

最終講義資料

写真とゼラチンから学んだこと

平成16年3月19日

千葉大学

大野 隆司

目 次

1. はじめに
2. 学生時代（千葉大学工学部写真印刷工学科）にお世話になった先生
3. 写真とゼラチン
 3. 1 写真とゼラチン
 3. 2 写真の歴史（カメラ・感光材料）
 3. 3 ゼラチン
4. 各研究室での研究
 4. 1 久保研究室
 4. 2 入江研究室
 4. 3 水澤研究室
5. まとめ
6. 謝辞

1. はじめに

略歴

昭和14年（1939年）3月27日生まれ
昭和36年（1961年）4月 千葉大学工学部写真印刷工学科入学
昭和40年（1965年）3月 千葉大学工学部写真印刷工学科卒業
昭和40年（1965年）4月 千葉大学助手工学部写真工学科
平成16年（2004年）3月 千葉大学 定年により退職

2. 学生時代（千葉大学工学部写真印刷工学科）にお教え頂いた先生

源研：写真工学講座、写真計測学講座、広報工学講座、天然色工学研究施設、
工業短期大学部写真科、

源田秀三郎先生、大岩誠一先生、大江茂先生、阪口富弥先生、
松本一朗先生、久保走一先生、島芳也先生、安田嘉純先生、旭洋一先生
内山元夫先生、金井公男先生、荒井宏子先生、石原俊先生
杉浦恪也先生、江森康文先生、岡村良男先生

映研：応用写真工学講座、笹井明先生、水澤伸也先生、三位信夫先生

入件：写真工学講座、入江春雄先生、朝比奈貞郎先生、

非常勤講師：福島信之助先生、門倉則之先生、岩淵喜一先生、平沢勲夫先生、
小林利夫先生、有賀長敏先生、伊奈信雄先生

印刷工学科：宮気敏先生

応用物理学：田村稔先生、関根二郎先生

工業化学科：茂木今朝吉先生、須賀恭一先生、古川周先生、佐々木秀樹先生
吉田俊二先生、

電子計算機室：宮崎靖則先生

機械工学科：大堀浩先生、非常勤講師：鈴木迪夫先生

電気工学科：藤沢義男先生

一般教養：文理学部の沢山の先生

上記の先生以外にも沢山の先生にお教え頂きました。

全ての先生に、心より感謝申し上げます。

3. 写真とゼラチン

人類はコミュニケーションの手段として言語を持っている。現在約3000種類の言語が使われていて、そのうち文字を持っている言語は約100程度といわれている。

文字のない時代において、情報は人から人へと伝承され（例えば古事記）、あるいは絵として記録（例えばアルタミラの壁画、キトラ古墳など）された。絵から象形文字が発生し、絵文字、表意文字、表音文字が発明され、それらは筆写材料に記録された。紙が発明され、情報は印刷物により伝達されるようになった（百万塔陀羅尼經、42行の聖書）。

絵画が発達し、精密描写が行われるようになり、絵を描く道具としてカメラオブスキュラを使用する画家があらわれた。画家が長時間かけて絵を描くことを軽減するために、感光材料をカメラオブスキュラのピント面に置き、感光させて画像を得る試みが多く、画家・科学者により開始され、写真が発明された。

3.1 写真とゼラチン

・1 写真とは

広辞苑：

1. ありのままを写しとること。また、その写しとった像。写生。写実
2. 物体の像、または電磁波・粒子線のパターンを、物理・化学的手段により、フィルム・紙などの上に目に見える形として記録すること (photography)。また、その記録されたもの (photograph)。普通は、カメラを用いて物体の像をフィルム上に作り、それを感光させ、現像処理して陰画を得、これを印画紙に焼き付けて印画を得る。

写真用語辞典（日本写真学会会長 谷忠昭）：

写真とは、光、放射線、粒子線、熱などのエネルギーを化学的あるいは物理的手法で捉え、視覚的に識別できる画像として記録・保存し表示する手法およびその画像と定義する。

写真すなわちPhotographyはギリシャ語の「光」を意味するphotosと「書くこと」を意味するgraphosに由来する語であり、1889年3月14日The Royal SocietyでSir John Herschelによって発表された論文でPhotographicおよびPhotographとともに初めて紹介された。これらは、TalbotのPhotogenicとNiepceのHeliographieの構成要素を結びつけたものであるが、そのどちらよりも適しており、次第に一般用語として広まっていった。

・2 カメラとは

広辞苑：

針穴・レンズ・反射鏡などの工学系を用いて、被写体の映像を暗箱内のすりガラス・紙・感光材料・撮像素子などの面上に結ばせる装置。カメラ-オブスキュラ・写真機・撮影機・テレビ-カメラ・ビデオ-カメラなど

・3 デジタル・カメラとは

広辞苑：

静止画像を電子的に記録するビデオ-カメラ。フィルムの代わりにCCDを用いて画像

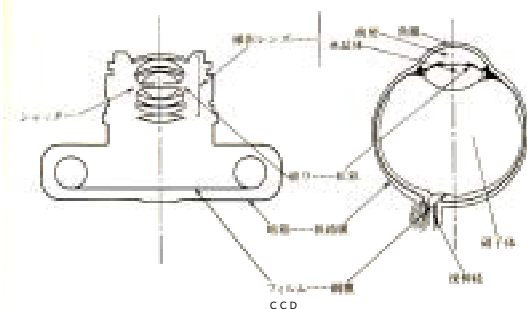


図1-17 カメラと人間の目の関係
【小倉龍典】『近代のカメラと人間の目』。写真工業出版社（1982年、p.92）

をデジタル信号に変換し、記憶装置に記録する。(CCD：charge-coupled device、光を電気信号に変換する半導体制の受光素子。イメージ・スキャナー・ファクシミリ・デジタルカメラ・ビデオカメラなどに使用。電荷結合素子)

3. 2 写真の歴史

・ 1 カメラの起源

カメラオブスキュラ：カメラはラテン語の「」、オブスキュラは「」の意味。暗い部屋（箱）に小さな穴より差し込んだ光線で外の風景が平面上に結像される。「

」カメラの原点。原理は紀元前4世紀のギリシャの哲学者アリストテレスの時代に既に知られていた。15世紀のイタリアの科学者、画家のレオナルド・ダ・ビンチの書き残したノートにカメラオブスキュラという言葉が使われていた。1568年バルバロによってレンズが用いられるようになった。画家の「 用具」として使われたが、ニエプス、ダゲールらによって写真に用いられるようになった。

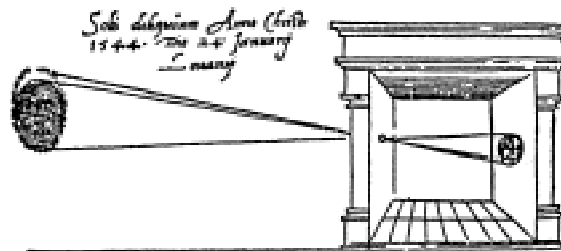


図 1.1 Frisius が描いたカメラオブスキュラ
[L. A. Mannheim, et al., "The Focal Encyclopedia of Photography, vol.1", Focal Press (1965), p.131]

・ 2 写真感光材料の技術史

1814 (1816) 年 - 1831年：J.N.Niepcce

石版印刷：石版 + アスファルト

→ 光により「」

(アスファルトをテレピン油
又はラベンダー油に溶かした)

ヘリオグラフィー：金属板 + アス
ファルト

金属板を腐食させる (エッチン
グ)、インクを付けて紙に転写
→ 「photogravure」の発明者

1819年：J.Herschel チオ硫酸塩が塩
化銀を「」する事を見出した。

1839年：L.J.M.Daguerre ダゲレオタイプ法 (Daguerreotype) の発明、最初の実用的な写真プロセス、「 ポジ」画像

1. 銀板 (または銀メッキしたもの) の表面を鏡面仕上げする。
2. 感光化：沃素蒸気で感光化させる。表面に「 銀」の薄膜形成。
3. 撮影：カメラオブスキュラ使用で30~50分露光→「」を形成
4. 現像：「」を現像する。

水銀蒸気を作用させる。「 - アマルガム」を形成→ポジ画像



図 1.4 携帯用のサント型カメラ
オブスキュラ
[J. Hedgecock, "The book of
Photography", Ebury Press
(1906), p.18]

5. 定着：未露光沃化銀を溶解除去する。塩化ナトリウム、後にハイポ溶液で定着。

潜像(latent image)、現像(development)の発見、発明者

「銀板」写真、「1枚」のみ、耐久性がある、鮮鋭度の高い美しい画像。

1841年：W.H.F.Talbot カロタイプ法の発明、(Calotype、後にTalbotype)紙写真法。

紙中に沃化銀を形成。硝酸銀・没食子酸溶液で現像、チオ硫酸ナトリウムで定着。紙ネガ。油を塗って紙の透明性を良くする。印画紙にプリント、多数の複製が可能。

1851年：F.S.Archer コロジオン湿板法を発表

ガラス板上にヨードコロジオン剤を塗布、硝酸銀溶液に浸して感光化(沃化銀)、コロジオン皮膜が濡れているうちに撮影、現像処理を行う。ネガ画像。印画紙にプリント。

ambrotype (ガラス写し写真)：黒い布の上にネガを置くか
或いは黒色のニス塗り反射光で見ると「ポジ」に見える

ferrotype, tintype:ガラス板の代わりに黒色金属板を使用

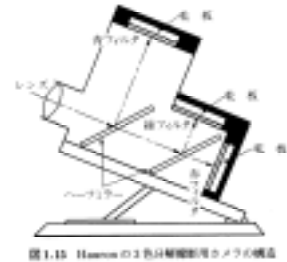


図 1.15 Hauron の三色分離撮影カメラの構造

1861年：J.C.Maxwell 3色分解カラー写真の原理を発表(加色法)

1869年：L.D. du Hauron 減色法カラー写真の原理を発表

1871年：R.L.Maddox ゼラチン乾板発明、ゼラチン溶液中に硝酸銀と臭化銀溶液を添加・混合、臭化銀ゼラチン乳剤をガラス板上に塗布、乾燥。

1873年：H.Vogel 分光増感色素を発見。

1882年：オルソ乾板、1899年：パנקロ乾板が市販された。

1884年：J.Carbutt セルロイドシートに乳剤を塗布してシートフィルムを製造

1888年：G.Eastman ロールフィルムを製造 →映画の発明

You press the button, we do the rest.

1925年：S.Sheppard 活性ゼラチンから活性物質を分離し、微量の硫黄化合物により感度が高くなることを見出した。

1933年：L.Mannes, L.Godowsky 3層乳剤外型反転発色現像法を発明

→1935年 E.K.社 多層乳剤カラーフィルム Kodachrome 16 mm映画用フィルム発表

1936年：R.Koslowsky 高感度微粒子乳剤の製造に有効な金増感法を発明

1939年：テクニカラー映画「風と共に去りぬ」上映。

1941年：小西六 さくら天然色フィルム 発売

1945年：P.B.Reports Agfa 社の技術が公開された。

1) 写真用ゼラチンの性能コントロール、 2) 硫黄、金増感法、 3) Rh塩による硬調化技術、 4) 乳剤の安定剤、カブリ防止剤 など。

1947年：E.H.Land 拡散転写法による1分間写真(インスタント写真)発表

1949年：Du Pont 社 合成ポリマーを使用したカラープリントフィルム発表

1950年：C.R.Fordyce (E.K. 社) 難燃性の三酢酸繊維素フィルムベース完成

1952年：西村龍介氏(小西六写真工業) 写真用ゼラチン試験法合同審議会設置(1956年パギイ法初版発行)

1955年：ポリエチレンテレフタレートベース

1962年：H.Ammann-Brass IAG(写真用ゼラチンの国際研究組織)設立

1963年：ポラロイド社 拡散転写法によるインスタントカラー写真ポラカラー発表

1966年：C.R.Barr DIRカプラー(Development Inhibitor Releasing Coupler)を発明、現像の際に抑制剤が放出され、画質が改善される。

→1972年：コダカラーII

→1974年：フジカラーFII 乳剤粒子に抑制剤を付けて、現像の際に放出
サクラカラーII 現像抑制剤を生成するプレカーサー技術

1968年：E.K.社 耐水性を目的としたポリエチレンコート紙を開発

RCペーパー(Resin Coated Paper)

1976-77年：高感度カラーネガフィルム発売

ASA：400 フジカラーFII 400、
サクラカラー400、
コダカラー320、400

1981年：ソニー 電子スチルカメラ（マビカ）発表

1981年：コニカ サクラカラーSRプリント（サクラカラー百年プリント）

1986年：レンズ付きフィルム発売

1987年：富士写真フィルム 熱現像型銀塩カラープリンタ ピクトロスタットを発表

1989年：富士写真フィルム 忠実な色再現を目指して第4の感光層を導入したカラーネガフィルム、フジカラーリアラを発売

1992年：コダック フォトCDシステムを発表

1994～6年：新規格フィルム（APS）を発表、コダック、キャノン、ミノルタ、ニコン、富士写真フィルムの5社連合

1998年：富士写真フィルム、第4の感光層をもつ
フジカラースーパー400
発表

～2000年代～

銀塩写真は高品質、高感度化および画像保存の研究、環境に配慮した乳剤製造技術、現像処理処方および廃液処理技術、使用済み材料

・処理液のリサイクルなどが導入されている。今後も最先端の技術を取り入れ、研究により銀塩写真感光材料・システムはますます発展すると思われる。

デジタルカメラの発達・普及は銀塩感光材料を使用するカメラと競争・共存する時代になった。銀塩写真やデジタル写真、あるいは銀塩写真とデジタル写真の特徴を融合したハイブリッド写真、カメラ付き携帯電話等により、写真の世界がますます広がる時代になっ

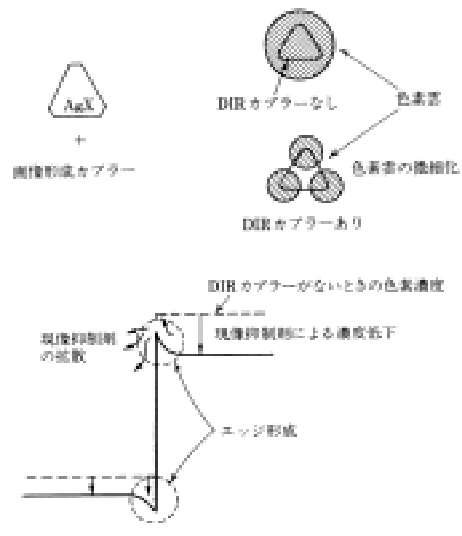


図1.12 DIRカプラーによる色濃度の増大とエッジ効果の発現

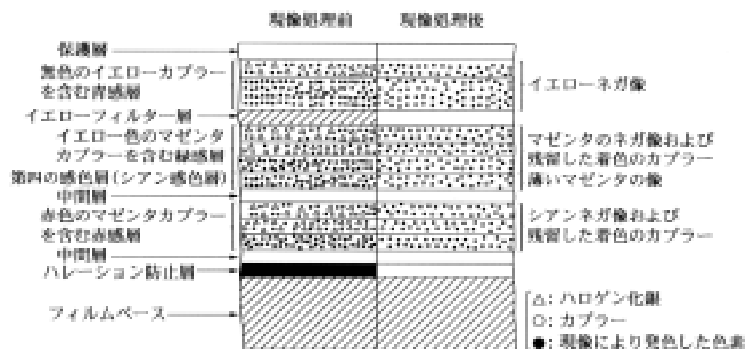


図2.13 カラーネガフィルムの層構成。現像前および現像後
[FUJI COLOR SUPERIA800 データシート、富士写真フィルム(2000)]

た。

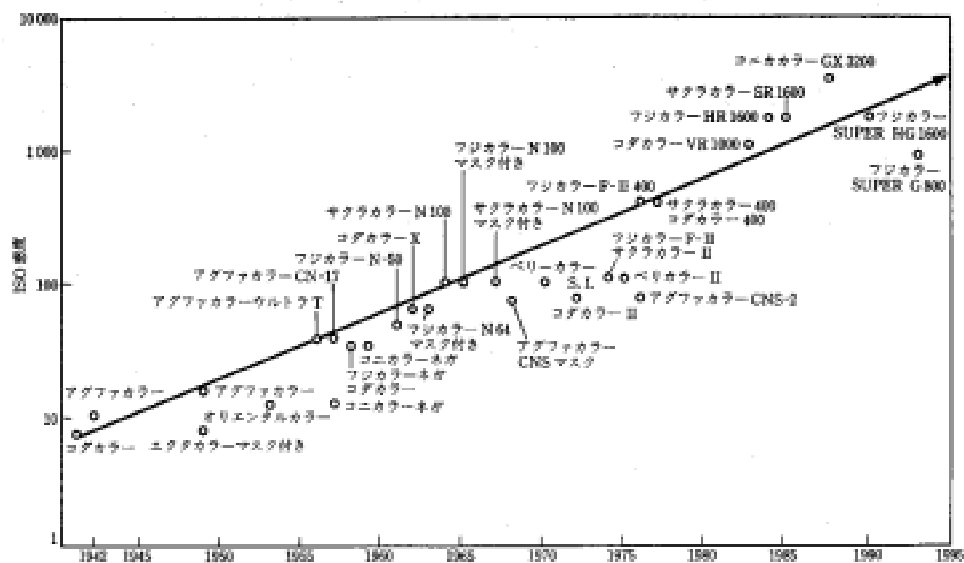


図 1.3 カラーネガフィルムの感度の進歩

・ 3 銀塩写真の特徴

銀塩写真感光材料は現像処理によりその機能を果たす複合機能素子であり、高感度、高精細画像で、その画像は長期保存が可能である。

a. 感光素子（センサー素子）

- (i) 高感度である。
- (ii) 広い感光波長域がある。
- (iii) 広い露光寛容度がある。

b. 記憶素子（メモリー素子）

- (i) 高効率な潜像形成をする。
- (ii) 高い S/N 比がある。
- (iii) 潜像は安定である。

c. 表示素子（ディスプレイ素子）

- (i) 高い情報容量を持っている。
- (ii) 良好な調子再現が可能である。
- (iii) 高解像力である。
- (iv) 長期保存が可能である。（安定な黒白銀画像、堅牢な色素によるカラー色素画像）

d. 現像処理

- (i) 現像により潜像のあるハロゲン化銀結晶は 10^9 倍程度増幅される。
- (ii) 感光材料中の潜像のあるハロゲン化銀結晶が選択的に現像される。

3. 3 ゼラチン

・ ゼラチンとは

広辞苑：

誘導蛋白質の一種。コラーゲンを含む物質（動物の皮・骨・結合組織など）を長時間石灰液中に浸すか酸で処理したものを温水で抽出して製する。その粗製品を膠という。熱湯には速やかに溶解し、冷却すれば凝固する。食用のほか、接着剤・培養基・写真感光材料などに用いる。

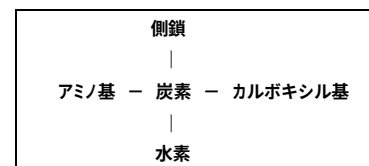
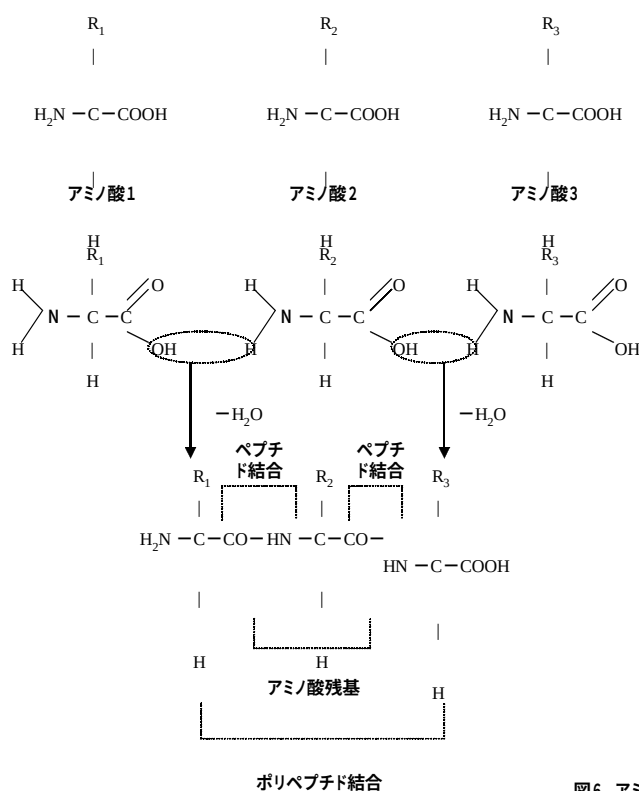
・コラーゲンとは

広辞苑：

動物の皮革、腱、骨などを構成する硬蛋白質の一種。温水で処理すると溶けてゼラチンとなる。膠原質。

理化学事典：

硬タンパク質の1つ。生体の結合組織の主成分をなし、骨、軟骨、腱、皮膚、魚鱗などにある。繊維状の固体、水、希酸、希アルカリに溶けない部分が相当あり、膨潤する。65℃ほどに加温すると突然縮み、冷却してもほとんど伸びない。しかしホルマリンに浸したものは、上の変化を可逆的に行う。可溶性部分のコラーゲンは分子量30万、長さ2800 Å、太さ15 Åの分子で、3本のペプチド鎖が3重右巻きらせんをとり、特有のX線回折を示す。橋かけ結合を生じて不溶性になる。分子状に分散したものは約38℃で鋭く変性してゼラチンになる。グリシン、プロリン、ヒドロキシプロリンに富み、大部分はグリシン-プロリン-Xの構造である。特殊なアミノ酸としてヒドロキシプロリンを含む。繊維は電子顕微鏡で見ることのできる複雑な横紋構造を示す。



アミノ酸の一般的な構造式

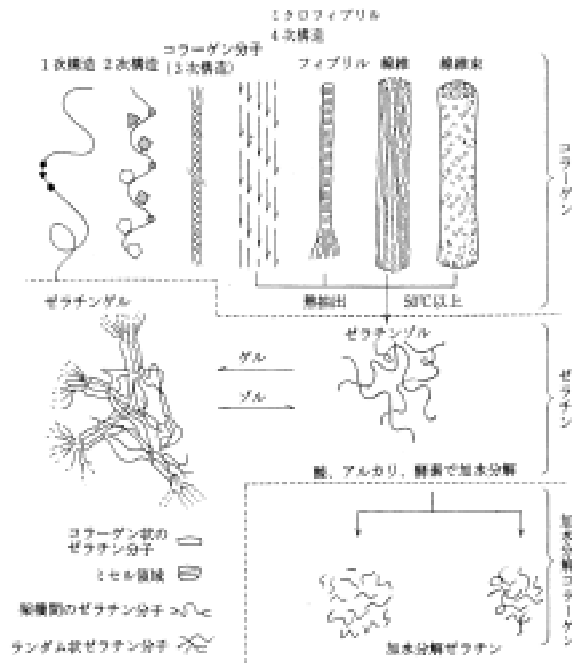
アミノ酸同士から水分子がとれてつながり、ペプチド結合をつくりポリペプチド鎖になる。

ペプチド結合とアミノ酸残基

図6 アミノ酸の一般構造式とポリペプチド結合、アミノ酸残基

生体中でアミノ酸分子が約1000個ペプチド結合した鎖（α）が左巻きヘリックスをつく

り、さらにこの鎖3本がまとまって、右巻きの3本らせん構造を形成する。コラーゲン繊維となり、さらにこれらが結合して繊維束を形成し、皮革、腱、カルシウムと結合して骨を形成している。



図IV-38 コラーゲン、ゼラチンおよび加水分解
コラーゲン(ゼラチン)の立体構造の比較

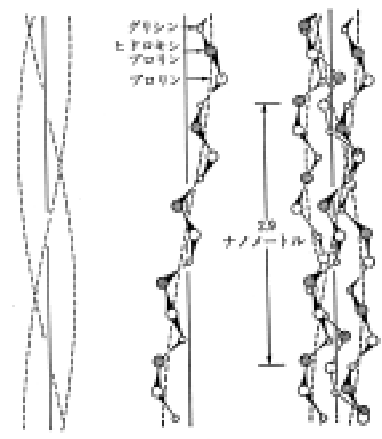


図3.8 右まきのらせんを三本より合わせた
コラーゲンの立体構造

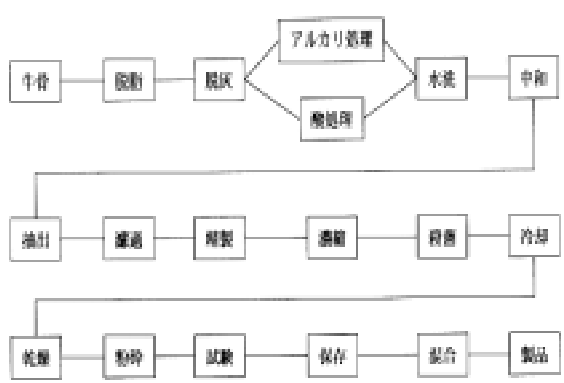


図2.4 ゼラチンの製造工程

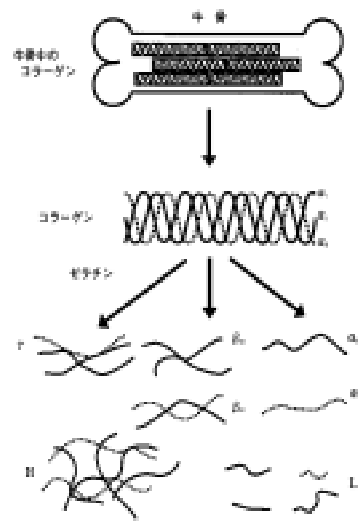


図2.5 コラーゲン及びゼラチンの立体構造図

ゼラチン本体の分子量分布と物性、ゼラチン中の主な不純物

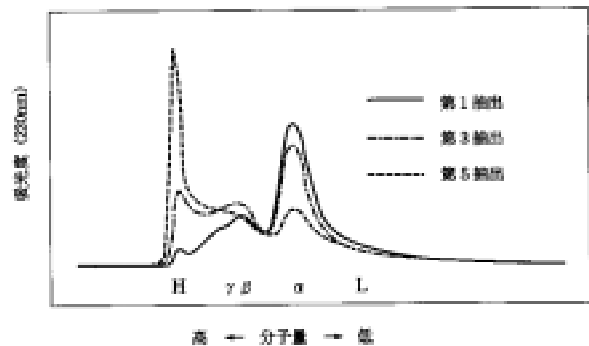


図 2.5 オセインをアルカリ処理して抽出したゼラチンの抽出順番による分子量分布の相違
H：γ以上の高分子量成分、γ：分子量約 285,000、
β：γ：分子量約 190,000、α：分子量約 95,000、L：α以下の低分子量成分

表 2.4 オセインをアルカリ処理して抽出したゼラチンの抽出順番による粘度及びゼリー強度

抽出順番	粘度 (mPa・s)	ゼリー強度 (g)	抽出温度 (°C)
第 1	6.1	330	50
第 2	7.1	300	60
第 3	8.5	275	70
第 4	10.5	220	75
第 5	12.1	182	88
第 6	10.7	165	100

粘度、ゼリー強度：バグイ法で測定
抽出時間：2～3時間

表 2.7 IAG ゼラチン（第 4 次）の微量成分分析表 (μg g⁻¹ゼラチン)

	Ca	Mg	Na	K	NH ₄
非脱塩	3000～4900	140～330	160～1200	<5～32	32～140
脱塩	0～60	1～13	41～4700	<5～9	33～67
	Cl	SO ₄	PO ₄	NO ₃	NO ₂
非脱塩	18～690	3～10000	4～150	0～6000	0～18
脱塩	9～390	5～300	1～38	2～36	0～15
	Fe	Cu	Pb	Zn	熟成固タンパク
非脱塩	1.2～5.8	0.1～1.1	<0.1～0.5	≤0.5	0.08 %～0.3 %
脱塩	0.4～12.6	0.1～1.3	<0.1～0.2	≤0.5	0.04 %～0.8 %
	チオ硫酸塩	不安定硫黄	アデニン	グアニン	油脂分
非脱塩	0.0～0.1	0.8～3.3	0.1～3.5	0.0～4.7	110～320
脱塩	0.0	1.4～3.8	0.1～1.6	0.0～1.6	40～360

〔日本写真学会編，“改訂 写真工学の基礎-銀塩写真編”，コロナ社（1998），p155〕

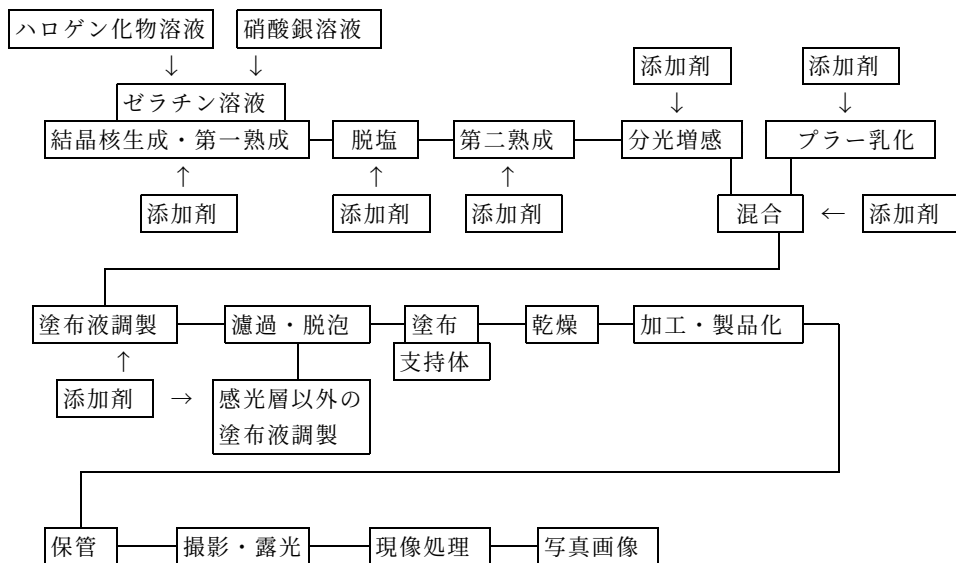


図9 銀塩感光材料製造及び銀塩写真においてゼラチンが関与する工程

4. 研究室での研究

4. 1 久保研究室：久保走一先生、内山元夫先生、荒井宏子先生

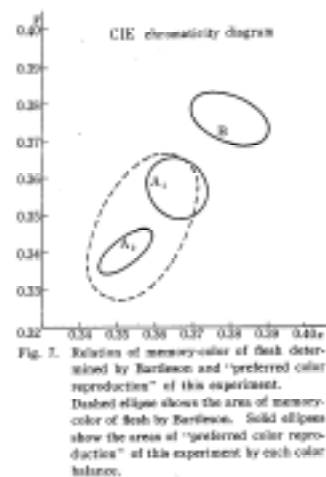
(昭和39年4月(学生)～昭和40年4月～昭和44年3月)

カラー写真の色再現に関する研究

- ・色温度計の試作とカラーフィルムの色再現 (平野長愛、清水好一)
- ・カラー印画の色バランスと肌色の好ましい再現について(木下淳介、横山喬)
- ・現像処理条件によるカラーフィルムの色再現について(金子功)

その他

- ・カラー印画の色バランスと肌色の好ましい再現について



4. 2 入江研究室：入江春雄先生、上原勤先生

(昭和44年4月～昭和51年3月)

写真用ゼラチンの研究

・ゼラチンと色素 (巻口由美)

・写真用ゼラチンの物理抑制性 (石田卓三、前原東二、大沼清明、森川雅章)

ゼラチンの物理化学

写真乳剤に関する研究

フォトポリマーに関する研究

その他

・写真用ゼラチンの物理抑制性

第2次IAGゼラチンの物理抑制性

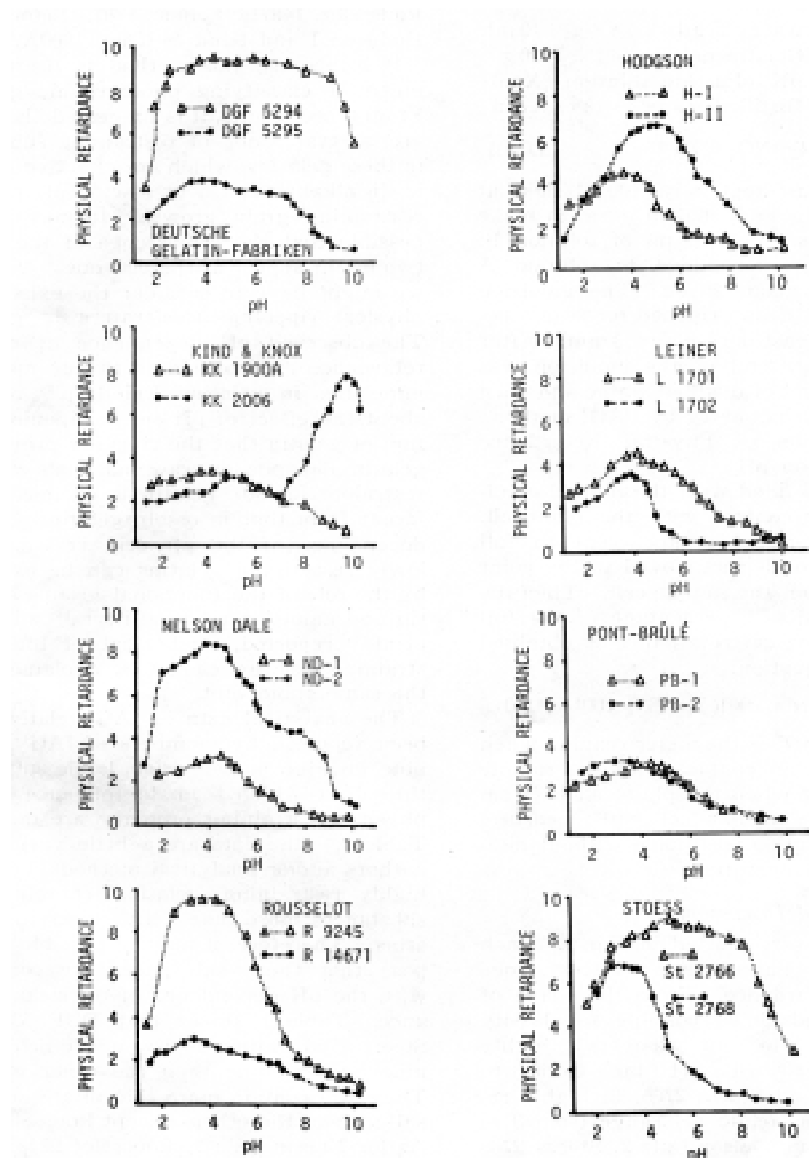


Fig. 1. pH dependence of physical retardance of IAG gelatins.

イオン交換処理による第2次IAGゼラチンの物理抑制性

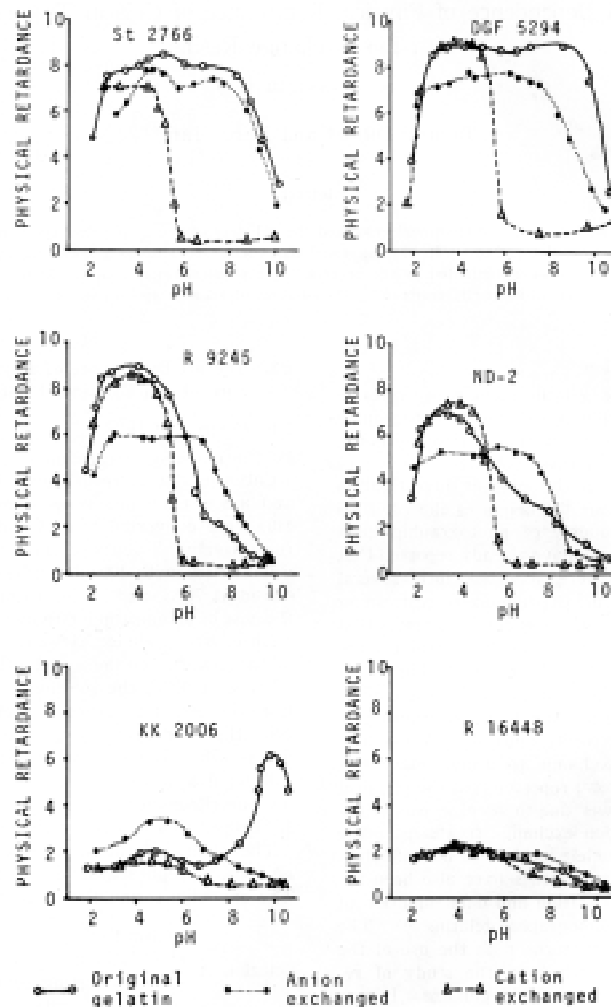


Fig. 1. pH dependence of physical retardance of deionized gelatins.

イオン交換クロマトグラフィーによる抑制性物質の解明

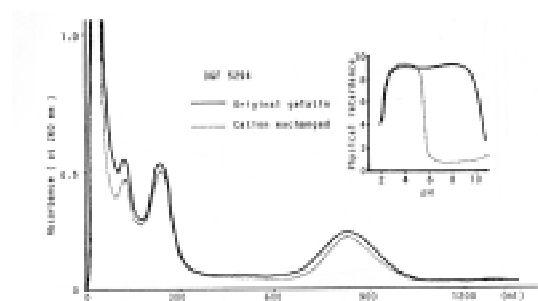


Fig. 3. Elution curves of hydrolysis of DGF 5294 and that of cation exchanged one and their pH dependence of physical retardance.

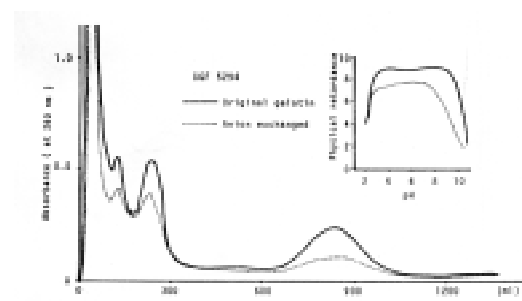


Fig. 4. Elution curves of hydrolysis of KX 2006 and that of anion exchanged one and their pH dependence of physical retardance.

高速液体クロマトグラフィーによる核酸塩基の分析（森川雅章）

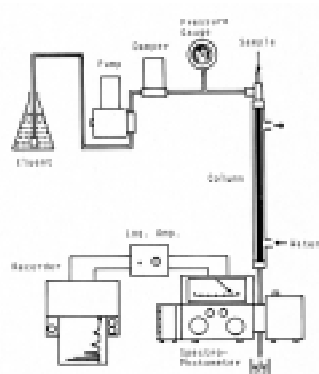


Fig. 1. Schematic diagram of the instrument.

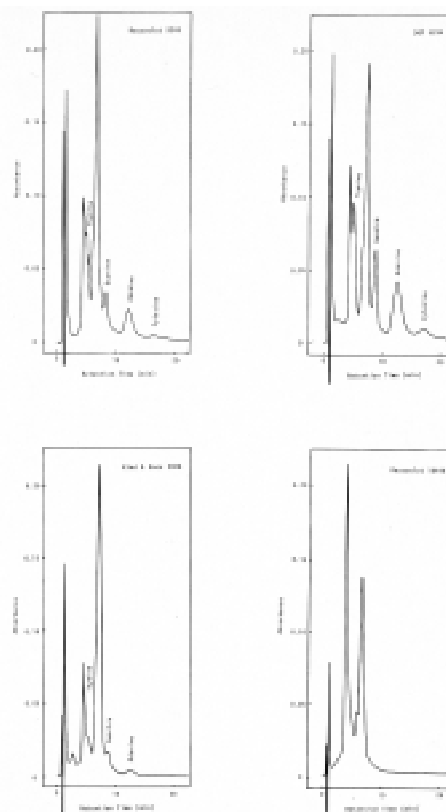


Fig. 4. Chromatograms of photographic plates. Glass: K11/PS, 515 m μ , pH 5.4, flow rate 0.75 ml/min, column temperature 60 $^{\circ}$ C, or 300 nm.

Table 1
Content of nucleic acid bases in IAD gelatins

gelatin	adenine				guanine			
	$\bar{x}$	σ	μ	($\sigma/\bar{x}$) $\times 100$	$\bar{x}$	σ	μ	($\sigma/\bar{x}$) $\times 100$
OGP 5294	190.9	5.3	190.9 $\pm$ 11.0	2.8	235.1	6.1	235.1 $\pm$ 12.8	2.6
OGP 5295	n.d.				n.d.			
H I	n.d.				n.d.			
H II	20.0	1.2	20.0 $\pm$ 2.5	6.0	26.2	1.1	26.2 $\pm$ 2.2	4.2
KK 19008	n.d.				n.d.			
KK 2006	17.3	1.1	17.3 $\pm$ 3.4	8.9	32.0	1.0	32.0 $\pm$ 3.7	5.5
L 1701	5.0	0.3	5.0 $\pm$ 0.7	8.0	4.5	0.1	4.5 $\pm$ 0.3	2.2
L 1702	3.0	0.6	3.0 $\pm$ 1.2	20.0	3.5	0.3	3.5 $\pm$ 0.7	8.6
SB 1	n.d.				n.d.			
SB 2	35.1	2.4	35.1 $\pm$ 5.0	6.1	32.4	2.0	32.4 $\pm$ 4.2	6.3
PS 1	n.d.				4.2	1.2	4.2 $\pm$ 2.4	29.6
PS 2	4.2	0.8	4.2 $\pm$ 1.2	18.3	2.0	0.3	2.0 $\pm$ 0.5	15.0
R 9245	84.3	3.2	84.3 $\pm$ 6.7	3.6	84.6	1.6	84.6 $\pm$ 3.3	1.9
R 14671	n.d.				n.d.			
R 16448	n.d.				n.d.			
St 2766	227.1	2.8	227.1 $\pm$ 5.7	1.2	226.4	8.5	226.4 $\pm$ 12.6	3.8
St 2768	18.4	1.7	18.4 $\pm$ 3.5	9.2	15.6	1.3	15.6 $\pm$ 2.7	8.3
gelatin	cytosine				thymine			
	$\bar{x}$	σ	μ	($\sigma/\bar{x}$) $\times 100$	$\bar{x}$	σ	μ	($\sigma/\bar{x}$) $\times 100$
OGP 5294	47.5	2.2	47.5 $\pm$ 4.5	4.6	162.4	7.6	162.4 $\pm$ 15.6	4.7
OGP 5295	n.d.				n.d.			
H I	n.d.				n.d.			
H II	n.d.				42.1	4.4	42.1 $\pm$ 9.1	10.5
KK 19008	n.d.				n.d.			
KK 2006	n.d.				19.1	2.2	19.1 $\pm$ 4.6	11.5
L 1701	n.d.				8.3	0.9	8.3 $\pm$ 1.6	10.8
L 1702	n.d.				n.d.			
SB 1	n.d.				n.d.			
SB 2	n.d.				22.4	1.6	22.4 $\pm$ 3.2	7.1
PS 1	n.d.				n.d.			
PS 2	n.d.				n.d.			
R 9245	58.1	1.9	58.1 $\pm$ 4.0	10.5	56.3	6.8	56.3 $\pm$ 13.5	11.7
R 14671	n.d.				n.d.			
R 16448	n.d.				n.d.			
St 2766	55.8	3.6	55.8 $\pm$ 7.5	4.5	221.2	14.6	221.2 $\pm$ 30.2	6.6
St 2768	n.d.				23.7	1.5	23.7 $\pm$ 3.1	6.3

$\bar{x}$: mean value (μ g/g) ($n=3$)

σ : standard deviation

μ : 95% confidence limit (μ g/g)

n.d.: not detected

4. 3 水澤研究室：水澤伸也先生、小林裕幸先生、大川祐輔先生、柴史之先生
(昭和51年4月～平成2年3月～平成16年3月)

写真処理液の物理化学

- ・写真処理液の物理化学
- ・写真処理液の分析

排水・雨水等の環境分析

ゼラチンの研究

- ・写真用ゼラチンの物理抑制性
- ・ゼラチンの分子量分布と物性・膜物性
- ・ゼラチンの写真特性
- ・ゼラチンの物理化学
- ・ゼラチンの応用

電気化学を利用した画像形成過程の解析評価

古典印画法・銀塩写真法等の写真システムの向上

画像評価

電気化学計測に基づく機能電極の設計と応用

画像材料の物理化学

コロイド微粒子の調製と生成機構

コロイド微粒子の画像材料・情報記録材料への応用

長期保存用写真包材用紙の研究

その他

・写真処理液の分析

イオンクロマトグラフィーによる写真処理液の分析

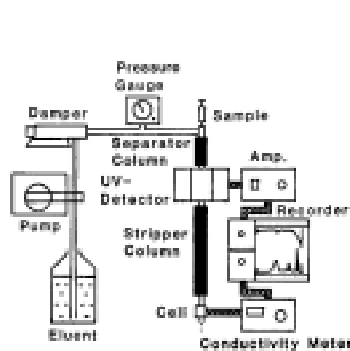


Fig. 1 Schematic diagram of the instrument.

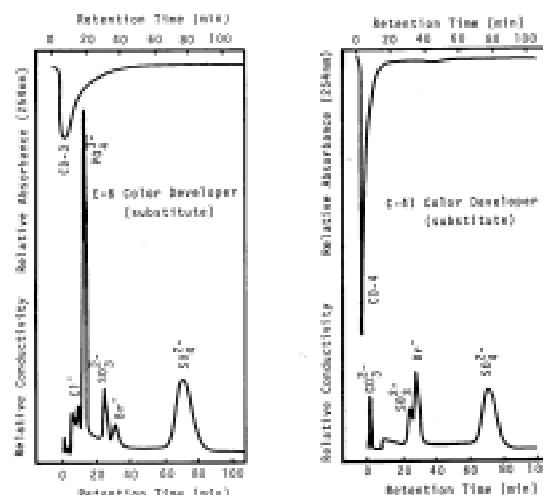


Fig. 2 Chromatograms of photographic color developers
Sample volume: E-6 sub. developer 50 µl
C-41 sub. developer 50 µl



・高速液体クロマトグラフィーによる遊離核酸塩基の分析（伊藤政人）

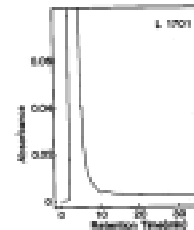


Fig. 8. Chromatogram of (a) polyacrylonitrile gelatin.

1000

$\bar{x}$: mean value ($\mu\text{g/g}$) (n=3) s: standard deviation
 μ : 95% confidence limit ($\mu\text{g/g}$) n.d.: not detected
 (d): for three of the results means between 0 and 0.5 $\mu\text{g/g}$.

写真用ゼラチンの物理抑制性

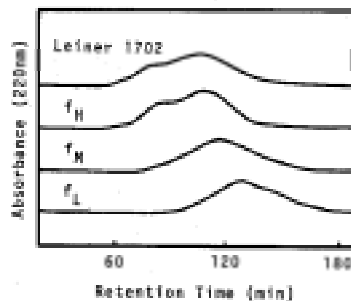


Fig. 1. Molecular weight distribution of fractionated gelatin by gel permeation chromatography.

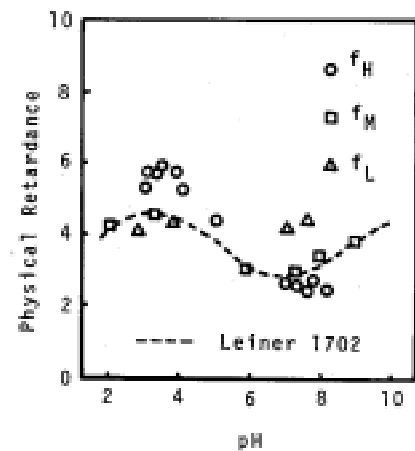


Fig. 3. pH dependence of physical retardance of fractionated gelatin.

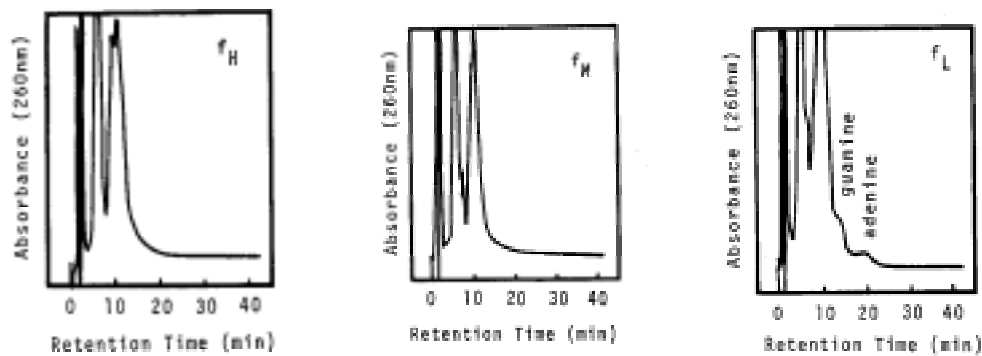


Fig. 5. Analysis of nucleic acid bases in fractionated gelatin by ion exchange chromatography.

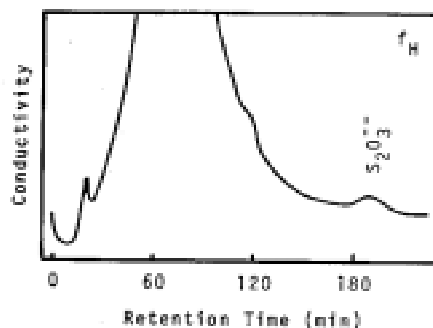


Fig. 6. Analysis of thiosulphate in fractionated gelatin by ion chromatography.

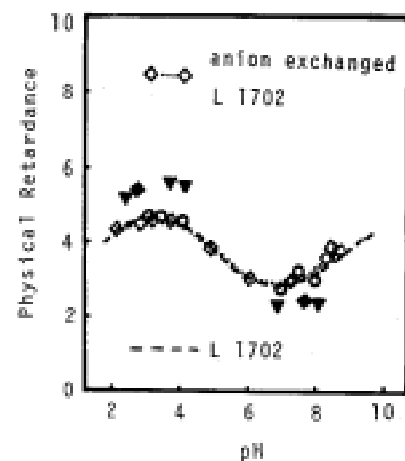


Fig. 7. pH dependence of physical retardance of deionized and fractionated gelatin. Effect of sodium thiosulphate on pH dependence of physical retardance: $\circ$ anion exchanged L 1702; $\bullet$ anion exchanged L 1702 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (2.5 $\mu\text{g/g}$); $\triangle$ f_H (higher molecular weight part of anion exchanged L 1702) + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (2.5 $\mu\text{g/g}$).

温度溶解度法によるゼラチンの分子量分別とその物理抑制性

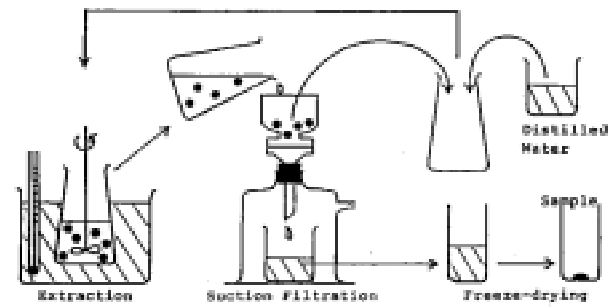


Fig. 2 Fractionation of photographic gelatin by temperature-solubility method

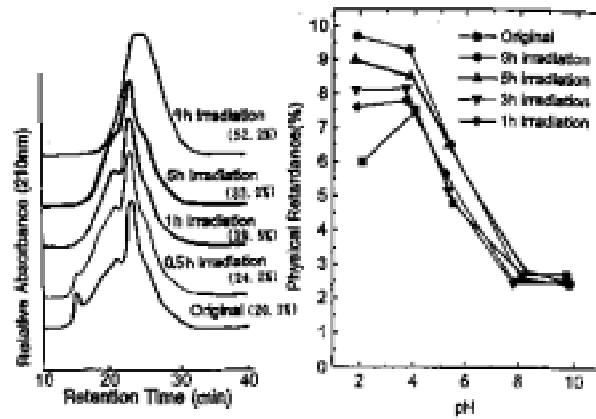


Fig. 3 MW distribution of ultrasonic irradiated gelatin and its PR

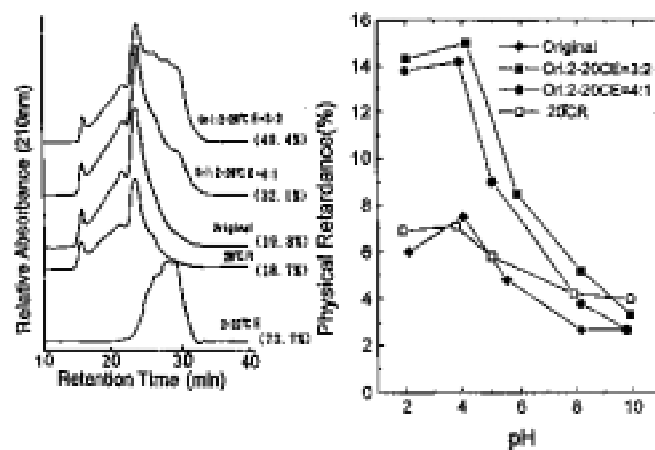


Fig. 4 MW distribution of gelatin prepared by temperature-solubility method and its PR

ゼラチンの分子量分布と物性

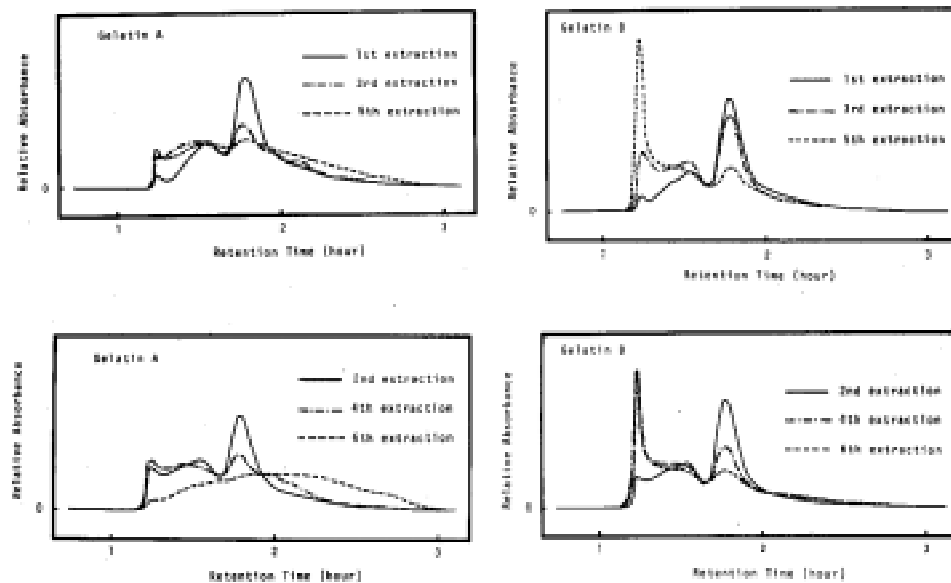


Fig. 6 Molecular weight distribution curves (chromatograms) of lined ossein extraction series.
Conditions are the same as in figure 1.

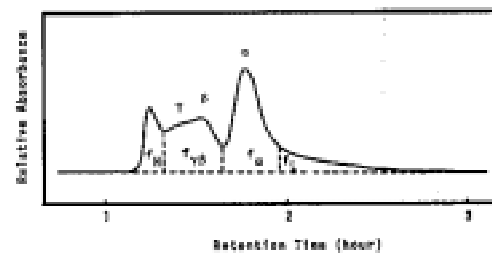
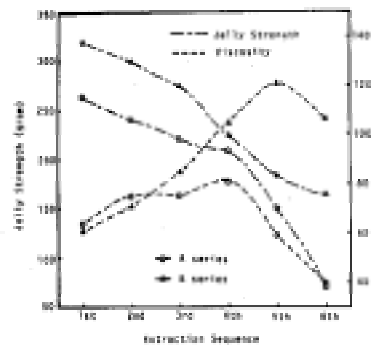
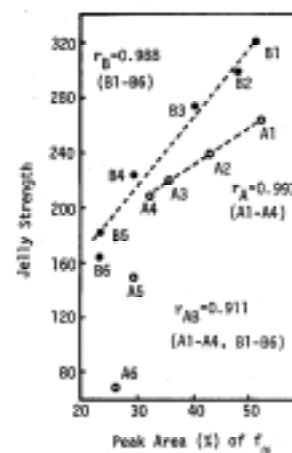
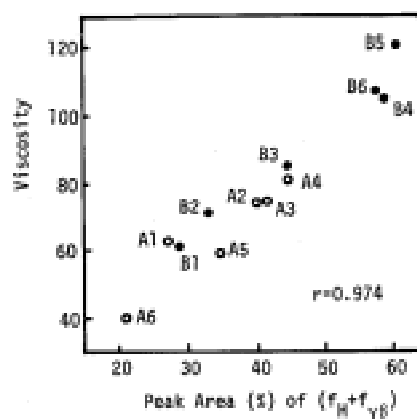


Fig. 7 A method of molecular weight fraction of chromatogram based on α , β , and γ components.



超音波照射によるゼラチンの分子量分布の変化

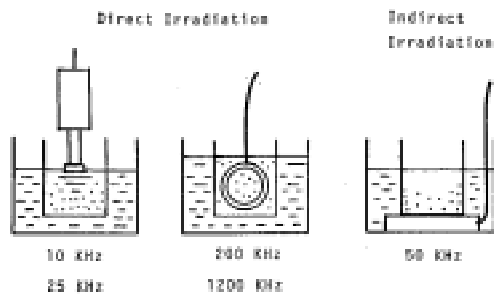
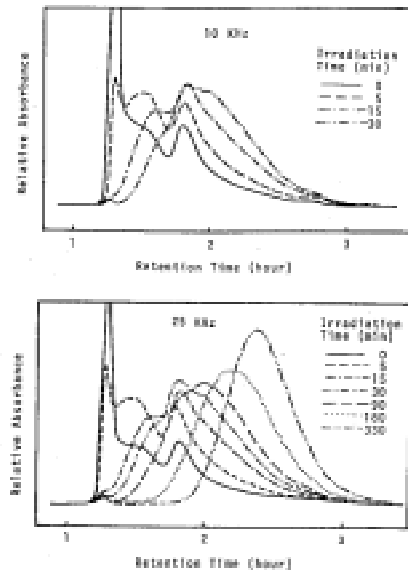


Fig. 1 Schematic illustration of ultrasonic irradiation of gelatin solution



高速噴射によるゼラチンの分子量分布と物性の制御

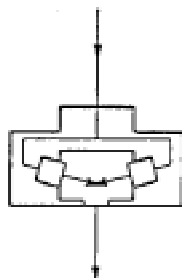
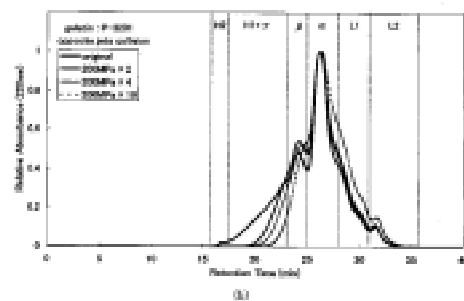
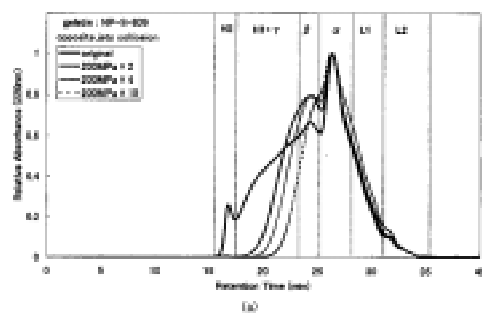


Fig. 1 Opposite jet collision nozzle



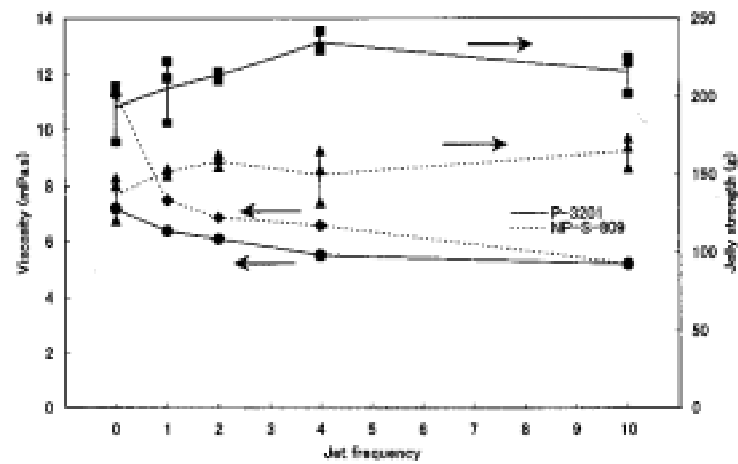


Fig. 4 Change of the viscosity and the jelly strength as a function of jet frequency

高速噴射ゼラチンの応用

・ゼラチンが使われている全ての分野

写真用、ホログラム、カプセル、医薬用、菓子、食品、医療材料、燕下食品、工業用材料、など

博士論文

伊藤典一：写真用ゼラチンの分子量分布と硬膜性に関する研究（１９９０年１月）

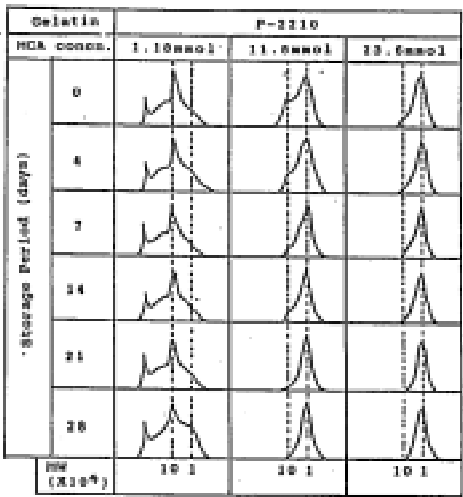


Fig.6 Molecular Weight Distribution Change of Sol Fraction from HCA Hardened Film
 Extraction temp. : 50°C
 Reaction pH : 5.5

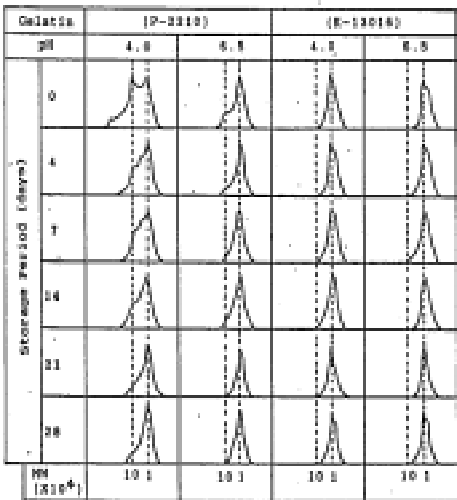


Fig.8 Molecular Weight Distribution Change of Sol Fraction from FA Hardened Film
 Extraction temp. : 50°C
 Conc. of FA : 11.8 mmol

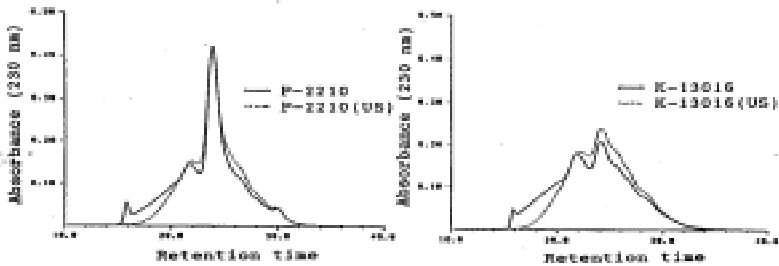


Fig. 1 Molecular Weight Distributions of Ultrasonic Irradiated Gelatins

Table 3 Swelling Ratio and Sol Fraction of Ultrasonic Irradiated Gelatin Films (Unhardened)						
Gelatin	Swelling Ratio (15°C) (M/Mo)		Sol Fraction (15°C) (mg/g)			
P-2210		1.42			15.3	
P-2210 US		1.44			21.1	
K-13016		1.26			15.6	
K-13016 US		1.27			19.7	
(Hardened with FA)						
Gelatin	Swelling Ratios (15°C)		Sol Fraction (15°C)		Sol Fraction (23°C)	
	0W	4W	0W	4W	0W	4W
P-2210	4.4	3.3	10.1	5.5	35.6	11.9
P-2210 US	4.2	3.3	13.9	8.8	54.6	19.0
K-13016	3.7	3.4	8.5	4.8	19.2	6.5
0W : not stored						
4W : storage period of 4 weeks						

0W : not stored
 4W : storage period of 4 weeks

Minoru Kanegae : Controlling the Molecular Weight Distribution of Gelatin by
Ultrasonic Wave Irradiation and Its Effect on The Characteristics
of Gelatin (January 1994)

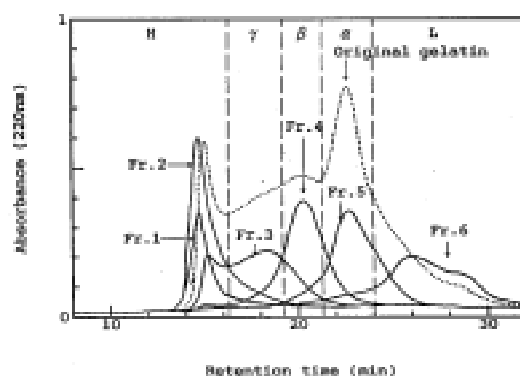


Fig.2 HPLC chromatogram of fractionated gelatin and original gelatin.

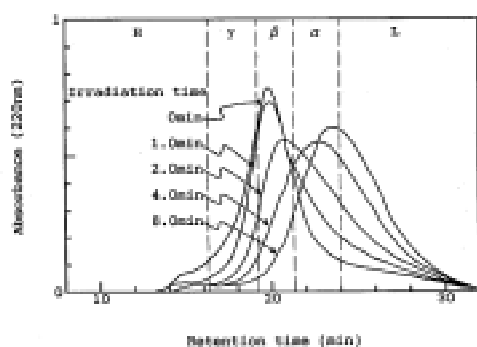


Fig.5 Degradation of Fr.4(β) by ultrasonic wave irradiation.

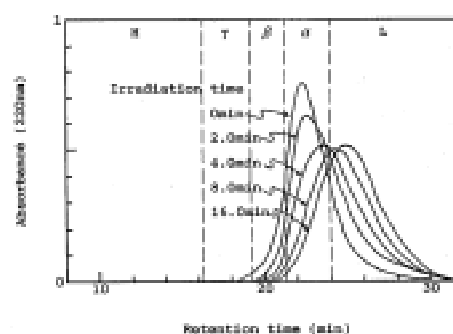


Fig.6 Degradation of Fr.5(α) by ultrasonic wave irradiation.

Table 1 Degradation constant k

Component	$k(\text{min}^{-1})$	$\text{Cr}=\text{Cr}_0\text{e}^{-kt}$
		r
H in Fr.(1+2)	1.02	0.978
γ in Fr.3	0.32	0.956
β in Fr.4	0.21	0.992
α in Fr.5	0.07	0.997

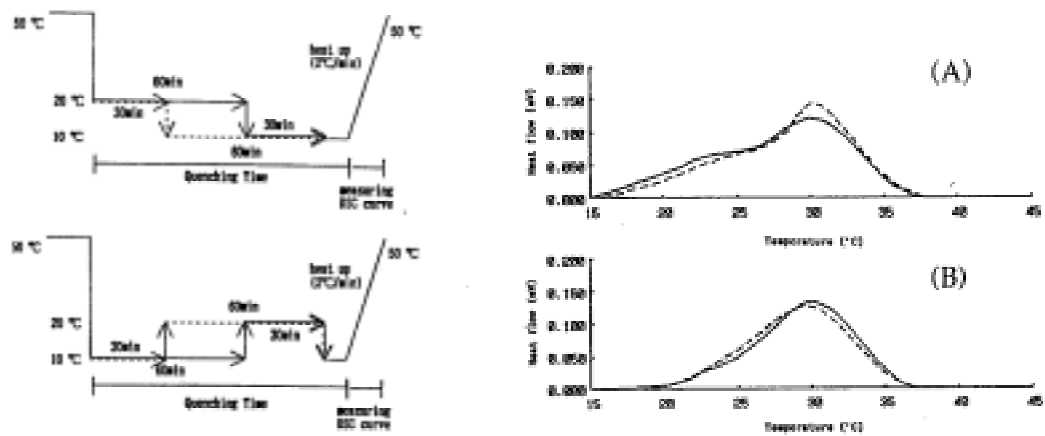


Fig. 8. Diagram of gelation in experiment (3).

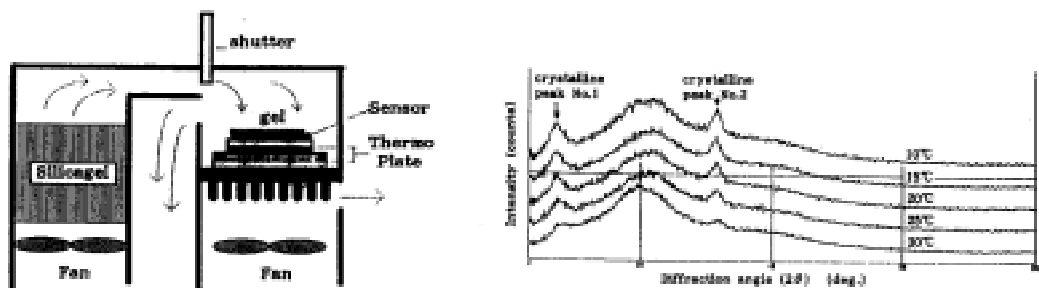


Fig. 9. The instrument for maturing and drying a gelatin gel.

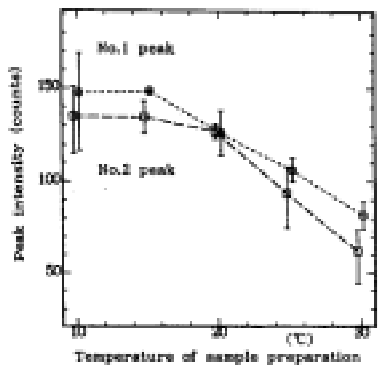


Fig. 5a. Plots of peak intensity versus temperature of sample preparation.

小林隆：写真用ゼラチンのゲル化性に関する研究（１９９６年７月）

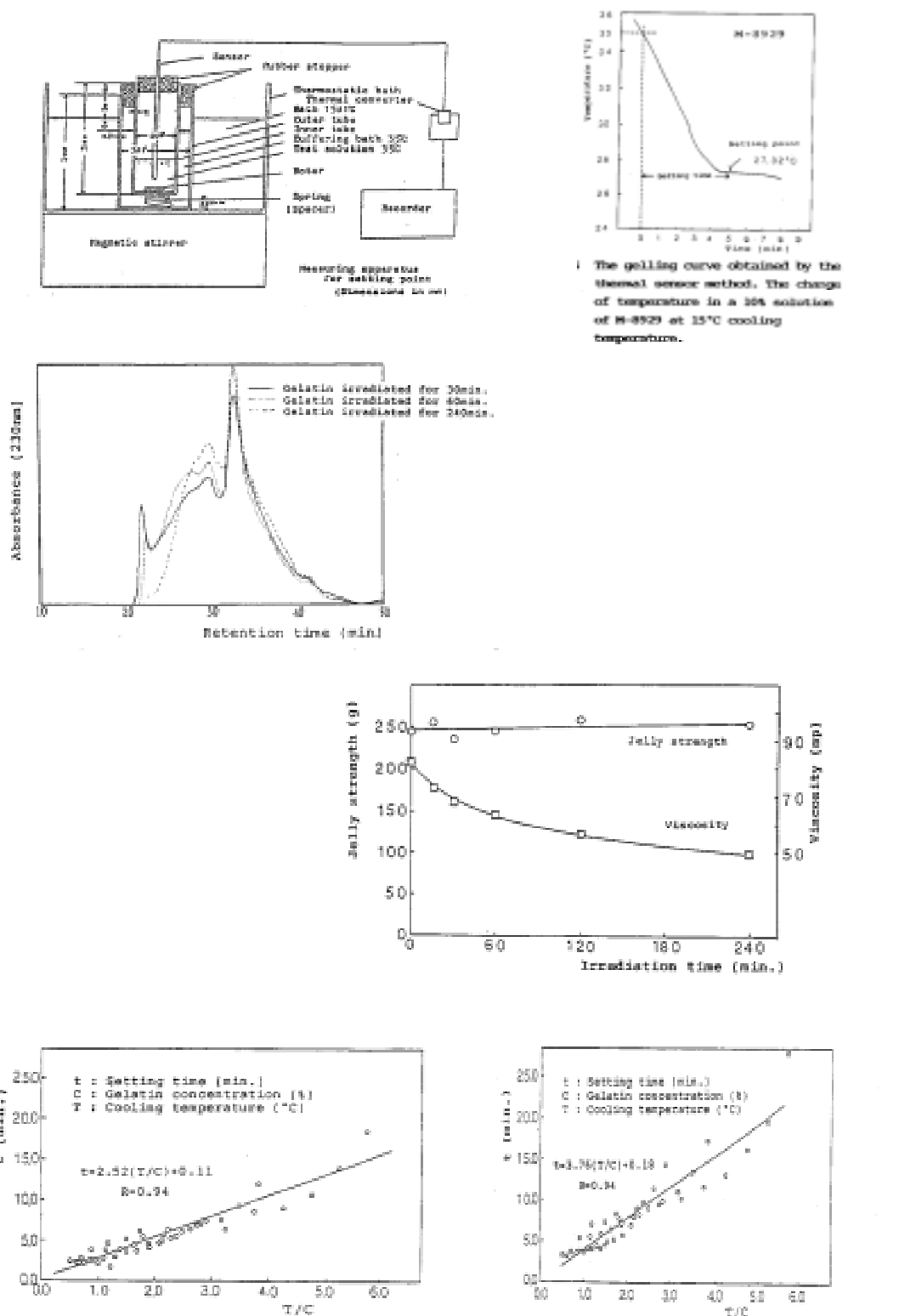


Fig.21 Plots of t v.s. T/C of P-27 gelatin

Plots of t v.s. T/C of gelatin irradiated for 240min.

高橋慎哉：写真用ゼラチンの物理化学性と写真性に関する研究（2001年1月）

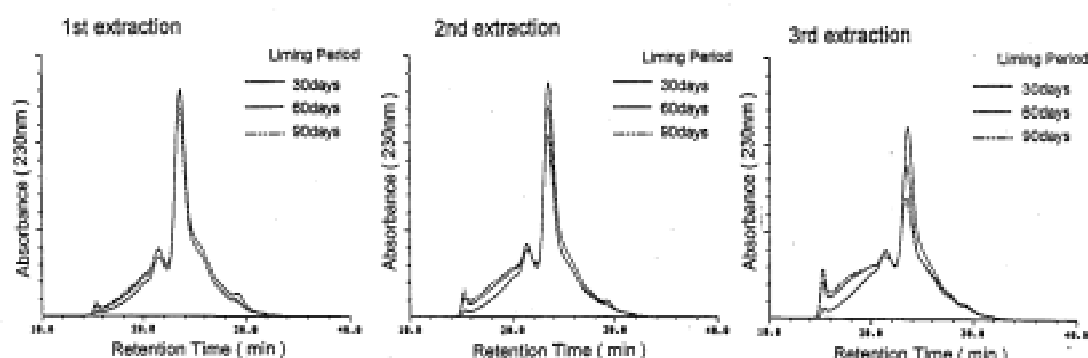


Fig. 3. Molecular weight distribution of the gelatine

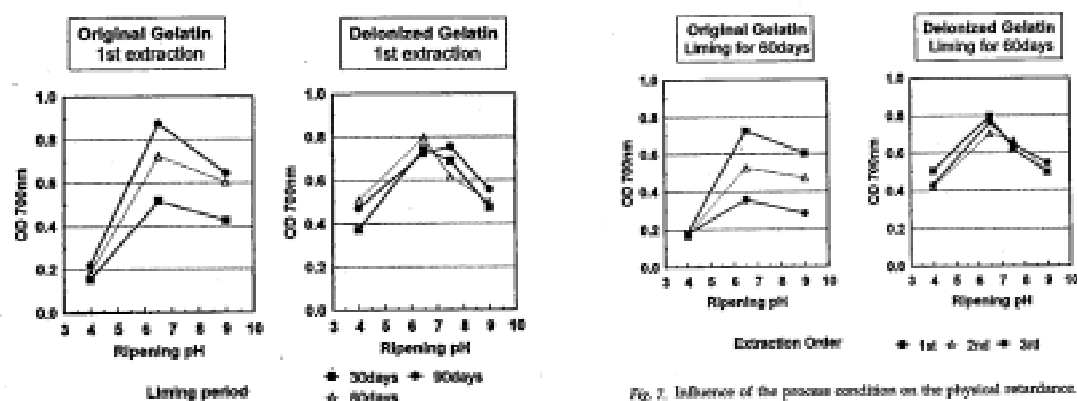


Fig. 7. Influence of the process conditions on the physical endurance.

Table 6. Impurity content of the delonized gelatins.

Liming period days	Extraction batch No.	Cation		Anion		Aldehyde ppm	Sugar ppm	Cysteine ppm	Nucleic acid bases		
		Ca ppm	Fe ppm	Cl ppm					Adenine ppm	Guanine ppm	Total ppm
30	1	6.5	6.8	25		90.5	4050	15.6	0.30	0.43	0.73
	2	7.7	5.4	10		62.4	4071	15.0	0.22	0.22	0.44
	3	6.6	5.1	60		67.9	4298	16.1	0.16	0.14	0.30
60	1	6.3	5.0	40		61.4	3769	14.1	0.10	0.10	0.20
	2	6.2	4.1	15		51.3	3348	13.9	0.07	0.05	0.12
	3	5.7	4.9	20		93.0	4157	15.2	0.05	0.05	0.10
90	1	5.3	4.6	5		60.9	3121	12.4	0.04	0.04	0.08
	2	5.8	3.4	5		61.4	3272	12.2	0.02	0.03	0.05
	3	7.6	4.0	15		94.0	3304	12.6	0.02	0.05	0.07

Table 1. Physical properties of the limed bone gelatin prepared at laboratory gelatin ; measurement condition JIS K6503

	1st cook	2 nd cook	3rd cook	4th cook
Viscosity (mPa·s)	3.80	4.39	4.94	5.59
Jelly strength (g)	266	242	216	202

鈴木啓仁：写真用ゼラチンの改質による特性変化に関する研究（2004年1月）

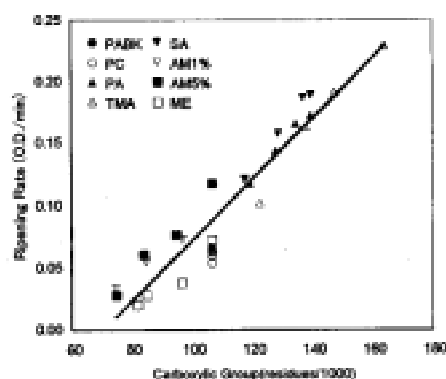
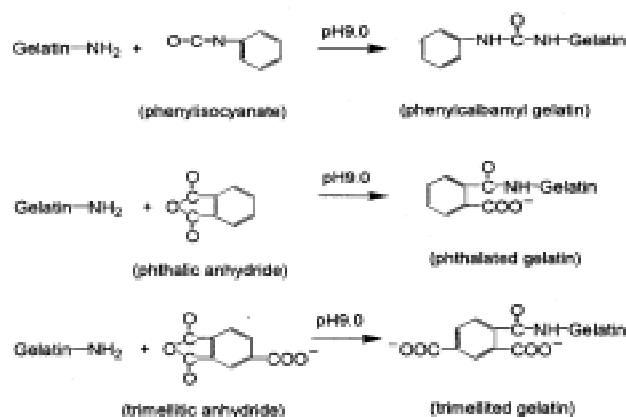
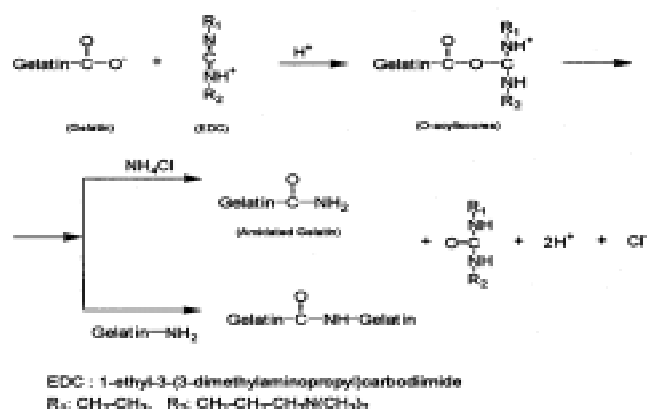


Fig. 7 The effect of carboxylic groups of modified gelatin on physical ripening rate.

PABK: Blank gelatin for phthalated gelatin.;
 PC: Phenylcarbonyl gelatins (PC1,2,3,4,5); PA: Phthalated gelatins (PA1,2,3,4);
 TMA: Trimellited gelatins (TMA1,2,3,4); SA: Succinylated gelatins (SA1,2,3,4);
 AM 1%: Amidated gelatins reacted at 1.0% gelatin concentration (AM1,3,5 and AMBK);
 AM 5%: Amidated gelatins reacted at 5.0% gelatin concentration (AM2,4,6);
 ME: Methylated gelatins (ME1,2,3 and MEBK)

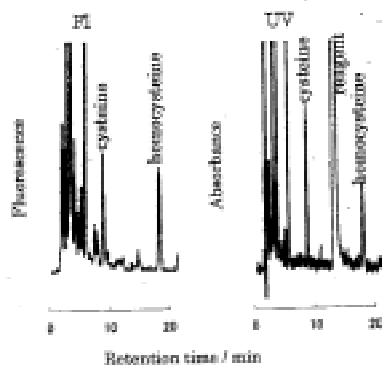


Fig. 9 The chromatograms of gelatin sample.
Column: TSK-gel ODS-80rs 4.5 mm ϕ $\times$ 150 mm(Toso)
Column temperature: 40°C
Mobile phase: 0.15M H_2PO_4 / 4% CH_3CN
Flow rate: 1ml/min
Injection volume: 50 μ l
Detection: Fluorescence ex. 380nm em. 505nm or UV 375nm
FI Detector: RF-10AXL (Shimadzu)
UV detector: SPD-10AVVr (Shimadzu)

Table 9 Comparison of results with FI detection and UV detection for two kinds of gelatin (amolg)

Analyte	NP-34881				S-73071			
	FI		UV		FI		UV	
	Mean	SD*	Mean	SD*	Mean	SD*	Mean	SD*
A: C ₆ SH+C ₆ SS	109	12	136	16	38	6	40	16
B: HC ₆ SH+HC ₆ SS	67	9	63	12	5	1	<15	-
C: C ₆ SH	46	11	55	7	<5	-	<15	-
D: HC ₆ SH	20	4	23	7	<2	-	<15	-
A-C: C ₆ SS	63	-	75	-	33-38	-	23-40	-
B-C: HC ₆ SS	47	-	40	-	3-5	-	<15	-

* SD, standard deviation (σ *)

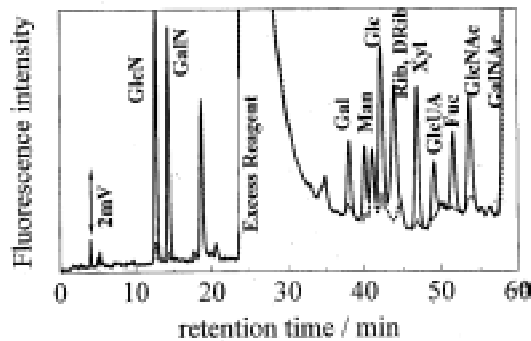


Fig. 13 The chromatogram of ABA-sugars in gelatin without hydrolysis.
..... gelatin (EGR-1)
—— gelatin (EGR-1) + sugar (30nmol/g-gelatin)

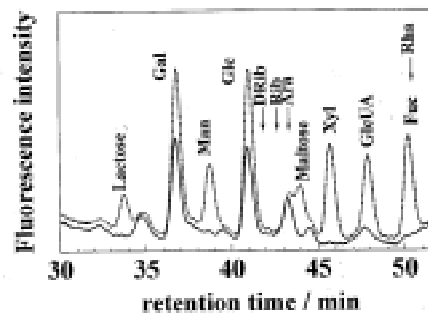


Fig. 14 The chromatogram of ABA-sugars in gelatin after hydrolysis.
—— gelatin
..... gelatin + ABA-sugars
sample amount: 0.1mg of gelatin
1mg each of sugars

Table 5 Content of free type reducing sugars in gelatins with ABA-method (nmol/g)

Gelatin		GlcN	Gal	Glc	GlcUA	GlcNAc
CRA380	Acid ossein, DI*	<5	10	30	105	65
CR1966	Acid ossein, DI	<5	<5	435	<5	30
PB5440	Limed hide	<5	5	10	ND	<5
CR6400	Limed ossein	5	5	480	ND	<5
DGF69825	Limed ossein	<5	5	15	ND	<5
PB88304	Limed ossein, DI	<5	<5	45	ND	<5
EGR-1	Limed ossein	<5	<5	5	ND	<5

*DI: deionized

5. まとめ

写真は楽しいものであること、素晴らしい情報記録・表示材料であることを学びました。Maddoxが硝酸銀と臭化カリウムとゼラチンとで調製したゼラチン臭化銀乾板が、今日の写真の基礎になっていることを学びました。非常に多くの皆様の努力により、現在の写真が成り立っていることを学びました。

ゼラチンは写真感光材料製造の初めから、最終写真画像に至るまで関与している重要な物質であることを学びました。使用された全ての薬品、製造工程、撮影、処理工程が設計どおりに機能して、成り立つことを学びました。それぞれがその機能を発揮することが重要であることを学びました。

社会において、自分の役割を認識し、その役割を果たすことが重要であることを学びました。千葉大学における自分を振り返ると、内心忸怩たるものがあります。

6. 謝辞

千葉大学でお教え頂いた先生、特に水澤伸也先生、入江春雄先生、久保走一先生、三位信夫先生、広橋亮先生、小林裕幸先生、大川祐輔先生、柴史之先生に感謝申し上げます。

一緒に学び研究を行った同級生、研究室の学生・院生・研究生、共同研究者の皆様に感謝申し上げます。

千葉大学工学部及び大学院自然科学研究科の教職員の皆様に感謝申し上げます。

学位論文審査をして頂きました東京大学の本多健一先生に感謝申し上げます。

各学協会においてお教え頂きました先生、研究者、技術者の皆様に感謝申し上げます。

ご援助頂きましたコニカ株式会社の大沢慎一様及び企業各社に感謝申し上げます。

個人的にいろいろとお教え頂きました先輩及び後輩の皆様に感謝申し上げます。