

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 943 032 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

13.09.2000 Patentblatt 2000/37

(51) Int Cl.7: **D21C 9/10, D21C 5/00**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP97/06802

(21) Anmeldenummer: **97952038.4**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 98/26127 (18.06.1998 Gazette 1998/24)

(22) Anmeldetag: **05.12.1997**

(54) **MEHRKOMPONENTENSYSTEM ZUM VERÄNDERN, ABBAU ODER BLEICHEN VON LIGNIN ODER LIGNINHALTIGEN MATERIALIEN SOWIE VERFAHREN ZU SEINER ANWENDUNG**

MULTICOMPONENT SYSTEM FOR MODIFYING, DECOMPOSING OR BLEACHING LIGNIN OR LIGNIN-CONTAINING MATERIALS, AND PROCESS FOR USING THE SAME

SYSTEME A COMPOSANTS MULTIPLES POUR MODIFIER, DECOMPOSER OU BLANCHIR LA LIGNINE OU DES MATERIAUX QUI CONTIENNENT DE LA LIGNINE, ET SON PROCEDE D'UTILISATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT DE ES FI PT SE

(30) Priorität: **09.12.1996 DE 19651099**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

22.09.1999 Patentblatt 1999/38

(73) Patentinhaber: **Consortium für elektrochemische Industrie GmbH**

81379 München (DE)

(72) Erfinder:

- **FREUDENREICH, Johannes**
D-80331 München (DE)

- **STOHRER, Jürgen**
D-81479 München (DE)

- **AMANN, Manfred**
D-85235 Odelzhausen (DE)

- **MÜLLER, Robert**
D-81379 München (DE)

(74) Vertreter: **Potten, Holger et al**

Wacker-Chemie GmbH
Zentralabteilung Patente,
Marken und Lizenzen
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 717 143

WO-A-95/01426

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 943 032 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mehrkomponentensystem zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, oder ligninhaltigen Materialien sowie Verfahren zu seiner Anwendung.

[0002] Als heute hauptsächlich zur Zellstoffherstellung verwendete Verfahren sind das Sulfat- und das Sulfitverfahren zu nennen. Mit beiden Verfahren wird unter Kochung und unter Druck Zellstoff erzeugt. Das Sulfat-Verfahren arbeitet unter Zusatz von NaOH und Na₂S, während im Sulfit-Verfahren Ca(HSO₃)₂ + SO₂ zur Anwendung kommt.

[0003] Alle Verfahren haben als Hauptziel die Entfernung des Lignins aus dem verwendeten Pflanzenmaterial, Holz oder Einjahrespflanzen.

[0004] Das Lignin, das mit der Cellulose und der Hemicellulose den Hauptbestandteil des Pflanzenmaterials (Stengel oder Stamm) ausmacht, muß entfernt werden, da es sonst nicht möglich ist, nicht vergilbende und mechanisch hochbelastbare Papiere herzustellen.

[0005] Die Holzstofferzeugungsverfahren arbeiten mit Steinschleifern (Holzschliff) oder mit Refinern (TMP), die das Holz nach entsprechender Vorbehandlung (chemisch, thermisch oder chemisch-thermisch) durch Mahlen defibrillieren.

[0006] Diese Holzstoffe besitzen noch einen Großteil des Lignins. Sie werden v. a. für die Herstellung von Zeitungen, Illustrierten, etc. verwendet.

[0007] Seit einigen Jahren werden die Möglichkeiten des Einsatzes von Enzymen für den Ligninabbau erforscht. Der Wirkmechanismus derartiger lignolytischer Systeme ist erst vor wenigen Jahren aufgeklärt worden, als es gelang, durch geeignete Anzuchtbedingungen und Induktorzusätze bei dem Weißfäulepilz *Phanerochaete chrysosporium* zu ausreichenden Enzymmengen zu kommen. Hierbei wurden die bis dahin unbekannten Ligninperoxidasen und Manganperoxidasen entdeckt. Da *Phanerochaete chrysosporium* ein sehr effektiver Ligninabbauer ist, versuchte man dessen Enzyme zu isolieren und in gereinigter Form für den Ligninabbau zu verwenden. Dies gelang jedoch nicht, da sich herausstellte, daß die Enzyme vor allem zu einer Repolymerisation des Lignins und nicht zu dessen Abbau führen.

[0008] Ähnliches gilt auch für andere lignolytische Enzymspezies wie Laccasen, die das Lignin mit Hilfe von Sauerstoff anstelle von Wasserstoffperoxid oxidativ abbauen. Es konnte festgestellt werden, daß es in allen Fällen zu ähnlichen Prozessen kommt. Es werden nämlich Radikale gebildet, die wieder selbst miteinander reagieren und somit zur Polymerisation führen.

[0009] So gibt es heute nur Verfahren, die mit in-vivo Systemen arbeiten (Pilzsysteme). Hauptschwerpunkte von Optimierungsversuchen sind das sogenannte Biopulping und das Biobleaching.

[0010] Unter Biopulping versteht man die Behandlung von Holzhackschnitzeln mit lebenden Pilzsystemen.

[0011] Es gibt 2 Arten von Applikationsformen:

1. Vorbehandlung von Hackschnitzeln vor dem Refinern oder Mahlen zum Einsparen von Energie bei der Herstellung von Holzstoffen (z.B. TMP oder Holzschliff).

Ein weiterer Vorteil ist die meist vorhandene Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Stoffes, ein Nachteil die schlechtere Endweiße.

2. Vorbehandlung von Hackschnitzeln (Softwood/Hardwood) vor der Zellstoffkochung (Kraftprozeß, Sulfitprozeß).

[0012] Hier ist das Ziel, die Reduzierung von Kochchemikalien, die Verbesserung der Kochkapazität und "extended cooking".

[0013] Als Vorteile werden auch eine verbesserte Kappareduzierung nach dem Kochen im Vergleich zu einem Kochen ohne Vorbehandlung erreicht.

[0014] Nachteile dieser Verfahren sind eindeutig die langen Behandlungszeiten (mehrere Wochen) und v.a. die nicht gelöste Kontaminierungsgefahr während der Behandlung, wenn man auf die wohl unwirtschaftliche Sterilisation der Hackschnitzel verzichten will.

[0015] Das Biobleaching arbeitet ebenfalls mit in-vivo Systemen. Der gekochte Zellstoff (Softwood/Hardwood) wird vor der Bleiche mit dem Pilz beimpft und für Tage bis Wochen behandelt. Nur nach dieser langen Behandlungszeit zeigt sich eine signifikante Kappazahlerniedrigung und Weißesteigerung, was den Prozeß unwirtschaftlich für eine Implementierung in den gängigen Bleichsequenzen macht.

[0016] Eine weitere meist mit immobilisierten Pilzsystemen durchgeführte Applikation ist die Behandlung von Zellstoffabfabrikationsabwässern, insbesondere Bleichereiabwässern zu deren Entfärbung und Reduzierung des AOX (Reduzierung von chlorierten Verbindungen im Abwasser, die Chlor- oder Chlordioxid-Bleichstufen verursachen).

[0017] Darüber hinaus ist bekannt, Hemicellulasen u.a. Xylanasen, Mannanasen als "Bleichbooster" einzusetzen.

[0018] Diese Enzyme sollen hauptsächlich gegen das nach dem Kochprozeß das Restlignin zum Teil überdeckende reprecipitierte Xylan wirken und durch dessen Abbau die Zugänglichkeit des Lignins für die in den nachfolgenden Bleichsequenzen angewendeten Bleichchemikalien (v.a. Chlordioxid) erhöhen. Die im Labor nachgewiesenen Einsparungen von Bleichchemikalien wurden in großem Maßstab nur bedingt bestätigt, so daß man diesen Enzymtyp allenfalls

als Bleichadditiv einstufen kann.

[0019] Als Cofaktor neben den lignolytischen Enzymen nimmt man Chelatsubstanzen (Siderophoren, wie Ammoniumoxalat) und Biotenside an.

[0020] In der Anmeldung PCT/EP87/00635 wird ein System zur Entfernung von Lignin aus lignincellulosehaltigem Material unter gleichzeitiger Bleiche beschrieben, welches mit lignolytischen Enzymen aus Weißfäulepilzen unter Zusatz von Reduktions- und Oxidationsmitteln und phenolischen Verbindungen als Mediatoren arbeitet.

[0021] In der DE 4008893C2 werden zusätzlich zu Red/Ox-System "Mimic Substanzen", die das aktive Zentrum (prothetische Gruppe) von lignolytischen Enzymen simulieren, zugesetzt. So konnte eine erhebliche Performanceverbesserung erzielt werden.

[0022] In der Anmeldung PCT/EP92/01086 wird als zusätzliche Verbesserung eine Redoxkaskade mit Hilfe von im Oxidationspotential "abgestimmten" phenolischen oder nichtphenolischen Aromaten eingesetzt.

[0023] Bei allen drei Verfahren ist die Limitierung für einen groß-technischen Einsatz die Anwendbarkeit bei geringen Stoffdichten (bis maximal 4%) und bei den beiden letzten Anmeldungen die Gefahr des "Ausleachens" von Metallen beim Einsatz der Chelatverbindungen, die v.a. bei nachgeschalteten Peroxidbleichstufen zur Zerstörung des Peroxids führen können.

[0024] Aus WO/12619, WO 94/12620 und WO 94/12621 sind Verfahren bekannt, bei welchen die Aktivität von Peroxidase mittels sogenannter Enhancer-Substanzen gefördert werden.

[0025] Die Enhancer-Substanzen werden in WO 94/12619 anhand ihrer Halbwertslebensdauer charakterisiert.

[0026] Gemäß WO 94/12620 sind Enhancer-Substanzen durch die Formel $A=N-N=B$ charakterisiert, wobei A und B jeweils definierte cyclische Reste sind.

[0027] Gemäß WO 94/12620 sind Enhancer-Substanzen organische Chemikalien, die mindestens zwei aromatische Ringe enthalten, von denen zumindest einer mit jeweils definierten Resten substituiert ist.

[0028] Alle drei Anmeldungen betreffen "dye transfer Inhibition" und den Einsatz der jeweiligen Enhancer-Substanzen zusammen mit Peroxidasen als Detergent-Additiv oder Detergent-Zusammensetzung im Waschmittelbereich. Zwar wird in der Beschreibung der Anmeldung auf eine Verwendbarkeit zum Behandeln von Lignin verwiesen, aber eigene Versuche mit den in den Anmeldungen konkret offenbarten Substanzen zeigten, daß sie als Mediatoren zur Steigerung der Bleichwirkung der Peroxidasen beim Behandeln von ligninhaltigen Materialien keine Wirkung zeigten!

[0029] WO 94/29510 beschreibt ein Verfahren zur enzymatischen Delignifizierung, bei dem Enzyme zusammen mit Mediatoren eingesetzt werden. Als Mediatoren werden allgemein Verbindungen mit der Struktur NO-, NOH- oder HRN-OH offenbart.

[0030] Von den in WO 94/29510 aufgeführten Mediatoren liefert 1-Hydroxy-1H-benzotriazol (HBT) die besten Ergebnisse in der Delignifizierung. HBT hat jedoch verschiedene Nachteile:

[0031] Es ist nur zu hohen Preisen und nicht in hinreichenden Mengen verfügbar.

[0032] Es reagiert unter Delignifizierungsbedingungen zu 1H-Benzotriazol. Diese Verbindung ist relativ schlecht abbaubar und kann in größeren Mengen eine beträchtliche Umweltbelastung darstellen. Es führt in gewissem Umfang zu einer Schädigung von Enzymen. Seine Delignifizierungsgeschwindigkeit ist nicht allzu hoch.

[0033] Es ist daher wünschenswert, Systeme zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile nicht oder in geringerem Maße aufweisen.

[0034] Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Mehrkomponentensystem zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin oder ligninhaltigen Materialien enthaltend

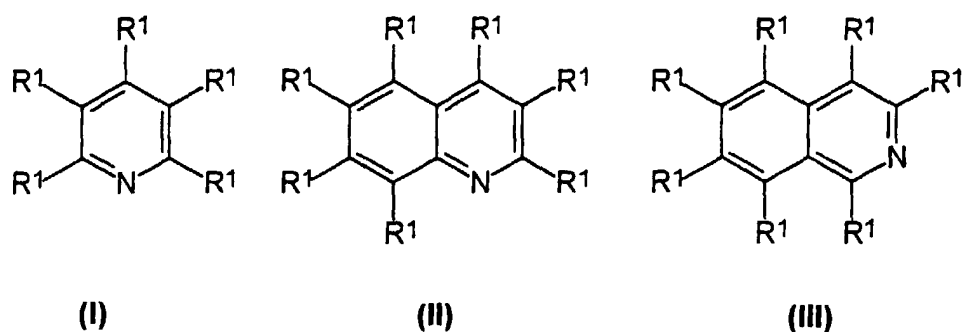
a. mindestens ein Enzym und

b. mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel und

c. mindestens einen Mediator, dadurch gekennzeichnet, daß der Mediator ausgewählt ist aus der Gruppe Hydroxypyridine, Aminopyridine, Hydroxychinoline, Aminochinoline, Hydroxyisochinoline, Aminoisochinoline, mit zu den Hydroxy- oder Aminogruppen ortho- oder para-ständigen Nitroso- oder Mercapto-substituenten, Tautomere der genannten Verbindungen sowie deren Salze, Ether und Ester.

[0035] Überraschend wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem mit den genannten Mediatoren nicht die Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Mehrkomponentensysteme aufweist.

[0036] Bevorzugt sind als Mediatoren im erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystem Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II) oder (III)



sowie Tautomere, Salze, Ether oder Ester der genannten Verbindungen vorhanden, wobei in den Formeln I, II oder III zwei zueinander ortho- oder para- ständige Reste R¹ Hydroxy- und Nitroso- oder Hydroxy- und Mercapto- oder Nitroso- oder Aminorest bedeuten und die übrigen Reste R¹ gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus der Gruppe Wasserstoff-, Halogen-, Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester und Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester und Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphono-oxyrest, Ester und Salz des Phosphono-oxyrests und wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R² substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkylreste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R² ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R² gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxyrest oder C₁-C₅-Alkylcarbonylrest bedeutet und je zwei Reste R¹ oder zwei Reste R² oder R¹ und R² paarweise über eine Brücke [-CR³R⁴]_m mit m gleich 1, 2, 3 oder 4 verknüpft sein können und R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxyrest oder C₁-C₅-Alkylcarbonylrest bedeuten und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen [-CR³R⁴-] durch Sauerstoff, Schwefel oder einen ggf. mit C₁-C₅-Alkyl- substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen [-CR³R⁴-] durch eine Gruppe [-CR³=R⁴-] ersetzt sein können.

[0037] Als Mediatoren im erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystem besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder (II) sowie deren Tautomere, Salze, Ether oder Ester, wobei in den Formeln (I) und (II) besonders bevorzugt zwei zueinander ortho- ständige Reste R¹ Hydroxy- und Nitroso- oder Hydroxy- und Mercapto- oder Nitroso- oder Aminorest bedeuten und

die übrigen Reste R¹ gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus der Gruppe Wasserstoff-, Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester und Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester und Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₅-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphono-oxyrest, Ester und Salz des Phosphono-oxyrests wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R² substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₅-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R² ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R² die bereits genannten Bedeutungen hat und je zwei Reste R¹ paarweise über eine Brücke [-CR³R⁴]_m mit m gleich 2, 3 oder 4 verknüpft sein können und R³ und R⁴ die bereits genannten Bedeutungen haben und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen [-CR³R⁴-] durch Sauerstoff oder einen ggf. mit C₁-C₅-Alkyl- substituierten Iminorest ersetzt sein können.

[0038] Beispiele für Verbindungen, die im erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystem als Mediatoren (Komponente c) eingesetzt werden können, sind 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin, 2,3-Dihydroxy-4-nitrosopyridin, 2,6-Dihydro-

xy-3-nitrosopyridin-4-carbonsäure, 2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin, 3-Hydroxy-2-mercaptopyridin, 2-Hydroxy-3-mercaptopyridin, 2,6-Diamino-3-nitrosopyridin, 2,6-Diamino-3-nitroso-pyridin-4-carbonsäure, 2-Hydroxy-3-nitrosopyridin, 3-Hydroxy-2-nitrosopyridin, 2-Mercapto-3-nitrosopyridin, 3-Mercapto-2-nitrosopyridin, 2-Amino-3-nitrosopyridin, 3-Amino-2-nitrosopyridin, 2,4-Dihydroxy-3-nitrosochinolin, 8-Hydroxy-5-nitrosochinolin, 2,3-Dihydroxy-4-nitrosochinolin, 3-Hydroxy-4-nitrosoisochinolin, 4-Hydroxy-3-nitrosoisochinolin, 8-Hydroxy-5-nitrosoisochinolin sowie Tautomere dieser Verbindungen.

[0039] Als Mediatoren sind bevorzugt 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin, 2, 6-Diamino-3-nitrosopyridin, 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin-4-carbonsäure, 2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin, 2-Hydroxy-3-mercaptopyridin, 2-Mercapto-3-pyridinol, 2,4-Dihydroxy-3-nitrosochinolin, 8-Hydroxy-5-nitrosochinolin, 2,3-Dihydroxy-4-nitrosochinolin sowie Tautomere dieser Verbindungen.

[0040] Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem enthält Mediatoren, die kostengünstiger als die aus dem Stand der Technik bekannten Mediatoren, insbesondere kostengünstiger als HBT sind.

[0041] Darüber hinaus wird bei Einsatz der erfindungsgemäßen Mediatoren eine Steigerung der Delignifizierungsgeschwindigkeit erzielt.

[0042] Als Oxidationskatalysatoren werden im erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystem Enzyme eingesetzt. Im Sinne der Erfindung umfaßt der Begriff Enzym auch enzymatisch aktive Proteine oder Peptide oder prosthetische Gruppen von Enzymen.

[0043] Als Enzym können im erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystem Oxidoreduktasen der Klassen 1.1.1 bis 1.97 gemäß Internationaler Enzym-Nomenklatur, Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (Enzyme Nomenclature, Academic Press, Inc., 1992, S. 24-154) eingesetzt werden.

[0044] Vorzugsweise werden Enzyme der im folgenden genannten Klassen eingesetzt:

[0045] Enzyme der Klasse 1.1, die alle Dehydrogenasen, die auf primäre, sekundäre Alkohole und Semiacetale wirken, umfassen und die als Akzeptoren NAD^+ oder NADP^+ (Subklasse 1.1.1), Cytochrome (1.1.2), Sauerstoff (O_2) (1.1.3), Disulfide (1.1.4), Chinone (1.1.5) oder die andere Akzeptoren haben (1.1.99).

[0046] Aus dieser Klasse sind besonders bevorzugt die Enzyme der Klasse 1.1.5 mit Chinonen als Akzeptoren und die Enzyme der Klasse 1.1.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

[0047] Insbesondere bevorzugt in dieser Klasse ist Cellobiose: quinone-1-oxidoreduktase (1.1.5.1).

[0048] Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.2. Diese Enzymklasse umfaßt solche Enzyme, die Aldehyde zu den korrespondierenden Säuren oder Oxo-Gruppen oxidieren. Die Akzeptoren können NAD^+ , NADP^+ (1.2.1), Cytochrome (1.2.2), Sauerstoff (1.2.3), Sulfide (1.2.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.2.5) oder andere Akzeptoren (1.2.99) sein.

[0049] Besonders bevorzugt sind hier die Enzyme der Gruppe (1.2.3) mit Sauerstoff als Akzeptor.

[0050] Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.3.

[0051] In dieser Klasse sind Enzyme zusammengefaßt, die auf CH-CH-Gruppen des Donors wirken.

[0052] Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD^+ , NADP^+ (1.3.1), Cytochrome (1.3.2), Sauerstoff (1.3.3), Chinone oder verwandte Verbindungen (1.3.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.3.7) oder andere Akzeptoren (1.3.99).

[0053] Besonders bevorzugt ist die Bilirubinoxidase (1.3.3.5).

[0054] Hier sind ebenfalls die Enzyme der Klasse (1.3.3) mit Sauerstoff als Akzeptor und (1.3.5) mit Chinonen etc. als Akzeptor besonders bevorzugt.

[0055] Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.4, die auf CH-NH₂-Gruppen des Donors wirken.

[0056] Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD^+ , NADP^+ (1.4.1), Cytochrome (1.4.2), Sauerstoff (1.4.3), Disulfide (1.4.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.4.7) oder andere Akzeptoren (1.4.99).

[0057] Besonders bevorzugt sind auch hier Enzyme der Klasse 1.4.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

[0058] Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.5, die auf CH-NH-Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD^+ , NADP^+ (1.5.1), Sauerstoff (1.5.3), Disulfide (1.5.4), Chinone (1.5.5) oder andere Akzeptoren (1.5.99).

[0059] Auch hier sind besonders bevorzugt Enzyme mit Sauerstoff (O_2) (1.5.3) und mit Chinonen (1.5.5) als Akzeptoren.

[0060] Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.6, die auf NADH oder NADPH wirken.

[0061] Die Akzeptoren sind hier NADP^+ (1.6.1), Hämproteine (1.6.2), Disulfide (1.6.4), Chinone (1.6.5), NO_2 -Gruppen (1.6.6), und ein Flavin (1.6.8) oder einige andere Akzeptoren (1.6.99).

[0062] Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.6.5 mit Chinonen als Akzeptoren.

[0063] Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.7, die auf andere NO_2 -Verbindungen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Cytochrome (1.7.2), Sauerstoff (O_2) (1.7.3), Eisen-Schwefel-Proteine (1.7.7) oder andere (1.7.99) haben.

[0064] Hier sind besonders bevorzugt die Klasse 1.7.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

[0065] Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.8, die auf Schwefelgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren NAD^+ , NADP^+ (1.8.1), Cytochrome (1.8.2), Sauerstoff (O_2) (1.8.3), Disulfide (1.8.4), Chinone (1.8.5), Eisen-

Schwefel-Proteine (1.8.7) oder andere (1.8.99) haben.

[0066] Besonders bevorzugt ist die Klasse 1.8.3 mit Sauerstoff (O_2) und (1.8.5) mit Chinonen als Akzeptoren.

[0067] Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.9, die auf Hämgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Sauerstoff (O_2) (1.9.3), NO_2 -Verbindungen (1.9.6) und andere (1.9.99) haben.

[0068] Besonders bevorzugt ist hier die Gruppe 1.9.3 mit Sauerstoff (O_2) als Akzeptor (Cytochromoxidasen).

[0069] Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.12, die auf Wasserstoff als Donor wirken.

[0070] Die Akzeptoren sind NAD^+ oder $NADP^+$ (1.12.1) oder andere (1.12.99).

[0071] Desweiteren bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.13 und 1.14 (Oxygenasen).

[0072] Weiterhin sind bevorzugte Enzyme die der Klasse 1.15, die auf Superoxid-Radikale als Akzeptoren wirken.

[0073] Besonders bevorzugt ist hier die Superoxid-Dismutase (1.15.1.1).

[0074] Weiterhin sind bevorzugt Enzyme der Klasse 1.16.

[0075] Als Akzeptoren wirken NAD^+ oder $NADP^+$ (1.16.1) oder Sauerstoff (O_2) (1.16.3).

[0076] Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.16.3.1 (Ferroxidase, z.B. Ceruloplasmin).

[0077] Weiterhin bevorzugte Enzyme sind diejenigen, die der Gruppe 1.17 (Wirkung auf CH_2 -Gruppen, die zu -CHOH- oxidiert werden), 1.18 (Wirkung auf reduziertes Ferredoxin als Donor), 1.19 (Wirkung auf reduziertes Flavodoxin als Donor) und 1.97 (andere Oxidoreduktasen) angehören.

[0078] Weiterhin besonders bevorzugt sind die Enzyme der Gruppe 1.11, die auf ein Peroxid als Akzeptor wirken. Diese einzige Subklasse (1.11.1) enthält die Peroxidasen.

[0079] Besonders bevorzugt sind hier die Cytochrom-C-Peroxidasen (1.11.1.5), Catalase (1.11.1.6), die Peroxydase (1.11.1.6), die Iodid-Peroxidase (1.11.1.8), die Glutathione-Peroxidase (1.11.1.9), die Chlorid-Peroxidase (1.11.1.10), die L-Ascorbat-Peroxidase (1.11.1.11), die Phospholipid-Hydroperoxid-Glutathione-Peroxidase (1.11.1.12), die Mangan-Peroxidase (1.12.1.13), die Diarylpropan-Peroxidase (Ligninase, Lignin-Peroxidase) (1.11.1.14).

[0080] Ganz besonders bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.10, die auf Biphenole und verwandten Verbindungen wirken. Sie katalysieren die Oxidation von Biphenolen und Ascorbaten. Als Akzeptoren fungieren NAD^+ , $NADP^+$ (1.10.1), Cytochrome (1.10.2), Sauerstoff (1.10.3) oder andere (1.10.99).

[0081] Von diesen wiederum sind Enzyme der Klasse 1.10.3 mit Sauerstoff (O_2) als Akzeptor besonders bevorzugt.

[0082] Von den Enzymen dieser Klasse sind die Enzyme Catechol Oxidase (Tyrosinase) (1.10.3.1), L-Ascorbate Oxidase (1.10.3.3), o-A-minophenol Oxidase (1.10.3.4) und Laccase (Benzoldiol: Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2) bevorzugt, wobei die Laccasen (Benzoldiol: Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2) insbesondere bevorzugt sind.

[0083] Die genannten Enzyme sind käuflich erhältlich oder lassen sich nach Standardverfahren gewinnen. Als Organismen zur Produktion der Enzyme kommen beispielsweise Pflanzen, tierische Zellen, Bakterien und Pilze in Betracht. Grundsätzlich können sowohl natürlich vorkommende als auch gentechnisch veränderte Organismen Enzymproduzenten sein. Ebenso sind Teile von einzelligen oder mehrzelligen Organismen als Enzymproduzenten denkbar, vor allem Zellkulturen.

[0084] Für die insbesondere bevorzugten Enzyme, wie die aus der Gruppe 1.11.1 vor allem aber 1.10.3 und insbesondere zur Produktion von Laccasen werden beispielsweise Weißfäulepilze wie Pleurotus, Phlebia und Trametes verwendet.

[0085] Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem umfaßt mindestens ein Oxidationsmittel. Als Oxidationsmittel können beispielsweise Luft, Sauerstoff, Ozon, H_2O_2 , organische Peroxide, Persäuren wie die Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpersäure, Metachlorperoxibenzoesäure, Perchlorsäure, Perborate, Peracetate, Persulfate, Peroxide oder Sauerstoffspezies und deren Radikale wie OH, OOH, Singulett-Sauerstoff, Superoxid (O_2^-), Ozonid, Dioxxygenyl-Kation (O_2^+), Dioxirane, Dioxetane oder Fremy Radikale eingesetzt werden.

[0086] Vorzugsweise werden solche Oxidationsmittel eingesetzt, die entweder durch die entsprechenden Oxidoreduktasen generiert werden können z.B. Dioxirane aus Laccasen plus Carbonylen oder die chemisch den Mediator regenerieren können oder diesen direkt umsetzen können.

[0087] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Substanzen, welche erfindungsgemäß als Mediatoren geeignet sind zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin oder ligninhaltigen Materialien.

[0088] Die Wirksamkeit des Mehrkomponentensystems beim Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen ist häufig nochmals gesteigert, wenn neben den genannten Bestandteilen noch Mg^{2+} Ionen vorhanden sind. Die Mg^{2+} Ionen können beispielsweise als Salz, wie z.B. $MgSO_4$, eingesetzt werden. Die Konzentration liegt im Bereich von 0,1 - 2 mg/g ligninhaltigem Material, vorzugsweise bei 0,2 - 0,6 mg/g.

[0089] In manchen Fällen läßt sich eine weitere Steigerung der Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems dadurch erreichen, daß das Mehrkomponentensystem neben den Mg^{2+} Ionen auch Komplexbildner wie z.B. Ethylendiamintetraessigsäure (ED-TA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Hydroxyethylendiamintriessigsäure (HEDTA), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTMPA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Polyphosphorsäure (PPA) etc. enthält. Die Konzentration liegt im Bereich von 0,2 - 5 mg/g ligninhaltigem Material, vorzugsweise bei 1 - 3 mg.

[0090] Der Einsatz des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems in einem Verfahren zu Behandeln von Lignin

erfolgt beispielsweise dadurch, daß man die jeweils ausgewählten Komponenten a) bis c) gemäß Anspruch 1 gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge mit einer wässrigen Suspension des ligninhaltigen Materials mischt.

[0091] Vorzugsweise wird ein Verfahren unter Einsatz des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft bei Normaldruck bis 10 bar und in einem pH-Bereich von 2 bis 11, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C, vorzugsweise 40 - 95°C, und einer Stoffdichte von 0,5 bis 40 % durchgeführt.

[0092] Ein für den Einsatz von Enzymen bei der Zellstoffbleiche ungewöhnlicher und überraschender Befund ist, daß beim Einsatz des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems eine Steigerung der Stoffdichte eine erhebliche Steigerung der Kappaerniedrigung ermöglicht.

[0093] Aus ökonomischen Gründen bevorzugt wird ein erfindungsgemäßes Verfahren bei Stoffdichten von 8 bis 35 %, besonders bevorzugt 9 bis 15 % durchgeführt.

[0094] Überraschenderweise zeigte sich ferner, daß eine saure Wäsche (pH 2 bis 6, vorzugsweise 4 bis 5) oder Q-Stufe (pH-Wert 2 bis 6, vorzugsweise 4 bis 5) vor der Enzym-Mediatorstufe bei manchen Zellstoffen zu einer erheblichen Kappazahlerniedrigung im Vergleich zur Behandlung ohne diese spezielle Vorbehandlung führt. In der Q-Stufe werden als Chelatbildner die zu diesem Zwecke üblichen Substanzen (wie z.B. EDTA, DTPA) eingesetzt. Sie werden vorzugsweise in Konzentrationen von 0,1 % bis 1 % (w/w bezogen auf trockenen Zellstoff), besonders bevorzugt 0,1 % bis 0,5 % (w/w bezogen auf trockenen Zellstoff), eingesetzt.

[0095] Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise 0,01 bis 100.000 IU Enzym pro g ligninhaltiges Material eingesetzt. Besonders bevorzugt werden 0,1 bis 100 insbesondere bevorzugt werden 1 bis 40 IU Enzym pro g ligninhaltiges Material eingesetzt (1 U entspricht dem Umsatz von 1 µmol 2,2'-Azino-bis(3-ethyl-benzothiazolin-6-sulfonsäure-diammonium salz) (ABTS) / min / ml Enzym

[0096] Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise 0,01 mg bis 100 mg Oxidationsmittel pro g ligninhaltigem Material eingesetzt. Besonders bevorzugt werden 0,01 bis 50 mg Oxidationsmittel pro g ligninhaltigem Material eingesetzt.

[0097] Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise 0,5 bis 80 mg Mediator pro g ligninhaltigem Material eingesetzt. Besonders bevorzugt werden 0,5 bis 40 mg Mediator pro g ligninhaltigem Material eingesetzt.

[0098] Gleichzeitig können Reduktionsmittel zugegeben werden, die zusammen mit den vorhandenen Oxidationsmitteln zur Einstellung eines bestimmten Redoxpotentials dienen.

[0099] Als Reduktionsmittel können Natrium-Bisulfit, Natrium-Dithionit, Ascorbinsäure, Thioverbindungen, Mercaptoverbindungen oder Glutathion etc. eingesetzt werden.

[0100] Die Reaktion läuft beispielsweise bei Laccase unter Luft- oder Sauerstoffzufuhr oder Sauerstoff- bzw. Luftüberdruck ab, bei den Peroxidasen (z.B. Ligninperoxidasen, Manganperoxidasen) mit Wasserstoffperoxid. Dabei können beispielsweise der Sauerstoff auch durch Wasserstoffperoxid + Katalase und Wasserstoffperoxid durch Glucose + GOD oder andere Systeme in situ generiert werden.

[0101] Außerdem können dem System Radikalbildner oder Radikalfänger (Abfangen von beispielsweise OH oder OOH Radikalen) zugesetzt werden. Diese können das Zusammenspiel innerhalb der Red/Ox- und Radikalmediatoren verbessern.

[0102] Der Reaktionslösung können auch weitere Metallsalze zugegeben werden.

[0103] Diese sind im Zusammenwirken mit Chelatbildnern als Radikalbildner oder Red/Ox-Zentren wichtig. Die Salze bilden in der Reaktionslösung Kationen. Solche Ionen sind u.a. Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Cu²⁺, Ca²⁺, Ti³⁺, Ce⁴⁺, Al³⁺.

[0104] Die in der Lösung vorhandenen Chelate können darüber hinaus als Mimicsubstanzen für die Enzyme, beispielsweise für die Laccasen (Kupferkomplexe) oder für die Lignin- oder Manganperoxidasen (Hämkomplexe) dienen. Unter Mimicsubstanzen sind solche Stoffe zu verstehen, die die prosthetischen Gruppen von (hier) Oxidoreduktasen simulieren und z.B. Oxidationsreaktionen katalysieren können.

[0105] Weiterhin kann dem Reaktionsgemisch NaOCl zugesetzt werden. Diese Verbindung kann im Zusammenspiel mit Wasserstoffperoxid Singuletsauerstoff bilden.

[0106] Schließlich ist es auch möglich, unter Einsatz von Detergentien zu arbeiten. Als solche kommen nicht-ionische, anionische, kationische und amphotere Tenside in Betracht. Die Detergentien können die Penetration der Enzyme und Mediatoren in die Faser verbessern.

[0107] Ebenso kann es für die Reaktion förderlich sein, Polysaccharide und/oder Proteine zuzusetzen. Hier sind insbesondere als Polysaccharide Glucane, Mannane, Dextrane, Lävane, Pektine, Alginate oder Pflanzengummis und/oder eigene von den Pilzen gebildete oder in der Mischkultur mit Hefen produzierte Polysaccharide und als Proteine Gelantine und Albumin zu nennen.

[0108] Diese Stoffe dienen hauptsächlich als Schutzkolloide für die Enzyme.

[0109] Weitere Proteine, die zugesetzt werden können, sind Proteasen wie Pepsin, Bromelin, Papain usw.. Diese können u.a. dazu dienen, durch den Abbau des im Holz vorhandenen Extensins C, hydroxyprolinreiches Protein, einen besseren Zugang zum Lignin zu erreichen.

[0110] Als weitere Schutzkolloide kommen Aminosäuren, Einfachzucker, Oligomierzucker, PEG-Typen der verschie-

densten Molekulargewichte, Polyethylenoxide, Polyethylenimine und Polydimethylsiloxane in Frage.

[0111] Das erfindungsgemäße Verfahren kann nicht nur bei der Delignifizierung (Bleiche) von Sulfat-, Sulfit-, Organosol-, o.a. Zellstoffen und von Holzstoffen eingesetzt werden, sondern auch bei der Herstellung von Zellstoffen allgemein, sei es aus Holz- oder Einjahrespflanzen, wenn eine Defibrillierung durch die üblichen Kochverfahren (verbunden eventuell mit mechanischen Verfahren oder Druck) d.h. eine sehr schonende Kochung bis zu Kappazahlen, die im Bereich von ca. 50 - 120 Kappa liegen können, gewährleistet ist.

[0112] Bei der Bleiche von Zellstoffen wie auch bei der Herstellung von Zellstoffen kann die Behandlung mehrfach wiederholt werden, entweder nach Wäsche und Extraktion des behandelten Stoffes mit NaOH oder ohne diese Zwischenschritte. Dies führt zu noch wesentlich weiter reduzierbaren Kappawerten und zu erheblichen Weißsteigerungen. Ebenso kann vor der Enzym/Mediatorbehandlung eine O₂-Stufe eingesetzt werden oder auch wie bereits erwähnt eine saure Wäsche oder Q-Stufe (Chelatstufe) ausgeführt werden.

[0113] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

Enzymatische Bleiche mit 8-Hydroxy-5-nitrosochinolin und Softwood Sulfatzellstoff

[0114] 5 g atro Zellstoff (Softwood O₂ delignifiziert), Stoffdichte 30% (ca. 17 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:

A) 20 ml Leitungswasser werden mit 65,3 mg 8-Hydroxy-5-nitrosochinolin unter Rühren versetzt, der pH-Wert mit 0,5 mol/l H₂SO₄-Lsg. so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffs und des Enzyms pH 4,5 resultiert.

B) 5 ml Leitungswasser werden mit der Menge Laccase von Trametes versicolor versetzt, daß eine Aktivität von 15 U (1 U = Umsatz von 1 µmol ABTS/min/ml Enzym) pro g Zellstoff resultiert.

Die Lösungen A und B werden zusammen gegeben und auf 33 ml aufgefüllt.

Nach Zugabe des Zellstoffes wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.

Danach wird der Stoff in eine auf 45°C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1 - 10 bar Sauerstoffüberdruck für 1 - 4 Stunden inkubiert.

Danach wird der Stoff über einem Nylonsieb (30 µm) gewaschen und 1 Stunde bei 60°C, 2% Stoffdichte und 8% NaOH pro g Zellstoff extrahiert.

Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt. Ergebnis vergl. Tabelle 1

Beispiel 2

Enzymatische Bleiche mit 2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin und Softwood Sulfatzellstoff

[0115] 5 g atro Zellstoff (Softwood O₂ delignifiziert), Stoffdichte 30% (ca. 17 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:

A) 20 ml Leitungswasser werden mit 61,2 mg 2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin unter Rühren versetzt, der pH-Wert mit 0,5 mol/l H₂SO₄-Lsg. so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffs und des Enzyms pH 4,5 resultiert.

B) 5 ml Leitungswasser werden mit der Menge Laccase von Trametes versicolor versetzt, daß eine Aktivität von 15 U (1 U = Umsatz von 1 µmol ABTS/min/ml Enzym) pro g Zellstoff resultiert.

Die Lösungen A und B werden zusammen gegeben und auf 33 ml aufgefüllt.

Nach Zugabe des Zellstoffes wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.

Danach wird der Stoff in eine auf 45°C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1 - 10 bar Sauerstoffüberdruck für 1 - 4 Stunden inkubiert.

Danach wird der Stoff über einem Nylonsieb (30 µm) gewaschen und 1 Stunde bei 60°C, 2% Stoffdichte und 8% NaOH pro g Zellstoff extrahiert.

Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt. Ergebnis vergl. Tabelle 1

Beispiel 3

Enzymatische Bleiche mit 3-Hydroxy-2-mercaptopyridin und Softwood Sulfatzellstoff

[0116] 5 g atro Zellstoff (Softwood O₂ delignifiziert), Stoffdichte 30% (ca. 17 g feucht) werden zu folgenden Lösungen

gegeben:

A) 20 ml Leitungswasser werden mit 47,7 mg 3-Hydroxy-2-mercaptopyridin unter Rühren versetzt, der pH-Wert mit 0,5 mol/l H_2SO_4 -Lsg. so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffs und des Enzyms pH 4,5 resultiert.

B) 5 ml Leitungswasser werden mit der Menge Laccase von *Trametes versicolor* versetzt, daß eine Aktivität von 15 U (1 U = Umsatz von 1 μmol ABTS/min/ml Enzym) pro g Zellstoff resultiert.

Die Lösungen A und B werden zusammen gegeben und auf 33 ml aufgefüllt.

Nach Zugabe des Zellstoffes wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.

Danach wird der Stoff in eine auf 45°C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1 - 10 bar Sauerstoffüberdruck für 1 - 4 Stunden inkubiert.

Danach wird der Stoff über einem Nylonsieb (30 μm) gewaschen und 1 Stunde bei 60°C, 2% Stoffdichte und 8% NaOH pro g Zellstoff extrahiert.

Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt. Ergebnis vergl. Tabelle 1

Beispiel 4

Enzymatische Bleiche mit 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin-4-carbonsäure und Softwood Sulfatzellstoff

[0117] 5 g atro Zellstoff (Softwood O_2 delignifiziert), Stoffdichte 30% (ca. 17 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:

A) 20 ml Leitungswasser werden mit 69,1 mg 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin-4-carbonsäure unter Rühren versetzt, der pH-Wert mit 0,5 mol/l H_2SO_4 -Lsg. so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffs und des Enzyms pH 4,5 resultiert.

B) 5 ml Leitungswasser werden mit der Menge Laccase von *Trametes versicolor* versetzt, daß eine Aktivität von 15 U (1 U = Umsatz von 1 μmol ABTS/min/ml Enzym) pro g Zellstoff resultiert.

Die Lösungen A und B werden zusammen gegeben und auf 33 ml aufgefüllt.

Nach Zugabe des Zellstoffes wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.

Danach wird der Stoff in eine auf 45°C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1 - 10 bar Sauerstoffüberdruck für 1 - 4 Stunden inkubiert.

Danach wird der Stoff über einem Nylonsieb (30 μm) gewaschen und 1 Stunde bei 60°C, 2% Stoffdichte und 8% NaOH pro g Zellstoff extrahiert.

Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt. Ergebnis vergl. Tabelle 1

Beispiel 5

Enzymatische Bleiche mit 2,6-Diamino-3-nitrosopyridin und Softwood Sulfatzellstoff

[0118] 5 g atro Zellstoff (Softwood O_2 delignifiziert), Stoffdichte 30% (ca. 17 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:

A) 20 ml Leitungswasser werden mit 51,8 mg 2,6-Diamino-3-nitrosopyridin unter Rühren versetzt, der pH-Wert mit 0,5 mol/l H_2SO_4 -Lsg. so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffs und des Enzyms pH 4,5 resultiert.

B) 5 ml Leitungswasser werden mit der Menge Laccase von *Trametes versicolor* versetzt, daß eine Aktivität von 15 U (1 U = Umsatz von 1 μmol ABTS/min/ml Enzym) pro g Zellstoff resultiert.

Die Lösungen A und B werden zusammen gegeben und auf 33 ml aufgefüllt.

Nach Zugabe des Zellstoffes wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.

Danach wird der Stoff in eine auf 45°C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1 - 10 bar Sauerstoffüberdruck für 1 - 4 Stunden inkubiert.

Danach wird der Stoff über einem Nylonsieb (30 μm) gewaschen und 1 Stunde bei 60°C, 2% Stoffdichte und 8% NaOH pro g Zellstoff extrahiert.

Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt. Ergebnis vergl. Tabelle 1

Beispiel 6**Enzymatische Bleiche mit 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin und Softwood Sulfatzellstoff**

[0119] 5 g atro Zellstoff (Softwood O₂ delignifiziert), Stoffdichte 30% (ca. 17 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:

A) 20 ml Leitungswasser werden mit 52,6 mg 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin unter Rühren versetzt, der pH-Wert mit 0,5 mol/l H₂SO₄-Lsg. so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffs und des Enzyms pH 4,5 resultiert.

B) 5 ml Leitungswasser werden mit der Menge Laccase von *Trametes versicolor* versetzt, daß eine Aktivität von 15 U (1 U = Umsatz von 1 µmol ABTS/min/ml Enzym) pro g Zellstoff resultiert.

Die Lösungen A und B werden zusammen gegeben und auf 33 ml aufgefüllt.

Nach Zugabe des Zellstoffes wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.

Danach wird der Stoff in eine auf 45°C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1 - 10 bar Sauerstoffüberdruck für 1 - 4 Stunden inkubiert.

Danach wird der Stoff über einem Nylonsieb (30 µm) gewaschen und 1 Stunde bei 60°C, 2% Stoffdichte und 8% NaOH pro g Zellstoff extrahiert.

Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt. Ergebnis vergl. Tabelle 1

Beispiel 7**Enzymatische Bleiche mit 2,4-Dihydroxy-3-nitrosochinolin und Softwood Sulfatzellstoff**

[0120] 5 g atro Zellstoff (Softwood O₂ delignifiziert), Stoffdichte 30% (ca. 17 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:

A) 20 ml Leitungswasser werden mit 71,3 mg 2,4-Dihydroxy-3-nitrosochinolin unter Rühren versetzt, der pH-Wert mit 0,5 mol/l H₂SO₄-Lsg. so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffs und des Enzyms pH 4,5 resultiert.

B) 5 ml Leitungswasser werden mit der Menge Laccase von *Trametes versicolor* versetzt, daß eine Aktivität von 15 U (1 U = Umsatz von 1 µmol ABTS/min/ml Enzym) pro g Zellstoff resultiert.

Die Lösungen A und B werden zusammen gegeben und auf 33 ml aufgefüllt.

Nach Zugabe des Zellstoffes wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.

Danach wird der Stoff in eine auf 45°C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1 - 10 bar Sauerstoffüberdruck für 1 - 4 Stunden inkubiert.

Danach wird der Stoff über einem Nylonsieb (30 µm) gewaschen und 1 Stunde bei 60°C, 2% Stoffdichte und 8% NaOH pro g Zellstoff extrahiert.

Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt. Ergebnis vergl. Tabelle 1

Tabelle 1

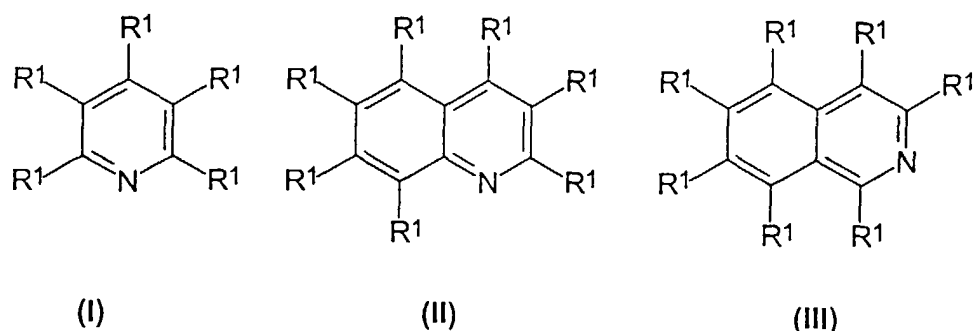
Ergebnisse Beispiel 1 bis 7: Enzymdosage jeweils 15 U/g Zellstoff, Inkubationszeit jeweils 2 h.		
Substanz	Mediator dosage [mg/5g Zellstoff]	Ligninabbau [%]
8-Hydroxy-5-nitrosochinolin	65,3	11,6
2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin	52,6	22,7
2-Mercapto-3-pyridinol	47,7	13,4
2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin -4-carbonsäure	69,1	15,1
2,6-Diamino-3-nitrosopyridin	51,8	9,4
2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin	52,6	20,8
3-Nitrosochinolin-2,4-diol	71,3	38,8

Patentansprüche

1. Mehrkomponentensystem zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin oder ligninhaltigen Materialien enthaltend

- a. mindestens ein Enzym und
- b. mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel und
- c. mindestens einen Mediator, dadurch gekennzeichnet, daß der Mediator ausgewählt ist aus der Gruppe Hydroxypyridine, Aminopyridine, Hydroxychinoline, Aminochinoline, Hydroxyisochinoline, Aminoisochinoline, mit zu den Hydroxy- oder Aminogruppen ortho- oder para-ständigen Nitroso- oder Mercaptosubstituenten, Tautomere der genannten Verbindungen sowie deren Salze, Ether und Ester.

2. Mehrkomponentensystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator (Komponente c) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II) oder (III)



sowie deren Tautomere, Salze, Ether oder Ester vorhanden ist, wobei in den Formeln (I), (II) oder (III) zwei zueinander ortho- oder para- ständige Reste R¹ Hydroxy- und Nitroso- oder Hydroxy- und Mercapto- oder Nitroso- und Aminoreste bedeuten und die übrigen Reste R¹ gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus der Gruppe Wasserstoff-, Halogen-, Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester und Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester und Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphono-oxyrest, Ester und Salz des Phosphonooxyrests und wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R² substituiert sein können und

die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkylreste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R² ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R² gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxyrest oder C₁-C₅-Alkylcarbonylrest bedeutet und

je zwei Reste R¹ oder zwei Reste R² oder R¹ und R² paarweise über eine Brücke [-CR³R⁴]_m mit m gleich 1, 2, 3 oder 4 verknüpft sein können und

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxyrest oder C₁-C₅-Alkylcarbonylrest bedeuten und

eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen [-CR³R⁴-] durch Sauerstoff, Schwefel oder einen ggf. mit C₁-C₅-Alkyl- substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen [-CR³R⁴-] durch eine Gruppe [-CR³=R⁴-] ersetzt sein können.

3. Mehrkomponentensystem gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin, 2,3-Dihydroxy-4-nitrosopyridin, 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin-4-carbonsäure, 2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin, 3-Hydroxy-2-mercaptopyridin, 2-Hydroxy-3-mercaptopyridin, 2,6-Diamino-3-nitrosopyridin, 2,6-Diamino-3-nitroso-pyridin-4-carbonsäure, 2-Hydroxy-3-nitrosopyridin, 3-Hydroxy-2-nitrosopyridin, 2-Mercapto-3-nitrosopyridin, 3-Mercapto-2-nitrosopyridin, 2-Amino-3-nitrosopyridin, 3-Amino-2-nitrosopyridin, 2,4-Dihydroxy-3-nitrosochinolin, 8-Hydroxy-5-nitrosoisochinolin, 2,3-Dihydroxy-4-nitrosochinolin, 3-Hydroxy-4-nitrosoisochinolin, 4-Hydroxy-3-nitrosoisochinolin, 8-Hydroxy-5-nitrosoisochinolin und Tautomere der genannten Verbindungen eingesetzt wird.

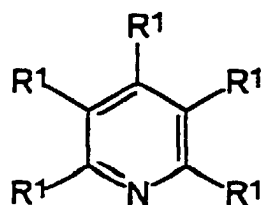
4. Mehrkomponentensystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator min-

destens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin, 2,3-Dihydroxy-4-nitrosopyridin, 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin-4-carbonsäure, 2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin, 3-Hydroxy-2-mercaptopyridin, 2-Hydroxy-3-mercaptopyridin, 2,6-Diamino-3-nitrosopyridin, 2,6-Diamino-3-nitroso-pyridin-4-carbonsäure, 2-Hydroxy-3-nitrosopyridin, 3-Hydroxy-2-nitrosopyridin, 2-Mercapto-3-nitrosopyridin, 3-Mercapto-2-nitrosopyridin, 2-Amino-3-nitrosopyridin, 3-Amino-2-nitrosopyridin, 2,4-Dihydroxy-3-nitrosochinolin, 8-Hydroxy-5-nitrosochinolin, 2,3-Dihydroxy-4-nitrosochinolin, 3-Hydroxy-4-nitrosoisochinolin, 4-Hydroxy-3-nitrosoisochinolin und 8-Hydroxy-5-nitrosoisochinolin und Tautomere dieser Verbindungen eingesetzt wird.

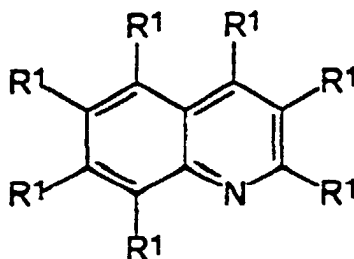
5. Mehrkomponentensystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzym Laccase eingesetzt wird.
6. Mehrkomponentensystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel Luft, Sauerstoff, Ozon, H_2O_2 , organische Peroxide, Persäuren wie die Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpetersäure, Metachlorperoxibenzoesäure, Perchlorsäure, Perborate, Peracetate, Persulfate, Peroxide oder Sauerstoffspezies und deren Radikale wie $OH^\cdot$, $OOH^\cdot$, Singulett-Sauerstoff, Superoxid ($O_2^\cdot$), Ozonid, Dioxygenyl-Kation (O_2^+), Dioxirane, Dioxetane oder Fremy Radikale eingesetzt werden.
7. Verfahren zum Behandeln von Lignin, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweiligen Komponenten a) bis c) wie in Anspruch 1 genannt gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge mit einer wässrigen Suspension des ligninhaltigen Materials gemischt werden.
8. Verwendung von Mediatoren wie in Anspruch 1 als Komponente c genannt zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin oder ligninhaltigen Materialien.

Claims

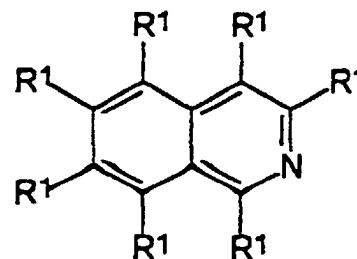
1. Multi-component system for modifying, degrading or bleaching lignin, lignin-containing materials, comprising
 - a. at least one enzyme and
 - b. at least one suitable oxidizing agent and
 - c. at least one mediator, characterized in that the mediator is chosen from the group consisting of hydroxypyridines, aminopyridines, hydroxyquinolines, aminoquinolines, hydroxyisoquinolines and aminoisoquinolines, having nitroso or mercapto substituents ortho or para to the hydroxyl or amino groups, tautomers of the said compounds and salts, ethers and esters thereof.
2. Multi-component system according to Claim 1, characterized in that, as the mediator (component c), at least one compound chosen from the group consisting of compounds of the general formula (I), (II) or (III)



(I)



(II)



(III)

and tautomers, salts, ethers or esters thereof is present, where, in the formulae (I), (II) or (III), two radicals R^1 which are ortho or para to one another are a hydroxyl and nitroso radical or a hydroxyl and mercapto radical or a nitroso radical and an amino radical and the remaining radicals R^1 are identical or different and are chosen from the group consisting of a hydrogen, halogen, hydroxyl, mercapto, formyl, cyano, carbamoyl or carboxyl radical, an ester and salt of the carboxyl

radical, a sulphony radical, an ester and salt of the sulphony radical, a sulphamoyl, nitro, nitroso, amino, phenyl, aryl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₅-alkoxy, C₁-C₁₀-carbonyl, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phospho, phosphono or phosphono-oxy radical and an ester and salt of the phosphonooxy radical, and where carbamoyl, sulphamoyl, amino, mercapto and phenyl radicals can be unsubstituted or mono- or polysubstituted by a radical R² and the aryl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₅-alkoxy, C₁-C₁₀-carbonyl and carbonyl-C₁-C₆-alkyl radicals can be saturated or unsaturated, branched or unbranched and can be mono- or polysubstituted by a radical R²,

characterized in that

R² is identical or different and is a hydroxyl, formyl, cyano or carboxyl radical, an ester or salt of the carboxyl radical or a carbamoyl, sulphony, sulphamoyl, nitro, nitroso, amino, phenyl, C₁-C₅-alkyl or C₁-C₅-alkoxy radical or a C₁-C₅-alkylcarbonyl radical, and in each case two radicals R¹ or two radicals R² or R¹ and R² can be linked in pairs via a bridge [-CR³R⁴-]_m, where m is 1, 2, 3 or 4, and R³ and R⁴ are identical or different and are a carboxyl radical, an ester or salt of the carboxyl radical or a phenyl, C₁-C₅-alkyl or C₁-C₅-alkoxy radical or a C₁-C₅-alkylcarbonyl radical, and one or more non-adjacent groups [-CR³R⁴-] can be replaced by oxygen, sulphur or an imino radical which is optionally substituted by C₁-C₅-alkyl, and two adjacent groups [-CR³R⁴-] can be replaced by a group [-CR³=CR⁴-].

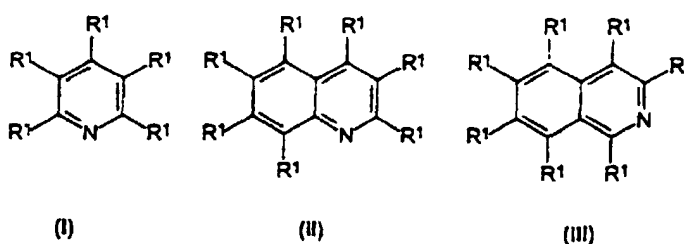
3. Multi-component system according to one of Claims 1 or 2, characterized in that the mediator employed is at least one compound selected from the group 2,6-dihydroxy-3-nitrosopyridine, 2,3-dihydroxy-4-nitrosopyridine, 2,6-dihydroxy-3-nitrosopyridine-4-carboxylic acid, 2,4-dihydroxy-3-nitrosopyridine, 3-hydroxy-2-mercaptopyridine, 2-hydroxy-3-mercaptopyridine, 2,6-diamino-3-nitrosopyridine, 2,6-diamino-3-nitrosopyridine-4-carboxylic acid, 2-hydroxy-3-nitrosopyridine, 3-hydroxy-2-nitrosopyridine, 2-mercapto-3-nitrosopyridine, 3-mercapto-2-nitrosopyridine, 2-amino-3-nitrosopyridine, 3-amino-2-nitrosopyridine, 2,4-dihydroxy-3-nitrosoquinoline, 8-hydroxy-5-nitrosoquinoline, 2,3-dihydroxy-4-nitrosoquinoline, 3-hydroxy-4-nitrosoisoquinoline, 4-hydroxy-3-nitrosoisoquinoline, 8-hydroxy-5-nitrosoisoquinoline, and tautomers of the compounds mentioned.
4. A multi-component system according to one of Claims 1 to 3, characterized in that the mediator employed is at least one compound selected from the group 2,6-dihydroxy-3-nitrosopyridine, 2,3-dihydroxy-4-nitrosopyridine, 2,6-dihydroxy-3-nitrosopyridine-4-carboxylic acid, 2,4-dihydroxy-3-nitrosopyridine, 3-hydroxy-2-mercaptopyridine, 2-hydroxy-3-mercaptopyridine, 2,6-diamino-3-nitrosopyridine, 2,6-diamino-3-nitrosopyridine-4-carboxylic acid, 2-hydroxy-3-nitrosopyridine, 3-hydroxy-2-nitrosopyridine, 2-mercapto-3-nitrosopyridine, 3-mercapto-2-nitrosopyridine, 2-amino-3-nitrosopyridine, 3-amino-2-nitrosopyridine, 2,4-dihydroxy-3-nitrosoquinoline, 8-hydroxy-5-nitrosoquinoline, 2,3-dihydroxy-4-nitrosoquinoline, 3-hydroxy-4-nitrosoisoquinoline, 4-hydroxy-3-nitrosoisoquinoline and 8-hydroxy-5-nitrosoisoquinoline, and tautomers of these compounds.
5. Multi-component system according to one of Claims 1 to 4, characterized in that laccase is employed as the enzyme.
6. A multi-component system according to one of Claims 1 to 5, characterized in that air, oxygen, ozone, H₂O₂, organic peroxides, peracids, such as peracetic acid, performic acid, persulphuric acid, pernitric acid, metachloroperoxybenzoic acid or perchloric acid, a perborate, a peracetate, a persulphate, a peroxide or an oxygen species and free radicals thereof, such as OH[•], OOH[•], singlet oxygen, superoxide (O₂^{•-}), ozonide or the dioxygenyl cation (O₂⁺), a dioxirane, a dioxetane or a Fremy radical is employed as the oxidizing agent.
7. Process for treatment of lignin, the particular components a) to c), as mentioned in claim 1, are mixed simultaneously or in any desired sequence with an aqueous suspension of the lignin-containing material.
8. Use of mediators as mentioned in Claim 1 as component c for modifying, degrading or bleaching lignin or lignin-containing materials.

Revendications

1. Système à composants multiples pour modifier, décomposer ou blanchir de la lignine ou des matériaux contenant de la lignine, contenant

a. au moins une enzyme, et
 b. au moins un oxydant approprié, et
 c. au moins un médiateur, caractérisé en ce que le médiateur est sélectionné parmi le groupe des hydroxypyridines, aminopyridines, hydroxyquinoléines, aminoquinoléines, hydroxy-isoquinoléines, amino-isoquinoléines, avec des substituants nitroso ou mercapto en position ortho ou para par rapport aux groupements hydroxy ou amino, des tautomères des composés cités ainsi que leurs sels, éthers et esters.

2. Système à composants multiples suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, comme médiateur (composant c) au moins un composé sélectionné parmi le groupe des composés de formule générale (I), (II) ou (III)



ainsi que leurs tautomères, sels, éthers ou esters est présent, deux radicaux R^1 en position ortho ou para l'un par rapport à l'autre signifiant, dans les formules (I), (II) ou (III), un radical hydroxy et nitroso ou un radical hydroxy et mercapto ou un radical nitroso et un radical amino et les autres radicaux R^1 étant identiques ou différents et étant sélectionnés parmi le groupe d'un radical hydrogène, halogène, hydroxy, mercapto, formyle, cyano, carbamoyle, carboxy, ester et sel du radical carboxy, radical sulfono, ester et sel du radical sulfono, radical sulfamoyle, nitro, nitroso, amino, phényle, aryl(alkyle en C_1-C_5), alkyle en C_1-C_{12} , alcoxy en C_1-C_5 , carbonyle en C_1-C_{10} , carbonyl(alkyle en C_1-C_6), phospho, phosphono, phosphono-oxy, ester et sel du radical phosphono-oxy, et

les radicaux carbamoyle, sulfamoyle, amino, mercapto et phényle pouvant être non substitués ou substitués une ou plusieurs fois par un radical R^2 , et

les radicaux aryl(alkyle en C_1-C_5), alkyle en C_1-C_{12} , alcoxy en C_1-C_5 , carbonyle en C_1-C_{10} , carbonyl(alkyle en C_1-C_6) pouvant être saturés ou insaturés, ramifiés ou non ramifiés et pouvant être substitués une ou plusieurs fois par un radical R^2 ,

R^2 étant identique ou différent et signifiant un radical hydroxy, formyle, cyano, carboxy, un ester ou un sel du radical carboxy, un radical carbamoyle, sulfono, sulfamoyle, nitro, nitroso, amino, phényle, alkyle en C_1-C_5 , alcoxy en C_1-C_5 ou un radical (alkyle en C_1-C_5)carbonyle, et

chaque fois deux radicaux R^1 ou deux radicaux R^2 ou R^1 et R^2 pouvant être liés par paire par un pont $[-CR^3R^4-]_m$ avec m valant 1, 2, 3 ou 4, et

R^3 et R^4 étant identiques ou différents et signifiant un radical carboxy, un ester ou un sel du radical carboxy, un radical phényle, alkyle en C_1-C_5 , alcoxy en C_1-C_5 ou un radical (alkyle en C_1-C_5)carbonyle, et

un ou plusieurs des groupements non adjacents $[-CR^3R^4-]$ pouvant être remplacés par un oxygène, un soufre ou un radical imino le cas échéant substitué par un alkyle en C_1-C_5 et deux groupements $[-CR^3R^4-]$ adjacents pouvant être remplacés par un groupement $[-CR^3=R^4-]$.

3. Système à composants multiples suivant l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme médiateur au moins un composé, sélectionné parmi le groupe 2,6-dihydroxy-3-nitrosopyridine, 2,3-dihydroxy-4-nitrosopyridine, acide 2,6-dihydroxy-3-nitrosopyridine-4-carboxylique, 2,4-dihydroxy-3-nitrosopyridine, 3-hydroxy-2-mercaptopyridine, 2-hydroxy-3-mercaptopyridine, 2,6-diamino-3-nitrosopyridine, acide 2,6-diamino-3-nitrosopyridine-4-carboxylique, 2-hydroxy-3-nitrosopyridine, 3-hydroxy-2-nitrosopyridine, 2-mercapto-3-nitrosopyridine, 3-mercapto-2-nitrosopyridine, 2-amino-3-nitrosopyridine, 3-amino-2-nitrosopyridine, 2,4-dihydroxy-3-nitrosoqui-

noléine, 8-hydroxy-5-nitrosoquinoléine, 2,3-dihydroxy-4-nitrosoquinoléine, 3-hydroxy-4-nitroso-isoquinoléine, 4-hydroxy-3-nitroso-isoquinoléine, 8-hydroxy-5-nitroso-isoquinoléine et tautomères des composés cités.

4. Système à composants multiples suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise comme médiateur au moins un composé sélectionné parmi le groupe 2,6-dihydroxy-3-nitrosopyridine, 2,3-dihydroxy-4-nitrosopyridine, acide 2,6-dihydroxy-3-nitrosopyridine-4-carboxylique, 2,4-dihydroxy-3-nitrosopyridine, 3-hydroxy-2-mercaptopyridine, 2-hydroxy-3-mercaptopyridine, 2,6-diamino-3-nitrosopyridine, acide 2,6-diamino-3-nitrosopyridine-4-carboxylique, 2-hydroxy-3-nitrosopyridine, 3-hydroxy-2-nitrosopyridine, 2-mercapto-3-nitrosopyridine, 3-mercapto-2-nitrosopyridine, 2-amino-3-nitrosopyridine, 3-amino-2-nitrosopyridine, 2,4-dihydroxy-3-nitrosoquinoléine, 8-hydroxy-5-nitrosoquinoléine, 2,3-dihydroxy-4-nitrosoquinoléine, 3-hydroxy-4-nitroso-isoquinoléine, 4-hydroxy-3-nitroso-isoquinoléine et 8-hydroxy-5-nitroso-isoquinoléine et tautomères de ces composés.
5. Système à composants multiples suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on utilise comme enzyme de la laccase.
6. Système à composants multiples suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise comme oxydant de l'air, de l'oxygène, de l'ozone, du H_2O_2 , des peroxydes organiques, des peracides comme l'acide peracétique, l'acide performique, l'acide persulfurique, l'acide pernitrique, l'acide métachloroperoxybenzoïque ou l'acide perchlorhydrique, des perborates, des peracétates, des persulfates, des peroxydes ou des espèces oxygénées et leurs radicaux tels que $OH^\cdot$, $OOH^\cdot$, l'oxygène à l'état singulet, le superoxyde ($O_2^{\cdot-}$), l'ozonide, le cation dioxygényle (O_2^+), des dioxiranes, des dioxétanes ou des radicaux de Fremy.
7. Procédé pour traiter de la lignine, caractérisé en ce que les composants respectifs a) à c) tels que cités à la revendication 1, sont mélangés, simultanément ou dans un ordre quelconque avec une suspension aqueuse du matériau contenant de la lignine.
8. Utilisation de médiateurs tels que cités à la revendication 1 en tant que composant c pour modifier, décomposer ou blanchir de la lignine ou des matériaux contenant de la lignine.