

# Abschlussbericht

## Analytische Verifizierung der Verarbeitung von Baumwolle zur Evaluierung der Machbarkeit einer Herkunftsdatenbank von Textil-Baumwolle

### - Textiltracker -

Markus Boner<sup>1</sup>, Sabine Hofem<sup>1</sup>, Michael Korger<sup>2</sup>, Maike Rabe<sup>2</sup>, Karin Ratovo<sup>2</sup>, Stefan Ziegler<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Agroisolab GmbH

<sup>2</sup> Hochschule Niederrhein, Forschungsinstitut für Textil und Bekleidung (FTB)

<sup>3</sup> WWF Deutschland



06/02		<b>Projektkennblatt</b> der <b>Deutschen Bundesstiftung Umwelt</b>			
Az	<b>37085-01</b>	Referat	Fördersumme <b>104.630,- €</b>		
<b>Antragstitel</b>	Analytische Verifizierung der Verarbeitung von Baumwolle zur Evaluierung der Machbarkeit einer Herkunftsdatenbank von Textil-Baumwolle – Textiltracker				
<b>Stichworte</b>	Baumwolle, Textilien, Verarbeitung, Herkunft, Isotope, Rückverfolgung, Elementanalyse, Datenbank				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
<b>12 Monate</b>	<b>23.04.2021</b>	<b>30.06.2022</b>	<b>1</b>		
Endbericht	<b>1</b>				
<b>Bewilligungsempfänger</b>	Agroisolab GmbH Prof. –Rehm- Straße 6 52428 Jülich			Tel	02461/ 931 34 10
<b>Projektleitung</b>	Dr. Markus Boner				
<b>Bearbeitende:</b>	M. Boner, S. Hofem, M. Korger, M. Rabe, K. Ratovo, S. Ziegler				
<b>Kooperationspartner</b>	Hochschule Niederrhein Reinarzstraße 49 47805 Krefeld	Forschungsinstitut für Textil und Bekleidung (FTB) Standort Mönchengladbach: Webschulstr. 31 41065 Mönchengladbach			
<b>Zielsetzung und Anlass des Vorhabens:</b>					
In einem „Proof of Concept“ wurde ausgetestet, ob die Signaturen der stabilen Isotope der Bioelemente (COHNS) in verarbeiteter Baumwolle (Textilien) weiterhin geeignet sind, geografische Herkunftsinformationen zu liefern. Dazu wurden Baumwollreferenzen verschiedenen typischen Verarbeitungsprozessen unterworfen und die Einflüsse auf die stabilen Isotope der Bioelemente ausgetestet.					
<b>Zusammenfassung der Arbeitsschritte:</b>					
Das Projekt setzt sich aus 4 Arbeitsschritten zusammen, welche 1. Die Probennahme, 2. Die Verarbeitung der Baumwolle, 3. Die Analytik und 4. Die Evaluation / Statistik / Außendarstellung umfassen. Die Probennahme und Verarbeitung wurde im Wesentlichen von der Hochschule Niederrhein ermöglicht. So konnten deren Kontakte genutzt werden, die notwendigen Referenzen zur Durchführung des Projektes zu erhalten. Darauf aufbauend wurden zehn unterschiedliche Verarbeitungsschritte der Referenzbaumwolle durchgeführt. Die Agroisolab GmbH hat sowohl die Entwicklung der Extraktionsprotokolle als auch die Analytik insbesondere die Stabil-Isotopen-Analytik übernommen und abschließend die Evaluation der Ergebnisse durchgeführt. Neben der Analyse der verarbeiteten Baumwolle wurde zeitgleich eine erste Herkunftsdatenbank für Baumwolle angelegt.					
<b>Kurzergebnisse und Diskussion:</b>					
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Die Extraktion mit Dichlormethan und Methanol ist im Vergleich ein optimaler Ansatz die verarbeitete Cellulose zur Messung vorzubereiten.</li> <li>• Bei den typischen Grund-Verarbeitungsstufen d.h. Waschen, Kochen, Bleichen und Färben ist in der Regel kein Verarbeitungseffekt in den Isotopenmustern von Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff nachweisbar.</li> </ul>					



- Das entwickelte Extraktion-Protokoll ist effektiv, um eingetragene Chemikalien/Materialien insbesondere Pigmente oder Harnstoff-Derivate (Pflegeleicht) zu minimieren (Kohlenstoff) bzw. zu eliminieren (Wasserstoff, Sauerstoff).
- Die Aufarbeitung von Flammenschutzproben ist derzeit als problematisch zu bewerten. So sind die Isotopenwerte von Sauerstoff insbesondere beim permanenten Flammenschutz stark maskiert. Dies ist eine Auswirkung des eingetragenen Phosphats durch die Flammenschutzrüstung, welche derzeit nicht reversibel ist.
- Die Isotopensignatur von Stickstoff ( $\delta^{15}\text{N}$ ) kann nur in den ersten Verarbeitungsstufen (Waschen, Kochen, Bleichen, Merzerisieren) der Baumwolle genutzt werden. Insbesondere die typischen stickstoffhaltigen Färbungen (Azo-Farbstoffe) maskieren die Signatur vom Stickstoff irreversibel.
- Die Isotopensignaturen des Schwefels sind derzeit nach der Verarbeitung der Baumwolle nicht mehr nutzbar.
- Das quantitative Screening der Multi-Element-Zusammensetzung (z.B. Rb) ist nach dem derzeitigen Kenntnisstand nicht geeignet, in verarbeiteter Baumwolle als zusätzlicher Herkunftsindikator genutzt werden zu können. Schon die erste Aufarbeitung (Waschung) kann zu signifikanten Änderungen der Zusammensetzung führen.
- Die  $\delta^2\text{H}$  Isotopensignaturen in der nitrirten Cellulose sind derzeit aufgrund der unspezifischen Variation für eine Herkunftsbestimmung in verarbeiteten Textilien nicht nutzbar.
- Basis Verarbeitungsschritte, wie Waschen, Kochen, Bleichen und Merzerisieren haben keinen signifikanten Einfluss auf die Isotopensignaturen von Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff (COHN). Eine komplexere Ausrüstung der Textilien bzw. ein größerer Eintrag von Fremdsubstanzen erschweren zwar die Herkunfts-differenzierung, die Herkunftssignatur ist jedoch in der Regel nicht vollständig aufgehoben.
- Die Auswertung der ersten Herkunftsdatenbank für Baumwolle mit 100 Referenzen aus 17 Ländern zeigt, dass eine gute Diskriminierungsgrundlage (90 %) gegeben ist, die stabilen Isotope zur Herkunftsüberprüfung einzusetzen.

**Fazit:** Im Projekt konnte bestätigt werden, dass die stabilen Isotope auch nach der Verarbeitung der Baumwolle weiterhin robuste Herkunftssignaturen liefern. Jedoch werden diese Herkunftssignaturen insbesondere durch komplexere Ausrüstung bzw. Eintrag von Fremdsubstanzen vermehrt maskiert. Dies kann durch eine angepasste Extraktion zumindest minimiert werden. Die Grundlagen des Aufbaus einer Herkunftsdatenbank für Baumwolle und deren Textilien sind entsprechend gegeben.

## Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt.....	2
Aufgabenstellung: .....	5
Probenbereitstellung: .....	6
Gezielte Beschaffung von Baumwollproben .....	6
Kontrollierte Verarbeitung von Baumwollflocke bzw. -garn (chemisch / mechanisch) .....	8
Grundlagen der Analytik .....	15
Die stabilen Isotope der Bioelemente.....	15
Das elementare Fingerprinting .....	16
Material und Methoden.....	16
Auswahl der Referenzproben zur Aufarbeitung .....	17
Originärer Probensatz (1) .....	18
Apolarer Probensatz (2) .....	18
Polarer Probensatz (3).....	18
Nitrierter Probensatz (4) .....	18
Besondere Aufarbeitungsschritte für Schwefel .....	19
Die Stabil-Isotopen und RFA Messtechnik .....	20
Isotopen-Massenspektrometrie (IRMS).....	20
Bestimmung der Elemente durch RFA Messung.....	21
Ergebnisse und Diskussion .....	22
Vergleich der beiden Extraktions-Methoden mit Hilfe des Datensatzes 2 (apolare Extraktion) und Datensatz 3 (apolare + polare Extraktion) .....	22
Bewertungsgrundlagen zur Evaluierung möglicher Verarbeitungseffekte auf die Stabil-Isotopen-Signaturen.....	22
Einfluss der Verarbeitung auf die verschiedenen Isotopensignaturen von $\delta^2\text{H}$ , $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ im Vergleich der direkten Testproben (Satz 1) zu den extrahierten Testproben (Satz 3).....	24
Einfluss der Verarbeitung auf die verschiedenen Isotopensignaturen von $\delta^{15}\text{N}$ und $\delta^{34}\text{S}$ im Vergleich der direkten Testproben (Satz 1) zu den extrahierten Testproben (Satz 3)..	28
Einfluss der Verarbeitung auf die verschiedenen Isotopensignaturen von $\delta^2\text{H}$ (nitriert) im Vergleich der direkten Testproben (Satz 1) zur den extrahierten Testproben (Satz 3).....	29
Einfluss der Verarbeitung auf das elementare Fingerprinting.....	30
Einfluss der Verarbeitung auf die Herkunftsdifferenzierung.....	30
Aufbau einer ersten Datenbank zur Herkunftsbestimmung von Baumwolle.....	32
Ausbau und Ausblick des erreichten Kenntnistandes.....	33
Danksagung .....	34
Referenzen .....	35

## Aufgabenstellung:

Transparenz in globalen Märkten ist heute zu einer bedeutsamen Komponente geworden, so dass die Waren hinsichtlich ihrer Qualität, der Herstellungspraxis, der Ressourcennutzung als auch der unerwünschten Kinder- und Zwangsarbeit bewertet werden können.

Dabei ist Rückverfolgbarkeit ein wichtiger Aspekt für die zurzeit noch fehlende Transparenz in der textilen Verarbeitungskette, um den wahren Ursprung der textilen Rohstoffe nachweisen zu können.

Sicherlich ist der Herkunftsbeweis für Baumwolle als eine der weltweit wichtigsten Naturfasern bedeutsam, da speziell der konventionelle Anbau von Baumwolle mit seinem hohen Wasser-, Dünger- und Pestizidverbrauch teilweise verheerende soziale und ökologische Auswirkungen für die Anbaugelände hat. Zudem wird im weltweiten Durchschnitt ein Großteil des Wasserverbrauchs für den Anbau und die Verarbeitung von Baumwolle als „virtuelles Wasser“ in andere Länder exportiert, was maßgeblich zum (externen) Wasserfußabdruck einzelner EU-Staaten inkl. Deutschlands beiträgt.

Heute erhält die Rückverfolgbarkeit einen noch höheren Stellenwert, denn durch das US-amerikanische Importverbot für Baumwolle aus der chinesischen Provinz Xinjiang im Mai 2022 ist die Einfuhr von mehr als 20 % der weltweiten Baumwollproduktion bzw. deren Produkten (Textilien) in die USA verboten.

So wird in Xinjiang, der Heimat der muslimischen Minderheit der Uiguren, auf einer Fläche von 22.000 qm etwa 85 % der chinesischen Baumwolle angebaut – was einem Fünftel der weltweiten Produktion entspricht.

Diese Baumwolle wird in Zwangsarbeit größtenteils noch immer von Hand gepflückt und damit ist das Verbot der USA eine logische Reaktion.

Entsprechend kommen analytischen Verfahren sowie wissenschaftlichen Erkenntnissen, die Möglichkeiten zur Herkunftsverifizierung von Baumwolle und Textilien bieten, eine enorme Bedeutung zu.

Das Projekt Textiltracker dient als „Proof of Concept“ diese Möglichkeiten auszutesten, Einflüsse der Verarbeitung zu charakterisieren und gegebenenfalls zu eliminieren. Schlussendlich sollen die Grundlagen erarbeitet werden, um eine internationale Datenbank zur Herkunftsüberprüfung von Textilien zu initiieren.

So wurde in Zusammenarbeit mit dem Forschungsinstitut für Textil und Bekleidung der Hochschule Niederrhein (FTB) vorgetestete Baumwolle unterschiedlichen Textilaufarbeitungen unterzogen, wie sie ebenfalls in der Industrie durchgeführt werden. Die verschiedenen Aufarbeitungsschritte der Baumwolle umfassen dabei das einfache Waschen bis zur Ausrüstung mit permanenten Flammschutz. Insgesamt standen 10 verschiedene Verarbeitungsschritte im Fokus des Projektes.

## Probenbereitstellung:

### *Gezielte Beschaffung von Baumwollproben*

Bei der Auswahl der zu verarbeitenden Baumwolle waren für die Beschaffung unterschiedliche Kriterien zu berücksichtigen:

1. Unterschiedliche Baumwollproben aus verschiedenen Ländern, um in der Stabilisotopen-Analyse ein möglichst breites Spektrum der chemischen Signaturen für die unterschiedlichen Baumwollanbaugebiete zu erreichen
2. Detaillierte Kennzeichnung des Anbaugebiets, was bei großen Anbaugebieten (wie z. B. in Brasilien oder USA) schwierig sein kann
3. Wahl zwischen konventioneller Baumwolle und Biobaumwolle
4. Variation der Baumwollproben aus einer Region hinsichtlich Erntejahren oder verschiedenen Erntechargen aus einem Erntejahr

Nach ersten Stabilisotopen-Messungen kommen für die textile Weiterverarbeitung nur die Baumwollproben mit „markanten“ Herkunftssignaturen in die engere Auswahl, also mit Stabilisotopen-Analysewerten, die erkennbare Unterschiede zueinander aufweisen. Gemäß Punkt 2 sind letztendlich kleinere Anbaugebiete vorzuziehen. Bei der Wahl zwischen Biobaumwolle und konventioneller Baumwolle bietet die Biobauwolle aufgrund ihrer höheren Markttransparenz hinsichtlich der Angabe ihrer Herkunft mehr Sicherheit. Punkt 4 ist unerlässlich, um eine belastbare statistische Auswertung vornehmen zu können.

Es war nicht schwierig, kleine Mengen (ca. 50 g) von unterschiedlichen, regio-spezifischen Baumwollproben zu beziehen. Diese reichten aus, um zunächst die Isotopenprüfung auf die Ursprungsflocke vorzunehmen, waren jedoch zu gering, um damit die weiteren textilen Prozesse abbilden zu können.

Für die notwendigen Weiterverarbeitungsschritte der Baumwolle wurden nach vielen Recherchen und Gesprächen mit der Baumwollbörse Bremen, unterschiedlichen Baumwollanbietern und Baumwolle verarbeitenden Textilfirmen, Biobaumwolle aus Uganda und Kirgisistan selektiert. Aus beiden Ländern standen ausreichende Baumwollmengen aus unterschiedlichen Jahren in Form von Baumwollflocken oder paraffinierten Baumwollgarnen (Spulen) zur Verfügung (s.

Tabelle 1).

**Tabelle 1: Übersicht der Baumwollproben aus Uganda und Kirgisistan.**

Land	Aufmachung	Jahr	Ergebnis der Stabilisotopen-Analyse
Uganda	Flocke	2020	Flocke aus 2020 und Garne aus 2019 & 2018 zeigen ähnliche Werte; Garn aus 2019 geht in die Weiterverarbeitung; Garne aus 2016 & 2009 zeigen unterschiedliche Werte auf und gehen beide in die Weiterverarbeitung
	1 Spule Strickgarn Nm 50/1	2019	
	1 Spule Strickgarn Nm 50/1	2018	
	1 Spule Strickgarn Nm 50/1	2016	
	1 Spule Strickgarn Nm 50/1	2009	
Kirgisistan	3 Spulen Strickgarn Nm 50/1	2019	Alle 3 Spulen zeigen ähnliche Werte; eine Spule aus 2019 und das Faserband aus 2020 gehen in die Weiterverarbeitung
	Flocke und das daraus entstandene Faserband	2020	

Bei der Baumwollflocke handelt es sich um die rohe Baumwolle, die nur dem Entkörnungsprozess unterzogen wurde. Das Baumwollgarn hat hingegen schon eine mechanische Verarbeitung während des Spinnerei-Prozesses durchlaufen und wurde für den Strickprozess paraffiniert.

Bei der vorlaufenden Stabil-Isotopen-Analyse konnte zwischen Baumwollflocke und paraffiniertem Garn kein Unterschied festgestellt werden. Sowohl die mechanische Beanspruchung als auch die Paraffinbehandlung scheinen keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Isotopenmessung zu nehmen.

Aus

Tabelle 1 geht hervor, dass für die textile Weiterbearbeitung fünf unterschiedliche Qualitäten herangezogen wurden: die Baumwolle aus Uganda (aus den Jahren 2009, 2016 und 2019) und aus Kirgisistan (aus den Jahren 2019 und 2020).

### **Kontrollierte Verarbeitung von Baumwollflocke bzw. -garn (chemisch / mechanisch)**

Ziel dieses Projektes ist es, den möglichen Einfluss insbesondere der chemischen Verarbeitung der Baumwollfaser auf die gewählte Analytik auszuarbeiten. Der Einfluss der Verarbeitung wurde mit verschiedenen definierten Verarbeitungsschritten aus der Textilherstellung, in erster Linie aus der Textilveredelung überprüft. Diese Verarbeitungsschritte spiegeln nicht die Gesamtheit aller möglichen Textil-Verarbeitungsschritte wider, bilden jedoch die wesentlichen und marktrelevanten in der Baumwolltextilindustrie ab. Sie gehen dabei mit zum Teil erheblichem Chemikalieneinsatz und einer Zunahme des Gewichtsanteils der Baumwollware einher, was die Werte der Stabilisotopen-Analyse merklich beeinflussen kann.

Die chemischen Behandlungsprozesse in der textilen Baumwollkette werden hauptsächlich auf der fertigen textilen Fläche, wie z. B. Gewebe oder Gestrick durchgeführt. Eine gewebte Fläche herzustellen wäre aufgrund des benötigten Kettbaums zu kostspielig und zeitaufwendig gewesen. Für die einjährige Projektlaufzeit und passend zu den Arbeiten im Laborformat bot sich an, eine gestrickte Fläche mittels einer kleinen Rundstrickmaschine herzustellen (Modell TK-83-L, Fa. Harry Lucas, Maschinenfeinheit E24, s. Abbildung 1).



**Abbildung 1: Rundstrickmaschine TK-83-L der Fa. Harry Lucas, Maschinenfeinheit E24 (links) und die damit erhaltene Schlauchware (rechts).**

Die kleine Rundstrickmaschine benötigt nur eine Garnspule (mit einer Garnfeinheit um Nm 40-50), um einen Schlauch mit einer Breite von ca. 10 cm herzustellen. Die gestrickte Ware kann dann je nach ausgewählter Ausrüstung als Schlauchware oder Breitware (durchgeschnittener Schlauch) behandelt werden. Lag noch kein Garn, sondern ein Faserband vor (wie bei der Kirgisistan-Baumwolle aus dem Jahr 2020), wurde das Faserband zuerst im Rotorspinnverfahren zum Garn versponnen (s. Abbildung 2).



**Abbildung 2: Garnherstellung aus einem Faserband auf der Rotorspinmaschine von Oerlikon / Schlafhorst (Autocoro 480).**

Somit wurde ein Rotorgarn der Feinheit Nm 40/1 hergestellt, aus dem wiederum eine Schlauchware gestrickt wurde.

Insgesamt wurde aus jeder der fünf Baumwollqualitäten ca. 11-15 m Schlauch hergestellt, der für die weiteren chemischen Verarbeitungsprozesse eingesetzt wurde. Da für die Stabilisotopen-Analyse etwa 20 g Baumwolle benötigt werden, reichten Substratproben von ca. 75 cm Rohlänge aus.

Grundsätzlich durchlaufen Textilien im Veredelungsprozess folgende Prozesse:

1. Vorbehandlungen
2. Färbung
3. Nachbehandlungen (meistens eine Ausrüstung mit bestimmter Funktion)

Im Fall von Baumwolltextilien kann die Vorbehandlung eine milde Wäsche, ein Abkochen mittels Natronlauge, eine Bleiche oder auch ein Merzerisieren bedeuten. Hierbei handelt es sich um subtraktive Prozesse (Abziehprozesse), durch welche die chemische Signatur der Baumwolle verändert werden kann. Die milde Wäsche reinigt die Baumwolle von den größten Verunreinigungen. Ein alkalisches Abkochen löst zusätzlich Schalteile und Begleitstoffe wie Fette/Wachse, Pektine, Proteine und Reste von bei der Anzucht aufgebrauchten Chemikalien. Eine Bleiche beseitigt die natürliche gelbliche/gräuliche Farbe der Baumwolle und erhöht ihren Weißgrad. Sie wird insbesondere dann benötigt, wenn das Textil später einer hellen Färbung unterzogen wird. In der Industrie werden Abkochen und Bleichen oft zusammen durchgeführt.

Beim Merzerisieren werden Baumwollfasern unter Zugspannung der Einwirkung konzentrierter Natronlauge ausgesetzt. In der Praxis wird zwischen Kaltmerzerisieren, Heißmerzerisieren und einer Kombination aus beiden unterschieden. Bei allen Verfahren kommt es zu einer Strukturveränderung: Durch das Aufquellen der Fasern verändert sich der Faserquerschnitt von nierenförmig zu rund, und die Länge der Faser verringert sich. Dies hat zur Folge, dass die Baumwollfaser einen seidenartigen, waschbeständigen Glanz bekommt sowie eine bessere Anfärbbarkeit, eine höhere Festigkeit und eine bessere Dimensionsstabilität aufweist. Das Merzerisieren kann sowohl am Garn als auch an der textilen Fläche stattfinden (Gewebe oder Gestrick).

Bei der Färbung und den Nachbehandlungen handelt es sich um additive Prozesse (Aufziehprozesse), bei denen der Baumwolle Fremdchemikalien zugefügt werden, die einen deutlichen Einfluss auf die ursprüngliche Baumwollsignatur nehmen können. Baumwolltextilien können mittels Direkt-, Küpen- oder Reaktivfarbstoffen gefärbt werden. Das Färben mit Direktfarbstoffen ist zwar kostengünstig, zeigt aber weniger gute Waschechtheiten, da die Faser- / Farbstoffbindung leicht aufzuspalten ist. Küpenfarbstoffe kommen aufgrund ihrer sehr guten Kochwaschechtheiten im Bereich Berufsbekleidung zum Einsatz. Beim Reaktivfärben geht der Farbstoff eine echte chemische Bindung zur Faser ein. Das Farbstoff-Molekül besitzt eine vom Chromophor getrennte reaktive Ankergruppe, die mit den Hydroxygruppen der Cellulosefasern eine kovalente Bindung unter Bildung einer Ether-Gruppe ausbildet. Die kovalente Bindung ist die robusteste Bindung zwischen Farb- und Faserstoff. Aus diesem Grund und aufgrund der Tatsache, dass dies auch das am häufigsten eingesetzte Färbeverfahren für Baumwollartikel darstellt, wurde sich in diesem Projekt auf die Reaktivfärbung fokussiert.

Die Nachbehandlung der Baumwolltextilien ist abhängig von deren Anwendung. Im Bereich Blusen-, Kleid- und Hemdenstoffe wird oft eine Pflegeleichtausrüstung durchgeführt. Sie verringert die Knitterneigung des Textils und erleichtert den Bügelprozess. Im Bereich von Outdoorjacken ist wiederum eine hydrophobe Ausrüstung notwendig. Eine Merzerisierung wird vorgenommen, wenn ein höherer Glanz und eine höhere Festigkeit gewollt sind, wie z. B. im Dekobereich. Auch eine FlammSchutzausrüstung oder ein Druck mit Pigmenttinten sind bei Textilien im Objektbereich üblich. Der permanente FlammSchutz wird dabei eher im Nachwäschesegment benötigt.

Die Baumwollproben wurden den einzelnen Behandlungen wie Färbung und Ausrüstungen unterzogen. Anschließend wurde mithilfe der Stabilisotopen-Analyse untersucht, ob und wie der einzelne Prozess die ursprünglichen chemischen Signaturen der Baumwollproben beeinflusst.

Im Folgenden werden die einzelnen im Labormaßstab durchgeführten Textil-Prozesse beschrieben.

### 1. Vorbehandlungen:

- a. milde Wäsche
- b. Abkochen mittels Natronlauge (auch Beuchen genannt)
- c. Bleichen
- d. Merzerisierung

Die milde Wäsche wurde an der Rohware vorgenommen. Anschließend wurde die gewaschene Ware alkalisch abgekocht und später gebleicht. Alle drei Vorbehandlungen wurden in einer gewerblichen Trommelwaschmaschine (Fa. ISPO, Typ HC60, s. Abbildung 3) ausgeführt, gefolgt von der Leinentrocknung.

Die **milde Wäsche** fand 55 Minuten bei einer Temperatur von 60 °C in weichem Wasser mit Zugabe eines Tensids (*Felosan Jet* von CHT) und Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) statt.

Das **Abkochen** verlief bei einer Temperatur von 90 °C, einer Dauer von 20 Minuten und in 0,1-prozentiger Natronlauge (NaOH).

Das **Bleichen** wurde ebenfalls bei einer Temperatur von 90 °C und einer Dauer von 20 Minuten, aber in einer nur 0,05-prozentigen NaOH Lösung mit Wasserstoffperoxid und Hilfsmitteln wie einem Bleichprozessor (*Clarite®One* von Huntsmann) durchgeführt. Nach dem Prozess wurde 20 Minuten bei einer Temperatur von 40 °C neutralisiert. Hierfür wurde ein enzymatisches Hilfsmittel zur Zerstörung von Restperoxid eingesetzt (*Catalase BF* von CHT).



**Abbildung 3: Gewerbliche Trommelwaschmaschine Typ HC60 der Fa. ISPO für die Vorbehandlungen.**

Um die Strickschläuche zu merzerisieren, wurde das **Kaltmerzerisier-Verfahren** angewendet. Die Strickschläuche wurden jeweils um eine Garnfärbe-Edelstahlhülse unter Spannung gewickelt (s. Abbildung 4). Die umwickelten Hülsen wurden dann im Garnfärbeapparat in 26-prozentiger Natronlauge 50 Sekunden lang getaucht. Zum Stabilisieren folgte ein Baden unter Bewegung in 60 °C heißem Weichwasser. Zum Schluss wurde erst im Soapy bei 60 °C für 10 Minuten gespült, gefolgt von einem 5-minütigen Neutralisieren in einem 0,2-prozentigen Zitronensäurebad.



Abbildung 4: Vorbereitung zum Wickeln der Garnfärbe-Edelstahlhülse (links), fertig umwickelte Hülse (rechts).

## 2. Färben (Reaktivfärbung)

Die Färbung wurde auf Proben der Schlauchware realisiert, die vorab den drei Vorbehandlungsschritten unterzogen wurden. Zum Einsatz kam ein universeller Laborfärbeapparat (Polycolor-Becherfärbeapparat der Fa. Zeltex mit HT-Färbetrommel-Einsatz, s. Abbildung 5). Gewählt wurde eine intensive schwarze Färbung mittels des Farbstoffs *Bezaktiv Go Velvet schwarz* von CHT (eingesetzt mit 5 Gew.-% bezogen auf das Warengewicht). Die Färbeflotte (aus dem Azofarbstoff, Natriumsulfat und dem Hilfsmittel *Sarabid MIP* von CHT, das zur Verbesserung der Echtheit eingesetzt wird) wurde mit den textilen Proben in die Färbetrommel gesetzt. Der Färbeapparat wurde aufgeheizt, und erst beim Erreichen der Endtemperatur von 60 °C wurde das zur Fixierung benötigte Alkali ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) hinzugefügt. Die Temperatur wurde dann ca. 60 Minuten gehalten. Nach Ende des Färbeprozesses wurde die Ware aus der Färbetrommel entnommen, kurz unter fließendem Wasser gespült, bevor sie fünf weitere Spülprozesse (viermal heiß mit 60 °C, einmal kalt, jeweils 10-minütig) im Soapy durchlief. Im Soapy stehen bis zu 9 Liter Flotte zur Verfügung und die Ware wird mittels Pumpe umgewälzt. Um weitere Spülbäder, Zeit und Energie einzusparen, wurde zum Nachseifen das Hilfsmittel *Cotoblanc SEL* von CHT einem der heißen Spülprozesse hinzugesetzt. Zum Neutralisieren ist beim Kaltspülen noch Zitronensäure beigefügt worden.



Abbildung 5: Polycolor-Becherfärbeapparat der Fa. Zeltex (links), HT-Färbetrommel-Einsatz (Mitte), Soapy der Fa. Zeltex (rechts)

### 3. Nachbehandlungen

- a. Waschpermanente Pflegeleichtausrüstung
- b. Waschpermanente Hydrophobierung
- c. Nicht waschpermanente FlammSchutzAusrüstung
- d. Waschpermanente FlammSchutzAusrüstung
- e. Pigmentdruck

Die Pflegeleichtausrüstung, die Hydrophobierung und beide FlammSchutzAusrüstungen wurden im Laborfoulard auf die reaktiv- und schwarz gefärbten Strickschläuche aufgetragen. Je nach Ausrüstung waren 2-3 Passagen (eingestellt auf 2 bar) notwendig, um die erwünschte Flottenaufnahme von 80 % bis 100 % zu erreichen. Ein Trocknen / Kondensieren fand im Mathis Dampf-Trockner statt (s. Abbildung 6).



**Abbildung 6: Ausrüstung am Foulard der Fa. Feyen, Typ DL-2500-HV (links); Trocknen / Kondensieren am Dampf-Trockner der Fa. Mathis (rechts).**

Für die **Pflegeleichtausrüstung** wurden die Strickschläuche in einer Mischung aus einem formaldehydfreien Zellulosevernetzer (*KNITTEX® FF* von Huntsman) und *KNITTEX®- Katalysator MO* (Magnesiumsulfat) foulardiert. Nach zwei Passagen im Foulard lag die Flottenaufnahme bei durchschnittlich 102 %. Die Strickschläuche wurden bei einer Temperatur von 130 °C für 4 Minuten getrocknet und anschließend bei 150 °C für 5 Minuten kondensiert.

Zur permanenten **Hydrophobierung** der Strickschläuche wurde ein Hydrophobiermittel auf Basis hochverzweigter Polymere in einer Kohlenwasserstoffmatrix eingesetzt (*Ruco-Dry DHY* der Fa. Rudolf). Die Flotte aus weichem Wasser wurde vor Zugabe des Hydrophobiermittels durch Essigsäure sauer gestellt. Nach zwei Passagen im Foulard ergab sich eine Flottenaufnahme von ca. 90 %. Anschließend wurde 3 Minuten bei einer Temperatur von 150 °C getrocknet / kondensiert. Die ausreichende Hydrophobierung der behandelten Strickfläche wurde nach der *AATCC Test Method 193-2017* geprüft und bestätigt.

Die nicht waschfeste **FlammSchutzAusrüstung** wurde mittels eines FlammSchutzmittels basierend auf einer anorganischen Phosphor-Stickstoff-Verbindung erstellt (*Aflammit KRE* der Fa. Thor). Hier waren drei Foulardierdurchgänge erforderlich, um eine Flottenaufnahme von ca. 103 % zu erreichen. Die Strickschläuche wurden dann bei einer Temperatur von 140 °C für 3 Minuten getrocknet.

Für eine **permanente FlammSchutzAusrüstung** wurde ein FlammSchutzmittel (*Aflammit KWB* der Fa. Thor) basierend auf einer reaktiven, organischen Phosphor-Verbindung eingesetzt. Zusätzlich wurde ein nichtionisches Netzmittel (*Kyolox BAT* der Fa. Thor) und Phosphorsäure (als Katalysator) zugesetzt. Nach zwei Foulardierpassagen war eine Flottenaufnahme von 96 % erreicht, und die Strickschläuche

konnten zunächst bei einer Temperatur von 115 °C für 5 Minuten getrocknet, dann bei 160 °C für 3 Minuten kondensiert werden. Eine Nachwäsche und Neutralisation der kondensierten Ware mit Natriumcarbonat folgten im Soapy (5 Minuten bei 40 °C), um Säureschädigungen zu vermeiden. Nach einem letzten kalten Nachspülbad lag der End-pH-Wert der Ware zwischen 7 und 8.

Der **Pigmentdruck** wurde als Siebdruck auf die gebleichten Strickschläuche durchgeführt. Die Schläuche wurden aufgeschnitten, so dass das Gestrick einlagig vorlag. Die Druckpaste bestand aus einem Compound aus Polyurethandispersion, Verdicker und Additiven (*Printperfekt® Base FF* von CHT) sowie konzentrierten Farbpigmenten (*Colormatch-Standardfarbe* von CHT). Dank eines magnetischen Tisches übernimmt eine Metallstange die Rolle der Rakel, verteilt die Druckpaste und drückt sie gleichmäßig durch das Siebdruckgewebe der Schablone. Das Druckmuster war ein flächiges Rechteck, das fast die komplette textile Fläche ausfüllte. Auch hier wurden zwei Passagen durchgeführt (die Rakel fährt hin und zurück). Anschließend wurden die Strickflächen im Dampftrockner der Fa. Mathis bei einer Temperatur von 160 °C für 5 Minuten getrocknet.

Vor und nach jeder chemischen Ausrüstung wurden die Proben klimatisiert und gewogen (s. Tabelle 2). Die daraus berechneten Gewichtsanteile von Chemikalien auf dem Textil zeigen deutlich, dass die mit dem Pigmentdruck behandelte Ware den höchsten Fremdanteil an Chemikalien von etwa 23 % aufweist (s. Tabelle 2). Grund dafür ist die kompakte Druckschicht, die beim Pigmentdruck direkt auf dem Textil entsteht. Die zweithöchsten Anteile an Chemikalien zeigen die Waren mit den Flammschutzausrüstungen (ca. 11-14 %), gefolgt von der Ware mit Pflegeleichtausrüstung (ca. 5 %) und abschließend die Ware mit Hydrophobierung (ca. 1 %).

**Tabelle 2: Anteil der Fremdchemikalien in den textilen Nachbehandlungen**

<b>Ausrüstung (Herstellerangaben)</b>	<b>Gewichtsanteil von Chemikalien auf dem Textil</b>
<b>Pflegeleicht</b> (modifizierter Dihydroxyethylenharnstoff)	(5,4 ± 0,3) %
<b>Hydrophobierung</b> (hochverzweigte Polymere in einer Kohlenwasserstoffmatrix)	(1,1 ± 0,1) %
<b>Flammschutz</b> (anorganische Phosphor-Stickstoff-Verbindung)	(13,8 ± 1,2) %
<b>Permanenter Flammschutz</b> (reaktive organische Phosphorverbindung / Phosphorsäure)	(11,7 ± 0,2) %
<b>Pigmentdruck</b> (Farbpigmente mit einer Mischung aus Polyurethan-Handdispersion, Verdickungsmittel und Additiven)	(22,8 ± 2,4) %

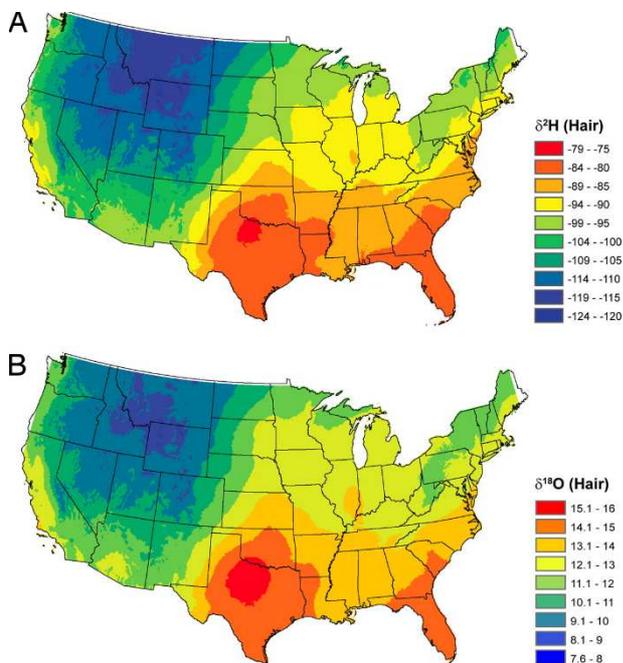
## Grundlagen der Analytik

### *Die stabilen Isotope der Bioelemente*

Die stabilen Isotope haben sich in den letzten Jahren als eine der leistungsfähigsten Möglichkeiten etabliert, die Herkunft von Agrarrohstoffen und Lebensmitteln nachzuweisen. Ähnlich dem genetischen Fingerabdruck kann durch die Nutzung verschiedener stabiler Isotope ein physikalischer Fingerabdruck erstellt werden.

Die derzeit genutzten stabilen Isotope, insbesondere Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel bieten dabei unterschiedliche Informationen zur geografischen Herkunft. So ist seit langem bekannt, dass sich das Wasser regional in den Isotopenverhältnissen des Wasserstoffs und Sauerstoffs unterscheidet [Craig 1961]. Heute liegen Modelle dieser weltweiten regionalen Verteilung vor [West 2010]. Pflanzen und Tiere nutzen dieses Wasser und spiegeln die Isotopenverhältnisse des regionalen Wassers in ihrem Gewebewasser wider. Diese Wassersignatur wird jedoch in der Pflanze nicht direkt wiedergegeben, sondern ist im Wesentlichen abhängig vom Wasserhaushalt der Pflanze [Sternberg 2009]. Es ist deshalb notwendig, Herkunftsdatenbanken auf Basis von Referenzen aufzubauen. Als Gedächtnis bleiben die Wassersignaturen ebenfalls in der Organik erhalten. So kann die Herkunft anhand der Isotopensignaturen des Wassers bis in die Lipide, z.B. Olivenöl aufgezeigt werden [Angerosa 1999].

Diese Möglichkeiten der Wassersignaturen der stabilen Isotope werden in der forensischen Analytik weitreichend genutzt. So wurden auf Basis der  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^2\text{H}$  Isotopenverhältnisse des menschlichen Haares Herkunftskartierungen (Abbildung 7) amerikanischer Bürger vollzogen [Ehleringer 2008].



**Abbildung 7:** Verteilung der Isotopenverhältnisse im Haar amerikanischer Bürger.

In der Regel sind diese Isotope als großräumige Trennfaktoren anzusehen.

Die weiteren Isotope des Stickstoffs und des Schwefels spiegeln anthropogene und geologische Einflüsse wider, welche eine kleinräumige Differenzierung ermöglichen. So beeinflusst der eingesetzte Dünger die Isotopenverhältnisse des Stickstoffs in der Pflanze [Bateman 2007]. Die Isotopenverhältnisse des Schwefels spiegeln die lokalen geologischen Isotopenverhältnisse wider und können insbesondere zur kleinräumigen Differenzierung genutzt werden [Boner 2004]. Die Isotopenverhältnisse des Kohlenstoffs sind im Gewebe an den Wasserhaushalt der Pflanze gekoppelt und verweisen dadurch auf die klimatischen Gegebenheiten der Region [Körner 1991]. Die Kombination dieser Isotope ermöglicht es heute, die Herkunft einer Vielzahl von Produkten zu überprüfen [Kelly 2005]. Entsprechend existieren heute ebenfalls verschiedene Herkunftsdatenbanken wie etwa für Wein, Spargel, Holz (WWF/DBU, ITTO) und Guidelines ihrer Anwendung (z.B. UNODC-Guide: Elfenbein).

Erste Studien zur Herkunftsdifferenzierung wurden ebenfalls an unverarbeiteter Baumwolle durchgeführt. So konnte US-amerikanische Baumwolle von ausländischen Herkünften mit Hilfe der stabilen Isotope differenziert (Meier-Augenstein 2014) oder in Kombination von Stabil-Isotopen mit der Konzentration von Spurenelementen die Herkunft verifiziert werden (Ziegler 2020).

Die stabile Isotopen-Methode ist eine der wenigen Analysemöglichkeiten, die zur Herkunftsanalyse vor Gericht anerkannt ist [Camin 2017].

### ***Das elementare Fingerprinting***

Als Ergänzung der Stabil-Isotopen-Analytik wurden ebenfalls die Möglichkeiten des Element-Fingerprintings geprüft.

Das Element-Fingerprinting, d.h. die Quantifizierung der Elemente wie Rubidium und Strontium ist ebenfalls eine Option die Herkunft nachzuweisen.

So ist die Kombination aus Stabil-Isotopen-Analytik mit dem Element-Fingerprinting (insbesondere Spuren-Elemente) eine sehr effektive Methode die Herkunft zu verifizieren, wie Giaccio in seinem Review an Weinpublikationen ausführlich aufgezeigt hat [Giaccio 2008].

Diese Kombination wurde auch an weiteren Agrarprodukten wie Kartoffeln, Orangen und Tomaten erfolgreich eingesetzt (Spiros 2012) und ebenfalls in einer ersten Studie zur Herkunftsbestimmung von unverarbeiteter Baumwolle vom WWF verwendet [Ziegler 2020].

Entsprechend sollte ebenfalls der Einfluss der Verarbeitung auf das Element-Fingerprinting verifiziert werden.

## **Material und Methoden**

Im Projektzeitraum wurden 133 Proben von der Hochschule Niederrhein zur Verfügung gestellt. Aus diesen wurden insgesamt vier unterschiedliche Probensätze erstellt, die unter Einbeziehung des originären/unverarbeiteten Referenzsatzes (Probensatz 1) insgesamt drei unterschiedliche Aufarbeitungsschritte im Labor umfassten.

Die Aufarbeitungsschritte waren dabei in apolarer, polarer Extraktion und Totalnitrierung ausgelegt. Der Probensatz der polaren Aufarbeitung baut direkt auf den apolaren Testprobensatz auf.

Ziel der ausgearbeiteten Aufreinigung ist es, entsprechend eine möglichst reine (unverarbeitete) Cellulose zu erhalten, so dass die Stabil-Isotopen-Signatur möglichst unmaskiert vermessen werden kann. Dabei stellt die Extraktion der reinen Cellulose als Hauptbaubestandteil der Baumwolle die eigentliche Zielsetzung dar.

Sicherlich kann jede Aufreinigung zum Verlust der  $\delta^{15}\text{N}$  und  $\delta^{34}\text{S}$  Signaturen führen, die natürlich nicht Bestandteil der Cellulose sind und meist eingelagerte Proteine / Aminosäuren umfassen.

Entsprechend steht die Aufreinigung immer in Abwägung der Eliminierung von externen Einflüssen und dem Verlust von Informationen ( $\delta^{15}\text{N}$  und  $\delta^{34}\text{S}$ ).

Der abschließende Schritt der Totalnitrierung ist dabei der derzeit maximale Aufreinigungsschritt. Ziel ist die in der Regel sehr konservative Signatur des kovalent gebundenen Wasserstoffs in der Cellulose vermessen zu können.

Im Laufe des Projektes konnte verifiziert werden, dass die Kombination von apolarer und polarer Extraktion eine wesentlich robustere Signatur liefert. Dementsprechend wurde der Messumfang des apolaren Probensatzes im Laufe des Projekts reduziert.

Insgesamt wurden Messungen der Stabil-Isotopen-Signaturen an 467 unterschiedlichen Proben durchgeführt, die sowohl aus den verschiedenen Aufarbeitungssätzen als auch aus unterschiedlichen Herkünften (internationale Datenbank) stammten.

### ***Auswahl der Referenzproben zur Aufarbeitung***

Insgesamt konnte zur Überprüfung möglicher prozessbedingter Einflüsse auf 5 Referenzsätze (Kirgistan 2019 / 2020 und Uganda 2009 / 2016 / 2019) zurückgegriffen werden. Ausgehend von einem Referenzmuster wurden insgesamt 10 verschiedene Prozess-Schritte vollzogen und die jeweiligen prozessierten Testproben für die Analytik bereitgestellt (siehe Tabelle 3).

**Tabelle 3: Zusammenfassung/Nummerierung der durchgeführten Verarbeitungsschritte und die englische Codierung**

Nr.	Technische Verarbeitung	Codierung (Englisch)
1	nach milder Wäsche	washed
2	nach Abkochprozess	boiled
3	nach Bleiche	bleached
4	nach Reaktivfärbung	R-dyeing
5	Baumwollprobe nach Reaktivfärbung und Hydrophobierung	R-dyeing +hydrophobic treat.
6	Baumwollprobe nach Reaktivfärbung und Hydrophobierung	R-dyeing + Easy care finish
7	Baumwollprobe nach Reaktivfärbung und Pflegeleichtausrüstung	bleached + Mercerisation
8	Baumwollprobe nach Reaktivfärbung und Flammschutzausrüstung	R-dyeing + Flame retardant finish
9	Baumwollprobe nach Bleiche und Pigmentdruck	bleached + Pigment Print
10	Baumwollprobe mit permanenter Flammschutzausrüstung	Permanent flame retardant finish

### ***Originärer Probensatz (1)***

Der originäre Probensatz umfasst alle angelieferten Proben. Dieser wurde lediglich nach einer Vorvermahlung mit Hilfe einer Kryovermahlung (flüssiger Stickstoff) feinst vermahlen. Der originäre Probensatz (1) dient in einer Aliquotierung als Vorlage des apolaren Probensatzes (2).

Alle erhaltenen 133 Proben wurden auf alle stabilen Isotope der Bioelemente untersucht, d.h.  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^{34}\text{S}$ .

Darüber hinaus wurden ebenfalls Untersuchungen des elementaren Fingerprints an diesem originären Probensatz durchgeführt.

### ***Apolarer Probensatz (2)***

Der weitere Probensatz (2) wurde im Soxhlet über 8 Stunden apolar mit Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel Dichlormethan zeichnet sich als sehr gutes Lösungsmittel für insbesondere apolare organische Verbindungen aus. So wird Dichlormethan beispielsweise als Lösungsmittel für Harze, Fette, Kunststoffe und Bitumen regelmäßig eingesetzt.

Nach der Trocknung im Sandbad wurden diese Proben wiederum auf die verschiedenen Isotopensignaturen untersucht. Das Probensatz (2) dient ebenfalls als Aliquotierung des polaren Probensatzes (3).

### ***Polarer Probensatz (3)***

Der Probensatz (3) wurde ebenfalls im Soxhlet über 8 Stunden polar mit Methanol extrahiert. Ziel war es, sowohl polare Substanzen als auch Salze insbesondere z.B. Phosphate abzutrennen und wiederum eine möglichst originäre Fraktion der Cellulose zu erhalten.

So dient Methanol als Lösungsmittel für Farbstoffe, Harze, Lacke, Firnisse und anorganische Salze.

### ***Nitrierter Probensatz (4)***

Der Probensatz (4) stellt die derzeit aufgereinigte Form der Cellulose dar. Dazu wird in einer Totalnitrierung der Hauptbestandteil der Baumwolle vollständig nitriert und lediglich der kovalent gebundene Wasserstoff vermessen.

Diese Nitrierung umfasst eine vollständige Auflösung der Probenmatrize (Cellulose) in konz. Schwefelsäure (96 %) und konz. Salpetersäure (90 %).

Nach der Auflösung wird die nitrierte Cellulose im Rahmen von Verdünnungsschritten ausgefällt und mehrfach mit Wasser gereinigt und getrocknet (103°C).

Durch diese Umsetzung wird eine nahezu vollständig nitrierte Cellulose erhalten, welche wiederum auf die  $\delta^2\text{H}$  Isotope analysiert wurde.

### ***Besondere Aufarbeitungsschritte für Schwefel***

Die sehr geringen Mengen an Schwefel in der originären und verarbeiteten Baumwolle setzen in der Regel eine externe Konzentrierung der Schwefel-Anteile voraus.

Dies konnte durch eine Adaption der entwickelten Holzapplikation erreicht werden, wo ein Sulfat durch eine kontrollierte Verbrennung erzeugt wird.

Das erhaltene Sulfat wurde mit Hilfe eines Trägers ( $V_2O_5$ ) wiederum der Elementaranalyse zur Isotopenmessung des Schwefels zugeführt.

## Die Stabil-Isotopen und RFA Messtechnik

### Isotopen-Massenspektrometrie (IRMS)

Zur Bestimmung der stabilen Isotopenverhältnisse wird die Stabil-Isotopen-Massenspektrometrie (IRMS) verwendet.

Das Anwendungsgebiet der IRMS-Systeme (Isotope Ratio Mass Spectrometer) liegt in der Bestimmung der „leichten“ Elemente, besonders der stabilen Isotope der Bioelemente. Zur Detektion im Massenspektrometer ist es notwendig, die stabilen Isotope der Bioelemente (COHNS) dem Massenspektrometer in Gasform zuzuführen, weshalb gelegentlich der Zusatz (GIRMS = gasIRMS) verwendet wird.

Einen detaillierten Einblick über die Technik der IRMS und deren Besonderheiten sind in verschiedenen Arbeiten verfügbar (Posser 1993).

Folgende Gerätekonfigurationen wurden für die Vermessung der stabilen Isotope der Bioelemente eingesetzt (Tabelle 4).

Isotope	Elementanalysator/Verbrennung	Isotopenmassenspektrometer
D/H (org.)	Hochtemperaturofen (Hekatech, 1550° C)	Isoprime, Elementar
<sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O (org.)	Hochtemperaturofen (Hekatech, 1550° C)	Horizon, NU-Instruments
<sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C	Elementanalysator EA 3000 CN (Euro Vector)	Horizon, NU-Instruments
<sup>15</sup> N/ <sup>14</sup> N	Elementanalysator EA 3000 CN (Euro Vector)	Horizon, NU-Instruments
<sup>34</sup> S/ <sup>32</sup> S	Elementanalysator EA 3000 CN (Euro Vector)	Isoprime, Elementar

**Tabelle 4: Übersicht über die eingesetzte Analytik**

Die Werte der stabilen Isotopenmessung werden in der Regel als Verhältniszahl [%] in Bezug zu einem internationalen Standard angegeben. Die Isotopenzusammensetzung des internationalen Referenzstandards dient als Bezugspunkt bzw. Nullwert der Skalierung. Entsprechend verweisen positive Isotopenwerte auf höhere Anteile (angereichert) am jeweils schweren Isotop und negative Isotopenwerte auf erniedrigte Anteile (abgereichert).

Als Maßzahl der Isotopenverhältnisse hat sich seit über 60 Jahren die Delta-Notation durchgesetzt, welche die Abweichung von einem internationalen Referenz-Standard angibt. Die Isotopenzusammensetzung des internationalen Referenzstandards dient als Bezugspunkt beziehungsweise Null-Wert der Skalierung. Exemplarisch wird dies am Beispiel des Sauerstoffs dargestellt:

$$\delta^{18}\text{O} = \left( \frac{R_{pr} - R_{ref}}{R_{ref}} \right) * 1000$$

mit  $R_{pr} = [\text{C}^{18}\text{O}] / [\text{C}^{16}\text{O}]$  in der Probe

und  $R_{ref} = [\text{C}^{18}\text{O}] / [\text{C}^{16}\text{O}]$  im Internationalen Standard

Zur Kalibrierung der Isotopenmassenspektrometer (IRMS) werden die nachfolgend aufgeführten internationalen Standards der IAEA (International Atomic Energy Agency) und der USGS (United States Geological Survey) verwendet (Tabelle 5).

Element	IAEA Standards
D/H(org.)	IAEA-CH7, NBS22, USGS54
<sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O (org.)	IAEA-601, IAEA-602, USGS-54
<sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C	IAEA-CH7, IAEA-C7, USGS-54, USGS61
<sup>15</sup> N/ <sup>14</sup> N	IAEA-N1, IAEA-N2, USGS61
<sup>34</sup> S/ <sup>32</sup> S	IAEA-S1, IAEA-S2, IAEA-S3

**Tabelle 5: Übersicht über die zur Analytik eingesetzten internationalen Standards**

### ***Bestimmung der Elemente durch RFA Messung***

Zur Quantifizierung der Element-Zusammensetzung wurde kein ICP-MS Verfahren eingesetzt, sondern auf die Messung mit der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz Technologie (RFA) zurückgegriffen.

Der Vorteil dieser Technologie liegt in der einfachen Integration der Messtechnik im Arbeitsablauf der Aufarbeitung.

So können Proben zerstörungsfrei vermessen und weiterhin für die Isotopenmessung genutzt werden.

In der Agroisolab wurde dazu das SPECTRO XEPOS genutzt, welches durch neue Entwicklungen im Bereich Anregung- und Detektortechnologie eine außergewöhnliche Messempfindlichkeit und extrem niedrige Nachweisgrenzen bietet.

Dieses Messgerät kann entsprechend zur Multi-Element-Analyse unterschiedlicher Konzentrationen bis hin zur Bestimmung von Spurenelementen eingesetzt werden.

## Ergebnisse und Diskussion

### ***Vergleich der beiden Extraktions-Methoden mit Hilfe des Datensatzes 2 (apolare Extraktion) und Datensatz 3 (apolare + polare Extraktion)***

Im Zuge der Optimierung bzw. Straffung der Stabil-Isotopen-Messung wurde evaluiert, welche der beiden Extraktions-Methoden zu favorisieren ist. Als Bewertungsgrundlage dient die Abweichung der prozessierten Testproben vom Ausgangswert der originären Probe.

Im direkten Vergleich wurden alle Werte bis zur Prozess-Stufe 7 (Baumwolle nach Bleiche und Merzerisierung) für die Isotope von Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff einbezogen (Abbildung 8 a bis c).

Dabei lieferten die beiden Aufarbeitungen sehr ähnliche Abweichungen, was darauf schließen lässt, dass die erweiterte Extraktion mit Methanol nur noch geringfügiges Verbesserungspotential erbringt.

Dennoch ist die Abweichung zur originären Ausgangsprobe im Vergleich der beiden Datensätze im apolaren + polaren Datensatz (3) in den verschiedenen Isotopen von Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff immer geringfügig geringer.

So liegt die Abweichung im Datensatz (3) in den  $\delta^2\text{H}$  Isotopensignaturen um ca. 1 ‰ und im  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  um ca. 0,1 ‰ geringer.

Deshalb wurde die Aufarbeitung vollumfänglich für alle Proben bis zum Datensatz (3) durchgeführt, d.h. Extraktion mit apolarem (Dichlormethan) und polarem Lösungsmittel (Methanol).

➔ **Die Extraktion mit Dichlormethan und Methanol ist im Vergleich ein optimaler Ansatz, die verarbeitete Cellulose zur Messung vorzubereiten.**

### ***Bewertungsgrundlagen zur Evaluierung möglicher Verarbeitungseffekte auf die Stabil-Isotopen-Signaturen.***

Das Ziel der Extraktion war die Minimierung prozessbedingter Einflüsse. Zum Vergleich wurden ebenfalls die direkten (verarbeiteten) Testproben vermessen und zusätzlich mit den Daten des extrahierten Datensatzes (3) verglichen. Als Bezugspunkt dient im Vergleich immer die eingesetzte Ausgangsprobe bzw. Referenz.

Zur Evaluierung eines möglichen prozessbedingten Einflusses des Herstellungsprozesses muss der systemische und zufällige Fehler der Messung im Rahmen eines Vertrauensbereiches (grau, siehe Abbildung 9 bis 13) berücksichtigt werden.

Dieser Vertrauensbereich definiert, in welchem Rahmen die Messwerte in der Regel schwanken dürfen. Dabei wird eine Wahrscheinlichkeit von 95 % ( $k=2$ ) angesetzt.

Der theoretische Vertrauensbereich setzt sich nun einerseits aus dem systemischen Fehler und andererseits aus der Routine-Reproduzierbarkeit der einzelnen Isotope zusammen.

Der systemische Fehler (Bias) ist dabei wie folgt definiert:

- Kombinierte Unsicherheitskomponente ( $u_b$ ) aus Konfidenzintervallen der internationalen Standards ( $u_{ref}$ ) und Abweichungen der gemessenen internationalen Standards zu den Soll-Werten ( $u_{soll}$ )

$$u_r = \sqrt{u_p^2 + u_s^2}$$

Die Reproduzierbarkeit (zufälliger Fehler) wird hingegen wie folgt definiert:

- Kombinierte Unsicherheitskomponente ( $u_r$ ) aus Abweichungen der mitgemessenen Laborstandards ( $u_s$ ) und Abweichungen der Mehrfachbestimmung der Probe ( $u_p$ )

$$u_r = \sqrt{u_p^2 + u_s^2}$$

Aus diesen beiden Fehlern ergibt sich die einfache kombinierte Standardunsicherheit der Messung

$$u_{ges} = \sqrt{u_r^2 + u_b^2}$$

Diese einfache kombinierte Standardunsicherheit umfasst den Schwankungsrahmen von 66 % der Werte.

Der systematische Fehler (Bias) ist in der Regel für alle Messproben vorgegeben, die Reproduzierbarkeit ist jedoch abhängig vom Fehler der Einzelmessung der Probe und Laborstandard.

Als Bewertungsvergleich wird nun jedoch der zufällige Fehler in der Routine der Messung der Baumwolle genutzt. Des Weiteren wird diese kombinierte Standardunsicherheit der Routinemessung durch Einbeziehung eines höheren Schwankungsrahmens von  $k=2$  erweitert. Es wird somit entsprechend ein Vertrauensbereich der Mess-Schwankung von 95 % angelegt.

Aus diesen Vorgaben ergibt sich für die verschiedenen Isotope der folgende Vertrauensbereich (95 %) der Routine-Messschwankung (Tabelle 6).

Isotope	Vertrauensbereich 95 % (2K) in ‰
$\delta^2\text{H}$	4
$\delta^{13}\text{C}$	0,2
$\delta^{15}\text{N}$	0,6
$\delta^{18}\text{O}$	0,7
$\delta^{34}\text{S}$	0,6

**Tabelle 6: Übersicht der errechneten Vertrauensbereiche der verschiedenen Isotope**

Erst beim Überschreiten des Vertrauensbereiches kann von einem signifikanten Prozess-Eintrag ausgegangen werden.

Neben möglicher Fraktionierungseffekte auf Basis von z.B. thermischer Behandlung, können insbesondere die eingesetzten Chemikalien einen sehr großen Einfluss auf die Isotopenmuster haben.

Chemikalien in der Verarbeitung können die originäre Signatur der Baumwolle maskieren (eingelagerte Chemikalien wie z.B. Pigmente) oder verändern (chemische Reaktionen).

Die Maskierung ist schlussendlich der quantitative Eintrag von Bioelementen in die verarbeitete Baumwolle. Dieser kann entsprechend signifikant sein. So wurde ebenfalls in der durchgeführten Aufarbeitung ein Gewichts-Eintrag von 5 bis 23 % (Tabelle 2) vorgelegt.

Der Einfluss der Chemikalien ist in seiner Ausprägung neben der Menge letztlich wieder abhängig von der Isotopensignatur der eingesetzten Chemikalie bzw. Material.

Daraus ergibt sich zwangsläufig, dass ebenfalls signifikante Einträge stattfinden können, diese jedoch möglicherweise nicht detektierbar sind, da die Isotopensignaturen der eingesetzten Chemikalien zu ähnlich zur verarbeiteten Baumwolle sind.

Damit dieser Effekt minimiert werden kann, wurde darauf Wert gelegt, mit den Referenzen eine möglichst weite Spannweite der Isotopenmuster abzudecken. So weisen die fünf Referenzen insbesondere in den  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  Isotopensignaturen eine signifikante Spannweite von über 7,4 ‰ im  $\delta^{18}\text{O}$  und 48 ‰ im  $\delta^2\text{H}$  auf. Im  $\delta^{15}\text{N}$  liegt diese Spannweite bei 2,4 ‰ und im  $\delta^{13}\text{C}$  bei 1,2 ‰. Dagegen ist die Spannweite im  $\delta^{34}\text{S}$  wieder erheblich und liegt bei 9,6 ‰.

In der Auswertung der 10 verschiedenen Verarbeitungsschritte (Tabelle 3) ergibt sich folgender Kenntnisstand.

### ***Einfluss der Verarbeitung auf die verschiedenen Isotopensignaturen von $\delta^2\text{H}$ , $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ im Vergleich der direkten Testproben (Satz 1) zu den extrahierten Testproben (Satz 3).***

In den einfachen ersten Verarbeitungsstufen von 1 bis 4, welche das Waschen, Kochen, Bleichen und Färben umfassen, kann in den Isotopensignaturen des Wasserstoffs, Kohlenstoffs und Sauerstoffs insbesondere in den extrahierten Proben (Probensatz 3) kein Verarbeitungseffekt nachgewiesen werden (Abbildungen 9 bis 11).

Die Abbildungen spiegeln die Differenz der Testprobe zur originären Referenz in den verschiedenen Isotopen von Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff wider. Zur Bewertung ist weiterhin der 95 % Vertrauensbereich hinterlegt (grau). Dieser ermöglicht es, mögliche Verarbeitungseinflüsse grafisch darzustellen und Ausreißer zu kennzeichnen (außerhalb des grauen Vertrauensbereiches).

Die Messung der direkten Messproben (Probensatz 1) liegt in den Isotopenwerten des Wasserstoffs, Kohlenstoffs und Sauerstoffs ebenfalls in diesem 95 % Vertrauensbereich, jedoch ist die Schwankungsbreite der Testproben wesentlich ausgeprägter. So liegt im Wasserstoff des Kirgistan 2019 Datensatzes ein Ausreißer bei der Verarbeitungsstufe 2 (Kochen) vor.

Dieser Ausreißer bzw. die höhere Schwankungsbreite kann kausal durch einen vorliegenden Restwasseranteil begründet werden.

So begünstigt die Extraktion mit Dichlormethan ebenfalls das Abtrennen von möglichem Restwasser. Es ist deshalb derzeit wahrscheinlich, dass sowohl dieser Ausreißer als auch die höhere Schwankungsbreite der Direkt-Testproben (Probensatz 1) letztlich diesen kausalen Grund haben.

Das Potential der eingeführten Extraktionsschritte zeigt sich jedoch erheblich in den weiteren Aufarbeitungsschritten, wo insbesondere Fremdstoffen von bis zu 23 % an Pigmenten eingetragen wurden.

Die Messung der  $\delta^2\text{H}$  Isotope der Direkt-Testproben zeigt insbesondere bei der Verarbeitungsstufe 9 (Pigmente) bei allen fünf Testproben signifikante Ausreißer.

Dies ist sicherlich durch den erheblichen quantitativen Eintrag der Pigmente leicht zu erklären. Ein ähnlicher Einfluss ist ebenfalls für die Verarbeitungsstufe 6 (Pflegeleicht-Ausrüstung) gegeben, der ebenfalls bei 4 von 5 Testproben (Ausnahme Kirgistan 2020) auffällig ist. Der eingebrachte Anteil des Harnstoffderivats ist zwar mit 5 % im Vergleich zu den beiden Flammenschutz-Verarbeitungsstufen (8 und 10) sicherlich geringer, jedoch sind letztere arm an Wasserstoff, was entsprechend die Kausalkette schließt. So zeigen die Verarbeitungsstufen 8 und 10 (Flammenschutz) im  $\delta^2\text{H}$  keine signifikanten Ausreißer.

Die entwickelte Extraktion (siehe Datensatz 3) ist nun geeignet, insbesondere den Pigmenteffekt (siehe Stufe 9) nahezu vollständig zu eliminieren (siehe Abbildung 9, extrahierter Probensatz). Dies gilt entsprechend ebenfalls für die Verarbeitungsstufe 6 (Pflegeleicht-Ausrüstung), wo lediglich die Testprobe aus Uganda 2016 einen geringfügigen Ausreißer aufweist.

Dieser Testprobensatz (Uganda 2016) weist jedoch ebenfalls im  $\delta^2\text{H}$  der eingesetzten fünf Testprobensätze das Maximum der  $\delta^2\text{H}$  Anreicherung auf, was indirekt darauf schließen lässt, dass das eingesetzte Harnstoff-Derivat sehr angereicherte  $\delta^2\text{H}$  Isotopenwerte aufweisen muss, so dass es zu diesen geringfügigen Abweichungen kommt.

Ein anderes Bild zeigt sich in der Verifizierung der  $\delta^{18}\text{O}$  Isotopenwerte. Neben den signifikanten Ausreißern der Direkt-Testproben in den Pigmenten (siehe Stufe 9) sind die Verarbeitungsstufen 8 und 10 (Flammenschutz und permanent Flammenschutz) für dieses Isotop auffällig (Abbildungen 10 a bis e).

Die Abweichung ist sicherlich auf den Eintrag von sauerstoffhaltigen Phosphorverbindungen zurückzuführen, die mit einem Gewichtsanteil von 13,8 % und 11,7 % die Sauerstoffsignatur der stabilen Isotope maskiert.

Der Effekt kann ebenfalls weitgehend mit der Extraktion minimiert werden, jedoch ist dies nur für den anorganischen Flammenschutz (Verarbeitungsstufe 8) der Fall und auch nur für 4 von 5 Testproben erfolgreich.

So liefert die Testprobe Uganda 2009 in dieser Verarbeitungs-Stufe trotz Extraktion ebenfalls einen Ausreißer.

Ohne jeden Zweifel konnte der Effekt des eingetragenen Phosphats signifikant im Vergleich mit der Direkt-Testprobe minimiert werden, jedoch ist der Einfluss weiterhin vorhanden.

Der wesentliche Schritt der Aufarbeitung ist in diesem Zusammenhang die Extraktion mit Methanol, welches geeignet ist, den Anteil von anorganischem Phosphat zumindest zu minimieren.

Dagegen lässt sich der Einfluss der Verarbeitungsstufe 10 auch mit der durchgeführten Extraktion nicht minimieren. Diese Maskierung ist insbesondere im  $\delta^{18}\text{O}$  permanent vorhanden und entsprechend in der Anwendung der stabilen Isotope immer zu berücksichtigen (Meta-Daten-Abgleich).

Ähnliche Beobachtungen liegen ebenfalls in den Verarbeitungsstufen 5 bis 10 für Kohlenstoff vor (Abbildungen 11 a bis e).

So weisen wiederum die Direkt-Testproben signifikante Maskierungen der  $\delta^{13}\text{C}$  Isotope in den Verarbeitungsstufen 6 und 9 auf. Die implementierte Extraktion minimiert diesen Maskierungseffekt weitgehend im Vergleich zur Direktprobe, jedoch teilweise nicht vollständig.

Kaum zu erklären sind die signifikanten Ausreißer der extrahierten Testproben aus Uganda 2009 und 2019. Hier weisen auch die extrahierten Testproben signifikante Ausreißer in der Verarbeitungsstufe 8 (Flammschutz) auf.

In der Summierung und Evaluierung aller Fehler (Tabelle 7) zeigt sich im Vergleich mit dem Direkt-Probensatz 1 deutlich, dass die entwickelte Extraktion wesentlich zur Minimierung der Maskierung durch die Verarbeitung beiträgt.

Die Ausreißer bzw. Fehler sind im Vergleich gering und nur bei den Verarbeitungsstufen 6, 8 und 10 wesentlich. So treten in der Verarbeitungsstufe 6 insgesamt 5 und in den Verarbeitungsstufen 8 und 10 insgesamt 6 Fehler auf.

Insgesamt liegen die meisten Fehler des extrahierten Probensatzes (3) auch nur zwischen dem 95 % und 98 % Vertrauensbereich. So liegt bei einer Ausdehnung des Vertrauensbereichs auf die 98 Perzentile nur noch Fehler bei den Flammschutz-Ausrüstungen (Verarbeitung 8 und 10) vor, was insbesondere auf den maskierten  $\delta^{18}\text{O}$  Isotopenwert zurückzuführen ist. Die Ausreißer- bzw. Fehlerrate des direkt vermessenen Probensatzes (1) verbleibt auch bei einem 98 % Vertrauensbereich auf einem hohen Niveau.

Insbesondere die Verarbeitungsstufe 9, d.h. die Pigmentierung maskiert in allen 5 Referenzen nahezu alle Isotopenwerte signifikant.

Dagegen weist der extrahierte Probensatz (3) in dieser Verarbeitungsstufe aufgrund der durchgeführten Extraktion keinen Fehler auf.

### Zusammenfassung:

- Bei den Basis-Verarbeitungsstufen (1 bis 4): Waschen, Kochen, Bleichen und Färben ist in der Regel kein Verarbeitungseffekt in den Isotopenmustern nachweisbar.
- Die ausgearbeitete Extraktion verbessert die Vergleichbarkeit mit der originären Referenz insbesondere in den  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  Isotopenwerten.
- Die Extraktion ist effektiv, um eingetragene Chemikalien/Materialien insbesondere Pigmente (Verarbeitungsstufe 9) oder Harnstoff-Derivate (Verarbeitungsstufe 6) zu minimieren (Kohlenstoff) bzw. zu eliminieren (Wasserstoff, Sauerstoff).
- Die Aufarbeitung von Flammschutzproben (Verarbeitungsstufe 8 und 10) ist derzeit als problematisch zu werten. So sind die Isotopenwerte von Sauerstoff insbesondere in der Verarbeitungsstufe 10 (permanenter Flammschutz) stark maskiert. Dies muss entsprechend in der Anwendung berücksichtigt werden.

Prozess Nr.	Art	$\delta^{18}\text{O}$ Direkt 95 % Vertrb.	$\delta^{18}\text{O}$ Extrah. 95 % Vertrb.	$\delta^2\text{H}$ direkt 95 % Vertrb.	$\delta^2\text{H}$ Extrah. 95 % Vertrb.	$\delta^{13}\text{C}$ direkt 95 % Vertrb.	$\delta^{13}\text{C}$ extrah. 95 % Vertrb.	Fehler 95 % Direkt	Fehler 95 % Extrah.	Fehler 98 % Direkt	Fehler 98 % Extrah.
1	Milde Wäsche	in	in	in	in	in	in	0	0	0	0
1		in	in	in	in	in	in				
1		in	in	in	in	in	in				
1		in	in	in	in	in	in				
1		in	in	in	in	in	in				
2	Kochen	in	in	out>95	in	in	in	1	0	0	0
2		in	in	in	in	in	in				
2		in	in	in	in	in	in				
2		in	in	in	in	in	in				
2		in	in	in	in	in	in				
3	Bleiche	in	in	in	in	in	in	1	0	0	0
3		in	in	in	in	in	in				
3		in	in	in	in	in	in				
3		in	in	in	in	in	in				
3		in	in	out>95	in	in	in				
4	R-Färbung	in	in	out>95	in	in	in	1	0	0	0
4		in	in	in	in	in	in				
4		in	in	in	in	in	in				
4		in	in	in	in	in	in				
4		in	in	in	in	in	in				
5	R-Färbung + Pflegeleicht	in	in	out>95	in	in	in	6	2	5	0
5		in	in	in	out>95	in	in				
5		in	in	in	in	in	in				
5		in	in	out>95	in	out>95	in				
5		out>95	in	out>95	in	out>95	out>95				
6	R-Färbung + Hydrophobierung	in	in	out>95	in	out>95	out>95	9	5	7	0
6		in	in	in	in	out>95	out>95				
6		out>95	in	out>95	in	out>95	out>95				
6		in	in	out>95	out>95	out>95	out>95				
6		in	in	out>95	in	in	in				
7	Bleiche + Merzerisierung	in	in	out>95	in	in	in	3	1	2	0
7		in	in	in	out>95	in	in				
7		in	in	in	in	in	in				
7		in	in	out>95	in	in	in				
7		in	in	out>95	in	in	in				
8	Flammschutz	out>95	in	in	in	in	out>95	8	6	5	4
8		in	in	out>95	out>95	in	in				
8		out>95	out>95	in	in	out>95	out>95				
8		out>95	in	out>95	in	out>95	in				
8		in	in	in	out>95	out>95	out>95				
9	Pigment	out>95	in	out>95	in	out>95	in	14	3	13	0
9		in	in	out>95	in	out>95	in				
9		out>95	in	out>95	in	out>95	out>95				
9		out>95	in	out>95	in	out>95	out>95				
9		out>95	in	out>95	in	out>95	out>95				
10	Perm.Flammschutz	out>95	out>95	in	in	in	in	9	6	6	5
10		out>95	out>95	out>95	out>95	in	in				
10		out>95	out>95	in	in	out>95	in				
10		out>95	out>95	out>95	in	in	in				
10		out>95	out>95	out>95	in	in	in				

**Tabelle 7:** Vergleich und Summierung alle Ausreißer (>95%) in den verschiedenen Aufarbeitungsstufen der 5 Referenzen. Die Ausreißer werden als Fehler summiert dargestellt sowohl unter der Bedingung eines 95 % als auch eines 98 % Vertrauensbereiches.

***Einfluss der Verarbeitung auf die verschiedenen Isotopensignaturen von  $\delta^{15}\text{N}$  und  $\delta^{34}\text{S}$  im Vergleich der direkten Testproben (Satz 1) zu den extrahierten Testproben (Satz 3).***

Die Elemente des Stickstoffs und Schwefels sind sicherlich keine Grundbausteine der Baumwolle. Jedoch sind natürlich Anteile aufgrund von Protein- bzw. Aminosäurefragmenten bis hin zu anorganischer Art (Salze) sicherlich möglich bzw. vorhanden. Die Menge ist jedoch insbesondere nach den ersten Verarbeitungsschritten wie Waschen immer gering. Dies stellt derzeit eine analytische Herausforderung dar, diese geringen Mengen noch vermessen zu können.

Des Weiteren kann jeder nachträgliche Aufarbeitungsschritt insbesondere durch eine Extraktion zu Verlusten dieser Informationen von Stickstoff und Schwefel führen.

Dabei sind die Informationen der stabilen Isotope von Stickstoff als auch Schwefel häufig hilfreich, eine Herkunfts-differenzierung zu verbessern. So weist z.B. Baumwolle aus Ägypten immer signifikant angereicherte  $\delta^{34}\text{S}$  Isotope auf.

Die  $\delta^{15}\text{N}$  Isotope bieten dagegen Möglichkeiten, die Art des Anbaus bzw. die Art der Kultivierung zu verifizieren. So werden die  $\delta^{15}\text{N}$  Isotope seit geraumer Zeit für die Überprüfung der ökologischen Landwirtschaft eingesetzt, denn zwischen dem  $\delta^{15}\text{N}$  Isotopenwert der Mineraldüngung als auch dem  $\delta^{15}\text{N}$  Isotopenwert der ökologischen Düngung liegen häufig signifikante Unterschiede vor.

Entsprechend wurde die ausgearbeitete Extraktionsmethode auf mögliche Einflüsse auf die  $\delta^{15}\text{N}$  Isotopenwerte getestet. Diese lagen jedoch nicht vor, so dass die Proben nach den Extraktionen zusätzlich auf die Isotopenwerte von  $\delta^{15}\text{N}$  und  $\delta^{34}\text{S}$  analysiert worden sind.

Es kann als Erfolg gewertet werden, dass die  $\delta^{15}\text{N}$  und  $\delta^{34}\text{S}$  Isotope nun selbst nach den Verarbeitungsstufen 1 und 2 (Waschen, Kochen) vermessen werden können, denn diese beiden Verarbeitungsstufen reduzieren die Menge erheblich. So muss insbesondere der Schwefel durch eine zusätzliche Aufarbeitung konzentriert werden, bevor eine Vermessung der Isotope überhaupt denkbar ist.

Die Messung des  $\delta^{15}\text{N}$  ist sicherlich eine Herausforderung, jedoch in der Regel direkt aus der Probensubstanz machbar. Probleme bereiten insbesondere die großen Mengen an Kohlendioxid bzw. Kohlenmonoxid nach der Verbrennung, welches mit der Masse 29 die Masse  $\delta^{15}\text{N}$  als Stickstoff-Gas ( $\text{N}_2$ ) maskiert. Des Weiteren sind insbesondere die ersten 3 Verarbeitungsstufen als auch die Verarbeitungsstufe 7 (Bleichen/Merzerisierung) gut mit der originären Referenz im  $\delta^{15}\text{N}$  vergleichbar (Abbildungen 12 a und b).

Im Detail war dies ebenfalls für die Verarbeitungsstufe 7 zu erwarten, denn diese Verarbeitungsstufe umfasst durch die Merzerisierung lediglich eine Lauge-Aufarbeitung, welche in der Regel keinen Einfluss auf die Isotopenwerte haben sollte.

Jedoch kann ab der Färbung (Verarbeitungsstufe 4) die Stickstoff-Isotopensignatur nicht mehr verwendet werden (siehe Abbildungen 12 a und b).

Mit dieser Verarbeitungsstufe wird z.B. basierend auf den Azofarbstoffen (Stickstoff-basierend) eine vollständige Maskierung der originären  $\delta^{15}\text{N}$  Signatur erreicht, die nicht mehr reversibel ist.

So wurde in einer Teilarbeit evaluiert, ob die Färbung entfernt werden kann, ohne die originäre  $\delta^{15}\text{N}$  Isotopensignatur zu beeinflussen.

Dazu wurden die gefärbten Proben u.a. mit einer konzentrierten Natronlauge (32,5 %) und Natriumhydrogensulfid gekocht.

Nach der Behandlung war jedoch in der Regel kein  $\delta^{15}\text{N}$  Isotopenwert mehr zu bestimmen, was einerseits für die Güte der Aufarbeitung spricht, jedoch andererseits keine Möglichkeit bietet, nachträglich diese  $\delta^{15}\text{N}$  Information nutzbar zu machen.

Die  $\delta^{34}\text{S}$  Isotopenwerte sind zurzeit in keinem Fall für verarbeitete Baumwollprodukte nutzbar. Die Abweichung zu den originären Referenzen ist in den meisten Fällen signifikant und derzeit ohne jede kausale Struktur (siehe Abbildungen 13 a und b).

Die Ursachen können vielfältig sein, d.h. Vorlage von verschiedenen  $\delta^{34}\text{S}$  Pools, die unterschiedlich beeinflusst werden (anorganischer, organischer Schwefel). So kann schon die Waschung insbesondere den anorganischen  $\delta^{34}\text{S}$  Pool stark beeinflussen bzw. eliminieren, so dass die Isotopensignaturen der Organik stärker zur Geltung kommen.

Generell ist jedoch ohne jeden Zweifel der sehr geringe Anteil des Schwefels insbesondere nach den verschiedenen Aufarbeitungsschritten sehr problematisch, denn es ist zu erwarten, dass schon geringe Einträge bzw. Kontaminationen mit anderen Schwefelverbindungen die originäre Signatur hinreichend maskieren.

Entsprechend ist derzeit die  $\delta^{34}\text{S}$  Signatur des Schwefels in verarbeiteter Baumwolle / Textilien nicht nutzbar.

#### **Zusammenfassung:**

- ➔ Die  $\delta^{15}\text{N}$  Isotopensignatur kann nur in den ersten Verarbeitungsstufen (Waschen, Kochen, Bleichen, Merzerisieren) der Baumwolle genutzt werden.
- ➔ Die  $\delta^{34}\text{S}$  Isotopensignaturen sind derzeit nach der Verarbeitung der Baumwolle nicht mehr nutzbar.

#### ***Einfluss der Verarbeitung auf die verschiedenen Isotopensignaturen von $\delta^2\text{H}$ (nitriert) im Vergleich der direkten Testproben (Satz 1) zur den extrahierten Testproben (Satz 3).***

Ziel der Aufarbeitung war es, die bei der Agroisolab etablierte Methode der Nitrierung der Holzaufarbeitung auf Baumwolle auszudehnen.

Die Nitrierung ermöglicht in der Regel die Bestimmung des kovalent gebundenen Wasserstoffs, der entsprechend eine robuste Herkunftsinformation liefern sollte.

Die Adaption der Methode war unproblematisch und die Reproduzierbarkeit gegeben.

Im Zuge einer ersten Länderdatenbank wurden so z.B. neben der Messung der  $\delta^2\text{H}$  Isotopenwerte in der Gesamtbaumwolle ebenfalls die  $\delta^2\text{H}$  Isotopenwerte der nitrierten Baumwolle bestimmt.

Ein Vergleich der beiden  $\delta^2\text{H}$  Isotopendatensätze ergibt eine hohe Korrelation der beiden Fraktionen mit  $R^2 = 0,9869$  (siehe Abbildung 17).

Die Isotopenwerte der beiden Datensätze sind dabei nicht direkt vergleichbar, sondern der  $\delta^2\text{H}$  Wert der nitrierten Fraktion ist in der Regel um mindestens + 10 ‰ angereicherter als die Gesamtbaumwolle (unnitriert).

Jedoch liefern die derzeitigen Ergebnisse der verschiedenen Verarbeitungsschritte keinen hinreichenden Ansatz die Daten zu interpretieren (siehe Abbildungen 14 a und b).

So kann bei der Messung von nitrierten Proben von einem Vertrauensbereich (95 %) von ca. +/-5 ‰ ausgegangen werden.

Schon die erste Verarbeitungsstufe (1 – Waschen) weicht jedoch im  $\delta^2\text{H}$  Isotopenwert von der originären Referenz signifikant ab. Die weiteren drei Verarbeitungsstufen sind jedoch wiederum im  $\delta^2\text{H}$  tendenziell vergleichbar. Abschließend ergeben die folgenden Verarbeitungsstufen derzeit keine hinreichende Tendenz um Rückschlüsse zu ziehen (Abbildung 14 a und b).

Insgesamt sind deshalb die Isotopenwerte von  $\delta^2\text{H}$  in den nitrierten Proben aufgrund der unspezifischen Schwankungen nicht nutzbar.

➔ **Die  $\delta^2\text{H}$  Isotopensignaturen in der nitrierten Cellulose sind derzeit aufgrund der unspezifischen Variation für eine Herkunftsbestimmung in verarbeiteten Textilien nicht nutzbar.**

### ***Einfluss der Verarbeitung auf das elementare Fingerprinting.***

Neben der Stabil-Isotopenanalyse wurde ebenfalls geprüft, ob die Elementzusammensetzung in den verschiedenen Aufarbeitungsstufen vergleichbar ist.

Jedoch ergab sich bereits frühzeitig, dass die Elementzusammensetzung schon durch die erste Waschung erheblich zerstört wird. So wurden insbesondere die Herkunftsindikatoren wie Rb signifikant von der Waschung beeinflusst (Abbildung). Dabei wurde in den 5 Referenzdatensätzen die quantitative Menge an Rb um ca. -90 % verringert.

Die weitere Abweichung für die verbleibenden 14 Elemente (siehe Legende, Abbildung 15) lag in der Regel zwischen 20 bis 40 % (siehe Abbildung 15). In der Regel überwiegt dabei der Auswascheffekt. Jedoch gab es ebenfalls bei Pb und Fe Tendenzen zur Anreicherung, was gegebenenfalls auf das Washwasser zurückzuführen ist.

➔ **Die Element-Zusammensetzung (z.B. Rb) ist nach dem derzeitigen Kenntnisstand nicht geeignet, in verarbeiteter Baumwolle als zusätzlicher Herkunftsindikator genutzt werden zu können. Schon die erste Aufarbeitung (Waschung) führt zu signifikanten Verlusten der ursprünglichen Information.**

### ***Einfluss der Verarbeitung auf die Herkunftsdifferenzierung***

Es kann mit dem erreichten Kenntnisstand davon ausgegangen werden, dass die Basis-Verarbeitungsschritte 1 bis 3, d.h. die Wäsche, Kochen und Bleichen, als auch 7 (zusätzlicher Merzerisierung) keinen Einfluss auf eine Herkunftsbestimmung haben werden. Insbesondere durch die erstellten Extraktionsprotokolle liegen in den Isotopenwerten von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff keine signifikanten Änderungen in den Isotopenwerten vor.

Mit der Nutzung eines stickstoffhaltigen Färbemittels, wie zum Beispiel Azo-Verbindungen, sind die Isotopensignaturen des Stickstoffs nicht mehr nutzbar. Dagegen hat die Färbung keinen Einfluss auf die drei übrigen Isotope von Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff.

Des Weiteren können weitgehend auch erhebliche Mengen an Reagenzien (Pflegeleicht Ausstattung) bzw. Ausrüstung (Pigmente) durch die implementierte Extraktion überwiegend ausgeschlossen werden.

Dennoch ist die Eliminierung der zusätzlichen Ausrüstung der Baumwolltextilien teilweise nicht vollständig und insbesondere für den permanenten Flammenschutz nicht möglich.

Jedoch ergibt sich daraus die Fragestellung, wie sehr die Herkunftssignatur durch die Verarbeitung gestört werden wird.

Dazu kann mit Hilfe einer Diskriminanzanalyse die Differenzierung weiter ausgetestet werden (Abbildung 16).

Die Abweichung vom errechneten Zentroid zeigt dabei den Einfluss der Verarbeitungsstufe gut auf. In der Durchführung werden die 10 Testproben aus den unterschiedlichen Verarbeitungsstufen von 4 Herkünften mit der Diskriminanzanalyse analysiert. Es wurde auf den Uganda 2019 Datensatz verzichtet, da dieser Datensatz hohe Ähnlichkeit mit dem Datensatz Uganda 2006 hat bzw. überlappt und somit die Unterschiede nicht aufgezeigt werden können.

Trotz der Einflüsse insbesondere der komplexen Ausrüstung mit Flammenschutz oder Pflegeleicht ist weiterhin eine signifikante Differenzierung dieser vier Datensätze mit Hilfe der Isotope von Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff möglich.

Jedoch führt es bei einer Testprobe aus dem Datensatz Uganda 2006 zu einer Fehlzuordnung. So führt die Ausrüstung mit dem permanenten Flammenschutz insgesamt zu einem Isotopenmuster, welches eher Ähnlichkeit zum Datensatz Kirgistan 2019 aufweist (Abbildung 16).

Im Detail ist ebenfalls zu erwähnen, dass bei allen 4 Datensätzen die Verarbeitungsstufe 6 (Pflegeleicht-Ausrüstung) immer randständige Signaturen in der Konfidenz-Ellipse führt.

Schlussendlich sollten entsprechend Textilien mit hoher mengenmäßiger Ausrüstung wie Flammenschutz oder Pflegeleicht-Ausrüstung nur unter Vorbehalt zur Herkunftsanalyse genutzt werden. Die weiteren getesteten Aufarbeitungsschritte sind weiterhin für eine Herkunftsanalyse geeignet.

→ **Basis Verarbeitungsschritte, wie Waschen, Kochen, Bleichen und die Merzerisierung haben keinen signifikanten Einfluss auf die Isotopensignaturen. Eine komplexere Ausrüstung der Textilien bzw. ein größerer Eintrag von Fremdschubstanzen erschweren zwar die Herkunftsdifferenzierung, die Herkunftssignatur ist jedoch in der Regel nicht vollständig aufgehoben.**

### Aufbau einer ersten Datenbank zur Herkunftsbestimmung von Baumwolle.

Im Rahmen des Projektes wurde ebenfalls eine erste Referenzdatenbank angelegt. Im September 2022 konnten 100 Baumwoll-Referenzen aus derzeit 17 Ländern gesammelt werden.

Dabei liegen nun auch Referenzen aus China / Xinjiang und Shandong (siehe Tabelle 8, rot) vor. Bei weitgehend unverarbeiteter Baumwolle können alle Isotope der Bioelemente eingesetzt werden. Dies führt zu einer hohen Diskriminierung der 17 Länder von 90 % (Tabelle 8).

Jedoch ist die Differenzierung auch bei der Anwendung von lediglich drei Isotopen von Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff weiterhin signifikant. Es kann mit den stabilen Isotopen des Wasserstoffs, Kohlenstoffs und Sauerstoffs weiterhin eine Differenzierungsgüte von über 84 % erreicht werden.

from \ to	Australia	Brasil	China-Shandong	China-Xinjiang	Egypt	Greece	India	Kasachstan	Kyrgystan	Mali	Peru	Sudan	Tansania	Tschad	Turkey	USA	Uganda	Uzbekistan	Total	% correct	
Australia	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	100%
Brasil	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	100%
China-Shandong	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	100%
China-Xinjiang	0	0	0	6	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	86%
Egypt	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	100%
Greece	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	100%
India	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	7	86%
Kasachstan	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	100%
Kyrgystan	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	5	80%
Mali	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	100%
Peru	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	100%
Sudan	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	100%
Tansania	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	1	0	6	83%
Tschad	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	100%
Turkey	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	11	0	0	0	0	13	85%
USA	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	14	0	0	0	16	88%
Uganda	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	7	0	0	9	78%
Uzbekistan	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	100%
<b>Total</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>7</b>	<b>2</b>	<b>11</b>	<b>14</b>	<b>8</b>	<b>6</b>	<b>100</b>	<b>90,00%</b>	

**Tabelle 8:** Konfusionsmatrix der Diskriminanzanalyse von Referenzen aus 17 verschiedenen Ländern (siehe Legende rechts) unter Einbindung der Isotopenverhältnisse alle Bioelemente (COHNS).

➔ Die Auswertung der ersten Herkunftsdatenbank für Baumwolle mit 100 Referenzen aus 17 Ländern zeigt, dass eine gute Diskriminierungsgrundlage (90 %) gegeben ist, die stabilen Isotope zur Herkunftsüberprüfung einzusetzen.

## **Ausbau und Ausblick des erreichten Kenntnistanandes**

Die durchgeführte Studie ist ein entscheidender Baustein, die analytische Herkunftsbestimmung von Baumwolle und deren Produkten (Textilien) auszubauen, denn es beweist, dass Herkunftsinformationen zumindest nach typischen einfachen Verarbeitungsschritten (Kochen, Bleichen, Färben) weiterhin auf Basis der stabilen Isotopen erhalten bleiben.

Damit ist es möglich, eine analytische Transparenz bis hin zum Handel aufzubauen, was entsprechend zu einer Verbesserung bzw. zu mehr Transparenz im Rahmen der Lieferkette (Chain of Custody) führen sollte.

So wurden die Ergebnisse auf der Textilmesse in Frankfurt im Mai 2022 und kurze Zeit später auch online vorgestellt.

Das größte Interesse konnte jedoch in der Vorstellung der Ergebnisse auf der Internationalen Baumwoll-Konferenz in Bremen im September 2022 erreicht werden.

Darauf aufbauend konnte mit der Bremer Baumwollbörse eine Zusammenarbeit erzielt werden, in deren Rahmen regelmäßig weltweite Referenzen zur Verfügung gestellt werden. Eine erste Lieferung erfolgte im November 2022 und hat nun die Anzahl der internationalen Referenzen nahezu verdoppelt.

Viele Fragen müssen jedoch weiterhin evaluiert werden. Dies umfasst insbesondere die Mischung von Baumwolle verschiedener Herkünfte als auch die Aufarbeitung von Mischtextilien.

Letzteres wurde ebenfalls in einem Teilprojekt zumindest für Baumwolle mit Polyester-Anteilen gelöst. So wurde eine Applikation erstellt, die mit einer Lösung von Dichlormethan und Trichloressigsäure die Anteile an Polyester signifikant abtrennen kann, so dass die originären Isotopensignaturen der Baumwolle nicht maskiert vorliegen.

Das Problem der Mischung von Baumwolle kann nur mit Kausalketten ansatzweise gelöst werden, d.h. es wird getestet, ob die Isotopenmuster der eingesetzten Baumwolle aus definierten Ländern geeignet sind, in einer Mischung die Isotopenmuster in den möglichen Testproben zu beschreiben.

Dazu sind jedoch größere Herkunftsdatensätze der Herkunftsländer nötig, um entsprechende Mischungsmodelle zu berechnen.

So ist der Ausbau der Datenbank der derzeit wichtigste Schritt.

Erste Gespräche werden dazu mit BCI (Better Cotton Initiative) geführt. Ebenfalls werden Gespräche mit namhaften Herstellern von Textilien im Markt geführt, so dass in Zusammenarbeit mit diesen Firmen einerseits die Herkunftsdatenbank ausgebaut und andererseits das Risikomanagement der Firmen verbessert werden kann.

Insgesamt ist derzeit das weltweite Problem der Baumwolle aus China/Xinjiang ein starker Antrieb zur Entwicklung der Stabil-Isotopen-Datenbank.

Erste Ergebnisse konnten dabei aufzeigen, dass ein Herkunftsnachweis dieser Problem-Region möglich ist. Derzeit wird die Bewertung jedoch nur sehr zielgerichtet eingesetzt, indem nur ein Abgleich mit einer sehr eng gefassten Isotopensignatur aus China/Xinjiang erfolgt.

Zwar ist dadurch wahrscheinlich, dass viele Problemprouben aus China/Xinjiang im Markt nicht erkannt werden können, jedoch sichert dieses konservative Vorgehen derzeit die Agroisolab vor einer Überinterpretation von Testproben ab.

Langfristig arbeitet die Agroisolab an einer ähnlichen Konstellation wie es in der WFID Initiative erreicht werden konnte (<https://worldforestid.org/>).

In diesem Konsortium kann die Agroisolab in Zusammenarbeit mit dem amerikanischen Forst-Ministerium, FSC, WRI (World Resource Institute) und Kew Gardens nun eine vollständige europäische Holzkartierung mit mehr als 1000 Holzproben aus Europa bis Mitte 2023 durchführen. Diese internationale Datenbank wird anschließend als eine Arbeitsgrundlage zur Kontrolle der verschiedenen Überwachungsbehörden dienen und wahrscheinlich ebenfalls der Industrie zur Eigenüberwachung zur Verfügung gestellt werden.

Diese Entwicklung basiert ebenfalls auf Grundlagen, die die Agroisolab in Demonstrations-Projekten mit der DBU erstellt hat (siehe DBU AZ:26452/31 ).

Entsprechend besteht die Hoffnung, dass dies zukünftig ebenfalls für Baumwolle umsetzbar ist.

## **Danksagung**

Unser Dank gilt zunächst der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Förderung dieses Vorhabens. Weiterhin möchten wir der Gebr. Elmer & Zweifel GmbH & Co. KG (Bempflingen), der VELENER TEXTIL GmbH (Velen), der Gebr. Otto Baumwollfeinzwirnerei GmbH & Co. KG (Dietenheim) und der Otto Stadlander GmbH (Bremen) für die Bereitstellung von definierten (Bio-)Baumwollproben in Form von Flocke, Faserband bzw. Garn danken.

Den Firmen CHT Germany GmbH (Tübingen), Huntsman Textile Effects Germany GmbH (Langweid), Rudolf GmbH (Geretsried) und Thor GmbH (Speyer) danken wir für die Bereitstellung von verschiedenen Textilhilfsmitteln und/oder Textilfärbemitteln zur Durchführung der chemischen Weiterverarbeitungsschritte an den Baumwolltextilproben.

Zudem möchten wir der Bremer Baumwollbörse danken, die uns die Prozesse vom Feld bis zum Baumwollhändler erläutert und uns wertvolle Kontakte in der Baumwollbranche verschafft hat. Anschließend danken wir allen Personen und Mitarbeitenden, die an den Projektuntersuchungen, -analysen und -auswertungen beteiligt waren und dieses Vorhaben mit weiterführenden Ideen und Anregungen produktiv begleitet haben.

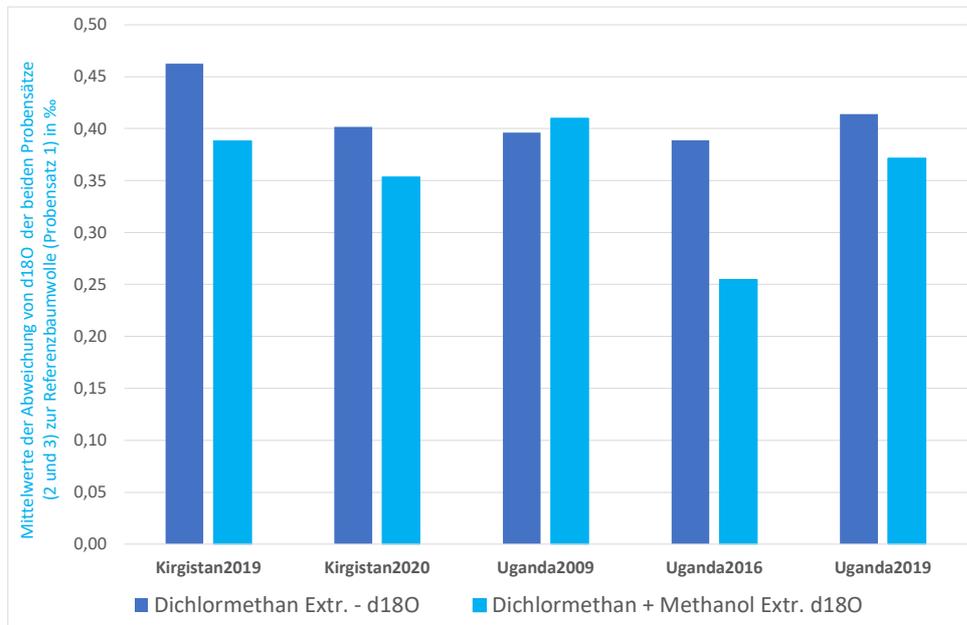
## Referenzen

- Angerosa, F. et al (1999) Application of stable isotope ratio analysis to the characterization of the geographical origin of olive oils. *J. Agric. Food Chem*, 47, S. 1013-1017
- Bateman A. et al. (2007) Nitrogen Isotope composition of organically and conventionally grown crops. *Agric. Food Chem.*, 55, 2664-2670
- Boner M. Foerstel H. (2004) Stable isotope variation as a tool to trace the authenticity of beef. *Anal Bioanal Chem.*, 378, 301-310
- 136.
- Camín F. et al (2017) Stable isotope technique for verifying the declared geographical origin of food in legal
- Körner C.; Farquhar G.D.; Wong S.C. (1991) Carbon isotope discrimination by plants follows latitudinal and altitudinal trends. *Oecologia*. 88, 30-40.
- Meier-Augenstein W. et al (2014) Discrimination of unprocessed cotton on the basis of geographic origin using multi-element stable isotopes signatures. 28, 545-552.
- Posser S.J. (1993) A novel magnetic sector mass spectrometer for isotope ratio determination of light gases. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*. 125, 241-266.
- Spiros A. et al (2012) Multi-Element and multi-isotopes-ratio analysis to determine the geographical origin of foods in the European Union. *Trends in Analytical Chemistry*. 40.
- Sternberg LDSL, Deniro MJ, Savidge RA (1986) Oxygen Isotope Exchange between Metabolites and Water during Biochemical Reactions Leading to Cellulose Synthesis. *Plant Physiol* 82:423–427. doi: 10.1104/pp.82.2.423
- West J. et al (2010) *Isoscapes - Understanding movement, pattern, and process on Earth through isotope mapping*. ISBN 978-90-481-3353-6
- Zielger et al (2020) Tracing the origin of cotton: a novel approach to increase transparency of cotton supply chains. Conference paper. International Cotton Conference. 2021.

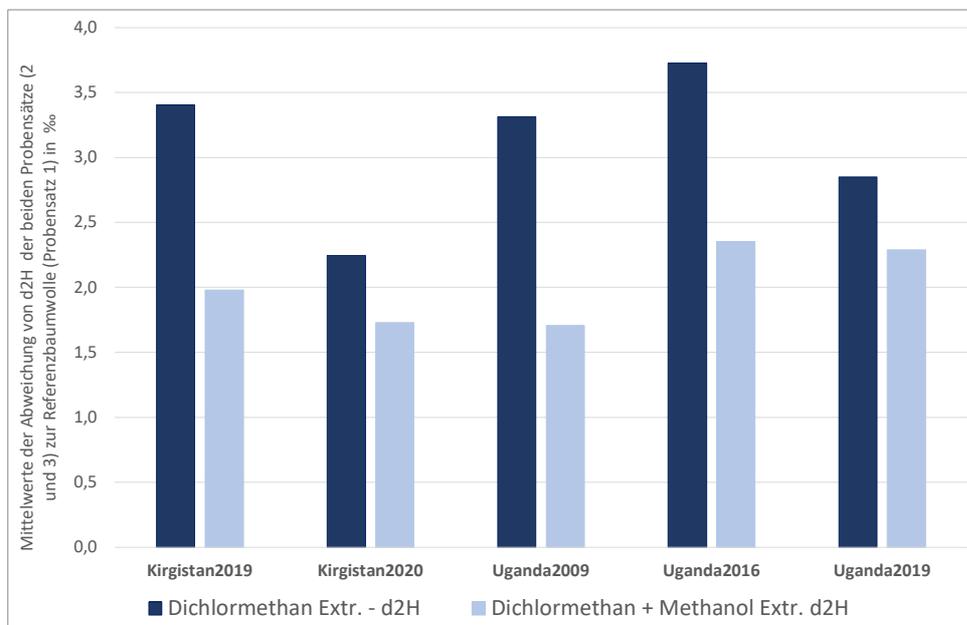
**Anhang:**

**Abbildung 8 a bis c:** Vergleich der Mittelwerte der Abweichung (Verarbeitungsstufe 1 bis 7) der beiden Probensätze (2 und 3) zur originären Referenzbaumwolle (Probensatz 1)

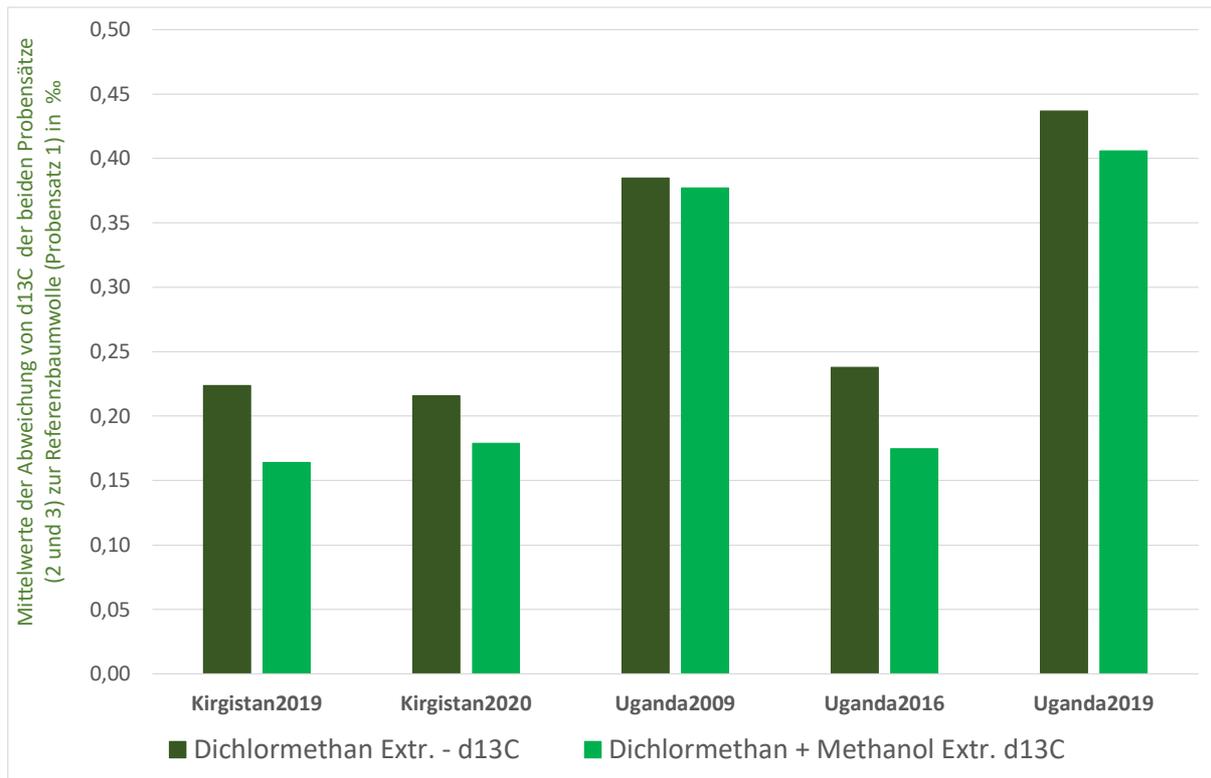
a) Vergleich der  $\delta^{18}\text{O}$  Isotopensignaturen



b) Vergleich der  $\delta^2\text{H}$  Isotopensignaturen

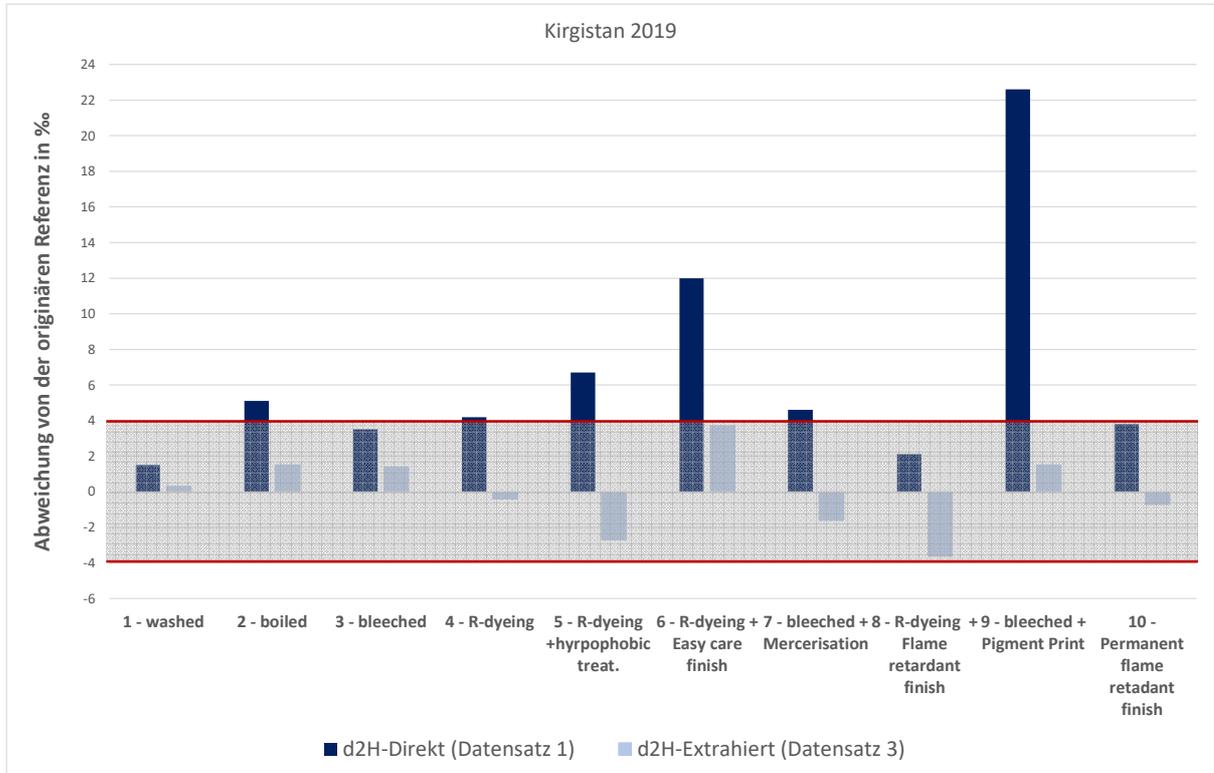


c) Vergleich der  $\delta^{13}\text{C}$  Isotopensignaturen

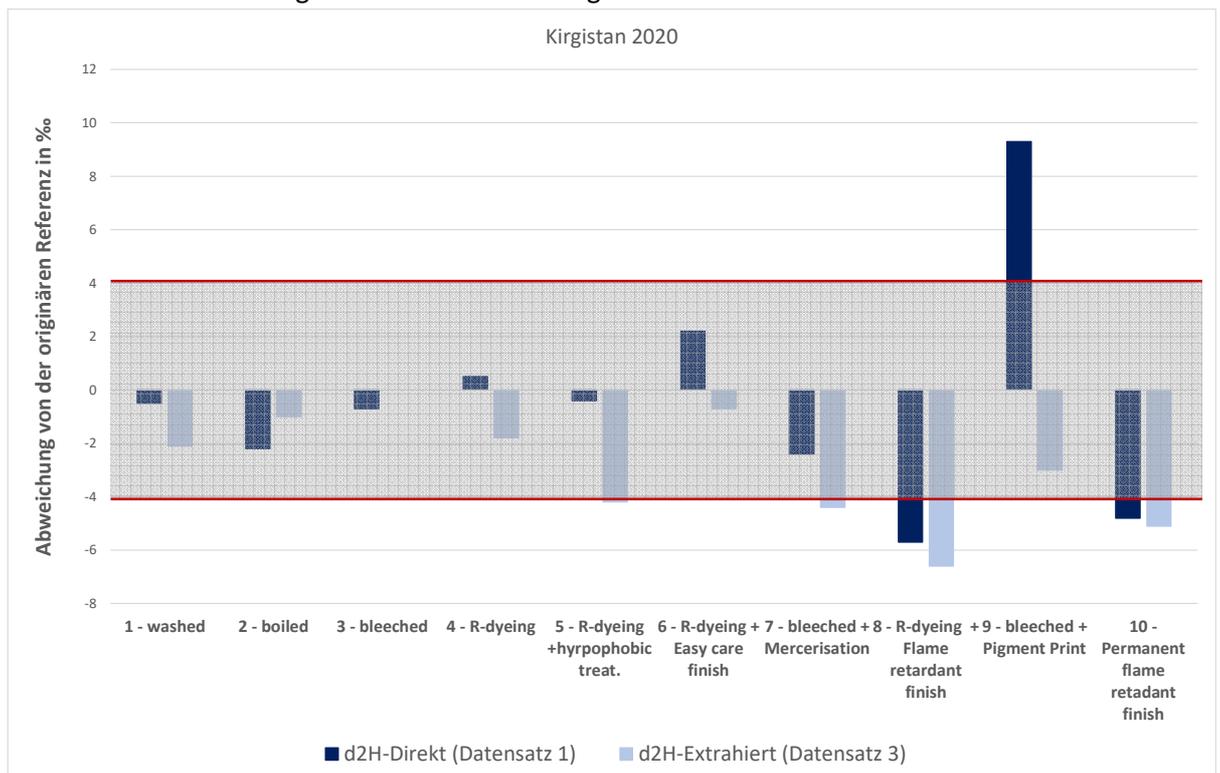


**Abbildung 9 - a bis e:** Abweichung der  $\delta^2\text{H}$  Isotopenwerte vom Referenzwert in den verschiedenen Aufarbeitungsstufen der Probensätze 1 (direkt) und 3 (extrahiert).

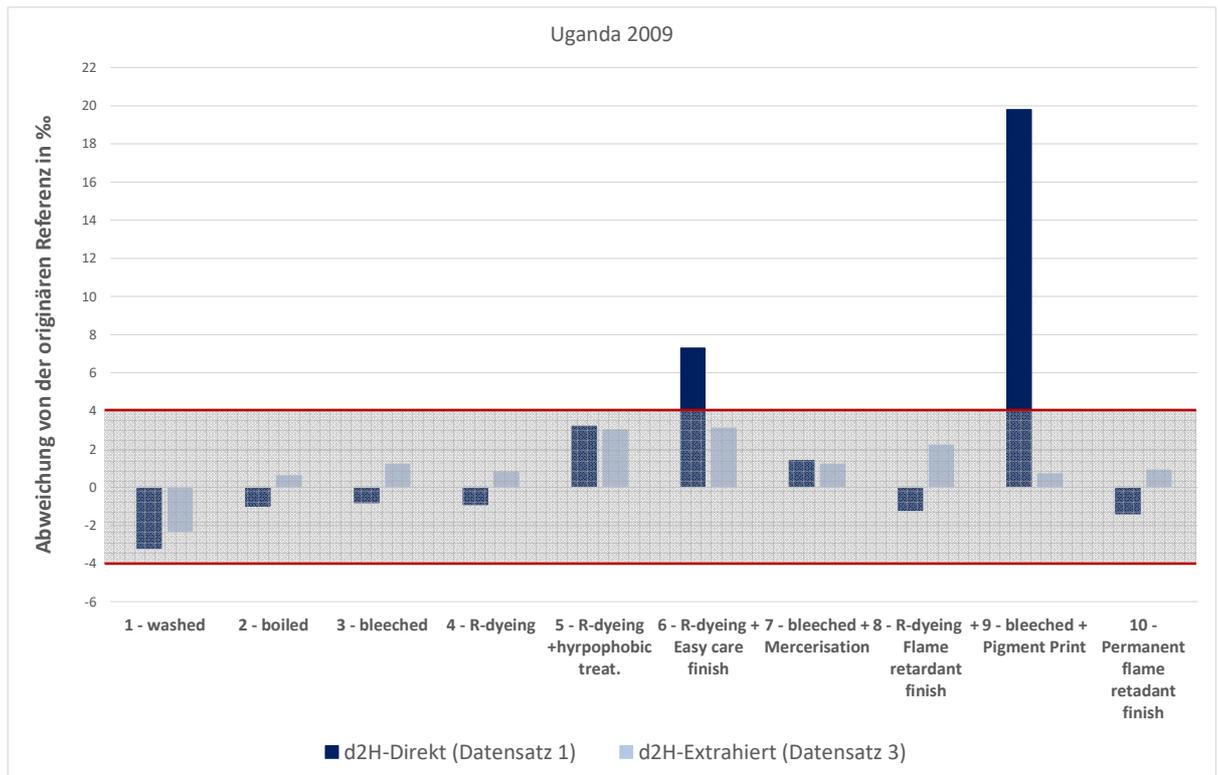
a) Einfluss der Verarbeitung auf den Probensatz Kirgistan 2019:  $\delta^2\text{H}$



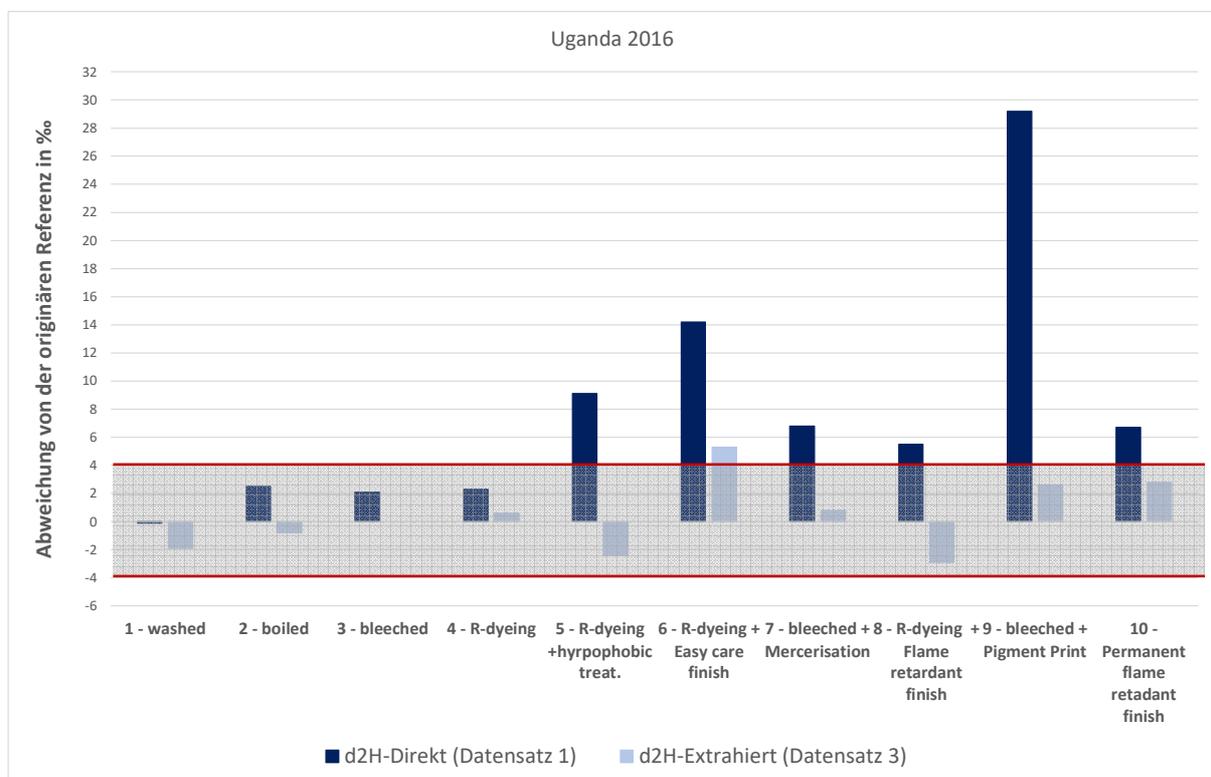
b) Einfluss der Verarbeitung auf den Probensatz Kirgistan 2020:  $\delta^2\text{H}$



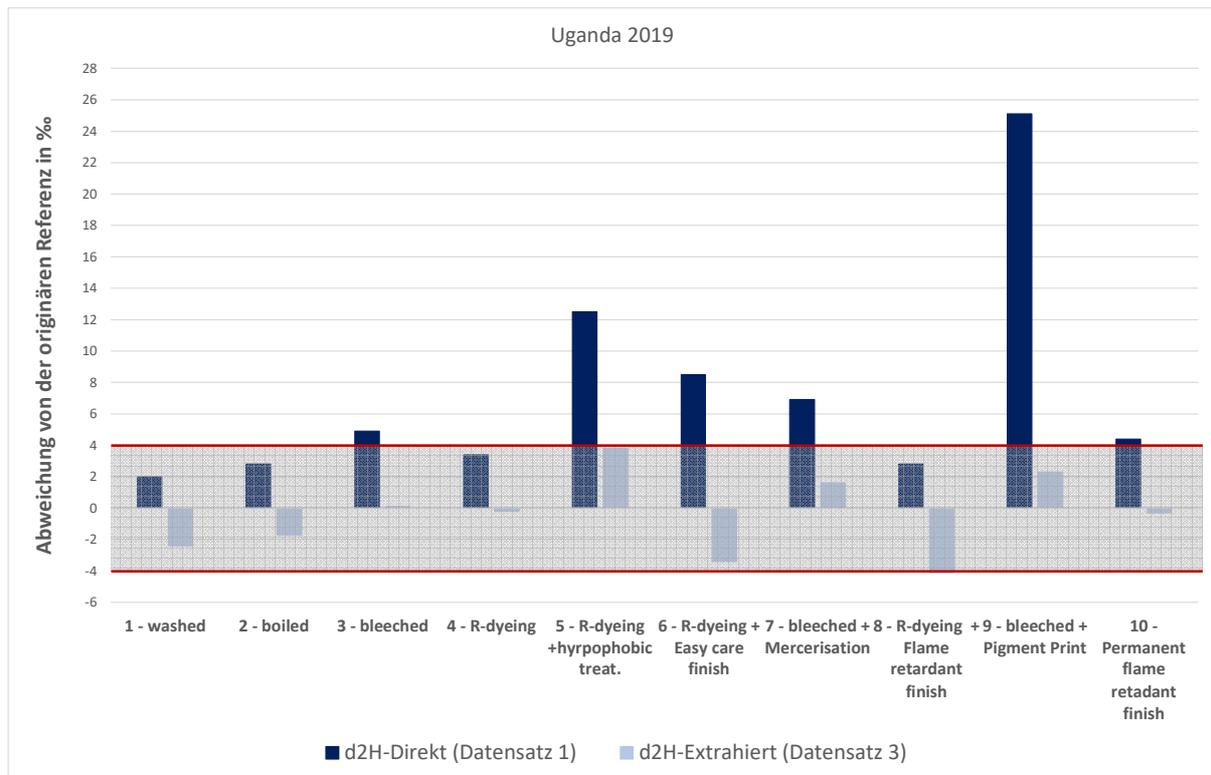
c) Einfluss der Verarbeitung auf den Probensatz Uganda 2009:  $\delta^2\text{H}$



d) Einfluss der Verarbeitung auf den Probensatz Uganda 2016:  $\delta^2\text{H}$

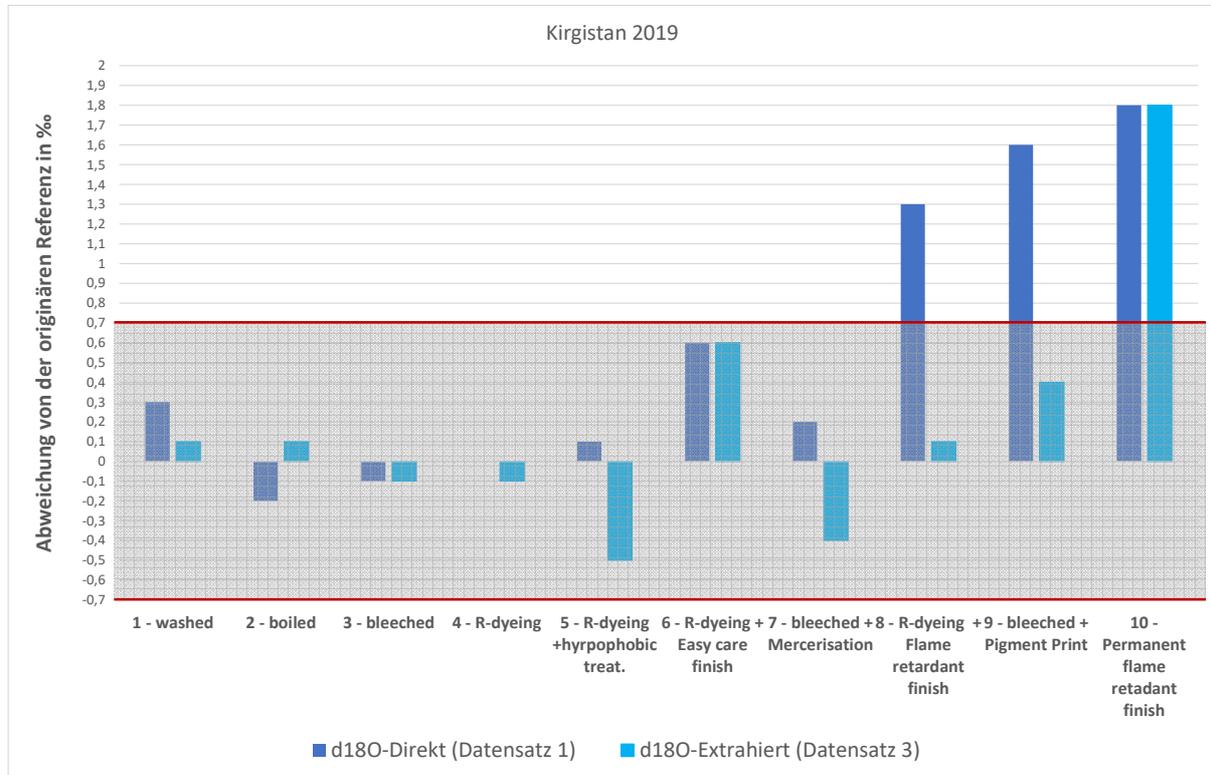


e) Einfluss der Verarbeitung auf den Probensatz Uganda 2019:  $\delta^2\text{H}$

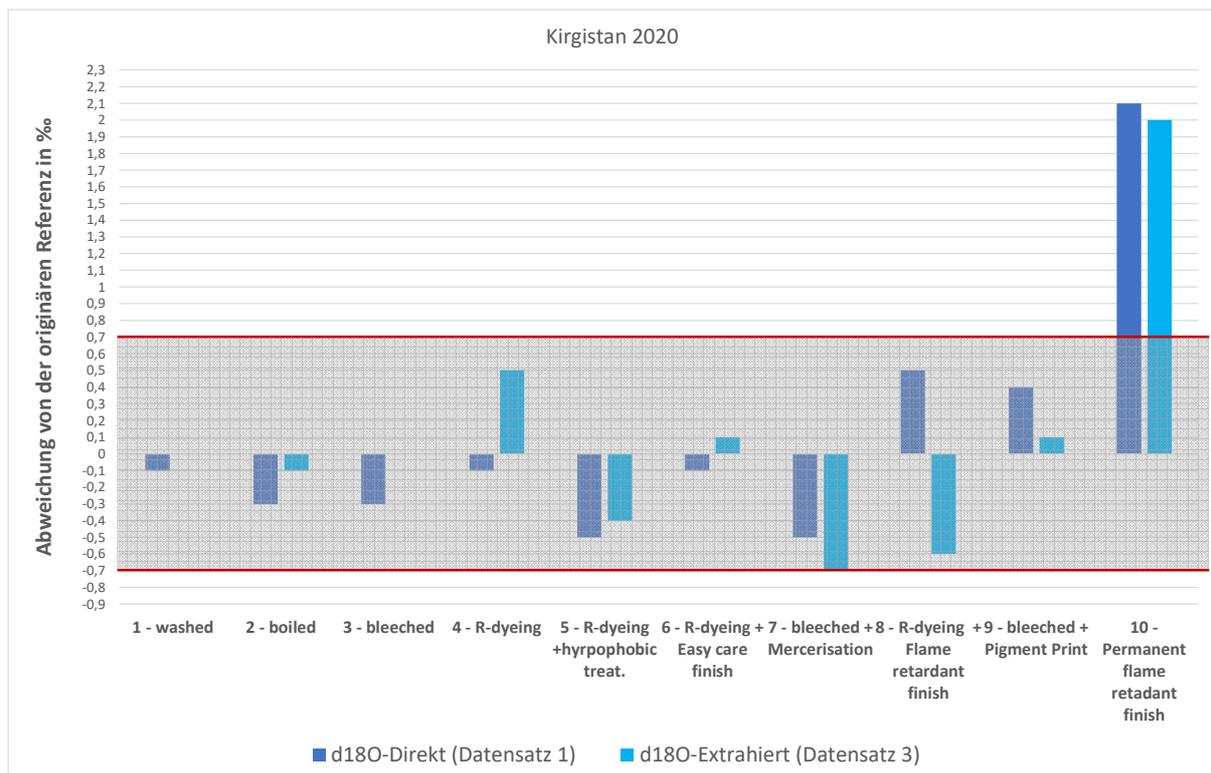


**Abbildung 10 - a bis e:** Abweichung der  $\delta^{18}\text{O}$  Isotopenwerte vom Referenzwert in den verschiedenen Aufarbeitungsstufen der Probensätze 1 (direkt) und 3 (extrahiert).

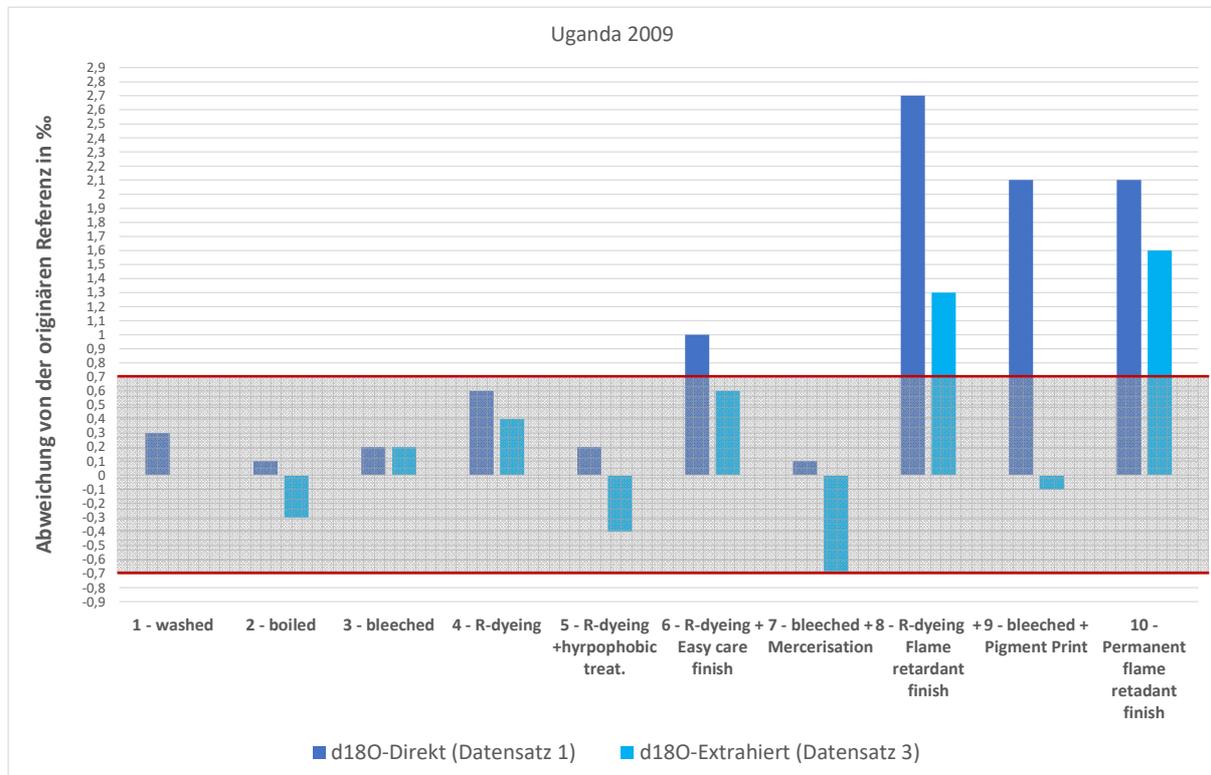
a) Einfluss der Verarbeitung auf den Probensatz Kirgistan 2019:  $\delta^{18}\text{O}$



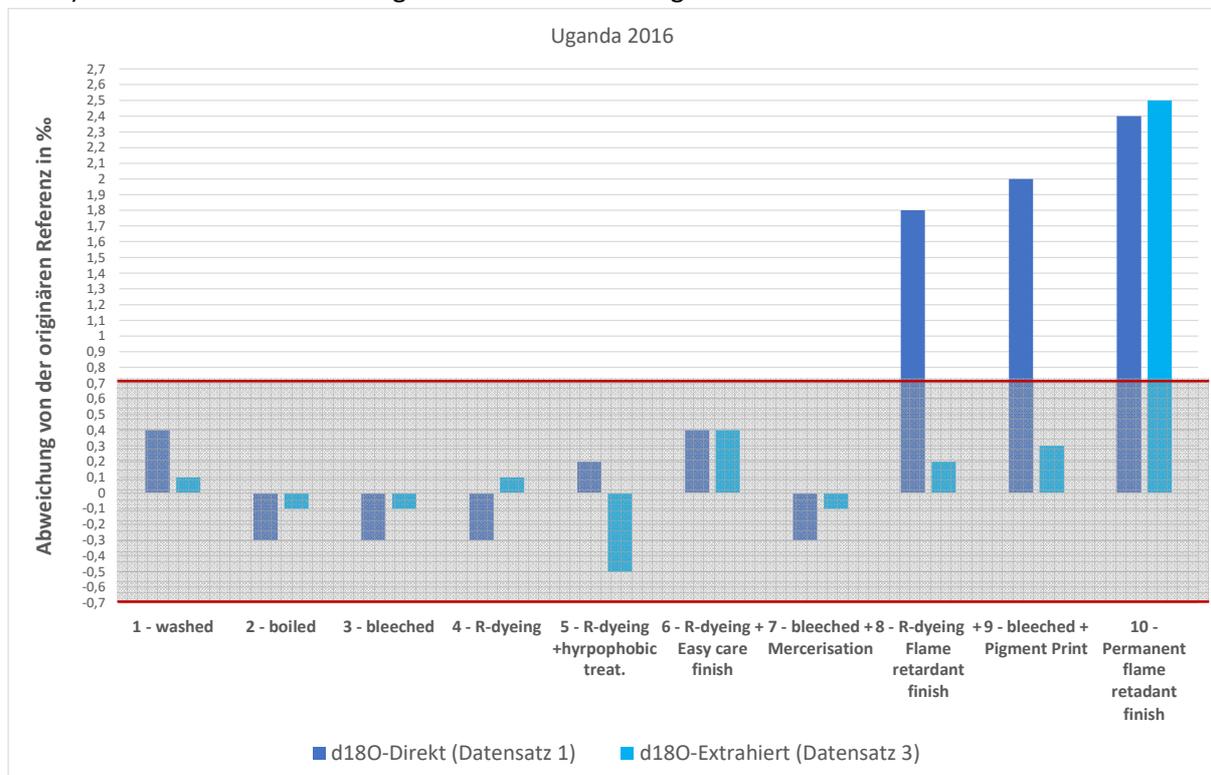
b) Einfluss der Verarbeitung auf den Probensatz Kirgistan 2020:  $\delta^{18}\text{O}$



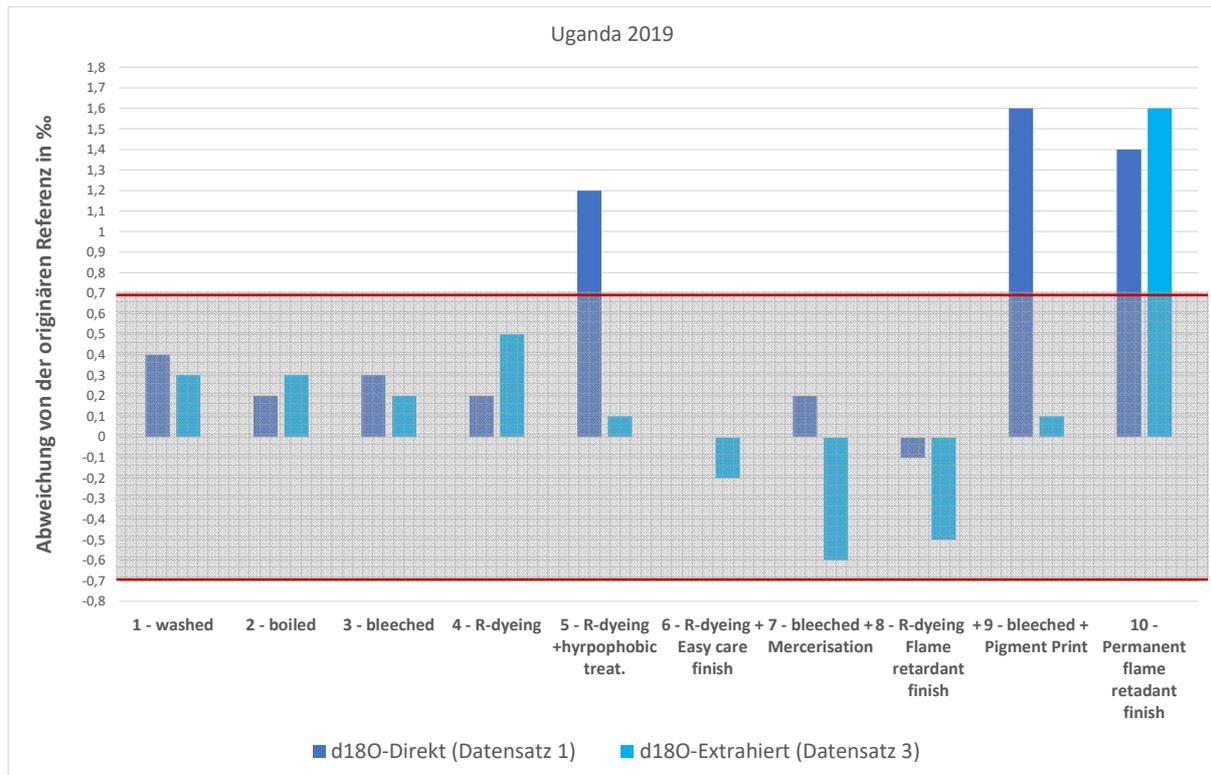
c) Einfluss der Verarbeitung auf den Probenatz Uganda 2009:  $\delta^{18}\text{O}$



d) Einfluss der Verarbeitung auf den Probenatz Uganda 2016:  $\delta^{18}\text{O}$

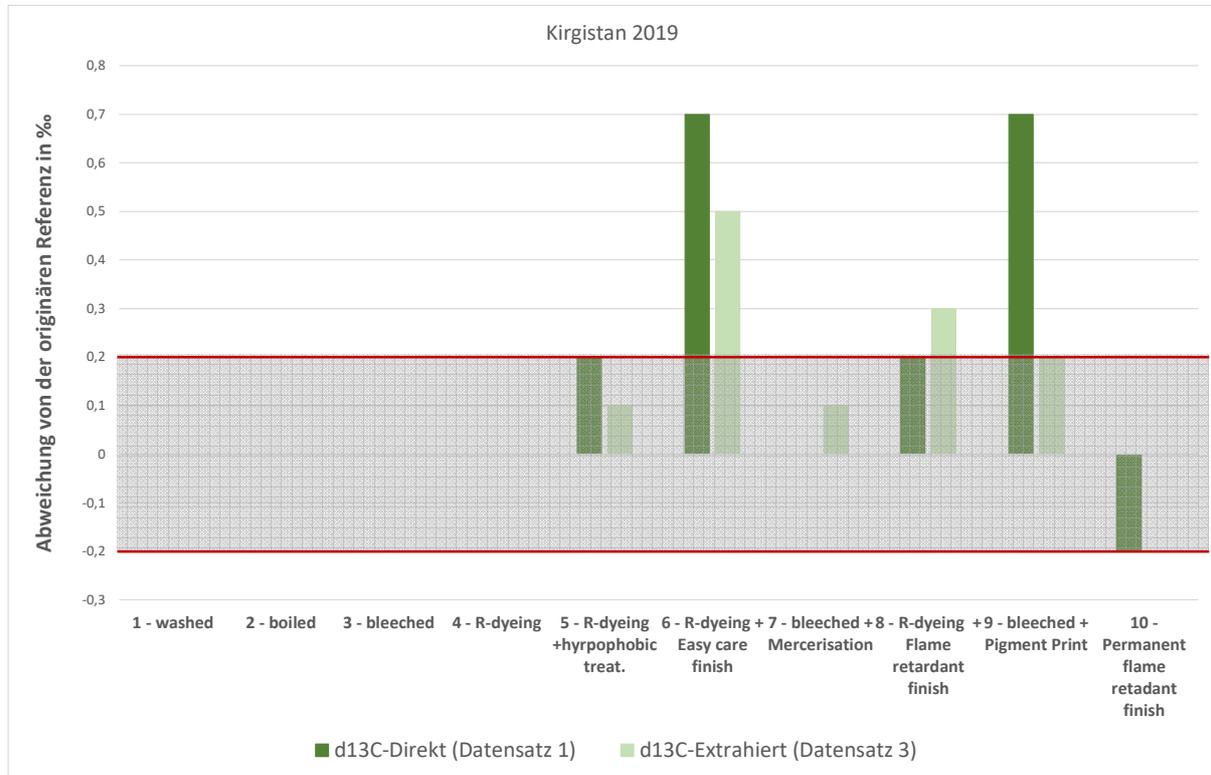


e) Einfluss der Verarbeitung auf den Probensatz Uganda 2019:  $\delta^{18}\text{O}$

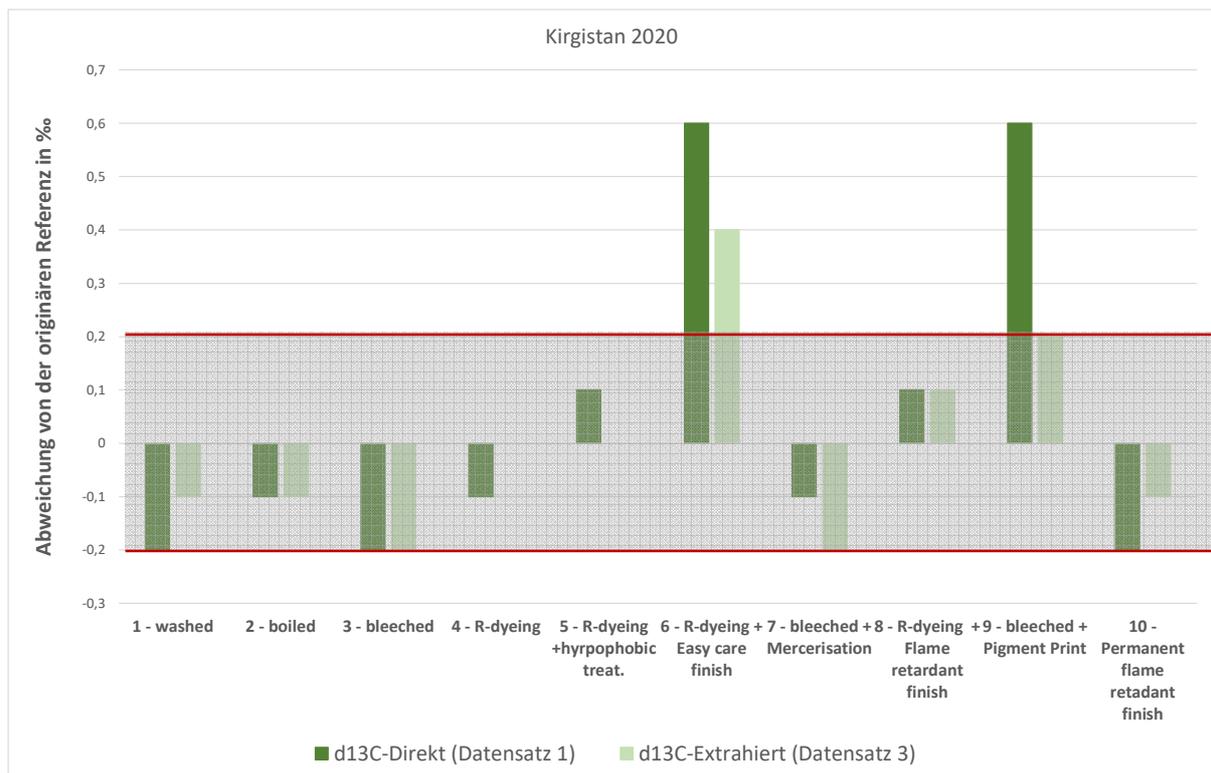


**Abbildung 11 - a bis e:** Abweichung der  $\delta^{13}\text{C}$  Isotopenwerte vom Referenzwert in den verschiedenen Aufarbeitungsstufen der Probensätze 1 (direkt) und 3 (extrahiert).

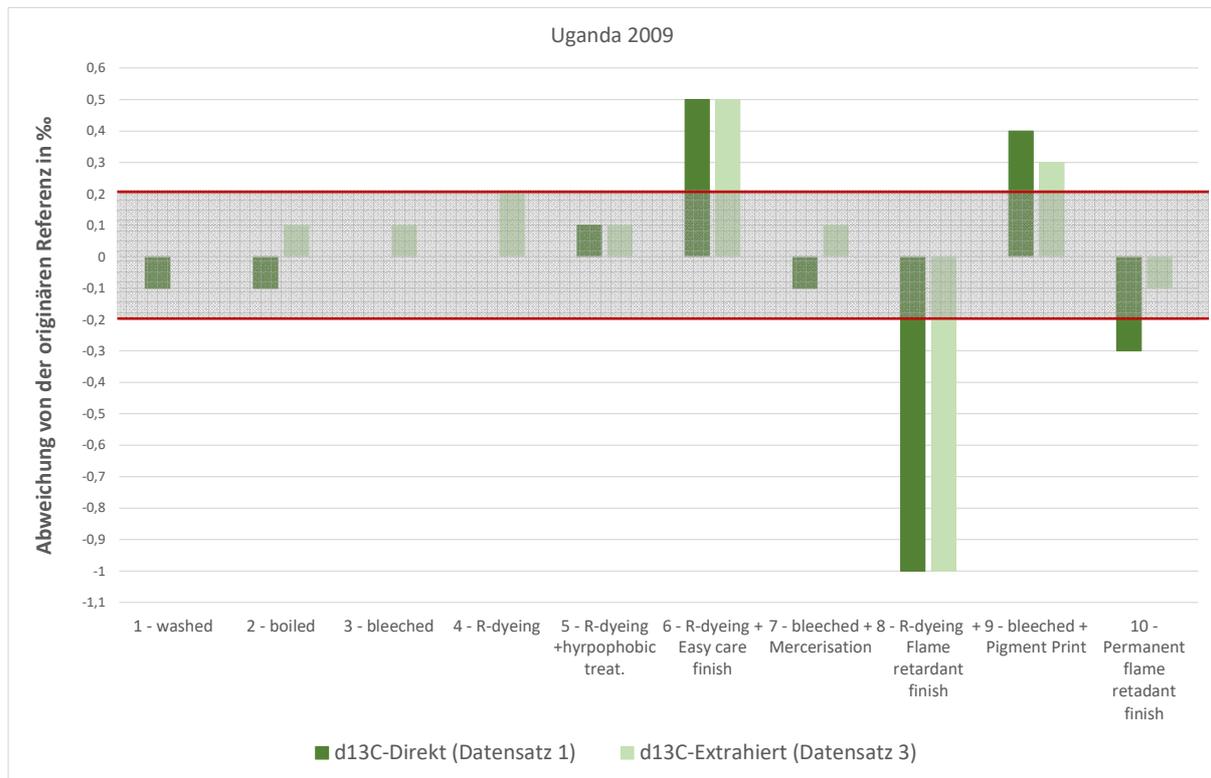
a) Einfluss der Verarbeitung auf den Probensatz Kirgistan 2019:  $\delta^{13}\text{C}$



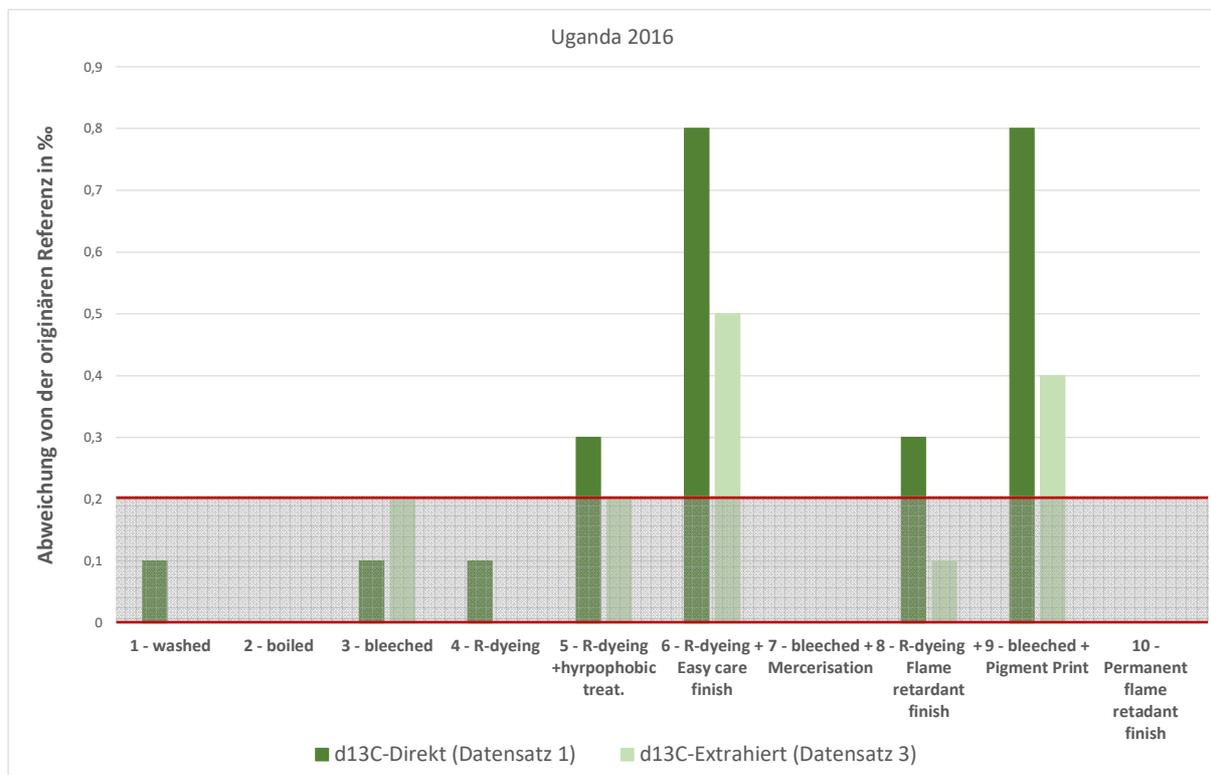
b) Einfluss der Verarbeitung auf den Probensatz Kirgistan 2020:  $\delta^{13}\text{C}$



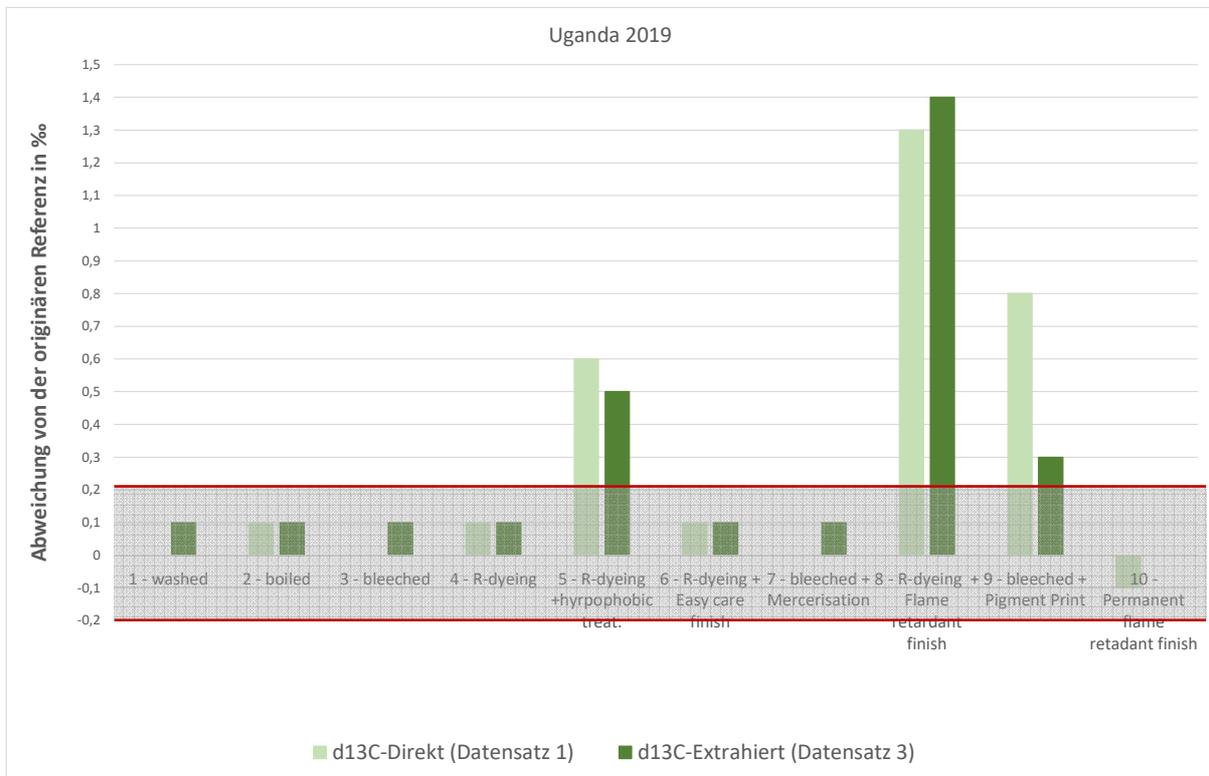
c) Einfluss der Verarbeitung auf den Probenatz Uganda 2009:  $\delta^{13}\text{C}$



d) Einfluss der Verarbeitung auf den Probenatz Uganda 2016:  $\delta^{13}\text{C}$

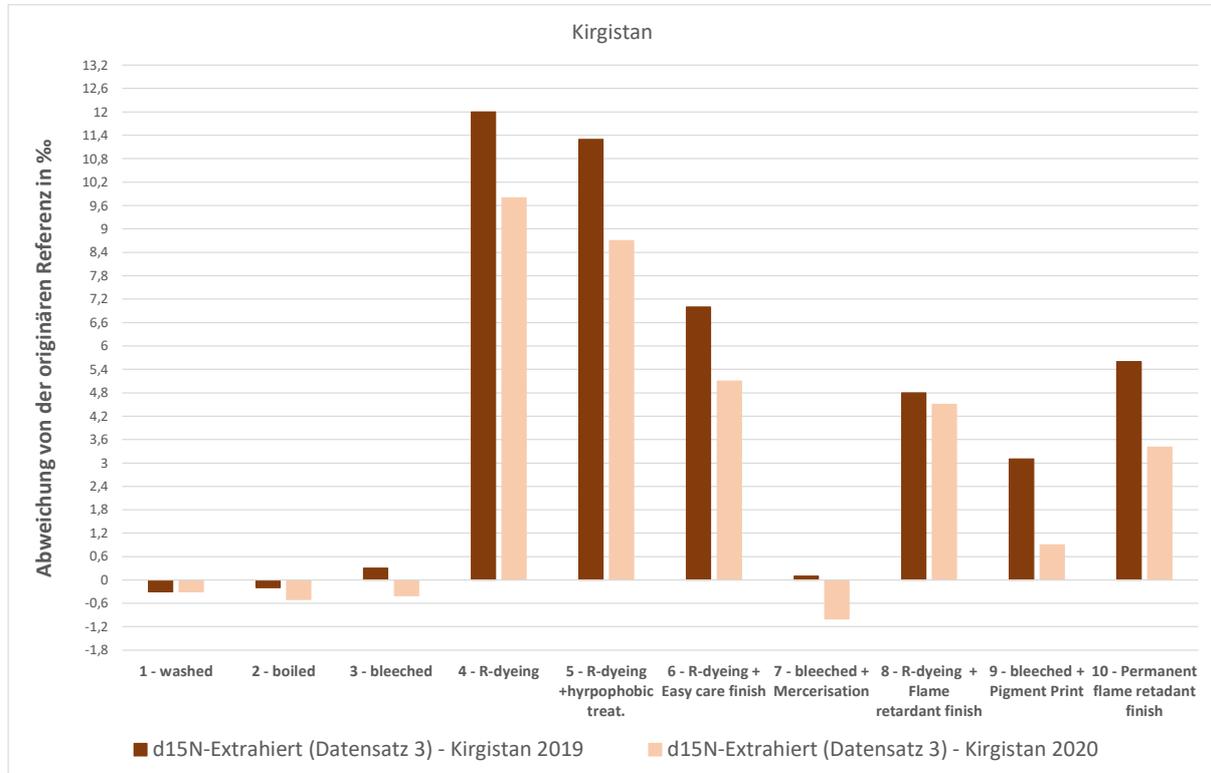


e) Einfluss der Verarbeitung auf den Probensatz Uganda 2019:  $\delta^{13}\text{C}$

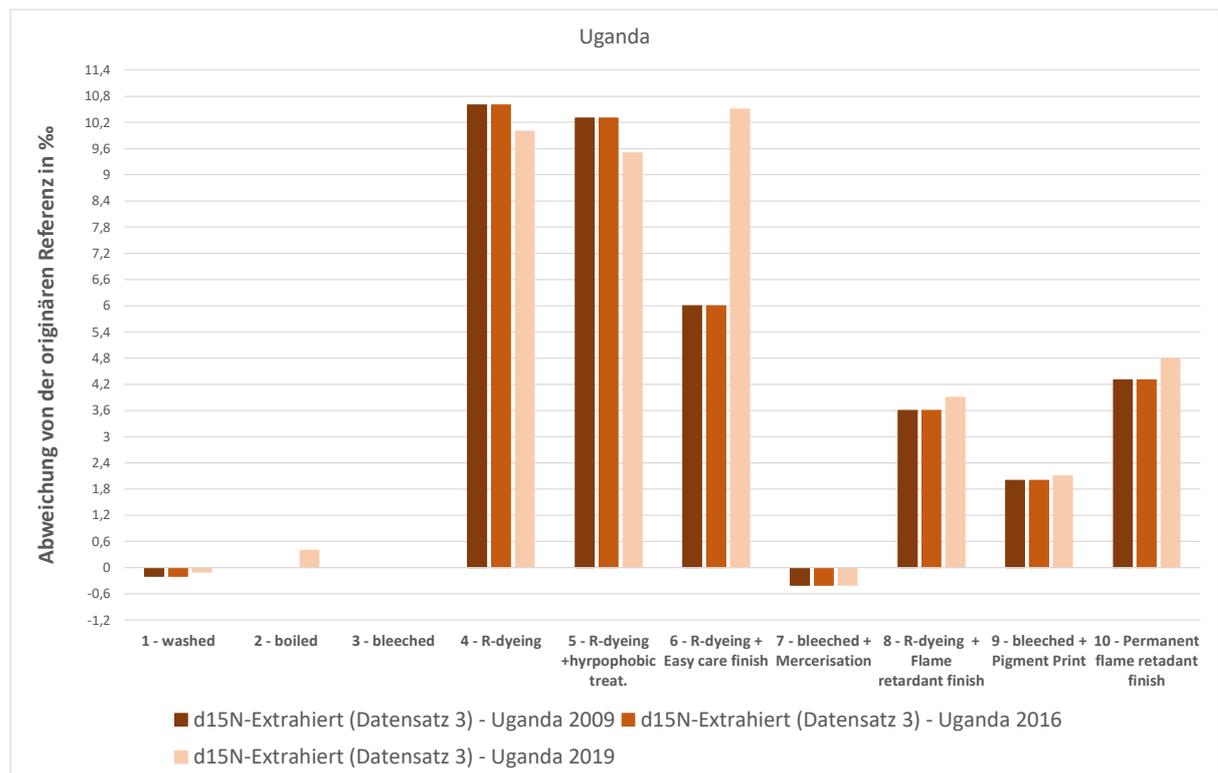


**Abbildung 12 - a bis b:** Abweichung der  $\delta^{15}\text{N}$  Isotopenwerte vom Referenzwert in den verschiedenen Aufarbeitungsstufen des Probensatzes 3 (extrahiert).

a) Einfluss der Verarbeitung auf den Probensatz Kirgistan 2019 und Kirgistan 2020:  $\delta^{15}\text{N}$

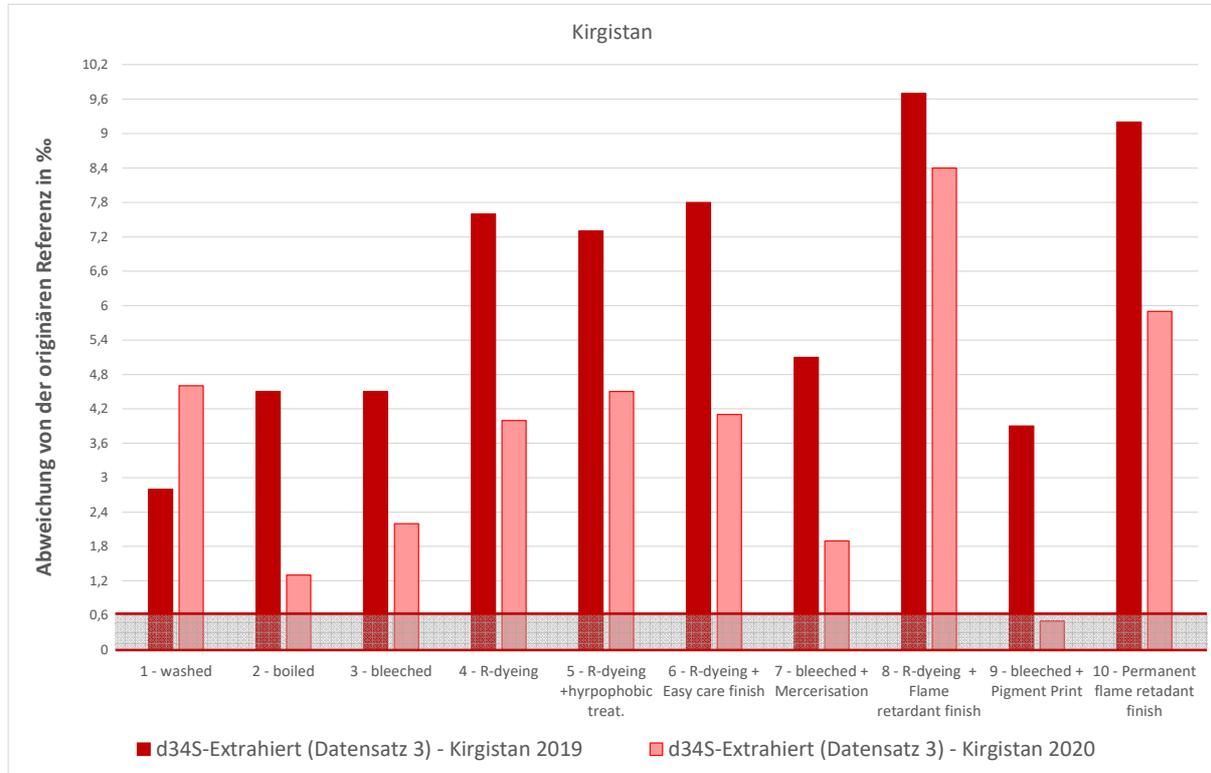


b) Einfluss der Verarbeitung auf den Probensatz Uganda 2009, Uganda 2016 und Uganda 2019:  $\delta^{15}\text{N}$

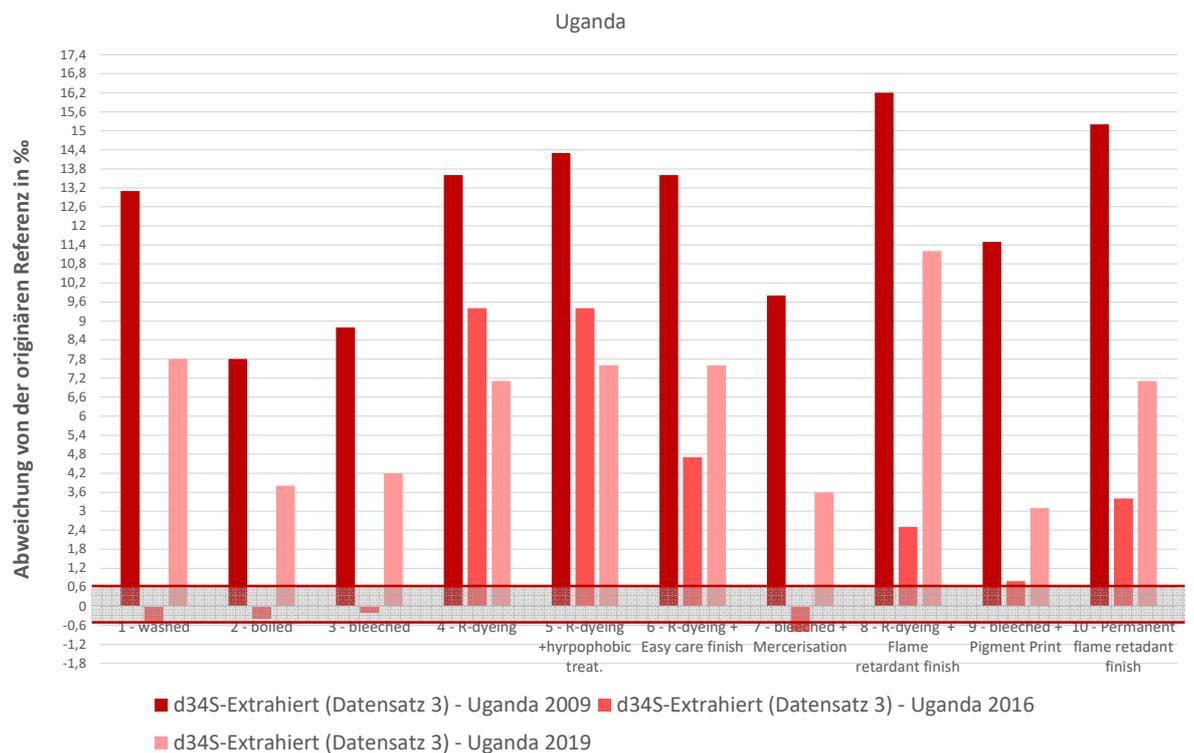


**Abbildung 13 - a bis b:** Abweichung der  $\delta^{34}\text{S}$  Isotopenwerte vom Referenzwert in den verschiedenen Aufarbeitungsstufen des Probensatzes 3 (extrahiert).

a) Einfluss der Verarbeitung auf den Probensatz Kirgistan 2019 und Kirgistan 2020:  $\delta^{34}\text{S}$

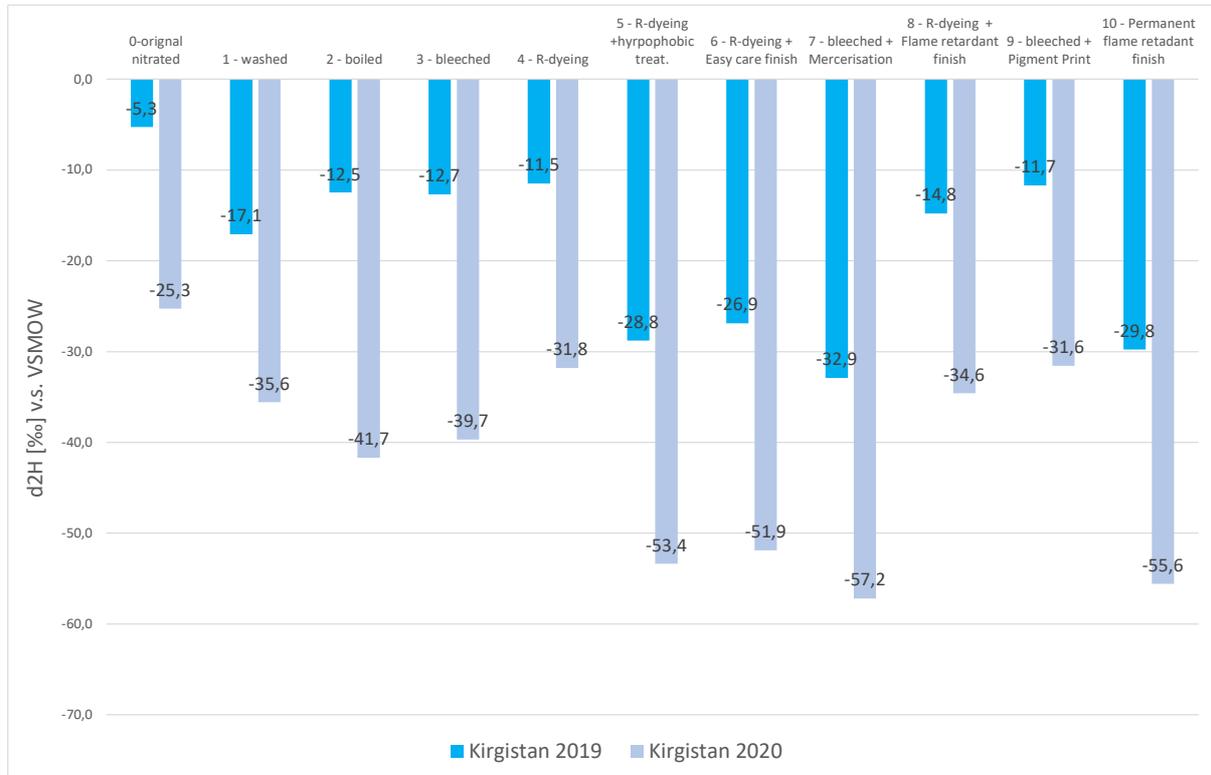


b) Einfluss der Verarbeitung auf den Probensatz Uganda 2009, Uganda 2016 und Uganda 2019:  $\delta^{34}\text{S}$

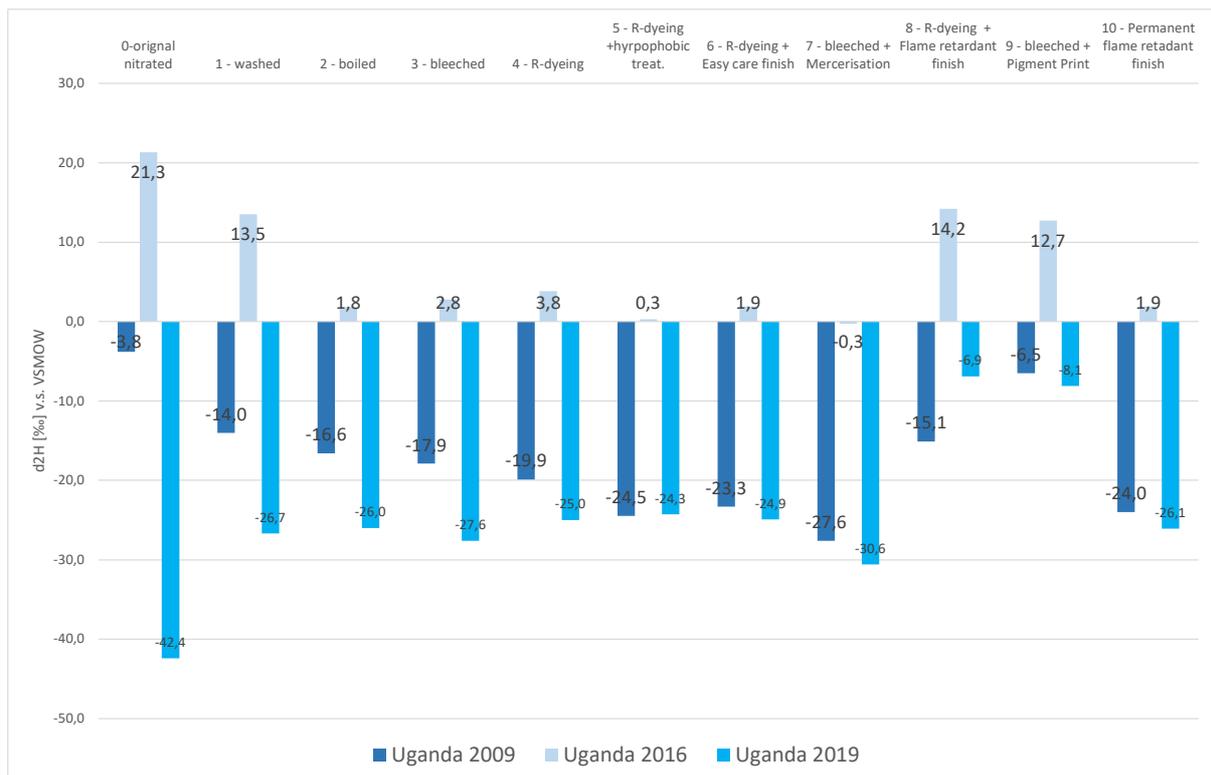


**Abbildung 14 - a bis b:** Vergleich der  $\delta^2\text{H}$ (nitriert) Isotopenwerte des Probensatzes 3 (extrahiert)

a)  $\delta^2\text{H}$ (nitriert) Isotopenwerte im Probensatz 3 aus Kirgistan 2019 und Kirgistan 2020



b)  $\delta^2\text{H}$ (nitriert) Isotopenwerte im Probensatz 3 aus Uganda 2009, 2016 und 2019





**Abbildung 17:** Vergleich der  $\delta^2\text{H}$  Isotopensignatur in der unverarbeiteten Baumwolle zur  $\delta^2\text{H}$  Isotopensignaturen der nitrierten Baumwolle

