

燻蒸処理による写真画像への影響と長期保存性の検証

山口孝子 (東京都写真美術館 保存科学専門員)

川真田敏明 (千葉大学工学部)

柴史之・大川祐輔 (千葉大学大学院融合科学研究科)

Influence of Fumigation Processes on Photographic Images and Their Stability
in Long-term Preservation

YAMAGUCHI Takako

Conservator, Tokyo Metropolitan Museum of Photography

KAWAMATA Toshiaki

Faculty of Engineering, Chiba University

SHIBA Fumiyuki, OKAWA Yusuke

Graduate School of Science and Technology, Chiba University

Influence of Fumigation Processes on Photographic Images and Their Stability in Long-term Preservation

Abstract : Use and sales of methyl bromide, which was used for cultural properties protection, have been prohibited since 2005 because the methyl bromide was specified as the destructive material of the ozone layer. In this paper, the influence of the fumigation on several types of photographic images and their long-term stability was examined using the alternative fumigants (propylene oxide, ethylene oxide, methyl iodide, and sulfur dioxide) as well as carbon dioxide and prohibited methyl bromide. We applied accelerated ageing experiments to the fumigated samples to estimate the stability in the long-term preservation. Methyl iodide and bromide were found to react to colloidal silver, though no effect on silver images was observed. We observed no influence on photographic images in the other treatments.

1. 緒言

長い間、文化財や記録史料の殺虫・殺カビ燻蒸剤として、優れた殺虫、殺菌を持ち、浸透・拡散力が強い臭化メチルと酸化エチレンの混合剤が広く使用されてきた。硫黄を含んだ物質の被燻蒸物の材料に影響を与える¹⁾との報告があることや、材質との化学反応による画像への影響を懸念して、従来、写真には燻蒸処理を行なわないものとされてきた。

写真のバインダーには、蛋白質であるゼラチンやアルブミンが使用されていることが多いため、水分の条件が整えば、カビによる生物的劣化を引き起こす。現状では、温湿度管理によるカビとの共存を選択している。しかし、写真も他の文化財と同じ収蔵庫に保存する博物館・資料館等より、他の文化財への影響を考慮した写真の燻蒸処理の要望がある。

オゾン層の破壊物質に臭化メチルが指定されたため、文化財の虫菌害対策として長年使用されてきた臭化メチル製燻蒸剤の生産・消費が2005年より禁止となった。それに伴い、様々な臭化メチル代替燻蒸剤が開発された。

本実験では、写真の燻蒸処理の可能性を検討するため、臭化メチル代替燻蒸剤として使用されている酸化プロピレン、酸化エチレン、ヨウ化メチル、フッ化スルフルル、シフェノトリン炭酸製剤および禁止された臭化メチル製剤による処理、さらに、二酸化炭素処理が各種の写真画像に与える影響を調査した。また、吸着した残留物の影響や処理そのものの影響が、ある保存期間を経て現れるかもしれない。そこで、燻蒸処理した試料を強制劣化し、長期保存に対する影響についても検証した。

2. 実験

2.1 燻蒸処理による写真画像への影響

1) 実験試料

- ①カラー写真（インクジェット・プリント、発色現像方式印画）
 - ②白黒プリント（バライタ紙、RC紙） ③鶏卵紙 ④サイアノタイプ
 - ⑤コロイド銀フィルム ⑥乾板 ⑦硝酸セルロースフィルム
- ①～④については、ステップタブレットあるいはMacbeth Color chartを焼付け、試料とした。⑥⑦は、50年以上前に作製された試料であり、長年の保存環境等の詳細が不明なため、ここでは参考扱いとする。表1に実験試料の写真方式と構造を示す。

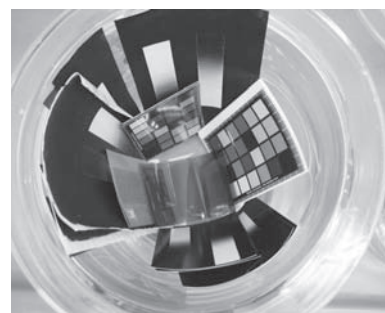


写真1. 実験試料①～⑤、⑦²⁾

表1. 実験試料の写真方式と構造

写真方式	バインダー (結合剤)	支持体	画像材料
インクジェット・プリント	樹脂	樹脂加工紙	染料
発色現像方式印画	ゼラチン	樹脂加工紙	染料
現像紙（銀ゼラチン）	ゼラチン	バライタ紙	銀
RC 銀ゼラチン紙	ゼラチン	樹脂加工紙	銀
鶏卵紙	卵白	紙	銀
サイアノタイプ	なし	紙	鉄化合物
ゼラチン乾板	ゼラチン	ガラス	銀
硝酸セルロース	ゼラチン	硝酸 セルロース	銀

2) 二酸化炭素処理条件-25℃・14日間

- A：CO₂濃度・60%、処理湿度・調湿なし（約33%RH）
- B：CO₂濃度・60%、処理湿度・50%RH（通常の処理条件）
- C：CO₂濃度・100%、処理湿度・絶乾（1%RH未満）
- D：CO₂濃度・100%、処理湿度・加湿（85%RH以上）

3) 使用燻蒸剤・処理条件：

燻蒸処理時間は①～⑤48時間、⑥4時間とした。

- ①酸化プロピレン：温度17.5-18℃、湿度52-59%RH、濃度2.0-2.3%
- ②酸化エチレン：温度18-18.5℃、湿度54-60%RH、濃度2.6-2.7%
- ③ヨウ化メチル：温度18℃、湿度54-59%RH、濃度1.1-2.1%
- ④フッ化スルフリル：温度25℃、湿度RH40% RH、濃度48-54g/m³
- ⑤臭化メチル製剤：温度25℃、湿度40% RH、濃度98-92g/m³
- ⑥シフェノトリン炭酸製剤：温度23℃、湿度40% RH、濃度48-54g/m³

- 4) 実験試料①～④は、燻蒸前後の反射濃度およびCIELab値を分光光度計（GretagMacbeth、Spectrolino）で測定し、濃度差および色差を算出した。透過型実験試料⑤～⑦は濃度計（Macbeth TR-924）で測定し、燻蒸前後の濃度差を算出した。濃度測定条件は、④ではStatusA・赤（Dr）、⑤はStatusA・青（Db）、⑦⑧はISO Visual（視感、Dv）である。



写真2. 1 m³ボックスに庫外投薬装置よりガス化した燻蒸剤を導入³⁾

2.2 長期保存性の検証

- 1) 実験試料、二酸化炭素処理条件、使用燻蒸剤・処理条件は2.1の1)～3)と同様である。
- 2) 恒温恒湿装置による強制劣化方法は、「ANSI/NAPM IT 9.16-1993 American National Standard for Imaging Media- Photographic Activity Test」を参考に、以下の条件に設定した。実験試料①は60℃・86%RH、②～⑥は70℃・86%RH条件下で2週間。実験試料⑦は加熱・加湿で発火する恐れがあるため行っていない。
- 3) 各試料の強制劣化後の反射・透過濃度測定およびCIELab値を測定し、色差および濃度差を算出した。測定条件は2.1の4)と同じである。

3. 結果および考察

コロイド銀フィルム以外のすべての実験試料と燻蒸剤の組み合わせにおける、燻蒸処理前後において濃度や色に有意差は認められず、強制劣化によっても燻蒸の有無、燻蒸処理条件による差は見られなかった。

表2に透過型試料の各燻蒸処理後の濃度低下量（始濃度に対する百分率）を示す。ハロゲン族元素を含む燻蒸剤では、コロイド銀と臭素あるいはヨウ素が反応したために、濃度変化が生じた。長期保存性の検証として行った強制劣化によって、コロイド銀フィルムの濃度退行はさらに顕著に現れた（表3）。また、通常の使用ではない高い二酸化炭素で行ったC・D処理においても、強制劣化後に若干濃度差が広がった。

銀画像であるRC紙、バライタ紙、鶏卵紙、および鉄化合物であるサイアノタイプにおける各燻蒸処理前後の濃度測定結果を図1、図2、図3、図4に、強制劣化後の鶏卵紙、サイアノタイプの結果を図5、図6にそれぞれ示す。各ステップにおける燻蒸処理前後の濃度に変化が見られず、通常の画像銀および鉄化合物に対して、燻蒸処理の影響は認められなかった。

表3に発色現像方式印画のY、M、C、BLにおける燻蒸前後の色差をまとめ、図7、図8に各燻蒸処理した発色現像方式印画、インクジェット・プリントの強制劣化後の色差を示す。二酸化炭素処理Bと酸化エチレンでは、バランス良く、各色で同程度の退色を示したが、酸化エチレンは二酸化炭素処理と比較すると、やや高い値となり、燻蒸による影響を示唆した。酸化プロピレンとヨウ化メチルではYellowの退色が、フッ化スルフルル、シフェノトリン炭酸製剤、臭化メチル製剤ではMagentaの退色が、他の色と比較して大きいという結果を得た。

しかしながら、厳格色差（各種の誤差要因を考えた場合の実用的な許容差の限界）が0.6、実用色差a（並べて判定した場合に、ほとんどの人が容易に色差を認めることができる）が1.2であることから⁴⁾、燻蒸による影響は、どの処理においても目視では認識できない程度の変化であったと言える。

表2. フィルムおよび乾板の各燻蒸処理後の透過濃度変化の比較

燻蒸処理条件	透過型試料 銀フィルム (%)	コロイド 乾板 (%)	硝酸セルロース (%)
二酸化炭素処理 A	0.31	0.59	0.27
二酸化炭素処理 B	0.93	0.48	-0.31
二酸化炭素処理 C	0.93	-0.80	0.19
二酸化炭素処理 D	0.31	0.09	0.00
酸化プロピレン	0.31	0.26	-0.11
酸化エチレン	0.31	0.36	0.00
ヨウ化メチル	6.2	0.57	0.41
フッ化スルフリル	-0.93	-0.42	0.88
シフェノトリン 炭酸製剤	-0.86	0.14	-0.43
臭化メチル製剤	4.0	0.54	-0.87

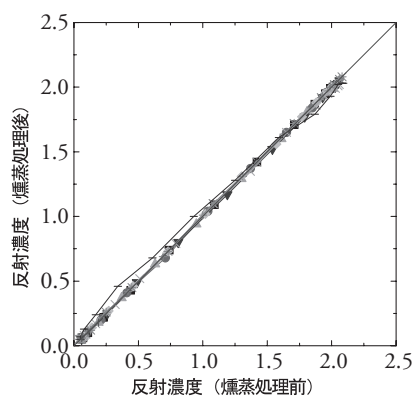


図1. RC紙における各燻蒸処理前後の濃度比較

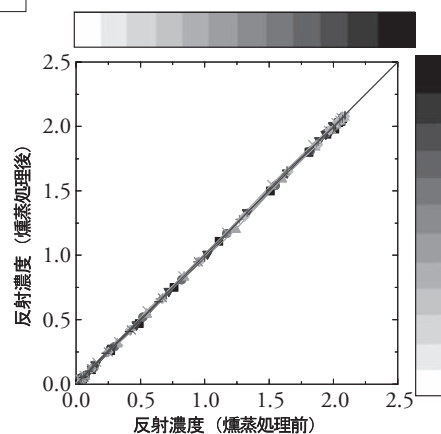


図2. パライタ紙における各燻蒸処理前後の濃度比較

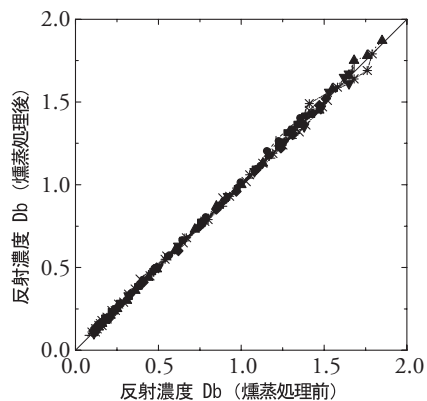


図3. 鶏卵紙における各燻蒸処理前後の濃度比較

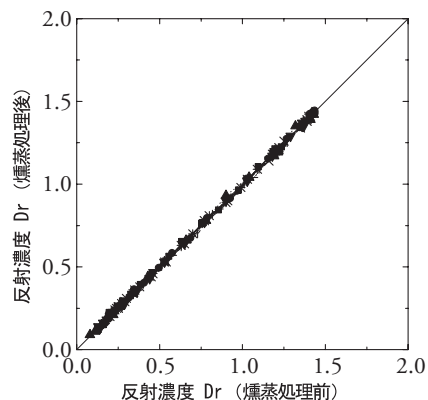


図4. サイアノタイプにおける各燻蒸処理前後の濃度比較

表3. コロイド銀フィルムにおける各燻蒸処理後
および強制劣化後の退行濃度比較

燻蒸処理条件	試料燻蒸後の濃度低下 (%)	強制劣化後の退行濃度差 (%)
二酸化炭素 A 処理	0.31	-2.0
二酸化炭素 B 処理	0.93	-2.0
二酸化炭素 C 処理	0.93	-8.2
二酸化炭素 D 処理	0.31	-4.1
酸化プロピレン	0.31	-8.2
酸化エチレン	0.31	-1.9
ヨウ化メチル	6.2	-120
フッ化スルフリル	-0.93	-2.6
シフェノトリン 炭酸製剤	-0.86	-3.4
臭化メチル製剤	4.0	-14

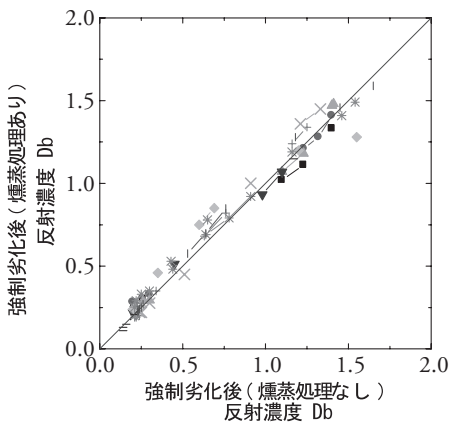


図5. 鶏卵紙における各燻蒸剤の比較

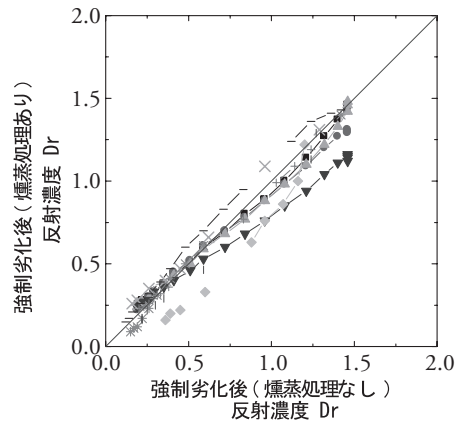


図6. サイアノタイプにおける各燻蒸剤の比較

表4. 各燻蒸処理前後の発色現像方式印画の色差比較

燻蒸処理条件	試料の色差			
	Yellow ΔE	Magenta ΔE	Cyan ΔE	Black ΔE
二酸化炭素処理 A	0.07	0.30	0.19	0.15
二酸化炭素処理 B	0.31	0.33	0.23	0.34
二酸化炭素処理 C	0.44	0.74	0.22	0.35
二酸化炭素処理 D	0.60	0.52	0.38	0.19
酸化プロピレン	0.87	0.56	0.36	0.13
酸化エチレン	0.67	0.58	0.67	0.16
ヨウ化メチル	0.76	0.34	0.32	0.27
フッ化スルフリル	0.09	0.45	0.16	0.28
シフェノトリン 炭酸製剤	0.25	0.44	0.26	0.30
臭化メチル製剤	0.20	0.51	0.20	0.24

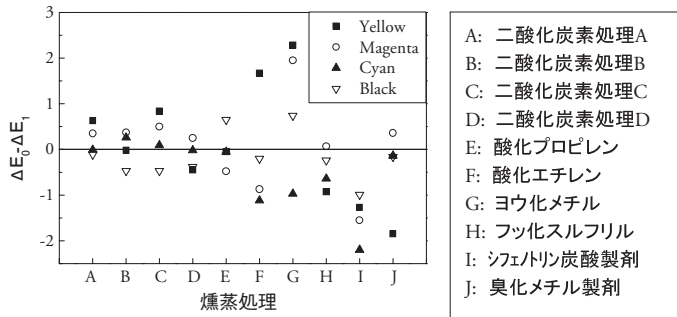


図7. 長期保存における発色現象方式印画への影響

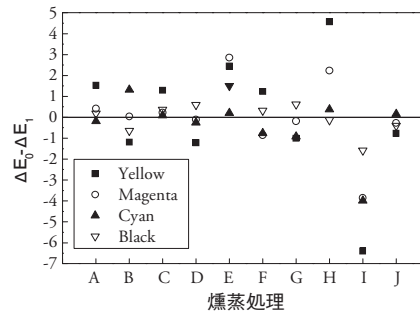


図8. 長期保存におけるインクジェット・プリントへの影響

4. 結論

現在一般的な燻蒸処理は主な写真画像に大きな影響を与えることはなく、燻蒸後の長期保存においてもその残留物の影響が確認されなかった。しかし、実験で使用した試料は現在の材料であることや、保存環境における酸化・還元雰囲気や現像処理における残留薬品等の様々な画像劣化を引き起こす原因と燻蒸剤の残留物が相乗的に写真に影響をする可能性も考えられ、燻蒸剤の使用については慎重にさらに検討する必要があると考えている。

謝辞

燻蒸処理には、液化炭酸株式会社²⁾、エア・ウォーター株式会社³⁾、関東港業株式会社³⁾のご協力をいただきました。記して謝意を表します。

参考文献・注釈

- 1) Zycherman, L. A., Schrock, J.R.: "A Guide to Museum Pest Control", Foundation of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works and the Association of Systematic Collection (1988) (訳書 ザイコルマン, シュロック共著, 杉山真紀子, 佐藤仁彦共訳『博物館の防虫対策手引き』, 淡交社 (2000)).
- 2) 写真1
- 3) 写真2
- 4) 日本色彩学会編、新編色彩科学ハンドブック第2版 (1998).

再燻蒸による写真画像およびゼラチンバインダーへの影響

山口孝子 (東京都写真美術館 保存科学専門員)

柴史之・大川祐輔 (千葉大学大学院融合科学研究科)

Influence of Re-Fumigation Processes on Photographic Images and on Gelatin Binders.

YAMAGUCHI Takako

Conservator, Tokyo Metropolitan Museum of Photography

SHIBA Fumiyuki, OKAWA Yusuke

Graduate School of Science and Technology, Chiba University

再燻蒸による写真画像およびゼラチンバインダーへの影響

Influence of Re-Fumigation Processes on Photographic Images and on Gelatin Binders.

Abstract : Fumigation processing on the cultural property is not always completed at once during storage, and multiple fumigations may sometimes be processed on them within several years during exhibitions and rentals. We conducted additional experiments and verified that the degradation of photographic images and gelatin binders by multiple fumigation. Our findings are noted in the report.

1. 緒言

前項において、一般的な燻蒸処理が各種の写真画像に与える影響と、その長期保存性について論じた。銀塩写真画像への影響は、階調や色再現だけではなく、バインダーであるゼラチンの劣化・変性を引き起こす可能性も考慮に入れなければならない¹⁾。

文化財展示収蔵施設などにおける作品の燻蒸処理は、新規に収蔵する際の一度とは限らず、貸出あるいは収蔵品の定期燻蒸により数年の間には複数回の処理が為される場合もある。本研究では、再燻蒸処理をした場合、各種の写真画像およびゼラチンバインダーに与える影響を調査することを目的とした。

2. 実験

2.1 再燻蒸による写真画像への影響

1) 実験試料、使用燻蒸剤・処理条件は前項の「燻蒸処理による写真画像への影響と長期保存性の検証」と同様である。二酸化炭素処理は、通常の燻蒸処理条件であるCO₂濃度60%・処理湿度50%RHのみ行った。また、臭化メチル製剤については、すでに製造禁止となり入手できないため、行っていない。

2回目の各燻蒸処理は約1年後に実施した（発色現像方式印画は3ヶ月後）。温度、湿度、濃度の処理条件は、文虫研仕様書に準じた。

2) 各試料の燻蒸処理前後の反射・透過濃度測定、測色計でCIELab値を測定した。測定条件は前項の「燻蒸処理による写真画像への影響と長期保存性の検証」と同様である。

2.2 再燻蒸によるゼラチン・バインダーへの影響

ゾルフラクシオン法は、溶出量や溶出成分の分子量分布に着目して劣化の進行程度や特徴を把握できる可能性がある。これを利用して再燻蒸処理したゼラチン・バインダーへの影響について検証した。

1) 試料： アルカリ処理ゼラチン（NP-34992、牛骨）をスライドガラス（2.5 x 7.5cm）に6.7wt%ゼラチン水溶液 1 mLを塗布し、ゲル化後、20℃ 60%R.H.で一日乾燥させたゼラチン膜を基本試料とした。その上で、コダックF-5による硬膜処理をした試料と処理しない試



写真1. コロイド銀フィルム、乾板、ゼラチン・バインダー試料²⁾

料を作製した。

- 2) 使用燻蒸剤・処理条件：前項の「燻蒸処理による写真画像への影響と長期保存性の検証」と同様である。2回目の各燻蒸処理は3ヶ月後に実施した。
- 3) 抽出：15mlの0.2Mリン酸バッファ（pH 6.4）を15℃に保ち、試料プレートを浸漬し、攪拌。予備実験の結果から標準浸漬時間を150分とした。
- 4) 分析：抽出液50 μ Lを高速液体クロマトグラフィー（サイズ排除。カラム：Shodex Asahipak GS-620、溶離液：0.2Mリン酸緩衝液（pH 6.4）、検出波長：215nm、カラム温度：50℃、流速：1.0ml/min）で分析した。

3. 結果および考察

3.1 再燻蒸による写真画像への影響

表1に再燻蒸前後におけるコロイド銀フィルムの透過濃度変化量（始濃度に対する百分率）、表2に発色現像法プリントのY、M、Cにおける各燻蒸前後から得られた色差を示す。コロイド銀フィルム以外のすべての試料と燻蒸処理の組み合わせにおいて、再燻蒸による濃度や色に有意差は認められなかった。ハロゲン族元素のヨウ素を持つ燻蒸剤は、フィルム中のコロイド銀と反応して透過濃度変化を生じさせた。また、酸化プロピレンでは再燻蒸によって僅かに透過濃度が増加した。しかし、酸化プロピレンのYellow以外の色差では、全ての組み合わせで暴露前の試料に対して1以下となった。これらの値は、目視による認識は難しく、再燻蒸による影響は顕著に認められなかった。

3.2 再燻蒸によるゼラチン・バインダーへの影響

図1にNP-34992膜で得られたクロマトグラムを示す。28分以降の低分子量（分子量数万以下）領域に溶出成分が検出された。溶出量は硬膜処理よりも未処理の試料に多く、また強制劣化を与えられた試料で増加し、劣化分解の様子が確認できた。硬膜試料の溶出量の減少はF-5による処理時に溶出したと考える。

図2に1回、2回燻蒸処理したNP-34992膜から得られた25～50分の溶出成分の面積比より算出した濃度を示す。再燻蒸処理によるゼラチンの劣化を示す低分子量成分の増加は顕著に現れず、また、燻蒸処理の違いによる溶出量や溶出パターンのいずれにも大きな差異は検出されなかった。

表1. 再燻蒸処理および強制劣化したコロイド銀フィルムの透過濃度(Db)変化の比較

燻蒸処理条件	試料	
	燻蒸後の濃度変化 (%)	燻蒸、強制劣化後の濃度変化 (%)
二酸化炭素処理	燻蒸回数：1/2 0.93 / 0.62	燻蒸回数：1/2 2.2 / 0.91
酸化プロピレン	0.31 / 1.24	0.45 / 4.6
酸化エチレン	0.31 / 0.34	-0.9 / 6.4
ヨウ化メチル	6.2 / 5.9	50 / 52
フッ化スルフルル	-0.93 / 0.54	0.90 / 2.3
シフェノトリン 炭酸製剤	-0.86 / 0.90	0.0 / 0.45

表2. 各燻蒸処理後の発色現像方式印画の (Y、M、C、BL) における色差比較

燻蒸処理条件	試料			
	Yellow ΔE	Magenta ΔE	Cyan ΔE	Black ΔE
二酸化炭素処理	燻蒸回数：1/2 0.31 / 0.34	燻蒸回数：1/2 0.33 / 0.29	燻蒸回数：1/2 0.23 / 0.29	燻蒸回数：1/2 0.34 / 0.12
酸化プロピレン	0.87 / 1.43	0.56 / 0.85	0.36 / 0.85	0.13 / 0.30
酸化エチレン	0.67 / 0.09	0.58 / 0.25	0.67 / 0.25	0.16 / 0.15
ヨウ化メチル	0.76 / 0.30	0.34 / 0.54	0.32 / 0.29	0.27 / 0.40
フッ化スルフルル	0.09 / 0.15	0.45 / 0.18	0.16 / 0.18	0.28 / 0.15
シフェノトリン 炭酸製剤	0.25 / 0.23	0.44 / 0.40	0.26 / 0.40	0.30 / 0.56

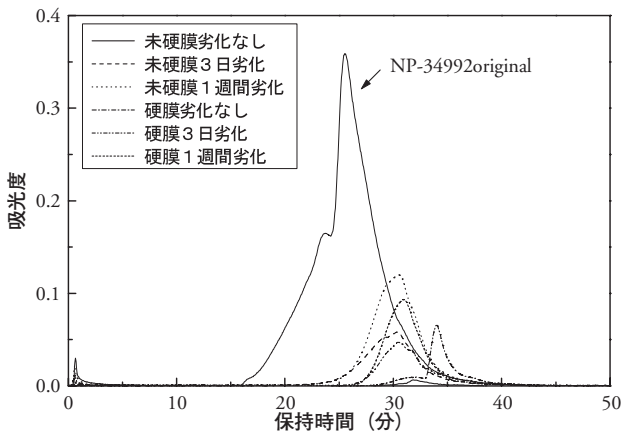


図1. ゼルフラクション法によるアルカリ処理ゼラチンのクロマトグラム

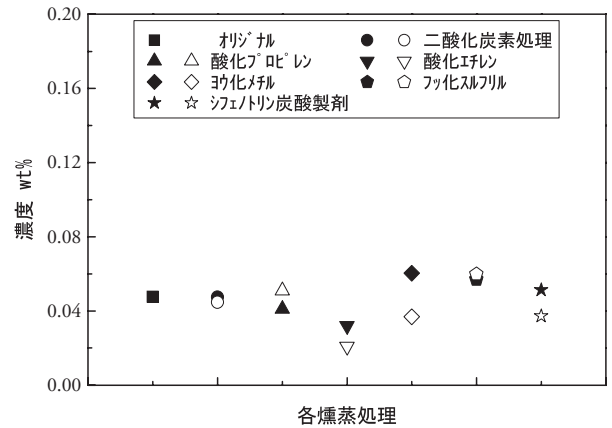


図2. 各燻蒸処理がNP-34992膜 (硬膜) に与える影響
白抜き：2回燻蒸処理、黒：1回燻蒸処理

4. 結論

現在一般的な燻蒸処理は、適切な処理方法を選択することにより、再燻蒸処理をしても、主な写真画像に影響を及ぼす可能性が低いと言える。同様にゼラチンバインダーへの影響も今回の方法では検出されず、再燻蒸が劣化を助長し、分解を引き起こすことはないと考える。試料に僅かな燻蒸剤の残留物を含んでいたとしても1年という期間では特に問題が生じなかった。

今回、実験で使用した試料は現在の材料であり、美術館・博物館に収蔵される資料とは経歴を異にする。写真画像の劣化となり得る現像処理の残留薬品や糊や染料・顔料といった材料が、燻蒸剤の残留物と相乗的に影響する可能性も考えられ、また、燻蒸処理はその燻蒸剤だけでなく、処理条件である温湿度設定も重要であるため、燻蒸剤の使用については尚も慎重に対応したい。

謝辞

燻蒸処理には以下の各社の協力をいただいた。記して謝意を表します。液化炭酸株式会社²⁾、エア・ウォーター株式会社、関東港業株式会社。

参考文献・注釈

- 1) 山口孝子、大柴直也、柴史之、大川祐輔：ゾルフラクション法によるゼラチンバインダーの劣化分解の検出、東京都写真美術館、39 (2008) .
- 2) 写真1