

分析手法の違いによるCOD (Chemical Oxygen Demand ; 化学的酸素要求量) 分析値の差異

梅田智樹*1・清本容子*2・久野勝利・田中勝久*3

A comparison of two COD analyses methods and their differences in analysis values

Tomoki UMEDA, Yoko KIYOMOTO, Katsutoshi KUNO, and Katsuhisa TANAKA

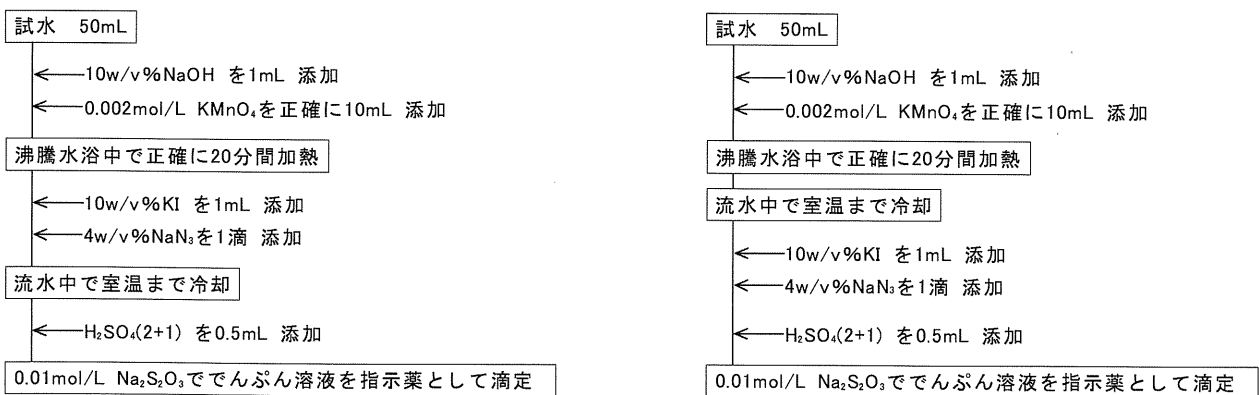
Seawater samples from Ariake Sound, obtained from the innermost western part of the Sound in Saga area and off Konagai-cho in Nagasaki area, were analyzed using the two COD analyses methods. One method was the alkalinity method based on *Environmental Quality Standards for Water Pollution* (EQS-method), the other, based on *Revised edition Guidelines for Water Pollution Surveys* (GL-method). Results showed that COD values obtained using EQS-method (COD_{EQS}) were higher than those using GL-method (COD_{GL}) by 0.61 ± 0.33 mg/L (Mean \pm S.D.). Mg^{2+} was identified as the agent that caused the difference between the two analysis methods. In addition, it was deduced that COD_{EQS} may have been affected by Mg^{2+} when the salinity of the seawater sample was above 16, meaning Mg^{2+} concentration was 24.26 mmol/L.

A conversion equation from COD_{EQS} to COD_{GL} and vice versa was calculated from a multiple regression analysis between the salinity, COD_{EQS} and COD_{GL} of samples in the present study with salinities that were higher than 16. The resulting equation was also verified reliable.

1 はじめに

塩化物イオンが多量に含まれている海水のCOD分析については、アルカリ性過マンガン酸カリウム法(以下、アルカリ性法)による分析が一般的である。現在、新漁業管理制度推進事業に基づく有明海浅海定線調査での

COD分析は、福岡県および佐賀県では「水質汚濁に係る環境基準(環境省告示1971)¹⁾」に基づいたアルカリ性法 [alkalinity method based on *Environmental Quality Standards for Water Pollution* (EQS-method)] (以下、告示法)、長崎県および熊本県では「水質汚濁調査指針²⁾」に基づいたアルカリ性法 [alkalinity method based on *Revised edition Guidelines for water pollu-*



告示法

指針法

図1 アルカリ性法の分析フローチャート

*1佐賀県玄海水産振興センター

*2(独) 水産総合研究センター西海区水産研究所

*3(独) 国際農林水産業研究センター

tion surveys (GL-method)] (以下、指針法)で行われている。

上記分析手法の違いは、図1に示すように沸騰水浴後のKI溶液および NaN_3 溶液の添加が、告示法では冷却前、指針法では冷却後ということにある。山田³⁾は、これら手法の違いによりCOD分析値に差が生じ、この差はCOD値の低い海水のみにみられ、COD値の高い海水にはみられないこと、ブランク値には差がないことなどを指摘している。

本研究では、告示法と指針法により生じるCOD分析値の差異について、検証および解析を行った。

II 材料と方法

1 分析手法間のCOD分析値の差異の検証

2005年5月～2006年3月に、有明海湾奥部西部の佐賀県海域から長崎県小長井町地先の汽水域を含む海域(図2)で、佐賀県有明水産振興センター(以下、有明センター)と独立行政法人水産総合研究センター西海区水産研究所が実施した調査で採取した海水のCODを告示法と指針法で分析し、両手法の分析値の差異について検証した。

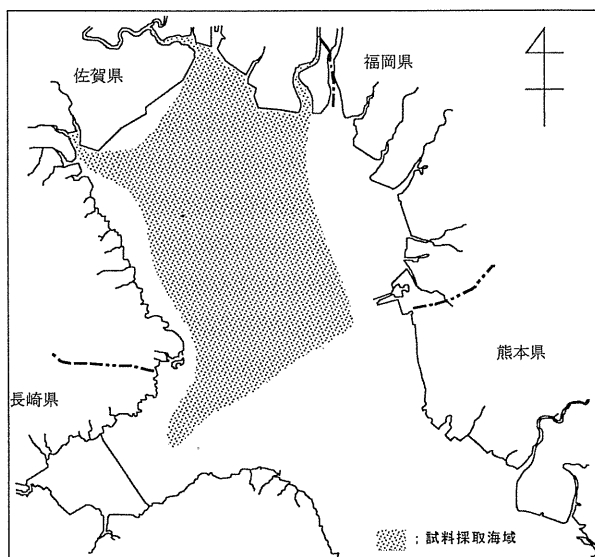


図2 COD分析試料採取海域

2 COD分析値の差異を生じさせる原因の究明

1) 原因物質の特定

両手法の分析値の差異がCOD値の低い海水のみにみられ、純水を用いるブランク値には差がないとされていること³⁾より、海水中に含まれる有機物以外の何らかの成分がアルカリ性法によるCOD分析値に影響を及ぼし

ていると想定された。そこで、有機物を含まない塩類溶液を告示法と指針法で分析し、両手法のCOD分析値に差異を生じさせる物質の特定を行った。試験に用いた溶液は、市販の人工海水(SEALIFE;株式会社マリンテック)、NaClをベースとした簡易人工海水⁴⁾、および海水中の主要イオン7種⁵⁾(Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , HCO_3^-)のうち2種のイオンによる7種の塩類溶液(NaCl , MgSO_4 , NaHCO_3 , MgCl_2 , Na_2SO_4 , CaCl_2 , KCl)で、各塩類溶液の組成は表1に示した。

2) 原因物質の濃度の影響

本研究の検証海域である有明海湾奥部西部海域は流入河川の影響を強く受けており、塩分の変動がきわめて大きいことから、COD分析値に影響を及ぼす海水中の成分について、その濃度範囲を特定する必要がある。そこで、II-2-1)の実験で特定された物質が塩分0～35の海水に相当する濃度(以下、相当塩分)になるよう作成した塩類溶液(相当塩分0は純水)を試水とし告示法と指針法によるCOD分析を行った。

3) COD負荷量の影響

塩分の違いに加え、COD負荷量の違いが両手法の分析値の差異に与える影響についても検討を行った。海水中の主要イオン7種⁶⁾が相当塩分10, 20, 30, 35になるように調整した塩類溶液および純水を試水とし、グルコース(COD負荷物質)を5, 10, 15, 20, 25, 30mg/Lとなるように添加した区およびグルコース無添加区を設定し、告示法と指針法による分析を行った。なお、各相当塩分中の主要イオン7種の組成を表2に示した。

3 告示法と指針法によるCOD分析値の統合

前述のとおり、現在有明海では県によって告示法もしくは指針法のいずれかで海水のCOD分析が行われているため、4県で分析されたCOD値を用い有明海全域の環境評価を行う場合、分析手法の違いによるCOD値の差異が問題となる。そこで、II-1)で得られた分析データを用い、重回帰分析により両手法間のCOD値換算式を作成した。また、作成した換算式の評価を行った。

なお、重回帰分析はMicrosoft® Excel 2000の分析ツールにより行った。

III 結果及び考察

1 分析手法の違いによるCOD分析値の差異

図2に示した海域で採水した海水の塩分及び告示法によるCOD分析値(以下、 COD_{EQS})と指針法によるCOD分析値(以下、 COD_{GL})の一覧を付表に、結果の概要を

表1 市販人工海水、簡易人工海水及び主要イオン7種による塩類の組成

	イオン濃度 (単位; mmol/L)							備 考
	Cl ⁻	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	
市販人工海水*1	479.51	404.53	22.90	49.37	8.73	8.95	—	マリンテック製SEALIFE, メーカー公表データ (含有主要イオン以外は省略)
簡易人工海水*2	530.43	531.03	40.58	40.58	—	—	0.43	
NaCl	530.43	530.43	—	—	—	—	—	簡易人工海水中のCl ⁻ と同濃度
MgSO ₄	—	—	40.58	40.58	—	—	—	簡易人工海水と同濃度
NaHCO ₃	—	0.43	—	—	—	—	0.43	簡易人工海水中のHCO ₃ ⁻ と同濃度
MgCl ₂	40.58	—	—	40.58	—	—	—	簡易人工海水中のMg ²⁺ と同濃度
Na ₂ SO ₄	—	40.58	40.58	—	—	—	—	簡易人工海水中のSO ₄ ²⁻ と同濃度
CaCl ₂	10.23	—	—	—	10.23	—	—	塩分35の海水中のCa ²⁺ と同濃度*3
KCl	9.97	—	—	—	—	9.97	—	塩分35の海水中のK ⁺ と同濃度*3

* 1) マリンテック製SEALIFE, メーカー公表データ (含有主要イオン以外は省略)

* 2) Parsons (1984), NaCl (31g) + MgSO₄·7H₂O (10g) + NaHCO₃·H₂O (0.05g)/純水 1 L

* 3) 堀部純男, 坪田博行 (1970)

表2 海水主要イオン7種の相当塩分別組成

相当塩分	イオン濃度 (単位; mmol/L)*						
	Cl ⁻	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻
35	545.79	468.03	28.21	53.08	10.23	9.97	2.30
30	467.82	401.17	24.18	45.49	8.77	8.55	1.97
20	311.88	267.45	16.12	30.33	5.85	5.70	1.31
10	155.94	133.72	8.06	15.16	2.92	2.85	0.66

*) 堀部純男, 坪田博行 (1970)

表3に示した。また, COD_{EQS}をx軸, COD_{GL}をy軸とした散布図を図3に示した。

今回の調査対象海域における告示法と指針法のCOD値を比較すると, 両分析結果の間には強い正の相関 ($R^2=0.9082$ $n=380$) があることが確認されたが, COD_{EQS}はCOD_{GL}より 0.61 ± 0.33 mg/L (Mean \pm S.D.) 高かった。このようにCOD_{EQS}がCOD_{GL}よりも高めの値となること, ブランク滴定値にはほとんど差がないこと, また図3をみると海水の塩分が高い方がこの傾向が目立つこと等は山田³⁾の指摘と一致した。

2 COD分析値の差異を生じさせる原因の究明

1) 原因物質の特定

有機物を含まない塩類溶液を告示法と指針法で分析した結果を表4に, また同表に記載した各溶液のCOD_{EQS}とCOD_{GL}の関係を図4に示した。

NaCl, NaHCO₃, Na₂SO₄, CaCl₂及びKClの各溶液では, 両手法間の差は0.03~0.3mg/Lと小さかった。一方, 市販人工海水, 簡易人工海水, MgSO₄溶液及びMgCl₂溶液ではCOD_{EQS}の方がCOD_{GL}より0.64~1.90mg/L高く, 両手法間に有意水準5%の検定で有意な差が認められた。

分析結果に有意な差が認められた後者4種類の塩類溶液に共通して含まれている成分はMg²⁺のみであることから, 両手法によるCOD分析値に差異を生じさせる原因

物質としてMg²⁺を特定した。

2) 原因物質の濃度の影響

III-2-1)の結果を受け, Mg²⁺を含む塩類のうちCOD_{EQS}とCOD_{GL}の差が最も大きかったMgCl₂溶液について, 各濃度段階の試水を作成して告示法と指針法による分析を行った結果を図5に示した。

Mg²⁺は海水中の主要化学成分中3.68w% (塩分35で1.29 g/kg; 53.08mmol/L)含まれているが⁵⁾, 実験の結果, Mg²⁺濃度24.26mmol/L (相当塩分16)程度までは両分析手法の結果には差がみられなかった。これは図3において塩分16以下の海水ではCOD_{EQS}とCOD_{GL}がy=xの直線付近に分布していたことと符合するものである。

一方, Mg²⁺濃度が24.26mmol/L (相当塩分16)を超える場合は, COD_{EQS}はCOD_{GL}よりも明らかに高くなっており, 指針法はほとんど塩分の影響を受けないが告示法は塩分の影響を受けること, その影響は塩分が16を超えるあたりから出始め, 塩分が高くなるほど影響は大きくなることが明らかとなった。

以上のことから, 分析手法の異なるCOD値を比較する場合その調査海域の塩分を考慮しなければならず, 特に塩分が16を超える海域 (有明海のほぼ全域) では, COD値が低い時は両手法の分析結果の差が大きくなることに留意しなければならない。

表3 2005年5月～2006年3月の有明海湾奥西部から小長井町地先の海水のCOD分析結果の概要一覧

データ	COD (mg/L)				ブランク滴定値 (mL)		
	塩分	COD _{EQS} (A)	COD _{GL} (B)	値差* (A-B)	告示法 (A)	指針法 (B)	値差 (A-B)
平均	27.716	1.94	1.33	0.61	9.77	9.78	-0.01
最大	32.931	7.45	8.05	1.66	9.99	10.03	0.14
最小	0.299	0.65	0.21	-0.61	9.43	9.41	-0.15
標準偏差	5.505	1.00	1.08	0.33	0.13	0.14	0.07
データ数 (a)	380	380	380		47	47	
COD値3mg/L未満 (b) (環境省告示基準)		340					
割合 (% ; b/a*100)		89.5%					

*) 表内の数値は、別添付表からの抜粋であり、各数値の詳細については、別添付表を参照。

表4 有機物を含まない市販海水、簡易人工海水及び海水中主要7イオン2種結合塩溶液の告示法及び指針法による分析値の分布

	COD _{EQS} (mg/L) (A)	COD _{GL} (mg/L) (B)	値差 (mg/L) (A-B)
MgCl ₂	1.79	-0.11	1.89
MgSO ₄	1.09	-0.17	1.26
簡易人工海水	0.90	-0.12	1.02
市販人工海水	1.02	0.03	0.99
Na ₂ SO ₄	0.20	-0.10	0.30
NaCl	-0.05	-0.12	0.08
NaHCO ₃	0.09	0.05	0.04
CaCl ₂	0.12	0.09	0.03
KCl	0.01	0.19	-0.18

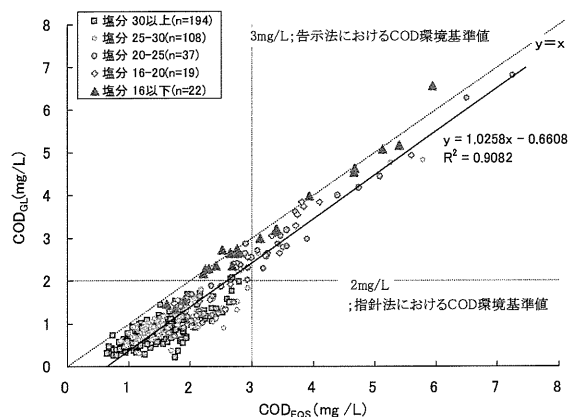


図3 2005年5月～2006年3月の有明海湾奥西部から小長井町地先のCOD_{EQS}とCOD_{GL}の比較

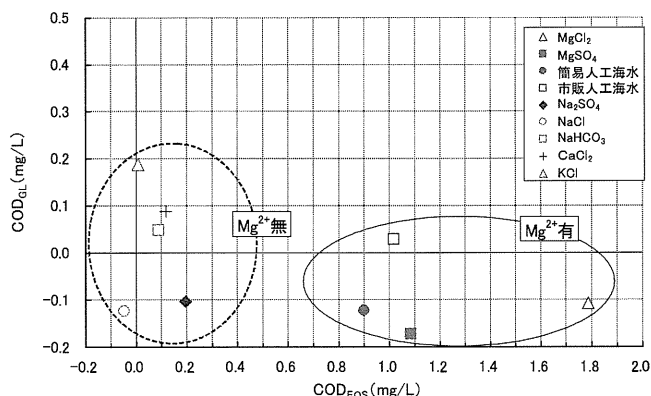


図4 市販海水、簡易人工海水及び主要イオン7種の塩類溶液のCOD_{EQS}とCOD_{GL}の関係

3) COD負荷量の影響

塩分及び有機物濃度によるCOD分析値への影響の検証結果を図6に示した。

相当塩分0, 10では、設定したすべてのグルコース濃度で分析手法による差はほとんどみられなかった。

一方、相当塩分20以上では、グルコース添加量が少ない (CODが低い) 場合はCOD_{EQS}はCOD_{GL}より高く、グルコース添加量が多くなる (CODが高い) とその差はほとんどみられなくなり、両者はほぼ等しくなった。試水別にみると、相当塩分20ではグルコース濃度10mg/L (COD値3.6mg/L前後)、相当塩分30では同15mg/L (COD値5.0mg/L前後)、相当塩分35では同20mg/L (COD値6.3mg/L前後) でほぼ差がみられなくなっており、COD_{EQS}とCOD_{GL}の差の出方は相当塩分が高くなるほど顕著であった。

以上のことから、COD値が低い時に両手法の分析結果の差が大きくなるだけでなく、海水が高塩分である場

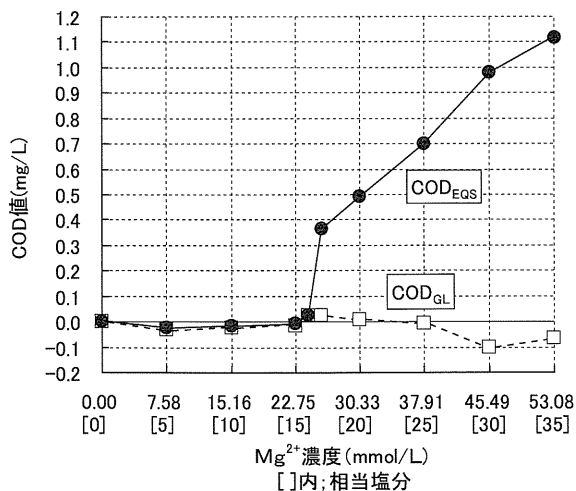


図5 アルカリ性法COD分析におけるMg²⁺濃度の影響

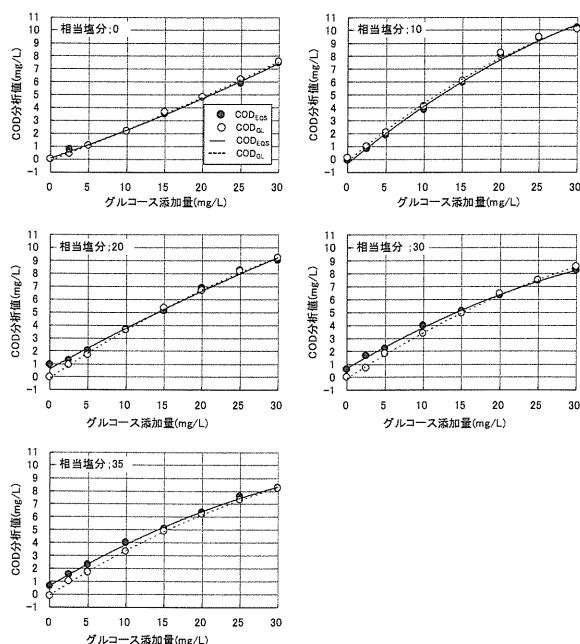


図6 塩分濃度及びグルコース添加量の変化における COD_{EQS} と COD_{GL} の推移

合は、 COD 値が高いレベルでも差異が生じる可能性があることが明らかとなった。告示法と指針法による COD 分析値の差異を検討する場合、塩分 (Mg^{2+} 濃度) 以外に COD 値そのものも考慮する必要がある。

3 告示法と指針法による COD 分析値の統合

1) 塩分16以下の場合

両手法の分析結果に差はないので、 COD_{GL} と COD_{EQS} を等号で結んだ式 (①式) を換算式とした。

$$COD_{EQS} = COD_{GL} \cdots \text{①式}$$

2) 塩分16を超える場合

今回の変換式の作成にあたり、水産分野で環境評価の基となる水産用水基準⁶⁾の COD 環境基準では COD_{GL} を用いていることから、 COD_{GL} を両手法の統一値と考え、 COD_{GL} を目的変数とし COD_{EQS} を説明変数とした。また、III-2-2) および III-2-3) の結果を受け塩分 (以下 Sal) も説明変数に取り込んだ。

以上のことを基に行った重回帰分析による解析結果を表5に示した。

解析の結果、 COD_{EQS} から COD_{GL} への換算式として下記の重回帰式 (②式) が得られたが、重決定 R^2 が 0.8970 と高く、さらに、有意 F において有意水準 1% で有意な差が確認されたことより、②式は換算式として十分に信頼できるものと考えられた。

$$COD_{GL} = -0.0250 \text{ Sal} + 0.8830 \text{ COD}_{EQS} + 0.2881 \cdots \text{②式}$$

表5
概要

回帰統計	
重相関 R	0.9471
重決定 R^2	0.8970
補正 R^2	0.8964
標準誤差	0.2883
観測数	358

分散分析表

	自由度	変動	分散	分散比	有意 F
回帰	2	256.8314	128.4157	1545.0441	6.4934×10^{-176}
残差	355	29.5057	0.0831		
全体	357	286.3371			

	係数	標準誤差	t	P-値
切片	0.2881	0.1763	1.6340	0.1031
塩分	-0.0250	0.0051	-4.8561	1.7977×10^{-6}
COD_{EQS}	0.8830	0.0219	40.3858	8.7646×10^{-135}

次に、1972年4月～2006年3月に有明海湾奥部西部海域で有明センターが実施した浅海定線調査の COD_{EQS} のうち、塩分が16を超えるもの (COD_{EQS} の範囲；0.01～12.68 mg/L, $n=12,169$) を用い、②式による COD_{GL} への換算を行った。

変換前の COD_{EQS} と換算後の COD_{GL} (以下、換算 COD_{GL}) の関係を図7に、 COD_{EQS} と塩分との関係を図8に示したが、換算 COD_{GL} が 0 mg/L を下回る事例が 12,169 件中 350 件あり、その COD_{EQS} の最大値は 0.59 mg/L であった。また、換算 COD_{GL} が 0 mg/L を下回った試料の塩分は、そのほとんどが 26 以上と高塩分域であった。

今回の換算式の作成に用いた実測データ (付表) を取得した調査期間中は、特に梅雨時期から夏場にかけて降水量が少なく河川水の流入が少なかったため、データの 79.5% が塩分 25～33 と高塩分域の COD 値であり、さらに植物プランクトンによる赤潮の発生もほとんどなかったため、データの 89.5% が環境基準 (3 mg/L)¹⁾ 内の COD_{EQS} であった。今後、さらに換算式の精度を上げるためには、低塩分域及び高有機物濃度域の COD 分析値の蓄積が必要である。また、今回は COD_{EQS} と塩分を説明変数とした 1 次重回帰式により COD_{GL} を求めたが、今後データの蓄積によっては 1 次重回帰式以外の換算式の検討も必要である。

文 献

- 1) 環境省 (1971)：別表 2 生活環境の保全に関する環境基準、2 海域、水質汚濁に係る環境基準について、環境庁告示第 59

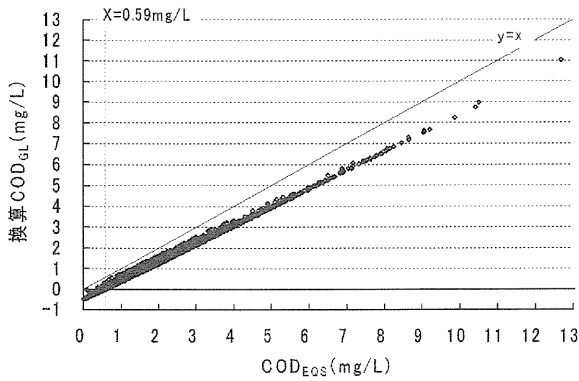


図7 佐賀県浅海定線調査データにおけるCOD_{EQS}と換算COD_{GL}の関係

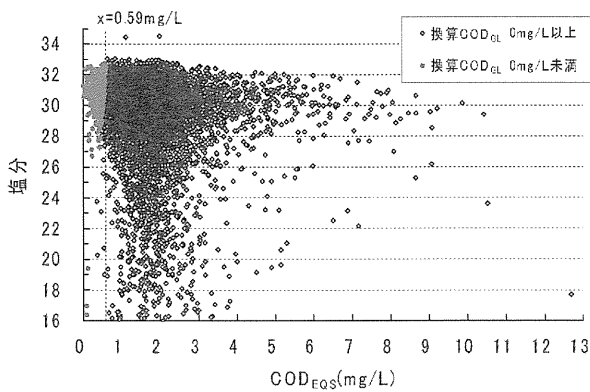


図8 佐賀県浅海定線調査データにおけるCOD_{EQS}と試料の塩分の関係

号 (昭和46年12月28日付け;最終改正平15環告123).

- 2) 日本水産資源保護協会 (1980): アルカリ性過マンガン酸カリウム-ヨウ素滴定法, 新編水質汚濁調査指針p161-162, 日本水産資源保護協会編, 恒星社厚生閣, 東京.
- 3) 山田達夫 (1984): アルカリ性CODの問題点について, 香川水試報 No.21, p11-15.
- 4) Timothy Richard Parsons, Yoshiaki Maita, Carol M Lalli (1984): A Manual of Chemical and Biological Methods for SeaWater Analysis, Pergamon Press, Oxford [Oxfordshire]; New York: 1984.
- 5) 堀部純男, 坪田博行 (1970): 溶液としての海水, 海洋科学基礎講座10巻一海水の化学-26-81p, 堀部純男 (編), 東海大学出版会.
- 6) 日本水産資源保護協会 (2006): 水産用水基準 (2005年版) 9-11p, 日本水産資源保護協会.

付表 2005年5月～2006年3月の有明海湾奥部西部海域から小長井町地先の海水のCOD分析関連データ一覧

試料No.	塩分	COD (mg/L)			ブランク測定値 (mL)		
		COD _{ECS} (A)	COD _{GL} (B)	値差 (A-B)	告示法 (A)	指針法 (B)	値差 (A-B)
1	29.10	2.11	1.28	0.83	9.78	9.85	-0.07
2	29.38	1.79	1.16	0.63			
3	30.21	1.31	0.51	0.80			
4	30.01	1.39	0.71	0.68			
5	30.23	1.40	0.66	0.74			
6	27.80	1.28	0.68	0.60			
7	28.62	1.56	0.96	0.60			
8	29.02	1.59	0.76	0.83			
9	29.14	1.82	1.17	0.65			
10	29.21	1.63	0.80	0.83			
11	29.67	1.18	0.29	0.89			
12	30.96	1.87	0.88	0.99	9.75	9.80	-0.05
13	31.25	1.59	0.74	0.85			
14	31.24	1.48	0.65	0.83			
15	31.21	1.73	0.74	0.99			
16	31.51	1.41	0.66	0.75			
17	30.18	1.70	0.66	1.04			
18	31.29	1.48	0.62	0.86			
19	31.25	1.81	1.08	0.73			
20	30.95	1.68	0.77	0.91			
21	31.24	1.81	0.92	0.89			
22	31.03	1.91	0.77	1.14			
23	23.37	1.88	1.51	0.37	9.76	9.81	-0.05
24	19.17	1.74	1.46	0.28			
25	23.38	1.85	1.40	0.45			
26	21.63	2.15	1.21	0.94			
27	18.44	2.15	1.52	0.63			
28	25.34	2.20	1.01	1.19			
29	25.38	2.46	1.23	1.23			
30	25.65	2.71	1.49	1.22			
31	24.17	2.57	1.32	1.25			
32	22.31	2.16	1.63	0.53			
33	27.02	1.80	0.95	0.85			
34	19.40	2.32	1.55	0.77	9.72	9.70	0.02
35	19.60	2.10	1.19	0.91			
36	27.38	2.13	1.04	1.09			
37	26.63	2.43	1.11	1.32			
38	25.68	3.19	2.28	0.91			
39	25.08	3.90	2.97	0.93			
40	23.93	3.57	2.80	0.77			
41	22.51	6.51	6.26	0.25			
42	25.10	2.36	1.19	1.17			
43	23.18	5.09	4.43	0.66			
44	26.88	2.15	0.98	1.17			
45	17.71	2.82	2.26	0.56	9.65	9.51	0.14
46	18.96	3.21	2.59	0.62			
47	25.38	2.22	1.22	1.00			
48	24.65	2.15	1.28	0.87			
49	23.51	1.95	0.96	0.99			
50	26.18	1.70	0.37	1.33			
51	22.25	1.75	0.69	1.06			
52	26.38	2.06	1.17	0.89			
53	21.47	2.02	1.06	0.96			
54	21.81	1.90	0.90	1.00			
55	27.33	2.14	0.92	1.22			
56	23.97	1.66	0.77	0.89			
57	23.81	1.96	1.15	0.81			
58	20.07	2.00	1.21	0.79			
59	21.29	2.93	2.01	0.92			
60	30.21	2.69	2.07	0.62	9.66	9.71	-0.05
61	30.47	1.95	1.08	0.87			
62	30.91	1.48	0.78	0.70			
63	31.00	1.88	1.31	0.57			
64	30.90	1.82	1.07	0.75			
65	30.68	2.01	1.08	0.93			
66	30.98	2.68	1.75	0.93			
67	30.71	2.60	1.56	1.04			
68	30.53	2.23	1.29	0.94			
69	30.09	1.94	0.65	1.29			
70	31.05	1.84	0.59	1.25			
71	30.40	2.53	1.26	1.27			
72	30.09	1.91	0.86	1.05			
73	30.12	2.43	1.34	1.09			
74	28.30	2.14	1.21	0.93			
75	29.93	2.55	0.89	1.66	9.73	9.66	0.06
76	30.31	1.95	0.68	1.27			
77	30.03	2.09	0.90	1.19			
78	30.31	1.87	0.62	1.25			
79	30.08	2.11	1.01	1.10			
80	30.46	1.89	0.81	1.08			
81	29.80	2.02	0.92	1.10			
82	31.14	1.76	0.21	1.55			
83	30.15	1.89	0.55	1.34			
84	30.89	1.81	0.36	1.45			

試料No.	塩分	COD (mg/L)			ブランク測定値 (mL)		
		COD _{ECS} (A)	COD _{GL} (B)	値差 (A-B)	告示法 (A)	指針法 (B)	値差 (A-B)
85	30.08	1.67	0.93	0.74	9.43	9.49	-0.06
86	30.88	1.56	0.77	0.79			
87	31.26	1.07	0.49	0.58			
88	31.63	1.44	0.66	0.77			
89	31.18	1.59	0.63	0.96			
90	29.33	2.17	1.33	0.84			
91	30.41	2.19	1.18	1.00			
92	29.79	2.03	1.06	0.97			
93	29.86	2.08	1.09	0.99			
94	29.78	2.38	1.58	0.81			
95	32.00	1.33	0.60	0.73			
96	30.24	1.69	1.11	0.58			
97	29.00	1.94	1.31	0.63			
98	29.52	1.99	1.37	0.62			
99	28.53	2.18	1.78	0.39			
100	30.49	1.45	0.91	0.55	9.53	9.58	-0.04
101	30.09	1.77	0.85	0.92			
102	29.71	1.86	1.16	0.70			
103	31.17	1.50	0.78	0.72			
104	30.56	1.71	1.19	0.51			
105	30.17	2.39	1.62	0.77			
106	30.32	1.82	1.30	0.51			
107	30.01	1.82	1.19	0.62			
108	30.23	1.67	1.27	0.40	9.95	9.93	0.03
109	30.54	1.77	1.51	0.26			
110	31.70	1.22	0.78	0.45			
111	31.37	1.35	0.65	0.70			
112	30.92	1.18	0.98	0.19			
113	29.96	1.27	0.92	0.35			
114	30.69	1.34	0.94	0.40			
115	30.50	1.45	0.89	0.56			
116	30.13	1.51	1.13	0.38			
117	30.53	1.54	1.06	0.47			
118	31.67	1.33	0.66	0.67			
119	30.49	1.54	0.67	0.86			
120	29.24	1.50	0.82	0.69			
121	30.19	1.88	1.15	0.73			
122	29.21	1.86	1.39	0.47			
123	30.45	1.12	0.62	0.50	9.80	9.83	-0.03
124	31.20	0.95	0.49	0.45			
125	31.56	1.03	0.46	0.56			
126	31.86	0.88	0.46	0.42			
127	31.52	1.15	0.70	0.45			
128	30.91	1.11	0.81	0.30			
129	31.20	1.13	0.60	0.53			
130	30.60	1.35	0.75	0.60			
131	30.79	1.29	0.70	0.59			
132	30.56	1.17	0.86	0.31			
133	32.21	1.06	0.64	0.42			
134	29.78	1.57	1.16	0.41			
135	30.23	1.09	0.65	0.44			
136	28.98	1.31	0.94	0.37			
137	31.23	1.40	0.72	0.68	9.85	9.87	-0.02
138	32.09	1.48	0.95	0.53			
139	31.61	1.96	1.68	0.29			
140	30.40	1.81	1.52	0.29			
141	30.74	2.16	1.69	0.47			
142	32.50	0.73	0.42	0.31			
143	28.88	1.34	0.74	0.60			
144	29.83	1.24	0.84	0.41			
145	25.32	3.09	2.70	0.40			
146	27.61	2.78	2.22	0.56			
147	30.97	1.45	0.85	0.60	9.78	9.90	-0.12
148	31.24	1.36	0.43	0.93			
149	31.26	1.25	0.62	0.63			
150	31.64	1.14	0.46	0.68			
151	31.44	1.20	0.48	0.72			
152	31.96	1.09	0.37	0.72			
153	31.62	1.17	0.48	0.69			
154	32.15	1.16	0.33	0.83			
155	31.58	1.13	0.32	0.81			
156	31.74	1.17	0.58	0.59			
157	31.71	1.64	0.88	0.76	9.84	9.97	-0.14
158	31.70	1.98	1.02	0.96			
159	31.83	1.56	0.85	0.71			
160	32.36	1.73	0.76	0.97			
161	31.72	1.76	0.88	0.88			
162	32.85	1.44	0.61	0.83			
163	31.65	1.87	1.08	0.79			
164	32.93	1.27	0.28	0.99			
165	32.01	2.05	1.06	0.99			
166	32.42	1.45	0.51	0.94			

試料No.	塩分	COD (mg/L)			ブランク測定値 (mL)		
		COD _{ECS} (A)	COD _{GL} (B)	値差 (A-B)	告示法 (A)	指針法 (B)	値差 (A-B)
167	30.92	1.21	1.00	0.21	9.52	9.67	-0.15
168	31.00	1.43	0.92	0.51			
169	31.43	1.22	0.73	0.49			
170	31.36	1.46	1.05	0.41			
171	31.56	1.27	0.62	0.65			
172	31.77	1.07	0.92	0.14			
173	32.10	1.03	0.51	0.52			
174	32.10	1.33	0.62	0.71			
175	31.74	1.11	0.62	0.49			
176	31.83	1.27	0.89	0.38			
177	28.36	1.93	1.44	0.48	9.99	10.00	0.00
178	29.81	1.53	1.00	0.53			
179	29.20	1.23	0.77	0.47			
180	30.50	1.03	0.56	0.47			
181	29.23	1.09	0.91	0.18			
182	29.23	1.75	1.30	0.45			
183	28.73	2.05	1.62	0.43			
184	27.84	1.74	1.30	0.43			
185	30.98	1.62	1.06	0.55	9.98	10.03	-0.06
186	31.00	1.52	1.43	0.09			
187	31.41	0.75	0.71	0.04			</