

# 大気中の二酸化炭素濃度の動態に関する研究 (降雨の影響)

平成26年9月

岡山市立京山中学校科学部有志2年

稻田 雅治 賈 元日

## 1. はじめに

昨年度、学内で掲示されていた研究報告書（文献 1）を読み、二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）濃度は植物の光合成や人間活動による CO<sub>2</sub> の排出の影響を受け、1 日の中でも常に変動していることに興味を持った。この研究に使われた CO<sub>2</sub> 濃度の測定値は、近隣の「岡山県生涯学習センター 人と科学の未来館サイピア」で NPO 法人により常時公開されていることを知り、その展示コーナーを訪れて NPO 法人の方とともに濃度変化の傾向を調べていたところ、文献 1 で述べられていた様々な影響（植物の光合成、人間活動、風向等）の他に、降雨による濃度低下もありそうだということが分かった。このため、本研究では降雨が CO<sub>2</sub> 濃度に与える影響とその原因について特に調べることとした。

## 2. 使用する測定値等及び処理の方法

- ① CO<sub>2</sub> 濃度等の測定値は、次の NPO 法人のサイトからダウンロードした。

<http://www.co2sos.net/>

用いられている測定装置は Lutron 電子事業株式会社製の MCH-383SD であり、30 秒間隔で CO<sub>2</sub> 濃度（モル濃度。図 5 の注 2 参照）、気温及び湿度が測定されている。

- ② 考察においては降水量、日照時間等の観測値を用いるが、これら過去の気象データは、次の気象庁のサイトからコピーした。

<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>

- ③ 文献 1 によれば、CO<sub>2</sub> 濃度の測定値に対しては気温補正が必要である。この測定装置は、内部に取り込んだ空気に赤外線レーザーを照射し、その空気中の二酸化炭素分子によるレーザーの吸収量を測定することにより、CO<sub>2</sub> 濃度を求めており。その空気の温度が高い場合、空気の体積が大きくなるため、同じ体積中に含まれる気体分子の数は、その温度に反比例して少なくなる。このため、濃度は変わらなくても測定値は小さくなる。この測定装置は 20°C（絶対温度 293 度）程度で校正されているとのことであったため、次式を用いて気温補正を行った（文献 2）。

$$[\text{補正後濃度}] = [\text{補正前濃度} (\text{測定値})] \times \frac{[\text{測定装置による気温}] + 273}{293}$$

なお、厳密には気圧による補正も必要であるが（気圧に比例して同一体積中の気体分子の数が増えたため）、文献 1 によれば実際の影響は最大でも 2% 程度（これに対し、気温の実際の影響は最大で 8% 程度）であることと、CO<sub>2</sub> 濃度の観測点において気圧は測定されていないこともあり、簡便のため気圧補正は行わないこととした。

また、CO<sub>2</sub> 濃度の測定装置は同時に気温も測定しているため、気温補正においては気象台のデータではなく、測定装置によるものを用いた。

- ④ 測定値は、変化の傾向を視覚的に分かりやすくするため、表計算ソフト（エクセル）を用いてグラフ化した。また、統計分析についても同様にエクセルを用いた。

## 3. 降雨があった日の濃度変化について

### (1) 濃度変化の状況

図 1 に、岡山市内の 2 つの観測点について、降雨があった 2 日間とその前後の日の CO<sub>2</sub> 濃度（10 分間平均値）の変化を示す（濃度の単位である ppm は百万分の 1 を表す）。あわせて、降水量及び日照時間（いずれも 10 分間当たり）も示した。

文献 1 によれば、岡山大学北西観測点の晴れの日（平成 25 年 7 月 9 日）の CO<sub>2</sub> 濃度の変化の特徴として次の囲みのような特徴を読み取ることができる。この特徴は降雨のなかった平成 26 年 5 月 19 日及び 22 日の濃度変化においても見られる。しかし、5 月 20 日の午後から翌朝にかけて降雨があった際には、CO<sub>2</sub> 濃度はほぼ一定になるか（岡山大学北西）または減少しており（岡山駅東）、次の囲みの③（下線部）の特徴とは明らかに異なる。

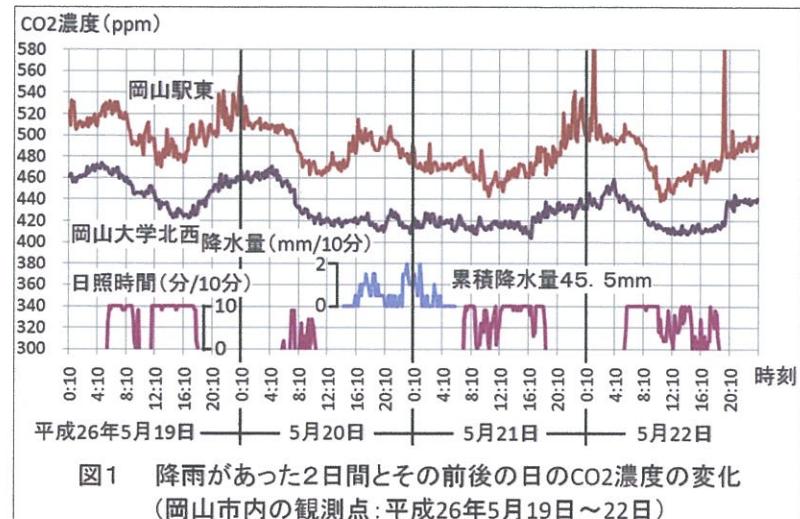


図1 降雨があった2日間とその前後の日のCO<sub>2</sub>濃度の変化  
(岡山市内の観測点:平成26年5月19日～22日)

晴れの日（平成 25 年 7 月 9 日）の濃度変化の特徴（文献 1 を元に要約及び加筆）

- ① 日の出の頃から、植物の光合成の影響によって濃度が下がり始める。
- ② 昼頃から夕方までは、光合成の影響のほかに、人間活動による CO<sub>2</sub> の排出もあり、濃度はほぼ一定か、増減を繰り返す。
- ③ 日没の頃から翌日の日の出の頃までは、人間活動の影響や植物の呼吸等により、濃度が増加する。

また、図 2 には平成 26 年 6 月 2 日以降の 7 日間の例を示す。この例においても、降雨がなかった日（6 月 2 日及び 8 日）や降雨が少なかった日（7 日）は、濃度変化に前記のような晴れの日の特徴が見られるが、3 日から 6 日までは概ね濃度が低いまま推移している。特に、降水量が比較的多い時間帯には濃度が減少しており（6 月 4 日の 12 時過ぎから翌 5 日の 8 時過ぎまでと、6 日の 0 時頃から 9 時頃まで）、これは前記の晴れの日の特徴とは明らかに異なる。

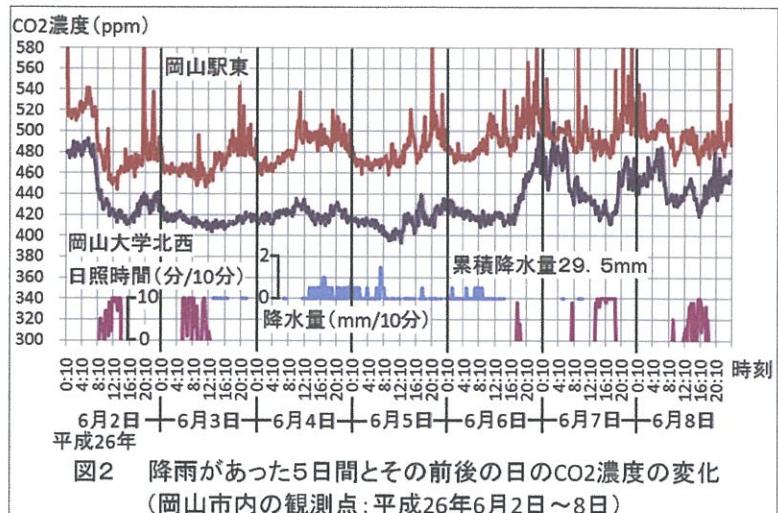


図2 降雨があった5日間とその前後の日のCO<sub>2</sub>濃度の変化  
(岡山市内の観測点:平成26年6月2日～8日)

(注 1) 6 月 3 日の降水量は、記録上は 0.0mm であるが、これは降雨はあったが 0.5mm に満たないという意味であり（文献 3）、この日は 12 時過ぎから断続的に降雨は生じている。また、7 日にも 0.0mm（0.5mm 未満）の降雨があったが、前日の夕方から日照が見られることから、この間の降雨は非常に少なかつたのではないかと想像される。

(注 2) 降水量及び日照時間のデータは、岡山地方気象台のものを用いている。図 3 に示すとおり、岡山駅東観測点はその北東約 750m と比較的近いが、岡山大学北西観測点はその北方向約 3.3km にあるため、気象台の天候と多少異なっている可能性がある。しかし、図 4 に示す平成 26 年 5 月 20 日及び 6 月 5 日の天気図（文献 4）によれば、図 1 及び図 2 における降雨は低気圧の通過による広域的な降雨であり、予測困難な積乱雲による局地的大雨（いわゆるゲリラ豪雨）ではないので、この程度離れていてもほぼ同じ天候であると考えてよいと思われる。

なお、文献5によれば、ゲリラ豪雨（非常に狭い範囲に集中して一度に降る雨）になりやすい天気図は、自分の住んでいる地域の近くに前線が停滞し、日本海または太平洋上に前線を伴わない低気圧（寒冷渦）がある場合とされている。平成26年5月20日及び6月5日の天気図は、これに該当しない。

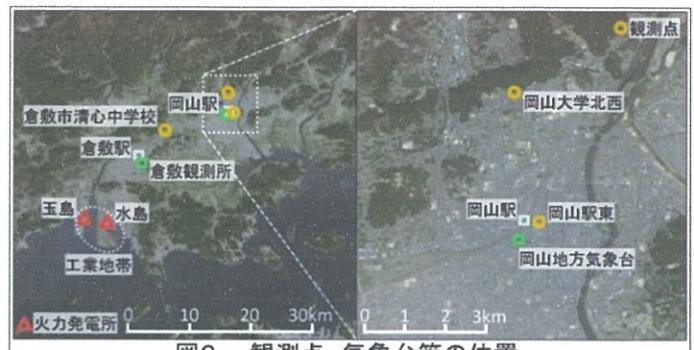


図3 観測点、気象台等の位置

以上のとおり、この2例を見る限り、降雨があった場合にはCO<sub>2</sub>濃度が低下していると考えてよいのではないか。また、図1及び図2によれば、降雨がなくなると比較的早く、降雨が始まる前の濃度レベルに近付いていくことが分かる。

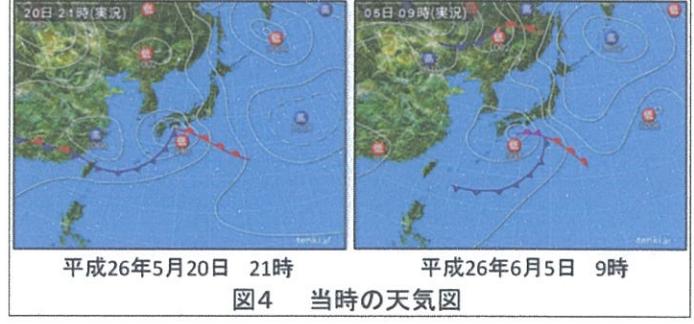


図4 当時の天気図

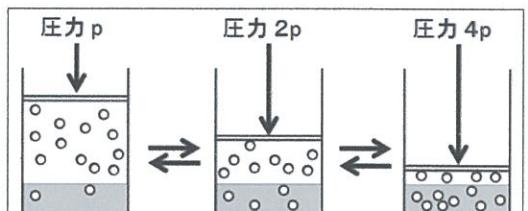
## (2) 濃度低下の要因

降雨があるとCO<sub>2</sub>濃度が下がるのは、気体であるCO<sub>2</sub>が雨水に溶け込むためではないか。

気体が水に溶解することに関する記事をインターネットで検索したところ、文献6にヘンリーの法則に関する記述があった。ヘンリーの法則とは、「水への溶解度が小さく、水と反応しない気体では、温度が一定ならば、溶解度は、水に接しているその気体の圧力（分圧）に比例する」というものである。

図5に、ヘンリーの法則の説明図を示す。同図にあるとおり、「水に溶ける気体の分子の数は、気体の圧力（分圧）に比例する」というのがヘンリーの法則である。

文献7では、様々な気体が水に溶ける場合のヘンリーリー定数が示されている。CO<sub>2</sub>のほかに、大気の主成分である窒素及び酸素についても、温度が25℃の場合のヘンリーリー定数を表1に引用した。



○印は、気体分子を模式的に表したもの。圧力(分圧)が2倍になると、水に溶ける分子の数が2倍になる。

$$p = H \times x \quad p: \text{気体の分圧(atm)} \\ H: \text{ヘンリーリー定数(atm)} \\ (x = p/H) \quad x: \text{気体が溶けた水における気体の物質量の比率}$$

※ ヘンリーリー定数が大きい気体ほど水に溶けにくい  
(水に溶ける気体の物質量はヘンリーリー定数に反比例する)

※ 1atm = 1013 hPa (標準大気圧)

図5 ヘンリーリーの法則  
(図の部分は文献6より引用・加筆)

(注1) 式中のpは、混合気体におけるそれぞれの気体の分圧である。例えば大気（窒素、酸素、二酸化炭素等の混合気体）の場合、その大気が入っている容器に、その大気中の二酸化炭素だけを入れた場合の圧力を、二酸化炭素の分圧という。

(注2) 式中のxは、モル分率と呼ばれ、水とそれに溶けた気体を合わせた物質量（モル数）のうちの、溶けた気体の物質量（モル数）の比率である。モル（mol）とは、物質の分子の数を表す単位で、6×10<sup>23</sup>（6の後に0が23個付く。なお、正確には6.02）という大きな値である。なお、使用されているCO<sub>2</sub>濃度測定装置では、このモル分率（モル濃度）が測定されている。

表1 気体が水に溶ける場合のヘンリーリー定数（25℃の場合）（文献7から引用）

気体	窒素 (N <sub>2</sub> )	酸素 (O <sub>2</sub> )	二酸化炭素 (CO <sub>2</sub> )
ヘンリーリー定数 (atm)	86500	43800	1640

表1によれば、CO<sub>2</sub>は大気の成分の中でも、窒素や酸素に比べると、かなり水に溶けやすいことが分かる。このため、降雨によって新たに地表面付近の大気中に雨水が供給されたとすれば、窒素や酸

素に比べて CO<sub>2</sub> のほうが、雨水に溶け込む比率が多くなり、相対的に大気中の CO<sub>2</sub> の比率（濃度）が下がるということではないか。

### (3) 雨粒への CO<sub>2</sub> の溶けやすさ（上空と地表面での違い）

雨粒は雨雲から落下する途中で、地上から数キロ上空で氷の粒から水滴に変わり、その高度での CO<sub>2</sub> 濃度と圧力に応じて、既にその高度で CO<sub>2</sub> が雨粒に溶け込むものと思われる。それでも降雨があると地表面付近の CO<sub>2</sub> 濃度が下がる（地表面付近の CO<sub>2</sub> がさらに雨粒に溶け込む）のはなぜなのか。

地表面に雨粒が近付くほど、圧力（気圧）は高まる一方で、気温は上昇する。圧力が高まるとヘンリイの法則により CO<sub>2</sub> が溶ける量は圧力に比例して増えるが、一方で、気温が上昇すると CO<sub>2</sub> は溶けにくくなる。文献 7 によると、0°C（上空）の場合の CO<sub>2</sub> のヘンリイ定数は 728atm であり、表 1（25°C の場合で 1640atm）と比べると、25°C（地表面）では溶ける量が約 0.44 倍になる。

地表面の気温を 25°C とし、高度が 100m 上がるごとに 0.65°Cだけ気温が下がるとすると（文献 8）、約 3800m 上空の気温は 0°C となる。高度 3800m での気圧は約 0.77atm である（※）。従って地表面では高度 3800m と比べ、気圧が高いことで、溶ける量は約 1.3 倍 (=1/0.77) になる。

以上により、気温の差による影響（地表面で約 0.44 倍）と気圧の差による影響（地表面で約 1.3 倍）を同時に考慮すると、0.44×1.3=0.57 であり、上空（ここでは約 3800m）よりも地表面のほうが、CO<sub>2</sub> が雨粒に溶ける量は少なくなる。つまり、雨粒は上空で吸収した CO<sub>2</sub> を放出しながら落下することになる。これは、前記(1)の最初に述べた仮説（降雨があると CO<sub>2</sub> 濃度（地表面付近の観測値）が下がるのは、気体である CO<sub>2</sub> が雨水に溶け込むため）と矛盾する。

※ 文献 9 によれば、高度 15km で気圧が 10 分の 1 になるので、高度 3800m の気圧 a は次式により約 0.77atm となる。（次式における 1 (atm) は、地表面の気圧）

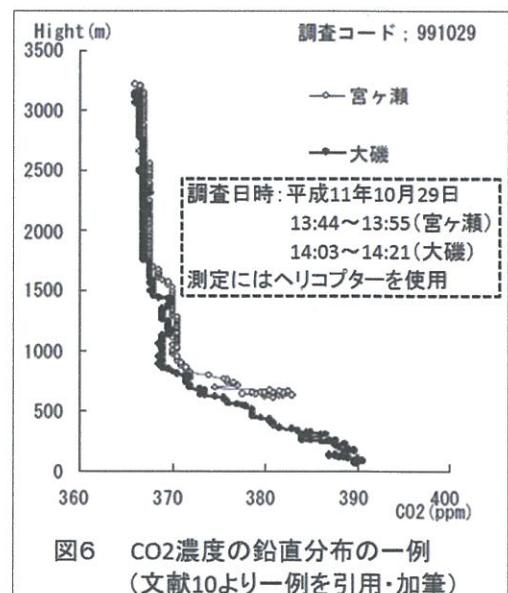
$$a = 1 - ((1-0.1) / 15\text{km} \times 3.8\text{km}) = 0.772 \quad \leftarrow \quad (1-0.1) : 15\text{km} = (1-a) : 3.8\text{km}$$

### (4) 鉛直方向の CO<sub>2</sub> 濃度分布の影響

前記(2)では、上空と地表面とで CO<sub>2</sub> 濃度が変わらないという仮定を暗に置いている。しかし実際には、人間の生活圏では地表面のほうが、濃度が高いことが予想される。これに関する文献をインターネットで検索したところ、図 6 に示す観測結果が公表されていた（文献 10）。

これによれば、高度が 500m～1000m 程度以下で CO<sub>2</sub> 濃度が高くなっていることが分かる。この例は神奈川県の都市での一例であるが、同文献（p66）には「下層域の二酸化炭素の濃度は地上での発生源と地上風の影響を直接的に受けている」との記載があり、人間の生活圏ではどこでも同様の傾向があるものと想像される。

上空よりも地表面のほうが、CO<sub>2</sub> 濃度が高いということは、ヘンリイの法則  $p = H \times$ において、地表面のほうが、p（分圧）が大きいということなので、地表面のほうが雨粒に溶ける CO<sub>2</sub> の量は多くなる。



しかし図 6 によれば、高度約 3000m での濃度（約 366ppm）に対して、地表面付近では 25ppm ほど増えるのみであり（約 391ppm）、倍率はわずか 1.07 (=391/366) である。

前記(2)で求めた、圧力差と気温差を考慮した倍率（0.57）にこれを掛けたとしても、いまだ 1 より小さい（0.57×1.07=0.61）。つまり、地表面のほうが上空よりも雨粒に CO<sub>2</sub> の溶ける量は少ないことになり、いまだ前記(1)の最初に述べた仮説との矛盾は解消されない。

## (5) さらに考慮すべき要素

大気中の CO<sub>2</sub>が雨粒に溶け込むには、一定の時間がかかると思われる。また、上空での落下途中に氷の粒から水滴に変わることについても、気温が 0°C を上回った時点で瞬時に溶けるのではなく、一定の時間がかかると思われる。このほか、CO<sub>2</sub>は雨粒の表面から内部に溶け込んで、雨粒全体に溶け込むのに要する時間は、雨粒の体積（半径の 3 乗に比例）と表面積（半径の 2 乗に比例）の比率の影響（雨粒の大きさの影響）を受けるかも知れない。

このような要素や、雨粒が下方に落下運動をしていること、そのような雨粒が次々と供給され続けること、あるいはさらに何らかの別の要素を考慮しなければ、降雨によって地表面付近の CO<sub>2</sub>濃度の観測値が低下すること（地表面付近の CO<sub>2</sub>が雨粒に溶けること）の説明はできないのかも知れない。これらの時間的要素等については、今回の研究期間中に考慮することは難しかったため、今後さらに考察を深めていきたい。

なお、降雨があると CO<sub>2</sub>濃度が下がることについて述べている文献をインターネットで検索したところ、文献 11 及び文献 12 が見いだされた。

まず、文献 11 では、4 日間のデータの比較ではあるが、「測定日の前日と当日に降雨（10mm/日以上）が確認された日」と「晴れの日（左記以外の日）」に分け、CO<sub>2</sub>濃度の測定値（北九州市及び福岡市それぞれ市内 11 地点）を比較したところ、前者の日のほうが、濃度が低かったとしている（約 70ppm の低下）。また、「二酸化炭素は水溶性なので降雨により大気中の二酸化炭素が減少することが考えられる」という記述があった。

次に、文献 12 では、長野県伊那北高校で平成 25 年 8 月 7 日から 10 月 31 日まで、CO<sub>2</sub>濃度を連続観測したところ、植物が呼吸をして濃度が上昇するはずの夜間に、濃度が減少することがあったとしている。また、その際には短時間に多量の降雨があり、密閉された水槽内での降雨再現実験の結果を踏まえ、CO<sub>2</sub>濃度の低下は雨に CO<sub>2</sub>が溶けたことが原因としている。

いずれの文献についても、降雨があると CO<sub>2</sub>濃度が下がることについて、観測に基づく事実が報告されており、これは今回の研究と一致するものであるが、上空から落下してきた雨粒に、地表面付近でさらに CO<sub>2</sub>が溶け込むメカニズムについては、特に記述はなかった。今回の研究では、そのメカニズムについて、4(3)で一つの仮説を述べる。

## (6) 雨粒への CO<sub>2</sub>の溶解以外に考えられる要因

降雨と CO<sub>2</sub>濃度との関係についてインターネットで検索したところ、次の文献が見いだされた。

文献 13 では、降雨中に地中内の CO<sub>2</sub>濃度を連続観測しているが、その結果、降雨中には地中内の土壤呼吸速度が低下しており、その原因は降雨によって地表面が水で被覆されることによりガス拡散が停止するためとしている。ここで、「土壤呼吸」とは、「土壤中の根呼吸と有機物分解によって生じた CO<sub>2</sub>が土壤表面から放出される現象」のことである（文献 13 の「1. 研究の背景と目的」より引用）。つまり、降雨中には土壤呼吸による地表面からの CO<sub>2</sub>の放出が抑制されるということである。

また同文献の観測結果では、降雨により地温が約 3°C 低下し、土壤中の CO<sub>2</sub>の湧き出し量 자체が低下したケースもあるとの記載がある。ここで、文献 14 では、土壤呼吸速度の連続測定を 1 年間行っているが、その結果、土壤呼吸速度は地中 3cm の地温と高い相関を示し、地温が高くなるにつれて土壤呼吸速度は指数関数的に増大したとしている。つまり、降雨によって地温が下がることによっても、土壤呼吸による地表面からの CO<sub>2</sub>の放出が抑制されるということである。

以上のとおり、降雨によって地表面からの CO<sub>2</sub>の放出が抑制されることは分かったが、これは大気中の CO<sub>2</sub>濃度の上昇が抑制されるのみであり、低下するわけではない。図 1、図 2 や文献 12 にあるように、夜間に CO<sub>2</sub>濃度の低下が見られるためには、吸収要因がなければならない。

このことからも、CO<sub>2</sub>濃度の低下が降雨に起因することは確からしいと思われる。(5)の最後に記述したとおり、そのメカニズムについては 4(3)で一つの仮説を述べる。

以上のほか、雨天における市街地での CO<sub>2</sub>濃度の変化は、人間活動の影響も当然受けている。例えば、降雨により人間活動の停滞が生じるとすれば、これは CO<sub>2</sub>の排出を抑制する要因である。一方で、

雨天では自動車利用が増加するすれば、これは排出増の要因である。

また、降雨がなくなった後には、降った雨が蒸発することによって CO<sub>2</sub> の放出が起こると思われる。一方で、地中に染み込んだ雨水や下水道に流れ込んだ雨水は、蒸発しにくい環境に置かれる。これらのこととは降雨後の CO<sub>2</sub> 濃度の変化（上昇の程度）に影響を与える要因である。

今回の研究では、これらの要因まで調べることはできなかったが、今後さらに考察を深めていきたい。次の 4 では、統計分析によって降雨の影響を考察する。

#### 4. 統計分析による降雨の影響の考察

##### (1) 統計分析の方法及び結果

岡山市内の 2 つの観測点（岡山大学北西及び岡山駅東）について、平成 24 年 8 月 1 日から平成 26 年 7 月 31 日までの 2 年間の観測値を用い、降水量（1 日の累積）と日平均 CO<sub>2</sub> 濃度との回帰分析（※1）を表計算ソフト（エクセル）にて行った。

結果は図 7 及び図 8 のとおりであり、R 二乗値（※2）は非常に小さい値であった（0.0123 及び 0.005）。つまり、降水量と日平均 CO<sub>2</sub> 濃度は、ほとんど関係がないということになる。

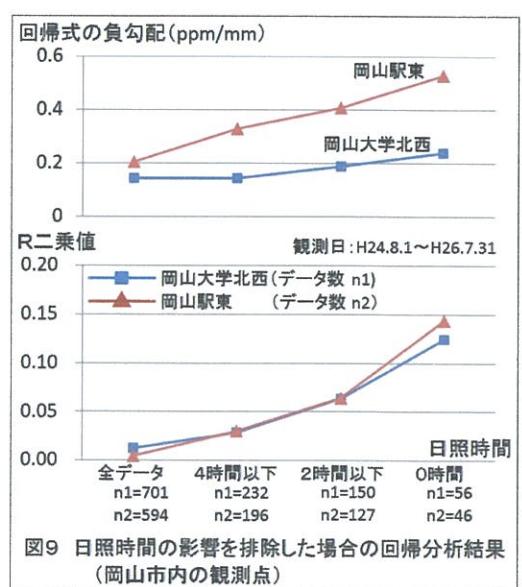
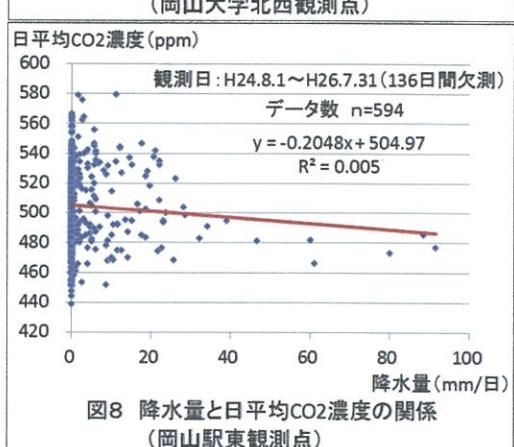
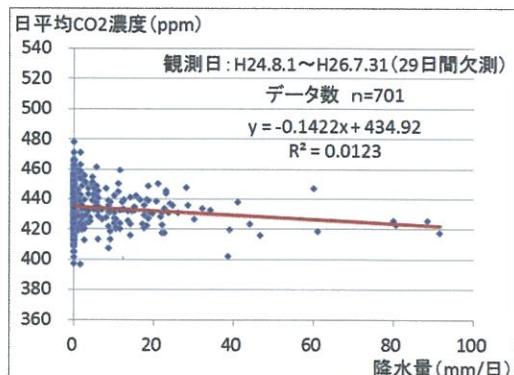
※1 回帰分析とは、簡単に言えば、関心のある変数をその他の変数で説明するために一次関数 ( $Y=a+bX$ ) の形で表して、その関係を調べる統計分析方法。説明する変数が 1 つの場合 ( $Y=a+bX$ ) には単回帰分析といい、複数ある場合 ( $Y=a+bX+cZ+dW+eV+\dots$ ) には重回帰分析という。

※2 R 二乗値の R は相関係数と呼ばれる値であり、2 つの変数がどの程度強い関係を持っているかを示す指標。この R は -1 から 1 の値をとるので、R を二乗した値は 0 から 1 の値をとり、1 に近いほど 2 つの変数の関係が強いとされる。

##### (2) 日照時間（光合成）の影響の排除

前記(1)では、2 年間の全ての観測値を対象としたので、日照があった日のデータも含まれている。日照がある場合、光合成により CO<sub>2</sub> 濃度が低下するため、その影響が入り込んで R 二乗値が小さくなつた（降水量との関係が弱くなつた）可能性がある。このため、段階的に日照時間の影響を取り除いてみた。具体的には、日照時間が 4 時間以下、2 時間以下、0 時間の日のみを対象とした 3 種類のケースについて、同様に回帰分析を行つた。その結果と前記(1)（全データ）の結果をあわせ、図 9 に示す。

図 9 によると、日照時間を短くするにつれて R 二乗値は次第に大きくなつてゐる（降水量と日平均濃度の関係が次第に強くなつてゐる）。これは、日照時間の影響が徐々に排除されたためと考えてよいのではないか。しかし、R 二乗値は最大の場合でも 0.1439（岡山駅東、0 時



間の場合)である。これは、2変数間の関係が強いと言えるレベルではないが、日照時間を短くするにつれてR二乗値が次第に大きくなることについては、理にかなっている。これについては、さらに多数の観測点について分析してみる必要があるため、今回は後記5において、広島市及び銀座5丁目の2つの観測点に関する分析を追加する。なお、図9の上段によると、日照時間を短くするにつれて回帰式の負勾配も次第に大きくなっている(同じ降水量でもCO<sub>2</sub>濃度の低下量が、より大きいということ)。また、岡山駅東のほうが岡山大学北西よりも大きいが、これに関しては次の(3)で述べる。

### (3) 人間活動の影響の排除

前記(1)及び(2)では、1日にわたるCO<sub>2</sub>濃度の平均値を用いている。人間が活動している時間帯は、自動車、火力発電所(電力消費)、製鉄所の高炉、事務所ビルの熱源機器、家庭や飲食店でのガスレンジ等、様々な排出源からのCO<sub>2</sub>排出があり、その影響が入り込んで降水量との関係が弱くなった可能性がある。

このため、CO<sub>2</sub>濃度の平均値及び降水量の累積を取る時間帯を、夜間に限って回帰分析を行う。この場合、日照時間の影響は排除できるので、前記の2年間の全ての日を対象とする。具体的な時間帯としては、夜の時間が最も短くなる夏至の日付近で、岡山市(県庁所在地)における最も遅い日没時刻(19:21)と最も早い日の出時刻(4:51)を目安に、19時から翌日5時までとした場合を「ケース1」とする。また、人間活動がほとんどないと思われる時間帯として、岡山市内のバスが運行を終了する時刻を目安に、23時から翌日5時までとした場合を「ケース2」とする。

その結果と前記(1)(全データ)の結果をあわせ、図10に示す。予想に反し、R二乗値はあまり大きくならなかつたが、回帰式の負勾配については時間帯を絞り込むほど大きくなつた。また、図10のケース2の場合の回帰式の負勾配は、図9の0時間(日照時間)の場合の約2倍となつた。

さらには、図9及び図10とも、回帰式の負勾配は岡山駅東のほうが大きいことが特徴的である(約2倍)。わずか2地点の比較であるため、明確なことは言えないが、駅前繁華街の中にある観測点(岡山駅東)と、郊外の住宅地にある観測点(岡山大学北西)とで、何らかの周辺環境による影響により、差が生じているのかも知れない。

そうしたところ、地表面でCO<sub>2</sub>が消費されるメカニズムについて、NPO法人co2sosの関係者である大学生の方から、次の囲みに記載した仮説をお聞きすることができた。

市街地ではコンクリート舗装やコンクリート製ブロックによる舗装、タイル貼りのためのモルタルなど、セメント材料が多く使われている。硬化したセメントには水酸化カルシウムCa(OH)<sub>2</sub>が含まれており、これは水に少量溶解する。それがコンクリートの表面ににじみ出て、大気中のCO<sub>2</sub>と反応することで炭酸カルシウムCaCO<sub>3</sub>ができる。コンクリート表面に白い汚れが見られることがあるが、これはCaCO<sub>3</sub>が乾燥したものである。また、アスファルト舗装にもその材料として石灰岩の主成分であるCaCO<sub>3</sub>の粉末が使われており、また骨材(碎石)として石灰岩が使われる場合がある。これらCaCO<sub>3</sub>がCO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>O(雨水)と反応して炭酸水素カルシウムCa(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>となることで、大気中のCO<sub>2</sub>分子が少なくなる可能性もある。降雨の際にはこのような化学反応が地表面で起こっている可能性もあり、これがCO<sub>2</sub>濃度の低下する原因になっている可能性がある。

前出の図9及び図10では、いずれも岡山駅東のほうが、岡山大学北西よりも負勾配が大きくなっている(約2倍)。つまり、同じ降水量でも岡山駅東のほうが、CO<sub>2</sub>濃度の低下量が大きい(約2倍)ということである。岡山駅東観測点は駅前繁華街の中にあり、郊外の住宅地にある岡山大学北西観測点に比べると、観測点周辺のコンクリートやアスファルトの量がかなり多いことが予想される。これ

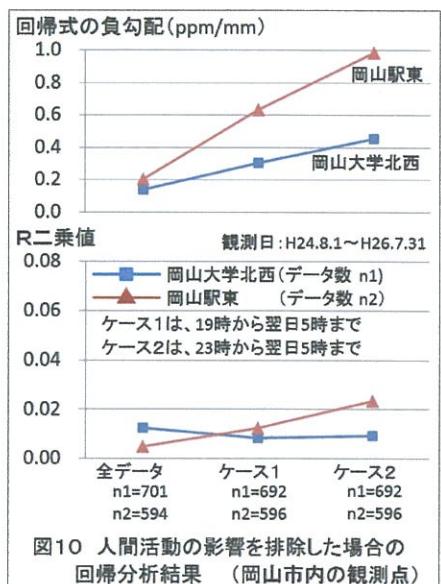


図10 人間活動の影響を排除した場合の回帰分析結果(岡山市内の観測点)

は上記囲み内の仮説と整合する。この仮説に関してさらに調べるため、後記5では、周辺環境が岡山駅東と比較的類似していると思われる広島市内の観測点（大芝小学校北西）と、さらにコンクリート等が多いと思われる銀座5丁目観測点（東京都中央区）の分析を追加する。

ところで、文献15（気象庁のホームページ）では、「雨が降る前と降った後で大気中のCO<sub>2</sub>濃度には違いはない」としている。その理由としては、「CO<sub>2</sub>が地球上に広く分布しており、雲ができる段階で既に雲粒に溶け込んでいるため、実際の観測でも雨の降る前後で大気中のCO<sub>2</sub>濃度の変化は観測されていない」としている。

しかし、気象庁の観測点（綾里（りょうり）、南鳥島、与那国島の3か所）は、いずれも人間活動の影響を受けにくい場所に設けられている（文献16）。また、地表近くでの植物活動や人間活動から受ける影響を小さくするように、地上から約20メートルの高さから取り込まれた空気のCO<sub>2</sub>濃度が測定されている（文献15）。これら観測点では、周辺のコンクリートやアスファルトも少ないと思われ、また、仮に地表面で前記のような化学反応があったとしても、その影響を受けにくいと思われる。

## 5. 統計分析の対象とする観測点の追加

前記4(2)では、岡山市内の2つの観測点に限っては、日照時間の影響を徐々に排除すると、降水量とCO<sub>2</sub>濃度に関するR二乗値が次第に大きくなつたことを述べた。また4(3)では、周辺にコンクリート等が多い環境では、降雨時のCO<sub>2</sub>濃度が、より低くなるのではないかという予想を述べた。これらをさらに調べるために、次の2つの観測点についても統計分析を行う。

- ・広島市観測点（大芝小学校北西）：広島地方気象台の北方向約2.2km

商業施設や住宅が密集している地域であり、環境としては岡山駅東に近い。

- ・銀座5丁目観測点（東京都中央区）：東京管区気象台の南方向約2.5km

商業施設の密集地域。なお、測定装置は複合ビルの8階（地上約25m）に設置されている。

図11に日照時間の影響を徐々に排除した場合の分析結果を示す。広島市観測点の場合、岡山駅東の結果に近いのではないかという予想に反し、回帰式の負勾配及びR二乗値とも、4つの観測点の中では最も小さくなつた。しかし、全体的な傾向は岡山市内の2つの観測点に似ている。

これに対し、銀座5丁目観測点の傾向は明らかに異なる。その原因として考えられることは、銀座は他の観測点に比べて周辺に森林や緑地が少ないとため、日照（光合成）による影響が少ないのでないかということである。

これを確認するため、3(1)に示した図2(CO<sub>2</sub>濃度の10分間平均値の7日間の変化)と同じ期間について、広島市観測点（図12）及び銀座5丁目観測点（図13）についても同様にグラフを作成した。なお、銀座5丁目については中国地方にあった低気圧が概ね2日後に関東地方の南方に到達しているため、期間を後に2日ずらした7日間とした。

図12によれば、広島市観測点のCO<sub>2</sub>濃度は昼間に低下しており、これは前出の図2（岡山市内の2つの観測点）と同様の傾向である。これに対して図13（銀座5丁目観測点）では、日照がある日でも昼間に濃度が大きく上昇しており（100ppm前後）、明らかに傾向が異なる。その原因としては、予想したとおり「周辺に森林や緑地が少ないとため」と考えることが妥当ではないか。また、昼間に濃度が大きく上昇するのは、交通量の増加やビルの空調用熱源機の運転（重油やガスの燃焼）、飲食店の厨房器具によるガス燃焼等が原因と思われる。

なお、いずれの観測点についても降雨時に濃度低下が見られることでは共通している。

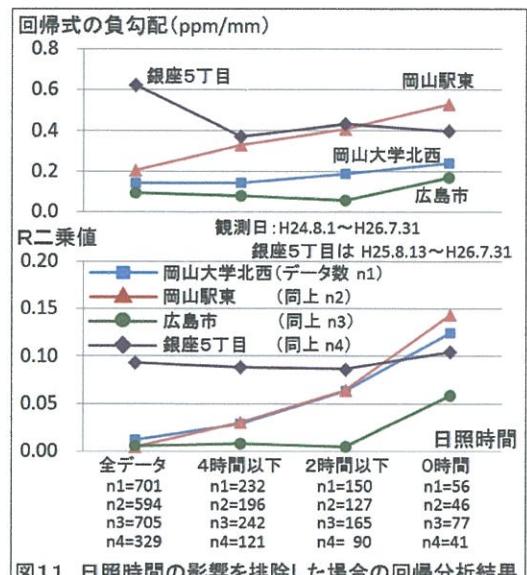


図11 日照時間の影響を排除した場合の回帰分析結果

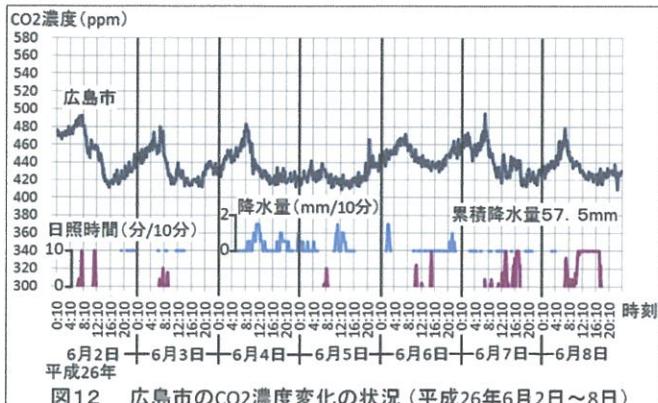


図12 広島市のCO<sub>2</sub>濃度変化の状況(平成26年6月2日～8日)

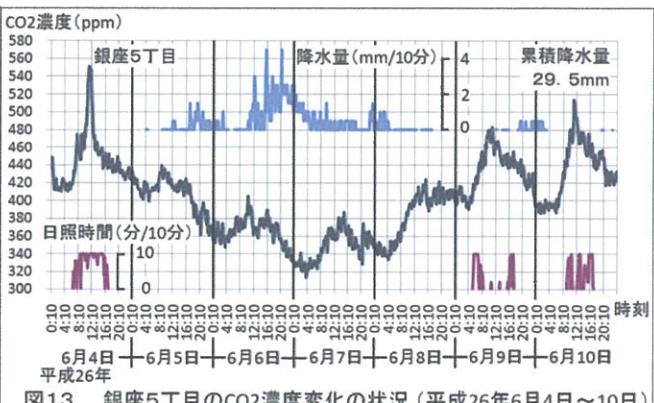


図13 銀座5丁目のCO<sub>2</sub>濃度変化の状況(平成26年6月4日～10日)

図14には、人間活動の影響を排除した場合の回帰分析結果を示す。この場合も銀座5丁目観測点のみ、他の観測点とは異なった傾向が見られる。すなわち、同図中のケース1及びケース2というのは、人間活動の影響を排除するために、回帰分析に用いるCO<sub>2</sub>濃度の平均値及び降水量の累積を取る時間帯を、夜間に限ったわけであるが、その意図には沿わず、全データを用いた場合とそれほど変わらない結果となった。しかし図13を見ると、夜間には濃度が下がる傾向が見られるので、人間活動の影響は、ある程度は排除できているはずである。このような異なる傾向となった原因については、引き続き考察したい。

また、銀座5丁目観測点の回帰式の負勾配が最も大きくなる（同じ降水量でも濃度低下が大きい）と予想したのだが、これも外れる結果となった。「この観測点のみ、高い場所（地上約25m）に設置されているため、地表面での化学反応による濃度変化の影響を受けにくい」と言えるのかというと、図13を見る限りでは、それも言えない。すなわち、降雨の際には、むしろ他の観測点よりも濃度低下が大きいように見受けられる。なお、濃度低下の原因が地表面での化学反応のみとは限らず、交通量の減少や、風により濃度の高い大気が流されてしまった等のことも考えられる。ちなみに、前出の文献11では、北九州市及び福岡市の幹線道路沿いで観測結果について、風速2.0m/s以下と2.1m/s以上の時点の濃度を比較しており、後者のほうが、濃度が低かったとしている。

銀座5丁目観測点がこれら特異な結果を示した原因については、今後詳しく分析したい。

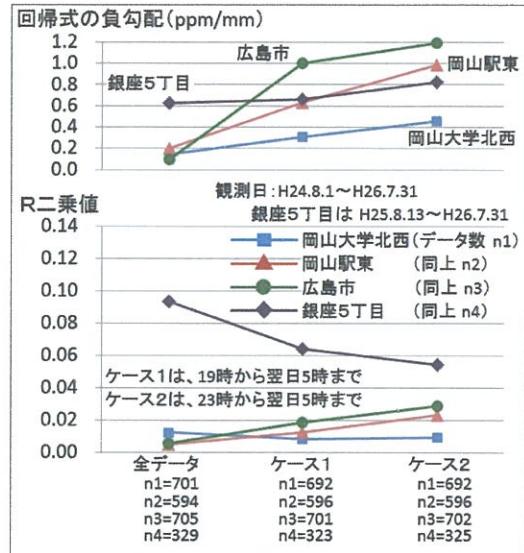


図14 人間活動の影響を排除した場合の回帰分析結果

## 6. 結論

インターネットで一般に公表されているCO<sub>2</sub>濃度の測定値を用い、降雨時の濃度変化を調べた結果、次の結論及び今後の課題を得た。

- ① 降雨があった時間帯にはCO<sub>2</sub>濃度が低下し、降雨がやむと比較的早期に、元の濃度に近付いていくことが分かった。
- ② 降雨があるとCO<sub>2</sub>濃度が低下する原因について、ヘンリーの法則をもとに考察したが、上空と地上での圧力、気温及びCO<sub>2</sub>濃度の違いを考慮しただけでは、説明ができないことが分かった。今後、雨滴にCO<sub>2</sub>が溶解する際の反応速度や、地表面での炭酸カルシウム（コンクリート及びアスファルトに由来）と、雨水及びCO<sub>2</sub>の化学反応等、さらに考えられる要因を考慮し、考察を進めたい。
- ③ 1日の累積降水量とCO<sub>2</sub>の日平均濃度との回帰分析を行ったところ、関係が強いと言えるレベルではなかったが（R二乗値は小さかったが）、日照時間の影響を順次取り除いていくと（全データ、日照4時間以下、2時間以下、0時間の4種類）、多少の例外はあるが全体的な傾向として、次第にR二乗値が大きくなることが認められた。ただし、銀座5丁目観測点については周辺の森林等が少ないと、そもそも日照（光合成）の影響が少なく、分析条件を変えてても結果はあまり変わらなかった。

- ④ 人間活動の影響を排除するため、回帰分析を行う累積降水量と CO<sub>2</sub> の平均濃度を計算する時間帯を夜間に絞り込んだところ（全データ、19 時から翌日 5 時まで、23 時から翌日 5 時までの 3 種類）、予想に反して R 二乗値はそれほど大きくならなかった。しかし、回帰式の負勾配は上記③の場合よりも大きくなり（2 倍程度以上）、また 23 時から翌日 5 時までとしたケースで負勾配が最も大きくなつた。ただし、銀座 5 丁目観測点については、他の観測点とは異なる傾向が見られ（負勾配はそれほど変わらない）、また予想に反して他の地点と同程度の負勾配であったが、今後その原因を究明したい。
- ⑤ 降雨時には、コンクリート等に由来する炭酸カルシウムと、雨水及び大気中の CO<sub>2</sub> が反応して炭酸水素カルシウムが生成されることにより、大気中の CO<sub>2</sub> 分子が少なくなる（濃度が下がる）という仮説については、何らかの検証の方法を今後検討し、ぜひ明らかにしたい。
- ⑥ 今回は、5 リットルのガラス容器にコンクリート片あるいは石灰石を入れ、そこに汲み置きして塩素を抜いた水道水を投入して蓋を閉め、容器内の CO<sub>2</sub> 濃度の変化を測定するという実験を、試験的に数種類行ってみた。この場合、投入した水の温度と、コンクリート片やガラス容器の温度に違いがあると、水の温度が変化する。これにより、例えば水の温度が上昇すると、水に溶け込んでいた大気成分の放出が起こる。CO<sub>2</sub> は酸素や窒素よりも放出されやすいため（ヘンリイ定数が小さいため）、相対的に CO<sub>2</sub> の放出量のほうが勝り、容器内の CO<sub>2</sub> 濃度が上昇する。化学反応による濃度変化のみを測定するには、水の温度変化が起きないような実験条件を整える必要があるが、今回はその調整が難しかつた。実際の降雨の際には、雨水とアスファルト舗装等の温度との違いにより、降り始めた当初は雨水の温度変化が起きてても、ある程度の降水量があれば、そのうち雨水の温度変化はほとんどなくなると思われる。ほか、水道水を汲み置きしておく理由は、水管内で圧力を受けていた水を蛇口から出した場合、減圧により大気が放出されるため、この放出が収まった以降の水を使う必要があるためである。今後、実験方法について、さらに何らかの改良を加え、検証実験を行いたい。

## 7. 謝辞

この研究報告をまとめるにあたっては、NPO 法人 co2sos から多大なるご指導をいただきました。さらに、統計分析に関しては広島大学病院臨床研究部の方から、また化学反応に関しては上記 NPO 法人の関係者である大学生の方から、いずれも貴重なご意見を頂きました。ここに記し厚く謝意を表します。

## 8. 引用文献（下記における URL の参照日は、全て平成 26 年 8 月 2 日）

- 1) 近藤遼太郎: 大気中の二酸化炭素濃度の動態に関する研究, 第 8 回科学の芽賞応募作品, 2013.9
- 2) VAISALA 社: インキュベータ内の CO<sub>2</sub> 測定について—よくある質問と回答, 平成 21 年 9 月, pp1-4
- 3) 気象庁ホームページ: よくある質問集>雨・雪について, <http://www.jma.go.jp/jma/kishou/know/faq/faq1.html>
- 4) 一般財団法人日本気象協会ホームページ: 過去天気>天気図, <http://www.tenki.jp/past/>
- 5) 中日新聞ホームページ: 達人に聞け>城田敦子>ゲリラ豪雨になりやすい天気図, [http://chuplus.jp/blog/article/detail.php?comment\\_id=209&comment\\_sub\\_id=0&category\\_id=187&pl=6702036475](http://chuplus.jp/blog/article/detail.php?comment_id=209&comment_sub_id=0&category_id=187&pl=6702036475)
- 6) 北里大学准教授野島博士（工学）のホームページ: 「気体の性質と圧力」, 平成 23 年度, p10, [http://takahiko.life.coocan.jp/univ/2011/110629\\_gas.pdf](http://takahiko.life.coocan.jp/univ/2011/110629_gas.pdf)
- 7) 兵神装備株式会社: エンジニアズブック 18 版改訂版, p284, <http://ebw.eng-book.com/pdfs/69ef576f2dbf36449ca17c83fd95bbe7.pdf> (液体への気体の溶解度 (1/3), p1)
- 8) 石井（東大名誉教授、総合科学技術会議議員（当時））他: 地球温暖化研究の最前線 環境の世紀の知と技術 2002 総合科学技術会議地球温暖化研究イニシアティブ気候変動研究分野報告書 第 2 章「【※7】気温減率」, 財務省印刷局, 平成 15 年 3 月 20 日, p54, [http://www8.cao.go.jp/cstp/project/envpt/pub/GW\\_report/02\\_02\\_50.pdf](http://www8.cao.go.jp/cstp/project/envpt/pub/GW_report/02_02_50.pdf)
- 9) 気象庁ホームページ: 知識・解説>大気の構造と流れ, <http://www.jma.go.jp/jma/kishou/know/whitep/1-1-1.html>
- 10) 相原他: 神奈川県における温室効果ガスとしての二酸化炭素濃度の鉛直構造について, 神奈川県環境科学センター業務報告 平成 14 年版 第 25 号, 平成 14 年 10 月, pp64-72
- 11) 坂本他: 北部九州の都市における道路沿い大気中二酸化炭素濃度の分布と要因, 九州女子大学紀要 第 33 卷 4 号, 昭和 63 年 3 月, pp31-40
- 12) 長野県伊那北高校ホームページ: 「伊東他: 2013 年度 CO<sub>2</sub> 屋外観測に対する考察 ~雨による CO<sub>2</sub> 濃度上昇の抑制~」, [http://www.nagano-c.ed.jp/ina/B\\_educationalinfo/2013/03/2013\\_kadaikenkyuuhappyou/2013CO2soto.pdf](http://www.nagano-c.ed.jp/ina/B_educationalinfo/2013/03/2013_kadaikenkyuuhappyou/2013CO2soto.pdf) (教育情報>理数科 課題研究)
- 13) 堀田他: 降雨イベント中の土壤中二酸化炭素濃度と土壤呼吸速度の変化、東京大学農学部演習林報告 第 123 号, 平成 22 年 7 月 25 日, pp17-32
- 14) 安井他: 筑波大学構内アカマツ林床における土壤呼吸速度と微気象環境の日変化・季節変化特性, 筑波大学水理実験センター報告 18, 平成 5 年 12 月, pp77-91
- 15) 気象庁ホームページ: よくある質問集>地球温暖化について, <http://www.jma.go.jp/jma/kishou/know/faq/faq6.html>
- 16) 気象庁ホームページ: 各種データ・資料>地球環境・気候>温室効果ガス>二酸化炭素>二酸化炭素濃度の経年変化, [http://ds.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/ghgp/co2\\_trend.html](http://ds.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/ghgp/co2_trend.html)