

ISO-10214写真包材強制劣化条件の相当保存年数推定に関する一方法

A method to presume the corresponding storage period in the normal atmosphere for ISO 10214 accelerated aging condition of photographic enclosure materials

要旨 カラー写真の長期暗所保存に使用する包装材料の試験方法・ISO 10214では[60°C:86%RH:15日間]の強制劣化条件を規定している。しかし、この条件が常温環境、例えば[24°C:60%RH]における何年間の暗所保存に相当するかについては明らかにされていない。この研究では、各種強制劣化条件下で示されるカラー写真印画紙のイエロー色素の濃度低下をパラメータとして、相当する保存年数の推定を試みた。実験結果より、上記の年数は63-73年の間にあることが明らかになった。

Abstract : ISO-10214 specifies [60°C:86%RH:15days] incubation for the photographic activity test of enclosures which intended to use for the long term of dark storage of color photographs. However, the result of the test is not presumable to the corresponding storage period in the normal atmospheric dark condition, e.g., [24°C:60%RH]. To obtain the corresponding storage period, density reduction ratios of the yellow dye of color photographic print in the different incubating conditions were employed as a parameter. The experimental results showed that the corresponding storage period lies between 63 and 71 years.

1. はじめに

写真の長期保存は、芸術文化の歴史の検証として重要性が認識され、保存方法の研究が盛んになっている。

写真を包装材料に収納して長期保存する場合、包装材料として使用する中性紙の写真画像に対する影響を予測するための写真活性度試験方法にはANSI,ISO等の規格がある¹⁾²⁾。

例えば、ISO 10214の強制劣化条件はB/Wおよびカラー写真印画に相当するデテクターを試料の包材と接触させた状態で高温高湿下に置き、強制劣化により写真画像に対する影響を予測する。

強制劣化は、B/W(70°C:86%RH)およびカラー(60°C:86%RH)の条件下で試料を15日間保持することが規定されているが、これは包材が写真を何年間暗所保存することに相当するかは明示されていない。さらに、この条件下の推定期間が示されたとしても、常温環境(例えば、24°C:60%RH)において何年間の暗所保存期間に相当するかを換算することはできない。

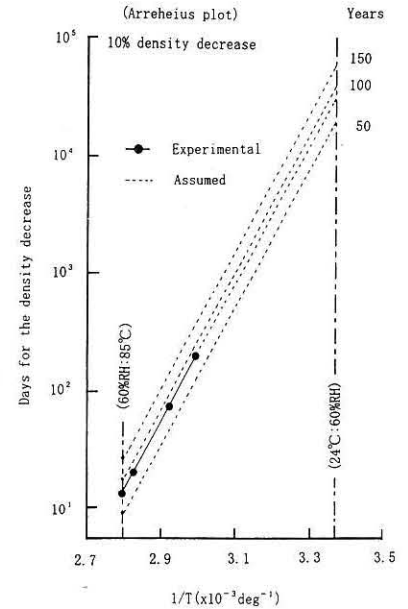
一般に写真印画の保存可能年数の予測にはアレニウス法が用いられる。しかし、アレニウスの式には湿度条件は含まれない。一方、カラー写真印画の形成に用いられる色素の退色は温度および湿度に対してそれぞれ独立に依存し、その依存性は色素により異なる³⁾。したがって、(60°C:86%RH)における強制劣化条件のデータを基に常温条件(24°C:60%RH)における保存期間を推定することは困難である。

この報告は、カラー写真印画の長期保存について、ISO-10214に規定される(60°C:86%RH)15日間の強制劣化が通常環境(24°C:60%RH)における暗所保存の何年に相当するか(相当保存年数)を求めることを試み、写真活性度試験結果について、それに対応する包材の写真保存安全年数を求める実用上の方法を得ることを目的とした。

このようにすれば、この試験に合格した包材がカラー写真を何年間安全に保存できるかを推測することが可能となる。

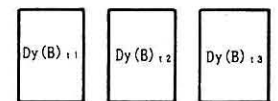
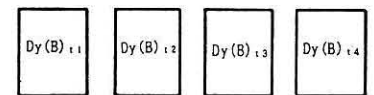
2. 市販包材の写真活性度の実状

市販写真用包装材料について、包材としての適格性の現状を把握するために85銘柄の製品を対象として写真活性度試験を行った。この結果の詳細は、本紀要に別報として記載



Simulated images
(85°C:60%RH)

50yrs. 100yrs. 150yrs. 200yrs.



15days 30days 45days

(60°C:86%RH)

ISO-10214 Incubation

- Simulated image (85°C:60%RH)
- ISO test (60°C:86%RH)

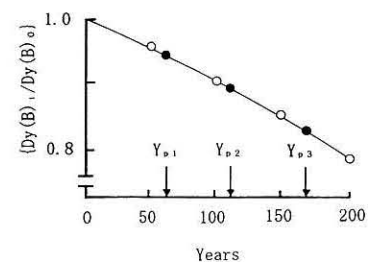


図1:実験の概略図

- (左);カラー写真印画紙のイエロー色素に関するアレニウス・プロット
- (中);24°C/60%RHにおける保存シミュレーション・カラープリント画像(最長200年)およびISOの条件で強制劣化した試料
- (右);保存期間とイエロー色素濃度の低下

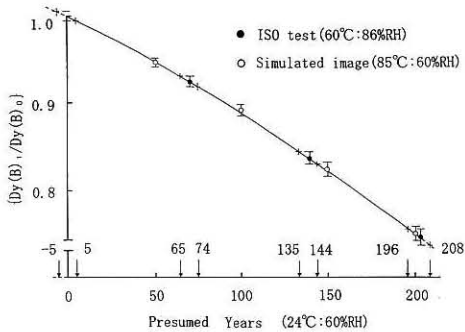


図2:強制劣化におけるカラー写真印画紙のイエロー色素濃度の低下とそれに基づく常温環境における相当保存期間の決定

したが、概要は次の通りである。

試験方法はISO-10214により、総合判定に於いて「適格」と判定されたものは56銘柄であった。

適格と判定された包材に関し、この規格は写真を何年間の安全に保存することが可能であるかについては明記できない。

3. 実験の概要

図1に実験の概要を示した。カラー写真印画紙のイエロー色素の濃度変化を指標として、相対湿度:60%、温度:60°C、70°C、80°C、85°Cにおけるアレニウス・プロットに基づき、それぞれ、通常的环境条件と考えられる(24°C:60%RH)における50年、100年、150年、200年の各期間について暗所保存後の状態に相当するシミュレーション画像を作成し、それらについてイエロー濃度低下を測定した。

このシミュレーション画像は(85°C:60%RH)の条件下で、(50年相当→8.3日、100年相当→16.5日、150年相当→24.8日、200年相当→33日)のよう強制劣化の日数を変えて作成された。

指標としての濃度は、次の定義に従った。

$$D_y(B)_0 = d_y(B)_0 - d_{\min}(B)_0$$

$$D_y(B)_t = d_y(B)_t - d_{\min}(B)_t$$

ここに

$D_y(B)_0$: Net blue density of yellow dye before testing.

$D_y(B)_t$: Net blue density of yellow dye after testing.

$d_y(B)_0$: Blue density (Status A) of yellow dye before testing.

$d_y(B)_t$: Blue density (Status A) of yellow dye after testing.

$d_{\min}(B)_0$: Minimum blue density (Status A) before testing.

$d_{\min}(B)_t$: Minimum blue density (Status A) after testing.

である。

一方、同じカラー写真印画紙のイエロー発色試料をそれぞれISO 10214の強制劣化条件「(60°C:86%RH)15日間」を1クールとして、2クール「(60°C:86%RH)30日間」、3クール「(60°C:86%RH)45日間」、の各期間で強制劣化したのち濃度低下を測定した。

つぎに、上記のシミュレーション画像(85°C:60%RH)について、0年、50年、100年、150年、200年の期間経過に対応する濃度低下比 $\{D_y(B)_t/D_y(B)_0\}_{50, 100, 150, 200}$ を、おなじように(60°C:86%RH)の条件で1~3クルールの強制劣化を行った試料のそれぞれについても濃度低下比 $\{D_y(B)_t/D_y(B)_0\}_{1, 2, 3}$ を求めた。

シミュレーション画像のイエロー色素濃度低下比を、それぞれ、(24°C:60%RH)における50年、100年、150年、200年間の暗所保存期間に対応させると図1(下図)が得られる。この実線上に(60°C:86%RH)15日間、30日間、45日間の強制劣化後のカラー写真印画試料が示す濃度低下比をプロットすると、 Y_{p1} 、 Y_{p2} 、 Y_{p3} が得られ、これらはISO 10214の強制劣化条件(60°C:86%RH)に対する通常環境条件(24°C:60%RH)における保存年数に相当すると考えることができる。図1(下図)について濃度測定における濃度測定値変動の標準偏差を考慮すると図2が得られ、ISO-10214の強制劣化条件に対する通常環境下の相当保存年数の範囲が求められる。

ここに、特にカラー写真印画紙のイエロー色素の濃度低下を指標としたことは、イエロー色素の退色は加水分解であり湿度依存が大きいこと⁴⁾⁵⁾などを考え、短期間における劣化の指標として取り扱いやすいことによる。

4. 実験結果

図2より、 $d_y(B)_0$ および $d_y(B)_t$ の測定における濃度測定値変動の標準偏差を考慮すれば Y_{p1} (65~74年)、 Y_{p2} (134~144年)、 Y_{p3} (196~208年)が得られる。ここに、 $d_y(B)_0$ に対する標準偏差 Y_{p0} (-5~5年)において(-5年)は非現実的ではあるが、数値処理上の必要性からこれを含め Y_{p0} ~ Y_{p3} よりISO-10214の強制劣化条件{(60°C:86%RH)15日間}の通常環境条件(24°C:60%RH)に対する相当保存年数は、年数の変動に対する標準偏差($1\sigma=8.1$ 年)を考慮して67.3年を中心値として63.3年~71.3年の範囲に求められる。この数値は(図-1)のシミュレーション画像を視覚により比較評価した上からも合理的なものと考えられる。ただし、マゼンタおよびシアン色素に関しては湿度の変化に対する退色挙動がそれぞれイエロー色素とは相違する。したがって{(60°C:86%RH)30日間}以上の強制劣化においてはカラーバランスの変化が顕著となる。しかし、イエロー色素以外の色素に関する濃度低下を指標とした場合も、この報告の方法により同様の結果が得られるものと予想されるが、濃度変化比が小さく精度的に望ましくない。イエロー色素の濃度変化を指標としたのは、前述のように退色速度およびベースの着色などから濃度域の変化が他の色素の場合より大きく、短時間に結果を求められることにある。

5. 考察

ISO 10214に規定される強制劣化条件は、通常の写真保存環境と比較すると、非常に高湿度に設定されている。これは、写真画像に対する包材の効果について短期間に試験結果を得る手段としては有効であるが、色素画像の劣化に対し湿度の影響が大きく働くことを考慮すると、通常環境下における包材の影響を推定するためには問題がある条件と言えよう。高湿度は写真画像を形成する色素の加水分解および残留チオ硫酸ナトリウムによる黄色汚染を促進するので、上記の強制劣化条件は、通常環境保存ではかなりの長期間に対応するものと予想された。

通常保存環境(24°C:60%RH)の100年間に相当するシミュレーション画像を作成する条件は(85°C:60%RH)で16.5日間の強制劣化であった。一方、写真包材試験条件は{(60°C:86%RH)15日間}の強制劣化で、通常保存環境下の約140年間に相当する結果が得られた。極めて単純に、 $16.5日/15日=1.1$ により得られる係数で処理すると、 $(85°C:60%RH):(60°C:86%RH)=(139.5年/1.1):100年$ となり、前者の強制劣化条件は後者の約1.25倍の予測年数を示すことになる。これは前者の条件よりも後者は低温であるにも拘わらず後者の高湿度が画像色素の分解を促進する要因となっていることを示すものである。強制劣化日数を15日間として、 $(60%RH)/(86%RH)$ の湿度条件に対して強制劣化温度を対応させると図3の関係となる。この関係を各強制劣化温度に対して詳細に求めれば、色素の強制劣化試験における(温度:湿度)の関係を求めることが可能となり、湿度および温度の異なる試験条件下の相当経過年数を推定する一つの方法が得られるものと考えられる。

6. まとめ

写真包材の強制劣化による写真活性度試験条件は、通常環境と比較すると高湿度に定められている。しかし、この試験による結果が通常環境下の何年の保存に相当するかは示されていない。写真画像の長期保存用包装材料を使用するばあい、この試験結果に対応する保存年数を知ることは必要である。アレニウス法によっては湿度の異なる条件下で、このような対応関係を求めることはできないので、この報告では相当保存年数の推定を試みる一つの方法を提案した。また、特にカラー写真画像においては、使用される色素により包装材料の写真活性度の温湿度依存が異なることを考慮することが必要である。

この報告では、特定のカラー写真印画紙のイエロー色素の濃度低下を指標として、その画像が包材により安全に保存される年数を推定することを試みた。その結果、67.3年を中

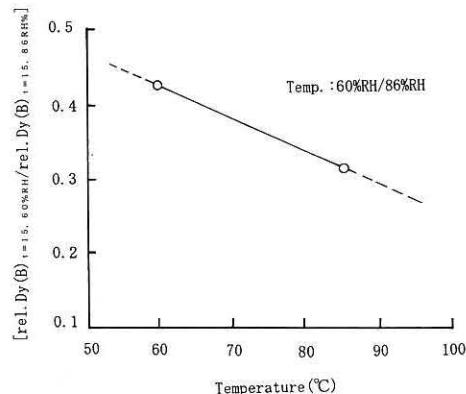


図3: カラー写真印画紙のイエロー色素濃度低下に関する湿度依存

心値として63.3年～71.3年であることが推定された。

前述のように、カラー画像を構成する色素の種類により劣化の温湿度依存性が異なるので、この結果を総てのカラー写真について一概に当てはめることは出来ないが、極めて大まかに見積もれば写真活性度試験により適格とされた包材がカラー写真を安全に保存できる期間を「67年±4年」と考えることが出来る。

この報告の内容は、日本写真学会平成8年度秋季大会で講演した。

主研究者:荒井宏子

研究協力者:内藤 明(東京工芸大学芸術学部)

[参考文献]

- 1)ANSI/NAPM IT9.16-1993:Photographic Activity Test.
- 2)ISO 10214 Photography-Processed photographic materials-Filing enclosures for storage.
- 3)Y. Seoka et al.: J.Appl. Photogr. Eng., 8, p.79(1982)
- 4)日本写真学会画像保存研究会編:「写真の保存・展示・修復」pp48-51、武蔵野クリエイト(1996)
- 5)Charleton C. Bard, et al.: J.Appl.Photgr.Eng., 6, pp.42-45.(1980)

ISO-10214写真包材強制劣化条件の相当保存経年数推定に関する一方法(2)測色的検討

A method to presume the corresponding strage period in the normal atmosphere for ISO accelerated aging condition of photographic activity test of enclosure materials

(2) Colorimetric examination

要旨:ISO 10214はカラー写真の保存用包装材料の写真活性度試験の条件として[60℃:86%RH:15日間]を規定している。この条件が常温環境の何日間の保存に対応するかについて、前報では写真画像の濃度変化を指標として相当保存年数を求め[63～71]年を得た。この報告は、測色的指標により相当保存年数を求め105年の結果を得た。この相違は画像濃度と分離できないベース濃度の増加によるものと考えられる。

Abstract:ISO 10214 specifies [60℃:86%RH:15days] incubation for the photographic activity test of enclosures used for storage of color photographs. In the former report, the author presumed, based upon the density reduction ratios, that the test result corresponds to 63-71years in the normal atmospheric[24℃:60%RH]storage. In this report, the corresponding period was also examined by colorimetric parameters. The result of the examination showed that the corresponding period lies around 105 years. It is assumed that the discrepancy between the results caused by a change of base color which inseparable from the color of the print in colorimetric treatment.

1. はじめに

カラー写真の長期保存用包材に関する写真活性度試験:ISO-10214には(60℃:86%RH)15日間の強制劣化条件が規定されている。この条件が、通常環境(例えば、24℃:60%RH)における何年の保存に相当するかは明らかでない。従来、写真印画の保存可能年数の予測にはアレニウス法が用いられているが、これには湿度条件は含まれない。一方、カラー写真色素の退色は温湿度に依存し、その依存性は色素により異なる¹⁾。

前報では、特定のカラー印画紙についてイエロー色素の濃度低下比を指標として、(60°C:86%RH)15日間の強制劣化が通常環境(24°C:60%RH)における暗所保存の何年に相当するか(相当保存経年数)を求めることを試み、63-71年の結果を得た。この報告は、上述の関係を測色的指標により求め視覚的変化との対応を検討するものである。

2. 実験の概要

図1に実験の概要を示した。カラー写真のイエロー色素の濃度 $[D_y(B); \text{Status A}]$ に関する濃度変化を指標として、相対湿度60%におけるアレニウス・プロットに基づき、通常環境条件(24°C:60%RH)における50、100、150、200年間の暗所保存後の状態に相当するシミュレーション画像を作成し、画面中のカラーパッチを測色した。一方、同じ内容のカラープリントについて、(60°C:86%RH)15日間を1クールとし3クールの強制劣化を行い、各クールごとに同様の測色を行った。測色は $L^*a^*b^*$ により、比較の指標には色差 (ΔE^*ab) を用いた。(24°C:60%RH)・50,100,150,200年における色差変化曲線上に、(60°C:86%RH)15日間、1-3クールが示す色差との対応を求めると、ISO-10214(60°C:86%RH)15日間の強制劣化条件と通常環境下の保存年数(相当保存経年数)と関係を求めることができる。

3. 結果と考察

図2に実験結果を示した。強制劣化前の色を基準として求めた (ΔE^*ab) はベースの黄変を含み、前報で用いた指標 $[D_y(B)=d_y(B)-d_{\min}(B)]$ で求めた相当経年数より大きく、約105年となる。視覚的な色の違いの立場からはベースを含めた色差を指標とすることが合理的であろう。一方、劣化による色素の減少の立場からはベースを基準とした色差を求めることが考えられる。図中(▲)は後者の色差 $(\Delta E^*ab)'$ のプロットである。これによれば $[D_y(B)]$ を指標とする前報とほぼ等しい値(約78年)が得られる。しかし、色相差 (ΔH^*ab) の変化を検討すると劣化による色素の退色は分光分布の変化を伴うので $[D_y(B)]$ も色素の減少を示す指標の一つにすぎない。視覚的な色の違いを相当保存経年数を求める基礎とするならば (ΔE^*ab) が適切な指標であろう。この場合、多くの試料色に関し検討が必要となる。

4. まとめ

画像の劣化を評価する場合、退色の機構が加水分解で強制劣化における湿度の影響を受けやすいイエロー色素の濃度(Status A Blue Density)の低下を指標とした場合(前報)と、今回の色素の変退色を表す色差を指標とした場合とでは、相当保存経年数の推定に可成りの違いが示された。この相違は、画像の変退色をベース濃度の変化を差し引いた色素濃度の変化として評価するか、ベースの色の変化を含めた変退色として視覚的な違いで捉えるかの相違による。前者に近い結果は、強制劣化により変色したベースの色から試料色への色差を求めた場合に得られる。しかし、劣化による色素の変化が分光分布の変化を伴う変退色であることから、前報の結果と完全には一致しない。ここに、相当保存経年数の推定に2つの観点が考えられる。これらは、1)特定の波長域における色素濃度の変化を指標とする、2)視覚的な色の変化を指標とする、などである。後者は、多数の色に対する煩雑な処理が必要で、1つの目安として相当保存経年数を求めるには前者が適切であると考えられる。

この内容は日本写真学会平成9年度年次大会で講演した。

主研究者:荒井宏子

研究協力者:内藤 明(東京工芸大学芸術学部)

[参考文献]

- 1) Y. Seoka et al.: Some problems in the Evaluation of Color Image Stability, J.Appl. Photogr. Eng., 8, p.79(1982)

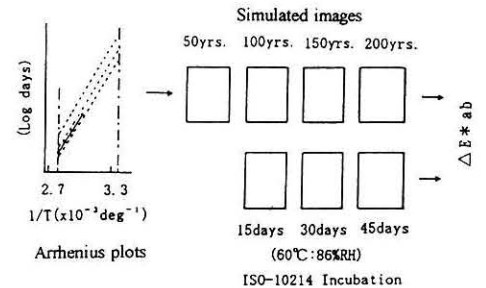


図1:実験の概要

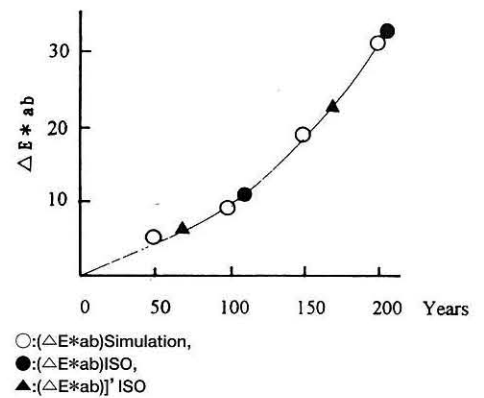


図2:測色的指標による相当保存系年数の決定方法