

**FKZ 13FH102PX8**

## **Sachbericht zum Verwendungsnachweis**

Zuwendungsempfänger:	Hochschule Bonn-Rhein-Sieg
Förderkennzeichen:	<b>13FH102PX8</b>
Vorhabenbezeichnung:	BiopolymerModell: Neuer Zugang zur Analyse von Biopolymeren - Kombination experimenteller Methoden mit chemometrischer Modellierung
Zuordnung F&E Programm:	FHprofUnt 2018
Laufzeit des Vorhabens:	ursprünglich bewilligt vom 01.07.2019 bis 30.06.2022; verlängert bis 30.04.2023
Projektleitung:	Prof. Dr. Margit Schulze (H-BRS)

### **Teil II: Eingehende Darstellung**

## Teil II: Darstellung der durchgeführten Arbeiten

Das KickOff Meeting fand am 09.07.2019 in Sankt Augustin statt.

Die Kooperationsvereinbarung zwischen H-BRS und Partnerunternehmen (Spectral Service AG Köln) wurde am 04.07.2020 unterzeichnet).

Investition: Erstellung des Leistungsverzeichnisses und Ausschreibung der 2D-GPC/MS-Anlage; Veröffentlichung der Ausschreibung erfolgte im Januar 2020; Anschaffung, Lieferung und Inbetriebnahme in 2020.

Beteiligte Personen / Berichterstatter:innen:

- Margit Schulze (H-BRS, Projektleitung)
- Steffen Witzleben (H-BRS, Hochschulinterner Partner)
- Bernd Diehl und Yulia Monakhova (Partnerunternehmen Spectral Service AG Köln)
- Matthias Rehahn (TU Darmstadt/Hereon Geesthacht, universitärer Partner)
- Xuan Tung Do (H-BRS, Promovend)
- René Burger (H-BRS, Promovend)
- Jessica Rumpf (wissenschaftliche Hilfskraft/WHK)

Im Folgenden werden die durchgeführten Arbeiten dargestellt und im Vergleich zur ursprünglichen Vorhabenbeschreibung diskutiert. Das Vorhaben war unterteilt in drei übergeordnete Arbeitspakete (AP-1 bis AP-3), siehe Arbeits- und Zeitplan (Abbildung 1).

**Abb. 1:** In 2018 eingereichter und bewilligter Arbeits- und Zeitplan.

Leitung & Partner	Aufgaben und Teilziele	Jahr 1												Jahr 2												Jahr 3																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12								
HBRS / Prof. Schulze TU Darmstadt/Prof. Rehahn University Wellington/Dr. Keyzers PhD-/BSc-/MSc-Thesen, SHK/WHK	Biopolymer-Isolation und Aufarbeitung: Doktorand-1: Polysaccharide und Lignine Doktorand-2: Peptide und Lipide																																												
	Quantitative und qualitative Fraktionierung, Analyse via GPC/SEC, HPLC, Osmometrie																																												
Spectral Service AG/Dr. Monakhova HBRS / Prof. Schulze PhD-/BSc-/MSc-Thesen, SHK/WHK	Spezifikation von Biopolymeren via 1D/2D NMR-Spektroskopie (1H, 13C, 31P)																																												
	Chemometrische Modellierung von NMR-Daten für Biopolymere verschiedener Struktur/Herkunft																																												
HBRS / Prof. Witzleben PhD-/BSc-/MSc-Thesen, SHK/WHK	Morphologie via thermische Analyse (TGA/DSC) und Mikroskopie (u.a. Raman, REM)																																												
	Morphologie via Röntgendiffraktion/-streuung (XRD, SAXS/WAXS)																																												

### AP-1: Biopolymer-Isolation und Aufarbeitung

Das AP-1 wurde planmäßig bearbeitet und erfolgreich abgeschlossen. Die Ergebnisse wurden in 2020 in zwei Originalarbeiten publiziert:

- Rumpf, J., Do, X.T., Burger, R., Monakhova, Y., Schulze, M. Extraction of High-Purity Lignins via Catalyst-free Organosolv Pulping from Low-input Crops. *Biomacromolecules* 2020, 21, 5, 1929-1942 doi:10.1021/acs.biomac.0c00123.
- Bergs, M., Do, X.T., Rumpf, J., Völkerling, G., Pude, R., Monakhova, Y., Konow, C., Schulze, M. Harvesting Season Influence on Monolignol Ratio and Linkage in six different Miscanthus genotypes. *RSC Adv.* 2020, 10, 10740–10751 doi:10.1039/c9ra10576j.

**Rohstoffe/Biomassen:** *Miscanthus x giganteus* (M), *Paulownia tomentosa* (P) und *Silphium perfoliatum* (S) – kultiviert am Campus Klein-Altendorf der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Bonn (siehe Abbildung 1).

Erntejahre der Biomassen: Miscanthus 2018, Paulownia 2016 und Silphium 2018. Alle Proben wurden gemahlen und auf drei unterschiedliche Partikelgrößen gesiebt: 1.6–2.0 mm (1); 0.5–1.0 mm (2); <0.25 mm (3)). Indulin AT (kommerziell) und Kraft-Lignin (KL) isoliert aus Schwarzlauge (Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal GmbH Blankenstein) wurden als Referenzproben verwendet.



**Abbildung 1:** Biomassen für die Lignin-Isolation (v.l.n.r.): Miscanthus, Paulownia, Silphium

**Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Biomassen.** Die Analyse der Zusammensetzung (Gew.-%) aller drei Biomassen (Miscanthus, Paulownia, Silphium) wurde in vierfacher Ausfertigung gemäß den vom National Renewable Energy Laboratory (NREL) veröffentlichten Laboratory Analytical Procedures (LAP) bestimmt, NREL/TP-510-42621 (Bestimmung der gesamten Feststoffe in Biomasse und der gesamten gelösten Feststoffe in flüssigen Prozessproben), NREL/TP-510-42622 (Bestimmung von Asche in Biomasse) und NREL/TP-510-42618 (Bestimmung von strukturellen Kohlenhydraten und Lignin in Biomasse).

**Lignin-Gewinnung:** erfolgte mittels Organosolv-Prozess. Die entsprechende Biomasse wurde mit einer wässrigen Ethanollösung (80 % v/v) mit einem Fest-Flüssig-Verhältnis von 1:8 in einem Parr-Druckreaktor vermischt und auf 170 °C erhitzt. Nach dem Halten dieser Temperatur für 90 Minuten wurde der Reaktor abgekühlt, die Biomasse wurde filtriert und mit wässriger Ethanollösung (80 % v/v) gewaschen. Das Organosolv-Lignin wurde dann durch Zugabe von drei Volumina angesäuertem Wasser (pH 2) aus dem Filtrat ausgefällt und durch Zentrifugieren abgetrennt. Nach dem Waschen des Lignins mit destilliertem Wasser wurden die Proben 72 Stunden lang gefriergetrocknet. Für jede Biomasse und Partikelgröße wurde der Aufschluss in dreifacher Ausführung durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit des Prozesses zu bestätigen.

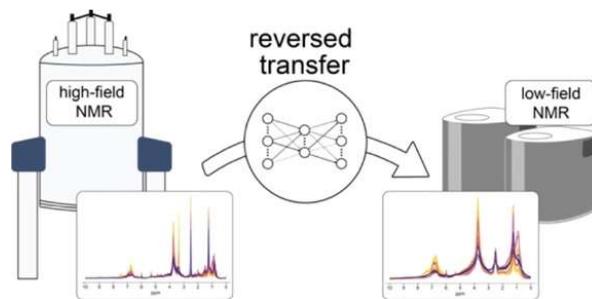
#### **AP-2: Entwicklung/Validierung von multivariaten Modellen zur Molekulargewichtsbestimmung von Ligninen mittels $^1\text{H-NMR}$ auf Benchtop- u. Hochfeld-geräten**

Die Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen (Biomasse) als Basis für industrielle Anwendungen erfordert analytische Methoden zur Charakterisierung ihrer Eigenschaften wie Reinheit, Zusammensetzung und Molekulargewicht. Diese Charakterisierung erfolgt derzeit über verschiedene chemisch-analytische Methoden, welche teilweise zeitlich sehr aufwendig bzw. kosten- und/oder ressourcenintensiv sind. Daher widmen sich die hier vorgestellten Arbeiten der Entwicklung und Validierung neuer Verfahren zur schnellen und zuverlässigen Analyse von Biopolymeren mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und multivariater Regression.

Die Publikation im *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* zeigt, dass bei der PLS-Regression des Molekulargewichts die deutlich günstigeren Benchtop-NMR-Geräte eine vergleichbare Performance wie konventionelle Hochfeld-NMR-Geräte liefern. Um ein multivariates Modell auf verschiedenen Geräten nutzen zu können, wird allerdings für jedes einzelne Gerät eine erneute Kalibration benötigt, was aufgrund der Großen zu messenden Probensätze sehr aufwendig ist.

- Burger, R.; Lindner, S.; Rumpf, J.; Do, X.T.; Diehl, B. W.; Rehahn, M.; Monakhova, Y. B.; Schulze, M. Benchtop versus high field NMR: Comparable performance found for the molecular weight determination of lignin. *J. Pharm. Biomed. Analysis* **2022**, 212, 114649. DOI: 10.1016/j.jpba.2022.114649. Impact Factor (2021): 3.935
- Lindner, S.; Burger, R.; Rutledge, D.N.; Do, X.T.; Rumpf, J.; Diehl, B.; Schulze, M.; Monakhova, Y.B. Is the Calibration Transfer of Multivariate Calibration Models between High- and Low-Field NMR Instruments Possible? A Case Study of Lignin Molecular Weight. *An. Chem.* **2022**. DOI: 10.1021/acs.analchem.1c05125. Impact Factor (2021): 6.986

Im Journal *Analytical Chemistry* wird die Übertragung der Kalibrierung von konventionellen Hochfeld- auf Benchtop-Geräte vorgestellt. Dieser so genannte *calibration transfer* hat das Ziel, eine multivariate Kalibrierung von dem Gerät auf der sie erstellt wurde (primäres Gerät) auf andere (sekundäre) Geräte zu übertragen, ohne alle Kalibrierproben erneut messen zu müssen und somit den Aufwand der Neukalibrierung deutlich zu reduzieren.



Dafür werden wenige Transferproben auf dem primären und sekundären Gerät gemessen und ein mathematisches Modell erstellt, welches den Zusammenhang zwischen den Geräten modelliert und dadurch eine Übertragung der Kalibrierung ermöglicht. Die Schwierigkeit des Transfers von Hoch- zu Niederfeld ist dabei der immense Unterschied der Geräte, der sich in der Empfindlichkeit und Auflösung der jeweiligen Spektren äußert. Typischerweise werden Kalibrierungen zwischen bautypisch ähnlichen Geräten übertragen, das war eine besondere Herausforderung dieser Untersuchung.

Für die Machbarkeitsstudie wurde eine multivariate Kalibrierung der mittleren Molmasse von Lignin von einem 600 MHz NMR Gerät auf zwei Benchtop Geräte übertragen (43 und 60 MHz). Es konnte dabei mit Erfolg gezeigt werden, dass die Kalibrierung mit wenigen Transferproben übertragen werden kann, wobei ein nur geringer Performanceverlust beobachtet wurde. Im Vergleich zu bisherigen Publikationen wurde in der präsentierten Arbeit erstmals der Transfer zwischen Hoch- und Tieffeldgeräten untersucht. Ökonomischer Impact des Transfers: Mit nur minimalem Performanceverlust können Kalibrierungen von teuren Hochfeldgeräten auf günstige Benchtop-Geräte übertragen werden, was zur Einsparung von Zeit, Energie und Kosten führt.

Die Arbeiten entstanden in enger Kooperation mit dem Partnerunternehmen Spectral Service (Köln) sowie der Gruppe von Prof. Monakhova (bis 2020 Mitarbeiterin im Partnerunternehmen, seit 2021 Professorin an der FH Aachen). Die Ergebnisse wurden auf nationalen sowie internationalen Fachtagungen vorgestellt (siehe Liste der Veröffentlichungen).

## Unterbrechung der Arbeiten im Juli 2021

**Schließung des Campus/der Labore der Hochschule am Standort Rheinbach ab dem 14. Juli 2021 (bis einschließlich April 2022):** Flut 14.07.2021: Durch die Überflutung ist der gesamte Campus in Rheinbach als nicht betriebsfähig gesperrt. Einige elementare Geräte und Aufbauten wurden durch die Wassermassen zerstört. Weiterhin sind einige Geräte durch den plötzlichen Stromausfall beschädigt. (siehe auch Aufstockungsantrag vom 04.03.22)

**Abb. 2:** Angepasster Zeitplan im Antrag auf Aufstockung/Verlängerung des Vorhabens vom 01.07.2022 bis 30.04.2023 (Legende: gelb hinterlegt: hinzugefügtes AP; ausgegrau: gekürzte Arbeitspakete).

Arbeitspaket	Leitung & Partner	Aufgaben und Teilziele	2019			2020			2021			2022			2023												
			7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	
AP-1 Fraktionierung u. Analyse via Chromatographie und Osmometrie	HBRs / Prof. Schulze TU Darmstadt/Prof. Rehahn University Wellington/Dr. Keyzers PhD-/BSc-/MSc-Thesen, SHK/WHK	Biopolymer-Isolation und Aufarbeitung: Doktorand-1: Polysaccharide und Lignine Doktorand-2: Peptide und Lipide																									
		Quantitative und qualitative Fraktionierung, Analyse via GPC/SEC, HPLC, Osmometrie																									
		Nasschemische Assays: Antioxidanz-Tests																									
AP-2 NMR-Analysen und chemometrische Modellierung	Spectral Service AG/Dr. Monakhova HBRs / Prof. Schulze PhD-/BSc-/MSc-Thesen, SHK/WHK	Spezifikation von Biopolymeren via 1D/2D NMR-Spektroskopie (1H, 13C, 31P)																									
		Chemometrische Modellierung von NMR-Daten für Biopolymere verschiedener Struktur/Herkunft																									
AP-3 Morphologische Charakterisierung	HBRs / Prof. Witzleben PhD-/BSc-/MSc-Thesen, SHK/WHK	Morphologie via thermische Analyse (TGA/DSC) und Mikroskopie (u.a. Raman, REM)																									
		Morphologie via Röntgendiffraktion/-streuung (XRD, SAXS/WAXS)																									

Bis zum 14.07.2021 entsprach der Stand des Vorhabens dem Arbeits- und Zeitplan. Experimentelle Arbeiten am Projekt waren seit dem 14.7.21 nur sehr eingeschränkt möglich. Inzwischen wurden die für das Projekt benötigten Geräte jedoch umgezogen, geprüft und wieder in Betrieb genommen. Zudem haben die beiden Promovenden die bis zum 14.7.21 vorliegenden Daten und Ergebnisse ausgewertet und zur Publikation vorbereitet.

Aufgrund dieser Situation wurden folgende Änderungen am Arbeitsplan vorgenommen (und bewilligt): Das AP 3 wurde in verkürzter Form bearbeitet, im Gegenzug wurde AP-1 etwas erweitert: Die in AP 1 erzeugten und durch Chromatographie charakterisierten Proben wurden in einem zusätzlichen Teilziel auf ihre antioxidative Aktivität überprüft. Die Antioxidanz ist ein zentraler Parameter für den Einsatz von Ligninen z.B. in der Biomedizin oder dem Verpackungssektor. Welche funktionellen Gruppen für diese Eigenschaft verantwortlich sind, ist bis heute nicht komplett aufgeklärt. Um diese Zusammenhänge zu analysieren, ist die im Projekt beschaffte 2D-GPC-MS ein mächtiges Werkzeug. Hiermit können Fraktionen mit eng definierten Eigenschaften gewonnen und analysiert werden, was die Charakterisierung der Zusammenhänge von Struktur und Antioxidanz ermöglicht.

## Berichtszeitraum Mai 2022 bis April 2023

### AP-1: Nasschemische Assays – Antioxidanz-Tests:

Nach Isolation der Biopolymere (Organosolv-Lignine) und Charakterisierung ihrer Molekülmasse, wurden sie anschließend auf ihre Antioxidanz untersucht. In diesem Rahmen wurden vier nasschemische Assays auf ihre Eignung und Robustheit für Lignin (bulk) untersucht und verglichen. Die Ergebnisse wurden in einer Originalarbeit publiziert:

- Rumpf, J.; Burger, R.; Schulze, M. Statistical evaluation of DPPH, ABTS, FRAP, and Folin-Ciocalteu assays to assess the antioxidant capacity of lignins. *Int. J. Biol. Macromol.* **2023**, 233, 123470. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123470.

Es zeigte sich, dass die Assays aufgrund ihrer teilweise unterschiedlichen Reaktionsmechanismen unterschiedliche Reaktivitäten gegenüber den Ligninen zeigen. Um eine ganzheitliche Aussage machen zu können, ist es daher notwendig mehrere Assays in Kombination zu nutzen. Der ABTS-Assay stach dabei durch hohe Robustheit und Präzision hervor, sodass er als Grundlage für die Entwicklung einer online chromatographischen Charakterisierung der Antioxidanz diente.

Zur Erstellung eines Lignin-Antioxidanz-Profils wurde eine Kombination aus zwei chromatographischen Dimensionen mit anschließender Antioxidanz-Detektion verwendet. Die chromatographischen Dimensionen ermöglichen dabei eine Auf trennung unterschiedlicher antioxidativer Spezies nach scheinbarer Molekülgröße und Polarität. Eine Bewertung der antioxidativen Potenz erfolgt im Anschluss.

#### **AP-2: Ausweitung der chemometrischen Modellierung vom Molekulargewicht auf die chemische Zusammensetzung (u.a. Lignin-Monomere):**

Neben dem Molekulargewicht sind auch die Monomer-Zusammensetzung (G/H/S-Einheiten) und ihre Verknüpfungen (*Linkages*) wichtige zu charakterisierende Eigenschaften. Analog zur multivariaten Regression des Molekulargewichts wurden erste Modelle erstellt, welche diese Eigenschaften aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestimmen lassen. Weiterhin wurde eine PLS-Regression zur Bestimmung der antioxidativen Kapazität (ABTS, FRAP, FC) aus NMR-Spektren erstellt. Ein Transfer dieser Modelle auf Benchtop-NMR wird nach Projektende weiterverfolgt.

Mittels DOSY-NMR wurden Heparinoide, welche neben Heparin andere Bestandteile wie Chondroitinsulfat und Dermatansulfat enthalten, analysiert und mit GPC-Messungen verglichen. Beide Methoden haben übereinstimmend gezeigt, dass Chondroitinsulfat und Dermatansulfat deutlich höhere Molekulargewichte aufweisen, allerdings überlappen sich die Molekulargewichtsverteilungen. Daher ist eine Molekulargewichtsanalyse der einzelnen Komponenten nicht ohne vorherige aufwendige Trennung auf Ionentauschern möglich.

*Die Verwendung der Zuwendung sowie die erzielten Ergebnisse müssen nachvollziehbar sein. Dabei sind ergänzend zu den Inhalten darzustellen:*

- **Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Es wurden insgesamt 774.650,77 EURO verausgabt, mit einer Förderquote von 93,68%. Es entstanden Ausgaben in Höhe von 272.757,01 EURO für Wissenschaftliches Personal (0812), 42.709,65 EURO für Beschäftigungsentgelte (0822), inklusive Lehraufträge in Höhe von 4.350,-EURO, 26.897,-€ für allgemeine Verwaltungsausgaben (0843), 5078,43 EURO für Dienstreisen (0846) und die größte Summe von 428.208,68 EURO für die Anschaffung der 2D-GPC/MS-Anlage (0850).

Es wurden Mittel Dritter vom beteiligten Unternehmen Spectral Service AG Köln über drei Jahre in Höhe von insgesamt 45.000 EURO geleistet.

- **Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten**

Über den gesamten Verlauf des Vorhabens wurden Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten kritisch geprüft und (wo notwendig) Anpassungen bzw. Änderungen vorgenommen: So erfolgten Änderungen bezüglich der analytischen Arbeiten. Die Osmometrie bzw.

morphologischen Untersuchungen wurden zugunsten der Analysen mittels NMR und GPC zurückgestellt (siehe auch Informationen in den Zwischenberichten 2020/21). Zudem wurden Änderungen aufgrund der Flutsituation/Schließung des Campus notwendig (siehe Antrag auf Aufstockung/Verlängerung des Vorhabens).

- **Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses - auch konkrete Planungen für die nähere Zukunft/im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans**

*Details siehe auch Teil III des Sachberichtes Erfolgskontrollbericht:* Aus den Ergebnissen resultieren zum einen signifikante Fortschritte bei der Anwendung und Weiterentwicklung multivariater Methoden in analytischen Anwendungen, zudem aber auch neue Anwendungen der Spektroskopie für biologische, chemische und medizinische Forschung. Im Rahmen des Vorhabens konnte das Konsortium zeigen, dass kostengünstige Benchtop-NMR-Geräte zur Analyse komplexer Verbindungen wie Lignin geeignet sind. Dennoch besteht Handlungsbedarf, da weitere wissenschaftlichen Fragen zur Kombination analytischer und chemometrischer Methoden in einem international hoch-kompetitiven Umfeld angesiedelt sind. Das mit Barmitteln und geldwerten Leistungen beteiligte Unternehmen (Spectral Service AG Köln) hat diese Dringlichkeit, aber auch das Potential des beschriebenen Lösungsansatzes erkannt und unterstützte das Vorhaben mit Nachdruck. Chemometrische Verfahren zur Verbesserung der Auswertung analytischer Daten sind grundsätzlich übertragbar von den hier adressierten Methoden (NMR) bzw. Materialien (Biopolymere) auf andere Analyseverfahren (2D-EEM-Fluoreszenz- bzw. Raman-Spektroskopie u.a.) und auch fossil-basierte Polymere – ebenfalls mit hohem Anwendungspotential. Die Bestimmung von Gehalt bzw. Herkunft erfolgen derzeit über verschiedenste chemisch-analytische bzw. molekularbiologische Methoden, die z.T. zeitlich sehr aufwendig u./o. kostenintensiv sind. Die im Vorhaben erzielten Ergebnisse haben ein hohes Anwendungspotential in der Routineanalytik. Potentielle Märkte umfassen routinemäßige Eingangs- bzw. Produktkontrollen von bio-, aber auch fossil-basierten Polymere bei Herstellern bzw. Verarbeitern von Kunststoffen. Der hier entwickelte Lösungsansatz ist übertragbar sowohl auf andere analytische Methoden als auch weitere Analyten und damit anwendbar in verschiedensten Bereichen (Pharmazeutika, Lebensmittel, Nahrungsergänzungsmittel).

- **Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen (während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt geworden):**

Die Durchführung des Projektes erfolgt auf dem neusten Stand der Wissenschaft und Technik, der durch regelmäßige Informationsrecherchen aktualisiert wird. Neben der regelmäßigen Literaturrecherche (über elektronische Datenbanken wie SciFinder oder Web of Science) wurden die folgenden Quellen fortlaufend zur Suche nach mit dem Projekt in Zusammenhang stehenden Patenten genutzt: <http://www.uspto.gov>; <http://www.epo.org>; <http://www.freepatentsonline.com>; <http://www.google.com/patents>; <http://patft.uspto.gov>; <http://www.wipo.int>.

- **Erfolgte/geplante Veröffentlichungen (siehe auch Anlage Veröffentlichungen):**

Die Ergebnisse des Vorhabens wurden in unterschiedlichen nationalen und internationalen Formaten veröffentlicht: als sogenannte Originalpublikationen (Research Paper), Übersichtsartikel (Reviews), Buchbeiträge, sowie als Beiträge (Vortrag bzw. Poster) auf (inter)nationalen Fachtagungen. Darüber hinaus wurden begleitend zum Projekt Studierende

in Bachelor- und/oder Masterabschlussarbeiten qualifiziert. Die Bibliothek der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg vergibt auch für diese Arbeiten DOI-Kennungen.

### Originalpublikationen

- Rumpf, J., Do, X.T., Burger, R., Monakhova, Y., Schulze, M. Extraction of High-Purity Lignins via Catalyst-free Organosolv Pulping from Low-Input Crops. *Biomacromolecules* 21, 5, 1929-42 (**2020**), DOI: 10.1021/acs.biomac.0c00123.
- Bergs, M., Do, X.T., Rumpf, J., Völkerling, G., Pude, R., Monakhova, Y., Konow, C., Schulze, M. Harvesting Season Influence on Monolignol Ratio and Linkage in six different Miscanthus genotypes. *RSC Adv.* 10, 10740 –51 (**2020**), doi:10.1039/c9ra10576j.
- Burger, R.; Rumpf, J.; Do, X. T.; Monakhova, Y. B.; Diehl, B. W. K.; Rehahn, M.; Schulze, M. Is NMR Combined with Multivariate Regression Applicable for the Molecular Weight Determination of Randomly Cross-Linked Polymers Such as Lignin? *ACS Omega* **2021**, 6 (44), 29516–29524. DOI: 10.1021/acsomega.1c03574.
- Burger, R.; Lindner, S.; Rumpf, J.; Do, X. T.; Diehl, B. W.; Rehahn, M.; Monakhova, Y. B.; Schulze, M. Benchtop versus high field NMR: Comparable performance found for the molecular weight determination of lignin. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2022**, 212, 114649. DOI: 10.1016/j.jpba.2022.114649.
- Lindner, S.; Burger, R.; Rutledge, D. N.; Do, X. T.; Rumpf, J.; Diehl, B. W.; Schulze, M., Monakhova, Y. B. Is the Calibration Transfer of Multivariate Calibration Models Between High- and Low-Field NMR Instruments Possible? A Case Study of Lignin Molecular Weight. *An. Chem.* **2022**, 94 (9), 3997–4004. DOI: 10.1021/acs.analchem.1c05125.
- Rumpf, J.; Burger, R.; Schulze, M. Statistical evaluation of DPPH, ABTS, FRAP, and Folin-Ciocalteu assays to assess the antioxidant capacity of lignins. *Int. J. Biol. Macromol.* **2023**, 233, 123470. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123470.

### Übersichtsartikel

- Bergrath, J.; Rumpf, J.; Burger, R.; Do, X. T.; Wirtz, M.; Schulze, M. Beyond Yield Optimization: The Impact of Organosolv Process Parameters on Lignin Structure. *Macromol. Mat. Eng.* **2023**. DOI: 10.1002/mame.202300093.
- Bergs, M., Monakhova, Y., Diehl, B., Konow, C., Völkerling, G., Pude, R., Schulze, M. Lignins derived from Miscanthus x giganteus, M. sinensis, M. robustus, and M. nagara: A Comparative Study. *Molecules* 26, 842-63 (**2021**); doi:10.3390/molecules26040842.

### Buchkapitel

- Rumpf, J., Do, X.T., Burger, R., Monakhova, Y., Schulze, M. (**2021**) Lignin Types and Properties. In: Lignin-Based Materials for Biomedical Applications: Preparation, Characterization and Implementation. Ed: Hélder A. Santos. pp. 105-158. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820303-3.00001-1>

## Konferenzbeiträge

- Bergs, M., Rumpf, J., Do, X.T., Burger, R., Monakhova, Y., Schulze, M. The Potential of Low-Input Crops: Miscanthus Genotypes as Lignocellulose Feedstock and Lignin Source. GDCh-Wissenschaftsforum wifo2019, Aachen, Sept.15-18, **2019**.
- Schulze M. *et al.* Bioraffinerie-Konzepte und Produkte, Fachforum Bioökonomie, NRW-Graduierteninstitut, 4.11.**2019**, Münster (Vortrag)
- Rumpf, J., Do, X.T., Burger, R., Bergs, M., Monakhova, Y., Diehl, B., Rehahn, M., Schulze, M., Lignins from Low-Input Crops: Biomass Origin Assignment via Chemometric Data Analysis, Proceedings of the 14th Conference on Sustainable Development of Energy, Water, and Environment Systems, Sept. 3-5, **2020**, SDEWES.SEE2020.0245, 1-8 (poster). <https://www.cologne2020.sdewes.org>
- Rumpf, J., Do, X.T., Burger, R., Bergs, M., Monakhova, Y. Nachhaltige Verpackungen – Quo Vadis?, Veranstaltungsreihe "Bioökonomie im Lichte der Nachhaltigkeit", DENKHAUS Bremen, **12.11.2020** (Vortrag).
- Schulze *et al.* (**2021**) ACS Spring meeting (online) Extraction of High-Purity Lignins via Catalyst-free Organosolv Pulping from Low-input Crops.
- Burger *et al.* (**2021**) 29th European Biomass Conference & Exhibition (EUBCE), NMR Combined with Multivariate Regression: A Tool for Molecular Weight Analysis of Lignins?
- Rumpf, J.; Dreier, T.; Völkering, G.; Pude, R.; Schulze, M. Nachwachsende Rohstoffe zur Ligningewinnung und deren Einsatz in nachhaltigen Verpackungen. Poster-Präsentation. 11. Internationale Tagung des MEG e. V., 27. – 29.11.**2022**, Bettemburg, Luxemburg. In: Circular sustainability contribution: Miscanthus and Perennial Energy Grasses. Pude (Herausgeber), CentMa GmbH, **2022**, ISBN: 978-3-927331-04-4.
- Schulze, M. Auf dem Weg in eine CO<sub>2</sub>-neutrale Kunststoff-Produktion: Welche Rolle spielen nachwachsende Rohstoffe? Kunststoff-Tagung der Effizienzagentur NRW, 06.07.**2022** (Vortrag)
- Burger, R.; Lindner, S.; Rumpf, J.; Do, X. T.; Diehl, B. W. K.; Schulze, M.; Monakhova, Y. B.: Benchtop NMR versus High Field NMR: Comparison of Chemometric Molecular Weight Analysis of Lignin. EPF European Polymer Federation Congress **2022**, 26.06. - 01.07.2022, Prag/Tschechien.
- Rumpf, J., Burger, R., Do, X.T., Schulze, M. Study of the Structure and Antioxidant Activity of Organosolv Lignins from Various Biomasses. EPF European Polymer Federation Congress **2022**, 26.06.-01.07.2022, Prag/Tschechien (Vortrag).
- Do, X.T., Vu, Q.D., Rumpf, J., Burger, R., Schulze, M. Investigating the Antioxidant Activity of Kraft Lignin Fractions Obtained via Solvent Extraction. EPF European Polymer Federation Congress **2022**, 26.06.-01.07.2022, Prag/Tschechien (Vortrag).
- Lindner S.; Burger, R.; Rutledge, D. N.; Do, X. T.; Rumpf, J.; Diehl, B. W.; Schulze, M., Monakhova, Y. B. Is the Calibration Transfer of Multivariate Calibration Models Between High- and Low-Field NMR Instruments Possible? Vortrag. GDCh workshop "Chemometrics meets Artificial Intelligence". 01.04.**2022**, Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) Berlin (Vortrag).
- Burger, R.; Lindner, S.; Rumpf, J.; Do, X. T.; Diehl, B. W. K.; Monakhova, Y. B.; Schulze,

M.: Benchtop NMR versus High Field NMR: Comparison of Chemometric Molecular Weight Analysis of Lignin. 13th Winter Symposium on Chemometrics (WSC 13) **2022**, 28.02. - 02.03.2022, Moskau/Online (Vortrag).

- Burger, R., Lindner S.; Rumpf, J.; Do, X. T.; Diehl, B. W.; Schulze, M., Monakhova, Y. B.: Benchtop NMR versus High Field NMR: Comparison of Chemometric Molecular Weight Analysis of Lignin. qNMR Summit 2023, **29.03.-31.03.2023**, Santiago de Compostela, Spanien
- Rumpf, J.\*; Burger, R.; Do, X. T.; Pude, R.; Schulze, M.: Comparing the four spectrophotometric assays DPPH, ABTS, FRAP and Folin-Ciocalteu to evaluate the antioxidant capacity of a set of lignins. ACS Spring Meeting 2023. **26. – 30.03.2023**, Indianapolis, USA.

## Sonstige Veröffentlichungen

Bachelor- bzw. Master-Abschlussarbeiten:

- René Burger: Molecular Weight Determination of Organosolv Lignin using 1D and 2D NMR Spectroscopy Combined with Multivariate Analysis (Master-Thesis, **2020**).
- Thomas Dreier: Synthese und Charakterisierung additivierter Polymerfilme auf Cellulosebasis zur Verwendung als nachhaltiges Verpackungsmaterial (Master-Thesis, **2021**).
- Simon Lindner: Calibration transfer of molecular weight regressions between high and low-field NMR instruments (Bachelor-Thesis, **2021**).
- Katharina Wetzel: Comparison of spectroscopic and chromatographic techniques for the quantification of Aloe vera extracts (Master-Thesis, **2022**).