

OVER HET BESCHERMEN VAN TEXTIELMATERIALEN TEGEN AANTASTING DOOR MICRO-
ORGANISMEN

door Dr A.D.J. MEEUSE

MEDEDELING No.85 VAN HET VEZELINSTITUUT T.N.O.

I N H O U D :

	Blz.
I. Samenvatting	3
II. Inleiding	4
III. Algemene opmerkingen over het probleem	6
IV. Noodzaak van verlenging van de levensduur van textielmate- rialen en de aan conserveermethoden te stellen eisen	12
V. Voor de impregnatie toegepaste stoffen, hun eigenschappen, vóór- en nadelen	21
VI. Het onderzoek naar de werkzaamheid van de verschillende impregneermiddelen	31
VII. Literatuur	45
VIII. Nagekomen literatuur	52
IX. Summary	54

Alle rechten voorbehouden

Prijs f 4.-

I. SAMENVATTING

Op grond van het feit, dat het Vezelinstituut T.N.O. het onderzoek van de aantasting van textielmaterialen door micro-organismen in overweging had genomen, werd een literatuurstudie verricht over problemen, samenhangende met dit onderwerp. Na een overzicht van de aantasting van textielmateriaal door micro-organismen wordt een beschouwing gegeven over de wanseljkheid, textielmateriaal tegen een dergelijke aantasting te beschermen. Hierop aansluitend worden de verschillende conserveringsmethoden vrij uitvoerig besproken en toegelicht, terwijl de bestaande conserveermiddelen voor textiel, met hun voor- en nadelen, worden opgesomd.

Het feit, dat men voor de toepassing van een conserveringswijze, b.v. een bepaald impregneermiddel, ook over een methode moet kunnen beschikken om de voor- en nadelen, de beschermende werking, de duurzaamheid of andere eigenschappen van dat conserveringssysteem te beoordelen, heeft geleid tot het ontwerpen van een aantal onderzoekingsmethoden. Deze methoden worden kritisch besproken, waarbij deze in een aantal groepen worden ingedeeld. De mérites van de verschillende methoden worden zoveel mogelijk tegen elkaar afgewogen en de toepassingsmogelijkheden, speciaal de begrensdheid daarvan, in ogenschouw genomen. Een nader onderzoek op het Vezelinstituut zal pas een conclusie wettigen over de bruikbaarheid van deze methoden in de praktijk.

Bij de behandeling van de genoemde onderwerpen blijkt duidelijk, dat het probleem zeer gecompliceerd is. Het is dus moeilijk om, zonder gevaar te lopen in onvolledigheid of onjuistheden te vervallen, conclusies van algemene aard te trekken. Ieder geval, waar men in de praktijk met de hier besproken problemen te maken krijgt, dient op zichzelf beschouwd te worden, waarna het probleem en de vraagstellingen zo scherp mogelijk afgebakend moeten worden. Is dit eenmaal geschied, dan is het in het merendeel der gevallen mogelijk, de juiste, en daarbij de meest efficiënte, wijze van onderzoek aan te geven. Het ligt voor de hand, dat dit het beste op een textiellaboratorium kan geschieden.

Met praktisch onderzoek is inmiddels op het Vezelinstituut reeds een begin gemaakt, nog vóór het afsluiten van dit literatuur-onderzoek.

II. INLEIDING

Na de laatste oorlog kwam een grote stroom van publicaties ons land binnen, die in de geallieerde landen in de laatste jaren verschenen waren.

Onder de op het Vezelinstituut ontvangen textiel-literatuur was het aantal publicaties, betrekking hebbende op de conservering van textiel-materialen tegen aantasting door micro-organismen, opvallend groot. Ook nu de buitenlandse tijdschriften weer geregeld binnenkomen, blijven talrijke publicaties over dit onderwerp de aandacht trekken.

Ongetwijfeld is dit grote aantal een gevolg van de oorlogsomstandigheden, daar enerzijds op alle materialen sterk bezuinigd moest worden en men dus de levensduur zo veel mogelijk moest trachten te verlengen, en anderzijds aan de fronten de militaire uitrustingsstukken onder zeer uiteenlopende omstandigheden gebruikt moesten worden, hetgeen zeer hoge eisen aan het materiaal stelde. Wat dit laatste betreft, de omstandigheden in tropische gebieden zijn van dien aard, dat aantasting van allerlei materialen door schimmels en bacteriën een gevaar van de eerste rang vormen en een conservering dus nagenoeg imperatief is.

Nu, na de oorlog, heerst er nog een grote materiaalschaarste en men zal er zeker naar moeten streven, de levensduur van allerlei producten zoveel mogelijk te verlengen.

Inmiddels krijgt men uit allerlei publicaties wel de indruk, dat in verschillende landen het gebruik van conserveermiddelen in vele textiel-bedrijven een routine-bezigheid is geworden, evenals b.v. sterken en finisshen dat al lang zijn. Dit heeft zowel voor de afnemers als voor de fabrikanten voordelen, daar de afnemers een beter product krijgen, omdat zij nu zelf het materiaal niet behoeven te impregneren, en de fabrikanten met hun procédé reclame kunnen maken. Het is niet uitgesloten, dat dergelijke procédé's in de toekomst gehandhaafd zullen blijven als onderdeel van de afwerking in de textielfabrieken.

In Nederland heeft men dit stadium nog lang niet bereikt. Dit heeft verschillende oorzaken. De ontwikkeling is in de Angelsaksische landen in de laatste acht jaren enorm geweest, terwijl in Duitsland daarentegen op dit gebied opvallend weinig werd gepresteerd, zoals blijkt uit het geringe aantal publicaties van dien aard en ook uit de bekende S.H.A.E.F.-rapporten (F.I.A.T. en B.I.O.S.) over de Duitse industrie.

Daar wij zo lang verstoken zijn geweest van de Angelsaksische literatuur, valt er een zekere achterstand in te halen. Ook al heeft men zich voldoende op de hoogte gesteld, dan bestaan er thans nog geen chemische

industrieën, die de benodigde conserveermiddelen in voldoende hoeveelheden aanmaken. De invoer van enkele goede middelen uit het buitenland is echter mogelijk.

Geheel afgezien van deze omstandigheden kan men zich de vraag stellen, of het in het algemeen gewenst is, textielmateriaal tegen schade door micro-organismen te conserveren. In het algemeen belang is dit zeker gewenst, maar een textielfabrikant, voor zover hij niet gebonden is door voorschriften of keuringseisen van de overheid (zoals in de oorlog bij leveranties aan leger, vloot of luchtmacht der geallieerden het geval was), zal zeker overwegen, of hij er voordeel van heeft. Op den duur zal dit altijd het geval zijn, daar de producten door de afnemers meer gewaardeerd worden. Het ligt voor de hand, dat dit nog geen voldoende reden behoeft te zijn, indien aan de invoering van deze conserveringsprocédés grote kosten, en vooral grote onkosten ineens, verbonden zijn.

Gaat men de exportmogelijkheden na, vooral van technische weefsels, waarbij dergelijke conserveermethoden het veelvuldigst toegepast worden, dan is het duidelijk, dat men in landen, waar de eigen textielindustrie dergelijke methoden als regel toepast, alleen met succes kan importeren door een gelijkwaardig product te leveren en dus door ook conservering toe te passen. In landen, die geen eigen textielindustrie bezitten, kan men concurrentie op de markt verwachten van landen, die wel op grote schaal geconserveerde weefsels leveren. Houdt men daarbij zijn oog gevestigd op een wat minder nabije toekomst, wanneer de grote schaarste aan materiaal niet meer zal bestaan, dan zal de kwaliteit wellicht steeds de doorslag geven en de afnemer de geconserveerde producten prefereren.

Zonder verder een bepaald standpunt in te willen nemen, lijkt het ons gewenst, een overzicht te geven van de recente ontwikkelingen op het gebied van het conserveren van textiel tegen aantasting door micro-organismen. Welbewust is daarbij de literatuur van vóór 1939 nagenoeg geheel verwaarloosd, omdat deze deels verouderd en voor het overige in de recentere artikelen verwerkt of gerefereerd is, zodat het geen zin heeft, de toch reeds lange literatuurlijst nog langer te maken.

Tevens is de bestudeerde literatuur vrijwel geheel beperkt gebleven tot de conservering van textiel en de toepassing van bepaalde chemicaliën voor dit doel. Hierin schuilt een zeker gevaar, daar, wat de toepassing betreft van de middelen die dienen om schimmel- en bacteriëngroei te voorkómen, resp. te remmen, de onderzoekers in verschillende richtingen zich vrijwel steeds alleen oriënteren op hun eigen gebied (dus op conservering van levensmiddelen, van hout, van textiel, van papier

en/of wel op het gebruik van bepaalde middelen tegen parasitaire plantenziekten) en zich aan de literatuur over de andere onderwerpen niet storen. Toch zijn, hoewel elk gebied weer zijn eigen problemen en moeilijkheden oplevert, bepaalde regels geldig voor alle toepassingen en het is daarom lang niet uitgesloten, dat nieuwe vondsten op één dier gebieden ook voor andere toepassingsmogelijkheden in aanmerking komen. Het komt nogal eens voor, dat op een bepaald terrein, bijvoorbeeld bestrijding van plantenziekten, een nieuw middel wordt gevonden. De ervaring leert, dat het gebruik van dergelijke middelen vaak zeer lang tot dat speciale terrein beperkt blijft en slechts zeer geleidelijk op de andere gebieden doordringt.

Het is te hopen, dat men in Nederland door goede coördinatie van het onderzoek niet in dezelfde fout zal vervallen.

Ten slotte heeft deze literatuurstudie gediend als een basis voor later praktisch onderzoek, dat inmiddels reeds is aangevangen.

III. ALGEMENE OPMERKINGEN OVER HET PROBLEEM

Het is een bekend feit, dat materialen van biologische oorsprong onder bepaalde omstandigheden door micro-organismen worden aangetast. Deze aantasting eindigt op den duur veelal in een totale desintegratie van de grondstof en volledige vernietiging van het materiaal.

Vele van de door de mens gebruikte natuurproducten bestaan voor een groot deel uit cellulose, zoals hout, papier, de meeste vezelstoffen en vele textielmaterialen. Het is dan ook geen wonder, dat de door cellulose-splitsende micro-organismen aangerichte schade jaarlijks een zeer hoog bedrag vertegenwoordigt en dat men reeds lang naar middelen heeft gezocht om deze schade tot een minimum te reduceren. Een raming van de schade, die alleen al in de laatste drie maanden van 1944 werd aangericht in de dépôts van de intendance van het Britse leger in India, bedraagt b.v. een kwart miljoen dollar ⁸³⁾. De jaarlijkse schade bedraagt ongetwijfeld, ook in vredetijd, miljoenen guldens per jaar.

Bij onze beschouwingen beperken wij ons uiteraard tot textielmaterialen, waarbij niet nagelaten mag worden op te merken, dat hetgeen voor textiel geldt, allerm minst onvoorwaardelijk opgaat voor allerlei andere materialen, zoals hout en papier. Voor belangstellenden kan hier verwezen worden naar de literatuurnummers 8, 9, 27, 32, 33, 39, 62, 74, 85, 88 en 98, die soortgelijke problemen behandelen voor hout, in de landbouw en anderszins.

De manier van aantasting en de daarbij betrokken organismen, hoe interessant van biologisch en chemisch standpunt op zichzelf ook, blijven gro-

tendeels onbesproken, daar wij ons hier beperken tot de methoden, die dienen om textielmateriaal tegen biologische aantasting te beschermen. Een uitvoerig onderzoek hierover is o.m. gedaan door Schönleber ^{78,79,80)} Galloway ⁴⁴⁾ en Rogers c.s. ⁷⁵⁾, bij wie ook verdere literatuur over het onderwerp is te vinden, door Heyn ⁵⁷⁾ en anderen (13, 22, 37, 44, 45, 46, 63, 65, 75, 76, 83, 92, 96). Voor ons doel is het vooral van belang te weten, dat er talrijke micro-organismen zijn, zowel schimmels als Actinomyeten en bacteriën, die cellulose, geregenereerde cellulose of andere biologische materialen (wol, zijde) kunnen aantasten. Om een indruk te geven van de grote verscheidenheid, laten wij hier enkele voorbeelden volgen: Van het geslacht Chaetomium alleen zijn reeds 16 soorten bekend, die alle in meerdere of mindere mate cellulose aantasten (52). Op het Shirley Institute in Manchester zijn eens 150 stammen van schimmels alleen van katoen geïsoleerd (37, 44). Het Amerikaanse Quartermaster Corps isoleerde duizenden cultures van micro-organismen van aangetaste weefsels en kon bij ten minste 70 soorten cellulose-splitsing aantonen (83).

Bij de bestudering van het vraagstuk mag men dus feitelijk nooit afgaan op de gegevens, die door onderzoek met één enkel micro-organisme verkregen zijn, daar verschillende soorten van micro-organismen zich onderscheiden in de snelheid van groei, de mate van aantasting (b.v. snel of langzaam, dóór en dóór of alleen oppervlakkig), het bezit van een ander temperatuur- of p_H -optimum, de mate van productie van pigmenten - hoe meer en hoe donkerder pigment, des te onaangenamer het effect van de aantasting is - en, ten slotte, in hun tolerantie tegenover diverse giftige stoffen, die voor hun bestrijding in aanmerking komen.

Bovendien hebben de verschillende organismen ook een verschillend aanpassingsvermogen tegenover allerlei uitwendige omstandigheden, terwijl ook verschillende organismen op elkander invloeden kunnen uitoefenen, hetzij versterkend, hetzij verzwakkend; men denke in dit verband aan bepaalde Penicillium-soorten, die het voor vele andere microben giftige penicilline afscheiden.

Het vraagstuk wordt nog iets gecompliceerder gemaakt, doordat er ook verscheidene micro-organismen zijn, die geen cellulose aantasten, doch wel voor hun stofwisseling van andere organische stoffen als koolstofbron gebruik maken, en dus bijvoorbeeld kunnen leven van in het materiaal aanwezige organische bestanddelen, zoals pectinestoffen, hemicellulosen en andere celwandstoffen (ongebleekt vlas en andere ongebleekte vezelstoffen), van textielapprêts (zetmeel), van lijmstoffen in papier (zetmeel, caseïne, dierlijke lijm), van stoffen uit drukpasta's (glycerol) enz.

Weliswaar blijft de cellulose daarbij zelf intact, maar de vezels worden of verzwakt door onttrekken van de pectinestoffen, hemicellulosen of andere wandstoffen, of zij worden, hoewel zij niet noodzakelijk in sterkte achteruit behoeven te gaan, door de aantasting onooglijk van uiterlijk (verkleuring, pigmentvlekken), zodat de aangetaste materialen toch schade lijden of minder aantrekkelijk en dus minder waardevol worden. Hiertoe behoren de zogenaamde "weervlekken", die tot de meest voorkomende vorm van aantasting van textiel door schimmels behoren en zeer lastig te verwijderen zijn (zie fig.1). Een ander voorbeeld hiervan deed zich onlangs voor op het Vezelinstituut T.N.O. Weliswaar was de vezelgrondstof hier geen cellulose, doch echte zijde, maar het effect was hetzelfde. Een japon van echte zijde, die rood geverfd was, vertoonde een eigenaardig blauwachtig waas, hetgeen voor de eigenares aanleiding was, de chemische wasserij, die de bewuste japon chemisch gereinigd had, voor deze kleurverandering aansprakelijk te stellen. Bij onderzoek bleek, dat het zijden weefsel van de japon geheel doorwoekerd was met schimmelmycelium, dat het eigenaardige effect veroorzaakte, doch de sterkte van het weefsel niet noemenswaardig had beïnvloed en dus de zijden vezel zelf niet had aangetast.

Verdere conclusies van algemene aard, die uit de bovengenoemde onderzoeken zijn te trekken, zijn de volgende. Het ene materiaal wordt doorgaans sneller aangetast dan het andere, doch dit geldt alleen als de omstandigheden overigens gelijk blijven. Een bepaalde schimmel tast dikwijls bij voorkeur een bepaalde vezelstof aan, maar het optreden van bepaalde soorten van micro-organismen wordt ook vaak bepaald door de uitwendige omstandigheden, zoals temperatuur, vochtigheid en de substanties waarmee het materiaal in aanraking is (dus b.v. aarde, zand of klei bij zandzakken, kunstmest bij kunstmestzakken, cement of mergel bij cementzakken, zoet- of zoutwater bij visnetten), zodat men ook hiermede zeer voorzichtig moet zijn. Bovendien kan een bepaald terrein door een of andere oorzaak met één micro-organisme in het bijzonder geïnfecteerd zijn en dan zal de aantasting uiteraard vooral door dit organisme tot stand komen. Dit geldt o.a. bij de aanstonds te bespreken begraafproeven ("soil burial tests"). Dan zijn er nog soorten van schimmels en bacteriën, die zeer weinig kieskeurig zijn en die, onder overigens volkomen gelijke uitwendige omstandigheden, allerlei cellulosehoudende materialen (ook geregenereerde cellulose) sterk aantasten. Het zal naderhand blijken, dat voor de later te noemen onderzoekingsmethoden met reinculturen ("inoculation tests") bij voorkeur van dergelijke "omnivore" soorten gebruik gemaakt moet worden.

Bovendien blijken juist deze soorten het talrijkst en het meest frequent voor te komen, reden te meer om de tests vooral op de resultaten van proeven met dergelijke organismen (b.v. Chaetomium globosum, Metarrhizium glutinosum) te baseren, althans voor zover het textielmaterialen betreft, die grotendeels uit cellulose of geregenererde cellulose bestaan.

Wol en echte zijde, die uit geheel andere substanties (nl. eiwitstoffen) zijn opgebouwd, worden dan ook door geheel andere micro-organismen bij voorkeur aangetast. In dit verband moet opgemerkt worden, dat er voor het onderzoek van de aantasting van wol, zijde en kunstmatige eiwitvezels nog geen onderzoekingsmethoden zijn uitgewerkt. Blijkbaar is de behoefte hieraan niet zo groot geweest, daar de aantasting doorgaans op technische weefsels optreedt, die zeer vaak uit cellulosevezels zijn vervaardigd. Toch is de mogelijkheid, dat die behoefte ontstaat, zeer goed denkbaar, daar bijvoorbeeld woluilt in de papier- en textielindustrie als walsbekleding wordt gebruikt onder omstandigheden, die aantasting door micro-organismen in de hand werken (zie Binns ²⁰).

De hierna volgende beschouwingen gelden, indien niet anders vermeld, en voor zover zij niet klaarblijkelijk algemene geldigheid bezitten, voor cellulosehoudende vezelstoffen.

De toestand, waarin het materiaal verkeert, is van zeer groot belang. Het is herhaaldelijk aangetoond (zie b.v. Thaysen c.s. ⁹²), dat hoe zuiverder de cellulose is, des te moeilijker in het algemeen de aantasting tot stand komt. Er is bijvoorbeeld een duidelijk verschil tussen ongebleekte katoen enerzijds en afgekookte en gebleekte katoen anderzijds en evenzo tussen ongebleekt vlasdoek en gebleekt linnen. De verklaring is eenvoudig: behalve koolstof hebben de micro-organismen nog andere elementen, zoals fosfor, stikstof, zwavel, magnesium, kalium, ijzer, nodig voor hun ontwikkeling, dus hoe minder verontreinigingen de cellulose bevat, des te minder van die andere elementen aanwezig zijn en des te moeilijker bacteriën en schimmels zich ontwikkelen (37). Ook dit geldt natuurlijk weer uitsluitend, als de andere omstandigheden gelijk blijven. Zo is gebleken, dat in een grote serie proeven, waarbij gebleekte naast ongebleekte katoen aan gecombineerde werking van schimmels en weersinvloeden werd blootgesteld, gebleekte katoen beter tegen schimmelaantasting, doch minder goed tegen de weersinvloeden bestand is. Door deze gecombineerde werking was de totale achteruitgang in sterkte van de proeflappen bij beide ongeveer gelijk (Dean & Worner ³⁵).

Omgekeerd komt het echter ook voor, dat door de aanwezigheid van bepaalde begeleidende celwandstoffen de resistentie van de vezel tegen

aantasting wordt verhoogd. Elkin en White ³⁶⁾ schrijven bijvoorbeeld de hogere resistentie van jute toe aan het lignine-gehalte. De zeer hoge resistentie van cocosvezels is algemeen bekend. Welke invloeden hier werkzaam zijn, is niet met zekerheid te zeggen; het is niet onmogelijk, dat de lignine de celwand harder maakt, zodat schimmels moeilijker in de vezel kunnen binnendringen. Vermoedelijk is het zo gesteld, dat er onderscheid moet worden gemaakt tussen de eerste ontwikkeling, dus het begin van de groei van de microben na infectie (welke bij zuivere cellulose moeilijker optreedt, doordat bepaalde elementen in onvoldoende hoeveelheid aanwezig zijn), en de verdere ontwikkeling, als het begin van groei er eenmaal is (welke afhankelijk is van de mate van resistentie). De resultaten en interpretaties van de experimenten van verschillende onderzoekers zijn dus afhankelijk van de gevolgde methode van onderzoek, de omstandigheden waaronder de proeven genomen worden en de verschillende vraagstellingen. Hier blijkt dus opnieuw, hoe ingewikkeld het probleem is en hoe voorzichtig men moet zijn met het trekken van conclusies.

Van groot belang zijn, zoals reeds werd opgemerkt, temperatuur en vochtigheid. In het algemeen liggen de temperatuur-optima van micro-organismen boven 20°C en van vele bij 30°C of hoger. Vandaar dat de aantasting in de tropen sterker is dan in de gematigde streken (84), in de zomer sterker dan in de winter en in de regentijd in moessongebieden sterker dan in de droge tijd. Een uitvoerig onderzoek hierover werd verricht door Thaysen c.s. ⁹²⁾, die proefmonsters op verschillende plaatsen van de aardbol aan verweringsproeven en schimmelaantasting blootstelden (zie ook 35).

In het algemeen zal men in ons klimaat met goederen, die niet lang nat en vochtig blijven (linnengoed, lijfgood), weinig last van biologische aantasting ondervinden. Toch kan het voorkomen, dat bij vochtig bewaren op warme zomerdagen, zoals bij opbergen van vuil en vochtig wasgoed in een volgepropte wasmand, "het weer" er in komt. In de tropen kan zoiets in één dag al tot het resultaat leiden, dat het materiaal voorgoed bedorven is, zoals onder meer is gebleken bij de campagnes van de Amerikaanse strijdkrachten in het Pacific-gebied (84).

Hieruit kan omgekeerd de conclusie worden getrokken, dat niet alle textielmaterialen evenveel kans lopen op aantasting door micro-organismen. In het algemeen lopen diè materialen het meeste gevaar, welke het meest aan weer en wind zijn blootgesteld of wel voortdurend of regelmatig met de bodem of met water in aanraking zijn, dus filterdoeken, visnetten, zeilen voor douche-hokjes, scheepszeilen, tenten, dekzeilen, militaire

uitrustingsstukken, zoals zandzakken en camouflagedoek. Vandaar dat dergelijke materialen in de eerste plaats voor behandeling tegen biologische aantasting in aanmerking komen.

De vraag, of schimmels dan wel bacteriën de aantasting veroorzaken, kan in diè zin beantwoord worden, dat in het algemeen schimmels de hoofdrol spelen en dat slechts in een zeer vochtige omgeving (onder water: visnetten, filterdoeken, of in vochtige bodem: zandzakken) bacteriën een belangrijk aandeel hebben in de veroorzaakte aantasting. Onder water heeft men practisch uitsluitend met bacteriënaantasting te maken. Uit vele onderzoeken is gebleken, dat schimmelgroei reeds bij een relatieve vochtigheid van de lucht van minimaal 65 % tot 75 % kan optreden (zie Galloway ^{45,46}) en ook 85, 88). Een recent onderzoek van Illman & Weatherburn ⁶³⁾ heeft aangetoond, dat er een verband bestaat tussen temperatuur en vochtigheid, en dat bij hogere temperaturen de minimum-grens van het vochtgehalte lager ligt. De meeste onderzoekingsmethoden voor de als impregnatie tegen biologische aantasting gebruikte middelen beperken zich dan ook tot de schimmelwerende werking van de impregneermiddelen. Men dient er echter rekening mede te houden, dat deze "tests" slechts uitsluitel geven, indien inderdaad een aantasting door schimmels mag worden verwacht; voor garens voor visnetten b.v. geven zij vermoedelijk niet of niet altijd een juist beeld van de beschermende werking van de betreffende stoffen voor dat speciale doel.

Samenvattende komen we dus tot de volgende belangrijke punten:

- 1) Er zijn talrijke organismen, die door aantasting van de cellulose of op andere wijze textielmaterialen in waarde achteruit doen gaan of zelfs geheel waardeloos maken.
- 2) Sommige daarvan komen vaker en op de meest uiteenlopende materialen voor en dienen daarom bij voorkeur te worden gebruikt voor proefnemingen en bij "tests" op de effectiviteit van de als beschermingsmiddelen toegepaste giftige stoffen.
- 3) Vochtigheid en temperatuur spelen een belangrijke rol bij de snelheid en de mate van aantasting. Van de overige factoren is de aard van de stoffen, waarmede het textielmateriaal in contact is (aarde, water enz.) de belangrijkste.
- 4) Bij onderzoek van schimmelaantastingen, zowel als bij de preventieve impregnatie met bepaalde voor microben giftige middelen van textielmateriaal, dient zeer scherp op de sub 3) genoemde factoren gelet te worden.

IV. NOODZAAK VAN VERLENGING VAN DE LEVENSDUUR VAN TEXTIELMATERIALEN EN DE AAN CONSERVEERMETHODEN TE STELLEN EISEN

Uit een algemeen economisch oogpunt beschouwd is het zeer zeker van belang, te trachten de levensduur van onze gebruiksvoorwerpen, dus ook van textielwaren, tot een maximum op te voeren. Dit inzicht is echter in hoge mate afhankelijk van de conjunctuur: het belang wordt sterker gevoeld naarmate de schaarste aan goederen groter is. Dit weerspiegelt zich onder meer in de hoeveelheid literatuur, die in een bepaalde periode over dit onderwerp verschenen is. In de jaren vóór de laatste wereldoorlog verschenen slechts zeer weinig publicaties over de biologische aantasting van textielmateriaal, vermoedelijk als gevolg van de overproductie; na 1938 echter, toen het oorlogsgevaar dreigde, begon men zich weer meer voor dit onderwerp te interesseren. In de oorlogsjaren zelve zagen er uiteraard weinig verhandelingen het licht, in verband met het feit, dat men de resultaten van de onderzoeken voor militaire doeleinden toepaste en dus geheim hield. Doch sinds 1944 komt, zoals reeds eerder werd gememoreerd, een ware stroom van publicaties over dit onderwerp los. Het ziet er naar uit, dat de belangstelling voorlopig nog zal aanhouden en het is zeker gewenst, de tegenwoordige kennis over dit onderwerp samen te vatten. Dit te meer, daar men hierover onder de druk van de oorlog in Amerika en in Engeland zeer veel nieuwe onderzoeken heeft verricht.

Zoals wij reeds gezien hebben, is vooral in de tropen de kans op ernstige schade door schimmelaantasting zeer groot.

Eén van de belangrijkste resultaten van het onderzoek is wel, dat men een aantal "test"-methoden heeft uitgewerkt om de werkzaamheid van de tegen micro-organismen toegepaste gifstoffen nauwkeurig te onderzoeken, welke "tests" bovendien zeer goed reproduceerbaar zouden zijn (1, 2, 3, 4, 5, 16, 53, 54). Er komen geregeld nieuwe stoffen in de handel, welke als conserveermiddel voor textiel tegen microben worden aanbevolen.

Is men eenmaal van de noodzaak doordrongen, dat men textielmateriaal tegen biologische aantasting moet vrijwaren, dan dient men zich de vraag te stellen, welke methoden men kan toepassen om dit doel te bereiken.

In principe zijn er drie methoden, te weten:

- a) Het aanbrengen van veranderingen in de chemische structuur van de celulose, waardoor deze niet meer door micro-organismen wordt aangetast (b.v. acetyleren).
- b) Het aanbrengen van een beschermende laag van een substantie op de vezel, die zelf niet wordt aangetast en daardoor de vezel beschermt (b.v. het aanbrengen van bepaalde kunstharsen).

- c) Het impregneren van de vezel met bepaalde stoffen, die de groei van schimmels en bacteriën beletten.
- d) Mogelijke combinaties van de genoemde punten, speciaal van b) met c).

Ad a) Het aanbrengen van veranderingen in de chemische structuur

Hoewel cellulose zelf, zowel in natieve als in geregenereerde toestand, sterk door micro-organismen wordt aangetast, zijn sommige cellulose-esters daarentegen volkomen resistent. Door Thaysen c.s.⁹²⁾ en door anderen is o.m. op grond van begraafproeven aangetoond, dat acetaatzijde, na zeer lang aan een praktische begraafproef blootgesteld te zijn geweest, vrijwel onveranderd weer werd opgegraven. Aanvankelijk leek deze vondst alleen van min of meer academisch belang, daar men acetaatzijde eigenlijk nooit gebruikt voor producten, die juist aan aantasting door micro-organismen blootstaan. In het algemeen zijn het immers juist technische weefsels, die aangetast worden, en die worden bijna altijd uit vlas, hennep, jute, katoen of wol vervaardigd.

Door Goldthwaite c.s.⁴⁹⁾ van het Southern Regional Research Laboratory (U.S.A.) is echter o.m. door praktijkproeven aangetoond, dat het mogelijk is, katoen door een geringe oppervlakkige acetylering volkomen resistent te maken tegen micro-organismen. Het betreft hier katoenen zandzakken, die in een continu proces geacetyleerd, gespoeld en gedroogd worden, alles op semi-technische schaal. De acetyleringsbaden enz. worden voortdurend op constante concentratie gehouden. Indien de kostprijs van dit procédé voor technische toepassing geen bezwaar vormt, verdient het zeker de volle aandacht. Het is dan natuurlijk nog de vraag, of het procédé met evenveel succes op andere katoenen weefsels of op andere vezelsoorten, zoals vlas, hennep, jute of kunstzijde, kan worden toegepast.

Ad b) Het aanbrengen van een beschermende laag

Het is denkbaar, dat men door het bedekken van de vezels met een laag van stof, die volkomen resistent is tegen micro-organismen, de vezels resistent maakt, doordat de microben de vezel zelf niet bereiken kunnen. Praktische toepassingen van dit principe bestaan nog niet, doch aangezien het impregneren van textielmateriaal met kunstharsen hand over hand toeneemt, dient deze mogelijkheid in het oog te worden gehouden.

Afgezien van de vermoedelijk hoge kosten, zijn er nog enkele bezwaren. In de eerste plaats moet de bedekking volkomen zijn; zijn er nog kleine onbeschermde plekken, dan kunnen de vezels toch aangetast worden en is het resultaat van de behandeling nihil. Bovendien duurt de beschermende werking slechts zolang de laag nog op de vezel aanwezig is; is die laag

door wrijven, schuren, slijten of barsten gedeeltelijk verwijderd, dan is de vezel weer aan infectie blootgesteld. Daarbij komt, dat men van te voren wel degelijk dient na te gaan, of de als bescherming aan te brengen stof zelf ook inderdaad resistent is. Uit uitvoerige samenvattende literatuur-overzichten van Dawson ³³⁾ en van Brown ²⁷⁾ blijkt, dat er over de resistentie van kunststoffen tegen micro-organismen niet veel met zekerheid bekend is, terwijl de bestaande opgaven elkander nog gedeeltelijk tegenspreken. Slechts van enkele van de als textielvezels toegepaste kunststoffen, zoals PeCe en Vinyon, staat de onaantastbaarheid door microben wel vast; voor nylon wordt echter opgegeven, dat deze vezelstof alleen dan resistent is, als er geen stof op is aangebracht, waarop schimmels kunnen groeien en vanwaar de aantasting op de nylonvezel zou kunnen overgaan (apprêts, weekmakers, andere finishes). Sowa ⁸⁷⁾ noemt b.v. een nylon-gordijn van een douche-cel, dat aan de basis was aangetast, doordat bij gebruik van de cel op die plaats organische stof op het doek was gespat.

Men heeft dan ook wel aanbevolen, weefsels geheel uit de microben-resistente, synthetische vezels te vervaardigen (b.v. PeCe en Vinyon voor visnetten). De keuze van de textielgrondstof wordt echter door zoveel verschillende factoren bepaald, dat men dit denkbeeld lang niet altijd kan verwezenlijken.

Het is niet onmogelijk, dat een aantal van de aanstonds onder c) te noemen producten behalve hun giftige werking ook door hun aanwezigheid een dergelijke "afschermende" werking uitoefenen. Touwwerk wordt vaak geteerd en de teer werkt waarschijnlijk zowel afdekkend als microbenwerend door de aanwezigheid van bepaalde stoffen in de teer, die de groei van microben tegenhouden.

De weerstand tegen aantasting door micro-organismen wordt bovendien verhoogd, indien men het weefsel waterdicht of waterafstotend maakt, daar, zoals wij gezien hebben, de vochtigheid zulk een voorname rol speelt bij de ontwikkeling van schimmels en bacteriën.

Ad c) Het impregneren met microben-werende stoffen

Het principe van deze methode berust op het aanbrengen op of in het weefsel van een stof of een mengsel van stoffen met een zodanige uitwerking, dat de groei van schimmels en/of bacteriën onmogelijk wordt gemaakt. Dergelijke stoffen noemt men vaak in algemene zin biociden (onverschillig of men deze stoffen toepast als bestrijdingsmiddel tegen microben, hogere planten, insecten, zoogdieren of nog andere organismen). Bedoelt men nu, dat de stof tegen bacteriën wordt gebruikt, dan spreekt men van bactericiden. Evenzo noemt men tegen schimmelgroei toegepaste middelen fungiciden.

PLAAT I

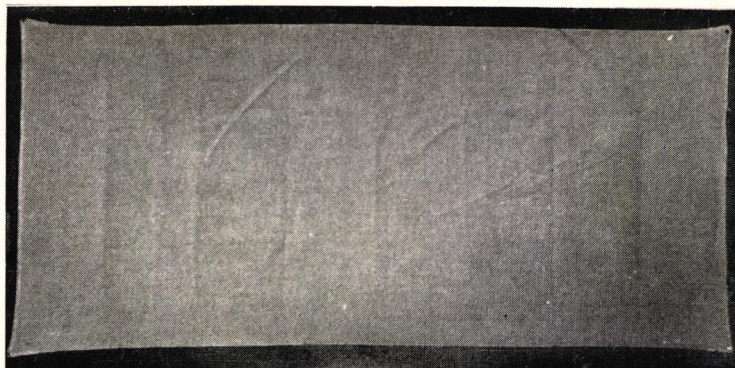


Fig. 1a. Een stuk filterdoek, ongebruikt.
(A piece of filter cloth, unused.)

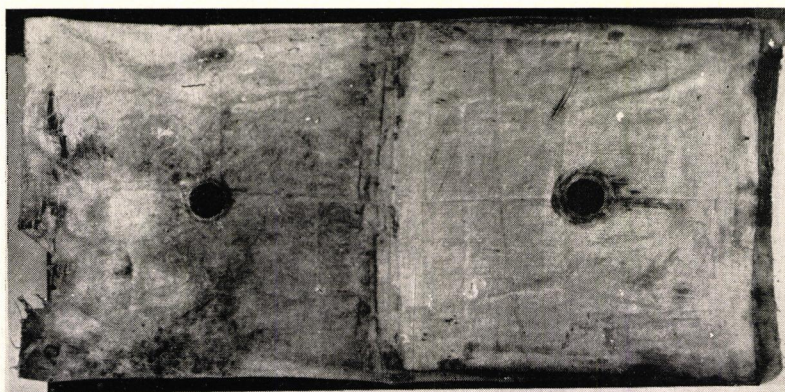


Fig. 1b. Een stuk van eenzelfde type weefsel, dat een tijd in gebruik geweest is;
aantasting door bacteriën.
(A piece of the same type of fabric, which has been in use for some
time: bacterial degradation.)

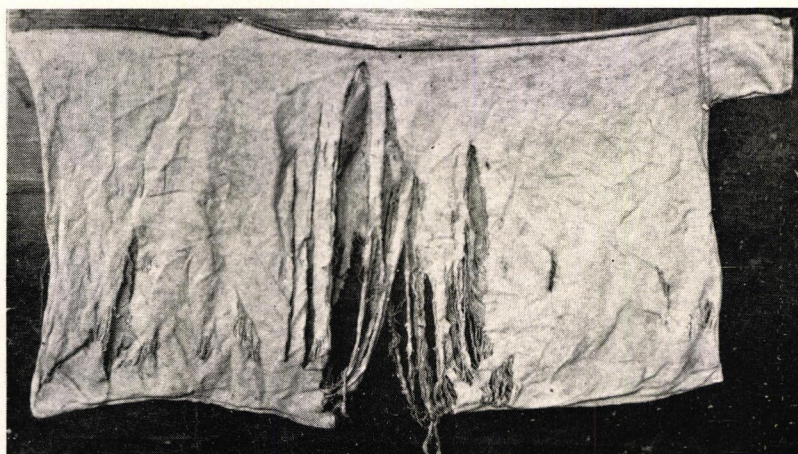


Fig. 1c. Een filterzak, uit hetzelfde filterdoek vervaardigd, nadat deze slechts
één week gebruikt was: zeer sterke microbiologische aantasting als gevolg
van de werkzaamheid van bacteriën.
(A filter bag, made of the same filter cloth material, after having been
in use for one week only: excessive microbiological damage through the
action of bacteria.)

In de literatuur over dit onderwerp wordt vaak nog onderscheid gemaakt tussen stoffen met een bactericide of fungicide werking en stoffen, die men bacteriostatisch resp. fungistatisch noemt. In het eerste geval wordt dan bedoeld, dat de bewuste stof het organisme, waartegen het wordt gebruikt, doodt, dat wil zeggen alle cellen van dit organisme zodanig beïnvloedt, dat zich daarin geen levensprocessen meer afspelen en zij dus ook niet meer verder groeien. De werking is dus irreversibel; wordt de biocide stof weggenomen, dan is er geen herstel van het organisme mogelijk. In het andere geval wordt bedoeld, dat de stof niet noodzakelijk alle levensstadia van het organisme behoeft te doden, doch door haar aanwezigheid de verdere groei en eventueel andere levensprocessen van het organisme volledig remt. Neemt men de biostatische stof weg, dan herstelt het organisme zich, de werking is reversibel en duurt slechts zolang de stof aanwezig is. In de praktijk is het uiterst lastig om hierin onderscheid te maken, daar het weliswaar gemakkelijk is, een schadelijke werking van een stof op een organisme vast te stellen, maar het vaak zeer moeilijk is, uit te maken of de invloed zodanig is, dat alle leven voorgoed gedood is, temeer daar hierbij ook de concentratie van de stof en de inwerkingsduur een rol spelen. Vele biostatische stoffen zijn in hogere concentratie of bij langere inwerkingsduur biocide, terwijl ook de werking op verschillende levensstadia van één organisme niet dezelfde is. De zeer resistente sporen, waardoor microben zich dikwijls voortplanten, zijn vaak resistent tegen een stof, die voor de actieve stadia van dat organisme biocide is. Er is dus tussen biocidie en bacteriostasie geen scherp verschil te maken.

Voor de textielpraktijk is dit onderscheid doorgaans van geen betekenis, daar het alleen de bedoeling is, bacterie- of schimmelgroei te voorkomen.

Wij zullen hier in het vervolg geen onderscheid maken en de termen "fungiciden" en "bactericiden" in ruimere zin gebruiken, waarbij de fungistatische en bacteriostatische stoffen inbegrepen zijn. Wenst men een wat meer neutrale algemene term, dan zou men van "conserveermiddelen" kunnen spreken. Het aantal stoffen, dat potentieel in aanmerking komt als fungicide resp. bactericide, is zeer groot. De keuze wordt echter zeer beperkt, doordat men met zoveel andere factoren rekening moet houden (waarover aanstonds meer) en dan nog lang niet altijd met dezelfde factoren.

In de eerste plaats moet de stof, alleen of in combinatie met kleurstoffen, apprêts, waterafstotende impregneermiddelen, zonlicht, de zuur-

stof uit de lucht of chemicaliën waar het weefsel mee in contact komt, de vezel niet beschadigen of verzwakken. Hierdoor zou de levensduur van het weefsel weer verkort worden, terwijl men er juist naar streeft, de levensduur door impregnatie te verlengen.

De permanentie van de behandeling is ook zeer belangrijk. Sommige uitstekende biociden zijn of te vluchtig, of worden door hun grote oplosbaarheid te spoedig uitgeloozd om een langdurige bescherming te verzekeren. In dit verband kan opgemerkt worden, dat men in de Angelsaksische landen onderscheid maakt tussen "mildew-proofing" en "rot-proofing". Volgens de definitie van Fargher³⁷⁾ is het verschil als volgt: "Mildew-proofing agents and rot-proofing agents differ in that mildew-proofing agents or fungicides need protect the material only while the goods are being processed, stored or are under shipment abroad. On the other hand, rot-proofing agents are concerned with the protection of textiles against micro-organisms, the treatment used being designed to retain its effectiveness under conditions of prolonged out-door exposure."

Blijkbaar is dus het eerste een tijdelijke, het laatste een meer permanente bescherming. Het is m.i. niet bijzonder rationeel, hier onderscheid tussen te maken, daar het ook bij "rot-proofing" vaak van de omstandigheden afhangt, hoe "permanent" de bescherming in de praktijk wel is! Wel is het duidelijk, dat de voor "mildew-proofing" geschikte fungiciden en bactericiden lang niet altijd voor "rot-proofing" in aanmerking komen, daar voor de laatste een veel grotere permanentie (geringe vluchtigheid en uitloogbaarheid, niet gemakkelijk bedervend of ontledend) wordt geëist.

In vele gevallen zal men een "permanente" bescherming wensen. Hiermee wordt natuurlijk bedoeld, dat de beschermende werking even lang blijft bestaan als de normale levensduur van een dergelijk weefsel zonder schimmelaantasting zou zijn, m.a.w. net zolang, totdat het weefsel in het gebruik door normale slijtage en andere mechanische beschadigingen, door het licht of door chemische invloeden waardeloos geworden is. Nu is er nog geen enkele stof gevonden, die aan deze eis voldoet. In de praktijk komt het dus neer op een verlenging van de levensduur door zo lang mogelijk de groei van micro-organismen tegen te gaan.

Van belang zijn ook de prijs van het product, de kosten, verbonden aan het aanbrengen van de beschermende stof (gemakkelijk en eenvoudig aan te brengen of een ingewikkelder en dus kostbaarder procédé), de giftigheid voor de mens of voor huisdieren, eventueel onaangename reuk of ongewenste eigen kleur van het praeparaat, de hoeveelheid, die men moet aanbrengen (indien veel nodig is, worden de eigenschappen van het weefsel beïn-

vloed, zoals stijfheid, gladheid, luchtdoorlatendheid en wateropnemend vermogen) en dan nog enkele andere factoren, die soms wel van belang worden geacht en soms niet, afhankelijk van de eisen, die fabrikant en afnemer aan een bepaald textielproduct stellen of wel die door de overheid worden voorgeschreven. Interessant is in dit verband een enquête, die door een Amerikaans textieltijdschrift onder ongeveer honderd textielfabrieken werd gehouden (zie Horsey ⁶⁰). De volgende eisen werden daaruit gededestilleerd:

Het conserveermiddel moet zijn:

- 1) reukloos,
- 2) niet giftig,
- 3) weerbestendig ("weather resistant"),
- 4) duurzaam,
- 5) bestand tegen licht en warmte,
- 6) niet schadelijk voor het weefsel of voor andere stoffen, die met het weefsel in aanraking komen (b.v. metalen),
- 7) bestand tegen water, en mag
- 8) de soepelheid van het weefsel niet beïnvloeden.

Fargher ³⁷) somt eveneens een aantal eisen op, die met de eisen, door andere auteurs opgesteld, grotendeels overeenkomen, maar in sommige opzichten weer anders zijn, terwijl hij ze bovendien nog splitst in eisen voor "mildew-proofing" en voor "rot-proofing". Hierbij denkt hij bij "mildew-proofing" voornamelijk aan het gebruik van het middel in sterksels of in apprêtmiddelen.

Fargher geeft nog enkele "contra-indicaties", b.v. koperhoudende middelen mogen nooit te zamen met rubber gebruikt worden, koper en chroom niet in combinatie met drogende oliën.

Sowa ⁸⁷) geeft de volgende lijst van eisen, te stellen aan een ideale, voor impregnatie te gebruiken substantie, die m.i. nagenoeg volledig is (de volgorde is opzettelijk veranderd). Alle eerder genoemde eisen (zie boven) zijn bijzondere gevallen van de volgende, door hem genoemde punten.

- 1) Men moet bij de impregnering bereiken, dat men de effectieve concentratie van het conserveermiddel op het weefsel aanbrengt, dus b.v. een hoeveelheid die dodelijk werkt (letale dosis);
- 2) De gebruikte stof mag geen ongewenste verkleuring geven;
- 3) De stof mag geen ongewenste verandering teweegbrengen in de chemische en fysische eigenschappen, b.v. het aanvoelen (de "greep") van het weefsel niet nadelig beïnvloeden;
- 4) De giftigheid voor de mens en voor huisdieren moet minimaal zijn;

- 5) De stof mag geen ongewenste geur bezitten;
- 6) De stof mag niet vluchtig zijn;
- 7) De stof mag onder gebruiksomstandigheden geen enkele nadelige werking op het weefsel uitoefenen;
- 8) De stof moet mengbaar zijn met andere bij de afwerking gebruikte finishes en deze ook in fysisch en chemisch opzicht volkomen kunnen verdragen;
- 9) De brandbaarheid van gefinished weefsel mag niet verhoogd worden;
- 10) De behandeling moet permanent zijn, d.w.z. de stabiliteit van het gebruikte agens moet onder gebruiksomstandigheden verzekerd zijn;
- 11) Het voor de behandeling toe te passen procédé moet zo eenvoudig mogelijk en economisch verantwoord zijn (prijs grondstof en onkosten).

Enkele punten verdienen nog enige toelichting.

Punt 1. Het is duidelijk, dat men een dosis van het middel moet nemen, die voldoende bescherming geeft, dus een dosis, die ten minste gelijk is aan de hoeveelheid van het middel, die de micro-organismen nog juist belet zich te ontwikkelen.

In de meeste gevallen zal men echter meer moeten nemen, daar door allerlei omstandigheden verlies van het agens zal optreden door uitloggen, verdampen of anderszins; in de praktijk neemt men soms aanzienlijk meer dan de minimale dosis (nl. tot 10maal zoveel).

Bij het beoordelen van een bepaald product zal men dus vooraf dienen te bepalen, hoeveel of een bepaald weefsel op kan nemen en of dan ten minste de minimale dosis is opgenomen. In het algemeen is bij een hoge giftigheid de letale dosis (d.i. de hoeveelheid, die juist voldoende is om het organisme te doden) gering en zal dus wel altijd de letale dosis door het weefsel worden geabsorbeerd. Uit een economisch oogpunt bezien, dient men in dit geval toch de hoeveelheid te bepalen, daar het geen zin heeft, veel te veel te nemen, omdat dan de kosten onnodig hoog worden.

De minimale hoeveelheid van een conserveermiddel kan men door praktijkproeven leren kennen. De lange duur van dergelijke proeven maakt het echter vaak nodig, van snellere methoden gebruik te maken en dus laboratoriummethoden toe te passen (zie verder). Men kan daarbij twee wegen bewandelen, nl.:

- 1) bekende hoeveelheden van de stof in wisselende concentraties, berekend op de impregneervloeistof, op het weefsel aanbrengen en nagaan, welke concentratie in de impregneervloeistof nog juist beschermt, of
- 2) een aantal willekeurige verdunningen, b.v. 1 op 10, 1 op 25, 1 op 50, 1 op 100 enz., van een stamoplossing van de impregneervloeistof maken,

het weefsel ermee behandelen, nagaan welke van de serie weefsels na een proef nog beschermd is gebleven en dan naderhand in dat bepaalde weefsel de hoeveelheid van het fungicide kwantitatief bepalen.

De tweede methode is het meest exact, maar kan lang niet altijd worden toegepast. Wel bijvoorbeeld, als men met koperverbindingen werkt en dus het kopergehalte van het weefsel kan bepalen (zie ook 51). Bij verschillende organische stoffen is deze procedure echter niet mogelijk en moet men de eerste methode volgen, waarbij men dan dus de hoeveelheid opgebracht materiaal langs indirecte weg bepaalt. Weet men bijvoorbeeld, hoeveel de concentratie van een oplossing of emulsie van een bepaald product is, dan kan men nagaan, hoeveel een bepaalde hoeveelheid weefsel van die oplossing of emulsie heeft opgenomen en kan men de hoeveelheid conserveermiddel in dat weefsel (b.v. per 100 gram weefsel) uitrekenen. Men moet er daarbij rekening mee houden, dat onder omstandigheden de weefsels meer of minder van het conserveermiddel opnemen dan met de concentratie van de vloeistof overeenkomt, zodat deze methode wel eens tot verkeerde conclusies zou kunnen leiden.

Ten slotte is het niet onwaarschijnlijk, dat de letale dosis van eenzelfde biocide bij verschillende vezelstoffen (vlas, jute, hennep, katoen of kunstzijde) anders is. Men doet dan goed, de proeven met dat vezelmateriaal te nemen, dat men wenst te gaan behandelen.

Wij laten hier een lijst volgen van enkele fungiciden met de minimale concentratie, die nog schimmelwerend werkt, bepaald op grond van een serie laboratoriumproeven met reïncultures van ongeveer 160 soorten van schimmels, welke alle uit aangetaste katoen waren geïsoleerd (Fargher 1945):

<u>Fungicide</u>	<u>Concentratie in %</u>
1) zinkchloride	0,8
2) aceetanilide	0,3
3) salicylanilide ("Shirlan")	0,01 - 0,02
4) p-nitrophenol	0,02
5) o-phenyl-phenol	0,02 - 0,03
6) trichloorphenol	0,005- 0,01
7) pentachloorphenol	0,01 - 0,04
8) 2,3-dichloor-1,4-naphtochinon	0,04
9) 2,2'-dihydroxy-5,5'-dichloordiphenylmethaan	0,08
10) mercaptobenzothiazol	0,02
11) zink-dimethyl-dithiocarbamaat	0,16
12) p-acetoxy-mercuri-aceetanilide	0,005
13) phenylmercuriacetaat	0,02 - 0,04

En ter vergelijking enkele cijfers voor koperverbindingen (Jarrel c.s.⁶⁴):

Koperverbinding alleen	1,7 % Cu op het weefsel voor 6 maanden bescherming
Idem, gecombineerd met "waterproofing finish"	1,4 % Cu
Idem, gecombineerd met minerale khaki-verving	±1,4 % Cu
Idem, gecombineerd met chroomverbindingen	0,11 % Cu (in gunstigste geval)

In de praktijk houdt men met het hier medegedeelde dikwijls weinig rekening en brengt men vaak òf te weinig, òf te veel aan, hetgeen natuurlijk beide ongewenst is. Indien de fabrikant van dergelijke producten geen nauwkeurig voorschrift voor de behandeling bijlevert, is het zeer gewenst, eerst in een laboratorium na te laten gaan, welke dosering de juiste is. Zelfs als er een recept bij is, verdient laboratoriumcontrôle aanbeveling, daar men van te voren niet weet, of dat recept wel het beste is. Voor dergelijke gevallen is het gewenst, over een goede onderzoekingsmethode van textielconserveermiddelen te beschikken.

Punt 2. In vele gevallen kan het de verbruikers weinig schelen, of het impregneermiddel het behandelde materiaal een kleur geeft; b.v. als het weefsel toch al in een donkere kleur geverfd is of getaand wordt (netten). Soms is de kleur zelfs gewenst, zoals bij vele militaire uitrustingsstukken, die met koperhoudende impregneermiddelen groen worden en dus minder zichtbaar zijn.

Aan de andere kant mag soms het middel beslist geen kleur geven, zoals bij de speciale militaire camouflage-weefsels en -netten, die op zeer speciale wijze getint worden om ontdekking, zelfs langs spectroscopische weg, tot een minimum te beperken. Iedere kleurverandering zou het beoogde effect doen mislukken, vandaar dat b.v. in Amerika naar het schijnt voor dergelijke materialen geen koperverbindingen worden gebruikt en vermoedelijk zelfs niet mogen worden gebruikt, maar wel kleurloze impregneermiddelen, zoals phenyl-kwik-derivaten.

Punt 4. De giftigheid voor mens en huisdier is relatief. Indien de voor microben letale dosis zeer ver beneden de voor de mens letale dosis ligt, kan men giftige stoffen toch zonder bezwaar gebruiken. Zo maakt men in Amerika veelvuldig van bepaalde kwikverbindingen gebruik, zonder daarvan blijkbaar nadelige gevolgen te ondervinden. Bovendien hangt het er vaak van af, hoe vaak mens of dier met een behandeld weefsel in aanraking komt. Is dit slechts bij uitzondering het geval, dan is de kans op ongevallen uiterst gering (b.v. zandzakken).

Sommige stoffen zijn weliswaar niet giftig in de gewone zin des woords, doch veroorzaken bij alle of bij bepaalde, daarvoor gevoelige personen, die er geregeld mee in aanraking komen, huiduitslagen (dermatitis) of andere allergische aandoeningen. Ook hier hangt het er vooral van af, hoe vaak men met een behandeld materiaal in aanraking komt (vgl. 15 en 81) en hoe gevoelig een bepaald persoon er voor is.

Van de voor impregnatie gebruikte stoffen zijn onder meer, vanwege het veroorzaken van huidirritatie, nogal berucht: chloorphenolen, o-phenylphenol en dihydroxydichlorodiphenylmethaan.

Aan andere stoffen wordt, terecht of ten onrechte, een zogenaamde carcinogene of kankerverwekkende werking toegeschreven (b.v. anthraceenolie).

Het onderzoek naar het veroorzaken van vergiftiging of van huidirritaties en naar de carcinogene werking dient te geschieden door een medicus of een pharmacoloog en hoort niet thuis op een textiellaboratorium.

V. VOOR DE IMPREGNATIE TOEGEPASTE STOFFEN, HUN EIGENSCHAPPEN, VÓÓR- EN NADELEN

Hoewel de hoeveelheid stoffen, die een fungicide of/en bactericide werking vertonen, zeer groot is, komt, zoals gezegd, slechts een beperkt aantal stoffen voor praktische toepassing in aanmerking.

Het is ondoenlijk deze stoffen te rubriceren, temeer als men bedenkt, dat ook b.v. keukenzout, alcohol, aether, rietsuiker en formol onder omstandigheden een dergelijke werking uitoefenen. Naar aard, chemische samenstelling, toepassing en werking kunnen wel globaal de volgende groepen worden gemaakt:

- 1) Looistoffen,
- 2) Teer, creosoot, carbolineum, anthraceenolie, asphalt en andere dergelijke (bitumineuze) producten,
- 3) Verbindingen van zware metalen met als bijzondere gevallen
 - a) minerale khaki-verving,
 - b) verbindingen van zeswaardig chroom,
- 4) Fluoriden en andere fluorverbindingen,
- 5) Phenolen, halogeenphenolen en nitrophenolen,
- 6) Quaternaire ammoniumverbindingen,
- 7) Natuurlijke kleurstoffen,
- 8) Diverse andere organische verbindingen,
- 9) Combinaties van de sub 1-8 genoemde verbindingen.

Het blijkt, dat hieronder dus substanties van zeer uiteenlopende aard voorkomen. Men treft er zowel organische als anorganische stoffen onder aan, zowel natuurproducten als synthetisch bereide chemicaliën, zowel chemisch zeer scherp gedefinieerde als chemisch vrij ongedefinieerde producten, zowel metaalhoudende als metaalvrije verbindingen. Het is a priori al niet bijzonder waarschijnlijk, dat de biocide eigenschappen van al die producten op dezelfde werking berusten. Hoewel uit een praktisch oogpunt van geen belang, is het toch gewenst hier even bij stil te staan, omdat men bij het onderzoek over biociden wel eens voor deze vraag gesteld kan worden.

Horsfall ⁶²⁾ wijdt verscheidene hoofdstukken aan dit onderwerp en heeft de gegevens hierover samengevat. Hij maakt onderscheid tussen metaalvergiften, zwavelvergiften en organische vergiften. De werking van de metalen wordt verklaard op verschillende wijze:

- 1) beïnvloeding van de permeabiliteit van de levende cellen, waarbij dus het vermogen om bepaalde stoffen op te nemen en af te geven wordt verstoord en de stofwisseling in de war raakt,
- 2) beïnvloeding van de oxydatie-reductie-potentiaal, waardoor de stofwisseling eveneens gestoord wordt,
- 3) blokkering van ademhalings- en stofwisselingsenzymen, waardoor bepaalde levensprocessen geheel uitvallen en de cel dus moet sterven, als tenminste de werking van het biocide lang genoeg duurt.

De werking van metalen is wel uitvoerig onderzocht, maar er bestaan nog zeer vele punten, waarover een strijd gaande is. Zo is de vraag, of de metalen als kation werken of niet, nog steeds niet opgelost. Wel heeft men op grond van bepaalde proeven reeksen van opeenvolgende giftigheid opgesteld, en hoewel de volgorde niet altijd precies dezelfde is, kan men toch een duidelijke serie opstellen. Bij een bepaald onderzoek werd gevonden:

$$\text{Ag} \rangle \text{Os} \rangle \text{Hg} \rangle \text{Cd} \rangle \text{Ce} \rangle \text{Tl} \rangle \text{Cu}$$

en bij een ander:

$$\text{Ag} \rangle \text{Hg} \rangle \text{Cd} \rangle \text{Tl} \rangle \text{Cu} \rangle \text{Pb} \rangle \text{Zn} \rangle \text{Y} \rangle \text{Sr} \rangle \text{La} \rangle \text{Rb}.$$

Wat de praktijk betreft, kan men dus de reeks opstellen:

$$\text{Hg} \rangle \text{Tl} \rangle \text{Cu} \rangle \text{Zn},$$

daar deze vier metalen eigenlijk de enige zijn, die in fungiciden en bactericiden worden gebruikt.

Ingewikkelder wordt het probleem door de omstandigheid, dat bepaalde organismen een veel grotere dosis van een of ander metaal-ion kunnen verdragen, indien van een ander metaal-ion eveneens een zekere hoeveelheid

aanwezig is. Dit in de biologie zeer veel voorkomende ionen-antagonisme is b.v. eens vastgesteld tussen koper- en calciumionen en wel bij de groei van schimmels uit sporen. Een ander merkwaardig feit is, dat sommige organismen zich aan bepaalde vergiftige stoffen kunnen aanpassen. Men spreekt dan van "tolerantie", welke b.v. is vastgesteld voor koper en zink. De kopertolerantie is voor de textielpraktijk van belang en wordt elders besproken (zie blz.26). Tolerantie tegenover kwik en enkele andere metalen is echter nog nooit gevonden en bestaat dus vermoedelijk niet.

Een ander belangrijk punt is het reeds eerder genoemde verschijnsel, dat bepaalde metalen (koper, zink, mangaan, ijzer) steeds in zeer kleine hoeveelheden aanwezig moeten zijn om de groei van organismen mogelijk te maken. Men neemt tegenwoordig algemeen aan, dat deze tot de z.g. "sporenelementen" behorende metalen deel uitmaken van de enzymsystemen, en wel als bestanddeel van de eigenlijke werkzame groepen van de enzymmoleculen, de z.g. prosthetische groepen. Voor de praktijk is het van belang, hier rekening mee te houden, daar men bij gebruik van bepaalde metaalverbindingen als conserveermiddel vooral geen te kleine dosis mag nemen, daar men dan juist kans heeft, dat de groei van de organismen wordt bevorderd in plaats van geremd.

Voor zover bekend vormt kwik hierop weer een uitzondering, daar het niet is aangetoond, dat dit metaal een sporenelement is.

De werking van zwavelvergiften is nog onbekend. Zowel het element zwavel zelf als bepaalde zwavelderivaten (sulfiden, polysulfiden, organische zwavelverbindingen) zijn vergiftig voor schimmels en vele bacteriën.

De werking van organische verbindingen wordt teruggebracht tot bepaalde groepen, b.v. de hydroxyl-, de carbonyl-, de amino-, de nitro-groep, bepaalde configuraties, b.v. de chinon-configuratie, en bepaalde substituties, b.v. halogeen-substituten. Hiermede is de werking echter nog niet verklaard, daar men soms voor raadselachtige verschijnselen komt te staan. Het is bekend, dat isomeren soms een enorm verschil in werking vertonen en dat, hoewel vaak herhaalde substitutie van halogeen- of nitrogroepen in één molecuul de werking versterkt, soms bij toenemende substitutie de werkzaamheid achteruitgaat. Zo is de letale dosis van trichloorphenolen zeer verschillend al naar gelang men met 2,4,5 of 2,3,5 of 2,3,4 ofwel 2,4,6-trichloorphenol te maken heeft (de eerste is het werkzaamst). 2,3,4,6-tetrachloorphenol is eveneens zeer giftig, doch pentachloorphenol, dat één chlooratoom meer bevat, is weer minder giftig, nl. 2-4maal minder giftig voor schimmels dan 2,4,5-trichloorphenol.

Wat de werking betreft heeft men een aantal mogelijkheden genoemd, nl. ontleding van eiwitten, blokkering van enzymsystemen, neerslaan van bepaalde belangrijke stoffen in de cel, het neerslaan van metalen, inactivering van vitaminen enz. Het verschil in werking tussen isomeren wordt b.v. verklaard, dat het ene isomeer in structuur veel overeenkomt met een bepaald normaal celproduct, dat in een of andere reactieketen als werkzame groep van een katalysatorsysteem dan wel als intermediair product optreedt. In het laatste geval kan het voorkomen, dat het biocide eveneens kan reageren, maar dan slechts op één manier en irreversibel, waardoor de reactieketen is geblokkeerd. Het andere isomeer verschilt in structuurformule en zou dan niet, of althans veel moeilijker, met één der stoffen in de reactieketen reageren en dus daarom minder werkzaam zijn.

Met al deze omstandigheden moet men rekening houden, indien men langs theoretisch-chemische weg naar nieuwe biociden zoekt. Vandaar dat men meestal de omgekeerde weg volgt en empirisch van een aantal stoffen de werking proefondervindelijk bepaalt, b.v. op één der hierachter te noemen manieren.

Over de biocide werking van verschillende andere, niet hierboven besproken groepen van stoffen, zoals b.v. fluoriden, is nog slechts weinig bekend.

Over de voor conservering toegepaste stoffen kan nog opgemerkt worden, dat verschillende nog voor geheel andere doeleinden worden toegepast. Een treffend voorbeeld vormen b.v. mercaptobenzothiazol en zinkdimethyldithiocarbamaat, die zowel als fungicide alsook als "versnellers" in de rubberverwerkende industrie worden gebruikt. Het is te verwachten, dat nog geregeld nieuwe fungiciden en bactericiden zullen worden ontdekt. Dit behoeven niet altijd "nieuwe" verbindingen te zijn, maar het kunnen evengoed reeds lang bekende stoffen zijn, waarvan men de biocide werking echter nog niet eerder had vastgesteld.

1) Looistoffen

Het is een bekend ervaringsfeit, dat looistoffen (dat zijn extracten van looibasten en enkele andere plantaardige producten) een fungicide en bactericide werking uitoefenen (zie voor literatuur: McNair⁷⁰⁾). Men maakt hiervan gebruik bij het tanen van netten. De werking berust volgens een theorie van Zentmyer¹⁰²⁾ (een leerling van Horsfall) mogelijk op het feit, dat de looistof alle zware metaalionen in het geïmpregneerde voorwerp vastlegt. Alle organismen hebben, zoals reeds eerder werd meegedeeld,

PLAAT II



Fig. 2. Een extreem gevolg van aantasting : een vloerkleed, dat twee jaar opgeborgen was geweest in een vochtige schuur, vertoont zo'n sterke aantasting, dat er zich vruchtlichamen van een *Aleuria*-soort („paddestoelen” dus) op ontwikkeld hebben. Afmetingen van het gefotografeerde stuk circa 30×30 cm.

(An extreme case of biological damage: a carpet which had been stored in a damp shed for about two years sustained such excessive attack that fruiting bodies of a fungus (*Aleuria spec.*) have developed on the material. Dimensions of the photographed piece about 30×30 cm.)



Fig. 3. Weervlekken in een katoenen weefsel.
(Spots of mildew on a cotton fabric.)



Fig. 4. Het nut van conservering. Resultaat van een begraafproef met jute zakkenstof.

Links: de stof, behandeld met koper-naphtenaat, na drie maanden begraven te zijn geweest. Rechts: onbehandeld, het weefsel is ernstig verzwaakt.

(The effect of rotproofing. Results of a soil-burial test with jute hessian.

At the left: fabric treated with copper naphthenate, after having been in the soil for three months; at the right: untreated, the fabric shows excessive tendering.)

minimale quanta van bepaalde zware elementen (Fe, Zn, Mn, Cu) nodig. Indien deze "sporenelementen" geheel in ongeïoniseerde toestand zijn vastgelegd, kunnen organismen zich in een dergelijk milieu niet ontwikkelen. Aan de andere kant echter worden looistoffen vaak als conserveermiddel gebruikt in combinatie met door die looistof gebonden grotere hoeveelheden zware metaalverbindingen. De combinatie van looistof met een zwaar metaal heeft een veel sterkere fungicide werking dan de overeenkomstige hoeveelheid looistof alléén, hetgeen er op zou wijzen, dat dan toch blijkbaar de metalen in een of andere vorm reactief moeten zijn. Bovendien bestaat de mogelijkheid, dat tegelijk met de looistoffen uit de grondstof (b.v. boombast) nog andere stoffen door de vezel worden opgenomen, die een giftige werking uitoefenen. Hierover zijn in de literatuur geen exacte gegevens te vinden.

Heyn⁵⁶⁾ beschrijft een methode, waarbij theeplukdoeken werden behandeld met looistof en ijzer, waardoor deze elkaar op de vezel vastleggen en de resistentie tegen micro-organismen zeer aanzienlijk werd verhoogd.

Nadelen van looistof zijn in de eerste plaats de kleur en in de tweede plaats, dat met looistof behandeld materiaal dikwijls "stuift". Voordelen zijn vooral de lage prijs en het feit, dat het de duurzaamheid van andere impregnaties (b.v. koperoxydammoniak) zeer belangrijk verhoogt. De behandeling met looistof is zeer eenvoudig (drenken en drogen). Vandaar dat voor bepaalde gevallen looistof, vooral in combinatie met andere producten, zeer goed voldoet (zie Von Brandt²⁴⁾ en Heyn⁵⁶⁾).

2) Teer, creosoot, carbolineum enz.

Deze stoffen zijn zeer goed, doch hebben verschillende nadelen, zoals de kleur, structuurverandering van het materiaal (hogere stijfheid), een onaangename geur, en van sommige, de vluchtigheid en/of een irriterende werking op de huid. Toch worden deze stoffen wel toegepast, vooral creosoot en carbolineum, indien bovengenoemde bezwaren niet gelden, b.v. voor visnetten, voor dekkleden en voor zeilen. Touwwerk wordt vaak geteerd, maar het is gebleken, dat behandeling met andere middelen (b.v. koperverbindingen) vaak veel beter voldoet (97).

In vele gevallen wordt creosoot of carbolineum in combinatie met andere middelen gebruikt.

3) Verbindingen van zware metalen

Vooral worden gebruikt koper- en kwikverbindingen, in mindere mate zink en andere metalen (Fe, Cr, Tl).

Het effect is bij de verschillende metalen niet gelijk. De kwikverbindingen zijn zeer effectief en sommige organische kwikverbindingen, zoals phenylmercuri-acetaat en -lactaat, p-acetoxymercuriaceetanilide, zijn voor veel gevallen bijna ideale impregneermiddelen, daar ze kleurloos, reukloos, bij de toegepaste concentraties niet giftig en weinig vluchtig zijn, in uiterst geringe concentratie werken en slechts zeer langzaam uitgeloozd worden. De behandeling is zeer eenvoudig, daar men voor de impregnatie veelal waterige oplossingen kan gebruiken. Een nadeel is, dat zij onstabiel zijn bij aanwezigheid van andere metalen, zoals zink, koper of ijzer, zodat b.v. met deze middelen behandeld textielmateriaal niet op gewone textielmachines verder behandeld kan worden. Bovendien wordt beweerd, dat ook bepaalde zwavelverbindingen de kwikverbindingen onwerkzaam maken. Ze zijn bovendien nogal prijzig.

Koperverbindingen (11, 12, 64, 67, 97) zijn vaak zeer effectief, maar zijn toch geen ideale impregneermiddelen. Nadelen zijn in de eerste plaats de kleur, die het weefsel groenachtig of blauwgroen maakt, en het feit, dat bepaalde schimmels zeer sterk kopertolerant zijn (13), zoals bepaalde stammen van de zeer gewone Aspergillus niger. Voor de minimale effectieve concentratie vindt men vaak opgegeven een kopergehalte van 0,6 % op het gewicht van het weefsel, maar dit is een nogal arbitrair getal. In de eerste plaats hangt het er van af, met welke organismen men te doen heeft. Aspergillus niger b.v. verdraagt soms nog 1 % koper, hoewel producenten van bepaalde koperhoudende conserveermiddelen een volkomen bescherming "garanderen", indien 1 % koper in het weefsel is aangebracht. Er zijn trouwens nog veel sterker voorbeelden van kopertolerantie, maar dit voorbeeld werd gekozen, omdat het hier een schimmel betreft, die dikwijls op textiel wordt aangetroffen.

Verder is een deel van het koper nog in oplosbare toestand aanwezig en dit deel wordt spoedig uitgeloozd, zodat voor een blijvende impregnatie alleen het niet onmiddellijk uitloegbare deel van belang is. Een ander nadeel is, dat de koperverbindingen alle langzaam uitgeloozd worden, waarbij dan komt, dat koper beneden een zekere grens juist merkbaar bevorderend werkt op de groei van micro-organismen (zie hiervoor 11). De bescherming is dan ook slechts van beperkte aard; in de meeste gevallen bedraagt deze $1\frac{1}{2}$ - 2 jaar bij een aanvankelijk kopergehalte van minimaal 0,8 % op de vezel (volgens de keuringseisen van Engelse overheidscontracten). De dosering komt er dus nogal op aan. Men moet dus steeds veel van het middel aanbrengen en dit beïnvloedt de weefseleigenschappen, zoals stijfheid en zachtheid, van het materiaal; een voordeel van de gebruikte

koperverbindingen is, dat ze het weefsel veelal meer waterafstotend maken, hetgeen altijd gunstig is om de groei van microben tegen te gaan.

Ten slotte kunnen verbindingen van zware metalen de oxydatieve werking van bleekmiddelen en ook andere chemische processen aanmerkelijk versnellen. Een onderzoek hierover (17) toonde echter aan, dat de meest gebruikte koperhoudende impregneermiddelen bij expositieproeven geen verzwakking van het weefsel veroorzaken, kopersulfaat (CuSO_4) echter wel. Daar sommige procédés berusten op een behandeling van de vezel met CuSO_4 , gevolgd door een behandeling met andere chemicaliën, die het CuSO_4 omzetten in andere koperverbindingen, zoals b.v. kopercarbonaat of koperzeep, is het noodzakelijk, het CuSO_4 kwantitatief om te zetten of de overmaat CuSO_4 naderhand te verwijderen.

Onder de gebruikte impregneermiddelen nemen, ondanks de genoemde nadelen, de koperverbindingen terecht of ten onrechte een zeer voorname plaats in. Het koperoxydammoniak-proces van Willesden wordt nog steeds gebruikt; verder voldoen vooral kopernaphtenaat en bepaalde koperzeepen. Kopercarbonaat is minder goed. De koperzeepen en kopernaphtenaat worden of in waterige emulsies, of in een organisch oplosmiddel toegepast (veelal het laatste). De behandeling is eenvoudig: drenken in de vloeistof volgens het recept van de fabrikant en drogen resp. verdampen van het oplosmiddel. De veel gebruikte handelsproducten Cuprinol en Micronil Green bestaan geheel of grotendeels uit kopernaphtenaat. Behalve het koper werkt ook het organische deel van kopernaphtenaat toxisch in op micro-organismen; dit is vooral gunstig als deze kopertolerant zijn, doch wel gevoelig zijn voor naphteenzuur. Ook dimethylglyoxim-koper heeft een goede fungicide werking, het zou veel beter zijn dan kopernaphtenaat. Het is echter de vraag, of dit product, van een economisch standpunt gezien, bruikbaar is, daar het wel te duur zal zijn. Men kan de stabiliteit van de koperverbindingen nog verhogen door een latere behandeling met looistoffen, een waterafstotende finish of met sporen van kwikverbindingen of wat creosoot (zie b.v. Von Brandt ²⁴).

Zinknaphtenaat (Micronil Clear) komt veel met kopernaphtenaat overeen; men heeft echter een grotere dosis nodig, daar het een geringere biocide werking heeft. Het is kleurloos en heeft dus soms voordelen. Zinkchloride (ZnCl_2) wordt nogal eens in apprêts gebruikt. Blijft het apprêt in het weefsel, dan is dit voldoende om het weefsel nog geruime tijd te beschermen, b.v. bij transport van katoenen weefsels over zee. De concentratie moet ten minste 0,8 % van het weefselgewicht zijn. Dergelijke apprêts kunnen echter bij het zengen en vooral bij vochtig strijken aanleiding geven

tot onaangenaamheden door de ontwikkeling van zoutzuur. In Engeland is zinkchloride dan ook nagenoeg geheel verdrongen door andere middelen, zoals "Shirlan".

Thalliumcarbonaat is uitnemend als niet-permanent fungicide voor "mildew-proofing" (het is vrij gemakkelijk uitloogbaar); het is echter zeer duur.

In de laatste tijd is een procédé geïntroduceerd, waarbij verbindingen van zware metalen met zetmeel worden gebruikt als fungicide. In de praktijk schijnen deze stoffen nog nooit te zijn toegepast.

a) Minerale khaki-verving

Deze berust op het neerslaan van ijzer- en chroomoxyden in het weefsel en de beschermende werking is dus een gevolg van de aanwezigheid van de zware metalen. De beschermende werking is echter niet bijzonder groot en voor de meeste gevallen niet afdoende. Volgens Rade, Rowe & Speakman ⁷²⁾ is driewaardig chroom niet giftig voor micro-organismen, maar beschermt het als khaki het weefsel, vermoedelijk door verandering van de oppervlaktestructuur van de vezels (zie ook bij b).

b) Verbindingen met zeswaardig chroom

Race, Rowe & Speakman ⁷²⁾ hebben aangetoond, dat de giftigheid van 6-waardig chroom zeer groot is. Men kan behalve op de gewone wijze, de khaki-kleur ook door ontwikkeling met chromaat verkrijgen. De aldus behandelde weefsels worden bij bepaalde verhoudingen van de gebruikte chemicaliën zeer resistent tegen schimmels, zoals door zeer conscientieuze proeven is aangetoond. Men slaat zodoende twee vliegen in één klap: men verft in de gewenste khaki-kleur en heeft tevens het weefsel gevrijwaard tegen micro-organismen. Helaas is de gevormde hexavalente chromiumverbinding (op te vatten als chromiumchromaat) niet zeer stabiel, daar de verbinding in water geleidelijk wordt gehydrolyseerd, terwijl de verbinding ook nog gereduceerd wordt door cellulose en andere reducerende stoffen.

Impregnatie met een waterafstotend middel verlengt de werkzaamheid.

4) Fluoriden en andere fluorverbindingen

Hoewel fluorverbindingen elders (b.v. bij houtimpregnatie tegen schimmels) een vrij belangrijke rol spelen, is slechts zelden een product toegepast voor textiel. Men heeft o.m. koperfluoride (CuF_2), koperammoniumfluoride en natriumsilicofluoride (Na_2SiF_6) en -borofluoride (NaBF_4) gebruikt.

Opgemerkt mag worden, dat fluoriden in het algemeen zeer giftig voor de mens zijn en wellicht ook textielmateriaal nadelig beïnvloeden. Fluoriden zullen dus vermoedelijk weinig kans maken om ooit op grote schaal als

impregneermiddel in aanmerking te komen. Natriumsilicofluoride heeft niet bijzonder voldaan en wordt thans waarschijnlijk niet meer gebruikt, terwijl ook andere fluorverbindingen bij vergelijkende proeven blijken achter te staan bij andere, zoals chloorphenolen en organische koper- en kwikverbindingen (zie b.v. 32).

5) Phenolen, halogeenphenolen en nitrophenolen

Deze stoffen hebben bijna alle een conserverende werking. Vele zijn echter te vluchtig, hebben een onaangename prikkelende geur of veroorzaken huidirritatie (dermatitis). Nitrophenolen kleuren de vezel doorgaans geel. Van belang zijn: pentachloorphenol (nadelen: huidirritatie, nogal vluchtig), o.a. als "Santobrite" (natriumpentachloorphenolaat), "Dowicides" (bestaande uit verschillende chloorphenolen en phenyl-phenolen), "Abracide" (bestaande uit hogere tertiaire alkyl-phenolen), p-nitrophenol (deze stof wordt in Engeland nogal veel gebruikt); 2-chloro-o-phenol; o-phenyl-phenol (deze stof werkt echter huid-irriterend).

Bij systematisch vergelijkend onderzoek van de fungicide werking van bis-phenolen is gebleken, dat alle min of meer giftig zijn, doch dat 2,2'-methyleen-bis(4-chlorophenol) de sterkste werking vertoont.

6) Quaternaire ammoniumverbindingen

De fungicide en bactericide werking van bepaalde verbindingen van dit type wordt zeer geroemd. Vermoedelijk zijn de meeste van deze stoffen, die als Zephyran, Cepryn e.a. in de handel komen, veel te oplosbaar in water en zullen zij aan textielmateriaal geen bijzondere permanente conservering verlenen, zodat zij hoogstens voor tijdelijke conservering ("mildew-proofing") of voor conservering van sterksel, apprêteermiddelen of drukpasta's in aanmerking komen.

7) Natuurlijke kleurstoffen

Hoewel dit tegenwoordig geen praktische betekenis meer heeft, is het uit historisch oogpunt interessant, dat bepaalde natuurlijke kleurstoffen, zoals morine en quercitron, een duidelijke conserverende werking uitoefenen (zie 42).

8) Diverse andere organische verbindingen

Van belang zijn nog:

a) Mercaptobenzothiazol (Product VF, als "Captax" en "Vulcafort MBT" bekend als "versneller" in de rubberindustrie) is zeer goed, vooral in combinatie met "Shirlan", waarvoor het, tijdens de oorlog, in Engeland ook

als vervangingsmiddel diende. De letale dosis is 0,02 % op het vezelgewicht. Het is goed bestand tegen uitloggen.

b) 2,2'-dihydroxy-5,5'-dichloordiphenylmethaan (G4, Preventol GD) wordt zeer veel in Amerika gebruikt en is volgens een door Horsey⁶⁰⁾ ingestelde enquête bij de industrie aldaar zeer geliefd en wordt bij voorkeur gebruikt. Het is reuk-, kleur- en smaakloos, zeer resistent tegen uitwassen en heeft een letale dosis van ca 0,08 % op het vezelgewicht. Het kan echter dermatitis veroorzaken.

c) Salicylanilide ("Shirlan") wordt in Engeland zeer veel gebruikt. Het is reuk-, kleur- en smaakloos, niet giftig, werkt niet irriterend op de huid, is zeer resistent tegen uitwassen en heeft een letale dosis van 0,01 - 0,02 %.

Deze drie producten komen zeer dicht bij de "ideale" middelen en voldoen praktisch geheel aan de op blz. 16 genoemde eisen. De beschermende werking wordt nog verhoogd door latere toevoeging van een waterafstotende finish, waardoor de kans op uitloging nog verkleind wordt. Zij zijn niet bijster goedkoop, de letale dosis is echter klein, zodat men maar zeer weinig nodig heeft voor een goede bescherming.

Formaldehyd is zeer effectief, maar bijzonder vluchtig en het werkt zeer onaangenaam in op de menselijke slijmvliezen. Het voldoet goed voor tijdelijke bescherming en bijvoorbeeld in gesloten ruimten (pakhuizen, opslagplaatsen) en voor snelle desinfectie. In formaldehydkunstharsen (zie voren) werkt vermoedelijk het formaldehyd als conserveermiddel.

Thymol, chloorthymol en thymol in combinatie met phenylsalicylaat zijn goede fungiciden, zij zijn echter vluchtig met stoom.

Morpholine en hydroxychinoline geven met koper-, aluminium- en magnesiumzouten verbindingen, die een goede bescherming geven. Exacte gegevens hierover zijn echter niet te vinden; vermoedelijk is in de praktijk hiermede nog geen ervaring opgedaan.

9) Combinaties van de sub 1-8 genoemde verbindingen

Het is duidelijk, dat men door een goede combinatie van middelen de conserverende werking van elke afzonderlijke component van het impregneermengsel kan aanvullen, verbeteren of verlengen. Zo kan men van vele middelen de snelheid van uitloging zeer aanzienlijk verkleinen door een waterafstotende finish na de impregnatie met het conserveermiddel. Ook zouden kunstharsen hiervoor in aanmerking komen. De snelheid van uitloging is juist zeer belangrijk, daar men steeds boven de kritische concentratie van het biocide moet blijven. Een soortgelijke werking hebben looistoffen (zie b.v. 56, 24, 31, 89).

Voorts is aanbevolen creosoot (houtteer) of wat kwikverbindingen als aanvulling bij koper-impregnatie (daar men dan ook de koper-tolerante schimmels weert), alsmede minerale khaki-verving in combinatie met koper-verbindingen. Voor dit laatste geval wordt door Jarrell c.s. opgegeven een kritische concentratie voor 6 maanden absolute bescherming van 1,7 % koper zonder khaki-verving, met khaki-verving 1,4 % koper, met bovendien een waterafstotende finish nog minder, nl. ca 0,1 % koper.

Bij al dergelijke gecombineerde processen zal vooral de prijs de doorslag geven; dit punt dient uiteraard voor ieder geval afzonderlijk beschouwd te worden.

VI. HET ONDERZOEK NAAR DE WERKZAAMHEID VAN DE VERSCHILLENDE IMPREGNEER- MIDDELEN

Er is reeds opgemerkt, dat de conserverende werking van impregneermiddelen van zeer veel omstandigheden afhangt. Het is dus gewenst, dat men over middelen beschikt, om de effectiviteit van een impregnatie te kunnen beoordelen, bij voorkeur onder verschillende omstandigheden. Het is bovendien noodzakelijk, dat men de minimale werkzame hoeveelheid van een biocide kan beoordelen, alsmede dat men de werkzaamheid van verschillende biociden onderling kan vergelijken. Op grond van deze gegevens immers is het mogelijk, te beoordelen welk procédé het beste of het goedkoopste is en hoe groot de concentratie moet zijn.

Nu zijn er drie methoden om dit onderzoek te verrichten, nl.:

- 1) praktijkproeven, waarbij het materiaal wordt blootgesteld aan omstandigheden, die ook in het gebruik voorkomen;
- 2) begraafproeven en ophangingen onder water, op laboratoriumschaal en onder min of meer gestandaardiseerde voorwaarden;
- 3) "microbiologische" proeven, waarbij textielmateriaal na kunstmatige of natuurlijke infectie (met reinkultures of anderszins) onder gestandaardiseerde voorwaarden op kunstmatige voedingsbodems aan aantasting door micro-organismen wordt blootgesteld.

De relatieve waarde van de resultaten van dergelijke proeven is natuurlijk ongelijk, terwijl ook het oordeel van de verschillende onderzoekers nogal uiteenloopt. In Engeland geeft men meestal de voorkeur aan de "full-scale field trial", in Amerika verkiest men echter de laatst-genoemde methode. Dit is niet alleen een kwestie van smaak, zoals aanstonds nog zal blijken, doch ook van allerlei omstandigheden bij de proef en ten slotte ook van het beoogde doel bij de proefneming.

Vooruitlopend op het volgende kan reeds medegedeeld worden, dat in de genoemde volgorde deze onderzoekingsmethoden zich steeds verder verwijderden van de aantasting in de praktijk, waardoor de interpretatie van de resultaten steeds moeilijker wordt. Omgekeerd worden de methoden in dezelfde volgorde steeds beter normaliseerbaar en dus beter reproduceerbaar, terwijl de voor het onderzoek nodige tijdsduur aanmerkelijk wordt beperkt. Zoals aanstonds uitvoerig zal worden uiteengezet, dient men deze omstandigheden bij de keuze van een methode steeds in het oog te houden.

1) Practijkproeven

Uit den aard der zaak zal men uit praktijkproeven in den regel wel betrouwbare gegevens verkrijgen, indien men daarbij met een aantal omstandigheden rekening houdt. Vooral de interpretatie van de waargenomen verschijnselen dient voorzichtig te geschieden.

Het is namelijk gebleken, dat de mate, de snelheid en de wijze van aantasting sterk afhankelijk zijn van temperatuur, vochtigheid en bodemgesteldheid van het proefveld, begraafdiepte van de monsters, aard van het proefweefsel (soort vezel), aanwezigheid of afwezigheid van apprêt enz. (18). Er is slechts één manier, waarop deze proeven een juist beeld van de waarde van een bepaald procédé kunnen geven, namelijk als de proeven worden genomen onder zoveel mogelijk dezelfde voorwaarden als die, waaraan ten slotte de betreffende weefsels in het gebruik blootgesteld zullen zijn. Vaak echter zullen de weefsels onder verschillende omstandigheden worden gebruikt; heeft men dan een zeer zware beproevingsreis gesteld, d.w.z. bij de proeven onder de voor micro-organismen meest gunstige omstandigheden gewerkt, dan valt het in de praktijk meestal nogal mee; heeft men omgekeerd te lichte eisen gesteld, dan valt het in de praktijk tegen. Men denke zich b.v. in, dat de proeven in een gematigd klimaat buiten genomen worden, terwijl de weefsels later in tropische gebieden moeten worden gebruikt, waar zowel de aantasting van de cellulose als de uitloging van het impregneermiddel veel sneller gaat. Vandaar dat men er tegenwoordig toe neigt, de begraafproeven onder genormaliseerde omstandigheden te doen (zie bij punt 2), omdat het alternatief, nl. vele begraafproeven onder zoveel mogelijk uiteenlopende omstandigheden van klimaat en bodemgesteldheid, te ingewikkeld en te kostbaar wordt, terwijl het bovendien nog de vraag is, of men op grond van andere eenvoudige proeven al niet een, voor de praktijk volkomen toereikende, conclusie kan trekken.

De praktijkproeven kunnen worden onderscheiden in:

- a) begraafproeven door begraven in de grond,
- b) verweringsproeven (of weer- en windproeven),
- c) ophanging onder water.

Bij a) worden de met een conserveermiddel behandelde weefselmonsters (met contrôle-monsters) ergens in de grond begraven en gaat men na, b.v. door telkens na een bepaalde tijd (een week, twee weken, een maand) een monster te onderzoeken, hoe ver de aantasting is voortgeschreden. Als criteria gebruikt men de visuele indruk van de in het monster opgetreden veranderingen en voorts de achteruitgang in breeksterkte ten opzichte van een onbehandelde strook (eventueel in bepaalde gevallen de doordrukkracht); bij een sterkteverlies van 85-90 % mag men aannemen, dat het weefsel geheel "vernietigd" is. Hoe langer het duurt, voordat dit stadium bereikt is, des te beter is de bescherming geweest. Meestal geeft men de tijd op, soms ook de verhouding tussen de tijdsduur bij het behandelde monster en bij het onbehandelde contrôle-monster. Men heeft ook wel de beschermende werking van een conserveermiddel uitgedrukt in een factor, die de verhouding aangeeft tussen de werking van het conserveermiddel en een "standaard-conserveermiddel", waarvoor een bepaalde kopernaphtenaatoplossing werd gebruikt.

Bij b) worden de monsters blootgesteld aan weer en wind; bij c) opgehangen onder water. De beoordeling bij b) en c) is analoog aan die van a).

Doorgaans kiest men de methode in overeenstemming met het gewone gebruik van het weefsel. De methode a) komt zodoende het meest in aanmerking voor weefsels, die met de aardbodem in aanraking komen (b.v. zandzakken); de methode b) voor weefsels, die gebruikt worden zonder dat een noemenswaard contact met de grond optreedt (scheepszeilen, dekzeilen, tentzeilen enz.), en de methode c) voor materiaal, dat onder water gebruikt wordt (netten, kabels, vislijnen, filterdoeken en filterzakken).

Bij de weer- en windproeven is doorgaans de snelheid van aantasting minder snel dan bij de methoden a) en c), terwijl ook de intensiteit van de aantasting in hetzelfde tijdsverloop gewoonlijk minder is. Vandaar dat men vaak toch de begraafproeven kiest voor weefsels, die niet met de aarde in aanraking zijn, daarbij uitgaande van de gedachte, dat men de zwaarste eis moet stellen. Hierbij wordt dus stilzwijgend ondersteld, dat de begraafproef altijd zwaardere eisen aan de conserveringsmethode stelt. Het is nog de vraag, of dit altijd juist is; men denke b.v. aan de invloed van het zonlicht, die bij begraafproeven ontbreekt.

Soms past men een methode toe, die een soort combinatie van a) en b) is en die bestaat uit het fabriceren van zandzakken uit het materiaal, welke ergens gevuld worden opgesteld (b.v. naast elkaar op de grond liggend of op stapels). Men heeft hier te maken met de aantasting van de vezels op het aanrakingsvlak met de bodem (dus op de onderzijde) en aantasting op de aanrakingsvlakken met de lucht (opzij en boven). De moeilijkheid

hierbij is, dat men dan eigenlijk alleen een visuele beoordeling van de resultaten kan geven. Maakt men proefstroken uit het aangetaste weefsel, dan zullen boven- en onderkant totaal andere breekkrachtcijfers geven en welke van de twee dan sterker is aangetast, hangt van de gebruikte conserveermethode af, zoals ook bij een onderzoek op het Vezelinstituut is gebleken. De moeilijkheid is dan, te beslissen, welke conserveringsmethode beter is, nl. die welke de onderkant of die welke de bovenkant de beste bescherming geeft.

In enkele gevallen is het heel goed mogelijk, bij de praktijkproeven de omstandigheden bij het gebruik na te bootsen. Als voorbeeld kunnen b.v. zandzakken en visnetgarens worden genoemd, waarvoor men resp. de zandzakkenmethode en de ophanging onder water het beste kan gebruiken. Toch zijn ook dan de omstandigheden, waaronder de proef genomen wordt, nog niet genormaliseerd. De zandzakken kunnen b.v. worden neergelegd op droge, doorlatende zandgrond of op laaggelegen vochtige klei- of tuingrond. Het is te verwachten, dat de aantasting op droge zandgrond doorgaans minder zal zijn. Bij vergelijkende proeven, waarbij materiaal onder water werd opgehangen, is gebleken, dat de invloed van het milieu ook zeer groot is en dat het zoutgehalte, het gehalte aan organische stof en nitraat, diepte, stromingen, temperatuur en temperatuurwisselingen enz. van invloed zijn op de proefresultaten (Von Brandt ²³).

Bij sommige soorten van onderzoek kan men toch één van de genoemde soorten van praktijkproeven toepassen, b.v. als men de werking van een aantal conserveermiddelen onderling wenst te vergelijken en de proefmonsters met de controle-monsters op dezelfde wijze behandelt, b.v. alle monsters op één plaats onder zoveel mogelijk gelijke omstandigheden aan de inwerking van het milieu en van micro-organismen blootstelt. Hierbij moet dan in het midden blijven, hoe de correlatie van de proefresultaten met de resultaten in het praktische gebruik is.

Men dient zich dus bij het nemen van proeven steeds af te vragen, of een dergelijke methode ook inderdaad geschikt is voor het gestelde doel, en bij de beoordeling van de resultaten moet men uiterst voorzichtig zijn met de interpretatie van de waargenomen verschijnselen en met het trekken van conclusies.

2) Begraafproeven en ophanging onder water onder min of meer genormaliseerde omstandigheden op laboratoriumschaal.

Is men overtuigd, dat men de proeven moet normaliseren, dan rijst de vraag, welke de genormaliseerde voorwaarden moeten zijn. Tot dusverre heeft men methoden aangegeven voor een genormaliseerde begraafproef (18, 19, 41)

PLAAT III

Methode van het Vezelinstituut voor onderzoek van schimmelresistentie in het laboratorium (reincultuur-methode).
(Method used at the Vezelinstituut for testing resistance to fungal attack in the laboratory (pure culture method).)

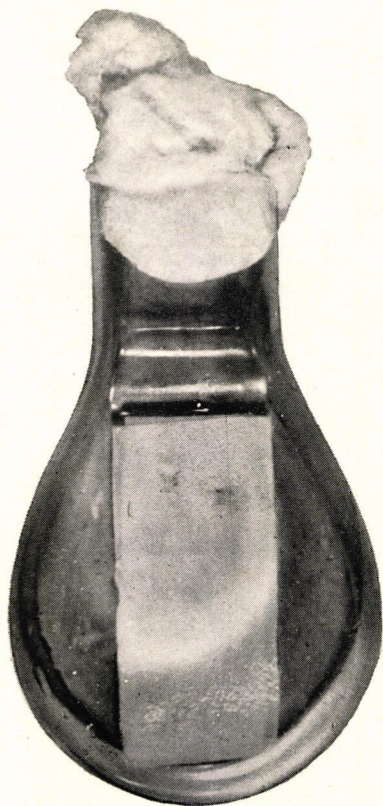


Fig. 5a. Cultuurfles met strook filtreerpapier, gedrenkt in voedingsoplossing, vóór de enting.
(Culture vessel with strip of filterpaper, soaked in nutrient solution, before inoculation.)

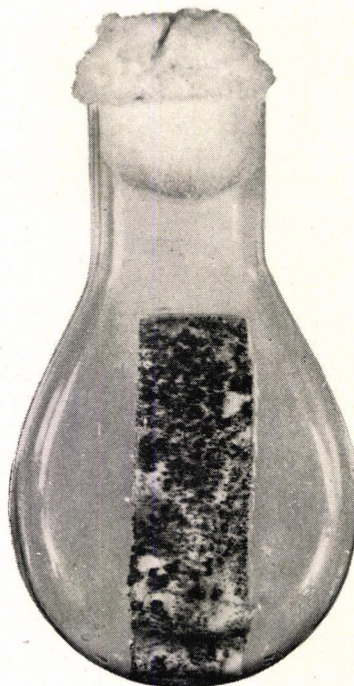


Fig. 5b. Dezelfde fles na enting en incubatie gedurende ongeveer een week; er heeft zich een schimmelmat gevormd.
(The same, after inoculation and incubation for about a week: a fungus "mat" has developed.)



Fig. 5c. Op de schimmelmat is een weefselstrook geplaatst.
(The same, after a strip of fabric has been placed on the mycelium mat.)



Fig. 5d. Het resultaat van veertien dagen kweken: het lapje is door de schimmel aangetast.
(The result after another incubation period of 14 days: the fabric shows heavy fungus growth.)

Alle figuren op circa $\frac{1}{4}$ van de ware grootte.
(All photographs at a fourth of the naturel size.)

en voor een genormaliseerde expositieproef onder water (23). Voor een genormaliseerde weer- en windproef bestaat nog geen methode, wellicht doordat het uiterst moeilijk is, de invloed van licht en zuurstof en de wisselende vochtigheidsgraad op een geschikte wijze te imiteren. Wellicht zou dit een nieuwe toepassingsmogelijkheid van de "Weather-O-meter" kunnen zijn.

Het is wel te begrijpen, dat door de vele onzekerheden bij de praktijkproeven menig onderzoeker de voorkeur geeft aan proeven onder meer genormaliseerde omstandigheden op laboratoriumschaal. In de eerste plaats zal de reproduceerbaarheid toenemen en daardoor zal men in staat zijn, conclusies van algemene aard te trekken. Bovendien is het mogelijk, op allerlei laboratoria op aarde dezelfde proefcondities te scheppen, waardoor beter vergelijkbare resultaten worden verkregen en men gemakkelijker tot een onderzoekingsvoorschrift en, in aansluiting daarop, tot een keuringseis kan komen. In het algemeen streeft men dan naar proefopstellingen onder optimale condities voor de ontwikkeling van micro-organismen, hetgeen, kort gezegd, neerkomt op het handhaven van een hoge temperatuur en vochtigheidsgraad en de aanwezigheid van een goede voedingsbodem. Daarbij wordt tevens bereikt, dat de aantasting in het algemeen veel sneller gaat dan bij de praktijkproeven en men dus veel eerder resultaten ziet, hetgeen in vele gevallen van groot voordeel is. Soms moet men bij praktijkproeven een jaar of langer wachten, alvorens enig resultaat verkregen is, hetgeen natuurlijk een zeer ongunstige omstandigheid is, daar de urgentie van het onderzoek in de regel een resultaat op korte termijn eist.

Genormaliseerde begraafproef

De volgende omstandigheden zijn bij begraafproeven vooral maatgevend en dienen dus in acht genomen te worden:

- a) bodemgesteldheid
- b) temperatuur
- c) vochtigheid van lucht en bodem
- d) begraafdiepte
- e) methode van begraven

a) Men gaat uit van het principe, dat men zoveel mogelijk aantasting moet veroorzaken, vandaar dat stalmest, paardemest en goed uitgewerkte compost (bladaarde, tuinaarde of kasaarde) geliefde ingrediënten zijn, aangezien deze producten zeer rijk zijn aan micro-organismen (waaronder steeds cellulose-aantasters), bovendien veel water vasthouden en rijk aan stikstofverbindingen zijn. Men mengt een dergelijke grondsoort dan met zand, ten einde de bodem wat losser te maken en dus voor voldoende luchttoevoer te zorgen en met klei- of leemgrond, bij voorkeur uit een tuin, om te zorgen voor

een goede ionen-uitwisseling, voor de voorziening van allerlei noodzakelijke sporenelementen en voor de bufferwerking, daar de eerstgenoemde grondsoorten vaak humeus en dus zuur zijn. Het grondmengsel wordt goed gemengd en in houten bakken bewaard.

b) en c)

Temperatuur en vochtigheid van lucht en bodem zijn uitermate belangrijk, daar men proefondervindelijk heeft vastgesteld, dat geringe verschillen in temperatuur en vochtigheid een zeer groot verschil in aantasting kunnen geven. De beste temperatuur is $30-32^{\circ}\text{C}$, de beste vochtigheidstoestand in de bodem is 60-70 % van de totale watercapaciteit (d.i. ca 30 % watergehalte) en in de lucht 80-100 %. Vandaar dat het in het algemeen aanbeveling verdient, de proefbakken met aarde in een thermostaat in te bouwen of in een broeikas op te stellen.

d) en e)

De diepte van begraven speelt een belangrijke rol. Het verlies aan sterkte is het grootst op een diepte van 5-10 cm onder de oppervlakte (18). De methode van begraven (horizontaal of verticaal) is van invloed, daar bij horizontaal begraven vaak een inniger contact tot stand komt met de bodem en dus infectie, bevochtiging en uitloging sneller verlopen. Het is ook van belang, of men de aarde na het begraven al of niet aandrukt.

Zijn alle genoemde voorwaarden vervuld, dan mag men aannemen, dat men een maximale aantasting verkrijgt en dus de zwaarste eisen aan het materiaal stelt, die ooit in de praktijk kunnen voorkomen.

Opgemerkt kan nog worden, dat de bakken met aarde na enkele proefnemingen zodanig door bacteriën en schimmels zijn geïnfecteerd, dat de aantasting nog ernstiger is dan als de bakken vers gemaakt zijn. Het is gewenst, bij de interpretatie van proeven hiermede terdege rekening te houden. Voor verdere gegevens zij naar de literatuur verwezen (18, 19, 41). In Amerika noemt men deze genormaliseerde begraafproef ook wel "accelerated soil-burial test" ("versnelde" begraafproef).

Expositie onder water onder genormaliseerde omstandigheden

Von Brandt ²³⁾ heeft hiervoor een methode aangegeven. Het materiaal wordt met de contrôles opgehangen in open glazen potten, waarin zich een klein laagje modder en verder water met voedingszouten bevindt. Het geheel wordt bij $30-38^{\circ}\text{C}$ geïncubeerd en de achteruitgang in sterkte telkens na een bepaalde tijd nagegaan.

Bij een bepaald onderzoek op het Vezelinstituut is gebleken, dat onbehandelde katoenen garens onder dergelijke omstandigheden zeer snel (na 5 dagen) al sterk zijn aangetast; de proefeisen zijn dus inderdaad wel zwaar.

Opgemerkt moet worden, dat hierbij alleen rekening is gehouden met zoet water. Voor materialen, die in zee zullen worden gebruikt, zou men feitelijk een dergelijke methode met zeewater en zeeslik moeten uitwerken, hetgeen, voor zover ons bekend, nog nooit gedaan is.

3) "Microbiologische" proeven (met kunstmatige voedingsbodems)

Ondanks de invoering van de sub 2) genoemde, min of meer gestandaardiseerde methoden achten verschillende onderzoekers dergelijke systemen niet ten onrechte nog te onzeker en onvoldoende standaardiseerbaar. Deze onderzoekers verwijderen zich nog verder van de proefnemingen, waarbij de monsters onder omstandigheden worden gebracht, die aan de omstandigheden bij het gebruik doen denken, dus nog verder van de praktijk. Zij hebben namelijk bestaande microbiologische onderzoekingsmethoden aan het onderzoek van textielconserveermiddelen aangepast. Dergelijke methoden waren reeds lang in gebruik voor het onderzoek van conserveermiddelen voor levensmiddelen, hout en andere materialen. Zowel de aard van het materiaal (textiel) als de aard van de proeforganismen (i.c. cellulose-aantasters) maakten het noodzakelijk, de methoden te wijzigen. De verschillende methoden berusten essentieel op aantasting van steriele monsters textielmateriaal onder steriele condities, waarbij de micro-organismen opzettelijk op het materiaal worden geënt. Dit principe is door verschillende onderzoekers echter op verschillende wijzen uitgewerkt, zoals aanstonds nader zal blijken.

Na enkele jaren van onderzoek heeft men het in Amerika zelfs gewaagd, een standaard-methode op te stellen (3), waarop evenwel critiek niet uitgebleven is (zie b.v. 19) en verbeteringen werden voorgesteld. Op deze weg voortgaande zal men over enkele jaren waarschijnlijk over een goede methode beschikken, die goed standaardiseerbaar en inderdaad behoorlijk reproduceerbaar is. Er zal echter nog meer bekend moeten zijn van de omstandigheden, waaronder de aantasting plaats vindt en het is zeer goed mogelijk, dat daarvoor nog jaren van onderzoek nodig zijn. Inmiddels zijn de bestaande methoden voor bepaalde doeleinden reeds goed bruikbaar en is er geen bezwaar tegen, ze in bepaalde gevallen toe te passen, indien men zich van te voren realiseert, dat de methoden wellicht geen conclusies van algemene aard toelaten, zodat men dus een zeer scherp begrensde vraagstelling moet hebben en zich van te voren moet afvragen, of met behulp van een dergelijke methode ook inderdaad een bevredigend antwoord op de vraag kan worden gegeven.

Het is duidelijk, dat men voor de ontwikkeling van standaard-methodes uiteraard gaarne met reïncultures van één organisme werkt. Het nadeel is natuurlijk, dat men dan alleen de resultaten van de proeven met één orga-

nismd verkrijgt; een ander organisme kan wel eens anders reageren, men denke b.v. aan de ongelijke koperresistentie van de verschillende schimmels. Uiteraard kan men moeilijker tot een standaardmethode komen bij mengsels van schimmels; men komt hieraan dan tegemoet door de proef met meer dan één schimmel afzonderlijk te doen, waarvoor men dan meestal sterke cellulose-aantasters kiest, zoals Chaetomium globosum en Metarrhizium glutinosum (= Myrothecium verrucaria). Opgemerkt moet worden, dat de meeste onderzoekers te weinig aandacht schenken aan de koperresistente fungi en ook dat men algemeen met schimmels werkt, terwijl de bacteriën zelden in de standaardmethoden voorkomen. Reeds eerder is vermeld, dat de voorschriften alleen zijn uitgewerkt voor cellulosevezels. De standaardtests zijn natuurlijk zeer geschikt om b.v. de invloed van de concentratie van een fungicide na te gaan (opsporen van de minimum effectieve concentratie) en ook om de werking van een aantal impregneermethoden onderling te vergelijken.

Bij de enting met bodemextracten of door infectie als gevolg van een korte begraafperiode van de proefweefsels heeft men te maken met mengsels van schimmels en bacteriën, die uiteraard een meer natuurgetrouwe nabootsing van de aantasting in de praktijk geven. Een nadeel is, dat men sterk afhankelijk is van het uitgangsmateriaal, dus van welke bodem men de extracten maakt of in welke bodem de monsters tijdelijk ingegraven worden. Er bestaat dus kans, dat de reproduceerbaarheid te wensen overlaat.

Bij een uitgebreid vergelijkend en systematisch onderzoek, verricht door de American Association of Textile Chemists and Colorists, is echter gebleken, dat de resultaten op verschillende laboratoria en door verschillende personen uitgevoerd, nagenoeg identiek zijn, vooral indien men de microbiologische methoden met de versnelde begraafproef combineert (1). Bovendien wordt beweerd, dat deze resultaten altijd met die van praktijkproeven overeenkomen. In ieder geval staat vast, dat dit opgaat voor een onderzoek van Dean o.s. ³⁴⁾ aan katoenen zandzakken, die met een zevental koperverbindingen geïmpregneerd waren. De resultaten van de praktijkproef bleken geheel te correleren met de resultaten van de versnelde begraafproef.

Indien dit voor alle gevallen opgaat, bereikt men daarmee het grote voordeel, dat men de praktijkproeven geheel kan doen vervallen. Praktijkproeven bezitten immers de volgende nadelen:

- 1) de proeven nemen veel tijd in beslag (6 maanden tot 2 jaren), terwijl men dikwijls juist gaarne op korte termijn resultaten wenst te zien;
- 2) men heeft veel materiaal voor de proeven nodig, hetgeen vooral in tijden van textielschaarste ongewenst is;

- 3) men heeft veel terrein nodig om de proeven te doen, en
- 4) geregelde contrôle van de proeven kost veel tijd en moeite, vooral als de proefterreinen ver van het laboratorium liggen.

Hiertegenover staan de volgende voordelen van de versnelde expositieproeven en "microbiologische" proeven:

- 1) ze duren veel minder lang en zijn veelal afgelopen in minder weken dan het anders maanden duurt;
- 2) men heeft weinig textielmateriaal nodig (daartegenover staat, dat men cultuurmedia e.d. nodig heeft, die bij de praktijkproef natuurlijk niet nodig zijn);
- 3) men kan de proeven in het laboratorium doen en bovendien in een veel kleinere ruimte dan voor praktijkproeven nodig is;
- 4) geregelde contrôle gaat sneller en gemakkelijker (men heeft veel sneller een serie petri-schalen of cultuurflessen bekeken dan b.v. een rij zandzakken stuk voor stuk opgetild en op aantasting beoordeeld);
- 5) de reproduceerbaarheid is vermoedelijk veel beter.

Bij de methoden voor bacteriologische laboratoriumproeven maakt men gebruik van één der volgende apparaturen:

- 1) petri-schalen
- 2) cultuurflessen
- 3) het filterkaarssysteem van Race, Rowe en Speakman (speciaal voor garens ontwikkeld).

1) Cultures in petri-schalen

De gebruikelijke procedure is, dat men een plaat van een vaste voedingsbodem (agar-agar) maakt en daarop ent met sporensuspensies van een rein-cultuur of van mengsels van sporensuspensies van verschillende reinculturen van schimmels. Is de plaat geënt, dan legt men er een monster van een bepaald weefsel met het te onderzoeken conserveermiddel op (desnoods filterpapier plus conserveermiddel) en daarnaast contrôles zonder impregneermiddel. Men incubeert de cultures in de petri-schalen bij hoge vochtigheid (liefst boven 90 %) en bij ca 30°C. De beoordeling geschiedt visueel door de mate van aantasting te beoordelen (nihil - zwak - middelmatig - enz.) en ook door strookjes van het weefsel te trekken om het sterkteverlies te bepalen, telkens na een bepaald aantal dagen. Dergelijke proeven duren meestal niet langer dan twee weken.

Een variant op deze methode is, dat men niet onmiddellijk het monster op de plaat legt, doch eerst de schimmels laat ontwikkelen en pas nadat een behoorlijke begroeiing ontstaan is, de monsters aanbrengt.

De voedingsbodem kan bestaan uit moutagar, maar men geeft meestal de voorkeur aan een bodem uit agar-agar met minerale zouten, daar de schimmel dan voor haar behoefte aan organische stof voornamelijk op het materiaal, waaruit het monster bestaat, is aangewezen. Deze methode is ook geschikt voor bacteriën; men ent dan met een bacteriënsuspensie.

Voor het onderzoek van conserveermiddelen voor papier en carton heeft Shema ⁸²⁾ een nagenoeg identieke methode voor de TAPPI-Standards uitgewerkt, welke methode echter nog niet tot een officieel TAPPI-voorschrift is verheven.

Nadelen van deze methode zijn, dat men niet zulke grote monsters kan incuberen als men voor de trekproeven eigenlijk nodig heeft. Men neemt daarvoor immers liefst stroken van ten minste 15 cm lengte en $2\frac{1}{2}$ cm breedte. Vandaar dat men liever met cultuurflessen werkt, die grotere monsters kunnen bevatten.

2) Cultures in cultuurflessen

Er zijn, zoals reeds werd medegedeeld, twee methoden in Amerika uitgewerkt, die in principe verschillen door de voor de aantasting gebruikte organismen. Een andere methode is voor een soort canvas ontwikkeld door een tweetal Nieuw-Zeelandse onderzoekers ²⁵⁾. Hierbij worden stroken canvas van ca 25 cm bij $7\frac{1}{2}$ cm gesteriliseerd en onder steriele condities geïmpregneerd met het conserveermiddel. Entmateriaal werd verkregen, door een sporensuspensie te maken van een cultuur van hun test-schimmel, Stachybotrys atra (door hen eerder van aangetast canvas geïsoleerd). Deze suspensie werd met een fijne sproeier gelijkmatig op het canvas gespoten. Daarna werden de monsters om een stuk poreuze aarden pijp van $\pm$ 10 cm lengte en ca 5 cm in diameter gebonden en in een wijdmondse glazen stopfles geplaatst, waarna 60 ml vloeistof werd toegevoegd, waarvoor aanvankelijk steriel water, doch later een oplossing van voedingszouten werd genomen (bevattende 0,5 g KNO_3 , 0,1 g K_2HPO_4 en 0,02 g MgSO_4 op 100 ml water). Geïncubeerd werd bij 27°C gedurende vier weken bij gebruik van steriel water en maximaal drie weken bij gebruik van voedingsoplossing. De stroken werden op hun treksterkte beoordeeld.

Deze methode biedt o.i. geen voordelen boven de Amerikaanse methoden, waaraan wij om verschillende redenen de voorkeur geven (zie verder).

De Amerikaanse methoden (2, 3, 16, 43, 52, 54, 65, 68) maken gebruik van langwerpige platte cultuurflessen, waar gemakkelijk een strook van $15 \times 2\frac{1}{2}$ cm in geplaatst kan worden. Men maakt daarbij van verschillende systemen gebruik. Men werkt namelijk of met vaste agar-agar bodems of met voedingsoplossingen. De eerste uitgewerkte methode is beschreven door

Thom, Humfeld & Holman⁹³⁾ in 1934. Op deze methode is critiek uitgeoefend o.a. door Bertolet¹⁹⁾, die in een vergelijkende serie proeven aantoonde, dat bij begraafproeven soms sterkere aantasting optrad dan bij de laboratoriummethode. Sindsdien is de methode dan ook gewijzigd, waarbij de voorwaarden voor de aantasting gunstiger gemaakt werden. De methode van Thom c.s. blijft verder buiten beschouwing; het is voldoende, te vermelden, dat zij gebruik maakten van een agar-agar bodem met minerale zouten en dat het test-organisme Chaetomium globosum was.

Greathouse, Klemme & Barker⁵³⁾ verbeterden deze methode, o.m. op grond van de resultaten van het onderzoek van Rogers, Wheeler & Humfeld⁷⁵⁾. Deze methode berust op het gebruik van cultuurflessen, waarin een strook glasweefsel ligt, dat als een neutrale onderlaag dient voor de 15 cm lange en tot op $2\frac{1}{2}$ cm uitgerafelde, 3 cm brede stroken van het voor de onderzoeken gebruikte weefsel ("bleached 8-ounce Army duck") en dat tevens zorgt voor een gelijkmatige overdracht van het toegevoegde vloeibare cultuurmedium aan het weefsel. De vloeistof bevat 0,008 mol K_2HPO_4 , 0,003 mol $MgSO_4$ en 0,0125 mol NH_4NO_3 en verder 0,005 g $CaCO_3$, 0,005 g NaCl en 0,001 g Fe, Zn en Mn als sulfaat. Na experimenten met verschillende schimmels werden als test-organismen gekozen: Chaetomium globosum en Metarrhizium spec. (later beschreven als Metarrhizium glutinosum, doch volgens de laatste onderzoeken identiek met Myrothecium verrucaria). De flessen worden, nadat de weefselstroken geënt zijn, met sporensuspensies geïncubeerd bij 30°C en bij 90-92 % relatieve vochtigheid. Deze methode is nog herhaaldelijk toegepast en allerlei wijzigingen zijn voorgesteld. Romano⁷⁶⁾ toonde aan, dat de hoeveelheid ammoniumnitraat niet optimaal was en geeft aan, dat deze hoeveelheid moest worden opgevoerd tot ten minste 1,7 g in plaats van 1 g per liter. Anderen verkiezen in plaats van het glasweefsel een strook katoen, welke eerst na enting afzonderlijk geïncubeerd wordt, totdat zich daarop een dichte, actief groeiende schimmelmat gevormd heeft (ca 12 dagen), waarop dan pas het proefmonster wordt geplaatst, waarna opnieuw geïncubeerd wordt. Men bereikt daarmee, dat men een zeer sterke infectie van de proefstroken veroorzaakt door een actief groeiend mycelium, waardoor de beproevingsseis belangrijk verzwaaard is. Anderen gebruiken bovendien in de voedingsoplossing nog wat pepton en een organisch zout (b.v. tartraat), om de groei van de schimmels te bevorderen. Weer anderen (b.v. 65, 68) bevelen naast de genoemde test-organismen aan: Aspergillus niger en de cellulose-splitsende bacterie Cytophaga. Sommigen vervangen de strook katoen als substraat voor een schimmelmat eenvoudig door een reep filtreerpapier.

Inmiddels verkozen weer anderen (b.v. Furry & Zametkin ⁴³⁾) een infectie met mengsels van schimmels (b.v. Chaetomium met Aspergillus) of met bodemextracten, waardoor een meer "natuurlijke" infectie wordt beoogd, omdat in werkelijkheid textielmateriaal ook door meer organismen gelijktijdig wordt aangetast. Sommige onderzoekers gaan nog anders te werk. Zij begraven de proefmonsters een dag in een grondmengsel, zoals voor de versnelde begraafproeven wordt gebruikt (zie hiervoor). Daarna incubeert men de monsters als hierboven beschreven. Weer anderen passen een vast cultuurmedium toe in plaats van een voedingsoplossing.

De A.S.T.M.-Standards geven een methode (3), waarbij weer gebruik wordt gemaakt van Chaetomium en Aspergillus en van een vaste voedingsbodem, vervaardigd als volgt:

NH ₄ NO ₃	2,0 g
K ₂ HPO ₄	1,0 g
MgSO ₄ . 7 aq	0,5 g
Agar, U.S.P. granulated No.1	10-20 g
Aqua dest.	1000 ml

Geënt wordt met ongeveer 2 ml van een sporensuspensie (op een nader omschreven wijze te bereiden), nadat de weefselstroken op de agar zijn geplaatst. Men incubeert 14 dagen bij 28-30°C. Na die tijd moeten op dezelfde wijze behandelde stroken filtreerpapier, die onder dezelfde omstandigheden zijn geïnfecteerd en gekweekt, een zeer sterke begroeiing vertonen. Zeer nauwkeurige voorschriften worden gegeven voor het aanhouden van reincultures, sterilisatie enz.

De beoordeling geschiedt visueel en door vergelijking van de visuele aantasting (begroeiing) van de monsters met aangetaste, niet met conserveermiddelen behandelde, contrôlestroken en van de treksterkte met blanco's, waarvan de sterkte na de behandeling met het conserveermiddel direct wordt bepaald. Een middel is goed, als na de incubatie geen begroeiing is te zien en de sterkte niet verder dan tot 80 % van de oorspronkelijke sterkte is gedaald.

Na de verschijning van deze A.S.T.M.-Standard zijn nog herhaalde veranderingen en verbeteringen voorgesteld. Eenheid en eensgezindheid bestaat dus nog niet en het ligt voor de hand, dat de methode nog wel eens gewijzigd zal worden, vóór men er zich algemeen mee zal kunnen verenigen. Het zal vooral moeilijk zijn, de voorstanders van de "natuurlijke" infectie (met behulp van entingen met bodemextracten of na een korte begraafperiode in een grondmengsel) tevreden te stellen. Voor de volledigheid zij medegedeeld, dat men in Amerika deze verschillende methoden onderscheidt als

"pure culture test" (reincultuur-methode), "soil suspension method" (enting met bodemextract) en "soil-inoculation method" (infectie door korte begraafperiode).

3) De filterkaars-methode van Race, Rowe & Speakman

Deze methode is speciaal voor garens uitgewerkt en berust op een door Searle aangegeven principe. Men begint met een extract van paardemest, bladaarde e.d. te bereiden, waarna men deze vloeistof door een poreuze filterkaars laat verdampen. Aan de buitenkant vormt zich dan een laagje, dat veel organische stof bevat en een uitstekende voedingsbodem is voor micro-organismen. Nadat men dit een tijd heeft laten doorgaan, wordt het materiaal (garen) om de filterkaars gewikkeld. Het geheel wordt dan onder inachtneming van bepaalde voorwaarden gekweekt. Een uitvoerige beschrijving is te vinden in het artikel van Race c.s. ⁷²⁾.

Opgemerkt kan worden, dat hierbij vooral bacteriën de aantasting te weegbrengen, terwijl men in het algemeen aan proeven met schimmels de voorkeur geeft. Bovendien leent deze methode zich o.i. minder voor standaardisatie tot een standaard-onderzoekingsmethode, terwijl wij reeds over een dergelijke (Amerikaanse) methode beschikken. Om deze redenen geven wij de voorkeur aan de sub 2) genoemde methode.

Na deze beschouwing zou men zich nog kunnen afvragen, of er soms nog meer methoden zijn, die voor textiel bruikbaar kunnen zijn, dan de genoemde. Inderdaad bestaan er meer methoden, maar deze zijn nog verder van het uitgangspunt, i.c. de aantasting van een textielweefsel door micro-organismen onder gebruiksomstandigheden, verwijderd. Een dergelijke methode is de door Horsfall ⁶¹⁾ - ook voor textiel - sterk gepropageerde sporenkiemingsmethode. Het komt ons voor, dat, gezien ook het grote aantal van en de variaties in de hierboven reeds besproken methoden, het in het algemeen beslist niet aan te raden is, dergelijke systemen voor textiel toe te passen.

Behalve het onderzoek volgens de genoemde onderzoekingsmethoden past men in combinatie hiermede nog behandelingen toe, welke dienen om de duurzaamheid (permanentie) van een conserveringswijze voor textiel na te gaan. Deze behandelingen zijn uiteraard vrij elementair en berusten op uitloging in stromend water gedurende een bepaalde tijd (om de uitloging onder gebruiksomstandigheden te imiteren), bespuiting met fijne sproeiërs (als een nabootsing van de invloed van regen), verblijf in een droogstoof bij hogere temperatuur (om verlies door de verdamping sneller te doen optreden dan in normale omstandigheden) en eventueel behandeling met een overmaat zuur-

stof (om de aantasting door oxydatie aan de lucht in kortere tijd te doen plaats vinden dan bij het normale gebruik). Deze methoden zijn doorgaans nogal primitief en slechts zelden is een poging tot standaardisatie gedaan (5). Een uitvoerige bespreking kan achterwege blijven.

Delft, Augustus 1947.

PLAAT IV

Methode van het Vezelinstituut voor onderzoek van schimmelresistentie in het laboratorium (reincultuur-methode).
(Method used at the Vezelinstituut for testing resistance to fungal attack in the laboratory (pure culture method).)

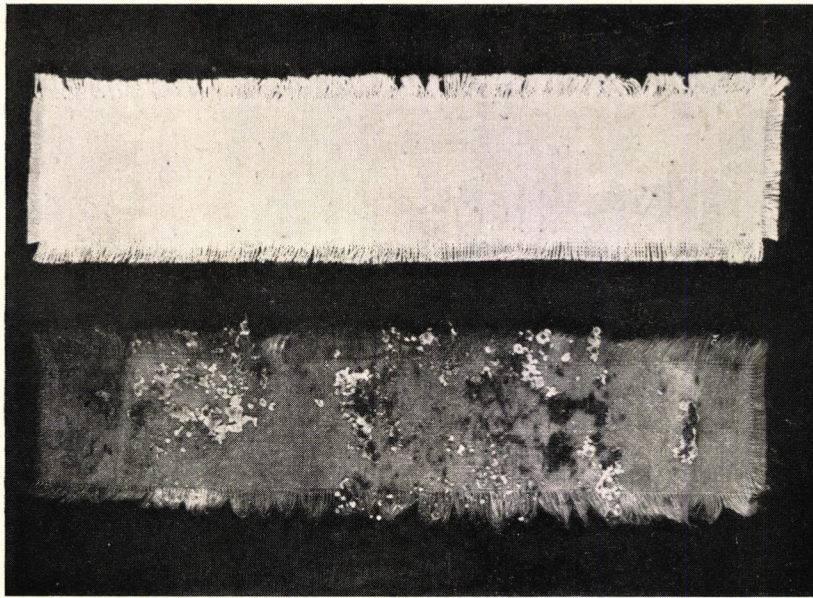


Fig. 6a. Dezelfde strook als in figuur 5d, op $\frac{2}{3}$ van de ware grootte, met daarboven een blanco strook ter vergelijking.
(The same strip as in Figure 5d, at $\frac{2}{3}$ of its natural size, and an unincubated control of the same material for comparison.)

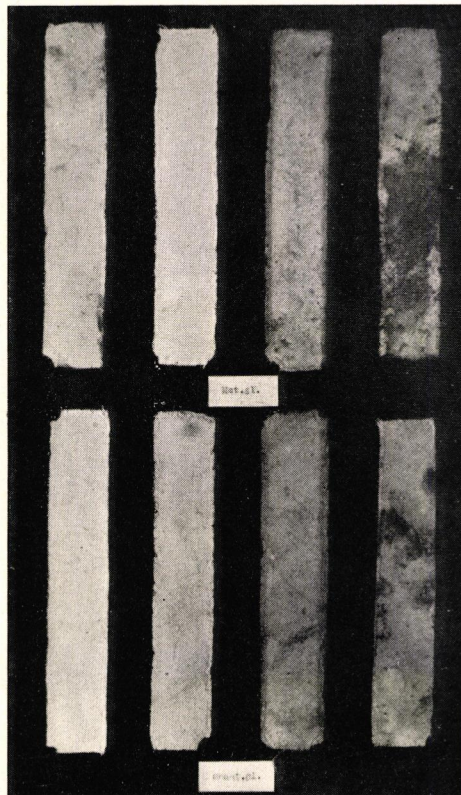


Fig. 6b. Het resultaat van enige proeven. Bovenste rij met het test-organisme *Metarrhizium glutinosum*, onderste rij met *Chaetomium globosum*. Stroken van links naar rechts resp. behandeld met: pyridylkwikacetaat, Na-pentachloorphenolaat, kopernaphtenaat, de vierde onbehandeld. Reststerkten resp.: 97, 100, 100 en 9 % (*Metarrhizium*) en 95, 100, 95 en 23 % (*Chaetomium*).
(The results of some tests. Test organisms *Metarrhizium glutinosum* (top row) and *Chaetomium globosum* (bottom row). Strips treated with (from left to right): pyridyl mercuric acetate, sodium pentachlorophenolate, and copper naphthenate, the fourth untreated. Residual strength 97, 100, 100 and 9 per cent. respectively (*Metarrhizium*) and 95, 100, 95 and 23 per cent. respectively (*Chaetomium*).)

VII. LITERATUUR +)

1. American Association of Textile Chemists and Colourists, Subcommittee on Mildew-proofing
Report on A.A.T.C.C. comparative tests for determining mildew- and rot-resistance.-
Amer.Dyest.Rep., 34, P128-135, P139-140 (1945).
2. Idem
Testing mildew- and rot-resistant textiles.-
Amer.Dyest.Rep., 35, 274-276, 282 (1946).
3. American Society for Testing Materials
Tentative method of test for: Resistance of textile fabrics to micro-organisms.-
A.S.T.M. Standards on Textile Materials, Nr. D 648 - 42 T (1942); revisie: A.S.T.M. Standards on Text.Mat. Nr. D 684 - 45 T (1945).
4. Idem
Symposium on mildew-resistance (1944).
5. Idem
Tentative method of test for: Evaluating treated textiles for permanence of resistance to micro-organisms.- A.S.T.M. Standards on Text.Mat. Nr. D 862 - 45 T (1945).
- x6. Anonymus
Adoption of standard test methods will help solve problems of rotting and mildewing.-
Text.Res., 12, 13-16 (1942). (Beschrijving van methode van Greathouse, Klemme & Barker e.a.)
- x7. Anonymus
Mildew in cotton fabrics. Antiseptics and their use. - Text.Mercury & Argus, 115, 605-607, 609 (1946).
8. Appling, J.W. & J.F.McCoy
Relative toxicity of disinfectants recommended for use in the paper industry, I-III. -
Paper Trade J., 119, 116-118 (1944); 121, 37-40 & 181-184 (1945).
9. Appling, J.W., J.F.McCoy & B.F.Shema
Studies in slime control, 1946. - Paper Trade J., 124, Tappi Section 239-250 (1947).
- x10. Armstrong, E.F.
The rot-proofing of sandbags. - Chem.& Ind., 668-674 (1941).
11. Bailey, C.H. & M.W.Weatherburn
A study of the effect of leaching on the rot-proofing of fabrics with copper naphtenate. - Amer.Dyest.Rep., 34, 457-460, 471-473 (1945).
12. Idem
The effect of weathering on rot-proofed cotton duck. - Can.J.Research, 24 F, 193-202 (1946).
13. Idem
Observations on the growth of some copper-tolerant fungi on cotton fabrics. - Amer. Dyest.Rep., 34, 247-248 (1945).

+) De met x gemerkte nummers zijn niet speciaal in de tekst vermeld.

- x14. Barail, L.C. A suggested method for thorough testing of antiseptic fabrics. - Amer.Dyest.Rep., 33, 529-536 (1944).
15. Idem Toxicity of germicides. - Amer.Dyest.Rep., 35, 521-524 (1946).
16. Barker, H.D., G.A.Great-house & P.B.Marsh The problem of standardizing test methods for mildew and rot resistant treatments of textiles. - Amer.Soc.Test.Mat., Bull.No.126, 32-34 (1944); ook in A.S.T.M.Symposium on Mildew Resistance (1944), p.1-4.
17. Bartlett, A.E. & M.Goll Does copper naphtenate oxydize cellulose? - Amer.Dyest.Rep., 34, 225-227 (1945).
18. Batson, D.M., D.J.Teunissen & N.Porges Study of a soil-burial method for determining rot-resistance of fabrics. - Amer.Dyest.Rep., 33, 423-427, 449-454 (1944).
19. Bertolet, E.C. Observations on soil-burial procedures. - Amer.Dyest.Rep., 33, 21-24 (1944); ook in A.S.T.M.Symposium on Mildew Resistance (1944), p.23-28.
20. Binns, C. The bacterial degradation of woollen felts. - Proc.Techn.Sect.Papermakers' Assoc., 25, 280 (1944).
- x21. Borghetti, H.C. Mildew proofing of cellulosic fibres. - Rayon Text.Monthly, 26, 479-481 (1945).
22. Borlaug, N.E. Resistance of various textile fibres to mildew. - Rayon Text.Monthly, 24, 416-418, 475-476 (1943).
23. Brandt, A.von Die Prüfung von pflanzlichen Faserstoffen auf Fäulnisfestigkeit. - Zellw.& Kunstseide, 2, 89-92 (1944).
24. Idem Zur Fäulnisfestmachung von Textilien, besonders Fischnetzen. - Melland Text.Ber., 25, 314-317 (1944).
25. Brien, R.M. & J.M.Dingley Rotproofing of canvas. - New Zealand J.Sci. & Technol., 27, 133-138 (1945).
- x26. Brockbank, J.C. & D.A.Oury Discussion (British Association Meetings, Dundee 1939). - J.Text.Inst., 30, P349 (1939).
27. Brown, A.E. The problem of fungal growth. - Modern Plastics, 23, 189-195, 254, 256 (1946).
- x28. Brown, C. & H.A.Harrison Some experiences in the use of organo-mercurials for slime control in paper mills. - Paper Maker & Br.Paper Tr.J., 113, TS7-8, 17-19 (1947).
- x29. Bryant, L.H. & S.Smith-White The rot-proofing of jute hessian. - Fibres, Fabrics & Cordage, 12, 33-34, 71-74 (1945).
- x30. Bryson, H.Courtney Notes on the interpretation of jute preservation experiments with special reference to naphtenic acid derivatives, especially the copper soaps (British Association Meeting, Dundee 1939). - J.Text.Inst., 30, P346 (1939).

31. "Cillium, P.E.N." Modern mildew proofing. - Text.Color., 65, 359-365, 377 (1943).
32. Colin-Russ, A. Further observations on the control of mould growth in leather and fabric materials.- Int.Soc.Leather Tr.Chem., 7, 172 (1946).
33. Dawson, T.R. Synthetic rubbers and resins resistance to micro-organisms. - J.Rubber Research, 15, 1-9 (1946).
34. Dean, J.D., W.B.Strickland & W.N.Berard The soil-burial test for rot-proofed cotton fabrics. - Amer.Dyest.Rep., 34, 195-201 (1945).
35. Dean, J.D. & R.K.Worner The degradation of untreated cotton fabrics exposed to weather in a sub-tropical climate.- Amer.Dyest.Rep., 36, 405-410, 423-424 (1947).
36. Elkin, H.A. & W.A.S.White Rot-proofing of jute (British Association Meeting, Dundee 1939). - J.Text.Inst., 30 P340-352 (1939).
37. Fargher, R.G. The incidence and control of mould and bacterial attack on textiles. - J.Soc.Dyers & Col., 61, 118-122 (1945).
- x38. Fargher, R.G., L.D.Galloway & M.E.Probert The inhibitory action of certain substances on the growth of mould fungi. - J.Text.Inst., 21, T245-260 (1930) & Shirley Inst.Mem., 9, 37-52 (1930).
39. Forster, E.E. The relation of weather to fungus diseases.- I. Bot.Rev., 1, 497-516 (1935); II. Bot.Rev., 12, 548-591 (1946).
- x40. Frear, D.E.H. A catalogue of insecticides and fungicides.- Waltham (Mass.), Ann.Cryptog.& Phytopath., Vol.7 & 8 (1947).
41. Furry, M.S. Testing mildew resistance of treated fabrics by the soil-suspension method. - Amer.Soc. Test.Mat. Symposium on Mildew Resistance (1944), p.15-22.
42. Idem Mildew-proofing capacity of natural dyes. - Rayon Text.Monthly, 27, 603-605 (1945).
43. Furry, M.S. & M.Zametkin Soil-suspension method for testing mildew-resistance of treated fabrics. - Amer.Dyest. Rep., 32, 395-398 (1943).
44. Galloway, L.D. The fungi causing mildew in cotton goods.- J.Text.Inst., 21, T277 (1930).
45. Idem The moisture requirements of mould fungi with special reference to mildew in textiles.- J.Text.Inst., 26, T123 (1935).
46. Idem The minimum moisture regain for the development of micro-organisms on jute. - J.Text. Inst., 30, T127 (1939).
- x47. Galloway, L.D. & R.Burgess Applied mycology and bacteriology. - London (1937).

- x48. Goldsworthy, M.C. & E.L.Green The fungicidal activity of phenothiazine and some of its oxydation derivatives. - *Phytopath.*, 29, 700 (1939).
49. Goldthwaite, C.F., J.McLaren & S.T.Voorhies Jr Acetylated cotton: Highly resistant to rotting. - *Text.Wld.*, 96, 115-117, 212-216 (1946).
- x50. Goodavage, J.E. Mildew-proofed cotton fabrics. - *Amer. Dyest.Rep.*, 32, 265-270 (1943).
51. Gottlieb, S. & P.B.Marsh Quantative determination of phenolic fungicides. - *Industr.Engng.Chem., Analyt.Ed.*, 18, 16-19 (1946).
52. Greathouse, G.A. & I.M.Ames Fabric deterioration by thirteen described and three new species of *Chaetomium*. - *Text. Res.J.*, 15, 223-225 (1945).
53. Greathouse, G.A., D.E.Klemme & H.D.Barker Determining the deterioration of cellulose caused by fungi. - *Industr.Engng.Chem., Analyt.Ed.*, 14, 614-620 (1942).
54. Greathouse, G.A., P.B.Marsh & H.D.Barker Evaluating fabric treatment for mildew or rot resistance by pure culture methods. - *A.S.T.M. Symposium on Mildew Resistance* (1944), p.5-14.
- x55. Hardy, E. Textile mildews. - *Text.Color.*, 65, 256, 262, 280 (1943).
56. Heyn, A.N.J. Een methode voor het verduurzamen van katoenen theeplukdoeken. - *Meded.Centr.Bur. Techn.Onderz., Afd.Nijverh., Dept Econ.Zaken*, No.16; *De Bergcultures*, 15, 528-529 (1941).
57. Idem Onderzoekingen over het vergaan en de verduurzaming van vezelproducten in Ned.-Indië, in het bijzonder zandzakken vervaardigd van roselle- en sisalvezel. - *Meded.Centr.Bur. Techn.Onderz., Afd.Nijverh., Dept Econ.Zaken*, No.18 (1941).
- x58. Hopley, M. & J.R.F.Jackson Proofing textiles against rot, mould and mildew. - *Text.Rec.*, 63, 41-42, 59 (1945).
- x59. Horner, W.F., F.R.Koppa & H.W.Herbst Mercurial fungicide wax problems. - *Industr. Engng.Chem., Ind.Ed.*, 37, 1068-1073 (1945).
60. Horsey, R.E. Hundred mills specify mildew-proofing wants. - *Text.Wld.*, 96, 123 (1946).
61. Horsfall, J.G. Quantative bioassay of fungicides in the laboratory. - *Bot.Rev.*, 11, 357-398 (1945).
62. Idem Fungicides and their action. - *Waltham (Mass.), Ann.Cryptog.& Phytopath.*, Vol.2 (1946).
63. Illman, W.I. & M.W.Weatherburn Factors effecting the development of mould on cotton fabrics and related materials. - *Amer.Dyest.Rep.*, 36, 343-344, 369-372 (1947).
64. Jarrell, T.D., L.S.Stuart & H.P.Holman Mildew-proofing khaki and other mineral dyed cotton duck with copper naphtenate. - *Amer. Dyest.Rep.*, 26, 495-500, 519-523 (1937).

65. Klemme, D.E., G.A. Great-
house, K. Bollenbacher &
S. Pope The deterioration of cotton fabric by certain micro-organisms. - U.S. Dept. Agric., Circ. No. 737 (1945).
- x66. Marsh, P.B. Salts as antidotes to copper in its toxicity to the Conidia of Sclerotinia fructicola. - Phytopath., 35, 54-61 (1945).
67. Marsh, P.B., G.A. Great-
house, K. Bollenbacher &
M. L. Butler Copper soaps as rot-proofing agents on fabrics. - Industr. Engng. Chem., Ind. Ed., 36, 176-181 (1944).
68. Marsh, P.B., G.A. Great-
house, M. L. Butler &
K. Bollenbacher Testing fabrics for resistance to mildew and rot. - U.S. Dept. Agric., Techn. Bull. No. 892 (1945).
- x69. Marsh, W.S. & A.E. Duske Mildew-proofing military fabrics. - The Bleaching, Dyeing & Finishing Handbook (Revised Ed.), McGraw Hill, New York (z.j.).
70. McNair, J.B. Gum, tannin and resin in relation to specificity, environment and function. - Amer. J. Bot., 27, 187 (1930).
- x71. Neish, A.C., G.A. Ledingham
& A.G. Mackey Dimethylglyoxime treatment for rotproofing fabrics. - Can. J. Research., 23 F, 198-201 (1945).
72. Race, E., F.M. Rowe &
J.B. Speakman The dyeing of cotton with mineral khaki. VII. The fungicidal and bactericidal efficiencies of cotton treated by various mineral khaki processes. - J. Soc. Dyers & Col., 61, 310-321 (1945).
- x73. Idem VIII. Incorporation of copper with chromium and iron in mineral khaki for production of an effective fungicide and bactericide. - J. Soc. Dyers & Col., 62, 9-19 (1946).
- x73a. Idem IX. Effect of exposure to weathering agencies on yarns pigmented with copper, chromium and iron compounds. - J. Soc. Dyers & Col., 62, 19-29 (1946).
74. Roberts, J.W. Recent developments in fungicides. Spray materials. - I. Bot. Rev., 2, 586-600 (1936); II. Bot. Rev., 12, 538-548 (1946).
75. Rogers, R.E., H.G. Wheeler
& H. Humfeld Physical and chemical changes produced in bleached cotton duck by Chaetomium globosum and Spirochaeta cytophaga. - U.S. Dept. Agric., Techn. Bull. No. 726 (1940).
76. Romano, F.R. The effect of nitrogen on the growth of Chaetomium globosum on cotton canvas. - Amer. Dyest. Rep., 35, 363-364, 375-376 (1946).
- x77. Ruschmann, G. & H. Bartram Untersuchungen über den Verderb von Flachsfasern und Leinengarnen durch bakterielle und pilzliche Schädlinge. - Zbl. Bakt., II, 102, 300-324, 365-387 (1940).
78. Schönleber, K. Die Zerstörung von Flockenflachsfasern durch Bakterien und Pilze. - Die Bastfaser, 2, 88-92 (1942).

79. Schönleber, K. Untersuchungen über den zerstörenden Einfluss von Mikroorganismen auf verschiedenartig gelagerte künstliche Fasern. - Zellwolle, Kunstseide, Seide, 46, 336-348 (1941).
80. Idem Untersuchungen über den zerstörenden Einfluss von Mikroorganismen auf verschiedenartig gelagerte Bastfasern, I & II. - Die Bastfaser, 3, 111-116 (1943) & 4, 13-23 (1944).
81. Schweisheimer, W. Skin troubles from textiles. - Text.Color., 66, 69-70 (1944).
82. Shema, B.F. Method for evaluating the fungicidal properties of treated paper and paperboard. - Paper Trade J., 123, 137-138 (1947).
83. Siu, R.G.H. Fundamental aspects of the prevention of the microbiological degradation of cotton textiles. - Amer.Dyest.Rep., 36, 320-323 (1947).
84. Smith, G. Moulds and tropical warfare. - Endeavour, 5, 110-115 (1946).
85. Snow, D., Crichton, M.H.G. & N.C.Wright Mould deterioration of feeding-stuffs in relation to humidity of storage.
I. The growth of moulds at low humidities.
II. The water uptake of feeding-stuffs in relation to humidity of storage.
III. The isolation of mould species from feeding-stuffs stored in different humidities. - Ann.Applied Biol., 31, No.2, 102-110 & 111-120 (1944); 32, No.1 (1945).
- x86. Soderberg, F.A. The mildewproofing of paper mill felts. - Paper Trade J., 122, 281-282 (1946).
87. Sowa, F.J. Deleterious effects of fungi. - Rayon Text. Monthly, 27, 91-93, 257 (1946).
88. Stille, B. Der Mikrobielle Verderb getrockneter Lebensmittel in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit. - Vorratspflege u.Lebensm. Forschg, 5, 403 (1942).
89. StGeorge, R.A. & Margaret S.Furry The resistance of treated cotton fabric to attack by termites and micro-organisms. - Amer.Dyest.Rep., 35, 207-210 (1946).
- x90. Techn.Afd. T.N.O. Rapporten Nos. 167, 207, 441, 727, 840 & 1006.
- x91. Thaysen, A.C. & H.J.Bunker The microbiology of cellulose, hemicelluloses, pectin and gums. - London (1927).
92. Thaysen, A.C., H.J.Bunker, K.R.Butlin & L.H.Williams The effect of climatic exposure on textile fibres and fabrics. - Ann.Applied Biol., 26, 750-781 (1939).
93. Thom, C., H.Humfeld & H.P.Holman Laboratory tests for mildew resistance of outdoor cotton fabrics. - Amer.Dyest.Rep., 23, 581-586 (1934).

- x94. Towner, J.C. Rot-proofing textiles. - Text.Color., 65, 415-418 (1943).
- x95. Idem New process prevents mildew attacking textiles. - Text.Color., 66, 61-62 (1944).
96. Turner, J.S., E.I. McLennan, J.S. Rogers & E. Matthaei Tropic proofing of optical instruments by a fungicide. - Nature, 158, 469-472 (1946).
97. Tweedie, A.S. & C.H. Bailey The preservation of cordage. - Can.Text.J., 61, 31-32, 34, 38 (1944).
98. Verrall, A.F. The control of fungi in lumber during air-seasoning. - Bot.Rev., 11, 398-415 (1945).
- x99. U.S. Army Specifications Mildewproofing of fabrics, threads and cordage. Copper processes. - No.100-117, February (1944).
- x100. Wälchli, O. Textilschäden durch Pilze und Bakterien, besonders auf Zellulosefasern. - Textil-Rundschau, 1, 35-41 (1946).
- x101. Wersmirzowsky, O. Zur Frage der Widerstandsfähigkeit von Flachs- und Hanfgeweben gegenüber Witterungseinflüssen und Fäulniserregern. - Melliland Text.Ber., 21, 12-14 (1940).
102. Zentmeyr, G.A. Inhibition of metal catalysis as a fungistatic mechanism. - Science, 100, 294-295 (1944).
- x103. Zuck, R.K. & W.W. Diehl On fungal damage to sun-exposed cotton duck. - Amer.J.Bot., 33, 374-382 (1946).

VIII. NAGEKOMEN LITERATUUR

Na afsluiting van het manuscript werden nog verschillende artikelen over het conserveren van textiel en analoge onderwerpen aangetroffen, die niet meer in de tekst konden worden verwerkt. De belangrijkste volgen hieronder met een korte vermelding van de inhoud.

Bayley, C.H. & M.W. Weatherburn. The rotproofing efficacy of metallic naphtenates. - Can.J.Research, 25 (F), 209-220 (1947).

Metaalnaphtenaten van zink, koper, cadmium, ijzer, lood, kwik, chroom en zilver werden onderzocht op hun conserverende werking voor textiel, en wel afzonderlijk en in binaire en ternaire mengsels. De concentratie van het metaal was in alle gevallen ca 0,2 % op het vezelgewicht, dus b.v. 0,2 % Cu, 0,2 % Zn enz., 0,1 % Cu + 0,1 % Zn, 0,1 % Cu + 0,1 % Hg enz., 0,07 % Cu + 0,07 % Hg + 0,07 % Ag, 0,07 % Zn + 0,07 % Pb + 0,07 % Hg enz. Het bleek, dat Cr en Fe als naphtenaat weinig conserverende werking bezitten en dus buiten beschouwing kunnen blijven. Bij de overige was de werking van binaire mengsels veel beter dan van de afzonderlijke componenten, en van ternaire in bepaalde combinaties nog beter dan van de binaire. Merkwaardig en voor de practijk van veel belang is de belangrijke verhoging van de resistentie tegen uitlogen bij binaire en ternaire mengsels. Aanbevolen wordt daarom, bij gebruik van kopernaphtenaat als conserveermiddel kwiknaphtenaat toe te voegen, daar de fungicide werking beter is en bovendien het koper veel langzamer wordt uitgeloozd.

Bayley, C.H. & M.W. Weatherburn. The effect of weathering on rotproofed cordage. - Amer.Dyest.Rep., 35, 218, 235-236 (1946).

Berk, S. The resistance of treated felt gasket materials to fungus attack. - Amer.Dyest.Rep., 36, 541-543 (1947).

Berk, S. Fungus-proofing automotive cork gaskets. - A.S.T.M.Bull.No.145 (Maart 1947).

Studies over het conserveren van pakkingsmateriaal met diverse middelen. Het voornaamste resultaat is, dat G4 (dihydroxydichloordiphenylmethaan) voor zuiver wollen vilt het beste conserveermiddel is, daar het substantief is voor wol, echter niet voor cellulosevezels.

Dean, J.D. & R.K. Wormer. The degradation of untreated cotton fabrics exposed to weather in a sub-tropical climate. - Amer.Dyest.Rep., 36, 405-410, 423-424 (1947).

Een uitvoerige studie over het verweren van katoen onder invloed van het zonlicht en andere klimaatomstandigheden naast schimmels. Verschil in gedrag tussen gebleekte en ongebleekte katoen. Gebleekte katoen wordt niet zo snel aangetast, maar wordt naderhand zwakker dan ongebleekte katoen, die het dus langer uithoudt (vermoedelijk door grotere beginsterkte).

Harmsen, G.W. Onderzoekingen over de aërobe cellulose-ontleding in den grond. - Diss. Wageningen (1946).

Uitvoerige studie over omzettingen van cellulose in de bodem. Speciaal bacteriologisch uitgewerkt.

Illman, W.I. & M.W. Weatherburn. Factors effecting the development of mould on cotton fabrics and related materials. - Amer. Dyest. Rep., 36, 343-344, 369-372 (1947).

Uitvoerige studie van omstandigheden, waaronder schimmelgroei op textiel optreedt, door vochtgehalte- en temperatuurseries te onderzoeken. Het minimum relatieve vochtgehalte voor schimmelontwikkeling hangt van de temperatuur af.

Marsh, P.B. Mildew- and rot-resistance of textiles. - Text. Res. J., 17, 597-615 (1947).

Samenvattend overzicht, dat geen nieuwe gezichtspunten opent. Waardevol vanwege de 142 literatuurverwijzingen en bespreking daarvan.

Romano, F.R. Spore-rain technique for mildew resistance testing. - Amer. Dyest. Rep., 36, 651-653, 675 (1947).

Een nieuw principe voor een standaardtest. Schimmels worden geënt op agar-bodem, die op het deksel van een Petri-schaal is aangebracht. Op de bodem van de schaal wordt een blokje van geribbelde poreus aardewerk gelegd, waar een proeflapje omheen gewikkeld is. Blokje en lapje worden vochtig gehouden door 10 ml van een oplossing van voedingszouten, die ook de in de praktijk optredende uitloging nabootst. De sporen regenen van de cultuur op het lapje neer. Volgens Romano is het niet nodig, de lapjes te enten (maar hij doet het wel). Voordelen boven andere methoden zijn, dat door het geribbelde blokje de lucht van beide zijden tot het lapje toe kan treden, dat men geen agar bij de proeflapjes heeft (agar maakt sommige biociden inactief) en dat door het blokje de lapjes goed op hun plaats gehouden worden, zodat ze niet kunnen krullen.

Anonymus. Mistolenes et Mistox. Imperméabilisation et protection biologique des fibres animales et végétales. - De Meester Verver - Nieuwwasscher - Le Maître Teinturier - Dégraisseur, No. 5, Juli (1947).

Min of meer populaire beschrijving van enkele middelen, die zowel waterafstotend als conserverend werken.

Trikojus, V.M. Chemistry of sodium-ethyl-mercuri-thiosalicylate. - Nature, 158, 472-473 (1946).

Beschrijving van een nieuwe organische kwikverbinding, welke in zeer lage concentraties werkzaam is en o.m. toepassing kan vinden voor conservering van optische instrumenten (vgl. lit. 96).

IX. SUMMARY

A survey of the recent literature on the microbiological degradation of textile materials was compiled.

Various factors affecting the growth of micro-organisms on textiles, such as the influence of moisture, of temperature, of the nature of the fabric, and of the service conditions, were discussed. The necessity of protection against damage by micro-organisms was emphasised.

The methods of preservation of textiles against microbiological attack were dealt with, especially the application of antibiotic preservatives. The requirements for an ideal preservative were mentioned and the properties, the respective merits and disadvantages of the existing commercial fungicides and bactericides for textile materials were amply considered.

In addition, the methods for determining the amount of microbiological damage and the effectiveness of preservatives were compared, their respective merits and possible applications being taken into consideration. It was pointed out that the various test methods often yield different results and that a method has to be carefully chosen in accordance with the aim of the investigation in question, such as the estimation of the effectiveness of a given antibiotic preservative under certain service condition (the material to be protected being either exposed to severe attack or only to mild infection), the rate of permanence of the preservation (the protection being wanted only temporarily or as permanent as possible), the determination of the minimum effective dosage of a given preservative under certain service conditions, etc.

The advantages and disadvantages of the use of either pure cultures of certain micro-organisms or natural infection with an assortment of microbes were discussed and the probably greater replicability of the pure culture methods was pointed out.

Future work on this subject by the Vezelinstituut is announced.