

## マイクロフィルム・写真の 保存について

JIIMA 検定試験委員会 委員  
黒木 信宏

## はじめに

- マイクロフィルムは長期保存性に優れた保存用メディアですが、適切な保存無くして長期保存は達成できません。

本日の講習では、マイクロフィルムの構成・処理の基本をお話すると共に、長期保存する上で重要な条件を劣化事例を挙げて説明したいと思います。

## 本日の講演内容

1. マイクロフィルムの基礎知識
  - ・マイクロフィルムの構造
  - ・マイクロフィルムの現像処理
2. マイクロフィルムの劣化とその要因について
3. マイクロフィルムを長期保存する為に
4. 一般用フィルムとプリントの保存について

2011.3.17

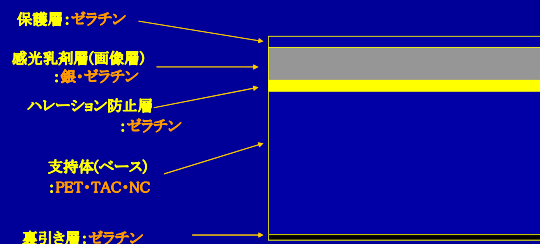
3

## 1. マイクロフィルムの基礎知識

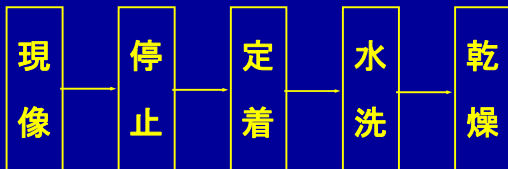
## 銀塩写真の歴史

- 1727年J.H.Schulzeが硝酸銀の感光性を利用して像を記録。(写真の始まり)
- 1839年L.J.M.Daguerreが銀板写真を公表。
- 1870年普仏戦争で、パリ郊外からパリ市内に向け、文書を1/40~1/50に縮小撮影した乾板の乳剤膜をはがし、伝書鳩の尾羽につけてパリ市内に向けて飛ばした。  
→マイクロフィルムの始まり。
- 1928年イーストマン・コダック社が小切手撮影用マイクロカメラ「レコーダック(Recordak)」を発売
- 1930年代にロールフィルムが、1940年にアパーチュアカード、1964年にマイクロフィッシュが普及。1958年にはコンピュータとマイクロフィルムの結合によるCOMフィルムが登場した

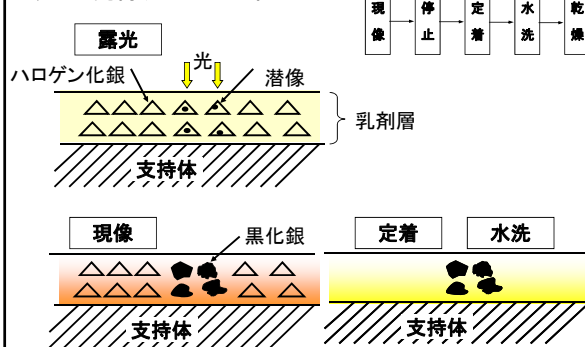
## フィルムの構成 及び 主な構成物質



## マイクロフィルムの 白黒現像処理の工程



## 黒白現像処理の工程



## 現像銀



・数10nmの糸状の銀(銀フィラメント)が集まった形状。  
表面積が大きい。

出典: R.L.HERZ "THE PHOTOGRAPHIC ACTION OF  
IONIZING RADIATIONS", p.65, p.82

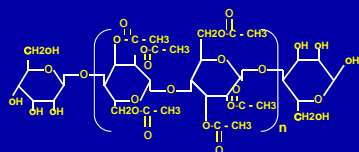
## ゼラチン

- ・分子量が1万程度～10万程度の  
分子量分布を持った高分子タンパク質  
→ 銀塩写真を作る上で要求される種々の  
性能を有している。

## 支持体

TAC(トリアセチルセルロース  
:セルロースエステル)

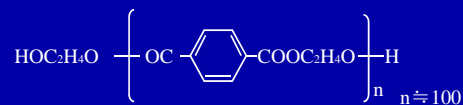
・NC(ニトロセルロース)の代替として1950年頃に全面置き換え(安全フィルム)



## 支持体

PET(ポリエチレンテレフタレート)

TACIに比べ耐薬品性・機械的強度・寸度安定性に優れる。



## 支持体の特徴比較

	TACベース	PETベース
	1990代初期までマイクロフィルム の支持体として使用	現在のマイクロフィルム支持体
透明性	△	○
寸度安定性	△	○
脆性	△	○
耐薬品性	△	○
経時安定性	△(加水分解が進みやすい)	○(加水分解が進みにくい)
期待寿命	LE100	LE500

## 2. マイクロフィルムの劣化について

### (1) マイクロフィルムの主な劣化事例

劣化現象	フィルム中の劣化物質
1) 変色	①画像銀
2) 褪色	
3) カビ	②色素画像
4)クラック・ひび割れ	③ゼラチン
5)くつき・膜面の剥離	④TACベース
6) マイクロスコピッシュブレミッシュ	
7) TACベースの劣化(ビネガーシンドローム)	

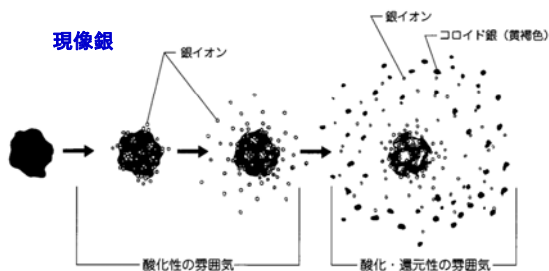
(出典: JHIMA刊行のマイクロフィルム保存の手引きより)

### 画像銀の劣化

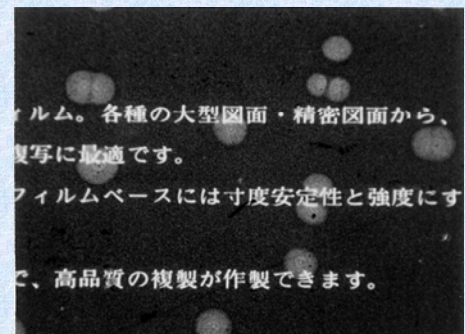
- マイクロスコピッシュブレミッシュ、黄変
  - 酸化性ガスの影響 黄色斑点状コロイド銀化銀鏡
- 変色
  - 定着不良・水洗不足

ペンキ  
酸性紙  
排気ガス

### 酸化性雰囲気での現像銀の変化



### 銀鏡・マイクロスコピッシュブレミッシュ



## 画像銀の変色

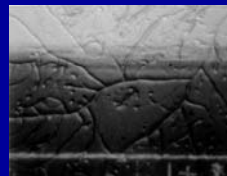
金属銀は硫黄と反応して硫化銀になりやすい。

↓ 水洗不良・定着不良

フィルム中に残留したチオ硫酸ナトリウムと銀が反応し硫化銀が生成(イエローステイン)

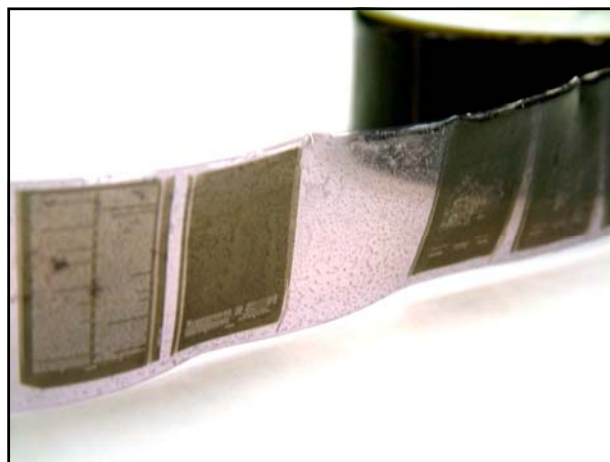
## ゼラチンの劣化

- ・接着(くっつき)  
高湿(60%RH以上)で発生の可能性
- ・カビ  
湿度50%RH以上で発生の可能性
- ・ひび割れ  
低湿(15%RH以下)で発生の可能性



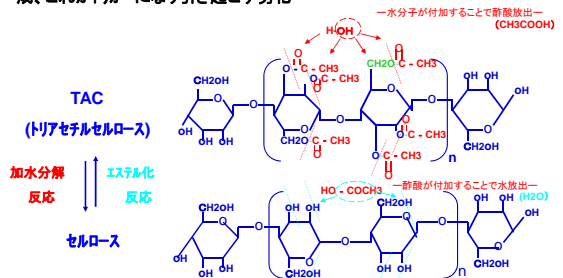
## 支持体(TAC)の劣化

1. 加水分解で酢酸が出る
2. ベースから可塑剤が溶出
3. 可塑剤が表面に吹き出す
4. 膜中で可塑剤が結晶化
5. 可塑剤が分解⇒強酸
6. ゼラチンを分解
7. スプールも溶解



### TACの加水分解について

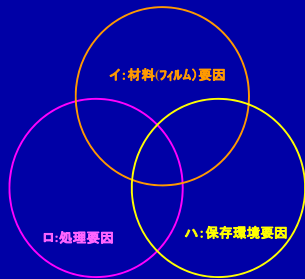
TACはグルコース環内にあるOH基とCH<sub>3</sub>COOH(酢酸)をエステル結合したもののビネグ・シンドロームはこの逆反応。エステル化したアセチル基が加水分解し酢酸が生成、これがトリガーになり引き起こす劣化



### 劣化を起こす要因

劣化要因	材料要因	画像銀
		色素(カラー)
		バインダー
	処理要因	支持体
		残留薬品
		乾燥条件
	保存要因	物理的損傷
		温度(熱)
		湿度(湿気)
		光
		酸化的雰囲気
		還元的雰囲気

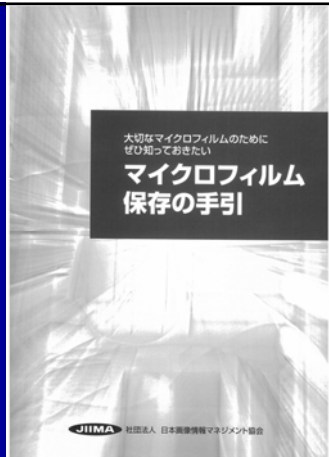
### 劣化の3要因について



これらの要因が重なることで劣化が生じる

## 3. マイクロフィルムの長期保存

### マイクロフィルムの保存



### マイクロフィルムを長期保存するには

- 色々な物質は、その環境により、より安定になる為変化しようとしています。  
マイクロフィルムの劣化はその一例です。
- 変化の原因を元に適切な処置を行う事により、変化を抑える・止める事がマイクロフィルムを長期保存する上で重要です。
- マイクロフィルムはその長い歴史から長期保存の為の保存方法が規格により規定されています。  
→基本的な考え方:劣化の要因を徹底的に取り除く。

### マイクロフィルムの主な劣化とその要因まとめ

劣化要因	材料要因	処理要因	保存要因	ビネガー シンドローム	マイクロビウ クリスタリ ン	褪色	変色	シミ	擦傷	ひび 割れ
				画像銀	(○)	○				
色素(カラー)						○				
バインダー(ゼラチン)	(○)							○	○	○
支持体 (TAC)	○									
残留薬品							○			
乾燥条件									○	○
物理的損傷										
温度(熱)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
湿度(湿気)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
光							○			
化学物質との接触					○	○				
菌								○		

### マイクロフィルムの適切な処理・保管

銀-ゼラチンマイクロフィルムの処理及び保存方法  
(JIS Z 6009-1994より抜粋)

#### ①処理起因での劣化を防ぐために

##### 第4項 処理(変色劣化)

- (2) 定着
  - (a) 定着液は新鮮なもの(疲労していないもの)を使用する
- (3) 水洗
  - (a) 常にフィルムの表面に新しい水が行き渡るようにする

##### 第5項 処理済みフィルムの特性

残留チオ硫酸塩量規定…メチレンブルー法による試験

永久保存は 0.014g-S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>/m<sup>2</sup>以下  
 中期保存は 0.030g-S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>/m<sup>2</sup>以下

## マイクロフィルムの保存条件

JIS Z 6009-1994

保存区分	保存期間	保存条件	相対湿度%		温度℃
			TACベース	PETベース	最高
中期保存	最低10年	中期保存条件	15~60	30~60	25 <sup>注1</sup>
永久保存	永久的	永久保存条件	15~40	30~40	21

ひび割れ

期待寿命 (ISO18901による)  
TACベース品: 100年  
PETベース品: 500年

支持体劣化  
カビ・接着

## Maximum temperatures and relative humidity range for extended-term storage ISO 18911:2000

Image	Base	Maximum temperature °C	Relative humidity range %
Black-and-white Silver-gelatin	Cellulose esters	2 5 7	20-50 20-40 20-30
Black-and-white Silver-gelatin Thermally processed silver Vesicular Silver dye bleach	Polyester	21	20-50
Colour	Cellulose esters	-10 -3	20-50 20-40
Diazo	Polyester	2	20-30

## 空気中の不純物

- ほこり、ガス状の不純物が少ない場所
  - 亜硫酸ガス、硫化水素、オゾン、アンモニア、その他過酸化物質、酸性有害物質などがいないこと
  - 空気中にガス状不純物がある場合
    - 洗浄機、吸着剤で除去または密封容器
  - 空気中にほこりがある場合
    - JIS B 9908の表1の形式2で、乾式炉材で粒子捕集率90%以上

## 材料

- 紙
  - 金属粒子を含まず、フィルムに付着する紙繊維がないこと また フィルムに移転するようなワックス、可塑剤などを含有してはならない
  - フィルムに接しない紙は、冷水抽出法pH7.2~9.5 アルカリ保持量は2%以上
  - フィルムに接する紙はアルカリ不溶解分が97%以上のさらし亜硫酸パルプまたはさらしクラフトパルプからなり、碎木パルプを含んではならない PH7.2~9.5

## 材料

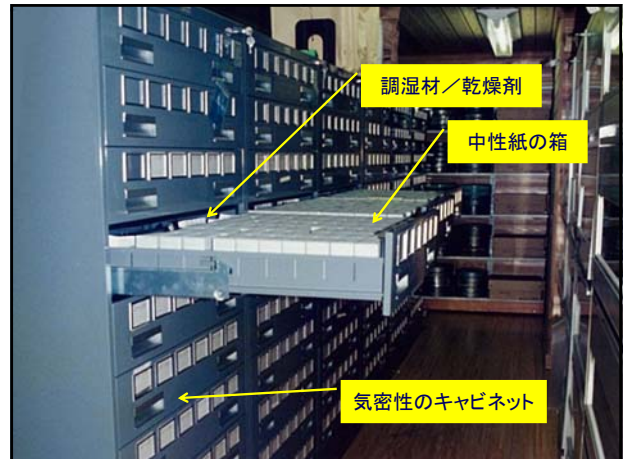
- プラスチック
  - ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなど 使用不可 : 塩ビ、発泡スチロール
  - 塗工なし、可塑化度が高くなく、残留溶剤がない、不活性で過酸化物質を含まないもの
- 金属
  - 耐腐食性のもの、耐腐食加工したもの
  - 保存中に活性なガス及び過酸化物質を出す油性塗料、ラッカーは使用不可
- 接着剤
  - 使用不可 : ゴムセメント、エポキシ系接着剤
  - 画像、保持具及び容器を溶かす溶剤は使用不可
  - 硫黄、鉄、銅などの不純物ないこと
  - 紙の接着には写真用高品質ゼラチン、ポリ酢酸ビニル、セルロースエステルなどを用いた接着剤
- 印刷インキ
  - 容器内に印刷物を入れてはならない

## 保存室

- 中期保存条件
  - 特別な部屋は不要
  - 温湿度条件は満たすこと
- 永久保存条件
  - 温湿度条件は満たすこと
  - 一般的なフィルム保管庫、事務所、作業場などとは区分

## 棚、キャビネット

- 耐腐食性のもの、耐腐食加工した金属
- 保存中に活性なガス及び過酸化物を生ずる油性塗料、ラッカーは使用不可
- 油性塗料を使用した場合は少なくとも3ヶ月は使用不可
- 塩素化樹脂、可塑剤の多い樹脂によって仕上げたものは使用しないほうが良い
- キャビネット内を個別に湿度調節をする場合は、気密性のキャビネットを使用、湿度調節にはシリカゲルなどを使用しても良い



## 容器

- 部屋全体が規定の温湿度をコントロールできるとき
  - 中性紙の小箱、紙バンド(開封系)
- 部屋の温度のみコントロールできるとき
  - 密封容器に調湿材を入れ湿度調節
  - 湿度コントロールできる保存庫
- 部屋の温湿度コントロールできないとき
  - 温湿度がコントロールできる保存庫



**オート・ドライ (設定温度: 30~50%)**

スーパードライの設定温度(1~50%)と異なり、オートドライの設定温度は30~50%。急速除湿機能も付いているので、「ゆるやかな除湿」となります。工事不要かつメンテナンスフリーですから、便利な電気式デシカータとしてご利用下さい。

**オート・ドライの優待例**

- 半導体生産
  - 湿度30~50%での保管で支障ない部品・半製品
- 精密機器
  - 湿度及び温度の急激な変動(湿度による膨張収縮)
- レンズ
  - レンズの結露防止、白化防止
- プラスチック・樹脂等
  - 工程間乾燥、セラミックス、フラックス、接着剤、糊剤、その他、プラスチック部品等の湿度調整
- フィルム・ディスク
  - 露点調整40%前後に保つことでの利用

**デシカールシリーズ**

ED-311 ¥128,000 ED-131 ¥79,800 ED-248 ¥128,000 ED-508 ¥198,000

**スーパードライシリーズ**

ED-830 ¥19,800 ED-1030 ¥43,800 ED-1230 ¥43,800 ED-800 ¥19,800 ED-1000 ¥49,800 ED-1200 ¥49,800 ED-1400 ¥73,800

## 一般的な注意事項

- ジアゾ、ベシキュラ、カラーフィルム、銀ゼラチンマイクロフィルムなど異品種は分離保管
- 酢酸臭の出始めたフィルムは隔離する
- 金属缶、金属スプールは使用しない
- ゴムバンドは使用しない
- 使用する紙は中性紙

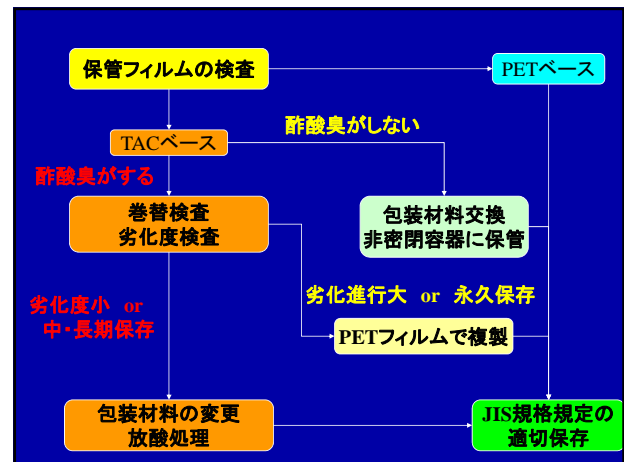
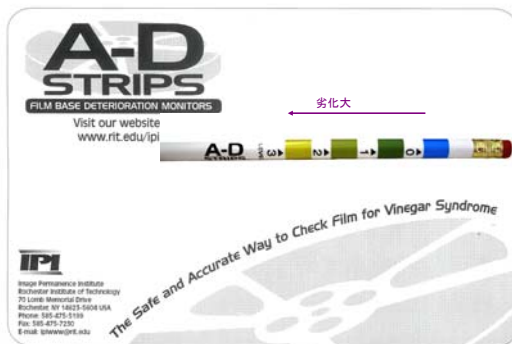
## 劣化時の対応

- マイクロフィルムを長期保存するには、フィルムの処理・保存条件を守る事が重要

↓  
マイクロフィルムを検査し、劣化の状態を把握。

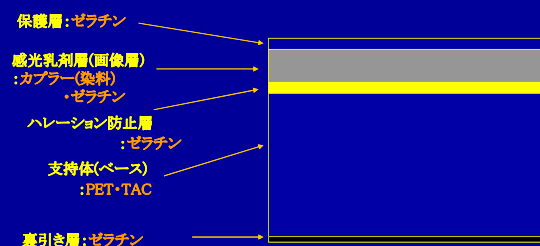
→劣化の度合いにより適切な処置を施し、保存環境を適切な状態に。

### TACの劣化 ビネガーシンドロームの判定



## 4. 一般用フィルム・プリントの保存

## 一般用カラーフィルムの構成及び主な構成物質





## 一般用カラーフィルムの劣化

- ・退色  
染料(カプラー)の劣化
- ・支持体の劣化  
TAC ビネガーシンドローム
- ・カビ・ひび割れ等はマイクロフィルムと同じ

## 色素画像の劣化

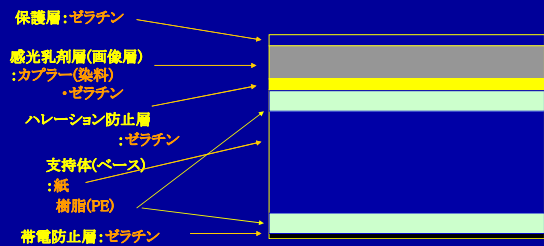
- ・光退色 : 紫外線照射で染料が分解
- ・暗退色 : 温度・湿度×酸素(オゾンなど)酸化性雰囲気下で染料が分解

※退色 : 色の3原色 各色の退色  
→ 変色

Maximum temperatures and relative humidity range for extended-term storage ISO 18911:2000

Image	Base	Maximum temperature °C	Relative humidity range %
Black-and-white Silver-gelatin	Cellulose esters	2	20-50
		5	20-40
		7	20-30
Black-and-white Silver-gelatin Thermally processed silver Vesicular Silver dye bleach	Polyester	21	20-50
Colour	Cellulose esters	-10	20-50
Diazo	Polyester	-3	20-40
		2	20-30

## カラーペーパーの構成及び主な構成物質

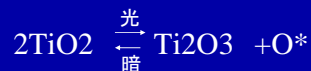


## ペーパーの劣化

- ・ブレミッシュ
- ・ひび割れ
- ・変色(黄変)・退色

## ペーパーの劣化

樹脂層中の白色顔料(酸化チタンTiO<sub>2</sub>)に光が当たるとラジカル発生。→樹脂・画像層を破壊・着色



最近の製品は安定化剤が添加され、分解反応は大幅に抑制されている。

## まとめ

- 長期保存に優れたマイクロフィルムも保存方法を守らなければ、劣化が進みます。  
→保存方法を守るよう心がけてください。

## 参考

- 劣化フィルムの延命措置  
→ 放酸処理(実演)
- 災害時の対応  
東日本大震災の事例紹介  
“写真救済プロジェクト”