



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 410 321 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 1380/98
(22) Anmeldetag: 11.08.1998
(42) Beginn der Patentedauer: 15.08.2002
(45) Ausgabetag: 25.03.2003

(51) Int. Cl.⁷: **C12P 19/18**

(56) Entgegenhaltungen:
US 4477568 US 4835105 WO 93/10255

(73) Patentinhaber:
ZUCKERFORSCHUNG TULLN
GESELLSCHAFT M.B.H.
A-3430 TULLN, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CYCLODEXTRIN

AT 410 321 B

(57) Es wird vorgeschlagen, bei einem Verfahren zur Herstellung von Cyclodextrin aus Amylopektin-Stärke durch Einwirkung von Cyclodextrin-Glycosyltransferase Amylopektin-Kartoffelstärke als Stärke-Ausgangsmaterial einzusetzen.

Dieses Stärke-Ausgangsmaterial vereinigt die positiven Wirkungen der Amylopektin-Stärke mit denen der Kartoffelstärke und zeichnet sich u.a. durch geringen Lipid- und Proteingehalt und daher größere Reinheit aus. Die Ausbeute an Cyclodextrinen ist überraschend hoch.

Besonders vorteilhaft ist der Einsatz von Amylopektin-Kartoffelstärke aus Kartoffeln, die hinsichtlich Amyloseinhibierung gentechnisch verändert wurden. Auf diese Weise kann Cyclodextrin deutlich kostengünstiger hergestellt werden als bisher und wird somit erstmals für technische Verfahren in größerem Maßstab einsetzbar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Cyclodextrin aus Amylopektin-Stärke durch Einwirkung von Cyclodextrin-Glycosyltransferase (CGTase, auch Cyclodextrin-Transglycosylase genannt, EC Nr. 2.4.1.19).

Unter Cyclodextrinen versteht man eine Gruppe von Substanzen, deren Moleküle aus mehreren Anhydroglucoseeinheiten mit zyklisch verknüpften alpha-1,4-glucosidischen Bindungen bestehen, wobei das kleinste Cyclodextrin, alpha-Cyclodextrin, 6 Glucoseeinheiten enthält. Nach der Anzahl der im entstehenden Ring enthaltenden Anhydroglucoseeinheiten unterscheidet man außerdem noch beta- und gamma-Cyclodextrin. beta-Cyclodextrin ist das thermodynamisch begünstigte Reaktionsprodukt bei der Umwandlung von Stärke in Cyclodextrin mit Hilfe von CGTase. Bevorzugt für technische Verwendungen sind die höherringigen Cyclodextrine.

Die aus üblichem Getreide oder natürlichen Kartoffeln gewonnenen Stärken stellen ein Gemisch aus den beiden Stärkeformen Amylopektin und Amylose dar. Amylose und Amylopektin sind ihrerseits wieder keine einheitlichen Substanzen, sondern sind Gemische von Polymeren mit unterschiedlichen Molekulargewichten und unterschiedlichen Glucose-Bindungen. Amylose besteht im wesentlichen aus unverzweigten Polysacchariden, in denen die Glucose in alpha-1,4-Bindung vorliegt. Amylopektin hingegen ist ein stark verzweigtes Glucosepolymer, bei dem die Glucoseeinheiten neben den alpha-1,4-Bindungen an den Verzweigungsstellen in 1,6-Bindung enthalten sind. Es hat sich gezeigt, dass Amylopektin stabilere Lösungen als Amylose ergibt, da Amylose zu unerwünschter Retrogradation, d.h. einem Wiederzusammenschluß bereits voneinander getrennter Ketten, neigt.

Die üblichen natürlichen Stärken enthalten unabhängig von der Pflanzenart, aus der sie gewonnen wurden, 15 % bis 30 % Amylose. Nur Maissorten des sogenannten Waxy-Typs liefern eine Stärke, die fast ausschließlich aus Amylopektin besteht. In seltenen Fällen kann eine amylopektinreiche Stärke auch aus sogenanntem Wachsreis oder aus Wachsgerste gewonnen werden.

Amylose und Amylopektin können durch chemische Verfahren voneinander getrennt werden. Doch sind diese Verfahren zu aufwendig und daher zu kostenintensiv, um die entstehende Amylopektin-Stärke für technische Zwecke einzusetzen. Somit hat sich Wachsmaisstärke höchstens im Lebensmittelbereich für manche Verwendungen durchgesetzt, wo sie ein angenehmeres Mundgefühl als gewöhnliche Stärke bewirkt.

Unter Amylopektin-Stärke wird im vorliegenden Fall eine Stärke verstanden, deren Amylopektingehalt über 90 Gew.-%, vorzugsweise über 95 %, beträgt.

Die Ermittlung des Amylosegehalts bzw. des Amylopektingehalts einer Stärke erfolgt nach: J.H.M. Hovenkamp-Hermelink, J.N. DeVries, F. Adamse, E. Jacobsen, W. Witholt und W.J. Feenstra, "Rapid estimation of the amylose amylopectin ratio in small amounts of tuber and leave tissue of the potato", Potatoe Res. 31, (1988), 241-246.

Das Enzym Cyclodextrin-Glycosyltransferase (EC Nr. 2.4.1.19) wird durch Züchtung von Mikroorganismen, die dieses Enzym produzieren, und Gewinnung des Enzyms aus der Fermentationsbrühe hergestellt. B. macerans ist ein Beispiel eines solchen Mikroorganismus.

Die Cyclodextrine bilden auf Grund des in ihrem Inneren vorliegenden Hohlraums Einschlußverbindungen oder Komplexe mit verschiedenen kleineren Molekülen oder Monomeren. Es ist anzunehmen, dass diese Komplexbildung über die hydrophobe Wechselwirkung zwischen dem apolaren Ringinneren der Cyclodextrine und den ebenfalls apolaren Gastmolekülen sowie mit Hilfe von van-der-Waal'schen Kräften erfolgt. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Gastmoleküle werden durch den Einschluß in die Cyclodextrine so verändert, dass dabei gezielte Modifikationen der Gastmoleküle erreicht werden können.

Zu den vorteilhaften Wirkungen der Komplexbildung mit Cyclodextrin zählen folgende:

1. Stabilisierung licht- oder sauerstoffempfindlicher Substanzen;
2. Änderung der chemischen Reaktivität von Gastmolekülen;
 - a) Reaktive Substanzen werden durch Einschluß geschützt und können gefahrlos mit anderen Substanzen gemischt werden;
 - b) Reaktionen können durch Einschluß funktioneller Gruppen in ihrer Selektivität beeinflusst werden;
 - c) Reaktionen können gefördert oder unterdrückt werden;
3. Fixierung leichtflüchtiger Substanzen;
 - a) Lagerung und Handhabung werden erleichtert, besonders bei toxischen Substanzen;

- b) Die notwendige Menge an flüchtigen Substanzen kann verringert werden, da der Verdunstungsverlust herabgesetzt wird.
- c) Aromastoffe und physiologisch wirksame Substanzen lassen sich besser dosieren;
- 4. Änderung anwendungsbezogener Eigenschaften der Gastmoleküle;
 - a) In Wasser schlecht lösliche Substanzen werden bei Zugabe von Cyclodextrinen besser löslich und können leichter emulgiert werden.
 - b) Pulverisierte, gefriergetrocknete Cyclodextrinkomplexe liegen feindispers vor und sind leichter löslich als die in Wasser schwer löslichen unkomplexierten Gastmoleküle;
 - c) Pigmente können maskiert oder Farbtöne von Substanzen geändert werden, da sich bei Einschluß im allgemeinen das Absorptionsspektrum ändert;
 - d) Unangenehme Geschmackstoffe können unterdrückt werden.

Besonders im Lebensmittelbereich wird zukünftig ein vermehrter Einsatz von Cyclodextrinen erwartet, wenn es gelingt, seine Produktionskosten zu senken.

- 15 In technischen Verfahren werden bisher folgende Stärken als hauptsächliche Ausgangssubstanzen für die Cyclodextrinherstellung eingesetzt:

Kartoffelstärke: die Kartoffel kann auch in schlechten Lagen mit hohen Hektarerträgen angebaut werden. Sie hat einen geringen Protein- und Lipidgehalt und liefert daher eine sehr reine Stärke.

- 20 Mais- und Wachsmaisstärke: Mais benötigt ein wärmeres Klima. Wachsmais hat hohe Reifezahlen. Der Anbau bleibt auf Gunstlagen mit ausreichender Abgrenzung von normalem Mais beschränkt. Geringe Hektarerträge verursachen eine weitere Verteuerung.

- Sehr nachteilig bei Stärke aus Mais und Wachsmais ist der hohe Protein- und Lipidgehalt (es ist eine aufwendige und teure Reinigung der Stärke notwendig). Weizenstärke: stellt ein schlechteres Substrat als Kartoffel- und Maisstärke dar, da sie eine deutlich geringere Ausbeute bei der Cyclodextrinherstellung ergibt.
- 25

Weizenstärke: stellt ein schlechteres Substrat als Kartoffel- und Maisstärke dar, da sie eine deutlich geringere Ausbeute bei der Cyclodextrinherstellung ergibt.

- Es gibt zahlreiche Literaturstellen, die sich mit der Herstellung von Cyclodextrinen befassen. Beispiele hievon seien im Folgenden genannt:
- 30

Die US-PS 3,425,910 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Cyclodextrin aus einem Stärkehydrolysat. Die Verwendung von Kartoffelstärke als Stärke-Ausgangsmaterial wird erwähnt. Zum Zeitpunkt der Hinterlegung des genannten US-Patentes ist die Kartoffelstärke eine übliche Stärke mit einem Amylosegehalt von etwa 20 Gew.-%.

- 35 Auch die US-PS 4,477,568 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Cyclodextrin aus Stärke. Aufgrund des Datums der Anmeldung dieses Patentes, nämlich 1982, und aufgrund der Ausführungen in Spalte 3, Zeilen 40 bis 42 ist zu erkennen, dass es sich bei der in dieser Literaturstelle geoffenbarten Amylopektin-Kartoffelstärke um eine solche handelt, welche durch Extraktion aus normaler Kartoffelstärke gewonnen worden ist.

- 40 In der PCT-Anmeldung WO 93/10255 wird die Herstellung von Cyclodextrin aus einer mindestens 90 % Amylopektin enthaltenden Stärke beschrieben, wodurch ein Cyclodextrin erhalten werden soll, welches eine trübungsfreie Lösung in Wasser ergibt. Bevorzugte Ausgangsstärken enthalten 95 % oder mehr, insbesondere etwa 99 %, Amylopektin. Es werden konkret Wachsmaisstärke, Wachseisstärke und Wachsergerstenstärke als Ausgangsmaterial angegeben, wobei Wachsmaisstärke als bevorzugt genannt ist.
- 45

Die Vergleichsstärken, die im Beispiel 1 zur Demonstration des positiven Effekts der Verwendung von Wachsmaisstärke angegeben sind, sind Kartoffelstärke und Maisstärke mit den üblichen Amylosegehalten.

- Zu den in der PCT-Anmeldung genannten Verfahrensbedingungen zählt die Verwendung eines Komplexierungsmittels für das Cyclodextrin mit dem Zweck der besseren Abscheidung desselben aus dem Reaktionsmedium. Als Komplexierungsmittel sind Toluol, 1-Decanol, Cyclodecanol, Cyclohexan, Trichlorethylen, Tetrachlorethan, Brombenzol, 2,3-Cyclododenopyridin, Naphthalin, 1-Naphthol, 2-Naphthol und Dimethylphenol genannt.
- 50

- Aus den obigen Angaben hinsichtlich des Stärke-Ausgangsmaterials für dieses Cyclodextrin-Herstellungsverfahren ist ersichtlich, dass das angegebene Verfahren aus den bereits erwähnten
- 55

Kostengründen ebenfalls keine technische Bedeutung erlangen kann.

In J. Szejtli und T. Ose, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Bd. 3, Cyclodextrins (1996), Pergamon, Oxford (UK), wird in Artikel 3 auf Seite 41, Preparation and Industrial Production of Cyclodextrins, G. Schmied, Wacker-Chemie GmbH., München (DE), ein Überblick über die industrielle Herstellung von Cyclodextrinen gegeben.

Es werden die verschiedenen Umwandlungsbedingungen und ihre Auswirkung auf das Verhältnis von alpha-, beta- und gamma-Cyclodextrin beschrieben. Dabei kann der Zusatz eines speziellen Komplexierungsmittels während des Herstellungsverfahrens auch das Verhältnis der drei Arten des Cyclodextrins zueinander verändern.

Weiters ist erwähnt, dass die alpha-1,6-glucosidischen Bindungen an den Verzweigungspunkten im Amylopektin die Wirkung der CGTase blockieren. Wenn man Entzweigungsenzyme, wie z.B. Pullulanase oder Isoamylase, vor dem Zusatz von CGTase auf das Amylopektin einwirken lässt, so erhöht sich der Umwandlungsgrad der Stärke in Cyclodextrin um etliche Prozente.

In der Folge wird in der genannten zusammenfassenden Literaturstelle auch erwähnt, dass Amylopektin ein besseres Substrat für die Cyclodextrin-Herstellung ist als Amylose, da die CGTase ausgehend von den nicht-reduzierenden Enden des Stärkemoleküls auf dasselbe einwirkt. Da Amylopektin wesentlich mehr nicht-reduzierende Enden als Amylose aufweist, ist der Umsetzungsgrad bei Verwendung von Amylopektin besser. Es wird daher empfohlen, Kartoffelstärke statt Maisstärke zu verwenden, da Kartoffelstärke von Natur aus einen etwas höheren Amylopektingehalt hat als Maisstärke (etwa 79 % bei Kartoffel im Vergleich zu etwa 72 % bei Mais).

Schließlich wird noch der Versuch beschrieben, das Cyclodextrin direkt in den Knollen von transgenen Kartoffelpflanzen durch Konstruktion eines chimärischen Gens mit Hilfe des CGTase-Gens von *Klebsiella oxytoca* herzustellen. Tatsächlich konnten dabei geringe Mengen Cyclodextrin in den Kartoffelknollen nachgewiesen werden. Die Extraktion des Knollengewebes erfolgte durch eine C18 Sep-pak-Säule, die das Cyclodextrin, jedoch nicht die Stärke bindet.

Im Gegensatz zu allen diesen Ausführungen besteht nun die vorliegende Erfindung darin, dass bei einem Verfahren der eingangs genannten Art als Stärke-Ausgangsmaterial eine Amylopektin-Kartoffelstärke eingesetzt wird, die aus durch Züchtung oder molekularbiologische bzw. gentechnische Verfahren veränderten Kartoffeln gewonnen wird.

In den letzten Jahren wurde die gentechnische Veränderung von Kartoffeln mit dem Zweck der Produktion von praktisch amylosefreier Stärke erfolgreich durchgeführt. Die aus solchen Kartoffeln gewonnene Amylopektin-Kartoffelstärke kombiniert die Vorteile von praktisch reinem Amylopektin mit den Vorteilen der Kartoffelstärke, nämlich dem geringen Lipid- und Proteingehalt.

Am besten wird die Amylopektin-Kartoffelstärke aus durch anti-sense-Technik oder durch Co-suppression an der Amylosebildung inhibierten Kartoffeln gewonnen.

Bevorzugt wird eine Amylopektin-Kartoffelstärke mit einem Amylopektingehalt von mindestens 95, insbesondere mindestens 98 %, eingesetzt.

Die verwendete Amylopektin-Kartoffelstärke kann unbehandelt oder mechanisch, thermisch, chemisch und/oder enzymatisch vorbehandelt sein. Diese Vorbehandlung dient einer Verflüssigung bzw. besseren Löslichmachung der Stärke.

Bei der mechanischen Vorbehandlung wird die Amylopektin-Kartoffelstärke durch hochtouriges Rühren verflüssigt.

Die Stärke kann auch thermisch bei Temperaturen bis ca. 155°C vorbehandelt werden.

Unter chemischer Vorbehandlung versteht man in der Regel eine Behandlung mit Säure, vorzugsweise mit Salzsäure.

Andererseits kann die Stärke aber auch mit Oxidationsmitteln, wie z.B. Natriumhypochlorit, vorbehandelt werden.

Wird eine Amylopektin-Kartoffelstärke mit alpha-Amylase behandelt, so erfolgt dabei ein enzymatischer Abbau, der die Stärke ebenfalls leichter löslich macht.

Eine chemische Vorbehandlung zur Herstellung von Stärkeethern, -estern und/oder vernetzten Stärkeprodukten wird ebenfalls mit Vorteil eingesetzt.

Es hat sich auch im vorliegenden Fall herausgestellt, dass eine Behandlung mit einem Entzweigungsenzym, wie Pullulanase (EC 3.2.1.41) oder Isoamylase (EC 3.2.1.68), einen guten Einfluss auf die Ausbeute des Cyclodextrins hat.

Ebenso wirkt sich auch die Verwendung eines Komplexierungsmittels beim erfindungsge-

mäßen Verfahren günstig aus.

Die folgende Tabelle zeigt die Steigerung der Ausbeute bei Verwendung von Pullulanase bzw. bei gemeinsamer Verwendung von Pullulanase und einem Komplettierungsmittel.

Die Stärkesuspension wird bei 100°C vorbehandelt, die Cyclisierungsreaktion erfolgt dann bei 25°C.

Tabelle 1

	Eingesetztes Substrat	Ausbeute an CD %	Ausbeute bei Verwendung v. Pullulanase %	Ausbeute bei Verwendung v. Pullulanase und Komplex.- mittel %
10				
15	Maisamylopektin	22,6	36,1	89,8
	Maisstärke	14		87,2
	Wachsmaisstärke	18,6		90,6
	Kartoffelstärke	18,9		85,9
20	Amylosefreie Kartoffelstärke	25,1	38,3	92,3
	Weizenstärke	15,8		86,9

Für die höchsten Ausbeuten an Cyclodextrinen bei Verwendung von amylosefreier Kartoffelstärke wird folgende Erklärung vermutet:

Bei Verwendung von Isoamylase oder Pullulanase als Entzweigungsenzym entstehen Bruchstücke mit Kettenlängen von DP 60 und 18. Die folgende Tabelle 2 zeigt die DP-Verteilung verschiedener Amylopektine, die mit Isoamylase entzweigt sind.

Tabelle 2

	Amylopektin	DP Fraktion 1	DP Fraktion 2	Gew.Verh.F1:F2
30				
	Kartoffel	60	18	1:2,1
	Mais	45	15	1:3,5
35	Weizen	49	13	1:4,8

Der Anteil der kleinen Bruchstücke ist bei der Kartoffelstärke am niedrigsten (M.T. Kalichevsky, P.D. Orford und S.G. Ring, "The retrogradation and gelation of amylopectins from various botanical sources", Carbohydr. Res., 198 (1990) 49-55). Die höchsten Ausbeuten an Cyclodextrinen werden mit Stärken von DE ≤ 2 erhalten (F.C. Armbruster und E.R. Kooi, Production of Cyclodextrin, US-Patent 3,425,910).

Die Ausbeuten an Cyclodextrinen bei Verwendung von amylosefreier Kartoffelstärke sind höher als die Ausbeuten, die bei Ansätzen mit Wachsmaisstärke erhalten werden (J.W. Shieh und A. Hedges, PCT-Anmeldung WO 93/10255 (1993)). Als Erklärung wird der höhere Dextrinanteil der Fraktion 1 mit DP 60 vermutet.

Vorteilhaft bei der Isolierung der Cyclodextrine aus dem Reaktionsansatz ist die hohe Reinheit der Kartoffelstärke (geringer Fett- und Proteingehalt), die sich beispielsweise in einer Verbesserung der Transmission manifestiert. In der folgenden Tabelle ist der Protein- und Lipidgehalt kommerzieller Stärken angegeben:

Tabelle 3

Stärke	Protein % i.TS	Lipid
Mais	0,2-0,4	0,5-0,9
Kartoffel	0,05-0,1	0-0,1

Beispiel

100 g amylosefreie Kartoffelstärke werden in 1 Liter Wasser suspendiert und durch Erhitzen auf 100°C innerhalb von 30 Minuten zum Gelieren gebracht. Nach dem Abkühlen auf 25°C werden entweder 16,5 ml Pullulanase-Suspension (45 U/ml) oder 0,5 ml Isoamylase-Suspension (5330000 U/ml) zugegeben. Der Ansatz wird 3 Stunden gerührt. Dann werden 10 mg Cyclodextrin-Glycosyltransferase und Cyclodecanon als Komplexmierungsmittel zugesetzt. Diese Reaktionsmischung wird 10 Tage gerührt. Die Ausbeute an Cyclodextrinen beträgt bei Verwendung von Pullulanase 92,3 %.

PATENTANSPRÜCHE:

- Verfahren zur Herstellung von Cyclodextrin aus Amylopektin-Kartoffelstärke durch Einwirkung von Cyclodextrin-Glycosyltransferase (EC Nr. 2.4.1.19), dadurch gekennzeichnet, daß als Stärke-Ausgangsmaterial eine Amylopektin-Kartoffelstärke eingesetzt wird, die aus durch Züchtung oder gentechnische bzw. andere molekularbiologische Verfahren hinsichtlich der Amylosebildung inhibierten Kartoffeln gewonnen wurde.
- Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Amylopektin-Kartoffelstärke eingesetzt wird, die aus durch antisense-Technik hinsichtlich der Amylosebildung inhibierten Kartoffeln gewonnen wurde.
- Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Amylopektin-Kartoffelstärke eingesetzt wird, die aus durch Cosuppression hinsichtlich der Amylosebildung inhibierten Kartoffeln gewonnen wurde.
- Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Amylopektin-Kartoffelstärke mit einem Amylopektingehalt von mindestens 95 %, vorzugsweise von mindestens 98 %, eingesetzt wird.
- Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine mechanisch und/oder thermisch und/oder chemisch und/oder enzymatisch vorbehandelte Amylopektin-Kartoffelstärke eingesetzt wird.
- Verfahren nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine mechanisch durch hochtouriges Rühren verflüssigte Amylopektin-Kartoffelstärke eingesetzt wird.
- Verfahren nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine thermisch bei Temperaturen bis ca 155°C behandelte Amylopektin-Kartoffelstärke eingesetzt wird.
- Verfahren nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine mit Säure, vorzugsweise mit Salzsäure, behandelte Amylopektin-Kartoffelstärke eingesetzt wird.
- Verfahren nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine mit einem Oxidationsmittel, vorzugsweise mit Natriumhypochlorit, behandelte Amylopektin-Kartoffelstärke eingesetzt wird.
- Verfahren nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine mit alpha-Amylase behandelte Amylopektin-Kartoffelstärke eingesetzt wird.
- Verfahren nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine veretherte, veresterte und/oder vernetzte Amylopektin-Kartoffelstärke eingesetzt wird.
- Verfahren nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine mit einem Entzweigunzenzym behandelte Amylopektin-Kartoffelstärke eingesetzt wird.
- Verfahren nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine mit Isoamylase (EC 3.2.1.68) oder Pullulanase (EC 3.2.1.41) behandelte Amylopektin-Kartoffelstärke eingesetzt wird.
- Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung der Stärke mit CGTase in Gegenwart eines Komplexmierungsmittels für das

Cyclodextrin vorgenommen wird.

15. Verwendung von Amylopektin-Kartoffelstärke aus durch Züchtung oder gentechnische bzw. andere molekularbiologische Verfahren hinsichtlich der Amylosebildung inhibierten Kartoffeln als Stärke-Ausgangsmaterial für die Herstellung von Cyclodextrin durch CGTase-Behandlung von Stärke nach einem der in den Ansprüchen 1 bis 14 genannten Verfahren.

KEINE ZEICHNUNG