

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING  
Blindern

O-78085

UTSLIPP AV AVLØPSVANN FRA FOTOLABORATORIER

14. juni 1979

Saksbehandler: Eigil Rune Iversen

Medarbeidere: Harry Efraimsen  
Arne Veidel

# NIVA – RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd

Postadresse: Brekke 23 52 80  
Postboks 333, Blindern Gaustadalleen 46 69 60  
Oslo 3 Kjeller 71 47 59

Rapportnummer: O-78085
Undernummer:
Løpenummer: 1128
Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel:  UTSLIPP AV AVLØPSVANN FRA FOTOLABORATORIER	Dato: 14.6.1979
	Prosjektnummer: O-78085
Forfatter(e):  Iversen, Eigil Rune Efraimsen, Harry	Faggruppe:
	Geografisk område:
	Antall sider (inkl. bilag): 29

Oppdragsgiver: Statens forurensningstilsyn	Oppdragsg. ref. (evt. NTNF-nr.):
---	----------------------------------

Ekstrakt: Rapporten beskriver en undersøkelse foretatt av avløpsvann fra forskjellige fotolaboratorier for fremkalling av røntgenfilmer, grafiske filmer og vanlige filmer. Det er foretatt kjemisk analyse av avløpene med hensyn til vanlige parametre som benyttes ved kjemisk rutineanalyse. I tillegg er det foretatt analyse av EDTA og NTA. Utslippene er forsøkt referert til produksjonen av film. Det er foretatt en undersøkelse av nedbrytbarhet og toksisitet overfor heterotrofe mikroorganismer.
--

4 emneord, norske:
1. Industriavløp
2. Fotolaboratorier
3. Nedbrytbarhetstester
4. Toksisitetstester

4 emneord, engelske:
1.
2.
3.
4.

*Eigil Rune Iversen*  
Prosjektleders sign.:

*Leivd Tjøland*  
Seksjonsleders sign.:

*Kjell Baalrud*  
Instituttetsjefs sign.:

ISBN 82-577-0176-9

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1. INNLEDNING	3
2. BEDRIFTER	4
3. PRØVETAKINGSOPPLEGG OG ANALYSEPROGRAM	6
4. KJEMISKE ANALYSERESULTATER	7
5. UTSLIPPSBEREGNINGER	11
6. RENSETILTAK	14
7. GIFTIGHETS- OG NEDBRYTBARHETSTESTER MED HETEROTROFE MIKROORGANISMER	16
7.1 Giftighetstest	16
7.1.1 Metodikk	16
7.1.2 Resultater og diskusjon	17
7.2 Nedbrytbarhetstest	18
7.2.1 Testbetingelser	18
8. KONKLUSJON	24

TABELLER

1. Kjemiske analyseresultater for avløpsvann fra fotolaboratorier	9
2. Analyse av NTA og EDTA i avløpsvann fra fotolaboratorier	9
3. Beregnet utslipp av en del aktuelle komponenter pr. m <sup>2</sup> film	13
4. Undersøkelse av sølvutskillingsapparater	14
5. Målt biokjemisk nedbrytbarhet i avløpsvann fra forskjellige fotolaboratorier	19

FIGURER

1. Aktivitetskurver for giftighetstest med bakterier	21
2. Aktivitetskurver for giftighetstest med bakterier	22
3. Kurver for oksygenopptak som funksjon av tid	23
4. Kontinuerlig registrering av pH i avløpsvann fra bedrift nr. 5, 26 31/10-78	26
5. Kontinuerlig registrering av pH i avløpsvann fra fremkallings- og kopieringsprosesser ved bedrift nr. 6	27
6. Utdrag av skriverull for måling av konduktivitet i avløpsvann fra bedrift nr. 5, 31/10-78	28
7. Kontinuerlig registrering av konduktivitet i avløpsvann fra kopieringsprosesser ved bedrift nr. 6, 27/10-78	29

## 1. INNLEDNING

Norsk institutt for vannforskning fikk i juni 1978 i oppdrag å undersøke avløpsvann fra fotolaboratorier. Hensikten med undersøkelsen var å bestemme konsentrasjonsnivået for en del analyseparametre som har betydning i utslippsammenheng samt å vurdere enkle rensemetoder for denne type avløp.

Den type laboratorier som er tatt med i undersøkelsen er vanlige fotolaboratorier, røntgenlaboratorier og fotolaboratorier i forbindelse med fremkalling av grafiske filmer. Avløpsvannet fra de vanlige fotolaboratoriene omfatter avløpsvann fra fremkalling og kopiering av fargefilm, mens undersøkelsene av avløpsvann fra røntgenlaboratorier er foretatt både ved vanlige sykehuslaboratorier og ved et laboratorium for fremkalling av industrirøntgenfilm. I forbindelse med undersøkelse av avløpsvann fra grafisk virksomhet er det kun undersøkt avløpsvann fra fremkalling av grafiske filmer.

Prøveinnsamlingen ble foretatt i november 1978.

For de vanlige fotolaboratorier var dette et noe uheldig tidspunkt idet produksjonen var forholdsvis liten, men av praktiske årsaker måtte undersøkelsen foretas på dette tidspunkt. For de øvrige laboratorier er produksjonen jevnere fordelt over hele året.

## 2. BEDRIFTER

Undersøkelsen omfatter analyse av avløpsvann fra 7 bedrifter.

Bedrift nr. 1 er et mindre sykehus. Sykehuset har en fremkallingsmaskin for røntgenfilmer. Den type film som er mest brukt er 18x24 cm og 24x30 cm. Driften av maskinen er automatisk. Det er ingen resirkulering av brukt fix. Brukt fix blir avsølvet ved elektrolyse før den slippes til avløp. Avsølvingen foregår batch-vis.

Bedrift nr. 2 er større sykehus med mange røntgenfremkallingsmaskiner spredt montert i sykehuset. Det er derfor vanskelig å få noen samlet oversikt over utslippene. Undersøkelsen i denne rapporten ble derfor konsentrert om ett laboratorium hvor det var montert flere fremkallingsmaskiner. Under prøvetakingen var bare to i drift. Laboratoriet har tidligere hatt resirkulering av brukt fix, men for tiden blir brukt fix avsølvet og sendt til avløp. Avsølvingen foregår kontinuerlig ved elektrolyse.

Bedrift nr. 3 driver bl.a. med fremkalling av industrirøntgenfilm. Fremkallingen foregikk automatisk i kun en maskin. Fix ble ikke resirkulert og brukt fix ble avsølvet gjennom stålullfiltre før den ble sendt til avløp.

Bedrift nr. 4 tilhører den grafiske bransje. Denne bedriften har mange forskjellige produksjonsprosesser og har også eget renseanlegg for galvanisk avløp. I denne undersøkelsen er bare tatt med avløp fra fotolaboratoriet.

Fotolaboratoriet hadde to maskiner for fremkalling av grafiske filmer. Avløpene fra disse var likeverdige. Det ble derfor bare undersøkt avløpet fra den ene maskinen. Brukt fix ble sendt direkte til avløp etter fjerning av sølv gjennom stålullpatron.

Bedrift nr. 5 er et vanlig fotolaboratorium for fremkalling av i det vesentlige fargefilm og kopiering av papirbilder. Det ble opplyst at

noen av filmene inneholdt kadmium. Bedriften hadde full resirkulering av badene slik at det kun var utslipp av skyllevann. Produksjonen foregikk i to skift.

Bedrift nr. 6 er også et fotolaboratorium av samme type som bedrift nr. 5. Bedriften driver i det vesentlige med fremkalling av fargefilm og kopiering av papirbilder. Produksjonen foregår også her i 2 skift, men produksjonen er delt slik at det ene skiftet driver med fremkalling og det andre med kopiering. Man får således 2 forskjellige avløp. Bedriften har kun utslipp av skyllevann.

Bedrift nr. 7 tilhører den grafiske bransje og avløpet herfra kommer derfor fra mange forskjellige prosesser. Også her er kun tatt med avløp fra fremkalling av grafiske filmer. Bedriften hadde 3 maskiner for fremkalling av grafiske filmer. I to av dem var prosessene like. Det ble derfor bare tatt prøver fra de to maskinene hvor prosessene var forskjellige. Fra alle maskinene var det kun utslipp av skyllevann. Brukte bad ble samlet opp på kanner og avsølvet ved elektrolyse før de ble sluppet ut. Ut fra opplysninger fra bedriften var den årlige produksjon på ca. 4400 m<sup>2</sup> film av en rekke forskjellige typer og dimensjoner.

### 3. PRØVETAKINGSOPPLEGG OG ANALYSEPROGRAM

Ved alle bedriftene ble prøvene tatt som blandprøver ved hjelp av automatiske prøvetakere. Ved de 2 største fotolaboratoriene, bedrift nr. 5 og 6, ble det dessuten foretatt kontinuerlig registrering av pH og konduktivitet i prøvetakingsperioden for bedre å bedømme i hvilken grad prøvetakingen var representativ for utslippet. Ved de øvrige bedrifter ble det tatt så tett med prøver (hvert 10. minutt) at en regner at blandprøvene er representative for utslippene. Figurene 4-7 viser forløpet av kurvene for automatisk registrering av pH og konduktivitet.

Avløpsvann fra fotolaboratorier inneholder en rekke komponenter og forbindelser som det vil føre til et ganske omfattende analysearbeid å identifisere og kvantifisere. I denne undersøkelsen er det derfor valgt analyseparametre i NIVAs program for rutineanalyser for å beskrive denne type avløpsvann. I tillegg er det utført gasskromatografiske analyser av NTA og EDTA siden disse forbindelser kan forekomme i betydelige konsentrasjoner i fotografisk avløp.

For å vurdere avløpsvannets betydning for det biologiske miljø ble det utført giftighets- og nedbrytbarhetstester med heterotrofe mikroorganismer. Disse undersøkelser er omtalt i kapittel 7.

De kjemiske undersøkelsene omfatter følgende analyseparametre:

pH, konduktivitet, total organisk karbon, kjemisk oksygenforbruk, sølv, kadmium, bly, sulfat, tiosulfat, klorid, totalfosfor, totalnitrogen (Kjeldahl nitrogen), nitrat, ammonium og totalcyanid.

#### 4. KJEMISKE ANALYSERESULTATER

Resultatene for de kjemiske analysene er samlet i tabellene 1 og 2, hvor tabell 2 gir en oversikt over resultatene for gasskromatografiske analyser av NTA og EDTA.

Bedrift nr. 1, 2 og 3 i tabell 1 er avløpsvann fra røntgenlaboratorier. Av resultatene ser en at avløpsvannet er alkalisk (pH-9-10). At bedrift nr. 1 har en så høy pH som 10 kan skyldes at brukt fix ikke ble sluppet ut under prøvetakingen, idet laboratoriet har batch-vis elektrolyse av sølv og utslipp av brukt fix. Fremkallingsbad har pH på ca. 10,3 og fixbad har pH på ca. 4,5, slik at et kontinuerlig utslipp av begge bad vil føre til at avløpsvannet er nøytralt eller svakt alkalisk.

Under prøvetakingen ble det ikke sluppet ut noe fix fra elektrolyseapparatet. Når dette skjer, må en regne med en sjokkbelastning av komponenter som bl.a. tiosulfat og sølv. Det ble opplyst at tanken for elektrolyserte fixbad ble tømt 2-3 ganger pr. uke. Tanken hadde et volum på ca. 60 l. Det må likevel antas at analyseresultatene er forholdsvis representative, idet volumet av brukte fixbad er forholdsvis lite i forhold til skyllevannforbruket som er av størrelsesorden 8-10 l/min.

Resultatene for totalt organisk karbon (TOC) og dikromattallet for prøve 1, 2 og 3 viser at innholdet av organisk stoff er meget høyt, særlig for prøve 1 og 2. Selv om tabell 2 viser at det er et betydelig innhold av NTA og EDTA i alle 3 prøvene er det likevel andre organiske forbindelser som gir større bidrag til det totale innhold av organisk stoff. Slike forbindelser kan være acetationer, glycol, polyglycol og hydrokinon. Hydrokinon brukes spesielt i fremkallingsvæskene med konsentrasjoner i området 10-50 g/l. Det ville derfor vært av interesse å få bestemt hydrokinoninnholdet i avløpsvannet siden hydrokinon er en av hovedkomponentene i fremkallingsvæsken. Dessverre hadde ikke vårt laboratorium noen innkjørt analysemetode for hydrokinon på dette tidspunkt.

Resultatene for sølv for prøve 1 og 2 viser et nivå som ligger over det som vanligvis tillates. Sølvet foreligger imidlertid ikke som fri sølvioner, men komplekst bundet til tiosulfat. Tiosulfatinnholdet for prøve



1 og 2 er spesielt høyt. En må i denne sammenheng være oppmerksom på at tiosulfat under visse betingelser lett oksyderes til sulfat under syredannelse. 100 mg  $S_2O_3$  vil teoretisk gi ca. 170 mg  $SO_4$ .

Resultatene for nitrogenanalysene for røntgenlaboratoriene viser at nitrogeninnholdet i det vesentlige består av ammonium og organisk bundet nitrogen.

Resultatene for kadmium tyder på at røntgenfilmene kan være kadmiumholdige. Spesielt resultatene for prøve 2 viser dette.

Prøve 4 og 7A og B er avløpsvann fra fremkallingsmaskiner for grafiske filmer. Ved nr. 4 slippes brukt fix kontinuerlig til avløp etter passering gjennom stålullpatron. Ved bedrift nr. 7 samles brukt fix på kanner og transporteres til et sentralt sted for utskilling av sølv ved elektrolyse. Ved bedrift nr. 4 brukes det bad med ferro/ferricyanid, noe som gir seg utslag i et forholdsvis høyt resultat for totalcyanid i avløpsvannet. Man ser også at grafiske filmer inneholder kadmium (prøve 4). For øvrig atskiller ikke dette avløpsvann seg noe spesielt i sin sammensetning i forholdet til røntgenlaboratoriernes avløpsvann.

Prøvene 5A,B og 6A,B er avløpsvann fra vanlige fotolaboratorier hvor det foregår fremkalling av filmer og kopiering av papirbilder. Prøve 5A er en blandprøve som omfatter avløp både fra fremkallings- og kopieringsmaskiner, mens prøve 5B er en stikkprøve av avløp fra en kopieringsmaskin ved samme bedrift. Prøve 6A er blandprøve av avløp fra fremkallingsmaskinen, mens prøve 6B er blandprøve av avløp fra kopieringsmaskinen. Ved bedrift nr. 5 ble det opplyst at det ble arbeidet med kadmiumholdige filmer. Dette er også tydelig i analyseresultatene for prøve 5A og 5B. Resultatene for organisk karbon og EDTA tyder på at konsentrasjonen av EDTA utgjør en vesentlig del av det totale utslipp av organisk stoff. For øvrig synes det som om det er kopieringsprosessen som gir størst utslipp av EDTA til avløpet.

Ved bedrift nr. 5 er det tydelig at badsammensetningen er noe forskjellig fra bedrift nr. 6, idet utslippene av totalcyanid og totalfosfor er en del større.

Tabell 1. Kjemiske analyseresultater for avløpsvann fra fotolaboratorier

Bedr. nr.	pH	KOND µS/cm	TOC mg C/l	KOF-dikr mg O/l	Ag mg/l	Cd mg/l	Pb mg/l	TOT-N mg/l	Kjeldahl-N mg/l	Nitrat mg/l	Ammonium mg N/l	Sulfat mg SO <sub>4</sub> /l	Tiosulfat mg S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /l	Klorid mg Cl/l	CN-TOT mg CN/l	TOT-P mg P/l
1	9,97	4800	1300	4100	1,8	0,034	0,024	-	58,3	1,6	32,8	470	846	280	-	1,1
2	9,49	1347	280	1140	2,1	0,19	0,012	-	53,7	0,15	45,9	112	589	360	-	0,8
3	9,06	497	46	191	0,45	<0,0005	-	17,2	-	0,26	13,0	58	67	132	-	<0,1
4	8,21	600	84	308	0,40	0,11	<0,001	-	36,8	<0,1	34,4	28,4	169	160	6,0	<0,1
5A	8,69	625	48	189	0,17	0,25	-	34,6	-	0,83	25,5	196	123	138	0,96	5,5
5B	8,09	1224	120	480	0,46	0,65	0,052	-	83,3	1,4	63,9	112	338	560	0,40	1,1
6A	8,39	1609	46	258	1,69	0,0005	-	-	102	3,8	77,8	504	422	430	0,01	0,2
6B	8,10	1258	150	645	0,09	<0,0005	-	-	72,5	2,2	45,4	160	211	250	0,03	1,2
7A	6,76	83,5	20,2	48,6	0,34	0,035	-	3,8	-	-	1,4	17,8	16,2	5,4	-	<0,1
7B	6,69	73,5	8,5	20	0,13	0,003	-	1,7	-	-	0,9	15,6	13,5	8,0	-	<0,1

1  
9  
1

Tabell 2. Analyse av NTA og EDTA i avløpsvann fra fotolaboratorier

Bedrift nr.	NTA mg/l	EDTA mg/l
1	16,0	44,9
2	10,2	12,5
3	1,3	10,1
4	-	3,2
5A	3,0	75,7
5B	4,7	118,8
6A	-	42,7
6B	-	192,5
7A	-	1,4

Sett under ett kan en si at det ikke er noen vesentlig forskjell i den kjemiske sammensetningen av avløpsvann fra de forskjellige fotolaboratoriene. Avløpsvann fra røntgenlaboratorier synes gjennomgående å ha en del høyere innhold av organisk stoff, mens avløpsvann fra vanlige fotolaboratorier synes å ha noe høyere innhold av EDTA. For alle laboratoriene synes det å være vanskelig å holde de generelle kravene som stilles til utslipp av sølv, og fremdeles er det tydelig at det arbeides med kadmiumholdige filmer selv om disse filmtyper er på vei ut av markedet.

Det er selvsagt vanskelig å vurdere hvor representative analyseresultatene er. Av faktorer som har betydning for utslippene kan nevnes:

- produksjonsmengde
- hvor lenge badene har vært i bruk
- hvor lenge sølvutskillingsapparatene har vært i bruk siden siste tømming
- hvilke filmtyper som fremkalles
- vannforbruk

Vi antar at resultatene fra røntgenlaboratoriene er mest representative, idet produksjonen her var nær normal. Ved de andre bedriftene var produksjonen lavere enn normalt, særlig ved de vanlige fotolaboratoriene. Vi regner likevel med at analyseresultatene gir et visst inntrykk av størrelsesorden til en del aktuelle utslippskomponenter. Av registreringskurvene for konduktivitet for de to fotolaboratoriene ser en at verdiene for konduktivitet kan variere en del under produksjonen. Konduktivitetsverdiene for blandprøvene i tabell 1 synes imidlertid rimelige sammenlignet med registreringskurvene. For mer detaljert kjennskap til produksjonsforholdenes betydning for avløpsvannets sammensetning bør den enkelte bedrift undersøkes spesielt med hensyn til mulige variable betingelser.

## 5. UTSLIPPSBEREGNINGER

Så vidt mulig ble det ved bedriftene som er med i denne undersøkelsen gjort forsøk på å kvantifisere utslippene mer i forhold til produksjonen. Dette viste seg i noen tilfeller å være vanskelig da maskinene var lukket slik at det var umulig å måle vannforbruk. Til beregningen måtte derfor de vannføringer benyttet som av maskinleverandørene var forutsatt for den enkelte maskin.

Ved hjelp av analyseresultatene fra tabellene 1 og 2 og filmproduksjon og vannforbruk er det i tabell 3 gjort et forsøk på å beregne utslipp av en del aktuelle komponenter pr.  $m^2$  film. Tabellen er delt opp i røntgenlaboratorier, grafiske filmlaboratorier og vanlige fotolaboratorier med fremkalling og kopiering. Ved maskin B ved bedrift nr. 7 var produksjonen så liten at det av den grunn ikke er gjort noe forsøk på å beregne utslipp pr.  $m^2$  film. Ved nr. 7A var også produksjonen forholdsvis liten.

Ved bedrift nr. 5 er utslippstallene beregnet pr.  $m^2$  papir. Disse tallene omfatter både fremkalling og kopiering.

Maskin A ved bedrift nr. 6 er en fremkallingsmaskin og utslippstallene pr.  $m^2$  refererer seg til  $m^2$  film. Maskin B ved samme bedrift er en kopieringsmaskin og utslippstallene refererer seg til  $m^2$  papir.

Det er vanskelig å vurdere hvor representativ denne utslippsberegningen er, særlig på grunn av at det er usikkert i hvilken grad vannforbruket pr.  $m^2$  film forandrer seg med produksjonsmengden. Det er rimelig å anta at vannforbruket pr.  $m^2$  film vil avta jo større produksjonen er, men på den annen side vil konsentrasjonen av de enkelte komponenter i avløpet øke på grunn av økt utdrag fra badene.

Av de enkelte bedriftene var det bare ved røntgenlaboratoriene hvor en kan si at produksjonen var tilnærmet normal. Ved både grafiske laboratorier og fotolaboratorier er produksjonen mer sesongbetont.

I tabell 3 må en del variasjoner i beregningene kommenteres nærmere. Tallene for bedrift nr. 1 og 2 burde egentlig være ganske sammenlignbare

da begge bedrifter er sykehuslaboratorier som bruker de samme fremkallingsprosesser. Forskjellen i verdier kan skyldes at ved bedrift nr. 1 var det bare én fremkallingsmaskin i drift, mens ved bedrift nr. 2 var det to maskiner i drift under prøvetakingen. Den ene var av samme type som ved bedrift nr. 1, mens ved den andre maskinen var vannforbruket ca. 1/5 av den førstenevnte maskinen.

Bedrift nr. 3 hadde en forholdsvis liten maskin for fremkalling av små formater (10x48 cm). Utslippsverdiene var av samme størrelsesorden som for bedrift nr. 2.

Ved de grafiske laboratoriene er det så vidt stor variasjon i filmtypene slik at badsammensetningen også vil variere en del. En må derfor vente en del forskjeller i utslippstallene fra bedrift til bedrift. Ved de to undersøkte bedrifter (4 og 7) var produksjonen liten under prøvetakingen slik at vannforbruket pr. m<sup>2</sup> film ble forholdsvis stort.

Ved de to fotolaboratoriene (5 og 6) er resultatene for bedriftene 5 og 6 ikke direkte sammenlignbare, idet som tidligere nevnt utslippsberegningen for bedrift nr. 5 refererer seg til samlet utslipp fra fremkallings- og kopieringsprosesser beregnet pr. m<sup>2</sup> kopierte papirbilder.

Ved bedrift nr. 6 er utslippet beregnet pr. m<sup>2</sup> fremkalt film, mens ved 6B er beregningen utført pr. m<sup>2</sup> kopierte papirbilder. Ved bedrift nr. 6 ble det den dagen prøvene ble tatt fremkalt ca. 30 m<sup>2</sup> film og kopiert ca. 70 m<sup>2</sup> papirbilder.

Tabell 3. Beregnet utslipp av en del aktuelle komponenter pr. m<sup>2</sup> film

RØNTGENLABORATORIER

Bedr. nr.	Vannforbr. l/m <sup>2</sup>	TOT.org.C g/m <sup>2</sup>	EDTA g/m <sup>2</sup>	NTA g/m <sup>2</sup>	Sølv g/m <sup>2</sup>	Kadmium g/m <sup>2</sup>	TOT-N g/m <sup>2</sup>	Kjeldahl-N g/m <sup>2</sup>	Ammonium g/m <sup>2</sup>	Sulfat g/m <sup>2</sup>	Tiosulfat g/m <sup>2</sup>	Klorid g/m <sup>2</sup>	TOT.CN g/m <sup>2</sup>	TOT-P g/m <sup>2</sup>
1	270	351	12,1	4,32	0,49	0,0092	-	15,7	8,86	127	228	75,6	-	0,30
2	112	31,4	1,4	1,1	0,24	0,021	-	6,0	5,14	12,5	65,9	40,3	-	0,09
3	362	16,7	3,7	0,47	0,16	-	6,2	-	4,7	21	24,2	47,8	-	-

GRAFISKE FILMLABORATORIER

4	475	39,9	1,5	-	0,19	0,052	-	17,5	16,3	13,5	80,3	76,0	2,85	-
7A	9,40	19	1,3	-	0,32	0,033	3,6	-	1,3	16,7	15,2	5,1	-	-

FOTOLABORATORIER

5	112	5,4	8,5	0,34	0,019	0,028	3,9	-	2,9	22	14	15	0,11	0,62
6A	220	10,1	9,4	-	0,37	-	-	22,4	17,1	111	92,8	94,6	0,002	0,04
6B	178	26,7	34,2	-	0,02	-	-	12,9	8,1	28,5	37,6	44,5	0,005	0,21

## 6. RENSETILTAK

De renssetiltak som har vært satt inn på avløpsvann fra fotolaboratorier her i landet er hittil konsentrert om å fjerne sølv fra skyllevann og fra brukte bad.

Sølv kan fjernes fra fotografiske avløp enten ved elektrolyse eller ved utfelling av metallisk sølv ved reduksjon i stålullfiltre. Det er også vanlig å kombinere begge metodene ved at en bruker behandling med stålull som en "etterpolering" av avløpet etter elektrolyse.

I tabell 4 er ført opp resultatene for en del sølvutskillingsapparater ved de bedriftene som er undersøkt i denne rapporten.

Tabell 4. Undersøkelse av sølvutskillingsapparater

Bedrift nr.	Prøve merket	Sølv mg Ag/l	% utskilling
4	Fix før stålullpatron	6800	
	Fix etter stålullpatron	2000	70,6
3	Fix før stålullpatroner	60	
	Fix etter 2. stålullpatron	0,37	99,4
7	Fix før elektrolyse	8200	
	Fix etter elektrolyse	184	97,8
2	Etter elektrolyse	5800	
1	Før elektrolyse	5400	
	Etter elektrolyse	32	99,4

Resultatene viser at apparatene virker tilfredsstillende dersom de blir kontrollert og tømt for sølv regelmessig. Ved bedrift nr. 1 og tildels 7 er resultatet bra, mens for bedrift nr. 2 er utskillingen svært dårlig noe som henger sammen med at det var gått en stund siden apparatet var tømt.

For laboratorier som har mindre mengder fix til behandling vil en behandling av avløpet med stålullpatroner være mer aktuell. Ved bedrift nr. 3 har en 2 patroner i serie, noe som gir et godt resultat. Ved bedrift nr. 4 er det bare en patron og en ser at resultatet er langt dårligere. Ubehandlet fix hadde ved denne bedrift en betydelig høyere sølvkonsentrasjon slik at det dårlige resultatet kan skyldes for kort oppholdstid i stålullpatronen.

I praksis har det vist seg at det er vanskelig å få en god utnyttelse av kapasiteten til stålullpatronene. Ved en del patroner har det vært en tendens til at det bygges opp en kake av utfelt sølv ved innløpet og stenger for videre passasje gjennom patronen, slik at brukt fix presses utenom selve stålullfilteret. Ved å benytte to patroner i serie og kontrollere jevnlig kan en oppnå betydelig bedre resulater. Når patron nr. 1 går tett setter man nr. 2 foran og monterer en ny som nr. 2.

Selv om flere av bedriftene har full resirkulering av badene er likevel utslippene betydelige av en del komponenter som sølv, tiosulfat og EDTA. Når man så skal vurdere rensetiltak for den enkelte bedrift er det mye å hente i tiltak som å minske vannforbruket, bedre skylleprosessene og ikke minst å minske utdragene fra skyllebadene. Dette er tiltak som bør gjennomføres før eventuelle andre rensetiltak vurderes. Ved å benytte avstrykere av silikongummi på filmen er det mulig å redusere utdragene fra badene betydelig. Forsøk ved et laboratorium som ikke er med i denne undersøkelsen har vist at ved å montere avstrykere på en kopieringsmaskin ble sølvkonsentrasjonen i avløpet redusert til 1/10 eller bedre.

Mange av fotolaboratoriene i Norge er svært små og utslippene er derfor forholdsvis beskjedne. Innføring av rensetiltak for fjerning av andre komponenter enn sølv som f.eks. hydrokinon, EDTA, sulfitt, tiosulfat osv. vil kreve forholdsmessig store investeringer for den enkelte bedrift. Av slike tiltak som er aktuelle i denne sammenheng kan være ozonering og omvendt osmose. På grunn av omkostningene passer slike tiltak best for større laboratorier som trolig også har personell til rådighet for kontroll og vedlikehold. Likevel bør det undersøkes nærmere hva som kan oppnås ved å minske badutdragene og vannforbruket før andre tiltak vurderes.



## 7. GIFTIGHETS- OG NEDBRYTBARHETSTESTER MED HETEROTROFE MIKROORGANISMER

I tillegg til vurdering av de fysiske-kjemiske analyseparametre, var det ønskelig å få belyst avløpsvann typens virkning på det biologiske miljø, og da i første rekke overfor heterotrofe mikroorganismer (bakterier, sopp og protozoa).

Det ble utført et testprogram som gikk ut på å teste avløpsvannenes eventuelle toksiske virkning overfor de nevnte mikroorganismer og en test for å belyse biologisk nedbrytbarhet.

### 7.1 Giftighetstest

Den anvendte metode går ut på å undersøke det testede vannets giftvirkning (hemning) på mikroorganismer som nedbryter organisk stoff (glucose + glutaminsyre, G/G-standard) i en standardisert løsning. Ved mikrobiell nedbrytning av organisk stoff forbrukes det oksygen. Testene utføres i gasstett apparatur, slik at det undertrykk som oppstår i systemet kan måles som oksygenopptak uttrykt som mg oksygen pr. liter.

Ved å registrere avviket i oksygenopptaket mellom standardløsningen og standardløsning tilsatt testvann, kan man påvise om testvannet virker hemmende eller stimulerende overfor mikroorganismer.

#### 7.1.1 Metodikk

Det ble benyttet manometrisk BOF-apparatur (HACH).

Inkubasjonstiden var normalt 6-7 døgn, med en temperatur på  $20 \pm 1$  °C.

Avløpsvann fra de forskjellige fotolaboratorier ble testet i testporsjoner på 10, 50 og 90 % konsentrasjon.

BOF-fortynningsvann (Nordisk standard) ble brukt til fortynning av testporsjonene. BOF-næringsssalter ble tilsatt testvannfraksjon for å få riktig næringssaltkonsentrasjon i ferdigblandet testporsjon.

Testvannet ble ikke pH-justert, slik at testporsjonene som ble minst fortynt (90 %) hadde en pH tilnærmet den verdi som er vist for avløpsvannet i tabellen for kjemiske analysedata.

Testporsjonen ble tilsatt 2 o/oo av standard podeslam. Podeslammet er spesialbehandlet råkloakkvann fra Skarpsno renseanlegg (ifølge Nordisk standard).

For samtlige testvann ble det kjørt parallell-prøver, slik at de verdier som er presentert i figurene er basert på middelvei av to enkeltresultater.

#### 7.1.2 Resultater og diskusjon

Syv vannprøver fra seks forskjellige fotolaboratorier ble undersøkt med hensyn til giftighet. Resultatene fra testen er presentert i figurene 1 og 2.

Figur 1 viser det prosentlige oksygenopptak for testporsjonene (10, 50 og 90 %) i forhold til standardløsningen, for avløpsvann fra tre røntgenlaboratorier.

Prosessvann 1 og 3 viste ubetydelig avvik i oksygenopptaket i forhold til standardløsningen. Prosessvann 2 viste nedsatt aktivitet i de 3 første inkubasjonsdøgn for samtlige testkonsentrasjoner, men dette ble utliknet mot slutten av testperioden.

Den reduserte aktivitet i de første døgn kan skyldes høy pH i prosessvannet (9,5). Særlig kan det ha hatt betydning for 50 og 90 % testporsjoner. Til dette er å bemerke at pH i prosessvann nr. 1 var ca. 10,0, uten at det ble registrert redusert aktivitet.

Derfor er det nærliggende å anta at det er andre årsaksforhold som virker inn enn ren pH-effekt.

Figur 2 viser aktiviteten for de samme tre testkonsentrasjoner i prosessvann fra bedriftene 4, 5 og 6.

For disse ble det registrert en øket aktivitet (større oksygenopptak enn for standardløsningen) som skyldes bidrag av lett omsettbar organisk stoff i prosessvannet. Prosessvann 6B (avløp kopieringsmaskin) intensiverte oksygenopptaket i slik grad at det ikke var praktisk å illustrere kurven på noen figur (150-200 % i forhold til standardløsning).

En generell konklusjon på denne testen er at ingen av de undersøkte prosessvann viste seg å være direkte giftige overfor heterotrofe mikroorganismer. Det ble påvist nedsatt aktivitet i de første døgn ved høye konsentrasjoner for prosessvann 2. Denne effekt synes å være opphevet ved 1:10 fortytning.

## 7.2 Nedbrytbarhetstest

Den gjenstående del av testprogrammet var å undersøke testprøvenes biologiske nedbrytbarhet. Dette utføres i tidligere nevnte manometriske apparatur, hvor totalinnholdet av oksyderbart stoff ved testperiodens start og slutt analyseres som KOF (dikromat).

Ved forsøkets slutt ble ca. 100 ml av hver testporsjon sentrifugert i 5 minutter ved 3000 x g. Supernatanten ble konserveret for KOF-analysering.

KOF-reduksjon under inkubasjon, sammen med registrert biologisk oksygenforbruk (BOF), danner basis for beregning av oppnådd nedbrytningsgrad.

### 7.2.1 Testbetingelser

De forskjellige prosessvann ble fortynnet med standard BOF-fortynningsvann til følgende fortynningsgrad:

Bedrift nr.	Fortynning
1	1 : 4
2	1 : 4
3	1 : 2
4	1 : 4
5	Ufortynnet
6A	1 : 2
6B	1 : 2

Denne fortytning er nødvendig for å oppnå måleteknisk optimal registrering av oksygenopptaket.

Ufortynnede testporsjoner ble tilsatt BOF-salter for å unngå effekt av næringssaltbegrensning.

Testporsjonene ble pH-kontrollert og justert med 0,1 N HCl til pH ca. 7.

Podning av testporsjonene var den samme som beskrevet for giftighets-testen.

Inkubasjonstemperaturen var  $20 \pm 1$  °C, og testperioden 21 døgn.

### 7.2.2 Resultater og diskusjon

Resultatene for nedbrytbarhetstesten er sammenstilt og vist i tabell 5.

Tabell 5. Målt biokjemisk nedbrytbarhet i avløpsvann fra forskjellige fotolaboratorier

Bedrift nr.	Mg O <sub>2</sub> /l				% red.
	KOF st.	KOF <sub>21</sub>	KOF red.	BOF <sub>21</sub>	KOF
1	4100	2816	1284	845	31
2	1140	948	192	232	17
3	191	131	60	55	31
4	308	162	146	268	47
5	189	81	108	160	57
6A	258	133	125	155	48
6B	645	212	433	425	67

Figur 3 viser oksygenopptakskurver for de undersøkte prosessvann.

Prosessvannene 4, 5 og 6A viste relativt beskjedent oksygenopptak i de første 5 - 7 døgn etter start, som trolig kan skyldes selekterings- eller akklimatiseringsbehov hos mikroorganismene. Til støtte for denne teori er det intensive oksygenopptak som ble registrert i testvann 5 i perioden 7. - 10. døgn etter start. Det som her er nevnt bekrefter at det hadde

vært riktigere å teste denne type prosessvann med adapterte mikroorganismer. Den målte nedbrytbarhet for de forskjellige prosessvann er vist som prosentlig reduksjon i KOF i tabell 5, siste kolonne. Tallene representerer den KOF-reduksjon som ble oppnådd etter 21 døgn inkubasjon.

Prosessvann med god overensstemmelse mellom KOF-reduksjon og oksygenopptaksverdiene ( $BOF_{21}$ ) gir størst pålitelighet med hensyn til målt nedbrytbarhet.

Prøvene 1, 2 og 3 fra tre forskjellige røntgenlaboratorier viste en nedbrytbarhet på 20-30 % over 20 døgn. De øvrige undersøkte prosessvann viste en betydelig høyere nedbrytningsgrad. For disse prøvene ble det målt en KOF-reduksjon i området 50-67 %.

Fig. 1. Aktivitetskurver for giftighetstest med bakterier

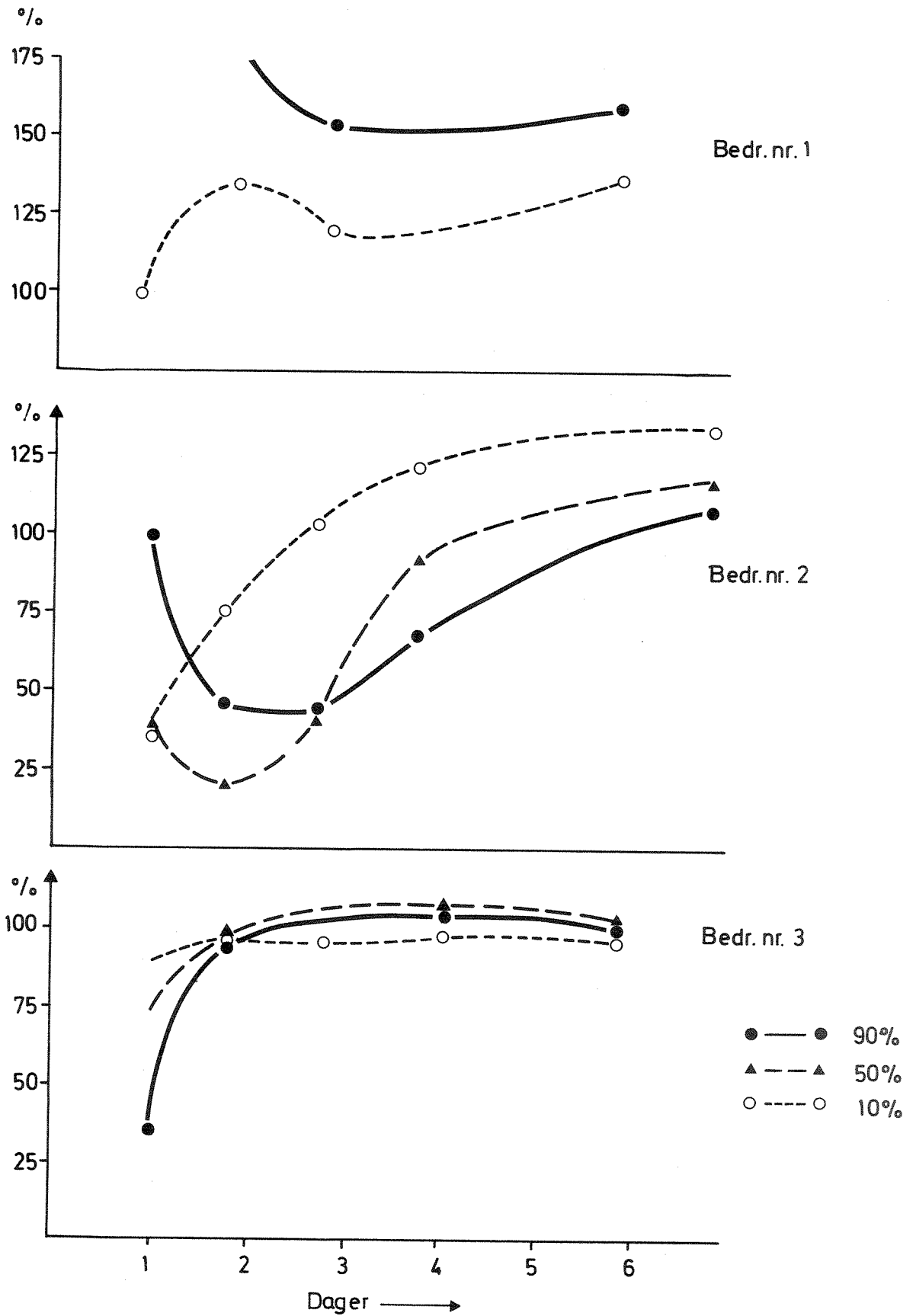


Fig. 2. Aktivitetskurver for giftighetsstest med bakterier

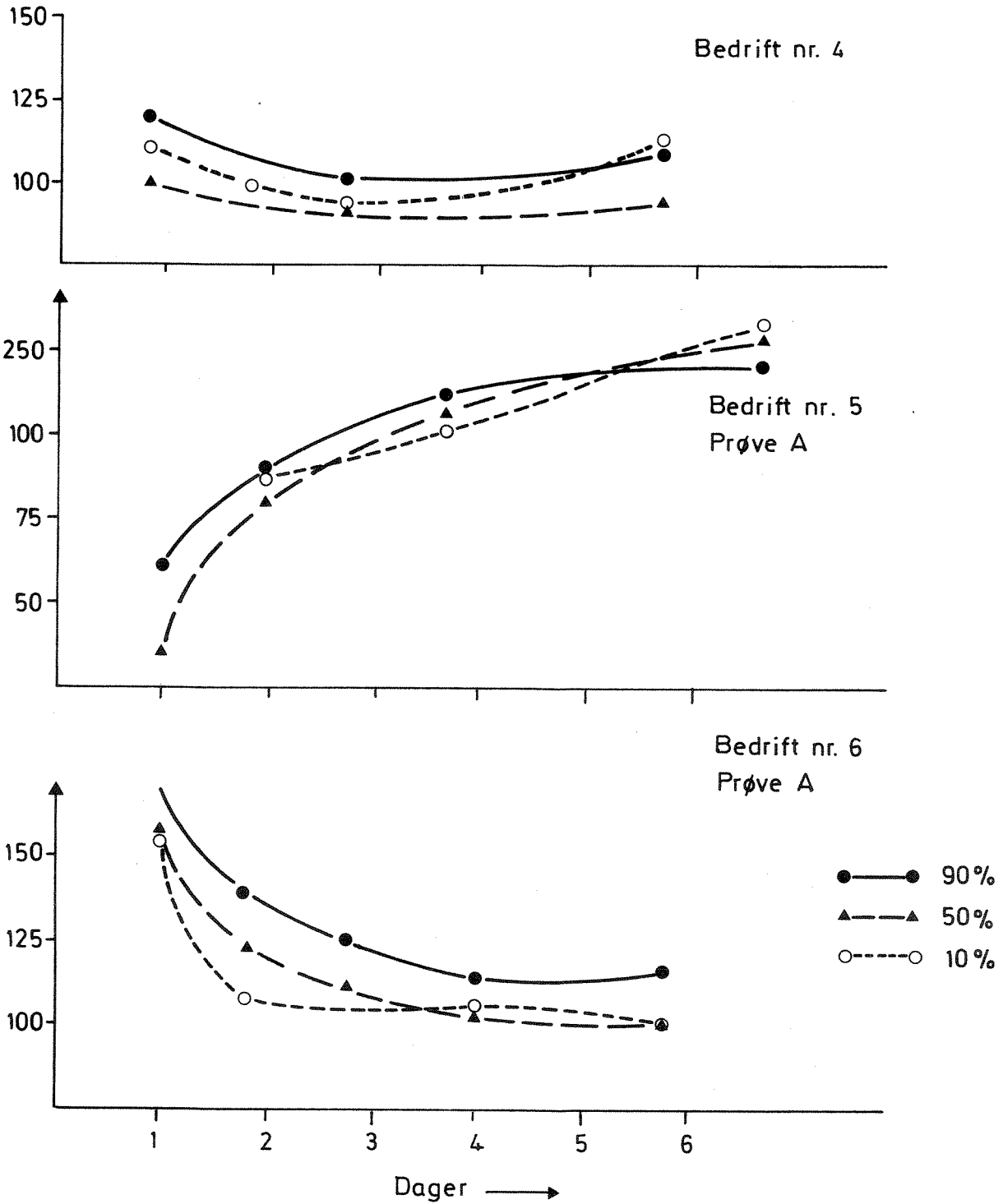
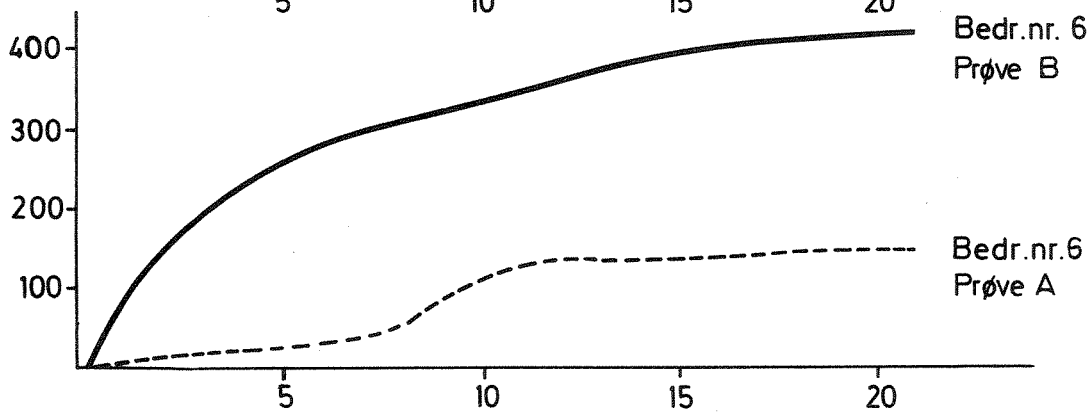
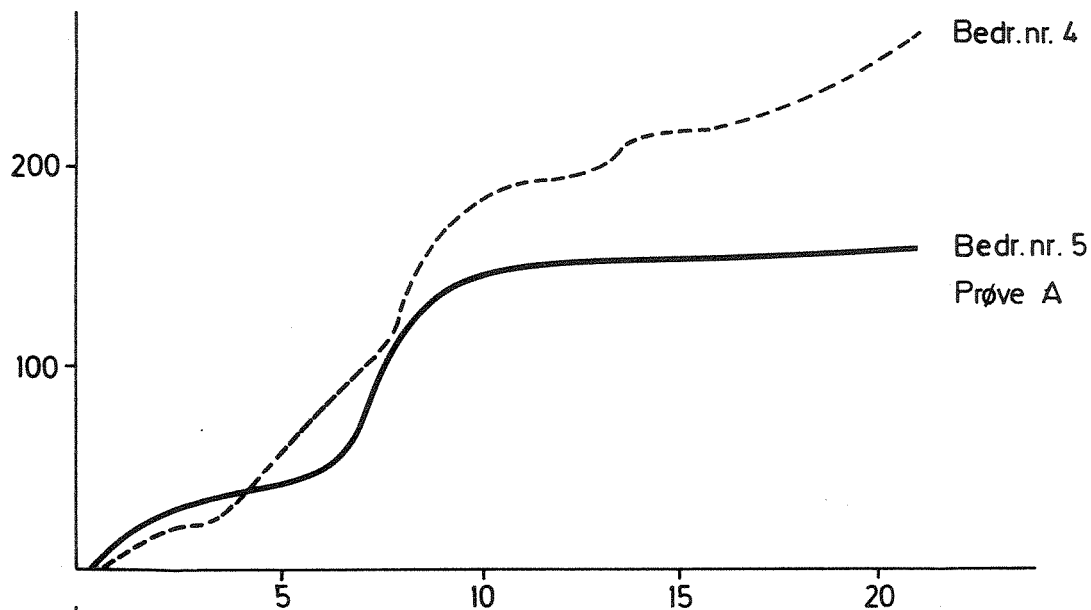
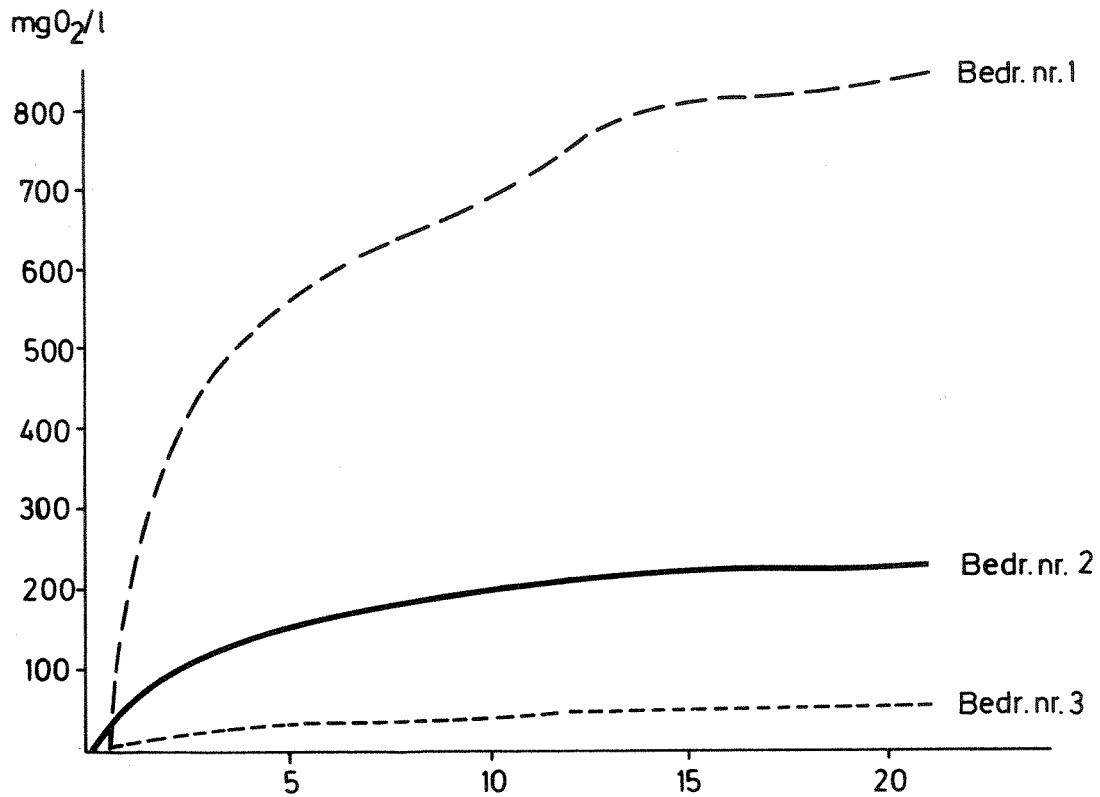


Fig. 3. Kurver for oksygenopptak som funksjon av tid



— Døgn inkubasjon —>



## 8. KONKLUSJON

1. Rapporten presenterer undersøkelser av avløpsvann fra 7 fotolaboratorier som omfatter røntgenlaboratorier i grafiske fotolaboratorier og vanlige fotolaboratorier.
2. Avløpsvannet er undersøkt og karakterisert ved hjelp av analyseparametre som benyttes ved kjemiske rutineanalyser. Analysene viser at de analysekomponentene som har størst betydning i avløpssammenheng er organisk stoff, sølv, sulfat og tiosulfat. Innholdet av organisk stoff består for en stor del av EDTA og NTA, og det er også grunn til å tro at hydrokinon er et viktig bidrag til den organiske belastningen.
3. Undersøkelse av sølvutskillingsapparater viser at disse kan virke tilfredsstillende, men for lange intervaller mellom tømming og etter-syn fører til at effekten avtar betydelig.

Selv om enkelte bedrifter kun har utslipp av skyllevann ved at det er full resirkulering av badene viser det seg at det er vanskelig å holde de generelle utslippskrav til sølv. Trolig vil minsket vannforbruk og minsket utdrag fra badene være viktige tiltak for å minske utslippene. Dette bør gjennomføres i størst mulig grad før andre tiltak vurderes.

4. Ved hjelp av vannforbruk, analyseresultater og produksjonsoppgaver er det ved de undersøkte bedriftene gjort forsøk på å referere utslippene av en del aktuelle analysekomponenter til  $m^2$  fremkalt film eller  $m^2$  kopierte papirbilder.

Utslippsberegningene gir imidlertid kun en orientering om størrelsesorden til de mest aktuelle utslippskomponenter. Ved mer inngående kjennskap til mulige variasjoner etter produksjonsforholdene, er det nødvendig med mer omfattende undersøkelser av den enkelte bedrift.

5. Giftighetstester utført med heterotrofe mikroorganismer viste at ingen av de undersøkte avløpsvanntyper var direkte giftige, men en nedsatt aktivitet de første døgn kan forekomme, trolig på grunn av at mikroorganismene trenger tid til å tilpasse seg de nye betingelsene.

Nedbrytbarhetstestene viste at avløpsvann fra røntgenlaboratorier hadde en nedbrytbarhet på 20-30 % over 20 døgn. For de andre vann- typene viste testene en nedbrytbarhet i området på 50-70 %.

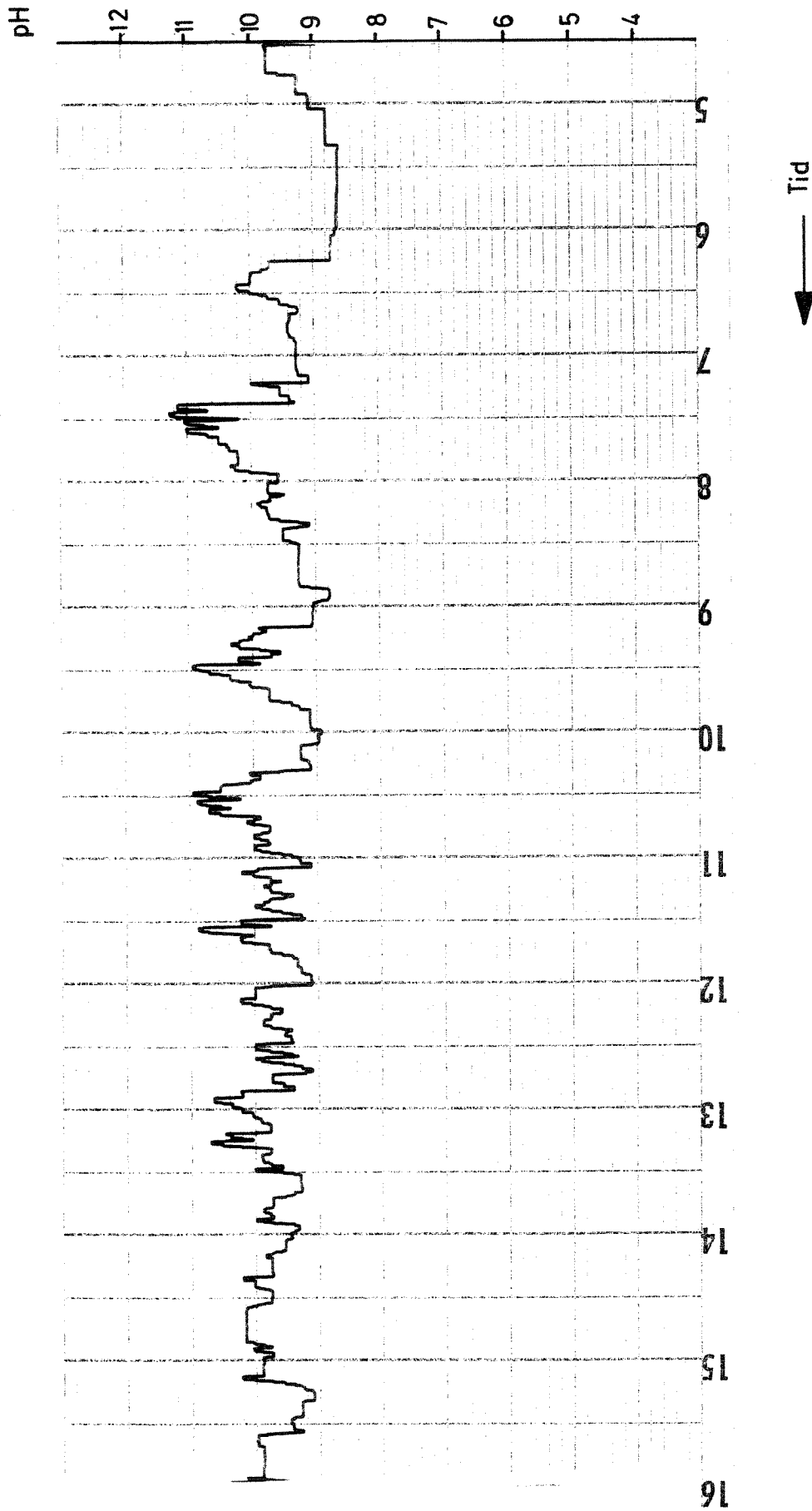
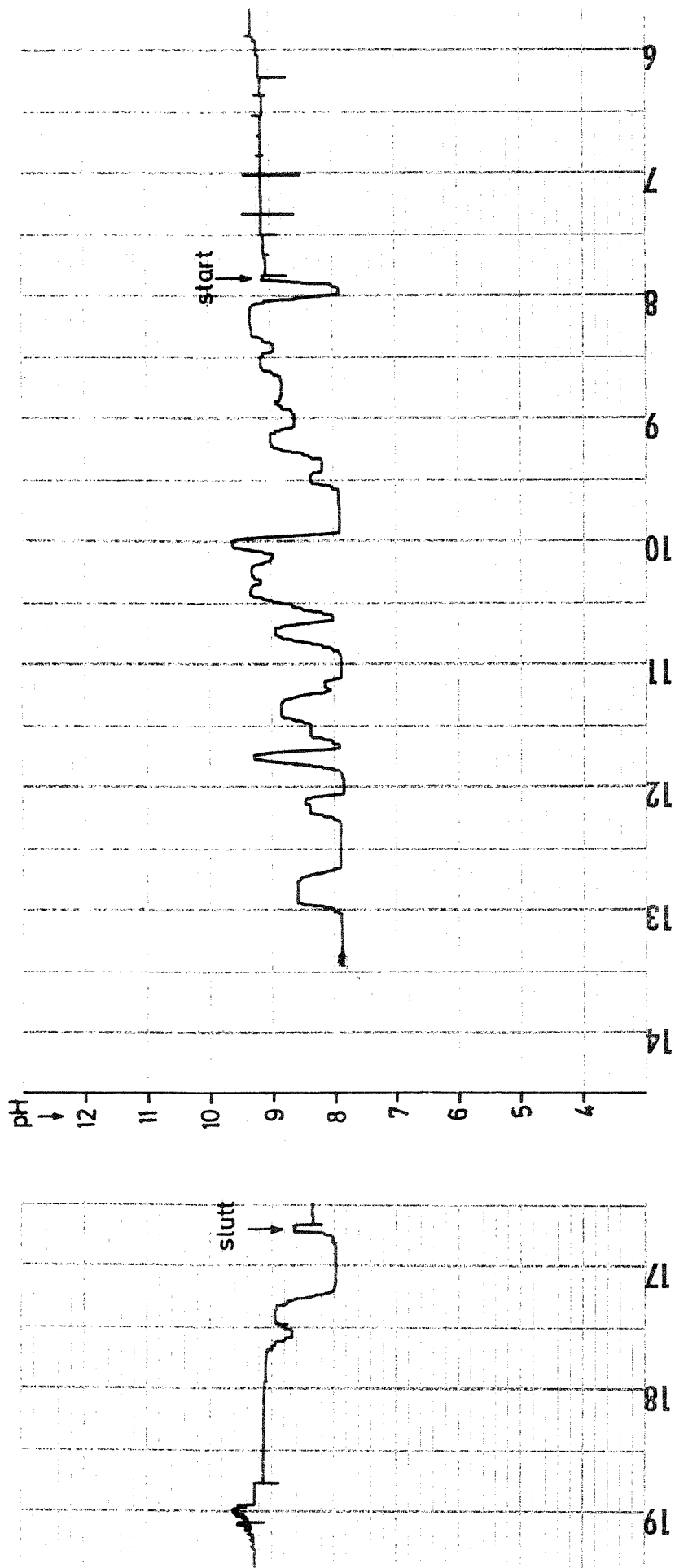


Fig. 4. Kontinuerlig registrering av pH i avløpsvann fra bedrift nr. 5, 31/10-78



Fremkalling    ↓ Tid

26.10.78

Kopiering    ↓ Tid

27.10.78

Fig. 5. Kontinuerlig registrering av pH i avløpsvann fra fremkallings- og kopieringsprosesser ved bedrift nr. 6

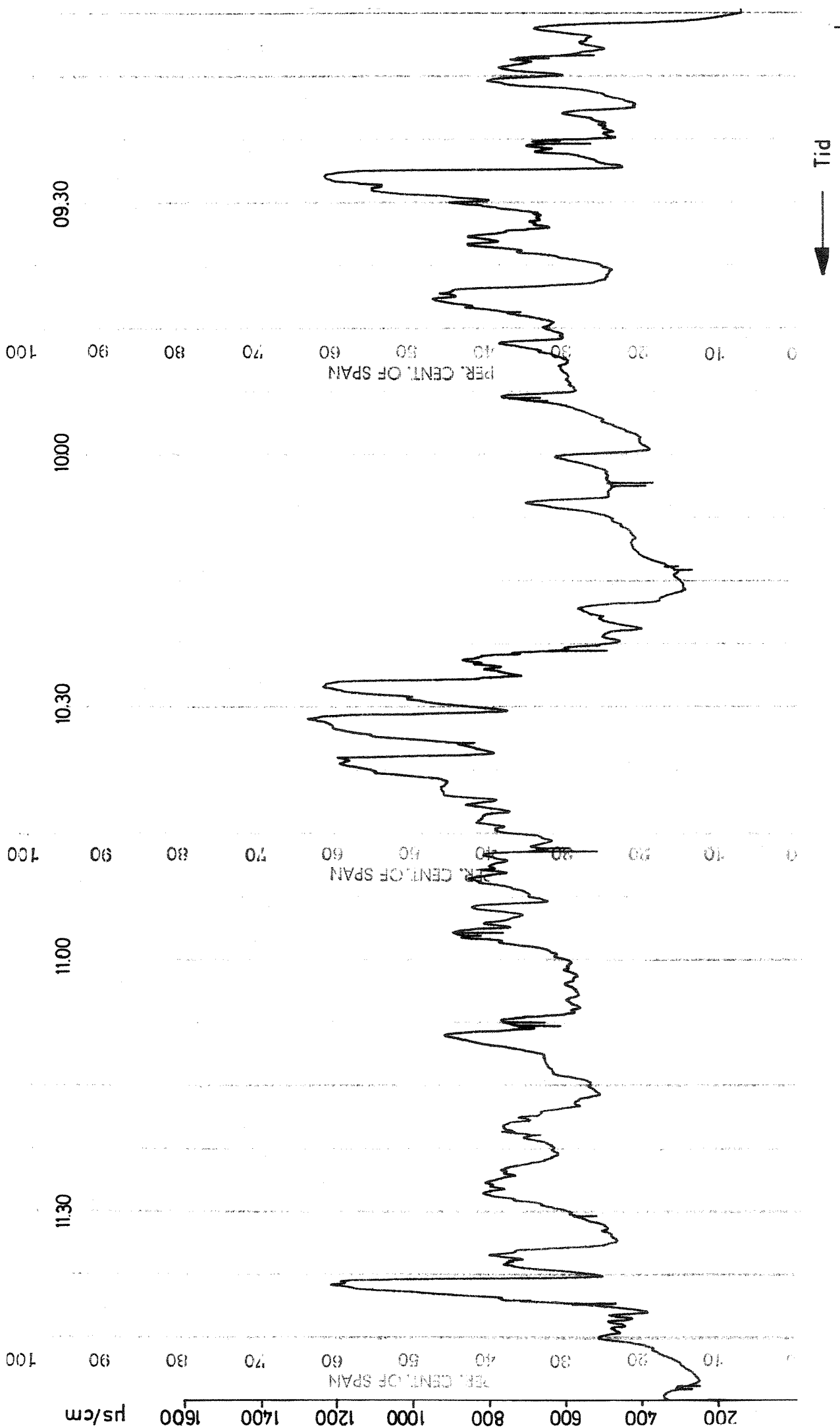


Fig. 6. Utdrag av skriverull for måling av konduktiviteten i avløpsvann fra bedrift nr. 5, 31/10-78

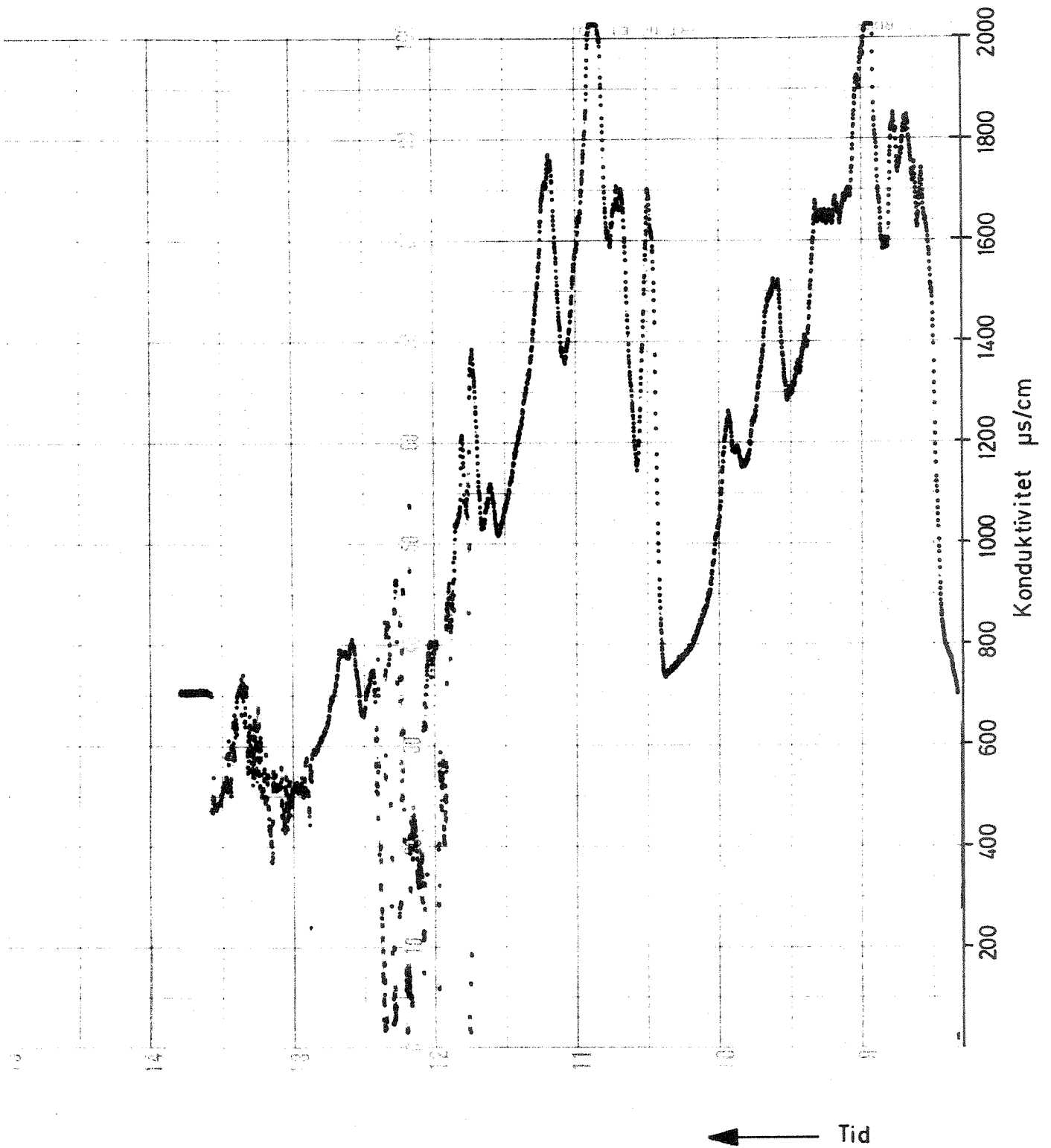


Fig. 7. Kontinuerlig registrering av konduktivitet i avløpsvann fra kopieringsprosesser ved bedrift nr. 6, 27/10-78