実験方法の差違、すなわち物質伝達性状が異なる環境下で実験が行われていることや実験時の濃度依存性や温湿度依存性による影響等が推察される。

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

また、オゾンガスをを用いた室内環境除染の報告では、相対湿度の上昇に伴い殺滅対象となる微生物またはウイルスの死滅率が高まるという指摘もある¹⁸⁾。当然のことながら、相対湿度の上昇に伴う微生物の活性・挙動変化やオゾン由来の活性酸素($O_2^{\cdot -}$ や $\cdot OH$)の発生量の増大等も考えられる。しかしながら、相対湿度の上昇に伴う壁面

への沈着フラックスの増大があるとするならば、その影響を定量的に把握することは一定の価値があると考えられる。そこで次節では、オゾンの沈着現象に関する湿度依存性を考慮した沈着フラックスのモデル化を検討する。

4. 湿度依存性を組み込んだオゾンの壁面沈着モデルの提案とパラメータ同定

前述のとおり、オゾンの壁面沈着現象には湿度との依存関係が指摘されている³⁰⁻³²⁾。本節では、湿度との依存関係を再現する数理モデルを検討すると共に、既往研究を参考に検討した数理モデルのモデルパラメータの同定結果を報告する。

4.1 湿度依存性を組み込んだオゾンの壁面沈着モデルの提案

(3)式に示した沈着確率 γ を用いた沈着フラックスのモデル化では、オゾンの熱運動速度の影響を直接考慮している。すなわち、雰囲気温度が上昇すると、(5)式で示したBoltzmann velocity($\langle v \rangle$)が大きくなり、比例してオゾンの壁面沈着フラックスが増大する。Fig.1にBoltzmann velocityと温度 T の関係を示す。 γ は壁面で衝突した一定量のオゾンに対する分解除去割合を示すものであり、この場合定数として扱われることが多い。すなわち、(3)式のモデル化をベースとす

Fig.1 Boltzmann velocity versus temperature

るならば、温度依存性はBoltzmann velocityの変化で表現されていると仮定し、湿度依存性は γ に負担させるが妥当であろう。Grøntoftらは、材料表面に吸着している水分子がオゾンの沈着現象に及ぼす影響に関して、実験結果を基に考察している³²⁾。本報では、気相側(空気側)の湿度が変化した場合に、材料表面の水分子相が変化する(吸着等温線の影響)結果として γ が変化すると仮定し、 γ に対する湿度影響による補正を施す。この場合の γ のモデル化を以下に示す。

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

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

$$f(\phi) = \exp[k_{s\phi} \cdot \phi] \quad (11)$$

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

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

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

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

4.2 湿度依存型モデルのパラメータ同定

本節では、前節で提案した湿度依存性を陽に組み込んだモデルのモデルパラメータ同定を行う。ここではGrøntoftら及びReissらの実験結果を対象とする³⁰⁻³²⁾。Grøntoftらは、空気温度22℃一定の条件下で相対湿度を変化させた場合での v_s の推定結果を報告している。ReissらはLatex paintに関する γ の湿度依存性を報告しているが、空気温度条件は明らかにされていない。しかしながら、彼らの報告は室内環境中でのオゾンの沈着現象を対象としており、温度条件も室温環境下を想定して実施されたものと推察される。本報では室内環境中で表面仕上げ材として使用可能性のあるUntreated woodwork (木材), Wool carpet (ウール素材カーペット), Wall paper (壁紙), Paintings (ペイント), Activated carbon cloth (布状活性炭), Coarse composite panels (複合パネル), Latex paint (ラテックス塗料), Coarse concrete (粗コンクリート), Fine concrete (細密コンクリート)を対象にモデルパラメータの同定を実施する。モデルパラメータの同定のため、(10)および(11)式を以下のように扱う。

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

Fig.2およびFig.3に示した実験結果のプロットに加えて、モデルパラメータ同定結果を重ねて示す。グラフは、縦軸を相対湿度0[-]での v_s または γ で各々を無次元化した値(自然対数軸)、横軸は相対湿度[-]

をプロットしている。図中のパラメータは、最小二乗法による線形回帰分析により同定した。Latex paintについては、相対湿度0.04 [-]での実験値を相対湿度0[-]の値として取り扱った。同定されたモデルパラメータ $k_{s\phi}$ の一覧をTable 2に整理して示す。Fig.2およびTable2に示すとおり、Untreated woodwork, Wool carpet, Wall paper, Paintings, Activated carbon cloth, Latex paintは、相対湿度の上昇に伴い v_s または γ が増大する傾向が確認され、近似式も比較的高い相関関係 ($R^2 > 0.82$) が得られた。Coarse composite panelsの近似精度は前者の材料と比較した場合に若干劣る ($R^2 = 0.66$) もの、湿度依存性に対する傾向は同様である。しかし、Fig.3に示すように、Concrete系の材料に関しては、他の材料とは明らかに異なる傾向を示す。Coarse concreteは相対湿度の増加に伴い v_s の値が減少している。Fine concreteは、相対湿度が0.5 [-] (=50%)で最小となる様相が確認できる。また、石系の材料表面に関しても同様の傾向が報告されている³⁰⁻³³⁾。

Concrete系や石材系の材料に関する沈着速度の湿度依存性に関する一考察として、Grøntoftは水分子が材料表面に単一層を形成すると仮定したモデルを提案している³²⁾。低湿度域では材料表面にオゾンが直接沈着する現象と形成された水分子層にオゾンが沈着する現象が混在するとし、高湿度域では水分子層のみにオゾンが沈着すると仮定している。例えば、木材表面は、相対湿度30%で水分子層が形成され、以降は水分子層にオゾンが沈着する。相対湿度30%以降の沈着速度は、指数関数的な単調増加でモデル化されている。Concrete系や石材系の材料は、相対湿度50%付近で高湿度域へと移行するとされている。また、Grøntoftは前述と異なるアプローチでのモデリングも検討しているが、オゾンの沈着速度の湿度依存性に関する物理化学的メカニズムに関しては、現在でも統一した見解が得られていないのが実情である³⁰⁻³³⁾。

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

4.3 湿度依存性パラメータ $k_{s\phi}$ の γ 型モデルへの適用

本節では、4.2節で整理した湿度依存型の沈着モデルを筆者らが既報で報告している実験結果(γ の同定結果)へ適用する。伊藤らは、8種類の建材を対象としたMass Accommodation Coefficient γ の測定結果を報告している^{34,35)}。実験は、空気温度20±0.1℃、相対湿度30±10%の環境下で実施されている。本節ではPlywoodに関する実験結果を対象に本研究で作成した補正関数を適用し、 γ への湿度依存性を施した γ' を試算した結果をFig.4に示す。Plywoodの γ に対する補正係数は、Untreated woodworkの補正值($k_{s\phi} = 2.05$)を用いた。Fig.4に示す通り、

(A) Untreated woodwork—coarse, soft, fresh

(B) Wool carpet

(C) Wall paper

(D) Paintings—mean of oil and tempera painting

(E) Activated carbon cloth

(F) Coarse composite panel—tree wool, stone wool

(G) Latex paint

(A) Coarse concrete

(B) Fine concrete

Fig.2 Results of model parameter identification based on experimental results (Grøntoft et al. ³¹⁾ and Reiss et al. ³⁰⁾)

Fig.3 Results of model parameter identification for concrete materials (Grøntoft et al. ³¹⁾)

Table2 List of Correction coefficients and correlation coefficients from Fig.2,3

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

Fig.4 Prediction result of mass accommodation coefficient of ozone considering humidity dependence

相対湿度0%を基準とした場合、相対湿度が変化することで γ' は7倍程度の範囲で変動する可能性があることが分かる。既往研究で報告されている沈着速度 v_d や沈着確率 γ の推定実験では、相対湿度10-50%の範囲で一定に制御された環境下で実施されていることが多い。Table 1に示すとおり、オゾンの v_d および γ に関する推定結果には、同じ種類の建材においても推定値にばらつきが見られる。オゾンの沈着現象に対する湿度影響は無視し得ない程度に存在するため、実験や解析の際には湿度条件を明示して結果を示す必要性が高い。

また、オゾンガスをを用いた除染を考えた場合には、高湿度場になるほど殺滅対象の微生物またはウイルスの死滅率が高くなるという知見が報告されている^{12,13,15,18}。殺滅対象が存在する材料表面にオゾンが沈着し、その後、対象との二次反応を仮定するならば、相対湿度の上昇に伴い沈着フラックスが増加し、壁面での沈着相濃度が上昇することで除染効率も上昇する、とのメカニズムが説得性を持つ。

5. 単純モデルルームを対象とした感度解析の概要

本報では前節までに整理した湿度依存性を組み込んだ沈着フラックスモデルの感度と室内のオゾン濃度分布に与える影響を確認するため、単純なモデル室内を対象としたCFD解析を実施する。今回は、実用性を考慮し、RANSモデルでの検討を行う。解析対象は、単純な2次元気流が再現された縮小室モデルとする⁹⁾。

5.1 解析空間

本報で対象とした解析空間の概要をFig.5に示す。解析対象空間は、 $1500^x \times 300^y \times 1000^z$ [mm]の容積を有し、模型奥行き方向(Y方向)には均一となる2次元流れ場(X-Z面)が再現されるように設計されている。本報では既報⁹⁾に従い、2次元流れ場を対象とした検討を行う。

5.2 流れ場解析の概要

境界層粘性底層内の速度プロファイルならびに濃度境界層のプロファイルの詳細に解像するため、低Re型k-εモデル(AKNモデル)による解析を実施する。吹出風速は、 $U_{in}=2.0$ [m/s]とし、吹出気流の乱れ強さは実験値に基づき1.5%とする。メッシュ分割については、壁座標 $y^+=1$ 以内に1メッシュ以上確保している。Table3に流れ場解析に関する数値解析条件を纏めて示す。

5.3 解析ケース

本報では、壁面は断熱断湿条件であるとして定常計算によるオゾン濃度場、温度場および湿度場の解析を行う。オゾン濃度の輸送方程式を解く際、拡散項の乱流シュミット数は1を仮定した。Table4に感度解析ケースの一覧を示す。

既往報告では、空気温度20℃、相対湿度0.3 [-] ±5%の環境下で実験が実施されているため、この温湿度条件を基準ケースとする。空気温度を20℃一定で相対湿度を0、0.3および0.8 [-]の3パターンに分け、濃度場に与える影響を把握する。加えて、相対湿度0 [-]一定の条件における10から50℃の範囲で空気温度を変化させた場合の濃度分布への影響も把握する。解析対象空間の周壁は断熱・断湿条件とし、吹出空気の温湿度を含めて、空間は一様の温湿度分布になる条件とした。模型周壁に設置する建材はPlywoodとし、オゾンの湿度依存型の沈着モデルは(13)式を適用する。(13)式の分母の γ は、絶乾状態での値とする。 γ' について4.3節で検討した値を用いる(Fig.4)。

Fig.5 Outline of two-dimensional test room

Table3 Numerical and boundary conditions

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

Table4 List of sensitivity analysis

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

Fig.6 Velocity magnitude distribution in 2D-test model[m/s]

6. 単純モデルルームを対象とした感度解析結果

6.1 流れ場の解析精度

Fig.6に低Re型k-εモデルによる2次元流れ場の解析結果を、Fig.7には、室内の代表的なラインにおける実験結果と解析結果の比較結果を示す。CFDによる流れ場の解析結果は、実験模型内の流れ場をある程度再現できていることが確認できる。この流れ場を対象に湿度依存性を組み込んだ沈着モデルを組み込んだオゾン濃度場の感度解析を実施した結果を次節以降で報告する。

6.2 オゾン濃度場の感度解析結果

給気口(Supply Inlet)より一定オゾン(1.0ppm)を供給した場合の室内のオゾン濃度分布解析結果をFig.8に示す。室内でのオゾン濃度低下は壁面に対する沈着現象のみより生じる。また、速度と同様のライン上での濃度分布の比較をFig.9に示す。

まず、実験条件と同様の温湿度条件下に設定されたCaseT20RH0.3と実験値を比較すると、若干の差異が確認されたもののその差は概ね15%程度の誤差に収まっている。また、Fig.10には、排気濃度で各ケースを比較した結果を示す。排気濃度では、実験値が0.76ppmに対して解析値は0.75ppmとよく一致した。実験値と解析値の空間分布には若干の差異は見られるものの、本モデルの再現精度は実用上必要十分であると考えられる。

湿度影響は、空気温度を20℃一定とし、相対湿度を0.0, 0.3および0.8[-]の計3ケースで比較した。Fig.8ならびにFig.9に示す通り、湿度に関する濃度場への影響が大きいことが確認できる。

温度影響は、相対湿度0.0[-]で固定し、10, 20, 35および50℃の計4ケースで比較した。Fig.8ならびにFig.9に示す通り、今回の検討範囲内においては、湿度影響と比較して設定温度が濃度場に与える影響は相対的に小さいといえる。

Fig.11には、各面に対する沈着フラックスを解析ケースごとに示す。図中の沈着フラックスは、各面に対する平均値を示している。温度に対する沈着フラックスの差はほぼBoltzmann velocity($\langle v \rangle$)の変化に対応するが、本報で設定した温度範囲における $\langle v \rangle$ の変化は数%程度であり、それ故、沈着フラックス量の変化に与える影響は非常に小さい。温度に関する沈着フラックスについては、CaseT10RH0.0に対してCaseT50RH0.0を比較すると、最大でも2%程度の増大である。湿度については、CaseT20RH0.0に対してCaseT20RH0.8では、沈着フラックスが最大で196%となり、即ち約1.96倍増加する結果となった。

7. 結語

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

- 1) オゾンの沈着速度 v_d およびMass Accommodation Coefficient γ は建材種に対する依存性があると共に、明確な湿度依存性が確認された。
- 2) 建築空間で使用される一般的な建材表面に対する沈着速度 v_d およびMass Accommodation Coefficient γ の湿度依存性は、指

Fig.7 Horizontal and vertical velocity of CFD and measurements⁹⁾

Fig.8 Ozone distribution[ppm]

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

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

Fig.9 Horizontal and vertical ozone profiles of CFD and measurements

Fig.10 Comparison of exhaust ozone concentration

Fig.11 Comparison of deposition flux on each wall surface

数関数型のモデルではほぼ近似可能である。しかしながら、コンクリートや石材系の材料は相対湿度が0.5近辺で反応量が小さくなるとの実験結果が報告されており、反応メカニズムに関する今後の議論が必要である。

- 3) Plywoodにて囲まれた室モデルを想定し、温湿度影響を組み込んだオゾン沈着フラックスモデルの感度を検討した結果、温度影響はほぼ無視できるものの、湿度影響はオゾン沈着量予測に大きな影響を与えることが確認された。特に相対湿度0[-]と0.8[-]の条件では、オゾン沈着フラックス量に約1.96倍の差が確認された。

注

注1) オゾンの微生物に対する作用機構に関する総説や成書等では、オゾンと微生物の反応機構が纏められているが、例えば、オゾンハンドブック³⁹⁾では、「膜タンパク質の酸化変性、細胞膜チャネルの酸化変性、細胞膜破壊が起こると共に、オゾンが膜を透過する。一方、細胞内から細胞質成分が漏出し、タンパク質の酸化変性やDNAの酸化的切断が起こる。これらの総合的な機能破壊により微生物が死滅する」と解説されている。このような現象をマクロにとらえた数値モデルにChick-Watsonモデルがある^{40,41)}。このモデルは、オゾン濃度と微生物濃度の積に二次反応速度定数を乗じる形、すなわち二次反応を仮定したモデル化になっており、第一次近似として必要十分な予測性があるとされる。

参考文献

- 1) Bell ML., McDermott A., Zeger SI., Samet JM., Dominici F.: Ozone and short-term mortality in 95 US urban communities, 1987-2000, JAMA 292, pp. 2372-2378, 2004
- 2) Bell ML, Dominici F., Samet JM.: A meta-analysis of time-series studies of ozone and mortality with comparison to the National Morbidity, Mortality, and Air Pollution Study, Epidemiology 16, pp.436-445, 2005
- 3) Bell ML, Dominici F.: Effect modification by community characteristics on the shortterm effects of ozone exposure and mortality in 98 US communities, American Journal of Epidemiology 167, pp. 986-997, 2008
- 4) Ito K., De Leon SF., Lippmann M.: Associations between ozone and daily mortality, Analysis and meta-analysis, Epidemiology, 16, pp.446-457, 2005
- 5) Lee JT., Cho YS., Son JY.: Relationship between ambient ozone concentrations

and daily hospital admissions for childhood asthma/atopic dermatitis in two cities of Korea during 2004-2005, International Journal of Environmental Health Research 20, pp.1-11, 2010

- 6) Smith RL., Xu B., Switzer P.: Reassessing the relationship between ozone and shortterm mortality in US urban communities, Inhalation Toxicology 21, pp.37-61, 2009
- 7) Chen C., Zhao B., Weschler CJ.: Assessing the influence of indoor exposure to "outdoor ozone" on the relationship between ozone and short-term mortality in U.S. communities, Environmental Health Perspectives 120, pp.235-240, 2012
- 8) Dan Nørføft Sørensen, Charles J. Weschler.: Modeling-gas phase reactions in indoor environments using computational fluid dynamics, Atmospheric Environment, Volume 36, Issue 1, pp.9-18, 2002
- 9) 伊藤一秀, 加藤信介: 各種建材を設置した居室模型内オゾン気中濃度分布の測定と沈着モデルを組み込んだ数値解析, 空気調和・衛生工学会論文集, No. 104, pp.41-50, 2005.11
- 10) 柳宇, 鎌直樹, 池田耕一: 空調システムにおける微生物汚染の実態と対策に関する研究, 第3報オゾンによる殺菌性能に関する基礎的な検討, 日本建築学会環境系論文集, Vol.73, No. 632, pp1197-1200, 2008.10
- 11) 岩村卓嗣, 長野克則, 野上俊宏, 松本紀友, 新谷英晴, 加藤美好, 横井睦巳: オゾンガス滅菌システムの医薬品製造工場への導入効果, 空気調和衛生工学会, No. 184, pp1-10, 2012.7
- 12) 新谷英晴: 製造環境内微生物の測定, 評価及び制御⑦環境菌の滅菌剤, Bokin Bobai, Vol.36, No.11, pp.791-804, 2008
- 13) 星間隆治: 製造環境内微生物の測定, 評価及び制御⑧環境菌の過酸化水素滅菌事例, Bokin Bobai, Vol.37, No.8, pp.581-593, 2009
- 14) Meltem Yesilcimen Akbas, Murat Ozdemir : Application of gaseous ozone to control populations of Escherichia coli, Bacillus cereus and Bacillus cereus spores in dried figs, Food Microbiology, Volume 25, Issue 2, pp.386-391, 2008
- 15) Ahmet Aydogan, Mirat D. Gurol : Application of Gaseous Ozone for Inactivation of Bacillus subtilis Spores, J. Air and Waste Manage. Assoc. 56, pp.179-185, 2006
- 16) Chunchieh Tseng, Chihshan Li : Inactivation of Surface Viruses by Gaseous Ozone, Journal of Environmental Health, 70, 10, pp.56-62, 2008
- 17) Kozo Ishizaki, Nariko Shinriki and Hidetoshi Matsuyama : Inactivation of Bacillus spores by gaseous ozone, Journal of Applied Bacteriology Volume 60, Issue 1, pp. 67-72, 1986
- 18) Mie Sakurai, Ryoji Takahashi, Sakae Fukunaga, Shigefumi Shiomi, Koji Kazuma, Hideharu Shintani : Several Factors Affecting Ozone Gas Sterilization, Biocontrol Science, Vol. 8, No. 2, pp. 69-76, 2003
- 19) 高橋幹二: エアロゾル学の基礎, 森北出版, 2003
- 20) K. Takahashi and M. Kasahara : A theoretical study of the equilibrium particle size distribution of aerosols, Atmospheric Environment, vol.2, Pergamon Press, pp.441-453, 1968
- 21) K. Takahashi, M. Kasahara, M. Ito : A kinetic model of sulfuric acid aerosol formation from photochemical oxidation of sulfur dioxide vapor, Journal of Aerosol Science, Volume 6, Issue 1, pp.45-55, 1975

- 22) Matthew F. Verce, Buvaneswari Jayaraman, Timothy D. Ford, Scott E. Fisher, Ashok J. Gadgil and Tina M. Carlsen : Minimizing Decomposition of Vaporized Hydrogen Peroxide for Biological Decontamination of Galvanized Steel Ducting, *Environ. Sci. Technol.*, 42, pp.5765-5771, 2008
- 23) 田中郁生, 辻勇, 洞田浩文, 伊藤一秀 : 過酸化水素 H₂O₂ の室内濃度分布予測と除染効果のモデル化, 第 1 報壁面吸着分解モデルとモデルパラメータ同定, 日本建築学会環境系論文集, Vol.79, No. 702, pp.671-680, 2014.8
- 24) D. Poppendieck, H. Hubbard, M. Ward, C. Weschler, R.L. Corsi : Ozone reactions with indoor materials during building disinfection, *Atmospheric Environment*, Volume 41, Issue 15, pp.3166-3176, 2007
- 25) Cano-Ruiz, J.A., Kong, D., Balas, R.B., Nazaroff, W.W.: Removal of reactive gases at indoor surfaces. Combining mass transport and surface kinetics, *Atmospheric Environment*, Volume 27, Issue 13, pp.2039-2050, 1993
- 26) Chi P. Hoang, Kerry A. Kinney, Richard L. Corsi: Ozone removal by green building materials, *Building and Environment*, 44, pp.1627-1633, 2009
- 27) Beverly K. Coleman, Hugo Destailats, Alfred T. Hodgson, William W Nazaroff: Ozone consumption and volatile byproduct formation from surface reactions with aircraft cabin materials and clothing fabrics, *Atmospheric Environment*, Volume 42, Issue 4, pp.642-654, 2008
- 28) Mélanie Nicolas, Olivier Ramalho, François Maupetit: Reactions between ozone and building products: Impact on primary and secondary emissions, *Atmospheric Environment*, Volume 41, Issue 15, pp.3129-3138, 2007
- 29) Rolf H. Sabersky, Daniel A. Sinema, Fredrick H. Shair: Concentrations, Decay Rates, and Removal of Ozone and Their Relation to Establishing Clean Indoor Air, *Environmental Science & Technology*, Volume 7, Number 4, pp.347-353, 1973
- 30) Reiss Richard, Ryan P. Barry, Koutrakis Petros: Modeling ozone deposition onto indoor residential surfaces, *Environmental Science & Technology*, Volume 8, No.3, 1994
- 31) T. Grøntoft, M.R. Raychaudhuri: Compilation of tables of surface deposition velocities for O₃, NO₂ and SO₂ to a range of indoor surfaces, *Atmospheric Environment*, Volume 38, pp.533-544, 2004
- 32) T. Grøntoft et al.: The humidity dependence of ozone deposition onto a variety of building surfaces, *Atmospheric Environment*, Volume 38, pp.59-68, 2004
- 33) T. Grøntoft: Dry deposition of ozone on building materials. Chamber measurements and modelling of the time-dependent deposition, *Atmospheric Environment*, Volume 36, pp.5661-5670, 2002
- 34) 伊藤一秀, 加藤信介 : ガラス製境界層型テストチャンバーの開発と Mass Accommodation Coefficient の推定, 日本建築学会環境系論文集, No. 596, pp.37-43, 2005.10
- 35) Kazuhide Ito, DN. Sørensen, CJ. Weschler : Measurements of Mass Accommodation Coefficients Using a Flat-Plate Test Chamber, *Indoor Air 2005, The Tenth International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, Beijing, China, pp.2335-2339, 2005
- 36) G.C. Morrison, W.W. Nazaroff: The rate of ozone uptake on carpet: mathematical modeling, *Atmospheric Environment*, 36, pp.1749-1756, 2002
- 37) G.C. Morrison et al.: Rapid measurement of indoor mass-transfer coefficients, *Atmospheric Environment*, 37, pp.5611-5619, 2003
- 38) J.G. Klenø et al. : Determination of ozone removal rates by selected building products using the FLEC emission cell, *Environ. Sci. Technol.*, 35, pp.2548-2553, 2001
- 39) 宋宮功 : オゾンハンドブック, 日本オゾン協会, 2004
- 40) Chick, H. : *J. Hyg.*, 8, 92, 1908
- 41) Watson, H. E. : *J. Hyg.*, 8, 536, 1908

HUMIDITY DEPENDENCE OF OZONE WALL SURFACE DEPOSITION FLUX

Hiroshi HARASHIMA and Kazuhide ITO***

* Obayashi Corporation Technical Research Institute, M.Eng.

** Assoc. Prof., Faculty of Engineering Science, Kyushu Univ., Dr.Eng.

In spaces that require a high level of cleanliness, such as cleanrooms in factories, museum, healthcare center and hospitals, there is great demand for the development of effective decontamination method in indoor environment. Decontamination by using gas-phase decontaminant agents will be essential when three-dimensional indoor spaces are contaminated by various kinds of chemical and biological contaminants. Various methods for controlling indoor air quality have been proposed and put into practical use. For example, ozone into the air is known as generally used biological decontamination method in Japan. Ozone is practically used for decontamination in hospitals and factories because of its high efficiency in sterilizing microorganisms in indoor spaces, especially on the wall surfaces.

The concentration of ozone that is transported and/or supplied in indoor air depends on the various factors, including outdoor ozone concentration, ventilation rate, wall surface removal (deposition), chemical reactions between ozone and other chemical compounds. One of the specifications of indoor environment is to be surrounded wall surfaces and hence wall surface deposition of indoor ozone has strong impact on indoor ozone concentration. Though plenty of research results concerning surface removal rate of ozone and its numerical modeling have been published, the discussion about humidity dependence of wall surface deposition model for ozone was limited.

In this study, humidity dependence of mass accommodation coefficient of ozone (γ) were discussed based on experimental results of previous reported study and the improved numerical model incorporated humidity dependence was proposed.

In this study, deposition phenomenon of ozone was modeled using a deposition flux equation based on molecular theory and basically position flux was composed of mass accommodation coefficient (γ) which represents the decrease in the rate of ozone colliding with the wall surface, the average thermal velocity $\langle v \rangle$ of ozone and representative ozone concentration in the immediate vicinity of the wall. Here, we proposed revised mass accommodation coefficient (γ) as a function of relative humidity, and the damping functions was estimated by using previous reported experimental results (Grøntoft et al. 2004).

The deposition rate of ozone for the general building materials, e.g. wall paper, carpet, wood and activated carbon cloth, increased according to the increase of relative humidity (RH) in air, and denoted positive correlation with RH. On the other hand, the deposition rate of ozone for concrete decreased according to the increase of RH in air, and showed negative correlation with RH.

(2015年6月10日原稿受理, 2015年11月5日採用決定)