

〔報告〕 フィルム保管庫における酢酸雰囲気の改善の試み

○佐野 千絵・古田嶋 智子・井上 さやか・津田 徹英・呂 俊民

1. はじめに

1880年頃に製造の始まった硝酸セルロース（ニトロセルロース）フィルムベースは自己発火性があり、保管中や映画上映中に火災が起こる事例が多数報告されている。これに代わって1960年代に登場した三酢酸セルロース（トリアセチルセルロース，TAC）をベース素材とするフィルムは、火災が起こらないことから safety film と呼ばれ、写真フィルム、映画フィルム、そして長期保管用のマイクロフィルムに利用された。しかしやがて、時間経過とともに酢酸臭を放ち、フィルムエッジが波打つ・カールする・縮むなどフィルムの変形や、可塑剤の表面への移動によるねばつきや白い粉の析出、画像の乱れなどさまざまな症状を伴い、画像情報が利用できなくなるようになることが明らかになった。“酸っぱい臭い”から始まるこれらの症状は「ピネガーシンドローム」と呼ばれている。

マイクロフィルムやネガフィルムの劣化については、これまでも多く報告や研究が行われている¹⁾。1990年代には、その主な要因がフィルムのベース素材である TAC の酸加水分解によるものであることが判明した。同時に、フィルム劣化と保存環境の研究も行われ、環境の重要性が示された²⁾。マイクロフィルムの材質と保管上の望ましい環境条件については、国立国会図書館ホームページや(社)日本画像情報マネジメント協会がインターネット上で情報提供しており、その保存環境について表1のような低温、低湿度条件の保管の目安を提唱している。

写真フィルムは、博物館や図書館に常態的に保管している資料であり、その保管に特別な注意を払われていない場合も多く、すでに酢酸臭を呈している資料も多数みられる。フィルムの劣化により発生する酢酸は、文化財の劣化にも影響を及ぼす報告があり³⁾、重要な資料と同一の空間で保管する場合、室内大気環境中の酢酸濃度には十分な注意が必要である。

本研究では、東京文化財研究所のフィルム保管庫である室名「写真原板庫」をモデルとして、酢酸雰囲気の空気質改善を図った結果を報告する。

表1 写真の保存環境（1994年改訂 JIS Z6009）

| 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 |
| 永年保存 | 永久的 | 永久保存条件 | 15～40 | 30～40 | 21 |

短期的に32℃を超えてはならない

2. 所蔵フィルムの来歴

東京文化財研究所企画情報部では、文化財に関する文献・画像資料の収集・蓄積・公開を行い、文化財研究のためのアーカイブを形成するとともに、効果的に外部に発信することに努めている。

その画像資料の一角をなすフィルム類は、当研究所が研究のため調査撮影を行い製作したものを主体とするが、寄贈等により受け入れたものも少なくない。前者は製作年代および保管の経緯の大部分を把握しているが、後者は研究所受け入れ以前の状況に不明なところのある場合が多い。

今回の酢酸雰囲気改善対象としたキャビネットには、当研究所製作マイクロフィルム、寄贈フィルムが各々おさめられている。以下、簡単に双方の経緯を述べる。

2-1. 当研究所でのマイクロフィルムの製作、および、保管の経緯（キャビネット①内に収納）

当研究所が所蔵するマイクロフィルムは、(1)1960～70年代に所内で製作したTACベースのもの、(2)1997年よりマイクロフィルム関連会社に依頼して製作を継続中のPETベースのもの2種に大別できる。後者は一部購入マイクロ資料も含んでいるが、主として当研究所が所蔵する資料原本の代替品として製作し、閲覧に供しているものである。前者はビネガーシンドロームの進行にともなう劣化が顕著であり、取り扱いが容易ではない。今回処置をこころみた資料は前者にあたる。

これらは、1961～62年度科学研究費補助金「基礎資料の蒐集整理に基く古文化財の実証的研究」（研究代表者：田中一松）によって購入したマイクロ写真撮影装置（付自動現像機、プリンター、引伸機、乾燥機等）1式を用い、美術作品や文書等を研究に利する目的で調査・撮影したものである。撮影には主として富士フィルム社製のフィルムを使用し、閲覧用・保存用に、ネガティブ、ポジティブそれぞれ35mmロール式マイクロリールにおこした。当初のリールは、金属芯・金属缶封入の上紙箱におさめていた。これらは1967年までに集中的に製作し、現存数は208本を数える。「黒田清輝系図」（仮称）等、今日でも未公刊の貴重な資料がそのなかに含まれている。当該マイクロフィルムは、一括して美術部の旧庁舎であった黒田記念館内の研究室で引き継ぎ、保管してきた。

2000年、現在の庁舎への移転にともない、一連のマイクロフィルムを再調査し、調書を作成した。また、2001年度中までに、マイクロフィルム関連会社へ依頼し、フィルムのクリーニング、リールの巻き返し、金属芯からプラスチック芯への交換などの保存処置を行った。各リールはモレキュラーシーブ入小袋と共にポリ袋の一つひとつ封入した上で、中性紙箱におさめることとした。以後、企画情報部資料閲覧室隣の文献資料整理室に設置したスチール製扉付きの棚（写真原板庫内キャビネット①と同型）で、PETベースのマイクロフィルム類と並べて保管していた。

夏期の室温上昇にともない、著しく酢酸臭が生じたため、2007年秋から冬にかけて資料閲覧室スタッフの手で、当該フィルムの巻き返し、および、保管箱の中のモレキュラーシーブ交換を行い、写真原板庫内のキャビネット①へ移管した。2009年にも再度巻き返しを行ったが、この時はモレキュラーシーブの交換は行っていない。

2-2. 梅津次郎氏蒐集絵巻物資料（キャビネット②に収納）

絵巻物研究の第一人者であり当所研究員でもあった梅津次郎氏（1906～1988）が、生涯を通して蒐集・研究した絵巻物関係の資料群のうち、35mmモノクローム・ネガティブフィルムを主とした618本のフィルムがある。企画情報部では、1988年の梅津氏逝去後、2008年の『東京文化財研究所七十五年史』編纂調査時の二度にわたり、ご遺族より資料群の寄贈を受ける機会に恵まれた。フィルムは、1950年代後半～1980年代にかけ撮影されたもので、梅津氏宅で長年保管していた。絵巻物研究の基礎となるこれら一大資料群を、今後も活用していく上で早急な長期的保存対策が必要となっている。

本資料の第一次整理は、1989～2003年度にかけ、美術部・情報資料部（現企画情報部）の共同研究「絵巻物資料の研究」の一環として米倉迪夫らによって行った。諸資料を、(1)フィルム及び撮影台帳（撮影記録）、(2)焼付写真、(3)作品別資料ファイルに大別した。収録作品件数1,129件に及ぶ調査記録は、「梅津次郎氏撮影作品リスト（稿）」として『平成1・2・3年度科研費補助金（総合研究A）美術史研究における基礎資料の共有化とデータベースの活用』（2002年刊）において公表しているので、詳細な撮影時期等はこれを参照されたい。資料の総体は旧所蔵状態を保持するという方針のもと、フィルムは梅津氏所蔵当初からの紙素材のスリーブのまま複数の金属缶（蓋のあるもの、ないものが混在）に分納し、整理を終えた全資料は材質の別なく専用キャビネットに収め、これを企画情報部内研究室前室に設置した。

2008年度には、研究ノートを主体とした第二次寄贈を受けたのを機に、土屋貴裕を中心として梅津氏蒐集絵巻物資料の再評価を検討し、第一次寄贈分と合わせて再整理を開始した。これらは、2010年度より「諸先学の作品調書・画像資料類の保存と活用のための研究・開発—美術史家の眼を引継ぐ」（研究代表者：田中淳）、2011年度より「絵巻の〈伝来〉に関する総合的研究」（研究代表者：土屋貴裕）という、ふたつの科学研究費補助金による研究に引き継がれることとなり、資料の公開に向けた整理作業を継続中である。

2009年度の企画情報部内の居室を中心としたスペースの改修にともない、資料群はキャビネットごと資料保管室へと移動させた。以降同場所で保管している。フィルムは酢酸臭、および、一部に湾曲等の劣化が生じていた為、2010年度中に他の資料と引き離した上で、新しく購入したスリーブに入れ替え、バインダーに綴じる形へと変更した。旧スリーブは梅津氏所蔵当時のものであるため廃棄とはせず、フィルムを抜くことによって酢酸臭がある程度おさえられたので、キャビネットへ戻す措置をとった。フィルムバインダーは同年3月に写真原板庫内へ移して、劣化防止対策を試みている。

3. 調査方法

3-1. 調査対象フィルム保管庫

資料であるマイクロフィルム、ネガフィルムなどを保管している写真原板庫およびその前室にあたる資料保管室の位置関係、および空調の設定温度と風量について図1に示す。

マイクロフィルムが保管されるキャビネットは、通常扉を閉めた状態のため、フィルムから発生する酢酸がキャビネット内に滞留し、内部の酢酸濃度は極めて高い状態となることが予測される。そこで、発生する酢酸低減のために、2011（平成23）年5月より図1に示すキャビネット①に置型酢酸ガス除去剤（吸着剤）を設置した（図2、表2）。また、ほぼ同時期から、写真原板庫およびキャビネット①において、温度湿度測定を開始した（Onset社Hobo U-10使用）。

利用した置型の酢酸ガス除去剤は、特殊活性炭末にアミノ基をグラフト重合したものに、初期の吸着速度を上げるために薬品（KOH）を添着したものであり、PET製の袋内に150g充填

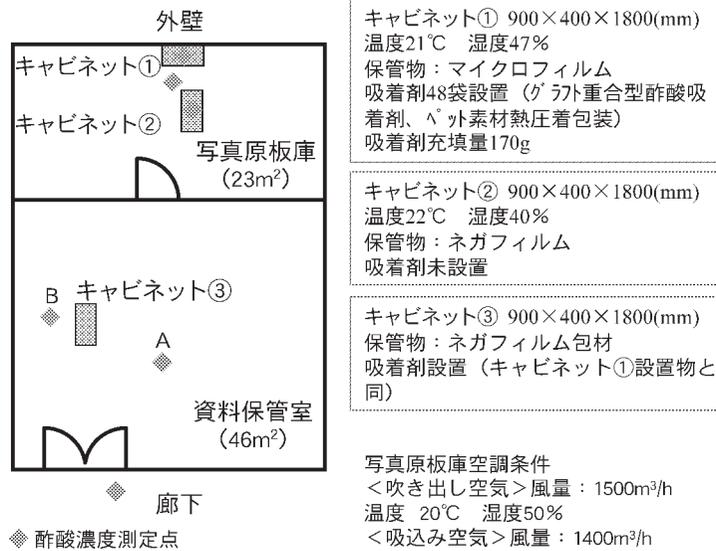


図1 写真原板庫測定点と空調条件



図2 マイクロフィルムを納めたキャビネット①

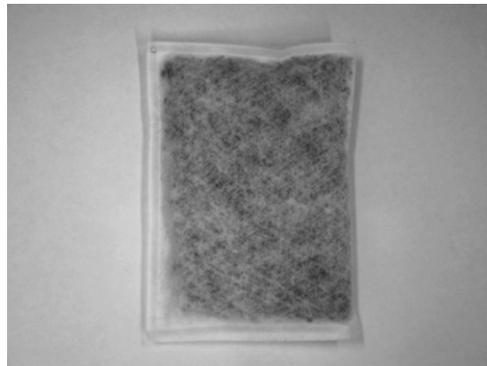


図3 置型吸着剤

して制作したテスト品である(名称：グラフト重合薬品添着型酢酸吸着剤, 日本エアフィルター製) (図3)。参照としたキャビネット②はビネガーシンドロームによる劣化がすすみ, 使用不可能に近い諸資料を一時的に保管している。大部分が35mm, 4×5サイズのモノクロームネガフィルムであるが, 一部 TAC ベースのマイクロフィルムが混在する。これまで積極的な保存処置をとっていない。

表2 キャビネット内の保管物と環境

| 場所 | 保管物 | 吸着剤 | 温度湿度 |
|---------|------------------------|---------|-------------|
| キャビネット① | マイクロフィルム (1960年代製作) | 有 (48袋) | 21°C, 47%RH |
| キャビネット② | ネガフィルム | 無 | 22°C, 40%RH |
| キャビネット③ | ネガフィルム包材 | 有 | データなし |

キャビネットから庫内への酢酸ガスの漏出も考えられた。キャビネットがある写真原板庫には、フィルムの他に紙資料なども保管されており、酢酸の庫内流出は防ぐ必要がある。また写真原板庫の空調条件から、吹き出し風量は1500m³/h、吸い込み風量は1400m³/hで、写真原板庫側が正圧であることから、写真原板庫内の酢酸雰囲気大気は隣接する資料保管庫に流れ込む。そこで、写真原板庫内および資料保管室の室内大気中濃度を測定した。

3-2. キャビネット内酢酸濃度

マイクロフィルム、吸着剤設置のキャビネット①内の経時酢酸濃度を測定した。測定は、キャビネット内に吸引ポンプを設置し、キャビネット内空気を直接ポンプにて吸引、超純水(3 mL)中に捕集した。(島津製作所製 SILSET サンプルングシステム使用、吸引速度0.167mL/分、吸引量 10L)、捕集した試料は有機酸分析システム(島津製作所製 有機酸分析システム カラムオープン45°C、試料量150μL 注入)にて水溶液中の酢酸濃度を求め、キャビネット内大気濃度に換算した。

有機酸分析システムの構成は以下のとおりである。

カラム：SCR-102H 2本直列、ガードカラム：SCR-102HG

カラムオープン：CTO-10AC、伝導度検出器：CDD-6A

コントローラ：SCL-10ADVP、オートインジェクタ：SIL-10AD

ポンプ：LC-10ADVP 2台、デガッサ：DGU-14A

ワーステーション：LC ソリューションにて制御および解析

移動相：p-トルエンスルホン酸 5 mmol/L

緩衝相：p-トルエンスルホン酸 5 mmol/L, EDTA 0.1mmol/L

Bis-Tris 20mmol/L

送液速度：0.8mL/分、等速

注入試料量：25μL

3-3. 室内空気環境調査

図1◇で示す測定箇所にて、室内の大気中酢酸濃度を測定した。合わせてキャビネット①(吸着剤設置後20週間)(図4)、キャビネット②を測定した。資料保管室測定点Bには、ネガフィルムの使用済包材(旧包材)が保管されるキャビネット③がある。

試料採取方法には、捕集液を超純水としたインピンジャー捕集法を用い、キャビネット内では下段に、室内では高さ約1mの位置で空気を捕集した。

試料中の陰イオン成分分析にはイオンクロマトグラフ(ダイオネクス社製 ICS-5000)を用いた。システムの構成および測定条件は以下のとおりである。



図4 キャビネット内のサンプリングの状況

カラム：IonPac[®] AS20

溶離液：KOH

グラジエント：5.0mM (0-5.0min), 5.0-30mM (5.0-15min), 30-40mM (15-23min)

流量：1.0mL/min

サプレッサー：ASRS[®]

検出器：電気伝導度検出器

注入試料量：25 μ L

3-4. 酢酸発生源調査

試料は、図1に示したキャビネット③に保管されていた旧包材(図5)3点である。フィルム劣化による酢酸が吸着していることが想定される。本研究では、試料から発生する酢酸の濃度および放散速度を得るために、JIS A1901に準拠した試験法を採用した。詳細な手法については文献⁴⁾に記述があるが、ここに再録する。

試験に先立ち、使用するステンレス製のチャンバー(SUSチャンバー、図6)(開口部350mm×350mm、高さ300mm、容積36.75L)は超純水にて洗浄し、乾燥させておく。乾燥後にSUSチャンバーにアクリル製の蓋を設置し、試験と同一の条件にてチャンバーに空気を流し捕集して、ガス濃度をブランク値として確認しておく。チャンバーに供給する空気(キャリアーガス)は、室内空気を有機酸、アンモニアガス



図5 旧包材 図中スケール単位はcm

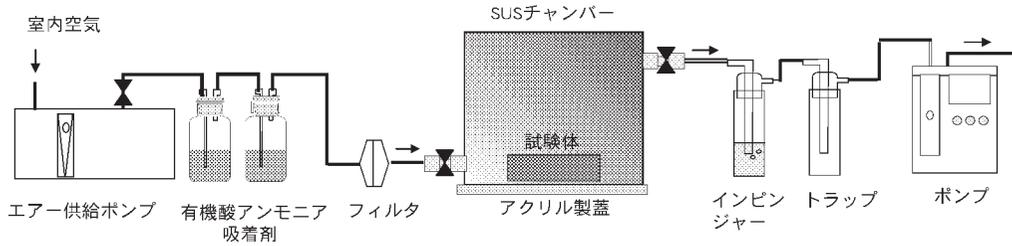


図6 放散速度試験方法の模式図

の除去吸着剤が入った除去カラムと除塵フィルタを通して処理した清浄空気としている。

本試験では、チャンバー内に包材を入れ、キャリアガスを1 L/min 流量で1時間流してチャンバー内空気を清浄空気に置換した後、下流側からガスをインピンジャーに入った約5 mLの超純水に0.8L/minの吸引流量で3時間捕集する。この捕集液を3-3と同様の測定条件にてイオンクロマトグラフ分析を行い、チャンバー内酢酸濃度を算出し、その値に下式を用いて各包材からの酢酸の放散速度を求める。

$$EF = C \cdot Q / N \quad (\text{式1})$$

EF ：放散速度 (mg/h・個) C ：チャンバー内濃度 (mg/m³),
 Q ：キャリアガス流量 (m³/h), N ：試験体個数 (個)

4. 結果と考察

4-1. 酢酸濃度について

キャビネット①の酢酸濃度の推移を図7に示す。吸着剤設置前の酢酸濃度は約6 ppm あったが、設置後1週間で濃度が約1 ppm まで減少した。吸着剤が酢酸濃度低減に効果を示していることがわかった。しかし1週間以降の濃度推移はほぼ一定となった。

これは、マイクロフィルムから放散する酢酸量と吸着剤の吸着速度が拮抗した状態にあることを示していると考えられる。

キャビネット① (対策済み)、キャビネット② (無対策)、写真原板庫および資料保管室の酢

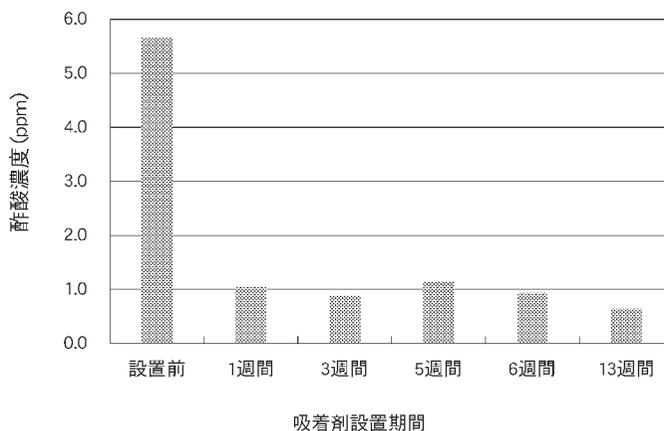


図7 キャビネット①の酢酸濃度推移

酸濃度測定の結果を図8に示す。写真原板庫では0.03ppm程度の酢酸が検出された。また資料保管室は、測定点Aより旧包材の収納されているキャビネットに近い測定点Bが高い値を示し、旧包材に吸着している酢酸がキャビネットから流出している可能性が示唆された。いずれの場所も、文化財を収蔵する空間の望ましい濃度170ppb (=0.17ppm)を下回っており、問題ない状況といえる。

旧包材3点について酢酸の放散速度を得たところ、それぞれ4.2, 3.4, 3.9mg/h・個と高い値を示し、旧包材を収納しているキャビネット内は酢酸雰囲気となっていると考えられた。測定点Bの室内大気中の酢酸濃度がやや高い要因の一つと言え、今後は収納方法を改善することも検討していく。

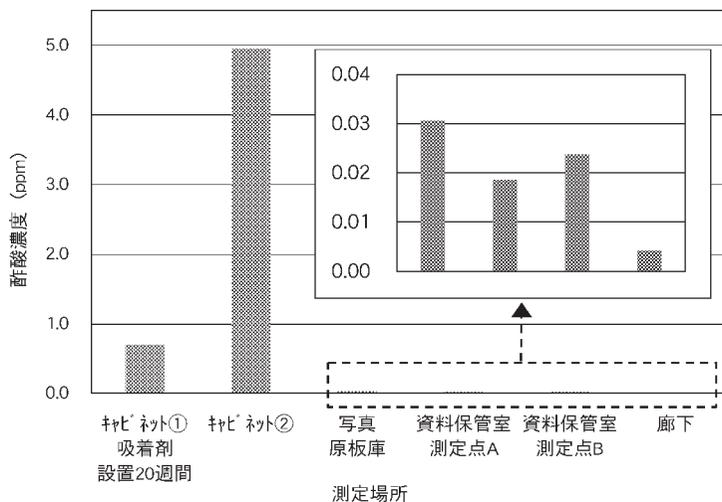


図8 酢酸濃度結果

4-2. 温度湿度の制御状況

写真原板庫内の温度湿度の推移を図9に写真原板庫キャビネット①内の温度湿度の推移を図10に示す。写真原板庫内はほぼ20℃、50%RHであり、設定通りに維持管理されていた。西側の外壁を背負うキャビネット①内の温度はやや高く21℃、相対湿度はその分低くなり43%RHと低湿度に維持されていた。今後は維持管理として、年間を通して計測監視していく予定である。

ビネガーシンドロームが始まるまでの期間は、おおよそ35℃、70%RHでは密閉状態で約6～7年、30℃、50%RHでは密閉状態で約15～20年、24℃、50%RHでは密閉状態で約30年とされている。TACは酢酸中でセルロースに無水酢酸を加えて、濃硫酸で脱水させて合成する。この合成経路は可逆的で、湿気の高い状況では逆反応の加水分解が起こり酢酸が発生し、フィルム内では酢酸が溶媒として働き、フィルムの変形、粘つき、画像の乱れが始まるとされる。この宿命的な分解反応は止める手立てがなく、進行を遅くして情報媒体の変換（デュープなど）を進めるまで寿命を保たせるほかはないといわれている。

ビネガーシンドロームの進行を遅くするには、①湿度を下げる（フィルムベース上のゼラチン層の剥離が起きない範囲）、②結露は厳禁（金属缶や金属スプールなど、熱伝導の良い素材に接触させない）、③温度を下げる（より低温で凍らない温度が望ましい）、④酢酸を滞留させない（通気性の良い収納方法）ことである。ゼラチン中の水の束縛状態は、40%RHまでは結合水

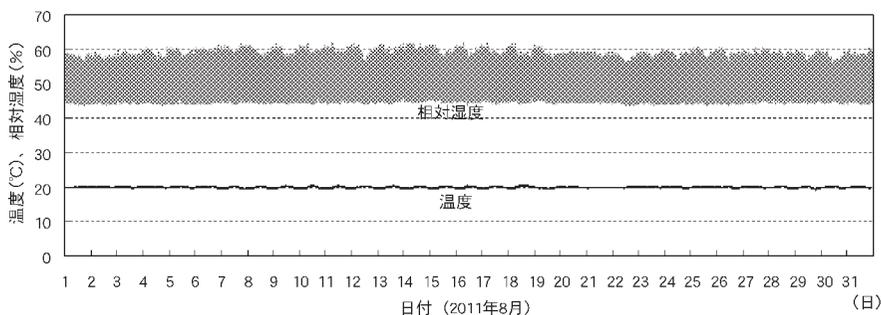


図9 写真原板庫内の温度湿度推移

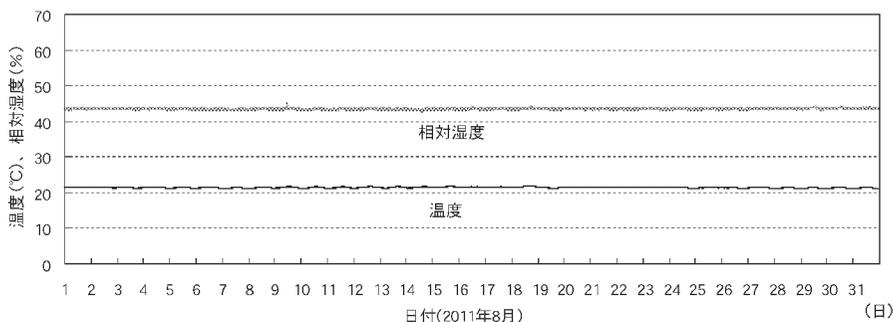


図10 キャビネット①の温度湿度推移

であるのに対して、40%RH を超えると自由水となることが、最近の陽電子消滅法を利用した分析から明らかになっており⁵⁾、室内大気中の酢酸ガスは容易にゼラチン中の自由水に溶解込み、溶媒として酸加水分解を促進すると考えられる。

そのため、酢酸臭がしはじめたフィルムはすぐに隔離することが必要である。上記の①から④に加えて、⑤酢酸はすみやかに除去する、⑥分解が始まったフィルムは必ず15~40%RH の束縛水領域の湿度帯で保管することが必要である。

当所の写真原板庫の温度湿度設定値はそれぞれ20°C、50%RH であり、設定値通りに制御されていることは確かめられたが、分解が始まったフィルムの進行を抑制するための環境条件とはなっておらず、今後は、除湿を増強できるような保管方法への変更が望まれる。

5. おわりに

今回の結果より、置型の吸着剤設置で酢酸低減効果は見られた。しかし、酢酸発生源であるマイクロフィルムが閉ざされたキャビネット内で酢酸を放散し続けている状況では、吸着量と放散量がある平衡値に達した後は、それ以上の酢酸濃度の低減は見込めず、濃度が一定となることがわかった。今後は、フィルムからの放散速度を計測し、適切な吸着剤量の確認と交換時期を知る必要があると考える。

写真原板庫内の酢酸濃度がやや高いのは、主にキャビネット②などからの酢酸漏出が要因と考えられる。吸着材の設置など早期の対策が必要と考えられた。

資料保管室酢酸濃度については、今回の結果からいくつかの要因が示唆された。資料保管室に保管されている高い放散速度を示した旧包材からの酢酸流出、及び写真原板庫が正圧である

ことから、写真原板庫内の影響を受けていることが考えられた。

今回のキャビネット内に置型酢酸吸着剤を置くことで、指数関数的に劣化が進むと言われるビネガーシンドロームの進行を遅くできる可能性を見い出せた点は大きな成果である。

今後は、ビネガーシンドロームの実態を検証し、その進行を遅くするための検討を進めていく予定である。

参考文献

- 1) 日本写真学会画像保存研究会編：『写真の保存・展示・修復』，武蔵野クリエイト（1996）
- 2) James M. Reilly: IPI Storage Guide for Acetate, Film Image Permanence Institute (1993)
- 3) 東京文化財研究所編：『文化財の保存環境』中央公論美術出版（2011）
- 4) 古田嶋智子，呂俊民，佐野千絵：展示収蔵環境で用いられる内装材料の放散ガス試験法，保存科学，51，271-279（2012）
- 5) 秋山庸子：生体高分子と水の相互作用に関する基礎的研究-陽電子消滅法と熱分析を用いた検討，大阪大学大学院工学研究科，博士論文（2007）

キーワード：酢酸（acetic acid）；フィルム（TAC base film）；保存（preservation）；環境（environment）；吸着剤（absorbent）

Study on the Reduction of Acetic Acid from Cabinets for Microfilms

Chie SANO, Tomoko KOTAJIMA, Sayaka INOUE, Tetsuei TSUDA
and Toshitami RO

Concentration of acetic acid in cabinets, film storage and adjacent room were measured. Two cabinets were filled with acetic acid generated from aged microfilms. Absorbents were placed in one of the cabinets to remove acetic acid. It was confirmed that concentration of acetic acid decreased one week after setting the absorbents. Concentration in the other cabinet in which acetic-acid-absorbents were not placed remained high. From this result, it may be said that the absorbents were effective in reducing acetic acid from the first cabinet. Some amount of acetic acid was detected in the film storage. This is probably due to leakage from the cabinets. Similarly, some amount of acetic acid was detected in the adjacent room. This is probably due to leakage from the film storage.