

カラー処理における無公害化

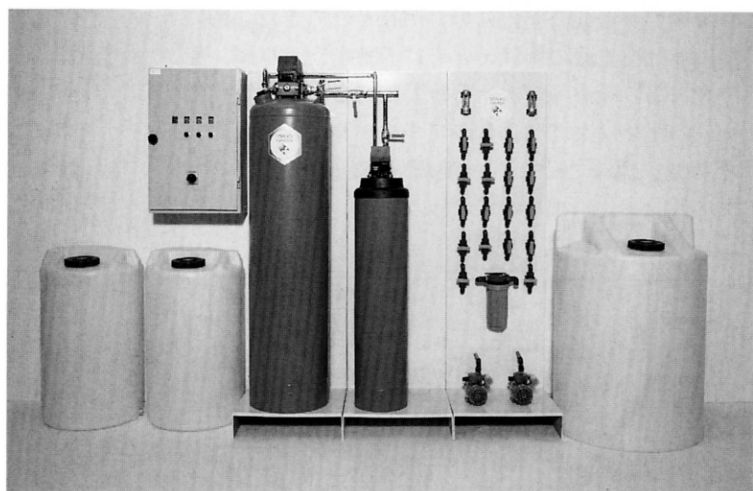
Color Photographic Processing Chemicals for High Environmental Protection

萩原茂枝子

高林直樹

小林弘明

感光生産本部 第一開発センター



Hagiwara, Moeko

Takabayashi, Naoki

Kobayashi, Hiroaki

Development Center Section No.1

Photographic Products

Manufacturing Headquarters

Abstract:

Environmental protection of the earth is one of the most serious challenges facing the world today. It is no wonder that the treatment and disposal of chemicals such as those used in color photographic processing are coming under ever stricter regulation.

To meet this challenge, significant progress in color processing systems has been made in the past toward the elimination of hazardous chemicals from processing solutions and in the reduction of chemical replenishment needed by these solutions.

Konica continues to carry this progress farther. Three areas of technology are discussed here: Formaldefree Super Stabilizer for a formaldehyde-free, CPK-2-23 processing, and CD-PLUS processing for color developer recycling in color materials processing.

1

まえがき

1960~70年代にかけて、環境問題は地域公害問題であり、汚染された一部地域の河川、大気、土壌に対する対策に終始した。しかし今や炭酸ガスによる地球温暖化、フロンによるオゾン層破壊、酸性雨の問題など地球規模の環境問題が取り上げられ、更に資源の回収、リサイクルの方向に大きく動きだそうとしている。

写真処理業界においては主に、

- ① 補充量の低減による廃液量の減少
- ② 有害成分の除去

の2つの観点から低公害化に努力が払われてきた。特に1971年以降は補充液の低減とともに赤血塩、ホウ酸、亜鉛等の有害物の除去等が次々に行われ、さらに、塩化銀ペーパーの開発によりベンジルアルコール等を除去し、BODを大幅に低減させたRA-4処理(QA処理)が出現し、ますます低公害化に拍車がかかった。(Fig.1)

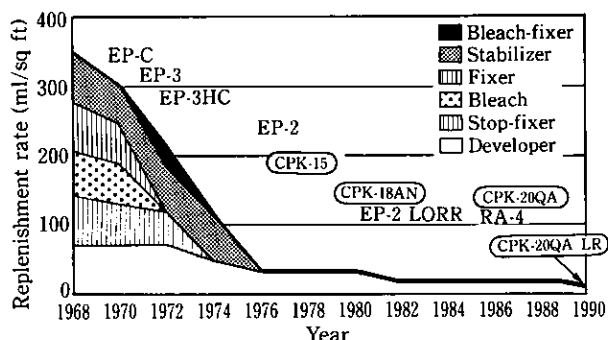


Fig.1 Progress on replenishment rate of color paper processing solution

とは言っても廃液がなくなったわけではなく、我国においても年間10万トン以上の写真廃液が排出されており、これらの廃液のほとんどは回収業者によって回収され、銀回収の後、アルカリ廃液として海洋投棄されている。

ところが、1990年のロンドンダンプング条約国会議で1995年末までに産業廃棄物の海洋投棄を中止する議決が採択されたことで、廃液無排出に向けて対応せざるを得なくなっている。

一部の大ラボではオーバーフロー液を廃液として廃棄するのではなく、再利用する再生がおこなわれており、コニカでも海外の大ラボ向けにCD-PLUSという再生システムを導入している。このように再生も廃液無排出への一つの手段である。

一方、カラー処理市場は1984年コニカにより開発された無水洗処理技術によって、ミニラボ化が急激に進み、現在ではカラーペーパーのおよそ30%以上がミニラボにて処理されている。この傾向は今後さらに進むと思われ、

コニカの発表したビッグミニラボ等、さらに小型で簡易なプロセッサが開発されてきている。

このようなミニラボに大がかりな再生システムを導入することはコスト、設置場所、メンテナンスを考えると極めて困難である。ミニラボには、処理液の更なる低補充化やノーオーバーフローシステムが開発され適用されていくものと考えられる。

また、ミニラボ店では臭気の問題もクローズアップしてきている。これまでは、写真処理液から臭気が発生するのは当然とされてきたが、ミニラボ店では写真処理は全く経験のないオペレーターや、アルバイト等が処理液を取り扱うようになり、しかも、お客様の出入りする店の店頭処理機が置かれている。さらには、隣のブティックと空調口を共有するテナントや、スーパーマーケットの食料品売場の近くに設置されるなど、これまでは許容されていた酢酸、アンモニア、ホルムアルデヒドといった臭気が問題となり始めている。

本報ではコニカが世界に先駆け開発したカラーネガフィルム処理におけるホルムアルデヒドフリー技術と海外大ラボに展開している発色現像主薬の完全回収システムであるCD-PLUSの技術、さらに塩化銀ペーパーにより可能となったカラーペーパーの低補充技術について解説する。

2 ホルムアルデヒド規制への動き

カラーネガ処理の最終浴には安定化処理としてホルムアルデヒド浴が使用されている。このホルムアルデヒドは粘膜刺激性、皮膚感作性を有することが知られており、また、揮発し易いため、取扱い時、輸送時に規制されている。

また、それに加えて米国において1987年、EPA(環境保護庁)にて発ガン性物質であると公表されその後、OSHA(労働安全衛生局)により規制が開始し、写真処理にも適用されるに至った。(Fig.2)

OSHAの規制は年々強化され、現在では8時間中の加重平均気中濃度が1ppmから0.75ppm以下になることが提案されている(但し、Action Levelは0.5ppm)。さらに

WHO	<0.08ppm
USA	<1ppm (OSHA action level 0.5ppm)
Holland	<0.1ppm
Germany	<0.1ppm
Sweden	<3ppm
Australia	<1ppm
Italy	<1.5ppm
USSR	<0.5ppm
Poland	<2ppm
Japan	<0.5ppm

Fig.2 Formaldehyde regulation level (Air Concentration of formaldehyde)

液中濃度の規制値は1%以下である。これ以上の濃度になると作業場の入口及び処理液に「危険：発ガン性の恐れあり」等と表示しなければならず、お客様が直接触れるミニラボ店はもちろんのこと、大ラボにおいても処理液からのホルムアルデヒドフリー化は強く望まれていた。

3 ホルムアルデヒドフリー技術

ホルムアルデヒドはカラーネガフィルム中に存在する未反応カプラーと反応し、その活性点を封鎖し、ヒス体を形成することによりマゼンタ色素の保存安定性と、保存時のイエローステインを防止する目的で添加されている。

当初ホルムアルデヒドフリー技術として選択したのはホルムアルデヒドプレカーサー（前駆体）を使用する技術である。ホルムアルデヒドプレカーサーであるHMTは酸性溶液中では分解してホルムアルデヒドを放出するが、中性～アルカリ性のpHで安定な化合物である。この化合

物を含む弱アルカリ性溶液を使用すれば安定液中ではホルムアルデヒドを放出せず、これがフィルム中に持ち込まれることにより、乾燥工程にて分解しメチロール体となり、マゼンタカプラーと反応するというものである。HMTは毒性も低く、フィールドテストにおける処理機周辺環境測定の結果でもホルムアルデヒド気中濃度はいずれも検出限界以下であり、非常に好ましい化合物であるが、乾燥工程では完全に反応せずその後のフィルム保存時に徐々に放出反応することが判明した。従って、特にプロ用フィルムにおいて、その性能がフィルム保存時の条件（相対湿度）で大きく左右されることが判り、改良を余儀なくされた。

そこで、種々の化合物がスクリーニングされ、見いだされたのがFFS化合物である。(Fig.3)

FFS化合物のマゼンタカプラー封鎖率を残存マゼンタカプラーを抽出、定量することにより、測定したところ、ホルムアルデヒドよりも封鎖率が高いことが判明し

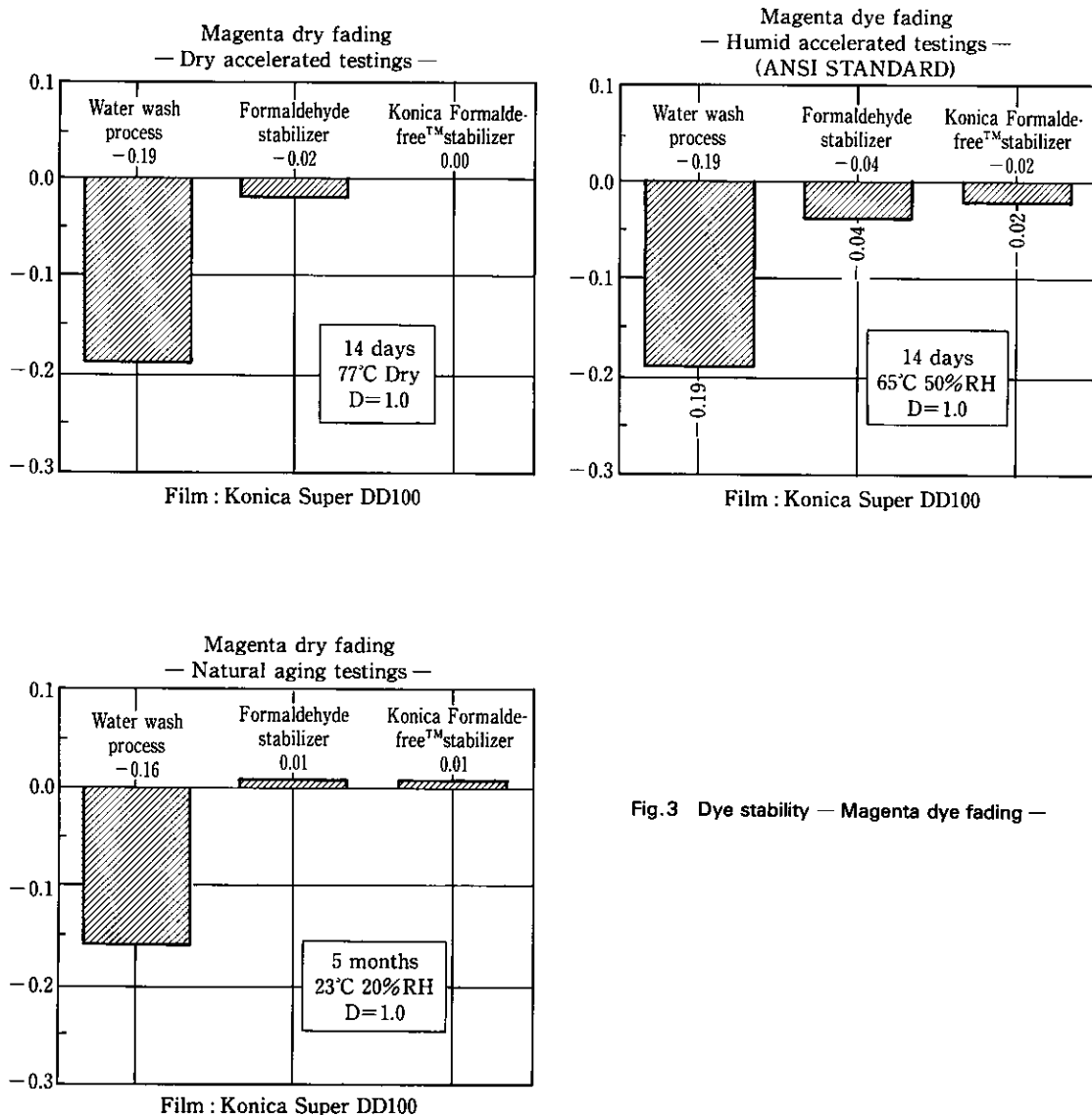


Fig.3 Dye stability — Magenta dye fading —

Table 1 Sequestering ratio of magenta coupler

Sample	Ratio of residual M-coupler
FFS process	under 1%
Formaldehyde process	20%
Wash water process	100%

Table 2 Performance of the each compound

	M-dye stabilizer ability	Y-stain	Solution stability	Carcinogenicity (Ames test)
FFS	○	○	○	○
PHB	△	△	○	○
HMT	△	○	○	○
HMAM	○	○	△	△
GA	△	△	△	△
PA	△	×	○	△

た。(Table 1)

他の化合物は色素安定化効果はあるが、形成されたカプラービス体自体が黄色でイエローステインとなってしまうたり、また、発ガン性テストで陽性となるなど、実用性の面から完全ではない。(Table 2)

ホルムアルデヒドフリーのもう一つの大きな利点は1液スタビライザー化が可能であるということである。

カラーネガフィルム処理の場合、通常、処理工程は、定着以降、無水洗安定（又は水洗）を経てホルマリン安定浴で処理される。しかし、廃液量の低減、処理機のコンパクト化、簡易化を考えると無水洗安定と安定を1つにするのが好ましい。しかしながら、安定液中に含有されているホルムアルデヒドは定着液中からフィルムによって安定液中に持ち込まれる亜硫酸と付加物を形成し、同時に持ち込まれるチオ硫酸の硫化を促進し、液保存性を悪化させるという欠点があった。

FFS化合物はチオ硫酸の保恒剤である亜硫酸との反応

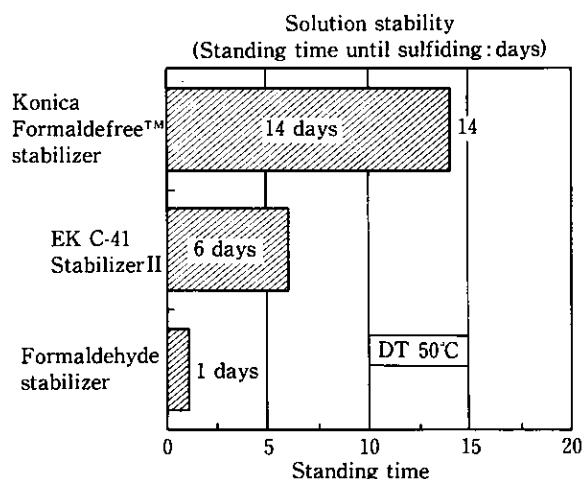


Fig. 4 Solution stability (Standing time until sulfiding: days)

性が低いため、液保存性が極めて高く、1液化が可能となった。(Fig.4)

4 カラーペーパーの低補充化

ミニラボにおける処理廃液の無排出化の手段は低補充化を進め、最終的にはノーオーバーフロー化を達成することであると考えられる。Fig.5にカラーペーパーの発色現像液の補充量の変遷を示した。塩臭化銀ペーパー処理であるコニカのCPK-15、及びCPK-18処理では処理安定化技術の導入により世界に先駆け低補充化を達成したが、その後塩化銀ペーパー処理のCPK-2-23ではさらに低補充化を行った。CPK-2-23では補充量はカラーペーパーにより次槽に持ち出す量（キャリアオーバー）と蒸発量を足した量に近くっており、ほぼノーオーバーフローのレベルに到達している。

塩臭化銀ペーパー処理では、カラーペーパーより溶出する臭化物イオンが発色現像液中に蓄積し、現像阻害を引き起こすが、塩化銀ペーパーの場合に蓄積する塩化物イオンは現像抑制が小さく、コントラストにはほとんど影響しないため、低補充化が可能となっている。

また、漂白定着液は低補充化を行うと

- ①液のタンク内での停滞日数が延びる。
 - ②発色現像液の持ち込み量が増え、液のpHが上昇するため、補充液のpHを下げなければならない。
- 等の理由により、液保存性が悪化する。

漂白定着液のpHを上昇させることにより、液保存性を向上させることは可能であるが、塩化銀ペーパーでは漂白定着液浸漬時の現像ストップ性が悪く、高pH領域ではマゼンタムラが発生しやすいという欠点があった。CPK-2-23では漂白定着液に臭化物イオンを添加することで、漂白反応を促進し、かつこのマゼンタムラを防止し、高pH化で保存安定性を向上させ、低補充化を可能とした。(Fig.6)

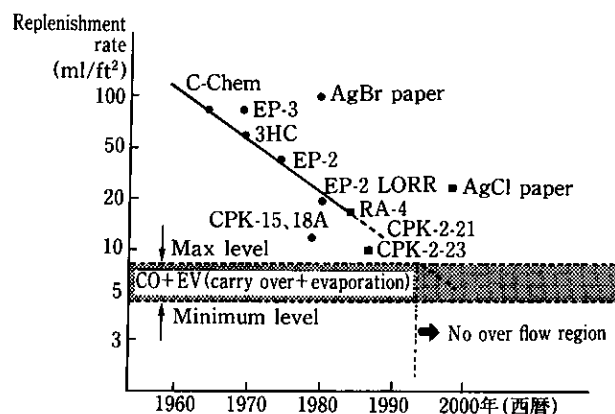


Fig. 5 Progress on replenishment rate of color paper CD.

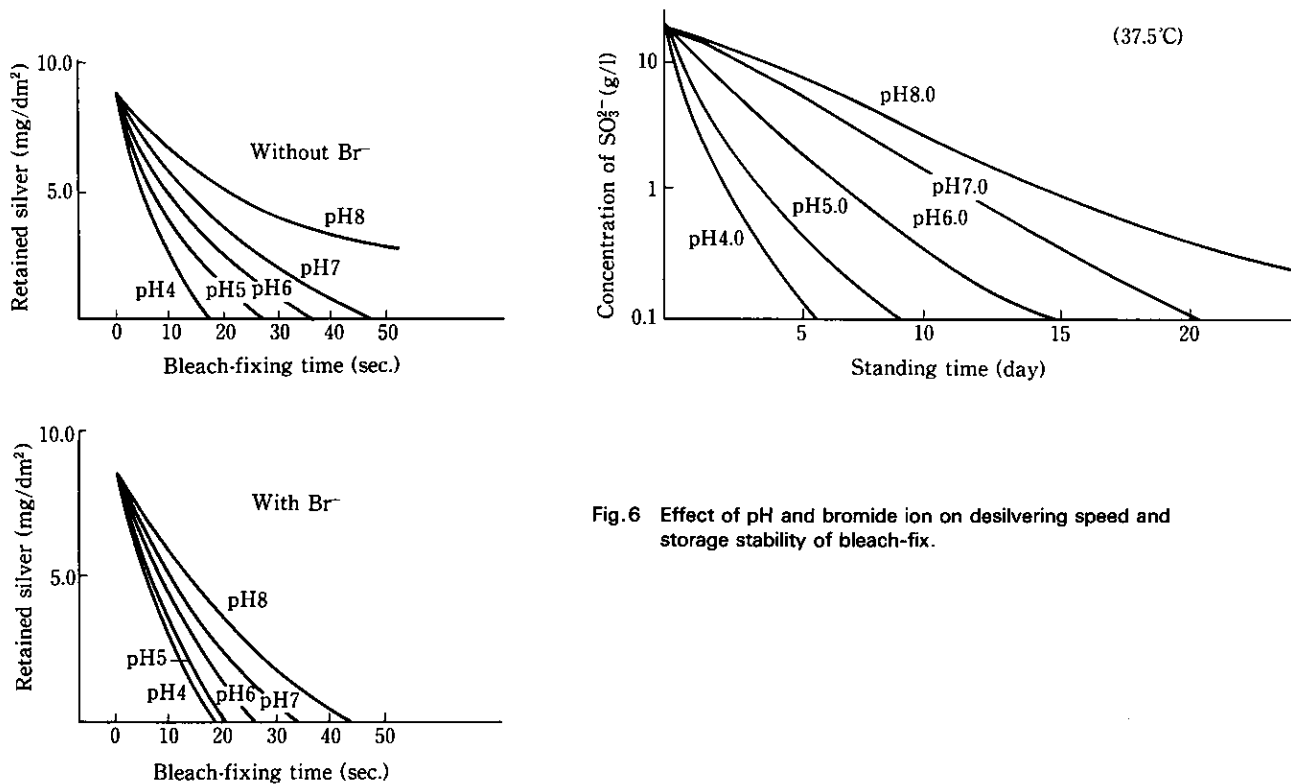


Fig.6 Effect of pH and bromide ion on desilvering speed and storage stability of bleach-fix.

Table 3 Chemical loss of the color developer at regenerating process by ion exchange resin, CPK-18P (EP-2) type

	Concentration of overflow (g/l)	Concentration after ion exchange resin treatment (g/l)	Adsorption on ion exchange resin	Concentration of replenisher needed (g/l)	Concentration of replenisher added (g/l)	Concentration of total loss compared with replenisher
CD-3	4.40	3.69	16%	6.40	-2.71	-42%
BeOH	12.00	8.74	27%	18.00	-9.26	-51%
K ₂ CO ₃	39.00	37.90	3%	40.00	-2.10	-5%
K ₂ SO ₃	1.45	1.16	20%	2.25	-1.09	-48%
Hydroxylamine sulfate	3.40	2.80	18%	4.00	-1.20	-30%

5

CD-PLUSシステム

このようにミニラボ処理では環境有害物の除去、低補充が進められているが、大ラボにおいてはさらにオーバーフロー液をリサイクルするいわゆる再生処理が重要であり、コニカでは海外のラボを中心に開発を進めてきた。

たとえば、発色現像液においては、現像反応により消費された発色現像主薬を補い、感光材料より溶出する成分を希釈するため、補充がおこなわれているが、発色現像主薬の利用率は従来タイプのもので10~30%であり、塩化銀ペーパーの出現や低補充化により30~50%まで上昇したがまだ低く、残りは廃液として捨てられている。しかし、この廃液からハロゲン等の感材溶出物を取り除き、消費された発色現像主薬を補うことで再び補充液と

して利用できる。

このような再生法でのハロゲン除去はイオン交換樹脂法、電気透析法、吸着法等があり、また、ハロゲン除去は行わずに再生剤のみ添加するダイレクトリユース法も実用されている。

この中で、最も再生効率が良く、大ラボにて広く利用されているのがイオン交換樹脂法である。しかし、この方法においても発色現像主薬は現像反応により消費される量に加え、次工程への持ち出し及びイオン交換樹脂への吸着により約40%のロスが生じる。(Table 3)

これらのロスをなくし、発色現像主薬をほぼ完全に回収し、再利用できるシステムがCD-PLUSである。

処理液のフローをFig.7に示した。

この方法は、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂の2種類の樹脂を使用し、アニオン交換樹脂ではハロゲン

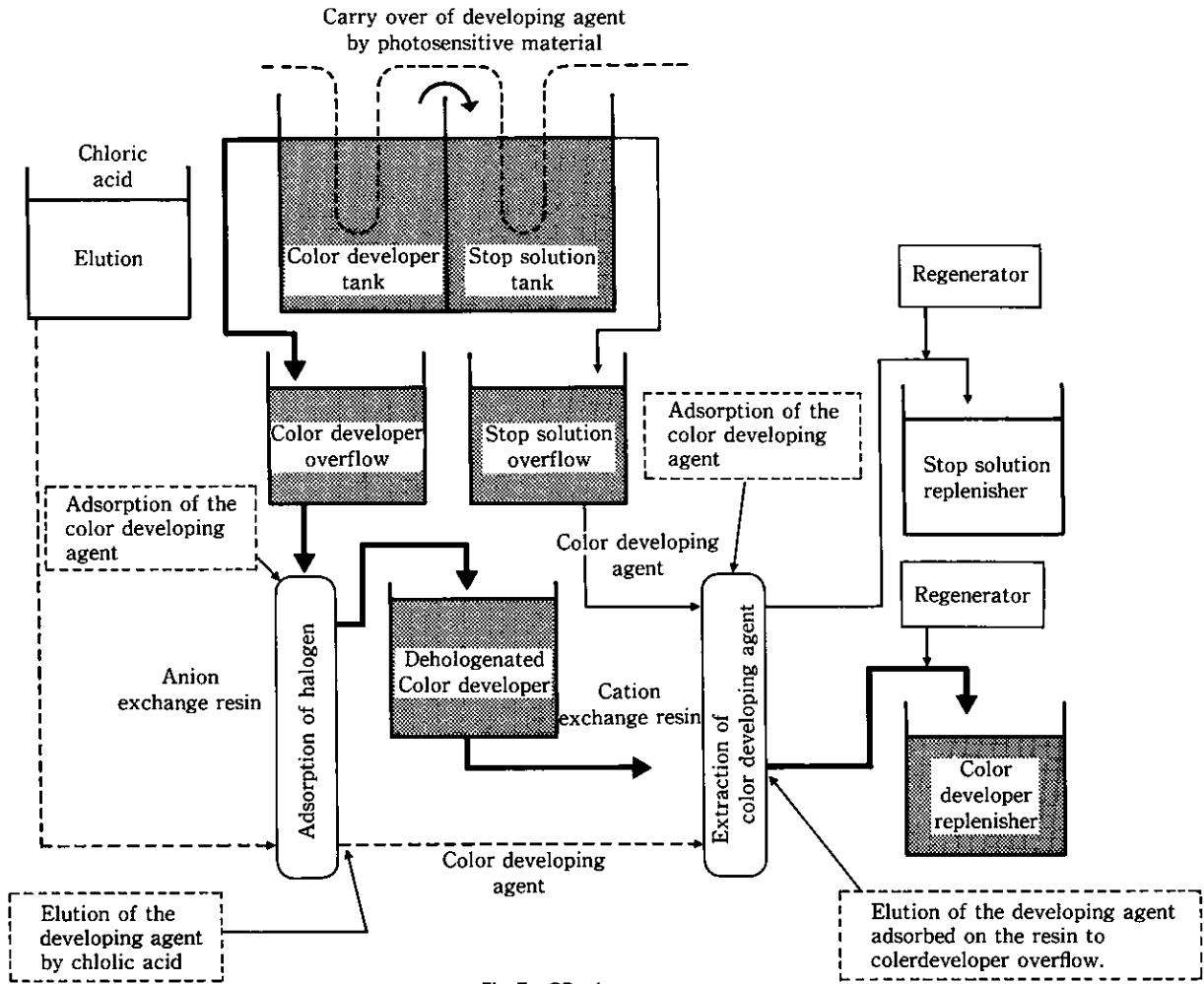


Fig.7 CD-plus system

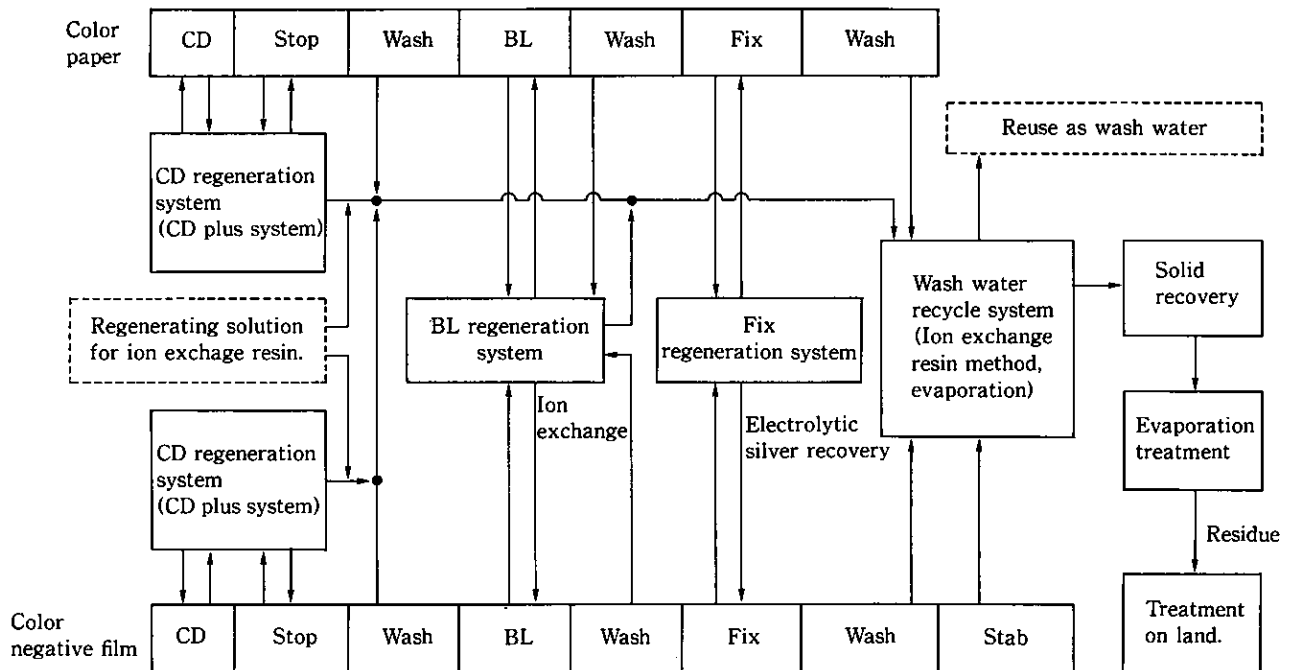


Fig.8 Konica recycle system for processing solution

を、カチオン交換樹脂では発色現像主薬を吸着させるという技術を適用したものである。

まず、発色現像オーバーフロー液をアニオン交換樹脂処理し、その後、

①アニオン交換樹脂に吸着してしまった発色現像主薬

②次工程（ストップ浴）に持ち込まれた発色現像主薬を回収するため、アニオン交換樹脂を塩酸で処理して発色現像主薬を溶出させた溶出液とストップ浴の廃液の両者をカチオン交換樹脂で処理し、①、②の発色現像主薬をカチオン交換樹脂に吸着させる。その後、ハロゲンを除いた発色現像オーバーフロー液にてカチオン交換樹脂を処理すると発色現像主薬がこの中に溶離し、わずかな再生剤を添加するだけで補充液を作ることができる。一方、ストップ液も同時に同じ方法で再生できる。

このように樹脂の再生も同時に行うため樹脂再生液の排出も少なく、しかも発色現像主薬のロスをほとんどゼロにできるというまさに理想的なシステムである。

このCD-PLUSシステムを含めて排出規制の非常に厳しい北欧のカラーラボにて実用化した無排出システムをFig.8に示した。先程のCD-PLUSを用いて発色現像液を再生し、カラーペーパー処理では漂白と定着を分けて効率的に再生処理を行っている。水洗排水やイオン交換樹脂の再生に用いた再生液もイオン交換樹脂により処理し、再利用している。わずかに残った廃液は蒸発法を用いてスラッジとして取り出し、陸上処理に回すことで無排出を達成

している。このシステムはマイクロコンピュータで制御され無人で運転されている。環境保全の必要性の高まりと共にこのようなシステムの必要性が世界的に高まると考えられる。

6

終わりに

このようにカラー写真処理の環境保全への努力が進められてきたが、今後、海洋投棄全面禁止に向け、ミニラボではノーオーバーフロー化に向けさらに徹底的な低補充が押し進められ、また大ラボにおいては再生処理が主流となっていくであろうと予想される。また、さらに、プラスチック等の包装材料の回収再生が図られ、今後、資源節約と環境保全に向けて最大限の努力がされていくものと確信する。

●引用文献

- 1) 小星重治：写真工業,46(9),88~95(1988)
- 2) 小星重治：日化協月報,39(9),13~20(1986)
- 3) 齊藤光範：写真工業,44(1),43~50(1986)
- 4) A.C.Cooley et al :
J.Imaging.Technology,14(6),183~189(1988)
- 5) E.Gordon : Photo Lab Management, Jul.,62(1990)
- 6) Eastman Kodak J-100,62(1990)
- 7) 高林直樹：写真工業,49(9),33~40(1991)