

# **Ölmobilitätsuntersuchungen in nussbasierten Lebensmittelkomponenten mittels NMR**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer  
DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte

## **DISSERTATION**

von  
M.Sc. Lena Trapp  
aus Sindelfingen

Tag der mündlichen Prüfung: 05.06.2025  
Erstgutachterin: Prof. Dr. Gisela Guthausen  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Mirko Bunzel



# Danksagung

Ganz besonders möchte ich mich bei Frau **Prof. Dr. Gisela Guthausen** für ihre stets motivierende und konstruktive Betreuung bedanken. Durch gemeinsames Diskutieren von Problemen und hilfreiche Denkanstöße hat sie wesentlich zu den Ergebnissen dieser Arbeit beigetragen. Dabei ist auch manchmal eine humorvolle Betrachtungsweise zielführend. Ihr Bestreben nach einer offenen und gemeinschaftlichen Arbeitsweise in der Gruppe führt zu einer großen gegenseitigen Unterstützung und vielen Ideen, auf die man alleine nicht gekommen wäre. Als erster Schritt zu sinnvollen Ergebnissen ist dabei immer das Einschalten des eigenen Kopfes zu nennen. Außerdem sollte man der Versuchung widerstehen die zur Messung ange dachten Proben am Ende der Mittagspause zu verspeisen.

Herrn **Prof. Dr. Mirko Bunzel** danke ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Außerdem bedanke ich mich bei Herrn **Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl** für die Möglichkeit am MVM zu promovieren und auf die Ausstattung des Instituts zurückgreifen zu dürfen. Des Weiteren danke ich allen **Mitarbeitenden des MVM** für ihre Unterstützung, insbesondere der **mechanischen** und der **elektrischen Werkstatt** für ihre immer gewissenhafte und motivierte Arbeit. Des Weiteren gilt mein Dank Herrn **Richard von Budberg** für die Herstellung und Anpassung der nicht einfach zu realisierenden Glasapparaturen.

Den Kolleginnen und Kollegen der **Pro<sup>2</sup>NMR**-Arbeitsgruppe danke ich von Herzen für die vielen inspirierenden Diskussionen, die gegenseitige Unterstützung und den immer offenen und kreativen Umgang: **Dr.-Ing. Nicolas Schork**, **Dr.-Ing. Thomas Rudszuck**, **Andreas Markert** und **Louis Kontschak**. Bei **Stefanie Margiotta-Neu** bedanke ich mich für ihre tatkräftige Unterstützung bei Konstruktionen und deren In betriebnahme. Außerdem für das Durchhaltevermögen und das „Dranbleiben“, wenn man mal wieder 1,5 Jahre auf die bestellte und bereits vergessene Ware wartet. Außerdem bedanke ich mich bei den Studentinnen, die zu den Ergebnissen dieser Arbeit beigetragen haben: **Luisa Eymann**, **Saghar Kafashian**, **Nele Weis**, **Pia Laug** und **Tanja Eirich**.

Bei **Dr. Niels Karschin** und **Dr. Markus Godejohann** von **Bruker** bedanke ich mich für die Durchführung der zahlreichen Messungen und das gemeinsame Erarbeiten der Methode zur Messung der Fettreifzusammensetzung. Außerdem geht mein Dank an **Dr. Thomas Oerther** und seine Kollegen von der **Bruker µImaging Application-Gruppe** für die Unterstützung in diversen NMR-Fragen.

Ich möchte mich außerdem besonders bei **Hilke Schacht** für die lange und intensive Zusammenarbeit im Rahmen des Kooperationsprojekts bedanken. Der freundschaftliche und immer faire Umgang hat maßgeblich zu dieser Arbeit beigetragen. Ohne die Herstellung diverser Proben und den gegenseitigen Austausch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Des Weiteren gilt mein Dank **Dr. Isabell Rothkopf** und **Dr. Maike Föste** sowie dem **Projektbegleitenden Ausschuss** der Projekte „Ölmobilität“ und „Ölsynärese“ für den fachlichen Austausch. Stellvertretend möchte ich **Johannes Hofsommer** (Alfred Ritter GmbH & Co. KG) und **Dr. Ulrich Adolphi** (Wilhelm Reuss GmbH & Co. KG) nennen, die uns Proben aus der Industrie zur Verfügung gestellt haben.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der **Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)** und dem **Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK)** im Rahmen des Programms „**Industrielle Gemeinschaftsforschung**“ (IGF).

## Danksagung

---

Für die wertvolle Ablenkung danke ich meinen **Freunden** aus der Schule, dem Studium und der Tanzgruppe, die jeden Moment zu einem besonderen machen können. Besonders danke ich **Sabrina Knospe**, die mich schon mein ganzes Leben begleitet und immer zur Stelle ist.

Meine Familie ist für mich der größte Rückhalt. Meine Eltern **Ute Trapp** und **Alfons Trapp** haben mir ermöglicht, meinen Weg im Leben zu gehen und diesen immer geebnet. Mein Bruder **Sascha Trapp** hat neben vielen klugen Kommentaren auch jederzeit aufbauende Worte parat und hilft immer, wenn er gebraucht wird. Meine Oma **Wilma Knochel** und ihre herzliche Art sorgen stets für ein Lächeln und eine schöne Zeit. Von Herzen danke ich meinem Freund **Eric Schmid**, der täglich meine Launen einzuordnen versucht und dabei niemals aufgibt.

***Vielen Dank!***

# Zusammenfassung

Die zunehmende Nachfrage nach nussbasierten Produkten stellt die Lebensmittelindustrie vor technologische und wirtschaftliche Herausforderungen, insbesondere im Hinblick auf die Mobilität von Nussölen. Diese beeinflusst maßgeblich die Stabilität und Haltbarkeit von nussbasierten Produkten wie Schokoladen mit Nussfüllungen und führt zu Problemen wie der Bildung von Fettreif. Betroffene Produkte können nicht verkauft werden, sondern werden entsorgt. Dies ist zum einen vor dem Hintergrund der Wirtschaftlichkeit der Produktion und zum anderen hinsichtlich der Einsparung von Ressourcen und der Vermeidung von Lebensmittelverschwendungen nachteilig. Die Entwicklung geeigneter Methoden zur Detektion und Quantifizierung der Ölmobilität in nusshaltigen Produkten ist daher von großer Bedeutung, nicht nur für Lebensmittelhersteller. Bisher genutzte Methoden haben jedoch ihre spezifischen Einschränkungen und liefern keine vollständige Beschreibung der Ölmobilität, die als solche auch nicht umfassend und standardisiert definiert ist.

Die kernmagnetische Resonanz (engl.: Nuclear Magnetic Resonance, NMR) bietet eine große Methodenvielfalt, die Untersuchungen auf verschiedenen Längen- und Zeitskalen zulässt. Dabei können diverse physikalische und chemische Eigenschaften aus den gemessenen Rohdaten extrahiert werden. Insbesondere die Detektion verschiedener Arten der Mobilität stellt ein großes Potential zur Beschreibung der Ölmobilität in nusshaltigen Lebensmitteln dar. Das Magnetic Resonance Imaging (MRI) bietet dabei eine mesoskopische Perspektive und ermöglicht die Analyse der Migration von Füllungsölen in Schokoladenhülsen, bevor Fettreif sichtbar wird. Dies unterstützt die Optimierung der Rezepturen und Herstellungsprozesse, ohne aufwendige Lagertests durchführen zu müssen. Weiterhin liefert die NMR-Spektroskopie in Form der eindimensionalen und zweidimensionalen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie detaillierte Informationen über die chemische Zusammensetzung der migrierenden Komponenten und hilft, die Herkunft und die Zusammensetzung des Fettreifs zu bestimmen. Untersuchungen auf der mikroskopischen Skala an Einzelkomponenten von Nussfüllungen durch NMR-Relaxation und Diffusionsmessungen lassen durch Auswahl und Adaption geeigneter Modelle Aussagen über das mikroskopische Mobilitätsverhalten von Öl zu.

Die Beschreibung der mikroskopischen Ölmobilität in Nussfüllungen ist aufgrund der Zusammensetzung aus mehreren Einzelkomponenten, die zu unterschiedlichen Mobilitätsarten des enthaltenen Öls führen, sehr komplex. Dabei sind die Sorption, die geometrisch eingeschränkte Diffusion und die gehinderte Diffusion von Relevanz. Die Ölmobilität wird maßgeblich durch strukturelle Eigenschaften auf unterschiedlichen Längenskalen beeinflusst. Partikuläre Bestandteile wirken als räumliche Hindernisse, wobei kleinere Zwischenräume aufgrund kleinerer Partikel zu einer größeren Reduktion der translatorischen Diffusion führen, was durch die Tortuosität quantifiziert werden kann. Durch teilkristalline Komponenten wie Fette oder in Oleogelen wird die Ölmobilität zwar gehindert, aber nicht vollständig eingeschränkt. Die durch die teilkristallinen Strukturen gebildeten Netzwerke sind zu groß und grobmaschig, um Öl moleküle darin einzusperren. Die Reduktion der Ölmobilität hängt dabei wesentlich von der chemischen Art der teilkristallinen Komponente, den räumlich gebildeten Strukturen und deren Temperaturstabilität ab. Im Gegensatz zu netzwerkbasierter Systemen kann in biologisch verkapselten Strukturen - wie Oleosomen in frischen, ungerösteten Nüssen – eine geometrisch eingeschränkte Diffusion beobachtet werden. Oleosome sind geschlossene Kompartimente für Öl und können durch Diffusionsmessungen charakterisiert werden. Eine thermische Behandlung, etwa durch Rösten, verändert diese mikrostrukturellen Einschlussmechanismen signifikant: Das Öl in gerösteten Haselnüssen ist weniger räumlich eingeschlossen, was zu einer erhöhten Mobilität führt. In Nussfüllungen liegen sämtliche Mobilitätsarten vor, die auch in den Einzelkomponenten zu finden sind. Hinzu kommen die Einflüsse des Herstellungsprozesses auf die Ölmobilität. Es konnte nachgewiesen werden, dass das Walzen zu einer signifikanten Reduktion sowohl der molekulärintrinsischen als auch der translatorischen Mobilität in der Nussfüllung führt. Während dem Walzen werden sowohl

## Zusammenfassung

Agglomerate gebildet, die Öl in seiner Diffusion geometrisch einschränken als auch größere spezifische Oberflächen erzeugt, die zu ausgeprägterer Oberflächenrelaxation führen.

Die Analyse der Ölmobilität mit den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und adaptierten Methoden ist eine wichtige Grundlage zur Reduktion der Ölmobilität durch optimierte Rezepturen und Herstellungsparameter. Die Messung der Ölmobilität eignet sich nicht nur für das Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen, sondern kann in einem neuen Anwendungsgebiet auch bei der Detektion von Produktverfälschungen eingesetzt werden. Basierend auf den oben genannten Erkenntnissen wurde eine praxistaugliche Niederfeld-NMR-Methode entwickelt, die eine Unterscheidung der in Nusspasten enthaltenen Fettphase, auch bei schwankenden Rezepturen, basierend auf der NMR-Relaxation ermöglicht.

# Abstract

The increasing demand for nut-based products presents the food industry with technological and economic challenges, particularly with regard to the mobility of nut oils. This has a significant impact on the stability and shelf life of nut-based products, such as chocolates with nut fillings and leads to problems such as fat bloom. Affected products cannot be sold but are disposed of. On the one hand, this is disadvantageous in terms of the economic efficiency of production and, on the other, in terms of saving resources and avoiding food waste. The development of suitable methods for the detection and quantification of oil mobility in nut-containing products is therefore of great importance for food manufacturers. However, the methods used to date have specific limitations and do not provide a comprehensive description of oil mobility.

Nuclear magnetic resonance (NMR) offers a wide variety of methods that allow investigations on different length and time scales. Various physical and chemical properties can be extracted from the measured raw data. In particular, the detection of different types of mobility offers great potential for describing oil mobility in nut-containing foods. Magnetic Resonance Imaging (MRI) offers a mesoscopic perspective and allows the migration of filling oils in chocolate shells to be analyzed before fat bloom becomes visible. This supports the optimization of recipes and manufacturing processes without having to carry out costly storage tests. Furthermore, NMR spectroscopy in the form of 1D and 2D <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C spectroscopy provides detailed information on the chemical composition of the migrating components and helps to determine the origin and composition of the fat bloom. Investigations on the microscopic scale of individual components of nut fillings by NMR relaxation and diffusion measurements allow statements to be made about the microscopic mobility behavior of oil by selecting and adapting suitable models.

The description of the microscopic oil mobility in nut fillings is very complex due to the composition of several individual components, which lead to different types of mobility of the oil contained. Sorption, geometrically restricted diffusion and hindered diffusion are of relevance here. Oil mobility is significantly influenced by structural properties on different length scales. Particulate components act as spatial hindrances, whereby smaller interstices due to smaller particles lead to a greater reduction in translational diffusion, which can be quantified by the tortuosity. Although oil mobility is hindered by semi-crystalline components such as fats or in oleogels, it is not completely restricted. The networks formed by the semi-crystalline structures are too large and coarse-meshed to trap oil molecules inside. The reduction of oil mobility depends largely on the chemical type of the semi-crystalline component, the spatially formed structures and their temperature stability. In contrast to network-based systems, geometrically restricted diffusion can be observed in biologically encapsulated structures - such as oleosomes in fresh and unroasted nuts. Oleosomes are closed compartments for oil and can be characterized by diffusion measurements. Thermal treatment, for example by roasting, significantly changes these microstructural inclusion mechanisms: the oil in roasted hazelnuts is less spatially enclosed, which leads to increased mobility. All types of mobility are present in nut fillings that are also found in the individual components. In addition, there are the influences of the manufacturing process on oil mobility. It has been shown that rolling leads to a significant reduction in both, molecular-intrinsic and translational mobility in the nut filling. During rolling, agglomerates are formed that geometrically restrict the diffusion of oil and larger specific surfaces are created that lead to more pronounced surface relaxation.

The analysis of oil mobility using the methods developed and adapted as part of this work is an important basis for reducing oil mobility through optimized formulations and production parameters. The measurement of oil mobility is not only suitable for understanding the underlying mechanisms, but can also be used in a new field of application for the detection of product adulteration. Based on the above-mentioned findings, a practical low-field NMR method was developed that enables the fat phase contained in nut pastes to be differentiated based on NMR relaxation, even with different formulations.



# Inhaltsverzeichnis

Danksagung .....	i
Zusammenfassung .....	iii
Abstract .....	v
Inhaltsverzeichnis .....	vii
Symbolverzeichnis .....	ix
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Nussbasierte Lebensmittel.....</b>	<b>5</b>
2.1 Zusammensetzung von Schokolade und Füllung .....	5
2.2 Herstellungsprozess.....	6
2.3 Auftretende Probleme .....	8
2.4 Etablierte Methoden zur Messung der Ölmobilität .....	8
<b>3 Nuclear Magnetic Resonance .....</b>	<b>10</b>
3.1 Wechselwirkungen in der NMR .....	10
3.2 NMR-Spektroskopie .....	13
3.2.1 Eindimensionale Spektroskopie .....	13
3.2.2 Zweidimensionale Spektroskopie .....	15
3.3 NMR-Relaxation .....	19
3.3.1 Longitudinale Relaxation .....	19
3.3.2 Transversale Relaxation.....	20
3.3.3 Dipolare Relaxation .....	21
3.4 NMR-Diffusion .....	23
3.5 Magnetic Resonance Imaging .....	26
3.5.1 Bilderzeugung in der MRI .....	26
3.5.2 MRI-Pulssequenzen .....	27
3.5.3 Kontrastbildung in der MRI.....	28
<b>4 Mesoskopische Betrachtung der Ölmobilität.....</b>	<b>29</b>
<b>5 Molekulare Betrachtung der Ölmobilität .....</b>	<b>37</b>
<b>6 Mikroskopische Betrachtung der Ölmobilität.....</b>	<b>50</b>
6.1 Mobilität der migrierenden Komponente .....	51
6.1.1 Transversale Relaxation von Lebensmittelölen .....	52
6.1.2 Diffusion von Lebensmittelölen.....	55
6.2 Gehinderte Mobilität in Oleogelen.....	58
6.2.1 Charakterisierung der Gelatoren .....	60
6.2.2 Charakterisierung der Oleogele .....	65
6.2.3 Zusammenfassung der Charakterisierung von Oleogelen.....	72
6.3 Geometrisch eingeschränkte Mobilität.....	73
6.3.1 Eingekapseltes Öl.....	73
6.3.2 Kapselgrößenanalyse .....	75
6.4 Ölmobilität in Nüssen .....	77
6.4.1 Vergleich der Nussart .....	80
6.4.2 Thermischer Einfluss .....	85

6.4.3	Mechanischer Einfluss .....	90
6.4.4	Zusammenfassung der Ölmobilität in Nüssen.....	92
6.5	Ölmobilität in Saccharose-in-Öl-Dispersionen.....	92
6.6	Ölmobilität in Nougatmassen .....	96
6.6.1	Auswirkungen des Prozesses .....	97
6.6.2	Kommerzielle Brotaufstriche .....	101
<b>7</b>	<b>Schlussfolgerungen und Ausblick .....</b>	<b>112</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>115</b>
<b>9</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>123</b>
9.1	Veröffentlichungen.....	123
9.2	Vorträge.....	123

# Symbolverzeichnis

## Lateinische Formelzeichen

$A$	Fläche
$A_i$	Anteil am Signalzerfall der Komponente $i$
$\bar{A}$	Tensor der Hyperfeinkopplung
$B_0$	Magnetische Flussdichte in $z$ -Richtung
$\mathbf{B}_0$	Vektor der magnetischen Flussdichte
$\mathbf{B}_1$	Vektor der magnetischen Komponente des Hochfrequenzfelds
$c_t$	Modellierungsparameter für das Tortuositätsmodell nach Latour et al.
$d$	Durchmesser
$d_{33,\text{äq}}$	Äquivalenter volumengewichteter mittlerer Durchmesser
$D$	Diffusionskoeffizient
$D_{\text{eff}}$	Effektiver Diffusionskoeffizient
$D_0$	Diffusionskoeffizient in unendlicher Verdünnung, Selbstdiffusionskoeffizient
$\langle D \rangle$	Mittlerer Diffusionskoeffizient
$\Delta E$	Energiedifferenz
$\Delta E_A$	Aktivierungsenergie
$e$	Elementarladung
$\mathbf{G}$	Vektor des magnetischen Feldgradienten
$G_F$	Frequenzkodierender Gradient
$G_P$	Phasenkodierender Gradient
$G_S$	Gradient für die Schichtselektion
$G(t)$	Autokorrelationsfunktion
$g$	Gradientenamplitude bei Diffusionsexperimenten
$g_s$	Gradientenamplitude der Spoiler-Gradienten
$g_z$	Gradientenamplitude in $z$ -Richtung
$I$	Betrag des Kernspinvektors
$\hat{I}$	Kernspinoperator
$\hat{I}_{x,y,z}$	Komponenten des Kernspinoperators
$J$	Kopplungskonstante
$J_{12}$	Kopplungskonstante zweier Kerne 1 und 2
$J(\omega, \tau_c)$	Spektrale Dichtefunktion
$J_{\text{Bessel},3/2}$	Sphärische Besselfunktion
$J'_{\text{Bessel},3/2}$	Ableitung der sphärischen Besselfunktion $J_{\text{Bessel},3/2}$
$k$	Wellenzahl
$k_B$	Boltzmann-Konstante

$k_M$	Kinetik der Migration
$l$	Schokoladendicke
$\mathbf{M}$	Magnetisierungsvektor
$M_{x',y',z}$	Magnetisierungskomponenten in die Raumrichtungen $x', y', z$
$M_0$	Betrag der Gleichgewichtsmagnetisierung
$m$	Masse
$m_s$	Ölmenge bei Sättigung
$m_t$	Ölmenge zum Zeitpunkt $t$
$n$	Anzahl
$N_a$	Anzahl an Kernspins parallel zu den Magnetfeldlinien
$N_\beta$	Anzahl an Kernspins antiparallel zu den Magnetfeldlinien
$p$	Häufigkeitsverteilung
$P$	Verteilungsfunktion
$q_3$	Dichteverteilung bei der Durchmesserbestimmung
$Q$	Elektrisches Quadrupolmoment
$Q_3$	Summenverteilung bei der Durchmesserbestimmung
$q$	Parameter bei den Diffusionsmessungen
$R_B^2$	Bestimmtheitsmaß
$R_1$	Longitudinale Relaxationsrate
$R_{1,DD}$	Dipolare longitudinale Relaxationsrate
$R_2$	Transversale Relaxationsrate
$\langle R_2 \rangle$	Mittlere transversale Relaxationsrate
$R_2^*$	Transversale Relaxationsrate in der FID-Analyse
$R_{2,DD}$	Dipolare transversale Relaxationsrate
$R_{2,inhom}$	Transversale Relaxationsrate durch Magnetfeldinhomogenitäten
$r$	Abstand
$r_h$	hydrodynamischer Radius
$r_K$	Kapselradius
$r_v$	Variabler Radius
$r_{12}$	Abstand der Kerne 1 und 2
$RF$	RARE-Faktor (Anzahl an Echos in der RARE-Sequenz)
$S$	Signalintensität
$S_{x',y',z}$	Signalintensität in die Raumrichtungen $x', y', z$
$S_0$	Signalintensität zum Zeitpunkt $t = 0$ s, Anfangssignalintensität
$S_0 m^{-1}$	Massenbezogene Anfangssignalintensität
$\langle S \rangle$	Mittlere Signalintensität
$\hat{S}$	Elektronenspinoperator
$SV^{-1}$	Oberflächen-zu-Volumenverhältnis

$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$T_M$	Schmelztemperatur
$T_C$	Erstarrungstemperatur
$T_1$	Longitudinale Relaxationszeit
$T_2$	Transversale Relaxationszeit
$T_2^*$	Transversale Relaxationszeit in der FID-Analyse
$t_R$	Wiederholzeit
$t_{\text{Rec}}$	Erholungszeit
$V$	Volumen
$\bar{\mathbf{V}}$	Tensor des elektrischen Feldgradienten
$x, y, z$	Koordinaten im Laborkoordinatensystem
$x', y', z$	Koordinaten im rotierenden Koordinatensystem
$y_B$	Koordinate in 1D- <sup>1</sup> H-Profilen aus MR-Bildern für den Schokoladenboden
$\Delta y_B$	Maß für den Migrationsfortschritt
$z$	Koordinatenachse parallel zum Magnetfeld
$z_m$	Mittlere freie Weglänge
$z_{S,0}$	$z$ -Koordinate des Zentrums in der selektierten Schicht
$\Delta z_S$	Schichtdicke

## Griechische Formelzeichen

$\alpha$	Anregungswinkel / Ernst-Winkel
$\alpha_{\text{ILT}}$	Glättungsparameter der inversen Laplace-Transformation
$\alpha_m$	$m$ -te positive Wurzel aus einer Bessel-Gleichung
$\gamma$	Gyromagnetisches Verhältnis
$\Delta$	Diffusionszeit
$\Delta\nu_{1/2}$	Linienbreite bei halber Peak-Höhe
$\Delta\omega$	Linienbreite
$\Delta\omega_{\text{rf}}$	Bandbreite des Hochfrequenzpuls
$\delta$	Gradientendauer bei PFG Pulssequenzen
$\delta_c$	Chemische Verschiebung
$\delta_{\text{F,P,S}}$	Gradientendauer des Frequenz-, Phasen- und Schichtgradienten
$\hbar$	Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
$\hat{\mathcal{H}}$	Gesamthamiltonoperator
$\hat{\mathcal{H}}_i$	Hamiltonoperator der Wechselwirkung $i$
$\eta$	Dynamische Viskosität
$\theta_\tau$	Zeitparameter für das Tortuositätsmodell nach Latour et al.
$\mu_0$	Permeabilität im Vakuum
$\nu$	Frequenz
$\nu_0$	Larmorfrequenz
$\nu_{\text{Ref}}$	Larmorfrequenz der Referenz
$\bar{\sigma}$	Tensor der chemischen Verschiebung
$\sigma_G$	Verteilungsbreite einer Gamma-Verteilung
$\sigma_{\text{MCPR}}$	Verteilungsbreite aus dem MCPR-Ansatz zur Durchmesserbestimmung
$\tau$	Zeit in einer Pulssequenz
$\tau_c$	Korrelationszeit
$\tau_{c,0}$	Korrelationszeit bei der Analyse der Temperaturabhängigkeit
$\tau_e$	Echozeit
$\tau_{\text{tort}}$	Tortuosität
$\tau_z$	Zeit, in der die longitudinale Relaxation stattfindet
$\chi^2$	Statistisches Maß
$\omega$	Kreisfrequenz
$\omega_{\text{DD}}$	Dipolare Wechselwirkungsfrequenz
$\omega_0$	Larmor-Kreisfrequenz

## Abkürzungen

AO	Mandelöl
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CB	Kakaobutter
CC	Zuckerwatte
CNO	Kokosnussöl
CPMG	Carr-Purcell-Meiboom-Gill-Pulssequenz
FID	Engl.: Free Induction Decay
FFS	Freie Fettsäure
FLASH	Engl.: Fast Low Angle Shot, Pulssequenz
FOV	Engl.: Field of View
FS	Fettsäure
GCS	Grobe Saccharose
GFS	Granulierte feine Saccharose
HMBC	Engl.: Heteronuclear Multiple Bond Correlation, Pulssequenz
HNO	Haselnussöl
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
HSQC	Engl.: Heteronuclear Single Quantum Coherence, Pulssequenz
ILT	Inverse Laplace-Transformation
L	Linolsäure
LLL	1,2,3-Trilinoleoyl-glycerol, auch Trilinolein
LLO	1,2-Dilinoleoyl-3-oleoyl-glycerol
LOO	1-Linoleoyl-2,3-dioleoyl-glycerol
LPI	Lupinenproteinisolat
M	Mittellamellen
MC	Murdy-Cotts
MCPR	Murdy-Cotts-Packer-Rees
MCT	Engl.: Medium Chain Triacylglycerols
MDG	Mono- und Diacylglycerol
MPI	Molkenproteinisolat
MRI	Engl.: Magnetic Resonance Imaging
MS	Massenspektrometrie
MSME	Engl.: Multi Slice Multi Echo, Pulssequenz
NMR	Engl.: Nuclear Magnetic Resonance
O	Ölsäure
OOO	1,2,3-Trioleoyl-glycerol, auch Triolein
PFG-STE	Engl.: Pulsed Field Gradient – Stimulated Echo, Pulssequenz

P	Palmitinsäure
PE	Proteinkörper
PLP	1,3-Dipalmitoyl-2-linoleoyl-glycerol
PO	Palmöl
POL	1-Palmitoyl-2-oleoyl-3-linoleoyl-glycerol
POO	1-Palmitoyl-2,3-dioleoyl-glycerol
POP	1,3-Dipalmitoyl-2-oleoyl-glycerol
POS	1-Palmitoyl-2-oleoyl-3-stearoyl-glycerol
PS	Puderzucker
R <sup>i</sup>	Fettsäurerest im Triacylglycerol in sn- <i>i</i> -Position, mit <i>i</i> = 1,2,3
RARE	Engl.: Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement, Pulssequenz
REM	Rasterelektronenmikroskop
RSO	Rapsöl
S	Stearinsäure
SEFT	Engl.: Spin Echo Fourier Transform, Pulssequenz
SFC	Engl.: Solid Fat Content
SFO	Sonnenblumenöl
SFSW	Engl.: Sun Flower Seed Wax, Sonnenblumenkernwachs
SOO	1-Stearoyl-2,3-dioleoyl-glycerol
SOP	Standardarbeitsanweisung
SOS	1,3-Distearoyl-2-oleoyl-glycerol
TAG	Triacylglycerol
TD	Engl.: Time Domain
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TMS	Tetramethylsilan
TOCSY	Engl.: Total Correlation Spectroscopy, Pulssequenz
1D	eindimensional
2D	zweidimensional

# 1 Einleitung

In den vergangenen Jahren ist eine kontinuierlich steigende Nachfrage nach Nüssen und daraus hergestellten Produkten zu beobachten. Vorläufige Schätzungen beziffern den Verbrauch von Nüssen und Schalenfrüchten, darunter Haselnüsse, Mandeln und Cashewkerne, in Deutschland im Zeitraum 2023/24 auf etwa 434.000 Tonnen. Im Vergleich dazu lag der Konsum im Wirtschaftsjahr 2010/11 noch bei 358.000 Tonnen, was die signifikante Zunahme verdeutlicht [1]. Neben dem direkten Verzehr von Nüssen erfährt auch die Nachfrage nach Nussmusen, die ausschließlich aus vermahlenden Nüssen bestehen, eine deutliche Zunahme, insbesondere Mandel- und Cashewmus [2]. Darüber hinaus sind Nussmuse wesentliche Bestandteile in der Süßwarenproduktion. Haselnussmus ist neben Zucker eine zentrale Komponente für die Herstellung von Pralinen, gefüllten Schokoladen, Riegeln, Nuss-Nougat-Cremes sowie Waffeln mit Cremefüllung. Insbesondere im Schokoladensegment ist ein anhaltender Trend zu gefüllten Produkten zu erkennen, der sowohl durch eine steigende Nachfrage nach variierenden sensorischen Erlebnissen als auch durch technologische Fortschritte in der Formgebung von Schokoladen und Füllungen begünstigt wird [3]. Zwischen 2008 und 2023 stieg die Produktion von gefüllten Tafeln und Riegeln von 259.000 Tonnen auf 394.520 Tonnen [4]. Prognosen zufolge wird der Absatz von Nüssen und Nussmischungen in Deutschland zwischen 2024 und 2029 um insgesamt 4,74 % auf einen neuen Höchststand wachsen [5].

Nüsse und nussbasierte Lebensmittelkomponenten bieten zahlreiche ernährungsphysiologische Vorteile [6], sind aber auch mit technologischen und wirtschaftlichen Herausforderungen verbunden. Ein wesentliches Problem ist die Mobilität des Nussöls, die maßgeblich die Stabilität und Haltbarkeit der Produkte beeinflusst. Sie bestimmt die Migration von Fetten in Füllmassen sowie deren Kristallisierungsverhalten [7, 8]. Eine unzureichende Reduktion der Ölmobilität kann verschiedene negative Effekte verursachen. Das wohl bekannteste Problem, das durch Öligration in nussgefüllten Produkten hervorgerufen wird, ist die Bildung von Fettreif. Dieser entsteht, wenn das in Nüssen oder Nussfüllungen enthaltene Öl in umhüllende Schokoladen oder andere Bestandteile migriert, wodurch ein weißer Belag auf der Oberfläche des Produkts entsteht [8-13]. Folgen sind nicht nur optische Mängel, sondern auch sensorische Beeinträchtigungen und in der Folge erhebliche wirtschaftliche Verluste [7]. Darüber hinaus kann es in Füllungen oder Brotaufstrichen durch Ölsynärese zu einer Entmischung von Öl und festen Bestandteilen kommen, wodurch die Textur und die Streichfähigkeit negativ beeinflusst werden [14].

Um diesen Effekten entgegenzuwirken, ist eine gezielte Anpassung der Rezeptur und der Verarbeitungsparameter erforderlich [7]. Trotz der großen Relevanz der Reduktion der Ölmobilität in ölfreichen Lebensmitteln sind die zugrundeliegenden Einflussfaktoren bislang unzureichend erforscht. Insbesondere fehlen standardisierte Messmethoden zur quantitativen Erfassung der Ölmobilität in Nüssen, Nusspasten und weiterverarbeiteten Produkten, die eine reproduzierbare Vergleichbarkeit der Ergebnisse ermöglichen. Derzeit werden unterschiedliche makroskopische und mikroskopische Methoden zur Analyse der Ölmobilität eingesetzt, die sich hinsichtlich ihres Auflösungsbereichs (Längenskala) sowie der Zeitskala der Erfassung unterscheiden [10, 15-26]. Makroskopische Methoden liefern integrale Durchschnittswerte zur Mobilität des Öls in der Gesamtmatrix und erfassen Phänomene auf einer größeren Skala (mm - cm). Im Gegensatz dazu ermöglichen mikroskopische Verfahren eine detaillierte Untersuchung der Ölverteilung und Wechselwirkungen auf molekularer oder mikrostruktureller Ebene (nm - µm). Trotz ihrer Bedeutung weisen die derzeit verfügbaren Methoden ihre spezifischen Einschränkungen auf. Makroskopische integral messende Verfahren sind beispielsweise nur für bestimmte Probenarten geeignet, da sie häufig auf fließfähige oder geschmolzene Massen beschränkt sind und nicht auf teilkristalline oder feste Materialien wie geröstete Haselnüsse angewendet werden können. Zudem können externe Krafteinwirkungen die Ölmobilität beeinflussen und unterschiedliche Mechanismen der Ölseparation hervorrufen. Mikroskopische Methoden erfordern hingegen oft aufwendige, invasive Probenpräparationen, die bereits Strukturen, die die Ölmobilität beeinflussen, zerstören können.

Die kernmagnetische Resonanz (engl. Nuclear Magnetic Resonance, NMR) stellt eine vielversprechende Alternative dar, um die Ölmobilität nicht-invasiv, zerstörungsfrei und mit hoher Präzision zu messen. Sie ermöglicht die Analyse auch optisch intransparenter Medien ohne strukturelle Veränderungen des Probenmaterials. NMR ist eine etablierte Methode in zahlreichen Anwendungsbereichen wie dem Prozessmonitoring [27, 28], der chemischen Strukturaufklärung [29], der Materialcharakterisierung [30] sowie der Lebensmittelüberwachung [31] und der medizinischen Diagnostik [32]. Aufgrund ihrer vielfältigen experimentellen und apparativen Anpassungsmöglichkeiten bietet die NMR das Potenzial, bestehende Analysemethoden zur Untersuchung der Ölmobilität zu erweitern. In der Literatur sind Studien bekannt, die sich mit der Mobilität von „freiem“ und „gebundenem“ Wasser befassen [33, 34]. Beziiglich der Mobilität von Ölen und Fetten in Schokoladen und ähnlichen Produkten wurde mittels NMR bisher jedoch wenig veröffentlicht [35]. Diese Arbeit untersucht die Möglichkeit, die Ölmobilität in nussbasierten Lebensmittelkomponenten mit Methoden der NMR zu messen. Perspektivisch sollen die Methoden und gewonnenen Erkenntnisse zur Optimierung von Rezepturen und Herstellungsprozessen beitragen, um die Stabilität und Qualität nussbasierter Lebensmittelkomponenten zu verbessern. Um eine Auswahl geeigneter Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Ölmobilität zu treffen, wurde die große Vielfalt der zur Verfügung stehenden NMR-Methoden an Bestandteilen von Schokoladenpralinen mit Haselnussfüllungen angewendet, die im Rahmen eines Kooperationsprojekts von H. Schacht (Fraunhofer IVV, Freising) hergestellt wurden (Abbildung 1.1).

Mesoskopische Ölmobilität Was passiert während der Lagerung von Pralinen?	Molekulare Ölmobilität Welche Ölkomponenten migrieren?	Mikroskopische Ölmobilität Kann die Ölmobilität in der Füllung reduziert werden?
<b>MRI</b> (s – h (Messzeit), $\mu\text{m}$ – mm) Untersuchung der Migration von Füllungsöl durch Schokolade	<b>NMR-Spektroskopie</b> (fs – s, Å – nm) Bestimmung der Triacylglycerolzusammensetzung von Fettreif	<b>NMR-Relaxation</b> (ns – s, Å – nm) <b>NMR-Diffusion</b> (ms – s, $\mu\text{m}$ – mm) Untersuchung der intramolekularen und translatorischen Beweglichkeit von Öl in verschiedenen Umgebungen

Abbildung 1.1: Ein umfassendes Verständnis der Ölmobilität erfordert die Kombination mesoskopischer, molekularer und mikroskopischer Betrachtungen, wobei abhängig von den zugrundeliegenden Zeit- und Längenskalen dedizierte NMR-Methoden angewendet werden, die unterschiedliche Fragestellungen beantworten. Die Mechanismen der Ölmobilität in einer Praline mit Nussfüllung sind komplex und abhängig von den Inhaltsstoffen, deren Struktur und Verteilung (Schema der Inhaltsstoffe abgeändert nach [36]).

Von den im Rahmen der Forschung angewendeten Methoden ermöglicht das Magnetic Resonance Imaging (MRI) Messungen auf der größten Längenskala. Sie gibt Einblicke in die in dieser Arbeit als **mesoskopische Ölmobilität** bezeichnete Migration. Die MRI hat das Potential, die Migration von Füllungsöl durch die Schokoladenhülse ortsaufgelöst zu untersuchen und damit die Vorgänge im Produkt während einer Lagerung zu beschreiben, bevor sich die Optik des Produkts ändert und Fettreif sichtbar wird. Die Möglichkeiten der MRI hierfür wurden untersucht sowie der Frage nachgegangen, wie aus den MR-Bildern Informationen über die Zeitskala der Fettreifbildung extrahiert werden können. Dieses Wissen kann perspektivisch genutzt werden, um die Produktstabilität bei neuen Produkten beurteilen zu können, ohne aufwendige Lagertests durchführen zu müssen.

Neben dem Wissen über die Zeitskala der Ölmigration sind Informationen über die chemische Zusammensetzung der migrierenden Komponenten und damit die **molekulare Ölmobilität** für ein umfassendes Verständnis der Vorgänge unabdinglich. Die NMR-Spektroskopie ist eine verbreitete Methode zur chemischen Analyse und ist damit in Verbindung mit einer umfangreichen Datenauswertung potentiell geeignet, die Fettreifzusammensetzung zu messen und die Frage nach der Herkunft der migrierenden Komponenten zu beantworten. Hierfür wurden in Kooperation mit der Firma Bruker BioSpin GmbH & Co. KG ein- und zweidimensionale NMR-spektroskopische Methoden bei 800 MHz genutzt.

Zusätzlich zu den bereits genannten Erkenntnissen zur Migration und den daran beteiligten Komponenten ist die Reduktion der Ölmobilität anzustreben. Hierfür ist ein tiefes Verständnis der mikroskopischen Beschaffenheit von Nussfüllung und Schokolade erforderlich, wobei in dieser Arbeit lediglich auf Nussfüllungen eingegangen wird. Informationen über die **mikroskopische Ölmobilität** können mit der NMR-Relaxation und NMR-Diffusion gewonnen werden. Sie werden jeweils zur Messung verschiedener Mobilitätsarten genutzt. Die NMR-Relaxation ist ein Maß für die intramolekulare Beweglichkeit und liefert Informationen über Wechselwirkungen zwischen Molekülen, wohingegen die NMR-Diffusion die translatorische Molekülbeweglichkeit unter Berücksichtigung der umgebenden Struktur geometrien beschreibt. Es stellt sich zunächst die Frage nach der mikroskopischen Ölmobilität in „reinem“ Lebensmittelöl und welchen Einfluss bestimmte, in Nussfüllungen vorkommende, Strukturen auf die Ölmobilität haben. Da Nussfüllungen aufgrund ihrer Zusammensetzung sehr komplexe Systeme sind, wurden die Methoden zunächst an Modellsystemen mit überwiegend bekannten Strukturen angewandt, um eine Interpretation der Messergebnisse an im Labormaßstab oder industriell hergestellten Nussfüllungen zu ermöglichen. Des Weiteren wurde der Einfluss von Prozessparametern auf die Ölmobilität mittels NMR-Relaxations- und Diffusionsmessungen untersucht.

Als zusätzliche Anwendungsmöglichkeit der NMR-Methoden wurden Messungen an diversen kommerziell erhältlichen Brotaufstrichen mit einem für die Qualitätskontrolle tauglichen Niederfeld-NMR-Gerät durchgeführt - mit dem Ziel, den Einfluss verschiedener Rezepturen auf die Ölmobilität zu detektieren. Insbesondere die Art der Fettpartie beeinflusst die Ölmobilität deutlich, sodass eine Unterscheidung von Produkten mit unterschiedlichen Pflanzenfetten denkbar ist und die Messungen perspektivisch zur Aufklärung von Produktverfälschungen beitragen können.



## 2 Nussbasierte Lebensmittel

Nussbasierte Lebensmittel sind Produkte, die Nüsse vollständig oder zu einem wesentlichen Anteil enthalten oder aus diesen gewonnen werden. Sie sind reich an Fetten, Proteinen und Ballaststoffen und zeichnen sich durch ihren hohen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren (FS) aus, die ernährungsphysiologisch wertvoll sind [6]. Die industrielle Verarbeitung von Nüssen zu nussbasierten Lebensmitteln erfolgt in mehreren Prozessschritten. Nach der Ernte werden die Nüsse einer mechanischen und thermischen Vorbehandlung unterzogen, die Reinigung, Trocknung und Entfernen der Schale umfasst. Anschließend erfolgt je nach beabsichtigtem Endprodukt eine Weiterverarbeitung durch Rösten, Mahlen oder Pressen. Hierdurch entstehen Produkte wie Nussmuse, Nussmilch, Nussmehl oder Nussöle, die als Zutaten in zahlreichen Anwendungen der Lebensmittelindustrie Verwendung finden, beispielsweise in Brotaufstrichen wie Nuss-Nougat-Cremes, pflanzlichen Milchalternativen oder als Backzutat [37]. Ein besonders wichtiger Einsatzbereich für nussbasierte Lebensmittel ist die Schokoladenherstellung. Nüsse oder ihre Derivate werden in verschiedenen Formen verwendet, um Geschmack, Textur und den ernährungsphysiologischen Wert zu verbessern. Haselnüsse sind eine der bekanntesten Zutaten in Schokolade, sei es in Form von ganzen Nüssen, Nusstückchen oder als Haselnussmus für cremige Füllungen. Die Integration von nussbasierten Komponenten in Schokoladenerzeugnisse bringt jedoch technologische Herausforderungen mit sich, insbesondere bei Schokoladen mit Nussfüllung. Wechselwirkungen zwischen der Schokolade und der nussbasierten Füllung sind von zentraler Bedeutung, da sie sowohl die physikalischen als auch die chemischen Eigenschaften des Endprodukts beeinflussen [7].

Als Beispiel für ein nussbasiertes Lebensmittel wurden bei den Untersuchungen für diese Arbeit Pralinen mit Nussfüllungen verschiedener Prozessierung genutzt, die mit einer Hülse aus Schokolade ummantelt wurden. Im Folgenden wird sowohl auf die Zusammensetzung der Schokolade als auch der Nussfüllung eingegangen sowie die jeweiligen Herstellungsprozesse thematisiert, die für die folgenden Kapitel relevant sind. Des Weiteren werden häufig auftretende Probleme diskutiert, die aus den Eigenschaften der beiden in diesem Kontext wesentlichen Komponenten der Praline sowie deren Interaktion resultieren. Zur Entwicklung von Problemlösungen ist ein umfassendes Verständnis der Vorgänge notwendig. In diesem Zusammenhang werden etablierte analytische Methoden vorgestellt, die zur Untersuchung dieser Vorgänge vorhanden sind und aufgezeigt, weshalb die NMR hier einen wesentlichen Mehrwert erbringen kann.

### 2.1 Zusammensetzung von Schokolade und Füllung

Schokolade wird als eine Suspension von Zucker-, Kakaopulver- und gegebenenfalls Milchpulverpartikeln betrachtet, die in einer kontinuierlichen Fettmatrix eingebettet sind, die hauptsächlich aus Kakaobutter (CB) besteht [9, 38]. CB ist bei Raumtemperatur ( $\approx 293$  K) teilweise fest und flüssig, wobei das flüssige Fett (auch als Öl bezeichnet) zwischen den Fettkristallen eingelagert ist [38]. Neben CB kann die Fettphase auch Milchfett und kleine Mengen anderer spezifischer pflanzlicher Fette enthalten. Emulgatoren wie Lecithin adsorbieren an der Oberfläche der hydrophilen Partikel und tragen dazu bei, dass diese - insbesondere Zuckerkristall - in der Fettphase stabil suspendiert bleiben [38].

Obwohl eine Vielzahl unterschiedlicher Füllungen in der Schokoladenindustrie eingesetzt wird, gibt es in der wissenschaftlichen Literatur nur begrenzte Informationen zur Mikrostruktur dieser Füllungen. Grundsätzlich lassen sich Füllungen in fettkontinuierliche und wasserkontinuierliche Systeme unterteilen. Fettkontinuierliche Füllungen bestehen entweder aus einer Suspension von Zucker und anderen Feststoffpartikeln in einer kontinuierlichen Fettphase oder aus Wasser-in-Öl-Emulsionen. Beispiele hierfür sind nussbasierte Füllungen wie Haselnusscremes. Diese setzen sich hauptsächlich aus gemahlenen oder pasteurisierten Nüssen, Zucker, CB oder anderen pflanzlichen Fetten sowie gegebenenfalls Milchpulver zu-

sammen. Je nach Rezeptur werden Emulgatoren oder Stabilisatoren zugesetzt, um die Konsistenz und Haltbarkeit zu optimieren. Wasserkontinuierliche Füllungen hingegen umfassen flüssige Zuckerlösungen, Suspensionen (z.B. Fondant), gelierte Systeme (z.B. fruchtbasierte Füllungen mit Pektin oder Agar-Agar als Geliermittel) sowie Öl-in-Wasser-Emulsionen (z.B. Ganache), die für diese Arbeit nicht von Relevanz sind. [7]

Schokolade und fettkontinuierliche Füllungen haben eine komplexe Mikrostruktur, die maßgeblich durch die Zusammensetzung der Zutaten bestimmt wird. Typischerweise bestehen Schokolade und fettkontinuierliche Füllungen zu 30-45 %  $\text{ww}^{-1}$  aus Fett, wobei CB in Schokolade als Hauptfett dient [7]. Milchschokolade enthält zusätzlich Milchfett, während Zartbitterschokolade meist weniger als 5 %  $\text{ww}^{-1}$  Milchfett aufweist [13]. Die Mikrostruktur von Schokolade und fettkontinuierlichen Füllungen wird maßgeblich durch die Fettkristallisation bestimmt. Dieser Prozess umfasst mehrere Schritte: Nukleation, Kristallwachstum, Aggregation zu Kristallclustern, Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks und abschließend Sinterung [39, 40]. Die Kristallisation von CB hängt von ihrer chemischen Zusammensetzung ab, die wiederum durch Wachstumsbedingungen des Kakaobaums und Verarbeitungsprozesse beeinflusst wird. Die Zugabe anderer Fette wie Milchfett kann die Kristallisationskinetik verändern und die Primärkristallgröße reduzieren. Auch Zucker- und Kakaopartikel sowie Emulgatoren beeinflussen die Fettkristallisation [7]. Der Anteil an kristallinem Fett wird als Festfettgehalt (engl. Solid Fat Content, SFC [41, 42]) bezeichnet und hat einen wesentlichen Einfluss auf die Mikrostruktur und die makroskopischen Eigenschaften von Schokoladenprodukten. Fettkontinuierliche Füllungen enthalten neben CB verschiedene Fette und Öle, darunter Palmöl (PO), Kokosnussöl (CNO), Haselnussöl (HNO), Mandelöl (AO), Sonnenblumenöl (SFO) und Rapsöl (RSO). Im Vergleich zu Schokolade haben diese Füllungen einen kleineren SFC, wodurch sie weicher sind. Die Wahl und das Mengenverhältnis der Fette beeinflussen die Kristallisation, die mikrostrukturelle Entwicklung und die physikalischen Eigenschaften der Füllungen. Neben Fetten enthält Schokolade traditionell ca. 50 %  $\text{ww}^{-1}$  Zucker, meist in Form von Saccharose, die auch in Füllungen verbreitet ist. Die Partikelgröße des Zuckers variiert zwischen 5-100  $\mu\text{m}$  bei Puderzucker und bis zu mehreren mm bei grobem Zucker. Für die Schokoladenherstellung wird meist mittelfeiner Zucker (0,6-1,0 mm) verwendet. Die Kristallstruktur des Zuckers beeinflusst die Mikrostruktur der Schokolade: Amorphe Kristalle sind glatt und kugelförmig, während kristalline Saccharose scharfe Kanten aufweist, die eine dichtere Packung der Partikel fördern. Zudem dienen Zuckerkristalle als Keimstellen für die heterogene Nukleation von CB und beschleunigen deren Kristallisation [43, 44]. Die Kakaotrockenmasse umfasst den nicht-fettigen Anteil der Kakaobohne und wird in Form von Kakaomasse oder Kakaopulver in Schokolade eingearbeitet [13]. Kakaomasse enthält etwa 52-56 %  $\text{ww}^{-1}$  CB, während fettreduziertes Kakaopulver nur 10-12 %  $\text{ww}^{-1}$  Fett aufweist. Neben Fett bestehen diese Bestandteile aus Proteinen, Stärke, Wasser, Mineralstoffen und einem hohen Faseranteil. Kakaopartikel sind porös und können flüssige CB in ihr Netzwerk aufnehmen, wodurch sie als Kristallisationskeime fungieren [45]. Dies reduziert die Kristallisationsinduktionszeit und erhöht die Kristallisationsrate von CB [46]. Auch Emulgatoren beeinflussen die Fettkristallisation und tragen zur Erzielung der strukturellen Stabilität von Schokoladen oder gewünschten Fließeigenschaften bei Füllungen bei. [7]

## 2.2 Herstellungsprozess

Die Herstellung von Schokoladen und Füllungen erfolgt in mehreren Schritten, die je nach Art der Schokolade oder Füllung variieren und Einfluss auf die Mikrostruktur der Massen nehmen. Die gängigsten Herstellungsprozesse umfassen das Mischen der Ausgangsstoffe, das Zerkleinern und Mahlen, das Conchieren, das Temperieren sowie das anschließende Abkühlen. Dabei ist das Conchieren, das vor allem in der Schokoladenherstellung eingesetzt wird, in der Produktion von Füllungen nicht üblich.

In einem ersten Schritt werden je nach Rezeptur die Ausgangsmaterialien in einem Mischbehälter zu einer feinkörnigen, fließfähigen Masse vermengt. Um eine kleinere Partikelgröße der festen Bestandteile zu erreichen, durchläuft die Masse meist ein zweistufiges Walzverfahren. Während des Vorwalzprozesses wird die feinkörnige Masse einer mechanischen Zerkleinerung unterzogen, beispielsweise indem die Partikel mittels zweier gegenläufig rotierender Walzen unter hoher Druckeinwirkung auf eine durchschnittliche Größe von etwa 150 µm reduziert werden. Zur weiteren Verfeinerung der noch groben Partikel wird das vorgewalzte Material oft einer Abfolge von fünf vertikal gestapelten Stahlwalzen zugeführt. Diese Walzen werden durch hydraulischen Druck zusammengepresst und weisen mit jeder nachfolgenden Walze eine sukzessive Verkleinerung des Walzenspalts auf, wodurch eine schrittweise Reduktion der Partikelgröße erreicht wird. Durch diesen Prozess wird die Größe der meisten Partikel auf weniger als 30 µm reduziert, und es entsteht eine pulverartige Masse. [38]

Beim anschließenden Conchieren wird das zunächst pulvelförmige und bröckelige Produkt in eine homogene, fließfähige Suspension überführt. Es wird vermutet, dass dabei Partikelagglomerate mechanisch aufgebrochen werden, wodurch eingeschlossenes Fett freigesetzt und die Partikel zusätzlich von einer Fettschicht umhüllt werden. Gegen Ende des Conchierens erfolgt die Zugabe eines Emulgators, um die Wechselwirkungen zwischen den Zuckerpartikeln und der Fettphase zu optimieren. Zudem wird weiteres Fett eingearbeitet, um die gewünschte Viskosität der Masse einzustellen. Nach Abschluss des Conchierprozesses wird die Masse je nach Bedarf in großen Tanks unter Rühren bei 313-323 K zwischengelagert. [38]

Bevor die flüssige bis cremige Masse weiterverarbeitet und in den festen Zustand überführt wird, ist eine gezielte Temperierung erforderlich. Temperieren - eine Technik zur kontrollierten Vorkristallisation - ist erforderlich, um Schokolade mit gewünschten Eigenschaften zu erhalten, wie z. B. maximalem Schrumpfungsverhalten (was die Schokolade leicht abformbar macht), hohem Glanz, Schmelzverhalten und verbesserten Haltbarkeitseigenschaften. Bei der Kristallisation ordnen sich Atome oder Moleküle in einem klar strukturierten, festen Kristallgitter an, um energetische Zustände zu minimieren. Polymorphismus ist die Fähigkeit einer Substanz, in verschiedenen Kristallpackungskonfigurationen zu kristallisieren. In der Literatur wurden für CB vier bis sechs polymorphe Formen beschrieben. Nach [47] wurden die Polymorphe  $\gamma$ -,  $\alpha$ -,  $\beta'_{\text{III}}$ -,  $\beta'_{\text{IV}}$ -,  $\beta_{\text{V}}$ - und  $\beta_{\text{VI}}$ -Form identifiziert. Die ersten vier Polymorphe, die instabilsten, werden direkt aus der flüssigen Phase gebildet, während die letzten beiden Polymorphe nur durch Festkörpertübergänge entstehen. Da die Polymorphe  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta'_{\text{III}}$ -,  $\beta'_{\text{IV}}$ - sehr instabil sind, wandeln sie sich schnell in die stabileren Formen  $\beta_{\text{V}}$  und  $\beta_{\text{VI}}$  um. In der Praxis sind nur die polymorphen Formen  $\beta'_{\text{IV}}$  bis  $\beta_{\text{VI}}$  von Bedeutung. Temperieren fördert die Bildung einer ausreichenden Anzahl kleiner Kristalle der  $\beta_{\text{V}}$ -polymorphen Form, die als Keime für weiteres Kristallwachstum beim Abkühlen dienen und eine feste Kristallstruktur bilden. Die Form  $\beta_{\text{VI}}$  ist charakteristisch für Schokolade mit Fettreif oder Schokolade, die lange gelagert wurde. Alle diese Polymorphe haben unterschiedliche Packungskonfigurationen und Abstände zwischen den Atomen bzw. Molekülen. Angesichts der Tatsache, dass sich die Moleküle in CB auf verschiedene Arten in einem Fettkristall anordnen können, was den Schmelzpunkt und das physikalische Volumen der festen Schokolade beeinflusst, ist klar, dass die Art der Packungskonfiguration die Mikrostruktur der Schokolade erheblich beeinflusst. Die Art des produzierten Polymorphs wird durch das Temperierprotokoll beeinflusst. Optimal temperierte Schokolade ist durch ein dichtes Kristallnetzwerk, gut definierte Kristall-zu-Kristall-Verbindungen innerhalb der Struktur und eine gleichmäßige räumliche Verteilung des Fettkristallnetzwerks gekennzeichnet. Erst nach dem Temperierprozess erreicht die Schokoladen- und Füllungsmasse die erforderliche kristalline Struktur und physikalischen Eigenschaften, die eine kontrollierte Formgebung und Erstarrung ermöglichen. [7, 38]

Für die Herstellung gefüllter Pralinen stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, wobei die älteste, einfachste und am häufigsten angewandte Methode das Formen von Schokoladenhülsen und deren anschließende Befüllung ist. Beim traditionellen Schleuderverfahren wird temperierte Schokolade in Formen

gegossen und durch Vibration entlüftet, um Lufteinschlüsse zu vermeiden. Anschließend wird die Form gewendet, um überschüssige Schokolade zu entfernen, sodass eine dünne, gleichmäßige Schokoladenhülse zurückbleibt. Nach dem Erstarren der Schale erfolgt die Befüllung mit der gewünschten Masse, bevor die Praline durch eine abschließende Versiegelung mit temperierter Schokolade vollständig geschlossen wird. [38]

Durch das anschließende Abkühlen und die Lagerung wird die Mikrostruktur weiter verändert. Während des Abkühlungsprozesses wachsen die während des Temperierens gebildeten Fettkristalle weiter. Die Eigenschaften des finalen Fettkristallnetzwerks werden maßgeblich durch die Verarbeitungsparameter, insbesondere die Kristallisationstemperatur und die Abkühlrate, beeinflusst. Der Abkühlprozess ist ebenso entscheidend wie das Temperieren, um die gewünschte  $\beta_v$ -Kristallmodifikation zu erreichen. Eine zu rasche Abkühlung begünstigt die Bildung instabiler  $\beta'_{IV}$ -Kristalle, was zu einer weniger geordneten und weniger dichten Fettkristallstruktur führt. Die Fettkristallisation setzt sich auch während der Lagerung fort. Dabei treten Prozesse wie Keimbildung, Kristallwachstum, Ostwald-Reifung (d.h. Auflösung kleiner Kristalle und Wachstum größerer Kristalle), polymorphe Umwandlungen und Sintern auf, die die Fettkristallstruktur in Schokolade beeinflussen. [7]

## 2.3 Auftretende Probleme

Qualitätsmängel wie Fettreif oder die Ölseparation in Nussfüllungen werden durch mobile Ölanteile hervorgerufen. In Schokoladenprodukten mit fetthaltigen Füllungen wie etwa Nussfüllungen tritt Ölmigration auf. Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung von Schokoladenhülse und Füllung neigen diese Produkte dazu, ein chemisches und thermodynamisches Gleichgewicht zu erreichen. Dieser Gleichgewichtszustand wird hauptsächlich durch die Bewegung der flüssigen Phasen erreicht. Wenn Schokolade mit einem Produkt in Kontakt kommt, das einen hohen Anteil an flüssigem Öl enthält, wandert das flüssige Öl aus der Füllung in die Schokoladenhülse [8-13]. Obwohl zahlreiche Hypothesen und Mechanismen untersucht wurden, um die Kinetik der Ölmigration in gefüllten Schokoladen- oder Süßwarenprodukten zu erklären, sind die genauen Mechanismen noch nicht vollständig geklärt (vgl. Kapitel 4). Gefüllte Produkte neigen durch die Ölmigration eher zur Bildung von Fettreif als ungefüllte Produkte. Ursache ist wohl die Kombination aus Ölmigration und der lösungsmittelinduzierten Rekristallisation der CB von der  $\beta_v$ - zur  $\beta_{VI}$ -Form, die als weiße, kristalline Ablagerung auf der Oberfläche der Schokolade sichtbar wird [7].

Zudem kann es zur Ölsynärese kommen, einem Prozess, bei dem auf makroskopischer Ebene Öl aus der Matrix austritt und eine unerwünschte Phasentrennung und Konsistenzveränderungen verursacht. Besonders betroffen sind Nusscremes oder Nougat. Dieser Separationsprozess wird maßgeblich durch die Partikelgrößenverteilung, die Matrixstruktur und Wechselwirkungen zwischen Öl und festen Bestandteilen beeinflusst. Mikroskopisch betrachtet, spielen die Anordnung und Interaktion der festen Partikel eine entscheidende Rolle. Agglomerate und poröse Strukturen können als Reservoirs für Öl dienen und dessen Migration in der Matrix beeinflussen. Zudem kann eine hohe Partikeldichte die Ölmobilität einschränken. [14]

Da die Ölmigration ein Prozess ist, der darauf abzielt, ein Gleichgewicht zu erreichen, lässt sich diese Migration voraussichtlich nicht vollständig verhindern. Der effektivste Ansatz zur Handhabung dieses Phänomens besteht darin, Strategien zu entwickeln, die die Migration verzögern.

## 2.4 Etablierte Methoden zur Messung der Ölmobilität

Um unerwünschte Fettreifbildung bei der Herstellung und Lagerung von nussgefüllten Schokoladen oder Ölsynärese bei Nusscremes zu reduzieren, sind umfassende Kenntnisse über die chemische Zusammensetzung und die Mobilität der enthaltenen Öle und Fette erforderlich. Es ist z.B. bekannt, dass eine Reduktion der Ölmobilität in der Schokoladenmatrix die Bildung von Fettreif reduziert [7]. Eine Modifikation der

Zusammensetzung, insbesondere der Fettphase, gilt als eine zentrale Strategie zur Verzögerung oder Kontrolle dieses Phänomens. Da jedoch die gesetzliche Regulierung die Zusammensetzungsänderungen von Schokolade begrenzt, kann die Anpassung der Ölmobilität in der Füllung eine alternative Maßnahme zur Minimierung der Fettreifbildung darstellen [7]. Hierfür sind präzise Messungen und ein vertieftes Verständnis der Ölmobilität nötig. Etablierte Messmethoden zur Quantifizierung der Ölmobilität basieren im Wesentlichen auf zerstörenden ex-situ Methoden, denen verschiedene Messprinzipien zugrundeliegen.

Die aktuell am häufigsten angewendeten Verfahren zur Messung der Ölmobilität, die jedoch nur für pastenartige Produkte geeignet sind, sind die Zentrifugation [26] und das Abtropfen auf Filterpapier [23]. Bei der Zentrifugation wird Öl, das durch die Zentrifugalkraft aus der Probe gelöst werden kann, aus der Probe abgetrennt. Bei der Abtropfmethode hingegen wird Öl durch Kapillarkräfte in das Filterpapier gesogen. Dabei wird jedoch nur das Öl im äußeren Bereich der Probe berücksichtigt [24]. Zudem ist der nötige gleichmäßige Probenauftrag auf das Filterpapier schwer zu standardisieren und herstellungsbedingte Schwankungen beim Filterpapier können zu Problemen führen. Beide Methoden werden zwar für eine makroskopische Betrachtung der Ölmobilität genutzt, jedoch führen die zugrundeliegenden Ölseparationsmechanismen zur Messung unterschiedlicher Mobilitäten, sodass die Ergebnisse nicht direkt miteinander vergleichbar sind.

Bei anderen Methoden werden Eigenschaften gemessen, die vom Ausmaß der Ölmobilität abhängen, wie beispielsweise die Zusammensetzung, der SFC oder die Härte des Materials [7]. Chromatographische Verfahren oder die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie ermöglichen die quantitative Bestimmung des über die Zeit migrierten Öls [8, 17]. Zusätzlich wird die Zusammensetzung dieses Öls analysiert, um zu identifizieren, welche Bestandteile an der Migration beteiligt sind. Allerdings liefern diese Methoden keine Informationen über den Zustand oder den Mechanismus der Ölmobilität. Daher sollten sie mit weiteren Verfahren kombiniert werden, um ein umfassendes Verständnis der Ölmigration zu erreichen [10]. Da der Fettgehalt in der Füllung und der Schokoladenhülse einer Praline nach einer charakteristischen Zeit ein Gleichgewicht erreicht, kann durch Messung der Masse von Füllung und Hülse als Funktion der Zeit auf die Menge des migrierten Öls geschlossen werden [10, 18]. Eine andere Methode detektiert die Volumenzunahme der Schokolade aufgrund von Öleinlagerungen mittels einer chromatisch-konfokalen Abstandsmessung [19]. Der SFC von Schokolade, die mit einer Füllung in Kontakt kommt, wird mit zunehmender Zeit kleiner, da mehr flüssiges Öl aus der Füllung in die Schokolade migriert. Dies führt zu einer Erweichung der Schokolade, was mittels eines Härte-Messverfahrens gemessen werden kann [20]. Weitere Methoden nutzen Markierungen in der Füllung in Form von Farbstoffen oder Tracern, um die Migration aus der Füllung optisch oder röntgenspektroskopisch zu detektieren [21, 22]. Jedoch kann davon ausgegangen werden, dass die Zugabe von Farbstoffen oder anderen Markern die Migration der Ölkomponenten beeinflusst oder die Migration unabhängig vom Öl erfolgt.

Die aufgeführten Methoden lassen keine direkte Quantifizierung der Ölmobilität zu, da entweder die Einwirkungen äußerer Kräfte zu einer Beeinflussung der mikroskopischen Vorgänge und Strukturen führen oder die Methoden auf der Messung von Auswirkungen der Ölmobilität beruhen. Eine reine Betrachtung der makroskopischen Ölmobilität ist nicht ausreichend, um die Prozesse der Ölmobilität in einem Maß zu verstehen, dass ihre gezielte Beeinflussung zu einer besseren Produktqualität führen kann. Es sind auch Informationen über die beteiligten Stoffe und die mikroskopischen Vorgänge nötig. Die NMR mit ihrer großen Methodenvielfalt und der zerstörungsfreien, nicht-invasiven Arbeitsweise birgt hier ein großes Potential zur Messung der Ölmobilität auf mesoskopischer, mikroskopischer oder molekularer Längen- und Zeitskala.

# 3 Nuclear Magnetic Resonance

Die Anwendung von NMR-Methoden, einschließlich der Auswertung von Rohdaten und der Beurteilung ihrer Eignung zur Lösung spezifischer Fragestellungen, setzt fundierte Kenntnisse sowohl der methodischen Grundlagen als auch der betrachteten Stoffsysteme voraus. Detaillierte und umfassende Informationen zur NMR-Methodik können der Fachliteratur entnommen werden [48-57]. Im Folgenden werden die für die untersuchten Stoffsysteme relevanten quantenphysikalischen Wechselwirkungen und die verwendeten NMR-Messmethoden ansatzweise zusammengefasst.

## 3.1 Wechselwirkungen in der NMR

Die Wechselwirkungen eines Kernspins mit einer Kernspinquantenzahl  $I \neq 0$  mit seiner Umgebung lassen sich mit dem Gesamthamiltonoperator  $\hat{\mathcal{H}}$  beschreiben (Gleichung 3.1). Die relevanten Wechselwirkungen und deren zeitliche Entwicklung werden durch spezifische Operatoren berücksichtigt [49, 52].

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_Z + \hat{\mathcal{H}}_{rf} + \hat{\mathcal{H}}_{CS} + \hat{\mathcal{H}}_D + \hat{\mathcal{H}}_J + \hat{\mathcal{H}}_{HF} + \hat{\mathcal{H}}_Q \quad 3.1$$

Die beiden ersten Operatoren sind für alle NMR-Experimente grundlegend. Für NMR-Experimente wird die Probe in einem statischen Magnetfeld mit einer magnetischen Flussdichte  $\mathbf{B}_0$  platziert. Dieser Vektor ist per Konvention entlang der  $z$ -Richtung eines kartesischen Koordinatensystems ausgerichtet (Abbildung 3.1).

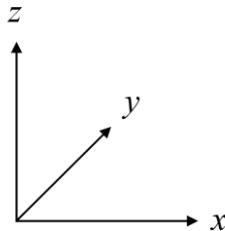


Abbildung 3.1: Das in dieser Arbeit verwendete kartesische Laborkoordinatensystem mit den drei Raumrichtungen  $x$ ,  $y$  und  $z$ .

Die **Zeeman-Wechselwirkung**  $\hat{\mathcal{H}}_Z$  beschreibt die Energiezustände der Kernspins in diesem äußeren Magnetfeld [58].

$$\hat{\mathcal{H}}_Z = -\hbar\gamma B_0 \hat{I}_z \quad 3.2$$

Dabei sind  $\hat{I}_z$  und  $B_0 = B_{0,z}$  für die Komponente des Kernspinoperators bzw. der magnetischen Flussdichte in  $z$ -Richtung orientiert.  $\hbar$  ist das Planck'sche Wirkungsquantum und  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis eines Kerns. Abhängig von der Kernspinquantenzahl  $I$  gibt es  $2 \cdot I + 1$  Energiezustände für einen Kernspin in  $B_0$ . Der Besetzungszustand der Energieniveaus entspricht im thermodynamischen Gleichgewicht einer Boltzmann-Verteilung. Für den  $^1\text{H}$ -Kern mit  $I = \frac{1}{2}$  ergibt das zwei Energieniveaus mit einer Energiedifferenz von  $\Delta E = |\hbar\gamma B_0| = |\hbar\omega_0|$ , wobei  $\omega_0$  die Larmor-Kreisfrequenz ist. Makroskopisch betrachtet ergibt sich aus dem Spin-Ensemble die vektorielle Gesamt magnetisierung  $\mathbf{M}$ , die sich entlang  $\mathbf{B}_0$  ausrichtet. Die Kernspins, die verknüpft mit einem magnetischen Moment sind, führen eine Präzessionsbewegung um die  $z$ -Achse mit der Kreisfrequenz  $\omega_0$  aus.  $\mathbf{M}$  lässt sich durch Hochfrequenzpulse manipulieren. Der Energieeintrag bewirkt eine Umverteilung der Besetzung der Energiezustände der Kernspins, makroskopisch die Erzeugung einer Resonanz der Präzessionsbewegung.

Der Operator  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{rf}}$  beschreibt die **Wechselwirkung der Kernspins mit diesem hochfrequenten Wechselfeld** mit der magnetischen Flussdichte  $\mathbf{B}_1$  und der Kreisfrequenz  $\omega_0$ , wobei gilt  $\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{B}_0$ . Ein Hochfrequenzpuls mit dem Ernst-Winkel  $\alpha = \gamma \cdot |\mathbf{B}_1| \cdot t$  und der Dauer  $t$ , der auf ein Spinsystem im Gleichgewichtszustand angewendet wird, wird durch  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{rf}}$  beschrieben:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rf}} = -\hbar\gamma\mathbf{B}_1\hat{\mathbf{I}} \quad 3.3$$

Dies ermöglicht im Vektormodell die Auslenkung von  $\mathbf{M}$  um definierte Winkel. Durch Detektion der Magnetisierungskomponenten in der transversalen Ebene lässt sich ein NMR-Signal messen. Für die in dieser Arbeit untersuchten nusshaltigen Lebensmittel sind zusätzlich vor allem die auf atomaren und molekularen Effekten beruhenden weiteren drei Wechselwirkungen relevant: die chemische Verschiebung, die dipolare Wechselwirkung und die skalare Kopplung bzw.  $J$ -Kopplung. Die folgende Hyperfein- und die Quadrupolwechselwirkungen sind dagegen zu vernachlässigen, werden aber der Vollständigkeit wegen kurz erklärt.

Die chemische Umgebung eines Kernspins beeinflusst das lokale Magnetfeld. Elektronen in der Nähe des Kernspins führen zu einer Veränderung der Resonanzfrequenz und damit zu einer chemischen Verschiebung. Großen Einfluss auf die chemische Verschiebung haben beispielsweise elektronegative Elemente oder Doppelbindungen in der Umgebung des Kernspins. Der Operator  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{cs}}$  steht für die **chemische Verschiebung**:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{cs}} = \hbar\gamma\hat{\mathbf{I}}\bar{\boldsymbol{\sigma}}\mathbf{B}_0 \quad 3.4$$

Der Tensor  $\bar{\boldsymbol{\sigma}}$  steht dabei für die anisotrope Abschirmung. Zusätzlich zur anisotropen chemischen Verschiebung treten **dipolare Wechselwirkungen**  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{D}}$  auf. Sie sind direkte Wechselwirkungen zwischen Kernspins ohne Beiträge von Elektronen. Die Beiträge der dipolaren Wechselwirkungen sind bei der NMR in Festkörpern oder bei der Messung molekularer Dynamik von größeren Molekülen wie z.B. Ölen und Fetten von größerer Bedeutung als bei der NMR an kleinen Molekülen in Flüssigkeiten.  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{D}}$  wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{D}} = \frac{\mu_0\hbar^2\gamma_1\gamma_2}{4\pi r_{12}^3} \left[ \hat{\mathbf{I}}_1\hat{\mathbf{I}}_2 - \frac{3(\hat{\mathbf{I}}_1r_{12})(\hat{\mathbf{I}}_2r_{12})}{r_{12}^2} \right] \quad 3.5$$

Die Indizes 1 und 2 stehen dabei für die beiden Kernspins  $\hat{\mathbf{I}}_1$  und  $\hat{\mathbf{I}}_2$ .  $r_{12}$  ist der Abstand zwischen den beiden Kernen und  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante. Die **skalare Kopplung oder  $J$ -Kopplung**  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{J}}$  beschreibt dagegen die indirekte Interaktion von Kernspins über Elektronenbindungen. Die  $J$ -Kopplung ist isotrop und wird durch die Kopplungskonstante  $J$  quantifiziert.  $J$  hängt von der Art des Kerns, der Bindungsanzahl und der Hybridisierung der Bindungen ab.

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{J}} = \sum_1 \sum_2 2\pi J_{12} \hat{\mathbf{I}}_1\hat{\mathbf{I}}_2 \quad 3.6$$

Die  $\mathbf{B}_0$ -unabhängige skalare Kopplung führt zur Aufspaltung von Peaks in einem NMR-Spektrum in Multipletts. Bei der homonuklearen Kopplung zweier Kerne mit der Kopplungskonstante  $J_{12}$  erfolgt im einfachsten Fall eine Aufspaltung in ein Dublett. Die Aufspaltung erfolgt nach der Anzahl  $n$  der gleichartigen benachbarten Kernspins und folgt der Regel  $n + 1$ . Die Intensitäten in einem Multiplett folgen den Binomialkoefizienten. Die  $J$ -Kopplung ist auf drei Bindungen „beschränkt“, wobei bei Aromaten auch langreichweitige Kopplungen auftreten können. Die  $J$ -Kopplung liefert Informationen über chemische Strukturen und Dynamiken in einer Probe.

Die **Hyperfeinwechselwirkung**  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{HF}}$  basiert auf der Kopplung zwischen den magnetischen Momenten von Atomkernspins und ungepaarten Elektronenspins. Die Elektronenspins beeinflussen die Energieniveaus der Kernspins, was zu einer Verschiebung oder Aufspaltung der Linien im NMR-Spektrum führen kann. Dies ist insbesondere bei (super-)paramagnetischen Materialien relevant und Basis für Kontrastmittel in der MRI.

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{HF}} = \hbar \hat{\mathbf{I}} \bar{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{S}} \quad 3.7$$

Der Hyperfeintensor  $\bar{\mathbf{A}}$  beschreibt Anteile dipolarer Hyperfeinkopplung und von Fermi-Kontaktwechselwirkung, wobei  $\hat{\mathbf{S}}$  für den Elektronenspinoperator steht.

Die **Quadrupolwechselwirkung**  $\hat{\mathcal{H}}_Q$  tritt bei Kernen  $I > \frac{1}{2}$  auf, die ein elektrisches Quadrupolmoment haben und beschreibt die Interaktion der Kernspins mit dem elektrischen Feldgradienten am Kernort. Das elektrische Quadrupolmoment  $Q$  wird durch asymmetrische Ladungsverteilungen im Kern verursacht.  $\hat{\mathcal{H}}_Q$  wird nach folgender Gleichung mit der Elementarladung  $e$  und dem Tensor des elektrischen Feldgradienten  $\bar{\mathbf{V}}$  definiert:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \hat{\mathbf{I}} \bar{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{I}} \quad 3.8$$

Diese Wechselwirkungen sind Grundlage dafür, dass NMR-Methoden in einer Vielzahl von Anwendungen zur Analyse und Charakterisierung von Materialien bzw. zur Untersuchung von Prozessen und Produkten eingesetzt werden [59-61]. Ein zentraler Aspekt der **NMR-Spektroskopie** ist, dass die chemische Verschiebung von Kernspins in funktionellen Gruppen durch die Elektronendichte am untersuchten Kernort gegeben ist. Diese Verschiebungen sind sowohl der chemischen Struktur zuordenbar als auch quantifizierbar, was eine präzise Analyse der chemischen Struktur von Molekülen ermöglicht. Ergänzend dazu wird die Feinstruktur in Form der skalaren Kopplung widergespiegelt, was ein zusätzliches Hilfsmittel für die chemische Strukturanalyse darstellt. Die  $^1\text{H}$ - wie auch die Heterokern-Spektroskopie erlaubt dadurch u.a., die chemische Zusammensetzung von auch optisch opaken Medien auf molekularer Ebene zu analysieren. Neben der sehr häufig anzutreffenden Spektroskopie vermitteln die **NMR-Relaxation** und die **NMR-Diffusion** direkt Informationen über die molekulare und translatorische Dynamik in Materialien. NMR-Relaxationsraten von nussbasierten Lebensmitteln sind besonders empfindlich auf fluktuierende dipolare Wechselwirkungen, weshalb sie als Maß für die molekulare Beweglichkeit dienen. Die NMR-Diffusion untersucht die molekulare, translatorische Beweglichkeit. Durch Messen des Diffusionsverhaltens lassen sich Aussagen über die Beweglichkeit der Moleküle in der sie umgebenden Matrix treffen. Um Strukturen oder langreichweitige Migrationsprozesse nachzuweisen, werden ortsaufgelöste Messungen mit **MRI** eingesetzt. Der Bildkontrast wird durch Spindichten, Relaxations- oder Diffusionseigenschaften in einer strukturierten Probe erzeugt.

Die Kombination von NMR-Spektroskopie, Relaxation, Diffusion und MRI bietet die Perspektive, die nussbasierten Materialien hinsichtlich ihres Ölgehalts und ihrer Öl Zusammensetzung wie auch hinsichtlich ihrer Struktur zu charakterisieren – mit dem Ziel, die Parameter, die die Ölmobilität bestimmen, zu identifizieren und standardisiert messen zu können.

## 3.2 NMR-Spektroskopie

### 3.2.1 Eindimensionale Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie ist ein leistungsfähiges analytisches Instrument, das sowohl qualitative als auch quantitative Informationen liefert. Insbesondere in komplexen Mischungen können relative Konzentrationen gemessen und durch geeignete Methoden exakt quantifiziert werden. Meist werden chemische Verschiebungen (Kapitel 3.1) genutzt.  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{cs}}$  modifiziert das effektive Magnetfeld am Kernort, wodurch sich die Resonanzfrequenz der jeweiligen Kernspins ändert. Die elektronischen Umgebungen der beobachteten Kernspins führen zu charakteristischen Verschiebungen der Signale im Spektrum. Die chemische Verschiebung ist dabei von  $\gamma$  des untersuchten Kerns abhängig. Eine detaillierte Betrachtung der chemischen Verschiebung auf der molekularen Ebene führt zu der Unterscheidung von intra- und intermolekularen Einflüssen. In isotropen Flüssigkeiten erfolgt jedoch auf der Zeitskala eines NMR-Experiments eine rasche molekulare Reorientierung, die zu schnellen und großen Fluktuationen führt. Trotz der anisotropen Verteilung der Elektronendichte um den Kern wird so ein zeitlich gemittelter Zustand beobachtet, weshalb überwiegend der isotrope Wert der intramolekularen chemischen Verschiebung detektiert wird. Dadurch resultiert ein NMR-Signal mit einer charakteristischen Frequenz  $v$ , die durch die Abschirmung modifiziert ist. Zur Referenzierung wird  $v$  auf die einer Referenzsubstanz  $v_{\text{Ref}}$  bezogen, wodurch eine von  $B_0$  unabhängige chemische Verschiebung  $\delta_c$  berechnet wird.

$$\delta_c = \frac{v - v_{\text{Ref}}}{v_{\text{Ref}}} \cdot 10^6 \quad [\text{ppm}] \quad 3.9$$

Als Referenzsubstanz dient in der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, und  $^{29}\text{Si}$ -NMR üblicherweise Tetramethylsilan (TMS,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ). Das resultierende NMR-Spektrum wird als Funktion von  $\delta_c$  dargestellt. Die Signale können durch Abgleich mit Datenbanken oder durch spektroskopisches Vorwissen identifiziert werden. Zudem ermöglicht die Integration der Signale eine Quantifizierung der relativen Anteile funktioneller Gruppen.

Das einfachste Standard-NMR-Experiment ist das eindimensionale (1D)- $^1\text{H}$ -NMR-Experiment (Abbildung 3.2). Dieses Experiment misst die Resonanzfrequenzen von  $^1\text{H}$  mit einer natürlichen Häufigkeit von 99,985 % in einer Probe.

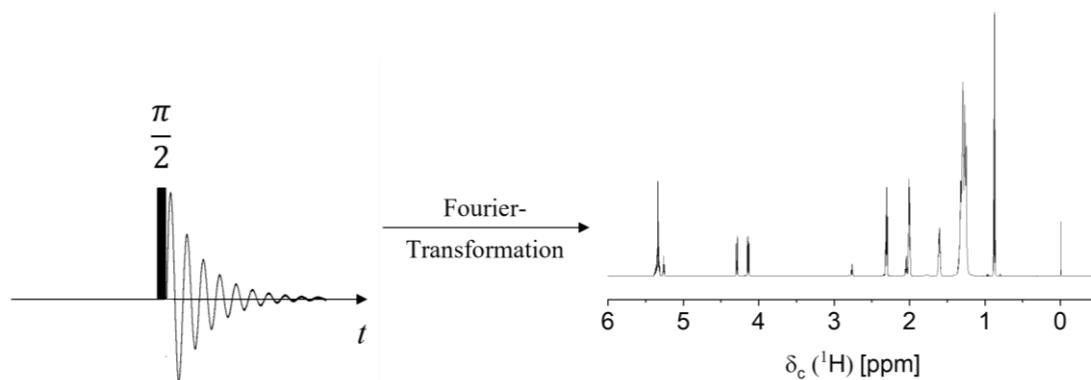


Abbildung 3.2: 1D-FID-Experiment:  $\mathbf{M}$  wird durch einen  $\pi/2$ -Anregungspuls in die transversale  $x'y'$ -Ebene ausgelenkt. Anschließend wird die Magnetisierung mit einem FID gemessen. Durch eine Fourier-Transformation wird die Zeit- in die Frequenzdomäne umgerechnet, die durch das  $^1\text{H}$ -Spektrum als Funktion der chemischen Verschiebung repräsentiert ist.

Es basiert auf einem  $\pi/2$ -Puls, der  $\mathbf{M}$  in die transversale Ebene lenkt. Anschließend wird der freie Induktionszerfall (FID) detektiert und mithilfe einer Fourier-Transformation in ein Spektrum umgerechnet. Die quantitative Auswertung der Zusammensetzung von Fetten oder Ölen mittels  $^1\text{H}$ -NMR ist allerdings oft durch Signalüberlagerungen limitiert. Dies betrifft insbesondere die  $\text{CH}_2$ -Gruppen von FS, deren Signale aufgrund ähnlicher chemischer Umgebungen nur schwer differenziert werden können. Die Heterokern-NMR, d. h. die Messung von anderen NMR-aktiven Kernen als  $^1\text{H}$ , ermöglicht eine detailliertere strukturelle und quantitative Analyse. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ist sensitiv auf das Kohlenstoffisotop  $^{13}\text{C}$ . Sie hat aufgrund des kleineren  $\gamma$  (ca. Faktor 4) in Verbindung mit der kleineren natürlichen Häufigkeit von  $^{13}\text{C}$ -Kernen (1,1 %) eine viel kleinere Empfindlichkeit, bietet aber aufgrund der größeren spektralen Dispersion und der deutlich kleineren Häufigkeit von Spin-Spin-Kopplungen eine bessere Signaltrennung und -zuordnung als die  $^1\text{H}$ -NMR.

In einem einfachen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Atome zu sehen, jedoch liefern diese Signale in der Regel keine direkte Information über die Anzahl der an den Kohlenstoff gebundenen  $^1\text{H}$ -Kerne. Die „Spin Echo Fourier Transform“ (SEFT)-Technik (Abbildung 3.3) löst dieses Problem, indem das Spektrum so modifiziert wird, dass Kohlenstoffatome basierend auf ihrer Anzahl gebundener  $^1\text{H}$ -Kerne unterschiedlich gemessen werden.

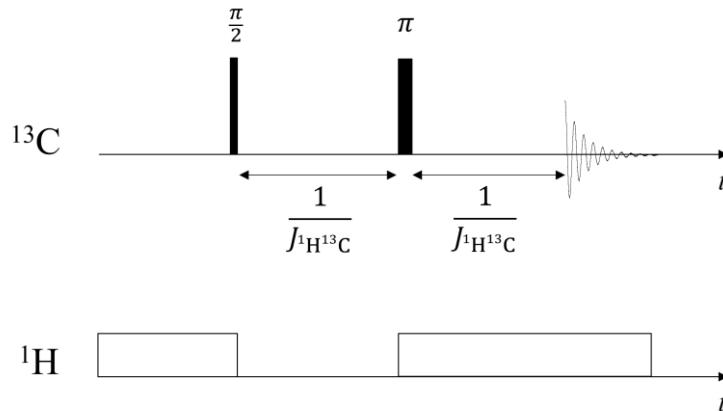


Abbildung 3.3: SEFT-Pulssequenz [62]: Ein  $\pi/2$ -Anregungspuls erzeugt eine Transversalmagnetisierung der  $^{13}\text{C}$ -Kernspins. Während der Zeit von  $1/J_{1\text{H}^{13}\text{C}}$  entwickelt sich die Magnetisierung in der transversalen Ebene aufgrund der chemischen Verschiebung und  $J$ -Kopplung zwischen  $^{13}\text{C}$ - und gebundenen  $^1\text{H}$ -Kernspins. Ein  $\pi$ -Puls wird dann angewendet, um zum einen die Magnetisierung zu refokussieren und Effekte durch Magnetfeldinhomogenitäten zu minimieren und zum anderen die Phasenmodulation durch die  $J$ -Kopplung zu verstärken. Zeitgleich wird partiell ein hochfrequentes Feld auf die  $^1\text{H}$ -Kerne eingestrahlt, das die  $J_{1\text{H}^{13}\text{C}}$ -Kopplung aufhebt und dafür sorgt, dass die  $^{13}\text{C}$ -Signale als singuläre Peaks erscheinen. Die permanente Sättigung der  $^1\text{H}$ -Magnetisierung bewirkt zusätzlich eine Verstärkung der Intensität der Signale im Spektrum (Kern-Overhauser-Effekt). [63]

Die SEFT-Technik nutzt ein  $J$ -moduliertes Spin-Echo, d.h. den Unterschied in der  $^1J_{1\text{H}^{13}\text{C}}$ -Kopplung zwischen  $^{13}\text{C}$ -Kernspins und den direkt gebundenen  $^1\text{H}$ -Kernspins. Diese Kopplung führt zu einer Aufspaltung der  $^{13}\text{C}$ -Signale abhängig davon, wie viele  $^1\text{H}$ -Kerne an den Kohlenstoff gebunden sind. Durch die Entkopplung der  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungen werden die  $^{13}\text{C}$ -Signale verstärkt, da die Intensität nicht auf Multipletts aufgeteilt wird. Dies führt auch zu einer besseren Unterscheidbarkeit der Signale und verkürzt die Messzeiten. Durch spezifische Pulsfolgen und Phasenzyklen erscheinen die Signale von  $^{13}\text{C}$ -Kernspins je nach Anzahl gebundener  $^1\text{H}$ -Kerne phasenselektiv positiv oder negativ. Im SEFT-Spektrum zeigen Signale von

$\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}$ -Gruppen bei adäquater Datenprozessierung positive Phase, während Signale von  $\text{CH}_2$ -Gruppen und quartären Kohlenstoffen mit negativer Phase gemessen werden. Dies ermöglicht eine Unterscheidung der verschiedenen Kohlenstoffumgebungen. Das SEFT-Experiment ist eine schnelle und einfache Methode, um zum Einpuls-Spektrum zusätzliche chemisch-strukturelle Informationen aus einem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu erhalten. Es liefert jedoch keine quantitative Information, sondern qualitative Aussagen über die  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Bindung.

### 3.2.2 Zweidimensionale Spektroskopie

Die zweidimensionale (2D)-NMR-Spektroskopie ist durch die Interpretation von Kreuzpeaks in der Lage, Verbindungen zwischen verschiedenen strukturellen funktionellen Gruppen zu erkennen, was mit traditionellen 1D-NMR-Techniken ohne Vorkenntnis der chemischen Struktur der Moleküle in der Probe nur schwer zu erreichen ist. 2D-NMR spielt eine wesentliche Rolle bei der chemisch strukturellen Aufklärung komplexer Moleküle, indem sie benachbarte oder auch weiter entfernte Korrelationen zwischen Kernspins misst. Im Vergleich zu 1D-NMR-Spektren reduziert die 2D-NMR die Überlagerung von Signalen, was eine präzisere Interpretation ermöglicht. Durch die Verwendung von zwei Dimensionen zur Datenerfassung mit anschließender 2D-Fourier-Transformation liefern 2D-NMR-Spektren nicht nur die chemische Verschiebung eines Kernspins, sondern auch Informationen zu seiner Interaktion mit anderen Kernspins oder zur Raumstruktur des Moleküls. Alle 2D-NMR-Experimente lassen sich in vier Hauptsegmente unterteilen: eine Präparationsphase, eine Evolutionsphase, in der sich gewünschte Kopplungen entwickeln, eine Mischphase und abschließend die Detektionsphase [63].

Eine Vielzahl von 2D-NMR-Techniken, die für spezifische Anwendungen entwickelt wurden, ist bekannt, um die unterschiedlichen Arten der Kerninteraktionen zu untersuchen [63]. Diese Techniken unterteilen sich in homonukleare und heteronukleare Experimente. Besonders die heteronukleare 2D-NMR-Spektroskopie erweist sich in dieser Arbeit als nützliche Methode bei der Aufklärung der Fettreifbildung in nussgefüllten Schokoladenprodukten (Kapitel 5). Die beteiligten Komponenten sind hier überwiegend Triacylglycerole (TAGs), die aus einem Glycerolmolekül bestehen, das mit drei FS verestert ist. Diese Verbindungen beinhalten vor allem C-H-Bindungen, die über längere Ketten hinweg miteinander gekoppelt sind. In diesem Kontext ist die heteronukleare 2D-NMR hilfreich, um die Struktur der FS, die Bindungspartner und die Substitutionsmuster zu bestimmen.

Im HSQC („Heteronuclear Single Quantum Coherence“)-Experiment werden korrelierte  $^1\text{H}$ - mit  $^{13}\text{C}$ -Kernspins, die direkt miteinander gekoppelt sind, gemessen (Abbildung 3.4).

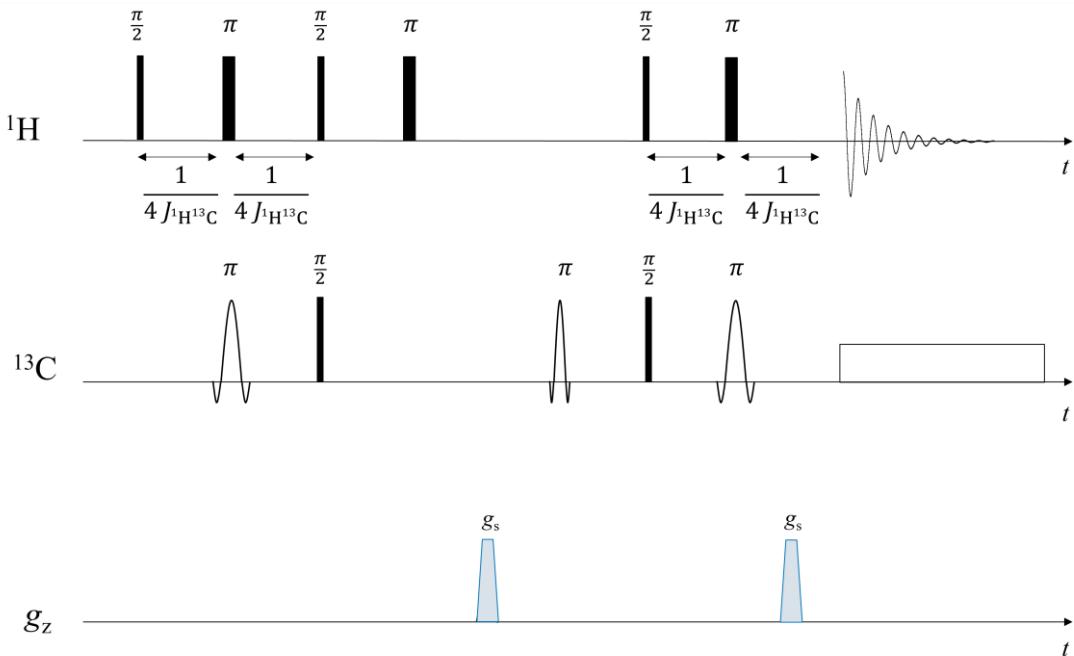


Abbildung 3.4: Variante einer HSQC-Pulssequenz: Die  $^1\text{H}$ -Magnetisierung wird zunächst durch einen  $\pi/2$ -Anregungspuls in die  $x'y'$ -Ebene gelenkt. Anschließend wird die  $^1\text{H}$ -Magnetisierung über die  $J$ -Kopplung auf das  $^{13}\text{C}$ -Kernspinsystem übertragen. Dieser Magnetisierungstransfer wird durch eine Abfolge von  $\pi/2$ - und  $\pi$ -Pulsen mit einem zeitlich definierten Intervall von  $1/(4 J_{1\text{H}^{13}\text{C}})$  realisiert. Eine Echo-Antiecho-Sequenz ist dabei implementiert, um die Phasensensitivität zu optimieren und spektrale Verzerrungen zu minimieren. Dieses Modul umfasst eine Kombination aus  $\pi$ -Pulsen und Spoiler-Gradientenpulsen der Amplitude  $g_s$ , die die Magnetisierung refokussieren oder dephasieren, um die Dispersion der Magnetisierung zu korrigieren. Die Verwendung von Spoiler-Gradientenpulsen trägt dabei zur effizienten Artefaktunterdrückung bei, wodurch eine höhere spektrale Reinheit erzielt wird. Geformte Pulse werden eingesetzt wegen der präziseren Manipulation der Magnetisierung. Dies reduziert unerwünschte Effekte, insbesondere bei der Untersuchung chemisch-strukturell komplexer Moleküle. Nach Rücktransfer der Magnetisierung auf das  $^1\text{H}$ -Kernspinsystem wird das Signal detektiert.

Das HMBC („Heteronuclear Multiple Bond Correlation“)-Experiment eignet sich dagegen zur Untersuchung der Kopplung zwischen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernen über mehrere Bindungen hinweg ( $^2J_{1\text{H}^{13}\text{C}}$ ,  $^3J_{1\text{H}^{13}\text{C}}$ ), was die Bestimmung von langreichweiten Kopplungen ermöglicht (Abbildung 3.5).

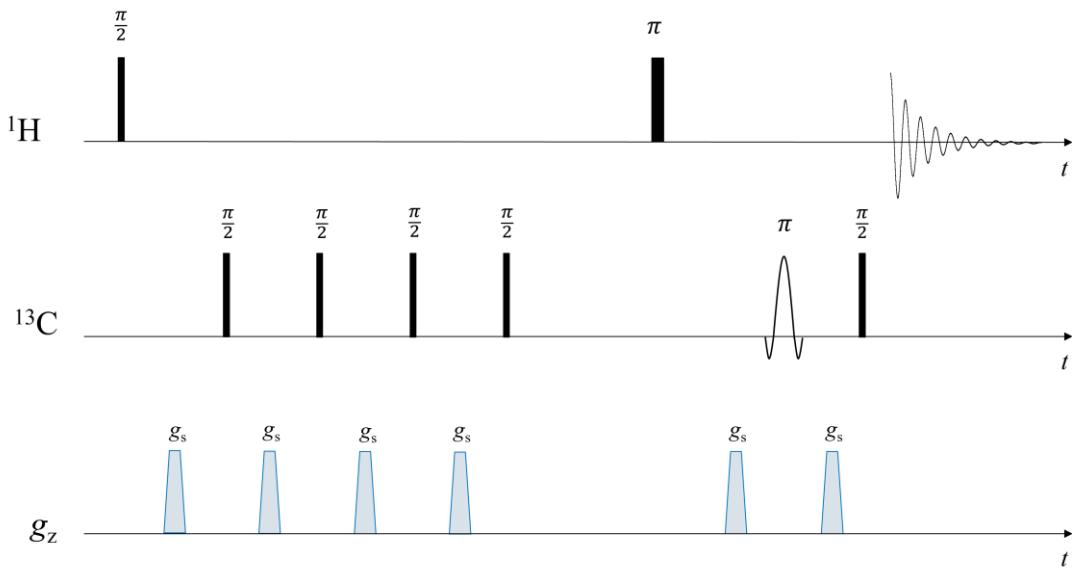


Abbildung 3.5: Variante einer HMBC-Pulssequenz: Die Sequenz besteht aus mehreren aufeinanderfolgenden Schritten, die eine effiziente Korrelation von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernspins über multiple Bindungen ermöglichen. Der erste  $\pi/2$ -Anregungspuls lenkt die Magnetisierung in die transversale Ebene aus. Anschließend entwickelt sich die  $^1\text{H}$ -Magnetisierung über eine definierte Evolutionszeit von  $1/(2 J_{^1\text{H} ^{13}\text{C}})$ , um am Ende spezifisch Signale zu selektieren, die durch langreichweite Kopplungen (zwei- oder dreibindige  $J$ -Kopplungen) entstehen. Zum Magnetisierungstransfer auf  $^{13}\text{C}$  wird eine Sequenz aus  $\pi/2$ -Pulsen auf dem  $^{13}\text{C}$ -Kanal eingesetzt. Diese beeinflusst die Evolution der chemischen Verschiebung sowie die heteronukleare  $J$ -Kopplung und ermöglicht den Transfer der  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -Magnetisierung über mehrere Bindungen hinweg. Ein  $\pi$ -Puls auf dem  $^1\text{H}$ -Kanal unterdrückt Dispersionskomponenten und refokussiert die Magnetisierung. Dadurch werden spektrale Verzerrungen minimiert und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert. Nach der Magnetisierungsentwicklung erfolgt der Rücktransfer der Magnetisierung auf den  $^1\text{H}$ -Kanal, vermittelt durch  $\pi$ - und  $\pi/2$ -Pulse auf dem  $^{13}\text{C}$ -Kanal. Das Signal wird auf dem empfindlicheren  $^1\text{H}$ -Kanal gemessen, wodurch die spektrale Empfindlichkeit optimiert wird. Das Spektrum zeigt Korrelationen zwischen  $^1\text{H}$ -Kernspins und über mehrere Bindungen gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -Kernspins. Da während der Detektionsphase keine  $^1\text{H}$ -Entkopplung durchgeführt wird, bleibt das  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -Kopplungsmuster erhalten. Aufeinanderfolgende Spoiler-Gradientenpulse unterdrücken unerwünschte Signale und Artefakte, wodurch die spektrale Reinheit verbessert wird.

Die HSQC-TOCSY („Heteronuclear Single Quantum Coherence – Total Correlation Spectroscopy“)-Pulssequenz kombiniert das HSQC-Experiment, das direkt gekoppelte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne korreliert, mit dem TOCSY-Experiment, das die Magnetisierung entlang eines gesamten Spinsystems überträgt z. B. in Kohlenwasserstoffketten (Abbildung 3.6). Diese Kombination erlaubt nicht nur die Beobachtung der direkten C-H-Kopplungen (wie im HSQC-Experiment), sondern auch die Erkennung indirekter Korrelationen durch skalare Kopplungen, die über mehrere Bindungen hinweg bestehen (wie im TOCSY-Experiment). Der Hauptunterschied zwischen HMBC und HSQC-TOCSY liegt also in der Art der Kopplung und der übertragenen Magnetisierung.

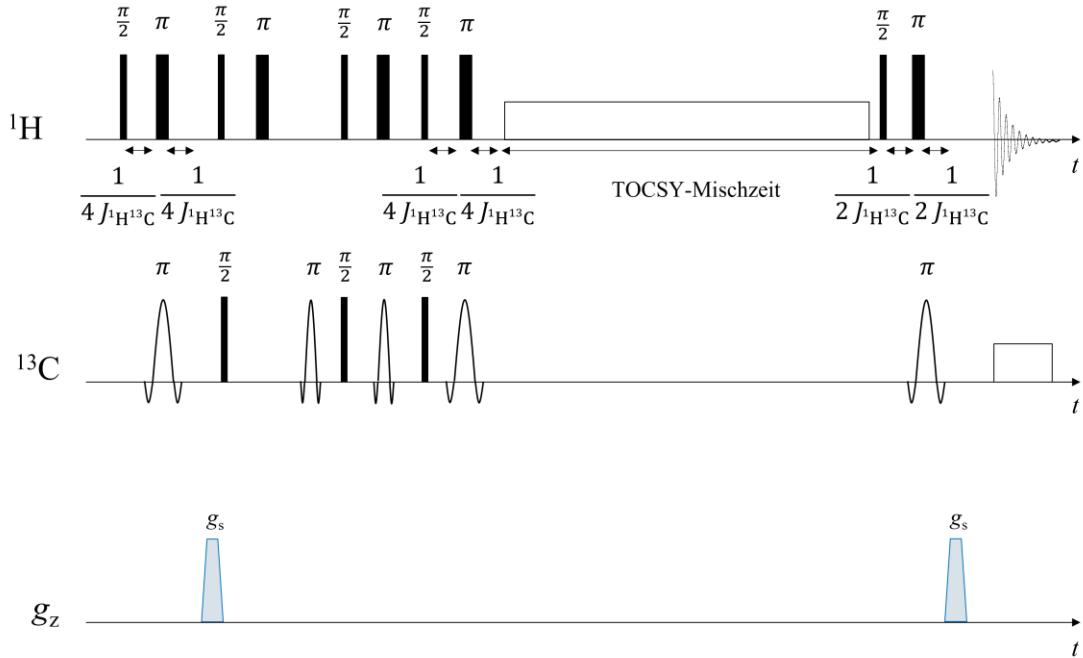


Abbildung 3.6: Variante einer HSQC-TOCSY-Pulssequenz: Ein <sup>1</sup>H- $\pi/2$ -Anregungspuls lenkt die Magnetisierung in die  $x'y'$ -Ebene. Ein sensitivitätssteigerndes Segment nutzt die  $J$ -Kopplung zwischen <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C, um die Magnetisierung auf <sup>13</sup>C-Kernspins zu übertragen. Dies geschieht durch eine Serie von  $\pi/2$ - und  $\pi$ -Pulsen auf dem <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Kanal kombiniert mit Evolutionszeiten, die auf die  $J$ -Kopplung zwischen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Kernen abgestimmt sind. Während der Transferzeit entwickelt sich die chemische Verschiebung. Anschließend wird während der TOCSY-Mischzeit eine TOCSY-Spinlock-Sequenz auf den <sup>1</sup>H-Kanal eingestrahlt. Diese überträgt die Magnetisierung im gesamten Spinsystem, sodass nicht nur Korrelationen zwischen direkt gekoppelten <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Kernen, sondern auch zwischen weiter entfernten Spins sichtbar werden. Nach der TOCSY-Mischzeit erfolgt der Rücktransfer der Magnetisierung auf <sup>1</sup>H, woraufhin das Signal gemessen wird. Zur Unterdrückung unerwünschter Signale werden Spoiler-Gradientenpulse eingesetzt, wodurch eine höhere spektrale Reinheit, eine bessere Selektion der gewünschten Signale sowie eine Erhöhung der Empfindlichkeit erzielt werden.

Alle diese Pulssequenzen umfassen zusätzlich zur <sup>1</sup>H-NMR eine Heterokernsequenz (hier <sup>13</sup>C). Spoiler-Gradienten dienen der Kohärenzselektion. Die  $J$ -Kopplungskonstanten zwischen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Kernen über eine oder mehrere Bindungen sind entscheidend für die Präparationszeit. Die  $J$ -Kopplungen sind in der Regel von der Art der Kerne und der spezifischen Umgebung abhängig (Tabelle 3.1). In TAGs sind die relevanten Kopplungen zum größten Teil heteronuklear zwischen den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Kernspins, aber auch homonuklear zwischen den <sup>1</sup>H-Kernspins selbst.

Tabelle 3.1: Typische  $J$ -Kopplungskonstanten zwischen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Kernen über eine oder mehrere Bindungen hinweg.

$^1J_{\text{H}^{13}\text{C}}$	$^2J_{\text{H}^{13}\text{C}}$	$^3J_{\text{H}^{13}\text{C}}$	$^1J_{\text{H}^{1}\text{H}}$
[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
[120; 160]	[6; 10]	[2; 8]	[5; 18]

### 3.3 NMR-Relaxation

Die NMR-Relaxation beschreibt das Verhalten eines Spinsystems nach der Anregung durch einen Hochfrequenzpuls [64]. Dabei entwickelt sich die Magnetisierung sowohl in der transversalen als auch in der longitudinalen Richtung. Um die zeitliche Änderung der Magnetisierung zu beschreiben, wird im makroskopischen Vektormodell ein rotierendes Koordinatensystem mit den Achsen  $x'$  und  $y'$  eingeführt. Das Koordinatensystem rotiert mit  $\omega_0$  um die  $z$ -Achse, während die  $z$ -Achse weiterhin entlang  $\mathbf{B}_0$  ausgerichtet bleibt. Die transversale Relaxation, auch als Spin-Spin-Relaxation bezeichnet, beschreibt einen entropischen Prozess der Dephasierung der Magnetisierung in der  $x'y'$ -Ebene. Sie wird durch die transversale Relaxationsrate  $R_2$  als Kehrwert der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  quantitativ beschrieben. Gleichzeitig erfolgt die Rückkehr der Magnetisierung in Richtung  $\mathbf{B}_0$ , was als longitudinale Relaxation oder auch Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet wird. Dieser Vorgang wird durch die longitudinale Relaxationsrate  $R_1$  als Kehrwert der longitudinalen Relaxationszeit  $T_1$  charakterisiert und ist enthalpischer Natur. Beide Prozesse laufen parallel ab, sind jedoch in erster Näherung unabhängig voneinander.

Die Relaxationsprozesse sind stoffspezifisch, was bedeutet, dass sie von den physikalischen Eigenschaften der Materialien abhängen. Die gesamten Vorgänge werden durch die Bloch-Gleichungen beschrieben, die die Bewegung der Magnetisierung auf makroskopischer Ebene modellieren [52, 65]. Diese Gleichungen ermöglichen es, sowohl die longitudinale als auch die transversale Relaxation präzise zu quantifizieren.

#### 3.3.1 Longitudinale Relaxation

In dieser Arbeit wurde die longitudinale Relaxation vor allem im Hinblick auf die Optimierung der Wiederholzeiten anderer NMR-Experimente gemessen. Für die Wiederholzeit  $t_R$  zwischen zwei Einzelmessungen wird allgemein die Regel  $t_R \geq 5 \cdot T_1$  genutzt [66]. Zur Bestimmung von  $R_1$  wurden spektral aufgelöste Messungen im Hochfeld mit dem Inversionserholungsexperiment (Abbildung 3.7) durchgeführt. Hierbei wird die makroskopische Magnetisierung durch einen  $\pi$ -Puls in die negative  $z$ -Richtung invertiert ( $M_z(t=0) = -M_0, M_x(t=0) = M_y(t=0) = 0$ ). Nach der Erholungszeit  $t_{\text{Rec}}$  wird die Magnetisierung durch einen  $\pi/2$ -Puls in die  $x'y'$ -Ebene ausgelenkt und die Signalintensität  $S$  akquiriert.  $t_{\text{Rec}}$  ist in diesem Fall die Erholungszeit zwischen dem  $\pi$ -Puls und dem  $\pi/2$ -Puls.

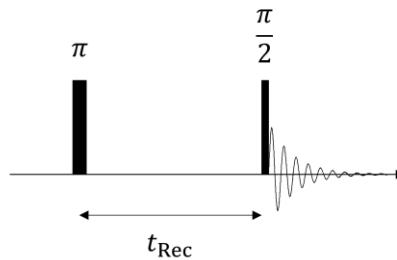


Abbildung 3.7: Pulssequenz der Inversionserholung [67]: Die Magnetisierung wird in negative  $z$ -Richtung durch einen  $\pi$ -Puls ausgelenkt. Anschließend wird die Magnetisierung nach  $t_{\text{Rec}}$  in der transversalen Ebene mit einem FID gemessen.

Mit aufeinanderfolgenden Messungen bei inkrementierendem  $t_{\text{Rec}}$  wird  $S_z(t)$  gemessen.  $R_1$  wird im Idealfall einfacher, ungekoppelter Kernspinsysteme unter Berücksichtigung des Ausgangssignals  $S_0$  durch folgende Exponentialfunktion beschrieben [65]:

$$S_z(t) = S_0 \cdot [1 - 2 \cdot \exp(-t \cdot R_1)] \quad 3.10$$

$R_1$  der in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme liegt in einem Bereich von ca.  $R_1 \in [0,8; 5] \text{ s}^{-1}$ , u.a. abhängig von der Temperatur  $T$  und  $B_0$ .

### 3.3.2 Transversale Relaxation

Aufgrund von Wechselwirkungen des beobachteten Kernspins mit benachbarten Kern- oder Elektronenspins beginnt die Magnetisierung nach Manipulation durch einen Hochfrequenzpuls in der  $x'y'$ -Ebene zu dephasieren. Die Magnetisierungsabnahme lässt sich über  $R_2$  beschreiben und entspricht der reziproken Zeit, nach der noch 37 % der Magnetisierung vorhanden sind. Durch Magnetfeldinhomogenitäten, die bei TD (Time Domain)-NMR-Niederfeldgeräten oft besonders ausgeprägt sind, zerfällt die Magnetisierung jedoch wesentlich schneller als in einem homogenen Magnetfeld und resultiert in einer reduzierten transversalen Relaxationsrate  $R_2^*$  ( $R_2^* > R_2$ ) bei der FID-Analyse.

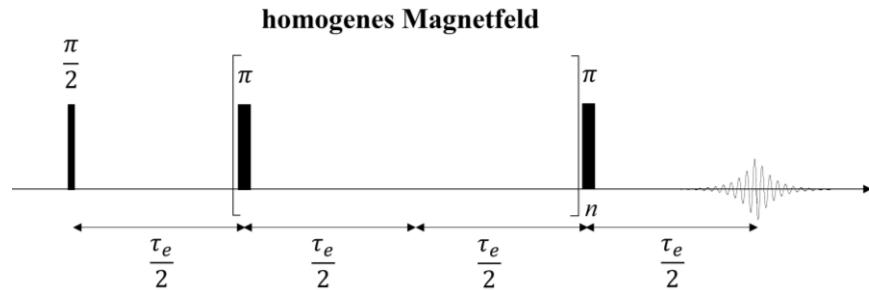
$$R_2^* = R_2 + R_{2,\text{inhom}} \quad 3.11$$

$R_2^*$  ist abhängig vom verwendeten NMR-Gerät, vom Stoffsystem und von der Probentemperatur.  $R_2^*$  kann aus der Linienbreite  $\Delta\nu_{1/2}$  mithilfe von Gleichung 3.12 berechnet oder bei komplexeren Spinsystemen abgeschätzt werden, wobei die Berechnung auf der Annahme eines Exponentialverlaufs des Zeitsignals basiert:

$$R_2^* = \pi \cdot \Delta\nu_{1/2} \quad 3.12$$

Statische Inhomogenitäten können durch geschickte Pulssequenzen mindestens teilweise refokussiert werden. Oft werden Multiechosequenzen genutzt, bei denen die Magnetisierung im Abstand der Echozeit  $\tau_e$  durch  $\pi$ -Pulse refokussiert wird. In dieser Arbeit wurde die „Carr-Purcell-Meiboom-Gill“-Pulssequenz (CPMG-Pulssequenz, Abbildung 3.8) [68, 69] zur Messung von  $R_2$  verwendet.

a)



b)

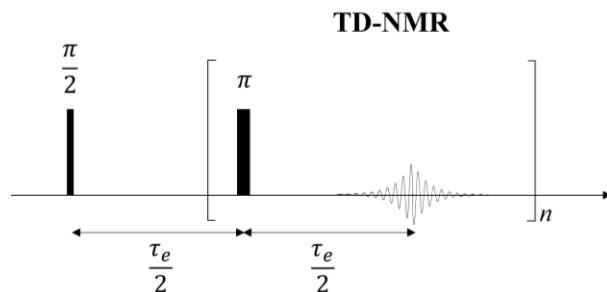


Abbildung 3.8: CPMG-Pulssequenz [67]: Bei dieser Multiechosequenz zur Messung der transversalen Relaxation folgt auf einen  $\pi/2$ -Anregungspuls eine wiederholte Sequenz von  $\pi$ -Refokussierungspulsen und Echoakquisitionen. Der zeitliche Abstand zwischen zwei  $\pi$ -Pulsen beträgt  $\tau_e$ , wobei  $n$  Wiederholungen der in Klammern gesetzten Sequenz bis zum vollständigen Signalzerfall erfolgen. **a)** Bei spektral aufgelösten Messungen im Hochfeld wird  $n$  inkrementiert, jedoch nur das letzte Echo akquiriert. **b)** Im Niederfeld wird dagegen der gesamte Echozug nach einer Anregung gemessen, was durch die Magnetfeldinhomogenität und dadurch die kurzen Akquisitionszeiten bei der TD-NMR möglich ist. [68, 69]

Die makroskopische Magnetisierung wird durch einen  $\pi/2$ -Puls in die transversale  $x'y'$ -Ebene ausgelenkt. Nach einer weiteren halben Echozeit  $\tau_e/2$  wird die dephasierte Magnetisierung mit einem  $\pi$ -Puls refokussiert. Durch eine Folge von  $n$  weiteren  $\pi$ -Pulsen ( $n \cdot \tau_e$ ) bis zum vollständigen Abklingen des Signals wird die Messung des transversalen Magnetisierungszerfalls möglich (Abbildung 3.9).

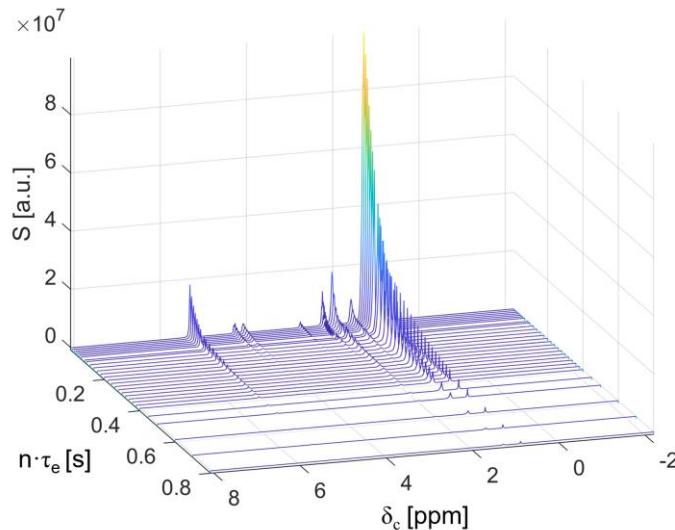


Abbildung 3.9: Wasserfalldiagramm mit  $S$  als Funktion von  $n \cdot \tau_e$  und  $\delta_c$  exemplarisch von HNO zur spektral aufgelösten Messung der transversalen Relaxation im Hochfeld. Durch Integration von definierten spektralen Bereichen ist eine Messung der transversalen Relaxation spezifisch für funktionelle Gruppen möglich.

$R_2$  ergibt sich bei einfachen, ungekoppelten Spinsystemen anschließend aus der Modellierung des Signalzerfalls mit einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion [65]:

$$S_{x'y'}(t) = S_0 \cdot \exp(-t \cdot R_2) \quad 3.13$$

### 3.3.3 Dipolare Relaxation

Bei der  $^1\text{H-NMR}$  von eher festkörperähnlichen Stoffen wie Nusspasten tragen dipolare Wechselwirkungen wesentlich zu  $R_1$  und  $R_2$  bei. Die Relaxation wird durch Fluktuationen der Kernspin-Wechselwirkungen in spezifischen Frequenzbereichen induziert [53]. Bei den Fluktuationen wird zwischen stochastischen, translatorischen und rotatorischen Bewegungen unterschieden. Die mathematische Beschreibung der Relaxation erfolgt mithilfe der Autokorrelationsfunktion  $G(t)$ . Die dazugehörige spektrale Dichtefunktion  $J(\omega, \tau_c)$  ist die Fourier-Transformierte von  $G(t)$  und beschreibt die Fluktuationen der Wechselwirkungen in Abhängigkeit von der Frequenz  $\omega$  und der Korrelationszeit  $\tau_c$ . Sie dient als Maß für die Dynamik der Umgebung des beobachteten Kernspins. Physikalisch anschaulich entspricht  $\tau_c$  in erster Näherung der Zeitskala von Zustandsänderungen. Wird für  $G(t)$  ein exponentieller Zerfall angenommen, ergibt sich für  $J(\omega, \tau_c)$  eine Lorentzfunktion:

$$J(\omega, \tau_c) = \frac{\tau_c}{1 + (\omega \tau_c)^2} \quad 3.14$$

Die Relaxationsraten in der NMR können grob als proportional zum Produkt aus der quadrierten Wechselwirkung (hier dipolare Wechselwirkung  $\hbar \omega_{DD}$ ) und der diese Wechselwirkung modulierenden spektralen

Dichten der molekularen Fluktuationen bei bestimmten Frequenzen verstanden werden. Für die dipolare longitudinale Relaxationsrate  $R_{1,DD}$  gilt:

$$R_{1,DD}(\omega_0, \tau_c) = \frac{3}{10} \omega_{DD}^2 (J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)) \quad 3.15$$

$$R_{1,DD}(\omega_0, \tau_c) = \frac{3}{10} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\hbar^2 \gamma^4}{r^6} \left( \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right) \quad 3.16$$

Für die dipolare transversale Relaxationsrate  $R_{2,DD}$  gilt:

$$R_{2,DD}(\Delta\omega, \tau_c) = \frac{3}{20} \omega_{DD}^2 (3J(\Delta\omega) + 5J(\omega_0) + 2J(2\omega_0)) \quad 3.17$$

$$R_{2,DD}(\Delta\omega, \tau_c) = \frac{3}{20} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\hbar^2 \gamma^4}{r^6} \left( \frac{3\tau_c}{1 + \Delta\omega^2 \tau_c^2} + \frac{5\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right) \quad 3.18$$

mit dem Abstand  $r$  zwischen den betrachteten Kernspins und materialspezifischen Parametern. Die beiden Relaxationsraten sind bei unterschiedlichen Frequenzen empfindlich:  $R_{1,DD}$  wird maßgeblich von Fluktuationen im Bereich der einfachen und doppelten Larmor-Kreisfrequenz bestimmt,  $R_{2,DD}$  ist dagegen sensitiv auf langsamere Fluktuationen im ms-Bereich bzw. Fluktuationsfrequenzen der Größenordnung der Linienbreite  $\Delta\omega$  bei sehr kleinen Temperaturen ( $T \rightarrow 0$  K) und ist im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen dieser Arbeit von größerer Bedeutung.

In der Anwendung zur Untersuchung der Ölmobilität in nussbasierten Lebensmitteln ist der Einfluss von  $\tau_c$  auf  $R_{2,DD}$  ein entscheidender Faktor. Die molekulare Beweglichkeit der dominierenden Fett- bzw. Ölbestandteile hängt von verschiedenen Faktoren der chemischen Struktur ab. Zudem beeinflussen weitere Bestandteile der Lebensmittelmatrix die intramolekulare Mobilität der Fett- bzw. Ölbestandteile.  $\tau_c$  hängt in der Regel auch von der Probentemperatur ab, was in erster Näherung und oft durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben werden kann:

$$\tau_c = \tau_{c0} \cdot \exp \left( \frac{\Delta E_A}{k_B T} \right) \quad 3.19$$

Hierbei sind  $\Delta E_A$  die Aktivierungsenergie,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $\tau_{c0}$  die charakteristische Korrelationszeit. Folglich sind auch die Relaxationsraten in der Regel temperaturabhängig, wie exemplarisch für  $R_{2,DD}$  gezeigt (Abbildung 3.10). Es existiert eine materialspezifische Temperatur, bei der  $\tau_c$  im Falle von  $R_{2,DD}$  dem Kehrwert der Linienbreite  $\Delta\omega$  entspricht. Bei dieser Temperatur hat  $R_{2,DD}$  ein Maximum, und es gilt näherungsweise  $\Delta\omega\tau_c = 1$ . Dies impliziert, dass  $R_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur entweder zu- oder abnimmt, abhängig davon, ob die Messung bei kleinerer oder größerer Temperatur erfolgt, bei der  $R_{2,DD}$  maximal ist. Für die in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme wurden Messungen bei Temperaturen größer der Temperatur des Maximums durchgeführt. Dementsprechend nimmt  $R_2$  mit steigender Temperatur ab. [53]

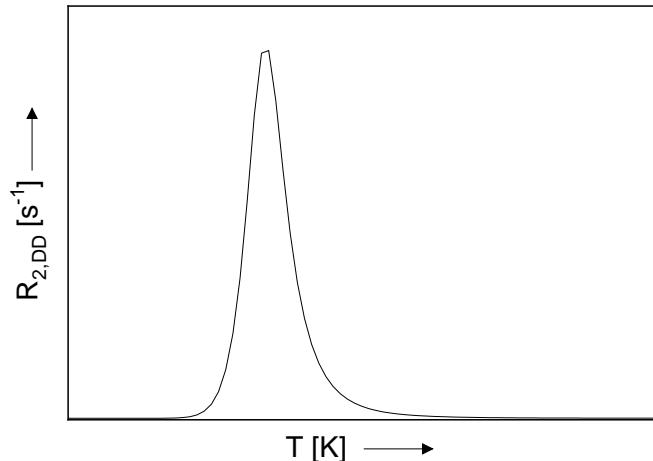


Abbildung 3.10:  $R_{2,DD}$  exemplarisch als Funktion der Temperatur. Das Relaxationsmaximum tritt bei  $\Delta\omega\tau_c = 1$  auf.

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beeinflussen nicht nur  $R_2$  und damit auch die Linienbreite eines NMR-Signals (Gleichung 3.12), sondern auch das Spektrum: in starren Systemen mit kleiner molekularer Beweglichkeit ist  $\tau_c$  relativ groß.  $J(\Delta\omega, \tau_c)$  ist dann groß bei kleinen Frequenzen, was eine schnelle Relaxation verursacht. Die Folgen sind breite Linien im Spektrum. In Flüssigkeiten sind Moleküle beweglicher, sodass  $\tau_c$  im Pikosekundenbereich liegt. Die Wechselwirkungen mitteln sich aus, was zu kleineren  $J(\Delta\omega, \tau_c)$  und  $R_2$  führt. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten nussbasierten Lebensmittelkomponenten, die bei Raumtemperatur überwiegend (halb)fest sind, bedeutet dies mit Ausnahme der Nussöle, dass eine spektrale Auflösung kaum möglich ist, da die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu breiten Linien und damit Signalüberlagerung im  $^1\text{H}$ -Spektrum führen.

### 3.4 NMR-Diffusion

Die Diffusion von Molekülen, die durch die Brown'sche Molekularbewegung bedingt ist, beschreibt die Bewegung von Molekülen aufgrund ihrer thermischen Energie in einer ungestörten, ruhenden Umgebung [70, 71]. Diese translatorische Bewegung ist in homogenen Flüssigkeiten statistisch in alle Raumrichtungen gleich verteilt und kann über den Diffusionskoeffizienten  $D$  quantifiziert werden. Oft wird die Diffusion über die mittlere freie Weglänge  $z_m$  charakterisiert. In dieser Arbeit wurde die Diffusion nur in eine Raumrichtung gemessen, für den 1D-Fall gilt:

$$z_m = \sqrt{2 \cdot D(\Delta) \cdot \Delta} \quad 3.20$$

Die Ortsänderung der Moleküle findet in der Diffusionszeit  $\Delta$  statt. Um die Änderung des Ortes von Molekülen auf der Längenskala von einigen  $\mu\text{m}$  mittels NMR zu messen, ist es notwendig, die Phase der Kernmagnetisierung zunächst entlang einer Raumrichtung zu kodieren. Eine ortsabhängige Kodierung wird oft mit einem konstanten, aber zeitlich begrenzten Magnetfeldgradienten der Gradientenamplitude  $g$  und der Gradientendauer  $\delta$  hier entlang der  $z$ -Achse erreicht. Die daraus resultierende Ortsabhängigkeit von  $\omega_0(z)$  ergibt sich nach der erweiterten Grundgleichung der NMR:

$$\omega_0(z) = \gamma \cdot (B_0 + g \cdot z) \quad 3.21$$

Nach der Diffusionszeit  $\Delta$  folgt ein weiterer Gradientenpuls, der die Magnetisierung dekodiert. Bewegen sich spintragende Teilchen translatorisch während  $\Delta$ , nimmt die Refokussierbarkeit der Magnetisierung ab und das akquirierte Signal ist kleiner. Das Signal ist umso kleiner, je weiter die Teilchen diffundiert sind. Bewegen sich die Teilchen nicht, entsprechen die Magnetisierungsphasen bei der Dekodierung dem Ausgangszustand, was in der maximalen Signalamplitude resultiert. Als gängige Methode zur Bestimmung von  $D$  an Stoffsystmen mit kurzen transversalen Relaxationszeiten  $T_2 < T_1$ , bei denen das Signal relativ schnell zerfällt, wird die PFG-STE („Pulsed Field Gradient - Stimulated Echo“)-Sequenz (Abbildung 3.11) verwendet [72].

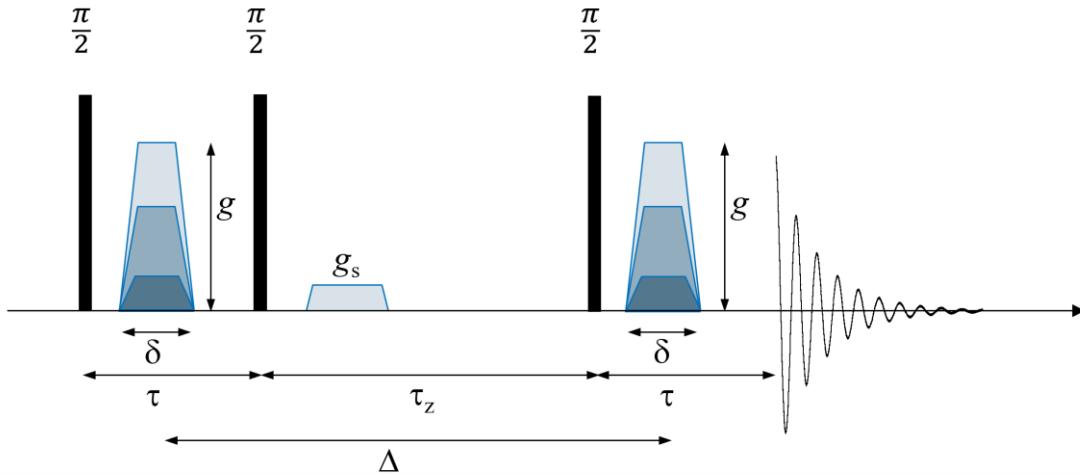


Abbildung 3.11: PFG-STE-Pulssequenz [67]: Die Kodierung der Magnetisierung erfolgt durch einen ersten Gradientenpuls mit Dauer  $\delta$  und Amplitude  $g$  nach dem ersten Hochfrequenzpuls  $\pi/2$ . Die Magnetisierung wird nach dem zweiten Hochfrequenzpuls entlang  $z$  gespeichert, und der Spoiler-Gradient der Amplitude  $g_s$  entfernt verbliebene, unerwünschte Magnetisierungsanteile in der transversalen Ebene. Der dritte Hochfrequenzpuls überführt die Magnetisierung in die transversale Ebene. Nach der Dekodierung während des zweiten Gradientenpulses wird das stimuliert Echo nach der Diffusionszeit  $\Delta$  akquiriert. Transversale Relaxation erfolgt während  $2 \cdot \tau$ , während  $\tau_z$  findet longitudinale Relaxation statt. [72]

Hier wird die Magnetisierung nach einem ersten  $\pi/2$ -Puls und Gradientenpuls durch einen weiteren  $\pi/2$ -Puls in die  $z$ -Richtung überführt, wodurch die Magnetisierung nur in longitudinaler Richtung relaxiert. Ein Spoiler-Gradient zerstört sämtliche Magnetisierung, die noch in der  $x'y'$ -Ebene vorhanden ist. Dies ermöglicht es, längere Diffusionszeiten zu messen, ohne dass das Signal aufgrund der schnelleren transversalen Relaxation ( $T_2 \leq T_1$ ) verloren geht. Nach der Diffusionszeit  $\Delta$  wird die Magnetisierung mit einem  $\pi/2$ -Puls wieder in die transversale Ebene ausgelenkt und dekodiert. Ein stimuliertes Echo wird akquiriert. Während einer zeitkonstanten Diffusionsmessung wird die Gradientenamplitude  $g$  inkrementiert (Abbildung 3.12).

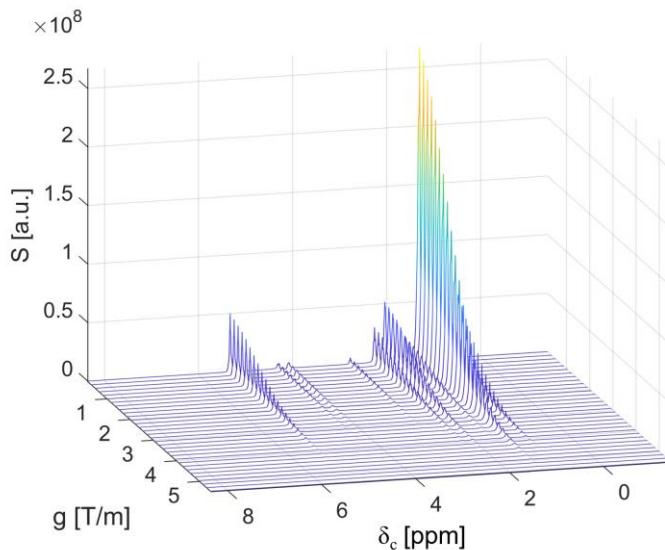


Abbildung 3.12: Exemplarisches Wasserfalldiagramm mit  $S$  als Funktion von  $g$  und  $\delta_c$  von HNO zur spektral aufgelösten Messung der Diffusion. Alle funktionellen Gruppen eines Moleküls diffundieren gleich. Durch Integration einzelner spektraler Bereiche kann bei unterschiedlicher Diffusion darauf geschlossen werden, dass funktionelle Gruppen in verschiedenen Molekülen oder verschiedenen Zuständen in der Probe vorliegen.

In einer einfachen Flüssigkeit, d.h. bei isoliert diffundierenden Molekülen, folgt der PFG-STE-Magnetisierungszerfall der Stejskal-Tanner-Gleichung [73]:

$$\frac{S}{S_0} = \exp\left(-\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D\right) = \exp\left(-q^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D\right) \quad 3.22$$

Die Signalamplitude  $S$  bei  $g = 0 \text{ Tm}^{-1}$  ist durch  $S_0$  gegeben. Gleichung 3.22 ermöglicht die Identifizierung diffusiver Vorgänge in Reinsubstanzen oder in Systemen uneingeschränkter bzw. freier Diffusion. Wenn geometrische Hindernisse wie starre Netzwerke die Diffusion der Moleküle beeinflussen, wird der Diffusionskoeffizient als effektiver Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}(\Delta)$  gemessen. In solchen Fällen führt die Bewegung der Moleküle aufgrund der Hindernisse zu Abweichungen von der „freien“ Diffusion. Auch in Systemen geometrischer Einschränkung weicht das Diffusionsverhalten von dem der freien Diffusion ab. Ein erster Hinweis kann direkt aus den Diffusionsmessungen gewonnenen Signalzerfällen entnommen werden. Trägt man  $SS_0^{-1}$  logarithmisch als Funktion von  $q^2 = \gamma^2 g^2 \delta^2$  auf, deutet eine Gerade auf eine uneingeschränkte, freie Diffusion hin, während eine Krümmung auf eine geometrisch eingeschränkte oder gehinderte Diffusion hinweist, die typisch für die Diffusion von Molekülen in Tröpfchen oder allgemeiner in dispergierten Systemen ist (Abbildung 3.13).

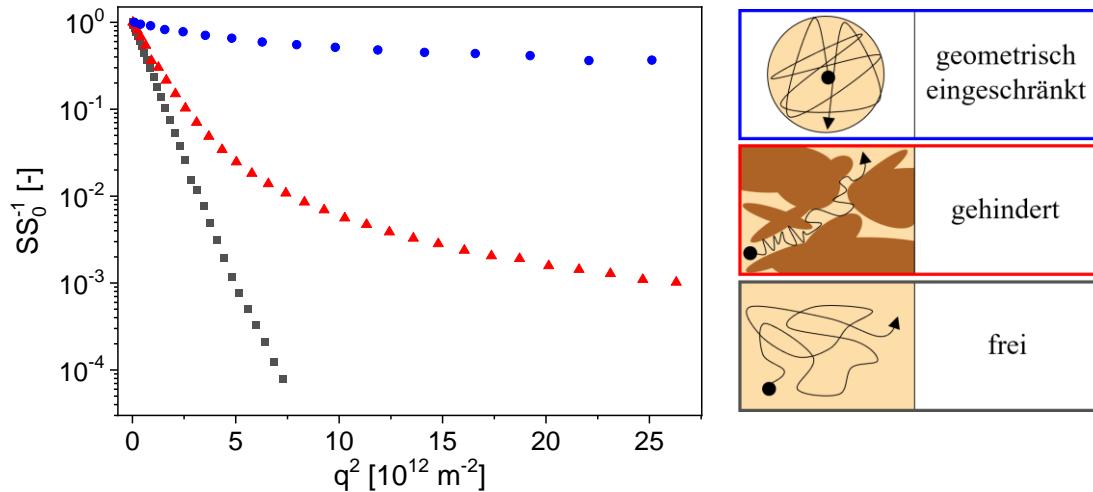


Abbildung 3.13: Exemplarische normierte PFG-STE-Magnetisierungszerfälle für ein Stoffsyste mit freier Diffusion (■), gehinderter Diffusion (▲) und geometrisch eingeschränkter Diffusion (●).

Diffusion in Systemen mit geometrischer Hinderung oder in geschlossener Geometrie erfordert eine detaillierte Untersuchung, Datenmodellierung und Interpretation. Die Variation der Diffusionszeit  $\Delta$  ermöglicht eine detailliertere Untersuchung der geometrischen Hinderung bzw. Einschränkung in ihrer Auswirkung auf die Diffusion [74-78]. Eine nähere Betrachtung erfolgt in Kapitel 6.

## 3.5 Magnetic Resonance Imaging

MRI als bildgebendes Verfahren der NMR wird oft als nicht-invasive, zerstörungsfreie Messmethode eingesetzt, um verfahrenstechnische Fragestellungen auch an optisch nicht zugänglichen Objekten und Medien zu untersuchen. Für die Messung von MR-Bildern ist ähnlich wie bei NMR-Diffusionsmessungen eine ortsaufgelöste Messung des NMR-Signals notwendig, was durch Gradienten des Magnetfeldes  $\mathbf{G}$  ermöglicht wird. Für jede Raumrichtung wird ein Gradient benötigt.

### 3.5.1 Bilderzeugung in der MRI

In der konventionellen MRI werden drei Arten der Ortskodierung mittels Magnetfeldgradienten genutzt, um ein dreidimensionales MR-Bild zu messen: Schicht-, Phasen- und Frequenzgradient. Mit einem Schichtgradienten  $G_s$  wird zeitgleich mit einem Hochfrequenzpuls die zu messende Schicht in der Probe selektiert. Die Kombination von Hochfrequenzpuls und Gradient führt aufgrund der begrenzten Bandbreite des Hochfrequenzpulses  $\Delta\omega_{rf}$  zu einer Schichtselektion [56, 79, 80]. Die Position der ausgewählten Schicht  $z_{s,0}$  und ihre Dicke  $\Delta z_s$  werden durch die Resonanzbedingung bestimmt. Für  $\Delta z_s$  gilt:

$$\Delta z_s = \frac{\Delta\omega_{rf}}{\gamma G_s} \quad 3.23$$

Bei einem gegebenen Gradienten  $G_s$  bewirkt eine größere Hochfrequenzbandbreite  $\Delta\omega_{rf,2} > \Delta\omega_{rf,1}$  eine dickere Schicht  $\Delta z_{s,2} > \Delta z_{s,1}$ . Bei gegebener Hochfrequenzbandbreite führt ein kleinerer Schichtgradient  $G_{s,2} < G_{s,1}$  dazu, dass eine breitere Schicht ausgewählt wird [80]. Durch Phasen- und Frequenzgradienten können die beiden weiteren Raumrichtungen in der Schichtebene ortskodiert werden. Die Messdaten werden in einer Matrix, dem  $k$ -Raum, zusammengefasst. Der Frequenzgradient  $G_F$  ist während der Signalak-

quisition aktiv und kodiert zeilenweise den  $k$ -Raum. Da jedem Element in Frequenzrichtung eine spezifische Frequenz zugeordnet wird, resultiert dies in der Ortsabhängigkeit von  $\omega_0$ . Durch die Variation der Gradientenamplitude  $G_p$  bei konstanter Gradientendauer  $\delta_p$  wird die Phase der Magnetisierung senkrecht zur Frequenzkodierungsrichtung ortskodiert. Während der transversalen Relaxation kann nur eine begrenzte Anzahl von Phasenkodierungen durchgeführt werden. Die Anzahl dieser Phasenkodierungsschritte ist entscheidend für die gesamte Messzeit. [49, 52, 81]

Mit MRI-Pulssequenzen, die die Zeitfolge von Hochfrequenzpulsen, Gradienten und Datenakquisition beschreiben, wird die Abtastung des  $k$ -Raums realisiert. Der  $k$ -Raum wird mittels einer Fourier-Transformation in Bilder übersetzt. Die Größe eines Volumenelements (Voxel) wird durch die Voxelzahl und die Bildgröße (engl. Field of View, FOV) bestimmt. Je nach Eigenschaft der Probe und der zu beantwortenden Fragestellung wird die Art und Weise ausgewählt, wie eine MRI-Messung durchzuführen ist.

### 3.5.2 MRI-Pulssequenzen

Pulssequenzen werden je nach Anwendungsfall in der MRI gewählt. MRI-Pulssequenzen unterscheiden sich in der zeitlichen Abfolge der Hochfrequenzpulse, der Gradienten und der Datenakquisition. Gekennzeichnet sind die Pulssequenzen u.a. durch die Wiederholzeit  $t_R$  und die Echozeit  $\tau_e$ . Die Qualität des Bildes, der Bildkontrast und die Messdauer sind durch die Wahl der Messparameter und Pulssequenzen bestimmt. Häufig wird die „Fast Low-Angle Shot“ (FLASH)-Pulssequenz für Übersichtsmessungen genutzt [82]. Da diese jedoch Gradienten-Echo-basiert ist, zerfällt das Signal mit  $T_2^*$ .  $T_2^*$  ist für festkörperähnliche oder pastöse Stoffe wie die in dieser Arbeit untersuchten Materialien oft klein, was die Signalmessung erschwert. Für die MRI-Messungen dieser Arbeit wurde deshalb die „Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement“ (RARE)-Pulssequenz (Abbildung 3.14, [83]) verwendet. Die RARE-Pulssequenz ermöglicht zeiteffiziente Messungen von MR-Bildern – basierend auf dem Spin-Echo-Prinzip. Das Signal zerfällt bei dieser Pulssequenz mit  $T_2$ , die meist größer als  $T_2^*$  ist, wodurch mit der RARE-Pulssequenz im Vergleich zur FLASH-Pulssequenz eine größere Signalintensität nach gegebener Zeit gemessen wird, was zu einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis führt. Bei der RARE-Pulssequenz folgen nach einem  $\pi/2$ -Anregungspuls mehrere  $\pi$ -Pulse, um die transversale Magnetisierung zu refokussieren. Diese Refokussierung der transversalen Magnetisierung erzeugt mehrere Spin-Echos in einer Wiederholzeit  $t_R$ , wobei jedes Spin-Echo spezifisch phasenkodiert wird (vgl. CPMG-Pulssequenz, Abbildung 3.8). Die Anzahl an Spin-Echos wird mit dem RARE-Faktor ( $RF$ ) angegeben. Vor jedem Spin-Echo findet sich ein Phasenkodierungsgradient, dessen Amplitude für jedes Echo unterschiedlich ist. So können mehrere  $k$ -Raumzeilen pro  $\pi/2$ -Puls, d.h. pro Einzelexperiment gemessen werden, wobei sich die Anzahl an gemessenen  $k$ -Raumzeilen pro Wiederholzeit  $t_R$  aus dem RARE-Faktor ergibt. Limitiert wird der RARE-Faktor durch  $T_2$  verknüpft mit  $\tau_e$ . Die Anzahl der refokussierten Echos hängt u.a. von der gewünschten Bildqualität ab, die sowohl durch technische als auch physikalische Begrenzungen der Ortsauflösung sowie von  $T_2$  der Komponenten in der Probe bestimmt wird. Die Wahl der Parameter sollte in Abhängigkeit von der spezifischen Fragestellung erfolgen. Hohe RARE-Faktoren verkürzen zwar die Messzeit, beeinflussen jedoch auch den  $T_2$ -Kontrast und die Qualität des MR-Bildes. Ist  $RF = 1$ , handelt es sich um eine „Multi Slice Multi Echo“ (MSME)-Pulssequenz. [83]

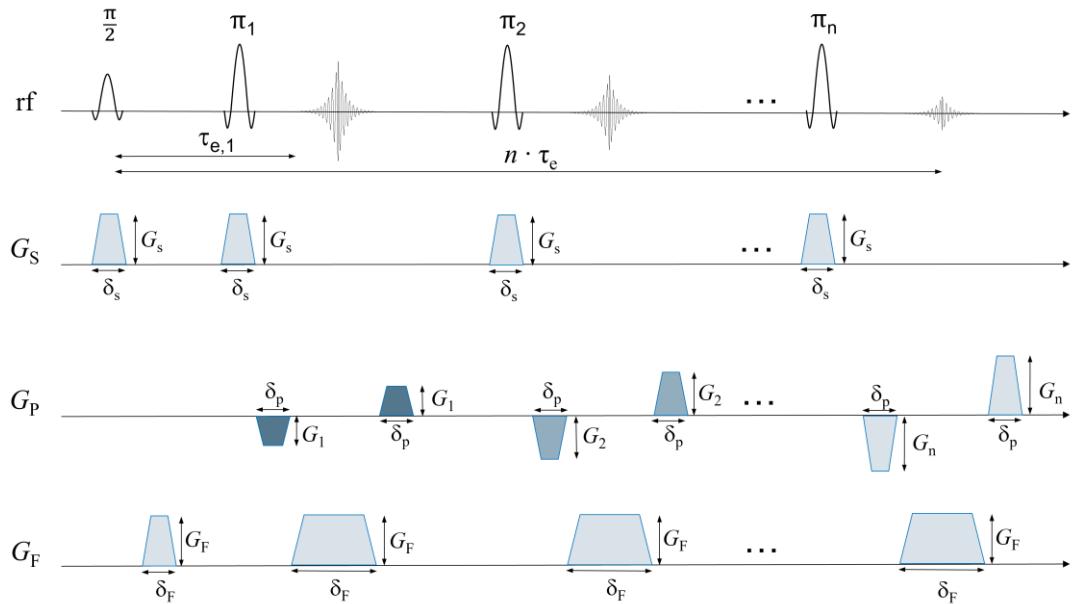


Abbildung 3.14: Die RARE-Pulssequenz [67] ermöglicht eine schnelle MR-Bildgebung mittels Spin-Echos. In einer Wiederholzeit werden  $n$  unterschiedlich phasenkodierte Spin-Echos unter Schichtselektion gemessen. Negative und positive Phasengradientenpaare der gleichen Gradientenamplitude und -dauer sind notwendig, so dass das nächste Spin-Echo unabhängig kodiert ist. [83]

### 3.5.3 Kontrastbildung in der MRI

Der Kontrast in einem MR-Bild basiert auf den Differenzen zwischen den Signalintensitäten der Bildpunkte. Unterschiede in den  $^1\text{H}$ -NMR-Intensitäten sind durch verschiedene  $^1\text{H}$ -Kernspindichten, Relaxationszeiten ( $T_1, T_2$ ) sowie Diffusions- und Strömungseinflüsse bedingt, wobei letztere für die Untersuchungen dieser Arbeit vernachlässigbar sind. Bereiche mit einer hohen Kernspindichte haben meist eine große Signalintensität, Bereiche mit kleinen Kernspindichten hingegen eine kleine. Die Relaxationszeiten hängen von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materialien wie ihrer Zusammensetzung und Konzentration ab. Substanzen relaxieren unterschiedlich schnell, so dass sich Bildbereiche mit verschiedenen Relaxationsraten voneinander abheben. Je nach Wahl der Messparameter des MRI-Experiments entstehen Bildkontraste, und die Bereiche des MR-Bildes unterscheiden sich in ihrer Intensität. Soll der Kontrast in einem MR-Bild eher durch Relaxationsgewichtung gegeben sein, müssen je nach  $T_1$ - oder  $T_2$ -Gewichtung die Wiederholzeit  $t_R$  und Echozeit  $\tau_e$  des MRI-Experiments angepasst werden. Für die  $T_1$ -Gewichtung des Bildkontrastes sind kurze  $t_R$  und kurze  $\tau_e$  maßgeblich, da der Einfluss des Zerfalls der transversalen Magnetisierung dabei minimal ist. Im Gegensatz dazu wird bei einer  $T_2$ -Gewichtung der Kontrast hauptsächlich durch den Signalzerfall in der transversalen Ebene charakterisiert (vgl. Kapitel 4). Hierfür sind größere  $t_R$  und  $\tau_e$ -Werte erforderlich, um sicherzustellen, dass die  $T_1$ -Relaxation der Stoffe kaum Einfluss auf den Bildkontrast hat, da dann die longitudinale Magnetisierung weitgehend in den thermodynamischen Gleichgewichtszustand zurückgekehrt ist. Neben  $t_R$  und  $\tau_e$  beeinflussen auch andere Parameter wie etwa die Pulssequenz die Gewichtung des Bildkontrastes. Es wurde gezeigt, dass in Süßwaren wenig  $T_1$ -Kontrast zu beobachten ist. Folglich spielen hauptsächlich die unterschiedlichen  $^1\text{H}$ -Kernspindichten und  $T_2$  eine wichtige Rolle für den Bildkontrast [84].

## 4 Mesoskopische Betrachtung der Ölmobilität

Die Folge der Ölmobilität in einem nussgefüllten Schokoladenprodukt ist für den Konsumenten durch Auftreten von Fettreif an der Oberfläche der Schokolade optisch erkennbar. Die Ursache der Fettreifbildung in nussgefüllten Schokoladenprodukten liegt in der Migration des Füllungsöls durch die Schokoladenhülse an die Oberfläche des Produkts [7]. Die MRI eignet sich als Verfahren für dreidimensional ortsaufgelöste Messungen zur Untersuchung der hier als mesoskopisch bezeichneten Ölmobilität an einem ganzen Produkt. Die treibende Kraft für die Migration wird hauptsächlich auf den Konzentrationsgradienten von Komponenten zwischen einer hochmobilen ölfreichen Phase (wie einer weichen Füllung) und einer (halb)festen fettreichen Phase (wie Schokolade) bzw. der Oberfläche (Luft) zurückgeführt [85], wobei der zugrundeliegende Transportmechanismus maßgeblich von den spezifischen physikochemischen Eigenschaften der Schokolade bestimmt wird. Neben der Zusammensetzung der Lipidphase, die in Kapitel 5 näher behandelt wird, spielt auch die Einbindung des Öls in der Füllung und damit die mikroskopische Mobilität (Kapitel 6) eine Rolle. Die komplexe Mikrostruktur in Schokoladenprodukten bedingt, dass auch heute der Migrationsmechanismus bisher nicht vollständig verstanden ist. In der Literatur sind bereits Untersuchungen zur mesoskopischen Ölmobilität an Modellschokoladen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen mittels MRI bekannt, wobei unterschiedliche Mechanismen der Ölmobilität zugrundegelegt wurden [16, 84, 86-89]. Eine Hypothese ist, dass Diffusion der Hauptmechanismus der Migration ist [36, 85, 86, 90-93]. Zur Beschreibung des Diffusionsverhaltens in gefüllter Schokolade kann eine vereinfachte Version des zweiten Fick'schen Gesetzes genutzt werden: Die migrierte Menge an Öl  $m_t$  zu einem Zeitpunkt  $t$  wird auf die Ölmenge bei Sättigung  $m_s$  bezogen [90].

$$\frac{m_t}{m_s} = \frac{A}{V} \cdot \sqrt{D_{\text{eff}} \cdot t} \quad \text{mit} \quad \frac{A}{V} = \frac{1}{l} \quad 4.1$$

Der migrierende Anteil des Öls ist dann neben der Zeit  $t$  abhängig von der Kontaktfläche zwischen Füllung und Schokoladenhülse  $A$ , dem angrenzenden Schokoladenvolumen  $V$  bzw. der Schichtdicke  $l$  der Schokoladenhülse und dem effektiven Diffusionskoeffizienten des Öls  $D_{\text{eff}}$  in der jeweiligen Umgebung. Schokolade enthält viele Substanzen und ist daher ein komplexes heterogenes System mit bei Raumtemperatur teilweise fest und teilweise flüssig vorliegenden Fettphasen sowie Kakao- und Zuckerpartikeln. Diese Strukturen beeinflussen die Diffusion, was beispielsweise mittels der Tortuosität  $\tau_{\text{tort}}$  beschrieben werden kann [36]. Diese Vorgänge der Ölmobilität auf der µm-Skala werden in (Kapitel 6) diskutiert.

Neben der Diffusion ist als weiterer möglicher Erklärungsansatz für die Ölmigration der Kapillarfluss in Kombination mit der konvektiven Strömung bekannt [9, 22, 89, 94-97]. Der Kapillarfluss beruht auf dem Aufsteigen einer Flüssigkeit in einer Kapillare durch die Oberflächenspannung [98]. Kapillaren können in der Füllung und in der Schokoladenhülse beispielsweise durch kleine Risse und Spalten während der Kristallisation entstehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ölmigration in Pralinen mit nussbasierter Füllung mittels MRI untersucht, um zerstörungsfrei Informationen über das Migrationsverhalten im Inneren der Pralinen zu erhalten. Im Vergleich zu anderen bildgebenden Verfahren bietet die MRI auch die Möglichkeit, die chemische Zusammensetzung in der Probe räumlich aufgelöst zu messen. Verschiedene Chargen von Schokoladenpralinen wurden in einem kooperativen Projekt von H. Schacht (Fraunhofer IVV, Freising) produziert, wobei die Herstellungsparameter der Nussfüllung zur Untersuchung deren Einflusses auf die Ölmobilität variiert wurden. Die Nussfüllungen enthielten 50 % ww<sup>-1</sup> Zucker, 39 % ww<sup>-1</sup> Haselnüsse, 8 % ww<sup>-1</sup> CB und

3 %  $\text{ww}^{-1}$  fettfreies Kakaopulver, was einen Gesamtfettgehalt von 42,5 %  $\text{ww}^{-1}$  ergab. Die variierten Prozessparameter bei der Herstellung der Nussfüllungen waren die Röstzeit der Haselnüsse (10 min, 30 min und 60 min), die Mahldauer und der Mahlgrad der Mischung aus Haselnüssen, Zucker und Kakaopulver (fein, mittel und grob vermahlen) sowie die Mischzeit (10 min, 30 min und 60 min) und die Mischtemperatur der fertigen Füllung einschließlich CB (313 K, 323 K und 333 K) (Abbildung 4.1). Für die Zubereitung der Nussfüllung wurden die Haselnüsse im Backofen bei 418 K Umluft geröstet. Die gerösteten Haselnüsse wurden 1 min vorzerkleinert und zusammen mit Zucker und Kakaopulver mit einer Dreimalzähnemühle einmal (für die mittelgroß vermahlene Nussfüllung) oder zweimal (für die fein vermahlene Nussfüllung) vermahlt. Bei der grob vermahlenen Füllung wurde kein Walzschritt durchgeführt. Vortemperierte CB wurde zugegeben und mit unterschiedlicher Dauer und Temperatur gemischt. Die Nougatmassen wurden in lichtgeschützten Behältern bei 293 K abgefüllt. Die Pralinenhülsen aus Zartbitterschokolade wurden bereits geformt zur Verfügung gestellt. Jede Pralinenhülse wurde mit 5 g Nussfüllung gefüllt und mit zwei Schichten 318 K vortemperierte Zartbitterschokolade überzogen.

Die gefüllten Pralinen wurden über Nacht bei 277 K und dann bis zu 16 Wochen lang bei 293 K beim Fraunhofer IVV in Freising gelagert, wobei zu definierten Zeitpunkten Exemplare entnommen wurden, um u.a. mittels MRI gemessen zu werden. Die Messungen der Alterungsuntersuchungen wurden jeweils an Pralinen der gleichen Charge zu unterschiedlichen Zeitpunkten durchgeführt, allerdings nicht an derselben Praline.

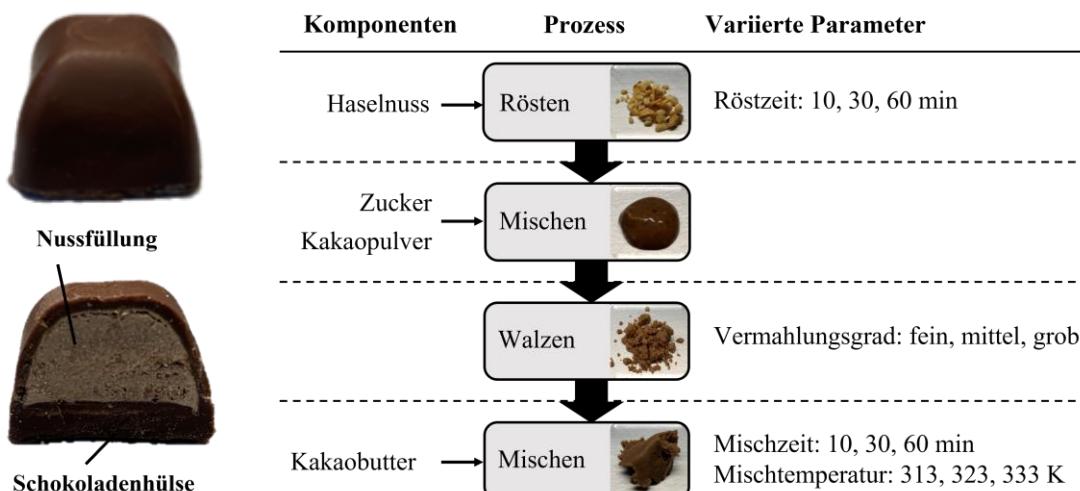


Abbildung 4.1: Links: fertige Praline von außen und in aufgeschnittener Form, bestehend aus Nussfüllung und Schokoladenhülse, hergestellt von H. Schacht (Fraunhofer IVV, Freising). Rechts: Herstellungsschritte der Füllungsproduktion mit hinzugegebenen Komponenten und variierten Prozessparametern.

Die  $^1\text{H}$ -Bilder der Pralinen wurden mit einem 200 MHz-Spektrometer Avance III HD gemessen, das mit einem Mikro-2.5-Gradienten und einem MICWB 40, 25 mm Birdcage ausgestattet war. Die maximale Gradientenamplitude betrug  $1,5 \text{ Tm}^{-1}$ . Für die Messungen wurden die Pralinen in Frischhaltefolie verpackt und mit der RARE-Pulssequenz gemessen (Tabelle 4.1). Es wurde darauf geachtet, dass die Pralinen und der Fettreif an der Oberfläche nicht beschädigt wurden. Die Software ParaVision 6.0.1 wurde für die Bilddatenerfassung verwendet. Zum besseren Verständnis des Bildkontrasts wurden zusätzlich Messungen der transversalen Relaxation mit der CPMG-Pulssequenz bei 400 MHz (Avance Neo WB ultrashield mit 5 mm DiffBB-Probenkopf, Bruker BioSpin GmbH & Co. KG, Deutschland) sowohl an der Füllung als auch an der Hülse zu den jeweiligen Entnahmezeitpunkten gemacht.

Tabelle 4.1: Messparameter der MRI- und transversalen Relaxationsmessungen an Pralinen und deren Komponenten.

Pulssequenz	RARE 200 MHz	CPMG 400 MHz
Anzahl an Scans $N_{AV}$	[-]	128
Spektrale Breite SW	[ppm]	-
Datenpunkte	[-]	-
Wiederholzeit $\tau_R$	[s]	1
Echozeit $\tau_e$	[ms]	2,24
RARE-Faktor RF	[-]	1
Anzahl der Inkremente	[-]	-
Field of View FOV ( $x, y$ )	[mm x mm]	26 x 20
Größe der Datenmatrix ( $x, y$ )	[px x px]	128 x 128
Voxelgröße ( $x, y$ )	[ $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$ ]	203 x 156
Schichtdicke ( $z$ )	[mm]	1
Temperatur $T$	[K]	298
Messzeit	[min]	273

Die nussbasierte Füllung ist durch eine vergleichsweise lange transversale Relaxationszeit  $T_2$  charakterisiert, die typisch für flüssige Öle ist und sich in größeren Signalintensitäten in den eher  $T_2$ -gewichteten Bildern zeigt (Abbildung 4.2). Im Gegensatz dazu zeigt die Schokoladenhülse kürzere  $T_2$ , die zu kleineren Signalintensitäten in der  $T_2$ -gewichteten MRI führen.

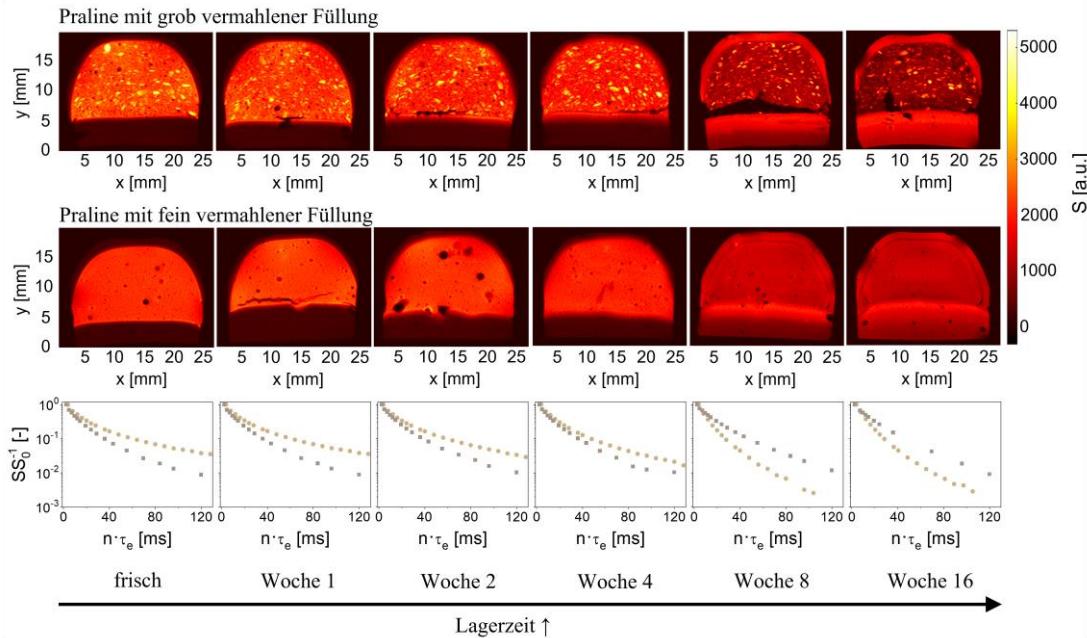


Abbildung 4.2: Oben: MR-Bilder von Pralinen mit grob vermahelter Füllung bei einer Lagerung bei 293 K. Die Pralinen wurden frisch und nach Lagerzeiten von 1, 2, 4, 8 und 16 Wochen entnommen und gemessen. Besonders zwischen der vierten und achten Woche nimmt die Signalintensität der Schokoladenhülse zu, während sie in der Füllung kleiner wird. Unten: Die Alterung der Pralinen wirkt sich auf die transversale Relaxation von Füllung (●) und Hülse (■) aus (exemplarisch gezeigt für die fein vermahlene Füllung). Die normierten Signalzerfälle nähern sich mit zunehmender Lagerzeit einander an und sind ab der achten Woche invertiert.

Die Hülse ist dadurch im frischen Zustand kaum sichtbar. Luftblasen in der Füllung erscheinen als schwarze Bereiche. Exemplarisch werden hier die Ergebnisse der Variation des Vermahlungsgrads für verschiedene Lagerungszeiten gezeigt, da dieser den größten Einfluss auf die Messergebnisse zeigte. Größere Nussstücke haben größere Signalintensitäten (4000-5000 a.u.) und unterscheiden sich damit vom Rest der Füllung. Das Erscheinungsbild der Pralinen in den MR-Bildern ändert sich mit der Alterung: Die Hülse zeigt eine größer werdende Signalintensität, was auf eine steigende Konzentration flüssiger Bestandteile hinweist, während die Füllung mit der Zeit eine kleinere Signalintensität zeigt. Betrachtet man die Hülse abhängig von der Lagerzeit, nimmt die Signalintensität sowohl bei feinen als auch grob vermahlenen Füllungen deutlich zu. Darüber hinaus zeigt die untere Hülse der Praline (Boden) eine innere Struktur, insbesondere nach 8 und 16 Wochen Lagerung. Der Boden besteht aus zwei Schichten mit zwei unterschiedlichen Intensitäten anstelle des erwarteten kontinuierlichen Verlaufs. Dies deutet auf eine Migrationsbarriere zwischen den beiden Bodenschichten hin, die eher einer Migrationsfront als einem diffusen, sich ausbreitenden Übergang der Fettkomponente ähnelt.

Für eine quantifizierte Untersuchung der Öligration ist der Fokus auf die zeitliche Änderung der Signalintensität von Schokoladenhülse und Füllung zu legen. Dafür ist vorab eine Segmentierung der Pralinenbestandteile in den MRI-Bildern hilfreich, wobei zwischen Schokoladenhülse, Füllung, Nussstückchen und Luftblasen differenziert wird, was durch die charakteristischen Signalintensitäten der Komponenten im Bild ermöglicht wird und mit MATLAB® durchgeführt wurde. Zur Extraktion quantifizierter Informationen aus den MRI-Messungen stehen auf Basis der segmentierten Daten mehrere Möglichkeiten mit unterschiedlicher Aussagekraft zur Verfügung. Für die Quantifizierung der Öligration in den Pralinen wurden in dieser Arbeit Histogramme (Abbildung 4.3) und Profile (Abbildung 4.4) der segmentierten Daten von Schokoladenhülse und Füllung ermittelt und ausgewertet. Histogramme geben die relative Häufigkeit  $p$  von Intensitätsintervallen im Bild an (Abbildung 4.3).

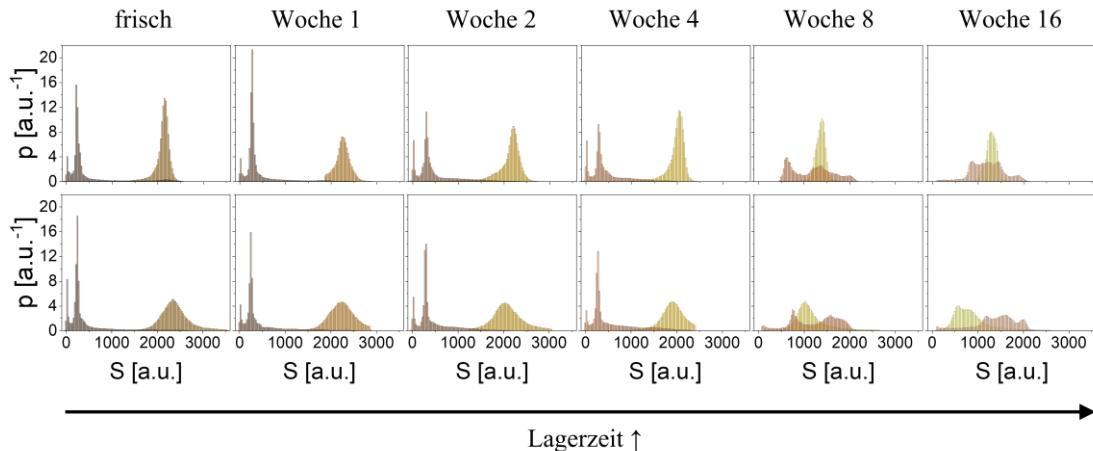


Abbildung 4.3: Histogramme der Bildsignalintensität als Funktion der Lagerzeit von Schokoladenhülse (braun) und Füllung (gelb) bei feiner (oben) und grober (unten) Vermahlung. Der Vermahlungsgrad spiegelt sich besonders in der Verteilungsbreite des Peaks bei ca. 2200 a.u. wider. Mit zunehmender Lagerzeit nähern sich die Signalintensitäten von Hülse und Füllung in beiden Fällen an, die Verteilungen werden breiter.

Aus den Histogrammen kann entnommen werden, dass bei den frischen Pralinen die beiden Fraktionen der Signalintensität von Schokoladenhülse und Füllung klar voneinander separiert sind. Die Intensitäten der Füllung sind bei der groben Vermahlung breiter verteilt als bei der feinen Vermahlung, was eine Folge der größeren Inhomogenität ist. Mit zunehmender Lagerzeit nähern sich die Intensitäten von Schokoladenhülse und Füllung einander an, wobei bei der groben Vermahlung die Intensität der Füllung kleiner wird als die der Hülse. Bei der feinen Vermahlung gleichen sich die Intensitäten an. Daraus lässt sich schließen, dass

bei der groben Vermahlung zum einen eine schnellere Ölmigration auftritt und / oder insgesamt eine größere Menge Öl aus der Füllung in die Hülse migriert. Detailliertere Informationen liefern hierzu Signalintensitätsprofile aus den segmentierten Bildern der Pralinen (Abbildung 4.4). Aus den exemplarischen Profilen wird wie bei den Histogrammen deutlich, dass zwischen den Komponenten Hülse und Füllung differenziert werden kann, wobei in den Profilen Boden und Oberseite der Schokoladenhülse voneinander separat betrachtet werden. Außerdem ist im Gegensatz zu den Histogrammen bei der 1D-Ortsauflösung auch ein Verlauf der Signalintensität entlang  $y$  in den Pralinenkomponenten möglich. Dabei ist darauf zu achten, dass sich aufgrund unterschiedlicher Schichtdicken des Bodens verschiedener Pralinen einer Charge und der nicht exakt gleichen Auswahl der gemessenen Schicht die  $y$ -Koordinaten der Profile in einem tolerierbaren Bereich unterscheiden. Für eine Quantifizierung der Ölmigration ist es notwendig die Profile der Messungen entlang  $y$  so zu skalieren, dass sich der Übergang zwischen Füllung und Boden für alle Pralinen an der gleichen  $y$ -Koordinate im Diagramm befindet ( $y \approx 6,8$  mm, in Abbildung 4.4 b). An dieser  $y$ -Position wird  $y_B = 0$  mm für die folgende Quantifizierung im Boden definiert. Die positive  $y_B$ -Richtung verläuft zur Pralinenoberfläche hin.

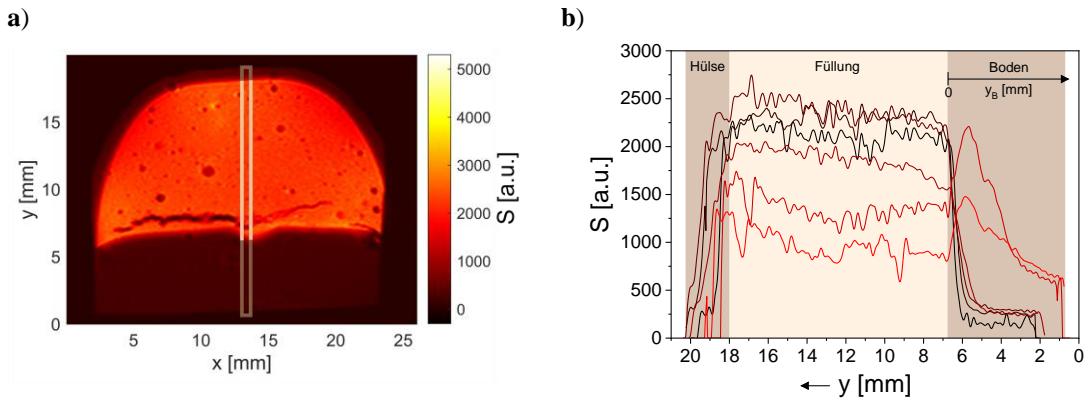


Abbildung 4.4: **a)** MR-Bild mit Volumenelement, über das die Intensitäten gemittelt wurden. **b)** Profile entlang der  $y$ -Koordinate einer Praline bei einer Mittelung über fünf Pixel entlang  $x$  bei verschiedenen Lagerzeiten: frisch (—), 1 Woche (—), 2 Wochen (—), 4 Wochen (—), 8 Wochen (—), 16 Wochen (—). Die Signalintensität der Füllung ist für jede Lagerzeit entlang  $y$  relativ konstant, im Boden ist die Signalintensität für alle Zeitschritte ortsabhängig. Eingeführt wird die Koordinate  $y_B$ , die zur weiteren Quantifizierung dient.  $y_B = 0$  mm entspricht  $y = 6,8$  mm.

Im Vergleich zum Boden ist die Signalintensität der Füllung für jede Lagerzeit entlang  $y$  relativ konstant. Im Boden nimmt die Signalintensität entlang  $y_B$  ab, wobei nach Lagerzeiten ab 8 Wochen zuvor erst ein Maximum der Signalintensität auftritt. Mit zunehmender Lagerzeit kann ein Fortschreiten des Öls aus der Füllung zur Oberfläche des Bodens beobachtet werden. Zur quantifizierten Bestimmung des Zeitpunkts der Migration von Füllungsöl bis zur Oberfläche des Pralinenbodens in Verbindung mit der Verarmung der Füllung an Öl ist es notwendig, charakteristische Koordinaten bzw. Bereiche in den jeweiligen Pralinenkomponenten zu definieren, in denen die Signalintensität als Funktion der Zeit betrachtet wird (Abbildung 4.5). Durch Mittelung der Signalintensität der Füllung oder des Bodens über einen größeren Bereich bzw. mehrere Punkte entlang einer Koordinate in der segmentierten Datenmatrix der Pralinen-Images ist eine repräsentativere Aussage über die Ölmobilität während der Lagerung möglich, da statistische Ausreißer der Signalintensität ausgemittelt werden. Ausreißer können beispielsweise durch die Segmentierung auftreten, da insbesondere Randbereiche zwischen verschiedenen Komponenten zu Problemen führen können. Für die Füllung wurde ein Bereich von 6 mm entlang  $x$  und 10 mm entlang  $y$  definiert (Abbildung 4.5 a). Um das zeitliche Fortschreiten der Migrationsfront zu detektieren, wurde für den Boden stattdessen eine einzelne Position entlang  $y$  bei einer Distanz von  $y_B = 3,75$  mm gewählt und entlang  $x$  ebenfalls über 6 mm gemittelt (Abbildung 4.5 b).

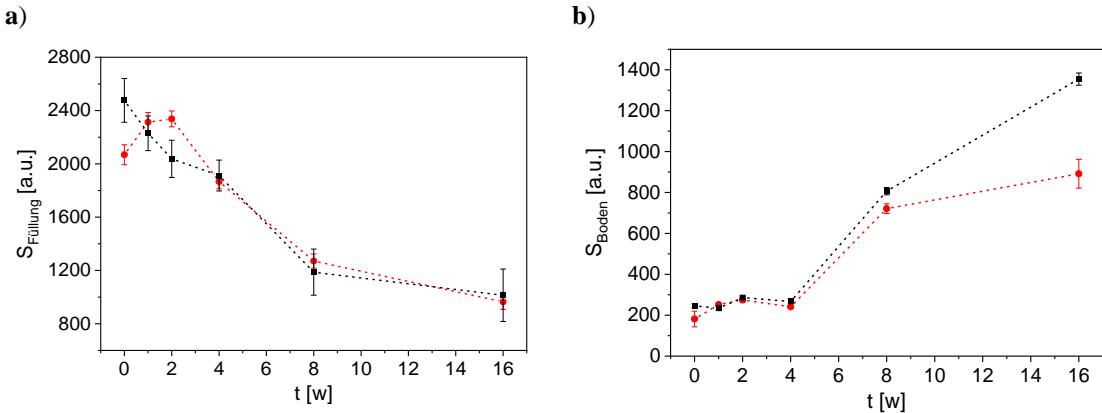


Abbildung 4.5: Signalintensität als Funktion der Lagerzeit von **a)** Füllung, gemittelt entlang  $x$  über einen Bereich von 6 mm und entlang  $y$  von 10 mm, und **b)** Boden, gemittelt über einen Bereich von 6 mm entlang  $x$  bei einer  $y_B$ -Position von 3,75 mm, einer Praline mit grob (■) und fein (●) vermahelter Füllung. Die Signalintensität der Füllung nimmt für beide Vermahlungen mit zunehmender Lagerzeit ab, wobei bei der fein vermahelten Füllung zunächst ein schwach ausgeprägtes Maximum der Signalintensität nach 2 Wochen auftritt. Im Boden steigt die Signalintensität für die Praline mit grob vermahelter Füllung auf einen größeren Wert an als für die Praline mit fein vermahelter Füllung. Der Anstieg der Signalintensität entspricht dabei nicht dem nach Gleichung 4.1 erwarteten Verlauf.

Die mittlere Signalintensität zum Zeitpunkt  $t = 0$  w ist bei Pralinen mit grob vermahelter Füllung größer als bei fein vermahelten Füllungen. Das Füllungsölangebot für die Migration scheint in Pralinen mit grob vermahelter Füllung zu Beginn der Lagerung größer zu sein als in Pralinen mit fein vermahelter Füllung. Die Signalintensität der grob vermahelten Füllung wird mit zunehmender Lagerzeit kleiner. Bei den fein vermahelten Füllungen ist nach dem frischen Zustand hingegen zunächst ein Anstieg der Signalintensität bis zu einer Lagerzeit von zwei Wochen zu beobachten und erst dann eine Abnahme, was bei allen untersuchten Pralinen mit fein vermahelner Füllung der Fall ist.

Ein möglicher Erklärungsansatz für diesen Unterschied ist die feinere Dispergierung des Öls in fein vermahelten Füllungen. Dies beruht auf der Tatsache, dass eine feinere Vermahlung zu kleineren Partikeln und einer weniger inhomogenen Matrix führt (vgl. Abbildung 4.3). Des Weiteren könnten sich die Relaxationseigenschaften des Öls in fein und grob vermahelten Füllungen unterscheiden. Partikel in fein vermahelten Füllungen haben ein größeres Oberflächen-zu-Volumenverhältnis, das die Relaxation des Öls beeinflussen kann. Des Weiteren ist ein Einfluss des Füllungsöls auf die Umkristallisation von CB in der Füllung zu Beginn der Lagerung denkbar, was zu einer Signalzunahme aufgrund einer langsameren transversalen Relaxation führt. Sowohl die Ölverteilung als auch die Relaxationsdynamik des Öls können sich im Verlauf der Lagerung verändern. Dies könnte dazu führen, dass die Signalintensität zunächst ansteigt, da sich das Öl in der Füllung neu verteilt und anderen Wechselwirkungen ausgesetzt ist. Auch unterscheidet sich die Diffusion des Öls in fein und grob vermahelten Füllungen. Eine schnellere Diffusion des Öls als Folge einer kleineren Hinderung durch im Mittel größere Geometrien in der Füllung und dadurch größere Zwischenräume führt zu einem größeren Füllungsölangebot an der Kontaktfläche zwischen Füllung und Hülse, was bei den Pralinen mit größerer Vermahlung der Fall ist. Sobald eine ausreichende Menge an Öl für die Migration an der Kontaktfläche zur Verfügung steht, nimmt die Intensität ab, da das Öl in die umgebende Schokoladenhülse migriert. Bei den Pralinen mit grob vermahelter Füllung überwiegt dieser Mechanismus von Beginn an.

Beim Boden der Hülse steigt die Signalintensität komplementär aufgrund der Migration des Füllungsöls in die Schokolade mit zunehmender Lagerzeit an. Bei Pralinen mit grob vermahlener Füllung steigt die Signalintensität auf einen größeren Wert an als bei Pralinen mit fein vermahlener Füllung, was für eine größere zur Migration verfügbare Ölmenge spricht. Der Verlauf des Anstiegs der Signalintensität in Abhängigkeit von der Lagerzeit im Boden folgt jedoch nicht der Erwartung des vereinfachten zweiten Fick'schen Gesetzes (Gleichung 4.1), einer Wurzelfunktion. Stattdessen wird der Einfluss des doppelten Schokoladenüberzugs zum Verschließen der Praline deutlich.

Für eine nähere Untersuchung der Öligration in den Boden werden Profile des Bodenabschnitts entlang  $y_B$  als Funktion der Lagerzeit betrachtet, wobei die Streuung der Ergebnisse durch Auftragung aller  $y_B$ -Profile entlang der  $x$ -Richtung deutlich wird (Abbildung 4.6).

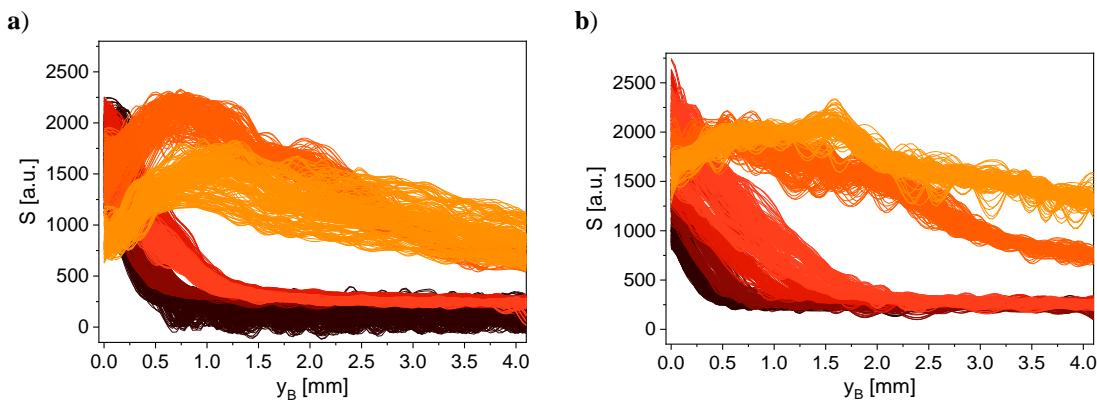


Abbildung 4.6: Auftragung aller  $y_B$ -Profile des Bodens entlang  $x$  für Pralinen mit **a)** fein und **b)** grob vermahlener Füllung zu den Entnahmepunkten frisch (—), 1 Woche (—), 2 Wochen (—), 4 Wochen (—), 8 Wochen (—), 16 Wochen (—). Trotz der Pralineninhomogenität und der daraus resultierenden Verteilung der Ergebnisse ist ein eindeutiger Einfluss der Lagerzeit und des Vermahlungsgrads der Füllung erkennbar. Bis zu einer Lagerzeit von 4 Wochen nimmt die Signalintensität entlang  $y_B$  in Abhängigkeit von der Lagerzeit stetig zu. Nach 8 Wochen bildet sich **a)** ein Maximum bzw. **b)** ein Plateau der Signalintensität entlang  $y_B$  aus.

Die Verteilungsbreite der  $y_B$ -Profile ist ausreichend klein, sodass die Änderungen des Signalintensitätsverlaufs mit der Lagerzeit eindeutig erkennbar sind. Bis zu einer Lagerzeit von 4 Wochen wird die Signalintensität mit zunehmendem Abstand von der Kontaktfläche zwischen Füllung und Boden ( $y_B = 0$  mm) kleiner, wobei bei größerer Lagerzeit die integrale Signalintensität größer wird und sich der Bereich, bis zu dem eine Signalintensität über dem Rauschniveau detektierbar ist, zu immer größeren  $y_B$  verschiebt. Nach 8 Wochen bildet sich bei der Praline mit fein vermahlener Füllung ein Anstieg der Signalintensität bis zu einem Maximum entlang  $y_B$  aus. Bei der Praline mit grob vermahlener Füllung ist vor der Abnahme ein Plateau der Signalintensität entlang  $y_B$  erkennbar. Bei beiden Vermahlungsgraden lässt sich dies mit einer Aufkonzentrierung des Füllungsöls in der Schokolade aufgrund der Ausbildung einer Barriere durch den doppelten Schokoladenüberzug beim Verschließen der Praline erklären. Die Kontaktfläche zwischen den beiden Schokoladenschichten ist wegen der Aushärtung zu unterschiedlichen Zeitpunkten durch Lufteinschlüsse verkleinert. Für die Aufstellung einer Kinetik der Öligration im Boden der Praline lassen sich die  $y_B$ -Profile (Abbildung 4.6) mittels einer exponentiellen Zerfallsfunktion modellieren und daraus ein Parameter  $k_M = 1/\Delta y_B$  extrahieren (Abbildung 4.7).  $\Delta y_B$  ist ein Maß für den Migrationsfortschritt des Öls. Je größer  $k_M$  oder je kleiner  $\Delta y_B$ , desto weniger weit fortgeschritten ist die Migration. Für die Messungen nach 8 und 16 Wochen wurde der Zerfall erst ab der  $y_B$ -Position modelliert, ab der die Signalintensität kleiner wird.

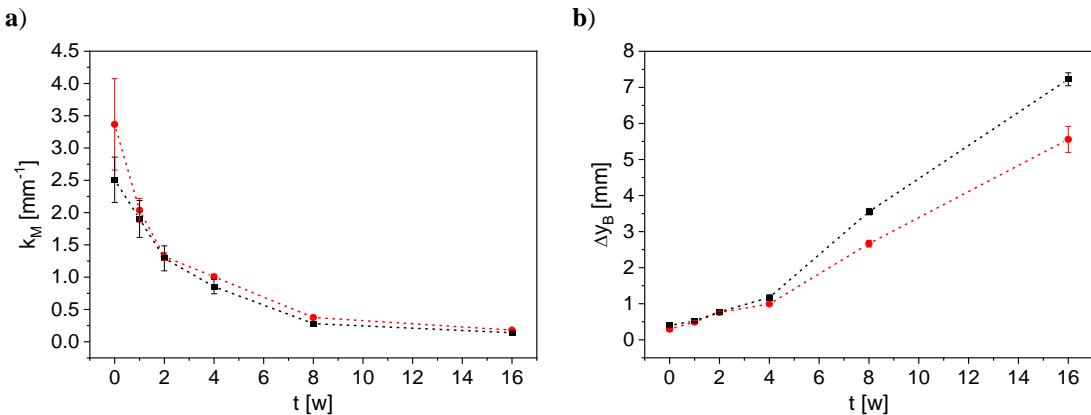


Abbildung 4.7: **a)**  $k_M$  und **b)**  $\Delta y_B$  in Abhängigkeit von der Lagerzeit als Maß für die Kinetik bzw. der Ausdehnung der Ölmigration im Pralinenboden für Pralinen mit fein (●) und grob (■) vermahelter Füllung. Mit zunehmender Lagerzeit wird das Fortschreiten der Ölmigration entlang  $y_B$  deutlicher, wobei in Pralinen mit grob vermahlener Füllung die Migration weiter fortgeschritten ist.

$k_M$  wird für beide Vermahlungsgrade mit zunehmender Lagerzeit kleiner und  $\Delta y_B$  größer. Es wird deutlich, dass bei der grob vermahlenen Füllung die Ölmigration zu allen Zeitpunkten weiter fortgeschritten ist als bei der fein vermahlenen Füllung. Die Ursache hierfür liegt bereits in der Öldiffusion innerhalb der Füllung. Eine feinere Vermahlung und damit eine größere Tortuosität  $\tau_{\text{tort}}$  führen zu einem kleineren effektiven Diffusionskoeffizienten des Öls in der Füllung. Damit ist zu erkennen, dass bereits aus der Betrachtung der Ölmobilität auf der Mesoskala Hinweise über die Bedeutung der mikroskopischen Ölmobilität in der Füllung deutlich werden, die es molekular und mikroskopisch zu betrachten gilt. Detaillierte Untersuchungen dazu werden in den Kapiteln 5 und 6 thematisiert. Als Folge des größeren effektiven Diffusionskoeffizienten in der grob vermahlenen Füllung steht nach der gleichen Lagerzeit mehr Öl an der Kontaktfläche zwischen Füllung und Boden zur Verfügung als bei der Praline mit fein vermahlerer Füllung. Damit ist der Konzentrationsgradient zwischen der Grenzfläche von Füllung und Hülsenboden und der Pralinenoberfläche größer. Für die größere Menge an migrierendem Öl in Pralinen mit grob vermahlerer Füllung spricht auch die Beobachtung einer räumlichen Trennung von Füllung und Schokoladenschicht am Boden während der Lagerung (vgl. Abbildung 4.2). Dies ist wohl auf das Quellen der Schokoladenschicht durch migriertes Öl zurückzuführen. Im Zusammenspiel mit der Verarmung der Füllung an Öl führt dies zu einer Trennung der beiden Komponenten Füllung und Hülse.

Die MRI-Untersuchungen der Ölmobilität zeigen, dass Öl aus der Füllung in die Schokoladenhülse migriert. Die Ölmigration lässt sich mit den vorgestellten Methoden sowohl qualitativ als auch quantitativ beschreiben. Die Frage nach der chemischen Zusammensetzung der migrierenden Anteile aus der Füllung ist mit der  $T_2$ -gewichteten MRI jedoch nicht zu beantworten, sodass Untersuchungen auf molekularer Ebene notwendig sind.

## 5 Molekulare Betrachtung der Ölmobilität

Die MR-Bilder belegen eine selektive Fettmigration aus der Füllung in die Schokoladenhülse einer Praline (Kapitel 4). Daraus ergibt sich die Fragestellung, ob die Fettzusammensetzung des Fettreifs an der Oberfläche der Schokoladenhülse Rückschlüsse auf die migrierenden Komponenten aus der Füllung zulässt. Diskussionen zu den Mechanismen der Fettreifbildung legen nahe, dass die Migration von bei Raumtemperatur flüssigen Fetten / Ölen eine entscheidende Rolle spielt [9]. Da die Kristallisation in und auf Schokolade maßgeblich von der Fett- / Ölzusammensetzung des gesamten Produktes beeinflusst wird [99], müssen neben der Fett- / Ölphase der Schokoladenhülse auch die Füllungen und deren Zusammensetzung berücksichtigt werden.

Die in Schokolade enthaltenen Fette und Öle bestehen überwiegend aus TAGs. Je nach Raffinationsgrad und Anteil unverseifbarer Substanzen enthalten Fette und Öle zwischen 95 % ww<sup>-1</sup> und 99 % ww<sup>-1</sup> TAGs [100]. TAGs sind Ester von drei FS, die kovalent an Glycerol gebunden sind (Abbildung 5.1). Weitere Bestandteile sind Mono- und Diacylglycerole (MDG), freie Fettsäuren (FFS) sowie kleine Mengen an Phospholipiden, Phytosterinen, Tocopherolen und Kohlenwasserstoffen.

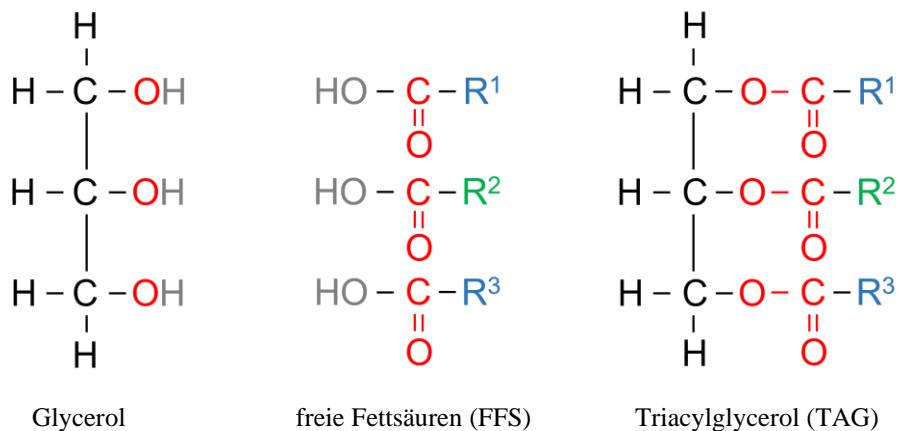
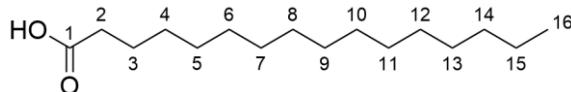


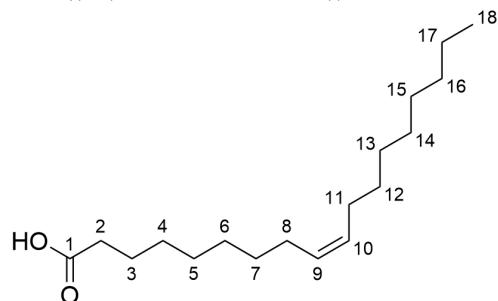
Abbildung 5.1: Chemische Struktur eines Glycerolmoleküls (links), dreier FFS (Mitte), bestehend aus Kohlenwasserstoffverbindungen (in blau und grün, R<sup>1</sup>) mit endständiger Carboxygruppe, und eines TAG, zusammengesetzt aus den vorgenannten Edukten (rechts). Das TAG entsteht unter Wasserabspaltung (Komponenten in grau) durch Veresterung der Hydroxygruppen des Glycerols mit den Carboxygruppen der FFS (rot gezeichnet). Es wird zwischen innerer (sn-2) und äußerer (sn-1,3) Position der FS im TAG-Molekül unterschieden.

Fette und Öle in nussbasierten Schokoladenprodukten sind Mischungen aus verschiedenen TAGs. Die TAGs, aus denen das Fett oder Öl besteht, unterscheiden sich je nach Art und Position der drei mit Glycerol veresterten FS. FS in Lebensmittelfetten und -ölen sind unverzweigt und enthalten zwischen 4 und 26 Kohlenstoffatomen. Der Sättigungsgrad der FS, d. h. die Anzahl der Doppelbindungen, bestimmt den physikalischen Zustand des Fettes bei Raumtemperatur. Zu den wichtigsten FFS gehören Palmitin (P)-, Öl (O)-, Stearin (S)- und Linol (L)-säure, die in nahezu allen natürlichen pflanzlichen und tierischen Fetten vorkommen (Abbildung 5.2).

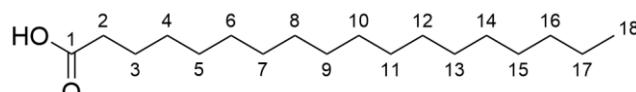
**a) Palmitinsäure (P) - C16:0**  
(Hexadecansäure)



**b) Ölsäure (O) - C18:1  $\Delta^9$**   
(9Z)-Octadec-9-ensäure))



**c) Stearinsäure (S) - C18:0**  
(Octadecansäure)



**d) Linolsäure (L) - C18:2  $\Delta^{9,12}$**   
(9Z,12Z)-Octadeca-9,12-diensäure))

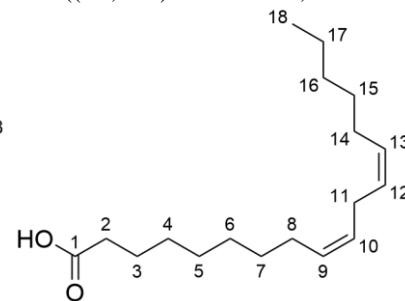


Abbildung 5.2: Vereinfachte Strukturformel von **a) Palmitinsäure**, **b) Ölsäure**, **c) Stearinsäure** und **d) Linolsäure**, jeweils mit IUPAC-Nomenklatur. Palmitinsäure und Stearinsäure haben keine Doppelbindungen und zählen damit zu den gesättigten FFS, während Ölsäure zu den einfach und Linolsäure zu den mehrfach ungesättigten FFS gehören. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome beginnt bei der  $\Delta$ -Schreibweise beim Kohlenstoffatom der endständigen Carboxygruppe. Die Kurzbezeichnungen der FFS beinhalten die Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome, die Anzahl der darin enthaltenen Doppelbindungen und gegebenenfalls die Position(en) der Doppelbindungen.

Während Fette mit einem großen Anteil an gesättigten FS überwiegend fest sind, sind Öle mit einem großen Anteil an ungesättigten FS bei Raumtemperatur flüssig. Der Grund hierfür liegt in der räumlichen Anordnung der Moleküle und den zwischenmolekularen Wechselwirkungen. TAGs sind dynamische Moleküle, die in Abhängigkeit von Temperatur und Umgebung ihre Konformation verändern können (Abbildung 5.3).

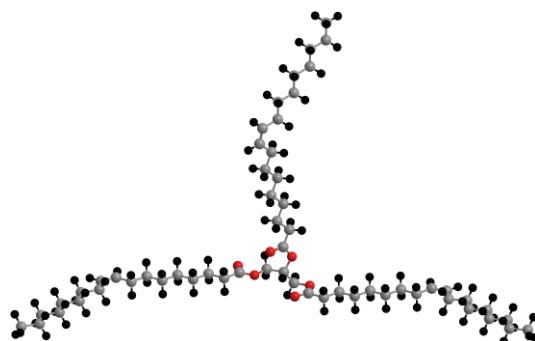


Abbildung 5.3: Dreidimensionale räumliche Anordnung von H- (●), C- (○) und O- (●) Atomen in einem TAG-Molekül (Beispiel: OOO). TAGs sind keine geraden, starren Moleküle. Abhängig von deren Aufbau, Umgebung oder Temperatur unterscheiden sich die Konformationen.

Räumlich betrachtet ist das Glycerolmolekül nicht linear, sondern gewinkelt. Da Kohlenstoff vier Bindungen hat, sind auch die daran gebundenen FS nicht in einer Ebene angeordnet, sondern nehmen eine dreidimensionale gewinkelte Konformation ein. Doppelbindungen in ungesättigten FS liegen zudem überwiegend in cis-Konfiguration vor. Daraus resultiert eine gewinkelte Raumordnung, die dazu führt, dass ungesättigte FS mehr Raum benötigen als gesättigte FS. Die FS können sich dadurch nur weniger dicht anordnen, wodurch die zwischenmolekularen Wechselwirkungen kleiner sind, was den Schmelzpunkt senkt.

Die Position der FS in einem TAG-Molekül ist nicht zufällig: Gesättigte FS besetzen bevorzugt die stereospezifischen sn-1- und sn-3-Positionen (äußere Positionen im TAG), während die sn-2-Position (innere Position im TAG) meist von einer ungesättigten FS eingenommen wird [100]. Die Abkürzung und Nomenklatur der TAGs ergibt sich aus den enthaltenen FS und deren Position im Molekül (Abbildung 5.4).

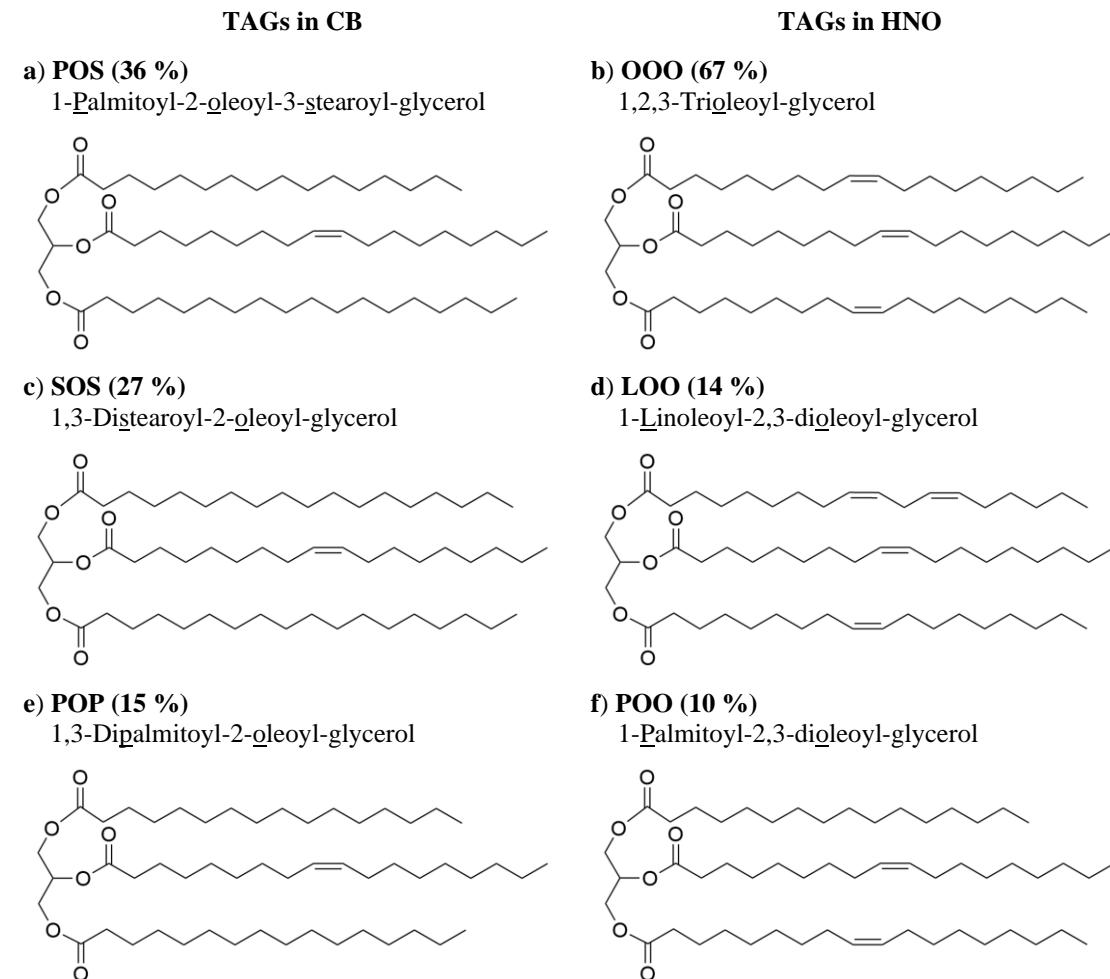


Abbildung 5.4: Die vereinfachten Strukturformeln (ohne Berücksichtigung der Raumordnung) der drei häufigsten TAGs in CB und HNO mit Kurzbezeichnungen und typischen prozentualen Anteilen in Fett bzw. Öl [101, 102]. In TAGs von CB sind hauptsächlich gesättigte und in sn-2-Position einfach ungesättigte FS enthalten, während in TAGs von HNO zusätzlich mehrfach ungesättigte FS auch in sn-1,3-Position vorkommen. Durch die sterischen Besonderheiten in Folge der Doppelbindungen und die Kettenlänge ist HNO im Gegensatz zu CB bei Raumtemperatur flüssig.

Die dominierenden TAGs in CB, der primären Fettphase der Schokoladenhülse, sind POS (1-Palmitoyl-2-oleoyl-3-stearoyl-glycerol), SOS (1,3-Distearoyl-2-oleoyl-glycerol) und POP (1,3-Dipalmitoyl-2-oleoyl-glycerol) [12] und gelten aufgrund des größeren Anteils an gesättigten FS als hochschmelzende TAGs. Weitere kleinere Bestandteile umfassen OOO (1,2,3-Trioleoyl-glycerol, auch Triolein), PLP (1,3-Dipalmitoyl-2-linoleoyl-glycerol) und POL (1-Palmitoyl-2-oleoyl-3-linoleoyl-glycerol). Fette und Öle, die hingegen in Schokoladenfüllungen vorkommen, stammen typischerweise aus Nüssen und Steinfrüchten wie Haselnuss, Mandel, Pistazie, Erdnuss oder Macadamia. Die FS und damit die resultierende TAG-Zusammensetzung variiert. Aufgrund des hohen Anteils an Öl- und Linolsäure in allen Nuss- und Steinfruchtoßen sind die wichtigsten TAGs niedrigschmelzend und umfassen OOO, LOO (1-Linoleoyl-2,3-dioleoyl-glycerol), LLO (1,2-Dilinoleoyl-3-oleoyl-glycerol) und LLL (1,2,3-Trilinoleoyl-glycerol, auch Trilinolein), was die flüssige Konsistenz dieser Öle bei Raumtemperatur erklärt. In HNO finden sich zudem POO (1-Palmitoyl-2,3-dioleoyl-glycerol) und SOO (1-Stearoyl-2,3-dioleoyl-glycerol) [101]. Ein Vergleich der Zusammensetzung der Fett- bzw. Ölphase der Schokoladenhülse und der Füllung zeigt nicht nur Unterschiede in der FS-Konzentration, sondern auch in der spezifischen Positionierung der FS innerhalb der TAGs. Während die Fettphase der Schokoladenhülse überwiegend TAGs enthält, bei denen Öl- und Linolsäure an der inneren Position (sn-2) lokalisiert sind, besteht die Ölphase der Füllung hauptsächlich aus TAGs, in denen Öl- und Linolsäure auch an den äußeren Positionen (sn-1 und sn-3) vorliegen.

Die chemische Zusammensetzung des Fettreifs und deren Abhängigkeit von der Gesamtzusammensetzung der Schokolade einschließlich der Füllungen, insbesondere bei Pralinen, ist bislang unzureichend bekannt. Es wird angenommen, dass Füllungen auf Nussbasis die Fettreifbildung verstärken. Zudem müssen Milchfette, Zucker, Emulgatoren und weitere Füllstoffe berücksichtigt werden [89]. Die derzeitige Hypothese besagt, dass mobile Fette aus den Füllungen in die Schokoladenhülse migrieren, dort enthaltene Fette lösen und gemeinsam an die Oberfläche wandern, wo sie in einer gemischtkristallinen Form von TAGs auskristallisieren. Zur detaillierten Untersuchung dieser Prozesse sollte die chemische Zusammensetzung des Fettreifs mit der der migrierenden Öle, beispielsweise HNO, analysiert und verglichen werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Zusammensetzung von Schokoladenhülse und Füllungen unterschiedlich hergestellter Produkte in Abhängigkeit von der Lagerzeit zu analysieren und die Veränderungen in der Zusammensetzung des Fettreifs zu quantifizieren.

Die Voraussetzung dafür ist die genaue Analyse der chemischen Zusammensetzung der TAGs, einschließlich der FS und ihrer Position im Molekül. Die chemische Zusammensetzung des Fettreifs wurde bisher mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) untersucht [12, 101]. Diese Methode erlaubt zwar eine Trennung der in der Probe enthaltenen Moleküle, jedoch keine eindeutige Identifizierung der chemischen Substanzen oder eine Bestimmung der molekularen Zusammensetzung. Die NMR-Spektroskopie stellt hier eine bewährte Analysemethode dar. In Zusammenarbeit mit der Firma Bruker BioSpin GmbH & Co. KG wurde dort eine Methode zur Quantifizierung des chemischen Austauschs bei der Fettreifbildung entwickelt, die es ermöglicht, die TAG-Zusammensetzung mittels NMR-Spektroskopie in Füllung, Schokoladenhülse und Fettreif zu bestimmen. Dabei erwiesen sich sowohl 1D-<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektroskopie als auch 2D-Spektroskopie in Kombination als nützliche Verfahren zur detaillierten Charakterisierung der detaillierten chemischen Zusammensetzung (vgl. Kapitel 3.2). Während <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR selbst in komplexen Mischungen zumindest die Abschätzung, wenn nicht sogar die genaue Quantifizierung relativer Konzentrationen erlauben, bietet die 2D-NMR die Möglichkeit, strukturelle Verknüpfungen zwischen funktionellen Gruppen zu identifizieren. Der Vergleich mit chemischen Standards oder Spiking erleichtert zudem die Identifikation spezifischer Verbindungen.

NMR-Experimente wurden in Ettlingen (Dr. N. Karschin, Bruker BioSpin GmbH & Co. KG) mit einem Bruker Avance Neo-Spektrometer bei einer <sup>1</sup>H-Frequenz von 800 MHz durchgeführt, das mit einem kryogekühlten inversen H/C/N-Probenkopf (CP TCI) ausgestattet war. Zur vollständigen Charakterisierung

wurden 1D-<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-SEFT-, HSQC-, HMBC- und HSQC-TOCSY-Spektren mit drei verschiedenen TOCSY-Mischzeiten gemessen (Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Experimentelle Parameter für die NMR-Spektroskopie bei 800 MHz zur Aufklärung der Fettreifzusammensetzung.

Pulssequenz		<sup>1</sup> H zg	<sup>13</sup> C jmod	<sup>1</sup> H <sup>13</sup> C-HSQC hsqcetgpsp.2	<sup>1</sup> H <sup>13</sup> C-HMBC hmbcetgpl3nd	<sup>1</sup> H <sup>13</sup> C-HSQC-TOCSY hsqcdiedetgpsisp.2
Anzahl an Scans $N_{AV}$	[ - ]	1	6400	2	2	2
Spektrale Breite SW ( <sup>1</sup> H/ <sup>13</sup> C)	[ppm]	20,15/-	-/241	13/128	13/170	13/64
Datenpunkte ( <sup>1</sup> H/ <sup>13</sup> C)	[ - ]	128k/-	-/512k	8k/1k	16k/1k	8k/4k
Akquisitionszeit AQ	[s]	4,06	5,4	0,39	0,79	0,39
Wiederholzeit $t_R$	[s]	1	6,4	1,39	1,79	1,89
Offset OnP ( <sup>1</sup> H/ <sup>13</sup> C)	[ppm]	3/-	3/100	3/72	3/94	3/42
Kopplungskonstante $^nJ_{^{13}C}$	[Hz]	-	145	145	8	145
TOCSY-Mischzeit	[ms]	-	-	-	-	30/50/100
Temperatur $T$	[K]	300	300	300	300	300
Messzeit	[min]	0,1	687	49	67	280

Für die vergleichende Analyse wurden ausschließlich 1D-<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-SEFT-Spektren genutzt. Die NMR-Messungen wurden mit HPLC und Massenspektrometrie (MS)-Detektion (Dr. M. Godejohann, Bruker BioSpin GmbH & Co. KG) ergänzt und korreliert [103]. Die Kombination von MS, <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR ermöglicht eine umfassende und sehr detaillierte Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der an der Fettreifbildung beteiligten TAGs, die im Folgenden erläutert wird.

NMR-Spektren wurden an der Schokoladenhülse, den Nussfüllungen, der Fett- bzw. Ölphase der Rohstoffe dieser Komponenten wie CB und HNO sowie an dem Fettreif, der sich an der Oberfläche der Pralinen gebildet hatte (vgl. Abbildung 4.1), gemessen. Die Nussfüllung, die Schokoladenhülse und der entstandene Fettreif wurden nach der Entnahmzeit separiert und einzeln analysiert. Zusätzlich wurde für einen Vergleich Fettreif von handelsüblicher, gefüllter Schokolade analysiert, insbesondere von Produkten mit Nougat- und Joghurtfüllung, die von der Firma Alfred Ritter GmbH & Co. KG zur Verfügung gestellt wurden. Diese Schokolade wurde über einen Zeitraum von mehr als einem Jahr bei 293 K gelagert, bevor der Fettreif gewonnen wurde. Für die quantitative und qualitative Analyse von FS und TAGs wurden jeweils 17 mg HNO und CB, 34 mg Schokoladenhülse und Nussfüllung sowie 10 mg Fettreif in 1 ml deuteriertem Chloroform gelöst, zentrifugiert und filtriert. Nach der Entfernung des Lösemittels wurden die Proben mit 600 µl deuteriertem Chloroform in ein 5 mm NMR-Röhrchen überführt.

Mithilfe von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren lassen sich die funktionellen Gruppen in einer Probe identifizieren (Abbildung 5.5).

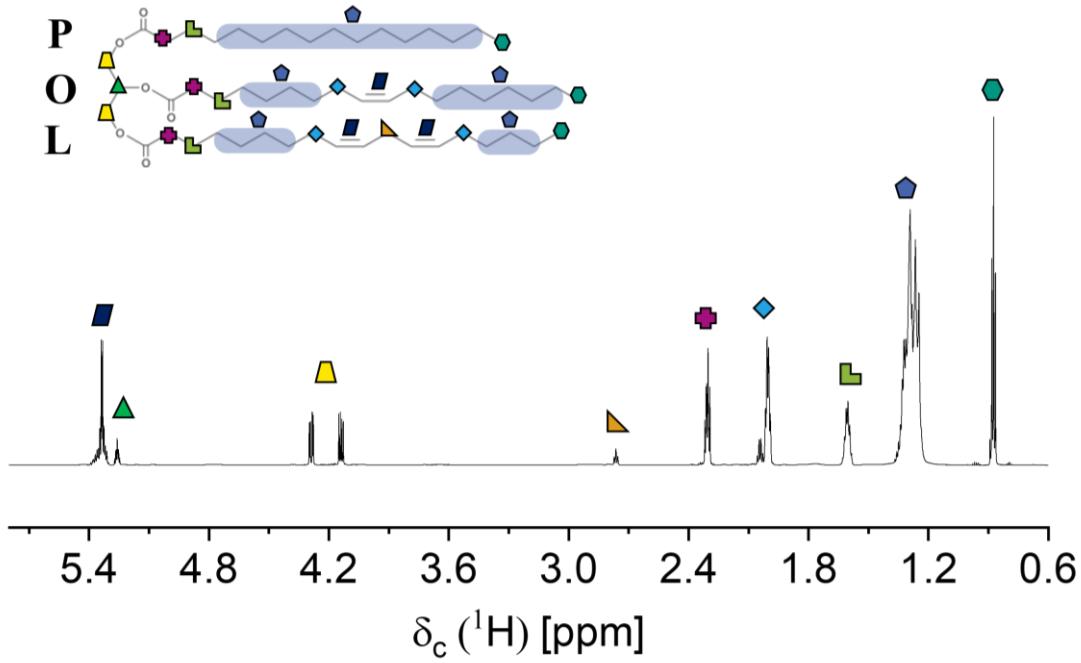


Abbildung 5.5:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Lebensmittelöls exemplarisch für HNO bei 800 MHz. Die  $^1\text{H}$ -Kerne des Glycerolrests, der allylischen und vinylyischen Gruppen, die Methylgruppe sowie die Methylengruppen in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position sind im Spektrum aufgelöst und entsprechend zugeordnet (Tabelle 5.2). Im Bereich der Methylengruppen bei 1,3 ppm kommt es zu ausgeprägten Signalüberlagerungen.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Lebensmittelfetten bzw. -ölen zeigen mindestens neun verschiedene funktionelle Gruppen (Tabelle 5.2), wobei diese durch die Signaturen der  $-\text{CH}_2$ -Gruppen mit einer Signalintensität mit einem Anteil von etwa 60 % dominiert werden.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren detektieren das Vorhandensein und die relativen Anteile von Doppelbindungen. Sie liefern auch Hinweise auf das Vorhandensein gesättigter und ungesättigter FS.

Tabelle 5.2: Zuordnung der funktionellen Gruppen mit ihrer Summenformel zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Lebensmittelöls (Abbildung 5.5).

Symbol	Bereich $\delta_c(^1\text{H})$ [ppm]	Funktionelle Gruppe	Summenformel mit Position des $^1\text{H}$
hexagon	0,8 – 0,9	Endständige Methylgruppe	$-\text{CH}_3$
pentagon	1,2 – 1,4	Methylengruppe	$-(\text{CH}_2)-$
green rectangle	1,6 – 1,7	Methylengruppe in $\beta$ -Position der Carbonylgruppe	$-\text{OCO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
blue diamond	2,0 – 2,1	Allylische Kohlenstoffe	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$
purple cross	2,2 – 2,4	Methylengruppe in $\alpha$ -Position der Carbonylgruppe	$-\text{OCO}-\text{CH}_2-$
orange triangle	2,7 – 2,8	Bis-allylische Kohlenstoffe	$=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=$
yellow triangle	4,1 – 4,3	Glycerol-Gruppe in sn-1,3-Stellung	$\text{R}^1\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{OR}^2)-\text{CH}_2\text{OR}^3$
green triangle	5,2	Glycerol-Gruppe in sn-2-Stellung	$\text{R}^1\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{OR}^2)-\text{CH}_2\text{OR}^3$
dark blue rectangle	5,3 – 5,4	Vinylengruppe	$-\text{CH}=\text{CH}-$

Weiterhin befinden sich die Methylengruppen in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position der Carbonylgruppe nahe genug am Glycerolrest, wodurch aufgrund einer chemischen Verschiebungsdifferenz  $< 0,008$  ppm eine Differenzierung der sn-1- und sn-3-Position von der sn-2-Position dieser funktionellen Gruppen in einem TAG mit  $^1\text{H}$ -NMR ermöglicht wird (Abbildung 5.6).

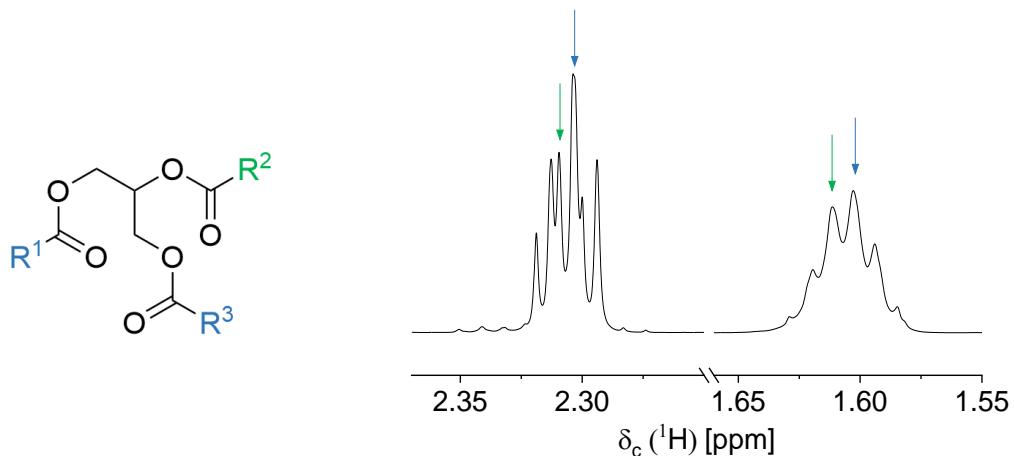


Abbildung 5.6: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von HNO aus Abbildung 5.5. Die Methylengruppen in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position der Carbonylgruppen lassen sich der sn-1,3 ( $\text{R}^1, \text{R}^3$ ) und sn-2 ( $\text{R}^2$ )-Position im TAG differenziert zuordnen.

Eine präzise Identifizierung der spezifischen FS und deren Position im TAG ist jedoch mit  $^1\text{H}$ -NMR alleine kaum möglich. FS bestehen in der Regel aus einer großen Anzahl an  $\text{CH}_2$ -Gruppen mit unterschiedlichen chemischen Umgebungen, deren Signale für eine genaue Zuordnung voneinander getrennt werden müssen, um z.B. eine Aussage über die Kettenlänge treffen und sehr ähnliche FS voneinander unterscheiden zu können. Eine Herausforderung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie liegt in der Signalüberlagerung, insbesondere im Bereich der sehr ähnlichen und damit schwer zu differenzierenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen der FS, die auch die Quantifizierung begrenzt. Im Gegensatz dazu ermöglicht die  $^{13}\text{C}$ -NMR aufgrund des größeren Bereichs der chemischen Verschiebung und der Reduktion von Spin-Spin-Kopplungen eine bessere Signaltrennung, ist jedoch wegen des kleineren gyromagnetischen Verhältnisses und der kleineren natürlichen Häufigkeit von  $^{13}\text{C}$ -Kernen sehr viel unempfindlicher.

Grundsätzlich werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dieselben funktionellen Gruppen wie im  $^1\text{H}$ -Spektrum nachgewiesen (Abbildung 5.7). Die Signalzuordnung wird durch das SEFT-Experiment erleichtert, da die Signalmultipletts als Folge der  $^1\text{J}_{\text{H}^{13}\text{C}}$ -Kopplung zu einem einzelnen Signal kollabieren. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis im SEFT-Experiment (Kapitel 3.2.1) ist im Vergleich zum  $^{13}\text{C}$ -Einpulsexperiment um das bis zu Fünffache größer, wobei der Verstärkungsfaktor von der Anzahl der koppelnden  $^1\text{H}$ -Kerne abhängt. Zudem unterscheidet sich die Signalphase der  $\text{CH}$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen (hier negativ) um  $180^\circ$  gegenüber den  $\text{CH}_2$ -Gruppen (hier positiv).

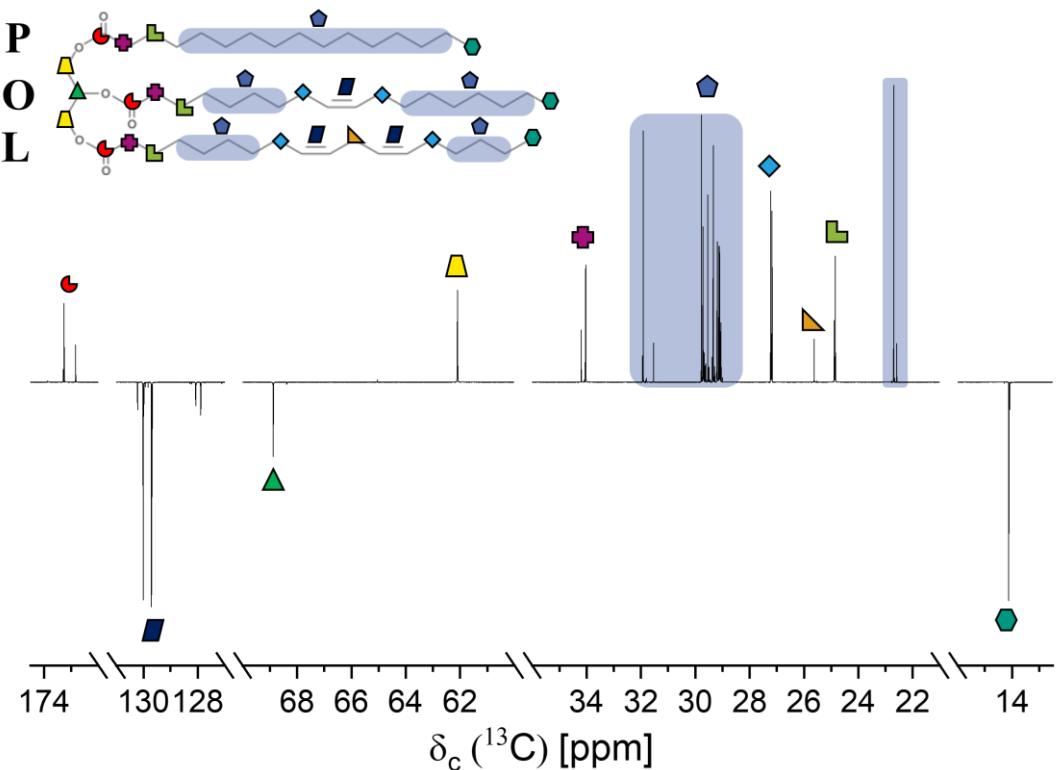


Abbildung 5.7:  $^{13}\text{C}$ -SEFT Spektrum von HNO, gemessen bei einer  $^{13}\text{C}$ -Larmorfrequenz von 201 MHz (18,8 T). Hier sind fast alle Resonanzen aufgelöst. Die Signale der CH- und  $\text{CH}_3$ -Gruppen haben negative Signalphasen.

Eine Zuordnung der nächsten Nachbarn der im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum identifizierten funktionellen Gruppen - und damit die Bestimmung der Zusammensetzung eines TAGs - ist in dieser Detaillierung nur über die 1D-NMR-Spektren nicht möglich. Dazu wird die 2D-NMR-Spektroskopie benötigt. Eine Zuordnung erfolgte hier durch Kombination von HMBC-, HSQC- und HSQC-TOCSY-Experimenten (vgl. Kapitel 3.2.2).

Ein HSQC-TOCSY-Experiment zeigt bspw. Korrelationen zwischen verschiedenen  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen mit den Methylengruppen in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position der Carbonylgruppe (vgl. Abbildung 5.6). Auf diese Weise können die entsprechenden benachbarten funktionellen Gruppen einer FS ihrer Substitutionsposition am Glycerolrest zugeordnet werden (Abbildung 5.8).

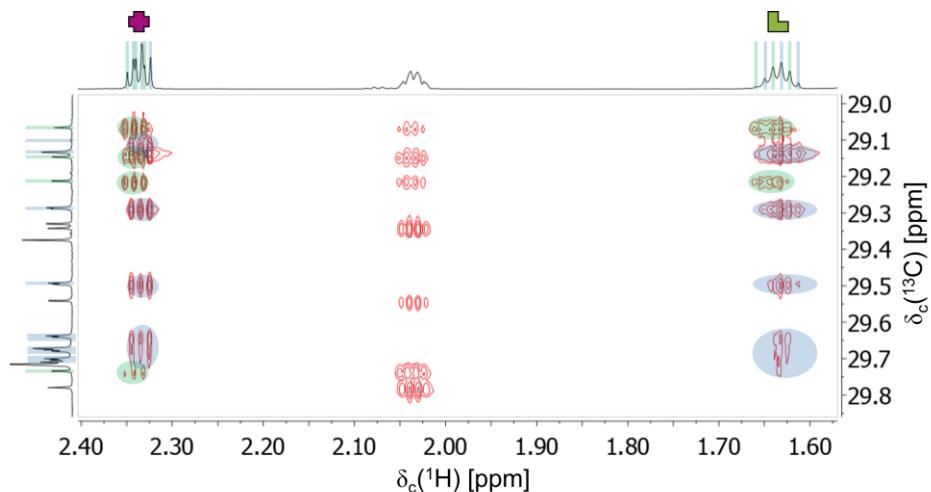


Abbildung 5.8: Zoom in ein 800 MHz HSQC-TOCSY-Spektrum (TOCSY-Mischzeit: 100 ms) eines Lebensmittelfetts. Die Kreuzpeaks der Methylengruppen in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position der Carbonylgruppen ( $\delta_c(^1\text{H}) = 2,3 \text{ ppm bzw. } 1,6 \text{ ppm}$ ) variieren leicht in der  $^1\text{H}$ -Verschiebung in Abhängigkeit von der Substitutionsposition am Glycerolzentrum (vgl. Abbildung 5.6) und zeigen Korrelationen mit benachbarten funktionellen Gruppen (hier Methylengruppen im Bereich  $\delta_c(^{13}\text{C}) \in [29,0; 29,9] \text{ ppm}$ ). Somit ist auch eine Zuordnung der korrelierten funktionellen Gruppen zur sn-1,3- oder sn-2-Position im TAG möglich.

Die HSQC-TOCSY-Sequenz ist für die Bestimmung der TAG-Zusammensetzung von Lebensmittelfetten- bzw. ölen von einzigartigem Nutzen: Durch die TOCSY-Mischzeit wird die  $^1\text{H}$ -Magnetisierung entlang der FS-Kette übertragen, wodurch auch die überlagerten  $\text{CH}_2$ -Signale, die in 1D- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nur schwer unterscheidbar sind, auf die gut aufgelöste  $^{13}\text{C}$ -Dimension übertragen werden. Dies ermöglicht eine klare Differenzierung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in Abhängigkeit von ihrer Position in der FS-Kette und erlaubt deren eindeutige Zuordnung zu spezifischen FS. Die Wahl der TOCSY-Mischzeit beeinflusst dabei die Reichweite der Spin-Übertragung und damit, welche  $^1\text{H}$ -Kerne im Molekül miteinander korreliert gemessen werden (Abbildung 5.9).

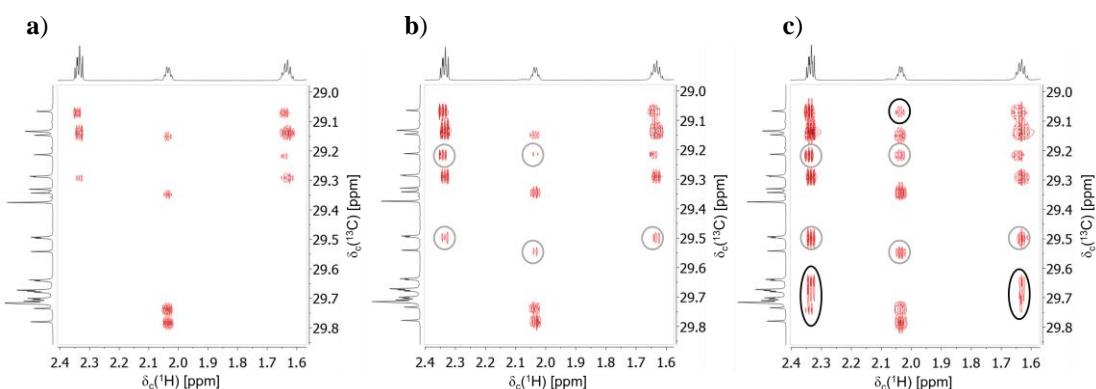


Abbildung 5.9: HSQC-TOCSY-Spektren eines Lebensmittelfetts analog zu Abbildung 5.8 bei drei verschiedenen TOCSY-Mischzeiten: a) 30 ms, b) 50 ms, c) 100 ms. Kurze Mischzeiten (10-30 ms) ermöglichen die Polarisationsübertragung zwischen direkt benachbarten  $^1\text{H}$ -Kernen. Mittlere Mischzeiten (40-70 ms) erfassen  $^1\text{H}$ -Kerne in einem größeren Spinsystem über 2-3 Bindungen hinweg (grau umrandete Bereiche). Lange Mischzeiten (80-120 ms) ermöglichen eine quasi vollständige Magnetisierungsausbreitung über „lange“ Spinsysteme (schwarz umrandete Bereiche, hier bis zu 6 Bindungen).

Exemplarisch ist das Ergebnis der kombinierten Analyse von 1D- und 2D-NMR-Spektren am Beispiel der Ölsäure in TAGs von HNO im Bereich  $\delta_c(^{13}\text{C}) \in [29,02; 29,83]$  ppm gezeigt (Abbildung 5.10). Dabei kann jedem C-Atom der Ölsäure ein spezifischer Signalanteil, abhängig vom Substitutionsgrad und der Kettenposition, in der FS zugeordnet werden.

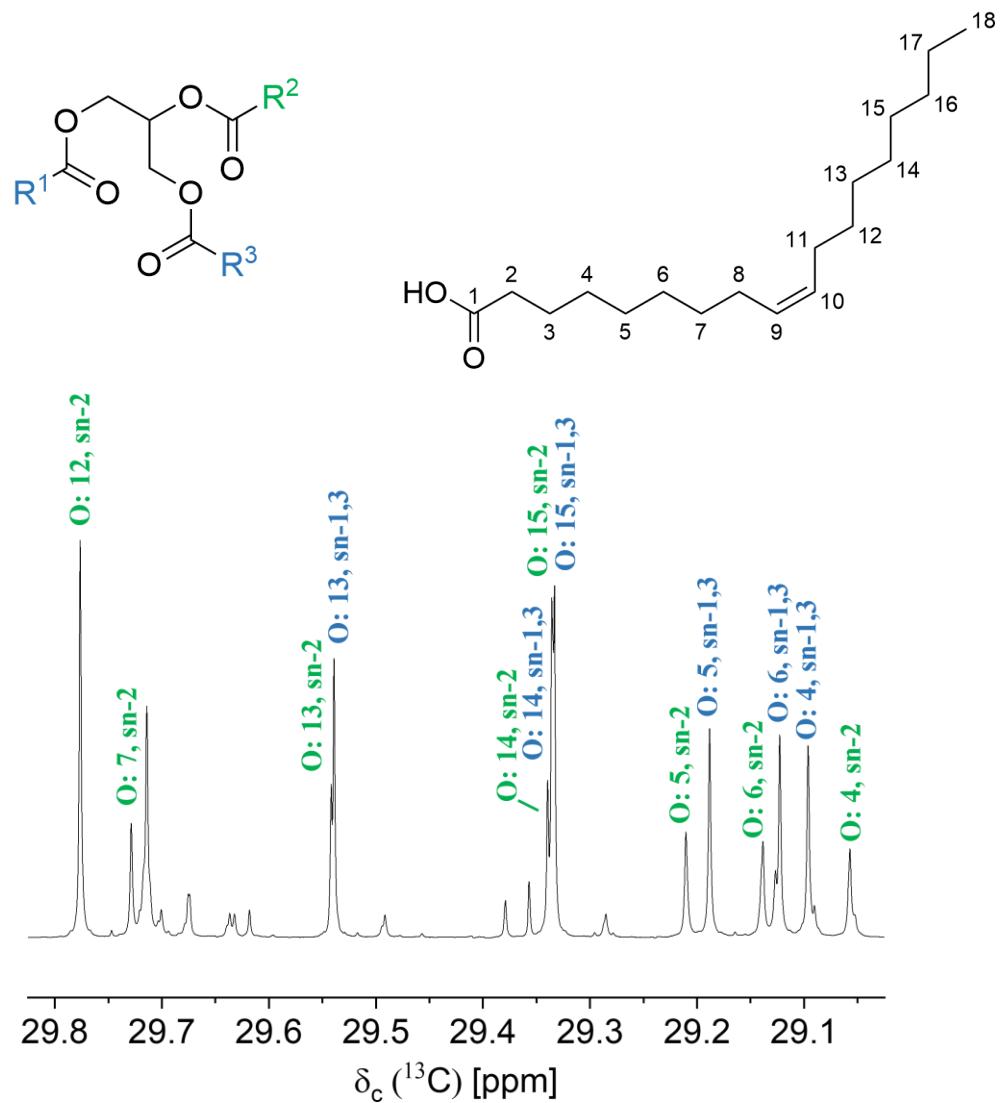


Abbildung 5.10: Vergrößerung des spektralen Bereichs von 29,02-29,83 ppm eines  $^{13}\text{C}$ -SEFT Spektrums von HNO, gemessen bei einer  $^{13}\text{C}$ -Larmorfrequenz von 201 MHz, mit Zuordnung der Signale zu den jeweiligen C-Atomen, exemplarisch gezeigt für die Ölsäure. Die Zuordnung der Signale erfolgt mittels 2D-NMR-HSQC-, HMBC- und HSQC-TOCSY-Experimenten.

Analog zu den in Abbildung 5.10 gezeigten Ergebnissen für Ölsäure ist die kombinierte Analyse im gesamten spektralen Bereich des  $^{13}\text{C}$ -Spektrums möglich. Sie wurde weiterhin für Palmitin-, Stearin- und Linolsäure durchgeführt (Tabelle 5.3).

Tabelle 5.3: Zuordnung der funktionellen Gruppen mit Summenformel zum  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Lebensmittelöls (Abbildung 5.7).

Symbol	Funktionelle Gruppe Summenformel mit Position des $^{13}\text{C}$	$\delta_{\text{c}}(^{13}\text{C})$ [ppm]	Zuordnung der FS C-Position	$\delta_{\text{c}}(^{13}\text{C})$ [ppm]	Zuordnung der FS C-Position
◆	endständige Methylgruppe $-\text{CH}_3$	14,123 14,129	O: 18, sn-2 P: 16, sn-1,3	14,129	S: 18, sn-1,3
◆	Methylengruppe $-(\text{CH}_2)-$	22,585 22,694 22,704 22,704 29,066 29,102 29,129 29,133 29,134 29,147 29,191 29,214 29,287 29,289 29,329 29,332 29,339 29,343 29,357 29,377 29,377 29,494 29,497	L: 17 O: 17, sn-2 P: 15, sn-1,3 S: 17, sn-1,3 O: 4, sn-2 O: 4, sn-1,3 O: 6, sn-1,3 P: 4, sn-1,3 S: 4, sn-1,3 O: 6, sn-2 O: 5, sn-1,3 O: 5, sn-2 P: 5, sn-1,3 S: 5, sn-1,3 O: 15, sn-1,3 O: 15, sn-2 O: 14, sn-1,3 O: 14, sn-2 L ? P: 13, sn-1,3 S: 15, sn-1,3 P: 6, sn-1,3 S: 6, sn-1,3	29,538 29,542 29,639 29,642 29,673 29,674 29,677 29,681 29,702 29,705 29,711 29,718 29,718 29,718 29,718 29,718 29,735 29,780 31,537 31,917 31,919 31,939 31,939	O: 13, sn-1,3 O: 13, sn-2 P: 7, sn-1,3 S: 7, sn-1,3 P: 12, sn-1,3 S: 14, sn-1,3 P: 8, sn-1,3 S: 8, sn-1,3 P: 9, sn-1,3 S: 9, sn-1,3 P: 10, sn-1,3 P: 11 S: 10 S: 11 S: 12 S: 13 O: 7, sn-2 O: 12, sn-2 L: 16 O: 16, sn-1,3 O: 16, sn-2 P: 14, sn-1,3 S: 16, sn-1,3
■	Methylengruppe in $\beta$ -Position der Carbonylgruppe $-\text{OCO-CH}_2-\text{CH}_2-$	24,854 24,876	O: 3, sn-1,3 P: 3, sn-2	24,876 24,898	S: 3, sn-2 O: 3, sn-2
◆	Allylische Kohlenstoffe $-\text{CH}_2-\text{CH=CH-}$	27,184 27,187 27,205	O: 8, sn-1,3 O: 8, sn-2 L: 8	27,212 27,233 27,237	L: 14 O: 11, sn-1,3 O: 11, sn-2
◆	Methylengruppe in $\alpha$ -Position der Carbonylgruppe $-\text{OCO-CH}_2-$	34,042 34,066	O: 2, sn-1,3 P: 2, sn-1,3	34,066 34,213	S: 2, sn-1,3 O: 2, sn-2
◆	bis-allylische Kohlenstoffe $=\text{CH-CH}_2-\text{CH}=$	25,638	L: 11		
◆	Glycerol-Gruppe in sn-1,3-Stellung $\text{ROCH}_2-\text{CH}(\text{OR}')-\text{CH}_2\text{OR}''$	62,101 62,112			
◆	Glycerol-Gruppe in sn-2-Stellung $\text{ROCH}_2-\text{CH}(\text{OR}')-\text{CH}_2\text{OR}'$	68,882			
■	Vinylen gruppe $-\text{CH=CH-}$	127,894 128,089 129,696 129,721 129,997 130,026	L: 12, sn-2 L: 10, sn-2 O: 9, sn-2 O: 9, sn-1,3 L: 9, sn-2 O: 10, sn-1,3	130,036 130,242 172,870 173,316 173,316	O: 10, sn-2 L: 13, sn-2 O: 1, sn-2 P: 1, sn-1,3 S: 1, sn-1,3

Diese kombinierten NMR-Spektroskopie-Methoden ermöglichen durch Integration der jeweiligen Signalbereiche die präzise Identifikation der Hauptbestandteile der TAGs und deren Anteile im Lebensmittelfett

oder -öl. Die Messmethode lässt sich als Routinemessung zur Untersuchung der Alterungseffekte, der Schokoladenzusammensetzung sowie des Einflusses verschiedener Verarbeitungsparameter bei der Herstellung nutzen.

Mit den durchgeführten Messungen lassen sich ungesättigte FS in CB und HNO aufgrund ihrer spezifischen Positionen am Glycerolmolekül differenzieren. Charakteristische chemische Verschiebungen ermöglichen eine exakte Zuordnung der TAGs. Für die Analyse des Fettreifs ist der Vergleich des Spektrums mit denen von CB und HNO nötig, um zu erfahren, ob der Fettreif eher aus Bestandteilen von CB oder HNO besteht (Abbildung 5.11).

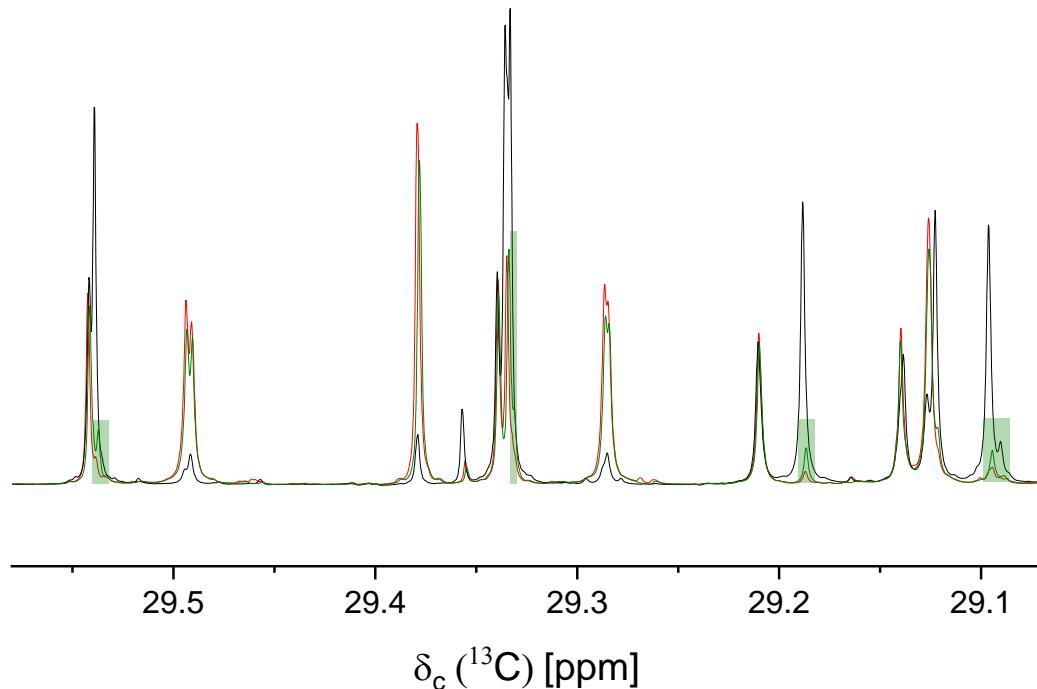


Abbildung 5.11: Überlagerung der  $^{13}\text{C}$ -Spektren von CB (—), HNO (—) und Fettreif von Pralinen mit Haselnussfüllung (—) im spektralen Bereich  $\delta_c(^{13}\text{C}) \in [29,0; 29,6]$  ppm. Das Fettreifspektrum ist dem Spektrum von CB sehr ähnlich. Die FS Palmitin- und Stearin-säure zeigen in den Spektren von Fettreif und CB bei 29,5 ppm, 29,38 ppm und 29,29 ppm Signaturen, im HNO-Spektrum sind sie aber kaum zu sehen. Das Spektrum des Fettreifs zeigt jedoch eine erhöhte Intensität der Ölsäure in sn-1,3-Position (grün hinterlegter Bereich), die ein Hauptbestandteil in HNO-TAGs ist.

Die Analyse des Fettreifs zeigte einen nahezu gleichen Anteil an Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure sowie kleine Mengen an Linolsäure. Das Substitutionsmuster belegt, dass gesättigte FS bevorzugt an den sn-1,3-Positionen gebunden sind, während Ölsäure überwiegend die sn-2-Position einnimmt. Eine kleine Menge Ölsäure konnte zudem mit sn-1,3-Position des Glycerols nachgewiesen werden. Die Hauptbestandteile des Fettreifs wurden als POP, POS und SOS identifiziert, ergänzt durch einen kleineren Anteil an OOO. Diese Zusammensetzung entspricht weitgehend der von CB und ist konsistent mit früheren Untersuchungen [13, 104]. Ein signifikanter Unterschied besteht jedoch in der erhöhten Konzentration an Ölsäureanteilen in sn-1,3-Position, was auf das Vorhandensein von OOO hinweist. Ähnliche Tendenzen wurden

für Linolsäure beobachtet: Während Linolsäure in CB überwiegend an der sn-2-Position (XLX, X ist eine beliebige FS) gebunden ist, wurden im Fettreif messbare Mengen an der sn-1,3-Position (LXX, LXL) detektiert. Diese TAGs mit ungesättigten FS in sn-1,3-Position stammen nachweislich aus HNO, was durch NMR-Messungen bestätigt wurde. Im Gegensatz dazu wiesen frische Schokoladenhülsen keine signifikanten Mengen ungesättigter FS an sn-1,3-Position auf, sondern entsprachen der Zusammensetzung reiner CB. Dies belegt die Migration von TAGs mit ungesättigten FS in sn-1,3-Position aus der Füllung durch die Schokoladenhülse an die Pralinenoberfläche zur Fettreifbildung.

Zusätzlich wurde der Fettreif kommerzieller Schokoladen mit (Nougat) und ohne Haselnussbestandteile (Joghurt) untersucht. Während der Fettreif aus joghurthaltiger Schokolade der Zusammensetzung von CB ähnelt, zeigte die Nougat-Schokolade einen erhöhten Gehalt an ungesättigten FS in sn-1,3-Position, vergleichbar mit dem Fettreif von Pralinen mit Haselnussfüllung. Dies weist auf eine Wechselwirkung von HNO-Komponenten mit Fettbestandteilen aus der Schokolade an der Oberfläche und die Bildung von Mischkristallen hin. Die Fettreifbildung ist somit spezifisch für die jeweilige Schokoladen- und Pralinenzusammensetzung.

Zusammenfassend unterscheiden sich die NMR-Spektren von CB und Fettreif von nussgefüllten Schokoladenprodukten primär durch den OOO-Gehalt, dessen Schmelztemperatur unterhalb von Raumtemperatur liegt und als niedrigschmelzendes TAG gilt. Dies führt dazu, dass OOO ein mobiler Bestandteil ist, was sich auch in den MRI-Signalintensitäten der Schokoladenhülse zeigt (Kapitel 4). TAGs mit Linolsäure (z. B. OLO, OLL oder LLL) zeigen ein ähnliches Verhalten wie OOO. Es konnte nachgewiesen werden, dass TAGs mit ungesättigten FS in sn-1,3-Position aus HNO mit TAGs aus der Hülse kooperativ migrieren und an der Oberfläche des Schokoladenprodukts Mischkristalle ausbilden.

# 6 Mikroskopische Betrachtung der Ölmobilität

Die verstärkte Fettreifbildung gefüllter Schokoladenprodukte ist auf die Migration des Füllungsöls zurückzuführen (Kapitel 4 und 5). Es stellt sich daher die Frage, ob Öle in der Füllung immobilisiert werden können. Die genauen Mechanismen, wie und ob Öl auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen immobilisiert wird, sind noch nicht vollständig verstanden. Es wird vermutet, dass Öl auf verschiedene Arten immobilisiert werden kann, etwa durch physikalischen Einschluss, Kapillarkräfte, Absorption oder Adsorption. Unter **physikalischem Einschluss** stellt man sich vor, dass das Öl in eine Matrix, z.B. in ein Netzwerk aus Fettkristallen oder in eine Partikelstruktur, eingeschlossen wird. In porösen Materialien mit sehr kleinen Poren treten **Kapillarkräfte** auf, die größer werden mit abnehmender Porengröße. Allerdings muss dabei auch die Größe der Öl moleküle berücksichtigt werden. Intermolekulare Wechselwirkungen, die polar oder dispersiv sind, führen zu Absorption oder Adsorption. **Adsorption** bedeutet, dass Moleküle (Adsorbat) sich an der Oberfläche eines Materials (Adsorbens) anlagern. **Absorption** hingegen ist der Prozess, bei dem Moleküle (Absorbat) das gesamte Volumen eines Materials durchdringen, sei es ein Feststoff, eine Flüssigkeit oder ein Gas. Auch hier spielen polare oder dispersive Wechselwirkungen eine Rolle, abhängig von den Eigenschaften des Materials und des Absorbats. Auf makroskopischer Längenskala misst man die Oberflächenspannung bzw. -energie eines Materials, die für die Haftung zwischen verschiedenen Phasen entscheidend ist und von diesen Wechselwirkungen abhängt. TAGs, die Hauptbestandteile von Öl, haben nur wenige polare Gruppen und ihre Oberflächenspannung ist daher vor allem dispersiv. Stimmen die Oberflächenenergien / -spannungen zweier Phasen miteinander überein, können diese bevorzugt aneinanderhaften.

Methoden, diese Immobilisierungsarten zu identifizieren und deren Auswirkungen auf die Ölmobilität vorherzusagen, erfordern eine präzise Messung der Ölmobilität. Die NMR erlaubt die Messung der Ölmobilität auf der mikroskopischen Ebene. Die transversale NMR-Relaxation und die NMR-Diffusion sind dafür bekannt, dass sie die intramolekulare Beweglichkeit bzw. die translatorische Mobilität messen. Die beiden Methoden erlauben es, die Ölmobilität auf zwei verschiedenen Längen- und Zeitskalen zu untersuchen. Die typische Längenskala bei der transversalen Relaxation betrifft den Bereich von Å bis nm, während die Zeitskala, gegeben durch die Echozeit  $\tau_e$ , im ms-Bereich liegt. Relaxationsmessungen ermöglichen so z.B. die Analyse von Adsorptions- und Absorptionsprozessen. Adsorbierte Moleküle sind in ihrer intrinsischen Beweglichkeit eingeschränkt und haben in der Regel kürzere  $T_2$ , da sie an der Oberfläche gebunden sind, während für absorbierte Moleküle, die sich freier bewegen können, längere  $T_2$  gemessen werden. Mit geeigneten Experimenten lassen sich somit sowohl die Oberflächeneigenschaften als auch das „Eindringen“ von Molekülen in ein Material detailliert untersuchen. Bei Diffusionsmessungen ist die Zeitskala grob durch die Diffusionszeit  $\Delta$  gegeben, die Längenskala entspricht der mittleren freien Weglänge  $z_m$  der Moleküle, die im Fall von Ölen in der Größenordnung von mehreren  $\mu\text{m}$  auf der durch das Experiment gegebenen Zeitskala liegt. PFG-STE Diffusionsmessungen ermöglichen es, Diffusionsarten, die in Bezug auf das Migrationsverhalten von Füllungsölen relevant sind, zu unterscheiden (Kapitel 3.4). Durch richtige Datenauswertung kann differenziert werden, ob Moleküle als Ganzes uneingeschränkt (freie Diffusion) oder gehindert, wenn nicht sogar geometrisch eingeschränkt diffundieren. Ein wesentlich zu beachtender Parameter ist  $\Delta$ . Liegen in einer Probe keine geometrischen Hinderungen für diffundierende Moleküle vor, ist der Diffusionskoeffizient unabhängig von  $\Delta$ . Andernfalls wird ein effektiver Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}(\Delta)$  gemessen, der abhängig von  $\Delta$  ist. Freie Diffusion gilt dann streng genommen nur noch für  $\Delta \rightarrow 0$  s. Für einen vollständigen Nachweis ist es daher sinnvoll, eine Variation von  $\Delta$  in den Diffusionsexperimenten zu berücksichtigen.

Nussfüllungen bestehen aus einer Dispersion von Partikeln wie Saccharose, zerkleinerten oder gemahlenen Nüssen und Kakaopulver in einer quasi-kontinuierlichen Ölphase (Kapitel 2.1, [14]). Aufgrund der komplexeren chemischen Zusammensetzung durch hinzukommende organische Substanzen und Materialstrukturierung sind NMR-Signale vielfältiger als in vielen reinen Flüssigkeiten, so dass die Interpretation der Messdaten aufwendig ist. Dazukommende dipolare Wechselwirkungen haben maßgeblich Einfluss auf die Linienbreite im  $^1\text{H}$ -Spektrum (Abbildung 6.1, vgl. Kapitel 3.3.3), wodurch eine Zuordnung funktioneller Gruppen und eine direkte Interpretation der Messdaten nahezu unmöglich ist.

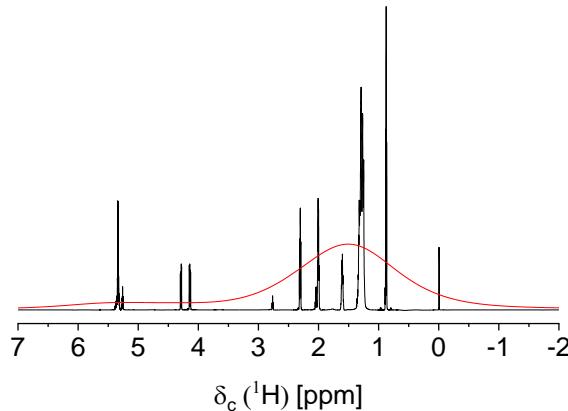


Abbildung 6.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von HNO (—) und einer Nusspaste (—). Dipolare Wechselwirkungen führen zu Linienverbreiterungen, sodass eine Zuordnung funktioneller Gruppen bei den Nusspasten kaum möglich ist (vgl. Kapitel 3.3.3).

Für ein umfassendes Verständnis dieses komplexen Systems ist es zunächst wichtig, sämtliche Teilsysteme zu charakterisieren, die die Ölmobilität beeinflussen. Im Fall der Nusspasten bedeutet dies, zunächst die Mobilität des migrierenden Öls zu untersuchen sowie die Auswirkungen von die Mobilität beeinflussenden Strukturen zu quantifizieren, um sich schrittweise den komplexen „natürlichen“ Systemen in der Nusspaste zu nähern. NMR-Parameter müssen dahingegen optimiert werden, dass  $\tau_e$  zur Untersuchung eher feststoffartiger Stoffe verkürzt und die Diffusionszeit  $\Delta$ , die Gradientendauer  $\delta$  und die Gradientenamplitude  $g$  vergrößert werden. Um Diffusionskoeffizienten oder Relaxationsraten und damit auch Qualitätsparameter für die untersuchten Systeme zu erhalten, ist in einem nächsten Schritt eine Datenreduktion bzw. Modellierung der erhaltenen Messsignale unerlässlich. Es gibt eine Vielzahl an Methoden zur Modellierung oder zur numerischen Analyse, um aus den Diffusions- bzw. Relaxationsmessdaten eine repräsentative und belastbare Messgröße abzuleiten. Modellierungsansätze für verschiedene Arten der mikroskopischen Mobilität werden in den nächsten Kapiteln anhand von Modellsystemen und realen Lebensmittelsystemen vorgestellt. Die Strategie zur Datenreduktion durch die Anwendung von Modellierungsfunktionen erfordert bei spektral aufgelösten Messungen die Berechnung von Signalintegralen der zu analysierenden funktionellen Gruppen. Da bei den untersuchten Proben breite Linien vorliegen, werden in jedem Unterkapitel die Integrationsbereiche angegeben.

## 6.1 Mobilität der migrierenden Komponente

Bei Nusspasten besteht die migrierende Komponente aus bei Raumtemperatur flüssigen Lebensmittelölbestandteilen wie niedrigschmelzenden TAGs (Kapitel 5). Migrierende Ölbestandteile kommen entweder aus dem in Nüssen enthaltenen Nussöl oder werden als Zutat in Form eines flüssigen Öls bei der Herstellung zur Erreichung einer pastenartigen Konsistenz hinzugefügt. Ob ein TAG niedrigschmelzend ist, wird von der FS-Zusammensetzung und deren chemischer Struktur bestimmt (vgl. Kapitel 5). Die an das Glycerol-

molekül gebundenen FS unterscheiden sich in Kettenlänge und funktionellen Gruppen. Niedrigschmelzende TAGs enthalten häufig einen hohen Anteil an ungesättigten FS und / oder kurz- und mittelkettenigen FS. Da Lebensmittelöle aus einer Vielzahl von TAGs bestehen, ist das Schmelzverhalten durch die Mischungszusammensetzung bestimmt. Im Folgenden werden am Beispiel von HNO mit einem hohen Anteil an niedrigschmelzenden TAGs die Möglichkeiten der NMR-Relaxation und Diffusion zur Quantifizierung der mikroskopischen Ölmobilität in Lebensmittelölen vorgestellt. Die NMR-Experimente (Tabelle 6.1) wurden mit einem 400 MHz-Spektrometer (Avance Neo WB ultrashield, Bruker BioSpin GmbH & Co. KG, Deutschland) und der Software Topspin 4.1.1 durchgeführt. Das Gerät war mit einem 5-mm-DiffBB Probenkopf ausgestattet.

Tabelle 6.1: Experimentelle Parameter für NMR-Relaxations- und Diffusionsmessungen an Lebensmittelölen bei 400 MHz.

Pulssequenz		CPMG	PFG-STE
Anzahl an Scans $N_{AV}$	[-]	8	8
Spektrale Breite SW	[ppm]	20	18
Datenpunkte	[-]	16k	32k
Wiederholzeit $t_R$	[s]	2	2,42
Echozeit $\tau_e$	[ms]	0,024	-
Anzahl der Inkremente	[-]	32	32
Diffusionszeit $\Delta$	[s]	-	[0,0056; 0,4]
Gradientendauer $\delta$	[ms]	-	[1; 2,1]
Gradientenamplitude $g$	[ $Tm^{-1}$ ]	-	[0,01; 14]
Temperatur $T$	[K]	[298; 353]	[298; 353]
Messzeit	[min]	17	[16; 17]

### 6.1.1 Transversale Relaxation von Lebensmittelölen

Je nach Position und Nachbarn im TAG haben funktionelle Gruppen unterschiedliche molekülintrinsische Beweglichkeiten. Quantitativ wird die intrinsische Beweglichkeit im Hochfeld durch spektral aufgelöste  $^1H-T_2$ -Relaxation gemessen. Indem man das Signal entweder über das gesamte Spektrum oder über einzelne Bereiche integriert, erhält man die transversale Relaxation des gesamten Spinsystems oder der jeweiligen funktionellen Gruppe (Abbildung 6.2 a und b). Das  $^1H$ -Spektrum von Lebensmittelölen wird hauptsächlich durch CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Gruppen dominiert.  $^1H-R_2$  spiegelt hauptsächlich fluktuierende homonukleare dipolare  $^1H$ -Wechselwirkungen wider, die durch die intramolekulare Mobilität, beispielsweise durch die Rotationsfreiheitsgrade der funktionellen Gruppen, verursacht werden. Die Beweglichkeit von CH<sub>3</sub>-Gruppen am Ende einer FS-Kette im TAG ist größer als die der CH<sub>2</sub>-Kettenmethylene, was in einem tendenziell schnelleren Signalzerfall der CH<sub>2</sub>-Gruppe resultiert. Folglich ist die transversale Relaxation für jede funktionelle Gruppe spezifisch. Deshalb können Lebensmittelöle in ihrer Vielfalt an funktionellen Gruppen und Kettenlängen der FS nicht als einfache Spinsysteme betrachtet werden und die Daten physikalisch nicht ausreichend mit durch die Bloch-Gleichungen motivierten exponentiellen Zerfallsfunktionen (Kapitel 3.3.2, Gleichung 3.13) modelliert werden. Eine Vielzahl von Modellierungsansätzen beschreibt Signalzerfälle solcher Stoffsysteme physikalisch naheliegender - wie z. B. Summen von Exponentialfunktionen, die inverse Laplace-Transformation (ILT) oder diskrete Verteilungen von  $R_2$ . Der Ansatz der Gamma-Verteilung verwendet diskrete, mathematisch gut beschriebene Verteilungen und eignet sich bei Messungen an Multikomponentenmischungen wie Lebensmittelölen mit meist undefinierten Kettenlängenverteilungen von Kohlenwasserstoffen und verschiedenen funktionellen Gruppen. Die Anwendung auf Signalzerfälle resultiert in einer Datenreduktion auf zwei Kenngrößen der Verteilung von  $R_2$ : eine mittlere Relaxationsrate  $\langle R_2 \rangle$  und eine Verteilungsbreite  $\sigma_G$  [105].

$$\frac{S}{S_0} = \left( 1 + n \cdot \tau_e \cdot \frac{\sigma_G^2}{\langle R_2 \rangle} \right)^{-\frac{\langle R_2 \rangle^2}{\sigma_G^2}} \quad 6.1$$

In der logarithmischen Darstellung weist zudem der Signalzerfall der CH<sub>2</sub>-Gruppen im Vergleich zu dem der CH<sub>3</sub>-Gruppen eine größere Krümmung auf (Abbildung 6.2 c und d).

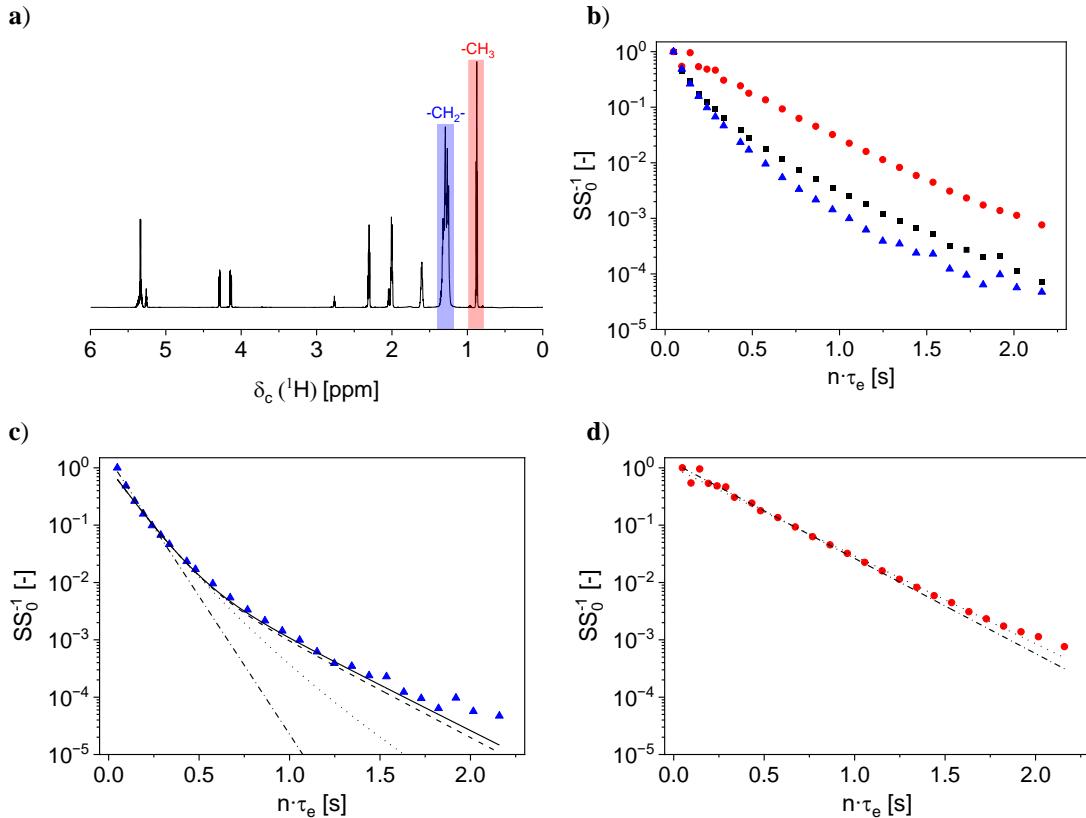


Abbildung 6.2: **a)** Das <sup>1</sup>H-Spektrum von HNO ist dominiert von CH<sub>2</sub>- (▲) und CH<sub>3</sub>- (●) Gruppen. **b)** Die intrinsische Beweglichkeit der CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Gruppen unterscheidet sich, die integral (■) gemessene Beweglichkeit ist ein Indikator für das Verhältnis an CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Gruppen, was aus den Signalzerfällen einer CPMG-Messung zu entnehmen ist. **c)** Der CH<sub>2</sub>-Signalzerfall lässt sich mit einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion (---, Gleichung 3.13) und einer monomodalen Gamma-Verteilung (...., Gleichung 6.1) nicht gut beschreiben. Mit einer biexponentiellen Zerfallsfunktion (—) oder bimodalen Gamma-Verteilung (—, Gleichung 6.2) ist eine gute Beschreibung der Messdaten möglich, wobei mit einer bimodalen Gamma-Verteilung ein größeres Bestimmtheitsmaß erreicht wird ( $R_B^2 > 0,999$ ). **d)** Der CH<sub>3</sub>-Signalzerfall lässt sich dagegen gut mit einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion oder monomodalen Gamma-Verteilung beschreiben, wobei mit letzterer ein größeres Bestimmtheitsmaß erreicht wird ( $R_B^2 > 0,999$ ). Die Modellierungsansätze berücksichtigen die Tatsache, dass CH<sub>2</sub>-Gruppen je nach Position im Molekül unterschiedlich relaxieren.

Während zur Beschreibung der transversalen Relaxation der CH<sub>3</sub>-Gruppen eine monomodale Verteilung mit  $\langle R_2 \rangle = 3,45 \text{ s}^{-1}$  genügt, werden die Messpunkte der CH<sub>2</sub>-Gruppen durch eine Erweiterung der Funktion zu einer bimodalen Verteilung besser beschrieben, was sich in kleineren Residuen und sehr guten Bestimmtheitsmaßen  $R_B^2 > 0,999$  zeigt. Aus der Modellierung ergeben sich dann die mittleren Relaxationsraten  $\langle R_{2,1} \rangle$  und  $\langle R_{2,2} \rangle$ , die Verteilungsbreiten  $\sigma_{G,1}$  und  $\sigma_{G,2}$  sowie die Anteile am Signalzerfall  $A_1$  und  $A_2$ .

$$\frac{S}{S_0} = A_1 \cdot \left( \left( 1 + n \cdot \tau_e \cdot \frac{\sigma_{G,1}^2}{\langle R_{2,1} \rangle} \right)^{-\frac{\langle R_{2,1} \rangle^2}{\sigma_{G,1}^2}} \right) + A_2 \cdot \left( \left( 1 + n \cdot \tau_e \cdot \frac{\sigma_{G,2}^2}{\langle R_{2,2} \rangle} \right)^{-\frac{\langle R_{2,2} \rangle^2}{\sigma_{G,2}^2}} \right) \quad 6.2$$

Die bimodale Verteilung berücksichtigt die unterschiedlichen Beweglichkeiten der CH<sub>2</sub>-Gruppen mit einem größeren Anteil  $A_1 = 0,96$  an schneller relaxierenden CH<sub>2</sub>-Gruppen  $\langle R_{2,1} \rangle = 9,91 \text{ s}^{-1}$  in einem Kettensegment in einer FS und einem kleineren Anteil  $A_2 = 1 - A_1 = 0,04$  an langsamer relaxierenden CH<sub>2</sub>-Gruppen  $\langle R_{2,2} \rangle = 3,73 \text{ s}^{-1}$  z.B. in der Nähe von CH<sub>3</sub>-Gruppen am Kettenende.

Je nach Kettenlänge und funktionellen Gruppen variieren diese Anteile an schneller und langsamer relaxierenden Fraktionen. Eine Gesamtheit der intrinsischen Beweglichkeit in einem Öl liefert das integral gemessene Signal. Langsamer relaxierende Fraktionen sind ein Indikator für niedrigschmelzende TAGs in der Probe, wohingegen schnellere integrale Relaxation für eher hochschmelzende TAGs spricht.

Die transversale Relaxation von Ölen ist zudem temperaturabhängig (Abbildung 6.3).

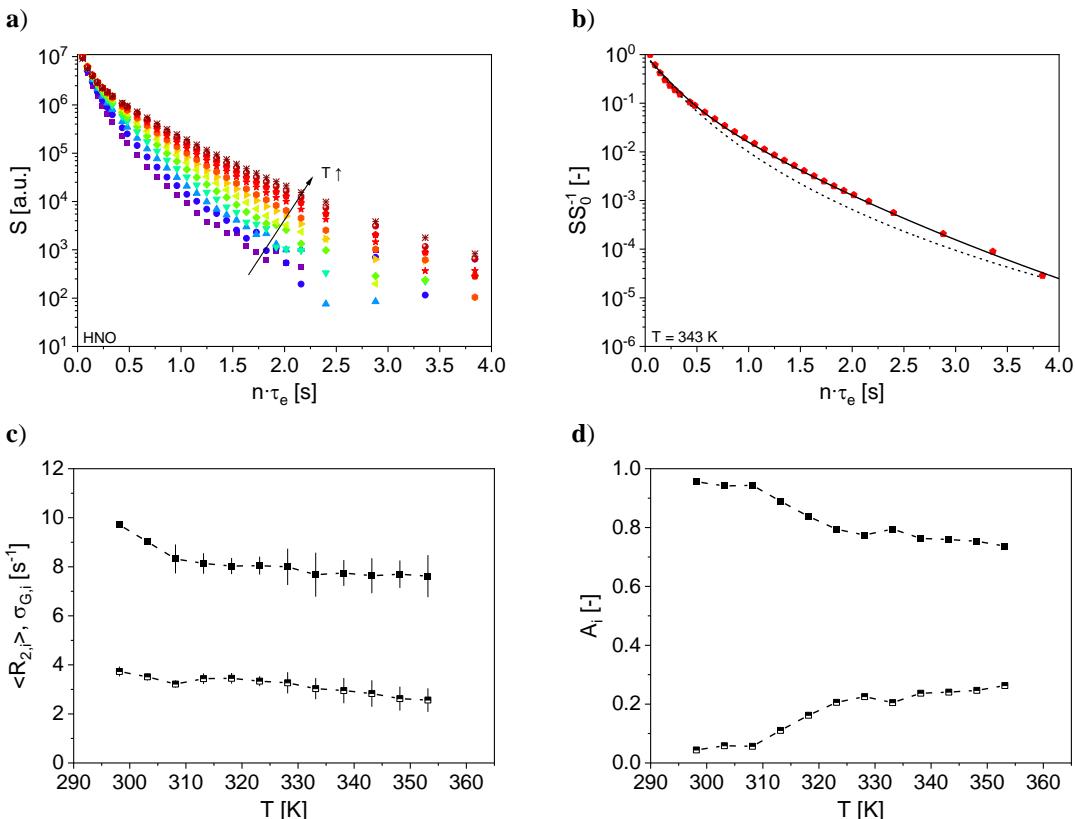


Abbildung 6.3: **a)** -CH<sub>2</sub>- CPMG-Magnetisierungszerfälle ( $\tau_e = 0,01 \text{ s}$ ) von HNO auf einer logarithmischen Skala als Funktion der Temperatur  $T$ : 298 K (■), 303 K (○), 308 K (▲), 313 K (▽), 318 K (◇), 323 K (◀), 328 K (▶), 333 K (●), 338 K (★), 343 K (◆), 348 K (●), 353 K (※). **b)** Die Magnetisierungszerfälle werden durch eine bimodale Gamma-Verteilungsfunktion (—) bis zum Rauschniveau beschrieben, beispielhaft für  $T = 343 \text{ K}$ . Die monomodale Gamma-Verteilungsfunktion (....) beschreibt die Daten nicht gut. Die Modellierung durch die bimodale Gamma-Verteilung führt zu **c)**  $\langle R_{2,1} \rangle \in [7; 11] \text{ s}^{-1}$  (■) und  $\langle R_{2,2} \rangle \in [2; 4] \text{ s}^{-1}$  (□) mit den entsprechenden Verteilungsbreiten  $\sigma_{G,1}$  und  $\sigma_{G,2}$  (senkrechte Linien) sowie zu **d)**  $A_1$  (■) im Bereich  $[0,75; 0,97]$  und  $A_2 = 1 - A_1 \in [0,25; 0,03]$  (□).  $\langle R_{2,i} \rangle$  nehmen mit  $T$  ab.

Eine bimodale Gamma-Verteilung ist weiterhin nötig, um die transversalen CPMG-Signalzerfälle über einen großen Temperaturbereich  $T \in [298; 353]$  K zu modellieren. Mit steigender Temperatur nimmt  $\langle R_{2,i} \rangle$  ab (vgl. Kapitel 3.3.3).  $A_1$  entsprechend  $\langle R_{2,1} \rangle \in [7; 11] \text{ s}^{-1}$  liegt im Bereich  $A_1 \in [0,75; 0,97]$ , während  $A_2 \in [0,03; 0,25]$  der Anteil der langsamer relaxierenden Fraktion mit  $\langle R_{2,2} \rangle \in [2; 4] \text{ s}^{-1}$  ist. Die Anteile an schneller und langsamer relaxierenden Fraktionen ändern sich zudem mit  $T$ . Mit größerer Temperatur nimmt der Anteil an langsamer relaxierenden Komponenten zu, die intrinsische Molekülbeweglichkeit wird größer.

Die transversale Relaxation und ihre Temperaturabhängigkeit sind ein Indikator für den Aggregatzustand der Öle und für die Einteilung in bei Raumtemperatur eher feste oder flüssige Öle, was sich wiederum auf die translatorische Diffusion (Kapitel 6.1.2) auswirkt. Als Folge gibt die transversale Relaxation Hinweise darauf, ob ein Lebensmittelöl eher zur Migration neigt oder nicht. Dies hängt eng mit den physikalischen Eigenschaften des Öls und der molekularen Beweglichkeit zusammen, die in  $R_2$  reflektiert wird. Ein Öl mit einem kleinen  $R_2$  deutet auf eine große molekulare Mobilität hin. Diese große Mobilität korreliert oft mit der Diffusion und mit dieser die Neigung zur Migration. Ein Öl mit einem großen  $R_2$  zeigt kleinere intrinsische Fluktuationen bzw. Beweglichkeiten im für  $R_2$  wichtigen Zeitbereich und migriert daher weniger. Veränderungen in  $R_2$  können Hinweise darauf geben, ob sich die Migrationseigenschaften eines Öls verändern.

## 6.1.2 Diffusion von Lebensmittelölen

Bei der Messung der Diffusion betrachtet man die translatorische Bewegung ganzer Moleküle. Im Gegensatz zu Relaxationsmessungen macht es hier keinen Unterschied, welche funktionelle Gruppen eines Moleküls untersucht werden – die Diffusionseigenschaften sind für das gesamte Molekül gleich. In einer halblogarithmischen Darstellung zeigt der Signalzerfall einer Diffusionsmessung von HNO über den gesamten Temperaturbereich  $T \in [298; 353]$  K eine nahezu lineare Abhängigkeit (Abbildung 6.4 a).

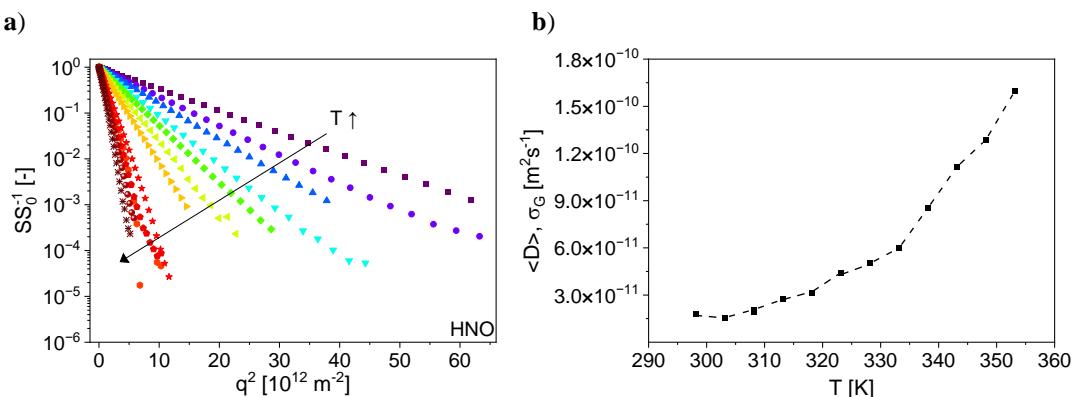


Abbildung 6.4: **a)** Normierte -CH<sub>2</sub>-PFG-STE-Magnetisierungszerfälle für HNO bei  $\Delta = 0,01 \text{ s}$  und  $T \in [298; 353] \text{ K}$  (gleiche Symbole wie in Abbildung 6.3 a). **b)** Eine Modellierung mit der monomodalen Gamma-Verteilung beschreibt die Daten gut und ergibt mit  $T$  steigende  $\langle D \rangle$ .

Dies ähnelt dem Verhalten eines einfachen Spinsystems mit freier Diffusion, das durch die Stejskal-Tanner-Gleichung (Kapitel 3.4, Gleichung 3.22) beschrieben wird. Da Öle aus einer Mischung von TAGs bestehen, deren Molekülgrößen, Polarität und Konformation je nach FS-Zusammensetzung variieren, ist es sinnvoll, ein Modell zu verwenden, das diese Größen- und Eigenschaftsverteilungen berücksichtigt. Ein solches Modell ist die Gamma-Verteilung [106, 107].

$$\frac{S}{S_0} = \left( 1 + q^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right) \cdot \frac{\sigma_G^2}{\langle D \rangle} \right)^{-\frac{\langle D \rangle^2}{\sigma_G^2}} \quad 6.3$$

Die Zielgrößen dieser Modellierung sind der mittlere Diffusionskoeffizient  $\langle D \rangle$  und die zugehörige Verteilungsbreite  $\sigma_G$ . Sind z.B. die Molekülgrößen in einem Gemisch sehr unterschiedlich, ist  $\sigma_G$  größer. Für HNO kann der Diffusionskoeffizient über den gesamten Temperaturbereich  $T \in [298; 353]$  K durch eine monomodale Gamma-Verteilung beschrieben werden (Abbildung 6.4 b).

Mit steigender Temperatur nimmt der Diffusionskoeffizient zu, da die Brown'sche Molekularbewegung durch die höhere thermische Energie schneller wird. Der lineare Zusammenhang zwischen  $\langle D \rangle$  und  $T$ , wie er in der Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 6.4) gegeben ist, wurde jedoch nicht gemessen.

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_h} \quad 6.4$$

$r_h$  stellt hier den effektiven hydrodynamischen Radius eines Moleküls dar,  $\eta$  die dynamische Viskosität. Der Unterschied zwischen den tatsächlich gemessenen Daten und dem erwarteten Verlauf erklärt sich durch die Annahmen der Stokes-Einstein-Gleichung. Obwohl HNO als Reinstoff gilt, besteht es aus verschiedenen Molekülen unterschiedlicher Länge und Molekulargewicht. Zudem wurden die Messungen in unverdünntem HNO durchgeführt, sodass nicht – wie der Stokes-Einstein-Gleichung zugrundegelegt ist – ein einzelnes Molekül in unendlicher Verdünnung betrachtet wurde. Des Weiteren spielen Konvektionseinflüsse bei höheren Temperaturen ( $T > 298$  K) wegen Temperaturgradienten entlang des NMR-Röhrchens eine größere Rolle. Der Einfluss der Konvektion zeigt sich durch eine Zunahme von  $\langle D \rangle$  mit  $\Delta$  (Abbildung 6.5 a). Der Konvektionsbeitrag zur Diffusion führt dazu, dass streng genommen ein effektiver Diffusionskoeffizient gemessen wird. Der Einfluss der Konvektion kann durch Rückextrapolation zu  $\Delta \rightarrow 0$  s reduziert werden (Abbildung 6.5 b). Die  $T$ -Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten nähert sich dadurch eher dem erwarteten Verhalten nach Stokes-Einstein.

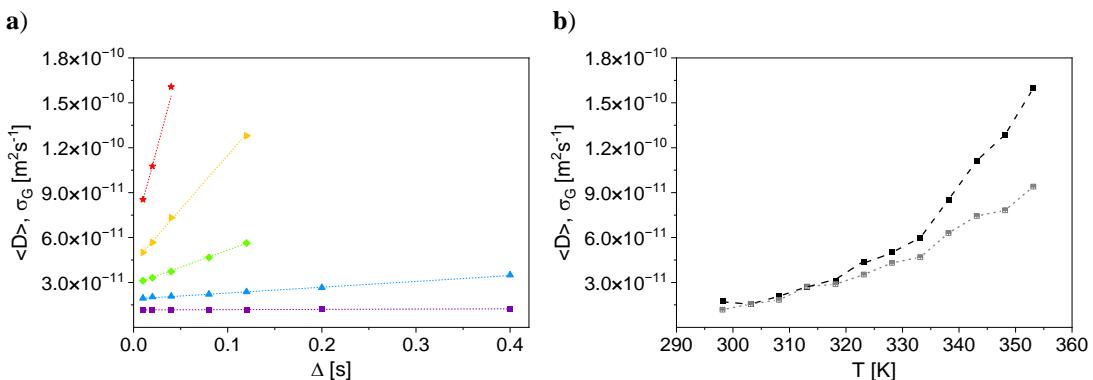


Abbildung 6.5: a)  $\langle D \rangle$  und  $\sigma_G$  von HNO in Abhängigkeit von  $\Delta$  für  $T = 298$  K (■),  $308$  K (▲),  $318$  K (◆),  $328$  K (▷) und  $338$  K (★). Für  $T > 298$  K nimmt  $\langle D \rangle$  mit steigendem  $\Delta$  zu. Dieses Verhalten deutet auf Konvektion hin, die durch Temperaturgradienten in der Probe verursacht wird und vor allem bei höheren Temperaturen auftritt. Eine Rückextrapolation von  $\langle D \rangle$  auf  $\langle D_0 \rangle$  bei  $\Delta = 0$  s reduziert den Effekt der Konvektion. b)  $\langle D_0 \rangle$  (□) steigt weniger mit  $T$  an als  $\langle D \rangle$  (■).

Neben HNO wurden zum Vergleich Messungen an für die Nusspastenherstellung weiteren relevanten Lebensmittelölen wie CNO mit TAGs mittlerer Kettenlänge (MCT-CNO), Erdnussöl (PNO), RSO, SFO, AO

und Cashewöl (CO) bei  $T = 294$  K durchgeführt. Die Öle unterscheiden sich vor allem hinsichtlich ihrer FS-Zusammensetzung (Tabelle 6.2).

Tabelle 6.2: FS-Zusammensetzung der TAGs verschiedener Lebensmittelöle: MCT-CNO, SFO, AO, RSO, CO, HNO und PNO, gemessen von H. Schacht (Fraunhofer IVV, Friesing) mittels Gaschromatographie.

FS	MCT-CNO	SFO	AO	RSO	CO	HNO	PNO
C 8:0	$58,2 \pm 0,4$	$0,0 \pm 0,0$					
C10:0	$38,3 \pm 0,4$	$0,0 \pm 0,0$					
C12:0	$3,5 \pm 0,0$	$1,0 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$	$1,4 \pm 0,1$	$0,0 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$	$2,2 \pm 0,2$
C16:0	$0,0 \pm 0,0$	$6,0 \pm 0,0$	$6,9 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,2$	$9,0 \pm 0,2$	$5,8 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,1$
C18:0	$0,0 \pm 0,0$	$3,7 \pm 0,0$	$1,7 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$	$7,2 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,05$	$1,7 \pm 0,0$
C18:1	$0,0 \pm 0,0$	$36,1 \pm 0,2$	$61,4 \pm 0,3$	$61,7 \pm 1,0$	$63,0 \pm 0,9$	$78,8 \pm 1,1$	$70,9 \pm 0,3$
C18:2	$0,0 \pm 0,0$	$49,6 \pm 0,1$	$26,3 \pm 0,2$	$19,8 \pm 0,3$	$16,2 \pm 0,4$	$9,6 \pm 0,1$	$14,7 \pm 0,0$
C18:3	$0,0 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$	$7,8 \pm 0,1$	$0,0 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$	$0,2 \pm 0,2$
C22:0	$0,0 \pm 0,0$	$0,3 \pm 0,4$	$0,0 \pm 0,0$	$1,1 \pm 0,4$	$0,0 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$	$0,9 \pm 0,0$
andere	$0,0 \pm 0,0$	$3,4 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,7$	$1,4 \pm 0,4$	$4,7 \pm 1,6$	$3,5 \pm 1,5$	$2,4 \pm 0,0$

$\langle D \rangle$  ist für alle untersuchten Öle über  $\Delta$  konstant, was typisch für die freie Diffusion in einer Flüssigkeit ist, und liegt bei  $T = 294$  K im Bereich  $\langle D \rangle \in [0,8; 2,6] \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  (Abbildung 6.6 a). Markant ist, dass MCT-CNO eine deutlich schnellere Diffusion als alle anderen Öle zeigt. Besonders auffallend wird der Unterschied bei Betrachtung der mittleren freien Weglänge  $z_m$ , berechnet nach Gleichung 3.20 (Abbildung 6.6 b).

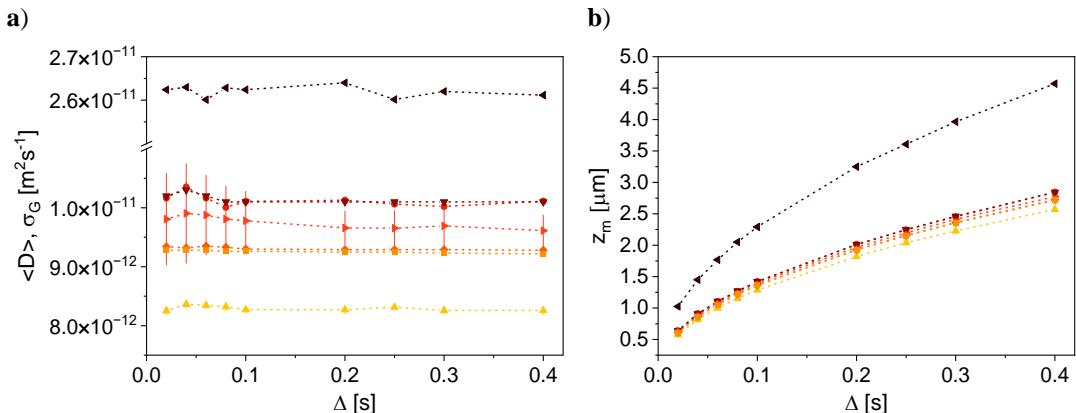


Abbildung 6.6: a)  $\langle D \rangle$  und  $\sigma_G$  (senkrechte Linien) und b)  $z_m$  als Funktion von  $\Delta$  für die Öle MCT-CNO (◀), AO (▼), SFO (●), RSO (►), CO (◆), HNO (■), PNO (▲) bei  $T = 294$  K.  $\langle D \rangle$  der Öle ist in  $\Delta$  konstant. MCT-CNO zeigt eine deutlich schnellere Diffusion als die anderen Öle, was sich auch in  $z_m$  widerspiegelt.

Für MCT-CNO ist  $z_m$  doppelt so groß wie bei anderen Ölen. Dieses Öl neigt also zu schnellerer Migration. Zurückzuführen ist dies auf den hohen Gehalt an mittelkettenigen ( $C_6$ - $C_{12}$ ) und zudem gesättigten FS (Tabelle 6.2). Die Diffusion von Lebensmittelölen verschiedenen Ursprungs unterscheidet sich demnach aufgrund unterschiedlicher Molekülgröße der TAGs als Folge der FS-Zusammensetzung und der Anzahl an Doppelbindungen. Beispielsweise unterscheidet sich das durchschnittliche Molekulargewicht der TAGs in MCT-Öl mit  $500$ - $600$   $\text{gmol}^{-1}$  deutlich vom durchschnittlichen Molekulargewicht der TAGs der anderen Öle mit Werten von  $800$ - $920$   $\text{gmol}^{-1}$  [108-110].

Der Einfluss der Molekülgröße auf die Diffusion muss auch berücksichtigt werden, wenn es in einem Herstellungsprozess von Nusspasten um die Entscheidung geht, natives oder raffiniertes Öl zu verwenden.

Natives Öl enthält neben TAGs mehr Minorkomponenten mit kleinem Molekulargewicht wie FFS, Phospholipide oder fettlösliche Vitamine als raffiniertes Öl. Daher ist die mittlere Diffusion in nativem Öl schneller als in raffiniertem Öl, was sich auch auf die makroskopische Ölmobilität auswirkt. Schon bei der Aufstellung der Rezeptur kann also bereits durch Wahl einer geeigneten kontinuierlichen Ölphase der Nusspaste Einfluss auf die Ölmobilität genommen werden.

## 6.2 Gehinderte Mobilität in Oleogelen

Um die Mobilität von Lebensmittelölen in Nusspasten oder -füllungen zu reduzieren, werden gerne (halb)feste Fette wie PO und CB eingesetzt. Bei Raumtemperatur (halb)feste Fette enthalten im Vergleich zu Lebensmittelölen einen großen Anteil an hochschmelzenden TAGs (vgl. Kapitel 5). Hochschmelzende TAGs bilden bei Raumtemperatur kristalline Strukturen, die ein Netzwerk bilden und niedriger schmelzende TAGs in ihrer Bewegung einschränken [111]. Diese hochschmelzenden TAGs haben jedoch einen hohen Anteil gesättigter FS, die bei übermäßigem Konsum gesundheitlich bedenklich sind, da sie ein erhöhtes Risiko für Herz-Kreislauf- und koronare Herzkrankheiten darstellen [112-114]. Eine Reduktion von gesättigten FS ist deshalb geboten, verschlechtert jedoch in der Regel Geschmack und Mundgefühl. Die Oleogelierung, eine alternative Strukturierungstechnologie, könnte ein Weg sein, flüssige Öle zu immobilisieren und möglicherweise zu verhindern, dass mobilere niedrigschmelzende TAGs migrieren. Die beschriebenen NMR-Methoden wurden genutzt, um den Einfluss von diesen temperaturempfindlichen (halb)festen Strukturen auf die Ölmobilität von flüssigen Lebensmittelölen zu untersuchen.

Ein Oleogel kann als ein System beschrieben werden, bei dem die physikalischen Eigenschaften des Öls durch Prozesstechnologie und Organogelatoren (z.B. Wachsen, MDG oder Phospholipiden) ohne chemische Modifikation verändert werden [115-121]. Makroskopisch betrachtet entstehen strukturierte, feststoffähnliche Materialien, in denen eine große Menge flüssigen Öls in ein thermoreversibles, dreidimensionales Gelnetzwerk eingebunden wird (Abbildung 6.7).

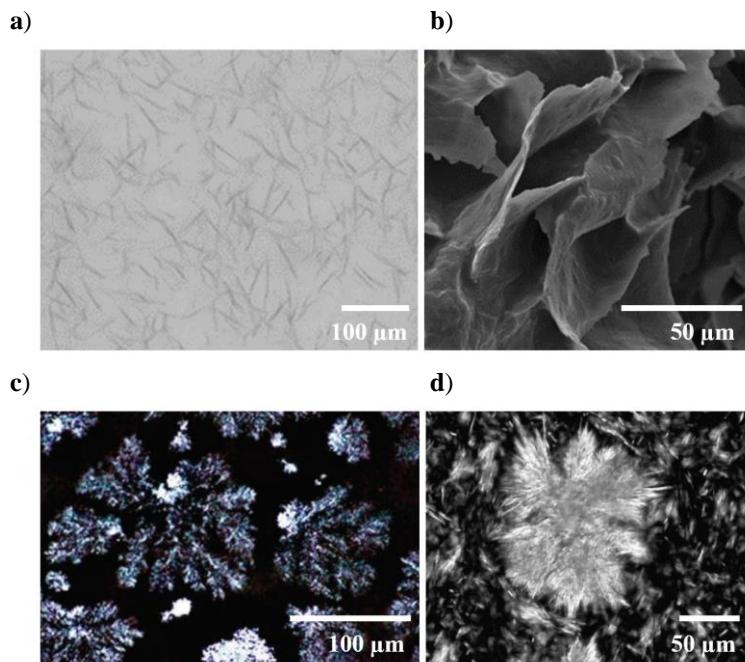


Abbildung 6.7: Polarisationslichtmikroskopische und Rasterelektronenmikroskop (REM)-Bilder zeigen Strukturen in Oleogelen, die durch Gelatormoleküle auf verschiedenen Längenskalen gebildet werden. SFSW bildet nadelförmige Strukturen (a) und (b) [24]), während MDG rosettenartige Strukturen zeigt (c) und (d) [122, 123]).

Der Mechanismus und das Ausmaß der Gelierung hängen vom Gelator ab. Vor allem Wachse sind effiziente Organogelatoren, da sie bereits in niedrigen Konzentrationen zwischen 1 und 4 %  $\text{ww}^{-1}$  stabile Gele bilden können [119]. In Oleogelen bilden viele Wachse wie Sonnenblumenkernwachs (SFSW) [24, 122, 124] oder Reiskleiewachs [125] nadelartige Strukturen, während MDG-Kristalle [123] rosettenartige Strukturen zeigen. Diese Strukturen erstrecken sich über mehrere Längenskalen. Die primären Nanostrukturen, die durch die Gelatormoleküle geformt werden, lagern sich zu größeren Netzwerken zusammen, die sich über Dimensionen von 1-10  $\mu\text{m}$  bis hin zu Aggregaten in der Größenordnung von 100  $\mu\text{m}$  erstrecken [117, 123, 126].

Hypothese war, dass die Oleogelierung Öl moleküle durch physikalischen Einschluss immobilisiert und folglich die Öl migration verhindert. Transversale Relaxation und Diffusion wurden genutzt, um die Öl mobilität in Oleogelen auf zwei verschiedenen Längen- und Zeitskalen zu untersuchen und ein tieferes Verständnis für die Immobilisierung von Ölen in Oleogelen bzw. den Zustand der Öle in dispersen Materialien zu gewinnen. Oleogelege auf Basis von SFSW wurden mit Oleogelen auf Basis von MDG während der Masterarbeit von L. Eymann [127, 128] verglichen. Als kontinuierliche Phase wurde HNO gewählt. Die Oleogelege wurden von H. Schacht (Fraunhofer IVV, Freising) hergestellt und zur Verfügung gestellt. Die zu klärenden Fragestellungen konzentrierten sich auf folgende Aspekte:

- **Immobilisierung des Öls:** Findet in den Systemen tatsächlich eine Immobilisierung des Öls statt, und falls ja, auf welche Weise?
- **Einfluss von Gelatorart und -konzentration:** Welche Auswirkungen haben die Variation der Gelatorart und -konzentration auf das System?
- **Ölmobilität während des Phasenübergangs:** Wie verändert sich die Öl mobilität im Verlauf eines Phasenübergangs?
- **Systemverhalten bei Instabilität:** Wie verhält sich das System, wenn es instabil wird oder der temperaturempfindliche Gelator schmilzt?
- **Separierbarkeit von NMR-Signalen:** Können Signale bzw. Anteile im NMR-Signal separiert werden, wenn nur ein Teil des Öls immobilisiert wird?
- **Phasenübergänge und Temperaturänderungen:** Können mit NMR ergänzende Informationen über Phasenübergänge bei Temperaturänderungen in Oleogelen gewonnen werden?

Um die Öl mobilität in den temperaturempfindlichen Modellsystemen zu untersuchen, wurde die Messtemperatur  $T$  in 5 K-Schritten zwischen 298 K und 358 K variiert. Folgende Experimente wurden durchgeführt:  $^1\text{H}$ -FID für die Spektroskopie, PFG-STE-NMR für die Diffusion und CPMG für die transversale Relaxation (Tabelle 6.3).

Tabelle 6.3: Akquisitionsparameter für die  $^1\text{H}$ -NMR-Experimente zur Untersuchung des Einflusses (halb)fester Strukturen auf die Öl mobilität in Oleogelen bei 400 MHz.

Pulssequenz		zg	CPMG	PFG-STE
Anzahl an Scans $N_{\text{AV}}$	[-]	16	8	8
Spektrale Breite SW	[ppm]	20	20	18
Datenpunkte	[-]	16k	16k	32k
Wiederholzeit $t_R$	[s]	5	2,42	2,42
Echozeit $\tau_e$	[ms]	-	0,01	-
Anzahl der Inkremente	[-]	-	32	32
Diffusionszeit $\Delta$	[s]	-	-	[0,0056; 0,4]
Gradientendauer $\delta$	[ms]	-	-	[2; 2,7]
Gradientenamplitude $g$	[ $\text{Tm}^{-1}$ ]	-	-	[0,77; 15,49]
Temperatur $T$	[K]	[298; 353]	[298; 353]	[298; 353]
Messzeit	[min]	1	17	[16; 17]

Da die beiden NMR-Methoden Diffusometrie und Relaxation komplementäre Einblicke in die Mobilität von HNO in Oleogelen ermöglichen, war es notwendig, auch die Eigenschaften der Einzelkomponenten der Oleogele zu analysieren. Aus diesem Grund wurden zusätzlich zu HNO (Kapitel 6.1) die beiden Rohstoffe MDG und SFSW vorab eingehend untersucht.

### 6.2.1 Charakterisierung der Gelatoren

Ein bei Raumtemperatur ( $T \approx 293$  K) gemessenes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der für die Oleogele verwendeten Rohstoffe SFSW und MDG zeigt im Vergleich zum Spektrum von HNO einen feststoffartigen Charakter (Abbildung 6.8). Die Linienbreite ist aufgrund der dipolaren Kopplungen groß (vgl. Kapitel 3.3.3), sodass funktionelle Gruppen nicht eindeutig zugeordnet werden können.

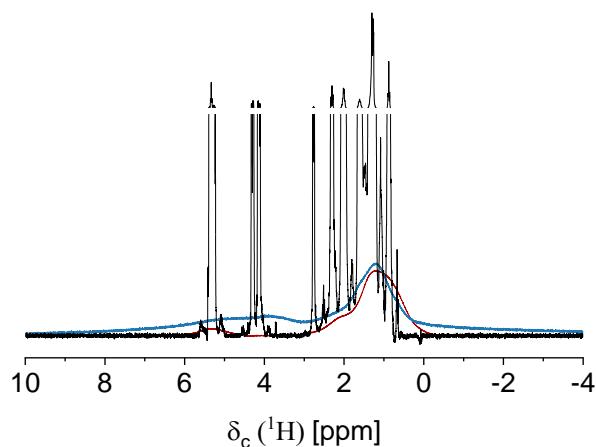


Abbildung 6.8:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von HNO (—), SFSW (—) und MDG (—) bei  $T = 293$  K. Das Spektrum des HNO zeigt den Charakter einer Flüssigkeit, wohingegen Spektren von SFSW und MDG denen von Feststoffen ähneln.

Eine chemische Strukturaufklärung über ein  $^1\text{H}$ -Spektrum ist bei Temperaturen oberhalb der Schmelzpunkte der Gelatoren möglich, wobei charakteristische Peaks der Gelatoren von denen des HNO verschieden sind ( $\delta_c(^1\text{H}) \in [3,3; 5,3]$  ppm, gemessen bei 400 MHz, Abbildung 6.9 b und c). Wie bei HNO geht aus den Spektren der geschmolzenen Gelatoren hervor, dass diese von einem markanten Signal dominiert werden - dem der CH<sub>2</sub>-Gruppe bei  $\delta_c = 1,3$  ppm (Abbildung 6.9).

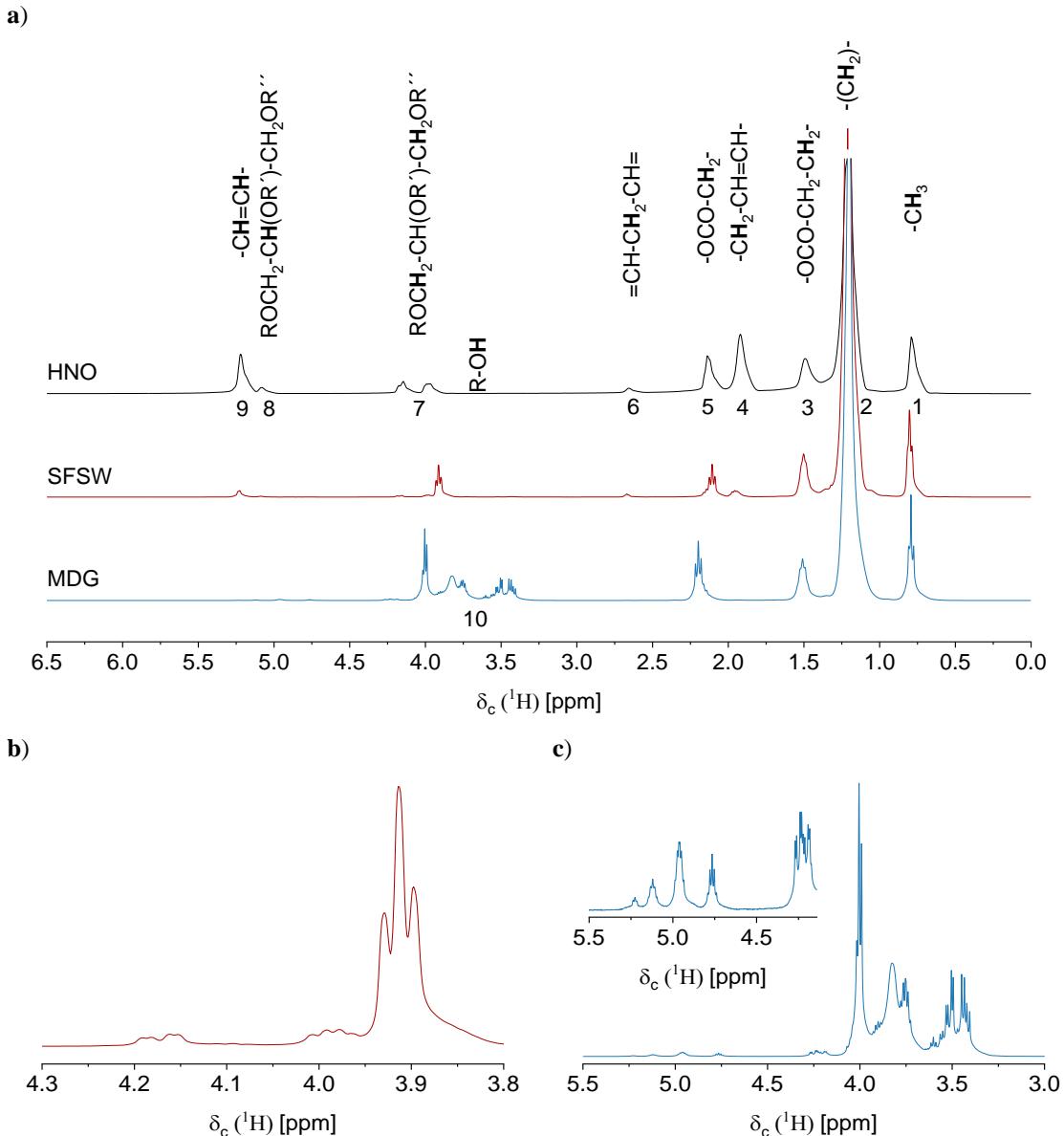


Abbildung 6.9: a):  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von HNO (—), SFSW (—) und MDG (—) bei  $T > 353$  K. Alle Spektren werden von Peak 2 dominiert, der den  $-\text{CH}_2$ -Gruppen zugeordnet wird. Die Vergrößerungen zeigen die charakteristischen  $^1\text{H}$ -Linien der Gelatoren b) SFSW und c) MDG. Die  $^1\text{H}$ -Signale bei 3,3-5,3 ppm sind Glycerol-Gruppen in sn-1,2,3-Stellung und anderen Hydroxygruppen zuzuordnen.

Ein erster Ansatz war, lediglich den für alle Stoffsysteme dominierenden  $\text{CH}_2$ -Peak auszuwerten. Daraus ergibt sich eine zweidimensionale Darstellung, bei der die Signalintensität  $S$  nur noch eine Funktion der Experimentparameter  $n \cdot \tau_e$  für Relaxationsmessungen oder  $g$  bzw.  $q^2$  für Diffusionsmessungen ist.

#### Transversale Relaxation der Gelatoren

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass bereits für den Rohstoff HNO eine bimodale Verteilung zur Beschreibung der CPMG-Signalzerfälle notwendig ist (Kapitel 6.1.1), was diese Vorgehensweise auch für

Gelatoren und Oleogele nahelegt. Die CPMG-Signalzerfälle von SFSW (Abbildung 6.10 a) und MDG (Abbildung 6.10 b) unterscheiden sich signifikant von denen des HNO (Kapitel 6.1.1, Abbildung 6.3 a). Während sich  $S_0(^1\text{H})$  von HNO für  $T \in [298; 353]$  K nicht signifikant ändert, nimmt  $S_0$  mit  $T$  für beide Gelatoren zu:  $S_0(^1\text{H}, 298 \text{ K}) = 10^1$  a.u.,  $S_0(^1\text{H}, 353 \text{ K}) = 10^6$  a.u. bei gleichen Messparametern. Beispielsweise ist  $S_0$  der Gelatoren um den Faktor  $10^4$  kleiner als bei  $T = 343$  K, was den festkörperähnlichen Charakter der Gelatoren bei Raumtemperatur bestätigt.  $S_0$  nimmt mit  $T$  aufgrund der schnelleren molekularen Fluktuationen zu, die sich im Schmelzverhalten widerspiegeln. Darüber hinaus deutet die Veränderung der Signalzerfallsform auf den Fest-Flüssig-Phasenübergang hin.

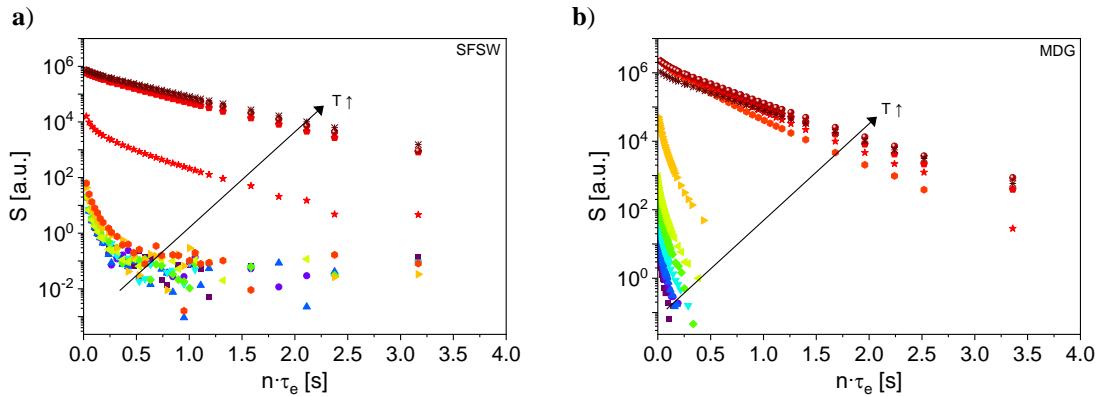


Abbildung 6.10: -CH<sub>2</sub>- CPMG-Magnetisierungszerfälle ( $\tau_e = 0,01$  s) von **a)** SFSW und **b)** MDG für  $T \in [298; 353]$  K (gleiche Symbole wie in Abbildung 6.3 a).  $S_0$  nimmt mit  $T$  zu, und die Form des Zerfalls ändert sich, was auf die thermodynamischen Phasenübergänge zwischen festen und flüssigen Phasen hinweist.

Während MDG eine monotone Abnahme von  $\langle R_{2,i} \rangle$  im Temperaturbereich von 298–333 K (Erhitzen) zeigt, sind  $\langle R_{2,i} \rangle$  von SFSW bis  $T = 323$  K nahezu konstant und nehmen erst bei höheren Temperaturen ab, bis sie bei  $T = 343$  K ein Plateau erreichen (Abbildung 6.11).

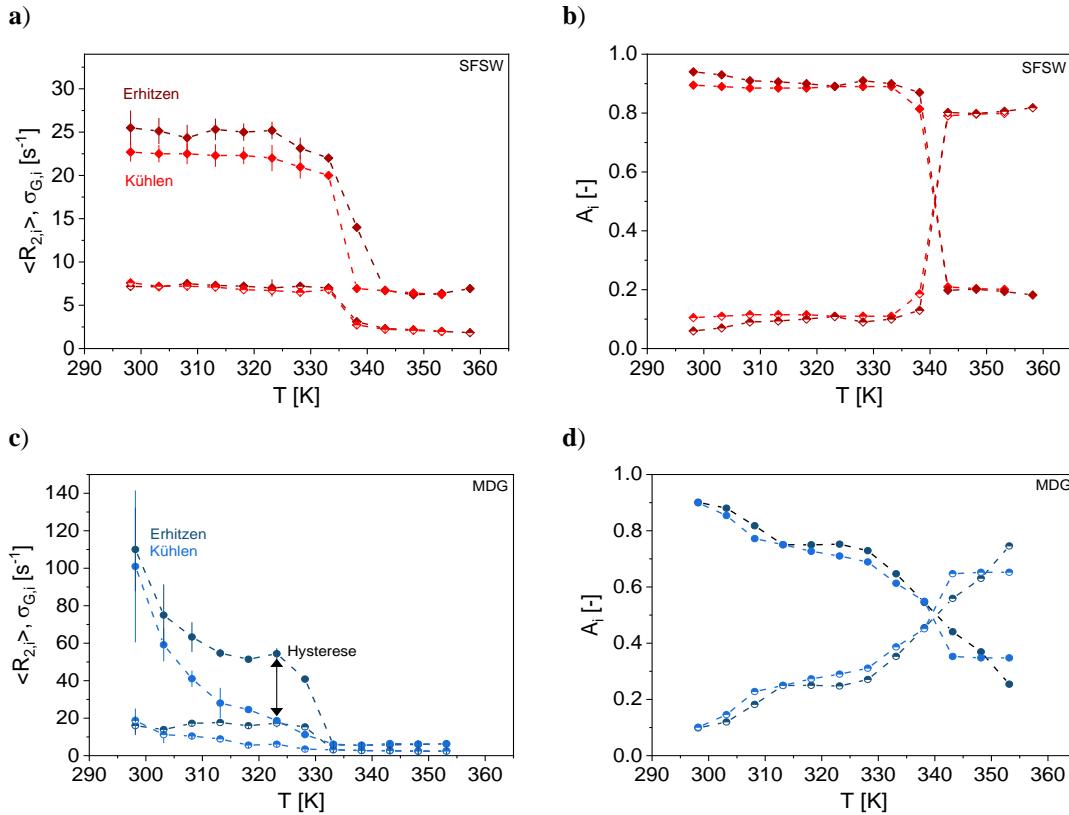


Abbildung 6.11: **a) + c)**  $\langle R_{2,i} \rangle$  (vollständig gefüllte Symbole) und  $\langle R_{2,2} \rangle$  (halb gefüllte Symbole) und die Verteilungsbreiten  $\sigma_{G,i}$ , aufgetragen als vertikale Linien, sowie **b) + d)** zugehörige Amplituden als Funktion von  $T$  für die Erwärmung (dunklere Farbe) und Abkühlung (hellere Farbe) von SFSW (oben) und MDG (unten). Die Parameter für SFSW sind bei  $T < 323 \text{ K}$  nahezu konstant, während die Parameter für MDG bei  $T \in [298; 333] \text{ K}$  monoton abnehmen. Die Hysterese zwischen Erwärmung und Abkühlung ist bei MDG stärker ausgeprägt als bei SFSW.

Daraus ist zu schließen, dass der Temperaturbereich des Phasenübergangs von MDG größer ist als von SFSW. Zurückzuführen ist dies vermutlich auf die Morphologie von MDG und SFSW im festen Zustand [117]. MDG sind amphiphile Moleküle, die aus einem Glycerol-Rückgrat bestehen, das mit ein oder zwei FS verestert ist (Abbildung 6.12 a und b). Diese chemische Struktur verleiht MDG eine besondere Flexibilität bei der Kristallisation. MDG bilden polymorphe Kristallstrukturen (z.B.  $\alpha$ -,  $\beta'$ - und  $\beta$ -Phasen), die sich durch ihre Stabilität und Anordnung der Moleküle unterscheiden. Die Kristallformen haben unterschiedliche Schmelzpunkte, die zu einem graduellen und breiten Temperaturbereich des integral beobachteten Phasenübergangs beitragen. SFSW besteht dagegen hauptsächlich aus langen aliphatischen Ketten ( $C_{36}-C_{48}$ ), die als Wachsester vorliegen (Abbildung 6.12 c) [129]. Diese Ester setzen sich aus langketigen, aliphatischen, primären Alkoholen, den Fettalkoholen, zusammen, die mit FS verestert sind. Diese chemische Zusammensetzung verleiht SFSW eine hydrophobe Natur und eine hohe Kristallisationsfähigkeit, was zur Bildung robuster und stabiler Netzwerke führt.

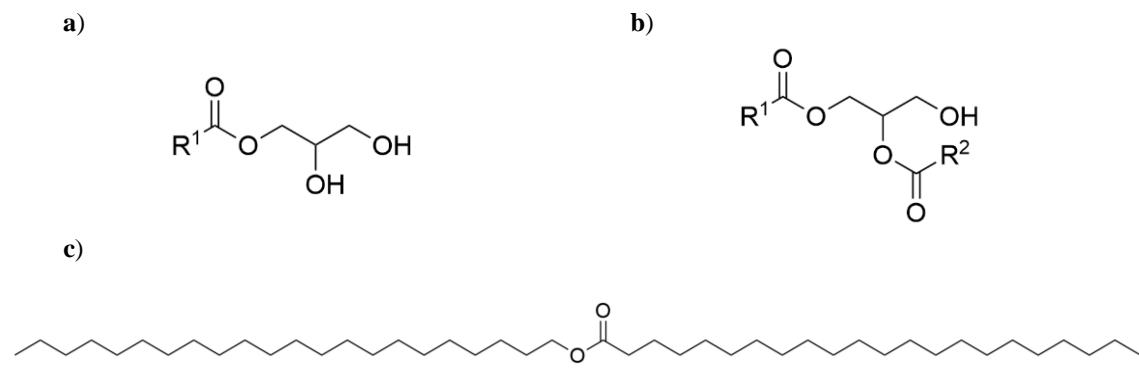


Abbildung 6.12: Vereinfachte Strukturformel von **a)** Monoacylglycerol und **b)** Diacylglycerol, bestehend aus einer oder zwei FS ( $R^1$ ), die mit einem Glycerolmolekül verestert sind sowie **c)** dem Wachsester Behensäurebehenylester ( $\text{C}_{44}\text{H}_{88}\text{O}_2$ ), der in großer Menge in SFSW vorhanden ist. Im Gegensatz zum hydrophoben Wachsester enthalten Monoacylglycerole und Diacylglycerole neben langen Kohlenwasserstoffketten Hydroxygruppen und sind deshalb amphiphil.

Im Vergleich zu MDG ist der Polymorphismus von SFSW weniger ausgeprägt. Die kristallinen Strukturen von SFSW sind relativ einheitlich, da die langen, unverzweigten Ketten eine konsistente molekulare Packung fördern. Abhängig von der Kühlrate und den Bedingungen des Systems können die Gelatoren unterschiedliche Kristallformen annehmen, was sich in unterschiedlichen  $\langle R_{2,i} \rangle$  vor und nach einem Temperaturzyklus des Erhitzen und Abkühlens bemerkbar macht. Die strukturellen Veränderungen in den Proben (Schmelzen / Kristallisieren, Erstarren) induzieren eine Hysterese. Sie ist bei MDG ausgeprägter als bei SFSW.

#### Diffusion der Gelatoren

Die normierten Signalzerfälle in der PFG-STE-NMR (Abbildung 6.13) spiegeln die translatorische Mobilität in SFSW und MDG als Funktion von  $T$  wider.

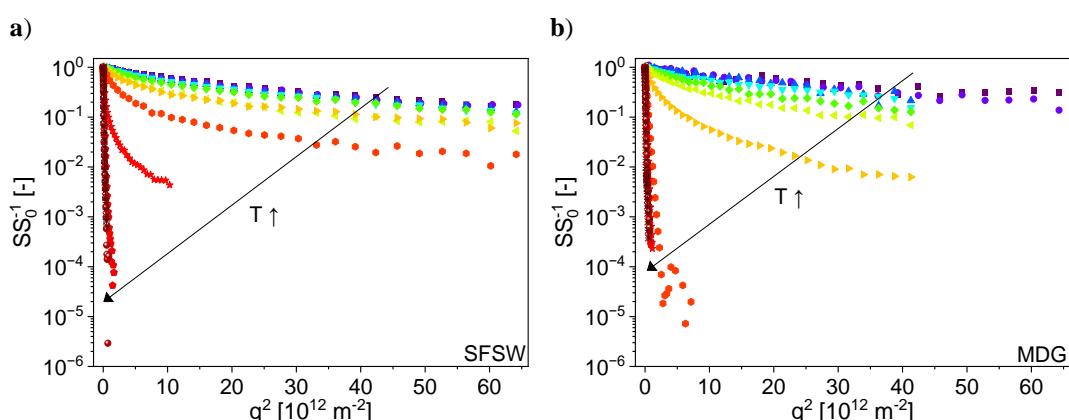


Abbildung 6.13: Normierte -CH<sub>2</sub>- PFG-STE-Magnetisierungszerfälle für **a)** SFSW und **b)** MDG bei  $\Delta = 0,12$  s und  $T \in [298; 353]$  K (gleiche Symbole wie in Abbildung 6.3 a). Eine monomodale Gamma-Verteilung (Gleichung 6.3) beschreibt die Zerfälle gut.

Das relativ kleine Signal der Gelatoren als Festkörper ( $T < 323$  K) zeigt im Vergleich zu HNO (Kapitel 6.1.2, Abbildung 6.4 a) einen weniger ausgeprägten Zerfall über  $q^2$ , wie für langsam diffundierende Spezies

zu erwarten ist. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die monomodale Gamma-Verteilung (Gleichung 6.3) verwendet, die aus physikalischer Sicht das am besten geeignete Modell zur Beschreibung der Daten ist. Der mittlere effektive Diffusionskoeffizient  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  und die entsprechende Verteilungsbreite  $\sigma_G$  sind die repräsentativen Größen (Abbildung 6.14). In den Gelatoren wird im Vergleich zum Öl von einem effektiven Diffusionskoeffizienten ausgegangen, da nur ein Teil des Gelators als mobil betrachtet und damit gemessen werden kann, dessen Diffusion von den nicht mobilen Komponenten beeinflusst wird.  $\langle D_{\text{eff}} \rangle \in [10^{-13}; 10^{-12}] \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  des beweglichen Anteils der Gelatoren nimmt mit der Temperatur bis zu  $T = 328 \text{ K}$  für MDG und bis zu  $T = 333 \text{ K}$  für SFSW weniger zu als  $D(\text{HNO})$  ( $\langle D \rangle \in [10^{-12}; 10^{-11}] \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ ), was den teilweise festkörperartigen Charakter bestätigt. MDG-Moleküle diffundieren schneller als SFSW-Moleküle.  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  der Gelatoren nehmen deutlich zu und liegen in ähnlichen Größenordnungen wie die von HNO mit  $\langle D \rangle = 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  bei  $T > 343 \text{ K}$  oberhalb des Fest-Flüssig-Phasenübergangs.

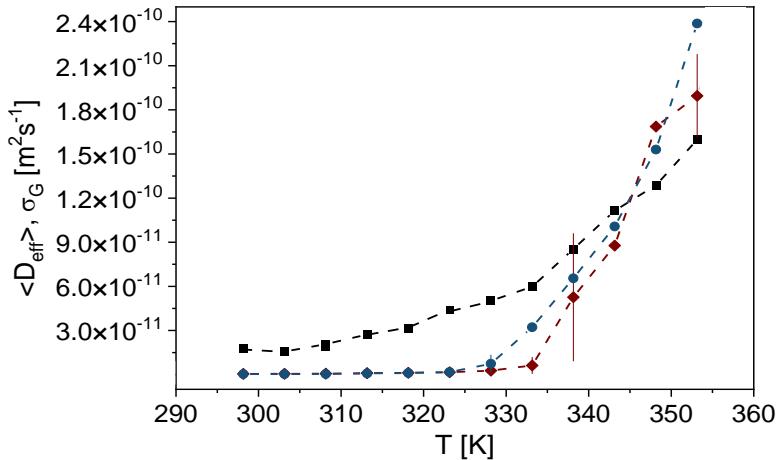


Abbildung 6.14:  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  mit  $\sigma_G$ , gezeichnet als vertikale Linien, von HNO (■) und den Gelatoren SFSW (◆) und MDG (●) für  $T \in [298; 328] \text{ K}$  aus PFG-NMR-Daten. Die Rohdaten wurden mit der monomodalen Gamma-Verteilung (Gleichung 6.3) modelliert.  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  nimmt mit  $T$  zu, während  $\langle D_{\text{eff}} \rangle = \text{const.}$  für MDG ( $T < 328 \text{ K}$ ), und SFSW ( $T < 333 \text{ K}$ ).  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  zeigt auch, dass SFSW bei höheren  $T$  schmilzt als MDG, das einen größeren  $T$ -Übergangsbereich zeigt.

Sowohl Relaxations- als auch Diffusionsmessungen zeigen ähnliche Phänomene. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass  $\langle R_{2,i} \rangle$  die Temperaturbereiche der Phasenübergänge durch seine Empfindlichkeit gegenüber der intrinsischen molekularen Mobilität deutlicher widerspiegelt als  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$ . Mit  $\langle R_{2,i} \rangle$  lassen sich Informationen über die Temperaturstabilität des Netzwerks, d.h. über die molekulare Ordnung, gewinnen, wohingegen  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  die translatorische Mobilität auf der  $\mu\text{m}$ -Skala quantifiziert. Bezuglich der Ölmobilität in Oleogelen lässt sich aus den Ergebnissen ableiten, dass diese von der Temperatur, aber auch von der Art des Gelators abhängt. Die Netzwerkstruktur, die zur Immobilisierung von Öl molekülen beitragen soll, schmilzt in MDG-Oleogelen bei kleineren Temperaturen über ein größeres Temperaturintervall als in SFSW-Oleogelen. Wenn die Annahme eines geometrischen Einschlusses durch die Gelatorstruktur korrekt ist, folgt, dass Öl moleküle mit steigender Temperatur weniger eingeschlossen sind und das Öl in MDG-Oleogelen im Vergleich zu SFSW-Oleogelen schon bei kleineren Temperaturen mobiler wird.

## 6.2.2 Charakterisierung der Oleogele

Analog zu den Rohstoffen wurden die Oleogele mittels transversaler Relaxation und Diffusion charakterisiert. Dabei wurden der Typ des Gelators (SFSW und MDG), dessen Konzentration ( $5 \% \text{ ww}^{-1}$ ,  $7,5 \% \text{ ww}^{-1}$ ,  $10 \% \text{ ww}^{-1}$ ) und die Temperatur variiert ( $T \in [298; 353] \text{ K}$ ).

### Transversale Relaxation in Oleogelen

Interagieren HNO- mit Gelatormolekülen in Oleogelen, hat dies Auswirkungen auf  $R_2$ . Der Phasenübergang des Gelators sollte daher in  $R_2$  des HNO zu beobachten sein und auf Instabilitäten der Netzwerke hinweisen. Die transversalen Signalzerfälle der -CH<sub>2</sub>-Gruppen in den Oleogelen (Abbildung 6.15) unterscheiden sich deutlich von denen von HNO (Kapitel 6.1.1, Abbildung 6.3 a).

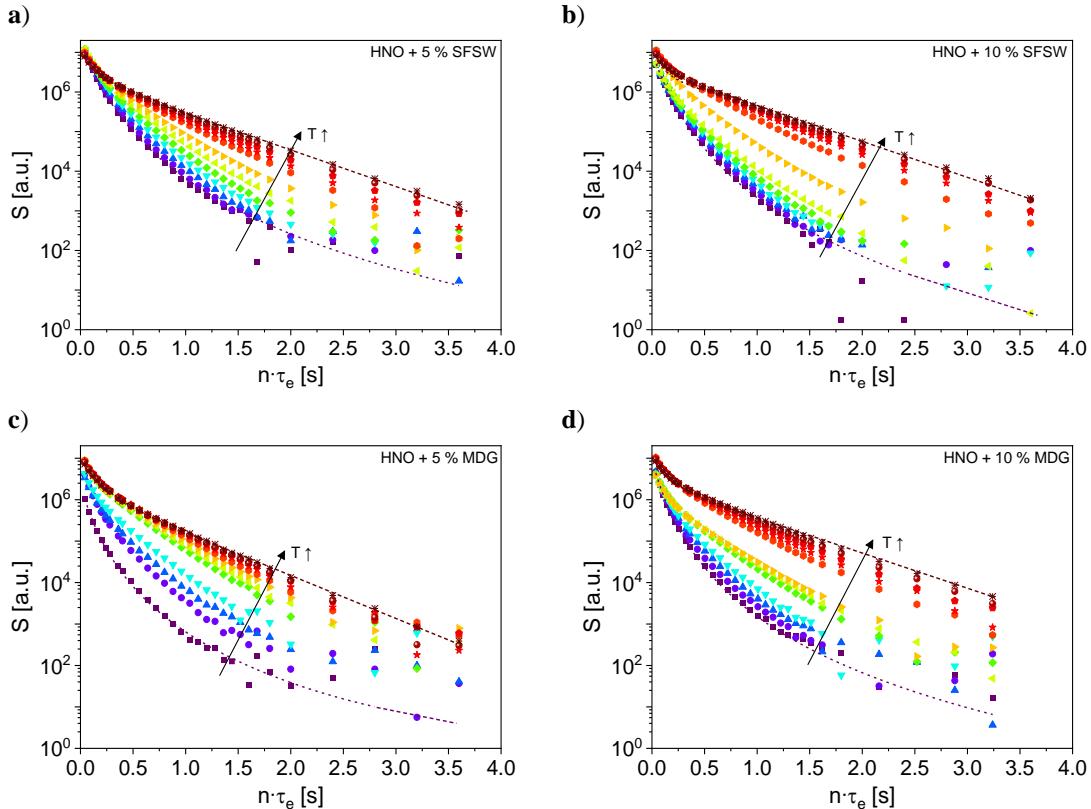


Abbildung 6.15: Semilogarithmisch dargestellter Zerfall der -CH<sub>2</sub>-Magnetisierung ( $\tau_e = 0,01$  s, CPMG) von HNO in a) 5 % SFSW, b) 10 % SFSW, c) 5 % MDG und d) 10 % MDG für  $T \in [298; 353]$  K (gleiche Symbole wie in Abbildung 6.3 a) mit Modellierung mittels einer bimodalen Gamma-Verteilung (Gleichung 6.2), exemplarisch gezeigt für die extremen Temperaturen.

Sie wurden mit bimodalen Gamma-Verteilungen (Gleichung 6.2) modelliert (Abbildung 6.16). Die mittleren Relaxationsraten beider Arten von Oleogelen sind bei  $T < T_M$  größer als die von HNO (Oleoge:  $\langle R_{2,1} \rangle \in [10; 14]$  s<sup>-1</sup> und  $\langle R_{2,2} \rangle \in [4; 7]$  s<sup>-1</sup>, HNO:  $\langle R_{2,1} \rangle \in [7; 11]$  s<sup>-1</sup> und  $\langle R_{2,2} \rangle \in [2; 4]$  s<sup>-1</sup>). Wie erwartet ist die intramolekulare Mobilität in allen Oleogelen im Vergleich zu HNO kleiner, wenn der Gelator in fester Form vorliegt. Der Fest-Flüssig-Phasenübergang verschiebt sich mit abnehmender Gelatkonzentration zu kleineren  $T$ . Außerdem findet der Phasenübergang erwartungsgemäß bei MDG im Vergleich zu SFSW-Oleogelen bei kleineren  $T$  statt (vgl. Kapitel 6.2.1).

Bei  $T < T_M$  sind die Unterschiede zwischen den beiden Oleogeltypen offensichtlich (vgl. Kapitel 6.2.1): Während  $\langle R_{2,i} \rangle$  der MDG-Oleogele mit zunehmendem  $T$  monoton abnimmt ( $T \in [298; 333]$  K,  $T < T_M$ ), sind  $\langle R_{2,i} \rangle$  von HNO + 10 % SFSW bis  $T = 328$  K ( $T < T_M$ ) annähernd konstant.  $\langle R_{2,1} \rangle \in [11; 14]$  s<sup>-1</sup> für das MDG-Oleogel sind größer als die für das SFSW-Oleogel mit  $\langle R_{2,1} \rangle \in [10; 12]$  s<sup>-1</sup> bei  $T \in [298; 308]$  K, was auf eine stärkere Wechselwirkung in der nächsten Umgebung von Gelator und Öl molekülen schließen lässt. MDG-Oleogele sind temperaturempfindlicher als SFSW-Oleogele.

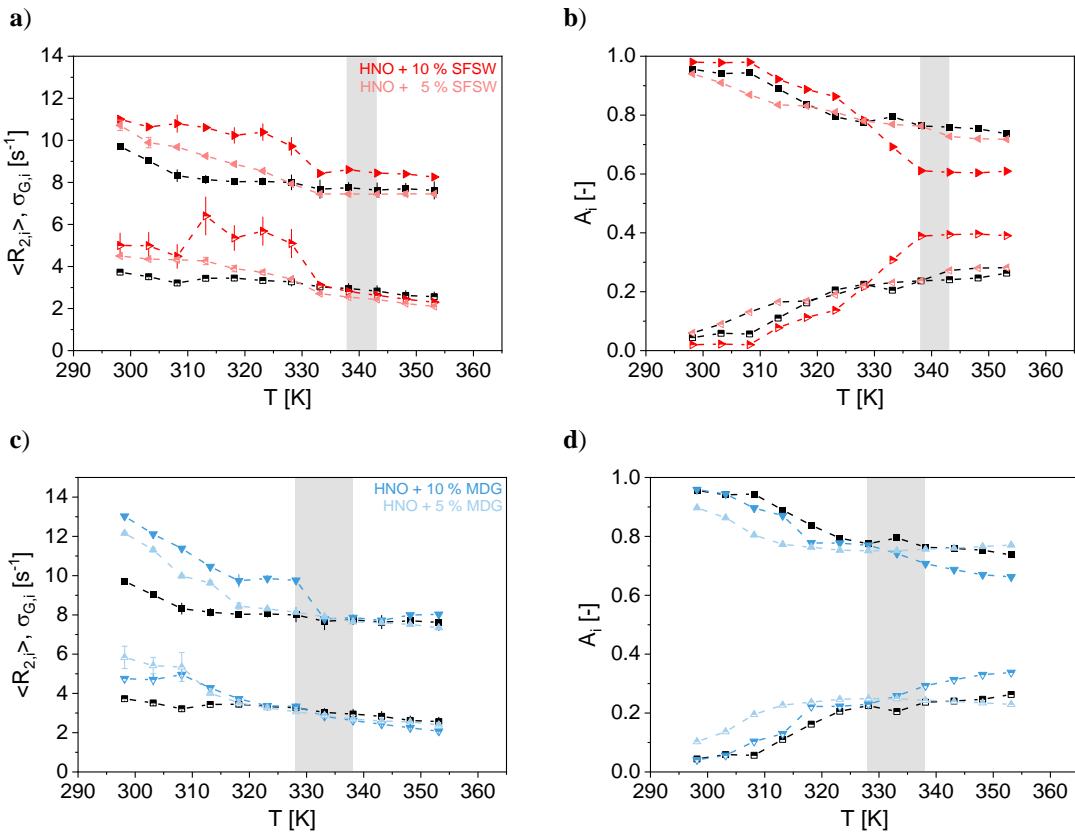


Abbildung 6.16: Transversale  $^1\text{H}$ -Relaxation der Oleogele: **a)** + **c)**  $\langle R_{2,1} \rangle \in [7; 14] \text{ s}^{-1}$  (gefüllte Symbole) und  $\langle R_{2,2} \rangle \in [2; 7] \text{ s}^{-1}$  (halbgefüllte Symbole) mit  $\sigma_{G,1}$  und  $\sigma_{G,2}$  (vertikale Linien), **b)** + **d)**:  $A_1$  (gefüllte Symbole) im Bereich  $[0,60; 0,98]$  und  $A_2 = 1 - A_1$  (halbgefüllte Symbole) der Oleogele HNO + 5 % SFSW (oben,  $\blacktriangleleft$ ), HNO + 10 % SFSW (oben,  $\blacktriangleright$ ) und HNO + 5 % MDG (unten,  $\blacktriangle$ ), HNO + 10 % MDG (unten,  $\blacktriangledown$ ), alle Werte sind im Vergleich zu HNO ( $\blacksquare$ ) als Funktion von  $T \in [298; 353] \text{ K}$  zu interpretieren.  $\langle R_{2,i} \rangle$  beider Oleogele sind bei  $T < T_M$  größer als die von HNO. Die grauen Bereiche zeigen den über  $\langle R_2 \rangle$  ermittelten Phasenübergang zwischen fester und flüssiger Phase bei reinen Gelatoren.

Bei  $T > T_M$  sind die Relaxationsraten vergleichbar mit denen von HNO (Oleogele:  $\langle R_{2,1} \rangle \in [7; 9] \text{ s}^{-1}$  und  $\langle R_{2,2} \rangle \in [2; 4] \text{ s}^{-1}$ ), was auf das Schmelzen der Gelatoren und folglich auf den Zerfall des Gelnetzwerks zurückzuführen ist.

#### Diffusion in Oleogelen

Ein Ansatz zur Beschreibung des Diffusionsverhaltens von Öl in Oleogelen in der Literatur basiert darauf, dass die Diffusion des Öls aufgrund eines physikalischen Einschlusses durch den Gelator geometrisch eingeschränkt wird [117]. In Fettkristallmatrizen wurde gezeigt, dass die Öldiffusion durch den „Porenraum“ in einem Fettnetzwerk beeinflusst wird. Dabei wichtige Parameter sind die Tortuosität  $\tau_{\text{tort}}$  im Netzwerk, der Kapillarfluss, die Diffusion des flüssigen Öls, die Ölviskosität und die Kontaktfläche zwischen Flüssigkeit und Feststoff [35]. Um die Validität dieses Erklärungsansatzes bezüglich der hier untersuchten Modellsysteme zu prüfen, müssen verschiedene Längenskalen berücksichtigt werden: Cluster und Partikel auf der Längenskala von einigen  $10 \mu\text{m}$  bilden neben den genannten Nanostrukturen auch Agglomerate in der Größenordnung von  $100 \mu\text{m}$  [117]. Die Agglomeratkonzentration und deren Verteilung in der Matrix sowie die Porengrößenverteilung haben das Potential, die Öldiffusion zu beeinflussen.

Um den Einfluss der Gelatorart und -konzentration auf die Öldiffusion zu untersuchen, wurde PFG-NMR an Oleogelen mit 5 %  $\text{ww}^{-1}$ , 7,5 %  $\text{ww}^{-1}$  und 10 %  $\text{ww}^{-1}$  SFSW (Abbildung 6.17 a) und MDG (Abbildung 6.17 b) bei  $T = 298 \text{ K}$  und  $\Delta = 120 \text{ ms}$  gemessen.

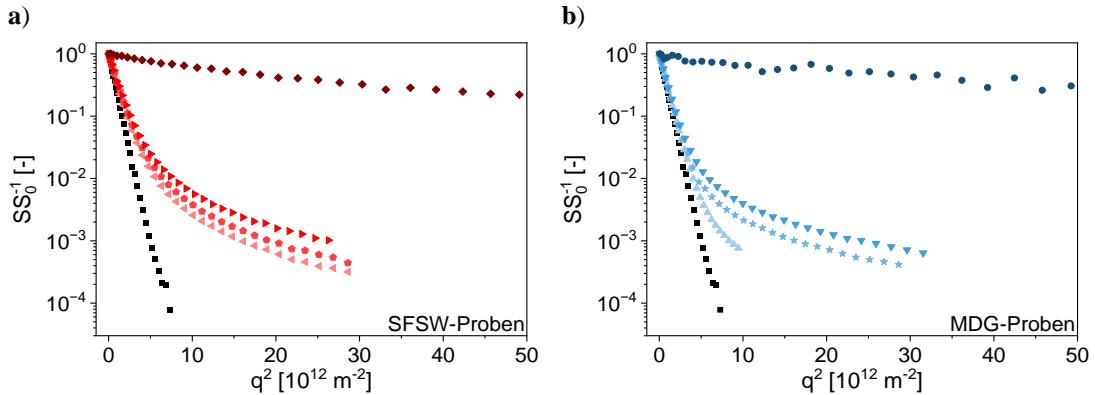


Abbildung 6.17: Normierte -CH<sub>2</sub>-Magnetisierungszerfälle aus Diffusionsexperimenten ( $\Delta = 120 \text{ ms}$ ) von HNO-basierten Oleogelen mit a) SFSW (5 % (▲), 7,5 % (●), 10 % (◆)) und b) MDG (5 % (△), 7,5 % (★), 10 % (▼)) im Vergleich zu HNO (■), SFSW (◆) und MDG (●) bei  $T = 298 \text{ K}$ . Das HNO-Signal bestimmt den Signalzerfall in den Oleogelen und hängt von Art und Konzentration des Gelators ab. Es zeigt die Signatur der geometrischen Hinderung.

Der PFG-Signalzerfall von HNO in den Oleogelen weist auf eine geometrische Hinderung oder Einschränkung im Vergleich zu reinem HNO hin. Die molekulare Diffusion hängt von der Art und Konzentration des Gelators ab: Die HNO-Diffusion in MDG-Oleogelen ist schneller als die in SFSW-Oleogelen. Bei der Wahl eines geeigneten Modells für die Quantifizierung der Diffusion in Oleogelen ist zu berücksichtigen, dass sich die Form des Signalzerfalls der Oleogele beim Phasenübergang der Gelatoren  $T$ -abhängig erheblich ändert (Abbildung 6.18).

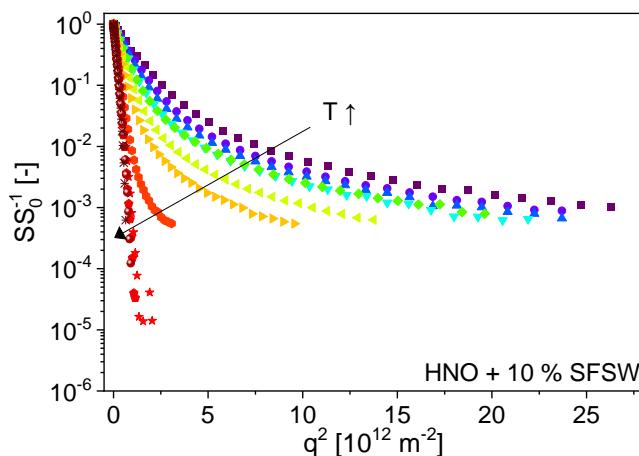


Abbildung 6.18: Normierte -CH<sub>2</sub>- PFG-STE-Magnetisierungszerfälle von HNO + 10 % SFSW. Die Form der normierten Signalzerfälle ändert sich systematisch als Funktion von  $T \in [298; 353] \text{ K}$  (gleiche Symbole wie in Abbildung 6.3 a).

Die Diffusionsdaten werden durch bimodale Verteilungen bei  $T < T_M$  beschrieben. Die Form des Signalzerfalls ist durch gehinderte Diffusion und molekulare Vielfalt verursacht. Wechselwirkungen auf der molekularen Längenskala, die ebenfalls zu einer verminderten Diffusion führen würden, können zudem nicht ausgeschlossen werden. Die einfache Summe der Diffusionsverteilungen von HNO und Gelatoren sowie

eine monomodale Verteilung (Gleichung 6.3) sind nicht ausreichend zur Beschreibung der gemessenen Daten. Es müssen mindestens zwei unabhängige Beiträge in Form einer bimodalen Gamma-Verteilung angenommen werden, die mit zwei mittleren effektiven Diffusionskoeffizienten  $\langle D_{\text{eff},i} \rangle$ , den dazugehörigen Verteilungsbreiten  $\sigma_{G,i}$  und Anteilen  $A_i$  definiert werden.

$$\frac{S}{S_0} = A_1 \left( 1 + q^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right) \cdot \frac{\sigma_{G,1}^2}{\langle D_{\text{eff},1} \rangle^2} \right)^{-\frac{\langle D_{\text{eff},1} \rangle^2}{\sigma_{G,1}^2}} + A_2 \left( 1 + q^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right) \cdot \frac{\sigma_{G,2}^2}{\langle D_{\text{eff},2} \rangle^2} \right)^{-\frac{\langle D_{\text{eff},2} \rangle^2}{\sigma_{G,2}^2}} \quad 6.5$$

Nur bei  $T > T_M$  ist die Modellierung wie bei den Rohstoffen durch eine monomodale Gamma-Verteilung ausreichend gut (Abbildung 6.19).

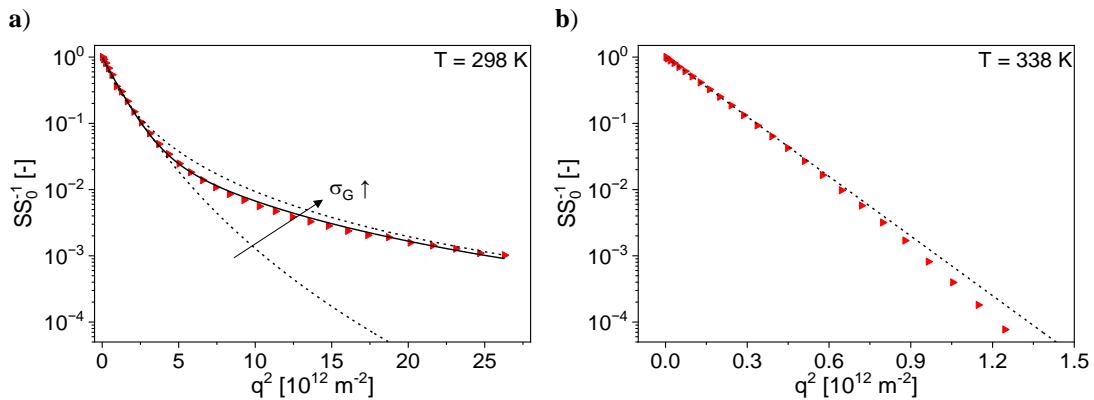


Abbildung 6.19: Exemplarische PFG-Signalzerfälle in Oleogelen zusammen mit den modellierten Verteilungen: Normierte  $-\text{CH}_2$ -Magnetisierungszerfälle von HNO + 10 % SFSW (►) bei a)  $T = 298 \text{ K}$  ( $T < T_M$ ): Die monomodale Gamma-Verteilung (Gleichung 6.3) beschreibt die Daten nicht ausreichend gut, die Zerfälle wurden mit unterschiedlichen Verteilungsbreiten berechnet (···), die Daten werden durch eine bimodale Gamma-Verteilung (—, Gleichung 6.5) besser beschrieben. b)  $T = 338 \text{ K}$  ( $T > T_M$ ): Die monomodale Gamma-Verteilung (···) beschreibt die Daten gut mit einem Fehler in der Größenordnung von  $10^{-3}$ .

Für  $T = 298 \text{ K}$  ist  $\langle D_{\text{eff},1} \rangle$  in allen Oleogelen kleiner als  $\langle D \rangle$  von reinem HNO. Der HNO-Diffusionskoeffizient ist in SFSW ( $\langle D_{\text{eff},1} \rangle \in [8,96 \cdot 10^{-12}; 9,51 \cdot 10^{-12}] \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  und  $A_1 \approx 0,90$ ) kleiner als in MDG-Oleogelen bei gleicher Gelatorkonzentration ( $\langle D_{\text{eff},1} \rangle \in [9,79 \cdot 10^{-12}; 1,06 \cdot 10^{-11}] \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  und  $A_1 \approx 0,96$ ). Außerdem nimmt  $\langle D_{\text{eff},1} \rangle$  wie erwartet mit der Gelatorkonzentration ab. Für die zweite Komponente wird in den Oleogelen folgendes beobachtet:  $\langle D_{\text{eff},2} \rangle \in [3,17 \cdot 10^{-12}; 4,95 \cdot 10^{-12}] \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  ist größer als  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  der Gelatoren.  $\langle D_{\text{eff},2} \rangle$  könnte auf HNO in direkter Wechselwirkung mit den Gelatorketten zurückgeführt werden. Dieser Anteil am Gesamt magnetisierungszerfall ist jedoch mit  $A_2 \approx 0,1$  bei SFSW-Oleogelen und  $A_2 \approx 0,04$  bei MDG-Oleogelen sehr klein.

Zur Abschätzung des Einflusses der geometrischen Hinderung von HNO in den dreidimensionalen Gelatortzwerken wurde mit Gleichung 3.20 die effektive mittlere freie Weglänge  $z_m(\Delta = 120 \text{ ms})$ , die von  $\Delta$  und  $D_{\text{eff}}(\Delta)$  abhängt, bei  $T = 298 \text{ K}$  berechnet (Tabelle 6.4):  $\langle D_{\text{eff}} \rangle = 1,20 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  ergibt  $z_m = 1,69 \mu\text{m}$  für reines HNO. Vergleicht man  $z_m(\text{HNO})$  mit dem schneller diffundierenden, größeren Anteil von HNO in Oleogelen, so ist  $z_{m,1}(\langle D_{\text{eff},1} \rangle)$  der Öl moleküle in Oleogelen etwas kleiner ( $z_{m,1} < 1,60 \mu\text{m}$ ).

Tabelle 6.4: Mittlere effektive Diffusionskoeffizienten, Verteilungsbreiten, Amplitudenanteile und mittlere freie Weglänge von HNO, SFSW, MDG und Oleogelen bei  $T = 298$  K.

	$\langle D_{\text{eff},1} \rangle$ [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]	$\sigma_{G,1}$ [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]	$A_1$ [-]	$z_{m,1}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\langle D_{\text{eff},2} \rangle$ [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]	$\sigma_{G,2}$ [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]	$A_2$ [-]	$z_{m,2}$ [ $\mu\text{m}$ ]
HNO	$1,20 \cdot 10^{-11}$	$8,09 \cdot 10^{-18}$	1	1,69	-	-	-	-
SFSW	$4,95 \cdot 10^{-13}$	$4,31 \cdot 10^{-13}$	1	0,35	-	-	-	-
MDG	$5,77 \cdot 10^{-13}$	$8,01 \cdot 10^{-13}$	1	0,37	-	-	-	-
HNO +								
5 % SFSW	$9,51 \cdot 10^{-12}$	$3,94 \cdot 10^{-16}$	0,93	1,51	$4,95 \cdot 10^{-12}$	$3,23 \cdot 10^{-12}$	0,07	1,09
7,5 % SFSW	$9,16 \cdot 10^{-12}$	$4,52 \cdot 10^{-17}$	0,89	1,48	$4,81 \cdot 10^{-12}$	$2,70 \cdot 10^{-12}$	0,11	1,07
10 % SFSW	$8,96 \cdot 10^{-12}$	$3,36 \cdot 10^{-16}$	0,86	1,47	$4,46 \cdot 10^{-12}$	$2,83 \cdot 10^{-12}$	0,13	1,04
5 % MDG	$1,06 \cdot 10^{-11}$	$5,54 \cdot 10^{-15}$	0,97	1,59	$3,17 \cdot 10^{-12}$	$6,39 \cdot 10^{-18}$	0,03	0,87
7,5 % MDG	$1,03 \cdot 10^{-11}$	$3,12 \cdot 10^{-15}$	0,97	1,57	$4,78 \cdot 10^{-12}$	$3,88 \cdot 10^{-12}$	0,03	1,07
10 % MDG	$9,79 \cdot 10^{-12}$	$5,50 \cdot 10^{-18}$	0,94	1,53	$4,87 \cdot 10^{-12}$	$3,54 \cdot 10^{-12}$	0,06	1,08

Der Unterschied von  $z_m$  von HNO und HNO in den Oleogelen des dominierenden Anteils  $A_1 > 0,86$  ist messbar, allerdings klein ( $\Delta z_m < 0,22 \mu\text{m}$ ). Erklärbar ist dies mit der Struktur des Gelatornetzwerks, die das Ausmaß der geometrischen Hinderung der Diffusion bestimmt. Aus REM und polarisationsmikroskopischen Bildern [24, 122, 123] geht hervor, dass die typischen Längenskalen der Gelatoragglomerate über einen weiten Bereich verteilt sind, aber auch signifikante Strukturen im Bereich von  $50 \mu\text{m}$  für MDG und SFSW vorhanden sind, was einer deutlich größeren Dimension als der des berechneten  $z_m$  von HNO in Oleogelen entspricht. Aufgrund der großen Agglomeratstrukturen sind die Volumenanteile, die nicht Teil des Gelatornetzwerks sind, groß, sodass eine geometrische Hinderung der HNO-Diffusion in diesen Bereichen nur begrenzt stattfindet. Die nadelförmigen Strukturen in SFSW-Oleogelen mit ihrer feineren Verteilung führen zu kleineren Zwischenräumen im Gelatornetzwerks, was sich in der langsameren Diffusion gegenüber MDG-Oleogelen widerspiegelt. Eine größere Gelatkonzentration führt zu einer dichten Struktur und damit zu einer größeren Hinderung und langsameren Diffusion.

Deshalb ist die Temperatur  $T$  wie auch bei den reinen Gelatoren ein wichtiger Faktor für die HNO-Diffusion in Oleogelen, wie am Beispiel des Oleogels HNO + 10 % ww<sup>-1</sup> SFSW gezeigt wird (Abbildung 6.20):  $\langle D_{\text{eff},1} \rangle$  im Oleogel ist bei  $T < T_M$  kleiner als bei reinem HNO.  $\langle D_{\text{eff},2} \rangle$  im Oleogel ist vergleichbar mit  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  des Gelators SFSW für  $T \in [298; 333]$  K. Bei  $T > T_M$  zeigen  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  aller Substanzen ähnliche Werte, wenn sie mit einer monomodalen Gamma-Verteilung modelliert werden.

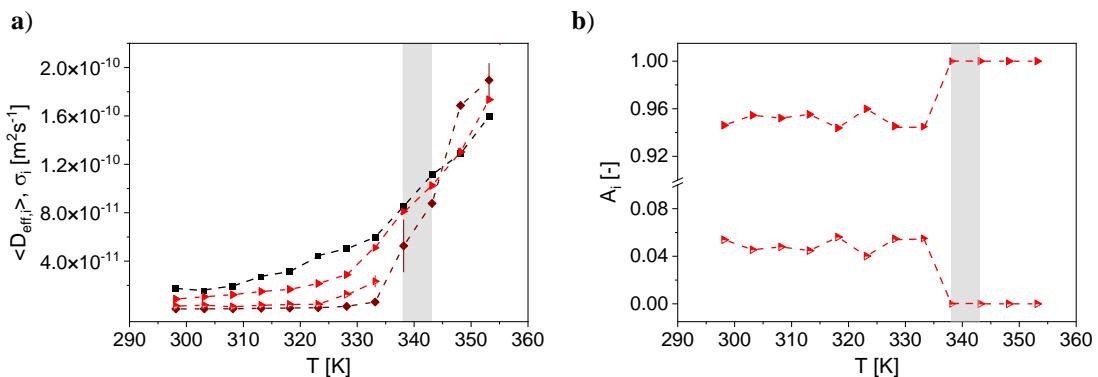


Abbildung 6.20: **a)**  $\langle D_{\text{eff},i} \rangle$  und  $\sigma_{G,i}$  (vertikale Linien) von HNO (■), SFSW (◆) und dem Oleogel HNO + 10 % SFSW (▶, ▷).  $\langle D_{\text{eff},1} \rangle$  im Oleogel ist kleiner,  $\langle D_{\text{eff},2} \rangle$  ist vergleichbar mit  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  von SFSW bei  $T < T_M$ . **b)**  $A_i$  sind  $T$ -unabhängig unterhalb von  $T_M$  für HNO + 10 % SFSW.  $A_2 \approx 0,1$  ist deutlich kleiner als  $A_1$ .

Bei den Schmelz- und Kristallisationstemperaturen  $T_M$  und  $T_C$  ändert sich die Mikrostruktur in den Oleogelen. Die Gelatoragglomerate sind bei  $T > T_M$  geschmolzen und stellen folglich kein geometrisches Hindernis dar.

Unterhalb von  $T_M$  und der Erstarrungstemperatur  $T_C$  kann die geometrische Hinderung der Öl moleküle durch den Gelator weiter quantifiziert werden.  $D_{\text{eff}}(\Delta)$  hängt von der Diffusionszeit  $\Delta$  ab, wobei  $D_{\text{eff}}(\Delta)$  mit größerem  $\Delta$  kleiner wird (Abbildung 6.21). „Freie“ Diffusion gilt streng genommen nur noch für  $\Delta \rightarrow 0$  s.

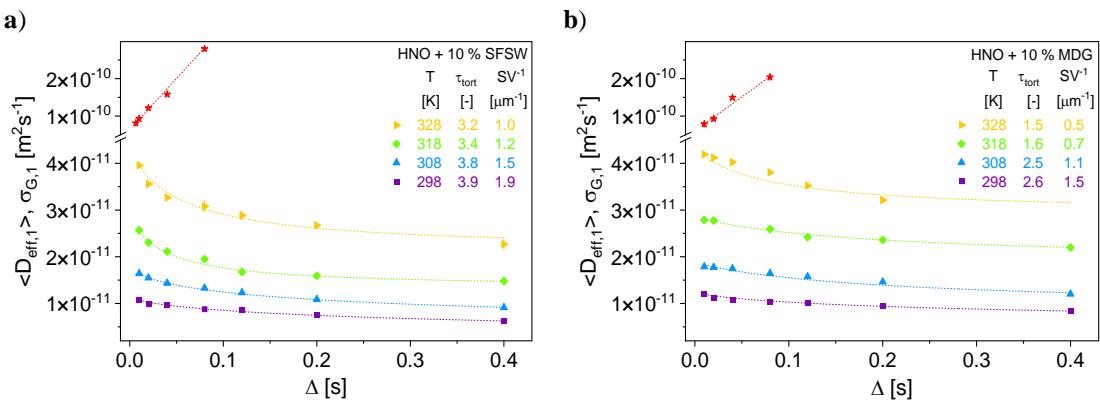


Abbildung 6.21:  $\langle D_{\text{eff},1} \rangle$  und  $\sigma_{G,1}$  (vertikale Linien) des -CH<sub>2</sub>-Peaks von a) HNO + 10 % SFSW und b) HNO + 10 % MDG in Abhängigkeit von  $\Delta$ .  $T < T_M$ : Die Daten wurden mit dem Tortuositätsmodell (gepunktete Linien) modelliert, das in einem ersten Versuch  $\tau_{\text{tort}}(T)$  und  $SV^{-1}(T)$  zeigt. Oberhalb von  $T_M$  (rote Punkte, Linie: Orientierungslinie) nimmt  $\langle D_{\text{eff},1} \rangle$  aufgrund von Konvektion mit  $\Delta$  zu.

Motiviert durch die strukturelle Ähnlichkeit zu Strukturen wie Hydrogelen [130] und Schmierfetten [131] wurde die Diffusion von Öl molekülen als Funktion von  $\Delta$  über das Tortuositätsmodell [74] interpretiert. Dieses quantifiziert den Unterschied zwischen freier und effektiver Diffusion. Einflüsse auf die Tortuosität  $\tau_{\text{tort}}$  bzw. Umwegewahrscheinlichkeit haben die Größe des Gastmoleküls (hier ein Öl molekül in der Gelatormatrix), die Struktur des Netzwerks und die Wechselwirkungen zwischen Gastmolekül und Netzwerk. Bei  $\tau_{\text{tort}} = 1$  liegt keine geometrische Hinderung, sondern freie Diffusion vor,  $\tau_{\text{tort}} > 1$  gibt einen Umweg des Gastmoleküls an und zeigt damit gehinderte Diffusion an. In Vorarbeiten wurde das ursprünglich zur Charakterisierung von porösen Medien entwickelte Tortuositätsmodell bereits auf gelartige Strukturen angewendet, sodass das Modell auch zur Beschreibung der Diffusion in Oleogelen übertragen wurde. Neben den Diffusionskoeffizienten  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  für die effektive und  $D_0$  für die freie Diffusion enthält das Modell einen Strukturparameter  $c_\tau$  für das Oberflächen-zu-Volumenverhältnis  $SV^{-1}$  und die Größe  $\theta_\tau$  mit der Dimension einer Zeit, die u.a. die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten beschreibt.

$$\frac{D_{\text{eff}}(\Delta)}{D_0} = 1 - \left(1 - \frac{1}{\tau_{\text{tort}}}\right) \cdot \frac{c_\tau \cdot \sqrt{\Delta} + (1 - \frac{1}{\tau_{\text{tort}}}) \cdot \frac{\Delta}{\theta_\tau}}{\left(1 - \frac{1}{\tau_{\text{tort}}}\right) + c_\tau \cdot \sqrt{\Delta} + (1 - \frac{1}{\tau_{\text{tort}}}) \cdot \frac{\Delta}{\theta_\tau}} \quad 6.6$$

$$c_\tau = \frac{4}{9} \sqrt{\pi} \cdot \frac{S}{V} \cdot \sqrt{D_0} \quad 6.7$$

Die beiden Parameter  $c_\tau$  und  $\theta_\tau$  lassen sich für Oleogele nicht physikalisch definieren, daher wurden sie empirisch mit logischen Annahmen für  $SV^{-1}$  aus den Aufnahmen der Lichtmikroskopie und REM modelliert. Das Tortuositätsmodell [74, 75] ergibt  $\tau_{\text{tort}} = 3,9$  und ein Oberflächen-zu-Volumenverhältnis  $SV^{-1} = 1,9 \mu\text{m}^{-1}$  exemplarisch für das Oleogel mit 10 % SFSW, und  $\tau_{\text{tort}} = 2,6$ ,  $SV^{-1} = 1,5 \mu\text{m}^{-1}$  für das MDG-Oleogel (10 %) bei  $T = 298$  K. Die geometrische Hinderung, die sich in  $\tau_{\text{tort}}$  widerspiegelt, ist in

SFSW-Oleogelen größer als in MDG-Oleogelen, während  $SV^{-1}$  in der gleichen Größenordnung liegt. Im Vergleich zu Schmierfetten und Polysaccharid-Hydrogelen ist  $\tau_{\text{tort}}$  in Oleogelen deutlich größer [61, 130, 131] und liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie in porösen Gesteinen ( $\tau_{\text{tort}} \in [3,2; 4,4]$ , [74]).

Die Parameter  $\tau_{\text{tort}}$  und  $SV^{-1}$  ändern sich erheblich mit  $T$  und hängen von der Zusammensetzung des Oleogels ab. Die Ergebnisse an Oleogelen ähneln denen von Fetten [35, 117]. Beim Schmelzen werden Randbereiche von Fettstrukturen zuerst flüssig, sodass  $SV^{-1}$  aufgrund der Verkleinerung der Oberfläche kleiner wird. Fettkristalle auf TAG-Basis haben in der Regel eine dichte kugelähnliche Struktur [132] und ein relativ kleines  $SV^{-1}$  in der Größenordnung von  $0,3\text{-}0,4 \mu\text{m}^{-1}$ .

SFSW kann verschiedene Kristallformen wie prismatische und nadelförmige Kristalle annehmen. Es wurden Werte für  $SV^{-1} \in [0,5; 1,5] \mu\text{m}^{-1}$  für prismatische Kristalle und  $SV^{-1} \in [1,0; 2,5] \mu\text{m}^{-1}$  für nadelförmige Kristalle gefunden [24, 59-61]. Mit dieser Kenntnis kann aus den Daten postuliert werden: SFSW erscheint in einer überwiegend nadelartigen Struktur bei  $T < T_M$ , und die Form ändert sich in prismatische Kristalle, kurz bevor das Schmelzen eintritt. MDG bilden ebenfalls eine Vielzahl von Kristallformen [62]. Das Monoacylglycerol 1-Hexadecanoyl-sn-Glycerol kann z.B. sowohl nadel- als auch plattenartige Kristalle oder Kristallaggregate bilden mit typischen Werten von  $SV^{-1} \in [1,0; 2,0] \mu\text{m}^{-1}$  [24, 59-61]. Die Strukturen in den untersuchten MDG-Oleogelen sind somit bei  $T < T_M$  nadel- oder plattenförmig.

Bei  $T > T_M$  tritt in beiden Oleogeltypen in den Diffusionsmessungen Konvektion auf, was sich darin zeigt, dass  $\langle D_{\text{eff},i} \rangle$  mit  $\Delta$  zunimmt. Diese bekannte Tatsache der Konvektion in Diffusionsdaten wird zum Beispiel durch Temperaturgradienten in einer flüssigen Probe verursacht [133]. Die Beobachtung ist somit ein klarer Indikator für den Fest-Flüssig-Phasenübergang mit seinen Auswirkungen auf die Öligration und Mobilität.

### 6.2.3 Zusammenfassung der Charakterisierung von Oleogelen

Die  $^1\text{H}$ -Spektren dienten als Grundlage für die mit der CPMG-Pulssequenz gemessene transversale Relaxation und die mit PFG-STE gemessene Diffusion. Der  $-\text{CH}_2$ -Peak, der bis zu 60 % des  $^1\text{H}$ -Signals beträgt, wurde quantitativ analysiert. Zusammensetzung und Temperatur beeinflussen die transversale Relaxation von HNO in Oleogelen. Bei  $T < T_M$  werden die  $-\text{CH}_2$ -Magnetisierungszerfälle von HNO dominiert, während sowohl Gelator als auch HNO die Zerfälle bei  $T > T_M$  bestimmen. Der Fest-Flüssig-Phasenübergang wird so auf den Zeit- und Längenskalen der transversalen NMR-Relaxation deutlich. Der Phasenübergang in Oleogelen verschiebt sich mit der Gelatorkonzentration zu höheren Temperaturen. Bei  $T < T_M$  ist die Diffusion von HNO-Molekülen in SFSW-Oleogelen im Vergleich zu MDG-Oleogelen geometrisch gehinderter und bei größeren Gelator-Konzentrationen langsamer. PFG-STE-NMR ermöglicht es, Tortuosität im Bereich von  $\tau_{\text{tort}} \in [1,5; 3,9]$  quantitativ abzuleiten. Bei der Interpretation der Ergebnisse müssen die Größen der Moleküle der TAG und der Gelatoren beachtet werden. TAG-Moleküle des HNO haben einen effektiven Durchmesser von 1,5-2 nm, abhängig von der Länge und Konformation der FS-Ketten. Hingegen sind SFSW- und MDG-Kristalle mit einer Länge von etwa 50-150  $\mu\text{m}$  deutlich größer [24, 122]. Dies führt zu der Annahme, dass die von den Gelatoren gebildeten Strukturen zu groß und zu offen sind, um ein Öl- Molekül „einsperren“ zu können. Die HNO-Diffusion in Oleogelen ist für  $T < T_M$  auf mikroskopischer Ebene also reduziert, aber nicht vollständig eingeschränkt wie bspw. in Emulsionströpfchen [134, 135]. Die Mobilität wird gehindert, aber nicht ausgeschlossen (Abbildung 6.22). Die Hypothese, dass Öl durch (halb)feste Strukturen bei physikalischer Einschlusss in großem Ausmaß geometrisch eingeschlossen wird, wurde daher widerlegt. Oberhalb der Schmelztemperatur der Gelatoren ( $T > T_M$ ) ähnelt die Diffusion der in Ölmischungen, die durch einen mittleren Diffusionskoeffizienten mit der erwarteten Empfindlichkeit gegenüber Konvektion gekennzeichnet ist.

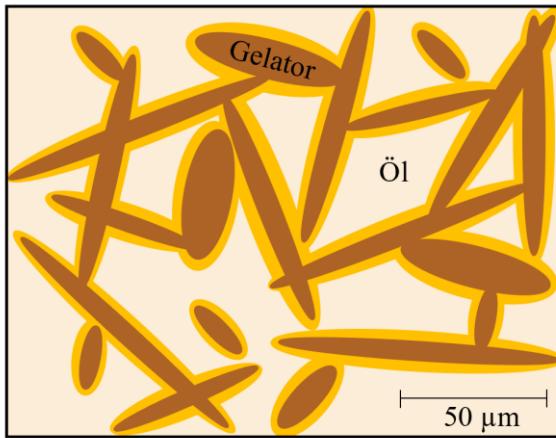


Abbildung 6.22: Modellvorstellung eines Oleogels mit kristallinen Strukturen: Das Öl (●) bildet die quasi-kontinuierliche Phase, in der die Gelatorstrukturen (●) dispergiert sind. Es lassen sich dann zwei unterschiedliche Diffusionsphänomene des Öls im Oleogel unterscheiden: Ein kleinerer Teil des Öls, der sich in unmittelbarer Nähe der Oberfläche der Gelatorstrukturen befindet (●), geht direkte Wechselwirkungen mit dem Gelator ein. Ein größerer Teil des Öls diffundiert hingegen durch die Gelatormolekülgeoemtrie verlangsamt. Dabei ist die Diffusion zwar gehindert, jedoch nicht vollständig geometrisch eingeschränkt.

## 6.3 Geometrisch eingeschränkte Mobilität

Eine physikalische Immobilisierung von Öl auf der Zeit- und Längenskala der Fettreifbildung liegt vor, wenn das Öl in geschlossenen Strukturen wie Tropfen oder Kapseln geometrisch eingeschränkt wird. Halboffene Strukturen, wie sie in Fettstrukturen oder Oleogelen vorliegen, ermöglichen keine vollständige Immobilisierung von Öl, sondern eine Hinderung und somit nur eine Reduktion der Ölmobilität (Kapitel 6.2). Bei der Herstellung von Nusspasten ist ein Einsatz von mikroverkapseltem Öl denkbar, um eine Stabilität des Produkts auch über den Herstellungsprozess hinaus zu gewährleisten. Dabei muss die Verkapselung so stabil sein, dass die mechanischen und thermischen Belastungen während des Prozesses diese nicht zerstören, was zur Ölfreisetzung und gehinderter Diffusion führen würde. Um dies festzustellen, ist messtechnisch eine Unterscheidung der beiden Mobilitätsarten erforderlich. Wie sich die Immobilisierung durch geometrische Einschränkung von einer gehinderten Mobilität NMR-seitig unterscheidet und wie diese Phänomene zu differenzieren sind, soll im Folgenden an mikroverkapselten Ölen als Modellsysteme demonstriert werden. Des Weiteren liegt der Fokus darauf, wie aus den Diffusionseigenschaften auf geometrische Eigenschaften wie den Äquivalenzdurchmesser des Ölkompartiments geschlossen werden kann, der von großer Relevanz für die Stabilität eines Produkts ist.

### 6.3.1 Eingekapseltes Öl

Analog zur Untersuchung der Oleogele wurden PFG-STE Diffusionsmessungen an mikroverkapselten Ölen bei 400 MHz mit einem 5-mm-DiffBB Probenkopf durchgeführt (Tabelle 6.5). Mikroverkapselte Öle sind lipophile Substanzen, die in mikroskopisch kleinen Kapseln eingeschlossen sind, um sie vor Oxidation, Licht und Feuchtigkeit zu schützen sowie eine kontrollierte Freisetzung zu ermöglichen. Die Kapselhülle besteht typischerweise aus Proteinen, Kohlenhydraten oder Polymeren. In dieser Arbeit wurden mikroverkapselte Öle untersucht, die durch Sprühtrocknung von H. Schacht (Fraunhofer IVV, Freising) hergestellt wurden. Es erfolgte ein Vergleich zweier mikroverkapselter Öltypen, wobei die zu verkapselnde Ölphase

aus 55 %  $\text{HNO}$  bestand. Als Schutz-Kolloid-Matrix wurden zwei unterschiedliche Proteinquellen eingesetzt: Molkenproteinisolat (MPI) sowie Lupinenproteinisolat (LPI) mit einer Massenkonzentration von jeweils 14 %  $\text{HNO}$ . Beide Systeme enthielten zusätzlich 32 %  $\text{HNO}$  Maltodextrin als Stabilisator.

Tabelle 6.5: Akquisitionsparameter für die  $^1\text{H}$ -Diffusionsexperimente zur Untersuchung des geometrischen Einschlusses von mikroverkapseltem Öl bei 400 MHz.

Pulssequenz	PFG-STE
Anzahl an Scans $N_{\text{AV}}$	[ - ] 16
Spektrale Breite SW	[ppm] 18
Datenpunkte	[ - ] 32k
Wiederholzeit $t_R$	[s] 2,42
Anzahl der Inkremente	[ - ] 32
Diffusionszeit $\Delta$	[s] [0,02; 0,2]
Gradientendauer $\delta$	[ms] 2,5
Gradientenamplitude $g$	[ $\text{Tm}^{-1}$ ] [0,47; 14,99]
Temperatur $T$	[K] 298
Messzeit	[min] 32

Im Vergleich zu Oleogelen wird in mikroverkapselten Ölen geometrisch eingeschränkte Diffusion gemessen (Abbildung 6.23). Die mit den NMR-Messungen kompatible Vorstellung ist, dass  $\text{HNO}$  in tropfenähnlichen Strukturen frei diffundiert. Die tropfenähnlichen Strukturen sind durch Proteine geometrisch zu der Umgebung hin eingeschränkt, womit sich die Proteine ähnlich zu Emulgatoren in klassischen Emulsionen verhalten. Diese geometrische Einschränkung von  $\text{HNO}$  durch die Proteine bleibt auch durch die Einarbeitung der Kapseln in eine  $\text{HNO}$ -Probe erhalten, denn der Signalzerfall unterscheidet sich deutlich von freier  $\text{HNO}$ -Diffusion.

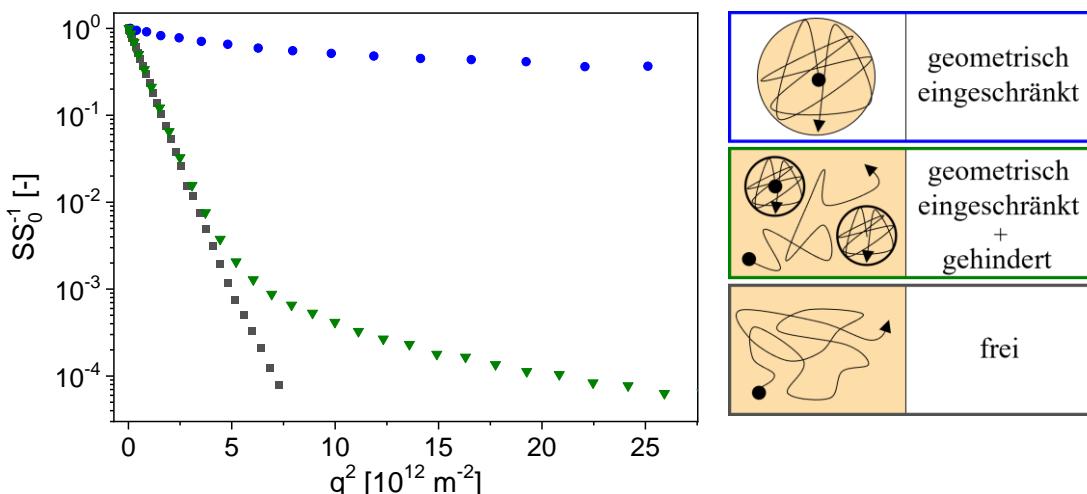


Abbildung 6.23: Normierte PFG-STE-Magnetisierungszerfälle für  $\text{HNO}$  (■), mit MPI verkapselftes  $\text{HNO}$  (●) und eine Mischung aus beidem (▼). Die Anteile an durch die Kapseln gehindert diffundierendem  $\text{HNO}$  und eingekapseltem  $\text{HNO}$  sind additiv und im Signalzerfall der Mischung unterscheidbar.

Dies lässt darauf schließen, dass sich die Kapseln auf der betrachteten Zeitskala nicht auflösen, sondern erhalten bleiben. In Hinblick auf eine Anwendung in Schokoladenprodukten kann durch PFG-STE Messungen zwischen frei diffundierendem Öl und eingekapseltem Öl unterschieden und die jeweiligen Anteile über Modellfunktionen quantifiziert werden.

### 6.3.2 Kapselgrößenanalyse

Über die Modellierung der Signalzerfälle der Diffusionsmessungen der mikroverkapselten Öle wird auf die Kapselgröße geschlossen. Die Bestimmung der Kapselgrößenverteilung basiert analog zu Tropfengrößenverteilungen in Emulsionen [135] auf der geometrisch eingeschränkten Diffusion der Moleküle der dispersen Phase, d.h. in den Kapseln. Durch die Grenze zur kontinuierlichen Phase hin sind die Moleküle in der dispersen Phase in ihrer translatorischen Diffusion eingeschränkt, wodurch die mittlere freie Weglänge dieser Moleküle mit der eingeschränkten Geometrie zusammenhängt. Damit wird die Charakterisierung geometrischer Strukturen möglich. In Abhängigkeit von den Diffusionseigenschaften der untersuchten Moleküle führt die Kodierung mittels gepulsten Gradienten zusammen mit einer Ortsänderung der Moleküle und der anschließenden Dekodierung zu einer spezifischen Signalabnahme als Funktion von  $g$  (vgl. Abbildung 6.23). Murday und Cotts [76] entwickelten 1968 ein Modell auf der Basis von Neuman [77], um den Signalzerfall von PFG-STE Diffusionsmessungen zu beschreiben:

$$\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{MC} = -2\gamma^2 g^2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_m^2 (\alpha_m^2 r_K^2 - 2)} \cdot \left( \frac{2\delta}{\alpha_m^2 D} - \frac{2 + \exp(-\alpha_m^2 D(\Delta - \delta)) - 2 \exp(-\alpha_m^2 D\Delta) - 2 \exp(-\alpha_m^2 D\delta) + \exp(-\alpha_m^2 D(\Delta + \delta))}{(\alpha_m^2 D)^2} \right) \quad 6.8$$

Aufgrund der Annahme der Kugelgeometrie der untersuchten Kapseln sind sphärische Bessel-Funktionen  $J_{Bessel,3/2}$  und deren Ableitungen  $J'_{Bessel,3/2}$  an der mathematischen Formulierung beteiligt:  $\alpha_m$  ist die m-te positive Wurzel aus einer Bessel-Gleichung.

$$(\alpha_m r_K) J'_{Bessel,3/2}(\alpha_m r_K) - \frac{1}{2} J_{Bessel,3/2}(\alpha_m r_K) = 0 \quad 6.9$$

Der Signalzerfall hängt sowohl von Parametern der Pulssequenz als auch vom strukturspezifischen Kapselradius  $r_K$  und vom freien Diffusionskoeffizient  $D$  der dispersierten Phase ab. Zusätzlich wurde diese analytische Beschreibung eines Systems mit nur einer Kapselgröße auf die Berücksichtigung einer Verteilungsfunktion  $P(r_K)$  nach Packer und Rees [134] für die Anwendung an Systemen mit polydispersen Kapselgrößenverteilungen erweitert. Das Modell wird im Folgenden als Murday-Cotts-Packer-Rees (MCPR)-Modell [76, 77, 134] beschrieben:

$$\left(\frac{S}{S_0}\right)_{MCPR} = \frac{\int_0^{\infty} r_K^3 \cdot P(r_K) \cdot \left(\frac{S}{S_0}\right)_{MC} dr_K}{\int_0^{\infty} r_K^3 \cdot P(r_K) dr_K} \quad 6.10$$

Die Größe der Kapseln wird in der Regel gemäß einer logarithmischen Normalverteilungsfunktion angenommen, die durch den äquivalenten volumengewichteten mittleren Durchmesser  $d_{33,\text{äq}}$  und die Verteilungsbreite  $\sigma_{MCPR}$  gekennzeichnet ist. Für eine logarithmische Normalverteilung liegen im Intervall  $\pm\sigma_{MCPR}$  ungefähr 68 % aller Durchmesser  $d$  um den Mittelwert der Verteilung. Die logarithmisch normalverteilte Größenverteilung lässt sich in der Form der Dichtefunktion  $q_3$  und der kumulativen Verteilungsfunktion  $Q_3$  beschreiben.

$$P(r_K) = q_3(r_K) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} r_K \sigma_{MCPR}} \cdot \exp\left[-\frac{\left(\ln\left(\frac{2r_K}{d_{33,\text{äq}}}\right)\right)^2}{2\sigma_{MCPR}^2}\right] \quad 6.11$$

$$Q_3(r_K) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\text{MCPR}}} \cdot \int_0^{r_K} \frac{1}{r_V} \exp\left[-\frac{\left(\ln\left(\frac{2r_V}{d_{33,\text{aq}}}\right)\right)^2}{2\sigma_{\text{MCPR}}^2}\right] dr_V, \text{ für } r_K > 0 \quad 6.12$$

Diese Beschreibung kann, führt man weitere Anteile durch Summation ein, auf multimodale Verteilungen und andere Formen von Verteilungsfunktionen erweitert werden. Zusammenfassend liegen dem Modell folgende Annahmen vor:

1. eingeschränkte Diffusion in einer Kugelgeometrie
2. weitgehend impermeable Phasengrenzen
3. die Durchmesser unterliegen einer logarithmischen Normalverteilung
4. normalverteilte Magnetisierungsphasen
5.  $\delta \ll \Delta$

Im Vergleich zu anderen Methoden der Partikel- oder Tropfengrößenbestimmung wird über PFG-STE Messungen die Größe der Primärkapseln unabhängig von einer möglichen Agglomeration und unverdünnt gemessen, weshalb sich die Messergebnisse zu optischen Messverfahren wie der Laserbeugung unterscheiden können. Mit der PFG-STE-NMR und dem MCPR-Ansatz wurden bei LPI-Kapseln ( $d_{33,\text{aq}} = 2,21 \mu\text{m}$ ,  $\sigma_{\text{MCPR}} = 0,96 \mu\text{m}$ ) im Vergleich zu MPI-Kapseln ( $d_{33,\text{aq}} = 1,19 \mu\text{m}$ ,  $\sigma_{\text{MCPR}} = 0,92 \mu\text{m}$ ) größere äquivalente volumengewichtete mittlere Durchmesser und Verteilungsbreiten gemessen (Abbildung 6.24). Die Kenntnis der Kapselgröße ist relevant, um die Stabilität der Kapseln zu erfassen, da kleinere Kapseln in der Regel stabiler sind und weniger zu Koaleszenz oder Ostwald-Reifung neigen. Des Weiteren kann damit erkundet werden, welche Proteine zu stabilen Kapseln führen. Für die Anwendung in Nusspasten hat sich gezeigt, dass tierische Proteine wie MPI kleinere und damit stabilere Kapseln bilden als pflanzliche Proteine wie LPI.

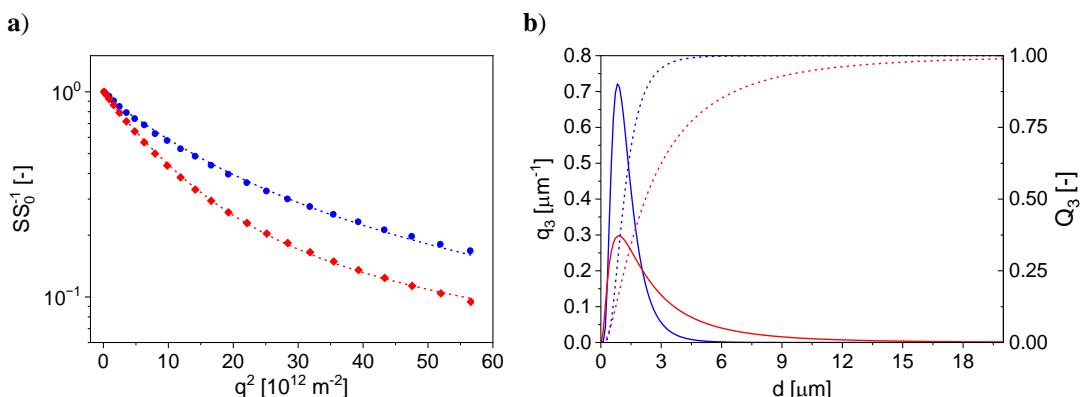


Abbildung 6.24: a) Spezifische PFG-STE-Signalzerfälle und b) volumenbezogene DichteVerteilung  $q_3$  (—) und SummenVerteilung  $Q_3$  (···) der MPI- (blau) und LPI- (rot) Kapseln. Mit  $d_{33,\text{aq}} = 1,19 \mu\text{m}$  und  $\sigma_{\text{MCPR}} = 0,92 \mu\text{m}$  hatten MPI-Kapseln einen kleineren mittleren volumenbezogenen Durchmesser und eine kleinere Verteilungsbreite als LPI-Kapseln mit  $d_{33,\text{aq}} = 2,21 \mu\text{m}$  und  $\sigma_{\text{MCPR}} = 0,96 \mu\text{m}$ .

Die Abhängigkeit von  $d_{33,\text{aq}}$  von  $\Delta$  ist ein Maß dafür, wie gut das Modell die Daten und folglich die Größenverteilung der Kapseln beschreibt. Es gibt Auskunft über die geometrische Begrenzung des Öls durch die umgebende Matrix. Ist  $d_{33,\text{aq}}$  unabhängig von  $\Delta$ , beschreibt das Modell die Restriktion in geschlossenen kugelförmigen Strukturen adäquat. Ist im umgekehrten Fall  $d_{33,\text{aq}}$  abhängig von  $\Delta$ , kann dies auf eine Hindernisierung der Ölphase anstelle einer vollständigen Einschließung hinweisen -  $\mu\text{m}$ -große Poren könnten miteinander verbunden sein (z.B. offene Poren). Außerdem könnten andere Kompartimente vorhanden sein

oder die Geometrie deutlich von der Kugelgeometrie abweichen. Für die mikroverkapselten Öle ist  $d_{33,\text{aq}}$  im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig von  $\Delta$  (Abbildung 6.25). Das MCPR-Modell zeigt sich als hilfreiches Werkzeug, um die Kapselgröße und geometrische Einschränkung zu beschreiben.

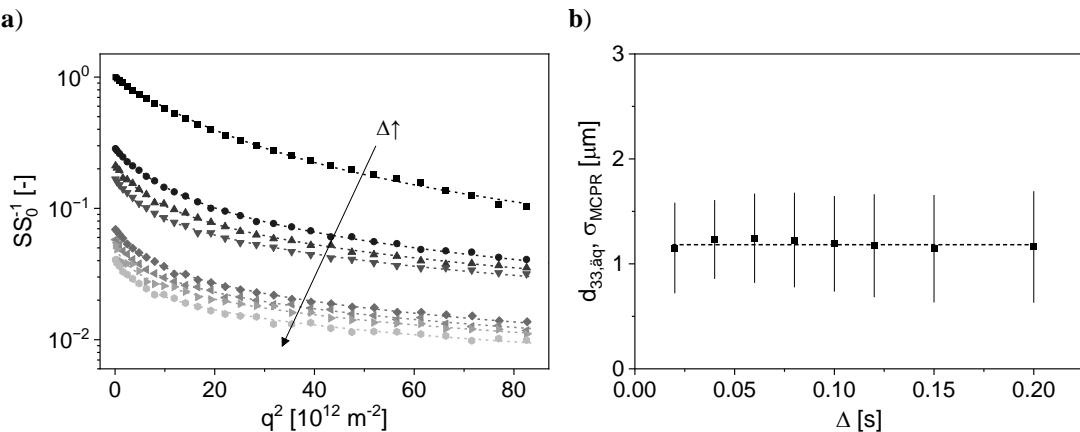


Abbildung 6.25: a) PFG-STE-Signalzerfälle von mit MPI mikroverkapseltem Öl als Funktion von  $\Delta \in [0,02; 0,2] \text{ s}$ , modelliert mit dem MCPR-Modell (Gleichung 6.10). Die Daten sind auf die Signalamplitude von  $S_{0,20\text{ms}}$  bei  $\Delta = 0,02 \text{ s}$  und  $g = 0,07 \text{ Tm}^{-1}$  normiert. b)  $d_{33,\text{aq}}$  und  $\sigma_{\text{MCPR}}$  hängen innerhalb des experimentellen Fehlers nicht von der Diffusionszeit ab. Die Ergebnisse sind daher indikativ für die Kapselgröße des mikroverkapselten Öls.

## 6.4 Ölmobilität in Nüssen

Nachdem in den vorherigen Abschnitten die Modellsysteme und damit verbunden verschiedene Arten der translatorischen Mobilität vorgestellt wurden, werden diese Erkenntnisse nun auf Nüsse übertragen. Das migrierende Öl, das in nussgefüllten Schokoladenprodukten oder Nusspasten zu Fettreif oder zur Ölsynärese führt, stammt aus den Nüssen (Kapitel 4 und 5). Neben Produkten mit Erdnüssen werden bevorzugt Produkte mit Haselnüssen, Mandeln und Cashews hergestellt und, obgleich botanisch nicht korrekt, als nusshaltige Lebensmittel deklariert. Auch in dieser Arbeit dient der Begriff „Nuss“ als Abkürzung und umfasst den essbaren Kern von Haselnüssen, Mandeln und Cashews. Nüsse zeichnen sich allgemein durch einen hohen Öl- / Fettgehalt um die 60 % ww<sup>-1</sup> aus. Das Öl in Nüssen findet sich üblicherweise in Ölkörpern, den Oleosomen, die in ihrer Struktur mikroverkapseltem Öl ähneln (Kapitel 6.3). Oleosome sind mikrometergroße (0,2-20  $\mu\text{m}$  [136-138]), natürliche Lipidspeicherstrukturen, in denen TAGs in kleinen subzellulären kugelförmigen Strukturen gespeichert sind, die von einer Schicht aus Phospholipiden und Strukturproteinen umgeben sind (Abbildung 6.26) [139, 140]. Oleosome sind zusammen mit Proteinkörpern und Stärkekörnern Speicherstrukturen im Zytoplasma, die in den parenchymatischen Zellen des essbaren Kerns einer Nuss vorkommen. Diese Zellen sind durch Zellwände voneinander getrennt und haben typischerweise Durchmesser von 40  $\mu\text{m}$  [141]. Ein zytoplasmatisches Netzwerk positioniert und transportiert diese Speicherstrukturen in der Zelle. Das endoplasmatische Netzwerk ist zum einen an der Synthese von Proteinen beteiligt, die in den Proteinkörpern gespeichert werden, und zum anderen an der Lipidsynthese, was für die Bildung von Oleosomen essenziell ist.

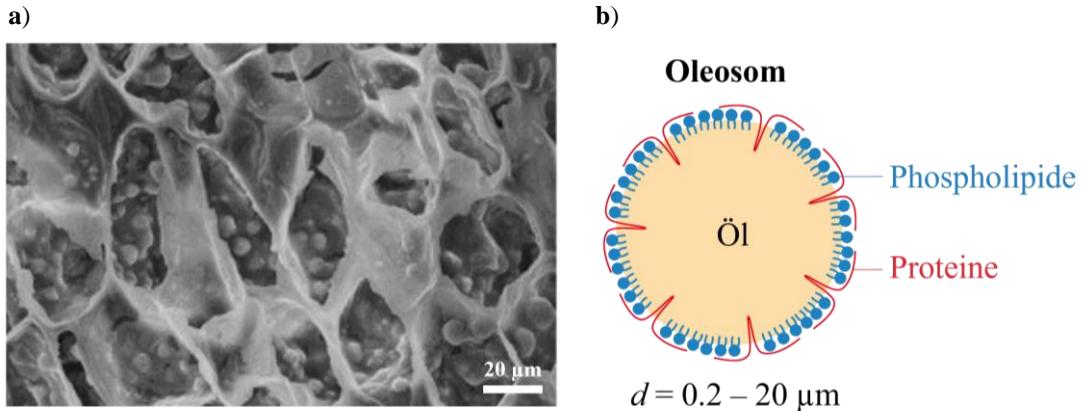


Abbildung 6.26: Mikrostruktur einer Nuss: a) REM-Bilder [142] zeigen, dass die Zellen des essbaren Teils einer Nuss, die durch Zellwände voneinander getrennt sind, Oleosome, Proteinkörper und Stärkekörner beinhalten. b) Unter Oleosomen stellt man sich schematisch Lipidspeichervakuolen vor, die Öl durch eine schützende Phospholipid-Protein-Membran in den Zellen separiert speichern [140, 141].

Oleosome sind aufgrund ihrer „festen“ Oberflächenstruktur entweder intrazellulär oder in extrahierter isolierter Form physikalisch und chemisch stabil [143]. Die Stabilität von Oleosomen ist ein Schlüsselfaktor im Hinblick auf die Haltbarkeit. Instabile Oleosome führen zu reduzierter Funktionalität. Die Fettreifbildung oder Ölsynärese würde als Folge der Ölfreisetzung aus der Nuss begünstigt werden. Daher ist es notwendig, die Faktoren zu untersuchen, die die Stabilität und zusätzliche Schutzmechanismen von Oleosomen beeinflussen [144].

In-situ Messungen haben Potential für die strukturelle Charakterisierung von natürlichen Strukturen wie Oleosomen. Die NMR zeigt sich als hervorragendes Werkzeug, die strukturellen und morphologischen Merkmale mit einer robusten und schnellen Technik zu erfassen. Die Kombination aus MRI-Messungen und PFG-STE Diffusionsmessungen erlaubt es, strukturelle Merkmale auf unterschiedlichen Längenskalen zu erfassen. Die räumliche Auflösung der MRI liegt in der Bildebene typischerweise im Bereich von  $50 \mu\text{m}$  bis mm. Mit Diffusionsmessungen können in Flüssigkeiten jedoch auch Strukturen erfasst werden, die eine Größenordnung kleiner sind. Dabei werden Verschiebungen von Molekülen von ca.  $100 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$  gemessen. Obwohl das konventionelle bildgebende Verfahren keine Details auf Zellebene sichtbar machen kann, lässt sich die gröbere Struktur der Nuss erkennen, die auch einen Einfluss auf die Stützstruktur und damit auf den Schutz der Oleosome hat. Durch die ortsaufgelöste Messung der MRI wird die Ölverteilung in der groben Struktur der Nuss gemessen. Beispielsweise kann die Richtung der Faserstruktur den Öltransport bei nicht intakten Oleosomen in der Nuss bestimmen und zu Unterschieden in der Ölkonzentration führen. Die Diffusionsmessungen ergänzen die strukturelle Analyse, indem sie Informationen über die  $\mu$ -Strukturierung liefern. Auf diese Weise können Rückschlüsse auf die Art der Mobilität des Öls und auf die umgebenden Strukturen gezogen werden. Da es sich bei Nüssen um chemische und strukturelle Mehrkomponentensysteme mit großer natürlicher Vielfalt handelt und die darin enthaltenen Strukturen sehr komplex sind, kann nicht davon ausgegangen werden, dass es nur kugelförmige Kompartimente gibt und die Öldiffusion analog zu mikroverkapseltem Öl mit dem MCPR-Ansatz vollständig beschrieben werden kann (vgl. Kapitel 6.3). Die Anwendbarkeit des MCPR-Ansatzes (Gleichung 6.10) muss hinsichtlich der physikalischen Eignung diskutiert und modifiziert werden. Dazu wurden PFG-STE Diffusionsmessungen mit Variation von  $\Delta$  durchgeführt.

Nüsse, die für Schokoladenprodukte eingesetzt werden, sind meist nicht unbehandelt und unterlaufen vor der Verarbeitung in Schokolade viele Prozesse mit thermischer und mechanischer Beanspruchung. In dieser Arbeit wurde daher der Frage nachgegangen, was mit den Strukturen der Oleosomen unter thermischer und

mechanischer Belastung passiert und ob diese z.B. beim Rösten oder Zerkleinern intakt bleiben. Die gewonnenen Erkenntnisse über die Struktur der Nuss auf einer Längenskala von wenigen  $\mu\text{m}$  - mm tragen dazu bei, einen Zusammenhang zwischen den gewählten Parametern wie Rösttemperatur oder -zeit, Zerkleinerungsgrad und der Veränderung der Struktur herzustellen. Perspektivisch können so optimale Prozessparameter gefunden werden, um in den Nüssen möglichst kleine Schädigungen der Ölspeicherstrukturen zu verursachen und damit die Fettreifbildung zu minimieren [145].

$^1\text{H}$ -MR Bilder von ganzen Nüssen wurden mit einem 200 MHz-Spektrometer Avance HD III, das mit einem Mikro 2.5-Gradienten und einem MICWB 40, 25 mm Birdcage ausgestattet war, gemessen. Die maximale Gradientenamplitude betrug  $1,5 \text{ Tm}^{-1}$ . Verwendet wurde eine RARE-Pulssequenz mit den in Tabelle 6.6 zusammengefassten Parametern. Für die Bilddatenerfassung wurde die Software ParaVision 6.0.1 eingesetzt. Zur Bildverarbeitung diente ein MATLAB®-Skript der Pro<sup>2</sup>NMR-Gruppe.

Die PFG-STE Messungen wurden an ausgestanzten Nussstücken mit einem Durchmesser von 4 mm durchgeführt. Es war darauf zu achten, ein möglichst zusammenhängendes Stück auszustanzen und das durch das Stanzen ausgetretene Öl von der Oberfläche des Nussstücks zu entfernen. Die Diffusionsmessungen wurden mit einem 400 MHz WB-Magneten durchgeführt, der mit einer Avance Neo-Elektronikeinheit ausgestattet ist. Ein 5 mm DiffBB Gradientenprobenkopf liefert gepulste Feldgradienten bis zu  $15 \text{ Tm}^{-1}$  entlang  $z$ , der Richtung des Hauptmagnetfeldes  $B_0$ . Die Parameter der PFG-STE-Sequenz wurden für den vorliegenden Fall wie in Tabelle 6.6 gewählt.

Tabelle 6.6: Akquisitionsparameter für die  $^1\text{H}$ -NMR-Experimente an Nüssen zur Untersuchung derer Struktur auf einer Längenskala von wenigen  $\mu\text{m}$  - mm.

Pulssequenz		PFG-STE 400 MHz	RARE 200 MHz
Anzahl an Scans $N_{\text{AV}}$	[-]	8	[24; 128]
Spektrale Breite SW	[ppm]	50	-
Datenpunkte	[-]	1k	-
Wiederholzeit $t_R$	[s]	4	[1; 5]
Echozeit $\tau_e$	[ms]	-	[5; 7,3]
RARE-Faktor RF	[-]	-	[3; 12]
Anzahl der Inkremente	[-]	32	-
Diffusionszeit $\Delta$	[s]	[0,002; 0,8]	-
Gradientendauer $\delta$	[ms]	3	-
Gradientenamplitude $g$	[ $\text{Tm}^{-1}$ ]	[0,07; 15,92]	-
Field of View FOV ( $x, y$ )	[mm x mm]	-	13 x 13 15 x 15 17 x 17 20 x 20 256 x 256 512 x 512 59 x 59 66 x 66
Größe der Datenmatrix ( $x, y$ )	[px x px]	-	78 x 78 39 x 39 25 x 25
Voxelgröße ( $x, y$ )	[ $\mu\text{m}$ x $\mu\text{m}$ ]	-	[0,2; 0,5] [1; 14] [0,6; 1,2] 294 [32; 82]
Schichtdicke ( $z$ )	[mm]	-	[0,2; 0,5]
Anzahl an Schichten	[-]	-	[1; 14]
Schichtabstand	[mm]	-	[0,6; 1,2]
Temperatur $T$	[K]	294	294
Messzeit	[min]	[16; 17]	[32; 82]

Nüsse sind mehr oder weniger feststoffartig, und die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind aufgrund kurzer  $T_2^*$  wegen homonuklearer Dipol-Dipol-Wechselwirkung breit (vgl. Kapitel 3.3.3). Zur Auswertung der Diffusionsmessungen wurden die Spektren über den Bereich der chemischen Verschiebung  $\delta_c \in [0; 12]$  ppm integriert, um die Abschwächung des Gesamtsignals  $S$  durch Diffusion in einem PFG-STE-Experiment aufzuzeigen. Die Integration über den gesamten Bereich ist auch gerechtfertigt, da die Integration von Segment zu Segment identische Signalzerfälle lieferte. Die Integration über den gesamten Bereich hat den Vorteil eines besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bei gleichem Informationsgehalt. Die Krümmung des Signalzerfalls deutet auf eingeschränkte oder gehinderte Diffusion hin, die typisch für die Diffusion von Molekülen in dispersen Systemen ist, was eine Anwendung des MCPR-Ansatzes nahelegt. Mit einem MATLAB®-Skript der Pro<sup>2</sup>NMR-Gruppe, basierend auf dem MCPR-Ansatz, wurden die PFG-STE-Signalzerfälle jeweils mit den Diffusionskoeffizienten der in Oleosomen dispergierten Phase modelliert. Diese Werte wurden an extrahiertem AO ( $\langle D_{AO} \rangle = 1,01 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ), CO ( $\langle D_{CO} \rangle = 9,34 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) und HNO ( $\langle D_{HNO} \rangle = 9,28 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) bei  $T = 294 \text{ K}$  ermittelt (Kapitel 6.1.2). Für die Ergebnisdiskussion wurden die relative Häufigkeitsverteilung  $q_3$  und die Summenfunktion  $Q_3$  der monomodalen Oleosomgrößenverteilung sowie der äquivalente volumengewichtete mittlere Oleosomdurchmesser  $d_{33,\text{aq}}$  und die Verteilungsbreite  $\sigma_{\text{MCPR}}$  in Abhängigkeit von den Diffusionszeiten  $\Delta \in [0,02; 0,8] \text{ s}$  aus den Daten mittels nichtlinearer Regression des MCPR-Ansatzes extrahiert.

#### 6.4.1 Vergleich der Nussart

Für die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen wurden Mandeln aus Kalifornien, Haselnüsse aus der Türkei und Cashews aus Tansania bezogen. Diese Nussarten unterscheiden sich, abgesehen von botanischen Faktoren, wesentlich in ihrer Zusammensetzung (Tabelle 6.7) und Struktur. Bei den Untersuchungen ist vor allem der Ölgehalt interessant, der maßgeblich zum NMR-Signal beiträgt. Von den untersuchten Nüssen hat die Haselnuss den größten Ölgehalt.

Tabelle 6.7: Nährstoffzusammensetzung von Mandeln, Haselnüssen und Cashews.

Nährstoff	Mandel [146]	Haselnuss [147]	Cashew [148]
Protein [% ww <sup>-1</sup> ]	14,1 – 21,6	14,3 – 18,2	15,3
Öl / Fett [% ww <sup>-1</sup> ]	47,5 – 56,0	54,6 – 63,2	45,0
Kohlenhydrate [% ww <sup>-1</sup> ]	19,2 – 27,0	13,7 – 17,7	28,3
Wasser [% ww <sup>-1</sup> ]	3,1 – 6,5	4,6 – 6,0	2,5

Die MRI-Messungen zeigen die Grobstrukturen mit Unterschieden in der Signalintensität in den Nüssen (Abbildung 6.27).

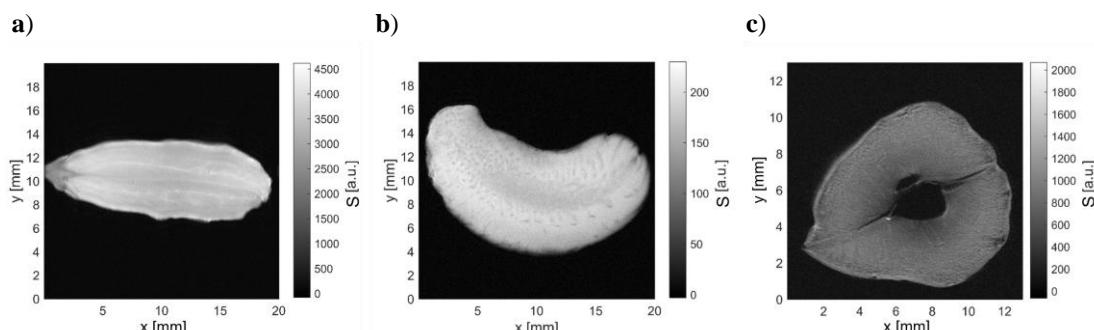


Abbildung 6.27: MRI-Messungen an verschiedenen Nüssen: **a)** Mandel mit Faserrichtung entlang der Längssachse, **b)** Cashew mit Faserrichtung radial und parallel zur Hauptachse des Kerns, **c)** Haselnuss mit radialem Faserrichtung um das Zentrum.

Die Faserstrukturen sind unterschiedlich ausgebildet. Bei der Mandel ist die Faserrichtung vorwiegend entlang der Längsachse orientiert, wohingegen bei der Haselnuss radiale Strukturen vom Zentrum ausgehend erkennbar sind. Bei der Cashew sind mehrere Faserrichtungen denkbar: sowohl Fasern radial als auch parallel zur Hauptachse des Kerns sind zu sehen. Ausgehend von der Faserstruktur ist denkbar, dass bei der Mandel ein Öltransport entlang der Fasern in der Längsrichtung zu den beiden Enden erfolgt. Bei der Haselnuss hingegen ist nach dieser Vorstellung aufgrund der radialen Faserrichtung ein Transport des Öls von Innen zur gesamten Oberfläche der Nuss zu erwarten, sodass eine größere Oberfläche für den Ölaustritt zur Verfügung stünde. MRI-Messungen an einer größeren Anzahl an Haselnüssen zeigten die nicht zu vernachlässigende natürliche Variabilität der Strukturen in den Nüssen, auch wenn diese bei optischer Betrachtung äußerlich sehr ähnlich sind (Abbildung 6.28). Variationen zeigen sich beispielsweise bei Größe und Form des zentralen Hohlraums der Haselnuss sowie bei der Ausprägung der Faserstruktur und der räumlichen Verteilung der Signalintensität und damit des Ölgehalts.

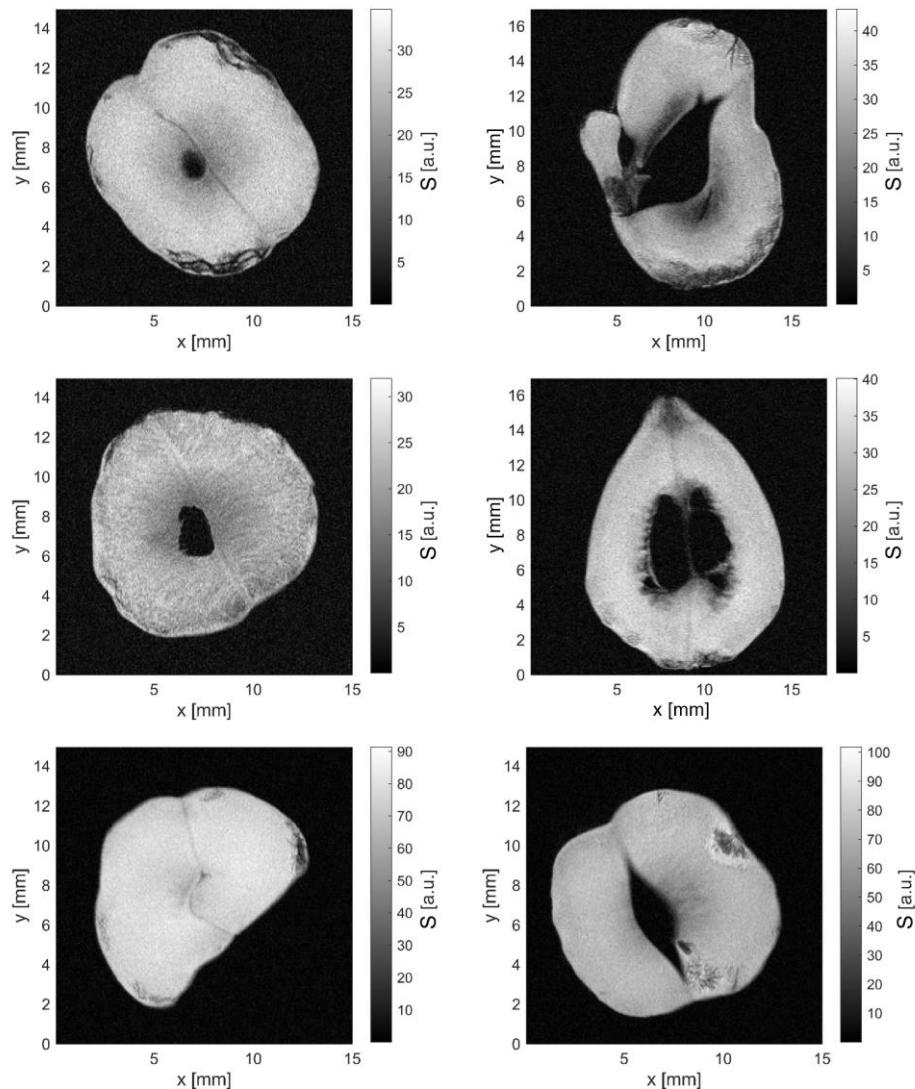


Abbildung 6.28: Die natürliche Variabilität der Haselnüsse zeigt sich in MRI-Messungen bspw. in der Form und Größe des Hohlraums sowie in der Signalintensitätsverteilung, die auf Strukturen verschiedener Dichten und Zusammensetzungen hinweist.

Diese natürliche Variabilität ist auch bei der kleineren Längenskala der Diffusion zu messen und zeigt sich erheblich in der Oleosomgrößenverteilung (Abbildung 6.29). Um die natürliche Variabilität umfassender zu untersuchen, wurden nicht nur frische Nüsse, sondern auch Nüsse in verschiedenen Alterungsstufen ( $\leq 8$  Monate Lagerung) und unter unterschiedlichen Lagerbedingungen (gekühlt, unter Ausschluss von Licht und  $O_2$  oder bei Raumtemperatur) analysiert, wobei pro Nussart  $> 50$  Nüsse gemessen wurden. Die Analyse zeigt eine erhebliche Variabilität der Parameter  $d_{33,\text{äq}}$  und  $\sigma_{\text{MCPR}}$ , insbesondere bei Cashews und Haselnüssen (Abbildung 6.29 b und c). Die natürliche Variabilität übertrifft den Einfluss von Lagerzeit und Lagerbedingungen auf die Struktur der Ölspeicher. Es zeigt sich, dass die Größe der Oleosomen sowohl zwischen verschiedenen Nüssen derselben Art als auch zwischen unterschiedlichen Nussarten extrem variiert.

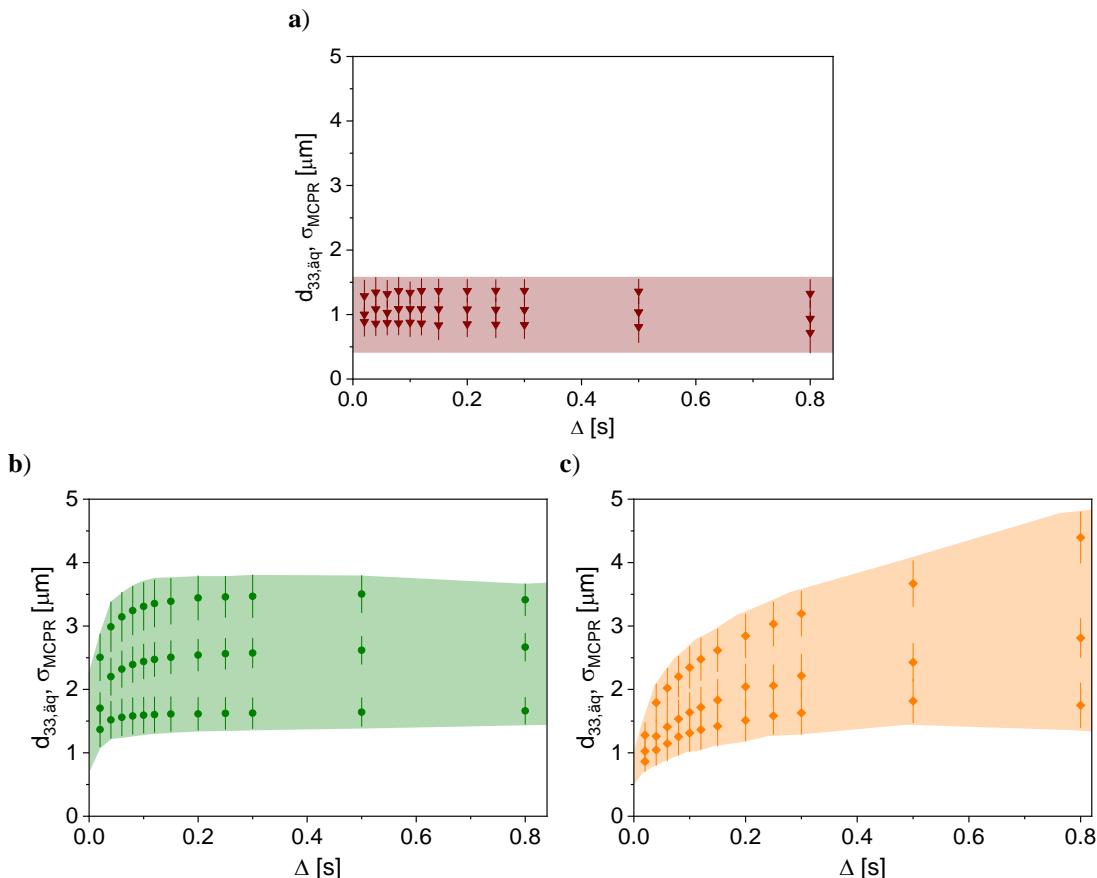


Abbildung 6.29:  $d_{33,\text{äq}}$  und  $\sigma_{\text{MCPR}}$  als Funktion von  $\Delta$  für jeweils drei exemplarische Nüsse: **a)** Mandeln ( $\blacktriangledown$ ), **b)** Haselnüsse ( $\bullet$ ) und **c)** Cashews ( $\blacklozenge$ ) aus der Modellierung der PFG-STE-Signalzerfälle mit dem MCPR-Modell (Gleichung 6.10). Für Mandeln ist  $d_{33,\text{äq}}$  konstant, wohingegen für Haselnüsse und Cashews  $d_{33,\text{äq}}$  mit  $\Delta$  zunimmt. Der farblich hinterlegte Bereich gibt jeweils die Spanne von  $d_{33,\text{äq}}$  als Folge der natürlichen Variabilität von jeweils  $> 50$  untersuchten Nüssen an.

Bei Mandeln ist  $d_{33,\text{äq}}$  unabhängig von der Diffusionszeit konstant, und die experimentellen Daten werden durch das Modell mit einer hohen Genauigkeit  $R_B^2 > 0,99$  beschrieben. Dies weist darauf hin, dass das Öl in Mandeln in Oleosomen mit einem äquivalenten mittleren volumengewichteten Durchmesser von  $d_{33,\text{äq}} \in [0,5; 1,5] \mu\text{m}$  und einer Verteilungsbreite von  $\sigma_{\text{MCPR}} \in [0,4; 1] \mu\text{m}$  eingeschlossen ist. Im Gegensatz dazu zeigt der Anstieg von  $d_{33,\text{äq}}$  mit der Diffusionszeit  $\Delta$  bei Haselnüssen und vor allem Cashews, dass bereits in der unbehandelten Nuss nicht von einer geschlossenen Speicherstruktur, in der das Öl geometrisch eingeschlossen ist, ausgegangen werden kann. Im Vergleich zu Mandeln lässt sich die Oleosomgröße

in Haselnüssen und Cashews daher kaum aus Abbildung 6.29 ableiten, obwohl die numerische Beschreibung der Signalzerfälle ebenfalls eine hohe Genauigkeit ( $R_B^2 > 0,99$ ) aufweist. Eine detailliertere Modellierung ist erforderlich, um die Struktur und Verteilung des Öls in diesen Nüssen besser zu verstehen und physikalisch sinnvoll aus den Daten abzuleiten. Die Analyse deutet darauf hin, dass in Haselnüssen und Cashews neben in Oleosomen geometrisch eingeschlossenem Öl auch Öl vorhanden ist, das sich außerhalb der Oleosomen befindet, beispielsweise in der Zelle oder allgemeiner in der umgebenden Nussmatrix (Abbildung 6.30). Dieses Öl diffundiert gehindert, da es auch durch andere Zellbestandteile wie Proteine, Stärkekörper oder Zellwände, wie sie in den REM-Bildern (vgl. Abbildung 6.26 a) zu erkennen sind, eingeschränkt wird.

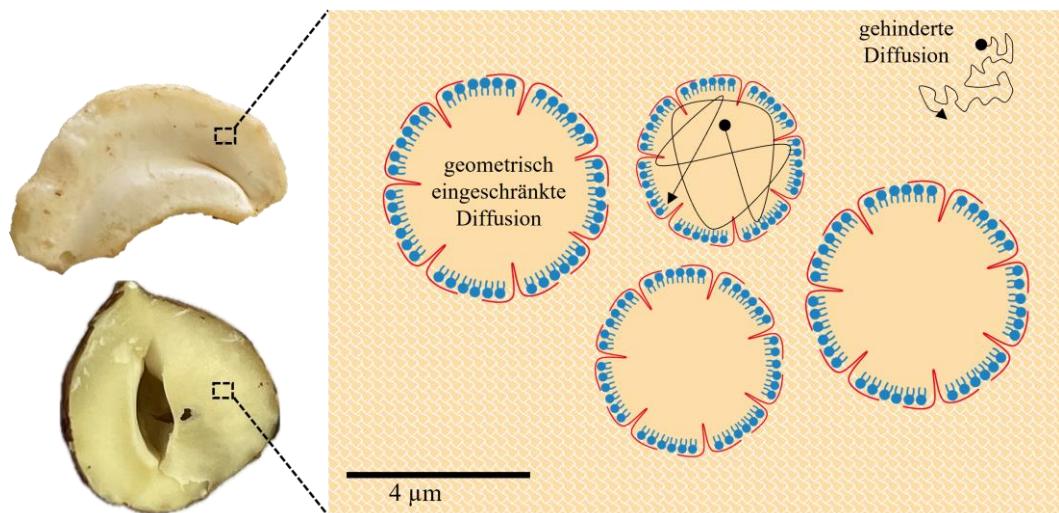


Abbildung 6.30: Modellvorstellung des Diffusionsverhaltens innerhalb einer Haselnuss und Cashew. Neben geometrisch eingeschränktem Öl in Oleosomen existiert außerhalb der Oleosomen Öl, das in der Zelle oder Nussmatrix gehindert diffundiert.

Die natürliche Variabilität in Abbildung 6.29 legt nahe, dass der Anteil des nicht geometrisch eingeschlossenen Öls zwischen Nüssen derselben Art erheblich variiert. Einige Haselnüsse und Cashews enthalten bereits vor der Verarbeitung größere Mengen an Öl, das nicht in Oleosomen eingeschlossen ist und somit zur frühzeitigen Fettreifbildung beitragen kann. Zur quantitativen Beschreibung dieses Phänomens wurde das MCPR-Modell (Gleichung 6.10) additiv um einen gehindert diffundierenden Magnetisierungsanteil erweitert, der durch eine Gamma-Verteilung (Gleichung 6.3) charakterisiert wird. Dieses Modell berücksichtigt sowohl geometrisch eingeschlossenes Öl in Oleosomen als auch gehindert diffundierendes Öl in der Nussmatrix. Die Parameter des erweiterten Modells umfassen:

- den äquivalenten mittleren volumengewichteten Oleosomdurchmesser  $d_{33,\text{aq}}$  und die Verteilungsbreite  $\sigma_{\text{MCPR}}$
- einen effektiven Diffusionskoeffizienten  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  mit zugehöriger Verteilungsbreite  $\sigma_G$ , der die Hindernisierung des Öls in der Nussmatrix beschreibt
- die jeweiligen Anteile von Öl, das in Oleosomen eingeschlossen ist ( $A_1$ ) oder gehindert in der Nussmatrix diffundiert ( $A_2$ )

Die Unabhängigkeit von  $d_{33,\text{aq}}$  von  $\Delta$  ist mit dem erweiterten MCPR-Modell für Haselnüsse und Cashews deutlich besser gegeben, wobei jeweils die Ergebnisse an Nüssen mit dem Minimum und Maximum von  $d_{33,\text{aq}}$  im Rahmen der natürlichen Variabilität angegeben werden (Abbildung 6.31). Für Haselnüsse zeigt sich ein Bereich der Oleosomdurchmesser von  $d_{33,\text{aq}} \in [1; 3] \mu\text{m}$ , für die Cashew eine größere Spanne von

$d_{33,\text{aq}} \in [1; 4] \mu\text{m}$ . Zusätzlich liefert das Modell Informationen über die Hinderung des Öls in der Nussmatrix. Der mittlere Diffusionskoeffizient für das Öl in der Nussmatrix nimmt im Vergleich zum Diffusionsverhaltens des ungehinderten Öls mit zunehmender Diffusionszeit  $\Delta$  ab, was ein Hinweis auf eine gehinderte Diffusion ist. Zudem ist  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  von HNO in der Nuss bei  $\Delta = 0,02 \text{ s}$  um einen Faktor 1,9-2,2 kleiner als  $\langle D \rangle$  des freien HNO. Bei der Cashew ist die Spanne von  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  bei  $\Delta = 0,02 \text{ s}$  deutlich größer und ist um einen Faktor von 1,1-7,2 kleiner als  $\langle D \rangle$  des freien Cashewöls, was auch auf einen Unterschied zwischen den beiden Nussarten hinweist. Der große Unterschied zu  $\langle D \rangle$  des reinen Öls spricht für dichte Strukturen in der Nuss, wobei die Variationsbreite der Strukturen bei der Cashew größer ist als bei der Haselnuss. Für die gemessenen Haselnüsse beträgt der Anteil des Öls in Oleosomen  $A_1 \in [0,57; 0,68]$ , bei Cashews hingegen  $A_1 \in [0,63; 0,77]$ . Der Anteil an Öl, der bereits gehindert außerhalb von Oleosomen diffundiert beträgt bei den Haselnüssen  $A_2 \in [0,32; 0,43]$  und Cashews  $A_2 \in [0,23; 0,37]$ .

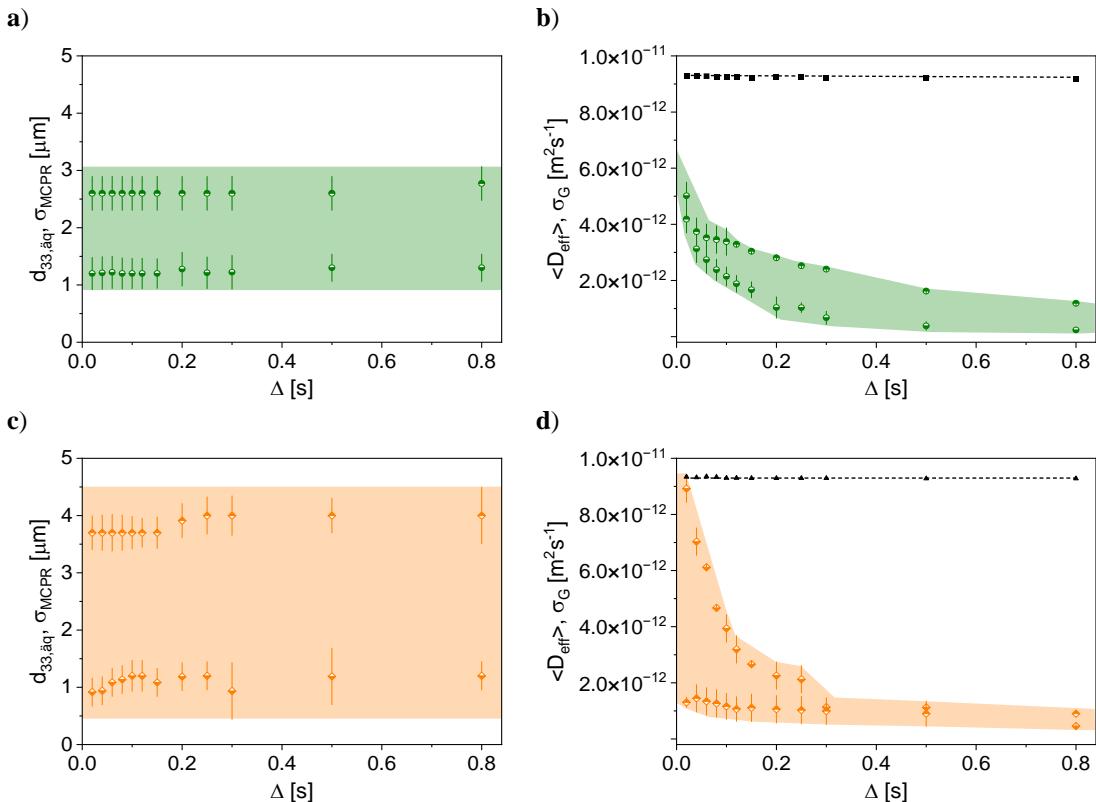


Abbildung 6.31: **a)** + **c)**  $d_{33,\text{aq}}$  und  $\sigma_{\text{MCPR}}$  und **b)** + **d)**  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  und  $\sigma_G$  als Funktion von  $\Delta$  für Haselnüsse (●) und Cashews (◆) aus der Modellierung der PFG-STE-Signalzerfälle mit dem um eine Gamma-Verteilung (Gleichung 6.3) erweiterten MCPR-Modell (Gleichung 6.10). Die Abhängigkeit von  $d_{33,\text{aq}}$  von  $\Delta$  ist deutlich kleiner als bei dem MCPR-Modell (vgl. Abbildung 6.29).  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  ist für beide Nussarten abhängig von  $\Delta$  und deutlich kleiner als  $\langle D \rangle$  der reinen Nussöle (■ bzw. ▲). Angegeben sind jeweils die Minimal- und Maximalwerte aus der Betrachtung von jeweils  $> 50$  Nüssen. Der farblich hinterlegte Bereich gibt die Spanne der natürlichen Variabilität an.

Abschließend bleibt die Frage zu beantworten, wie sich der Ölzustand und die Mobilität während der Verarbeitung verändern. Die Analyse der Ölmobilität unter verschiedenen thermischen und mechanischen Prozessbedingungen wird in den nächsten Abschnitten am Beispiel von Haselnüssen diskutiert.

### 6.4.2 Thermischer Einfluss

Haselnüsse werden aus geschmacklichen und hygienischen Gründen vor der Einarbeitung in ein Produkt geröstet. Dazu werden die Haselnüsse mit heißer Luft umströmt. Übliche Röstverfahren für Haselnüsse umfassen die Chargenröstung z. B. im Trommelröster und die kontinuierliche Bandröstung [149-151]. Für die Industrie ist es entscheidend, die Auswirkungen von Prozessparametern wie Röstzeit und -temperatur auf die Nussqualität zu kennen. Ein erweitertes Wissen über Veränderungen auf makro- und mikrostruktureller Ebene kann helfen, diese Prozessparameter besser anzupassen, um eine gleichmäßige und schonende Röstung bei minimalem Energieaufwand zu erreichen [152]. Die Temperatur und Dauer des Röstens variieren je nach Verfahren. Industrielle Röstprozesse arbeiten typischerweise bei Temperaturen von 398-473 K und Röstzeiten von 5-60 min [149, 153, 154]. Längere Röstzeiten werden bei niedrigeren Temperaturen, kürzere Zeiten bei höheren Temperaturen eingesetzt. Das Rösten verleiht der Haselnuss typische Röstaromen, eine braune Färbung und eine knackige Textur [155]. Allerdings ist bekannt, dass sich durch die Röstung die Lagerstabilität im Vergleich zur ungerösteten Nuss reduziert [149]. So wird beobachtet, dass bei gerösteten Haselnüssen vermehrt Öl austritt, was darauf hindeutet, dass die Oleosome oder hindernde Strukturen wie Zellwände während des Prozesses teilweise oder vollständig zerstört werden [141]. Hohe Temperaturen führen z.B. zur Denaturierung von Proteinen der Schutzschicht der Oleosome [141], wodurch das Öl aus den Oleosomen austreten könnte. Die mikroskopische Struktur der Haselnuss ist bislang wenig erforscht. So ist im Detail noch nicht bekannt, inwiefern die Struktur beim Rösten der Nuss verändert wird. Untersuchungen mittels Lichtmikroskopie oder REM an Schnitten zeigen, dass das Rösten zu einer Trennung der Zellwände und einer Vergrößerung des Interzellularraums führt [156].

Im Rahmen der Masterarbeit von N. Weis [157] wurden die technisch-experimentellen Grundlagen für *in situ* Messungen beim Rösten von Haselnüssen gelegt. Dazu wurde eine Apparatur konstruiert, mit der im 200 MHz-Magneten eine einzelne Haselnuss bei Temperaturen bis zu  $T = 413$  K geröstet und parallel mittels MRI während des Röstens orts- und zeitaufgelöst untersucht werden kann (Abbildung 6.32). Dazu wurde ein doppelwandiges Glasrohr mit einem Außendurchmesser von 24 mm und einem Innendurchmesser von 12,4 mm mit einer Länge von 650 mm gefertigt, das in einen MRI-Probenkopf eingeführt werden kann. Durch Vakuum zwischen den beiden Rohrwänden erfolgt eine thermische Isolation zwischen Probenraum und -kopf, um eine Beschädigung des Probenkopfs auszuschließen. Des Weiteren wird ein Flush-Gasstrom zum Schutz des Probenkopfs, der Gradienten und des Magneten vor thermischer Beanspruchung genutzt. Im Inneren des Rohrs werden eine Gasverdrängungseinheit, bestehend aus einem Aluminium- und einem Teflonrohr, positioniert, um das zu erhitzende Gasvolumen und damit die Heizleistung zu verkleinern und den Wärmeübergang hin zur Haselnuss zu optimieren. Für den Röstprozess wird eine einzelne Haselnuss in der Apparatur so befestigt, dass eine Umströmung der Nuss mit heißer Luft möglich ist, aber eine Bewegung mit Genauigkeit auf der  $\mu\text{m}$ -Skala während der Messung ausgeschlossen werden kann. Die Luft wird über einen Anschluss an der Unterseite des Glasrohrs zugeführt und mittels eines elektrischen Heizelements auf die erforderliche Temperatur erwärmt. Die Steuerung der Lufttemperatur und des Luftvolumenstroms erfolgt über eine kommerzielle Temperiereinheit (Bruker BVT 3000), wobei eine Kalibrierung der Temperatur an der Position der Nuss erforderlich ist. Oberhalb der Nuss wird die heiße Luft über einen Stopfen mit einem Schlauch aus dem Magneten herausgeführt.

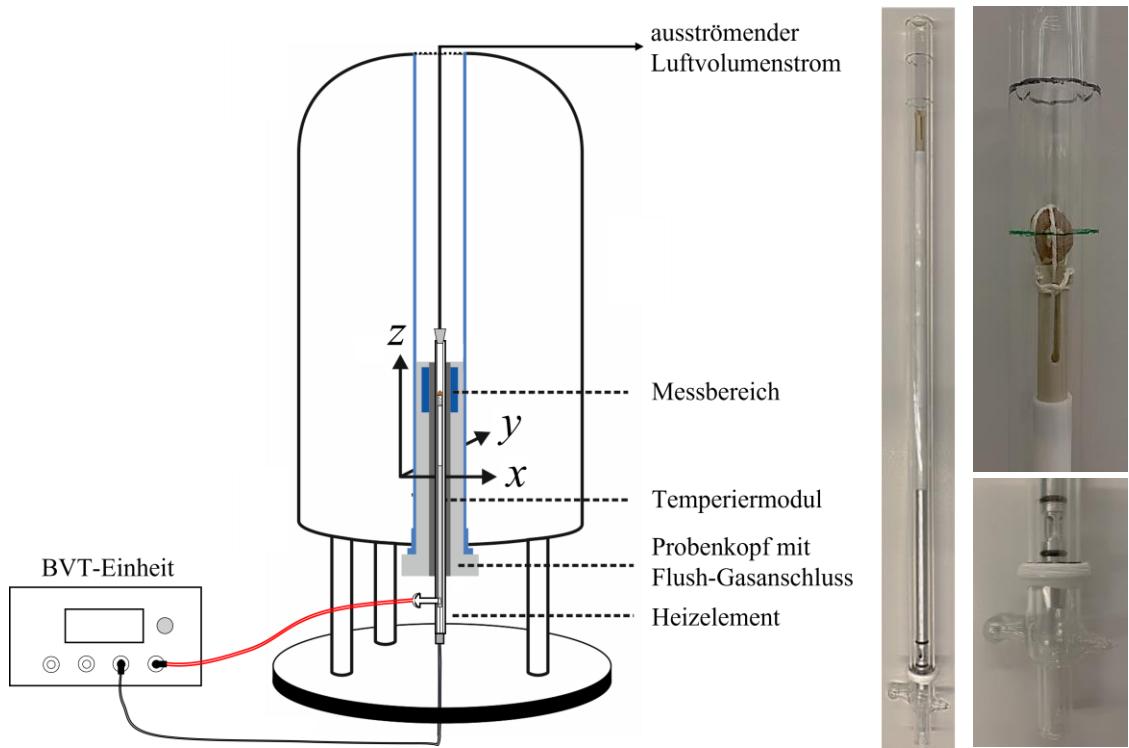


Abbildung 6.32: Schematischer Versuchsaufbau der in-situ Röstversuche an Haselnüssen im 200 MHz-Spektrometer. Die Nuss wird in einem doppelwandigen evakuierten Glasrohr befestigt, sodass eine Umströmung mit der durch das Heizelement der BVT-Einheit erwärmten Luft erfolgen kann. Die Abluft wird an der Oberseite des Magneten abgeführt.

Für die in-situ Messungen mussten die in Tabelle 6.6 aufgeführten Messparameter zu den in Tabelle 6.8 gelisteten Werten geändert werden, da das Signal-zu-Rauschverhältnis mit steigender Temperatur abnimmt: Die Erwärmung der Probe führt zu geändertem Relaxationsverhalten. Als Konsequenz ergibt sich im Bild eine andere  $T_1$ - $T_2$ -Wichtung. Da die Relaxationszeiten für eine Haselnuss im untersuchten Temperaturbereich mit steigender Temperatur größer werden, muss beispielsweise die Wiederholzeit für die gleiche Signalintensität vergrößert werden. Des Weiteren ändern sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Kernspinniveaus mit der Temperatur und somit der Besetzungsunterschied der Energieniveaus, was zu einer kleineren Gesamt magnetisierung führt (Curie-Gesetz).

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad 6.13$$

$N_\alpha$  beschreibt die Anzahl der  $^1\text{H}$ -Kernspins, die parallel zu den Magnetfeldlinien ausgerichtet sind, während  $N_\beta$  die antiparallel ausgerichteten Kernspins bezeichnet. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen ist  $\Delta E$ . Die Boltzmann-Konstante  $k_B = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  und die absolute Temperatur  $T$  beeinflussen die Besetzungswahrscheinlichkeit der Energiezustände. Mit steigender Temperatur nimmt die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung des höheren Energieniveaus  $N_\beta$  zu, wodurch die Energieniveaus gleichmäßiger besetzt werden. Dies verkleinert den relativen Besetzungsunterschied. Da die Signalamplitude des NMR-Signals proportional zur Besetzungs differenz ist, führt eine Temperaturerhöhung zu einer kleineren Magnetisierung und damit zu einer kleineren Signalintensität [51]. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass der Probenkopf trotz Isolationsmaßnahmen erwärmt wird, wodurch die Güte des

Schwingkreises abnimmt [158]. Die für die Röstversuche optimierten MRI-Parameter sind in Tabelle 6.8 aufgeführt.

Tabelle 6.8: MRI-Parameter für die Röstversuche an Haselnüssen bei 200 MHz.

Pulssequenz	RARE
Anzahl an Scans $N_{AV}$	[ $-$ ] 24
Wiederholzeit $t_R$	[s] 5
Echozeit $\tau_e$	[ms] 6
RARE-Faktor RF	[ $-$ ] 12
Field of View FOV ( $x, y$ )	[mm x mm] 15 x 15
Größe der Datenmatrix ( $x, y$ )	[px x px] 256 x 256
Voxelgröße ( $x, y$ )	[ $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$ ] 58 x 58
Schichtdicke ( $z$ )	[mm] 0,5
Anzahl an Schichten	[ $-$ ] 7
Schichtabstand	[mm] 1,2
Temperatur $T$	[K] [294; 413]
Messzeit	[min] 32

Durch Messungen mehrerer coronaler oder sagittaler Schichten mit den optimierten Parametern lassen sich unter Verwendung der neu entwickelten Apparatur Strukturänderungen während des Röstprozesses in-situ messen und analysieren. Eine exemplarisch ausgewählte Haselnuss zeigte im ungerösteten Zustand eine nicht einheitliche Struktur (Abbildung 6.33 a). Durch die Temperierung verändert sich die Struktur. Kleine Risse am linken und rechten Rand der Nuss sind entstanden, und der Spalt in der Mitte der Nuss hat sich vergrößert (Abbildung 6.33 b). Im Differenzbild werden die Veränderungen noch direkter sichtbar (Abbildung 6.33 c).

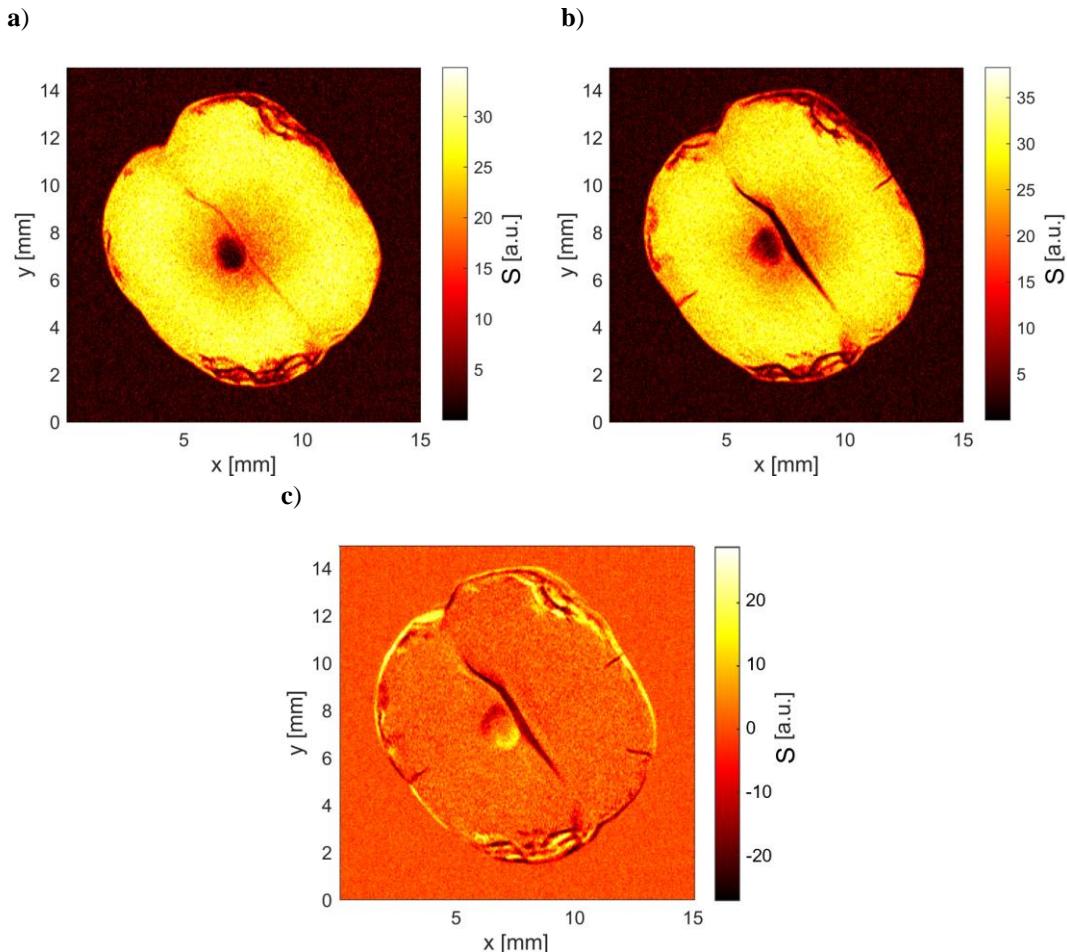


Abbildung 6.33: Eine Haselnuss **a)** vor und **b)** nach dem Rösten, gemessen mit den optimierten MRI-Parametern (Tabelle 6.8) in der neu entwickelten Apparatur. **c)** Differenzbild aus **a)** und **b)** zur Verdeutlichung der Änderungen.

Neben den Veränderungen auf der Skala von ca.  $100 \mu\text{m}$  beim Rösten wurden auch die mikroskopischen Veränderungen mittels PFG-STE-NMR untersucht. Die dafür verwendeten Haselnüsse stammten aus Italien und wurden in einem vortemperierten Ofen mit statischer Ober- und Unterhitze bei  $435 \text{ K}$  über  $25 \text{ min}$  geröstet, um die Auswirkungen der Hitze auf die Struktur der Oleosome zu untersuchen. Es wurden sowohl zylindrische Stücke ungerösteter als auch gerösteter Haselnüsse (Durchmesser:  $4 \text{ mm}$ ) untersucht, um den Einfluss der thermischen Behandlung auf die Mikrostruktur durch Diffusion zu analysieren. Die PFG-STE-Signalzerfälle der Haselnüsse und HNO werden verglichen (Abbildung 6.34).

Die Krümmung des PFG-STE-Signalzerfalls ist bei ungerösteten Nüssen größer als bei gerösteten Nüssen. Die Diffusion in gerösteten Haselnüssen ist deutlich schneller als in ungerösteten Haselnüssen aber immer noch langsamer als bei HNO. Die Veränderungen in den Signalverläufen deuten auf eine Veränderung der intrinsischen Struktur der Haselnuss während des Röstens hin, die das Öl in seiner Diffusion nach dem Rösten weniger hindert oder einschränkt. Zur Beschreibung der PFG-STE-Signalzerfälle der gerösteten Haselnüsse ist die Erweiterung um eine Gamma-Verteilung des MCPR-Ansatzes unabdingbar.

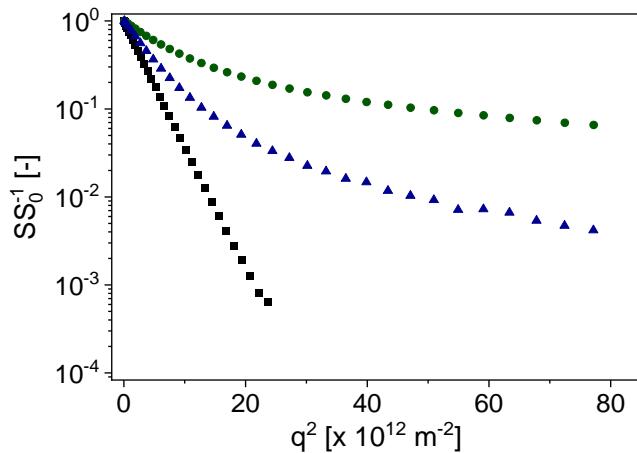


Abbildung 6.34: PFG-STE-Signalzerfälle von HNO (■) und 4 mm großen Stücken einer ungerösteten Haselnuss (●) sowie einer gerösteten Haselnuss (▲) mit  $\Delta = 0,04$  s, normiert auf die jeweilige Signalamplitude bei  $g = 0,07 \text{ Tm}^{-1}$ . Die Signalzerfälle der Haselnüsse sind in der halblogarithmischen Auftragung im Vergleich zu HNO gekrümmt, was auf Einschränkung und Hinderung der Diffusion hinweist. Die Diffusion in gerösteten Haselnüssen ist dabei deutlich schneller als in ungerösteten.

Im kombinierten Modell sind  $d_{33,\text{aq}}$  und  $\sigma_{\text{MCPR}}$  als Funktion von  $\Delta$  für die ungeröstete und die geröstete Haselnuss konstant (Abbildung 6.35). Mit  $d_{33,\text{aq}} = 2 \mu\text{m}$  sind die Durchmesser der Oleosome in ungerösteten Haselnüssen kleiner als die Kompartimente in der gerösteten Haselnuss ( $d_{33,\text{aq}} = 7,5 \mu\text{m}$ ). Durch das Rösten werden die Kompartimente vergrößert, in denen das Öl geometrisch eingeschränkt diffundieren kann. Dieser Anteil des Öls beträgt bei beiden Haselnüssen etwa  $A_1 = 0,89$ . Weiterhin ist  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  des Öls in gerösteten Haselnüssen um einen Faktor 2 größer als in ungerösteten Haselnüssen, aber dennoch um einen Faktor 6 kleiner als von reinem HNO. Die  $\Delta$ -Abhängigkeit von  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  bleibt durch das Rösten bestehen. Die Diffusion ist durch Stärkekörper, Proteine oder Zellwände in der Zelle oder extrazellulär weiterhin gehindert, allerdings ist die Hinderung weniger ausgeprägt als in einer ungerösteten Haselnuss. Das Tortositätsmodell (Kapitel 6.2.2, Gleichung 6.6) ergibt  $\tau_{\text{tort}} = 15$  für geröstete Haselnüsse verglichen mit  $\tau_{\text{tort}} = 50$  für ungeröstete Haselnüsse.

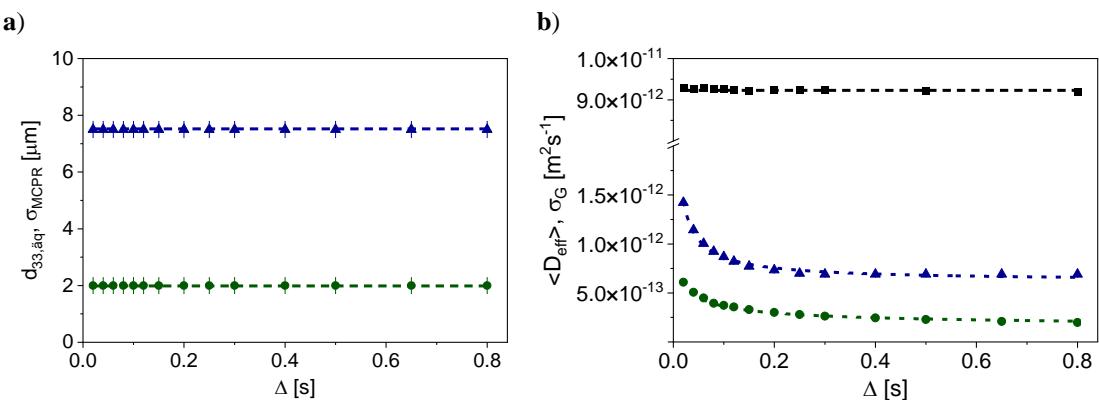


Abbildung 6.35: a)  $d_{33,\text{aq}}$  und  $\sigma_{\text{MCPR}}$  und b)  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  und  $\sigma_G$  als Funktion von  $\Delta$  für die ungeröstete (●) und geröstete (▲) Haselnuss, modelliert mit dem kombinierten MCPR-Ansatz mit einer Gamma-Verteilung (Gleichung 6.3 und 6.10).  $d_{33,\text{aq}}$  zeigen keine Abhängigkeit von  $\Delta$ .  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  nimmt mit zunehmendem  $\Delta$  ab – ein Zeichen für gehinderte Diffusion. Die Werte sind für geröstete Haselnüsse größer als für ungeröstete. Der Anteil des geometrisch eingeschränkten Öls beträgt für beide Haselnüsse ca.  $A_1 = 0,89$ .

In einer ungerösteten Haselnuss sind - verglichen mit einer gerösteten Haselnuss - deutlich mehr Strukturen erhalten, die das Öl in der Diffusion hindern, bzw. nach dem Tortuositätsmodell (Gleichung 6.6) zwingen, einen Umweg zu gehen. Die Anteile des geometrisch in Oleosomen eingeschränkten Öls und des Öls außerhalb der Oleosome mit gehinderter Diffusion bleiben durch das Rösten nahezu unverändert. Vielmehr ändern sich die Strukturen des zytoplasmatischen Netzwerks, die zur Hinderung beitragen sowie die Größe der Oleosome. Diese Ergebnisse lassen sich auch mit Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Aufnahmen (Abbildung 6.36) und Literaturangaben bestätigen: Die Struktur, in der die Diffusion gehindert wird, wird durch das Rösten weniger dicht und offener. Es ist bekannt, dass das Rösten zu einer höheren Mikroporosität und zum Aufbrechen von Zellwänden, u.a. als Folge des Wasserverlustes während der Hitzeinwirkung führen kann [159-161]. Darüber hinaus werden das endoplasmatische Netzwerk und die darin enthaltenen Oleosome durch das Rösten zerstört. Dies führt zu größeren interzellulären Räumen. Die Proteinkörper können in Abhängigkeit von den Röstparametern ebenfalls anschwellen oder sich verformen, und die Zellen können vergrößert und unregelmäßig geformt sein [156].

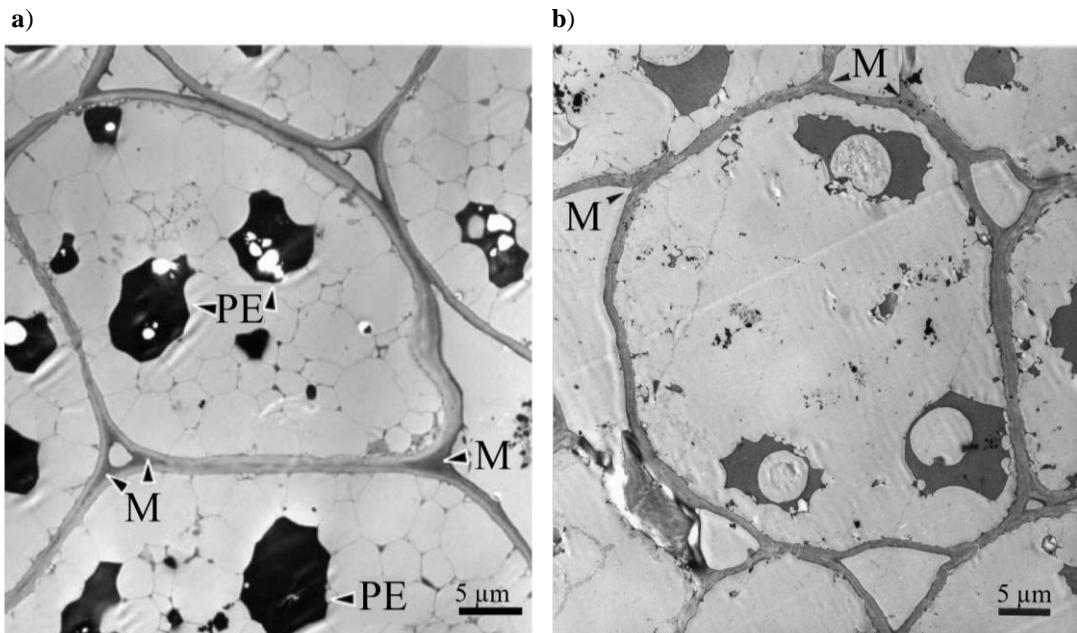


Abbildung 6.36: TEM-Aufnahmen einer **a)** ungerösteten und **b)** gerösteten Haselnuss [149]. In der ungerösteten Haselnuss ist das endoplasmatische Netzwerk weitgehend intakt: Die Proteinkörper (PE) weisen eine polygonale Form auf, und die Mittellamellen (M) zwischen den Zellwänden sind gut ausgebildet. Es wird deutlich, dass die Strukturen durch das Rösten weniger dicht werden. Das endoplasmatische Netzwerk ist nahezu zerstört, die Struktur der Mittellamelle ist verändert.

### 6.4.3 Mechanischer Einfluss

Zusätzlich zu den Auswirkungen der thermischen Behandlung wurde auch der Einfluss der mechanischen Behandlung untersucht. Bei der Nusspastenherstellung erfolgt die Zerkleinerung der Nüsse typischerweise in mehreren Prozessschritten, bspw. durch Walzen oder Schreddern. Durch Zerkleinern von Nüssen wird Öl freigesetzt. Gleichzeitig wird die Oberfläche der Nusspartikel größer. Ungeröstete und geröstete Haselnüsse wurden in drei Zerkleinerungsstufen zerkleinert ( $< 0,8 \text{ mm}$ ,  $0,8 - 1,25 \text{ mm}$  und  $> 1,25 \text{ mm}$ ) und mit den 4 mm großen Stücken verglichen. Die Signalzerfälle wurden mit dem erweiterten Modell des MCPR-Ansatzes und einer Gamma-Verteilung modelliert (Gleichung 6.3 und 6.10), um die Oleosomgrößenverteilungen (Abbildung 6.37 a und b) und die Gamma-Verteilungen der Diffusionskoeffizienten in gehinderter

Umgebung (Abbildung 6.37 c und d) zu bestimmen und den Einfluss der mechanischen Beanspruchung zu analysieren.

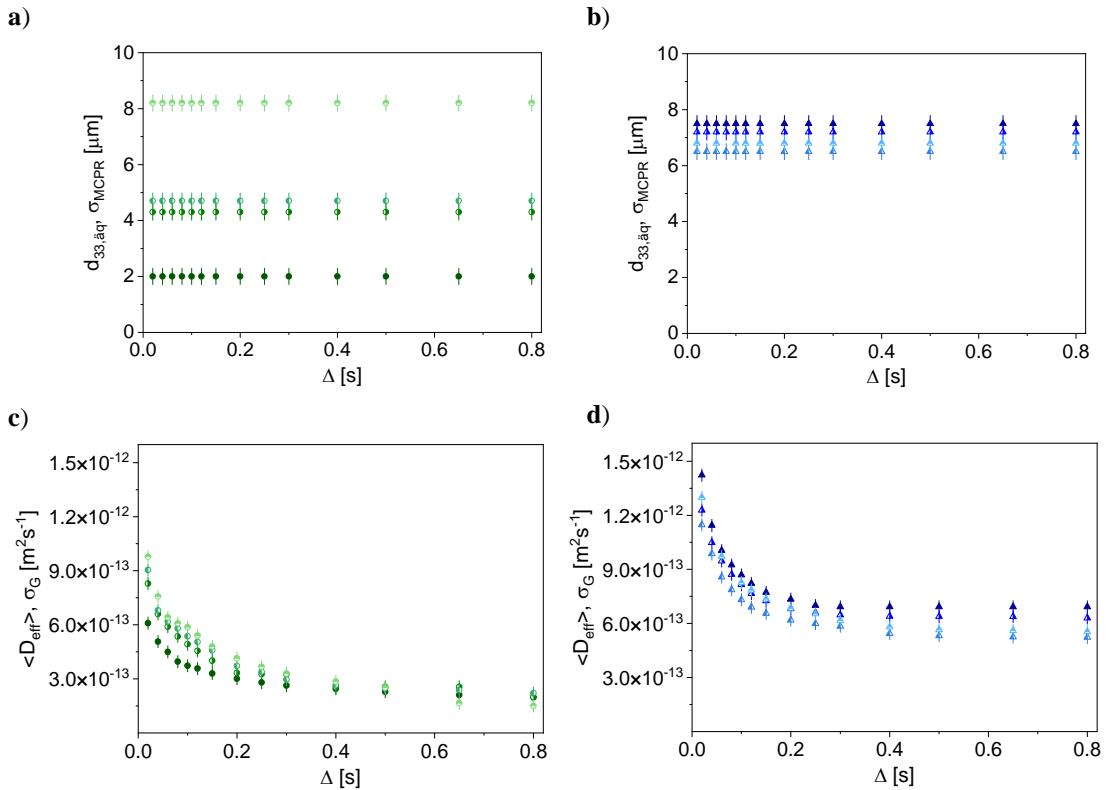


Abbildung 6.37: Kombiniertes Modell, bestehend aus dem MCPR-Ansatz und der Gamma-Verteilung (Gleichung 6.3 und 6.10) angewandt auf die PFG-STE Diffusionsmessungen von zerkleinerten Haselnüssen:  $d_{33,\text{aq}}$  und  $\sigma_{\text{MCPR}}$  als Funktion von  $\Delta$  für die **a)** ungeröstete Haselnuss (●)(○)(○)(○) und **b)** geröstete Haselnuss (▲)(△)(△)(△), jeweils mit den 4 mm großen Stückchen und drei Zerkleinerungsstufen (zunehmende Zerkleinerung von dunklen zu hellen Farben). Die Zerkleinerungsstufe hat einen deutlichen Einfluss auf  $d_{33,\text{aq}}$  der ungerösteten, aber nicht der gerösteten Haselnuss.  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  und  $\sigma_G$  als Funktion von  $\Delta$  für **c)** die ungeröstete Haselnuss und **d)** die geröstete Haselnuss.  $\langle D_{\text{eff},\text{geröstete Haselnuss}} \rangle$  ist größer als  $\langle D_{\text{eff},\text{ungeröstete Haselnuss}} \rangle$ . Der Anteil des Öls mit gehinderter Diffusion beträgt für die ungerösteten Haselnüsse  $A_2 = 0,11$  unabhängig von der Zerkleinerungsstufe. Hingegen nimmt dieser Anteil in gerösteten Haselnüssen mit zunehmender Zerkleinerung von  $A_2 = 0,11$  auf  $A_2 = 0,16$  zu.

Die Zerkleinerungsstufe hat einen deutlichen Einfluss auf  $d_{33,\text{aq}}$  der ungerösteten Haselnuss (Abbildung 6.37 a). Weiteres Zerkleinern führt zu größeren  $d_{33,\text{aq}}$ . Im Gegensatz dazu gibt es bei der gerösteten Haselnuss keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen der mechanischen Behandlung und  $d_{33,\text{aq}}$  (Abbildung 6.37 b). Für alle Zerkleinerungsstufen ist  $d_{33,\text{aq}}$  bei gerösteten Haselnüssen ähnlich groß.  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  ist für die ungeröstete Haselnuss um den Faktor 1,5 kleiner als für die geröstete (Abbildung 6.37 c und d). Bei den ungerösteten Haselnüssen beträgt der Anteil der Fraktion mit gehinderter Diffusion  $A_2 = 0,11$ , unabhängig von der Zerkleinerungsstufe. Die Diffusionsmechanismen in gerösteten Haselnüssen ändern sich nicht mit dem Zerkleinerungsgrad, aber die Anteile der beiden Beiträge ändern sich. Der Anteil des gehinderten Öls, der durch eine Gamma-Verteilung beschrieben wird, steigt durch die Zerkleinerung von  $A_2 = 0,11$  auf  $A_2 = 0,16$ . Dies gilt auch für die feinste Zerkleinerungsstufe, die zu Mus führte.

Die Erkenntnisse aus den Diffusionsmessungen über den Einfluss der mechanischen Zerkleinerung lassen sich mit der Vergrößerung der Restriktionsgeometrien [156] durch das Rösten der Nüsse erklären (vgl. Kapitel 6.4.2): In ungerösteten Haselnüssen ist die natürliche Struktur vor der mechanischen Behandlung intakt, und die Veränderung der Struktur ist nur eine Funktion der Zerkleinerungsstufen. Durch das Zerkleinern werden die Oleosome teilweise zerstört, so dass sich größere Ölkompartimente bilden, die möglicherweise zusammenfließen. Die Diffusion des Öls scheint dennoch geometrisch eingeschränkt zu sein. Bei gerösteten Haselnüssen hat die Zerkleinerung hingegen keine weiteren Auswirkungen auf die Öldiffusion auf der  $\mu\text{m}$ -Ebene, da durch den vorangegangenen Röstprozess Strukturen bzw. Zwischenräume in der Nuss soweit vergrößert wurden, dass eine zusätzliche Zerkleinerung der Nuss zu keinen weiteren Veränderungen des Diffusionsverhaltens des Öls in der Nuss auf der betrachteten Längenskala führt, jedoch zu Unterschieden in den Anteilen. Das erweiterte Modell erlaubt es, alle untersuchten Fälle in der Haselnuss physikalisch sinnvoll zu modellieren und die Zustände der Haselnüsse direkt miteinander zu vergleichen, so dass die Auswirkungen der thermischen und mechanischen Behandlung direkt sichtbar werden.

#### 6.4.4 Zusammenfassung der Ölmobilität in Nüssen

Die Kombination aus MRI und PFG-STE Messungen deckt die Längenskalen von einigen  $100\ \mu\text{m}$  und einigen mm ab. Vor allem die PFG-STE eignet sich zur Erkundung der für die Ölmobilität relevanten  $\mu\text{m}$ -Strukturen in der Nuss. In Nüssen ist das Öl normalerweise in kugelförmigen Oleosomen gespeichert. Die Analyse des Diffusionsverhaltens des Öls ist die Grundlage für die Bestimmung der Größe dieser lipidhaltigen Organellen. Der Ansatz, der üblicherweise für die Analyse der Tröpfchengröße in Emulsionen verwendet wird, ist direkt auf Mandeln übertragbar. Im Gegensatz dazu benötigte das Modell eine Erweiterung um einen zweiten Beitrag, der durch eine Gamma-Verteilung beschrieben wird, um die Daten bei Haselnüssen und Cashews konsistent zu beschreiben. Öl in Haselnüssen und Cashews wird sowohl in Form von Oleosomen als auch in offenen Strukturen gespeichert. Dort wird die Diffusion durch andere Bestandteile der Haselnuss und Cashews wie Zellwände und Organellen gehindert. Rösten und Zerkleinern führen zu einer noch offeneren Struktur. Der mittlere volumenbezogene Oleosomdurchmesser für verarbeitete Haselnüsse ist bis zu viermal größer als bei einer unbehandelten Haselnuss. Die Untersuchungen zeigen das Potenzial der quasi zerstörungsfreien Messung von Nüssen mittels PFG-STE, die die Strukturierung des Ölsvorkommens auf der  $\mu\text{m}$ -Skala in Haselnüssen vor und nach der thermischen und mechanischen Behandlung aufzeigt. Die Kenntnis des Ölzustands der Nüsse kann einen wertvollen Baustein in der Eingangswarenkontrolle im industriellen Umfeld darstellen. Die Methode könnte ebenso für die in-situ Überwachung auch während der Nussverarbeitung eingesetzt werden. Sowohl der Ölgehalt als auch seine Verteilung in Oleosomen oder hinderlichen Strukturen werden durch diese Messungen zugänglich, und die Qualität der Nüsse kann perspektivisch hinsichtlich ihres Ölstatus überwacht werden.

### 6.5 Ölmobilität in Saccharose-in-Öl-Dispersionen

Neben (halb)festen Strukturen wie Fetten oder Wachsen wird vermutet, dass auch feste Partikel wie Saccharose die Mobilität von flüssigen Ölen reduzieren, möglicherweise durch Sorption oder physikalischen Einschluss. Bisher ist wenig über die Mechanismen und Einflussfaktoren der Ölimmobilisierung durch Saccharosepartikel mit unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften bekannt. Es wird davon ausgegangen, dass die Ölimmobilisierung einerseits von den Saccharoseeigenschaften (wie Partikelgröße, Morphologie und Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Oberfläche) und andererseits von der TAG-Zusammensetzung der Lebensmittelöle beeinflusst wird.

So wird beispielsweise diskutiert, ob kleinere oder größere Saccharosepartikel einen größeren Einfluss auf die Ölmobilität haben. Es wird argumentiert, dass kleinere Saccharosepartikel eine größere spezifische Oberfläche haben, was zu einer größeren Anzahl von „ÖladSORPTIONSstellen“ führt [162]. Im Widerspruch

dazu stehen Erkenntnisse, die zeigten, dass größere Saccharosepartikel mehr CB immobilisieren als kleinere, mit der Interpretation, dass größere Hohlräume zwischen den Saccharosepartikeln für den Einschluss von CB zur Verfügung stehen [163].

Die Porosität ist ein Maß für die Hohlräume in einem Material und steht oft in umgekehrter Beziehung zu dessen Dichte. Je kleiner die Dichte und je größer die Porosität eines Feststoffs ist, desto mehr Öl kann aufgrund von mehr oder größeren Hohlräumen aufgenommen werden [164]. Dabei ist zu beachten, dass die Poren einerseits groß genug sein müssen, damit TAGs mit einem Durchmesser von etwa 1,5-2 nm in ihnen Platz finden und andererseits klein genug sein müssen, dass die TAGs aufgrund ihrer Mobilität über signifikante Zeit in der Pore zu finden sind. Darüber hinaus spielt nicht nur die Mikroporosität der Partikel selbst eine Rolle, sondern auch das Hohlraumvolumen und seine Verteilung in einem Bett aus festen Partikeln wie einer Saccharose-Schüttung. Das Hohlraumvolumen wird durch das Packungsvermögen der Partikel bestimmt, das wiederum von der Partikelform, Größenverteilung und Packungsanordnung beeinflusst wird.

Neben geometrischen Parametern sind auch chemische Wechselwirkungen zwischen Öl molekülen und Saccharosemolekülen denkbar. Die Adsorption von Öl molekülen hängt mit der Polarität der Oberfläche eines Sorptionsmittels zusammen [165, 166]. Da Saccharosemoleküle polar (hydrophil) sind, interagieren sie nur schwach mit unpolaren Öl molekülen, hauptsächlich also durch van der Waals-Kräfte [164, 167]. Molekular gesehen, neigen Saccharosepartikel in ölkontinuierlichen Dispersionen zur Agglomeration, um den Kontakt mit dem unpolaren Öl zu minimieren. Dies führt zu Hohlräumen, in denen die Öl moleküle möglicherweise eingeschlossen werden können [168].

Zur Untersuchung dieser Phänomene wurden Saccharose-in-Öl-Dispersionen aus vier raffinierten Ölen (MCT-CNO, PNO, RSO und SFO) und vier Saccharoseproben (Saccharose in Pulverform (PS), granulierte feine (GFS) und grobe (GCS) Saccharose und Zuckerwatte (CC)) von H. Schacht (Fraunhofer IVV, Freising) hergestellt. Die Öle unterschieden sich in ihrer FS-Zusammensetzung, ihrer Viskosität und ihrem Diffusionskoeffizienten (Kapitel 6.1.2), während die Saccharoseproben sich in ihrer BET-Oberfläche, Partikelgröße und Morphologie unterschieden. Um den Einfluss dieser Eigenschaften auf die Ölimmobilisierung zu untersuchen, wurde die Öl mobility auf makroskopischer und mikroskopischer Längenskala mittels verschiedener Methoden gemessen [169]. Eine dieser Methoden war die  $^1\text{H}$ -PFG-STE-NMR, um Öldiffusion in den Saccharose-in-Öl-Dispersionen auf mikroskopischer Ebene mit Fokus auf dem Einfluss der Partikel- und Zwickelgröße in der Zuckerschüttung zu untersuchen. Die Diffusionsexperimente wurden bei 294 K mit einem 400 MHz-Spektrometer (Avance Neo WB ultrashield, Bruker BioSpin GmbH & Co. KG, Deutschland) durchgeführt, das mit einem 5-mm-DiffBB-Probenkopf ausgestattet war. Die wichtigsten experimentellen Parameter der PFG-STE-Sequenz sind in Tabelle 6.9 zusammengefasst.

Tabelle 6.9: Akquisitionsparameter zur Untersuchung der Öldiffusion in Saccharose-in-Öl-Dispersionen bei 400 MHz.

Pulssequenz	PFG-STE	
Anzahl an Scans $N_{AV}$	[ $\cdot$ ]	8
Spektrale Breite SW	[ppm]	25
Datenpunkte	[ $\cdot$ ]	8k
Wiederholzeit $t_R$	[s]	2
Anzahl der Inkremente	[ $\cdot$ ]	32
Diffusionszeit $\Delta$	[s]	[0,02; 0,4]
Gradientendauer $\delta$	[ms]	2,5
Gradientenamplitude $g$	[ $\text{Tm}^{-1}$ ]	[0,38; 12]
Temperatur $T$	[K]	294
Messzeit	[min]	8

SFO dient als Beispiel, um die Öldiffusion in Saccharose-in-Öl-Dispersionen auf einer mikroskopischen Längenskala zu demonstrieren (Abbildung 6.38). Im Gegensatz zu den reinen Ölen (Kapitel 6.1.2) wurden die Daten aus den Gesamtintegralen der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren über den bimodalen Gamma-Verteilungsansatz modelliert (Gleichung 6.3). Zwei mittlere effektive Diffusionskoeffizienten  $\langle D_{\text{eff},1} \rangle$  (Abbildung 6.38 a) und  $\langle D_{\text{eff},2} \rangle$  (Abbildung 6.38 b) und ihre Verteilungsbreiten  $\sigma_{\text{G},1}$  und  $\sigma_{\text{G},2}$  sind erforderlich, um die Signalzerfälle in PFG-Experimenten von SFO in den Dispersionen ausreichend gut zu beschreiben: Eine Fraktion  $A_1$  (Abbildung 6.38 c) von SFO, die schneller diffundiert ( $\langle D_{\text{eff},1} \rangle \in [0,6; 1,1] \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) und eine Fraktion  $A_2$  (Abbildung 6.38 d), die langsamer diffundiert ( $\langle D_{\text{eff},2} \rangle \in [0,9; 9,0] \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ). Im Gegensatz zu den Saccharose-in-Öl-Dispersionen mit GCS, GFS und CC ( $A_1 \approx 0,65$ ) liegt  $A_1$  in Dispersionen mit PS ( $A_1 \approx 0,47$ ) in der gleichen Größenordnung wie  $A_2$  ( $A_2 \approx 0,53$ ).

$\langle D_{\text{eff},1} \rangle$  und  $\langle D_{\text{eff},2} \rangle$  nehmen mit zunehmendem  $\Delta$  ab, was wieder auf geometrische Hinderung der Diffusion in den Dispersionen hindeutet (vgl. Kapitel 6.2.2). Die Abnahme mit zunehmendem  $\Delta$  ist für  $\langle D_{\text{eff},2} \rangle$  größer als für  $\langle D_{\text{eff},1} \rangle$ , wiederum insbesondere für PS. In Saccharose-in-Öl-Dispersionen mit CC ist die Abnahme mit zunehmendem  $\Delta$  am kleinsten, was auf ein kleineres geometrisches Hindernis in CC + SFO im Vergleich zu den anderen Kombinationen auf mikroskopischer Ebene hindeutet. Die Einstein-Smoluchowski-Gleichung für den 1D-Fall (Gleichung 3.20), die von  $\Delta$  und  $\langle D_{\text{eff},i} \rangle$  abhängt, wurde zur Berechnung von  $z_{\text{m},i}$  der Öl moleküle verwendet.  $z_{\text{m},i}$  ist in Saccharose-in-Öl-Dispersionen mit CC für alle gemessenen  $\Delta$  am größten und mit PS am kleinsten (Abbildung 6.38 e und f). In Analogie zu den Ergebnissen der Oleogele (vgl. Kapitel 6.2.2) kann der langsam diffundierende Anteil ( $A_2, \langle D_{\text{eff},2} \rangle$ ) Öl molekülen in der Nähe der Saccharoseoberflächen zugeschrieben werden, mit kleinen Wechselwirkungen wie Adsorption. Der schneller diffundierende Anteil ( $A_1, \langle D_{\text{eff},1} \rangle$ ) beschreibt hingegen Öl moleküle in quasi freien Umgebungen in großen Abständen von den Partikeloberflächen mit einer weniger ausgeprägten  $\Delta$ -Abhängigkeit. Diese Interpretation wird durch die Tatsache gestützt, dass das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen für PS das größte unter den untersuchten Dispersionen ist und somit mehr „Öl-Adsorptionsstellen“ und Hinderungsstellen vorhanden sind.

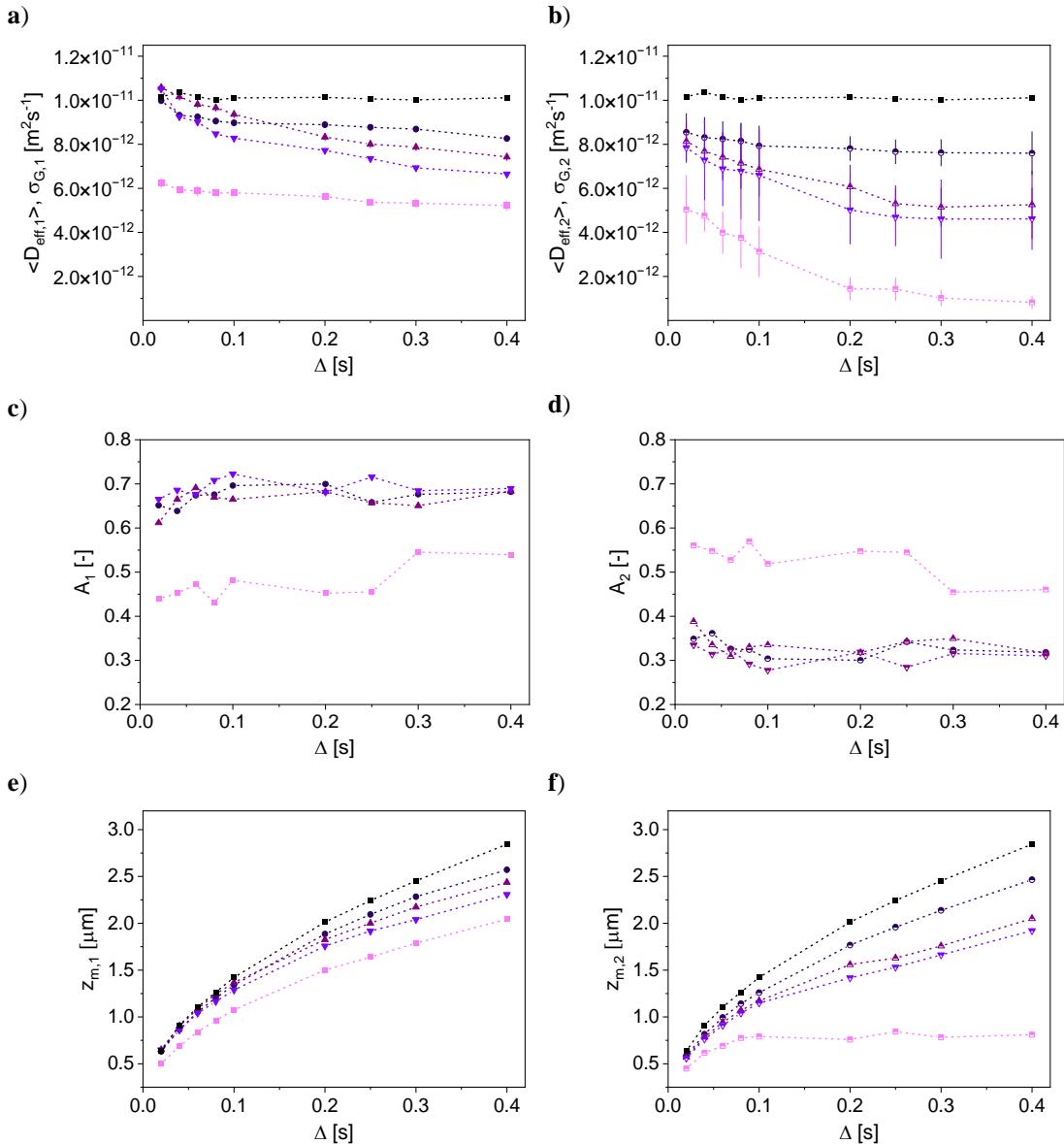


Abbildung 6.38: SFO-Diffusion in SaccharosedisperSSIONen aus CC (●), GCS (▲), GFS (▼), und PS (■) und als Referenz in SFO (■); **a)**  $\langle D_{\text{eff},1} \rangle$  und **b)**  $\langle D_{\text{eff},2} \rangle$  mit  $\sigma_{G,1}$  bzw.  $\sigma_{G,2}$  (vertikale Linien), **c)**  $A_1$  und **d)**  $A_2$ , und **e)**  $z_{m,1}$  und **f)**  $z_{m,2}$  als Funktion von  $\Delta$ .  $\langle D_{\text{eff},i} \rangle$  nimmt mit zunehmendem  $\Delta$  ab.

Oft führt auch eine geometrische Einschränkung des Diffusionsweges zu einer Verkleinerung des Diffusionskoeffizienten. Daher wurde im Folgenden versucht, das Zwickelvolumen zwischen den Saccharose-Partikeln durch Annahme einer kugelförmigen Geometrie abzuschätzen (Abbildung 6.39), um so Informationen über die Längenskalen der dispergierten Systeme zu erhalten. Diese grobe Annahme ermöglicht dann die Anwendung des MCPR-Ansatzes (Gleichung 6.10), der normalerweise zur Bestimmung der Tröpfchengrößeverteilung in Emulsionen verwendet wird und bereits für die Untersuchungen zum physikalischen Einschluss in mikroverkapseltem Öl (Kapitel 6.3) und Oleosomen in Haselnüssen (Kapitel 6.4) genutzt wurde. Die Abhängigkeit von  $d_{33,\text{aq}}$  von  $\Delta$  ist auch hier ein Maß dafür, wie gut das Modell für die Größenbestimmung der mit Öl gefüllten Zwickel in Saccharose-in-Öl-Dispersionen verwendet werden kann. Es gibt Aufschluss über die geometrische Einschränkung des Öls durch die Saccharosepartikel. Ist

$d_{33,\text{aq}}$  unabhängig von  $\Delta$ , beschreibt das Modell die Restriktion in geschlossenen Poren zwischen den Partikeln gut, im umgekehrten Fall sind diese  $\mu\text{m}$ -skaligen Poren entweder verbunden (offene Poren), oder die Geometrie weicht deutlich von der einer Kugel ab.

Für die Saccharose-in-Öl-Dispersionen mit GCS, GFS und PS wird eine ähnliche Abhängigkeit von  $d_{33,\text{aq}}$  von  $\Delta$  beobachtet. Der Anstieg von  $d_{33,\text{aq}}$  mit zunehmendem  $\Delta$  ist jedoch bei den Saccharose-in-Öl-Dispersionen mit CC deutlich größer. Dies zeigt, dass die CC-Stränge eine sehr offene Porenstruktur bilden und die Daten nicht durch kugelförmige Porenformen zu beschreiben sind. Das Öl ist in diesem System geometrisch weniger eingeschränkt und diffundiert in der gleichen Zeit über größere Strecken. Das andere Extrem ist die PS-Dispersion mit der kleinsten effektiven Längenskala der Zwickel in der Größenordnung von 2-3  $\mu\text{m}$ , wodurch kürzere effektive Diffusionsstrecken zu beobachten sind.

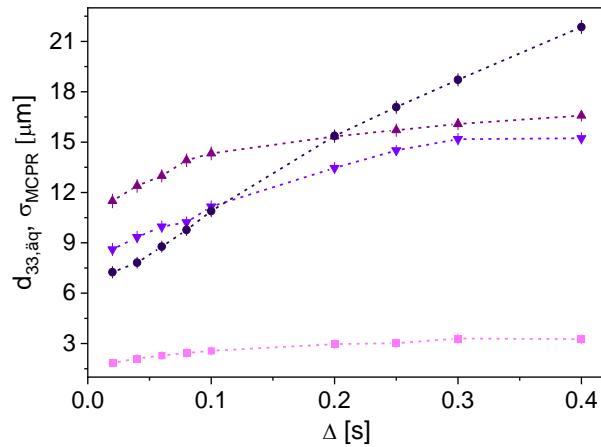


Abbildung 6.39:  $d_{33,\text{aq}}$  und  $\sigma_{\text{MCPR}}$  aus dem MCPR-Ansatz (Gleichung 6.10) unter Annahme einer sphärischen Geometrie als Funktion von  $\Delta$  exemplarisch für die Saccharose-in-Öl-Dispersion mit SFO und CC (●), GCS (▲), GFS (▼) oder PS (■), was eine Abschätzung der Zwickelgröße erlaubt. Die Abhängigkeit von  $d_{33,\text{aq}}(\Delta)$  unterscheidet sich erheblich für CC, das kaum durch eine sphärische Geometrie beschrieben werden kann.

Die Ergebnisse zeigen, wie wichtig es ist, die Längenskalen der jeweiligen Messmethode für die Ölmobilität sowie die Eigenschaften der Bestandteile der Dispersionen zu berücksichtigen. Die Ergebnisse zeigen auch, dass die Ölimmobilisierung auf mikroskopischer Ebene hauptsächlich von der Morphologie wie der Partikelgröße und ihrer Verteilung und dem Typ der Saccharose beeinflusst wird und weniger durch die hinsichtlich der Diffusion recht ähnlichen Öl-eigenschaften. Allgemein tragen geometrische Hinderungen oder Einschränkungen mehr zur Reduzierung der Ölmobilität auf mikroskopischer Ebene bei als chemische Wechselwirkungen.

## 6.6 Ölmobilität in Nougatmassen

In den vorherigen Kapiteln wurde die Ölmobilität in verschiedenen Modellsystemen und Rohstoffen beschrieben. Nusspasten hingegen stellen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und somit den die Ölmobilität beeinflussenden Komponenten wesentlich komplexere Mehrphasensysteme dar [170]. Da bereits Kapitel 4 Hinweise auf eine Abhängigkeit der Ölmobilität von den Prozessparametern lieferte, wurde auch der Einfluss der Verarbeitung der Nussmassen auf die mikroskopische Ölmobilität untersucht. Zudem wurden kommerzielle Brotaufstriche auf Haselnussbasis mit unterschiedlichen Fettphasen charakterisiert.

### 6.6.1 Auswirkungen des Prozesses

Die bisherigen Erkenntnisse legen nahe, dass die Ölmobilität in Nougatpasten nicht nur von den verwendeten Zutaten, sondern auch von deren Verarbeitung abhängt. Bei Nüssen wurde beispielsweise beobachtet, dass die thermische und mechanische Behandlung die Ölmobilität in der Nuss beeinflussen (Kapitel 6.4), bei Saccharose-in-Öl-Dispersionen führt eine Änderung der Partikelgröße ebenfalls zu einer Veränderung der Ölmobilität (Kapitel 6.5). Zur Untersuchung des Einflusses der Prozessparameter auf die Ölmobilität in Nussmassen wurden die in die Pralinen eingearbeiteten Nussfüllungen (Kapitel 4), die durch H. Schacht im Labormaßstab hergestellt wurden, untersucht. Des Weiteren sollte die Untersuchung industriell hergestellter Nougatpasten Aufschluss auf die Anwendbarkeit der Methode gewährleisten.

Im Labormaßstab wurden neben der Röstzeit der Haselnüsse der Vermahlungsgrad der Feststoffe (Zucker, Haselnüsse und Kakaopulver) sowie die Mischtemperatur und -zeit der Nussmassen variiert (vgl. Kapitel 4). Zudem wurden im industriellen Maßstab Nougatpasten mit unterschiedlichen Mahlgraden und Mischdauern hergestellt. Diese Nougatpasten wurden bei der Wilhelm Reuss GmbH & Co. KG hergestellt und bestanden aus 49,5 % ww<sup>-1</sup> Zucker, 18 % ww<sup>-1</sup> gerösteten Haselnüssen, 17 % ww<sup>-1</sup> SFO, 11 % ww<sup>-1</sup> fettarmem Kakaopulver, 4 % ww<sup>-1</sup> Sheastearin und 0,5 % ww<sup>-1</sup> Lecithin. Für den Vergleich verschiedener Mahlgrade wurden die Nougatmassen und -pasten vor der Vorvermahlung, nach der Vorvermahlung durch einen Walzenstuhl und nach der Feinvermahlung mit ca. 40 µm, 30 µm und 20 µm entnommen. Da die Nougatmassen vor der Conche entnommen wurden, wurden sie mit 8,7 % ww<sup>-1</sup> SFO, 4,55 % ww<sup>-1</sup> geschmolzenem Sheastearin und 0,55 % ww<sup>-1</sup> Lecithin (bezogen auf 100 % Walzgut) aufgefettet, sodass alle Nougatmassen denselben Fettgehalt hatten. Die Anreicherung mit Fett wurde von H. Schacht mit einem Thermomix TM6 (Vorwerk, Wuppertal, Deutschland) bei 313 K mit unterschiedlicher Mischzeit (10, 30 oder 60 min) durchgeführt.

Die Nusspasten wurden sowohl hinsichtlich ihrer Diffusions- als auch Relaxationseigenschaften mit einem 400 MHz-Spektrometer untersucht. Des Weiteren wurden MRI-Messungen an einem 200 MHz-Messinstrument durchgeführt, um die größeren Strukturen in den Pasten ortsaufgelöst sichtbar zu machen (Tabelle 6.10).

Tabelle 6.10: Messparameter der Diffusions- und MRI-Messungen zur Detektion des Einflusses der Prozessparameter bei der Herstellung von Nussfüllungen.

<b>Pulssequenz</b>	<b>Nusspasten</b>			<b>Walzgut</b>	
	<b>PFG-STE 400 MHz</b>	<b>RARE 200 MHz</b>	<b>MSME 200 MHz</b>	<b>PFG-STE 400 MHz</b>	<b>RARE 200 MHz</b>
Anzahl an Scans $N_{AV}$	[-]	8	16	64	8
Spektrale Breite SW	[ppm]	25	-	-	50
Datenpunkte	[-]	8k	-	-	1k
Wiederholzeit $t_R$	[s]	1,6	1	5	1,948
Echozeit $\tau_e$	[ms]	-	4,01	4,01	-
RARE-Faktor RF	[-]	-	4	-	-
Anzahl der Inkremente	[-]	32	-	32	32
Diffusionszeit $\Delta$	[s]	[0,2; 0,4]	-	-	[0,2; 0,8]
Gradientendauer $\delta$	[ms]	2,5	-	-	3
Gradientenamplitude $g$	[Tm <sup>-1</sup> ]	[0,38; 12,01]	-	-	[0,50; 15,95]
Field of View FOV	[mm x mm]	-	20 x 20 (x, y)	20 x 20 (x, y)	- (y, z)
Größe der Datenmatrix	[px x px]	-	256 x 256 (x, y)	256 x 256 (x, y)	- (y, z)
Voxelgröße	[µm x µm]	-	78 x 78 (x, y)	78 x 78 (x, y)	- (y, z)
Schichtdicke	[mm]	-	0,4 (z)	0,8 (z)	- (x)

Anzahl an Schichten	[ - ]	-	1	1	-	5
Schichtabstand	[ mm ]	-	-	-	-	0,2
Temperatur $T$	[ K ]	293	293	293	293	293
Messzeit	[ min ]	8	17	1365	8	11

Exemplarisch werden die Ergebnisse der Variation des Vermahlungsgrads vorgestellt, da hier gegenüber den anderen variierten Prozessparametern der größte Einfluss auf die Ölmobilität messbar war. Die NMR-Messungen haben gezeigt, dass sowohl im Labormaßstab als auch im industriellen Maßstab die gleichen Ergebnisse bezüglich des Einflusses des Vermahlungsgrades auf die Ölmobilität beobachtet werden. Die Diffusionsmessungen zeigen, dass die translatorische Mobilität mit zunehmender Verarbeitung und damit Zerkleinerung kleiner wird (Abbildung 6.40 a), was bereits bei den Untersuchungen der Modellsysteme deutlich wurde (Kapitel 6.5). Die zunehmende Zerkleinerung ist auch bei MRI-Messungen deutlich erkennbar, sodass die integral erfassten Daten hinsichtlich des Vermahlungsgrades präziser interpretiert werden können. In der nicht verwalzten Nusspaste (Mischeransatz) sind in den MRI-Bildern größere Bereiche mit kleinem Signal erkennbar, was auf eine inhomogene Paste mit Agglomeraten und großen Partikeln hinweist. Durch das Vorwalzen werden die Strukturen zwar verkleinert, die Paste bleibt jedoch weiterhin inhomogen. Erst in den feingewalzten Proben zeigt sich eine homogene Verteilung, wobei bei der gewählten Ortsauflösung keine separaten Ansammlungen fester Bestandteile zu erkennen sind. Vereinzelt sind Bereiche mit großer Signalintensität von ca. 70 a.u. zu sehen, die vermutlich Ölansammlungen oder kleine Nussstücke mit hohem Ölanteil repräsentieren.

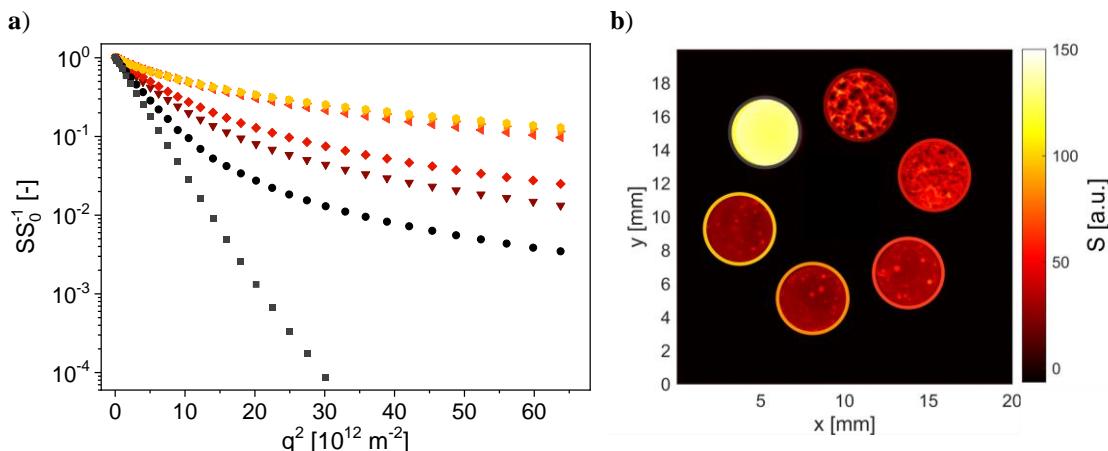


Abbildung 6.40: a) PFG-STE-Signalzerfälle von Nusspasten verschiedener Zerkleinerungsstufen und den Referenzsubstanzen (HNO (■), geröstete Haselnuss (●), Mischeransatz (▼), nach der Vorwalzung (◆), nach der Feinwalzung zu 40 µm (◀), 30 µm (▶) und 20 µm (◆)). Mit zunehmender Zerkleinerung wird die translatorische Mobilität des Öls in der Nusspaste kleiner. b) Ergänzende MRI-Bilder zeigen, dass mit zunehmender Zerkleinerung (im Uhrzeigersinn vom Referenzöl mit der größten Signalintensität ausgehend) Agglomerate und Partikel kleiner und die Paste homogener werden.

Der Einfluss des Zerkleinerungsgrades auf die translatorische Ölmobilität durch das Walzen ist qualitativ eindeutig zu messen. Die Interpretation der Ergebnisse ist diffiziler: Einerseits sollte eine gröbere Vermahlung dazu führen, dass weniger Öl aus den Oleosomen einer Nuss freigesetzt wird, wodurch die Ölmenge für die freie Diffusion reduziert ist. Andererseits besitzen größere Partikel eine kleinere spezifische Oberfläche, was die Ab- oder Adsorption des Öls in der Nusspaste in Folge der Wechselwirkungen zwischen Öl und Partikeln verkleinert. Zudem könnten sich in fein gemahlenen Nusspasten Agglomerate bilden, die das Öl in ihren Hohlräumen einschließen [38]. Ein weiterer möglicher Einfluss ist die erhöhte Tortuosität  $\tau_{\text{tort}}$  bei feineren Partikeln, die eine langsamere Diffusion des Öls zur Folge hat.

Für ein genaues Verständnis der Messergebnisse ist eine detaillierte Betrachtung der Vorgänge während des Walzens notwendig. Dazu wurde die Mischung der Bestandteile der Nusspaste sowohl vor als auch nach dem Walzen ohne Auffettungsschritt zur fertigen Nusspaste untersucht. Optisch konnte beobachtet werden, dass sich das Gemisch durch das Walzen von einer suspensionsartigen Konsistenz hin zu einem pulverförmigen Zustand veränderte (vgl. Abbildung 4.1). Diese zunächst nicht intuitive Veränderung wird in der Literatur [38] damit begründet, dass durch den Druck und die Scherung im Spalt beim Walzen einige der Partikel zerbrochen und die neu gebildeten Oberflächen mit Öl benetzt werden. Außerdem wird vermutet, dass Öl durch die mechanische Bearbeitung in Hohlräumen von Agglomeraten eingeschlossen wird (Abbildung 6.41 a). Beide Mechanismen führen zu einer pulverartigen Konsistenz der Masse. Für eine qualitative Betrachtung der Ölverteilung im Walzgut wurde eine Probe in einem Rotor mit 4 mm Außen-durchmesser mit MRI gemessen und anschließend für ca. 2 min bei einer Drehfrequenz von 15 kHz rotiert und daraufhin ebenfalls gemessen (Abbildung 6.41 b und c).

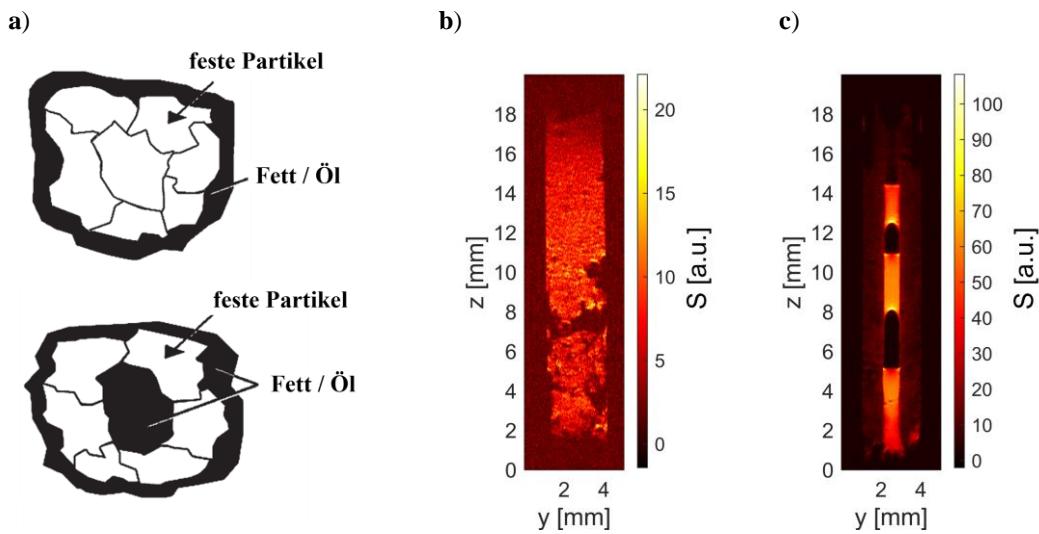


Abbildung 6.41: **a)** Vorstellung der Vorgänge während des Walzens: Durch den Druck und die Scherung im Spalt werden Partikel zerbrochen, was zu neu gebildeten Oberflächen führt, die mit Öl benetzt werden (oben) und / oder zu Agglomeraten mit ölgefüllten Zwischenräumen führen können (unten) [38]. **b)** Walzgut in einem 4 mm Rotor vor der „Zentrifugation“ und **c)** nach der „Zentrifugation“ mit lokal größerer Signalintensität in der Mitte des Rotors. Das enthaltene Öl separiert sich von den anderen Bestandteilen, was für das Vorhandensein von ölgefüllten Zwischenräumen im Walzgut spricht.

Dieses Vorgehen wurde in der Vergangenheit auch schon zur Analyse von Schmierfetten angewendet [131]. Vor der Rotation werden über die Probe hinweg nahezu identische Signalintensitäten von ca. 10 a.u. gemessen, und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist klein. Nach der Rotation werden in der Mitte des Rotors große Signalintensitäten von ca. 65 a.u. gemessen, die auf eine Separation des Öls aus dem Walzgut hindeuten. Entlang der Rotorinnenwand werden dagegen kleine Signalintensitäten von ca. 15 a.u. gemessen, was auf die Verarmung an Öl schließen lässt. Diese Beobachtungen zeigen, dass das Öl trotz pulverartiger Konsistenz des Walzguts weiterhin dispers im Produkt verbleibt und nicht etwa bei den Prozessschritten verloren geht. Es kann durch große mechanische Belastung freigesetzt werden. Für die Veränderung der Signalintensität durch die Rotation gibt es verschiedene Erklärungsansätze. Zum einen kann das Öl fein dispergiert vorliegen, sodass die  $^1\text{H}$ -Dichte pro Voxel kleiner ist. Zum anderen könnte die Signalintensität durch Oberflächenrelaxation bestimmt werden, wodurch  $T_2$  des Öls im Walzgut kleiner wäre als in einer reinen Ölphase. Dies resultiert in einer kleineren Signalintensität des Walzguts bei  $T_2$ -Gewichtung und gleichen Messparametern.

Eine mögliche Einlagerung von Öl in Agglomeratzwischenräumen in Verbindung mit einer feinen Dispergierung lässt sich mittels Diffusionsmessungen und Modellierung mit dem MCPR-Ansatz (Gleichung 6.10) überprüfen (Abbildung 6.42). Diese NMR-Methode hat sich bereits bei der Untersuchung der Rohstoffe bewährt (Kapitel 6.3, 6.4 und 6.5).

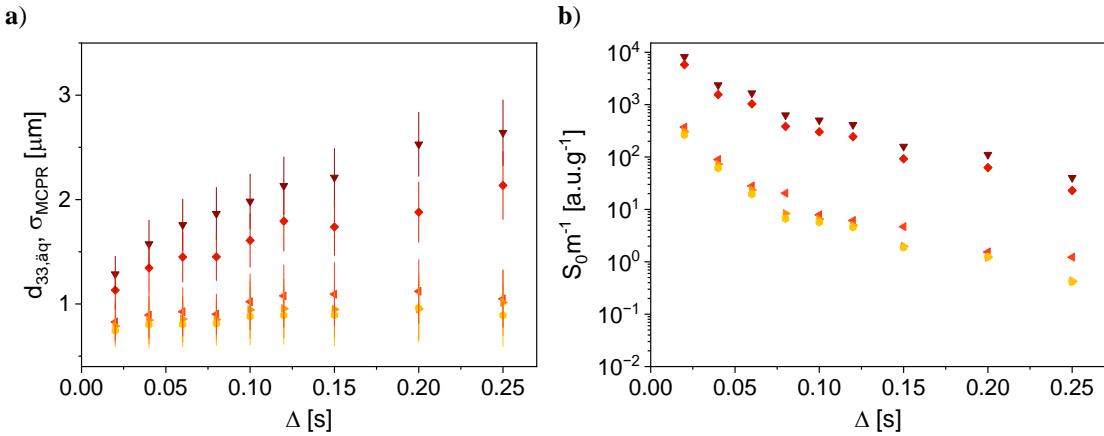


Abbildung 6.42: a)  $d_{33,\text{äq}}$  und  $\sigma_{\text{MCPR}}$  aus den Diffusionsmessungen und Modellierung mittels des MCPR-Ansatzes (Gleichung 6.10) als Funktion von  $\Delta$  für Mischeransatz ( $\blacktriangledown$ ) und Walzgut nach der Vorwalzung ( $\blacklozenge$ ), nach der Feinwalzung zu  $40 \mu\text{m}$  ( $\blacktriangleleft$ ),  $30 \mu\text{m}$  ( $\blacktriangleright$ ) und  $20 \mu\text{m}$  ( $\odot$ ). Sowohl  $d_{33,\text{äq}}$  als auch die Abhängigkeit von  $\Delta$  ändern sich durch das Walzen. Mit zunehmendem Vermahlungsgrad wird sowohl  $d_{33,\text{äq}}$  als auch die Abhängigkeit von  $\Delta$  kleiner. b) Auch die massenbezogene Anfangssignalintensität  $S_0 m^{-1}$  wird mit zunehmendem Vermahlungsgrad für alle  $\Delta$  kleiner.

Die Ergebnisse der Diffusionsmessungen mit der Modellierung mittels des MCPR-Ansatzes (Gleichung 6.10) ergab unterschiedliche  $q_3$  und  $Q_3$  für die Mischungen vor und nach dem Walzen. Für den Mischeransatz ergibt sich der größte  $d_{33,\text{äq}}$  und die größte Abhängigkeit von  $\Delta$ , sodass nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Diffusion des Öls im Mischeransatz vollständig geometrisch eingeschränkt ist.  $d_{33,\text{äq}}$  und die Abhängigkeit von  $\Delta$  wurden durch das Walzen mit zunehmendem Vermahlungsgrad kleiner. Somit kann davon ausgegangen werden, dass durch das Walzen ein Teil des Öls im Inneren von Agglomeraten geometrisch eingeschränkt vorliegt. Die dennoch vorhandene Abhängigkeit des  $d_{33,\text{äq}}$  von  $\Delta$ , abhängig vom Vermahlungsgrad, deutet darauf hin, dass nicht das komplette Öl geometrisch eingeschränkt wird, sondern zusätzlich eine andere Mobilitätsart vorliegt. Beispielsweise kann sich die Oberflächenrelaxation als Folge der Zerkleinerung fester Bestandteile auf die Ölmobilität auswirken. Darauf deutet auch die massenbezogene Anfangssignalintensität  $S_0 m^{-1}$  der PFG-STE-Zerfälle hin, die mit zunehmendem Vermahlungsgrad für alle  $\Delta$  kleiner ist, was für eine Veränderung der Relaxationseigenschaften spricht. Zur Untersuchung der Oberflächenrelaxation wurden die verschiedenen Proben aus dem Zerkleinerungsprozess hinsichtlich ihrer transversalen Relaxationseigenschaften ortsaufgelöst analysiert (Abbildung 6.43).

Es wird deutlich, dass  $R_2$  mit zunehmender Zerkleinerung der in den Nusspasten enthaltenen Komponenten größer wird, die Signalamplitude der kontinuierlichen Phase der Nusspaste bleibt jedoch annähernd gleich. Die Relaxationseigenschaften, nicht aber die  $^1\text{H}$ -Dichte, ändern sich somit abhängig vom Vermahlungsgrad. Dies lässt sich auf Oberflächenrelaxation durch Vergrößerung der Partikeloberfläche fester Bestandteile in der Nusspaste zurückführen, die für die Ad- bzw. Absorption von Öl zur Verfügung steht. Bei den fein vermahlenen Nusspasten ist die Oberfläche und damit der Anteil der Oberflächenrelaxation größer als bei grob vermahlenen Nusspasten. In den Proben gibt es Bereiche mit gegenüber dem Rest der Probe abweichendem  $R_2$  in der Größenordnung des  $R_2$  von HNO. Dies deutet auf lokale Ölanreicherungen hin, so dass nicht von homogenen Materialien gesprochen werden kann.

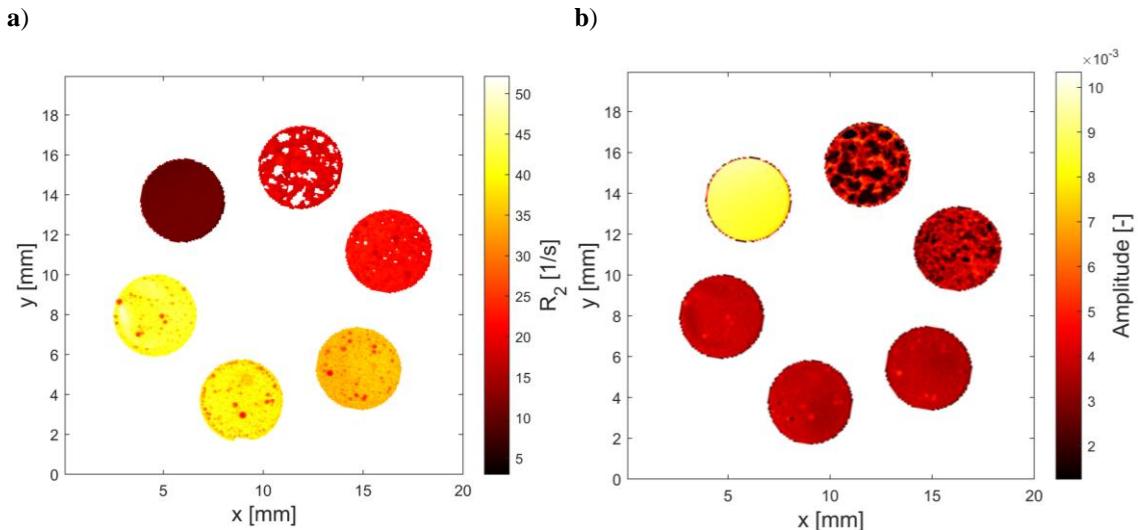


Abbildung 6.43: **a)**  $R_2$ -Bild der industriell hergestellten Nusspasten aus verschiedenen Verarbeitungsschritten. Der Verarbeitungsschritt nimmt beginnend bei HNO als Referenzöl mit dem kleinsten  $R_2$  im Uhrzeigersinn zu.  $R_2$  zeigt Unterschiede zwischen den Nusspasten und nimmt mit zunehmender Verarbeitung zu. Für nicht eingefärbte, d.h. weiße Bereiche wurde aufgrund der zu kleinen Signalintensität  $R_2$  nicht analysiert. **b)** Die dazugehörigen Signalamplituden: Mit Ausnahme des HNO haben alle Proben eine ähnlich große Signalamplitude der kontinuierlichen Phase ( $\approx 3,5 \cdot 10^{-3}$ ).

Insgesamt kann auf eine Überlagerung der beiden Mechanismen des Öleinschlusses in Agglomeraten und der Oberflächenrelaxation als Folge des Walzprozesses geschlossen werden. Die Vermahlung führt in diesem Bild zu einer Reduktion der intrinsischen und der translatorischen Mobilität der Öl moleküle in den Nusspasten, was mittels der beiden NMR-Methoden Diffusion und Relaxation nachgewiesen werden kann.

## 6.6.2 Kommerzielle Brotaufstriche

Bei den bisher vorgestellten Untersuchungen wurden Messungen an Nougatpasten für Pralinenfüllungen aus einer Produktion im Labor- und Industriemaßstab mit exakt bekannter Zusammensetzung und Prozessierung durchgeführt. Brotaufstriche stellen weitere weit verbreitete nussbasierte Lebensmittel dar. Im Handel ist eine große Anzahl an kommerziell produzierten und vertriebenen Nusscremes erhältlich. Die Bandbreite an Variationen der Produkte hinsichtlich Rezeptur, Feinheit, Homogenität und Viskosität ist dabei groß, jedoch sind genaue Rezepturen und Prozessbedingungen in der Regel für die Öffentlichkeit unzugänglich [170]. Nusscremes sind, ebenso wie Nussfüllungen in Pralinen, Dispersionen von Feststoffen in Ölen oder Fetten, die meist aus Haselnüssen und anderen Steinfrüchten gewonnen werden. Durch die teilweise Kristallisation von Fett wie PO und CB mit hochschmelzenden TAGs entsteht bei Raumtemperatur eine cremige, streichfähige Masse. Ein großer Anteil der Feststoffe sind fein gemahlene Nüsse, Zucker, Milchpulver und Kakaopulver. Im Vergleich zu Nussfüllungen in Pralinen enthalten Brotaufstriche oft zusätzliche Pflanzenöle, um die Streichfähigkeit zu verbessern, sodass der Fettgehalt bei ca. 35-60 % ww<sup>-1</sup> liegt, während dieser in Nussfüllungen lediglich bei 25-45 % ww<sup>-1</sup> liegt.

Nachdem für alle bisherigen Messungen Methoden der Hochfeld-NMR eingesetzt wurden, wurde nun auch die Niederfeld-NMR mit Messungen in der Zeitdomäne (TD-NMR) genutzt, um potentielle Anwendungsbereiche der Qualitätskontrolle z.B. in der Lebensmittelindustrie zu untersuchen. Insbesondere die transversale Relaxation eignet sich mit der CPMG-Pulssequenz im Niederfeld für schnelle Messungen mit großem Informationsgehalt (Kapitel 3.3.2, Abbildung 3.8). Für die Niederfeld-NMR in der Routine sprechen eine günstigere Anschaffung gegenüber Hochfeldgeräten, ein kleinerer Platz- und Wartungsbedarf, Robustheit sowie die Möglichkeit der Entwicklung von „Knopfdruckmethoden“.

Zur Entwicklung einer Niederfeld-Methode zur Bestimmung der Ölmobilität in Nussmassen wurden 20 handelsübliche Brotaufstriche auf Haselnussbasis sowie fünf Referenzöle bzw. -fette (HNO, SFO, RSO, PO und CB), die üblicherweise Bestandteil der Rezepturen der Brotaufstriche sind, im Zeitraum der Masterarbeit von S. Kafashian [171, 172] untersucht. Ziel war es, anhand der transversalen Relaxationseigenschaften der Aufstriche zuverlässige und klar definierte Qualitätsmerkmale zu identifizieren. Dabei lag der Fokus auf Parametern, die sich einfach und zuverlässig messen lassen. Die Auswahl der Brotaufstriche erfolgte so, dass eine große Bandbreite an Rezepturen abgedeckt wurde (Tabelle 6.11). Vor den Messungen wurden alle Proben mehrere Wochen bei Raumtemperatur gelagert. Zudem wurde die Temperaturabhängigkeit der transversalen Relaxation untersucht, da sich die Struktur von Nussmassen temperaturabhängig verändert, was wiederum die Ölmobilität beeinflusst.

Tabelle 6.11: Inhaltsstoffe gemäß den Angaben auf den Verpackungen der 20 handelsüblichen untersuchten Nussaufstriche.

Probe	Symbol	Inhaltsstoffe
a	■	Zucker, <b>CB</b> , Haselnüsse, Magermilchpulver, Kakao (17 %), SFO, <b>Distelöl</b> , <b>Reisöl</b> , Sonnenblumenfett, <b>Kokosfett</b> , <b>Mandeln</b> , Emulgator: Lecithin, Vanille
b	●	Zucker, <b>CB</b> , RSO, Haselnüsse (14 %), entfetteter Kakao (11 %), <b>getrockneter Reissirup</b> , Emulgator: Lecithin, Butterreinfett, <b>Sojafasern</b> (3 %), Aromen
c	▲	Rohrzucker, <b>CB</b> , Haselnüsse (13 %), Magermilchpulver, entfetteter Kakao (8,5 %), SFO, Emulgator: Lecithin
d	▼	Rohrzucker, <b>CB</b> , Haselnüsse (30 %), Magermilchpulver, entfetteter Kakao, <b>getrockneter Reissirup</b> , SFO, Emulgator: Lecithin
e	◆	Zucker, <b>CB</b> , RSO (25 %), Süßmolkenpulver, Haselnussmasse (5 %), Magermilchpulver, entfetteter Kakao, SFO, Emulgator: Lecithin, Salz, Aromen
f	◀	Zucker, <b>CB</b> , Süßmolkenpulver, Haselnüsse (20 %), Magermilchpulver, <b>Laktose</b> , entfetteter Kakao (7 %), SFO, Emulgator: Lecithin
g	▶	Rohrzucker, <b>CB</b> , Haselnüsse (18 %), geröstete und gehackte Haselnüsse (4 %), Magermilchpulver, entfetteter Kakao, SFO, Emulgator: Lecithin, Vanille
h	❖	Rohrzucker, <b>CB</b> (6,5 %), Haselnüsse (18,5 %), Magermilchpulver, entfetteter Kakao, SFO, Emulgator: Lecithin, Vanille
i	★	Zucker, <b>CB</b> , Haselnüsse (33 %), Kakao, SFO, <b>Xylit</b>
j	◇	Zucker, <b>CB</b> , RSO, <b>Sheanussöl</b> , Süßmolkenpulver, Haselnussmasse (14 %), Magermilchpulver, <b>Laktose</b> , entfetteter Kakao, Weizenmehl, SFO, Emulgator: Lecithin, Butterreinfett, Backtriebmittel, Salz, Aromen ( <b>mit Schokokekkskrümeln und Knusperkrokant</b> )
k	●	Zucker, <b>CB</b> , <b>Maisstärke</b> , Süßmolkenpulver, Haselnüsse (13 %), Magermilchpulver, entfetteter Kakao (9 %), SFO, Emulgator: Lecithin, <b>Maltodextrin</b>
l	■	Zucker, <b>PO</b> , Haselnüsse (13 %), Magermilchpulver (8,7 %), entfetteter Kakao, Emulgator: Lecithin, Vanille
m	●	Zucker, <b>PO</b> , Haselnüsse (13 %), Magermilchpulver (5,5 %), entfetteter Kakao (3,7 %), <b>Mandeln</b> , Emulgator: Lecithin
n	▲	Rohrzucker, <b>PO</b> , Haselnüsse (14 %), entfetteter Kakao, SFO, Vanille, <b>Süßlupinenmehl</b>
o	▼	Rohrzucker, <b>PO</b> , Haselnüsse (13 %), Magermilchpulver, fettarmer Kakao (7 %), SFO, Vanille
p	◆	Zucker, <b>PO</b> , RSO, Haselnüsse (13 %), Magermilchpulver (7,5 %), entfetteter Kakao (7,5 %), Emulgator: Lecithin, <b>Laktase</b>
q	◀	Rohrzucker, <b>PO</b> , Haselnüsse (45 %), Magermilchpulver (10 %), entfetteter Kakao (4 %), Vanille
r	▶	Rohrzucker, <b>PO</b> , Haselnüsse (15 %), entfetteter Kakao (9 %), SFO, Emulgator: Lecithin, Vanille
s	❖	Zucker, <b>PO</b> , RSO, Haselnüsse (13 %), Magermilchpulver, entfetteter Kakao (9 %), SFO, Emulgator: Lecithin
t	★	Zucker, <b>PO</b> , RSO, Süßmolkenpulver, Haselnüsse, Magermilchpulver (2,5 %), entfetteter Kakao (6,5 %), Emulgator: Lecithin ( <b>inhomogene Verteilung des entfetteten Kakaos („schwarz-weißes“ Muster)</b> )

Um eine QC-geeignete Methode zu etablieren, sind umfangreiche Voruntersuchungen sowohl in der Hochfeld- als auch in der Niederfeld-NMR notwendig, um geeignete Parameter zu finden, die Rückschlüsse auf die Inhaltsstoffe der Proben zulassen. Neben den spektral aufgelösten Hochfeldmessungen aus Kapitel 6.1.1 dienten Messungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und der transversalen Relaxation mit spektraler Auflösung mit einem 300 MHz-Spektrometer (AvanceNeo Nanobay, ausgestattet mit einem Breitbandprobenkopf BBFO) an den Brotaufstrichen bei einer Temperatur von 298 K als Grundlage für die Anwendung der TD-NMR. Zusätzlich wurden CPMG-Messungen mit einem 20 MHz-TD-NMR-System (Bruker the minispec mq 20) durchgeführt, das in der industriellen Qualitätskontrolle etabliert ist, um die transversale Relaxation als potenziellen Qualitätsparameter zu analysieren (Tabelle 6.12). Die Temperatur wurde in 5 K-Schritten zwischen 298 K und 373 K variiert. Vor jeder NMR-Messung wurde eine Haltezeit von 10 min eingehalten, um isotherme Bedingungen - räumlich und zeitlich - zu gewährleisten. Die Proben wurden in NMR-Glasröhren (5 mm für 300 MHz bzw. 10 mm für 20 MHz) mit einer Füllhöhe von 10 mm eingefüllt, um Temperaturgradienten zu minimieren und Konvektion bei höheren Temperaturen zu reduzieren.

Tabelle 6.12: Experimentelle Parameter zur Untersuchung der Ölmobilität in Brotaufstrichen.

Pulssequenz		zg 300 MHz	CPMG 300 MHz	CPMG 20 MHz
Anzahl an Scans $N_{AV}$	[ - ]	8	8	8
Spektrale Breite SW	[ppm]	25	33	-
Datenpunkte	[ - ]	8k	8k	-
Wiederholzeit $t_R$	[s]	4	4	5
Echozeit $\tau_e$	[ms]	-	1,2	2
Anzahl der Inkremente	[ - ]	-	32	1500
Temperatur $T$	[K]	298	298	[298; 373]
Messzeit	[min]	1	19	1

#### Transversale $^1\text{H}$ -Relaxation von Brotaufstrichen auf Haselnussbasis bei 300 MHz

Mit dem 300 MHz-Spektrometer werden im Gegensatz zum 20 MHz-TD-NMR-System pseudo-2D-Datensätze gemessen (Kapitel 3.3.2, Abbildung 3.9). Das 300 MHz-NMR-Spektrometer hat eine gute Magnetfeldhomogenität, die es erlaubt,  $^1\text{H}$ -Spektren mit einer kleinen Linienbreite zu messen, d.h. die Spektren sind - im Gegensatz zur integral messenden TD-NMR bei 20 MHz - spektral aufgelöst. Das Wasserfalldiagramm zeigt dennoch weitgehend unstrukturierte Spektren, was hauptsächlich auf homonukleare dipolare Wechselwirkungen zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 3.3.3). Die Spektren lassen also keine detaillierte chemische Analyse der Brotaufstriche zu. Dazu müssten die Brotaufstriche entweder verdünnt werden, mit speziellen Pulssequenzen oder bei höheren Temperaturen gemessen werden. Im Spektrum sind zwei breite Hauptsignalbereiche zu sehen. Die normierten Signale  $SS_0^{-1}$  integrierter Bereiche des Spektrums eines Brotaufstrichs zeigen als Funktion von  $n \cdot \tau_e$  aufgetragen die Signalzerfälle (Abbildung 6.44). Die Magnetisierungszerfälle wurden über den gesamten spektralen Bereich sowie für die beiden breiten Signale über  $\delta_c \in [7,8; 8,2] \text{ ppm}$  und  $\delta_c \in [4,2; 4,7] \text{ ppm}$  analysiert. Dabei handelt es sich um die Überlagerungen der NMR-Signale verschiedener funktioneller Gruppen. Die Signalzerfälle der drei Integrationsbereiche zeigen eine identische Zeitabhängigkeit innerhalb des experimentellen Fehlers.

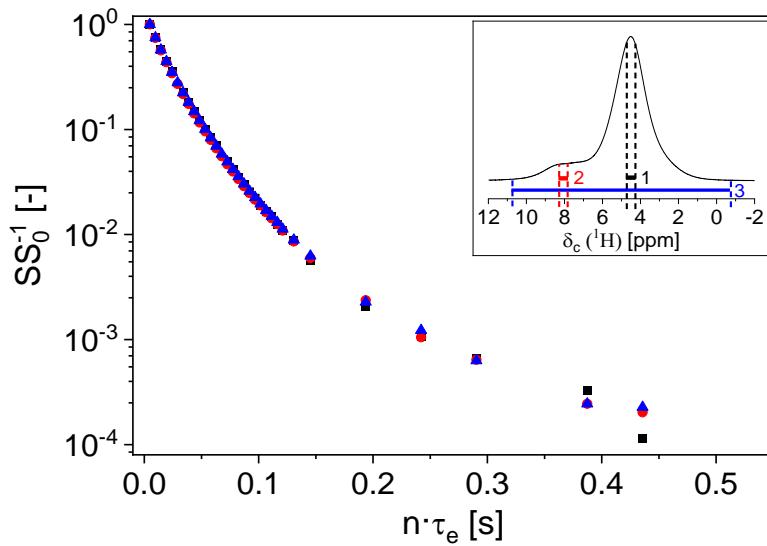


Abbildung 6.44: Die normierten transversalen Signalzerfälle bei 300 MHz der beiden breiten Hauptsignalbereiche 1 (schwarzer Bereich) und 2 (roter Bereich) eines Brotaufstrichs auf Haselnussbasis zeigen ein identisches transversales Relaxationsverhalten bis ins Rausch-Niveau hinein. Eine integrale Messung (blauer Bereich) der transversalen Relaxation ist daher angebracht. Die Krümmung der Magnetisierung in der halblogarithmisch dargestellten Kurve deutet auf eine Verteilung der Relaxationsraten hin.

An den Rohdaten ist ersichtlich, dass auch Brotaufstriche wie Öle, Fette oder Oleogele nicht als „einfache“ Spinsysteme betrachtet werden können, was bereits aus ihrer chemischen Zusammensetzung hervorgeht und zusätzlich durch den Aggregatzustand der Komponenten motiviert ist. So weichen die Magnetisierungszerfälle von einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion, die für flüssige und oft in Verdünnung vorliegende kleine Moleküle erwartet wird, deutlich ab. Dementgegen liegt ein multiexponentieller Relaxationszerfall der Magnetisierung vor. Für Anwendungen in der Qualitätskontrolle sind automatisierte Auswerteroutinen vorteilhaft. Eine gängige Methode hierfür ist vor allem bei TD-NMR Messungen die ILT [173]. Das Ergebnis ist die Häufigkeitsverteilung der transversalen Relaxationsrate  $p(R_2)$  (Abbildung 6.45).

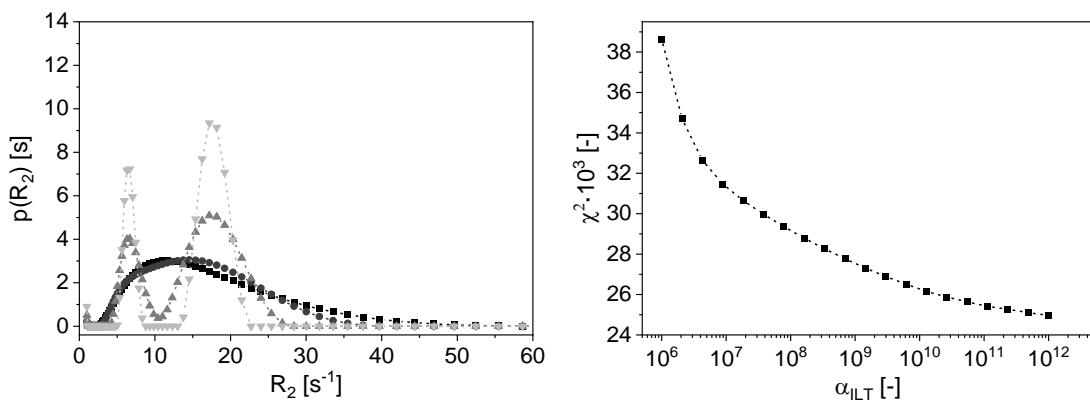


Abbildung 6.45: Ergebnis der ILT für eine Messung an einem Brotaufstrich: **a**)  $p(R_2)$  für verschiedene  $\alpha_{ILT}$  ( $\blacksquare$ ,  $3 \cdot 10^6$ ;  $\bullet$ ,  $3 \cdot 10^8$ ;  $\blacktriangle$ ,  $3 \cdot 10^{10}$ ;  $\blacktriangledown$ ,  $3 \cdot 10^{12}$ ). Abhängig von  $\alpha_{ILT}$  können zu breite Verteilungen oder künstliche Peaks entstehen. **b**)  $\alpha_{ILT}$  ist optimal, wenn das statistische Maß  $\chi^2$  als Funktion von  $\alpha_{ILT}$  gerade Rauschniveau erreicht.

Da die ILT numerisch ein „ill-posed problem“ ist, wird für eine ausreichende Stabilität eine Regularisierung benötigt. Der dafür verwendete Glättungsparameter  $\alpha_{ILT}$  beeinflusst sowohl die Breite als auch die Position

der resultierenden Verteilung. Wird  $\alpha_{ILT}$  zu groß gewählt, entstehen verrauschte oder künstlich erzeugte Peaks. Ist  $\alpha_{ILT}$  zu klein, geht Information verloren, und es kommt zu einer Verzerrung von  $p(R_2)$ . Werden Brotaufstriche mit ähnlicher Zusammensetzung verglichen, ist es ratsam,  $\alpha_{ILT}$  konstant zu halten. Bei Brotaufstrichen mit sehr unterschiedlicher Zusammensetzung tragen verschiedene Relaxationsmechanismen bei, was eine flexible Anpassung der Regularisierungsparameter in einem definierten Rahmen erforderlich macht. Für den Einsatz in der automatisierten QC stellt diese Abhängigkeit eine Herausforderung dar, da variierende Parameter die Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Proben erschweren.

Eine alternative Herangehensweise besteht darin, den Magnetisierungszerfall mit physikalisch fundierten Modellfunktionen zu beschreiben. Wie bereits bei den Modellsystemen gezeigt wurde (Kapitel 6.1, 6.2 und 6.5), wird so eine robustere und objektivere Datenanalyse ermöglicht. Wie es auch bei den reinen Ölen, Gelatoren und Oleogelen (Kapitel 6.2) nötig war, ist eine bimodale Gamma-Verteilung (Gleichung 6.2) erforderlich, um die Magnetisierungszerfälle von Fetten und Mehrkomponentenmischungen wie Brotaufstrichen auf Haselnussbasis bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperaturen  $T < T_M$  numerisch gut zu beschreiben. Die Amplituden  $A_i$  und die transversalen Relaxationsparameter  $\langle R_{2,i} \rangle$  und  $\sigma_{G,i}$  liefern Informationen (Bestimmtheitsmaß  $R_B^2 > 0,99$ ) über die Ölmobilität solcher Systeme und sind nahezu identisch und unabhängig von der chemischen Verschiebung. Diese Beobachtungen ebnen den Weg für die TD-NMR zur Messung der integralen transversalen Relaxation an Brotaufstrichen, ohne dass Informationen substantiell verloren gehen.

#### Transversale $^1\text{H}$ -Relaxation von Fett- und Öl-Referenzproben bei 20 MHz (TD-NMR)

Die transversale Relaxation ist für flüssige und feste Phasen von Fetten bzw. Ölen deutlich unterschiedlich, was bereits bei SFC-Messungen genutzt wird [174-181]. So ist es möglich, die in Brotaufstrichen enthaltenen Substanzen wie die flüssigen Öle HNO, SFO und RSO von den festen Fetten PO und CB bei Raumtemperatur zu unterscheiden und ihre intrinsische Beweglichkeit über die transversale Relaxation zu erfassen. Im Vergleich zu Hochfeldmessungen (vgl. Kapitel 6.1.1) können die Signalzerfälle der flüssigen Öle im Niederfeld mit einer monomodalen Gamma-Verteilung (Gleichung 6.1) bei einem Bestimmtheitsmaß  $R_B^2 > 0,99$  modelliert werden. Die Tatsache, dass nur eine mittlere Relaxationsrate berechnet wird, wird durch eine größere Verteilungsbreite kompensiert, mit der der Bereich der beiden Relaxationsraten der Hochfeldmessungen abgedeckt wird. Obwohl der Informationsgehalt gegenüber der bimodalen Gamma-Verteilung kleiner ist, überwiegt der Vorteil der numerischen Stabilität der Modellierung, was essentiell für eine Anwendung in der Qualitätskontrolle ist. Neben der Unterscheidung der Öle und Fette können die Fest-Flüssig-Phasenübergänge von PO und CB detektiert werden, wie das Beispiel der normierten transversalen Signalzerfälle von CB und PO, die im Temperaturbereich  $T \in [298; 373]$  K gemessen wurden (Abbildung 6.46), zeigt. Die Echomaxima  $S$  wurden als Mittelwert über mehrere Datenpunkte um das Echomaximum herum für jedes Echo als Funktion von  $n \cdot \tau_e$  gemessen. Diese TD-NMR  $^1\text{H}$ -Magnetisierungszerfälle wurden auf die Signalamplitude des ersten Echos  $S_0$  normiert.

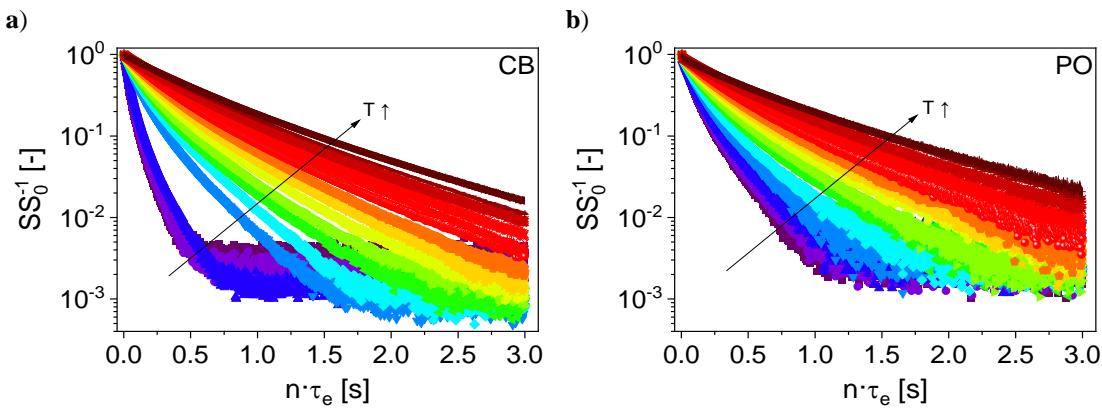


Abbildung 6.46: Normierte  $^1\text{H}$ -CPMG-Magnetisierungszerfälle ( $\tau_e = 2 \text{ ms}$ , TD-NMR, 20 MHz) von a) CB und b) PO für  $T \in [298; 373] \text{ K}$ : 298 K (■), 303 K (●), 308 K (▲), 313 K (▼), 318 K (◆), 323 K (◀), 328 K (▶), 333 K (○), 338 K (★), 343 K (◆), 348 K (●), 353 K (+), 358 K (✗), 363 K (\*), 368 K (—), 373 K (!). Der Sprung im Magnetisierungszerfall von CB zwischen 308 K und 313 K im Vergleich zu PO weist auf ein Schmelzen bei kleineren Temperaturen in kleinen Übergangsbereichen hin, während PO über einen breiten  $T$ -Bereich schmilzt.

Die transversalen Signalzerfälle von PO und CB können im Gegensatz zu HNO, SFO und RSO bei  $T < T_M$  nicht numerisch sinnvoll mit einer monomodalen Gamma-Verteilung (Gleichung 6.1) beschrieben werden. Stattdessen ist eine bimodale Gamma-Verteilung (Gleichung 6.2) nötig, um den transversalen Magnetisierungszerfall bei diesen Temperaturen in den festen Fetten numerisch ausreichend genau zu beschreiben (Abbildung 6.47).

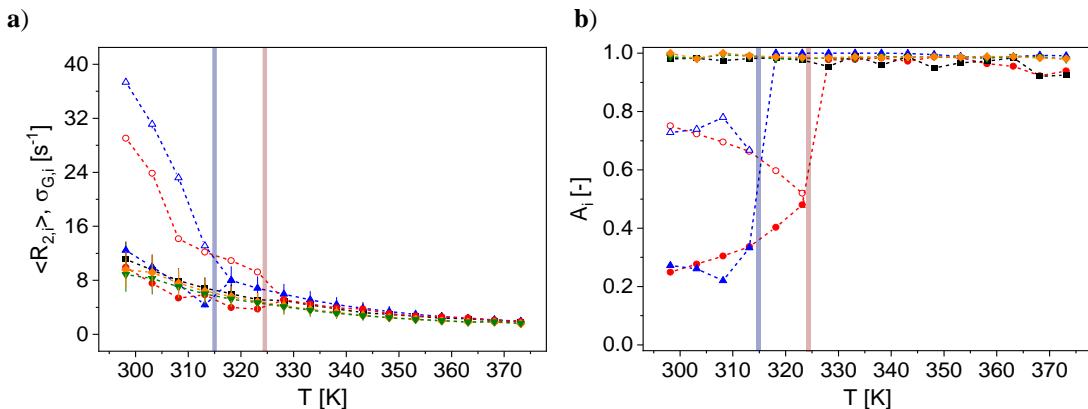


Abbildung 6.47: Fitparameter des transversalen Magnetisierungszerfalls, gemessen an den Referenzproben HNO (■), RSO (◇), SFO (▽), PO (●) und CB (▲) als Funktion von  $T \in [298; 373] \text{ K}$  bei 20 MHz: a)  $\langle R_{2,1} \rangle \in [9; 37] \text{ s}^{-1}$  (ungefüllte Symbole) und  $\langle R_{2,2} \rangle \in [2; 12] \text{ s}^{-1}$  (gefüllte Symbole) mit den Verteilungsbreiten  $\sigma_{G,1}$  und  $\sigma_{G,2}$  als Fehlerbalken. b)  $A_1$  (ungefüllte Symbole) liegt im Bereich [0; 0,78], während  $A_2 = 1 - A_1$  (gefüllte Symbole) im flüssigen Zustand dominiert.  $\langle R_{2,1} \rangle$  von PO und CB sind größer als  $\langle R_2 \rangle$  der Öle HNO, RO und SFO bei  $T < T_M$ . Die farbig markierten Bereiche zeigen den vollständigen Fest-Flüssig-Phasenübergang von CB (blau) und PO (rot), die aus den transversalen Magnetisierungszerfällen extrahiert wurden.

Die mittleren Relaxationsraten der schneller relaxierenden Komponenten  $\langle R_{2,1} \rangle \in [9; 37] \text{ s}^{-1}$  mit größerem Anteil  $A_1 \in [0,52; 0,78]$  der beiden festen Fette CB und PO sind deutlich größer als die mittleren Relaxationsraten  $\langle R_2 \rangle \in [2; 11] \text{ s}^{-1}$  von HNO, SFO und RSO für  $T < T_M$ . Die mittlere transversale Relaxationsrate

der langsamer relaxierenden Komponenten  $\langle R_{2,2} \rangle \in [2; 12] \text{ s}^{-1}$  liegt stattdessen in einer ähnlichen Größenordnung wie die der Öle, was auf die große Bandbreite der molekularen Fluktuationen in diesen Fetten hinweist.

HNO, SFO und RSO haben einen hohen Gehalt an TAGs mit ungesättigten FS. Diese Öle sind bei Raumtemperatur flüssig. Die intramolekularen, hauptsächlich homonuklearen dipolaren Wechselwirkungen sind zeitlich gemittelt, was in den CPMG-Experimenten zu relativ kleinen transversalen Relaxationsraten führt. Die intrinsische Mobilität in diesen Fettmolekülen ist größer, d.h. die Fluktuationen sind auf einer kürzeren Zeitskala als in den strukturierten Festkörpern CB und PO im beobachteten Temperaturbereich. Bei 298 K bestehen CB und PO, die beide für ihren Polymorphismus bekannt sind, sowohl aus mobilen als auch unbewegten TAG auf der Zeitskala der CPMG. Im Gegensatz zu HNO, SFO und RSO beeinflussen die polymorphen kristallinen Strukturen in CB und PO die intrinsische Mobilität und verursachen somit eine schnellere transversale Relaxation [182, 183]. Daher ist  $\langle R_2 \rangle$  von HNO, SFO und RSO im Vergleich zu  $\langle R_{2,1} \rangle$  von CB und PO für  $T < T_M$  kleiner. Im Gegensatz dazu spiegelt  $\langle R_{2,2} \rangle$  von CB und PO die mobilen Fraktionen oder funktionellen Gruppen wider, die auf einer ähnlichen Zeitskala relaxieren wie HNO, SFO und RSO.  $\langle R_{2,1} \rangle$  von CB und PO könnte für die Relaxation der hochschmelzenden TAG (z. B. POP) stehen, während  $\langle R_{2,2} \rangle$  den niedrigschmelzenden TAGs (z. B. POO) zugeordnet werden könnte [184, 185]. Mit der Temperatur nimmt  $\langle R_{2,i} \rangle$  ab, und die Amplitudenanteile der schneller und langsamer relaxierenden Komponenten in CB und PO, die das Schmelzen widerspiegeln, ändern sich.

$\langle R_{2,1} \rangle = 37 \text{ s}^{-1}$  von CB ist bei  $T = 298 \text{ K}$  größer als  $\langle R_{2,1} \rangle = 29 \text{ s}^{-1}$  von PO.  $\langle R_{2,1} \rangle$  nimmt bei CB stetig mit der Temperatur ab, während die Abnahme von  $\langle R_{2,1} \rangle$  bei PO, die den Übergang von einer festen zu einer flüssigen Phase widerspiegelt, über einen größeren Temperaturbereich beobachtet wird. Das über die TD-NMR beobachtete vollständige Schmelzen wird also für CB bei  $T_M = 314 \text{ K}$  und für PO bei  $T_M = 324 \text{ K}$  festgestellt. Dies spiegelt die multiskaligen Eigenschaften von Fetten wider und steht im Einklang mit anderen Studien, z. B. [186-188] und Referenzen darin. CB und PO als TAG-Gemische zeigen Schmelztemperaturbereiche, die zusätzlich vom Polymorphismus der Fettkristalle bestimmt werden [189, 190]. Bei  $T > T_M$ , d. h. im flüssigen Zustand, erfolgt die transversale Relaxation bei allen gemessenen Referenzproben auf einer ähnlichen Zeitskala.

#### Transversale $^1\text{H}$ -Relaxation von Brotaufstrichen auf Haselnussbasis bei 20 MHz (TD-NMR)

Haselnussbasierte Brotaufstriche lassen sich anhand der auf der Verpackung angegebenen Fettzusammensetzung in zwei Gruppen einteilen: solche mit CB und solche mit PO. Während CB hauptsächlich TAGs mit gesättigten und einfach ungesättigten FS enthält, sind in PO auch TAGs mit mehrfach ungesättigten FS zu finden. Im Vergleich zu CB hat PO eine breitere Schmelztemperaturspanne, was zu einer cremigen bis leicht festen Textur bei Raumtemperatur führt. Es wurden elf Brotaufstriche mit CB mit neun Brotaufstrichen mit PO hinsichtlich ihrer transversalen Relaxation verglichen (Abbildung 6.48). Bei der Auswahl der Proben wurde darauf geachtet, eine möglichst große Variation an Inhaltsstoffen und Herkunft zu berücksichtigen. Dadurch sollte der Einfluss dieser Faktoren auf die Ölmobilität und die transversale Relaxation handelsüblicher haselnussbasierter Brotaufstriche erfasst werden.

Für  $T < T_M$  lassen sich die gemessenen Magnetisierungszerfälle numerisch präzise durch bimodale Verteilungen (Gleichung 6.2) beschreiben. Oberhalb von  $T_M$  führt eine monomodale Verteilung (Gleichung 6.1) zu transversalen Relaxationsraten in der Größenordnung der Referenzöle. Bei Brotaufstrichen mit CB nimmt  $\langle R_{2,1} \rangle$  deutlich im Temperaturbereich  $T_M \in [317; 325] \text{ K}$  ab, während dieser Effekt bei Brotaufstrichen mit PO erst bei höheren Temperaturen  $T_M \in [325; 336] \text{ K}$  auftritt. Allen Proben gemeinsam ist, dass ihre  $T_M$ -Werte über denen der Referenzöle liegen, was auf das Vorhandensein weiterer fester Bestandteile in den Brotaufstrichen hinweist.

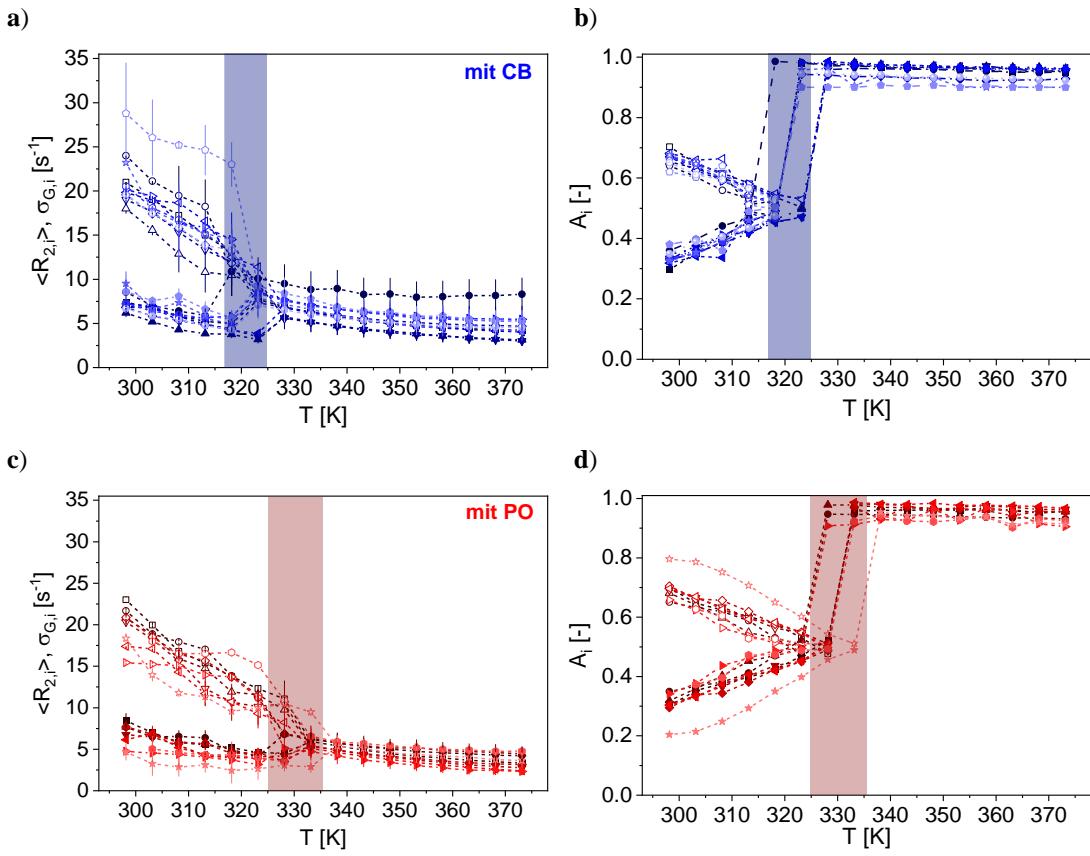


Abbildung 6.48: **a) + c):**  $\langle R_{2,1} \rangle \in [7; 29]$  s<sup>-1</sup> (ungefüllte Symbole) und  $\langle R_{2,2} \rangle \in [2; 10]$  s<sup>-1</sup> (gefüllte Symbole) mit  $\sigma_{G,1}$  und  $\sigma_{G,2}$  (vertikale Linien), **b) + d):**  $A_1$  (ungefüllte Symbole) im Bereich [0; 0,80] und  $A_2 = 1 - A_1$  (gefüllte Symbole) der Nussaufstriche mit CB (oben, blau) und mit PO (unten, rot) in Abhängigkeit von  $T \in [298; 373]$  K, gemessen bei 20 MHz. Die farbigen Bereiche zeigen den Temperaturbereich an, in dem alle Nussaufstriche mit CB (blau,  $T_M \in [317; 325]$  K) und mit PO (rot,  $T_M \in [325; 336]$  K) geschmolzen sind, wie aus dem Zerfall der transversalen Relaxation abgeleitet. Nussaufstriche mit CB haben eine größere Verteilung von  $\langle R_{2,i} \rangle \in [3; 29]$  s<sup>-1</sup> im Vergleich zu PO.

Wechselwirkungen zwischen den Zutaten erklären diese Beobachtungen. Sie prägen die mikroskopische Struktur und somit  $R_2$ . Der in Abbildung 6.48 markierte kritische Temperaturbereich wird von Faktoren wie Fettart, Fettgehalt, Zuckergehalt und anderen Bestandteilen bestimmt - insbesondere von festen Partikeln wie Fasern, Keksstücken und Schokoladenstücken. Die höheren  $T_M$ -Werte von Brotaufstrichen mit PO stimmen mit den bekannten Eigenschaften von PO überein. Zudem kann die Variabilität von  $T_M$  zwischen verschiedenen Nussaufstrichen auf Unterschiede in der TAG-Zusammensetzung durch Fraktionierung zurückgeführt werden, wodurch eine größere  $T$ -Spanne des Schmelzens zu erwarten ist.

Bei Nussaufstrichen mit CB wurde eine größere Verteilung der transversalen Relaxationswerte  $\langle R_{2,i} \rangle \in [3; 29]$  s<sup>-1</sup> gemessen. Eine mögliche Erklärung für den Anteil schnellerer Relaxationsraten sind feste Bestandteile wie getrockneter Reissirup, Ballaststoffe oder eine kleine Menge Butterreinfett. Die haselnussbasierten Brotaufstriche mit PO zeigen hingegen eine größere Variabilität in den Amplituden, was auf spezielle Brotaufstriche mit einem „schwarz-weiß-Muster“ (Duo-Schokocreme) zurückzuführen ist. Dies legt nahe, dass entfettetes Kakaopulver, das dem schwarzen Anteil der Creme die dunkle Farbe verleiht, ebenfalls die transversale Relaxation bei  $T < T_M$  beeinflusst.

Neben der Untersuchung der Ölmobilität durch die transversale Relaxation mittels TD-NMR, mit der verschiedene Rezeptureinflüsse erfasst wurden, zeigte sich, dass es trotz erheblicher Rezepturvariationen möglich ist, Brotaufstriche mit PO oder CB eindeutig zu unterscheiden. Die temperaturabhängige Differenz im transversalen Relaxationsverhalten bildet die Grundlage für eine schnelle und zuverlässige Charakterisierung von haselnussbasierten Brotaufstrichen im Rahmen der Qualitätskontrolle und zur Identifikation möglicher Verfälschungen.

Lebensmittelbetrug wird häufig durch hohe Rohstoffkosten motiviert, um finanzielle Vorteile zu erzielen. Zwar stellen solche Verfälschungen oft kein gesundheitliches Risiko dar, jedoch werden Verbraucher und Konkurrenten in Bezug auf Qualität, Herkunft und den physiologischen Wert der Produkte getäuscht. Üblicherweise wird PO als Fettphase in Nussaufstrichen verwendet, um eine cremige Konsistenz und Stabilität zu gewährleisten. Aufgrund ökologischer Bedenken hinsichtlich der PO-Produktion sucht die Lebensmittelindustrie gegenwärtig verstärkt nach alternativen Strukturfetten [191, 192]. Einige Produkte werden bereits mit CB anstelle von PO hergestellt, doch dies ist mit höheren Rohstoffkosten, veränderten physikalischen Eigenschaften und geschmacklichen Unterschieden verbunden [193], was wiederum das Risiko von Lebensmittelbetrug erhöht. Zum Beispiel lag der Preis für PO im Februar 2025 bei etwa 1067 \$ pro Tonne, während CB fünf- bis zehnmal teurer ist [194]. Angesichts dieser wirtschaftlichen Faktoren sind effektive Kontrollverfahren essenziell. Daher sind zuverlässige analytische Methoden erforderlich, die präzise Qualitätsparameter liefern, schnell und einfach durchführbar und dabei reproduzierbar sind. Es wurden Schritte hin zu einer standardisierten SOP (Standardarbeitsanweisung) entworfen, was die Benutzerunabhängigkeit der Methode gewährleistet.

Für eine Anwendung des Verfahrens in der Qualitätskontrolle muss die Probenvorbereitung, die Rohdatenakquisition und -verarbeitung sowie der Verarbeitungsfehler bekannt und festgeschrieben sein, um die statistische Aussagekraft zu gewährleisten. Die Wiederholbarkeit einer typischen TD-CPMG-Messung wurde daher durch die Untersuchung eines einzelnen Brotaufstrichs unter ungünstigsten Bedingungen, d. h. Messungen bei Raumtemperatur an einer PO-haltigen Probe gemessen, wobei zehn Messungen am selben Probenröhrchen vorgenommen wurden, um den Messfehler des Instruments zu ermitteln (Fall A). Darüber hinaus wurde der Probenahmefehler untersucht, indem zehn unabhängig voneinander vorbereitete Proben desselben Brotaufstrichs abgefüllt und gemessen wurden (Fall B).

Der Mittelwert der gemessenen Datenpunkte und die Standardabweichungen jedes Datenpunktes einer Niederdorf-CPMG-Messung wurden für die Fälle A und B abgeleitet und wird für Fall A exemplarisch gezeigt (Abbildung 6.49). Die Probentemperatur entsprach der Raumtemperatur, was das Worst-Case-Szenario darstellt: Der Permanentmagnet ist auf 308 K thermostatisiert, was die Probentemperatur beeinflusst, die idealerweise konstant bei 293 K sein sollte. Um diesen Temperaturgradienten zumindest teilweise zu kompensieren, wurde ein spezieller Versuchsaufbau verwendet: Dieser Aufbau ermöglicht Messungen im Temperaturbereich [173; 473] K, da der Probenkopf mit einem vakuumisolierten Glasdewar ausgestattet ist. Ein Nachteil dabei ist jedoch, dass der Durchmesser der Hochfrequenzspule deutlich größer ist als der optimale Durchmesser von etwa 12 mm für eine 10-mm-Probe, was die Empfindlichkeit des Probenkopfs im Vergleich zu einem nicht thermostatisierten Aufbau verkleinert. Trotz dieser Einschränkung wird die Spezifikation einer Reproduzierbarkeit von < 5 % für das NMR-Signal über die gesamte Zeitskala der CPMG-Messung eingehalten (Abbildung 6.49, Fall A), wobei die tatsächlich gemessenen Abweichungen deutlich unter diesem Wert liegen. Für Fall A beträgt der statistische Fehler im Zeitbereich  $n \cdot \tau_e > 1$  s weniger als 1 %, gemessen als absolute Standardabweichung des Rohsignals. Bei kürzeren Zeiten ( $n \cdot \tau_e < 1$  s) liegt der maximale relative Fehler bei 2 %. Für die Reproduzierbarkeit der Probenahme (Fall B) sind die Fehler ähnlich, der relative Fehler für  $n \cdot \tau_e < 1$  s beträgt 4 %. Die Probenvorbereitung führt also erwartungsgemäß zu einem zusätzlichen Fehler.

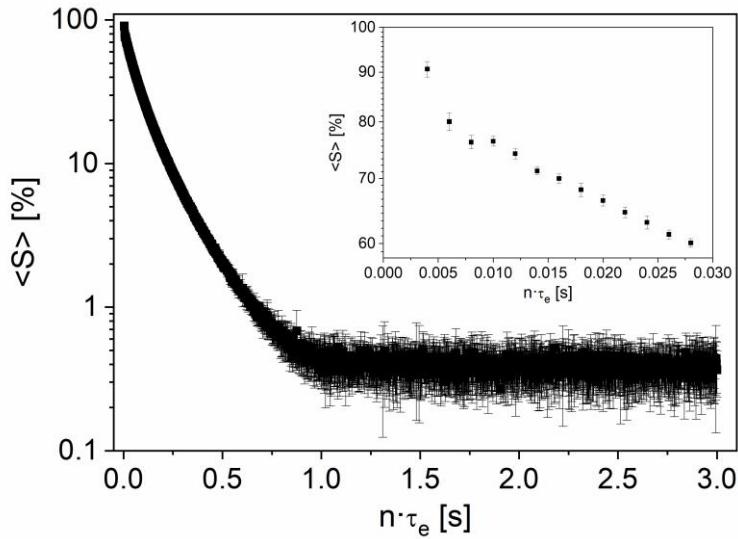


Abbildung 6.49: Fall A: Das mittlere Signal  $\langle S \rangle$  (logarithmische Skala) in einem wiederholten CPMG-Experiment bei 20 MHz an einem Brotaufstrich bei Raumtemperatur. Die Fehlerbalken geben die berechnete empirische Standardabweichung jedes gemessenen Echos über zehn Wiederholungen an. Das Rauschniveau hat eine Abweichung von weniger als 1 % bezogen auf die Amplitude des 1. Echos, die ersten Echos des Zerfalls mit der größten Signalintensität (Zoom) zeigen eine absolute Abweichung von unter 2 %.

Darüber hinaus wurden die durch die Datenverarbeitung verursachten Fehler für beide Fälle quantifiziert. Wie erwartet führt die Modellierung zu zusätzlichen statistischen und systematischen Fehlern (Tabelle 6.13). Die mittleren Relaxationsraten weisen einen relativen Fehler der Standardabweichungen von 4 % ( $\langle R_{2,1} \rangle$ ) und 5 % ( $\langle R_{2,2} \rangle$ ) auf, während der relative Fehler der Amplituden etwa 4 % ( $A_1$ ) und 10 % ( $A_2$ ) für Fall A beträgt. Für Fall B sind die relativen Fehler etwas größer.

Tabelle 6.13: Reproduzierbarkeit der gemessenen NMR-Parameter, abgeleitet aus CPMG-Messungen bei 20 MHz an Nussaufstrichen. Das Modell war das bimodale Gamma-Verteilungsmodell (Gleichung 6.2), das zu den mittleren Relaxationsraten, der Breite der Verteilungen und ihren Amplituden führte. Zehn NMR-Messungen wurden an derselben Probe durchgeführt, um den Messfehler des Geräts zu bestimmen (Fall A). Um den zusätzlichen Fehler durch die Probenvorbereitung zu quantifizieren, wurden zehn Proben desselben Nussaufstrichs vorbereitet und gemessen (Fall B). Für Fall A und Fall B wurden unterschiedliche Nussaufstriche verwendet, so dass die absoluten Werte nicht zu vergleichen sind.

Parameter	$\langle R_{2,1} \rangle$ [s <sup>-1</sup> ]	$\sigma_{G,1}$ [s <sup>-1</sup> ]	$\langle R_{2,2} \rangle$ [s <sup>-1</sup> ]	$\sigma_{G,2}$ [s <sup>-1</sup> ]	$A_1$ [-]	$A_2$ [-]
<b>A)</b>						
Mittelwert	16,0	2,5	4,9	0,6	0,7	0,3
Standardabweichung	0,7	0,2	0,3	0,1	0,03	0,03
Relativer Fehler [%]	4,2	9,5	5,5	16,9	3,6	9,6
<b>B)</b>						
Mittelwert	18,1	1,9	5,4	0,4	0,8	0,2
Standardabweichung	0,9	0,2	0,4	0,04	0,03	0,03
Relativer Fehler [%]	5,1	10,3	7,4	11,0	3,2	13,0

Aus den Untersuchungen zur Ölmobilität an kommerziellen Brotaufstrichen mittels der transversalen Relaxation in der Niederfeld-NMR ergaben sich folgende Teilschritte für ein standardisierbares Verfahren zur Unterscheidung von Brotaufstrichen mit PO oder CB:

1. Verwendung eines empfindlichen Niederfeld-NMR-Spektrometers, das für die  $^1\text{H}$ -Multiecho-Dektion in einem Temperaturbereich  $T \in [253; 353]$  K geeignet ist und vorzugsweise mit einem 10-mm-Probenkopf, der einen zylindrischen empfindlichen Bereich von 10 mm Höhe hat, ausgestattet ist.
2. Probenvorbereitung: Konventionelle 10-mm-Glasröhrchen werden bis zu einem Füllstand von 10 mm gefüllt, um einigermaßen definierte Hochfrequenz-Pulseigenschaften und eine homogene Temperatur im Probenvolumen zu garantieren. Um Verschmieren über das gesamte NMR-Röhrchen zu vermeiden, können zwei Ansätze genutzt werden: Erste Möglichkeit: Der Brotaufstrich wird mit einem Kunststoff- oder Metallrohr, dessen Außendurchmesser kleiner ist als der Innendurchmesser des NMR-Röhrchens, aus der Masse herausgezogen. Der Brotaufstrich wird dann entweder durch Druckluft oder mechanisch durch einen Stempel, der in das Kunststoff- oder Metallrohr passt, in das NMR-Röhrchen herausgefördert. Die Alternative ist die Verwendung eines speziellen zylindrischen „Fläschchens“ mit einem Außendurchmesser von < 9 mm und einer Höhe < 20 mm. Das kleine Probengefäß wird in das NMR-Gerät mit einem speziellen Halter eingesetzt, der vorzugsweise mit einem Gewinde für eine stabile Verbindung mit dem Gefäß ausgestattet ist und aus einem Material mit kleiner Wärmekapazität und kleinem Durchmesser für minimale Temperaturgradienten besteht.
3. Einbringen der Probe in das Gerät: Die Probenkammer ist zu Beginn der Analyse auf 293 K temperiert, wo sich die Probe für mindestens 10 min im NMR-Gerät vor der Messung befindet. Die Parameter der NMR-Pulssequenz und die Abstimmung des NMR-Probenkopfs sind vor Durchführung der Messung zu prüfen.
4. Messung: CPMG mit Parametern in Tabelle 6.12.
5. Die Datenverarbeitung muss entweder mit einem mathematisch-analytischen Verteilungsmodell oder der ILT mit geeignetem  $\alpha_{ILT}$  durchgeführt werden.
6. Die Messungen sind temperaturabhängig durchzuführen. Die Relaxationsraten sind einschließlich der Verteilungsbreite als Funktion von  $T$  darzustellen. Die größte Steigung in  $R_2$  als Funktion der Temperatur ist zu ermitteln und mit Werten bekannter Brotaufstriche auf Haselnussbasis gemäß dem oben beschriebenen Verfahren zu vergleichen.
7. Die Schmelztemperaturbereiche führen zur Klassifizierung des gemessenen Brotaufstrichs als basierend auf CB ( $T_M < 325$  K) oder PO ( $T_M > 325$  K).

Die Methode hat sich als zuverlässig für handelsübliche haselnussbasierte Brotaufstriche erwiesen. Bei Produkten mit abweichender Fett- und Öl Zusammensetzung außerhalb des untersuchten Spektrums können jedoch Unterschiede auftreten. Insbesondere Brotaufstriche mit alternativen Fettquellen oder anderen Nussarten wie mandelhaltige Aufstriche schmelzen andersartig und erfordern daher separate Untersuchungen mit einer auf diesen Fall dediziert angepassten SOP.

## 7 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind geprägt von der großen Bandbreite der Längen- und Zeitskalen der Ölmobilität sowie der Vielseitigkeit der angewendeten NMR-Methoden. Die spezifischen Möglichkeiten der verwendeten Methoden wurden genutzt, um unterschiedlichste Aspekte der Ölmobilität in nussbasierten Lebensmittelkomponenten zu untersuchen und zu quantifizieren. Diese umfassende Betrachtung ermöglicht die Entwicklung eines grundlegenden Verständnisses der Ölmobilität, was eine notwendige Grundlage für potentielle Verfahren zur Reduktion von Qualitätsmängeln in nussbasierten Produkten wie Fettreifbildung oder Ölsynärese ist. Die Unterscheidung der verschiedenen Zeit- und Längenskalen der Ölmobilität erfolgte im Rahmen dieser Arbeit in mesoskopische, molekulare und mikroskopische Betrachtungen. Aufgrund der großen Relevanz von Qualitätsverbesserungen im Zuge der Nachhaltigkeit und Reduktion von Lebensmittelverschwendungen wurden im Rahmen einer Kooperation mit H. Schacht (Fraunhofer IVV, Freising) Untersuchungen an Schokoladenpralinen mit Nussfüllungen und deren Bestandteilen sowie an nussbasierten Brotaufstrichen durchgeführt. Die Unterteilung in verschiedene Zeit- und Längenskalen der Ölmobilität liefert Informationen darüber, was in nussbasierten Lebensmitteln bei einer Lagerung passiert, auf welcher Zeitskala Öl durch das Produkt migriert, welche Komponenten daran beteiligt sind und welchen Einfluss die Mikrostruktur hat. Die NMR erbringt auf diesem Gebiet einen großen Mehrwert, da sie die Sensitivitäten von etablierten, meist integral arbeitenden, Methoden, die bislang zur Messung der Ölmobilität eingesetzt wurden, sowohl ergänzt als auch die unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen zusammenführt, sodass Informationslücken mit den verschiedenen Methoden der NMR geschlossen werden können.

Für die makroskopische Betrachtung der Ölmobilität wurden ortsaufgelöste MRI-Messungen an nussgefüllten Schokoladenpralinen mit verschiedenen Lagerdauern durchgeführt. Die ortsaufgelösten Messergebnisse zu verschiedenen Zeitpunkten der Lagerung wurden einer quantitativen Bildanalyse unterzogen, wobei Unterschiede in den Signalintensitäten von Füllung und Hülse sowie deren Abhängigkeiten von der Lagerdauer genutzt wurden. Die daraus resultierenden Erkenntnisse tragen dazu bei, die Zeitskala der Fettreifbildung zu bestimmen und beeinflussende Faktoren zu identifizieren. Die MRI als zerstörungsfreie Methode bietet die Möglichkeit von in-situ Messungen und damit gegenüber anderen Analysemethoden den Vorteil, dass Abweichungen der Ölmobilität von etablierten mathematischen Migrationsmodellen durch die Detektion der realen Gegebenheiten in der Probe erklärt werden können. Beispielsweise konnte eine von der Annahme abweichende Ölmigration durch den Pralinenboden durch eine doppelte Deckelung der Praline mit Schokolade bei der Herstellung erklärt werden. Die hierdurch entstandene Barriere konnte lediglich mit der MRI nachgewiesen werden und hat perspektivisch das Potential, die Ölmigration und damit die Fettreifbildung zu verzögern. Die engen gesetzlichen Rahmenbedingungen bei der Schokoladenherstellung bewegen Hersteller jedoch eher zur Optimierung der Herstellungsverfahren der Nussfüllungen. Vor diesem Hintergrund wurden Produkte mit Füllungen mit unterschiedlicher Prozessierung oder Zusammensetzung im Hinblick auf die Zeitskala der Ölmigration und damit der Fettreifbildung verglichen. So wurden MRI-Messungen an Pralinen mit fein und grob vermahlerer Nussfüllung durchgeführt. Bei optischer Betrachtung der Fettreifbildung konnte kein Unterschied ausgemacht werden. Mit der MRI konnte jedoch nachgewiesen werden, dass die Kinetik der Ölmigration in Pralinen mit grob vermahlerer Füllung größer ist als bei fein vermahlenen Füllungen. Dies lässt sich damit erklären, dass bei grob vermahlenen Füllungen zu einem früheren Zeitpunkt mehr Öl an der Kontaktfläche zwischen Füllung und Schokoladenhülse verfügbar ist als bei fein vermahlenen Füllungen, was auf die Mikrostruktur der Füllung zurückzuführen ist und erst mit der mikroskopischen Betrachtung der Ölmobilität im Detail geklärt werden konnte. MRI-Ergebnisse lieferten ein erstes Indiz dafür, dass grober vermahlene Nussfüllungen Fettreifbildung fördern und feine Vermahlungen die Fettreifbildung verzögern, wobei eine Bestimmung der an der Migration beteiligten Komponenten und der chemischen Zusammensetzung des Fettreifs mit der MRI mangels einer spektralen Auflösung nicht möglich ist.

Für eine genaue chemische Identifikation der in der Praline migrierenden und zu Fettreif beitragenden Komponenten wurde in Zusammenarbeit mit der Bruker BioSpin GmbH & Co. KG eine Methode basierend auf der 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie entwickelt. Entscheidend für die Analyse ist die Zusammensetzung der Öl- bzw. Fettphase. Durch die Bestimmung der TAG-Zusammensetzung der Pralinenbestandteile sowie des Fettreifs lässt sich auf die Herkunft der migrierten Komponenten schließen. Um die exakte TAG-Zusammensetzung zu bestimmen, muss beachtet werden, dass nicht nur die enthaltenen FS, sondern auch deren spezifische Position im TAG identifiziert werden müssen. Messtechnisch ist dies eine große Herausforderung, da TAGs chemisch sehr ähnlich sind. Sie bestehen aus FS mit zahlreichen CH<sub>2</sub>-Gruppen, die sich teilweise nur geringfügig – etwa in Kettenlänge oder Doppelbindung – unterscheiden, deren Signale für eine genaue Zuordnung voneinander getrennt werden müssen. Zusätzlich kann die gleiche FS an unterschiedlichen Positionen (sn-1, sn-2 oder sn-3) im Molekül gebunden sein, was das Substitutionsmuster verändert. Eine präzise Identifizierung einzelner FS und ihrer Position im TAG ist mit 1D-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie alleine aufgrund von Signalüberlagerungen, insbesondere im Bereich der CH<sub>2</sub>-Gruppen, nur eingeschränkt möglich. Erst die Kombination mehrerer 2D-NMR-Experimente (HSQC, HMBC, HSQC-TOCSY) erlaubt eine eindeutige Zuordnung funktioneller Gruppen und damit die detaillierte Bestimmung der TAG-Zusammensetzung. Die Untersuchungen ergaben, dass TAGs bestehend aus überwiegend ungesättigten FS – auch an sn-1,3-Position – aus dem Füllungsöl der Nussfüllung migrieren und in einem kooperativen Prozess mit TAGs aus der Schokoladenhülse Mischkristalle an der Pralinenoberfläche bilden. Bei diversen anderen Analyseverfahren ist eine exakte Bestimmung der Zusammensetzung aufgrund der Ähnlichkeit der Molekulargewichte der TAGs erschwert. Die adaptierte NMR-Methode liefert somit einen deutlichen Mehrwert bei der Analyse und erfordert im Gegensatz zu anderen Analyseverfahren keine aufwendige Probenpräparation, sondern lediglich ein Auflösen des Fettreifs in Chloroform. Diese Methodik eignet sich zudem als schnelle Routineanalyse zur Bewertung von Alterungseffekten, Rezeptur- und Verarbeitungseinflüssen bei Schokolade.

Basierend auf der molekularen Zusammensetzung des Fettreifs wird deutlich, dass für eine Reduktion der Fettreifbildung die Mobilität des Füllungsöls reduziert werden muss. Diese wird durch die mikroskopischen Gegebenheiten bestimmt. Nussfüllungen bestehen aus (halb)festen Fetten, partikulären Bestandteilen und Fasern. Die resultierende Mikrostruktur und physikalisch-chemischen Wechselwirkungen beeinflussen die Beweglichkeit des Füllungsöls entscheidend. Zugrundeliegende Mechanismen, die die Ölbeweglichkeit beeinflussen, wurden durch Kombination von transversalen Relaxations- und Diffusionsmessungen mittels PFG-STE-Experimenten mit variierender Diffusionszeit  $\Delta$  untersucht. Die Kombination dieser beiden Methoden erlaubte eine Betrachtung der Ölmobilität auf verschiedenen Längen- und Zeitskalen: Durch die Relaxationsmessungen wurden molekulintrinsische Beweglichkeiten differenziert, während Diffusionsdaten Rückschlüsse auf strukturelle Einschränkungen auf der Mikroskala ermöglichen. Die Untersuchungen ergaben, dass sich geometrische Hinderung oder Einschränkung auf mikroskopischer Ebene in größerem Maß limitierend auf die Mobilität des Öls auswirken als intermolekulare bzw. chemische Wechselwirkungen. Eine weitere zentrale Erkenntnis ist die Möglichkeit der Unterscheidung zwischen physikalischer Reduktion der Mobilität durch geometrische Hinderung, wie sie beispielsweise in Oleogelen nachgewiesen werden konnte, und vollständigem Einschluss wie in Kapselsystemen oder Oleosomen in Nüssen.

Die Relaxations- und Diffusionsuntersuchungen an Oleogelen als Modellsystem, um den Einfluss (halb)fester Strukturen auf die Ölmobilität zu untersuchen, ergaben, dass die Netzwerkbildung durch die Gelatoren SFSW und MDG zu einer reduzierten Ölmobilität führt. Die durch die Gelatoren gebildeten Strukturen ( $> 50 \mu\text{m}$ ) erlauben jedoch keinen vollständigen physikalischen Einschluss des Öls, sondern lediglich eine Hinderung. Die Auswirkungen auf die Ölmobilität sind dabei u.a. abhängig von der Temperatur, Art und Konzentration des Gelators sowie der Ausbildung von Gelatorstrukturen und -netzwerken. Eine Quantifizierung der Hinderung durch die Gelatorstrukturen in Oleogelen konnte durch Anwendung des Tortuositätsmodells, analog zu Hydrogelen oder Schmierfetten, realisiert werden.

Im Gegensatz zu Oleogelen konnte in verkapselten Systemen wie Proteinkapseln und Oleosomen in Nüssen geometrisch eingeschränkte Diffusion nachgewiesen werden, wobei eine dimensionsspezifische Charakterisierung von Einschlüssen durch Anwendung des MCPR-Modells erreicht wird. Untersuchungen an Mandeln, Cashews und Haselnüssen zeigten, dass das MCPR-Modell für Mandeln eine konsistente Beschreibung des Diffusionsverhaltens liefert. Bei Haselnüssen und Cashews wurde zusätzlich ein signifikanter Anteil an gehindert diffundierendem Öl identifiziert, das außerhalb der Oleosome lokalisiert ist. Dieser Befund erfordert eine Erweiterung des MCPR-Ansatzes, um den Einfluss des gehindert diffundierenden Öls durch eine Gamma-Verteilung adäquat abzubilden. Der kombinierte Ansatz ermöglicht eine umfassende Erfassung des Ölzustands in Nüssen und könnte im industriellen Umfeld, etwa bei der Eingangswarenkontrolle, dazu genutzt werden, Nüsse mit höherem Anteil an nicht geometrisch eingeschlossenem Öl vor der Weiterverarbeitung auszusortieren. Weitere Untersuchungen an Haselnüssen ergaben, dass das Rösten einen signifikanten Einfluss auf die Strukturen in der Nuss hat. Während in frischen Haselnüssen der strukturelle Einschluss des Öls ausgeprägter ist, konnte in gerösteten Nüssen eine größere Mobilität nachgewiesen werden. Es besteht somit das Potential, mittels NMR-Messungen auf den Röstprozess einer Nuss rückschließen zu können. Dies ist z.B. für die Entwicklung schonender Röstverfahren von großer Relevanz.

Partikuläre Bestandteile wie Zucker wurden hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Ölmobilität untersucht. Die Morphologie der Systeme, die spezifische Oberfläche sowie Partikelgröße und -verteilung erwiesen sich als relevant. Kleinere Partikel führen zu einer ausgeprägteren Hemmung der translatorischen Diffusion, was sich in kleineren  $D_{eff}$  äußert. Wesentlich für die Reduktion der Ölmobilität ist die Dimension der Zwischenräume zwischen Partikeln und weniger chemische Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Öl.

Die Kenntnis der Einflüsse einzelner Komponenten und Mechanismen auf die Ölmobilität erlaubt eine Interpretation der Messergebnisse der komplexen Nougat- und Schokoladenmassen, bei denen sich verschiedene Mechanismen der Immobilisierung überlagern. So konnte ein Einfluss des Vermahlungsgrads der Feststoffe sowohl auf die molekulär intrinsische als auch auf die translatorische Mobilität nachgewiesen werden. Feiner vermahlene Proben zeigen eine größere Einschränkung der Ölmobilität. Dies lässt sich durch mechanisch hervorgerufenen Öleinschluss beim Walzen in Kombination mit einer erhöhten Oberflächenrelaxation, zurückzuführen auf die durchs Walzen vergrößerte spezifische Oberfläche, erklären.

Als potentiell praxisnahe und in der Qualitätskontrolle anwendbare Methode wurden kommerzielle haselnussbasierte Brotaufstriche mittels transversaler Relaxation in einem Niederfeld-NMR-Gerät charakterisiert. Die Methode zeigt Sensitivitäten auf Unterschiede in der Ölmobilität, die durch unterschiedliche Rezepturen und Temperaturen hervorgerufen werden. Es konnte nachgewiesen werden, dass auch bei schwankenden Zusammensetzungen der Brotaufstriche Produkte mit Palmfett oder Kakaobutter in der Fettphase stets anhand des temperaturabhängigen Relaxationsverhaltens voneinander unterschieden werden konnten, was ein erster Schritt zur Entwicklung einer SOP ist. Die entwickelte Methode ist potentiell beispielsweise als kosteneffizientes und standardisierbares Analyseverfahren in der Qualitätssicherung und in der Aufklärung von Produktverfälschungen einsetzbar.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen die große Vielfalt der verfügbaren NMR-Methoden und ihre Anwendbarkeit auf verschiedene Zeit- und Längenskalen, die für die Betrachtung der Ölmobilität notwendig sind. Es wurde deutlich, dass für ein tieferes Verständnis der Ölmobilität in nussbasierten Lebensmitteln zunächst eine Betrachtung der Einflüsse der einzelnen Komponenten sowie in der Folge auch deren wechselseitigen Einflüsse notwendig sind. Ursprung und Mobilität der Fettreifkomponenten in nussgefüllten Pralinen wurden beispielsweise aufgeklärt. Dieses Wissen ist Grundlage für die Entwicklung von Produkten und Verfahren, die zu einer Reduktion der Ölmobilität führen und damit zur Effizienz der Lebensmittelproduktion unter Reduktion von Ausschüssen beitragen können. Die NMR eignet sich somit nicht nur für den Erkenntnisgewinn im Forschungsumfeld, sondern ist in geeigneter Form auch für Anwendungen in der industriellen Qualitätskontrolle adaptierbar.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, *Konsum von Nüssen und Schalenobst in Deutschland in den Jahren 2010/11 bis 2023/24 (in 1.000 Tonnen)*. Statista, **2024**.
- [2] M. Rektorisova, M. Tomaniova und J. Hajslova, *Nut and seed butters: lipid component quality and its changes during storage*, European Food Research and Technology, 248, 2531, **2022**.
- [3] S. Jewett, *Artisan chocolate making*, Beckett's Industrial Chocolate Manufacture and Use, 456, **2017**.
- [4] Statistisches Bundesamt, *Produktion von Schokolade und Schokoladewaren in Deutschland nach Produktgruppen in den Jahren 2008 bis 2023 (in 1.000 Tonnen)*. Statista, **2024**.
- [5] Statista Consumer Market Insights, *Absatz von Nüssen und Nussmischungen in Deutschland in den Jahren 2023 bis 2029 (in 1.000 Tonnen)*. Statista, **2024**.
- [6] R. G. M. De Souza, R. M. Schincaglia, G. D. Pimentel und J. F. Mota, *Nuts and human health outcomes: a systematic review*, Nutrients, 9, 1311, **2017**.
- [7] C. Delbaere, D. Van de Walle, F. Depypere, X. Gellynck und K. Dewettinck, *Relationship between chocolate microstructure, oil migration, and fat bloom in filled chocolates*, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 118, 1800, **2016**.
- [8] R. S. Khan und R. Derick, *Hazelnut oil migration in dark chocolate – kinetic, thermodynamic and structural considerations*, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 108, 434, **2006**.
- [9] J. M. Aguilera, M. Michel und G. Mayor, *Fat migration in chocolate: diffusion or capillary flow in a particulate solid?—a hypothesis paper*, J. Food Sci., 69, 167, **2004**.
- [10] V. Ghosh, G. Ziegler und R. Anantheswaran, *Fat, moisture, and ethanol migration through chocolates and confectionary coatings*, Critical reviews in food science and nutrition, 42, 583, **2002**.
- [11] K. W. Smith, F. W. Cain und G. Talbot, *Effect of nut oil migration on polymorphic transformation in a model system*, Food Chem., 102, 656, **2007**.
- [12] G. Ziegleder und I. Schwingshandl, *Kinetics of fat migration within chocolate products. Part III: fat bloom*, Lipid/Fett, 100, 411, **1998**.
- [13] P. Lonchampt und R. W. Hartel, *Fat bloom in chocolate and compound coatings*, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 106, 241, **2004**.
- [14] A. Shakerardekani, R. Karim, H. M. Ghazali und N. L. Chin, *Textural, rheological and sensory properties and oxidative stability of nut spreads—a review*, International Journal of Molecular Sciences, 14, 4223, **2013**.
- [15] S. K. Reinke, S. V. Roth, G. Santoro, J. Vieira, S. Heinrich und S. Palzer, *Tracking structural changes in lipid-based multicomponent food materials due to oil migration by microfocus small-angle X-ray scattering*, ACS applied materials & interfaces, 7, 9929, **2015**.
- [16] Y. Choi, K. McCarthy, M. McCarthy und M. Kim, *Oil migration in chocolate*, Appl. Magn. Reson., 32, 205, **2007**.
- [17] F. Depypere, N. De Clercq, M. Segers, B. Lewille und K. Dewettinck, *Triacylglycerol migration and bloom in filled chocolates: Effects of low-temperature storage*, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 111, 280, **2009**.
- [18] S. Jinap, A. A. Ali, Y. B. Che Man und A. M. Suria, *Use of palm mid-fraction in dark chocolate as base filling centre at different storage temperatures*, International Journal of Food Sciences and Nutrition, 51, 489, **2000**.
- [19] L. Svanberg, N. Lorén und L. Ahrné, *Chocolate swelling during storage caused by fat or moisture migration*, J. Food Sci., 77, E328, **2012**.
- [20] A. Ali, J. Selamat, Y. C. Man und A. Suria, *Effect of storage temperature on texture, polymorphic structure, bloom formation and sensory attributes of filled dark chocolate*, Food Chem., 72, 491, **2001**.
- [21] F. Maleky und A. Marangoni, *Nanoscale effects on oil migration through triacylglycerol polycrystalline colloidal networks*, Soft Matter, 7, 6012, **2011**.
- [22] H. Dahlénborg, A. Millqvist-Fureby und B. Bergenståhl, *Effect of particle size in chocolate shell on oil migration and fat bloom development*, J. Food Eng., 146, 172, **2015**.
- [23] T. S. Omonov, L. Bouzidi und S. S. Narine, *Quantification of oil binding capacity of structuring fats: A novel method and its application*, Chem. Phys. Lipids, 163, 728, **2010**.

- [24] E. Flöter, T. Wettlaufer, V. Conty und M. Scharfe, *Oleogels—their applicability and methods of characterization*, Molecules, 26, 1673, **2021**.
- [25] M. A. Rogers, A. J. Wright und A. G. Marangoni, *Engineering the oil binding capacity and crystallinity of self-assembled fibrillar networks of 12-hydroxystearic acid in edible oils*, Soft Matter, 4, 1483, **2008**.
- [26] G. Ziegleder, A. Amanitis und H. Hornik, *Thickening of molten white chocolates during storage*, LWT-Food Science and Technology, 37, 649, **2004**.
- [27] F. Dalitz, M. Cudaj, M. Maiwald und G. Guthausen, *Process and reaction monitoring by low-field NMR spectroscopy*, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., 60, 52, **2012**.
- [28] E. Danieli, J. Perlo, A. L. L. Duchateau, G. K. M. Verzijl, V. M. Litvinov, B. Blümich und F. Casanova, *On-Line Monitoring of Chemical Reactions by using Bench-Top Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, ChemPhysChem, 15, 3060, **2014**.
- [29] K. Wüthrich, *NMR studies of structure and function of biological macromolecules*, Biosci. Rep., 23, 119, **2003**.
- [30] A. Guthausen, G. Zimmer, P. Blümller und B. Blümich, *Analysis of polymer materials by surface NMR via the MOUSE*, Journal of Magnetic Resonance, 130, 1, **1998**.
- [31] B. Gouilleux, J. Marchand, B. Charrier, G. S. Remaud und P. Giraudeau, *High-throughput authentication of edible oils with benchtop Ultrafast 2D NMR*, Food Chem., 244, 153, **2018**.
- [32] P. Mansfield, *Snapshot magnetic resonance imaging (nobel lecture)*, Angewandte Chemie-International Edition, 43, 5456, **2004**.
- [33] H. Todt, G. Guthausen, W. Burk, D. Schmalbein und A. Kamrowski, *Water/moisture and fat analysis by time-domain NMR*, Food Chem., 96, 436, **2006**.
- [34] J. P. C. M. Peters, F. J. Vergeldt, H. Van As, H. Luyten, R. M. Boom und A. J. Van der Goot, *Time domain nuclear magnetic resonance as a method to determine and characterize the water-binding capacity of whey protein microparticles*, Food Hydrocolloids, 54, 170, **2016**.
- [35] V. Nelis, L. De Neve, S. Danthine, K. Dewettinck, J. C. Martins und P. Van der Meeren, *Oil Diffusion in Fat Crystal Matrices: Characterization by NMR Relaxometry and Diffusometry*, Eur. J. Lipid Sci. Technol., n/a, 2000237, **2021**.
- [36] J. R. Galdámez, K. Szlachetka, J. L. Duda und G. R. Ziegler, *Oil migration in chocolate: A case of non-Fickian diffusion*, J. Food Eng., 92, 261, **2009**.
- [37] G. Polmann, V. Badia, R. Danielski, S. R. S. Ferreira und J. M. Block, *Nuts and nut-based products: A meta-analysis from intake health benefits and functional characteristics from recovered constituents*, Food Reviews International, 39, 5021, **2023**.
- [38] S. Beckett, *The Science of Chocolate: Edition 2*, p. 240, The Royal Society of Chemistry, **2008**.
- [39] I. Fouquet, P. Vanrolleghem, O. Thas und K. Dewettinck, *Influence of chemical composition on the isothermal cocoa butter crystallization*, J. Food Sci., 69, E478, **2004**.
- [40] C. Himawan, V. Starov und A. Stapley, *Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization*, Adv. Colloid Interface Sci., 122, 3, **2006**.
- [41] E. Standard, *Animal vegetables fats and oils - Determination of solid fat content by pulsed NMR, Indirect Method*, Ethiopian Standard, **2012**.
- [42] E. Standard, *Animal vegetables fats and oils - Determination of solid fat content by pulsed NMR, Direct Method*, Ethiopian Standard, **2012**.
- [43] J. Bricknell und R. Hartel, *Relation of fat bloom in chocolate to polymorphic transition of cocoa butter*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 75, 1609, **1998**.
- [44] D. Dhonsi und A. Stapley, *The effect of shear rate, temperature, sugar and emulsifier on the tempering of cocoa butter*, J. Food Eng., 77, 936, **2006**.
- [45] T.-A. Do, J. Vieira, J. Hargreaves, J. Mitchell und B. Wolf, *Structural characteristics of cocoa particles and their effect on the viscosity of reduced fat chocolate*, LWT-Food Science and Technology, 44, 1207, **2011**.
- [46] A. Bowser, *Crystallization of cocoa butter*, Manufacturing Confectioner, 86, 115, **2006**.
- [47] K. van Malssen, A. van Langevelde, R. Peschar und H. Schenk, *Phase behavior and extended phase scheme of static cocoa butter investigated with real-time X-ray powder diffraction*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 76, 669, **1999**.
- [48] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, p. 327, Springer, Berlin, **1983**.
- [49] R. Kimmich, *NMR - Tomography Diffusometry Relaxometry*, Springer Verlag, Berlin, **1997**.
- [50] G. Guthausen, *Produkt- und Prozesscharakterisierung mittels NMR-Methoden*. Habilitationsschrift, KIT Karlsruhe, Logos Berlin, **2012**.

- [51] R. R. Ernst, G. Bodenhausen und A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford, **1994**.
- [52] P. T. Callaghan, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Oxford University Press, New York, **1991**.
- [53] G. Zimmer, *Kernspinresonanzuntersuchungen zu elektronischen und dynamischen Eigenschaften von Alkalifulleriden*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, Stuttgart, **1995**.
- [54] P. T. Callaghan, *Translational Dynamics and Magnetic Resonance: Principle of Pulsed Gradient Spin Echo NMR*, Oxford University Press Inc., United States, **2011**.
- [55] S. Benders, M. Liauw und B. Blümich, *MRI in chemical engineering*. Fachgruppe Chemie, Aachen, **2019**.
- [56] B. Blümich, P. Blümich und Pauly, *Essential NMR*, Springer Nature Switzerland, **2005**.
- [57] A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, Oxford University Press, **1961**.
- [58] P. Zeeman, XXXII. *On the influence of magnetism on the nature of the light emitted by a substance*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 43, 226, **1897**.
- [59] S. Schuhmann und G. Guthausen *Produkt- und Prozesscharakterisierung mittels NMR-Messmethoden*, Chemie in unserer Zeit, 55, 236, **2021**.
- [60] D. Groß, K. Zick und G. Guthausen, *Recent MRI and Diffusion Studies of Food Structures*, Annual Reports on NMR Spectroscopy, 90, 145, **2017**.
- [61] G. Kaysan, T. Rudszuck, L. Trapp, R. Balbierer, M. Kind und G. Guthausen, *Recent applications of NMR diffusion experiments*, Annual Reports on NMR Spectroscopy, 107, 47, **2022**.
- [62] D. L. Rabenstein und T. T. Nakashima, *Spin-echo Fourier transform nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Anal. Chem., 51, 1465A, **1979**.
- [63] S. Berger und S. Braun, *200 and more NMR Experiments*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [64] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi und E. Ravera, *NMR of Paramagnetic Molecules - Applications to Metallobiomolecules and Models*, Elsevier, Amsterdam, **2017**.
- [65] F. Bloch, *Nuclear induction*, Phys. Rev., 70, 460, **1946**.
- [66] U. Holzgrabe, I. Wawer und B. Diehl, *NMR spectroscopy in pharmaceutical analysis*, **2008**.
- [67] Pro<sup>2</sup>NMR-Gruppe, *Werk der Pro<sup>2</sup>NMR-Gruppe*, **2020**.
- [68] H. Y. Carr und E. M. Purcell, *Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments*, Phys. Rev., 94, 630, **1954**.
- [69] S. Meiboom und D. Gill, *Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times*, Rev. Sci. Instrum., 29, 688, **1958**.
- [70] R. Brown, *A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and of the general existance of active molecules in organic an inorganic bodies*, Phil. Mag., 4, **1829**.
- [71] A. Einstein, *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, Ann. Phys., 17, 549, **1905**.
- [72] R. M. Cotts, M. J. R. Hoch, T. Sun und J. T. Markert, *Pulsed field gradient stimulated echo methods for improved NMR diffusion measurements in heterogeneous systems*, J Magn Reson, 83, 252, **1989**.
- [73] E. O. Stejskal und J. E. Tanner, *Spin diffusion measurements: Spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient*, J. Chem. Phys., 42, 288, **1965**.
- [74] L. L. Latour, P. P. Mitra, R. L. Kleinberg und C. H. Sotak, *Time-Dependent Diffusion-Coefficient of Fluids in Porous-Media as a Probe of Surface-to-Volume Ratio*, J. Magn. Reson. A, 101, 342, **1993**.
- [75] P. P. Mitra, L. L. Latour, R. L. Kleinberg und C. H. Sotak, *Pulsed-Field-Gradient NMR Measurements of Restricted Diffusion and the Return-to-the-Origin Probability*, J. Magn. Reson. A, 114, 47, **1995**.
- [76] J. S. Murday und R. M. Cotts, *Self-Diffusion Coefficient of Liquid Lithium*, J. Chem. Phys., 48, 4938, **1968**.
- [77] C. H. Neuman, *Spin echo of spins diffusing in a bounded medium*, The Journal of Chemical Physics, 60, 4508, **1974**.
- [78] W. S. Veeman, *Diffusion in a closed sphere*, Annual Reports on NMR Spectroscopy, 50, 201, **2003**.
- [79] B. Blümich, *NMR Imaging of Materials*, OUP Oxford, **2000**.
- [80] N. Schork, *Untersuchung von Filtrationsmechanismen in Membranfiltrationsverfahren mittels NMR*. Dissertation, KIT, Karlsruhe, **2021**.
- [81] B. Blümich, *k and q Dedicated to Paul Callaghan*, Journal of Magnetic Resonance, 267, 79, **2016**.

- [82] A. Haase, J. Frahm, D. Matthaei, W. Hanicke und K. D. Merboldt, *Flash Imaging - Rapid Nmr Imaging Using Low Flip-Angle Pulses*, J Magn Reson, 67, 258, **1986**.
- [83] J. Hennig, A. Nauerth und H. Friedburg, *RARE imaging: a fast imaging method for clinical MR*, Magnetic Resonance in Medicine, 3, 823, **1986**.
- [84] M. E. Miquel und L. D. Hall, *Measurement by MRI of storage changes in commercial chocolate confectionery products*, Food research international, 35, 993, **2002**.
- [85] F. Maleky, in *Structure-Function Analysis of Edible Fats*, p. 241, Elsevier, **2018**.
- [86] F. Maleky, K. L. McCarthy, M. J. McCarthy und A. G. Marangoni, *Effect of Cocoa Butter Structure on Oil Migration*, J. Food Sci., 77, E74, **2012**.
- [87] S. Cikrikci und M. H. Ozturk, *Oil migration in hazelnut paste/chocolate systems using magnetic resonance imaging*, Journal of Food Measurement and Characterization, 12, 1460, **2018**.
- [88] S. Cikrikci und M. H. Ozturk, *Mathematical Modeling and Use of Magnetic Resonance Imaging (MRI) for Oil Migration in Chocolate Confectionery Systems*, Food Engineering Reviews, 9, 50, **2017**.
- [89] Y. J. Choi, K. L. McCarthy und M. J. McCarthy, *Oil Migration in a Chocolate Confectionery System Evaluated by Magnetic Resonance Imaging*, J. Food Sci., 70, E312, **2005**.
- [90] G. Ziegleder, C. Moser und J. Geier-Greguska, *Kinetik der Fettmigration in Schokoladenprodukten Teil I: Grundlagen und Analytik*, Lipid/Fett, 98, 196, **1996**.
- [91] G. Ziegleder, C. Moser und J. Geier-Greguska, *Kinetik der Fettmigration Teil II: Einfluß von Lagertemperatur, Diffusionskoeffizient, Festfettgehalt*, Lipid/Fett, 98, 253, **1996**.
- [92] W. L. Lee, M. J. McCarthy und K. L. McCarthy, *Oil Migration in 2-Component Confectionery Systems*, J. Food Sci., 75, E83, **2010**.
- [93] K. McCarthy und M. McCarthy, *Oil migration in chocolate-peanut butter paste confectionery as a function of chocolate formulation*, J. Food Sci., 73, E266, **2008**.
- [94] T. M. Guiheneuf, P. J. Couzens, H. J. Wille und L. D. Hall, *Visualisation of liquid triacylglycerol migration in chocolate by magnetic resonance imaging*, J. Sci. Food Agric., 73, 265, **1997**.
- [95] P. Altimiras, L. Pyle und P. Bouchon, *Structure-fat migration relationships during storage of cocoa butter model bars: Bloom development and possible mechanisms*, J. Food Eng., 80, 600, **2007**.
- [96] K. Deka, B. MacMillan, G. R. Ziegler, A. G. Marangoni, B. Newling und B. J. Balcom, *Spatial mapping of solid and liquid lipid in confectionery products using a 1D centric SPRITE MRI technique*, Food Research International, 39, 365, **2006**.
- [97] D. Rousseau und P. Smith, *Microstructure of fat bloom development in plain and filled chocolate confections*, Soft Matter, 4, 1706, **2008**.
- [98] G. Ziegler, in *Science and technology of enrobed and filled chocolate, confectionery and bakery products*, p. 185, Elsevier, **2009**.
- [99] I. Rothkopf und W. Danzl, *Changes in chocolate crystallization are influenced by type and amount of introduced filling lipids*, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 117, 1714, **2015**.
- [100] F. D. Gunstone und J. L. Harwood, *The lipid handbook with CD-ROM*, CRC press, **2007**.
- [101] G. Ziegleder, J. Geier-Greguska und J. Grapin, *HPLC-Analysis of Bloom*, Lipid / Fett, 96, 390, **1994**.
- [102] S. Krist, G. Buchbauer und C. Klausberger, *Lexikon der pflanzlichen Fette und Öle*, Springer-Verlag, **2009**.
- [103] L. Trapp, N. Karschin, M. Godejohann, H. Schacht, H. Nirschl und G. Guthausen, *Chemical Composition of Fat Bloom on Chocolate Products Determined by Combining NMR and HPLC-MS*, Molecules, 29, 3024, **2024**.
- [104] S. Chaiseri und P. S. Dimick, *Dynamic crystallization of cocoa butter. II. Morphological, thermal, and chemical characteristics during crystal growth*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 72, 1497, **1995**.
- [105] E. Förster, H. Nirschl und G. Guthausen, *NMR Diffusion and Relaxation for Monitoring of Degradation in Motor Oils*, Appl. Magn. Reson., 48, 51, **2017**.
- [106] M. Röding, D. Bernin, J. Jonasson, A. Sarkka, D. Topgaard, M. Rudemo und M. Nyden, *The gamma distribution model for pulsed-field gradient NMR studies of molecular-weight distributions of polymers*, Journal of Magnetic Resonance, 222, 105, **2012**.
- [107] M. Röding, N. Williamson und M. Nydén, *Gamma convolution models for self-diffusion coefficient distributions in PGSE NMR*, Journal of Magnetic Resonance, 261, 6, **2015**.
- [108] N. A. Filho, O. Mendes und F. M. Lanças, *Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC*, Chromatographia, 40, 557, **1995**.

- [109] F. M. Dayrit, *Lauric acid is a medium-chain fatty acid, coconut oil is a medium-chain triglyceride*, Philippine Journal of Science, 143, 157, **2014**.
- [110] M. Holčapek, P. Jandera, P. Zderadička und L. Hrubá, *Characterization of triacylglycerol and diacylglycerol composition of plant oils using high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry*, J. Chromatogr. A, 1010, 195, **2003**.
- [111] K. D. Mattice und A. G. Marangoni, in *Structure-function analysis of edible fats*, p. 287, Elsevier, **2019**.
- [112] S. N. Bhupathiraju und K. L. Tucker, *Coronary heart disease prevention: nutrients, foods, and dietary patterns*, Clin. Chim. Acta, 412, 1493, **2011**.
- [113] W. C. Willett, *Dietary fats and coronary heart disease*, Journal of internal medicine, 272, 13, **2012**.
- [114] J. J. DiNicolantonio, S. C. Lucan und J. H. O'Keefe, *The evidence for saturated fat and for sugar related to coronary heart disease*, Progress in cardiovascular diseases, 58, 464, **2016**.
- [115] A. R. Patel und K. Dewettinck, *Edible oil structuring: an overview and recent updates*, Food & function, 7, 20, **2016**.
- [116] K. K. Patel, M. A. Khan und A. Kar, *Recent developments in applications of MRI techniques for foods and agricultural produce—an overview*, Journal of Food Science and Technology-Mysore, 52, 1, **2015**.
- [117] A. Patel, *Alternative Routes to Oil Structuring*, **2015**.
- [118] A. G. Marangoni, *Organogels: An alternative edible oil-structuring method*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 89, 749, **2012**.
- [119] A. I. Blake, E. D. Co und A. G. Marangoni, *Structure and physical properties of plant wax crystal networks and their relationship to oil binding capacity*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 91, 885, **2014**.
- [120] J. Li, H. Yu, Y. Yang, C. J. Drummond und C. E. Conn, *Effect of Crystallization State on the Gel Properties of Oleogels Based on  $\beta$ -sitosterol*, Food Biophysics, 16, 48, **2021**.
- [121] Y. Shi, C. Liu, Z. Zheng, X. Chai, W. Han und Y. Liu, *Gelation behavior and crystal network of natural waxes and corresponding binary blends in high-oleic sunflower oil*, J. Food Sci., 86, 3987, **2021**.
- [122] M. Öğütçü und E. Yilmaz, *Characterization of Hazelnut Oil Oleogels Prepared with Sunflower and Carnauba Waxes*, International Journal of Food Properties, 18, 1741, **2015**.
- [123] E. Kesselman und E. Shimoni, *Imaging of oil/monoglyceride networks by polarizing near-field scanning optical microscopy*, Food Biophysics, 2, 117, **2007**.
- [124] H. S. Hwang, S. Kim, M. Singh, J. K. Winkler-Moser und S. X. Liu, *Organogel formation of soybean oil with waxes*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 89, 639, **2012**.
- [125] L. S. K. Dassanayake, D. R. Kodali, S. Ueno und K. Sato, *Physical properties of rice bran wax in bulk and organogels*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 86, 1163, **2009**.
- [126] N. C. Acevedo, B. MacMillan, B. Newling und A. G. Marangoni, *Shear effects on the diffusive movement of oil in triacylglycerol networks*, RSC Advances, 7, 1634, **2017**.
- [127] L. Eymann, *Ölmobilitätsuntersuchungen in Oleogelen mittel NMR-Methoden*. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2022**.
- [128] L. Trapp, H. Schacht, L. Eymann, H. Nirschl und G. Guthausen, *Oil Mobility in Hazelnut Oil-Based Oleogels Investigated by NMR*, Appl. Magn. Reson., 1, **2023**.
- [129] A. A. Carelli, L. M. Frizzera, P. R. Forbito und G. H. Crapiste, *Wax composition of sunflower seed oils*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 79, 763, **2002**.
- [130] F. Junker, K. Michalski, G. Guthausen und M. Bunzel, *Characterization of covalent, feruloylated polysaccharide gels by pulsed field gradient-stimulated echo (PFG-STE)-NMR*, Carbohydr. Polym., 267, 118232, **2021**.
- [131] T. Rudszuck, N. Schork, H. Nirschl und G. Guthausen, *Nuclear magnetic resonance/magnetic resonance imaging on lubricating greases: Observation of bleeding and aging*, Magn. Reson. Chem., 60, 452, **2022**.
- [132] A. G. Marangoni und M. Ollivon, *Fractal character of triglyceride spherulites is a consequence of nucleation kinetics*, Chem. Phys. Lett., 442, 360, **2007**.
- [133] N. Hedin, T. Y. Yu und I. Furó, *Growth of C12E8 Micelles with Increasing Temperature. A Convection-Compensated PGSE NMR Study*, Langmuir, 16, 7548, **2000**.
- [134] K. J. Packer und C. Rees, *Pulsed NMR studies of restricted diffusion. 1. Droplet size distributions in emulsions*, J. Colloid Interface Sci., 40, 206, **1972**.

- [135] R. Bernewitz, G. Guthausen und H. P. Schuchmann, *NMR on emulsions: characterisation of liquid dispersed systems*, Magn. Reson. Chem., 49, S93, **2011**.
- [136] B. Mert und T. A. Vilgis, *Hydrocolloid coated oleosomes for development of oleogels*, Food Hydrocolloids, 119, 106832, **2021**.
- [137] A. C. Dave, A. Ye und H. Singh, *Structural and interfacial characteristics of oil bodies in coconuts (Cocos nucifera L.)*, Food Chem., 276, 129, **2019**.
- [138] A. Barre, M. Simplicien, G. Cassan, H. Benoist und P. Rougé, *Oil bodies (oleosomes): Occurrence, structure, allergenicity*, Revue française d'allergologie, 58, 574, **2018**.
- [139] A. Guillermo und M. Bardet, *In situ pulsed-field gradient NMR determination of the size of oil bodies in vegetable seeds. Analysis of the effect of the gradient pulse length*, Anal. Chem., 79, 6718, **2007**.
- [140] C. V. Nikiforidis, *Structure and functions of oleosomes (oil bodies)*, Adv. Colloid Interface Sci., 274, 102039, **2019**.
- [141] E. Capuano, N. Pellegrini, E. Ntone und C. V. Nikiforidis, *In vitro lipid digestion in raw and roasted hazelnut particles and oil bodies*, Food & Function, 9, 2508, **2018**.
- [142] C. Alamprese, S. Ratti und M. Rossi, *Effects of roasting conditions on hazelnut characteristics in a two-step process*, J. Food Eng., 95, 272, **2009**.
- [143] C. V. Nikiforidis, A. Matsakidou und V. Kiosseoglou, *Composition, properties and potential food applications of natural emulsions and cream materials based on oil bodies*, RSC Advances, 4, 25067, **2014**.
- [144] Z. Shi, K. Li und Z. Meng, *Recent trends in oleosomes: Extraction methods, structural characterization, and novel applications*, Trends in Food Science & Technology, 104621, **2024**.
- [145] L. Trapp, H. Schacht, H. Nirschl und G. Guthausen, *Oleosomes in Almonds and Hazelnuts: Structural Investigations by NMR*, Frontiers in Physics, 13, 1494052, **2025**.
- [146] D. Barreca, S. M. Nabavi, A. Sureda, M. Rasekhian, R. Raciti, A. S. Silva, G. Annunziata, A. Arnone, G. C. Tenore und İ. Süntar, *Almonds (Prunus dulcis Mill. DA webb): A source of nutrients and health-promoting compounds*, Nutrients, 12, 672, **2020**.
- [147] G. P. Savage und D. L. McNeil, *Chemical composition of hazelnuts (Corylus avellana L.) grown in New Zealand*, International Journal of Food Sciences and Nutrition, 49, 199, **1998**.
- [148] L. Griffin und L. Dean, *Nutrient composition of raw, dry-roasted, and skin-on cashew Nuts*, Journal of Food Research, 6, 13, **2017**.
- [149] R. Perren, *Untersuchungen über das Rösten von Haselnüssen*. ETH Zurich, **1995**.
- [150] D. Sandmeier, *Einfluß des Röstverfahrens auf die Aromaqualität gerösteter Ölsamen*, **1991**.
- [151] H. Fincke, *Handbuch der Kakaoerzeugnisse*, p. 278, Springer, **1966**.
- [152] A. Binello, M. Giorgis, C. Cena, G. Cravotto, L. Rotolo, P. Oliveri, C. Malegori, M. C. Cavallero, S. Buso und M. Casale, *Chemical modifications of Tonda Gentile Trilobata hazelnut and derived processing products under different infrared and hot-air roasting conditions: a combined analytical study*, J. Sci. Food Agric., 98, 4561, **2018**.
- [153] S. Marzocchi, F. Pasini, V. Verardo, H. Ciemniewska-Żytkiewicz, M. F. Caboni und S. Romani, *Effects of different roasting conditions on physical-chemical properties of Polish hazelnuts (Corylus avellana L. var. Kataloński)*, LWT, 77, 440, **2017**.
- [154] E. Sarica, M. Kiralan und Ö. Eren, *Impact of roasting on oxidation characteristics of less well-known hazelnut cultivar Turkish hazelnut (Corylus colurna)*, Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse, 98, 115, **2021**.
- [155] R. Perren und F. Escher, in *Improving the safety and quality of nuts*, p. 173, Elsevier, **2013**.
- [156] S. Saklar, S. Ungan und S. Katnas, *Microstructural changes in hazelnuts during roasting*, Food Research International, 36, 19, **2003**.
- [157] N. Weis, *Temperaturabhängigkeit der MRI-Parameter von Nüssen*. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2024**.
- [158] C. S. Ulrich Tietze, Eberhard Gamm, *Electronic Circuits - Handbook for Design and Application*, p. XLVI, Springer Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [159] R. Perren, S. Handschin und F. Escher, *Rösttechnologie von Haselnüssen. Teil II: Veränderung der Mikrostruktur von Haselnüssen während der Röstung*, Zucker-und Süßwaren-Wirtschaft, 49, 68, **1996**.
- [160] S. Saklar, S. Katnas und S. Ungan, *Determination of optimum hazelnut roasting conditions*, International Journal of Food Science & Technology, 36, 271, **2001**.

- [161] K. Rieblinger, I. Schwingshandl und G. Ziegleder, *Bedeutung der Oberflächenschicht für die Haltbarkeit gerösteter Haselnüsse. Teil I: Nüsse reagieren mit Sauerstoff*, **2000**.
- [162] G. R. Ziegler und R. Hogg, *Particle size reduction*, Beckett's industrial chocolate manufacture and use, **216**, **2017**.
- [163] D. M. Middendorf, *Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Emulgatoren an Saccharosepartikeloberflächen in kakaobutterbasierten Suspensionen*. Dissertation, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, **2015**.
- [164] A. O. Ifelegebegu und A. Johnson, *Nonconventional low-cost cellulose-and keratin-based biopolymeric sorbents for oil/water separation and spill cleanup: A review*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, **47**, 964, **2017**.
- [165] A. Freitas, M. Mendes und G. Coelho, *Thermodynamic study of fatty acids adsorption on different adsorbents*, The Journal of Chemical Thermodynamics, **39**, 1027, **2007**.
- [166] W. Barthlott, M. Moosmann, I. Noll, M. Akdere, J. Wagner, N. Roling, L. Koepchen-Thomä, M. Azad, K. Klopp und T. Gries, *Adsorption and superficial transport of oil on biological and bionic superhydrophobic surfaces: a novel technique for oil–water separation*, Philosophical Transactions of the Royal Society A, **378**, 20190447, **2020**.
- [167] O. Abdelwahab, S. M. Nasr und W. M. Thabet, *Palm fibers and modified palm fibers adsorbents for different oils*, Alexandria engineering journal, **56**, 749, **2017**.
- [168] A. Argudo, L. Zhou und D. Rousseau, *Sugar-sugar interactions in oil suspensions containing surfactants and effects on macroscopic phenomena*, Food Research International, **157**, 111217, **2022**.
- [169] H. Schacht, L. Trapp, M. Föste, I. Rothkopf und G. Guthausen, *Oil mobility in sucrose-in-oil dispersions as a function of particle morphology and BET surface*, Food Research International, **203**, 115797, **2025**.
- [170] L. Principato, D. Carullo, G. Duserm Garrido, A. Bassani, R. Dordoni und G. Spigno, *Rheological and tribological characterization of different commercial hazelnut-based spreads*, Journal of Texture Studies, **53**, 196, **2022**.
- [171] S. Kafashian, *Ölmobilitätsuntersuchungen in nusshaltigen Brotaufstrichen mittels NMR-Methoden*. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2023**.
- [172] L. Trapp, S. Kafashian, H. Schacht, H. Nirschl und G. Guthausen, *Quality control of hazelnut-based spreads: 1H TD-NMR transverse relaxation*, Frontiers in Food Science and Technology, **3**, **2024**.
- [173] S. Godefroy, B. Ryland und P. T. Callaghan, *2D Laplace Inversion V2.5*, MacDiarmid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology School of Chemical and Physical Sciences Victoria University of Wellington, **2008**.
- [174] W. A. Bosin und R. A. Marmor, *The determination of the solids content of fats and oils by nuclear magnetic resonance*, Journal of the American Oil Chemists' Society, **45**, 335, **1968**.
- [175] P. B. Mansfield, *A new wide-line NMR analyzer and its use in determining the solid-liquid ratio in fat samples*, Journal of the American Oil Chemists' Society, **48**, 4, **1971**.
- [176] K. P. Van Putte und J. Van den Enden, *Fully automated determination of solid fat content by pulsed NMR*, J. Am. Oil Chem. Soc., **51**, 316, **1974**.
- [177] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Solid content determination in fats by NMR – Low resolution nuclear magnetic resonance.*, **1987**.
- [178] International Organization for Standardization, *Animal and vegetable fats and oils – Determination of solid fat content – Pulsed nuclear magnetic resonance method*, **1991**.
- [179] American Oil Chemist Society, *Solid fat content (SFC) by low resolution magnetic resonance*, AOCS, **1993**.
- [180] American Oil Chemists Society, *Solid Fat Content (SFC) by Low-Resolution Nuclear Magnetic Resonance—The Direct Method*, Cd 16b 93 ed., American Oil Chemists Society, **1997**.
- [181] A. G. Marangoni, A. J. Wright, S. S. Narine und R. W. Lencki, *Comment on the use of direct pulsed nuclear magnetic resonance solid fat content measurements in phase behavior studies of lipid mixtures*, J. Am. Oil Chem. Soc., **77**, 565, **2000**.
- [182] J. van Duynhoven, I. Dubourg, G. J. Goudappel und E. Roijers, *Determination of MG and TG phase composition by time-domain NMR*, J. Am. Oil Chem. Soc., **79**, 383, **2002**.
- [183] M. Adam-Berret, C. Rondeau-Mouro, A. Riaublanc und F. Mariette, *Study of triacylglycerol polymorphs by nuclear magnetic resonance: effects of temperature and chain length on relaxation parameters*, Magn. Reson. Chem., **46**, 550, **2008**.

- [184] M. T. Müller, *Einfluss freier Fettsäuren auf die kristallisationskinetischen und polymorphen Eigenschaften von Kakaobutter und -äquivalenten*, Cuvillier Verlag, Göttingen, **2020**.
- [185] S. M. Ghazani und A. G. Marangoni, *Molecular origins of polymorphism in cocoa butter*, Annual Review of Food Science and Technology, 12, 567, **2021**.
- [186] S. Sonwai, P. Kaphueakngam und A. Flood, *Blending of mango kernel fat and palm oil mid-fraction to obtain cocoa butter equivalent*, Journal of food science and technology, 51, 2357, **2014**.
- [187] T. Nikolaeva, R. den Adel, R. van der Sman, K. J. A. Martens, H. Van As, A. Voda und J. van Duynhoven, *Manipulation of Recrystallization and Network Formation of Oil-Dispersed Micronized Fat Crystals*, Langmuir, 35, 2221, **2019**.
- [188] T. Nikolaeva, R. den Adel, E. Velichko, W. G. Bouwman, D. Hermida-Merino, H. Van As, A. Voda und J. van Duynhoven, *Networks of micronized fat crystals grown under static conditions*, Food & Function, 9, 2102, **2018**.
- [189] C. L. Chong, Z. Kamarudin, P. Lesieur, A. Marangoni, C. Bourgaux und M. Ollivon, *Thermal and structural behaviour of crude palm oil: crystallisation at very slow cooling rate*, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 109, 410, **2007**.
- [190] N. Garti und K. Sato, *Crystallization processes in fats and lipid systems*, CRC Press, Boca Raton, **2001**.
- [191] A. Kovács, L. Körmendi und K. B. Kerti, *Palm oil substitution in hazelnut spread*, Progress in Agricultural Engineering Sciences, **2021**.
- [192] F. Marra, A. Lavorgna, L. Incarnato, F. Malvano und D. Albanese, *Optimization of Hazelnut Spread Based on Total or Partial Substitution of Palm Oil*, Foods, 12, 3122, **2023**.
- [193] O. Aydemir, *Utilization of different oils and fats in cocoa hazelnut cream production*, Journal of Food Processing and Preservation, 43, e13930, **2019**.
- [194] World Bank, *Durchschnittlicher Preis der wichtigsten pflanzlichen Öle im Welthandel von Februar 2022 bis Februar 2025*. Statista, **2025**.

# 9 Anhang

## 9.1 Veröffentlichungen

1. L. Trapp, H. Schacht, H. Nirschl, G. Guthausen, *Oleosomes in almonds and hazelnuts: Structural investigations by NMR* in *Frontiers in Physics*, 13, 1494052, Frontiers, Lausanne, Schweiz, **2025**. DOI: 10.3389/fphy.2025.1494052
2. H. Schacht, L. Trapp, M. Föste, I. Rothkopf, G. Guthausen, *Oil mobility in sucrose-in-oil dispersions as a function of particle morphology and BET surface* in *Food Research International*, 203, 115797, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, **2025**. DOI: 10.1016/j.foodres.2025.115797
3. L. Kotschak, O. Gruschke, L. Trapp, H. Nur Baser, N. MacKinnon, P. Rychen, H. Nirschl, G. Guthausen, *MRI on ion exchange resins at different length scales* in *AIChE Journal*, e18659, Wiley, Hoboken, USA, **2024**. DOI: 10.1002/aic.18659
4. L. Trapp, N. Karschin, M. Godejohann, H. Schacht, H. Nirschl, G. Guthausen, *Chemical composition of fat bloom on chocolate products determined by combining NMR and HPLC-MS* in *Molecules*, 29, 3024, MDPI, Basel, Schweiz, **2024**. DOI: 10.3390/molecules29133024
5. L. Trapp, S. Kafashian, H. Schacht, H. Nirschl, G. Guthausen, *Quality control of hazelnut-based spreads: <sup>1</sup>H TD-NMR transverse relaxation* in *Frontiers in Food Science and Technology*, 3, 1294332, Frontiers, Lausanne, Schweiz, **2024**. DOI: 10.3389/frfst.2023.1294332
6. L. Trapp, H. Schacht, L. Eymann, H. Nirschl, G. Guthausen, *Oil mobility in hazelnut oil-based oleogels investigated by NMR* in *Applied Magnetic Resonance*, 54, 1445, Springer Nature, Berlin, Deutschland, **2023**. DOI: 10.1007/s00723-023-01571-6
7. G. Kaysan, T. Rudszuck, L. Trapp, R. Balbierer, M. Kind, G. Guthausen, *Recent applications of NMR diffusion experiments* in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 107, 47, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, **2022**. DOI: 10.1016/bs.arnmr.2022.07.003

## 9.2 Vorträge

1. L. Trapp, N. Karschin, M. Godejohann, H. Schacht, H. Nirschl, G. Guthausen, *Detection of oil migration in chocolate pralines with nut filling using MRI*, *16th International Bologna Conference Magnetic Resonance in Porous Media (MRPM16 2024)*, 26.08.2024–30.08.2024, Tromsø, Norwegen.
2. L. Trapp, H. Schacht, H. Nirschl, G. Guthausen, *Oil mobility investigations in oleogels using NMR methods*, *15th International Conference on the Applications of Magnetic Resonance in Food Science (MRFOOD 2022)*, 07.06.2022–10.06.2022, Århus, Dänemark.