

マイクロフィルム の長期保存

劣化とその対策

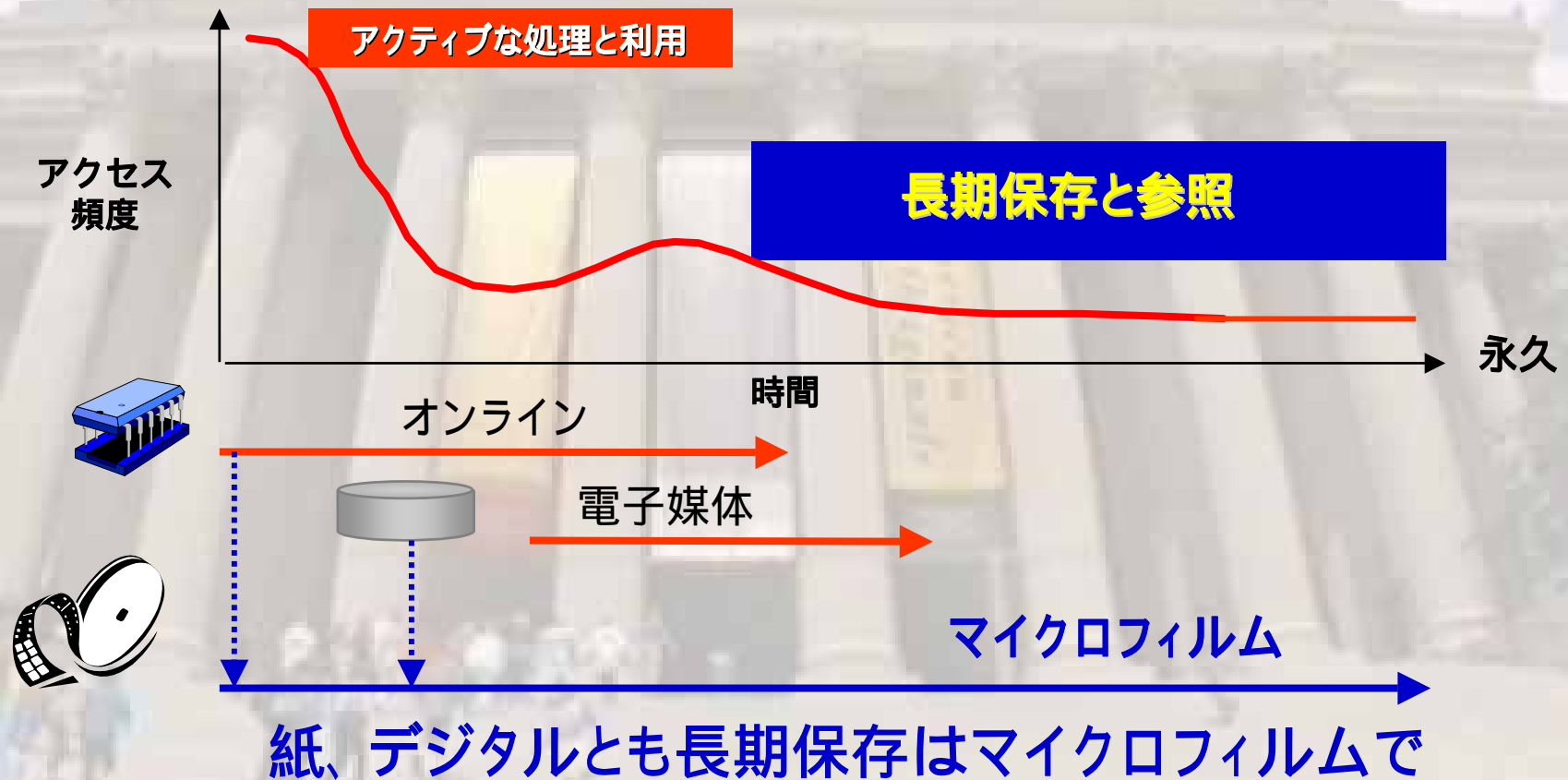
2007年9月
コダック株式会社
ドキュメントイメージングアンド
ビジネスプロセスサービス事業部
企画部 榎林 幸一

マイクロフィルム

- マイクログラフィック技術は1928年から現在まで時代の要求に応じて発展してきた
 - 光/化学システム 電子技術の応用 コンピュータシステムとの統合
- マイクロフィルムは公的機関、団体、図書館、企業等で、重要記録を可能な限り長期間、確実に保存するための低コスト、省スペースの媒体として、広範囲に利用されている
- 長期保存の要件は適切な資機材、撮影・現像処理、保管環境・最少のハンドリング(検査/複製)など
- そのためにはメーカー、ラボ、ユーザの協力が必要
 - 化学的に安定性したフィルム、機器、サポートを提供する
 - 現像処理、品質管理を適正に行なう
 - 適正な環境で保管する

現在のマイクロフィルムの位置付け

記録のライフサイクル



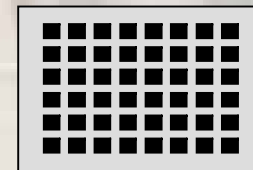
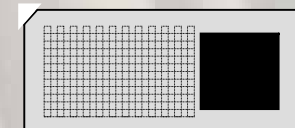
マイクロフィルムの種類と用途

- **種類**

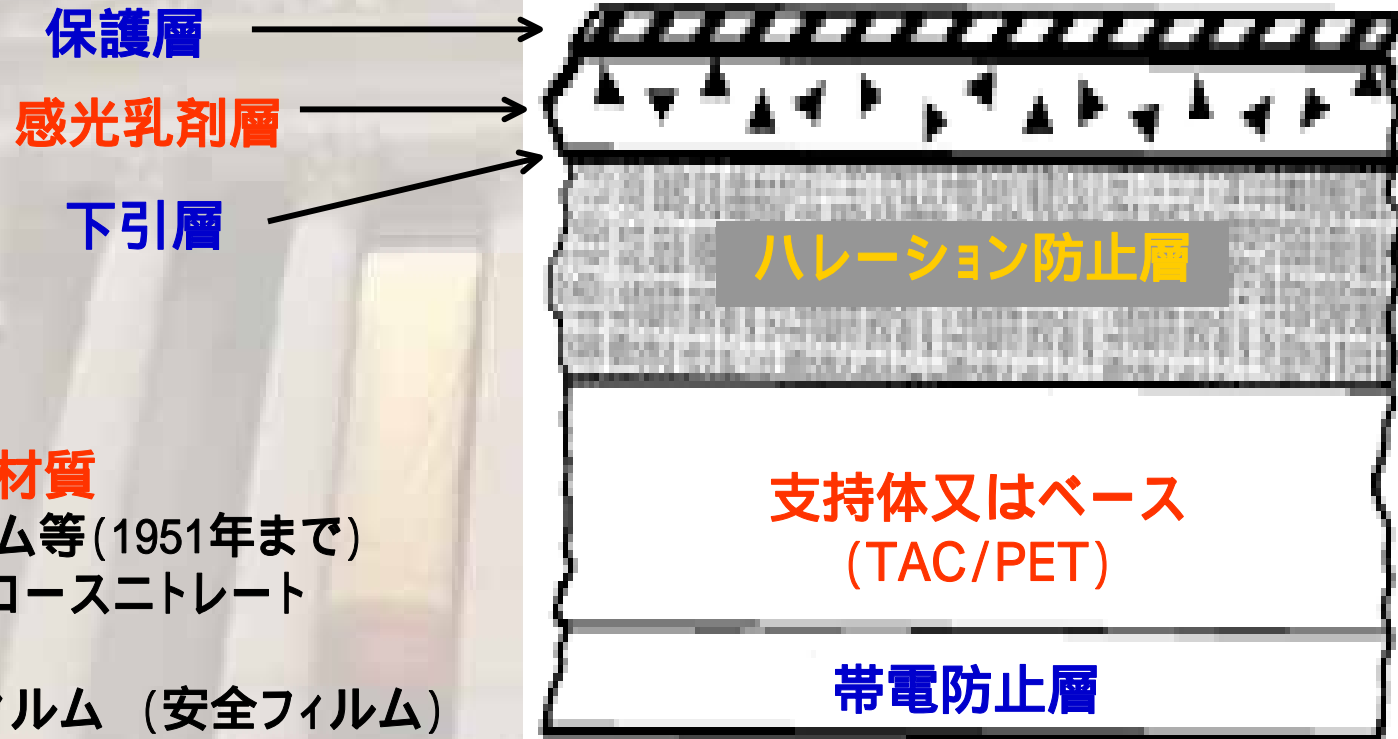
- 銀-ゼラチン：長期保存用（LE100/500）
- ジアゾ：配布用
- ベシキュラー：配布用

- **形態**

- 16mmロール：安全保存 / 閲覧
- 35mmロール：安全保存 / 閲覧
- アパチャーカード：集中ファイル / 配布
- ジャケット：1件ファイル / 配布
- マイクロフィッシュ：配布
- COM (Computer Output Microfilm)：配布



銀 ゼラチンマイクロフィルムの構造



支持体の材質

映画フィルム等(1951年まで)

- セルロースニトレート

マイクロフィルム (安全フィルム)

- トリアセートベース
一般的にTACベースと呼ばれる
- ポリエステルベース
一般的にPETベースと呼ばれる

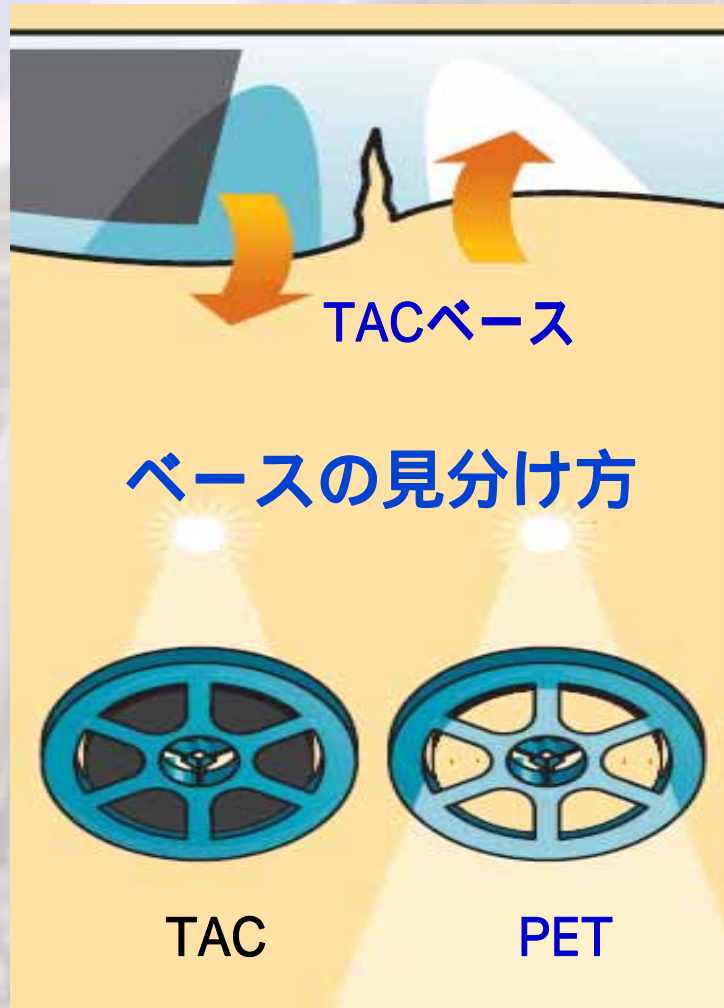
銀-ゼラチンフィルムの長期保存処理

- LE500の銀-ゼラチンフィルムであっても現像、定着、水洗、搾り、乾燥の工程が不適切な場合、変色、褪色、キズ、カビの原因になる
- 長期保存用フィルムの処理は、JIS Z 6009-1994「銀-ゼラチンフィルムの処理及び保存方法」に従う
(JIIMA IM標準化ガイドブック1999参照)
- 残留ハイポテスト
 - このテストによって、フィルムが適正に処理されたことが確認でき、銀-ゼラチンフィルムの期待寿命500年が可能になる
 - 永久保存用フィルムの残留チオ硫酸塩（残留ハイポ）の値は 1.4micrograms/cm²以下 (JIS Z 6009-1994)
 - 残留量オーバーの場合は、定着液の希釈率、補充率、定着後の水洗などがメーカー推奨条件に適合しているかを点検する

銀-ゼラチン マイクロフィルムの支持体

TACベース	PETベース
1990年代初期までマイクロフィルムの支持体として使われた	現在のマイクロフィルムの支持体は全てPETベース（コダック製は1984年以降）
物理的に弱い: 簡単に引き裂ける 不適切な保存条件に 強く影響 を受ける (ピネガーシンドローム)	物理的に丈夫: 引き裂けない 不適切な保存条件に 影響 を受ける (マイクロスコピックブレミッシュ)
ベースが 分解 すると 酢 の臭いを出す 画像に 影響 を与える 継続的に 監視 しなければならない	ベースは高湿度でも 分解・縮み が出ない
期待寿命は 100年 (LE100)	期待寿命は 500年 (LE500)

フィルムベースの見分け方



TACベースは簡単に引き裂ける

ベースの見分け方

TACは光を通さないので黒く見える
PETは光を通すので明るく見える

期待寿命 (LE)

- LE-100 /500とは、フィルムを100年又は500年保管した後で、情報が正しく読めることを示す
- 期待寿命を達成する最大の鍵は適切な環境で保管すること



マイクロフィルムへのダメージ

温度

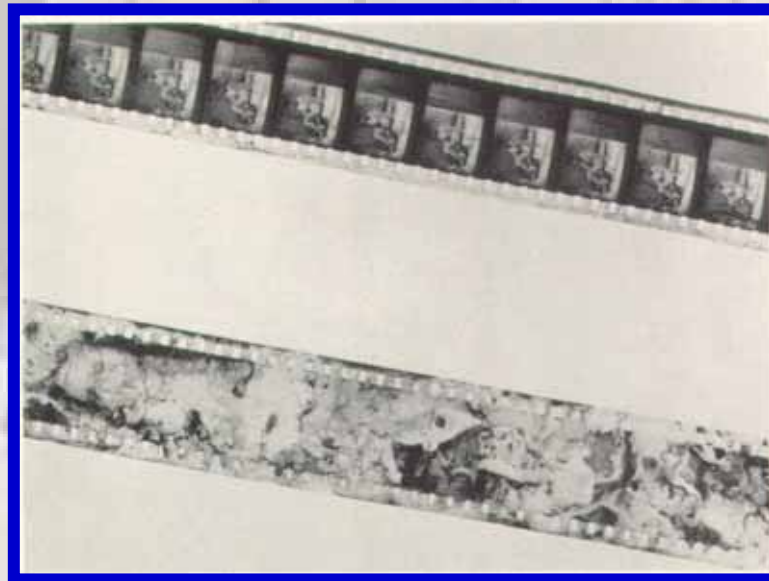
- **38** 以上で連続的に保管するとフィルムベースの柔軟性は永久的に減少する。
- **温度が周期的に変化**すると、表面が暖かくなったとき、冷たいフィルムの表面に結露が発生する。



マイクロフィルムへのダメージ

高湿度

- 銀-ゼラチンフィルムを相対湿度60%以上の環境で一定期間保管すると、乳剤、ベース、フィルムリールにも菌(糸状菌・白カビ)が発生する傾向がある。
- 相対湿度が高い場合、全てのフィルムでカビが発生する可能性が高い。



マイクロフィルムへのダメージ

低湿度

- 低い相対湿度での保管はカビの発生を防ぐだけでなく、化学的劣化の度合いを減らす。
- 相対湿度は一定にして、上がったたり下がったりさせてはならない。
- 相対湿度は最低**30%**が推奨値。それより低い相対湿度に長い間曝すとゼラチン乳剤が脆くなる。

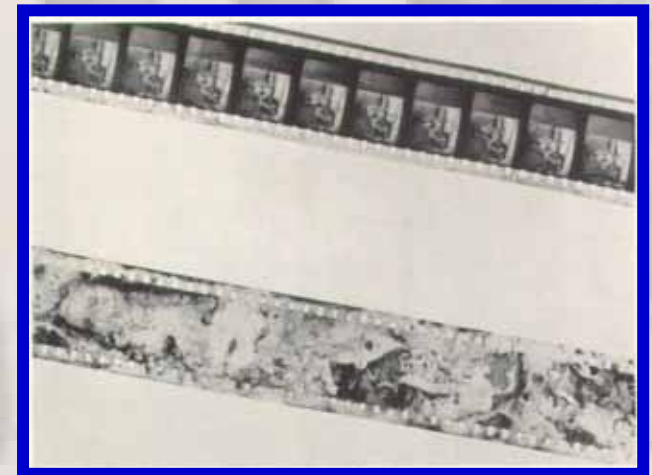
マイクロフィルムへのダメージ

カビの発生

- 銀 ゼラチンフィルムを相対湿度60%で保管した場合、乳剤面、フィルムの背面、フィルムリールにカビが発生しやすい
- カビの胞子はあらゆる場所にあり、条件が合えば発芽成長するため、発生しにくい環境を作ることが唯一の防止策
- カビは乳剤を歪ませ、化学的な分解を起こす。ゼラチンはねばつき、水に溶けやすくなる。

カビの除去

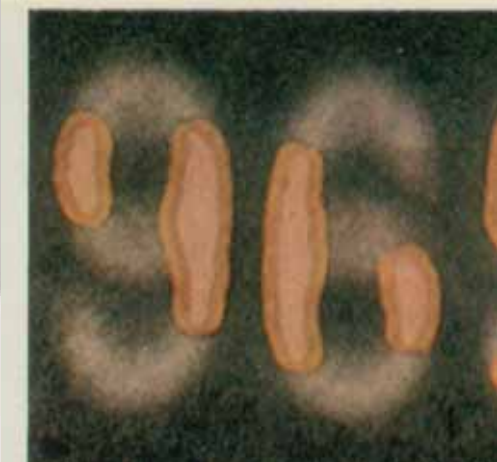
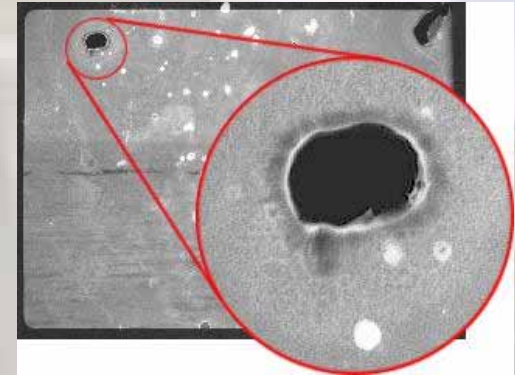
- 銀 ゼラチンフィルムのクリーニングには水又は水溶液は使わない
- イソプロピルアルコール(消毒用アルコール)等のフィルムクリーニング液で湿らせた軟らかい、フラシ天又は綿のパッドで拭ってクリーニングする
- ジアゾやベシキュラーは水で濡らした軟らかい、フラシ天又は綿のパッドで拭ってクリーニングする
- クリーニングは専門業者への委託を推奨



マイクロフィルムへのダメージ

マイクロスコピックブレミッシュ (微細な斑点、redox)

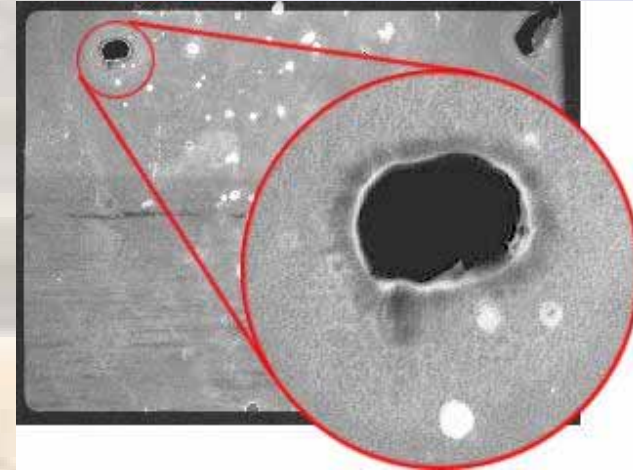
- 1960年代に存在が報告された
- 基本的には現像されたフィルムの銀が**錆びる**現象
- 2年から20年経過した銀 ゼラチンフィルムには
画像の1文字より小さい微 小な赤又は黄色の斑点
が発生することがある
- この斑点は画像銀が局部的に酸化してコロイド状
に固まったもので、ロール先端のカブリ部分に発生
しやすく、ロール内へ進行し画像部分にも発生する
- 酸化エージェントは空気中の酸素で、高温、高湿、
過酸化水素、オゾン、二酸化窒素、石油系塗料の
揮発ガス、有機溶剤、床清掃溶剤、ボール紙の箱
その他の過酸化物が発生を促進する
- マイクロフィルムだけでなく、あらゆる媒体に作用する



ブレミッシュの例

- 銀が錆びて微細な斑点ができる

- 黒い点: 銀が変化した
- 明るい点: 銀がフィルムから離れた



- フィルムの透明あるいは文字の部分に形成される

- 高縮率の画像
- 処理(定着)が不適切なフィルム



- ひどい症状の場合は肉眼で見える



ブレミッシュの防止

- **IPIはフィルムを下記の薬品で処理することを推奨**

- ヨー化カリウム (Potassium Iodide)

定着液に添加する。コダックフィルムとプロスター定着液は安定強化ヨウ化物を含有

- トーニング処理

フィルムの銀を湿気や酸化物に耐性のある硫化銀に変える化学処理で、現像時、現像後でも処理が可能

- ポリスルヒド溶液 (Polysulfide) 処理
- コダック ブラウントナー (Brown Toner) 処理

- モレキュラーシーブ等の使用

空気中の酸化物を吸収してブレミッシュ、ピネガーシンドロームの発生を防止

- 残留硫黄がブレミッシュを促進するためゴムバンドでフィルムを巻かない
- 接着テープ、スプライステープ、漂白紙、印刷インクも同様の可能性がある

モレキュラーシーブ

- モレキュラーシーブは水、過酸化水素、その他の酸化物を吸収する化学合成物
- マイクロフィルム容器内の水分、酢酸、酸化物を吸収
- プレミッシュを防ぐ
- ビネガーシンドロームを抑えるためにも使われている
- 酸化成分の侵入を防ぐ密封容器に入れる
- 1946年から使われている

注、水分、酢酸ガス等を吸収する「キープウェル」と呼ばれる製品もある（富士フィルム製）



モレキュラーシーブ

ガイドライン

- シーブを入れた日付けを記録する。
- 毎年交換する。
- 新たらしいシーブは乾燥した環境で入れる。
 - 相対湿度70%でロール重量の14%分
 - 相対湿度50%でロール重量の10.5%分
 - 相対湿度30%でロール重量の7%分



TACベースのマイクロフィルム

- 世界には**1000**以上のマイクロフィルム保管庫があり、**1920年代からのTACベースと、その後のPETベースのフィルムを一緒に保管している**
- 米国の平均的な郡・市自治体の保管庫は各**50万本程度**のマイクロフィルムを保管している
- その内の**58%、29万本程度がTACベースフィルムと見積もられている**

〈IPI マイクロフィルムの長期保存に関する情報サイト〉

http://www.imagepermanenceinstitute.org/shtml_sub/cat_pubs.asp#tools

出版物：IPI Storage Guide for Acetatefilm

IPI Media Storage Quick Reference

TACベースの劣化情報の提供

- コダックはこの問題を解説し助言する報告書“大切な遺産を守る”を出版
- 地方自治体、大量保管業者、ユーザーユーザー団体に送付しWebでも提供
- 関連情報は、インターネット上でも多く提供入手できる



業界の動き

- 米国ではTACフィルムをPETフィルムに変換するために、多くのプロジェクトが設けられ、調査が行なわれている。
- 日本でも
 - 1990年から(社)日本画像情報マネジメント協会が機関紙月刊IM、セミナーなどにより、TACフィルムの劣化に関する情報活動を実施
 - 1997年には「マイクロフィルム保存の手引き」を出版

TACベースフィルムの劣化

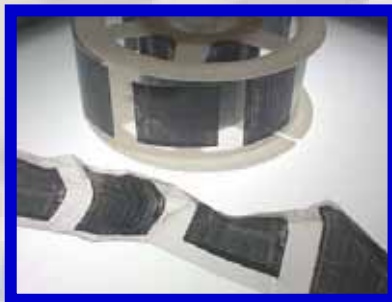
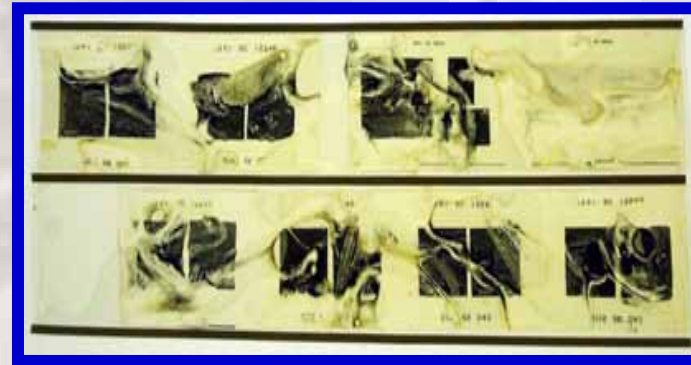
ピネガーシンドローム

- セルロースアセテートベース連鎖を形成しているアセチル基が分離して酢酸を生成すると共に、ベースの可塑剤がフィルム表面に移動して、フィルムがゆがみ、曲がり、縮じみ、ねばつく現象
- アセチル基の分離要因は1. 温度 2. 湿度(水分) 3. 酸

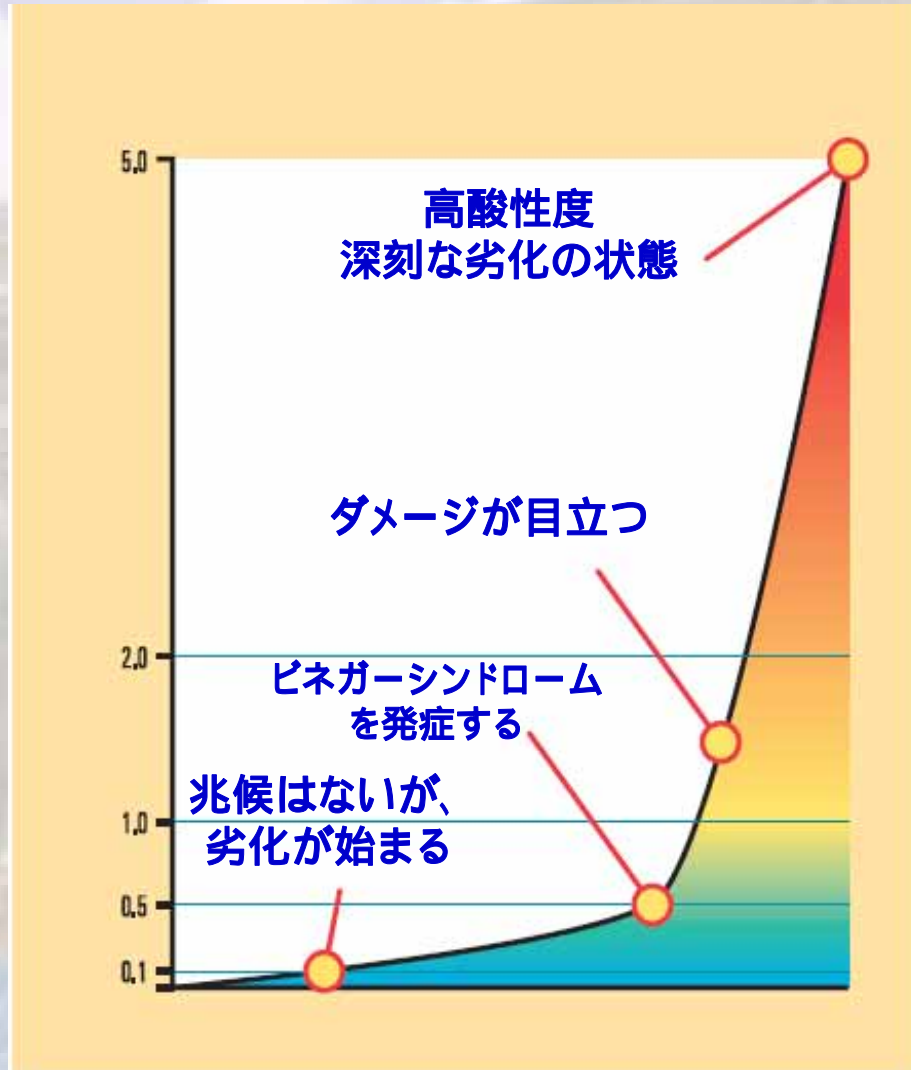


ピネガーシンドロームは
発症すると止められない!!

ビネガーシンドロームのフィルム



時間と酸性度



酢は5%の酸を水に溶かしたもの
35mmの映画用フィルム1000フィートで
小匙250杯分の酢に匹敵する酸が発生

臭いがきつくなりフィルムの縮み、ゆがみ、
可塑剤がしみ出る

24 /湿度50%で、4年で0.5から1に進む

24 /湿度50%で、25年で0.5になる
0.5を過ぎると化学反応が加速する

ピネガーシンドロームの画像



オリジナルの画像



初期の劣化
(まだ臭いはしない)

TACベースフィルムの劣化対策

お客様はどうすれば良いのか？



マイクロフィルムを検査してください

- 保管庫を検査(汚染ガスと物質、汚れ)
- 温度と湿度を点検
- 保管状況を調査
- 一番古いフィルムを探す
- TACベースフィルムがあるか点検する
- 箱を開けて酢の臭いがするか嗅ぐ
- A-Dストリップスでロールの酸性度を記録
- TACベースフィルムを隔離
- 古い順にサンプルを抽出(例10年毎に各10本)
- 検査の時間と場所を決定
- 検査を実行
- 結果をまとめ、今後のテストと行動計画を作る



サンプリング

- **サンプリングの規準**
 - 日付(古い順)
 - 分類番号(少ない順)
 - 部門別(保管量や重要度)
- 各検査で分類番号や日付の違うフィルムを検査する
- サンプリングの数を少なくすることで、顧客の財政的負担を軽くする



発症の診断と対応

- 臭いをかいでみる
- 酢の酸っぱい臭いがする
- ピネガーシンドロームが進んでいる
- 冷蔵保管に移す
- 症状は進む一方なので、できるだけ早くPETベースフィルムに複製する
- 同じ場所に保管されているTACベースフィルムには、同様の劣化が始まるので、兆候のあるマイクロフィルムは速やかに隔離する



酸性度を調べる方法

A-Dストリップス (Acid Detection Strips)
とインジケータ鉛筆を使う

- Image Permanence研究所が開発した検査手法
(酢の臭いがしない場合の検査)
- A-Dストリップスによる検査は
ビネガーシンドロームの進行度を
判定する実際的な方法
- フィルムを複製すべきかどうかの
客観的判断基準が得られる



A-Dストリップスの使い方



温度	最少検査時間
室温	24時間
13°C	1-2週間
5°C	3週間
2°C	4週間
-4°C	6週間

検査場所の温度と平均的相対湿度
(30%から50%)に基づいた
A-Dストリップスの推奨最少検査時間

ALSO FROM IPI . . .

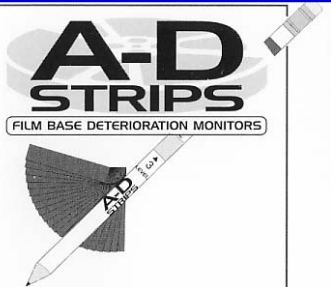
CHECK YOUR FILM
COLLECTION FOR
VINEGAR SYNDROME

**A-D
STRIPS**
FILM BASE DETERIORATION MONITORS

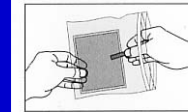
How bad is it?

When should you duplicate?

*Are new acquisitions already
deteriorating?*



Use A-D Strips to test
cinema film,



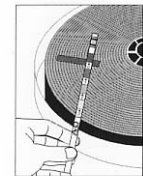
. . . individual sheet films,



. . . or the entire contents
of a film cabinet drawer.

Under poor storage conditions, cellulose acetate film undergoes a slow form of chemical deterioration known as the "vinegar syndrome," so called because of the characteristic sharp vinegar odor produced by the degrading film. (This is described in detail in the *IPI Storage Guide for Acetate Film*.) In addition to an understanding of the deterioration process and a good storage environment, effective management of the vinegar syndrome problem requires the regular monitoring of film condition. **A-D Strips** offer collection managers a direct, safe, and convenient way to do this.

A-D Strips are small paper strips that have been coated with an acid-sensitive solution. Placed with film inside a closed can, bag, box, or cabinet, an **A-D Strip** will change color in reaction to any acid vapor present in the enclosure. As the amount of acid vapor increases, the color of the strip changes from blue to blue-green, to green, to



Strip color is
compared to color
bands on pencil.

yellow-green, and finally to bright yellow. The approximate level of acidity then can be determined by comparing the final strip color to numbered color bands on the pencil included in the kit. The color bands, numbered from 0 to 3, correspond to four different levels of acidity.

A-D Strips can be used to test individual films or as a survey tool to gain an overview of the condition of an entire film collection and to provide an accurate picture of storage and duplication needs.

Please call, write, or fax for prices and ordering information.

FOR ALL TYPES OF ACETATE FILM.

SAFER, MORE ACCURATE THAN "SNIFFING!"

A-Dストリップス検査事例



•マイクロフィルム

- 16mm及び35mmフィルム
- TAC及びPETベースフィルムが混在保管されていた

•検査方法

- リールとサイズの違う20種類の保存箱にA-Dストリップスを挿入
- 室温で24時間設置
- 翌朝、酸検知インジケータでA-Dストリップスの色を点検
- TACベースフィルムの酸化レベルを、許容(OK)から劣化(Poor)までの段階で観察

•結果-次ページ

- TACベースフィルムと一緒に保管されていたPETベースフィルムにはRedox(乳剤面の赤い錆びの斑点)が発生していた

•推奨

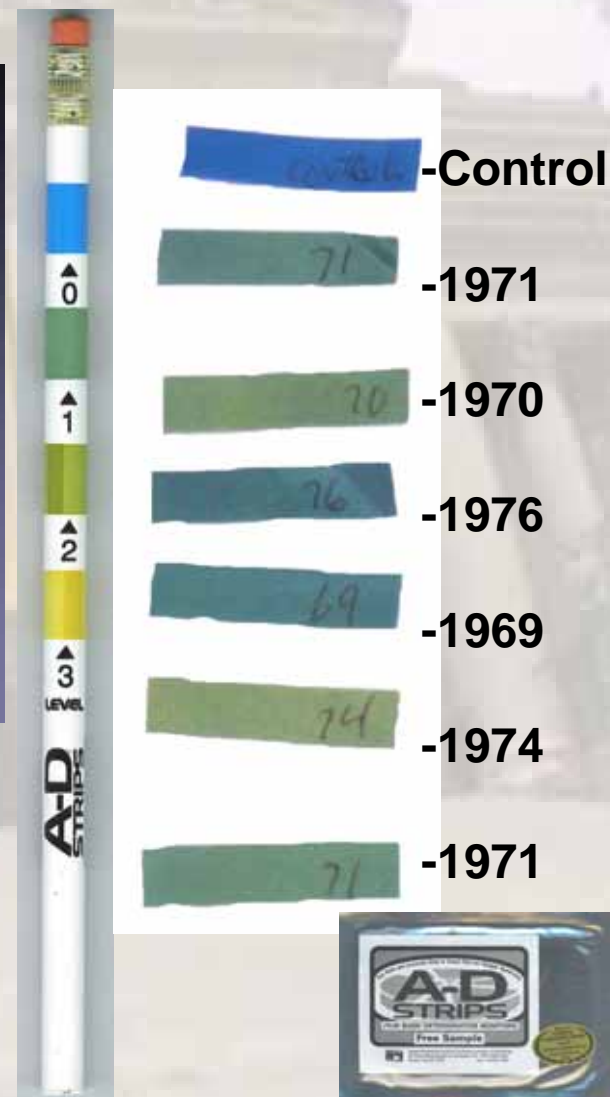
- 最近、フィルムを検査していなければぜひ検査してください

A-Dストリップスでの検査結果

Meaning of Acidity Levels

Level	Film Conditions	Recommended Actions
▶ 0	Good (no deterioration)	Cool/cold storage
▶ 1	Fair to good (deterioration starting)	Cold storage Monitor closely
▶ 2	Poor (actively degrading)	Freeze to preserve Copying advisable
▶ 3	Critical (shrinkage, warping imminent; possible handling hazard)	Freeze immediately Copy immediately

TACベースフィルムの酸化レベル検知結果



A-Dストリップスの購入方法

•Image Permanence Instituteのサイト

www.rit.edu/ipiで、
A-Dストリップス ORDER FORMから
FAX、メール、オンライン発注

•価格

1~4 パッケージ= @\$45.00

5~9 パッケージ= @\$36.00

10+パッケージ= @\$27.00

•各パッケージはストリップ250本と
鉛筆1本付き

•日本での取扱店

• フォト・ギャラリー・インターナショナル

〒108-0023 東京都港区芝浦4-12-32

TEL:03-3455-7827/ FAX:03-3455-8143

E-mail: info@pgi.ac

• 受注発注での取り寄せ

ALSO FROM IPI . . .

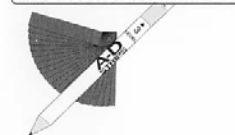
CHECK YOUR FILM
COLLECTION FOR
VINEGAR SYNDROME

How bad is it?

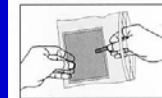
When should you duplicate?

*Are new acquisitions already
deteriorating?*

**A-D
STRIPS**
FILM BASE DETERIORATION MONITORS



Use A-D Strips to test
cinema film.



. . . individual sheet films,



. . . or the entire contents
of a film cabinet drawer.

Under poor storage conditions, cellulose acetate film undergoes a slow form of chemical deterioration known as the "vinegar syndrome," so called because of the characteristic sharp vinegar odor produced by the degrading film. (This is described in detail in the *IPI Storage Guide for Acetate Film*.) In addition to an understanding of the deterioration process and a good storage environment, effective management of the vinegar syndrome problem requires the regular monitoring of film condition. A-D Strips offer collection managers a direct, safe, and convenient way to do this.

A-D Strips are small paper strips that have been coated with an acid-sensitive solution. Placed with film inside a closed can, bag, box, or cabinet, an A-D Strip will change color in reaction to any acid vapor present in the enclosure. As the amount of acid vapor increases, the color of the strip changes from blue to blue-green, to green, to

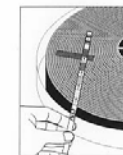
yellow-green, and finally to bright yellow. The approximate level of acidity then can be determined by comparing the final strip color to numbered color bands on the pencil included in the kit. The color bands, numbered from 0 to 3, correspond to four different levels of acidity.

A-D Strips can be used to test individual films or as a survey tool to gain an overview of the condition of an entire film collection and to provide an accurate picture of storage and duplication needs.

Please call, write, or fax for prices and ordering information.

FOR ALL TYPES OF ACETATE FILM.

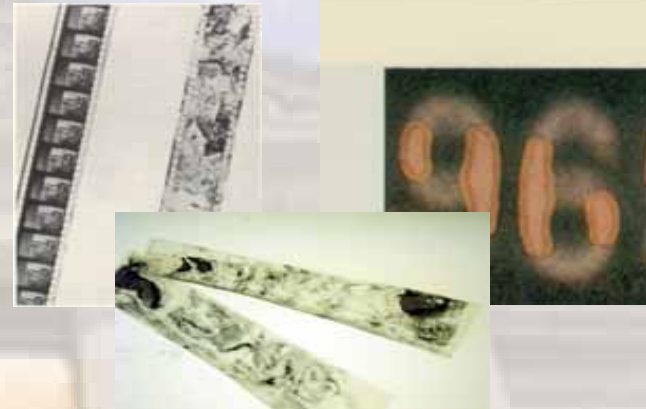
SAFER, MORE ACCURATE THAN "SNIFFING!"



Strip color is
compared to color
bands on pencil.

フィルム検査のポイント

- フィルムの劣化は通常
ロールの外側から内側
に向けて発生
- リールの巻きがゆるいと、
フィルムの巻きの中に
エアポケットができるため
劣化は継続的に加速



検査上の注意

- フィルムの多くは**不注意な取扱い**のため損傷し、キズ、裂け、表面の汚れが発生
- 必ず**手袋**を着用
- 器具は**清潔**に
- 保管、検査場所は**禁煙**



劣化現象

現象:シートフィルムが青くなっている

原因:セルロースアセテートの劣化による酸で、ハレーション防止染料(フィルム処理後は無色になる)の色が、元々の色であるピンクや青に変わった

現象:厚紙のフィルム保存箱が脆くなっている

原因:1960年代に製造されたベシユキュラーフィルムの劣化によって発生した塩化水素ガス(塩酸)が紙箱の劣化を促進した。箱は中性紙ではなかった

現象:フィルムに透明な堆積物がある

原因:難燃性のフィルムを作るのに使われた可塑剤が表面に沁み出ている

現象:フィルムが脆くなっている

原因:セルロースアセテートフィルムベースの劣化

劣化現象

現象: フィルムのエッジが色褪せている

原因: 金属銀に関連した化学反応

アセテートフィルムベースの劣化が酸を作りカラーフィルムの色染料を褪色させた

硝酸セルロースフィルムの劣化

ジアゾフィルムの染料の褪色

現象: 金色の円形の小さな点(顕微鏡で見える赤い核)がある

原因: フィルム中の銀が酸化してできる赤い微細な斑点 (redox, プレミッシュ)

現象: 固まって見える金色あるいは錆び色の小さい斑点、波打った線

原因: フィルム中の銀が酸化してできる silvering あるいは mirroring

劣化現象

現象: フィルム上に液体が入った泡がある

原因: 難燃性のフィルムを作るのに使われた可塑剤が表面に沁み出ている

現象: フィルムにカビが発生している

原因: 高温多湿によってゼラチン乳剤にカビが発生している

現象: 画像が消えている

原因: ジアソの画像が完全に褪色している

銀の画像が化学的に破壊されている

ベシキュラーの画像が熱と圧力で破壊されている

劣化現象

現象:シートフィルムがピンクになっている

原因:セルロースアセテートの劣化による酸によって、ハレーション防止染料(フィルム処理後は無色になる)の色が、元の色であるピンクや青に変わった

現象:金属の保管キャビネットが錆びている

原因:1960年代に製造された古いベシユキュラーフィルムから発生した塩化水素ガス(塩酸)によって錆びた

現象:フィルムが縮んでいる

原因:セルロースアセテートベースが劣化している

現象:フィルムが軟らかくネバネバしている。

原因:硝酸セルロースベースが分解している

劣化現象

現象:フィルムが裂けていたり、裂けやすい

原因:アセテートフィルムのベースの劣化でフィルムが脆くなっている

現象:酢の臭いがする。

原因:ピネガーシンドローム: 酸の発生

により、セルロースアセテートベースが化学的に劣化している

お願い!

ピネガーシンドロームの兆候を示しているフィルムと同じ場所に保管されているアセテートフィルムには、同様の劣化が始まるので、兆候のあるマイクロフィルムは速やかに隔離してください。

検査に続いて行うこと

- 酸性度によって**優先順位**を付ける
- 発症したフィルムはPETベースフィルムに**複製**する
- 残りのTACベースフィルムは**隔離**する
- 保管環境を**温度5**、**湿度30%**に設定する

JIS Z6009-1994: **TAC**の永久保存条件

- 相対湿度最高40%・最低15%、温度21 以下

IPIの研究報告: 保存条件による期待寿命の変化

- 劣化の始まったTACベースフィルムを相対湿度**20%**、**温度-1** で保存した場合の、期待寿命は**540年**。
- 正常なTACベースフィルムを相対湿度**30%**、**温度-1** で保存した場合の期待寿命は**1,500年**。


磁気テープはどうか

- 磁気テープは肉眼では画像、記録が読めない
- テープは本来、長期保存用として設計されていない
- テープはマイクロフィルムよりも劣化や酸化の影響を受けやすく、それを防止したり、停める処理はない



保管環境のまとめ

- フィルムを汚れ、キズから守るために、取扱い器具は全て清潔にしておく
- 空気中の汚れ、タバコの煙、塗料からの揮発物、照明ガス、石炭ガス、車の排気ガス、化学プラント、複写機のオゾン、クリーニング液等の溶剤は画像の劣化を起こすので除去
- 保管庫の空気はフィルターを通し、フィルターは毎月交換、清掃する
- フィルムは外部から遮断された場所に保管する
- 空調や分離保管ができない場合は密封型の容器に格納する
- 種類の違うフィルム(銀、ジアゾ、ベシキュラー)は一緒にしない
- 銀であっても、TACとPETベースフィルムは別場所に保管する
- ロールはしっかりと巻かれていること。ただし、極端にきつく巻かない
- コアにマウントしたロールはコア軸を縦に保管すること。
- フィルムは結露しやすい外壁から離して保管すること
- 長期保管庫の温度は **21°C 以下**にする
- 相対湿度は全てのフィルムで**30%から40%**の間とする



ご清聴ありがとうございました

**コダック株式会社
ドキュメントイメージングアンド
ビジネスプロセスサービス事業部
企画部 榎林 幸一**

koichi.narabayashi@kodak.com

電話 03-5577-1380

2007年 9 月28日