

Faser- und Farbstoffanalysen an historischen und prähistorischen Textilien

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Frau Annemarie Elisabeth Kramell
geb. am 12.03.1987 in Halle (Saale)

Gutachter:

1. Prof. Dr. René Csuk (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. Ernst Pernicka (Curt-Engelhorn-Zentrum)

Halle (Saale), 13.12.2016

Datum der Verteidigung: 10.07.2017



Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 2012 bis Dezember 2016 am Institut für Chemie (Bereich Organische Chemie) der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. R. Csuk angefertigt.

Finanziell gestützt wurde diese Arbeit durch das Deutsche Archäologische Institut und durch eine Anstellung im Rahmen des Projektes „*Silk Road Fashion: Kleidung als Kommunikationsmittel im 1. Jahrtausend v. Chr. in Ostzentrasien*“ (Förderkennzeichen: 01UO1310C). Dieses Projekt war Teil der Schwerpunktförderung „Sprache der Objekte“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF).

Die experimentellen Daten, die Einzelergebnisse sowie deren Diskussion sind den bereits in international anerkannten Fachzeitschriften veröffentlichten Beiträgen sowie dem angehängten Manuskript zu entnehmen.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	II
1. Einleitung.....	1
1.1 Archäologische Textilien - Zeugnisse vergangener Zivilisationen.....	1
2. Zielstellung.....	3
3. Theoretischer Teil.....	4
3.1 Textile Rohstoffe und deren Charakterisierung.....	4
3.2 Organische Naturfarbstoffe in der Textilfärberei.....	7
3.3 Identifizierung von organischen Naturfarbstoffen bei historischen Textilien.....	11
3.3.1 Zerstörungsfreie und minimal-invasive spektroskopische Methoden.....	12
3.3.2 Invasive Analysemethoden.....	14
3.3.2.1 Extraktionsmethoden.....	14
3.3.2.2 Flüssigchromatographische Methoden mit spektroskopischer oder massenspektrometrischer Detektion.....	15
3.3.3 Direkte massenspektrometrische Untersuchungen.....	16
3.4 Ambiente Massenspektrometrie.....	17
3.4.1 Atmospheric solids analysis probe (ASAP).....	17
3.4.2. Liquid Microjunction Surface Sampling Probe (LMJ-SSP).....	18
4. Ergebnisse und Diskussion.....	19
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	21
6. Literaturverzeichnis.....	26
Anhang.....	IV
Manuskripte.....	IV
Danksagung.....	XXVIII
Lebenslauf.....	XXXI
Publikationsliste.....	XXXII
Tagungsbeiträge.....	XXXII
Selbstständigkeitserklärung.....	XXXIII

Abkürzungsverzeichnis

Neben den Abkürzungen der deutschen Rechtschreibung laut Duden, den Symbolen der chemischen Elemente des Periodensystems und den internationalen Standardeinheiten wurden folgende Abkürzungen, Akronyme und Symbole verwendet:

¹⁴ C-Datierung	Radiokohlenstoffdatierung
AIT.	Autorenkürzel William Aiton
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
AP-MALDI	Atmospheric Pressure Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization
APPI	Atmospheric Pressure Photoionization
ASAP	Atmospheric solids analysis probe
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BAILL.	Autorenkürzel Henri Ernest Baillon
C ₈ -Phase	Octyl-Phase (Umkehrphase)
C ₁₈ -Phase	Octadecyl-Phase (Umkehrphase)
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
COSTA	Autorenkürzel Oronzio Gabriele Costa
CP/MAS	Cross polarization/magic angle spinning
D ₀	Durchmesser der äußeren Kapillare beim Flowprobe-System
DAD	Diodenarray-Detektor
DART	Direct Analysis in Real Time
DESI	Desorption Electrospray Ionization
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EESI	Extractive Electrospray Ionization
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscopy
ESI	Electrospray Ionization
FLD	Fluoreszenz-Detektor
FORS	Fiber Optics Reflectance Spectroscopy
FT	Fourier-Transformation
GAUDICH.	Autorenkürzel Charles Gaudichaud-Beaupré
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HRMS	High-Resolution Mass Spectrometry
ICP	Inductively Coupled Plasma
IR	Infrarot
L.	Autorenkürzel Carl von Linné

LC	Liquid Chromatography
Lit.	Literatur
LMJ-SSP	Liquid Microjunction Surface Sampling Probe
MRM	Multiple Reaction Monitoring
MS	Massenspektrometrie
MSI	Mass-spectrometry imaging
MS/MS	Tandem-Massenspektrometrie
MS ⁿ	n-fach gekoppelte Massenspektrometrie-Experimente
μXRD	Micro-X-ray Diffraction
nano-DESI	Nanospray Desorption Electrospray Ionization
NMR	Nuclear Magnetic Resonanz
QIT-TOF	Quadrupole Ion Trap Time-of-Flight Mass Spectrometer (Hybrid-Massenspektrometer)
Q-TOF	Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometer (Hybrid-Massenspektrometer)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SERS	Surface-Enhanced Raman Spectroscopy
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
TOF	Time-of-Flight Mass Spectrometer
UHPLC	Ultra-High Performance Liquid Chromatography
UV-LDI	Ultraviolet Laser Desorption/Ionization
UV-MALDI	Ultraviolet Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization
UV/Vis	Ultraviolet/visible
VWD	Variabler Wellenlängendetektor
XRD	X-ray Diffraction

1. Einleitung

Die Archäometrie setzt naturwissenschaftliche Methoden zur Lösung kulturhistorischer Fragestellungen ein und stellt heutzutage ein wichtiges Teilgebiet der kulturgeschichtlichen Forschung dar. Die Anfänge dieser interdisziplinären Forschungsrichtung reichen ins 18. Jh. zurück und sind beispielsweise in Arbeiten des deutschen Chemikers und Apothekers M. H. Klaproth dokumentiert^{1,2}. Dieser untersuchte Ende des 18. Jh. verschiedene Metallobjekte wie Münzen, Waffen oder Skulpturen und berichtete in mehreren Arbeiten über seine Ergebnisse³⁻⁵.

Der Dialog zwischen Archäologen und Naturwissenschaftlern hat sich darüber hinaus auch bei der Untersuchung von organischen Materialien bewährt und kann einerseits zur Klärung von Technologie-, Material-, Datierungs- oder Provenienzfragen beitragen. Andererseits dient diese Zusammenarbeit der Substanzsicherung, da detaillierte Materialkenntnisse für die Restaurierung und Konservierung von großem Interesse sind. Ein Teilgebiet der organischen Materialanalyse stellen die in dieser Arbeit thematisierten Farb- und Faseranalysen im Bereich der Textilarchäologie dar.

1.1 Archäologische Textilien - Zeugnisse vergangener Zivilisationen

Archäologische Textilien sind Artefakte, deren Herstellung häufig eine Vielzahl⁶⁻⁸ von z. T. sehr zeitintensiven⁹ Arbeitsschritten umfasste (Abb. 1). Die Endprodukte des textilen Handwerks fanden in fast allen Bereichen des täglichen Lebens Einsatz und dienten beispielsweise als Kleidung, Leichentuch, Mumienbinde, Reliquienhülle, Rüstungsbestandteil, Sack, Tasche, Gürtelfütterung, Kissen, Raumschmuck, Verbandsmaterial oder Putzlappen^{7,10}.



Abb. 1. Grundlegende Arbeitsschritte bei der Textilherstellung.

a) Die Färbung kann auch vor der Fadenherstellung bzw. vor der Gewebeerstellung erfolgen.

Trotz der wahrscheinlich sehr umfangreichen Nutzung in verschiedensten Lebens- und Funktionsbereichen, stellen Textilien zumeist eine unterrepräsentierte Fundgruppe dar, deren Bergung besonders in Mitteleuropa eher selten erfolgt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass textile Materialien sehr anfällig für mikrobiologische, chemische bzw. photochemische Abbauprozesse sind und nur unter besonderen klimatischen Bedingungen über einen Zeitraum von mehreren hundert oder gar tausend Jahren erhalten werden. So bieten beispielsweise eurasische Permafrostböden exzellente Bedingungen für die Erhaltung von textilen Zeugnissen der Pazyryk-Kultur ^[1] ¹¹. Des Weiteren kann die Konservierung von textilen Elementen bzw. assoziierten Mikrostrukturen auch durch Kontakt mit unedlen Metallen oder calciumhaltigen Bodenschichten ^{12,13} und der damit verbundenen (Gips)-Mineralisierung bzw. durch Verkohlung oder Inkohlung erfolgen ^{7,14}. Dabei wird das organische Material allmählich abgebaut und durch schwerlösliche Calcium- oder Metallsalze substituiert bzw. bei nicht vollständigen Verbrennungen in karbonisierter Form erhalten.

Dem Umstand, dass Textilfunde im Vergleich zu Metall- oder Keramikobjekten eher selten in Sammlungen vertreten sind, steht das enorme Potential dieser Fundgruppe gegenüber. Textiles Fundmaterial und insbesondere die Funktionsgruppe Kleidung, kann sowohl die kulturelle Prägung bzw. das technische Wissen der Produzenten ¹⁵ als auch Alter, Geschlecht, geographische Herkunft, sozialen Status sowie Gruppen- und Epochenzugehörigkeit der Konsumenten kommunizieren ^{16,17}. Somit ist die Analyse von diesen Materialien für die Erforschung von archäologischen Fundkomplexen von großer Bedeutung ^[2].

Die systematische Untersuchung von textilem Material ist jedoch noch eine relativ junge Disziplin, welche Ansätze aus ganz verschiedenen Forschungsfeldern aufgreift. So wurden in den letzten zwei Jahrzehnten verschiedene naturwissenschaftliche Methoden adaptiert und für Materialanalysen (siehe 3.1 und 3.3), Herkunftsbestimmungen ¹⁸⁻²¹ oder Altersdatierungen ²² eingesetzt. Die Kombination von textiltechnischen, naturwissenschaftlichen und geisteswissenschaftlichen Analysen ermöglicht beispielsweise die Rekonstruktion von Herstellungsverfahren oder Distributionswegen und gewährt somit einzigartige Einblicke in längst vergangene Zeiten.

[1] Weitere „textile Schätze“, die z.T. schon mehrere tausend Jahre alt sind, stammen z. B. aus österreichischen Salzbergwerken ^{23,24}, alpinen Gletschern ²⁵, nordeuropäischen Moorlandschaften ^{26,27} oder zentralasiatischen Wüstenregionen ^{28,29}.

[2] Archäologische Textilien sind sehr anfällige Sachzeugen unserer Vergangenheit, deren Informationsgehalt durch eine nicht fachgerechte Bergung bzw. unsachgemäße Handhabung beträchtlich geschmälert wird. Grundlegende Verhaltensweisen bei der Bergung und Bearbeitung von textilem Fundmaterial sind in einem Leitfaden mit dem Titel „*First Aid for the Excavation of Archaeological Textiles*“ zusammengefasst ³⁰.

2. Zielstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten historische und prähistorische Textilien aus verschiedenen Regionen mit Hilfe von etablierten mikroskopischen, spektroskopischen, chromatographischen und massenspektrometrischen Methoden - wie z. B. REM, Raman- und IR-Spektroskopie, HPLC-DAD oder LC-MS/MS - hinsichtlich der eingesetzten Fasermaterialien und Farbstoffe untersucht werden. Ziel war es, die Integrität der kulturhistorisch wertvollen Objekte weitestgehend zu wahren. Zudem wurde angestrebt, dass das eingesetzte Probenmaterial im Nachgang noch für weitere Untersuchungen – z. B. für Radiokohlenstoffdatierungen – zur Verfügung steht.

Die Untersuchungen sollten einerseits Hinweise zu eingesetzten Rohstoffen und Färbetechniken liefern, andererseits sollten die Materialanalysen der Vorbereitung von Bekleidungsrekonstruktionen und Konservierungs- bzw. Restaurierungsmaßnahmen dienen.

Die untersuchten Objekte können in Bezug auf Alter und Herkunft in drei Komplexe eingeteilt werden.

- Komplex 1: Bekleidungsfunde von fünf verschiedenen Fundplätzen in der Autonomen Region der Uyguren Xinjiang (VR China), welche den Zeitraum Ende 2. Jt. v. Chr. bis Anfang 1. Jt. n. Chr. abdecken.
- Komplex 2: Textile Kulturgüter, die verschiedenen Kulturen des alten Perus zuzuordnen sind (ca. 1. Jt. v. Chr. bis Mitte 2. Jt. n. Chr.).
- Komplex 3: Gewebefragmente aus einem Bleisarg im Dom zu Magdeburg, welche auf das 10. bis 13. Jh. n. Chr. datiert wurden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die erstmalige Anwendung von ambienten MS-Methoden, die eine schnelle Farbstoffcharakterisierung, ohne zeitaufwendige Probenvorbereitung, direkt von der Faseroberfläche ermöglichen. In diesem Zusammenhang sollten ESI- und APCI-verwandte Ionisierungstechniken zunächst an nach historischen Rezepten gefärbten Referenzmaterialien getestet werden. Anschließend wurden die Methoden (z. B. ASAP- und LMJ-SSP-ESI-MS) auf historische und prähistorische Proben, die im Hinblick auf Erhaltungszustand und Verarbeitungstechnik z. T. stark variieren, angewendet. Anthrachinoide und indigoide Farbstoffe, bedeutende Farbstoffe in vielen Kulturen, standen bei der Methodenentwicklung im Fokus.

Des Weiteren sollten orts aufgelöste Untersuchungen zur Verteilung der Farbstoffe in textilen, archäologischen Gewebefragmenten mit Hilfe der bildgebenden Massenspektrometrie durchgeführt werden.

3. Theoretischer Teil

3.1 Textile Rohstoffe und deren Charakterisierung

Vor dem 19. Jh. wurden zumeist tierische und pflanzliche Rohstoffe für die Textilherstellung genutzt ^[3], wobei die Auswahl der jeweiligen Materialien ganz entscheidend von den lokal verfügbaren Ressourcen sowie den bestehenden Handelsbeziehungen und dem damit verbundenen Zugang zu Importmaterial abhängig war. So fanden, in Abhängigkeit von Region und Epoche, ganz unterschiedliche Fasermaterialien Anwendung (Abb. 2).

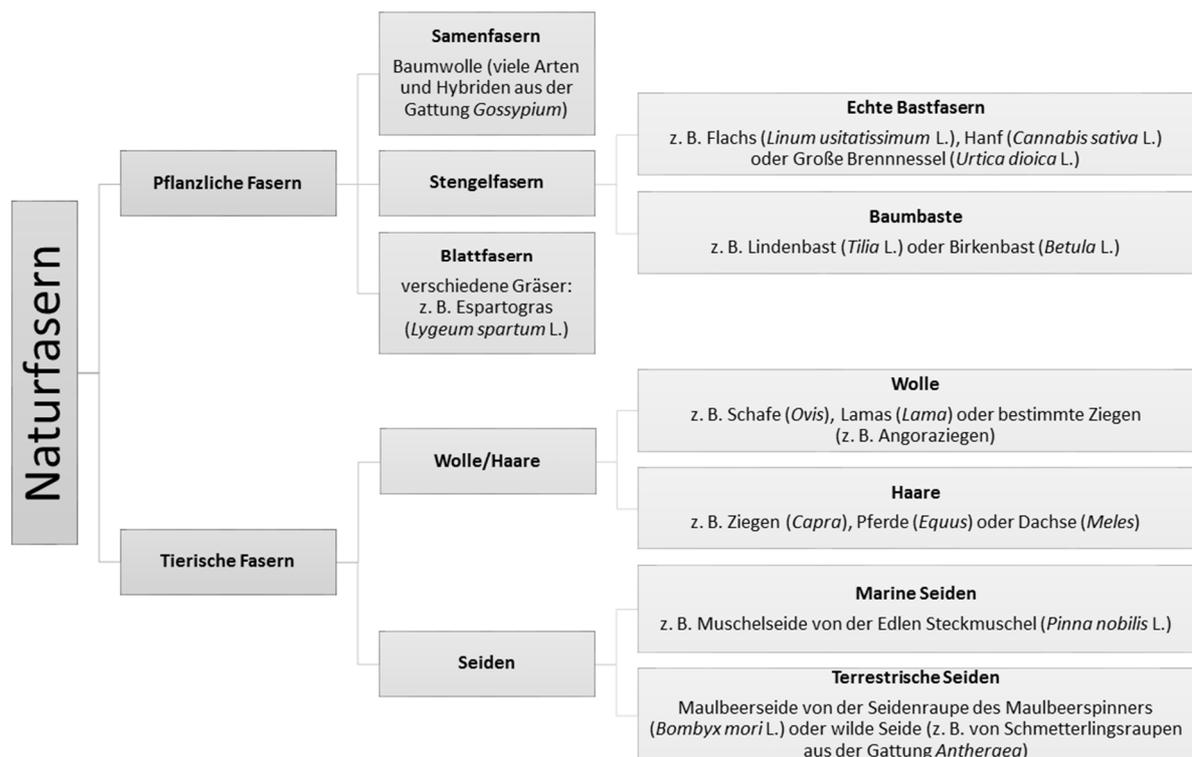


Abb. 2. Für die Textilherstellung verwendete Materialien ^{7,31-34}. Diese Übersicht soll die Vielfalt der eingesetzten Rohstoffe verdeutlichen und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Die Charakterisierung von archäologischen bzw. historischen Textilfasern erfolgt in Restaurierungswerkstätten häufig mit Hilfe der konventionellen Auflicht- und Durchlichtmikroskopie. Fasermerkmale wie Oberflächenbeschaffenheit oder Faserquerschnitt werden dabei erfasst und mit den Merkmalen von definierten Referenzmaterialien abgeglichen ^{[4] 31}.

[3] Für die Verzierung von textilen Flächen kamen auch Fremdmaterialien wie Metallfäden ³⁵⁻³⁷ zum Einsatz. Die Charakterisierung der Metallfäden kann z. B. mit Hilfe von REM-EDX erfolgen ³⁸.

[4] Für taxonomische Bestimmungen auf Basis von vergleichender Morphologie sind umfangreiche Vergleichssammlungen und Faser-Atlanten wie „*Hair of West-European Mammals: Atlas and identification key*“ ³⁹ von großem Nutzen.

Dieses methodische Vorgehen ist mit relativ geringen Kosten verbunden und die Untersuchung im Auflichtverfahren erlaubt zudem die Dokumentation von weiteren textiltechnischen Aspekten wie z. B. Garndurchmesser, Spinnrichtung oder Spinnwinkel.

Allerdings ist die Probenqualität bei archäologischen Materialien durch Zeitgebrauch, Bodenlagerung und Bergung z. T. erheblich beeinträchtigt und gerade bei stark abgebauten Materialien ist eine taxonomische Bestimmung meist sehr diffizil ⁴⁰. Zudem ist eine Differenzierung zwischen Fasermaterialien wie Flachs (*Linum usitatissimum* L.), Hanf (*Cannabis sativa* L.) und Ramie (*Boehmeria nivea* (L.) GAUDICH.) auch bei relativ gut erhaltenem Material schwierig, da die Oberflächenbeschaffenheit dieser Bastfasern sehr ähnlich ist ⁴¹ und der häufig für die Charakterisierung herangezogene Faserquerschnitt auch innerhalb einer Pflanzenart sehr große Variationen zeigen kann ⁴².

Folglich gab es in der Textilarchäologie schon den ein oder anderen Diskurs im Hinblick auf Charakterisierungs- und Interpretationsfragen ⁴³⁻⁴⁵. So wurde in den 1960er Jahren textiles Fundmaterial vom Kerameikos Friedhof (Athen, Griechenland) mit Hilfe von mikroskopischen und nass-chemischen Methoden untersucht und zunächst für Seide vom Maulbeerspinner ^[5] (*Bombyx mori* L., Abb. 3 ⁴⁶) gehalten ⁴⁷. Einige Jahrzehnte galt dieser Befund dann als ein Beleg für die Nutzung von Seide im antiken Griechenland und stellte eine Grundlage für z. T. weitreichende Theorien im Hinblick auf



Abb. 3. Zeichnung vom Maulbeerspinner (*Bombyx mori* L.).

Handelsbeziehungen dar ³². In den 1990er Jahren wurde das Material erneut beprobt und der Seidenbefund ein weiteres Mal durch Aminosäureanalysen bestätigt ^{48,49}. Allerdings wurde der Interpretationsansatz zwischenzeitlich etwas modifiziert, da nun auch die Nutzung von Wildseide aus lokalen Quellen in Betracht gezogen wurde ⁵⁰. In einer Publikation aus dem Jahr 2011 ⁵¹ wird diese Thematik nochmals aufgegriffen und die Autoren kommen mit Hilfe von ESEM-Studien und IR-spektroskopischen Untersuchungen zu dem Schluss, dass es sich nicht um Seide sondern um pflanzliche Fasern handelt und entsprechende Theorien zum Seidenhandel bzw. zur Seidennutzung nicht mit diesem Fund belegt werden können. Es wird nun vermutet, dass die zuvor nachgewiesenen Aminosäuren evtl. von Mikroorganismen stammen könnten ⁴⁹.

[5] Der zur Familie der Echten Spinner (*Bombycidae*) gehörende Maulbeerspinner (*Bombyx mori* L.) stammt ursprünglich aus China und gelangte wahrscheinlich erst im 6. Jh. n. Chr. nach Byzanz ⁵². Zuvor hatte China eine Monopolstellung in der Seidenherstellung und exportierte den Rohstoff entlang der Seidenstraße in Richtung Westen.

Daher empfiehlt sich, gerade bei schlecht erhaltenem Material bzw. nicht eindeutigen Befunden, eine zusätzliche Dokumentation mit Hilfe von verschiedenen instrumentell analytischen Methoden durchzuführen. Eine Auswahl an non- bzw. minimal-invasiven Techniken, die bereits erfolgreich für die Charakterisierung von historischen bzw. archäologischen Fasermaterialien eingesetzt wurden, ist in Tabelle 1 angeführt. Einige Methoden können dabei nicht nur zur taxonomischen Bestimmung beitragen sondern liefern auch Informationen zum Erhaltungszustand auf molekularer Ebene und helfen somit bei der Erarbeitung von Konservierungs- und Restaurierungsstrategien. Ferner können Raman- und IR-spektroskopische Untersuchungen auch zur Charakterisierung von organischen Farbstoffen beitragen (siehe 3.3.1).

Tab. 1. Zerstörungsfreie bzw. minimal-invasive Techniken für die Charakterisierung von historischen Textilfasern.

Technik	Information	Lit.
Synchrotron μ XRD	Unterscheidung zwischen Bastfasern wie Flachs, Ramie oder Jute (Informationen zu Gitterparametern, Größe und Ausrichtung von Cellulose-Mikrofibrillen)	53
		54
		55
		56
REM bzw. ESEM	Dokumentation der Oberflächentopographie (höheres Auflösungsvermögen und größere Schärfentiefe im Vergleich zum Lichtmikroskop)	57
		51
REM-EDX	Elementanalysen und somit erste Hinweise auf vorliegende Beizen bzw. anorganische Farbmittel ^a und Metallionen (wie z. B. Fe ²⁺ und Cu ²⁺), die Farbveränderungen bei Beizenfarbstoffen bedingen bzw. Abbaureaktionen katalysieren können	58
Raman- und IR-Spektroskopie	Unterscheidung zwischen Protein- und Cellulosefasern	59
		60
		61
		62
Polarisationsmikroskopie	Erfassung von Alterungsprozessen auf molekularer Ebene (Oxidationen, Kettenverkürzungen durch Hydrolyse oder enzymatische Spaltung, etc.)	63
		64
Polarisationsmikroskopie	Unterscheidung zwischen einigen Bastfasern (Orientierung der Fibrillen und Vorkommen von Calciumoxalat-Kristallen)	42
		65
¹³ C CP/MAS NMR-Spektroskopie und ¹ H NMR Kryoporometrie	Aussagen zum Erhaltungszustand von Seide auf molekularer Ebene (Analyse der Mikroporenstruktur und Informationen zur Sekundärstruktur vom Seidenprotein)	66

a) In der Regel kommen organische Naturfarbstoffe in der Textilfärberei zur Anwendung (siehe 3.2). In einigen historischen Färberezepten ist jedoch auch die Verwendung von anorganischen Pigmenten wie Grünspan beschrieben ^{67,68}.

3.2 Organische Naturfarbstoffe in der Textilfärberei

Vor der Einführung von synthetischen Farbstoffen in der Mitte des 19. Jh. kamen in der Textilfärberei vorrangig organische Naturfarbstoffe zur Anwendung ^[6]. Diese können z. B. nach technologischen (Tab. 2), farblichen oder strukturellen Aspekten unterteilt werden.

Tab. 2. Einteilung von organischen Naturfarbstoffen in Beizen-, Küpen- und Direktfarbstoffe.

Färbetechnik	Definition ⁶⁹	Rohstoffe ^{70,71}
Beizenfarbstoffe	Farbstoffe, die unter Beteiligung von Metall-Kationen auf der Faser fixiert sind	Beizmittel: z. B. Aluminium-, Eisen-, Kupfer- und Zinnsalze färbende Materialien: z. B. Rhizome bzw. Wurzeln von Pflanzen aus der Gattung <i>Galium</i> oder <i>Rubia</i> , Weibchen der Amerikanischen Cochenille-Laus (<i>Dactylopius coccus</i> COSTA)
Küpenfarbstoffe	wasserunlösliche Farbstoffe, die für den Färbevorgang mit Reduktionsmitteln und in Gegenwart von Alkalien in eine wasserlösliche <i>Leuco</i> -Form überführt und nach dem Aufziehen auf die Faser durch die Reaktion mit Luftsauerstoff wieder in eine wasserunlösliche Form überführt werden	Reduktionsmittel: z. B. Zinkstaub, Arsen(III)-sulfid, redoxaktive Mikroorganismen ^a Alkalien: z. B. gelöschter Kalk, Pottasche, Soda Farbstoff-Vorstufen enthaltende Materialien: z. B. Blätter und Stängel verschiedener <i>Indigofera</i> -Arten, Drüsensekret von verschiedenen Stachelschnecken (<i>Muricidae</i>)
Direktfarbstoffe ^b	wasserlösliche Farbstoffe, die direkt (d. h. ohne Hilfsmittel und lediglich durch Temperatur- und Zeiteinflüsse) auf die Fasermaterialien aufziehen können	färbende Materialien: z. B. Narben der Safran-Pflanze (<i>Crocus sativus</i> L.), Samen des Orleanstrauches (<i>Bixa orellana</i> L.)

a) Mikroorganismen, wie z. B. *Clostridium isatidis* ⁷²⁻⁷⁵, bedingen in Gärungsküpen die Reduktion von Indigo. Und auch bei Färbungen mit Schneckenpurpur kann die Farbstoffreduktion auf biochemischen Prozessen beruhen ⁷⁶.

b) Mit Ausnahme von Küpenfarbstoffen können prinzipiell alle Naturfarbstoffe für Direktfärbungen eingesetzt werden. Allerdings ist die Nassechtheit bei diesen Färbungen häufig unzureichend ⁶⁹.

[6] Die Färbung von textilen Materialien erfolgte häufig nach dem sogenannten „Ausziehverfahren“, d. h. der Farbstoff wurde aus wässrigen Lösungen, welche ggf. mit verschiedenen Hilfsmitteln versetzt waren, unter Temperatureinfluss und Bewegung des zu färbenden Materials auf die Fasermaterialien appliziert ⁶⁹.

Obwohl unsere Vorfahren eine Vielzahl an pflanzlichen und tierischen Rohstoffquellen nutzten und diese, wie die eingesetzten Fasermaterialien, je nach Kultur, Religion, Region bzw. Epoche variieren, gibt es einige Konstanten. Beispielsweise basieren rote, blaue und gelbe Textilfärbungen ^[7] häufig auf der Verwendung von anthrachinoiden, indigoiden und flavonoiden Strukturen ^{70,71,77,78}. Entsprechende Farbstoffe können aus verschiedenen Pflanzen-, Insekten- und Schneckenarten (Tab. 3 -5, Abb. 4) isoliert werden und sind z. T. schon seit Jahrtausenden in Gebrauch ^[8]. Die Farbstoffe Indigo und Indirubin (Tab. 4) wurden beispielsweise kürzlich bei einem ca. 6000 Jahre alten, bläulich gefärbten Textilfragment, welches von der Nordküste Perus stammt, nachgewiesen ⁷⁹.

Detailliertere Angaben im Hinblick auf Verbreitung und Verwendung von verschiedenen Färbepflanzen bzw. Farbstoffen tierischen Ursprungs finden sich beispielsweise in den Arbeiten von H. Schweppe ⁷⁰, D. Cardon ⁷¹, H. Böhmer ⁸⁰, L. Roth ⁸¹ oder J. H. Hofenk de Graaff ⁷⁷.

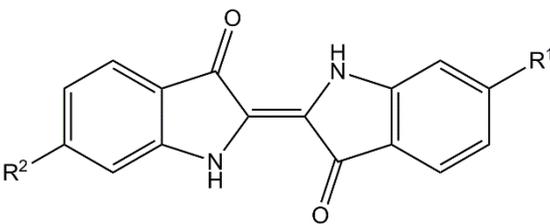
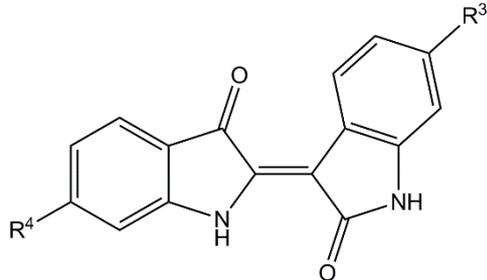
Tab. 3. In der Textilfärberei verwendete Beizenfarbstoffe zum Erzielen von verschiedenen Rottönen.

Anthrachinontyp							
Substanz	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Mögliche Rohstoffquellen <small>71,77,82-85</small>
Alizarin	H	H	H	H	H	OH	Pflanzen der Gattung <i>Rubia</i> oder
Munjistin	H	H	H	H	OH	COOH	<i>Galium</i> wie z. B.
Pseudopurpurin	H	H	H	OH	COOH	OH	<i>Rubia tinctorum</i> L.,
Purpurin	H	H	H	OH	H	OH	<i>Rubia cordifolia</i> L.,
Rubiadin	H	H	H	H	OH	CH ₃	<i>Rubia peregrina</i> L.,
Xanthopurpurin	H	H	H	H	OH	H	<i>Galium verum</i> L.
Aloe-emodin	OH	H	CH ₂ OH	H	H	H	Pflanzen der Gattung <i>Rheum</i>
Chrysophanol	OH	H	CH ₃	H	H	H	oder <i>Rumex</i> wie z. B.
Emodin	OH	H	CH ₃	H	OH	H	<i>Rheum officinale</i> BAILL.,
Physcion	OH	H	CH ₃	H	OCH ₃	H	<i>Rumex crispus</i> L., <i>Rumex obtusifolius</i> L.
Flavokermessäure	CH ₃	COOH	OH	H	OH	H	Schildlausarten wie
Karminsäure	CH ₃	COOH	OH	OH	OH	C-Glucosid	<i>Dactylopius coccus</i> COSTA,
Kermessäure	CH ₃	COOH	OH	OH	OH	H	<i>Porphyrophora polonica</i> L.

[7] Mit anthrachinoiden, indigoiden und flavonoiden Farbstoffen können, in Abhängigkeit von den eingesetzten Rohstoffen, der Anzahl der Farbbäder und den Bedingungen im Färbebad, ganz unterschiedliche Rot-, Blau- und Gelbtöne erzeugt werden ^{70,71,86,87}.

[8] Die Nutzung von natürlichen Rohstoffen, welche Anthrachinone, Flavonoide oder Indolderivate enthalten, ist in schriftlichen Quellen aus verschiedenen Epochen und Regionen beschrieben (z. B. in ⁸⁸⁻⁹⁰).

Tab. 4. In der Textilfärberei verwendete Küpenfarbstoffe zum Erzielen von verschiedenen Blau-, Purpur- und Violetttönen.

Indigoide Verbindungen					
	Indigo-Typ			Indirubin-Typ	
					
Substanz	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Mögliche Rohstoffquellen ^{a 70,71,91,92}
Indigo	H	H	-	-	<i>Indigofera</i> -Arten wie z. B. <i>Indigofera tinctoria</i> L., Färberwaid (<i>Isatis tinctoria</i> L.), Färberknöterich (<i>Polygonum tinctorium</i> AIT.) ^b
Indirubin	-	-	H	H	
6,6'-Dibromindigo	Br	Br	-	-	Vertreter aus der Familie der Stachelschnecken (<i>Muricidae</i>) wie z. B.
6,6'-Dibromindirubin	-	-	Br	Br	
6-Monobromindigo	H	Br	-	-	<i>Hexaplex trunculus</i> L., <i>Bolinus brandaris</i> L., <i>Nucella lapillus</i> L.

a) Farblose bzw. leicht gelbliche Farbstoff-Vorstufen sind in den Blättern und Stängeln der Färbepflanzen ⁷⁸ bzw. in den Hypobranchialdrüsen der Stachelschnecken ^{92,93} enthalten und werden erst im Verlauf des Färbeprozesses in die entsprechenden Farbstoffe überführt.

b) Färben mit frischem Pflanzenmaterial unterscheidet sich von der klassischen Küpenfärberei, da wasserlösliche Farbstoff-Vorläufer direkt auf die Faser appliziert werden und dort dann durch die Reaktion mit Luftsauerstoff zu Indigo bzw. Indirubin umgesetzt werden ⁷¹.

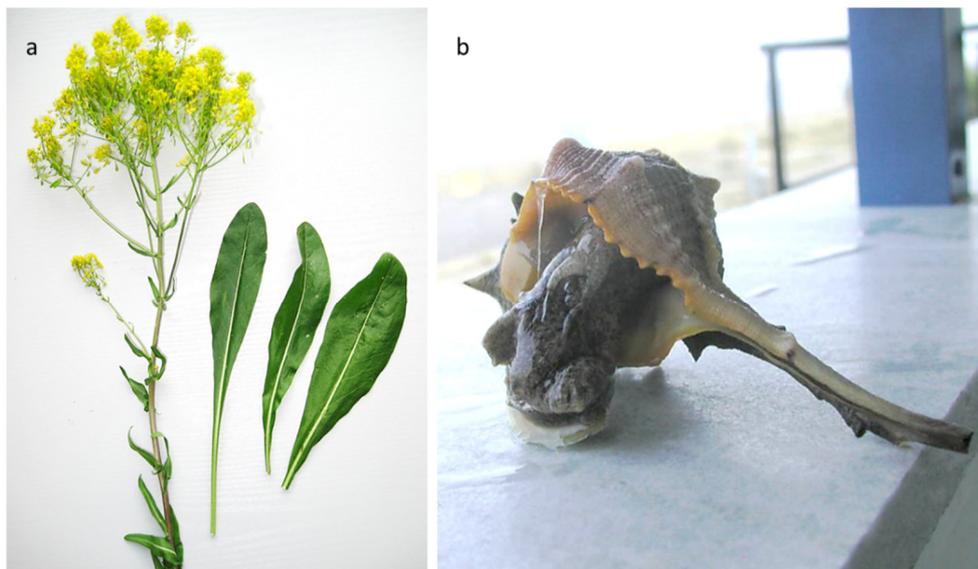


Abb. 4. (a) Färberwaid (*Isatis tinctoria* L.) und (b) eine Stachelschnecke (*Muricidae*, Bildmaterial von Dr. C.-H. Wunderlich).

Tab. 5. In der Textilfärberei verwendete Beizenfarbstoffe zum Erzielen von verschiedenen Gelbtönen.

Flavon-/Flavonoltyp					
Substanz	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Mögliche Rohstoffquellen <small>94-97</small>
Luteolin	H	H	H	OH	<i>Reseda luteola</i> L.,
Apigenin	H	H	H	H	<i>Genista tinctoria</i> L.
Rutin	O-Rutinosid	H	H	OH	<i>Sophora japonica</i> L.
Quercetin	OH	H	H	OH	
Quercitrin	O-Rhamnosid	H	H	OH	
Kämpferol	OH	H	H	H	
Patuletin	OH	OCH ₃	H	OH	<i>Tagetes patula</i> L.
Patulitrin	OH	OCH ₃	Glucosid	OH	
Isoflavontyp					
Substanz	R ¹	R ²	R ³	Mögliche Rohstoffquellen ⁹⁸	
Genistein	OH	H	OH	<i>Genista tinctoria</i> L.	
Daidzin	H	Glucosid	OH		
Sissotrin	OH	Glucosid	OCH ₃		

3.3 Identifizierung von organischen Naturfarbstoffen bei historischen Textilien

Die ersten umfangreichen Farbstoffanalysen an archäologischen Textilfunden wurden in der 1. Hälfte des 20. Jh. mit Hilfe von nass-chemischen Methoden durchgeführt^{70,80,99}. In den 1930er Jahren setzte beispielsweise R. Pfister verschiedene mikrochemische Testverfahren^[9] für die Untersuchung von historischen Textilien aus dem Vorderen Orient ein und fasste einen Großteil seiner Ergebnisse⁷⁰ in einer Monographie mit dem Titel „*Teinture et Alchimie dans l'Orient hellénistique*“ zusammen¹⁰⁰.

Seitdem hat sich die Analytische Chemie in außerordentlichem Maße weiterentwickelt und besonders die letzten Jahre waren durch die rasante Entwicklung neuer instrumenteller Mess- und Analyseverfahren gekennzeichnet. Dieser Fortschritt spiegelt sich auch in den Untersuchungsmethoden, welche für die Charakterisierung von Farbstoffen in historischen Textilien genutzt werden, wider.

Heutzutage kommen zumeist verschiedene chromatographische, spektroskopische und massenspektrometrische Techniken zum Einsatz^[10], wobei die Wahl der Analysenmethode nicht nur von der zu Grunde liegenden Fragestellung und vom Probenmaterial - d. h. Fasermaterial, Farbstoffklasse und Erhaltungszustand des Materials - sondern auch ganz entscheidend von der Probenverfügbarkeit abhängt. Kulturhistorisch bedeutende Objekte können nur in einem sehr begrenzten Umfang beprobt werden und die Probenqualität ist durch verschiedene Alterungsprozesse z. T. erheblich beeinträchtigt. Zudem ist der Anteil des Farbstoffs im Vergleich zum Fasermaterial sehr gering. Aus minimalen und sehr komplexen Proben ein Maximum an Informationen zu extrahieren, stellt hohe Anforderungen an die Analytik und erfordert häufig die Kombination verschiedener analytischer Techniken.

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über Analysemethoden, die bereits erfolgreich für die Charakterisierung von organischen Farbstoffen in historischen bzw. archäologischen Textilien eingesetzt wurden, und erläutert die Möglichkeiten bzw. Grenzen der verschiedenen Verfahren.

[9] Mikrochemische Testverfahren, die z. B. das Löslichkeitsverhalten sowie Farb- und Fällungsreaktionen erfassen, sind nicht immer ausreichend spezifisch und zudem mit einem relativ hohen Verbrauch an Probenmaterial verbunden.

[10] Die ersten Arbeiten, die den Einsatz von Dünnschichtchromatographie, IR- oder UV/Vis-Spektroskopie für den Nachweis von Naturfarbstoffen bei historischen Textilien beschreiben, stammen aus der 2. Hälfte des 20. Jh. und wurden z. B. von L. Masschelein-Kleiner¹⁰¹, H. Schweppe^{102,103}, P. Walton Rogers¹⁰⁴⁻¹⁰⁶, oder G. W. Taylor¹⁰⁷ angefertigt.

3.3.1 Zerstörungsfreie und minimal-invasive spektroskopische Methoden

Die Farbmittelcharakterisierung kann mit Hilfe von Raman-^{64,108}, ATR-FTIR-^{64,109}, UV/Vis-Reflexions-¹¹⁰⁻¹¹³ und Fluoreszenzspektroskopie¹¹³ *in situ*, d. h. ohne die vorhergehende Extraktion der Farbmittel, erfolgen. Dieses zerstörungsfreie bzw. minimal-invasive^[11] Vorgehen ist besonders für die Untersuchung von kulturhistorisch bedeutenden Objekten interessant, da kleine Probenmengen meist ausreichend sind und das eingesetzte Probenmaterial im Nachgang noch für weitere Untersuchungen zur Verfügung steht (Tab. 6). Die FORS-Technik bzw. die Verwendung von transportablen Geräten ermöglicht zudem einen mobilen Einsatz von spektroskopischen Methoden^{110-112,114}. Somit können für mechanische Beanspruchungen und klimatische Veränderungen anfällige und folglich nur sehr eingeschränkt transportable Textilien direkt vor Ort, d. h. im Depot bzw. in der Sammlung, und zunächst auch ohne Probennahme untersucht werden. Allerdings ist diese Art der Vor-Ort-Analytik in aller Regel als Ergänzung und nicht als Ersatz für die Laboranalytik zu verstehen und hilft z. B. bei der Auswahl von Probeentnahmestellen.

Allen angeführten Methoden ist jedoch gemein, dass nicht nur Farbmittel sondern auch Fasermaterialien, Abbauprodukte, Verunreinigungen oder bei der Konservierung aufgetragene Festigungsmittel^[12] zum Messsignal beitragen und die auftretenden Interferenzen die Farbmittelcharakterisierung erschweren. Zudem basieren Farbmittel, die aus pflanzlichen oder tierischen Materialien gewonnen wurden, häufig auf einem Gemisch aus strukturell ähnlichen bzw. isomeren Substanzen (siehe 3.2). Bei solch komplexen Proben können spektroskopische *in situ* Methoden nur in einem sehr begrenzten Umfang zur Identifizierung von spezifischen Farbstoffkomponenten beitragen.

[11] Das Fasermaterial wird bei Raman-Experimenten durch die Laserstrahlung und bei der ATR-Spektroskopie durch die verwendete Anpressvorrichtung, welche den Kontakt zwischen der Probe und dem Kristall gewährleistet, thermisch bzw. mechanisch beansprucht.

[12] Für die Festigung von Textilfunden kommen z. B. Acrylharz- oder Celluloseetherlösungen bzw. -dispersionen zur Anwendung^{115,116}.

Tab. 6. Möglichkeiten und Grenzen der *in situ* Charakterisierung von organischen Farbstoffen mit Hilfe von spektroskopischen Methoden.

Methode	Raman-Spektroskopie/-Mikroskopie	ATR-FTIR-Spektroskopie	UV/Vis-Reflexions-Spektroskopie	Fluoreszenzspektroskopie/-mikroskopie
Möglichkeiten	zerstörungsfreie bzw. minimal-invasive Techniken, d.h. kleine Probenmengen sind meist ausreichend und das Probenmaterial steht im Nachgang für weitere Untersuchungen zur Verfügung			
	keine zeitaufwendige Probenvorbereitung notwendig; kein Chemikalien- oder Lösungsmittelverbrauch			
	zumeist orts aufgelöste Messmethoden, die besonders für die Untersuchung von inhomogenen Proben geeignet sind			
	gewonnene Erkenntnisse hinsichtlich der Farbstoffklasse können in den weiteren Analysenverlauf einbezogen werden und helfen z. B. bei der Wahl der Extraktionsbedingungen			
	tragbare Geräte ermöglichen die Untersuchung direkt vor Ort und setzen nicht zwingend eine Probenentnahme voraus bzw. können bei der Auswahl von Probenentnahmestellen helfen			
	Techniken können auch zur Charakterisierung der Fasermatrix beitragen (siehe 3.1)		farbmetrische Untersuchungen tragen zur Objektivierung eines Sinneseindrucks bei ^a	hohe Sensitivität und Selektivität
Grenzen	Unterscheidung zwischen strukturell ähnlichen Substanzen ist meist sehr diffizil			
	Interferenzen mit der Fasermatrix, Kontaminationen etc. erschweren die Farbstoffcharakterisierung; NebenkompONENTEN werden u. U. nicht erfasst			
	Fluoreszenz, hervorgerufen durch die Probe oder durch Verunreinigungen, kann die Raman-Signale überlagern und erschwert bzw. verhindert die Farbstoffcharakterisierung ^b		Informationsgehalt von UV/Vis-Spektren ist im Vergleich zu Raman- oder IR-Spektren limitiert	wenig fluoreszierende Farbstoffe werden in komplexen Proben u. U. nicht erfasst

a) Der Farbabstand von Tönen kann numerisch, z. B. mit Hilfe des internationalen L*a*b*-Farbsystems der CIE, definiert werden. Die Erhebung farbmetrischer Daten ermöglicht eine objektive Beschreibung von Textilfärbungen, ist für Objektrestaurationen dienlich und kann Farbveränderungen, z. B. in Folge von Lichtschäden ¹¹⁷ oder mikrobiellen Befall ¹¹⁸, dokumentieren.

b) Zur Minimierung oder Eliminierung des interferierenden Fluoreszenz-Signals bzw. zur Verstärkung des Raman-Effekts werden verschiedene Methoden eingesetzt. Ein Ansatz, der relativ häufig bei der Untersuchung von historischen Farbstoffen Anwendung findet, ist die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) ¹¹⁹. Der Farbstoff wird dabei entweder extrahiert und dann auf SERS-aktiven Substraten (z. B. Silber-Nanopartikel) adsorbiert ¹²⁰⁻¹²² oder SERS-aktive Nanopartikel werden auf die Faseroberfläche aufgebracht und die Farbstoffanalyse erfolgt *in situ* ¹²²⁻¹²⁶. Eine weitestgehend zerstörungsfreie Alternative stellt die *in situ* Farbstoffextraktion mit Hilfe von rückstandslos entfernbaren Gelmatrices dar.

Diese Gelmatrices nehmen minimale Farbstoffmengen auf und können entweder vor ¹²⁷ oder nach ¹²⁸ dem Extraktionsprozess mit SERS-aktiven Nanopartikeln beladen werden.

3.3.2 Invasive Analysenmethoden

Die in der historischen Textilfärberei verwendeten Farbmittel stellen – wie bereits in 3.3.1 erwähnt - in aller Regel komplexe Stoffgemische dar, für deren Auftrennung häufig flüssigchromatographische Methoden (siehe 3.3.2.2) zur Anwendung kommen ^[13].

3.3.2.1 Extraktionsmethoden

Im Zuge dieser Analysen erfolgt zunächst die Extraktion der Farbstoffe, wobei die Extraktionsbedingungen einen großen Einfluss auf die Analyseergebnisse haben können. Für die Extraktion von Beizenfarbstoffen wird zumeist die sogenannte „HCl-Methode“ genutzt (rauchende Salzsäure/Methanol/Wasser 2:1:1 v/v/v, Temperatur: ca. 100 °C, Extraktionszeit: 8 - 10 min) ¹²⁹⁻¹³⁶. Dieses in den 1980er Jahren entwickelte Vorgehen ^{137,138} ist zwar hervorragend für die Extraktion von flavonoiden und anthrachinoiden Verbindungen wie Luteolin, Apigenin und Alizarin geeignet ¹³⁹, der Einsatz der Salzsäure führt jedoch zur Zersetzung bzw. strukturellen Veränderung von Farbstoffen wie Brasileïn, Hämateïn ¹³¹ oder Curcumin ¹³⁹. Des Weiteren kommt es bei diesen Bedingungen zur Hydrolyse von *O*-glycosidischen Bindungen, wodurch wertvolle Informationen im Hinblick auf die eingesetzte Rohstoffquelle verloren gehen können ^[14]. In den letzten Jahren wurden verschiedene Extraktionsverfahren, welche säureempfindliche Strukturen bewahren, beschrieben ¹³⁹⁻¹⁴². So kann die Extraktion entsprechender Verbindungen beispielsweise im organisch-wässrigen System unter Zusatz von Ameisensäure und Ethylendiamintetraessigsäure erfolgen ¹³⁹. Für die Extraktion von Fasern, deren Färbung ausschließlich auf Küpenfarbstoffen basiert, eignen sich Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid ^{143,144} oder Pyridin ¹⁴⁰. Für die parallele Erfassung von verschiedenen Farbstoffklassen empfiehlt sich jedoch ein mehrstufiges Extraktionsprotokoll, welches verschiedene Extraktionsmethoden beinhaltet.

[13] Gaschromatographische Methoden kommen verhältnismäßig selten im Bereich der Farbstoffanalytik zum Einsatz, da die Farbstoffe für diese Analysen zunächst in flüchtige Derivate überführt werden müssen ^{145,146}.

[14] Insbesondere Farbstoffe vom Flavonoid-Typ stellen häufig *O*-Glycoside dar (siehe 3.2). Durch den Nachweis von spezifischen Glycosiden können Hinweise auf die eingesetzte Pflanzenart erhalten werden ¹⁴⁷.

3.3.2.2 Flüssigchromatographische Methoden mit spektroskopischer oder massenspektrometrischer Detektion

Viele methodische Ansätze, die in der aktuellen Literatur beschrieben sind, basieren auf HPLC-DAD-^{130,132,140,148,149}, HPLC-MS/MS-^{133,134,150} oder HPLC-DAD-MS/MS-Kopplungen^{84,135,136,151}. Die Kombination von Diodenarray- und massenselektiven Detektoren ist sehr leistungsstark und zielt einerseits auf die inhärente UV/Vis-Aktivität bei Farbstoffen ab, andererseits können auch Molekülmassen, Isotopen- und Fragmentierungsmuster von einzelnen Komponenten dokumentiert werden^[15]. Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen hängt die Wahl der Ionisierungstechnik entscheidend von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Zielstruktur ab. Die meisten organischen Naturfarbstoffe, die in der Textilfärberei zum Einsatz kamen, stellen relativ polare, niedermolekulare Verbindungen dar (siehe 3.2) und können mittels ESI-^{84,131,133-136,140,150,151} oder APCI-Technik^{131,133,152} ionisiert werden. Allerdings haben Studien von E. S. B. Ferreira gezeigt, dass die ESI-Technik im Fall von flavonoiden Strukturen wie Quercetin und Apigenin die empfindlichere Methode darstellt¹⁵³. Die Massenanalyse erfolgt in den meisten Fällen mit Hilfe von linearen bzw. 3D Ionenfallen^{134,135,140,151} oder Triple-Quadrupol-Instrumenten^{84,136,150}. Diese zu den „niedrigauflösenden“ Massenspektrometern gehörenden Geräte ermöglichen MS/MS- bzw. MSⁿ-Studien und geben somit Aufschluss über das Fragmentierungsverhalten von unbekanntem Verbindungen. Ferner kann mit im MRM-Modus betriebenen Triple-Quadrupol-Massenspektrometern^{84,136} eine selektive und sensitive Target-Analytik in Gegenwart von komplexen Matrices erfolgen. Hochaufgelöste Massenspektren werden z. B. mit Q-TOF^{83,154} oder QIT-TOF-Geräten¹⁵⁰ aufgenommen und sind für das Non-Target-Screening von großem Interesse.

Für die chromatographische Auftrennung der Farbstoffgemische kommen meist Umkehrphasen, wie z. B. C₁₈-^{130,132,134,135,140,148,149,151}, C₈-^{133,136} oder Phenyl-Phasen^{84,150}, und wässrig-organische Eluentensysteme, die mit organischen^{84,130,132-136,140,148,150} oder anorganischen Säuren^{149,151} versetzt wurden, zum Einsatz. Der Säurezusatz unterdrückt dabei einerseits die Dissoziation von Verbindungen mit schwach saurem Charakter und verbessert somit häufig die chromatographische Trennung, andererseits können volatile Säuren wie die Ameisensäure bei LC-ESI-MS-Experimenten als Ionisierungshilfsmittel fungieren¹⁵⁵.

[15] Die LC-MS/MS-Technik zeichnet sich durch eine hohe Sensitivität und Selektivität aus und kann entscheidend zur Identifizierung von unbekanntem Farbstoffkomponenten oder Abbauprodukten beitragen. Der Diodenarray-Detektor ist hingegen nur in einem begrenzten Umfang für die Identifizierung von unbekanntem Substanzen geeignet und der Massenspektrometrie in puncto Sensitivität häufig unterlegen.

L. Taujenis und V. Olšauskaitė beschreiben 2012¹⁵⁶ erstmals die Nutzung einer UHPLC-Anlage für die Charakterisierung von historischen Textilfarbstoffen. Im Vergleich zur konventionellen HPLC-Analytik ist dieser Ansatz, neben dem geringeren Lösungsmittelverbrauch und den verkürzten Analysenzeiten, durch eine deutlich verbesserte Massensensitivität, kleinere Injektionsvolumina im sub-5 μL -Bereich und erweiterte Möglichkeiten, um die chromatographische Auflösung bzw. Peakkapazität zu verbessern, gekennzeichnet. Zudem verlängert sich bei MS-Kopplungen das Quellenreinigungsintervall aufgrund der reduzierten Injektionsvolumina. Allerdings ist die Anwendung von UHPLC-Säulen bei matrixbelasteten Proben und bei Proben, die nur in Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Tetrahydrofuran löslich sind, problematisch¹⁵⁷. Des Weiteren lässt sich das Potential dieser Trennsäulen ausschließlich mit optimierten und für die UHPLC ausgelegten Systemen ausschöpfen.

In einigen Studien kommen zudem HPLC-FLD-Kopplungen zur Anwendung. Die Fluoreszenz-Detektion ist zwar sehr selektiv und bedeutend sensitiver als die UV/Vis-Detektion mit DAD- bzw. VWD-Detektoren aber häufig mit Nachsäulen-Komplexierungen (z. B. mit ZrO^{2+} oder Ga^{3+}) verbunden^{158,159}.

3.3.3 Direkte massenspektrometrische Untersuchungen

Für die qualitative Farbmittelcharakterisierung kamen in jüngerer Vergangenheit vermehrt Methoden wie UV-MALDI- bzw. UV-LDI-TOF MS¹⁶⁰, TOF-SIMS^{109,161} oder DART-TOF MS^{162,163} zum Einsatz. Diese Methoden erlauben eine direkte Farbstoffanalyse ohne die vorhergehende Extraktion der färbenden Komponenten.

UV-(MA)LDI-TOF und TOF-SIMS-Experimente ermöglichen zwar orts aufgelöste Analysen mit einer lateralen Auflösung im Bereich $\leq 50 \mu\text{m}$ ¹⁶⁴, allerdings erfolgt die Desorption bzw. Ionisation der Probenbestandteile bei diesen Techniken im Vakuum, d. h. eine entsprechende Probenfixierung ist notwendig. Bei der Probenmontage muss beachtet werden, dass die Probenmorphologie bzw. die Höhentopologie der Probe Einfluss auf die Massengenauigkeit, Massenauflösung und Ionenausbeute haben kann^{160,165-167}. N. Wyplosz nutzt z. B. für UV-(MA)LDI-Studien an Einzelfasern und Faserbündeln einen selbstgebauten Probenhalter, welcher die Fasern parallel zur Oberfläche des Probenhalters spannt und somit größere Variationen in der z-Richtung vermeidet¹⁶⁰.

Im Gegensatz dazu können mittels DART-MS unebene bzw. raue Proben wie textile Gewebe unter Umgebungsbedingungen analysiert werden (siehe 3.4).

3.4 Ambiente Massenspektrometrie

Ambiente Ionisationsmethoden ermöglichen eine schnelle und direkte Untersuchung von komplexen Proben in ihrem nativen Zustand, d. h. die Analyse kann ohne bzw. mit sehr geringfügiger Probenvorbereitung und unter Atmosphärendruck erfolgen^{168,169}. Seit der Vorstellung der DESI-Technik im Jahr 2004¹⁷⁰ hat sich dieser Bereich der Massenspektrometrie mit atemberaubender Geschwindigkeit entwickelt. Gegenwärtig umfasst das Methodenrepertoire eine Vielzahl an Techniken¹⁷¹, welche z. B. nach dem zugrundeliegenden Ionisationsmechanismus in ESI-verwandte Techniken wie DESI oder EESI und APCI-verwandte Techniken wie ASAP oder DART unterteilt werden können¹⁷².

Im Folgenden werden zwei ambiente MS-Techniken vorgestellt, die in der vorliegenden Arbeit erstmals für Farbstoffanalysen im Archäometrie-Bereich eingesetzt wurden.

3.4.1 Atmospheric solids analysis probe (ASAP)

Bei der im Jahr 2005¹⁷³ eingeführten ASAP-Technik, welche für die Charakterisierung von mittel- bis niederpolaren Verbindungen geeignet ist, wird die feste oder flüssige Probe mit Hilfe eines Schmelzpunktröhrchens in einen heißen Stickstoffstrom eingebracht^{174,175}. Flüchtige und semiflüchtige Probenbestandteile werden daraufhin verdampft und im Anschluss durch einen koronaentladungsbasierten APCI-Prozess ionisiert (siehe A4). Folglich handelt es sich um ein lösungsmittelfreies System. Kommerzielle APCI-Quellen können durch eine einfache Öffnung im Gehäuse, durch die das Schmelzpunktröhrchen eingebracht wird, für ASAP-Anwendungen umgerüstet werden¹⁷⁶. Anwendung findet diese Ionisationsmethode u. a. im Bereich Life Sciences^{177,178} oder für forensische Fragestellungen¹⁷⁹.

3.4.2. Liquid Microjunction Surface Sampling Probe (LMJ-SSP)

Die LMJ-SSP-Technik zählt, wie die nano-DESI-Technik, zu den direkten Flüssigextraktionstechniken¹⁶⁸. Der Analyt wird mit Hilfe eines kontinuierlichen Lösungsmittelstroms aus einer Oberfläche extrahiert, im gelösten Zustand zur Ionenquelle transportiert und anschließend mittels ESI-^{180,181} oder APCI-Technik¹⁸² ionisiert, d. h. Extraktions- und Ionisationsprozesse erfolgen zeitlich leicht versetzt (Abb. 5). Die Ionisation könnte folglich auch mit anderen, „liquid introduction“-basierten Techniken wie APPI oder ICP erfolgen¹⁸³. Des Weiteren ist bei diesem Vorgehen die Integration von Auftrennungsschritten¹⁸⁴ oder chemischen Reaktionen im nL-Bereich¹⁸⁵ möglich. Anwendung findet die LMJ-SSP-Technik beispielsweise im Bereich der bildgebenden Massenspektrometrie¹⁸⁶. Die laterale Auflösung ist allerdings auf den Durchmesser der äußeren Kapillare begrenzt (Abb. 5).

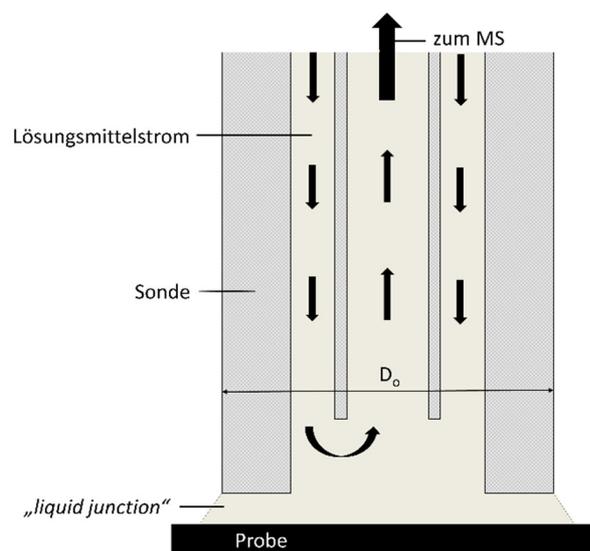


Abb. 5. Schematischer Aufbau eines LMJ-SSP-Experiments
(Flowprobe-System: $D_0 = 630 \mu\text{m}$, D_0 ... Durchmesser der äußeren Kapillare).

4. Ergebnisse und Diskussion

Die im Rahmen dieser Dissertation entstandenen Ergebnisse sind in den folgenden Publikationen bzw. Manuskripten zusammengefasst. Ergänzende, bisher nicht veröffentlichte Ergebnisse sind den jeweiligen Fachartikeln nachgestellt und entsprechend gekennzeichnet (siehe Anhang A1 bis A6).

Manuskript 1: Identifizierung von historischen Textilfarbstoffen aus der Bestattung Königin Edithas

Kramell, A. E.; Wunderlich, C.-H.; Csuk, R. In: Meller, H.; Wunderlich, C.-H.; Knoll, F. (Hrsg.) *Rot – Die Archäologie bekennt Farbe - 5. Mitteldeutscher Archäologentag vom 4. Bis 6. Oktober 2012 in Halle (Saale)*, Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt, Halle (Saale), **2013**, 385-391. (Anhang A1, ISBN: 978-3-944507-01-9)

Manuskript 2: Dyes of late Bronze Age textile clothes and accessories from the Yanghai archaeological site, Turfan, China: Determination of the fibers, color analysis and dating

Kramell, A.; Li, X.; Csuk, R.; Wagner, M.; Goslar, T.; Tarasov, P. E.; Kreusel, N.; Kluge, R.; Wunderlich, C.-H. *Quat. Int.* **2014**, *348*, 214-223. (Anhang A2, DOI: 10.1016/j.quaint.2014.05.012)

Manuskript 3: A multi-analytical techniques based approach to study the colorful clothes and accessories from mummies of Eastern Central Asia

Kramell, A. E.; Wertmann, P.; Hosner, D.; Kluge, R.; Oehler, F.; Wunderlich, C.-H.; Tarasov, P. E.; Wagner, M.; Csuk, R. *J. Archaeol. Sci.: Reports* **2016**, *10*, 464-473. (Anhang A3, DOI: 10.1016/j.jasrep.2016.11.021)

Manuskript 4: A fast and reliable detection of indigo in historic and prehistoric textile samples

Kramell, A.; Porbeck, F.; Kluge, R.; Wiesner, A.; Csuk, R. *J. Mass Spectrom.* **2015**, *50*, 1039-1043. (Anhang A4, DOI: 10.1002/jms.3493)

Manuskript 5: Fast direct detection of natural dyes in historic and prehistoric textiles by flowprobe™-ESI-HRMS

Kramell, A. E.; Brachmann, A. O.; Kluge, R.; Piel, J.; Csuk, R. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 12990-12997. (Anhang A5, DOI: 10.1039/c6ra27842f)

Manuskript 6: Imaging Mass Spectrometry to investigate colorful archeological textiles

(Anhang A6, Manuskript in Bearbeitung)

Die durchgeführten Materialanalysen an Bekleidungsfinden und Accessoires, welche aus Gräbern von den Fundplätzen Yanghai, Sampula, Wupu, Aisikexia'er und Niya (Autonome Region der Uyguren Xinjiang, VR China, Abb. 6) stammen, waren Teil des Projekts „*Silk Road Fashion: Kleidung als Kommunikationsmittel im 1. Jahrtausend v. Chr. in Ostzentralasien*“. Die Ergebnisse stellen eine essenzielle Grundlage für Bekleidungsrekonstruktionen dar und sollen bei der Erarbeitung von Konservierungs- und Restaurierungsstrategien helfen. Erste von Frau U. Beck (Deutsches Archäologisches Institut, Eurasien-Abteilung, Außenstelle Peking) durchgeführte Schnittanalysen und Bekleidungsrekonstruktionen sind Bestandteil eines bereits veröffentlichten Fachartikels¹⁸⁷.

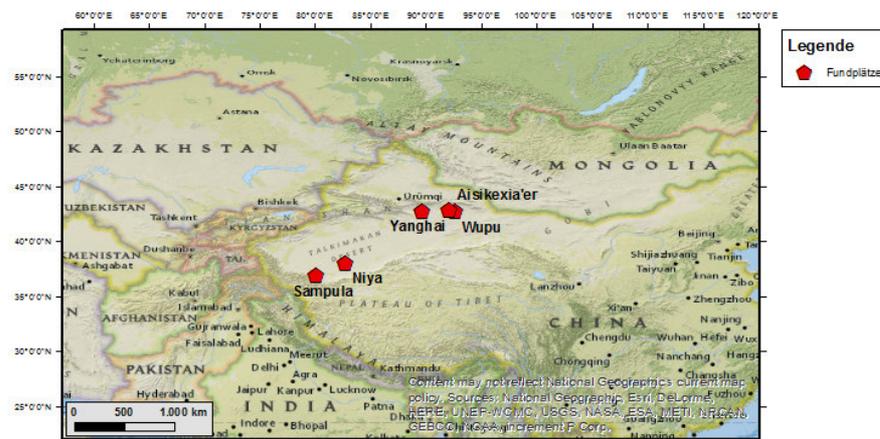


Abb. 6. Karte, welche ausgewählte Fundplätze in der Region Xinjiang (Westchina) zeigt (mit Arc Map von der Firma ESRI erstellt; Hintergrundkarte: National Geographic World Map).

Ein Teil der ostzentralasiatischen Proben wurde nach der Durchführung von zerstörungsfreien bzw. minimal-invasiven Faser- und Farbstoffanalysen an Projekt- bzw. Kooperationspartner weitergeleitet und z. B. für Radiokohlenstoffdatierungen genutzt. In diesem Zusammenhang sind auch die von Herrn Prof. P. E. Tarasov (FU Berlin, Institut für Geologische Wissenschaften, Fachrichtung Paläontologie) und Herrn Prof. T. Goslar (Poznan Radiocarbon Laboratory) generierten und im Manuskript 2 angeführten ¹⁴C-Daten entstanden (siehe A2).

Die Probenentnahme bei Objekten von den Fundplätzen Wupu, Aisikexia'er und Niya erfolgte während eines Forschungsaufenthaltes in der Autonomen Region der Uyguren Xinjiang und in enger Absprache mit deutschen und chinesischen Projekt- bzw. Kooperationspartnern. Alle weiteren Proben wurden von Herrn Dr. C.-H. Wunderlich (Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt - Landesmuseum für Vorgeschichte), Frau L. Bjerregaard (Ethnologisches Museum - Staatliche Museen zu Berlin) und verschiedenen chinesischen Kooperationspartnern zur Verfügung gestellt.

Die Dokumentation von textiltechnischen Aspekten, wie der Verbindungsart (Gewebe, Geflecht etc.) oder des Bindungstyps (Leinwandbindung, Körperbindung etc.), erfolgte durch Frau N. Busch (Grevenbroich), Frau A. Lienemann (Ruppichterode), Frau B. Dreyspring (Wiesbaden) und Frau S. Mitschke (Reiss-Engelhorn-Museen, Curt-Engelhorn-Zentrum).

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden textile Objekte aus verschiedenen Epochen und Regionen mit Hilfe von mikroskopischen, spektroskopischen, chromatographischen und massenspektrometrischen Techniken hinsichtlich ihrer Farbigkeit und der verwendeten Fasermaterialien untersucht (Tab. 7). Ziel war es, die Integrität der historischen und prähistorischen Objekte weitestgehend zu wahren und dennoch möglichst umfangreiche Informationen im Hinblick auf die eingesetzten Rohstoffe und Färbetechnologien zu erhalten. Aus diesem Grund kamen bevorzugt zerstörungsfreie bzw. –arme Methoden zur Anwendung.

Der Untersuchung der kulturhistorisch bedeutsamen Objekte ging eine Erstellung von Datenbanken voraus, welche z. B. Retentionszeiten (flüssigchromatographische Untersuchungen), UV/Vis-Spektren und Fragmentierungsmuster (massenspektrometrischen Untersuchungen) von Referenzmaterial bekannten Ursprungs enthalten. Als Vergleichsmaterial dienten einerseits kommerziell erworbene, synthetisierte und aus Pflanzenmaterial isolierte Farbstoffe, andererseits wurden ungefärbte und nach historischen Rezepten gefärbte Textilfasern eingesetzt.

Für die zerstörungsfreie bzw. minimal-invasive Charakterisierung der Fasermaterialien wurden neben der klassischen Auflicht- und Durchlichtmikroskopie, auch Techniken wie REM, Raman- und ATR-FTIR-Spektroskopie eingesetzt. Ferner konnten Raman- und IR-spektroskopische *in situ* Untersuchungen im begrenzten Umfang und vornehmlich bei blauen Proben zur Farbmittelcharakterisierung beitragen (siehe A1, A4 und ergänzende Angaben im Anhang A2). In einigen Fällen erwiesen sich diese Methoden jedoch als ungeeignet, da die Farbstoff-Banden z. B. durch Signale der Fasermatrix oder im Fall der Raman-Experimente durch spektral breitbandige Untergrundsignale, hervorgerufen durch die gleichzeitige Fluoreszenzanregung, überlagert wurden (siehe A4 und ergänzende Angaben im Anhang A2). Für zukünftige Raman spektroskopische Untersuchungen wäre der Einsatz von rückstandslos entfernbaren Gelmatrices, welche minimale Farbstoffmengen aufnehmen und entweder vor oder nach dem Extraktionsprozess mit SERS-aktiven Nanopartikeln beladen werden, ein vielversprechender Lösungsansatz (siehe 3.3.1).

Weitere Hinweise zur vorliegenden Farbstoffklasse, ohne die vorhergehende Extraktion der Farbstoffe, konnten mittels UV/Vis-Spektroskopie in diffuser Reflexion erhalten werden. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden in den weiteren Analysenverlauf einbezogen und halfen z. B. bei der Wahl der Extraktionsmethode. Des Weiteren wurden, in Vorbereitung für coloristische Rekonstruktionen, von ausgewählten Textilproben $L^*a^*b^*$ Koordinaten ermittelt und somit der gegenwärtige Farbeindruck numerisch erfasst (siehe ergänzende Angaben im Anhang A3).

Tab. 7. Ergebnisse der Faser- und Farbstoffanalysen.

Herkunft und Datierung der untersuchten Objekte	Ergebnisse Faseranalyse	Ergebnisse Farbstoffanalyse	Anhang
VR China, Xinjiang, Turfan-Senke, Fundplatz Yanghai			
Gräberfeld I, Ergebnisse der ¹⁴ C-Datierung: 13. – 9. Jh. v. Chr.		 	A2
Gräberfeld III, Ergebnisse der ¹⁴ C-Datierung: Anfang 4. – Ende 3. Jh. v. Chr.			
Oberflächenfunde ohne Fundkontext ^a , Ergebnisse der ¹⁴ C-Datierung: 9. – 6. Jh. v. Chr.			
VR China, Xinjiang, Tarim-Becken			
Gräberfeld Wupu Belegungszeitraum: 10. – 5. Jh. v. Chr. ^b		  	A3, A6
Gräberfeld Aisikexia'er Belegungszeitraum: Mitte 8. – Mitte 5. Jh. v. Chr. ^b			
Gräberfeld Sampula Belegungszeitraum: 2. Jh. v. Chr. – 1./3. Jh. n. Chr. ^b			
Gräber des Stadt-Staates Niya ungefähr gleicher Belegungszeitraum wie Sampula ^b			
Deutschland, Sachsen-Anhalt, Magdeburg			
Bleisarg im Dom zu Magdeburg Ergebnisse der ¹⁴ C-Datierung: 10. – 13. Jh. n. Chr.		 	A1
Südamerika, altes Peru			
Paracas-Kultur, 800 - 200 v. Chr. ^c		   	A4, A5
Chimú-Kultur, 1200 - 1450 n. Chr. ^c			
Ixchma-Kultur, 1400 - 1550 n. Chr. ^c			
Inka-Kultur, 1450 - 1550 n. Chr. ^c			

a) Aufgrund von Raubgräberei können einige Textilfunde keinem spezifischen Grab zugeordnet werden.

b) Die Angabe des Belegungszeitraumes basiert auf ¹⁴C-Daten und/oder typologischen Datierungen (siehe A3 und ^{188,189}).

c) Die Angabe zur Datierung wurde aus einem Begleitschreiben von Frau L. Bjerregaard (Ethnologisches Museum - Staatliche Museen zu Berlin) übernommen.

textile Rohstoffe:

-  Wolle
-  Seide
-  pflanzliche Fasern
-  Baumwolle

Farbmittel:

-  aus Rötengewächsen (*Rubiaceae*) isolierbare Anthrachinone
-  aus Schildlausarten isolierbare Anthrachinone
-  indigoide Farbstoffe, deren Vorstufen in verschiedenen Färbepflanzen vorliegen
-  Luteolin (aus verschiedenen Pflanzenarten isolierbares Flavon)

Im ersten Teil der Arbeit erfolgte die Identifizierung von spezifischen Farbstoffkomponenten mit Hilfe von invasiven Analysemethoden, d. h. die Farbstoffe wurden zunächst aus der Fasermatrix extrahiert und anschließend mittels HPLC-DAD und HPLC-ESI-MS/MS analysiert (siehe A1, A2 und A3). Für die parallele Erfassung von verschiedenen Farbstoffklassen fand zumeist ein mehrstufiges und relativ zeitaufwendiges Extraktionsprotokoll, welches häufig mit der Zersetzung der Fasermatrix einhergeht, Anwendung.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden ambiente MS-Techniken, welche in diesem Zusammenhang erstmals für Farbstoffanalysen im Archäometrie-Bereich zum Einsatz kamen, für die direkte massenspektrometrische Analyse von mit anthrachinoiden und indigoiden Farbstoffen gefärbten Textilfasern getestet (siehe A4 und A5). Die Optimierung der Messbedingungen erfolgte zunächst an Referenzfarbstoffen und an nach historischen Rezepten gefärbten Vergleichsfasern. Im Anschluss wurden die Techniken auf Realproben, d. h. auf historische und prähistorische Proben, angewendet. Anthrachinoide und indigoide Textilfarbstoffe kamen vor der Einführung von synthetischen Farbstoffen in sehr vielen Kulturen zur Anwendung (siehe 3.2 und ^{70,71,77,80}) und auch die Rot- und Blaufärbungen der in dieser Arbeit untersuchten Proben basieren auf entsprechenden Farbmitteln (siehe Tab. 7).

Die eingesetzte ASAP-Technik stellt eine APCI-verwandte Ionisierungsmethode dar und ist hervorragend für den Nachweis von indigoiden Farbstoffen geeignet, wobei einige wenige Fasern ausreichend sind. Allerdings konnten unter den gewählten Bedingungen Verbindungen wie Karminsäure nicht detektiert werden (siehe A5). Im Gegensatz dazu ermöglicht die auf der LMJ-SSP-Technik basierende Flowprobe-ESI-HRMS-Methode sowohl die Identifizierung von indigoiden als auch von anthrachinoiden Farbstoffen. Auch hier sind kleine Faserbündel ausreichend und aufgrund des minimal-invasiven Charakters dieser Technik stehen die Proben im Nachgang für weitere Untersuchungen zur Verfügung (Abb. 7). Hervorzuheben ist, dass die Flowprobe-Technik auch für die Analyse von sehr fragilen archäologischen Materialien geeignet ist, da für die Probenfixierung das Aufbringen eines Lösungsmitteltropfens ausreichend ist und das Probenmaterial während der Messung kaum mechanisch beansprucht wird.



Abb. 7. Historische Probe VA31000R (Chimú -Kultur): (a) für Flowprobe-ESI-HRMS-Experimente genutztes Aliquot (nach der Analyse) und (b) Probenmaterial, welches nicht für diese Messung eingesetzt wurde. Historische Probe VA66840B (Inka-Kultur): (c) für Flowprobe-ESI-HRMS-Experimente genutztes Aliquot (nach der Analyse) und (d) Probenmaterial, welches nicht für diese Messung eingesetzt wurde.

Beiden Techniken (ASAP- und Flowprobe-ESI-MS) ist gemein, dass die Farbmittelcharakterisierung unabhängig von der Probenbeschaffenheit und vom Fasermaterial erfolgte, d. h. – im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen (MA)LDI-TOF MS- und TOF-SIMS-Methoden (siehe 3.3.3) – erfolgte die Identifizierung von spezifischen Farbstoffkomponenten weitestgehend unabhängig von der Höhentopologie der Textilprobe. Zudem konnte die Identifizierung der Farbstoffe ohne zeitaufwendige Probenvorbereitung innerhalb von wenigen Minuten bzw. Sekunden durchgeführt werden. Für die Unterscheidung von isobaren Verbindungen empfiehlt sich jedoch der Einsatz von HRMS-Geräten. Ferner führt das Fehlen einer chromatographischen Auftrennung dazu, dass für die Unterscheidung von isomeren Strukturen nur das Fragmentierungsverhalten der jeweiligen Substanzen herangezogen werden kann. Letzteres stellt eine generelle Limitierung der direkten massenspektrometrischen Untersuchungen dar.

Zur Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten wäre eine LMJ-SSP-APCI-MS oder eine LMJ-SSP-APPI-MS-Kopplung denkbar. Somit könnte das Spektrum der analysierbaren Substanzen auch auf unpolare Analyte, deren Nachweis mittels ESI-MS-Technik problematisch ist, ausgedehnt werden. Die Durchführung entsprechender Experimente bleibt jedoch weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der räumlich aufgelösten Untersuchung von textilen Geweben mit Hilfe der bildgebenden Massenspektrometrie (siehe A6).

Die zuvor für den direkten Nachweis von blau und rot färbenden Komponenten verwendete Flowprobe-ESI-HRMS-Methode ist zwar prinzipiell für orts aufgelöste Analysen geeignet, allerdings ist die laterale Auflösung auf den Durchmesser der äußeren Kapillare, d. h. auf 630 μm , begrenzt

(siehe 3.4.2). Zudem haben Testmessungen an textilen Geweben gezeigt, dass eine Angabe hinsichtlich des Extraktionsradius diffizil ist, da der Benetzungsbereich häufig über den Kapillardurchmesser hinausreicht.

Die zur Visualisierung der relativen Verteilung der Farbstoffkomponenten eingesetzte UV-MALDI-Technik gehört wie die Elektrospray Ionisation zu den sogenannten weichen Ionisierungsverfahren und erlaubt orts aufgelöste Untersuchungen mit einer lateralen Auflösung $\leq 50 \mu\text{m}$ ¹⁶⁴. Spezielle Modifikationen der MALDI Ionenquelle in Kombination mit einer geeigneten Probenpräparation und Datenverarbeitung würden sogar laterale Auflösungen $\leq 10 \mu\text{m}$ ermöglichen ¹⁹⁰. Somit wären orts aufgelöste Analysen an Garnen mit verschiedenfarbigen Fasern, wie sie bei Objekten vom Fundplatz Yanghai vorgefunden wurden (siehe A2), denkbar.

Im Zuge der Probenvorbereitung wurde zunächst ein lösungsmittelunterstütztes Imprint-Verfahren aus dem DESI-MSI Bereich ¹⁹¹ adaptiert und an entsprechenden Referenzmaterialien getestet. Ein entscheidender Vorteil dieser Methode ist, dass es sich um ein zerstörungsarmes Verfahren handelt und die eingesetzte Probe im Nachgang für weitere Untersuchungen zur Verfügung steht. Allerdings konnten unter den gewählten Bedingungen zwar indigoide aber keine anthrachinoiden Strukturen wie Karminsäure detektiert werden.

Ein alternativer Ansatz, welcher die Detektion von indigoiden und anthrachinoiden Verbindungen ermöglicht, basiert auf der Einbettung kleiner Gewebefragmente in Technovit®7100 und der Erzeugung von dünnen Gewebeschnitten. Diese optimierten Präparationsbedingungen wurde letztlich erfolgreich bei der Untersuchung einer prähistorischen Gewebeprobe vom Fundplatz Niya angewendet. Die Analyse von weiteren Gewebeproben bleibt jedoch zukünftigen Untersuchungen vorbehalten. Ferner könnte bei künftigen Studien auch über den Einsatz der AP-MALDI-MS-Technik, d. h. über MALDI-Analysen unter Atmosphärendruck, nachgedacht werden ^{192,193}.

Neben den textilen Objekten wurden auch farbige Verzierungen an einer Schwertschneide untersucht (siehe A3). REM-EDX-, XRD-, Raman- und IR-Studien an den roten und schwarzen Farbschichten zeigten, dass diese Färbungen auf dem Einsatz von Zinnober (HgS) und einem sogenannten „*carbon-based black pigment*“ (schwarzes Kohlenstoffpigment) basieren.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die eingesetzten Methoden ein Fenster in eine längst vergangene Zeit öffnen und die Integrität der kulturhistorisch bedeutsamen Objekte dennoch weitestgehend gewahrt wird.

6. Literaturverzeichnis

- (1) Riederer, J. Zur Geschichte der Anwendung der chemischen Analyse in der Archäologie. *Ber. Wissenschaftsgesch.* **1988**, *11*, 125-126.
- (2) Riederer, J.: Analytische Methoden in der kulturgeschichtlichen Forschung. In *Analytiker: Taschenbuch Band 5*; Fresenius, W., Günzler, H., Huber, W., Lüderwald, I., Tölg, G., Wissler, H., Eds.; Akademie-Verlag: Berlin, 1985; pp 4-32.
- (3) Klapproth, M. H. Chemische Untersuchung der Metallmasse antiker eherner Waffen und Geräte. *Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie* **1807**, *4*, 351-363.
- (4) Klapproth, M. H. Untersuchung einiger alten Metallmassen aus der Stiftskirche zu Goslar. *Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie* **1810**, *9*, 401-407.
- (5) Klapproth, M. H. Untersuchung chinesischer Münzen *Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie* **1807**, *4*, 449-451.
- (6) Grömer, K. Vom Spinnen und Weben, Flechten und Zwirnen. Hinweise zur neolithischen Textiltechnik an österreichischen Fundstellen. *Arch. Österreich* **2006**, *17*, 177-192.
- (7) Grömer, K.: *Prähistorische Textilkunst in Mitteleuropa: Geschichte des Handwerkes und Kleidung vor den Römern*; Naturhistorisches Museum Wien: Wien, 2010.
- (8) Walton Rogers, P.: *Textile Production at 16-22 Coppergate*; Council for British Archaeology: York, 1997.
- (9) Kania, K.: Alltagskleid und Alltagstrott - Textilien als Schlüssel zur Rekonstruktion von Lebenswelten. In *Die Rekonstruktion mittelalterlicher Lebenswelten: ein Kolloquium zum 60. Geburtstag von Ingolf Ericsson*; Kenzler, H., Losert, H., Eds.; Verlag der Buchhandlung Eckhard Bodner: Pressath, 2015; pp 83-100.
- (10) Grömer, K.: *Römische Textilien in Noricum und Westpannonien im Kontext der archäologischen Gewebefunde 2000 v. Chr. – 500 n. Chr. in Österreich*; Uni-Press Graz Verlag GmbH: Graz, 2014.
- (11) Rudenko, S. I.: *Frozen tombs of Siberia: the Pazyryk burials of Iron Age horsemen*; University of California Press: Berkeley und Los Angeles, 1970.
- (12) Reifarth, N.; Drewello, R.: Textile Spuren in der Königsgruft. Vorbericht zu ersten Ergebnissen und dem Potenzial zukünftiger Forschungen. In *Interdisziplinäre Untersuchungen zur Königsgruft in Qaṭna*; Pfälzner, P., Ed.; Harrassowitz Verlag: Wiesbaden, 2011; pp 469-482.
- (13) Good, I. Archaeological Textiles: A Review of Current Research. *Annu. Rev. Anthropol.* **2001**, *30*, 209-226.
- (14) Völling, E.: *Textiltechnik im Alten Orient: Rohstoffe und Herstellung*; ERGON-Verlag: Würzburg, 2008.
- (15) Seiler-Baldinger, A.: Textile Strukturen versus Techniken. Die Systematik auf einen Blick. In *Kulturanthropologie des Textilen*; Mentges, G., Ed.; edition ebersbach: Bamberg, 2005; pp 213-224.
- (16) Mentges, G.: Für eine Kulturanthropologie des Textilen. Einige Überlegungen. In *Kulturanthropologie des Textilen*; Mentges, G., Ed.; edition ebersbach: Bamberg, 2005; pp 11-54.
- (17) Strand, E. A.; Frei, K. M.; Gleba, M.; Mannering, U.; Nosch, M.-L.; Skals, I. Old Textiles – New Possibilities. *Eur. J. Archaeol.* **2010**, *13*, 149-173.
- (18) Frei, K. M.; Skals, I.; Gleba, M.; Lyngstrøm, H. The Huldremose Iron Age textiles, Denmark: an attempt to define their provenance applying the strontium isotope system. *J. Archaeol. Sci.* **2009**, *36*, 1965-1971.

- (19) Frei, K. M.; Frei, R.; Mannering, U.; Gleba, M.; Nosch, M. L.; Lyngstrøm, H. Provenance of ancient textiles—a pilot study evaluating the strontium isotope system in wool. *Archaeometry* **2009**, *51*, 252-276.
- (20) Benson, L. V.; Hattori, E. M.; Taylor, H. E.; Poulson, S. R.; Jolie, E. A. Isotope sourcing of prehistoric willow and tule textiles recovered from western Great Basin rock shelters and caves – proof of concept. *J. Archaeol. Sci.* **2006**, *33*, 1588-1599.
- (21) von Carnap-Bornheim, C.; Nosch, M.-L.; Grupe, G.; Mekota, A.-M.; Schweissing, M. M. Stable strontium isotopic ratios from archaeological organic remains from the Thorsberg peat bog. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2007**, *21*, 1541-1545.
- (22) Moini, M.; Klauenberg, K.; Ballard, M. Dating Silk By Capillary Electrophoresis Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 7577-7581.
- (23) Stöllner, T.: More than old rags - Textiles from the Iron Age Salt-mine at the Dürrenberg. In *Hallstatt Textiles: Technical Analysis, Scientific Investigation and Experiment on Iron Age Textiles*; Bichler, P., Grömer, K., Hofmann-de Keijzer, R., Kern, A., Reschreiter, H., Eds.; Archaeopress: Oxford, 2005; pp 161-174.
- (24) Grömer, K.: The Textiles from the prehistoric Salt-mines at Hallstatt. In *Hallstatt Textiles: Technical Analysis, Scientific Investigation and Experiment on Iron Age Textiles*; Bichler, P., Grömer, K., Hofmann-de Keijzer, R., Kern, A., Reschreiter, H., Eds.; Archaeopress: Oxford, 2005; pp 17-40.
- (25) Bazzanella, M.; Dal Rì, L.; Maspero, A.; Tomedi, I.: Iron Age Textile artefacts from Riesenferner/Vedretta di Ries (Bolzano/Bozen – Italy). In *Hallstatt Textiles: Technical Analysis, Scientific Investigation and Experiment on Iron Age Textiles*; Bichler, P., Grömer, K., Hofmann-de Keijzer, R., Kern, A., Reschreiter, H., Eds.; Archaeopress: Oxford, 2005; pp 151-160.
- (26) van der Sanden, W. A. B.: *Mumien aus dem Moor: Die vor- und frühgeschichtlichen Moorleichen aus Nordwesteuropa*; Batavian Lion International: Amsterdam, 1996.
- (27) Glob, P. V.: *Die Schläfer im Moor*; Winkler-Verlag: München, 1966.
- (28) Mallory, J. P.; Mair, V. H.: *The Tarim Mummies: Ancient China and the Mystery of the Earliest Peoples from the West.*; Thames & Hudson: London, 2000.
- (29) Wiczorek, A.; Lind, C.: *Ursprünge der Seidenstraße: Sensationelle Neufunde aus Xinjiang, China*; Konrad Theiss Verlag GmbH: Stuttgart, 2007.
- (30) Jones, J.; Unruh, J.; Knaller, R.; Skals, I.; Raeder-Knudsen, L.; Jordan-Fahrbach, E.; Mumford, L.: Guidelines for the Excavation of Archaeological Textiles. In *First Aid for the Excavation of Archaeological Textiles*; Gillis, C., Nosch, M.-L. B., Eds.; Oxbow Books: Oxford, 2007; pp 5-30.
- (31) Farke, H.: *Archäologische Fasern, Geflechte, Gewebe: Bestimmung und Konservierung*; Museum für Ur- und Frühgeschichte Thüringens: Weimar, 1986.
- (32) Barber, E. J. W.: *Prehistoric Textiles: The Development of Cloth in the Neolithic and Bronze Ages with Special Reference to the Aegean*; Princeton University Press: Princeton, 1991.
- (33) Kania, K.: *Kleidung im Mittelalter: Materialien - Konstruktion - Nähtechnik - Ein Handbuch*; Böhlau: Köln, 2010.
- (34) Maeder, F. Die Edle Steckmuschel und ihr Faserbart: Eine kleine Kulturgeschichte der Muschelseide. *Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaften beider Basel* **2009**, *11*, 15-26.
- (35) Grömer, K.; Mehofer, M. Metallfunde mit ankorrodierten Textilien aus Vösendorf und Mautern: Rasterelektronenmikroskopische Analysen anhand urnenfelderzeitlicher und spätantiker Beispiele. *Arch. Österreich* **2006**, *17*, 59-65.

- (36) Hilgenböcker, H.; Nockemann, G.: Ein bemerkenswerter Textilfund vom Friedhof der Kirche St. Nicolai in Lemgo. In *Archäologie in Westfalen-Lippe 2010*; LWL-Archäologie für Westfalen - Altertumskommission für Westfalen, Ed.; Beier & Beran: Langenweißbach, 2011; pp 189-192.
- (37) Dreyspring, B.: Textile Funde bei Bestattungen, unter besonderer Berücksichtigung der Metallfäden, im Kreuzgangbereich des Stiftes St. Arnual. In *Leben und Sterben in einem mittelalterlichen Kollegiatstift: Archäologische und baugeschichtliche Untersuchungen im ehemaligen Stift St. Arnual in Saarbrücken*; Herrmann, H.-W., Selmer, J., Eds.; Saarbrücken : IfLiS Saarbrücken, 2007; pp 419-428.
- (38) Ahmed, H. E. A new approach to the conservation of metallic embroidery threads in historic textile objects from private collections. *Int. J. Conserv. Sci.* **2014**, *5*, 21-34.
- (39) Teerink, B. J.: *Hair of West-European mammals : atlas and identification key*; Cambridge Univ. Press: Cambridge, 1991.
- (40) Mitschke, S.: Funde im Befund - the dark side of textile analysis. In *Einsichten: Beiträge zur Konservierung - Restaurierung - Kunsttechnologie*; Urbanek, R., Oltrogge, D., Stauffer, A., Portsteffen, H., Eds.; Fachhochschule Köln: Köln, 2015; pp 143-150.
- (41) Wang, H. M.; Wang, X. Surface morphologies and internal fine structures of bast fibers. *Fibers and Polymers* **2005**, *6*, 6-12.
- (42) Bergfjord, C.; Holst, B. A procedure for identifying textile bast fibres using microscopy: Flax, nettle/ramie, hemp and jute. *Ultramicroscopy* **2010**, *110*, 1192-1197.
- (43) Mitschke, S.: Textile Faseranalytik. In *NESAT XI - The North European Symposium for Archaeological Textiles XI 10-13 May 2011 in Esslingen am Neckar*; Banck-Burgess, J., Nübold, C., Eds.; Verlag Marie Leidorf GmbH: Rahden/Westf., 2013; pp 45-56.
- (44) Bergfjord, C.; Karg, S.; Rast-Eicher, A.; Nosch, M.-L.; Mannering, U.; Allaby, R. G.; Murphy, B. M.; Holst, B. Comment on "30,000-Year-Old Wild Flax Fibers". *Science* **2010**, *328*, 1634-1634.
- (45) Kvavadze, E.; Bar-Yosef, O.; Belfer-Cohen, A.; Boaretto, E.; Jakeli, N.; Matskevich, Z.; Meshveliani, T. Response to Comment on "30,000-Year-Old Wild Flax Fibers". *Science* **2010**, *328*, 1634-1634.
- (46) Hübner, J.: *Der Sammlung europäischer Schmetterlinge zweyte Horde. Die Schwärmer - nach der Natur geordnet, beschrieben, und vorgestellt*; Augsburg, 1796
(unter http://caliban.mpipz.mpg.de/huebner/schwaermer/huebner_schwaermer.pdf, abgerufen am 06.12.2016).
- (47) Hundt, H.-J. Über Vorgeschichtliche Seidenfunde. *Jahrb. RGZM* **1971**, *16. Jahrgang 1969*, 59-71.
- (48) Good, I. When East met West: interpretative problems in assessing Eurasian contact and exchange in Antiquity. *Archäologische Mitteilungen aus Iran und Turan* **2010**, *42*, 23-45.
- (49) Margariti, C.; Kinti, M.: The Conservation of a 5th-Century BC Excavated Textile Find from the Kerameikos Cemetery at Athens. In *Greek and Roman Textiles and Dress: An Interdisciplinary Anthology*; Harlow, M., Nosch, M.-L., Eds.; Oxbow Books: Oxford, 2014; pp 130-149.
- (50) Good, I. On the question of silk in pre-Han Eurasia. *Antiquity* **1995**, *69*, 959-968.
- (51) Margariti, C.; Protopapas, S.; Orphanou, V. Recent analyses of the excavated textile find from Grave 35 HTR73, Kerameikos cemetery, Athens, Greece. *J. Archaeol. Sci.* **2011**, *38*, 522-527.
- (52) Gassmann, R. H.: Die Seidenstrasse. In *Seide: Zur Geschichte eines edlen Gewebes*; Messerli, B. E., Ed.; Verlag Neue Zürcher Zeitung: Zürich, 1985; pp 22-32.
- (53) Müller, M.; Murphy, B.; Burghammer, M.; Riekkel, C.; Roberts, M.; Papiz, M.; Clarke, D.; Gunneweg, J.; Pantos, E. Identification of ancient textile fibres from Khirbet Qumran caves using synchrotron radiation microbeam diffraction. *Spectrochim. Acta B* **2004**, *59*, 1669-1674.

- (54) Müller, M.; Murphy, B.; Burghammer, M.; Snigireva, I.; Riekkel, C.; Gunneweg, J.; Pantos, E. Identification of single archaeological textile fibres from the cave of letters using synchrotron radiation microbeam diffraction and microfluorescence. *Appl. Phys. A* **2006**, *83*, 183-188.
- (55) Müller, M.; Murphy, B.; Burghammer, M.; Riekkel, C.; Pantos, E.; Gunneweg, J. Ageing of native cellulose fibres under archaeological conditions: textiles from the Dead Sea region studied using synchrotron X-ray microdiffraction. *Appl. Phys. A* **2007**, *89*, 877-881.
- (56) Herrera, L. K.; Justo, A.; Duran, A.; de Haro, M. C. J.; Franquelo, M. L.; Perez Rodríguez, J. L. Identification of cellulose fibres belonging to Spanish cultural heritage using synchrotron high resolution X-ray diffraction. *Appl. Phys. A* **2010**, *99*, 391-398.
- (57) Rast-Eicher, A.: *Textilien, Wolle, Schafe der Eisenzeit in der Schweiz*; Archäologie Schweiz: Basel, 2008.
- (58) Joosten, I.; van Bommel, M. R.; Keijzer, R. H.-d.; Reschreiter, H. Micro Analysis on Hallstatt Textiles: Colour and Condition. *Microchim Acta* **2006**, *155*, 169-174.
- (59) Edwards, H. G. M.; Ellis, E.; Farwell, D. W.; Janaway, R. C. Preliminary Study of the Application of Fourier Transform Raman Spectroscopy to the Analysis of Degraded Archaeological Linen Textiles. *J. Raman Spectrosc.* **1996**, *27*, 663-669.
- (60) Edwards, H. G. M.; Nikhassan, N. F.; Farwell, D. W.; Garside, P.; Wyeth, P. Raman spectroscopic analysis of a unique linen artefact: the HMS Victory Trafalgar sail. *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 1193-1200.
- (61) Kavkler, K.; Demšar, A. Examination of cellulose textile fibres in historical objects by micro-Raman spectroscopy. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **2011**, *78*, 740-746.
- (62) Kavkler, K.; Gunde-Cimerman, N.; Zalar, P.; Demšar, A. FTIR spectroscopy of biodegraded historical textiles. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 574-580.
- (63) Bonizzoni, L.; Bruni, S.; Fanti, G.; Tiberio, P.; Zaffino, C. Ageing of flax textiles: Fingerprints in micro-Raman spectra of single fibres. *Microchem. J.* **2016**, *125*, 69-74.
- (64) Baran, A.; Fiedler, A.; Schulz, H.; Baranska, M. In situ Raman and IR spectroscopic analysis of indigo dye. *Anal. Methods* **2010**, *2*, 1372-1376.
- (65) Haugan, E.; Holst, B. Determining the fibrillar orientation of bast fibres with polarized light microscopy: the modified Herzog test (red plate test) explained. *J. Microsc.* **2013**, *252*, 159-168.
- (66) Zhu, Z.; Gong, D.; Liu, L.; Wang, Y. Microstructure elucidation of historic silk (*Bombyx mori*) by nuclear magnetic resonance. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2014**, *406*, 2709-2718.
- (67) Oltrogge, D.: Färbetechnik. In *Der "Liber illuministarum" aus Kloster Tegernsee: Edition, Übersetzung und Kommentar der kunsttechnologischen Rezepte*; Bartl, A., Krekel, C., Lautenschlager, M., Oltrogge, D., Eds.; Franz Steiner Verlag: Stuttgart, 2005; pp 638-649.
- (68) Ploss, E. E.: *Ein Buch von alten Farben: Technologie der Textilfarben im Mittelalter mit einem Ausblick auf die festen Farben*; Moos & Partner: Gräfelfing vor München, 1989.
- (69) Struckmeier, S.: *Die Textilfärberei vom Spätmittelalter bis zur Frühen Neuzeit (14. - 16. Jahrhundert): Eine naturwissenschaftlich-technische Analyse deutschsprachiger Quellen*; Waxmann Verlag: Münster, 2011.
- (70) Schwappe, H.: *Handbuch der Naturfarbstoffe: Vorkommen, Verwendung, Nachweis*; ecomed: Landsberg/Lech, 1992.
- (71) Cardon, D.: *Natural Dyes: Sources, Tradition, Technology and Science*; Archetype Publications Ltd.: London, 2007.

- (72) Padden, A. N.; Dillon, V. M.; Edmonds, J.; Collins, M. D.; Alvarez, N.; John, P. An indigo-reducing moderate thermophile from a woad vat, *Clostridium isatidis* sp. nov. *Int. J. Syst. Bacteriol.* **1999**, *49*, 1025-1031.
- (73) Padden, A. N.; John, P.; Collins, M. D.; Hutson, R.; Hall, A. R. Indigo-reducing *Clostridium isatidis* Isolated from a Variety of Sources, including a 10th-Century Viking Dye Vat. *J. Archaeol. Sci.* **2000**, *27*, 953-956.
- (74) Nicholson, S. K.; John, P. The mechanism of bacterial indigo reduction. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2005**, *68*, 117-123.
- (75) Padden, A. N.; Dillon, V. M.; John, P.; Edmonds, J.; Collins, M. D.; Alvarez, N. *Clostridium* used in mediaeval dyeing. *Nature* **1998**, *396*, 225-225.
- (76) Koren, Z. C.: The First Optimal All-Murex All-Natural Purple Dyeing in the Eastern Mediterranean in a Millennium and a Half. In *Dyes in History and Archaeology: 20*; Kirby, J., Ed.; Archetype Publications: Amsterdam, 2005; pp 136-149.
- (77) Hofenk de Graaff, J. H.: *The Colourful Past: Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs*; Abegg-Stiftung and Archetype Publications Ltd.: London, 2004.
- (78) Bechtold, T.; Mussak, R.: *Handbook of Natural Colorants*; WILEY: Chichester, 2009.
- (79) Splitstoser, J. C.; Dillehay, T. D.; Wouters, J.; Claro, A. Early pre-Hispanic use of indigo blue in Peru. *Sci. Adv.* **2016**, *2*.
- (80) Böhmer, H.: *Kökboya: Naturfarben und Textilien: Eine Farbenreise von der Türkei nach Indien und weiter*; REMHÖB-Verlag: Ganderkesee, 2002.
- (81) Roth, L.; Kormann, K.; Schweppe, H.: *Färbepflanzen Pflanzenfarben: Botanik, Färbemethoden, Analytik, Türkische Teppiche und ihre Motive*; ecomed: Landsberg/Lech, 1992.
- (82) Singh, R.; Geetanjali; Chauhan, S. M. S. 9,10-Anthraquinones and Other Biologically Active Compounds from the Genus *Rubia*. *Chem. Biodivers.* **2004**, *1*, 1241-1264.
- (83) Serrano, A.; van den Doel, A.; van Bommel, M.; Hallett, J.; Joosten, I.; van den Berg, K. J. Investigation of crimson-dyed fibres for a new approach on the characterization of cochineal and kermes dyes in historical textiles. *Anal. Chim. Acta* **2015**, *897*, 116-127.
- (84) Lech, K.; Jarosz, M. Identification of Polish cochineal (*Porphyrophora polonica* L.) in historical textiles by high-performance liquid chromatography coupled with spectrophotometric and tandem mass spectrometric detection. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408*, 3349-3358.
- (85) Yang, F.; Zhang, T.; Tian, G.; Cao, H.; Liu, Q.; Ito, Y. Preparative isolation and purification of hydroxyanthraquinones from *Rheum officinale* Baill by high-speed counter-current chromatography using pH-modulated stepwise elution. *J. Chromatogr. A* **1999**, *858*, 103-107.
- (86) Feiz, M.; Norouzi, H. Dyeing studies of wool fibers with madder (*Rubia tinctorum*) and effect of different mordants and mordanting procedures on color characteristics of dyed samples. *Fiber. Polym.* **2014**, *15*, 2504-2514.
- (87) Hartl, A.; Proaño Gaibor, A. N.; van Bommel, M. R.; Hofmann-de Keijzer, R. Searching for blue: Experiments with woad fermentation vats and an explanation of the colours through dye analysis. *J. Archaeol. Sci.: Reports* **2015**, *2*, 9-39.
- (88) Gareis, K.: *Die Landgüterordnung Kaiser Karls des Grossen (Capitulare de villis vel curtis imperii.): Text-Ausgabe mit Einleitung und Anmerkungen*; J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung: Berlin, 1895.
- (89) Lagercrantz, O.: *Papyrus Graecus Holmiensis (P. Holm.): Recepte für Silber, Steine und Purpur*; Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.: Uppsala 1913.
- (90) Berendes, J.: *Des Pedanios Dioskurides aus Anazarbos Arzneimittellehre in fünf Büchern. Übersetzt und mit Erklärungen versehen*; Verlag von Ferdinand Enke: Stuttgart, 1902.

- (91) Andreotti, A.; Bonaduce, I.; Colombini, M. P.; Ribechini, E. Characterisation of natural indigo and shellfish purple by mass spectrometric techniques. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2004**, *18*, 1213-1220.
- (92) Cooksey, C. J. Tyrian purple: 6,6'-dibromoindigo and related compounds. *Molecules* **2001**, *6*, 736-769.
- (93) Michel, R. H.; Lazar, J.; McGovern, P. E. The chemical composition of the indigoid dyes derived from the hypobranchial glandular secretions of Murex molluscs. *J. Soc. Dyers Colour.* **1992**, *108*, 145-150.
- (94) He, X.; Bai, Y.; Zhao, Z.; Wang, X.; Fang, J.; Huang, L.; Zeng, M.; Zhang, Q.; Zhang, Y.; Zheng, X. Local and traditional uses, phytochemistry, and pharmacology of *Sophora japonica* L.: A review. *J. Ethnopharmacol.* **2016**, *187*, 160-182.
- (95) Guinot, P.; Gargadennec, A.; Valette, G.; Fruchier, A.; Andary, C. Primary flavonoids in marigold dye: extraction, structure and involvement in the dyeing process. *Phytochem. Anal.* **2008**, *19*, 46-51.
- (96) Gaspar, H.; Moiteiro, C.; Turkman, A.; Coutinho, J.; Carnide, V. Influence of soil fertility on dye flavonoids production in weld (*Reseda luteola* L.) accessions from Portugal. *J. Sep. Sci.* **2009**, *32*, 4234-4240.
- (97) Petroviciu, I.; Crețu, I.; Vanden Berghe, I.; Wouters, J.; Medvedovici, A.; Albu, F. Flavonoid dyes detected in historical textiles from Romanian collection. *e-Preserv. Sci.* **2014**, *11*, 84-90.
- (98) Łuczkiwicz, M.; Głód, D.; Baczek, T.; Buciński, A. LC-DAD UV and LC-MS for the Analysis of Isoflavones and Flavones from In Vitro and In Vivo Biomass of *Genista tinctoria* L. *Chromatographia* **2004**, *60*, 179-185.
- (99) von Stokar, W.: *Spinnen und Weben bei den Germanen: Eine vorgeschichtlich-naturwissenschaftliche Untersuchung*; Curt Kabitzsch Verlag: Leipzig, 1938.
- (100) Pfister, R. Teinture et alchimie dans l'orient hellénistique. *Seminarium Kondakovianum* **1935**, *7*, 1-59.
- (101) Masschelein-Kleiner, L. Microanalysis of hydroxyquinones in red lakes. *Microchim Acta* **1967**, *55*, 1080-1085.
- (102) Schweppe, H. Nachweis von Farbstoffen auf alten Textilien. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1975**, *276*, 291-296.
- (103) Schweppe, H. Nachweis natürlicher organischer Künstlerpigmente. *Microchim Acta* **1977**, *68*, 583-596.
- (104) Walton, P. Dyes and Wools in Iron Age Textiles from Norway and Denmark. *Journal Danish Arch.* **1988**, *7*, 144-158.
- (105) Jørgensen, L. B.; Walton, P. Dyes and Fleece Types in Prehistoric Textiles from Scandinavia and Germany. *Journal Danish Arch.* **1986**, *5*, 177-188.
- (106) Walton Rogers, P.: Dyes in the Hochdorf Textiles. In *Hochdorf IV: Die Textilfunde aus dem späthallstattzeitlichen Fürstengrab von Eberdingen-Hochdorf und weitere Grabtextilien aus hallstatt- und spätlatènezeitlichen Kulturgruppen*; Banck-Burgess, J., Ed.; Kommissionsverlag - Konrad Theiss Verlag: Stuttgart, 1999; pp 240-245.
- (107) Taylor, G. W. Detection and identification of dyes on Anglo-Scandinavian textiles. *Stud. Conserv.* **1983**, *28*, 153-160.
- (108) Coupry, C.; Sagon, G.; Gorguet-Ballesteros, P. Raman Spectroscopic Investigation of Blue Contemporary Textiles. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 85-89.

- (109) Lee, J.; Kim, M.-H.; Lee, K.-B.; van Elslande, E.; Walter, P.; Lee, Y. Analysis of natural dyes in archeological textiles using TOF-SIMS and other analytical techniques. *Surf. Interface Anal.* **2014**, *46*, 312-316.
- (110) Gulmini, M.; Idone, A.; Diana, E.; Gastaldi, D.; Vaudan, D.; Aceto, M. Identification of dyestuffs in historical textiles: Strong and weak points of a non-invasive approach. *Dyes Pigm.* **2013**, *98*, 136-145.
- (111) Angelini, L. G.; Tozzi, S.; Bracci, S.; Quercioli, F.; Radicati, B.; Picollo, M. Characterization of traditional dyes of the Mediterranean area by non-invasive UV-Vis-NIR reflectance spectroscopy. *Stud. Conserv.* **2010**, *55*, 184-189.
- (112) Pozzi, F.; Poldi, G.; Bruni, S.; De Luca, E.; Guglielmi, V. Multi-technique characterization of dyes in ancient Kaitag textiles from Caucasus. *Archaeol. Anthropol. Sci.* **2012**, *4*, 185-197.
- (113) Nakamura, R.; Tanaka, Y.; Ogata, A.; Naruse, M. Dye Analysis of Shosoin Textiles Using Excitation–Emission Matrix Fluorescence and Ultraviolet–Visible Reflectance Spectroscopic Techniques. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 5691-5698.
- (114) Koren, Z. C. Chromatographic and colorimetric characterizations of brominated indigoid dyeings. *Dyes Pigm.* **2012**, *95*, 491-501.
- (115) Riederer, J. Die Erhaltung von Kunstwerken aus organischen Werkstoffen. *Naturwissenschaften* **1978**, *65*, 217-222.
- (116) Hillyer, L.; Tinker, Z.; Singer, P.: Evaluating the Use of Adhesives in Textile Conservation: Part I, An Overview and Surveys of Current Use. In *Changing Views of Textile Conservation*; Brooks, M. M., Eastop, D. D., Eds.; The Getty Conservation Institute: Los Angeles, 2011; pp 468-491.
- (117) Elnagar, K.; Reda, S. M.; Ahmed, H. E.; Kamal, S. Studying irradiation homogeneity in light aging for historical textile conservation. *Fiber. Polym.* **2013**, *14*, 1581-1585.
- (118) Abdel-Kareem, O. Evaluating the Combined Efficacy of Polymers with Fungicides for Protection of Museum Textiles against Fungal Deterioration in Egypt. *Pol. J. Microbiol.* **2010**, *59*, 271-280.
- (119) Pozzi, F.; Leona, M. Surface-enhanced Raman spectroscopy in art and archaeology. *J. Raman Spectrosc.* **2016**, *47*, 67-77.
- (120) Bruni, S.; Guglielmi, V.; Pozzi, F.; Mercuri, A. M. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) on silver colloids for the identification of ancient textile dyes. Part II: pomegranate and sumac. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42*, 465-473.
- (121) Chen, K.; Leona, M.; Vo-Dinh, K.-C.; Yan, F.; Wabuyele, M. B.; Vo-Dinh, T. Application of surface-enhanced Raman scattering (SERS) for the identification of anthraquinone dyes used in works of art. *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 520-527.
- (122) Leona, M.; Stenger, J.; Ferloni, E. Application of surface-enhanced Raman scattering techniques to the ultrasensitive identification of natural dyes in works of art. *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 981-992.
- (123) Jurasekova, Z.; Domingo, C.; Garcia-Ramos, J. V.; Sanchez-Cortes, S. In situ detection of flavonoids in weld-dyed wool and silk textiles by surface-enhanced Raman scattering. *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 1309-1312.
- (124) Idone, A.; Gulmini, M.; Henry, A.-I.; Casadio, F.; Chang, L.; Appolonia, L.; Van Duyne, R. P.; Shah, N. C. Silver colloidal pastes for dye analysis of reference and historical textile fibers using direct, extractionless, non-hydrolysis surface-enhanced Raman spectroscopy. *Analyst* **2013**, *138*, 5895-5903.

- (125) Brosseau, C. L.; Gambardella, A.; Casadio, F.; Grzywacz, C. M.; Wouters, J.; Van Duyne, R. P. Ad-hoc Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Methodologies for the Detection of Artist Dyestuffs: Thin Layer Chromatography-Surface Enhanced Raman Spectroscopy and in Situ On the Fiber Analysis. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 3056-3062.
- (126) Zaffino, C.; Bruni, S.; Guglielmi, V.; De Luca, E. Fourier-transform surface-enhanced Raman spectroscopy (FT-SERS) applied to the identification of natural dyes in textile fibers: an extractionless approach to the analysis. *J. Raman Spectrosc.* **2014**, *45*, 211-218.
- (127) Lofrumento, C.; Ricci, M.; Platania, E.; Becucci, M.; Castellucci, E. SERS detection of red organic dyes in Ag-agar gel. *J. Raman Spectrosc.* **2013**, *44*, 47-54.
- (128) Leona, M.; Decuzzi, P.; Kubic, T. A.; Gates, G.; Lombardi, J. R. Nondestructive Identification of Natural and Synthetic Organic Colorants in Works of Art by Surface Enhanced Raman Scattering. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 3990-3993.
- (129) Karadag, R.: Identification of Natural Dyes by RP-HPLC–DAD and Natural Dyeing Procedures. In *Conservation Science for the Cultural Heritage - Applications of Instrumental Analysis*; Varella, E. A., Ed.; Springer-Verlag: Heidelberg, 2013; pp 172-186.
- (130) Karadag, R.; Torgan, E. Advantages and importance of natural dyes in the restoration of textile cultural heritage. *Int. J. Conserv. Sci.* **2016**, *7*, 357-366.
- (131) Mantzouris, D.; Karapanagiotis, I.; Valianou, L.; Panayiotou, C. HPLC–DAD–MS analysis of dyes identified in textiles from Mount Athos. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *399*, 3065-3079.
- (132) Yurdun, T.; Karadag, R.; Dolen, E.; Mubarak, M. S. Identification of natural yellow, blue, green and black dyes in 15th–17th centuries Ottoman silk and wool textiles by HPLC with diode array detection. *Rev. Anal. Chem.* **2011**, *30*, 153–164.
- (133) Degano, I.; Biesaga, M.; Colombini, M. P.; Trojanowicz, M. Historical and archaeological textiles: An insight on degradation products of wool and silk yarns. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 5837-5847.
- (134) Petroviciu, I.; Medvedovici, A.; Albu, F.; Crețu, I.; Vanden Berghe, I. LC-MS as analytical technique for the identification of natural dyes in historic textiles. *Rom. Rep. Phys.* **2012**, *64*, 507-515.
- (135) Petroviciu, I.; Albu, F.; Medvedovici, A. LC/MS and LC/MS/MS based protocol for identification of dyes in historic textiles. *Microchem. J.* **2010**, *95*, 247-254.
- (136) Surowiec, I.; Szostek, B.; Trojanowicz, M. HPLC-MS of anthraquinoids, flavonoids, and their degradation products in analysis of natural dyes in archeological objects. *J. Sep. Sci.* **2007**, *30*, 2070-2079.
- (137) Wouters, J.; Verhecken, A. The coccid insect dyes: HPLC and computerized diode-array analysis of dyed yarns. *Stud. Conserv.* **1989**, *34*, 189-200.
- (138) Wouters, J. High performance liquid chromatography of anthraquinones: analysis of plant and insect extracts and dyed textiles. *Stud. Conserv.* **1985**, *30*, 119-128.
- (139) Valianou, L.; Karapanagiotis, I.; Chryssoulakis, Y. Comparison of extraction methods for the analysis of natural dyes in historical textiles by high-performance liquid chromatography. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *395*, 2175-2189.
- (140) Manhita, A.; Ferreira, T.; Candeias, A.; Dias, C. B. Extracting natural dyes from wool— an evaluation of extraction methods. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *400*, 1501-1514.
- (141) Zhang, X.; Laursen, R. A. Development of Mild Extraction Methods for the Analysis of Natural Dyes in Textiles of Historical Interest Using LC-Diode Array Detector-MS. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 2022-2025.

- (142) Wouters, J.; Grzywacz, C. M.; Claro, A. A comparative investigation of hydrolysis methods to analyze natural organic dyes by HPLC-PDA - nine methods, twelve biological sources, ten dye classes, dyed yarns, pigments and paints. *Stud. Conserv.* **2011**, *56*, 231-249.
- (143) Puchalska, M.; Połec-Pawlak, K.; Zadrozna, I.; Hryszko, H.; Jarosz, M. Identification of indigoid dyes in natural organic pigments used in historical art objects by high-performance liquid chromatography coupled to electrospray ionization mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **2004**, *39*, 1441-1449.
- (144) Nowik, W.; Marcinowska, R.; Kusyk, K.; Cardon, D.; Trojanowicz, M. High performance liquid chromatography of slightly soluble brominated indigoids from Tyrian purple. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 1244-1252.
- (145) Degani, L.; Riedo, C.; Gulmini, M.; Chiantore, O. From Plant Extracts to Historical Textiles: Characterization of Dyestuffs by GC-MS. *Chromatographia* **2014**, *77*, 1683-1696.
- (146) Degani, L.; Riedo, C.; Chiantore, O. Identification of natural indigo in historical textiles by GC-MS. *Anal. Bioanal. Chem.* **2015**, *407*, 1695-1704.
- (147) Marques, R.; Sousa, M. M.; Oliveira, M. C.; Melo, M. J. Characterization of weld (*Reseda luteola* L.) and spurge flax (*Daphne gnidium* L.) by high-performance liquid chromatography-diode array detection-mass spectrometry in Arraiolos historical textiles. *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 1395-1402.
- (148) Shibayama, N.; Wypyski, M.; Gagliardi-Mangilli, E. Analysis of natural dyes and metal threads used in 16th -18th century Persian/Safavid and Indian/Mughal velvets by HPLC-PDA and SEM-EDS to investigate the system to differentiate velvets of these two cultures. *Heritage Science* **2015**, *3*, 1-20.
- (149) Surowiec, I.; Quye, A.; Trojanowicz, M. Liquid chromatography determination of natural dyes in extracts from historical Scottish textiles excavated from peat bogs. *J. Chromatogr. A* **2006**, *1112*, 209-217.
- (150) Lech, K.; Witkoś, K.; Wileńska, B.; Jarosz, M. Identification of unknown colorants in pre-Columbian textiles dyed with American cochineal (*Dactylopius coccus* Costa) using high-performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **2015**, *407*, 855-867.
- (151) Serrano, A.; Sousa, M. M.; Hallett, J.; Lopes, J. A.; Oliveira, M. C. Analysis of natural red dyes (cochineal) in textiles of historical importance using HPLC and multivariate data analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *401*, 735-743.
- (152) Stathopoulou, K.; Valianou, L.; Skaltsounis, A.-L.; Karapanagiotis, I.; Magiatis, P. Structure elucidation and chromatographic identification of anthraquinone components of cochineal (*Dactylopius coccus*) detected in historical objects. *Anal. Chim. Acta* **2013**, *804*, 264-272.
- (153) Ferreira, E. S. B. New approaches towards the identification of yellow dyes in ancient textiles. PhD thesis, University of Edinburgh, 2001.
- (154) Witkoś, K.; Lech, K.; Jarosz, M. Identification of degradation products of indigoids by tandem mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **2015**, *50*, 1245-1251.
- (155) Rafaëly, L.; Héron, S.; Nowik, W.; Tchaplà, A. Optimisation of ESI-MS detection for the HPLC of anthraquinone dyes. *Dyes Pigm.* **2008**, *77*, 191-203.
- (156) Taujenis, L.; Olšauskaitė, V. Identification of main constituents of historical textile dyes by ultra performance liquid chromatography with photodiode array detection. *Chemija* **2012**, *23*, 210-215.
- (157) Kromidas, S.: Wann sollte ich meine UHPLC als UHPLC betreiben? In *Der HPLC-Experte II*; Kromidas, S., Ed.; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2015; pp 1-30.

- (158) Surowiec, I.; Nowik, W.; Trojanowicz, M. Post-column deprotonation and complexation in HPLC as a tool for identification and structure elucidation of compounds from natural dyes of historical importance. *Microchim Acta* **2008**, *162*, 393-404.
- (159) Surowiec, I.; Orska-Gawryś, J.; Biesaga, M.; Trojanowicz, M.; Hutta, M.; Halko, R.; Urbaniak-Walczak, K. Identification of Natural Dyestuff in Archeological Coptic Textiles by HPLC with Fluorescence Detection. *Anal. Lett.* **2003**, *36*, 1211-1229.
- (160) Wyplosz, N. Laser desorption mass spectrometric studies of artists' organic pigments. PhD thesis, University of Amsterdam, 2003.
- (161) Lee, Y.; Lee, J.; Kim, Y.; Choi, S.; Ham, S. W.; Kim, K.-J. Investigation of natural dyes and ancient textiles from Korea using TOF-SIMS. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255*, 1033-1036.
- (162) Selvius DeRoo, C.; Armitage, R. A. Direct Identification of Dyes in Textiles by Direct Analysis in Real Time-Time of Flight Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 6924-6928.
- (163) Day, C. J.; DeRoo, C. S.; Armitage, R. A.: Developing direct analysis in real time time-of-flight mass spectrometric methods for identification of organic dyes in historic wool textiles. In *Archaeological chemistry VIII*; Armitage, R. A., Burton, J. H., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 2013; pp 69-85.
- (164) Boughton, B. A.; Thinagaran, D.; Sarabia, D.; Bacic, A.; Roessner, U. Mass spectrometry imaging for plant biology: a review. *Phytochem. Rev.* **2016**, *15*, 445-488.
- (165) Lee, J. L. S.; Gilmore, I. S.; Seah, M. P.; Levick, A. P.; Shard, A. G. Topography and field effects in secondary ion mass spectrometry Part II: insulating samples. *Surf. Interface Anal.* **2012**, *44*, 238-245.
- (166) Lee, J. L. S.; Gilmore, I. S.; Seah, M. P.; Fletcher, I. W. Topography and Field Effects in Secondary Ion Mass Spectrometry – Part I: Conducting Samples. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**, *22*, 1718-1728.
- (167) Kaftan, F.; Vrkoslav, V.; Kynast, P.; Kulkarni, P.; Böcker, S.; Cvačka, J.; Knaden, M.; Svatoš, A. Mass spectrometry imaging of surface lipids on intact *Drosophila melanogaster* flies. *J. Mass Spectrom.* **2014**, *49*, 223-232.
- (168) Laskin, J.; Lanekoff, I. Ambient Mass Spectrometry Imaging Using Direct Liquid Extraction Techniques. *Anal. Chem.* **2016**, *88*, 52-73.
- (169) Chen, H.; Gamez, G.; Zenobi, R. What Can We Learn from Ambient Ionization Techniques? *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, *20*, 1947-1963.
- (170) Takáts, Z.; Wiseman, J. M.; Gologan, B.; Cooks, R. G. Mass Spectrometry Sampling Under Ambient Conditions with Desorption Electrospray Ionization. *Science* **2004**, *306*, 471-473.
- (171) Monge, M. E.; Fernández, F. M.: Chapter 1: An Introduction to Ambient Ionization Mass Spectrometry. In *Ambient Ionization Mass Spectrometry*; Domin, M., Cody, R., Eds.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2015; pp 1-22.
- (172) Weston, D. J. Ambient ionization mass spectrometry: current understanding of mechanistic theory; analytical performance and application areas. *Analyst* **2010**, *135*, 661-668.
- (173) McEwen, C. N.; McKay, R. G.; Larsen, B. S. Analysis of Solids, Liquids, and Biological Tissues Using Solids Probe Introduction at Atmospheric Pressure on Commercial LC/MS Instruments. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 7826-7831.
- (174) Lloyd, J. A.; Harron, A. F.; McEwen, C. N. Combination Atmospheric Pressure Solids Analysis Probe and Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry Ion Source. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 9158-9162.

- (175) McEwen, C. N.; Lieu, T.; Saylor, S.; Twohig, M.; Balogh, M. P.: Chapter 4: Atmospheric Samples Analysis Probe (ASAP) Mass Spectrometry. In *Ambient Ionization Mass Spectrometry*; The Royal Society of Chemistry, 2015; pp 104-119.
- (176) Gross, J. H.: *Massenspektrometrie - Ein Lehrbuch*; Springer Spektrum: Berlin Heidelberg, 2013.
- (177) McEwen, C.; Gutteridge, S. Analysis of the Inhibition of the Ergosterol Pathway in Fungi Using the Atmospheric Solids Analysis Probe (ASAP) Method. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, *18*, 1274-1278.
- (178) Twohig, M.; Shockcor, J. P.; Wilson, I. D.; Nicholson, J. K.; Plumb, R. S. Use of an Atmospheric Solids Analysis Probe (ASAP) for High Throughput Screening of Biological Fluids: Preliminary Applications on Urine and Bile. *J. Proteome Res.* **2010**, *9*, 3590-3597.
- (179) Zydell, F.; Smith, J. R.; Pagnotti, V. S.; Lawrence, R. J.; McEwen, C. N.; Capacio, B. R. Rapid screening of chemical warfare nerve agent metabolites in urine by atmospheric solids analysis probe-mass spectroscopy (ASAP-MS). *Drug Test. Anal.* **2012**, *4*, 308-311.
- (180) Van Berkel, G. J.; Sanchez, A. D.; Quirke, J. M. E. Thin-Layer Chromatography and Electrospray Mass Spectrometry Coupled Using a Surface Sampling Probe. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 6216-6223.
- (181) Van Berkel, G. J.; Ford, M. J.; Doktycz, M. J.; Kennel, S. J. Evaluation of a surface-sampling probe electrospray mass spectrometry system for the analysis of surface-deposited and affinity-captured proteins. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006**, *20*, 1144-1152.
- (182) Asano, K. G.; Ford, M. J.; Tomkins, B. A.; Van Berkel, G. J. Self-aspirating atmospheric pressure chemical ionization source for direct sampling of analytes on surfaces and in liquid solutions. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2005**, *19*, 2305-2312.
- (183) Van Berkel, G. J.; Pasilis, S. P.; Ovchinnikova, O. Established and emerging atmospheric pressure surface sampling/ionization techniques for mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **2008**, *43*, 1161-1180.
- (184) Kertesz, V.; Van Berkel, G. J. Liquid Microjunction Surface Sampling Coupled with High-Pressure Liquid Chromatography–Electrospray Ionization–Mass Spectrometry for Analysis of Drugs and Metabolites in Whole-Body Thin Tissue Sections. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 5917-5921.
- (185) ElNaggar, M. S.; Van Berkel, G. J. Liquid Microjunction Surface Sampling Probe Fluid Dynamics: Characterization and Application of an Analyte Plug Formation Operational Mode. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**, *22*, 1737-1743.
- (186) Prideaux, B.; ElNaggar, M. S.; Zimmerman, M.; Wiseman, J. M.; Li, X.; Dartois, V. Mass spectrometry imaging of levofloxacin distribution in TB-infected pulmonary lesions by MALDI-MSI and continuous liquid microjunction surface sampling. *Int. J. Mass Spectrom.* **2015**, *377*, 699-708.
- (187) Beck, U.; Wagner, M.; Li, X.; Durkin-Meisterernst, D.; Tarasov, P. E. The invention of trousers and its likely affiliation with horseback riding and mobility: A case study of late 2nd millennium BC finds from Turfan in eastern Central Asia. *Quat. Int.* **2014**, *348*, 224-235.
- (188) Schröder, O.; Wagner, M.; Wutke, S.; Zhang, Y.; Ma, Y.; Xu, D.; Goslar, T.; Neef, R.; Tarasov, P. E.; Ludwig, A. Ancient DNA identification of domestic animals used for leather objects in Central Asia during the Bronze Age. *Holocene* **2016**, *26*, 1722-1729.
- (189) Wagner, M.; Bo, W.; Tarasov, P.; Westh-Hansen, Sidsel M.; Völling, E.; Heller, J. The ornamental trousers from Sampula (Xinjiang, China): their origins and biography. *Antiquity* **2009**, *83*, 1065-1075.
- (190) Römpf, A.; Spengler, B. Mass spectrometry imaging with high resolution in mass and space. *Histochem. Cell Biol.* **2013**, *139*, 759-783.

-
- (191) Cabral, E. C.; Mirabelli, M. F.; Perez, C. J.; Ifa, D. R. Blotting Assisted by Heating and Solvent Extraction for DESI-MS Imaging. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2013**, *24*, 956-965.
- (192) Spoto, G.: Spatially Resolved MS in the Study of Art and Archaeological Objects. In *Mass Spectrometry Handbook*; Lee, M. S., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2012; pp 845-858.
- (193) Laiko, V. V.; Baldwin, M. A.; Burlingame, A. L. Atmospheric Pressure Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 652-657.

Anhang

Manuskripte

Identifizierung von historischen Textilfarbstoffen aus der Bestattung Königin Edithas

Annemarie E. Kramell^a, Christian-Heinrich Wunderlich^b, René Csuk^a

a Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Organische Chemie, Kurt-Mothes-Straße 2, 06120 Halle (Saale)

b Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt, Landesmuseum für Vorgeschichte, Richard-Wagner-Str. 9, 06114 Halle (Saale)

Summary: In the framework of an interdisciplinary research project, pigments and dyes from several textiles found in 2008 in a rediscovered coffin containing the mortal remains of Queen Eadgyth were analysed and identified. The lead coffin from Magdeburg cathedral contained many textile specimens. Using the radiocarbon method, the age of these textile fragments was dated between the 10th and the 15th century. The reddish and brownish silk materials were examined and found to have been produced by the so-called samite weaving technique of the 10th century. The organic dyestuffs were investigated by HPLC-DAD and LC-MS/MS techniques. These analytical data were compared to data of suitable reference compounds obtained from known sources. The data provided evidence that the textiles were dyed using kermes (*Kermes vermilio*) (Csuk u. a. 2012).

Besides the textile fragments that correlate in age with the lifetime of Queen Eadgyth, textile remnants were also found that were part of a later reburial. Thus a blue textile fragment that was dated between the 11th and the 13th century was investigated, applying different analytical methods. As a result of these investigations, indigo was identified as a source for the blue coloration.

ISBN: 978-3-944507-01-9

**Dyes of late Bronze Age textile clothes and accessories from the Yanghai archaeological site,
Turfan, China: Determination of the fibers, color analysis and dating**

Annemarie Kramell ^a, Xiao Li ^b, René Csuk ^a, Mayke Wagner ^c, Tomasz Goslar ^{d, e}, Pavel E. Tarasov ^f,
Nicole Kreusel ^{c, g}, Ralph Kluge ^a, Christian-Heinrich Wunderlich ^h

a Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Bereich Organische Chemie, Kurt-Mothes-Str. 2, D-06120 Halle, Saale, Germany

b School of Chinese Classics, Renmin University of China, 59 Zhongguancun St., Haidian District, Beijing 100872, PR China

c Eurasia Department / Beijing Branch Office, German Archaeological Institute, Im Dol 2-6, D-14195 Berlin, Germany

d Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Umultowska 85, 61-614 Poznan, Poland

e Poznan Radiocarbon Laboratory, Foundation of the A. Mickiewicz University, Rubiez 46, 61-612 Poznan, Poland

f Institute of Geological Sciences, Palaeontology, Free University Berlin, Malteserstraße 74-100, Building D, D-12249 Berlin, Germany

g Department for Art History, East Asian Studies, Free University Berlin, Koserstr. 20, D-14195 Berlin, Germany

h Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt - Landesmuseum für Vorgeschichte, Richard-Wagner-Str. 9, D-06114 Halle, Saale, Germany

Abstract: A number of well-preserved garments from the ancient cemetery of Yanghai located in the Turfan Depression have been excavated from zone I and III of the burial ground of Yanghai and analyzed in this study. All textiles investigated in this study consist of keratinic fibers from animals. For selected samples an unambiguous dating has been performed by the radiocarbon method. The oldest textile object (wool trousers) from the tomb M157 is dated to 1261-1041 cal. BC with a 95% confidence and for several textile objects from the tomb M21 calendar ages are likely between 1074 and 926 cal. BC. Thus, they are among the oldest textile finds from the Xinjiang Region. The youngest analyzed textile piece from the tomb M18 is dated to 398-202 cal. BC with ~95% confidence. Analyses of the fibers revealed the use of the colorants alizarin, purpurin, rubiadin, quinizarin, indigo, and indirubin. Thus, for the creation of red shaded textiles most likely locally grown madder has been used, whereas for the production of blue shaded textiles indigo might have been to be imported. This represents one of the oldest scientifically proved evidence for utilization of madder and indigo for textile dyeing in the Xinjiang Region.

Keywords: Yanghai, Turfan, Textiles, Bronze Age, Indigo, Madder

DOI: 10.1016/j.quaint.2014.05.012

Supplementary information:Raman spectroscopic investigations of bluish textile samples

Raman spectroscopy has been used for the *in situ* analysis of colorants in historical textiles. Bands at approximately 1573, 1363, 1309 and 545 cm^{-1} were observed in Raman spectra of some bluish fibers (Fig. B.1 and B.2). These bands represent marker bands suited for the identification of indigo. For several archaeological samples, however, Raman spectroscopy was (under the used conditions) unsuited for the characterization of fibers and colorants due to intense fluorescence emission (compare A4).

Raman spectra were recorded using a RFS 100/S FT-Raman spectrometer (Bruker Optik), equipped with a Nd:YAG laser (1064 nm, laser power: maximally 500 mW), measurement range: 100 - 3500 cm^{-1} .

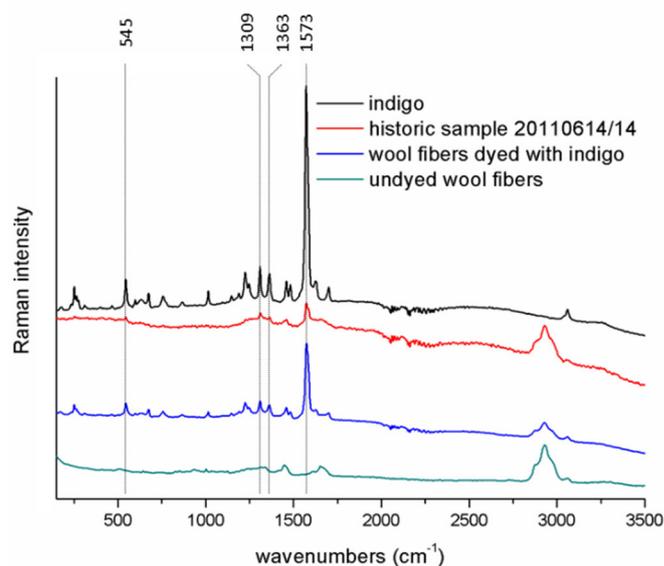


Fig. B.1. Raman spectra of reference materials (synthetic indigo, wool fibers dyed with synthetic indigo and undyed wool fibers) and a woolen sample from the archaeological graveyard site of Yanghai (sample ID: 20110614/14, turquoise material). Marker bands suited for the identification of indigo can be observed at: 1573, 1363, 1309 and 545 cm^{-1} .



Fig. B.2. A bluish sample from the archaeological graveyard site of Yanghai (sample ID: 20110614/14).

A multi-analytical techniques based approach to study the colorful clothes and accessories from mummies of Eastern Central Asia

Annemarie E. Kramell^a, Patrick Wertmann^b, Dominic Hosner^b, Ralph Kluge^a, Florian Oehler^c,
Christian-Heinrich Wunderlich^d, Pavel E. Tarasov^e, Mayke Wagner^b, René Csuk^a

a Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Organische Chemie, Kurt-Mothes-Str. 2, D-06120 Halle (Saale), Germany

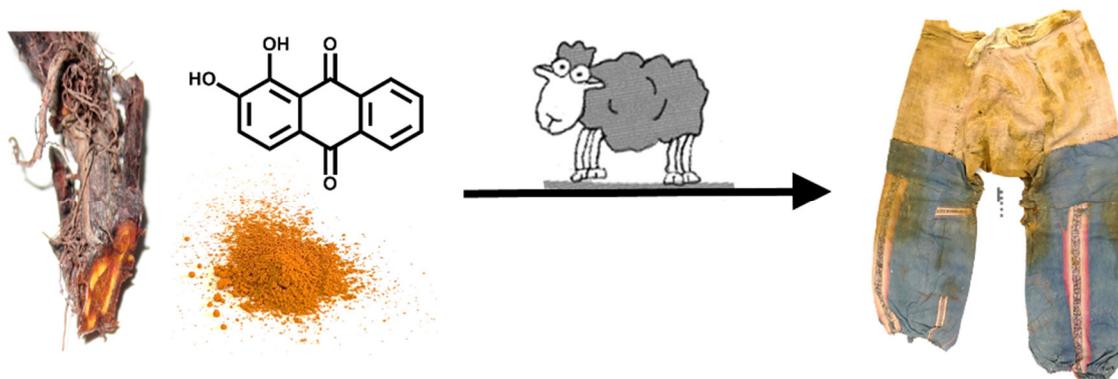
b Deutsches Archäologisches Institut, Eurasien-Abteilung, Im Dol 2-6, Haus 2, D-14195 Berlin, Germany

c Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Anorganische Chemie, Kurt-Mothes-Str. 2, D-06120 Halle (Saale), Germany

d Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt - Landesmuseum für Vorgeschichte, Richard-Wagner-Str. 9, D-06114 Halle (Saale), Germany

e Freie Universität Berlin, Paläontologie, Malteserstr. 74-100, Haus D, D-12249 Berlin, Germany

Graphical abstract:



Explanation. Left: Rhizome of *Rubia tinctorum* L. and the reference substance alizarin; Right: Pants from the archaeological graveyard site of Niya (object ID: 95MNIM5-22).

Abstract: A wide variety of well-preserved textile finds and leather objects from four archaeological sites, situated in the Xinjiang Uyghur Autonomous Region (China), covering a time span from the beginning of the 1st millennium BCE to the 1st or even 3rd century CE, were analyzed by state-of-the-art analytical techniques with regard to the utilized fiber and dyestuff materials. The examined textiles consist of wool, silk or plant-based fibers and have been dyed with flavonoid-, indigoid- and anthraquinone-type dyes obtained from different plants or from scale insects. Red and black colored decorations on leather objects have been manufactured from cinnabar and carbon-based black pigments. The results offer insights into the dyeing techniques and raw materials used in prehistoric Xinjiang and reveal a complex and highly refined technology.

Keywords: Xinjiang, Archaeological textile, Dyestuff analysis, Fiber analysis

DOI: 10.1016/j.jasrep.2016.11.021

Supplementary information:

Determination of color coordinates

In the course of the initial investigations, color coordinates have been determined from red and blue hued fibers (Fig. B3, Tab. B1). These color coordinates are used to describe the current color impression in an unambiguous way, and they are suited as a basis for later reconstruction but one must keep in mind that these values reflect the present state of the sample but not inevitably the ancient color appearance. Furthermore it should be noted that a few samples were not homogeneously colored (Fig. B4).

Color coordinates were collected using an Axioplan 2 imaging microscope system from Carl Zeiss and object slides made from quartz glass (measurement range: 380 – 720 nm; standard illuminant D65, observer angle: 2 °). Investigations were carried out exemplarily using reference materials [wool fibers dyed with woad (*Isatis tinctoria* L.), wool fibers stained with an aluminium salt and dyed with madder (*Rubia tinctorum* L.)] as well as blue or red samples from the finding sites of Wupu (sample ID: 86HWMNN:1C, 86HWMNN:1F and 86HWMNN:1H) and Sampula (sample ID: Wa110920:1 and Wa091122:1). For the calculation of coordinates in the CIE L*a*b* color space, three fibers were taken from the sample, and each was measured at three different areas.

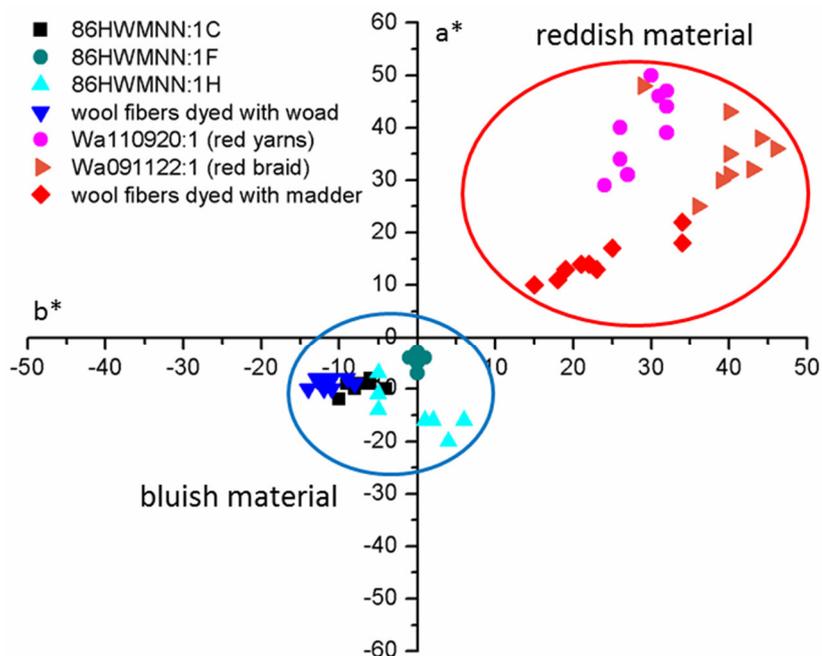


Fig. B.3. Color coordinates of reddish and bluish woolen fibers from the archaeological graveyard sites of Wupu and Sampula as well as blue and red reference materials (wool fibers dyed with woad or madder) projected on the a*b* plane (Chroma-Diagramm) of the CIE L*a*b* color space.

Tab. B1. Color coordinates for three positions on three different fibers of reddish and bluish woolen samples from the archaeological graveyard sites of Wupu and Sampula as well as blue and red reference materials (wool fibers dyed with woad or madder).

sample	position 1			position 2			position 3		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
86HWMNN:1C									
(bluish yarn)									
Fiber 1	85.2	-9.9	-7.8	82.3	-11.5	-10.4	83.7	-9.4	-11.6
Fiber 2	86.6	-9.8	-3.6	85.9	-8.4	-6.0	77.6	-9.0	-6.1
Fiber 3	87.3	-9.2	-6.7	84.5	-8.6	-8.8	84.7	-9.1	-7.6
86HWMNN:1F									
(bluish yarn)									
Fiber 1	85.9	-3.5	0.7	91.6	-3.3	-0.2	90.3	-4.7	0.3
Fiber 2	86.6	-6.5	-0.4	84.4	-5.1	0.3	84.7	-4.6	0.0
Fiber 3	91.2	-3.6	0.7	84.2	-3.6	-0.7	88.2	-2.6	0.1
86HWMNN:1H									
(bluish yarn)									
Fiber 1	78.0	-16.0	2.3	76.0	-16.0	1.4	78.7	-15.6	0.7
Fiber 2	71.0	-19.6	4.1	76.3	-16.3	6.0	78.3	-16.0	2.4
Fiber 3	76.6	-14.4	-4.9	68.8	-10.9	-4.8	74.3	-7.4	4.6
Wool fibers dyed with woad									
Fiber 1	81.0	-8.5	-12.3	73.4	-10.2	-14.4	77.8	-10.0	-11.7
Fiber 2	76.9	-8.4	-9.0	81.9	-8.5	-10.7	79.5	-9.4	-8.3
Fiber 3	75.4	-9.5	-13.8	79.3	-10.2	-11.2	75.1	-8.0	-12.5
Wa110920:1									
(red yarn)									
Fiber 1	62.8	49.8	30.0	66.4	44.8	31.8	70.9	39.7	26.1
Fiber 2	73.0	31.1	26.9	66.2	33.7	25.7	64.5	46.2	30.7
Fiber 3	66.3	47.0	32.5	70.8	39.0	31.7	74.3	28.6	23.9
Wa091122:1									
(red braided fabric)									
Fiber 1	74.9	24.9	36.0	72.2	29.8	39.2	70.8	32.2	43.3
Fiber 2	72.6	30.7	39.9	68.2	37.9	44.4	69.0	36.2	45.5
Fiber 3	56.5	47.9	29.5	64.6	43.4	39.7	72.0	34.8	39.7
Wool fibers dyed with madder									
Fiber 1	87.9	14.4	22.1	89.7	13.3	19.0	88.7	13.5	20.9
Fiber 2	84.3	18.1	34.1	78.5	21.6	34.0	82.9	17.2	29.9
Fiber 3	91.2	10.0	15.5	86.6	10.9	15.9	82.2	12.9	22.9

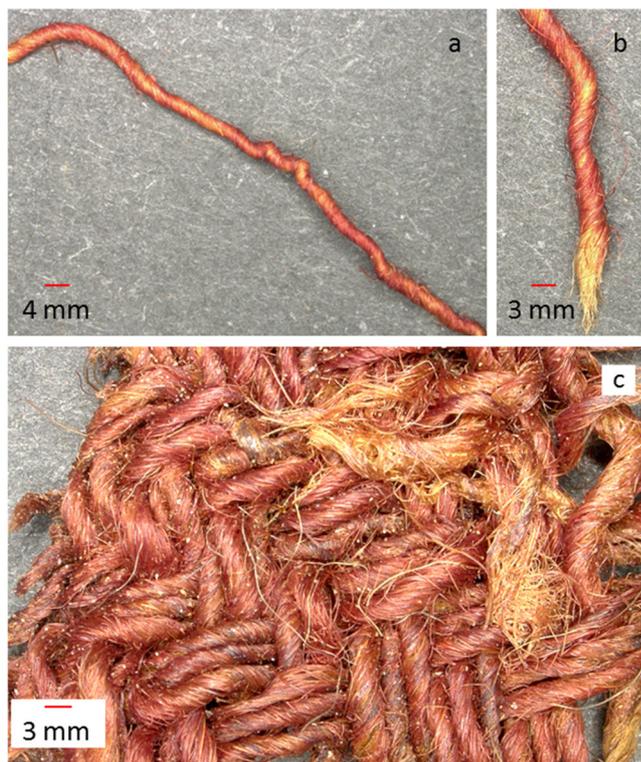


Fig. B.4. (a) and (b): A woolen yarn (sample ID: Wa110920:1); (c) a red braided fabric (sample ID: Wa091122:1) from the archaeological graveyard site of Sampula.

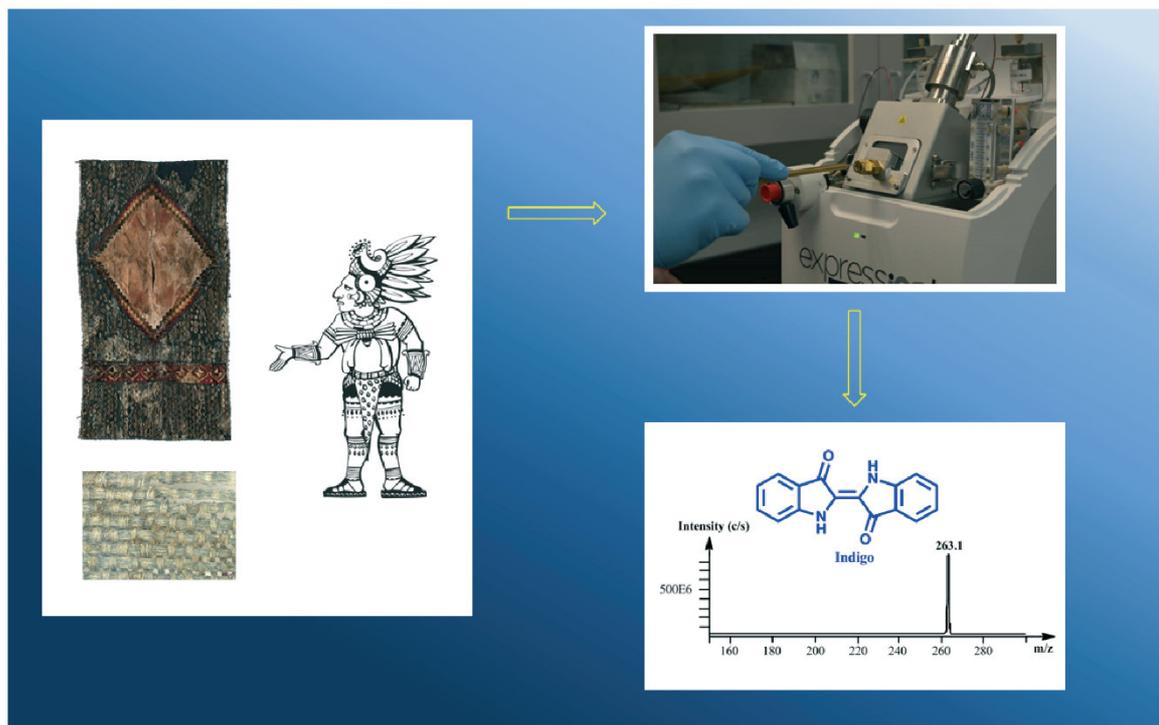
A fast and reliable detection of indigo in historic and prehistoric textile samples

Annemarie Kramell^a, Frank Porbeck^b, Ralph Kluge^a, Andreas Wiesner^b, René Csuk^a

a Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Organische Chemie, Kurt-Mothes-Str. 2, D-06120, Halle (Saale), Germany

b Advion Ltd., Edinburgh Way, Harlow CM20 2NQ, United Kingdom

Graphical abstract:



Abstract: We present a method requiring no sample preparation for the direct identification of indigoid colorants in tiny amounts in ancient historic fabrics using ASAP[®]-MS. Exact determinations were completed in less than 1 min.

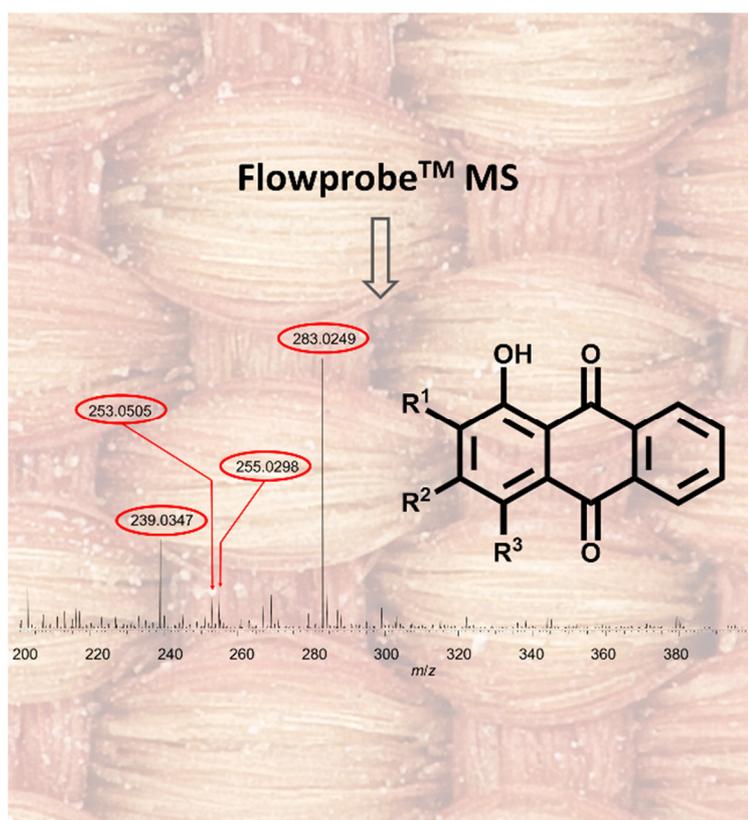
Keywords: Indigo, Textiles, ASAP-MS, Prehistoric

DOI: 10.1002/jms.3493

Fast direct detection of natural dyes in historic and prehistoric textiles by flowprobe™-ESI-HRMSAnnemarie E. Kramell^a, Alexander O. Brachmann^b, Ralph Kluge^a, Jörn Piel^b, René Csuk^a

a Department of Organic Chemistry, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Strasse 2, 06120 Halle, Germany

b Institute of Microbiology, Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) Zürich, Vladimir-Prelog-Weg 1-5, 8093 Zürich, Switzerland

Graphical abstract:

Abstract: Dyestuff analyses were performed directly from the surface of different bluish and reddish colored historic textile samples by flowprobe™-electrospray ionization-high-resolution mass spectrometry (flowprobe™-ESI-HRMS). This real-time *in situ* microextraction method allowed rapid, reliable and minimal-destructive analysis without extra and time-consuming sample preparation and required only a minimum amount of valuable archaeological material. As demonstrated for indigo-type and anthraquinone dyes this technique is useful for the analysis of various types of textiles regardless of their fiber matrix, appearance or handicraft and is also suitable for investigating fragile archeological fibers. Thus, flowprobe™-ESI-HRMS is a promising analytical tool for characterizing organic colorants in objects of archaeological interest.

DOI: 10.1039/c6ra27842f

Imaging Mass Spectrometry to investigate colorful archeological textiles

Abstract: Natural organic dyes often appear in the ornamental patterns of archeological textiles, and their study reveals how ancient cultures used natural products. Mass Spectrometry can characterize ancient colorants from textiles, but its combination with separation techniques requires the destruction of the pattern to extract the natural organic dyes from the fabrics. In this study, we present the application of mass spectrometry imaging (MSI) on colorful patterned textiles to show the spatial distribution of indigo-type and anthraquinone-type dyes. We applied two sample preparation techniques for matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI)-MSI inspired in the investigation of animal and plant tissues: the production of imprints in TLC (thin layer chromatography) aluminum sheets, and the embedding of the material in Technovit[®]7100 to produce thin sections. Our protocol enabled the detection of indigo dyes directly on a prehistoric textile of more than 2000 years old embedded in Technovit[®]7100. This is the first successful application of MALDI-MSI to map different organic dyestuffs on archeological textiles.

Keywords: MALDI-MSI, Archeological textile, Dyestuff analysis

Introduction

Natural products have been exploited in all cultures, and all periods of time, in many everyday items including drugs, food, cosmetics and decoration. Their presence in archeological samples gives crucial information about the way of living during past times. For instance, many ancient cultures, such as the Chimú (12th – 15th century) and the Inca culture (13th – 16th century) from South America, used several types of natural organic dyes like indigo and carminic acid, to create highly complex ornamental patterns in their textiles, which reveals the knowledge of a wide range of skills to extract and to process natural products from plants and animals [1-3].

In our ongoing research concerning the characterization of natural colorants in historic and prehistoric textile samples, dyestuff analyses were performed successfully on yarn fragments or a few of fibers using either LC-ESI-MS/MS (liquid chromatography - electrospray ionization tandem mass spectrometry) combined with a previous extraction of textile materials, or direct mass spectrometric methods such as ASAP- (atmospheric solids analysis probe) MS [4]. In general, MS is an excellent tool for the characterization of ancient colorants and the combination with different separation techniques allows a sensitive and selective determination of coloring components and degradation products. In this context, high separation efficiency is usually achieved by the application of LC [5], however the utilization of GC- (gas chromatography) [6, 7] and CE-MS (capillary electrophoresis) [8, 9] has been also described.

Nevertheless, these analytical techniques require the destruction of the pattern to extract the natural organic dyes from the fabrics, thus they are unable to provide information about the distribution of colorants in polychrom textiles with complex patterns. On the contrary, mass spectrometry imaging (MSI) can localize the distribution of natural compounds directly on solid samples, such as human or animal tissues, plant materials or archaeological artifacts [10-12]. Compared with the large scale of publications dealing with MS imaging of peptides, proteins, lipids and carbohydrates, studies on imaging of colorants in complex samples are rather rare. However, a few examples are known. For instance, in the field of forensic science, MS Imaging was applied to investigate trace evidences like textile fibers, in which synthetic dyes were mapped in single nylon fibers and single acetate yarns using TOF-SIMS (time-of-flight secondary ion mass spectrometry) [13] or IR-MALDESI (infrared matrix-assisted laser desorption electrospray ionization) [14].

UV-MALDI- (Ultraviolet matrix-assisted laser desorption/ionization) and UV-LDI- (UV laser desorption/ionization) TOF-MS are softer ionization methods compared with TOF-SIMS [10,

11] and therefore well-known as reliable methods for the identification of natural dyes and pigments in complex multicomponent solid samples of archaeological interest [15-19], and were successfully applied for the direct analysis of natural dyes on the surface of single textile fibers [20]. In addition, most commercial instruments routinely achieve lateral resolution of 20 μm and special modifications of the imaging source combined with an appropriate sample preparation and data processing even enable lateral resolutions $< 10 \mu\text{m}$ [21].

In this study, we present for the first time the application of MALDI-MSI on polychrome recent and historic textiles dyed with indigo-type and anthraquinone-type dyes. Moreover, sample preparation techniques usually applied in the investigation of animal and plant tissues were optimized to study archeological remains.

Experimental

Chemicals and materials

Indigo was purchased from ACROS Organics; indirubin ($\geq 98 \%$), 9-aminoacridine (9-AA, $\geq 99.5 \%$), erythrosin B ($\geq 95 \%$), 2-iodobenzoic acid ($\geq 99 \%$) and Universal MALDI matrix [1:1 mixture of 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB) and α -cyano-4-hydroxy-cinnamic acid (α -CCA)] were obtained from Sigma-Aldrich, carminic acid ($\geq 96 \%$) from Fluka Analytical, tetrahydrofuran (HPLC grade) from Roth, formic acid (99 - 100%), trifluoroacetic acid, ethanol, methanol and acetonitrile (all solvents HPLC gradient grade) from VWR, and TLC (thin-layer chromatography) plates (ALUGRAM[®] Sil G) were purchased from Macherey-Nagel. Double distilled water was produced in a distillation apparatus bought from Gebr. Rettberg GmbH. An extended tabby weave with blue warps (wool fibers previously vat dyed using natural indigo) and red wefts (wool fibers previously mordant dyed using alum and cochineal) was handcrafted for this project by Dr. K. Kania (textile archaeologist, Erlangen). Recent animal and plant derived fibers dyed with synthetic indigo or E120, a food dye extract from scale insects (*Dactylopius coccus* Costa), were used for first tests (dyeing processes were performed as previously reported [4], see A5).

Historical and prehistorical textile sample

Samples consisted of wool or cotton and were either taken from a shirt (object ID: 95MNIM5-43) excavated from the archaeological site of Niya (probable period of use: 2nd century BC – 5th century AD [22], see A3) found in the southern edge of the Tarim Basin (Xinjiang Uyghur Autonomous Region, China) or originate from a fabric fragment (object ID: VA5704) assigned to the Ixchma culture (1400–1550 AD, ancient Peruvian culture).

Instruments

For topographic documentations a CX41 optical microscope from Olympus and a VHX-700FD optical microscope from Keyence were used.

MALDI-TOF-MS data were acquired using an ultrafleXtreme™ spectrometer from Bruker Daltonics (MS scan range: 0 - 2100 m/z or 0 – 1500 m/z , Pulsed Ion Extraction: 70 nsec, reflector positive and negative mode) equipped with an ultraviolet laser (smartbeam™-II laser of 1000 Hz, laser power: 20 - 50 %). Desorption and ionization was performed with the assistance of a matrix. For the analysis of anthraquinones, 9-AA was dissolved in ethanol:water (7:3 v/v) with trace added amounts of erythrosine B and 2-iodobenzoic acid for internal calibration of the spectra; for indigoid dyes, Universal MALDI matrix was dissolved in acetonitrile (7g/L for Imaging experiments) or acetonitrile:water (3:7 v/v) containing 0.1 % (v/v) trifluoroacetic acid (for investigation of single fibers). Calibration of the acquisition method in reflector positive was performed externally using Peptide Calibration Standard II (Bruker Daltonics) containing Bradykinin1-7, AngiotensinII, AngiotensinI, SubstanceP, Bombesin, ACTH clip1-17, ACTH clip18-39, Somatostatin 28. Spectra were calibrated internally using $[M-H]^-$ of erythrosin B, 2-iodobenzoic acid and 9-AA in reflector negative mode and $[M+H]^+$ and $[2M+H]^+$ of α -CCA and DHB in reflector positive mode.

For method optimization, authentic standard compounds were suspended or dissolved in methanol, mixed with a solution of the matrix compound and spotted onto the surface of a MALDI target plate with subsequent evaporation of the solvent. Single fibers or bunches of fibers were fixed at their two ends onto ITO (indium-tin-oxide) coated glass slides from Bruker Daltonics with conductive tape, and measurements were carried out in the middle part of fibers positioned in close contact with the conductive slides. For studies on fibers, imprints or fabric sections the matrix was applied automatically with an ImagePrep device of Bruker Daltonics. Image acquisitions of Technovit®7100-embedded fabrics and imprints were performed at a spatial resolution of 75 μm to 100 μm and spectral data were processed using flexAnalysis as well as flexImaging software from Bruker Daltonics. For advanced image visualization of MALDI-MSI data, SCiLS Lab 2015 software from SCiLS GmbH was used (using the settings: no normalization and weak denoising).

Production of Technovit®7100-embedded fabric sections

Samples were transferred into Technovit®7100 (Heraeus Kulzer, Wehrheim, Germany) infiltration solution at room temperature and infiltrated 4 times in vacuum to remove air bubbles. The infiltration solution was changed 5 times over two days. After transfer to 4°C, the infiltration solution was changed three times (each step at least 4 hours). Finally, the samples were polymerized in Technovit®7100 embedding solution at 4°C for 12 hours.

Semithin sections (3µm) were made with an OmU3 ultramicrotome (Reichert, Vienna, Austria), placed onto a droplet of water at ITO coated glass slides and dried for 12 hours at 45°C. Finally sections were coated with 9-AA or Universal MALDI matrix.

Production of Imprints (modified according to Cabral et al. [23])

TLC plates were wetted with acetonitrile:water (1:1 v/v) containing 0.1 % formic acid and 1 % tetrahydrofuran, and a textile fragment was placed between two TLC plates. This assembly was pressed for 10 s using a hot metal plate (190 °C). Finally the TLC plates were air-dried, fixed onto ITO coated glass slides with conductive tape and 9-AA or Universal MALDI matrix was applied.

Results and Discussion

Optimization of ionization yields with standards

In a first step, the ionization yield of genuine standard compounds (anthraquinone- and indigo-type dyes such as carminic acid, indigo and indirubin) was tested with and without assistance of a matrix, followed by a thorough investigation of reference fibers dyed with indigo or cochineal lice extracts (being the main colorant carminic acid). The application of matrices led to enhanced sensitivity, and best results were achieved for indigo-type dyestuffs with Universal MALDI matrix in positive ionization mode and for anthraquinone colorants with 9-AA in negative ionization mode. Carminic acid was detected as radical anion $[M]^-$ and deprotonated ion $[M-H]^-$. For the isomers indigo (Fig. 1a) and indirubin, radical cations $[M]^{+\bullet}$ at m/z 262.1 and protonated ions $[M+H]^+$ at m/z 263.1 were observed. Besides these signals, an extra mass peak at m/z 264.1, whose intensity does not agree to the isotopic distribution of indigo was detected (Fig. 1). A similar signal was also observed in positive ion MALDI-TOF-MS and TOF-SIMS spectra of indigo by Xu et al.[24] and Lee et al. [25]. However, it remained non-interpreted. Presumably, it is a product of a redox reaction ($[M+2H]^{+\bullet}$ as putative species, compare [26, 27]).

Organic dyestuffs were successfully detected on single fibers or bunch of fibers. Moreover, dyestuff analyses were also performed on a few historic fibers of an ancient Peruvian textile. This textile object consists of blue, reddish, brownish and beige fibers. Fig. 1b. shows a MALDI-TOF-MS spectrum of respective blue cotton fibers dyed with the vat dye indigo (sample ID: VA57042, previously investigated by ASAP-MS [4]).

However, the direct analysis of fiber materials by MALDI-TOF-MSI presented some disadvantages. First, the fibers have to be placed in close contact with a conductive probe holder, and differences in the z-axis position have to be avoided or corrected (for example with a calibrant and a recalibration) because differences in ionization position may impel differences in signal intensities or shifts in the flight-time [20, 28]. Furthermore direct investigations on sensitive fiber materials, e. g. silk, may cause damage to fibers by laser irradiation, impeding the analysis of the sample.

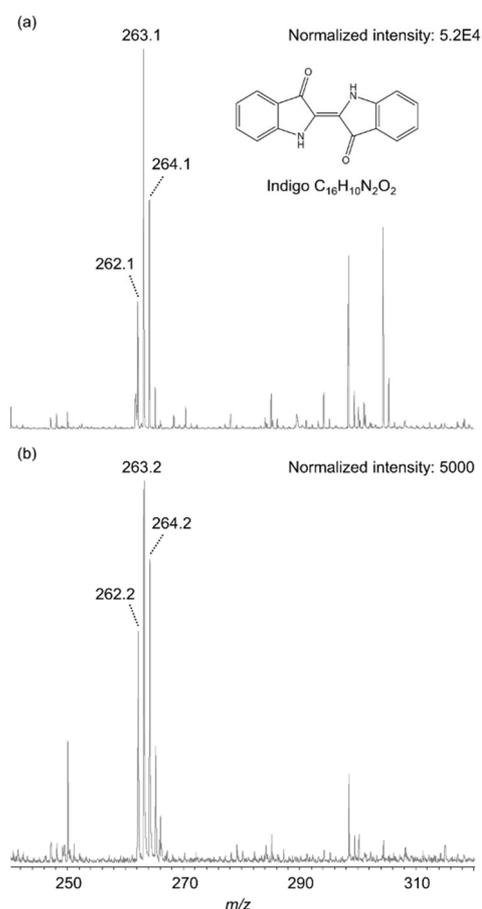


Fig. 1. MALDI-TOF-MS spectra of (a) the standard compound indigo and (b) blue colored historic fibers (sample ID VA57042). Measurements were carried out with the assistance of Universal MALDI matrix in reflector positive mode. Indigo-type dyestuffs were detected as radical cation $[M]^{*+}$ and protonated ion $[M+H]^+$.

MALDI-MSI experiments on a recent textile

Since the direct investigation of textiles by MALDI-TOF-MSI can lead to irregular signal intensity, mass shifts, and sample damage, we studied the suitability of sample preparation techniques for MSI from other research fields. The production of imprints in TLC aluminum sheets has been described to investigate the surface of plant tissues and fruits [23], while the immersion of animal and human tissues and organs in paraffin to produce thin sections is a common histological technique.

Before the MSI experiments on prehistoric textiles, these two different sample preparation methods (imprinting and embedding) were tested, using a recent extended tabby weave with blue warps and red wefts (Fig. 2a). This textile was manufactured especially for these experiments by Dr. K. Kania (Erlangen, Germany) applying traditional weaving and coloring techniques. Dyestuffs of this colored textile were either at first transferred to TLC aluminium sheets, or a piece of this textile was embedded in Technovit®7100, cutted (3 or 5 µm slices), and the sections were mounted on ITO coated glass slides with subsequent analysis of the matrix-coated TLC plates (indirect imaging analysis) or sections (direct imaging analysis).

Thereby, the transfer of dyestuffs from the textile to TLC plates was performed with the assistance of solvent extraction and heating during blotting. A resulting imprint and a fabric section of the examined extended tabby weave are presented in Fig. 2b and 2c. The fabric consists of blue yarns colored with the vat dye indigo and red yarns dyed with cochineal (being the main colorant carminic acid). Thus, for MALDI-MSI experiments two matrices were used and measurements were carried out in positive and negative mode, one fabric section/imprint was coated with Universal MALDI matrix and another fabric section/imprint with 9-AA.

Producing imprints is fast and simple compared to embedding and cutting. Further, indirect MSI analyses of imprints enable a reuse of sample materials for more investigations. Because of their nondestructive character indirect analyses are suited especially for investigating archaeological samples being mostly available only in tiny amounts. The optical image of an investigated imprint showed the characteristic pattern of the extended tabby weave with bluish and reddish areas. The visualization of bluish regions by MALDI-MSI is displayed in Fig. 3 (detected dye: indigo at m/z 263 $[M+H]^+$). However, the imprinting technique was - under the selected measurement conditions - unsuitable for mapping the low content of red colorants onto the surface of TLC plates. Furthermore the colored regions of the transferred weaving pattern are blurry because of diffusion processes.

In contrast, the distribution of colored fibers within the textile was exactly fixed through the embedding process (Fig. 2d). Related MALDI-MS images of Technovit[®]7100-embedded fabric sections (Fig. 4) display the distribution of carminic acid (m/z 491.1 [M-H]⁻) and indigo (m/z 263.1. [M+H]⁺). The spatial distribution of the detected dyestuffs matches very well with the course of the threads. Thus, for mapping red and blue dyestuffs of the examined fabric, direct imaging analyses on Technovit[®]7100-embedded fabric sections were more suitable than indirect analyses of imprints. Therefore, the direct approach was used for further investigations on a prehistoric textile.

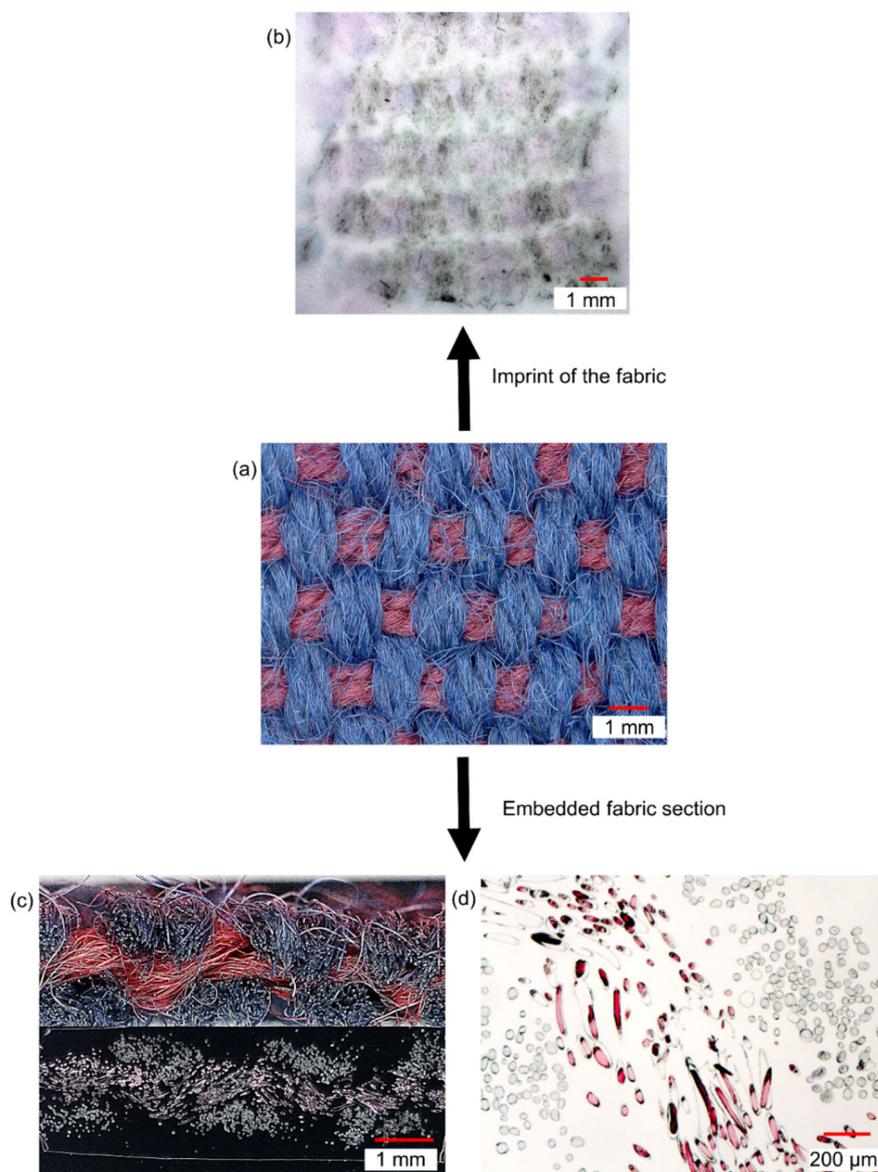


Fig. 2. (a) Extended tabby weave with blue warps and red wefts. (b) Optical image of an imprint of the extended tabby weave onto the surface of a TLC plate. (c) A cut along the red weft and an optical image of a Technovit[®]7100-embedded fabric section. (d) Magnification of a fabric section with blue and red areas (bright-field microscopy).

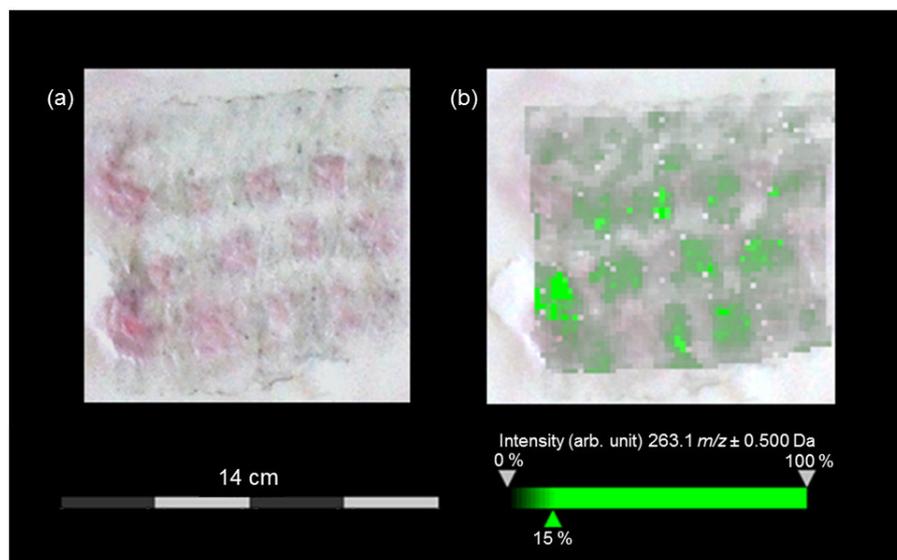


Fig. 3. MALDI MSI results for an imprint of the extended tabby weave with blue warps and red wefts dyed with indigo or cochineal. (a) Optical image of the imprint of the extended tabby weave onto the surface of a TLC plate. (b) Visualization of indigo ($m/z 263.1$ $[M+H]^+$) measured in reflector positive mode with Universal MALDI matrix (half-transparent overlay of the optical image and MALDI-MSI data).

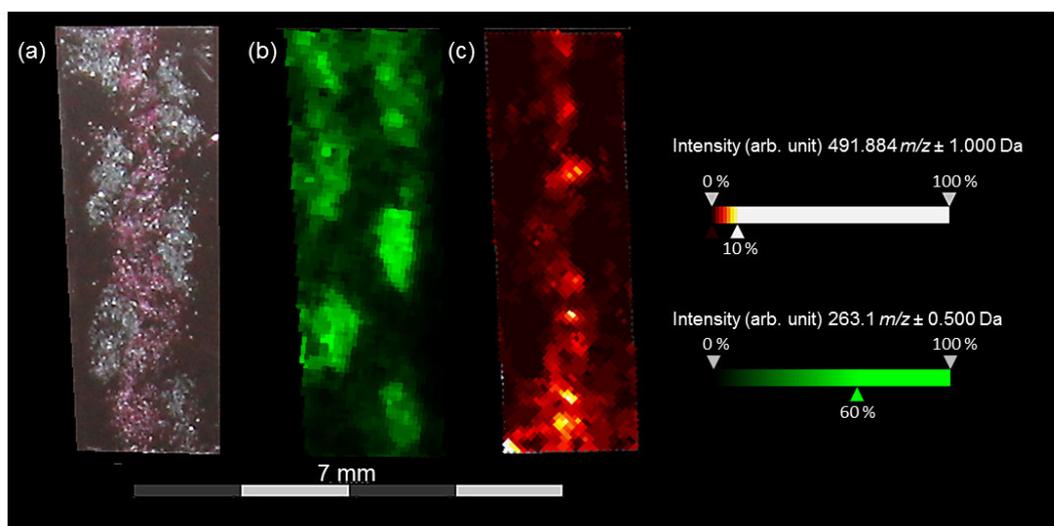


Fig. 4. MALDI MSI results for Technovit[®]7100-embedded fabric sections of the extended tabby weave with blue warps (dyed with indigo) and red wefts (dyed with cochineal). (a) Optical image of a Technovit[®]7100-embedded fabric section. (b) Visualization of indigo ($m/z 263.1$ $[M+H]^+$) measured in reflector positive mode with Universal MALDI matrix. (c) Visualization of carminic acid ($m/z 491.1$ $[M-H]^-$ and 492.1 $[M]^+$) measured in reflector negative with 9-AA matrix.

Case study: MALDI- MSI experiments on a prehistorical textile

MALDI-MSI experiments were performed on Technovit[®]7100-embedded fabric sections of a prehistoric fabric fragment from the archaeological finding site of Niya, China (Fig. 5). This approximately 2000 years old woolen fragment (sample ID: 95MNIM5-43B) belongs to a decorative element of a shirt and consists of blue and uncolored twisted yarns arranged in a striped pattern (see A3). Mass peaks at m/z 262.1 and 263.1 were detected with assistance of Universal MALDI matrix in positive mode in the blue regions and reveal the use of the blue dye indigo. A related MALDI-MS image displayed in Fig. 6 pictures the distribution of indigo.

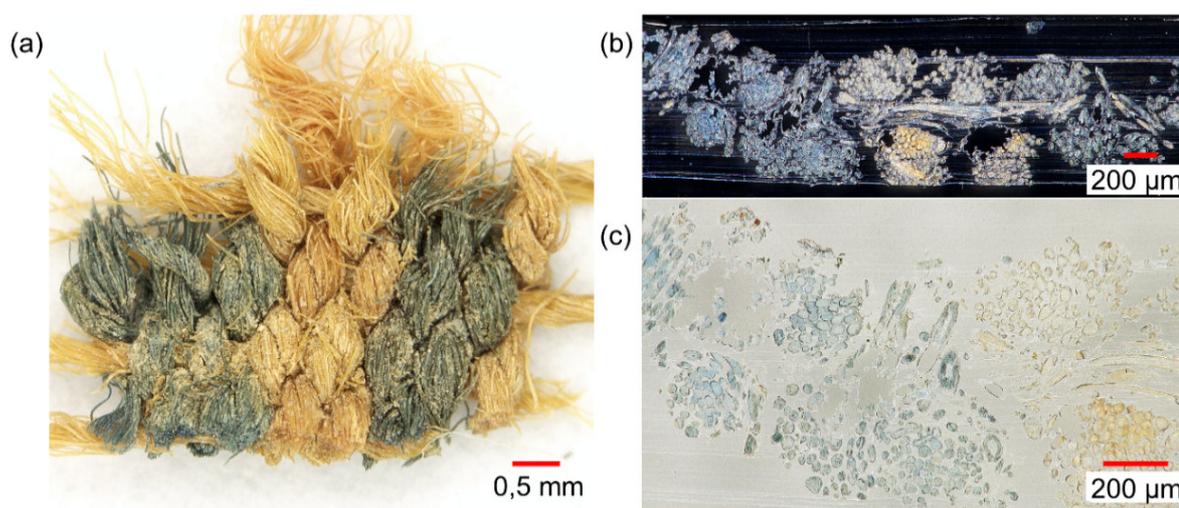


Fig. 5. (a) Prehistoric fabric fragment (sample ID: 95MNIM5-43B) with blue yarns and uncolored yarns. (b) Optical image of a Technovit[®]7100-embedded fabric section. (c) Magnification of a fabric section with blue and undyed areas.

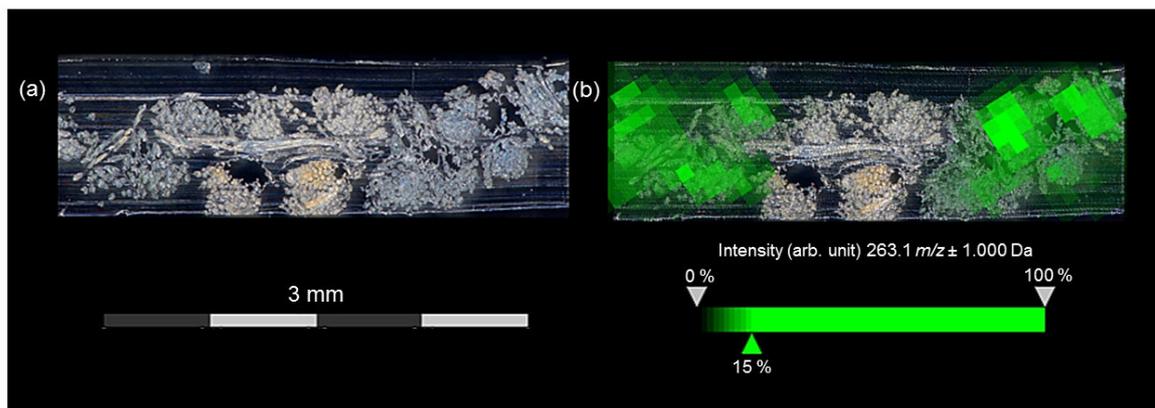


Fig. 6. MALDI MSI results for Technovit[®]7100-embedded fabric sections of a prehistoric fabric fragment (sample ID: 95MNIM5-43B). (a) Optical image of a Technovit[®]7100-embedded fabric section. (b) Visualization of indigo (m/z 262.1 $[M]^{+}$ and m/z 263.1 $[M+H]^{+}$) and measured in reflector positive mode with Universal MALDI matrix (half-transparent overlay of an optical image and MALDI-MSI data).

Conclusions

In this paper, we reported on the application of MALDI-MSI, a well-known technique in various areas of life science, to study archeological textiles respecting their colorful pattern.

The optimization of the experimental setup was performed on multicolored reference materials and historic textiles dyed with indigo-type and anthraquinone dyestuffs - the most important representatives of natural organic dyestuffs for the generation of blue and red hues. For imaging experiments on non-flat fabric surfaces, we adopted two different sample preparation methods that are often applied for MSI analysis on animal and human tissues and plant materials. First, textiles were imprinted onto the surface of aluminum TLC sheets by solvent extraction blotting with thermal assistance. This indirect sampling technique produced imprints of the blue-red fabric structure and enables mapping of the blue colorant indigo from the surface of matrix coated TLC plates. However, the colored regions were blurry and this approach was unsuitable to visualize the distribution of relevant red dyes by MALDI-MSI. The second sample preparation method comprised dyestuff imaging directly from the surface of thin matrix-coated Technovit[®]7100-embedded fabric sections. Here, the distribution of blue and red dyestuffs matches very well with the characteristic pattern of the examined fabric section, and fixed definitively the multicolored pattern.

Dyestuff imaging was also implemented successfully on Technovit[®]7100-embedded fabric sections of a prehistoric textile. Thus, MALDI-MSI is a promising approach for mapping different natural products such as organic dyestuffs on objects of archaeological interest. It generates a molecular picture on complex archaeological samples with lateral resolution in the μm range that enables the visualization of subtleties of an object, e. g. the course of yarns or fibers in textile patterns. The opportunity to visualize the distribution of different kinds of molecules with a single analytical method offers tremendous resources for archaeological research, since the coloration of historical objects usually consists of a mixture of various chromophore substances, and the knowledge about the combination and the utilization of these components provides an insight into the technology of a long gone era.

Acknowledgements

The manuscript was written by A. E. Kramell (Martin-Luther-University Halle-Wittenberg), M. García-Altres, M. Pötsch (Leibniz Institute for Natural Product Research and Infection Biology, Hans Knöll Institute, Jena), R. Kluge (Martin-Luther-University Halle-Wittenberg), A. Rother, G. Hause (Biocenter, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg), C. Hertweck (Leibniz Institute for Natural Product Research and Infection Biology, Hans Knöll Institute, Jena) and R. Csuk (Martin-Luther-University Halle-Wittenberg).

We thank the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) for financial support (01UO1310C) and Dr. M. García-Altres is grateful for financial support from the ERC for a Marie Skłodowska-Curie Individual Fellowship (IF-EF) Project reference 700036. The Sample from the finding site of Niya (Xinjiang Uyghur Autonomous Region, China) was taken within the framework of an interdisciplinary Chinese-German research project entitled “Silk Road Fashion – Clothes as a means of communication in the 1st millennium BC in Eastern Central Asia” and the Ancient Peruvian textile (Ethnologisches Museum—Staatliche Museen zu Berlin) was sampled by Mrs. L. Bjerregaard. The authors are grateful to the Archaeological Institute in Urumqi, and especially to Prof. Dr. M. Wagner and Dr. P. Wertmann (German Archaeological Institute) for continuing support.

The authors would also like to thank Dr. J. H. Kobarg (SCiLS GmbH, Bremen) for data processing support. Special thanks are given to Dr. K. Kania for the manufacture of the extendedd tabby weave.

References

- [1] Hofenk de Graaff JH. *The Colourful Past: Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs*. London: Abegg-Stiftung and Archetype Publications Ltd., 2004.
- [2] Cardon D. *Natural Dyes: Sources, Tradition, Technology and Science*. London: Archetype Publications Ltd., 2007.
- [3] Phipps E, Metropolitan Museum of A. *Cochineal red : the art history of a color*. New York: The Metropolitan Museum of Art, 2010.
- [4] Kramell A, Porbeck F, Kluge R, Wiesner A, Csuk R. A fast and reliable detection of indigo in historic and prehistoric textile samples. *J Mass Spectrom*. 2015;50(9):1039-43.
- [5] Pauk V, Barták P, Lemr K. Characterization of natural organic colorants in historical and art objects by high-performance liquid chromatography. *J Sep Sci*. 2014;37(23):3393-410.
- [6] Degani L, Riedo C, Gulmini M, Chiantore O. From Plant Extracts to Historical Textiles: Characterization of Dyestuffs by GC–MS. *Chromatographia*. 2014;77(23):1683-96.
- [7] Degani L, Riedo C, Chiantore O. Identification of natural indigo in historical textiles by GC–MS. *Anal Bioanal Chem*. 2015;407(6):1695-704.
- [8] Surowiec I, Pawelec K, Rezeli M, Kilar F, Trojanowicz M. Capillary electrophoretic determination of main components of natural dyes with MS detection. *J Sep Sci*. 2008;31(13):2457-62.
- [9] Puchalska M, Orlińska M, Ackacha MA, Połec-Pawlak K, Jarosz M. Identification of anthraquinone coloring matters in natural red dyes by electrospray mass spectrometry coupled to capillary electrophoresis. *J Mass Spectrom*. 2003;38(12):1252-8.
- [10] Bodzon-Kulakowska A, Suder P. Imaging mass spectrometry: Instrumentation, applications, and combination with other visualization techniques. *Mass Spectrom Rev*. 2016;35(1):147-69.
- [11] Spengler B. Mass Spectrometry Imaging of Biomolecular Information. *Anal Chem*. 2015;87(1):64-82.
- [12] Spoto G. Spatially Resolved MS in the Study of Art and Archaeological Objects. In: Lee MS, editor. *Mass Spectrometry Handbook*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2012. p. 845-58.
- [13] Zhou C, Li M, Garcia R, Crawford A, Beck K, Hinks D, et al. Time-of-Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry Method Development for High-Sensitivity Analysis of Acid Dyes in Nylon Fibers. *Anal Chem*. 2012;84(22):10085-90.

- [14] Cochran KH, Barry JA, Robichaud G, Muddiman DC. Analysis of trace fibers by IR-MALDESI imaging coupled with high resolving power MS. *Anal Bioanal Chem.* 2015;407(3):813-20.
- [15] Van Elslande E, Guérineau V, Thirioux V, Richard G, Richardin P, Laprèvote O, et al. Analysis of ancient Greco–Roman cosmetic materials using laser desorption ionization and electrospray ionization mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem.* 2008;390(7):1873-9.
- [16] Ribechini E, Pérez-Arantegui J, Colombini MP. Positive and negative-mode laser desorption/ionization-mass spectrometry (LDI-MS) for the detection of indigoids in archaeological purple. *J Mass Spectrom.* 2013;48(3):384-91.
- [17] Pérez-Arantegui J, Cepriá G, Ribechini E, Degano I, Colombini MP, Paz-Peralta J, et al. Colorants and oils in Roman make-ups—an eye witness account. *Trends Anal Chem.* 2009;28(8):1019-28.
- [18] Kirby DP, Khandekar N, Sutherland K, Price BA. Applications of laser desorption mass spectrometry for the study of synthetic organic pigments in works of art. *Int J Mass Spectrom.* 2009;284(1–3):115-22.
- [19] Grim DM, Allison J. Identification of colorants as used in watercolor and oil paintings by UV laser desorption mass spectrometry. *Int J Mass Spectrom.* 2003;222(1–3):85-99.
- [20] Wyplosz N. Laser desorption mass spectrometric studies of artists' organic pigments [PhD thesis]. Amsterdam: University of Amsterdam; 2003.
- [21] Römpp A, Spengler B. Mass spectrometry imaging with high resolution in mass and space. *Histochem Cell Biol.* 2013;139(6):759-83.
- [22] Kuang Y. Archeological Evidences: Embroidered Textiles of the Han and Tang Dynasties (206BC-907AD) Unearthed along the Silk Road. *Asian Soial Sciences.* 2012;8(8):50-4.
- [23] Cabral EC, Mirabelli MF, Perez CJ, Ifa DR. Blotting Assisted by Heating and Solvent Extraction for DESI-MS Imaging. *J Am Soc Mass Spectrom.* 2013;24(6):956-65.
- [24] Xu J, Shoji O, Fujishiro T, Ohki T, Ueno T, Watanabe Y. Construction of biocatalysts using the myoglobin scaffold for the synthesis of indigo from indole. *Catal Sci Tech.* 2012;2(4):739-44.
- [25] Lee J, Kang MH, Lee K-B, Lee Y. Characterization of natural dyes and traditional Korean silk fabric by surface analytical techniques. *Materials.* 2013;6(5):2007-25.
- [26] Calba PJ, Muller JF, Hachimi A, Laréginie P, Guglielmetti R. Spirooxazines as a molecular probe for the study of matrix-assisted laser desorption/ionization processes. Part I: Study of the interaction effect between the molecular probe and the matrix. *Rapid Communications in Mass Spectrometry.* 1997;11(14):1602-11.

[27] Karas M, Krüger R. Ion Formation in MALDI: The Cluster Ionization Mechanism. *Chem Rev.* 2003;103(2):427-39.

[28] Kaftan F, Vrkoslav V, Kynast P, Kulkarni P, Böcker S, Cvačka J, et al. Mass spectrometry imaging of surface lipids on intact *Drosophila melanogaster* flies. *J Mass Spectrom.* 2014;49(3):223-32.

Danksagung

An meinen Doktorvater Herrn Prof. Dr. René Csuk möchte ich an dieser Stelle ein besonderes Wort des Dankes richten. Er hat durch die Überlassung des sehr interessanten Themas, den gewährten Freiraum während der Bearbeitung sowie durch wertvolle Anregungen, Hinweise und Diskussionen maßgeblich zum Erfolg der Arbeit beigetragen.

Zahlreichen Mitarbeitern, die am Weinberg Campus in Halle tätig sind oder waren, insbesondere denen im Arbeitskreis von Herrn Prof. Csuk, gebührt mein Dank für die angenehme Zeit und die gewährte Hilfe. Namentlich möchte ich mich bedanken bei:

- Herrn Dr. R. Kluge für die wertvollen Anregungen, die unermüdliche Diskussionsbereitschaft, die kritische Durchsicht der Manuskripte und die Aufnahme der ESI-MS-Spektren am Finnigan LCQ Massenspektrometer.
- Herrn E. Koslowski und Frau H. Rudolf für die Aufnahme der Raman-Spektren.
- Herrn Dr. G. Hause und Frau A. Rother für die Anfertigung der Gewebeschnitte.
- Herrn F. Oehler für die Aufnahme von UV/Vis-Reflexionsspektren am Spektralphotometer der Firma PerkinElmer und die kritische Durchsicht eines Manuskripts.
- Frau Dr. M. Koch, Herrn D. Reese und Herrn M. Utzig für die Unterstützung bei der Wiederinbetriebnahme und Reparatur der LC-ESI-QqQ MS-Anlage (an dieser Stelle möchte ich mich auch bei den Service-Technikern der Firma AB SCIEX für zahlreiche telefonische Beratungsgespräche bedanken) und die stetige Hilfsbereitschaft bei ganz unterschiedlichen Fragestellungen.
- Frau J. Wiese für die Isolierung von Brasilin.
- Frau A. Loesche für die Synthese von Pseudopurpurin.
- Herrn N. Quandt für die Anfertigung von REM-Aufnahmen bzw. die Aufnahme von EDX-Spektren.
- Herrn Dr. J. Schmidt für die Aufnahme der ESI-HRMS-Spektren am FT-ICR-Massenspektrometer.
- Herrn T. Walther für die Durchführung von XRD-Experimenten.
- Herrn Prof. W. Lorenz für seine Erlaubnis, das LC-MS/MS-Equipment zu nutzen.
- Herrn Dr. C. Wagner und Herrn Prof. K. Merzweiler für ihre Erlaubnis, das Equipment für IR-spektroskopische Untersuchungen zu nutzen.
- Frau Dr. R. Schäfer für fachliche und moralische Unterstützung bedanken.

Ein besonderer Dank gilt:

- Herrn Dr. C.-H. Wunderlich, Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt - Landesmuseum für Vorgeschichte, und seinen Mitarbeitern bzw. ehemaligen Mitarbeitern, vor allem Frau F. Hertel und Frau S. Michels für die Überlassung von Referenz- und Probenmaterial, die kritische Durchsicht der Manuskripte, zahlreiche Anregungen und Hinweise den Umgang mit archäologischen Textilien betreffend, sehr interessante Gespräche sowie die stetige Hilfsbereitschaft.
- Frau Prof. Wagner, Deutsches Archäologisches Institut - Eurasien-Abteilung - Außenstelle Peking, und ihren Mitarbeitern bzw. ehemaligen Mitarbeitern, vor allem Herrn Dr. P. Wertmann und Herrn D. Hosner für die Koordination des Projektes „*Silk Road Fashion: Kleidung als Kommunikationsmittel im 1. Jahrtausend v. Chr. in Ostzentralasien*“, Übersetzungstätigkeiten, die Organisation der Forschungsaufenthalte in China, archäologische Hintergrundinformationen, die kritische Durchsicht von Manuskripten und die Aufnahme von Objektbildern während der Forschungsaufenthalte in China.
- Herrn Prof. P. E. Tarasov, FU Berlin - Institut für Geologische Wissenschaften, und Herrn T. Goslar, Poznan Radiocarbon Laboratory, für die Bereitstellung von ¹⁴C-Daten und die kritische Durchsicht von Manuskripten.
- Frau A. Lienemann, Ruppichteröth, und Frau N. Busch, Grevenbroich, für die interessanten Gespräche, eine unvergessliche Zeit in China und die Bestimmung von textiltechnischen Aspekten wie Verbindungsart oder Bindungstyp.
- zahlreichen Mitarbeitern von chinesischen Institutionen - insbesondere denen der Chinesischen Akademie für Kulturerbe, des Denkmalamtes der Autonomen Region Xinjiang, des Museums in Turfan, des Museums in Hami, des Museums der Autonomen Region Xinjiang in Ürümqi und des Archäologischen Instituts in Ürümqi - für die Möglichkeit, ostzentralasiatische Funde zu beproben und zu untersuchen, fachlich sehr interessante Informationen rund um die Funde in Xinjiang, die Überlassung von Referenzmaterial und die angenehme Zeit in China.
- Frau L. Bjerregaard, Ethnologisches Museum - Staatliche Museen zu Berlin, für die Überlassung von Probenmaterial.
- Herrn Dr. A. Wiesner, Advion Ltd., und seinem Mitarbeiter Herrn F. Porbeck für die Möglichkeit, ASAP-Experimente durchzuführen, die Einarbeitung am expression CMS und die kritische Durchsicht eines Manuskripts.
- Herrn Prof. C. Hertweck, Hans-Knöll-Institut in Jena, und seinen Mitarbeitern bzw. ehemaligen Mitarbeitern vor allem Frau Dr. M. García-Altares, Herrn Dr. J. Franke und Frau M. Pötsch für die Aufnahme von MALDI-MS-Spektren bzw. die Durchführung von MALDI-MSI-Studien, die Einweisung in

die DESI-Technik, den freundlichen Austausch sowie die stetige fachliche Unterstützung (¡Muchas gracias!).

- Herrn Dr. J. H. Kobarg, SCiLS GmbH, für die Bereitstellung einer Testversion der SCiLS Lab 2015 Software.
- Herrn Prof. J. Piel, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, und seinem Mitarbeiter Herrn Dr. A. O. Brachmann für die Einarbeitung und die Unterstützung bei den Flowprobe-ESI-HRMS-Experimenten sowie die kritische Durchsicht eines Manuskripts (Herrn R. Gohlke, GSG Meß- und Analysengeräte GmbH, möchte ich in diesem Zusammenhang für seine Unterstützung danken).
- Herrn U. Schwarzer, Landeskriminalamt Sachsen-Anhalt, für die Anfertigung von REM-Aufnahmen bzw. die Aufnahme von EDX-Spektren.
- Frau S. Gehrke und Frau Schmechtig, Landeskriminalamt Sachsen-Anhalt, für die Erlaubnis, das Axioplan 2 imaging Mikroskopsystem zu nutzen und die Einarbeitung an diesem.

Ein herzlicher Dank geht auch an Frau Dr. K. Kania, Erlangen, für den freundlichen Austausch und die Überlassung bzw. Anfertigung von Referenzmaterial. Weiterhin danke ich Herrn Prof. H. Hartmann, Herrn Dr. F.-K. Marcus, Frau A. Biertümpfel, Frau Dr. K. Vajanto, Herrn L. Schnellmann und dem Hamaland-Museum Vreden für die Überlassung von Referenzmaterial.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Freunden, aktuellen und ehemaligen Kollegen – insbesondere bei Frau L. Heller, Herrn S. Sommerwerk, Frau Dr. B. Siewert, Herrn S. Handrich, Frau J. Wiese, Frau J. Wiemann, Frau A. Loesche, Herrn M. Kahnt und Herrn I. Serbian - für die stetig gewährte Hilfe, vielfältigen Rat, all die freudigen Momente und eine unvergessliche Doktorandenzeit bedanken.

Meiner Familie und meinen Freunden möchte ich von Herzen für aufmunternde Worte, das entgegengebrachte Verständnis sowie die unendliche Hilfsbereitschaft danken! Ein besonderer Dank gilt Katharina für ihre Hilfe bei der Erstellung von Abbildung 6.

Lebenslauf**Persönliche Angaben:**

Name	Annemarie Elisabeth Kramell
Geburtsdatum	12.03.1987
Geburtsort	Halle (Saale)
Nationalität	Deutsch
Familienstand	ledig

Bildungsweg:

seit 01/2012	Doktorand, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie, Organische Chemie <i>Thema der Dissertation: Faser- und Farbstoffanalysen an historischen und prähistorischen Textilien</i>
09/2012 – 10/2014	Aufbaustudium Analytik und Spektroskopie, Universität Leipzig <i>Abschluss: Fachchemiker für Analytik und Spektroskopie</i>
10/2009 – 12/2011	Masterstudium Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg <i>Abschluss: Master of Science</i> <i>Thema der Masterarbeit: Identifizierung von mittelalterlichen Farben.</i>
10/2006 – 09/2009	Bachelorstudium Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg <i>Abschluss: Bachelor of Science</i> <i>Thema der Bachelorarbeit: Abschätzungen zur Bioverfügbarkeit von Triterpenen am Beispiel von Glycyrrhetinsäurederivaten.</i>
09/1999 – 07/2006	Christian-Wolff-Gymnasium in Halle, Abitur

Publikationsliste

Kramell, A. E.; Wertmann, P.; Hosner, D.; Kluge, R.; Oehler, F.; Wunderlich, C.-H.; Tarasov, P. E.; Wagner, M.; Csuk, R. A multi-analytical techniques based approach to study the colorful clothes and accessories from mummies of Eastern Central Asia. *J. Archaeol. Sci.: Reports* **2016**, *10*, 464-473.

Sommerwerk, S.; Kluge, R.; Ströhl, D.; Heller, L.; Kramell, A. E.; Ogiolda, S.; Liebing, P.; Csuk, R. Synthesis, characterization and cytotoxicity of new piplartine dimers. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 1447-1454.

Kramell, A.; Porbeck, F.; Kluge, R.; Wiesner, A.; Csuk, R. A fast and reliable detection of indigo in historic and prehistoric textile samples. *J. Mass Spectrom.* **2015**, *50*, 1039-1043.

Kramell, A.; Li, X.; Csuk, R.; Wagner, M.; Goslar, T.; Tarasov, P. E.; Kreusel, N.; Kluge, R.; Wunderlich, C.-H. Dyes of late Bronze Age textile clothes and accessories from the Yanghai archaeological site, Turfan, China: Determination of the fibers, color analysis and dating. *Quat. Int.* **2014**, *348*, 214-223.

Kramell, A. E.; Wunderlich, C.-H.; Csuk, R. Identifizierung von historischen Textilfarbstoffen aus der Bestattung Königin Edithas. In: Meller, H.; Wunderlich, C.-H.; Knoll, F. (Hrsg.) *Rot – Die Archäologie bekennt Farbe - 5. Mitteldeutscher Archäologentag vom 4. Bis 6. Oktober 2012 in Halle (Saale)*, Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt, Halle (Saale), **2013**, 385-391.

Kramell, A. E.; Kluge, R.; Csuk, R.; Wunderlich, C.-H. Die Kaiserin im roten Gewand. Zur Identifizierung des roten Textilfarbstoffes in Edithas letztem Kleid. In: Meller, H.; Schenkluhn, W.; Schmuhl, B. (Hrsg.) *Königin Editha und ihre Grablege in Magdeburg*. Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt, Halle (Saale), **2012**, 193-201.

Tagungsbeiträge

Kramell, A. E.; Porbeck, F.; Kluge, R.; Wiesner, A.; Csuk, R. Blau, blau, blau sind alle meine Kleider - ASAP®-MS as a fast and reliable alternative for the detection of indigoid colorants in historic textile finds; 49. Jahrestagung der DGMS, 28. Februar – 2. März 2016, Hamburg, Deutschland. Poster Präsentation

Kramell, A. E.; Csuk, R. Farbstoffarten und Färbetechniken – Ein Auszug aus den Arbeiten; 3. Meilensteintagung des Projektes „Silk Road Fashion: Kleidung als Kommunikationsmittel im 1. Jahrtausend v. Chr. in Ostzentrasien“, 03. Dezember 2015, Berlin, Deutschland. Vortrag

Kramell, A. E.; Kluge, R.; Csuk, R. Dyes of late Bronze Age textile clothes and accessories from the Yanghai archaeological site, Turfan, China; 17. JCF-Frühjahrssymposium, 25. – 28. März 2015, Münster, Deutschland. Poster Präsentation

Kramell, A. E.; Csuk, R. Faserbestimmung und Farbanalyse spät-bronzezeitlicher Textilfunde vom Fundplatz Yanghai, Turfan; 2. Meilensteintagung des Projektes „Silk Road Fashion: Kleidung als Kommunikationsmittel im 1. Jahrtausend v. Chr. in Ostzentrasien“, 04. Dezember 2014, Berlin, Deutschland. Vortrag

Csuk, R.; Kramell, A. E. Farbstoffanalyse an historischen Textilfunden; 1. Meilensteintagung des Projektes „Silk Road Fashion: Kleidung als Kommunikationsmittel im 1. Jahrtausend v. Chr. in Ostzentrasien“, 19. – 22. November 2013 Lübbenau, Deutschland. Vortrag

Kramell, A. E.; Wunderlich, C.-H.; Csuk, R. Identifizierung von historischen Textilfarbstoffen; 5. Mitteldeutscher Archäologentag, 4. – 6. Oktober 2012, Halle/Saale, Deutschland. Poster Präsentation

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Die Arbeit wurde bisher an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Halle (Saale), 13.12.2016

Annemarie Elisabeth Kramell