

# **Ölmobilität in Haselnusspasten: Einfluss der Inhaltsstoffe und Prozesstechnik**

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. Hilke Schacht  
aus Oldenburg

Tag der mündlichen Prüfung: 16.03.2026

Erstgutachterin: Prof. Dr. Gisela Guthausen

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Ute Weisz



## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Guthausen vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT), die mich als Doktormutter während der gesamten Promotionszeit mit großem Engagement und fachlicher Expertise begleitet hat. Ich bin ihr sehr dankbar, dass sie sich stets viel Zeit für unseren Austausch genommen hat und mir bei allen Fragen jederzeit zur Seite stand.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens danke ich Prof. Dr. Ute Weisz von der Technischen Universität München (TUM) herzlich. Ich schätze es sehr, dass sie sich die Zeit nimmt, meine Arbeit zu bewerten und meine Prüfung zu begleiten.

Ein aufrichtiger Dank geht an Maike Föste, Isabell Rothkopf und Christoph Verheyen, die mich während verschiedener Phasen meiner Arbeit als Führungskräfte und fachliche Betreuer am Fraunhofer-Institut begleitet haben. Der gesamten Abteilung ‚Verfahrensentwicklung Lebensmittel‘ danke ich für die schönen 4 ½ Jahre, in denen ich meine Promotion am IVV absolviert habe. Danke für die schöne Arbeitsatmosphäre und die Unterstützung in den letzten Jahren!

Ein besonderer Dank gilt Lena Trapp vom KIT sowie der gesamten Arbeitsgruppe Pro<sup>2</sup>NMR des Instituts für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM). Bei meinen Besuchen am MVM habe ich mich stets herzlich aufgenommen gefühlt. Die enge und offene Zusammenarbeit mit Lena hat in entscheidender Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein Dank gilt zudem der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (CIW) sowie dem Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (IVV) für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit in diesem wissenschaftlichen Umfeld durchzuführen.

Ebenso danke ich den Studierenden Valentin Haury, Kimberly Stahl und Carolin Modesto, die mit großem Einsatz und Interesse an verschiedenen Versuchen und Analysen dieser Doktorarbeit beteiligt waren und damit wertvolle Beiträge geleistet haben.

Schließlich gilt mein tief empfundener Dank meinem Freund Daniel und meiner Familie. Das liebevolle, sorgenfreie Umfeld und die viele Unterstützung haben mir die Promotion erst ermöglicht. Ohne ihren Rückhalt wäre diese Arbeit so nicht entstanden.

## **Zusammenfassung**

Haselnusspasten bestehen aus Zucker, Kakao, Milchpulver und gemahlenen Nüssen, die in einer quasi-kontinuierlichen Öl- und Fettphase, hauptsächlich aus Haselnussöl, dispergiert sind. Die Beweglichkeit der Ölmoleküle, im Folgenden als Ölmobilität bezeichnet, trägt zur Ölseparation an der Oberfläche und zur Migration in der Matrix bei. Die zugrunde liegenden Mechanismen und Einflussgrößen sind bislang nicht vollständig geklärt.

Ziel der Arbeit ist die systematische Untersuchung des Einflusses von Inhaltsstoffen und Prozessbedingungen auf die Ölmobilität in Haselnusspasten. Analysiert werden (1) der Einfluss der physikalisch-chemischen Eigenschaften verschiedener Öle und Fette auf die Ölmobilität, (2) die Ölimmobilisierung durch typische in Nusspasten enthaltene Feststoffpartikel, (3) der Einfluss von Vermahlungs- und Mischparametern auf die Ölmobilität in Haselnusspasten sowie (4) die Immobilisierung von Haselnussöl in Oleogelnetzwerken.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Ölmobilität zum einen durch die Zusammensetzung der Inhaltsstoffe – insbesondere durch die spezifische Oberfläche, Partikelform und Oberflächenhydrophobizität der Feststoffe sowie durch die Viskosität der Öle – beeinflusst wird. Zum anderen wirken sich Vermahlungs- und Mischbedingungen wesentlich auf die Mobilität in Nusspasten aus. Dabei ist der Einfluss der inhaltsstofflichen Zusammensetzung und der Prozessparameter untrennbar miteinander verknüpft. So erhöht eine feinere Vermahlung von reinen Haselnussmusem die Ölmobilität durch die Zerstörung von Oleosomen, während diese in Haselnuss-Saccharose- oder Nougatpasten aufgrund der größeren relativen Oberfläche und der Bildung von Agglomeraten zu einer kleineren Ölmobilität führt. Darüber hinaus stellt die Oleogelierung eine wirksame Methode dar, um die Mobilität von Haselnussöl zu reduzieren, indem Öl durch die Gelatorkristalle räumlich gehindert wird oder an die lipophile Gelatoroberfläche adsorbiert.

Die Ölmobilität wird in allen Modellsystemen im Wesentlichen durch zwei Mechanismen bestimmt: Einerseits durch die Adsorption des Öls an Oberflächen und andererseits durch den räumlichen Einschluss oder die geometrische Hinderung in Zwischenräumen und dicht gepackten Partikelstrukturen. Die Interpretation der Messergebnisse hängt dabei maßgeblich von dem Stoffsystem, der Messmethode sowie der betrachteten Längenskala ab.

Die Ergebnisse dieser Arbeit leisten einen Beitrag zum besseren Verständnis der Mechanismen, die die Ölmobilität in nussbasierten Systemen bestimmen, und bilden eine wissenschaftliche Grundlage zur Optimierung von Stabilität und Haltbarkeit.

## Abstract

Hazelnut pastes consist of sugar, cocoa, milk powder and ground nuts, which are dispersed within a quasi-continuous oil and fat phase mainly composed of hazelnut oil. The mobility of this oil fraction contributes to oil separation on the surface and oil migration within the matrix. The mechanisms underlying these phenomena, as well as the factors influencing them, are not yet fully understood.

The aim of this study is to investigate systematically how compositional and processing parameters affect oil mobility in hazelnut pastes. Specifically, the work examines (1) the effect of different physicochemical properties of oils and fats on oil mobility, (2) oil immobilization induced by solid particles typically present in nut pastes, (3) the influence of grinding and mixing processes on oil mobility in hazelnut pastes, and (4) the immobilization of hazelnut oil within oleogel networks.

The results show that oil mobility is influenced, on the one hand, by the composition of the ingredients – particularly the specific surface area, particle size and -shape, and surface hydrophobicity of the solids –, as well as the viscosity of oils. On the other hand, grinding and mixing conditions have a substantial impact on mobility in nut pastes. The effects of composition and processing cannot be considered independently, as they are closely interrelated. A finer grinding of pure hazelnut pastes increases oil mobility due to the destruction of oleosomes, whereas in hazelnut-sucrose or nougat pastes it leads to a smaller oil mobility as a result of the larger relative surface area and the formation of densely packed structures with entrapped oil. Furthermore, oleogelation represents an effective approach to reduce the mobility of hazelnut oil.

Across all model systems, oil mobility is primarily governed by two mechanisms: adsorption of oil onto surfaces of solids and physical entrapment or geometric hindrance within interparticle voids or densely packed particle structures. The interpretation of oil mobility measurements strongly depends on the investigated material system, the applied measurement method and the considered length scale.

The results of this work contribute to a deeper understanding of the mechanisms governing oil mobility in nut-based systems and provide a scientific basis for optimizing their stability and shelf life.

# Inhaltsverzeichnis

|                                                                      |            |
|----------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Danksagung .....</b>                                              | <b>i</b>   |
| <b>Zusammenfassung.....</b>                                          | <b>ii</b>  |
| <b>Abstract.....</b>                                                 | <b>iii</b> |
| <b>Inhaltsverzeichnis.....</b>                                       | <b>iv</b>  |
| <b>Symbolverzeichnis.....</b>                                        | <b>vii</b> |
| <b>1 Einleitung.....</b>                                             | <b>1</b>   |
| <b>2 Hintergrund der Arbeit.....</b>                                 | <b>3</b>   |
| 2.1 Inhaltsstoffe in Haselnusspasten.....                            | 3          |
| 2.1.1 Haselnuss .....                                                | 3          |
| 2.1.2 Öle und kristallisierende Fette .....                          | 9          |
| 2.1.3 Zucker .....                                                   | 10         |
| 2.1.4 Kakaopulver .....                                              | 11         |
| 2.1.5 Vollmilchpulver .....                                          | 12         |
| 2.1.6 Emulgatoren .....                                              | 13         |
| 2.2 Prozesstechnik bei der Herstellung von Nusspasten .....          | 14         |
| 2.2.1 Röstung .....                                                  | 14         |
| 2.2.2 Vermahlung.....                                                | 15         |
| 2.2.3 Mischprozess.....                                              | 18         |
| 2.2.4 Abfüllung, Temperierung und Nachkühlung (Kristallisation)..... | 19         |
| 2.3 Ölmobilität im Kontext verschiedener Messmethoden .....          | 19         |
| 2.4 Einflussfaktoren auf die Ölmobilität .....                       | 22         |
| 2.4.1 Intrinsische Faktoren.....                                     | 23         |
| 2.4.2 Extrinsische Faktoren.....                                     | 27         |
| <b>3 Material und Methoden.....</b>                                  | <b>32</b>  |
| 3.1 Material .....                                                   | 32         |
| 3.2 Probenherstellung .....                                          | 33         |
| 3.2.1 Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen.....                         | 33         |
| 3.2.2 Saccharose-Öl-Dispersionen .....                               | 33         |
| 3.2.3 Reine Haselnussmuse und Haselnuss-Saccharose-Pasten .....      | 34         |
| 3.2.4 Nougatpasten.....                                              | 35         |
| 3.2.5 Oleogele .....                                                 | 37         |
| 3.3 Analytische Methoden.....                                        | 37         |

|          |                                                                                                                                          |           |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.4      | Statistische Auswertung.....                                                                                                             | 38        |
| <b>4</b> | <b>Ergebnisse .....</b>                                                                                                                  | <b>39</b> |
| 4.1      | Bedeutung der Öleigenschaften für die Ölmobilität .....                                                                                  | 39        |
| 4.1.1    | Fettsäurezusammensetzung der Öle und Fette .....                                                                                         | 40        |
| 4.1.2    | Viskosität, Säurezahl und Oxidationsstabilität der Öle und Fette .....                                                                   | 41        |
| 4.1.3    | Ölmigration.....                                                                                                                         | 43        |
| 4.1.4    | Zwischenfazit.....                                                                                                                       | 45        |
| 4.2      | Ölmobilität in Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen .....                                                                                   | 45        |
| 4.2.1    | Charakterisierung der Rohstoffe.....                                                                                                     | 46        |
| 4.2.2    | Durchflussverhalten von Öl durch ein Bett aus Feststoffpartikeln .....                                                                   | 48        |
| 4.2.3    | Viskositäten der Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen .....                                                                                 | 50        |
| 4.2.4    | Ölbindekapazität der Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen.....                                                                              | 53        |
| 4.2.5    | Zwischenfazit.....                                                                                                                       | 54        |
| 4.3      | Einfluss der Morphologie und der spezifischen Oberfläche von Saccharosepartikeln auf die Ölmobilität in Saccharose-Öl-Dispersionen ..... | 55        |
| 4.3.1    | Charakterisierung der Saccharosen .....                                                                                                  | 55        |
| 4.3.2    | Charakterisierung der Öle.....                                                                                                           | 59        |
| 4.3.3    | Ölmobilität in Saccharose-Öl-Dispersionen.....                                                                                           | 62        |
| 4.3.4    | Korrelation der Ergebnisse auf unterschiedlichen Längenskalen.....                                                                       | 67        |
| 4.3.5    | Zwischenfazit.....                                                                                                                       | 68        |
| 4.4      | Rolle der Vermahlung und Zusammensetzung des Walzgutes für die Ölmobilität in Nusspasten .....                                           | 70        |
| 4.4.1    | Partikelgröße.....                                                                                                                       | 71        |
| 4.4.2    | Identifikation von Agglomeraten mit immobilisiertem Öl auf mikroskopischer Längenskala.....                                              | 72        |
| 4.4.3    | Ölbindekapazität und Ölseparation nach der Lagerung .....                                                                                | 75        |
| 4.4.4    | Zwischenfazit.....                                                                                                                       | 78        |
| 4.5      | Einfluss der Vermahlungs- und Mischparameter auf die Agglomeratstruktur und Ölmobilität in Nougatpasten .....                            | 79        |
| 4.5.1    | Partikelgröße der Nougatpasten.....                                                                                                      | 80        |
| 4.5.2    | Einfluss des Mischprozesses auf die Stabilität der Agglomerate .....                                                                     | 81        |
| 4.5.3    | OBC und Fließgrenze der Nougatpasten .....                                                                                               | 83        |
| 4.5.4    | Viskoelastisches Verhalten der Nougatpasten.....                                                                                         | 85        |
| 4.5.5    | Ölseparation während der Lagerung der Nougatpasten .....                                                                                 | 87        |
| 4.5.6    | Zwischenfazit.....                                                                                                                       | 88        |

|          |                                                                 |            |
|----------|-----------------------------------------------------------------|------------|
| 4.6      | Immobilisierung von Öl im Kristallnetzwerk von Oleogelen .....  | 89         |
| 4.6.1    | Charakterisierung der Rohstoffe .....                           | 90         |
| 4.6.2    | Charakterisierung der Oleogele.....                             | 91         |
| 4.6.3    | Zwischenfazit .....                                             | 97         |
| <b>5</b> | <b>Schlussfolgerung und Ausblick .....</b>                      | <b>99</b>  |
| <b>6</b> | <b>Literaturverzeichnis .....</b>                               | <b>102</b> |
| <b>7</b> | <b>Anhang.....</b>                                              | <b>124</b> |
| 7.1      | Analytische Methoden.....                                       | 124        |
| 7.1.1    | Zusammensetzung der Öle und Fette .....                         | 124        |
| 7.1.2    | Oxidationsstabilität der Öle und Fette.....                     | 125        |
| 7.1.3    | Rheologie .....                                                 | 125        |
| 7.1.4    | Ölmobilität .....                                               | 126        |
| 7.1.5    | Schmelz- und Kristallisationsverhalten .....                    | 129        |
| 7.1.6    | Oberflächenspannung.....                                        | 129        |
| 7.1.7    | Morphologie und physikalische Eigenschaften der Feststoffe..... | 129        |
| 7.1.8    | Wassergehalt .....                                              | 131        |
| 7.2      | Ergebnisse .....                                                | 132        |
| 7.3      | Abbildungsverzeichnis .....                                     | 134        |
| 7.4      | Tabellenverzeichnis .....                                       | 140        |
| 7.5      | Veröffentlichungen.....                                         | 142        |
| 7.5.1    | Erstautorenschaften .....                                       | 142        |
| 7.5.2    | Mitautorenschaften.....                                         | 142        |
| 7.5.3    | Poster und Vorträge.....                                        | 143        |



## Symbolverzeichnis

### Lateinische Formelzeichen

|                                  |                                                                             |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| $c_{\text{separiertes Öl}}$      | Relativer Anteil an separiertem Öl (Zentrifugationsmethode)                 |
| $d_{10 / 50 / 90}$               | Durchmesser; der Index steht für das Perzentil der Partikelgrößenverteilung |
| $d_{33, \text{ed}}$              | Volumenbezogener Äquivalenzdurchmesser                                      |
| $\langle D_{\text{eff}} \rangle$ | Mittlerer effektiver Diffusionskoeffizient                                  |
| $G'$                             | Speichermodul                                                               |
| $G''$                            | Verlustmodul                                                                |
| $m_A$                            | Leergewicht der Zentrifugenröhrchens                                        |
| $m_B$                            | Gewichts der gefüllten Röhrchen                                             |
| $m_C$                            | Gewicht der gefüllten Röhrchen nach dem Abtropfen des abzentrifugierten Öls |
| $n$                              | Anzahl der unabhängigen Wiederholungsmessungen                              |
| $T$                              | Temperatur                                                                  |
| $T_K$                            | Maximum des Kristallisationspeaks                                           |
| $T_S$                            | Maximum des Schmelzpeaks                                                    |
| $\dot{q}$                        | Wärmefluss                                                                  |

### Griechische Formelzeichen

|                |                                         |
|----------------|-----------------------------------------|
| $\varepsilon$  | Globale Porosität                       |
| $\sigma$       | Verteilungsbreite                       |
| $\Delta$       | Diffusionszeit                          |
| $\eta$         | Dynamische Viskosität                   |
| $\rho_b$       | Schüttdichte (Engl. bulk density)       |
| $\rho_p$       | Partikeldichte (Engl. particle density) |
| $\tau_0$       | Fließgrenze                             |
| $\omega$       | Kreisfrequenz                           |
| $\dot{\gamma}$ | Scherrate                               |

## Abkürzungen

|        |                                                                                                          |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| BET    | Brunauer-Emmett-Teller                                                                                   |
| C7:0   | Heptansäure                                                                                              |
| C8:0   | Caprylsäure                                                                                              |
| C10:0  | Caprinsäure                                                                                              |
| C12:0  | Laurinsäure                                                                                              |
| C14:0  | Myristinsäure                                                                                            |
| C16:0  | Palmitinsäure                                                                                            |
| C16:1  | Palmitooleinsäure                                                                                        |
| C18:0  | Stearinsäure                                                                                             |
| C18:1  | Ölsäure                                                                                                  |
| C18:2  | Linolsäure                                                                                               |
| C18:3  | Linolensäure                                                                                             |
| C22:0  | Behensäure                                                                                               |
| DSC    | Dynamische Differenzkalorimetrie (Engl.: differential scanning calorimetry)                              |
| FID    | Flammenionisationsdetektor                                                                               |
| FKZ    | Feiner Kristallzucker                                                                                    |
| GC     | Gaschromatographie                                                                                       |
| GKZ    | Grober Kristallzucker                                                                                    |
| ICP-MS | Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Engl. inductively coupled plasma mass spectrometry) |
| KOH    | Kaliumhydroxid                                                                                           |
| KP     | Kakaopulver                                                                                              |
| LED    | Lower Electron Detector                                                                                  |
| LLL    | 1,2,3-Tri-linoleoyl-sn-glycerin                                                                          |
| MCPR   | Modell nach Murday, Cotts, Packer, Rees                                                                  |
| MCT    | Mittelkettige Triacylglyceride (Engl. medium-chain triacylglycerides)                                    |
| MDG    | Mono- und Diglyceride                                                                                    |
| MUFA   | Einfach-ungesättigte Fettsäuren (Engl. monounsaturated fatty acids)                                      |
| MT     | Mischtemperatur                                                                                          |
| MZ     | Mischzeit                                                                                                |
| NMR    | Kernspinresonanz (Engl.: nuclear magnetic resonance)                                                     |
| OBC    | Ölbindekapazität (Engl.: oil binding capacity)                                                           |
| OOL    | 1,2-Dioleoyl-3-linoleoyl-sn-glycerin                                                                     |

|       |                                                                      |
|-------|----------------------------------------------------------------------|
| OOO   | 1,2,3-Tri-oleoyl-sn-glycerin                                         |
| OLL   | 1-Oleoyl-2,3-dilinoleoyl-sn-glycerin                                 |
| OOP   | 1,2-Dioleoyl-3-palmitoyl-sn-glycerin                                 |
| PFG   | Gepulste Feldgradienten (Engl.: pulsed field gradient)               |
| PLL   | 1-Palmitoyl-2,3-dilinoleoyl-sn-glycerin                              |
| PLO   | 1-Palmitoyl-2-linoleoyl-3-oleoyl-sn-glycerin                         |
| POO   | 1-Palmitoyl-2,3-dioleoyl-sn-glycerol                                 |
| POP   | 1-Palmitoyl-2-oleoyl-3-palmitoyl-sn-glycerin                         |
| POS   | 1-Palmitoyl-2-oleoyl-3-stearoyl-sn-glycerin                          |
| PPL   | 1,2-Dipalmitoyl-3-linoleoyl-sn-glycerin                              |
| PPP   | 1,2,3-Tri-palmitoyl-sn-glycerin                                      |
| PUFA  | Mehrfach-ungesättigte Fettsäuren (Engl. polyunsaturated fatty acids) |
| PZ    | Puderzucker                                                          |
| REM   | Rasterelektronenmikroskopie                                          |
| SD    | Empirische Standardabweichung                                        |
| SBSW  | Sonnenblumensaatenwachs                                              |
| SFC   | Festfettgehalt (Engl. solid fat content)                             |
| SOO   | 1-Stearoyl-2,3-dioleoyl-sn-glycerin                                  |
| SOS   | 1,3-Distearoyl-2-oleoylglycerol                                      |
| STE   | Stimulated Echo Modus                                                |
| S-VMP | Sprühgetrocknetes Vollmilchpulver                                    |
| TAG   | Triacylglyceride                                                     |
| TD    | Zeitdomäne (Engl. time domain)                                       |
| V     | Vermahlungsgrad                                                      |
| W-VMP | Walzengetrocknetes Vollmilchpulver                                   |
| ZW    | Zuckerwatte                                                          |



## 1 Einleitung

Haselnusspasten bestehen aus Zucker, gemahlene Haselnüssen, Kakaopulver und Milchpulver, die in einer quasi-kontinuierlichen Phase aus Ölen und Fetten dispergiert vorliegen. Zusätzlich können je nach Rezeptur Proteinpulver, Emulgatoren und Aromastoffe enthalten sein [1, 2]. Die quasi-kontinuierliche Phase besteht hauptsächlich aus Haselnussöl, das reich an ungesättigten, niedrig schmelzenden Triacylglyceriden (TAG) wie 1,2,3-Trioleoyl-sn-glycerin (OOO) ist [3]. Die Beweglichkeit der Ölmoleküle wird im Folgenden als „Ölmobilität“ bezeichnet. Dabei ist zu beachten, dass die Ölmobilität im Kontext der verschiedenen Messmethoden und Längenskalen unterschiedlich definiert wird (Kapitel 2.3).

Der Anteil an mobilem Öl spielt eine zentrale technologische Rolle in Nusspasten. So reduziert mobiles Öl die Viskosität der Masse, wodurch die Fließfähigkeit erhöht und Prozesse wie Pumpen und Dosieren erleichtert werden [4]. Jedoch tragen mobile TAG auch zur Ölabscheidung an der Oberfläche bei, was zu einer erhöhten Oxidationsanfälligkeit und öligen Textur der Nusspasten führt [5]. Werden Nusspasten als Füllung in Schokolade eingesetzt, können mobile TAG zudem aus der Paste in die umliegende Schokoladenhülle migrieren und dort die Ausbildung von Fetteis fördern [6–8].

Frühere Studien haben den Einfluss der Rezeptur von kommerziellen Haselnussaufstrichen [1, 2] und Nougatfüllungen [9] auf die rheologischen und texturgebenden Eigenschaften untersucht. Darüber hinaus stand der Ersatz von Saccharose durch Austauschstoffe [1, 10], das Kristallisationsverhalten der Nougatpasten [8, 11, 12] und der Einfluss von Emulgatoren in Zucker-Öl-Suspensionen [13, 14] und kakaohaltigen Haselnussaufstrichen [15] im Fokus. Zudem wurde die Fettimmobilisierung in Kakaobutter-Saccharose-Suspensionen untersucht, wobei u.a. unterschiedliche Vermahlungen verglichen wurden [16, 17]. Ergänzend zeigten Maleky und Marangoni [18] und Maleky et al. [19], dass die Migration flüssiger Pflanzenöle, darunter Erdnuss- und Rapsöl, wesentlich durch die Eigenschaften der kristallisierten Fettmatrix beeinflusst wird. Die genannten Arbeiten beziehen sich vorwiegend auf Systeme, die (halb)feste Fette wie Kakaobutter oder Palmfett sowie Emulgatoren enthalten. In solchen Matrices tragen die Fettkristallisation und die Wirkung der Emulgatoren an der Grenzfläche zwischen Öl- und Feststoffphase in erheblichem Maße zur strukturellen Stabilität des Gesamtsystems bei.

Im Gegensatz dazu ist bislang wenig darüber bekannt, wie die Mobilität flüssiger Öle durch einzelne Inhaltsstoffe in Nusspasten beeinflusst wird – insbesondere in Abwesenheit kristallisierter Fette und Emulgatoren – und welche Faktoren und Mechanismen dabei eine

Rolle spielen. Darüber hinaus ist bisher weitestgehend unerforscht, wie die Prozessierungsschritte die Ölmobilität in Nusspasten beeinflussen.

Vor diesem Hintergrund liegt das Ziel dieser Arbeit in der systematischen Untersuchung des Einflusses der Inhaltsstoffe und der Prozessierung auf die Ölmobilität in Haselnusspasten. Diese erstreckt sich von der Untersuchung einzelner Inhaltsstoffe – wie verschiedener Öle und Feststoffe – über den Einfluss der prozesstechnischen Parameter in komplexen Nusspasten bis hin zur Reduzierung der Ölmobilität durch Oleogelierung.

Die übergeordnete Forschungsfrage dieser Dissertation lautet: Wie beeinflussen Inhaltsstoffe und Prozessierung die Ölmobilität in Haselnusspasten? Daraus ergeben sich die folgenden Forschungshypothesen:

- Die Ölmobilität wird durch die stoffliche Zusammensetzung und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Öle und der darin dispergierten Inhaltsstoffe beeinflusst.
- Saccharosen reduzieren die Ölmobilität vorwiegend durch Penetration und räumliche Hinderung in Zwischenräumen, da Öl nur eine kleine Affinität zur hydrophilen Saccharoseoberfläche aufweist.
- Die Vermahlung von Haselnüssen, Saccharose und Kakaopulver beeinflusst die Ölmobilität durch Adsorption an größere spezifische Oberflächen infolge kleinerer Partikelgrößen sowie durch räumlichen Einschluss in dicht gepackten Partikelstrukturen wie Agglomeraten.
- Die Mobilität von Haselnussöl wird durch lipidische Strukturgeber wie Mono- und Diglyceride und Wachse beeinflusst.

Zur Beantwortung der Forschungsfrage wird in Kapitel 2 zunächst der wissenschaftliche Hintergrund der Arbeit dargestellt. Kapitel 3 beschreibt die verwendeten Materialien und Methoden, während in Kapitel 4 die erzielten Ergebnisse vorgestellt und diskutiert werden. In Kapitel 5 werden die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst und mögliche Perspektiven für zukünftige Forschungsarbeiten aufgezeigt.

## 2 Hintergrund der Arbeit

### 2.1 Inhaltsstoffe in Haselnusspasten

Im deutschsprachigen Raum existieren für die Bezeichnungen „Nussmus“, „Nussbutter“, „Nusscreme“ oder „Nusspaste“ keine rechtlich verbindlichen Mindestgehalte an Nüssen. Lediglich die Leitsätze des Deutschen Lebensmittelbuchs geben für die Bezeichnung „Nuss-Nougat-Creme“ einen Mindestgehalt von 10% Haselnüssen oder Mandeln und höchstens 67% Zucker vor [20]. Eine eindeutige rechtliche Abgrenzung zwischen den Begrifflichkeiten existiert jedoch nicht, sodass die Unterscheidung im europäischen Markt primär durch Verkehrsauffassung und Produktkategorie geprägt ist. Hier werden Nussmuse oder Nussbutter in der Regel als reines, durch mechanisches Zerkleinern gewonnenes Produkt aus Nüssen verstanden, das kleine Mengen an Emulgatoren enthalten kann [21]. Im Gegensatz dazu umfassen Nusspasten und -cremes üblicherweise größere Anteile weiterer Inhaltsstoffe wie Zucker, Kakao- und Milchpulver, Fette oder hydrierte Öle [6, 22].

In den folgenden Unterkapiteln 2.1.1 bis 2.1.6 wird näher auf die Nährstoffzusammensetzung und die Inhaltsstoffe eingegangen, die klassischerweise in Haselnusspasten enthalten sind. Hierzu zählen u.a. Haselnüsse, Öle und kristallisierende Fette, Zucker, Kakaopulver, Vollmilchpulver und Emulgatoren [6, 22]. Dabei werden die Interaktionen der verschiedenen Inhaltsstoffe mit Öl auf verschiedenen Längenskalen betrachtet: von der molekularen (nm), über die mikroskopische ( $\mu\text{m}$ ) bis zur makroskopischen (cm) Ebene.

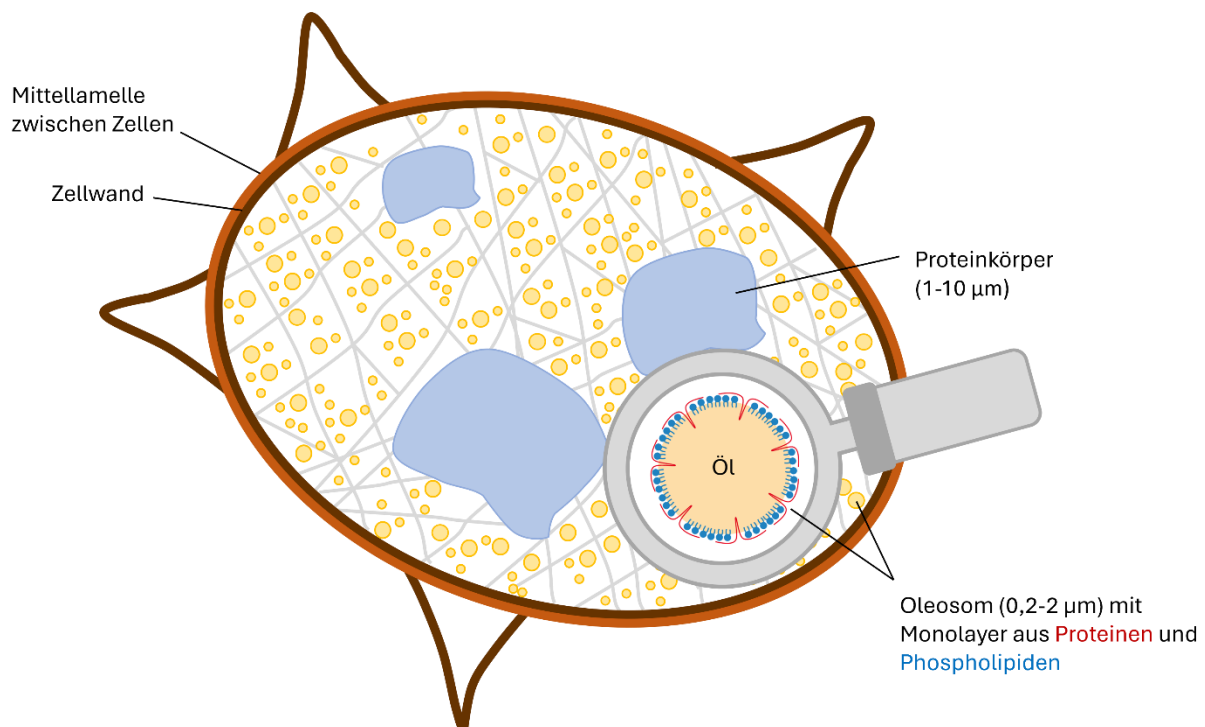
#### 2.1.1 Haselnuss

Die gemahlene Haselnuss ist eine charakteristische Komponente in Haselnusspasten und prägt deren sensorische, ernährungsphysiologische und technologische Eigenschaften maßgeblich. In den folgenden Unterkapiteln 2.1.1.1 bis 2.1.1.5 werden die Mikrostruktur sowie die Nährstoffzusammensetzung der Haselnuss im Detail beschrieben, wobei besonderes Augenmerk auf die Makronährstoffe Öl, Proteine und Kohlenhydrate gelegt wird.

##### 2.1.1.1 Mikrostruktur der Haselnuss

Botanisch gesehen sind Haselnüsse die Nussfrüchte der Hasel, die zur Gattung *Corylus* der Familie der Birkengewächse (Betulaceae) zählen [23]. Das essbare Kerngewebe der Haselnuss besteht überwiegend aus den beiden ölreichen Keimblättern (Kotyledonen), die den Hauptteil des Samens ausmachen. Dieser wird von einer dünnen Samenhaut (Testa) und der harten,

ligninreichen Schale (Perikarp) umgeben. Die Kotyledonen sind hauptsächlich aus Parenchymzellen mit Lipid- und Proteinspeichergewebe aufgebaut (**Abb. 1**). Die Lipidspeicherorganellen werden auch als Oleosome bezeichnet und weisen einen Durchmesser von 0,2 bis 2  $\mu\text{m}$  auf. In den Oleosomen liegt das Haselnussöl geschützt durch einen Monolayer aus Proteinen, vor allem Oleosin, und Phospholipiden vor. Zwischen benachbarten Zellen befindet sich die Mittellamelle, eine dünne Schicht aus Pektinen, die Zellen miteinander verbindet. Die Zellwände bestehen hauptsächlich aus Cellulose und Pektin und dienen zur Stabilisierung und zum Schutz der Zelle [24–26].



**Abb. 1:** Schematische Darstellung einer Parenchymzelle einer Haselnuss. Die abgebildeten Komponenten sind nicht maßstabsgetreu.

### 2.1.1.2 Nährstoffzusammensetzung der Haselnuss

Die Makronährstoffe der Haselnuss setzen sich überwiegend aus Haselnussöl ( $55\text{-}71 \text{ g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ ) zusammen, gefolgt von Proteinen ( $12\text{-}21 \text{ g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ ) und Kohlenhydraten ( $12\text{-}20 \text{ g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ ) (**Tab. 1**). Darüber hinaus sind  $2\text{-}5 \text{ g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$  Wasser sowie Mikronährstoffe wie Tocopherole und Tocotrienole (Vitamin-E-Derivate), Phytosterole sowie die Vitamine B1, B2, B6, Folsäure, Niacin und Retinol enthalten. Die Gehalte dieser Inhaltsstoffe variieren und sind abhängig von Sorte, Anbaubedingungen und Erntezeitpunkt [27–29].



**Tab. 1:** Übersicht der Nährstoffzusammensetzung von Haselnüssen, zusammengestellt aus verschiedenen Literaturquellen.

| Makronährstoffe      | Gehalt [ $\text{g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ ] | Literatur        |
|----------------------|--------------------------------------------------|------------------|
| Öl                   | 54,6-71                                          | [27, 28, 33]     |
| Protein              | 11,7-20,8                                        | [28, 28, 31, 33] |
| Kohlenhydrate        | 14,4-19,9                                        | [28, 31]         |
| Niacin               | 0,80-2,37                                        | [27, 32]         |
| Vitamin B1           | 0,12-0,58                                        | [27, 32]         |
| Vitamin B2           | 0,04-0,11                                        | [27, 32]         |
| Vitamin B6           | 0,20-0,72                                        | [27, 32]         |
| Folsäure             | 0,01-0,08                                        | [27]             |
| Ascorbinsäure        | 1,38-3,00                                        | [27]             |
| Retinol              | 1,21-9,06                                        | [27]             |
| $\alpha$ -Tocopherol | 8,3-41,2                                         | [27, 30, 32]     |
| $\gamma$ -Tocopherol | 0,04-1,3                                         | [27, 30]         |
| $\delta$ -Tocopherol | 9,0-41,4                                         | [27, 30]         |

Der Ölgehalt der Haselnüsse beeinflusst maßgeblich die Stabilität der daraus hergestellten Pasten. Mit zunehmendem Ölanteil verändert sich die Fließ- und Strukturviskosität der Masse, wodurch ihre Neigung zur Phasentrennung steigt [1, 2, 6].

### 2.1.1.3 Haselnussöl

Haselnussöl besteht aus rund 98% TAG sowie kleinen Mengen Mono- und Diglyceriden (MDG), freien Fettsäuren, Phospholipiden, Phytosterolen und fettlöslichen Vitaminen wie Tocopherolen [27, 34, 35]. Das Fettsäureprofil setzt sich überwiegend aus ungesättigten Fettsäuren zusammen (**Tab. 2**), insbesondere Ölsäure ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , C18:1), gefolgt von Linolsäure ( $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , C18:2). Insgesamt enthält Haselnussöl rund  $5,6\text{-}8,5 \text{ g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$  gesättigte Fettsäuren,  $74,3\text{-}84,8 \text{ g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$  einfach ungesättigte Fettsäuren (MUFA) sowie  $8,8\text{-}18,8 \text{ g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$  mehrfach ungesättigte Fettsäuren (PUFA) [27, 34].

**Tab. 2:** Fettsäurezusammensetzung von Haselnussöl (modifiziert nach Köksal et al. [27] und Sun et al. [34]).

| Fettsäure               | Gehalt [ $\text{g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ ] |
|-------------------------|--------------------------------------------------|
| Palmitinsäure C16:0     | 4,7-5,9                                          |
| Palmitooleinsäure C16:1 | 0,1-0,5                                          |
| Stearinsäure C18:0      | 0,9-2,5                                          |
| Ölsäure C18:1           | 74,2-84,4                                        |
| Linolsäure C18:2        | 8,7-18,7                                         |
| Linolensäure C18:3      | 0,0-0,1                                          |

Die Fettsäurezusammensetzung des Haselnussöls variiert je nach Sorte, Anbaugebiet und Reifegrad und wird zusätzlich durch klimatische, meteorologische und agronomische

Bedingungen beeinflusst [27, 34]. Zusätzlich kann die Extraktionsmethode einen Einfluss haben [36].

Aufgrund der vielen ungesättigten Fettsäuren liegt der Großteil der in Haselnussöl enthaltenen TAG bei Raumtemperatur flüssig vor. Das am häufigsten vorkommende TAG ist OOO, gefolgt von 1,2-Dioleoyl-3-palmitoyl-sn-glycerin (OOP) und 1,2-Dioleoyl-3-linoleoyl-sn-glycerin (OOL) (**Tab. 3**). OOO gilt als besonders mobile Ölkomponente und trägt maßgeblich zur Ölmigration bei [37].

Analog zur Fettsäurezusammensetzung unterliegt auch die TAG-Zusammensetzung natürlichen Schwankungen [3, 38]. Zudem beeinflusst Hitzeeinwirkung während des Röstens der Haselnüsse die Zusammensetzung [35].

**Tab. 3:** Relativer Anteil der TAG in Haselnussöl. Die Daten stammen von 19 Haselnussorten (*Corylus avellana* L.) aus der Türkei (modifiziert nach Kıralan et al. [3]).

| Abkürzung | Chemische Bezeichnung                        | Relativer Anteil [%] |
|-----------|----------------------------------------------|----------------------|
| LLL       | 1,2,3-Tri-linoleoyl-sn-glycerin              | 0,48-1,04            |
| OLL       | 1-Oleoyl-2,3-dilinoleoyl-sn-glycerin         | 1,4-2,7              |
| PLL       | 1-Palmitoyl-2,3-dilinoleoyl-sn-glycerin      | 0,2-0,4              |
| OOL       | 1,2-Dioleoyl-3-linoleoyl-sn-glycerin         | 9,2-14,8             |
| PLO       | 1-Palmitoyl-2-linoleoyl-3-oleoyl-sn-glycerin | 1,2-2,1              |
| PPL       | 1,2-Dipalmitoyl-3-linoleoyl-sn-glycerin      | 0,1-1,5              |
| OOO       | 1,2,3-Tri-oleoyl-sn-glycerin                 | 57,9-69,0            |
| OOP       | 1,2-Dioleoyl-3-palmitoyl-sn-glycerin         | 10,7-18,8            |
| POP       | 1-Palmitoyl-2-oleoyl-3-palmitoyl-sn-glycerin | 0,3-1,7              |
| PPP       | 1,2,3-Tri-palmitoyl-sn-glycerin              | 0,3-1,0              |
| SOO       | 1-Stearoyl-2,3-dioleoyl-sn-glycerin          | 2,6-7,4              |
| POS       | 1-Palmitoyl-2-oleoyl-3-stearoyl-sn-glycerin  | 0,2-1,2              |

Die spezifische Fettsäure- und TAG-Zusammensetzung des Haselnussöls bestimmt maßgeblich dessen physikalisch-chemische Eigenschaften – darunter das Schmelz- und Kristallisationsverhalten sowie die dynamische Viskosität ( $\eta$ ) [39] – und wirkt sich damit unmittelbar auf die Ölmobilität in Haselnusspasten aus.

Auf der  $\mu\text{m}$ -Skala liegt das Haselnussöl in unbehandelten, intakten Haselnüssen intrazellulär in Oleosomen gespeichert vor (**Abb. 1**). Der Monolayer der Oleosome trennt das Öl im Zellinneren ab, sodass das Öl von den anderen Zellbestandteilen isoliert vorliegt und nicht frei diffundieren kann [40].

Während der Verarbeitung von Haselnüssen, insbesondere beim Mahlen durch mechanische Belastungen oder beim Rösten durch thermische Energie, werden zahlreiche Oleosome auf der  $\mu\text{m}$ -Ebene zerstört, wodurch das Öl freigesetzt wird und teils durch die Zelle diffundiert

[41, 42]. Folglich kommt das freigesetzte Öl mit anderen intra- und interzellulären Bestandteilen wie Zellwänden und Organellen in Kontakt und kann mit diesen interagieren [40]. In Schokoladen mit gemahlenden Nussfüllungen kann das Öl in der Folge auf der  $\mu\text{m}$ - bis cm-Ebene von der Füllung bis in die Schokoladenhülle migrieren [37].

#### 2.1.1.4 Proteine in Haselnüssen

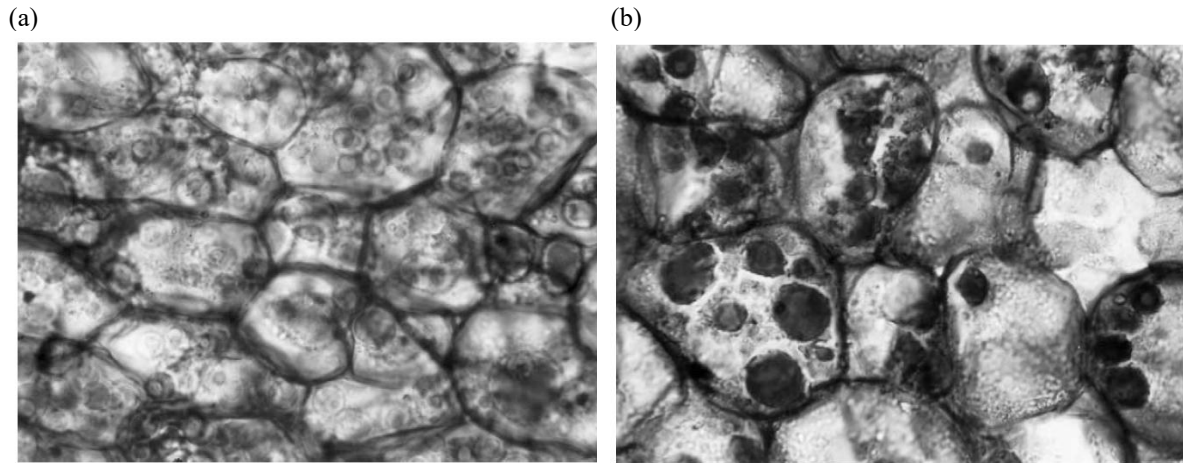
Die in Haselnüssen enthaltenen Proteine bestehen überwiegend aus Speicherproteinen. Mengenmäßig dominieren dabei die Globuline des Legumin-Typen, gefolgt von Globulinen vom Vicilin-Typ sowie der Albumin-Fraktion. Diese Speicherproteine stellen nicht nur eine wichtige Stickstoff- und Aminosäurereserve dar, sondern sind auch technologisch relevant, da sie durch ihre hydrophilen und hydrophoben Domänen an Grenzflächen mit den Ölen interagieren können [43, 44].

Die Proteine der Haselnuss weisen ein ausgewogenes Verhältnis von hydrophilen und hydrophoben Aminosäuren auf. Die polaren Aminosäuren – vor allem Glutaminsäure und Asparaginsäure – bilden hydrophile Bereiche, die bevorzugt mit Wasser oder anderen polaren Molekülen wechselwirken. Im Gegensatz dazu besitzen die hydrophoben Aminosäuren wie Leucin, Isoleucin, Valin und Phenylalanin unpolare Seitenketten, die eine Interaktion mit Ölen begünstigen [27, 45]. Zusätzlich enthalten Haselnüsse Oleosine, die als integrale Membranproteine der Oleosomen wesentlich zur Stabilisierung der intrazellulären Lipidspeicher beitragen [24, 46].

In der rohen, unbehandelten Haselnuss liegen die Proteine auf molekularer Ebene als native Speicherproteine vor, bei denen die hydrophoben Aminosäuren überwiegend im Inneren der Molekülstruktur angeordnet sind, während die hydrophilen Aminosäuren nach außen weisen [42, 45, 47]. Dadurch ist die Proteinoberfläche überwiegend polar, sodass im intakten Zustand kaum Wechselwirkungen zwischen Proteinen und Ölen stattfinden, zumal die Öle in Oleosomen eingeschlossen sind [25].

Während der Verarbeitung zu Haselnusspaste kann sich die Konformation der Proteine infolge mechanischer und thermischer Belastungen – etwa durch Scherkräfte beim Mahlen, Temperatur beim Rösten – jedoch verändern. Dabei kommt es auf der nm- bis  $\mu\text{m}$ -Skala zur partiellen Denaturierung (**Abb. 2**), wodurch die tertiäre Proteinstruktur teilweise aufgelöst wird und zuvor im Inneren liegende hydrophobe Bereiche an die Oberfläche treten [42, 45]. Die denaturierten, teilweise aggregierten Proteinfragmente können auf der  $\mu\text{m}$ -Skala mit Ölen

und anderen Feststoffen interagieren, indem sie als Barriere wirken oder Ölmoleküle an die hydrophoben Seitenketten binden. Zudem nimmt die Affinität der Proteine zu TAG zu, da die Grenzflächenaktivität durch die Denaturierung der Proteine beeinflusst wird [42, 45].



**Abb. 2:** Lichtmikroskopische Aufnahmen des Querschnitts von Parenchymzellen der Haselnuss im (a) ungerösteten Zustand und (b) gerösteten Zustand bei 165°C und 1 m·s<sup>-1</sup> für 25 min [42].

Auch an die Oberflächen von Feststoffpartikeln wie Kakao können sich die denaturierten Proteine auf der nm- bis µm-Skala über hydrophobe Wechselwirkungen anlagern und ein Netzwerk bilden [42, 45, 48, 49]. Auf der cm-Skala könnten diese veränderten Protein-Öl- und Protein-Partikel-Interaktionen die Textur der Haselnusspaste verändern, indem sie zur Stabilisierung des flüssigen Öls beitragen und die Fließeigenschaften verändern.

### 2.1.1.5 Kohlenhydrate in Haselnüssen

Der überwiegende Teil der Kohlenhydrate in Haselnüssen (14,4-19,9 g·(100 g)<sup>-1</sup>) entfällt auf Ballaststoffe (9,8-17,8 g·(100 g)<sup>-1</sup>), während Stärke und freie Glukose zusammen weniger als 5 g·(100 g)<sup>-1</sup> ausmachen [28, 33, 50]. Die Häutchen der Haselnuss enthalten zusätzliche Ballaststoffe und Polyphenole, verändern die relative Zusammensetzung aufgrund ihrer kleinen Masse aber nur leicht [51].

Der Ballaststoffanteil besteht zu mehr als 96% aus wasserunlöslichen Fraktionen, die sich überwiegend aus Cellulose (~49%), Pektinpolysacchariden (~30%) und Xyloglucanen (~15%) zusammensetzen. Weniger als 4% entfallen auf wasserlösliche Ballaststoffe, in denen Glucose das dominierende Monosaccharid ist [50].

Beim Rösten und Vermahlen der Haselnuss verändern sich Struktur und Eigenschaften auf mehreren Ebenen, die von der nm- bis zur cm-Skala reichen: Auf der nm-Skala bestimmen

u.a. die Strukturelemente der Zellwand – vor allem Cellulose, Pektine und Xyloglucane – die Art der Wechselwirkungen zwischen Öl und Feststoff. Weniger polare Bereiche dieser Polysaccharide, etwa exponierte C-H-Gruppen der Cellulose, methylierten Gruppen in Pektinen oder Seitenketten der Xyloglucane, können mit den TAG wechselwirken [42, 50, 52–54].

Auf der  $\mu\text{m}$ -Skala werden Zellverbände durch Rösten und Mahlen mechanisch getrennt. Dabei werden Zellwände und Oleosome teilweise destabilisiert oder zerstört. Auf der  $\mu\text{m}$ - bis  $\text{cm}$ -Skala tritt das dadurch aus den Oleosomen freigesetzte Öl in direkten Kontakt mit anderen Zellbestandteilen wie Kohlenhydraten und Proteinen [42, 55]. Durch Interaktionen zwischen Ölen und Kohlenhydraten können sich partikuläre Netzwerke bilden, die die Viskosität der Nussmasse erhöhen [14, 53, 54, 56] und die Mobilität des Öls auf  $\text{nm}$ - bis zur  $\text{cm}$ -Skala innerhalb der Matrix beeinflussen.

### 2.1.2 Öle und kristallisierende Fette

Neben Haselnussöl werden Haselnusspasten häufig weitere flüssige Pflanzenöle wie Sonnenblumen- oder Rapsöl zugesetzt, um die gewünschte Viskosität und die entsprechenden Fließeigenschaften zu erreichen, die u.a. zum Pumpen und Dosieren erforderlich sind [2, 4, 15]. Hingegen werden (halb)feste Fette wie Kakaobutter, Palmfett oder Sheastearin in Nusspasten verwendet, um deren Stabilität gegenüber Ölseparation und -migration durch die Ausbildung eines teilkristallinen Netzwerks zu erhöhen [2, 8, 57, 58].

Palmfett weist ein ausgewogenes Verhältnis von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren auf (**Tab. 4**). Die enthaltenen TAG bestehen hauptsächlich aus POP und 1-Palmitoyl-2,3-dioleoyl-sn-glycerol (POO). Diese Zusammensetzung führt zu einem halbfesten, plastischen Fett mit einem relativ breiten Schmelzintervall von etwa 33 bis 39°C [59, 60].

Kakaobutter enthält vorwiegend gesättigte Fettsäuren, insbesondere Stearin- und Palmitinsäure (**Tab. 4**). Die TAG setzen sich überwiegend aus POS, 1,3-Distearoyl-2-oleoylglycerol (SOS) sowie POP zusammen. Diese TAG liegen in Anteilen von rund 34-42%, 23-31% und 15-22% vor [61, 62]. Bei Raumtemperatur liegt Kakaobutter als teilkristallines System vor, in dem flüssige TAG-Fractionen in der Matrix aus festen Fettkristallen eingeschlossen sind [63].

Sheastearin bezeichnet den hochschmelzenden, stearinreichen Anteil der Sheabutter (**Tab. 4**). Aufgrund seines hohen Schmelzpunktes wirkt es als strukturgebendes Fett und unterstützt die Ausbildung stabiler Kristallstrukturen [64].

**Tab. 4:** Fettsäurezusammensetzung typischer kristallisierender Fette in Haselnusspasten.

| Fettsäure               | Relativer Anteil an Fettsäuren [%] |                  |                  |
|-------------------------|------------------------------------|------------------|------------------|
|                         | Palmfett [58, 65]                  | Kakaobutter [66] | Sheastearin [64] |
| Laurinsäure C12:0       | 0,2                                | -                | -                |
| Myristinsäure C14:0     | 1,0-1,1                            | 0,1-0,3          | -                |
| Palmitinsäure C16:0     | 42,9-44,0                          | 25,0-31,1        | 2,4              |
| Palmitooleinsäure C16:1 | -                                  | 0,3-0,4          | -                |
| Stearinsäure C18:0      | 4,4-4,5                            | 27,7-33,4        | 60,4             |
| Ölsäure C18:1           | 39,2-40,8                          | 33,5-36,0        | 32,9             |
| Linolsäure C18:2        | 10,1-10,2                          | 3,2-4,1          | 2,9              |
| Linolensäure C18:3      | 0,4                                | 0,23-0,27        | -                |

Die Zusammensetzung der Fette bestimmt die Ölmobilität in Haselnusspasten mit. Kristallisierbare Anteile der Fettphase bilden ein Kristallnetzwerk, das entscheidend zur strukturellen Stabilität der Paste beiträgt [2, 8]. Zwischen diesen Kristallaggregaten wird das flüssige Haselnussöl auf  $\mu\text{m}$ -Ebene räumlich eingeschlossen und dadurch teilweise in seiner translatorischen Mobilität auf der molekularen bis makroskopischen Ebene eingeschränkt [8, 37]. Gleichzeitig führt die Anwesenheit von Haselnussöl zu einem Verdünnungseffekt, der die Kristallisationsgeschwindigkeit der festen Fettfraktionen reduziert. Dieser hemmende Einfluss nimmt mit steigender Ölkonzentration linear zu. Wird ein kritischer Anteil an Haselnussöl überschritten, kann sich kein stabiles Fettkristallnetzwerk mehr ausbilden [8, 67].

### 2.1.3 Zucker

Der Kohlenhydratanteil in den meisten Haselnusspasten besteht überwiegend aus Haushaltszucker (Saccharose) [2]. Die Eigenschaften der Saccharosemoleküle sind fast vollständig von polaren Hydroxylgruppen (-OH) dominiert, während die potenziell unpolaren C-H-Bereiche nicht frei exponiert vorliegen. Saccharose ist deutlich hydrophil und zeigt auf der nm-Skala eine sehr kleine Affinität zu unpolaren TAG [13, 68].

Im Kristallzucker sind Saccharosemoleküle auf nm-Ebene im Kristallgitter sehr regelmäßig angeordnet, wodurch im  $\mu\text{m}$ - bis mm-Bereich kantige Kristalle entstehen. Puderzucker wird industriell durch mechanische Vermahlung von Kristallzucker in Stiftmühlen oder Schlagmühlen hergestellt, wobei die entstehenden Fragmente keine einheitliche Kristallstruktur aufweisen, sondern besser durch unregelmäßig geformte, teilweise

gebrochene Kristallfragmente mit deutlich kleinerer Partikelgröße zu beschreiben sind. Diese feinen Partikel auf  $\mu\text{m}$ -Ebene neigen zur Bildung von Agglomeraten [56, 69].

Zucker kann auf der nm- $\mu\text{m}$  Ebene je nach Prozessführung in amorpher oder kristalliner Form erstarren. In der kristallinen Struktur ordnen sich die Moleküle regelmäßig im Kristallgitter an. Bei rascher Abkühlung oder bei hoher Viskosität der Matrix bleibt dagegen die geordnete Anlagerung der Saccharosemoleküle aus, wodurch eine amorphe Struktur entsteht. Zudem können amorphe Bereiche während der Vermahlung entstehen, da die dabei auftretenden mechanischen Scher- und Druckkräfte zu einer teilweisen Zerstörung der Kristallgitterstruktur der Saccharose führen. Amorphe Strukturen sind jedoch hygroskopisch und thermodynamisch instabil, sodass diese bei Feuchtigkeitsaufnahme zur Kristallisation neigen [17, 69–71].

Zudem beeinflusst Saccharose die Kristallisation von (halb)festen Fetten, indem Kontaktstellen auf der Oberfläche der Saccharose als Kristallisationskeime dienen (nm- $\mu\text{m}$ -Skala). Dies begünstigt die Ausbildung eines stabilen Kristallnetzwerks im  $\mu\text{m}$ - bis mm-Bereich und trägt zu einer stabileren Paste auf makroskopischer Ebene bei [8, 11, 72–74].

#### **2.1.4 Kakaopulver**

In Haselnusspasten wie Nuss-Nougat-Cremes liegt der Kakaopulveranteil typischerweise bei etwa 7-12% (m/m) [2]. Kakaopulver enthalten neben einfachen Kohlenhydraten wie Saccharose und Fructose auch Polysaccharide wie Stärke, Cellulose und Pektin sowie Proteine, Mineralstoffe und Polyphenole. Der Fettgehalt der Kakaopulver kann zwischen 0-2% (stark entölt), 10-12% (teilentölt) und etwa 20% (vollfett) variieren [2, 75].

Bei stark entöltem Kakaopulver dominieren hydrophile Bestandteile wie Kohlenhydrate und Proteine an der Partikeloberfläche, sodass auf der nm-Skala nur eine kleine Affinität zu unpolaren TAG vorliegt. Kakaopulver mit höheren Fettgehalten weisen mehr hydrophobe Oberflächenbereiche auf, an die sich TAG aufgrund der Grenzflächenenergien bevorzugt anlagern [72, 76]. Auf  $\mu\text{m}$ -Ebene liegt ein Teil der Kakaobutter jedoch eingeschlossen in porösen Strukturen vor und trägt daher auf makroskopischer Ebene nicht zur Fließfähigkeit der Masse bei [77]. Bei 30°C befindet sich die Kakaobutter in einem teilkristallinen Zustand und diffundiert teilweise an die Oberfläche des Kakaopulvers – ein Vorgang, der sich auf der nm-Skala abspielt, aber auf Partikelebene ( $\sim 10\text{-}50\ \mu\text{m}$ ) sichtbar wird. Dies kann zur Agglomeration der Partikel im  $\mu\text{m}$ - bis unteren mm-Bereich führen [78].

Ähnlich wie Saccharose erhöhen Kakaopartikel das makroskopische rheologische Verhalten fetthaltiger Dispersionen, indem sie in Abhängigkeit von Partikelgröße, spezifischer Oberfläche und Fettgehalt die scheinbare Viskosität und die Fließgrenze erhöhen [79, 80]. Darüber hinaus begünstigen Kakaopulverpartikel im  $\mu\text{m}$ -Bereich die Ausbildung und Stabilisierung von Fettkristallen und können selbst als heterogene Kristallisationskeime wirken [72, 74].

### 2.1.5 Vollmilchpulver

Viele industriell hergestellte Nusspasten enthalten Milchpulver, die als Emulgator, Aromaträger und Strukturgeber wirken. Vollmilch- und Magermilchpulver unterscheiden sich in ihrem Fett-, Protein- und Laktosegehalt [2, 81, 82]. In dieser Arbeit wird im weiteren Verlauf ausschließlich auf Vollmilchpulver Bezug genommen.

Vollmilchpulver enthalten etwa 26-28% Fett. Die Fettsäurezusammensetzung besteht aus hohen Anteilen gesättigter Fettsäuren (u.a. 23% Palmitinsäure, 12% Stearinsäure und 11% Myristinsäure) sowie mittleren Anteilen einfach- und mehrfach ungesättigter Fettsäuren (u.a. etwa 25% Ölsäure und 3% Linolsäure) [82].

Die Herstellung von Milchpulver erfolgt über Trocknungsverfahren, die die Eigenschaften des Endprodukts maßgeblich beeinflussen. Sprühgetrocknetes Milchpulver besteht aus nahezu kugelförmigen Partikeln im Bereich von  $\sim 10\text{-}100\ \mu\text{m}$ , die aus der schnellen Verdampfung fein dispergierter Milchtröpfchen im Heißluftstrom resultieren. Die Oberfläche ist hydrophil, da sich Proteine, Laktose und andere wasserlösliche Bestandteile während des Trocknungsprozesses an der Partikeloberfläche anreichern. Das MilCHFett liegt überwiegend im Inneren der kugelförmigen Partikel vor, sodass es die Partikeloberfläche kaum beeinflusst [83, 84].

Im Gegensatz dazu entsteht walzengetrocknetes Milchpulver durch das Auftragen einer dünnen Milchsicht auf beheizte Walzen, auf denen das Wasser innerhalb weniger Sekunden verdampft. Der entstehende Film wird abgeschabt und vermahlen, wodurch größere, unregelmäßige, plättchenförmige Partikel von  $\sim 50\text{-}500\ \mu\text{m}$  entstehen. Dabei lagert sich MilCHFett bevorzugt an der Oberfläche an, was dem walzengetrocknetem Milchpulver eine ausgeprägt lipophile Charakteristik verleiht [83, 84].

Somit zeigt das Beispiel Vollmilchpulver, wie stark die Verarbeitungstechnologie über Längenskalen hinweg die Oberflächeneigenschaften und molekulare Ordnung von Feststoffen

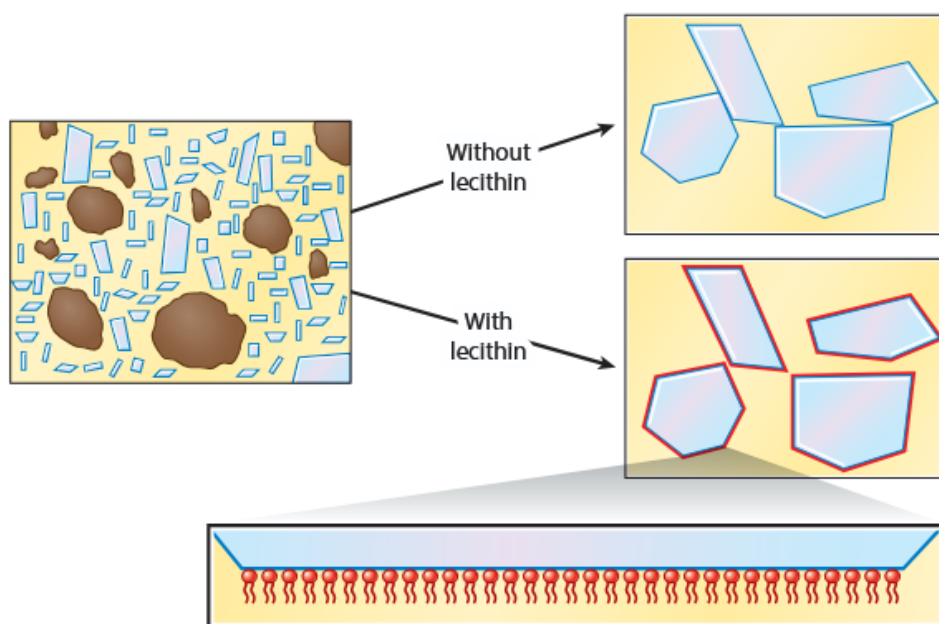


prägt. Für die Untersuchung der Ölmobilität in Haselnusspasten ist dieser Aspekt von Bedeutung, da Öle auf der nm-Skala eine höhere Affinität zu lipophilen Oberflächen aufweisen [85].

### 2.1.6 Emulgatoren

Lecithin ist der in Nusspasten am häufigsten eingesetzte Emulgator und besteht aus einer Mischung von Phospholipiden, die jeweils durch einen hydrophilen Kopf (z.B. Phosphat- oder Cholinreste) und zwei hydrophobe Acylgruppen aus Fettsäureresten charakterisiert sind [2, 86, 87].

Auf der nm-Skala adsorbiert die Kopfgruppe des Lecithins an die Oberfläche hydrophiler Partikel wie Zucker, während die Acylgruppe in die Ölmatrix orientiert ist (**Abb. 3**). Dadurch wird der Kontaktwinkel der Öle auf der Zuckeroberfläche reduziert. Gleichzeitig sinkt die Oberflächenenergie der Partikel, wodurch ihre Wechselwirkungen untereinander abgeschwächt werden [86, 87]. Auf der  $\mu\text{m}$ -Skala führt dies zu einer effektiveren Benetzung der Feststoffpartikel durch Öl [87–89]. Folglich wird auf der makroskopischen Skala weniger Öl zur Benetzung der Partikel benötigt, und die Partikel lassen sich homogener in der Ölmatrix dispergieren. Dieser Effekt beeinflusst die plastische Viskosität und Fließgrenze der Nussmasse [14, 80, 86].

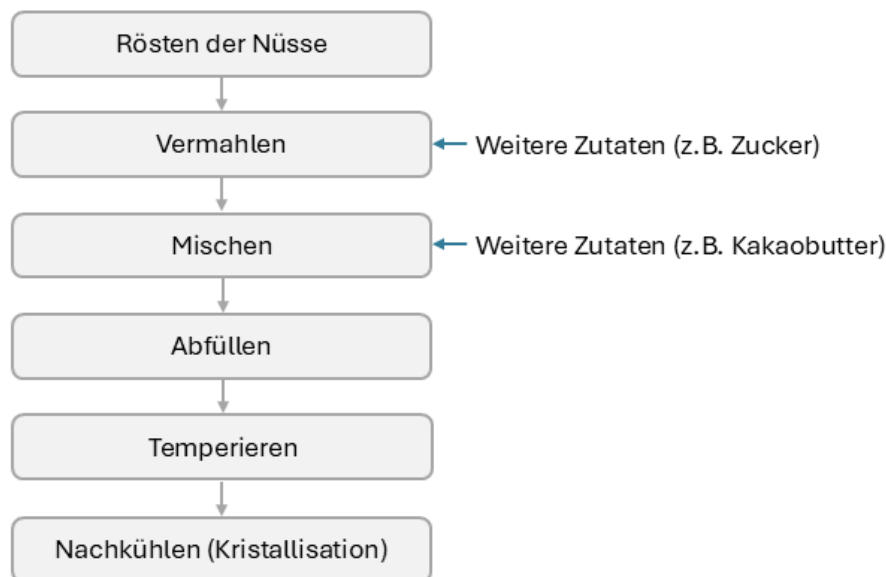


**Abb. 3:** Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Lecithin mit Saccharosekristallen in einer Dispersion aus flüssigem Öl (gelb), Kakaopartikeln (braun), Lecithin (rot) und Zucker (blau) [87].

Somit sind Emulgatoren wie Lecithin für die Ölmobilität in Nusspasten von zentraler Bedeutung, da sie an der Grenzfläche zwischen Öl- und Feststoff- bzw. Wasserphase wirken und dadurch die Stabilität der Paste erhöhen [13, 15, 88, 89].

## 2.2 Prozesstechnik bei der Herstellung von Nusspasten

Die Herstellung von Haselnusspasten erfolgt in mehreren Prozessschritten, deren Ablauf je nach Zusammensetzung leicht variiert (**Abb. 4**). Zunächst werden die Haselnüsse geröstet (Kapitel 2.2.1) und gemeinsam mit weiteren Feststoffen wie Zucker vermahlen (Kapitel 2.2.2). Es folgt der Mischprozess (Kapitel 2.2.3) sowie die abschließende Abfüllung, Temperierung und Nachkühlung (Kristallisation) der Haselnusspaste (Kapitel 2.2.4).



**Abb. 4:** Fließdiagramm der Herstellung von Haselnusspasten (modifiziert nach Shakerardekani et al. [6] und Gorrepati et al. [90]).

### 2.2.1 Röstung

Das Rösten der Haselnüsse dient u.a. der Reduzierung des Wassergehalts von rund 5% auf < 2%, um eine effiziente Vermahlung und mikrobiologische Haltbarkeit zu gewährleisten. Gleichzeitig entstehen durch thermisch begünstigte Reaktionen, insbesondere die Maillard-Reaktion, die typischen Röstaromen und die charakteristische Bräunung. Zudem löst sich durch das Rösten das Häutchen von der Nuss [26, 91, 92].

Übliche Rösttechnologien sind Trommelröster und Bandröster, die überwiegend mit trockener Heißluft arbeiten. Während im Trommelröster durch Rotation eine gleichmäßige

Durchmischung und ein zusätzlicher Wärmeübergang über die Trommelwand erreicht wird, erfolgt die Röstung im Bandröster kontinuierlich und rein konvektiv [41, 91–93]. Neben diesen großtechnischen Verfahren wird in der Forschung und Produktentwicklung auch auf konventionelle Backöfen zurückgegriffen. Dabei erfolgt die Erwärmung primär durch Konvektion der heißen Luft sowie durch einen kleineren Anteil an Strahlungswärme der Ofenwände. Allerdings fehlt hierbei eine kontinuierliche Durchmischung der Nüsse wie in Trommelröstern, was zu einem Temperatur- und Röstgradienten führen kann [41, 94].

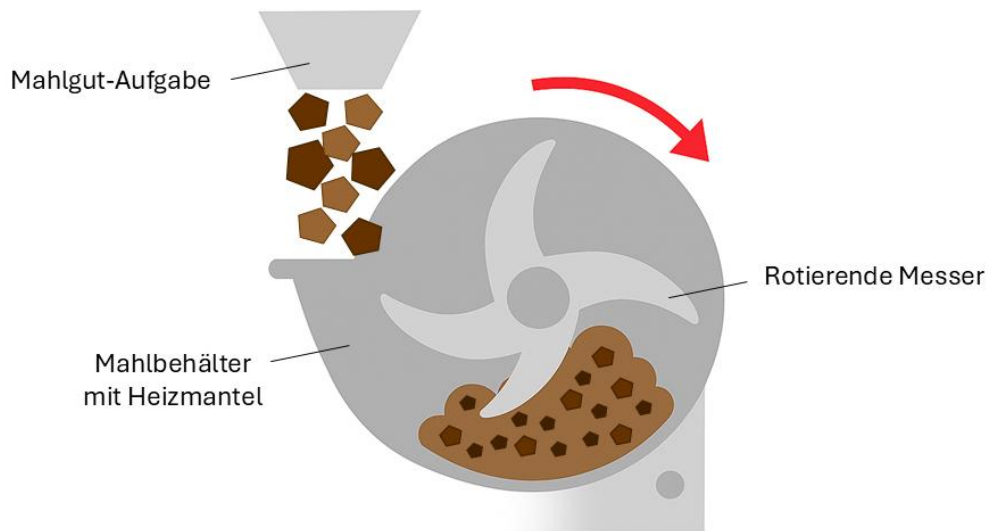
Während der Röstung wirken hohe Temperaturen (130-200°C für 7-42 min) auf die Haselnuss ein [91, 92, 95], wodurch es auch zu strukturellen Veränderungen auf der nm- bis  $\mu$ m-Skala kommt. Dazu zählen unter anderem die Denaturierung von Proteinen sowie die Zerstörung der Oleosome [26, 42]. Diese Veränderungen lassen einen Einfluss auf die Ölmobilität in Haselnusspasten auf molekularer bis hin zur makroskopischen Ebene vermuten. Eine detaillierte Betrachtung dieses Zusammenhangs erfolgt in Kapitel 2.4.2.1.

### 2.2.2 Vermahlung

Klassische Technologien zur Grob- und Feinvermahlung in der Nusspastenherstellung unterscheiden sich vor allem hinsichtlich der Art und Intensität der Kräfte, die auf die zu zerkleinernden Nüsse wirken.

Die Zerkleinerung in Kuttern, Messermühlen und Mixern beruht primär auf Scherkräften, die durch die tangentielle Bewegung rotierender Messer auf das Mahlgut übertragen werden (**Abb. 5**). Zusätzlich wirken Kompressionskräfte, wenn Partikel zwischen Messerklinge und Gehäuse eingeklemmt und lokal verformt werden. In vielen Fällen trägt Reibung, die durch Partikel-Partikel- und Partikel-Wand-Kontakte entsteht, zur weiteren Fragmentierung bei und kann unerwünschte Erwärmung verursachen [96].

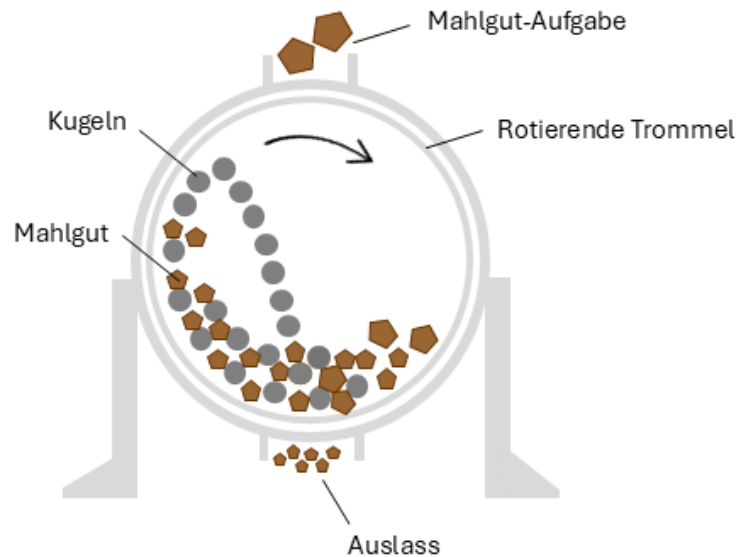
Die erzielbare Partikelgröße liegt im vergleichsweise groben Bereich (etwa 80-400  $\mu$ m), sodass Kutter, Messermühlen und Mixer primär der Vorzerkleinerung dienen und in der Regel durch nachgeschaltete Feinmahltechnologien ergänzt werden [96–98]. Zwar kommen Kutter klassischerweise in der Fleischindustrie zum Einsatz, werden jedoch zunehmend auch für andere weiche bis mittelfeste Rohstoffe genutzt, etwa bei der Aufbereitung von Datteln zu pastösen Zuckeralternativen.



**Abb. 5:** Schematische Darstellung der Zerkleinerung im Kutter.

Kugelmühlen gehören zu den am weitesten verbreiteten Verfahren zur Vermahlung unterschiedlichster Materialien und ermöglichen feine Partikelgrößen im Bereich von etwa 3-40  $\mu\text{m}$  [99–101]. Das Mahlgut befindet sich zusammen mit Stahl- oder Keramikugeln je nach Bauart entweder in einem rotierenden Behälter (**Abb. 6**) oder in einem statischen Behälter mit zentralem Rotor. In Abhängigkeit von der Drehzahl treten verschiedene Mahlkörperbewegungsformen auf, die jeweils unterschiedliche Kräfte auf das Mahlgut ausüben. Bei höheren Drehzahlen tritt in Kugelmühlen die sog. Kataraktbewegung auf, bei der die Mahlkörper von der Trommelwand abgehoben werden und im freien Fall auf das Mahlgut aufschlagen, wodurch vor allem Schlagkräfte wirksam werden, die insbesondere für die Zerkleinerung spröder Materialien entscheidend sind [102, 103].

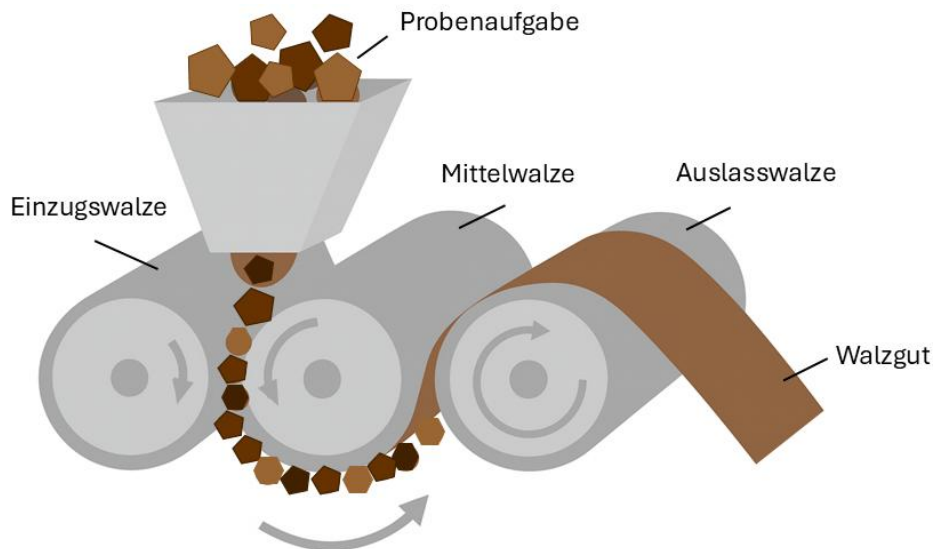
Bei kleinen Drehzahlen findet die sog. Kaskadenbewegung statt, bei der die Kugeln nur an der Trommelwand entlangrollen oder gleiten. Hier treten überwiegend Scher- und Reibungskräfte auf, da Partikel zwischen den Kugeln oder zwischen Kugeln und Wand abgeschert werden. Diese Kräfte sind entscheidend für die Feinvermahlung duktiler Stoffe wie Nussmassen. Ergänzend wirken Kompressionskräfte, wenn Partikel zwischen mehreren Kugeln gleichzeitig zusammengedrückt werden, was den Bruch zusätzlich unterstützt [102, 103].



**Abb. 6:** Schematische Darstellung einer Kugelmühle mit rotierendem Behälter.

Die Feinvermahlung über Walzwerke basiert auf dem Transport des Materials durch zwei bis fünf hintereinander angeordnete Walzen (**Abb. 7**), die mit unterschiedlichen Umfangsgeschwindigkeiten (z.B. langsamere Walze: ca.  $0,2\text{--}1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ; schnellste Walze: ca.  $2\text{--}5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) und in Spaltweiten von etwa  $200\text{--}400\text{ }\mu\text{m}$  (erster Spalt) über  $25\text{--}120\text{ }\mu\text{m}$  bis hin zu  $10\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$  im letzten Spalt betrieben werden. Dadurch entstehen hohe Scherkräfte, die Partikel entlang der Scherfläche aufbrechen. Gleichzeitig wirken im Walzenspalt ausgeprägte Kompressionskräfte, die das Material verdichten, größere Partikel deformieren und die flüssigen Fette in die feste Matrix einarbeiten. Ergänzend treten Reibungskräfte auf, wenn Partikel zwischen den Walzenoberflächen und der Materialschicht gleiten [79, 104].

Während Zweiwalzwerke häufig als Vorstufe zur Grobzerkleinerung eingesetzt werden, erreichen Drei- und Fünfwalzwerke Partikelgrößen im Bereich von  $3\text{--}40\text{ }\mu\text{m}$  [101]. Fünfwalzwerke ermöglichen durch die höhere Zahl an Scherstufen in der Regel eine feinere Zerkleinerung und engere Partikelgrößenverteilung als Dreiwalzwerke [79, 104].



**Abb. 7:** Schematische Darstellung der Walzenzerkleinerung am Beispiel eines Dreiwalzwerks.

Bei allen genannten Mahltechnologien können die Temperaturen durch die intensive mechanische Beanspruchung während der Vermahlung auf 40-90°C steigen, was zu chemischen Veränderungen in den Partikel führen und Agglomeration begünstigen kann. Um eine übermäßige Erwärmung zu verhindern, sind die Mühlen meist mit Kühlsystemen ausgestattet [79, 104].

Die Vermahlung beeinflusst das Mahlgut längenskalenübergreifend, darunter der Einfluss auf Oleosome und Zellwände, Partikelgröße und Partikelform, die Bildung von Agglomeraten und das Fließverhalten der resultierenden Masse. Der Einfluss der Vermahlung auf die Ölmobilität in Haselnusspasten war daher in dieser Arbeit zu zeigen und zu analysieren (Kapitel 2.4.2.2).

### 2.2.3 Mischprozess

Das Mischen der Nussmasse nach der Vermahlung dient in erster Linie der homogenen Verteilung der Inhaltsstoffe sowie der Benetzung der Feststoffpartikel durch das Öl. Häufig werden der Masse vor oder während des Mischens weitere Inhaltsstoffe wie Emulgatoren, Öle und Fette zugegeben [88].

Im industriellen Maßstab werden für das Mischen von fett- bzw. ölreichen Massen in Abhängigkeit von der Rezeptur und der Zielviskosität unterschiedliche Misch- und Knetaggregate eingesetzt. Planetenmischer ermöglichen durch die Kombination aus Eigenrotation des Rührwerkzeugs und Umlaufbewegung eine gleichmäßige Homogenisierung auch bei hohen Viskositäten [105]. Ankerrührer verbessern in laminar betriebenen, hochviskosen Medien die Wärmeabfuhr und Homogenität, weil der enge Wandabstand

Strömung an der Behälterwand erzwingt und Totzonen reduziert [106–108]. Beim Mischen sehr zäher Systeme werden häufig Z-Knetter eingesetzt, deren charakteristische Z-förmige Arme intensive Scher- und Knetkräfte erzeugen und so eine effektive Strukturierung und Durchmischung der Masse gewährleisten [109].

In Labor- oder Pilotversuchen lassen sich vergleichbare Mischprozesse mit universellen Küchen- oder Labormischern wie dem Thermomix mit Schmetterlingsaufsatz abbilden, der eine großvolumige, schonende Umwälzung der Masse bei kleiner Scherung bewirkt und damit dem Prinzip des Ankerrührers nahekommmt [107, 108].

Der Mischprozess hat vermutlich einen wesentlichen Einfluss auf die Ölmobilität in Haselnusspasten, da die homogene Ölverteilung und die Benetzung der Feststoffe mit Öl entscheidend für die Stabilität der Pasten sind. Eine detaillierte Betrachtung dieses Zusammenhangs erfolgt in Kapitel 2.4.2.2.

#### **2.2.4 Abfüllung, Temperierung und Nachkühlung (Kristallisation)**

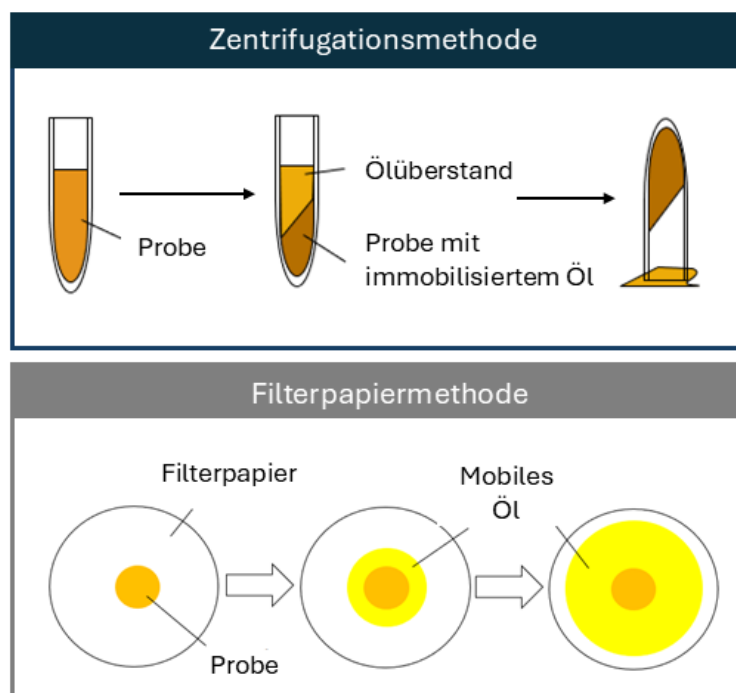
Die Abfüllung viskoser Nusspasten erfolgt in der Regel bei Temperaturen zwischen etwa 29 und 43°C, um eine ausreichende Fließfähigkeit sicherzustellen. Industriell wird diese Abfülltemperatur häufig mithilfe einer in-line-Kühlung im Kratzrohrwärmetauscher eingestellt. Anschließend durchläuft die Masse eine kontrollierte Ruhe- bzw. Temperierphase, in der sich das Fettkristallnetzwerk ausbildet. Je nach Rezeptur und eingesetztem Stabilisator erfolgt dies typischerweise bei rund 10°C über 48 h oder bei etwa 20°C über 35 bis 40 h [6, 110, 111]. Insbesondere bei kakaohaltigen Nussmassen schließt sich häufig eine Nachkühlung in mehrzonigen Kühltunneln mit temperierter Umluft an. Die dabei herrschenden Bedingungen – insbesondere Temperatur und Kühlrate – beeinflussen entscheidend die Fettkristallisation auf der nm- bis  $\mu\text{m}$ -Längenskala und damit die Stabilität des Endprodukts auf makroskopischer Ebene [112, 113].

### **2.3 Ölmobilität im Kontext verschiedener Messmethoden**

Der Begriff Ölmobilität ist in der Lebensmittelwissenschaft bislang nicht eindeutig definiert. Ursache hierfür ist, dass die zugrunde liegenden Mechanismen bisher nur teilweise verstanden sind und die verfügbaren Messverfahren jeweils unterschiedliche Aspekte der Ölmobilität abbilden. Je nach Methodik variieren die betrachteten Zeit- und Längenskalen, zudem wirken unterschiedliche mechanische Kräfte auf die untersuchten Systeme ein.

Eine indirekte Kenngröße zur Beurteilung der Ölmobilität stellt die Ölbindekapazität (engl. oil binding capacity, OBC) dar. Sie beschreibt den Anteil des Öls, der nach äußerer Belastung – häufig durch Zentrifugalkräfte – auf makroskopischer Ebene in der Lebensmittelmatrix zurückgehalten wird. Die Zentrifugationsmethode zählt zu den etablierten Verfahren zur Bestimmung der OBC in halbfesten Lebensmitteln (**Abb. 8**). Dabei wird die Probe zentrifugiert, das freigesetzte Öl abgetrennt und gravimetrisch bestimmt [114, 115]. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die Struktur der Probe durch die Zentrifugalkräfte auch auf der  $\mu\text{m}$ - bis  $\text{cm}$ -Ebene verändert oder zerstört wird, sodass die Ölmobilität nicht unter den Bedingungen des intakten Systems erfasst wird.

Alternativ lässt sich die OBC mittels Filterpapiermethode bestimmen (**Abb. 8**). Hierbei wird die Probe mittig auf ein Filterpapier aufgebracht, und das in das Papier migrierte Öl wird im mm- bis cm-Bereich entweder gravimetrisch quantifiziert oder über die Ausbreitungsstrecke erfasst. Der zugrunde liegende Migrationsprozess vollzieht sich jedoch auf der mikroskopischen Längenskala, da das Öl durch Kapillarkräfte in die Poren des Filterpapiers ( $\sim 5\text{-}20\ \mu\text{m}$ ) eindringt und dort entlang der Kapillaren transportiert wird. Da jedoch nur das Öl im äußeren Bereich der Matrix direkten Kontakt zum Filterpapier hat, sollte zwischen dem inneren und äußeren Öl unterschieden werden [116].



**Abb. 8:** Schematische Darstellung der Methoden zur Bestimmung der OBC als indirekte Kenngröße der Ölmobilität auf makroskopischer Längenskala. Bei der Zentrifugationsmethode wird das in der Matrix zurückgehaltene Öl nach der Einwirkung von Zentrifugalkräften erfasst. Bei der Filterpapiermethode wird das in das Papier migrierte Öl gravimetrisch oder über die Ausbreitungsstrecke gemessen.



Eine weitere makroskopisch-integral arbeitende Methode zur Messung der Ölmobilität besteht in der gravimetrischen Bestimmung des Ölüberstands, der sich im Verlauf der Lagerung an der Oberfläche ölhaltiger Pasten bildet. Das dabei erfasste Öl wird als mobile Fraktion betrachtet, die insbesondere aufgrund des Dichteunterschieds zwischen der festen Matrix und dem Öl nach oben steigt [117, 118].

Auch rheologische Untersuchungen können Hinweise auf die Ölmobilität auf der  $\mu\text{m}$ - bis  $\text{mm}$ -Skala liefern. Frei verfügbares Öl wirkt dabei als Fließmittel im Partikelgefüge und reduziert die interpartikuläre Reibung. Infolgedessen sinkt die Fließgrenze. Die zugrunde liegenden Mechanismen betreffen Wechselwirkungen zwischen Partikeln im  $\mu\text{m}$ -Bereich, wobei das Öl als Schmierfilm auf der  $\text{nm}$ -Skala wirkt. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass die Fließgrenze nicht ausschließlich von der Ölmobilität abhängt. Sie wird zugleich durch Faktoren wie Partikelgrößenverteilung und -form, Feststoffgehalt und den Kristallisationsgrad des Systems beeinflusst, weshalb rheologische Daten stets im Zusammenhang mit der Gesamtmatrix interpretiert werden müssen [14, 80, 86].

Darüber hinaus kann die Migration von Nussölen in eine umgebende Fettmatrix anhand des Modells von Rothkopf et al. [95] untersucht werden. In diesem Ansatz werden Haselnüsse mit flüssiger Kakaobutter vermischt, und der Festfettgehalt (SFC, Engl. solid fat content) der Kakaobutter wird in definierten Zeitabständen mithilfe der zeitaufgelösten Kernspinresonanz (engl. time-domain nuclear magnetic resonance, TD-NMR) gemessen. Die Abnahme des SFC der Kakaobutter weist dabei auf die Migration von mobilem Nussöl hin [95, 119]. Die eigentliche Diffusion der TAG erfolgt auf der  $\mu\text{m}$ -Skala, ist jedoch maßgeblich von der strukturellen Organisation der Umgebung der TAG beeinflusst.

Mit der NMR lassen sich darüber hinaus Aussagen zur molekülintrinsischen Mobilität treffen. Relaxationsmessungen ermöglichen Einblick in die Beweglichkeit funktioneller Gruppen – insbesondere der Methyl- ( $-\text{CH}_3$ ) und Methylengruppe ( $-\text{CH}_2$ ) – in einem Molekül. Ergänzend erlaubt die Pulsfeldgradienten (PFG)-NMR die Messung der translatorischen Mobilität, also der molekularen Diffusion. Ein wesentlicher Vorteil der NMR-basierten Verfahren liegt in ihrer Nicht-Invasivität: Messungen können zerstörungsfrei am intakten Lebensmittelsystem durchgeführt werden [120–122].

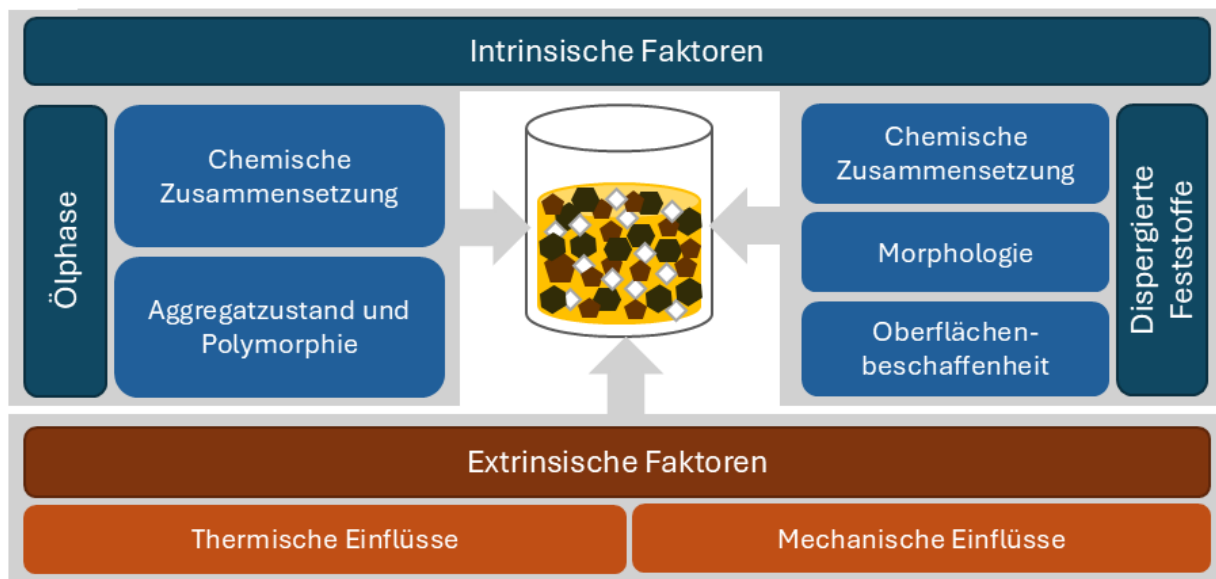
Insgesamt hängen die Einsichten in die Ölmobilität ursächlich von der gewählten Messmethode ab: Während Zentrifugations- und Filterpapiermethoden makroskopische Vorgänge unter dem Einfluss äußerer mechanischer Kräfte wie Zentrifugal- oder Kapillarkräften abbilden, erfassen NMR-basierte Ansätze translatorische und

molekülintrinsische Mobilitäten auf molekularer Ebene bis hin zur  $\mu\text{m}$ -Skala. Nur durch die Kombination unterschiedlicher Methoden lässt sich ein umfassendes, realitätsnahes Bild der Ölmobilität in komplexen Lebensmittelsystemen gewinnen.

## 2.4 Einflussfaktoren auf die Ölmobilität

Die Ölmobilität in Haselnusspasten wird durch ein vielschichtiges Zusammenspiel aus inneren und äußeren Einflussgrößen bestimmt (**Abb. 9**). Zu den intrinsischen Faktoren zählen die Zusammensetzung und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Öle und Fette sowie der dispergierten Feststoffe (Kapitel 2.4.1). Die extrinsischen Faktoren werden in dieser Arbeit in thermische und mechanische Einflüsse eingeteilt, die u.a. während des Vermahlungs- und Mischprozesses von außen auf die Masse einwirken (Kapitel 2.4.2).

In der Praxis lassen sich die intrinsischen und extrinsischen Faktoren nur selten klar voneinander abgrenzen, da zwischen ihnen eine hohe Interdependenz besteht. So hängt die Ausbildung polymorpher Kristallformen sowohl von der Zusammensetzung der TAG als auch von den Abkühlbedingungen sowie von der Oberfläche dispergierter Feststoffe ab, die als potenzielle Keimbildungsstellen wirken können.



**Abb. 9:** Übersicht potenzieller intrinsischer und extrinsischer Einflussfaktoren auf die Ölmobilität in Haselnusspasten. Die Haselnusspaste ist schematisch dargestellt, bestehend aus Feststoffpartikeln wie Saccharose (weiß), Kakao (hellbraun) und Haselnussstückchen (dunkelbraun) sowie Ölen und Fetten (gelb).

## 2.4.1 Intrinsische Faktoren

### 2.4.1.1 Eigenschaften der Öl- und Fettphase

Ein wesentlicher Einflussfaktor auf die Ölmobilität in Nusspasten liegt in den Eigenschaften der Öl- und Fettphase. Die Zusammensetzung der Fettsäuren und TAG bestimmt ihr physikalisches Verhalten, etwa den Schmelz- und Kristallisationsbereich, den Aggregatzustand sowie die Viskosität [39, 123]. Öle mit einem hohen Anteil ungesättigter Fettsäuren sind im Allgemeinen weniger viskos als solche mit überwiegend gesättigten Komponenten, was eine erhöhte Mobilität der TAG auf verschiedenen Längenskalen – von der molekularen Ebene (Diffusion einzelner TAG) über mesoskopische Strukturen (Bewegung innerhalb eines Ölfilms) bis hin zur makroskopischen Ebene (Ölmigration über weitere Distanzen; Ölseparation an der Oberfläche) – zur Folge hat [37, 82, 123].

Darüber hinaus deuten Befunde darauf hin, dass kürzerkettige Fettsäuren die Mobilität zusätzlich begünstigen können, da sie kleinere Molekylvolumina aufweisen und damit weniger intermolekulare Wechselwirkungen eingehen [82, 124]. Zudem ist die Konformation flexibler, was die molekulintrinsische Mobilität weiter erhöht.

Pflanzenöle bestehen zu rund 98% aus TAG, die aufgrund ihrer aliphatischen Kohlenwasserstoffketten einen überwiegend unpolaren Charakter aufweisen. Demnach sind Wechselwirkungen zwischen Ölmolekülen und dispergierten Feststoffen hauptsächlich auf van-der-Waals-Kräfte und hydrophobe Wechselwirkungen zurückzuführen [39].

Zudem enthalten Öle kleine Anteile an freien Fettsäuren, MDG, Phospholipiden und Wasser, die eine höhere Polarität als TAG aufweisen. Die polaren funktionellen Gruppen (z.B. Carboxyl- oder Phosphatgruppen) können an Grenzflächen Wasserstoffbrücken oder elektrostatische Wechselwirkungen mit polaren Feststoffoberflächen ausbilden. Dadurch verändern sie lokal die Grenzflächenspannung und beeinflussen damit die Benetzbarkeit und Adsorptionseigenschaften der Partikel auf der nm-Skala. Ihr Anteil im Öl ist jedoch klein, insbesondere wenn das Öl zuvor raffiniert wurde [39, 125–127].

Die deutlich kleinere Oberflächenspannung von Pflanzenölen ( $20\text{--}30\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) im Vergleich zu Wasser ( $72\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) begünstigt grundsätzlich die Ausbreitung auf Feststoffoberflächen im Makrobereich (sichtbare Verteilung im mm-cm-Bereich). Dennoch ist die Benetzbarkeit polarer Substanzen wie Saccharose durch TAG eingeschränkt, da die Öl-Feststoff-Grenzflächenspannung hoch bleibt und die Adhäsionskräfte zwischen den unpolaren Kohlenwasserstoffketten der TAG und den polaren Zuckeroberflächen klein sind.

Infolgedessen bilden sich größere Kontaktwinkel, wodurch die Adsorption limitiert wird. Polare Minorkomponenten in Ölen, etwa Phospholipide, können die Grenzflächenspannung herabsetzen und so die Benetzung sowie die Adsorption an Feststoffoberflächen im nm- bis  $\mu\text{m}$ -Bereich verbessern [87, 125, 128].

Des Weiteren stellt die Molekülgröße der TAG einen entscheidenden Faktor für deren Absorption in die Poren eines Feststoffs dar. Mit einem Durchmesser von etwa 1-2,5 nm – abhängig von Kettenlänge, Sättigungsgrad und Konformation – können TAG nur bedingt in Mikro- ( $< 2\text{ nm}$ ) und Mesoporen (2–50 nm) eindringen. In Makroporen ( $> 50\text{ nm}$ ) hingegen hängt die Aufnahmefähigkeit der Ölmoleküle in erster Linie von der Oberflächenbeschaffenheit der Poren sowie deren Zugänglichkeit (offene Poren, Weite der Porenhäule und Engstellen) ab [124, 129–131].

Neben den Wechselwirkungen mit Feststoffen spielen auch die intermolekularen Kräfte zwischen den TAG selbst eine wichtige Rolle. Van-der-Waals-Wechselwirkungen fördern ihre Aggregation und erhöhen die Kohäsion innerhalb der Flüssigphase, was die Viskosität auf makroskopischer Skala beeinflusst. In Gegenwart polarer Komponenten begünstigen hydrophobe Effekte hingegen die Tropfenbildung oder Koaleszenz auf  $\mu\text{m}$ -Ebene. Dadurch ändern sich sowohl die Rheologie als auch die Stabilität der Matrix auf makroskopischer Ebene [132]. Zudem können sich durch lipophile Wechselwirkungen mehrere Schichten adsorbierter Ölmoleküle auf Feststoffoberflächen ausbilden, was die lokale Mobilität auf der nm-Skala reduziert [133–135].

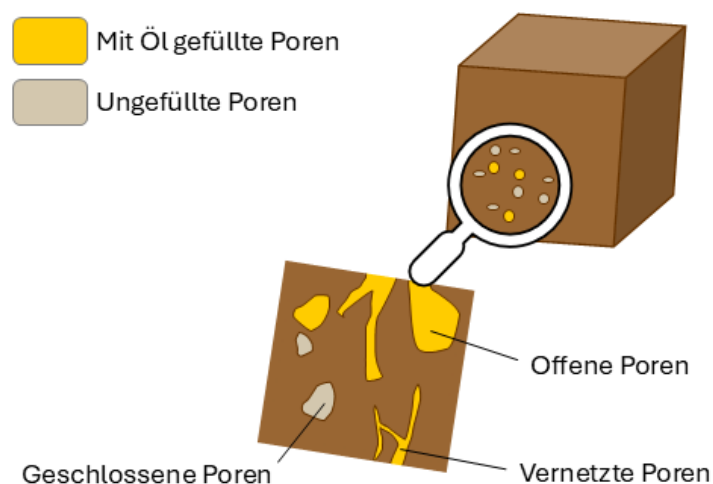
Öle unterscheiden sich von Fetten durch ihren Aggregatzustand bei Raumtemperatur. Die Kristallisation von Fetten kann in verschiedenen polymorphen Zuständen erfolgen. Die  $\alpha$ -Form ist thermodynamisch instabil und wandelt sich rasch in die stabileren  $\beta'$ - oder  $\beta$ -Formen um.  $\beta'$ -Kristalle gelten technologisch als vorteilhaft, da sie eine feinkörnige, homogene und streichfähige Konsistenz haben [12, 19]. Die  $\beta$ -Form weist die größte Stabilität und Ordnung auf, führt aber aufgrund der Ausbildung größerer Kristalle häufig zu Systemen mit erhöhter Ölmigration und Ölseparation auf makroskopischer Ebene [12, 19]. Maleky und Marangoni [18] zeigten zudem, dass die Diffusion flüssiger Ölmoleküle in Netzwerken aus kleineren Fettkristallen durch die höhere Tortuosität der zwischen den Kristallaggregaten verlaufenden Zwischenräume deutlich eingeschränkt ist. In Systemen mit größeren Kristallen begünstigen dagegen erweiterte und verbundene Zwischenräume (offene Porenstrukturen) eine schnellere Diffusion.

Insgesamt wird die Ölmobilität in Nusspasten maßgeblich durch die Eigenschaften der Öle und Fette bestimmt. Ausschlaggebend sind dabei insbesondere das Fettsäure- und TAG-Profil sowie das Vorhandensein polarer Minorkomponenten, die gemeinsam die physikalisch-chemischen Eigenschaften und damit die Mobilität der Öle steuern.

### 2.4.1.2 Eigenschaften der Feststoffpartikel

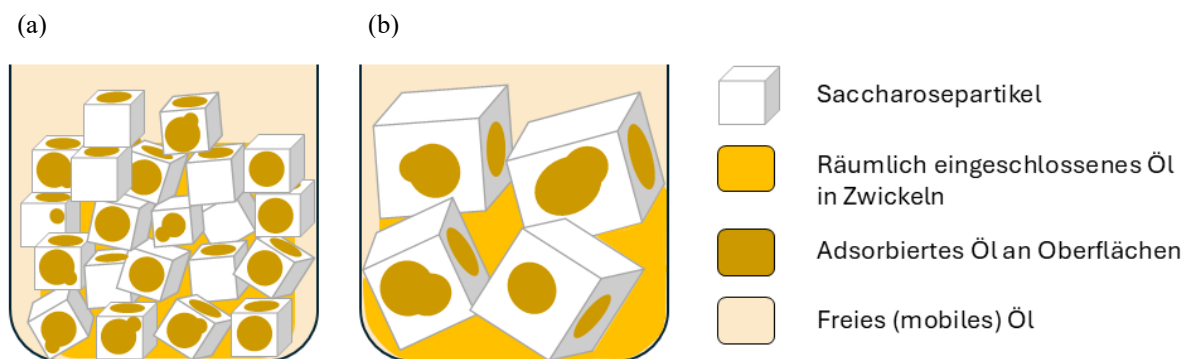
Neben den Eigenschaften der Öle und Fette beeinflussen auch die Eigenschaften der dispergierten Feststoffe die Ölmobilität in Nusspasten. Nach Windhab [135] lassen sich zwei grundlegende Mechanismen der Ölimmobilisierung durch Feststoffe unterscheiden: (1) Die Immobilisierung an der Partikeloberfläche durch Adsorption und (2) die volumenartige Immobilisierung, bei der Öl in Hohl- bzw. Zwischenräumen eines Partikelnetzwerks räumlich eingeschlossen ist. Diese Mechanismen werden u.a. durch die Eigenschaften der dispergierten Feststoffe bestimmt, darunter Porosität, Schüttdichte, Partikeldichte, Partikelgrößenverteilung, spezifische Oberfläche und Form der Feststoffe [16, 17, 104, 136].

Die Porosität der Feststoffe bestimmt, in welchem Umfang Öl in Hohl- bzw. Zwischenräumen vorhanden ist (**Abb. 10**). Entscheidend ist dabei nicht nur die Anzahl und Beschaffenheit der Poren (geschlossen, offen oder vernetzt), sondern auch deren Durchmesser (Kapitel 2.4.1.1) und Form. Große, offene Makroporen erleichtern die Ölmigration, während kompakte Strukturen, wie Mesoporen mit hoher innerer Oberfläche, das Öl auch durch vermehrte Adsorptionsstellen stärker zurückhalten [137–140]. Beispielsweise konnten Do et al. [77] Kakaobutter in den porösen Strukturen verschiedener Kakaopulver nachweisen.



**Abb. 10:** Schematische Darstellung von porösen Partikeln mit geschlossenen, offenen und vernetzten Poren, die mit Öl gefüllt oder leer sind.

Zudem hat das Volumen und die Form der Hohlräume zwischen den Partikeln – die „Zwickel“ – einen wesentlichen Einfluss auf den räumlichen Einschluss von Öl auf der nm- bis  $\mu\text{m}$ -Skala und damit auf die Ölmobilität. Die Größe dieser Zwickel hängt wesentlich von der Packungsdichte der Partikel ab, die wiederum durch deren Form und Größenverteilung beeinflusst wird. So zeigten Mongia und Ziegler [141] in Schokoladen, dass eine breite Partikelgrößenverteilung, bei denen kleine Partikel die Zwickel zwischen größeren Partikeln ausfüllen, zu einer dichteren Packung und damit zu einer besseren Fließfähigkeit führen. Zudem wies Middendorf [16] nach, dass ungemahlene Saccharose mit einer kleineren relativen Oberfläche mehr Öl immobilisierte als vermahlene Saccharose mit einer größeren spezifischen Oberfläche. Dies wurde auf die größeren Zwickel zurückgeführt, die zwischen größeren Partikeln gebildet werden (**Abb. 11**), und Kakaobutter effektiver einschließen.



**Abb. 11:** Schematische Darstellung des räumlichen Einschlusses von Öl in Zwickeln und Adsorption der Ölmoleküle an Feststoffoberflächen am Beispiel von Saccharosepartikeln in Abhängigkeit von der Partikelgröße und -oberfläche. Dargestellt sind (a) kleine Partikel mit großer spezifischer Oberfläche und kleinen Zwickeln und (b) große Partikel mit kleiner spezifischer Oberfläche und großen Zwickeln.

Im Gegensatz dazu zeigten Babin et al. [14] in Modellsystemen aus Zucker und Öl, dass kleinere Partikel aufgrund ihrer größeren spezifischen Oberfläche mehr Öl adsorbieren. Mit abnehmender Partikelgröße nimmt die Zahl der Partikel-Partikel-Kontakte zu, wodurch auf mikroskopischer Skala ein dichteres und kohäsiveres Netzwerk entsteht. Dieses zeichnet sich durch eine höhere Fließgrenze und ein größeres Elastizitätsmodul aus, während der Anteil des immobilisierten Öls zunimmt. Auch in Kakaobutter-Saccharose-Suspensionen wurde beobachtet, dass die Viskosität mit der spezifischen Oberfläche der Saccharose steigt [71]. In Sesam- bzw. Erdnusspasten führte eine kleinere Partikelgröße zu einer höheren kolloidalen Stabilität während der Lagerung, was die Autoren auf die gleichmäßigere Dispergierung feiner Partikel in Öl und die kleinere Sedimentationsgeschwindigkeit der Feststoffpartikel zurückführten [136, 142].

Insgesamt legen die Studien nahe, dass die Ölimmobilisierung bei größeren Partikeln vor allem durch räumliche Hinderung bzw. räumlichen Einschluss des Öls in Zwickeln bzw. Poren auf mikroskopischer bis makroskopischer Skala erfolgt, während bei feineren Partikeln die Adsorption der Ölmoleküle an den Partikeloberflächen (nm-Skala) dominiert (**Abb. 11**). Dabei ist zu unterscheiden zwischen geschlossenen und offenen Zwickeln bzw. Poren. In letzteren liegt das Öl nicht vollständig eingeschlossen, sondern eher räumlich gehindert vor (**Abb. 10**).

Darüber hinaus wird die Ölmobilität in Nusspasten durch die Affinität der dispergierten Partikel zu unpolaren Ölmolekülen beeinflusst. Öl kann aufgrund stärkerer hydrophober Wechselwirkungen leichter an hydrophobe Oberflächenbereiche adsorbieren als an hydrophile Oberflächen [143, 144].

Des Weiteren beeinflusst die Oberflächenrauigkeit der dispergierten Partikel Adhäsion und teilweise auch den Einschluss der Öle. Middendorf et al. [17] beobachteten deutlich aufgeraute Oberflächen mit Mikrorissen bei kugelmühlen- und walzenvermahlener Saccharose im Vergleich zu ungemahlener Saccharose, die zu höheren Viskositäten und Fließgrenzen in Kakaobutter-Saccharose-Dispersionen führten. Dies deutet darauf hin, dass Kakaobutter durch aufgeraute Saccharoseoberflächen effektiver immobilisiert wird.

Schlussfolgernd bestimmen die intrinsischen Faktoren (**Abb. 9**) maßgeblich die Partikel-Partikel- und Partikel-Öl-Interaktionen und damit die Ölmobilität. Diese wirken über mehrere Längenskalen hinweg: von molekularen Wechselwirkungen (nm-Bereich) über strukturelle Organisationen in der Matrix ( $\mu\text{m}$ -Bereich) bis hin zu makroskopischer Ölmigration und -separation (mm-Bereich). Der Übergang von dispergierten Modellsystemen zu realen Nusspasten ist dabei kritisch zu bewerten, da die komplexe Zusammensetzung und Heterogenität realer Materialien die Übertragbarkeit vereinfachter Modelle einschränkt. Die vorliegende Arbeit untersucht diesen Übergang schrittweise, indem die Komplexität der Modellsysteme systematisch erhöht wird.

## 2.4.2 Extrinsische Faktoren

Neben den intrinsischen Eigenschaften der Öle und der Feststoffpartikel wird die Ölmobilität in Nusspasten auch durch extrinsische Faktoren beeinflusst (**Abb. 9**). Diese resultieren primär aus den Prozessschritten während der Nusspastenherstellung und der anschließenden

Lagerung. Die extrinsischen Einflussfaktoren werden in den Unterkapiteln 2.4.2.1 und 2.4.2.2 in thermische und mechanische Einflüsse eingeteilt.

### **2.4.2.1 Thermische Einflüsse**

Die Temperatur ist einer der zentralen Faktoren, die die Ölmobilität in Nusspasten bestimmen. Besonders relevant sind dabei die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen der TAG. Auf molekularer Ebene führen steigende Temperaturen zu einer erhöhten Mobilität der TAG und zum zeitlichen Ausmitteln intermolekularer Wechselwirkungen. Dadurch schmelzen auf mikroskopischer Ebene Fettkristalle, wodurch der Anteil der flüssigen, mobilen Ölfraction zunimmt [39, 121]. Auf makroskopischer Ebene kann dies in Schokoladen mit Nussfüllungen während der Lagerung dazu führen, dass flüssige TAG aus dem Haselnussöl der Nussfüllung in die Schokoladenhülle migrieren und diese erweichen [7, 37].

Hingegen bilden sich bei Temperaturen unterhalb der Kristallisationstemperatur auf molekularer Skala Kristallkeime, an denen sich weitere TAG anlagern, sodass die Keime im  $\mu\text{m}$ -Bereich zu lamellaren Strukturen wachsen. Diese Kristallaggregate vernetzen sich zu einem dreidimensionalen Netzwerk, das flüssige Ölfractionen einschließt [145–147]. Derartige Strukturen tragen auf makroskopischer Ebene wesentlich zur Stabilität ölreicher Pasten bei, da sie die Mobilität der Öle einschränken [2, 8, 57, 58].

Der Einschluss flüssiger TAG im Kristallnetzwerk wird in Oleogelen gezielt genutzt. Dabei werden flüssige Öle durch ein kristallines Gelnetzwerk strukturiert, ohne dass eine chemische Modifikation des Öls erfolgt. Kleine Mengen lipophiler, niedermolekularer Gelatoren – wie MDG oder Wachse – werden oberhalb ihres Schmelzpunkts im Öl gelöst und anschließend unter kontrollierten Bedingungen abgekühlt. Während der Abkühlung ordnen sich die MDG- oder Wachs-Moleküle zu Aggregaten im  $\mu\text{m}$ -Bereich zusammen, die sich zu einem makroskopisch stabilen, dreidimensionalen Netzwerk verbinden. Das resultierende Oleogel weist je nach Zusammensetzung und Prozessführung eine halbfeste bis feste Struktur auf [116, 121, 127].

Zudem können hohe Temperaturen zur Bildung von Oxidationsprodukten in Ölen beitragen. Beispielsweise setzt die Hydrolyse von TAG zu freien Fettsäuren und Diglyceriden bei Temperaturen oberhalb von  $120^\circ\text{C}$  ein. Freie Fettsäuren und Diglyceride sind aufgrund ihrer freien bzw. teilveresterten Hydroxyl- und Carboxylgruppen polarer als intakte TAG [148, 149], was ihre Interaktion mit hydrophilen Oberflächen begünstigt.



Zudem entstehen bei steigender Temperatur (ca. 130-180°C) im Zuge der Lipidperoxidation zunächst primäre Oxidationsprodukte, vor allem instabile Hydroperoxide, die weiter zu sekundären Oxidationsprodukten zerfallen, darunter Aldehyde, Ketone, Alkohole, Carbonsäuren und kurzkettige Spaltprodukte. Polare funktionelle Gruppen wie Carbonyl-, Hydroxyl- und Carboxylgruppen entstehen [149–151], sodass molekulare Interaktionen mit hydrophilen Matrixbestandteilen, auch in Form von Wasserstoffbrückenbindungen, auftreten [152]. In späteren Oxidationsstadien finden darüber hinaus Polymerisationsreaktionen zwischen oxidierten Fettsäuren oder TAG statt, wodurch Dimere und Oligomere entstehen [151, 153]. Diese hochmolekularen Strukturen zeigen verstärkte intermolekulare Assoziation und erhöhen dadurch die Viskosität der Öle auf mikroskopischer bis zur makroskopischen Ebene deutlich [148, 154–156]. Zusammenfassend lässt die erhöhte Viskosität oxidierter Öle und die Bildung von Oxidationsprodukten mit polaren funktionellen Gruppen einen Einfluss der Oxidation auf die Ölmobilität vermuten. In NMR-Messungen spiegelt sich dies durch verkürzte Relaxationszeiten und kleinere Diffusionskoeffizienten wieder [157].

Darüber hinaus hat die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Mikrostruktur der Haselnüsse. So führt das Rösten von Haselnüssen bei hohen Temperaturen (z.B. 165°C für 25 min) u.a. zur Denaturierung und Aggregation der Proteine (**Abb. 2**), was die Freilegung hydrophober Aminosäuren zur Folge hat. Gleichzeitig werden Zellwände und Oleosome teilweise zerstört, sodass Haselnussöl freigesetzt wird und durch die Zellen diffundiert [42, 158–160]. Allerdings zeigten Rothkopf et al. [95], dass die mikroskopische bis makroskopische Migration des Haselnussöls aus gerösteten Nüssen in die umliegende flüssige Kakaobutter – gemessen mit dem Migrationsmodell (Kapitel 2.3) – unabhängig von den Röstbedingungen (142°C für 30 und 50 min; 200°C für 7 und 9,5 min) ist.

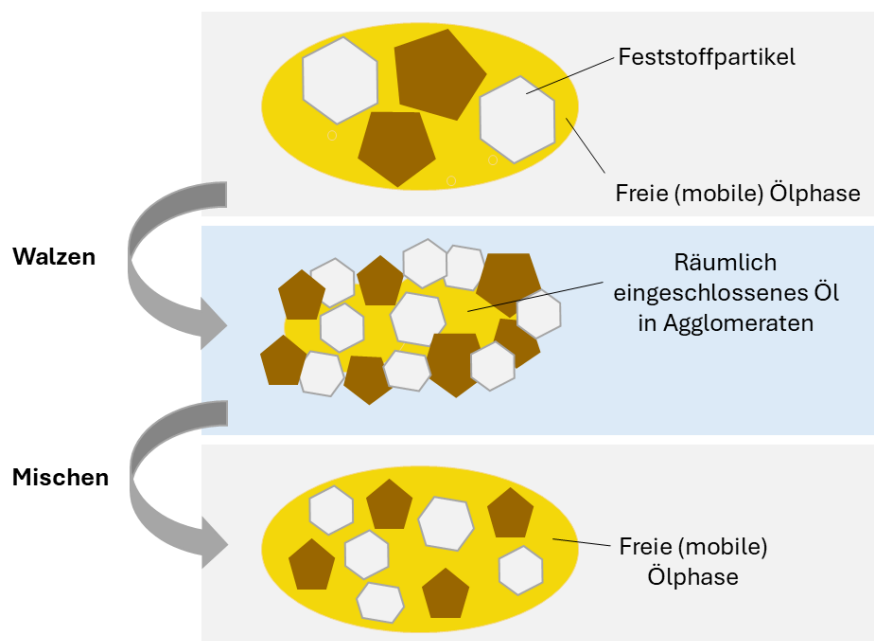
#### **2.4.2.2 Mechanische Einflüsse**

Neben thermischen Einflüssen wirkt während der Nusspastenherstellung auch die mechanische Prozessführung auf die Ölmobilität ein. Die Vermahlung, z.B. mittels Kutter, Kugelmühle oder Walzwerk (Kapitel 2.2.2), stellt einen entscheidenden Schritt der Strukturierung ölreicher Pasten dar. Durch die Vermahlung verschiebt sich die Partikelgrößenverteilung der Feststoffe zu kleineren Werten mit entsprechendem Einfluss auf die Ölmobilität (Kapitel 2.4.1.2).

Zudem führt die Vermahlung der Haselnüsse zur teilweisen Zerstörung der Oleosome, sodass das darin enthaltene Öl freigesetzt wird [136, 161, 162]. So zeigten Ciftci et al. [142] anhand

von Sesampasten und Li et al. [136] anhand von Erdnusspasten, dass eine Reduzierung der mittleren Partikelgröße zu einer geringeren Viskosität und zu einer Verschiebung von elastischem hin zu viskosem Verhalten führte, was auf ein flüssigkeitsähnlicheres Verhalten durch das freigesetzte Öl hinweist. Trotz des erhöhten Anteils an freigesetztem Öl durch die feine Vermahlung wurde in diesen Pasten eine höhere kolloidale Stabilität während der Lagerung festgestellt. Dies wird auf eine bessere Dispergierung feiner Partikel in Öl und verstärkten Kapillarkräften zwischen Feststoffpartikeln und Öl zurückgeführt, was die Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikel in Öl reduziert [136, 142, 163, 164].

Darüber hinaus führen die bei der Walzenvermahlung im Spalt auftretenden Kompressionskräfte zur Verdichtung des Materials und zur Agglomeration feiner Partikel (**Abb. 12**). Es wird angenommen, dass das flüssige Öl dabei in die Feststoffmatrix eingearbeitet wird und innerhalb der entstehenden Agglomerate weitgehend immobilisiert ist [165, 166]. Die Untersuchungen von Guckenbiehl et al. [167] deuten darauf hin, dass solche Agglomerate in Schokoladenmassen während des nachgelagerten Conchierens durch die einwirkenden Scherkräfte wieder aufgebrochen werden und das zuvor eingeschlossene Öl dabei freigesetzt wird (**Abb. 12**). Die zugrunde liegenden Mechanismen der Agglomeratbildung und der Immobilisierung des Öls in diesen Strukturen sowie ihr Einfluss auf die makroskopische Produktstruktur sind bislang jedoch nur unzureichend beschrieben und werden in den Kapiteln 4.4 und 4.5 näher untersucht.



**Abb. 12:** Schematische Darstellung der Agglomeratbildung während der Walzenvermahlung mit räumlichem Öleinschluss in Anlehnung an Ziegleder [166].

Während des Vermahlungs- und Mischprozesses wirken auf das System intensive mechanische Kräfte, die dieses auf verschiedenen Längenskalen beeinflussen. Auf molekularer bis nanometrischer Ebene benetzen TAG die Partikeloberflächen, häufig unter Zuhilfenahme von Emulgatoren. Ölmoleküle adsorbieren dabei an den Feststoffoberflächen, wodurch das Öl lokal teilweise immobilisiert wird [87, 88, 104]. Auf der Mikrometerskala kann die mechanische Beanspruchung sowohl zur Bildung neuer Agglomerate mit räumlich immobilisiertem Öl als auch zum Aufbrechen bestehender Aggregate führen [166, 167]. Auf der makroskopischen Ebene resultiert daraus eine homogenere Verteilung von Öl- und Feststoffphasen sowie eine verbesserte Stabilität der Paste [165, 167].

Der Einfluss des Mischens ist dabei nicht nur auf klassische Mischapparaturen wie Ankerrührer, Planetenmischer oder Z-Knetter beschränkt, sondern zeigt sich bereits während der vorgelagerten Vermahlung in Geräten wie Mixern, Kuttern sowie Messer- oder Kugelmøhlen, die gleichzeitig auch Mischfunktionen übernehmen. Im Gegensatz dazu ist im Walzwerk kein klassischer Mischprozess integriert [79, 104].

Zusammenfassend wird die Ölmobilität in Haselnusspasten durch das komplexe Zusammenspiel verschiedener intrinsischer und extrinsischer Faktoren, darunter thermische und mechanische Einflüsse, bestimmt.

### 3 Material und Methoden

#### 3.1 Material

Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien sind in **Tab. 5** aufgeführt.

**Tab. 5:** Verwendete Rohstoffe für die Experimente.

| Öle und Fette                                | Beschreibung und Hersteller                                                                                                                                                                         |
|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Haselnussöl Nr. 1 (nativ)                    | vomFass AG, Waldburg, Deutschland                                                                                                                                                                   |
| Haselnussöl Nr. 2 (nativ)                    | Reichold Feinkost GmbH, Diez, Deutschland                                                                                                                                                           |
| Walnussöl (nativ)                            | Reichold Feinkost GmbH, Diez, Deutschland                                                                                                                                                           |
| Mandelöl (nativ)                             | Byodo Naturkost GmbH, Mühldorf, Deutschland                                                                                                                                                         |
| Leinöl (nativ)                               | REWE GROUP, Köln, Deutschland                                                                                                                                                                       |
| Rapsöl (nativ)                               | REWE GROUP, Köln, Deutschland                                                                                                                                                                       |
| Sonnenblumenöl (nativ)                       | REWE GROUP, Köln, Deutschland                                                                                                                                                                       |
| Olivöl (nativ)                               | REWE GROUP, Köln, Deutschland                                                                                                                                                                       |
| Kokosfett (nativ)                            | REWE GROUP, Köln, Deutschland                                                                                                                                                                       |
| Distelöl (nativ)                             | Rapunzel Naturkost GmbH, Legau, Deutschland                                                                                                                                                         |
| Sonnenblumenöl (raffiniert)                  | Nestlé S.A., Vevey, Schweiz                                                                                                                                                                         |
| Rapsöl (raffiniert)                          | VOG AG, Linz, Österreich                                                                                                                                                                            |
| Kakaobutter (raffiniert)                     | August Storck KG, Halle-Westfalen, Deutschland                                                                                                                                                      |
| Olivöl (raffiniert)                          | REWE GROUP, Köln, Deutschland                                                                                                                                                                       |
| Erdnussöl (raffiniert)                       | AAK, Hull, England                                                                                                                                                                                  |
| Butterschmalz (raffiniert)                   | Butaris, Deutschland                                                                                                                                                                                |
| Kokosöl aus mittelkettigen TAG (raffiniert)  | IOI Oleo GmbH, Wittenberge, Deutschland                                                                                                                                                             |
| Feststoffe                                   |                                                                                                                                                                                                     |
| Walzengetrocknetes Vollmilchpulver           | Fettgehalt: 26 g·(100 g) <sup>-1</sup> ; HALBA, Pratteln, Schweiz                                                                                                                                   |
| Sprühgetrocknetes Vollmilchpulver            | Fettgehalt: 26 g·(100 g) <sup>-1</sup> ; Maestrani Schweizer Schokoladen AG, Flawil, Schweiz                                                                                                        |
| Entfettetes Kakaopulver                      | Fettgehalt: 0,5 g·(100 g) <sup>-1</sup> ; Homborg finest food, Minden, Deutschland                                                                                                                  |
| Grober Kristallzucker                        | Pfeifer & Langen GmbH & Co. KG, Köln, Deutschland                                                                                                                                                   |
| Feiner Kristallzucker                        | Pfeifer & Langen GmbH & Co. KG, Köln, Deutschland                                                                                                                                                   |
| Puderzucker                                  | Südzucker AG, Mannheim, Deutschland                                                                                                                                                                 |
| Zuckerwatte                                  | Am Fraunhofer-Institut hergestellt aus grobem Kristallzucker                                                                                                                                        |
| Haselnüsse (unbehandelt)                     | Ölgehalt: 56-69 g·(100 g) <sup>-1</sup> ; Wassergehalt: 2,3-3,0 g·(100 g) <sup>-1</sup> ; August Storck KG, Berlin, Deutschland                                                                     |
| Walzgut der Nougatpasten im Industriemaßstab | 49% (m/m) Zucker, 18% (m/m) geröstete Haselnüsse, 17% (m/m) Sonnenblumenöl, 11% (m/m) Kakaopulver, 4,5% (m/m) Sheastearin und 0,5% (m/m) Lecithin; Wilhelm Reuss GmbH & Co. KG, Berlin, Deutschland |
| Sonnenblumensaatenwachs                      | Kahl GmbH & Co. KG, Trittau, Deutschland                                                                                                                                                            |
| Mono- und Diglyceride                        | Am Fraunhofer-Institut hergestellt                                                                                                                                                                  |

## 3.2 Probenherstellung

### 3.2.1 Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen

Die Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen (Kapitel 4.2) wurden aus 35 g Feststoffpartikeln – walzengetrocknetes Vollmilchpulver (W-VMP), sprühgetrocknetes Vollmilchpulver (S-VMP), entfettetes Kakaopulver (KP) oder Puderzucker (PZ) – und 65 g Öl (natives Haselnuss- oder Walnussöl) hergestellt [168]. Details zu den Rohstoffen sind in **Tab. 5** aufgeführt.

Die Dispergierung der Feststoffe in flüssigem Öl erfolgte in einem Thermomix TM6 (Vorwerk, Wuppertal, Deutschland) durch schonendes Rühren mittels Schmetterlingsaufsatz im Rückwärtslauf mit  $100 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  für 15 min. Die Dispersionen wurden lichtgeschützt und luftdicht bei Raumtemperatur gelagert [168].

### 3.2.2 Saccharose-Öl-Dispersionen

Die Saccharose-Öl-Dispersionen (Kapitel 4.3) enthielten 45 g Saccharose – grober Kristallzucker (GKZ), feiner Kristallzucker (FKZ), Puderzucker (PZ) oder Zuckerwatte (ZW) – und 55 g Öl (Kokosöl aus mittelkettigen Triacylglyceriden (MCT), Erdnuss-, Sonnenblumen- oder Rapsöl) [56].

Die amorphe ZW wurde aus Kristallzucker mithilfe einer Zuckerwattemaschine (Kesser®, Yeşil Yayla, Osmangazi, Türkei) hergestellt. Dabei wurde der Zucker über seinen Schmelzpunkt von etwa  $185^\circ\text{C}$  [17] erhitzt und in einem rotierenden Spinnkopf durch Zentrifugalkraft nach außen geschleudert. Um den Eintrag von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden und die amorphe Kristallstruktur zu erhalten, erfolgte die Herstellung in einer zuvor mit trockener Druckluft begasten Glovebox. Die ZW wurde vor den Messungen maximal 48 h in luftdichten Behältern in einem Exsikkator mit Silikagel gelagert [56].

Die Herstellung der Dispersionen erfolgte analog zu den Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen (Kapitel 3.2.1). Dispersionen mit ZW wurden unmittelbar nach der ZW-Produktion in der Glovebox unter trockener Druckluft angesetzt, um eine Kristallisation der amorphen ZW-Strukturen auszuschließen [56].

### 3.2.3 Reine Haselnussmuse und Haselnuss-Saccharose-Pasten

Die reinen Haselnussmuse bestanden aus 100% (m/m) Haselnüssen ohne Zusatz weiterer Komponenten und wiesen einen Gesamtfettgehalt von  $62 \text{ g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$  auf (Details zu den Rohstoffen: **Tab. 5**).

Für die Herstellung der Haselnuss-Saccharose-Pasten wurden zwei Mischungsverhältnisse gewählt: Variante 1 enthielt 70% (m/m) Haselnüsse und 30% (m/m) Saccharose mit einem Gesamtfettgehalt von  $42 \text{ g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ . Variante 2 bestand aus 45% (m/m) Haselnüssen und 55% (m/m) Saccharose mit einem Gesamtfettgehalt von  $27 \text{ g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ .

Die Haselnüsse wurden in einem Umluftofen bei  $142^\circ\text{C}$  für 30 min geröstet. Anschließend wurden sie mit und ohne Saccharose entweder im Kutter, in der Kugelmühle oder im Dreiwälzwerk bei unterschiedlichen Intensitäten vermahlen (**Tab. 6**) [118].

**Tab. 6:** Übersicht der reinen Haselnussmuse (bestehend aus 100% (m/m) Nuss) und Haselnuss-Saccharose-Pasten (Variante 1: 70% (m/m) Nüsse und 30% (m/m) Saccharose; Variante 2: 45% (m/m) Nüsse und 55% (m/m) Saccharose), hergestellt mit unterschiedlichen Vermahlungstechnologien und -intensitäten.

| Matrix                     | Vermahlungstechnologie | Vermahlungsintensität:<br>Zeiten oder Durchgänge |
|----------------------------|------------------------|--------------------------------------------------|
| Haselnussmus               | Kutter                 | 4 min                                            |
| Haselnussmus               | Kutter                 | 12 min                                           |
| Haselnussmus               | Kugelmühle             | 25 min                                           |
| Haselnussmus               | Kugelmühle             | 3 h                                              |
| Haselnussmus               | Dreiwälzwerk           | 1. Pass (6 bar)                                  |
| Haselnussmus               | Dreiwälzwerk           | 2. Pass (15 bar)                                 |
| Haselnuss-Saccharose-Paste | Kutter                 | 4 min                                            |
| Haselnuss-Saccharose-Paste | Kutter                 | 12 min                                           |
| Haselnuss-Saccharose-Paste | Kugelmühle             | 25 min                                           |
| Haselnuss-Saccharose-Paste | Kugelmühle             | 3 h                                              |
| Haselnuss-Saccharose-Paste | Dreiwälzwerk           | 1. Pass (6 bar)                                  |
| Haselnuss-Saccharose-Paste | Dreiwälzwerk           | 2. Pass (15 bar)                                 |

Im Kutter (Seydelmann KG, Deutschland) erfolgte die Vermahlung auf Stufe 2 für 4 min oder 12 min (**Tab. 6**). Dabei wurden je Batch 1 kg Feststoffe (Haselnussmuse: 1 kg Nüsse; Haselnuss-Saccharose-Pasten: 700 g Nüsse und 300 g Saccharose (Variante 1) bzw. 450 g Nüsse und 550 g Saccharose (Variante 2)) zerkleinert.

Für die Vermahlung in der Kugelmühle und dem Dreiwälzwerk wurden Haselnüsse und Saccharose im Thermomix TM6 (Vorwerk, Wuppertal, Deutschland) für 6 min mit etwa  $7600 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  grob vorzerkleinert.

Die Feinvermahlung der grob vorzerkleinerten Masse erfolgte in der Kugelmühle (Netzsch Trockenmahltechnik GmbH, Deutschland) bei  $650 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  für 25 min oder 3 h (**Tab. 6**). Es wurden jeweils 500 g Mahlgut (Haselnussmuse: 500 g Nüsse; Haselnuss-Saccharose-Pasten: 350 g Nüsse und 150 g Saccharose (Variante 1) bzw. 225 g Nüsse und 275 g Saccharose (Variante 2)) und 3,2 kg Kunststoffkugeln (3,0–3,3 mm; ZetaBeads®, Netzsch Trockenmahltechnik GmbH, Deutschland) verwendet.

Die Vermahlung im Dreiwalzwerk (Bühler AG, Schweiz) erfolgte im ersten Durchgang (bezeichnet als 1. Pass) bei 6 bar und im zweiten Durchgang (2. Pass) bei 15 bar (**Tab. 6**). Die Temperatur der Walzen betrug  $20^\circ\text{C}$  (erste und zweite Rolle) und  $25^\circ\text{C}$  (dritte Rolle). Je Batch wurden 1,5 kg Feststoffe (Haselnussmuse: 1,5 kg Nüsse; Haselnuss-Saccharose-Pasten: 1050 g Nüsse und 450 g Saccharose (Variante 1) bzw. 675 g Nüsse und 825 g Saccharose (Variante 2)) vermahlen.

### 3.2.4 Nougatpasten

Nougatpasten wurden sowohl im Labormaßstab hergestellt als auch von der Wilhelm Reuss GmbH & Co. KG (Berlin, Deutschland) im industriellen Maßstab produziert. Die Zusammensetzung dieser Pasten ist in **Tab. 7** aufgeführt. Die Herstellung der Nougatpasten wird in den folgenden Kapiteln 3.2.4.1 und 3.2.4.2 beschrieben.

**Tab. 7:** Relativer Anteil der Inhaltsstoffe und Gesamtfettgehalt der im Labormaßstab hergestellten sowie der industriell produzierten Nougatpasten.

|                                                            | Im Labormaßstab hergestellte<br>Nougatpasten | Industriell produzierte<br>Nougatpasten |
|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Saccharose [% m/m]                                         | 50                                           | 49                                      |
| Haselnüsse [% m/m]                                         | 39                                           | 18                                      |
| Kakaopulver (entölt) [% m/m]                               | 3                                            | -                                       |
| Kakaopulver (teilentölt) [% m/m]                           | -                                            | 11                                      |
| Kakaobutter [% m/m]                                        | 8                                            | -                                       |
| Sheastearin [% m/m]                                        | -                                            | 4,5                                     |
| Sonnenblumenöl [% m/m]                                     | -                                            | 17                                      |
| Lecithin [% m/m]                                           | -                                            | 0,5                                     |
| Gesamtfettgehalt [ $\text{g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ ] | 31                                           | 34                                      |

#### 3.2.4.1 Im Labormaßstab hergestellte Nougatpasten

Die Haselnüsse wurden in einem Umluftofen bei  $142^\circ\text{C}$  für 30 min geröstet und zusammen mit Zucker und Kakaopulver vermahlen. Das Walzgut wurde während der Vermahlung zu drei Zeitpunkten entnommen, um Pasten mit unterschiedlichen Vermahlungsgraden (V) zu

erzeugen (**Tab. 8**). Die Feststoffe wurden für 6 min mit etwa  $7600 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  im Thermomix grob vorzerkleinert (V-grob). Die vorzerkleinerte Masse wurde im Dreiwalzwerk im ersten Durchgang (bezeichnet als 1. Pass) bei 6 bar vermahlen (V-mittel). Die weitere Feinvermahlung erfolgte durch einen zweiten Walzdurchgang (2. Pass) bei 15 bar (V-fein) [118].

Kakaobutter wurde auf  $40^\circ\text{C}$  vortemperierte, der zerkleinerten Masse hinzugefügt und im Thermomix schonend mittels Rückwärtslauf mit  $100 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  gerührt. Dabei wurde die Mischtemperatur (MT) auf  $40$ ,  $50$  und  $60^\circ\text{C}$  und Mischzeit (MZ) auf  $10$ ,  $30$  und  $60$  min variiert (**Tab. 8**). Die Nougatpasten wurden in Glasbehälter abgefüllt, mit Aluminiumfolie abgedeckt, für  $24 \text{ h}$  bei  $4^\circ\text{C}$  gekühlt und anschließend bei  $18^\circ\text{C}$  gelagert [118].

**Tab. 8:** Übersicht der im Labormaßstab hergestellten Nougatpasten. Der Vermahlungsgrad (V), die Mischtemperatur (MT) und Mischzeit (MZ) wurden auf drei Stufen variiert; insgesamt ergaben sich sieben Kombinationen, da jeweils nur ein Parameter verändert (fett gedruckt) und die übrigen konstant gehalten (V = fein, MT =  $40^\circ\text{C}$ , MZ =  $60 \text{ min}$ ) wurden [118].

| Abkürzung            | V                             | MT [ $^\circ\text{C}$ ] | MZ [min]  | Symbol                                                                                |
|----------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| V-grob               | <b>Thermomix</b>              | 40                      | 60        |    |
| V-mittel             | <b>Dreiwalzwerk (1. Pass)</b> | 40                      | 60        |   |
| V-fein, MT-40, MZ-60 | <b>Dreiwalzwerk (2. Pass)</b> | 40                      | 60        |  |
| MT-50                | Dreiwalzwerk (2. Pass)        | <b>50</b>               | 60        |  |
| MT-60                | Dreiwalzwerk (2. Pass)        | <b>60</b>               | 60        |  |
| MZ-10                | Dreiwalzwerk (2. Pass)        | 40                      | <b>10</b> |  |
| MZ-30                | Dreiwalzwerk (2. Pass)        | 40                      | <b>30</b> |  |

### 3.2.4.2 Industriell hergestellte Nougatpasten

Die industriell produzierten Nougatpasten wurden von der Wilhelm Reuss GmbH & Co. KG (Berlin, Deutschland) bereitgestellt. Die Zusammensetzung ist in **Tab. 7** beschrieben [118].

Das Walzgut wurde während der Produktion nach unterschiedlichen Vermahlungsschritten entnommen: (1) nach der Vorvermahlung von Haselnüssen, Zucker, Kakaopulver und Sonnenblumenöl mittels Schlagmessermühle bei unbekannten Parametern (V-grob); (2) nach der Vermahlung mittels Zweiwalzwerk (V-mittel) und (3) nach der Feinvermahlung mittels Fünfwalzwerk mit drei verschiedenen Spaltgrößen, die zu drei Feinheitsstufen (etwa  $40$ ,  $30$  und  $20 \mu\text{m}$ ) führten (V-fein) (**Tab. 9**) [118].

Das Walzgut wurde mit Sonnenblumenöl, geschmolzenem Sheastearin und Lecithin angereichert und bei verschiedenen MZ ( $10$ ,  $30$  oder  $60 \text{ min}$ ) schonend mittels Rückwärtslauf mit  $100 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  im Thermomix gerührt. Die finalen Nougatpasten wurden in Glasgefäße abgefüllt, lichtgeschützt für  $24 \text{ h}$  bei  $4^\circ\text{C}$  gekühlt und bei  $18^\circ\text{C}$  gelagert [118].



**Tab. 9:** Übersicht der industriell hergestellten Nougatpasten mit unterschiedlichen Vermahlungsgraden (V) und Mischzeiten (MZ) [118].

| Abkürzung    | V                    | MZ [min] | Symbol |
|--------------|----------------------|----------|--------|
| V-grob       | Schlagmessermühle    | 10       | ★      |
| V-grob       | Schlagmessermühle    | 30       | ▲      |
| V-grob       | Schlagmessermühle    | 60       | ●      |
| V-mittel     | Zweiwalzwerk         | 10       | ★      |
| V-mittel     | Zweiwalzwerk         | 30       | ▲      |
| V-mittel     | Zweiwalzwerk         | 60       | ●      |
| V-fein-40 µm | Fünfwalzwerk (40 µm) | 10       | ★      |
| V-fein-40 µm | Fünfwalzwerk (40 µm) | 30       | ▲      |
| V-fein-40 µm | Fünfwalzwerk (40 µm) | 60       | ●      |
| V-fein-30 µm | Fünfwalzwerk (30 µm) | 10       | ★      |
| V-fein-30 µm | Fünfwalzwerk (30 µm) | 30       | ▲      |
| V-fein-30 µm | Fünfwalzwerk (30 µm) | 60       | ●      |
| V-fein-20 µm | Fünfwalzwerk (20 µm) | 10       | ★      |
| V-fein-20 µm | Fünfwalzwerk (20 µm) | 30       | ▲      |
| V-fein-20 µm | Fünfwalzwerk (20 µm) | 60       | ●      |

### 3.2.5 Oleogelee

Die Oleogelee wurden unter Verwendung von 5,0%, 7,5% und 10,0% (m/m) Gelator – entweder Sonnenblumensaatwachs (SBSW) oder MDG – und Haselnussöl Nr. 2 (**Tab. 5**) hergestellt. Zur Verflüssigung des Gelators wurde die Öl-Gelator-Mischung in einem temperierten Wasserbad (Julabo GmbH, Seelbach, Deutschland) mit  $1,33^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  auf eine Endtemperatur von  $85^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Dabei wurde die Mischung mithilfe eines Rührstabs mit  $200\text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$  kontinuierlich gerührt. Anschließend erfolgte die Abkühlung auf  $65^{\circ}\text{C}$  mit einer Kühlrate von  $0,75^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  bei  $200\text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ . Die weitere Abkühlung auf  $20^{\circ}\text{C}$  erfolgte außerhalb des Wasserbades ohne Rühren bei Raumtemperatur. Zur vollständigen Strukturausbildung wurden die Oleogelee anschließend für 24 h bei  $4^{\circ}\text{C}$  gelagert [121].

## 3.3 Analytische Methoden

Die detaillierten Beschreibungen der analytischen Methoden befinden sich in Kapitel 7.1. Die Untersuchung der Zusammensetzung der Öle und Fette, einschließlich Fettsäureprofil, MDG, freie Fettsäuren und Phospholipide, erfolgte über Gaschromatographie (GC), Titration und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) (Kapitel 7.1.1). Die Oxidationsstabilität der Öle und Fette wurde mittels Rancimat bestimmt (Kapitel 7.1.2). Die rheologischen Eigenschaften der Proben wurden anhand von oszillatorischen und

rotatorischen Messungen analysiert (Kapitel 7.1.3). Die Ölmobilität wurde anhand verschiedener indirekter Methoden gemessen, u.a. Rheologie (Kapitel 7.1.3) sowie Migration in Filterpapierstreifen, Durchlass durch ein Feststoffbett, OBC und gravimetrischer Bestimmung der Ölseparation während der Lagerung (Kapitel 7.1.4). Das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der Proben wurde mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC, Engl. differential scanning calorimetry) gemessen (Kapitel 7.1.5). Die Oberflächenspannung der Öle wurde mit der Pendant-Drop-Methode bestimmt (Kapitel 7.1.6). Partikelgröße und -form, Schüttdichte und spezifische Oberfläche der Feststoffe wurden mittels statischer Laserbeugung, Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie Physisorptionsanalyse nach der Brunauer-Emmett-Teller (BET) Methode gemessen (Kapitel 7.1.7). Die Bestimmung des Wassergehalts der Öle und Feststoffe erfolgte mittels Karl-Fischer-Titration (Kapitel 7.1.8).

### **3.4 Statistische Auswertung**

Für alle experimentellen Daten, die mindestens dreifach erhoben wurden, wurden der Mittelwert und die empirische Standardabweichung (SD) mit Microsoft Excel (Microsoft 365) berechnet. Die Anzahl der unabhängigen Wiederholungsmessungen ( $n$ ) ist den Methodenbeschreibungen in Kapitel 7.1 sowie den jeweiligen Beschriftungen der Abbildungen und Tabellen zu entnehmen.

Die mittleren effektiven Diffusionskoeffizienten ( $\langle D_{\text{eff}} \rangle$ ) wurden in Einfachbestimmung gemessen. Die entsprechende Verteilungsbreite ( $\sigma$ ) beschreibt die Breite der aus der Modellanpassung resultierenden Diffusionsverteilung und stellt keine statistische Streuung über Wiederholungsmessungen dar [56].

## 4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und diskutiert. Dabei nimmt die Komplexität der Modellsysteme schrittweise zu: In Kapitel 4.1 liegt der Fokus auf der Ölmobilität reiner Öle und Fette. Darauf aufbauend werden in Kapitel 4.2 Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen betrachtet, die erste Wechselwirkungen zwischen dispergierter und quasi-kontinuierlicher Phase abbilden. In Kapitel 4.3 steht der Einfluss der spezifischen Oberfläche und Partikelform verschiedener Saccharosen auf die Ölmobilität im Fokus. Weiterführend wird in komplexeren Systemen die Ölmobilität in Haselnussmusen und Haselnuss-Saccharose-Pasten in Abhängigkeit von der Vermahlung untersucht (Kapitel 4.4). In Kapitel 4.5 wird der Einfluss des Mischens auf die Stabilität von Agglomeraten und ihr Einfluss auf die Ölmobilität in komplexen Nougatpasten analysiert. Kapitel 4.6 widmet sich dem Potenzial von Oleogelen, um die Mobilität von Haselnussöl im Gelnetzwerk gezielt zu hindern.

### 4.1 Bedeutung der Öleigenschaften für die Ölmobilität

Die Ölmobilität in Haselnusspasten hängt von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Öle und Fette ab. In Nussmassen werden neben Haselnussöl häufig gezielt pflanzliche Öle und kristallisierende Fette eingesetzt, um die Fließeigenschaften zu regulieren und die Stabilität der Pasten zu erhöhen [6, 8]. Frühere Untersuchungen betrachteten die Ölmobilität vor allem in Verbindung mit Feststoffmatrizes [16, 17] oder kristallisierenden Fetten [16–19]. Eine isolierte Betrachtung sowie ein systematischer Vergleich verschiedener Öle standen dabei bislang aus. Ebenso wurde der mögliche Einfluss der Oxidation auf die Ölmobilität bislang nicht berücksichtigt.

Ziel dieses Kapitel ist es, Zusammenhänge zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Öle und Fette und deren Mobilität zu erfassen. Vor diesem Hintergrund wurde die Fettsäurezusammensetzung (Kapitel 4.1.1), Viskosität, Oxidationsstabilität und Säurezahl (Kapitel 4.1.2) sowie die Ölmobilität anhand der Migration in Filterpapierstreifen (Kapitel 4.1.3) von 16 Ölen und Fetten analysiert. In Kapitel 4.1.4 wird ein Zwischenfazit gezogen. Die Ergebnisse stammen teilweise aus der Abschlussarbeit von Modesto [168].

### 4.1.1 Fettsäurezusammensetzung der Öle und Fette

Die Fettsäurezusammensetzung der 16 Öle und Fette wurde mittels GC mit Flammenionisationsdetektor (FID) gemessen (Kapitel 7.1.1.1). Leinöl hatte mit rund 68% den größten Anteil an PUFA (Tab. 10), der hauptsächlich auf Linolensäure (C18:3) zurückzuführen war. Auch Distel- und Walnussöl zeigten einen hohen PUFA-Gehalt, der vorwiegend aus Linolsäure (C18:2) bestand. Im Gegensatz dazu waren Haselnuss-, Mandel- und Olivenöl durch einen dominanten Anteil an MUFA geprägt, insbesondere durch Ölsäure (C18:1) mit Anteilen von über 70% [168]. Kokosfett hob sich deutlich durch den großen Anteil an kurz- und mittelkettigen gesättigten Fettsäuren ab, vor allem Laurinsäure (C12:0) mit etwa 47% sowie Capryl- (C8:0) und Caprinsäure (C10:0). Kakaobutter bestand überwiegend aus Ölsäure sowie den gesättigten Fettsäuren Palmitin- (C16:0) und Stearinsäure (C18:0). Butterfett zeigte die größte Variabilität in der Kettenlänge der Fettsäuren und enthielt sowohl mittel- als auch langkettige Komponenten. Diese waren größtenteils gesättigt, mit Ausnahme von rund 27% C18:1 und rund 3% C18:2 [168].

**Tab. 10:** Fettsäurezusammensetzung verschiedener Öle und Fette modifiziert nach Modesto [168].

|          | Haselnuss-<br>öl Nr. 1<br>[%] | Haselnuss-<br>öl Nr. 2<br>[%] | Walnuss-<br>öl [%]         | Mandelöl<br>[%] | Leinöl<br>[%]        | Rapsöl<br>[%]   | Sonnen-<br>blumenöl<br>[%] | Olivenöl<br>[%]   |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------------|-------------------|
|          | nativ                         | nativ                         | nativ                      | nativ           | nativ                | nativ           | nativ                      | nativ             |
| C12:0    | 0,5 ± 0,7                     | 0,0 ± 0,0                     | 1,0 ± 0,0                  | 1,0 ± 0,00      | 1,0 ± 0,2            | 0,9 ± 0,1       | 1,0 ± 0,0                  | 1,0 ± 0,0         |
| C14:0    | 0,0 ± 0,0                     | 0,0 ± 0,0                     | 0,0 ± 0,0                  | 0,0 ± 0,00      | 0,0 ± 0,0            | 0,0 ± 0,0       | 0,0 ± 0,0                  | 0,0 ± 0,0         |
| C16:0    | 5,6 ± 0,1                     | 5,7 ± 0,1                     | 6,9 ± 0,3                  | 6,4 ± 0,2       | 5,3 ± 0,1            | 4,3 ± 0,1       | 6,3 ± 0,1                  | 11,4 ± 0,1        |
| C18:0    | 3,0 ± 0,1                     | 2,6 ± 0,1                     | 3,1 ± 0,0                  | 3,0 ± 0,0       | 3,8 ± 0,1            | 1,8 ± 0,0       | 3,8 ± 0,0                  | 4,3 ± 0,1         |
| C18:1    | 80,9 ± 1,5                    | 76,4 ± 0,6                    | 21,3 ± 1,7                 | 68,0 ± 0,8      | 18,4 ± 1,9           | 62,6 ± 0,1      | 22,2 ± 0,1                 | 73,6 ± 0,3        |
| C18:2    | 9,3 ± 0,1                     | 11,8 ± 0,1                    | 52,9 ± 1,3                 | 19,6 ± 0,1      | 25,1 ± 0,4           | 19,5 ± 0,1      | 62,8 ± 0,4                 | 5,9 ± 0,1         |
| C18:3    | 0,0 ± 0,0                     | 0,6 ± 0,1                     | 9,4 ± 0,3                  | 0,0 ± 0,0       | 42,8 ± 4,0           | 6,5 ± 0,0       | 0,0 ± 0,0                  | 0,8 ± 0,0         |
| C22:0    | 0,0 ± 0,0                     | 0,4 ± 0,1                     | 1,4 ± 0,2                  | 0,0 ± 0,0       | 0,9 ± 0,2            | 1,3 ± 0,0       | 0,0 ± 0,0                  | 0,6 ± 0,1         |
| Sonstige | 0,7 ± 1,0                     | 0,7 ± 0,1                     | 4,0 ± 0,3                  | 2,1 ± 0,5       | 2,7 ± 2,6            | 3,1 ± 0,1       | 3,9 ± 0,4                  | 2,4 ± 0,4         |
|          | Kokosfett<br>[%]              | Distelöl<br>[%]               | Sonnen-<br>blumenöl<br>[%] | Rapsöl<br>[%]   | Kakao-<br>butter [%] | Olivenöl<br>[%] | Erdnussöl<br>[%]           | Butterfett<br>[%] |
|          | nativ                         | nativ                         | raffiniert                 | raffiniert      | raffiniert           | raffiniert      | raffiniert                 | raffiniert        |
| C7:0     | 7,2 ± 0,1                     | 0,0 ± 0,0                     | 0,0 ± 0,0                  | 0,0 ± 0,0       | 0,0 ± 0,0            | 0,0 ± 0,0       | 0,0 ± 0,0                  | 0,5 ± 0,8         |
| C10:0    | 5,6 ± 0,1                     | 0,0 ± 0,0                     | 0,0 ± 0,0                  | 0,0 ± 0,0       | 0,0 ± 0,0            | 0,0 ± 0,0       | 0,0 ± 0,0                  | 2,7 ± 0,0         |
| C12:0    | 47,0 ± 1,0                    | 2,5 ± 0,0                     | 1,0 ± 0,0                  | 1,4 ± 0,1       | 1,0 ± 0,0            | 1,0 ± 0,1       | 2,2 ± 0,2                  | 5,3 ± 0,1         |
| C14:0    | 17,8 ± 0,6                    | 0,0 ± 0,0                     | 0,0 ± 0,0                  | 0,0 ± 0,0       | 0,0 ± 0,0            | 0,0 ± 0,0       | 0,0 ± 0,0                  | 11,5 ± 0,1        |
| C16:0    | 7,5 ± 0,1                     | 6,3 ± 0,3                     | 6,0 ± 0,0                  | 4,9 ± 0,2       | 23,0 ± 0,3           | 12,3 ± 0,1      | 7,0 ± 0,1                  | 30,8 ± 0,2        |
| C18:0    | 3,4 ± 0,2                     | 2,6 ± 0,2                     | 3,7 ± 0,0                  | 1,6 ± 0,2       | 33,2 ± 0,3           | 3,9 ± 0,1       | 1,7 ± 0,0                  | 10,6 ± 0,2        |
| C18:1    | 8,5 ± 0,9                     | 16,1 ± 5,0                    | 36,1 ± 0,2                 | 61,7 ± 1,0      | 35,2 ± 0,1           | 69,5 ± 0,9      | 70,9 ± 0,3                 | 26,6 ± 0,0        |
| C18:2    | 1,3 ± 0,3                     | 70,4 ± 5,2                    | 49,6 ± 0,1                 | 19,8 ± 0,3      | 3,9 ± 0,2            | 9,8 ± 0,1       | 14,7 ± 0,0                 | 2,7 ± 0,1         |
| C18:3    | 0,0 ± 0,0                     | 0,0 ± 0,0                     | 0,0 ± 0,0                  | 7,8 ± 0,1       | 0,0 ± 0,0            | 0,3 ± 0,5       | 0,2 ± 0,2                  | 0,0 ± 0,0         |
| C22:0    | 0,0 ± 0,0                     | 0,3 ± 0,4                     | 0,3 ± 0,4                  | 1,1 ± 0,4       | 1,2 ± 0,0            | 0,3 ± 0,5       | 0,9 ± 0,0                  | 0,0 ± 0,0         |
| Sonstige | 1,7 ± 0,2                     | 2,0 ± 0,1                     | 3,4 ± 0,3                  | 1,4 ± 0,4       | 2,5 ± 0,3            | 2,8 ± 0,1       | 2,4 ± 0,0                  | 9,4 ± 0,6         |

Angabe der Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ).

### 4.1.2 Viskosität, Säurezahl und Oxidationsstabilität der Öle und Fette

Die Viskosität der Öle und Fette wurde bei 20°C und 40°C mit dem Rotationsrheometer gemessen (Kapitel 7.1.3.2). Die Viskosität bei 20°C konnte ausschließlich für die flüssigen Pflanzenöle, nicht jedoch für die festen Fette (Kokosfett, Butterfett und Kakaobutter) bestimmt werden (**Tab. 11**) [168].

Unter den untersuchten Pflanzenölen zeigte raffiniertes Erdnussöl mit  $84,7 \pm 0,1$  mPa·s die größte und natives Leinöl mit  $49,2 \pm 0,2$  mPa·s die kleinste Viskosität. Bei 40°C lagen sämtliche Öle und Fette vollständig im flüssigen Zustand vor. In diesem Temperaturbereich wies Kakaobutter mit  $44,4 \pm 0,4$  mPa·s den größten, Leinöl ( $24,9 \pm 0,2$  mPa·s) und Kokosfett ( $25,5 \pm 0,2$  mPa·s) die kleinsten Viskositätswerte auf. Insgesamt traten die Unterschiede zwischen den flüssigen Ölen bei 20°C deutlich deutlicher hervor als bei 40°C [168].

Die mittels Titration bestimmte Säurezahl (Kapitel 7.1.1.2) wird in der Menge an Kaliumhydroxid (KOH) angegeben, die benötigt wird, um freie Säuren in der Probe zu neutralisieren (**Tab. 11**). Die Säurezahl war am größten in raffinierter Kakaobutter, gefolgt von nativem Haselnussöl Nr. 1 und nativem Sonnenblumenöl. Hingegen wiesen alle anderen Öle und Fette kleine Säurezahlen im Bereich von 0,04-1,21 mg KOH·g<sup>-1</sup> auf [168].

**Tab. 11:** Dynamische Viskositäten ( $\eta$ ) bei 20°C und 40°C, Säurezahl und Oxidationsstabilität (Induktionszeit) verschiedener nativer und raffinierter Öle und Fette modifiziert nach Modesto [168].

| Öl oder Fett      | Raffinierungs-<br>grad | $\eta_{20^\circ\text{C}}$<br>[mPa·s] | $\eta_{40^\circ\text{C}}$<br>[mPa·s] | Säurezahl<br>[mg KOH·g <sup>-1</sup> ] | Induktionszeit<br>[s] |
|-------------------|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------|
| Haselnussöl Nr. 1 | Nativ                  | $82,1 \pm 1,4$                       | $36,0 \pm 0,3$                       | $1,88 \pm 0,03$                        | $56 \pm 1$            |
| Haselnussöl Nr. 2 | Nativ                  | $81,9 \pm 0,8$                       | $36,2 \pm 0,2$                       | $0,29 \pm 0,03$                        | $61 \pm 5$            |
| Walnussöl         | Nativ                  | $57,3 \pm 0,1$                       | $27,9 \pm 0,1$                       | $0,25 \pm 0,02$                        | $31 \pm 4$            |
| Mandelöl          | Nativ                  | $77,1 \pm 0,5$                       | $34,8 \pm 0,2$                       | $0,49 \pm 0,01$                        | $111 \pm 3$           |
| Leinöl            | Nativ                  | $49,2 \pm 0,2$                       | $24,9 \pm 0,2$                       | $0,87 \pm 0,04$                        | $13 \pm 1$            |
| Rapsöl            | Nativ                  | $73,0 \pm 0,2$                       | $33,2 \pm 0,3$                       | $1,21 \pm 0,03$                        | $24 \pm 1$            |
| Sonnenblumenöl    | Nativ                  | $62,3 \pm 0,3$                       | $29,1 \pm 0,4$                       | $1,64 \pm 0,03$                        | $25 \pm 3$            |
| Oliveöl           | Nativ                  | $83,5 \pm 0,3$                       | $36,6 \pm 0,1$                       | $0,31 \pm 0,02$                        | $234 \pm 5$           |
| Kokosfett         | Nativ                  | -                                    | $25,5 \pm 0,2$                       | $0,12 \pm 0,01$                        | $1644 \pm 71$         |
| Distelöl          | Nativ                  | $57,3 \pm 0,1$                       | $27,7 \pm 0,1$                       | $0,91 \pm 0,04$                        | $33 \pm 1$            |
| Sonnenblumenöl    | Raffiniert             | $68,5 \pm 0,2$                       | $31,5 \pm 0,1$                       | $0,06 \pm 0,00$                        | $42 \pm 3$            |
| Rapsöl            | Raffiniert             | $74,7 \pm 0,1$                       | $33,7 \pm 0,2$                       | $0,04 \pm 0,02$                        | $74 \pm 7$            |
| Kakaobutter       | Raffiniert             | -                                    | $44,4 \pm 0,4$                       | $3,25 \pm 0,02$                        | $51 \pm 0$            |
| Oliveöl           | Raffiniert             | $83,1 \pm 0,3$                       | $36,7 \pm 0,3$                       | $0,16 \pm 0,05$                        | $73 \pm 5$            |
| Erdnussöl         | Raffiniert             | $84,7 \pm 0,1$                       | $37,4 \pm 0,1$                       | $0,07 \pm 0,01$                        | $136 \pm 2$           |
| Butterschmalz     | Raffiniert             | -                                    | $33,3 \pm 0,3$                       | $0,34 \pm 0,02$                        | $92 \pm 15$           |

Angabe der Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ).

Die Oxidationsstabilität der Öle und Fette wurde über die Induktionszeit gemessen (Kapitel 7.1.2). Die Induktionszeit bezeichnet die Zeitspanne bis zur autokatalytischen Phase der Lipidperoxidation und damit den Punkt, an dem die Bildung von Oxidationsprodukten deutlich zunimmt [169]. Natives Kokosfett zeigte die längste Induktionszeit, gefolgt von nativem Olivenöl. Die kürzesten Induktionszeiten wiesen natives Raps-, Sonnenblumen- und Walnussöl auf [168].

Es ist bekannt, dass die Viskosität der Öle und Fette in engem Zusammenhang mit ihrer jeweiligen Fettsäurezusammensetzung und Oxidationsstabilität steht. Ein hoher Anteil langkettiger, gesättigter Fettsäuren führt in der Regel zu einer erhöhten Viskosität, während ungesättigte oder kürzerkettige Fettsäuren kleinere Werte bewirken. Zudem sind Öle mit vielen ungesättigten Fettsäuren aufgrund der enthaltenen Doppelbindungen besonders oxidationsanfällig [39, 123]. Nicht bekannt ist jedoch, wie sich diese Parameter auf die kapillargetriebene Ölmigration auswirken. Zudem ist bekannt, dass flüssige Öle wie Haselnussöl migrieren können [7, 95], doch existieren keine Untersuchungen, die mehrere Öle und Fette hinsichtlich dieser Eigenschaft systematisch vergleichen.

Die Öle und Fette zeigten bei 40°C nur noch kleine Unterschiede hinsichtlich der Viskosität, was darauf hindeutet, dass die temperaturbedingte Abnahme der Viskosität die Einflüsse der Fettsäurezusammensetzung weitgehend überlagert.

Für native Öle und Fette gilt ein Grenzwert der Säurezahl von 4,0 mg KOH·g<sup>-1</sup>, während für raffinierte Produkte ein deutlich kleinerer Wert von 0,6 mg KOH·g<sup>-1</sup> festgelegt ist [170]. Mit Ausnahme der Kakaobutter, deren Säurezahl den Grenzwert deutlich überschreitet, liegen alle untersuchten Öle und Fette innerhalb dieser Vorgaben (**Tab. 11**). Der erhöhte Gehalt an freien Fettsäuren in Kakaobutter deutet auf eine hydrolytische Spaltung der TAG zu Glycerin und freien Fettsäuren hin, was vermutlich auf eine längere oder unsachgemäße Lagerung bei erhöhter Temperatur zurückzuführen ist [148]. Arbeiten zur Ölmobilität diskutieren nahezu ausschließlich TAG-getriebene Prozesse [18, 19], jedoch nicht den Einfluss freier Fettsäuren oder Glycerinmoleküle. Freie Fettsäuren besitzen eine freie Carboxylgruppe (-COOH), die polar und reaktiv ist [148, 149]. Dies könnte verstärkte Wechselwirkungen mit hydrophilen Matrixbestandteilen und somit einen Einfluss auf die Ölmobilität zur Folge haben.

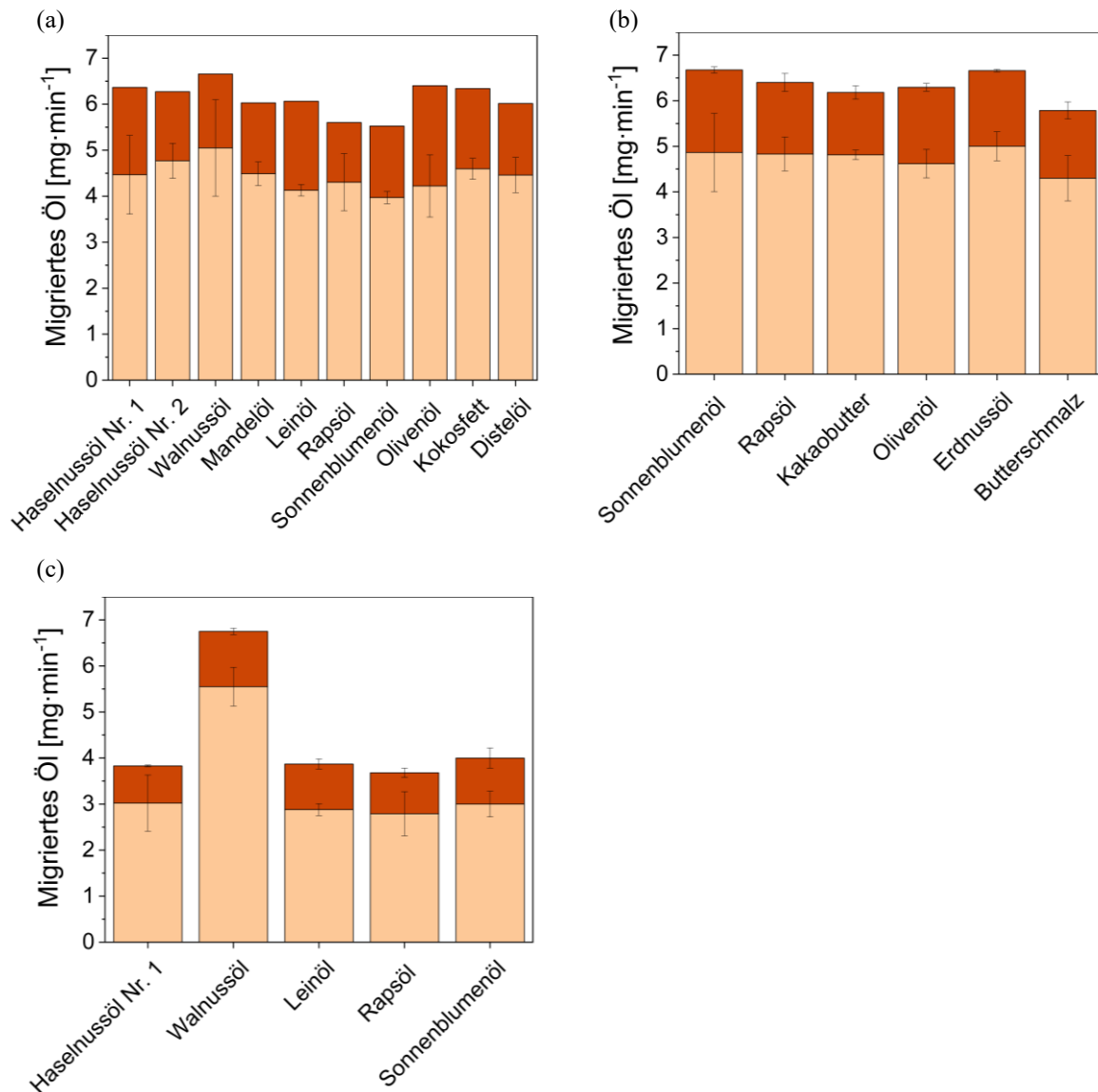
Die langen Induktionszeiten von nativem Kokosfett bedeuten eine hohe Oxidationsstabilität. Dies korreliert mit dem großen Anteil an mittelkettigen gesättigten Fettsäuren (**Tab. 10**). Hingegen lässt sich die hohe Oxidationsstabilität von nativem Olivenöl durch Tocopherole erklären, die als natürliche Antioxidantien wirken und das Öl vor Oxidation schützen [171].

Ein Einfluss der Oxidation auf die Ölmobilität ist naheliegend, auch wenn hierzu bislang keine gezielten Untersuchungen veröffentlicht wurden. Einige Oxidationsprodukte weisen polare funktionelle Gruppen wie Carbonyl-, Hydroxyl- und Carboxylgruppen auf [149–151], sodass Interaktionen mit hydrophilen Matrixbestandteilen begünstigt werden [152]. Zudem führen hochmolekulare Strukturen wie Dimere, Oligomere und vernetzte Makromoleküle in späteren Oxidationsstadien zu einem deutlichen Anstieg der Viskosität [154–156]. Daraus lässt sich ableiten, dass die Ölmobilität infolge dieser chemisch-strukturellen Veränderungen beeinflusst werden könnte.

### 4.1.3 Ölmigration

Die Ölmobilität der Öle und Fette wurde über die kapillargetriebene Migration in Filterpapierstreifen bei 20 und 40°C bestimmt. Der Versuchsaufbau ist schematisch in **Abb. A1** dargestellt (Kapitel 7.1.4.1) [168].

Alle Öle und Fette zeigten eine schnellere Migration in den ersten 15 min, die im weiteren Verlauf (60 min) abnahm (**Abb. 13**). Insgesamt zeigten die Öle und Fette bei 40°C ähnliche Migrationsgeschwindigkeiten (**Abb. 13 a, b**) [168]. Bei 20°C wurden fünf ausgewählte native Öle (Haselnuss-, Walnuss-, Lein-, Raps- und Sonnenblumenöl) gemessen (**Abb. 13 c**). Hier wies Walnussöl die schnellste Migration auf, insbesondere innerhalb der ersten 15 min.



**Abb. 13:** Migrationsgeschwindigkeit von (a) nativen Ölen und Fetten bei 40°C modifiziert nach Modesto [168] und (b) raffinierten Ölen und Fetten bei 40°C modifiziert nach Modesto [168] sowie (c) ausgewählten nativen Ölen bei 20°C. Dargestellt ist die Migration in Filterpapierstreifen nach 15 min (hellorange) und 60 min (dunkelorange). Angabe der Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ).

Die ähnlichen Werte der Ölmigration bei 40°C zwischen den Ölen und Fetten stehen im Einklang mit den Viskositäten bei 40°C, die deutlich kleinere Unterschiede zwischen den flüssigen Ölen zeigten als bei 20°C (**Tab. 11**). Dies weist darauf hin, dass die Ölmigration unter diesen Bedingungen weniger von der chemischen Zusammensetzung, Viskosität, Oxidationsstabilität oder dem Raffinationsgrad abhängt, sondern vor allem durch die Sättigung der Poren des Filterpapiers begrenzt wird.

Bei 20°C wurden nur fünf ausgewählte native Öle gemessen, während die festen Fette aufgrund ihrer hohen Viskosität nicht messbar waren. Es kann jedoch kein klarer Zusammenhang der schnelleren Migration des Walnussöls mit der



Fettsäurezusammensetzung, Viskosität, Säurezahl oder Oxidationsstabilität festgestellt werden. Im Gegensatz dazu konnten Schacht et al. [56] unterschiedliche translatorische Mobilitäten zwischen verschiedenen raffinierten Ölen entsprechend ihrer Fettsäurezusammensetzungen feststellen. Möglicherweise ist dies auf die Messungenauigkeit der Filterpapiermethode zurückzuführen. Da es sich um native Öle handelt, könnten auch MDG oder Phospholipide einen Einfluss gehabt haben, die in diesen Untersuchungen nicht gemessen wurden. Um den Einfluss von Minorkomponenten in nativen Ölen auf die Messergebnisse auszuschließen, wird der Fokus in einem späteren Kapitel 4.2 auf raffinierte Öle gelegt.

#### **4.1.4 Zwischenfazit**

Die Ergebnisse liefern erstmalig einen systematischen Vergleich verschiedener Öle und Fette im Hinblick auf den Einfluss der physikalisch-chemischen Eigenschaften auf die kapillargetriebene Ölmobilität. Ausgangspunkt war die Annahme, dass die Ölmobilität durch die Eigenschaften der Öle und Fette beeinflusst wird. Die Untersuchungen zeigen jedoch, dass die Ölmigration unter den hier gewählten Versuchsbedingungen weniger von der chemischen Zusammensetzung, Viskosität, Oxidationsstabilität oder dem Raffinationsgrad der Öle und Fette abhängt, sondern vor allem durch die Sättigung der Poren des Filterpapiers begrenzt wird.

Zudem liefert die hier verwendete Methode ein sehr begrenztes Bild der Ölmobilität. Neben der kapillargetriebenen Migration tragen weitere Mechanismen zur Ölmobilität bei, insbesondere in Systemen ohne Poren. In Haselnusspasten kommt zusätzlich der Einfluss der Feststoffpartikel auf die Ölmobilität dazu. Daher werden in Kapitel 4.2 Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen mit alternativen Messansätzen untersucht, um ein umfassenderes Verständnis der Ölmobilität zu gewinnen.

### **4.2 Ölmobilität in Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen**

Saccharose, Kakaopulver und Milchpulver sind klassische Inhaltsstoffe in Haselnusspasten. Die Interaktionen von Ölen und Fetten mit den genannten Inhaltsstoffen haben einen wesentlichen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften von Nusspasten und prägen vermutlich maßgeblich die Ölmobilität in der Paste. Systematische Untersuchungen zum isolierten Einfluss dieser Inhaltsstoffe in Kombination mit flüssigen Ölen – insbesondere ohne den Einsatz von Emulgatoren – auf die Ölmobilität liegen bislang jedoch nicht vor.

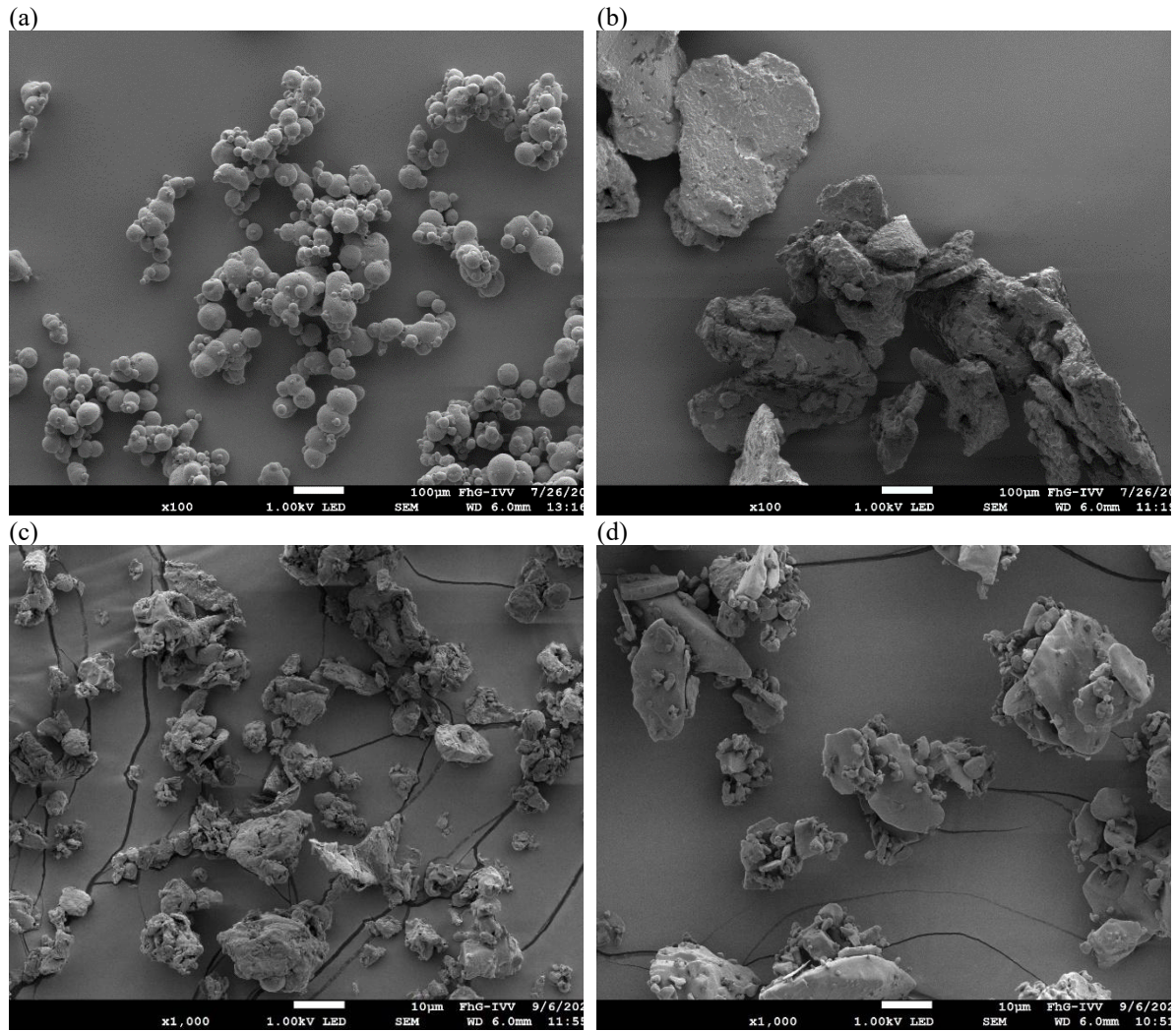
Vor diesem Hintergrund wurde der Einfluss verschiedener Feststoffe – walzengetrocknetes Vollmilchpulver (W-VMP), sprühgetrocknetes Vollmilchpulver (S-VMP), entfettetes Kakaopulver (KP) und Puderzucker (PZ) – auf die Mobilität von nativem Haselnuss- und Walnussöl untersucht. Hierzu wurden in Kapitel 4.2.1 zunächst die Rohstoffe charakterisiert. In Kapitel 4.2.2 wurde die Ölmobilität anhand des Durchflusses der Öle durch ein Feststoffbett untersucht. Zudem wurde die Ölmobilität in Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen aus den genannten Inhaltsstoffen anhand der Viskosität und des Fließverhaltens (Kapitel 4.2.3) sowie der OBC (Kapitel 4.2.4) analysiert. In Kapitel 4.2.5 wird ein Zwischenfazit gezogen. Teile der Arbeit stammen aus der Masterarbeit von Modesto [168].

### 4.2.1 Charakterisierung der Rohstoffe

Das Fettsäureprofil von nativem Walnussöl bestand zu rund 62% aus PUFA – darunter 53% Linolsäure und 9% Linolensäure –, während Haselnussöl aus 76% MUFA größtenteils in Form von Ölsäure bestand und nur 12% PUFA enthielt (**Tab. 10**). Beide Öle wiesen ähnlich kleine Säurezahlen auf, während Haselnussöl eine größere Oxidationsstabilität als Walnussöl zeigte (**Tab. 11**) [168].

Die untersuchten Feststoffe – W-VMP, S-VMP, KP und PZ – unterschieden sich wesentlich in ihrer chemischen Zusammensetzung, etwa dem Gesamtfettgehalt (W-VMP und S-VMP: 26%; KP: 0,5%; PZ: 0%) (**Tab. 5**), der Oberflächenbeschaffenheit (Kapitel 2.1.3 bis 2.1.5) sowie der Partikelgröße und -form (**Abb. 14, Tab. 12**).

Die Partikelform von S-VMP war gleichmäßig und nahezu kugelförmig (**Abb. 14 a**), während W-VMP aus unregelmäßig geformten, plättchenartigen Partikeln bestand (**Abb. 14 b**). KP zeigte eine unregelmäßige, kantige Struktur mit zahlreichen Rissen, Bruchkanten und porösen Oberflächen (**Abb. 14 c**). Zudem waren viele Agglomerate kleinerer Fragmente sichtbar, die lose an größere Partikel angelagert waren. PZ zeigte eine unregelmäßige, abgerundete Form und aus feinen Partikeln bestehende Agglomerate (**Abb. 14 d**).



**Abb. 14:** REM-Aufnahmen von (a) S-VMP in 100-facher Vergrößerung, (b) W-VMP in 100-facher Vergrößerung, (c) KP in 1000-facher Vergrößerung und (d) PZ in 1000-facher Vergrößerung ( $n = 6$ ). Die Aufnahmen zeigen jeweils eine exemplarische, repräsentative Messung.

Die Perzentil-Durchmesser ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$  und  $d_{90}$ ) der Partikel nahmen in der Reihenfolge W-VMP > S-VMP > PZ > KP ab (**Tab. 12**). Die Schüttdichte ( $\rho_b$ ) der Feststoffe unterschied sich nur in kleinem Maße.

**Tab. 12:** Partikelgrößenverteilung (10., 50. und 90. Perzentil) und Schüttdichte ( $\rho_b$ ) der Feststoffe modifiziert nach Modesto [168].

|       | $d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ] | $d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ] | $d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ] | $\rho_b$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ] |
|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------------------|
| W-VMP | $103 \pm 2$                | $276 \pm 11$               | $550 \pm 54$               | $0,40 \pm 0,01$                            |
| S-VMP | $33,7 \pm 0,1$             | $82,8 \pm 0,6$             | $152 \pm 3$                | $0,46 \pm 0,01$                            |
| KP    | $3,83 \pm 0,05$            | $9,9 \pm 0,0$              | $21,8 \pm 0,3$             | $0,41 \pm 0,01$                            |
| PZ    | $11,9 \pm 0,2$             | $36,3 \pm 0,5$             | $102 \pm 3$                | $0,49 \pm 0,02$                            |

Angabe der Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 6$ ).

Die Berechnung der globalen Porositäten ( $\epsilon$ ) erfolgte gemäß der Beschreibung in Kapitel 7.1.7.3. Hierfür wurden Partikeldichten ( $\rho_p$ ) aus der Literatur ( $1,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (W-VMP),

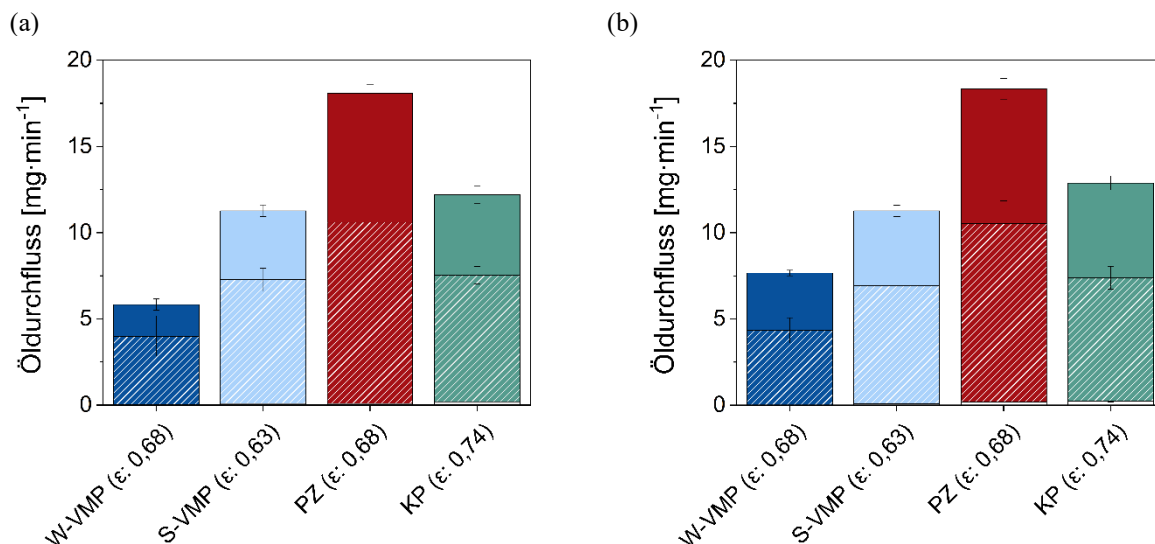
1,24 g·cm<sup>-3</sup> (S-VMP), 1,54 g·cm<sup>-3</sup> (KP) und 1,59 g·cm<sup>-3</sup> (PZ) [80, 172] verwendet und  $\rho_b$  aus **Tab. 12**. Demnach war  $\varepsilon = 0,68 \pm 0,01$  (W-VMP);  $0,63 \pm 0,01$  (S-VMP);  $0,68 \pm 0,01$  (KP) und  $0,74 \pm 0,01$  (PZ). Somit wiesen alle Feststoffe relativ hohe Hohlraumanteile auf, was typisch für lockere oder sehr agglomerierte Pulver ist.

Es ist bereits bekannt, wie sich W-VMP, S-VMP, KP und PZ in ihrer Zusammensetzung, Morphologie und Dichte unterscheiden [69, 77, 80, 84, 172]. Bisher unerforscht ist jedoch, wie diese die Mobilität von flüssigen Pflanzenölen beeinflussen. Dies ist Forschungsgegenstand der folgenden Kapitel 4.2.2 bis 4.2.4.

## 4.2.2 Durchflussverhalten von Öl durch ein Bett aus Feststoffpartikeln

Die Wechselwirkungen von Haselnuss- und Walnussöl mit W-VMP, S-VMP, KP und PZ wurden durch die Messung des Durchflussverhaltens der Öle durch ein Bett aus den jeweiligen Feststoffen untersucht. Der Versuchsaufbau ist schematisch in **Abb. A2** dargestellt (Kapitel 7.1.4.2).

Insgesamt zeigte das Feststoffbett aus PZ die größte Durchlässigkeit von Haselnuss- und Walnussöl (**Abb. 15**). Den kleinsten Durchfluss wies hingegen das Bett aus W-VMP auf, während S-VMP und KP intermediäre Verläufe zeigten.



**Abb. 15:** Durchfluss von (a) Haselnussöl und (b) Walnussöl durch ein Feststoffbett aus den jeweils genannten Feststoffpartikeln bei 20°C unter Angabe der globalen Porosität ( $\varepsilon$ ). Der Durchfluss wurde gemessen nach 30 min (ungefüllt; aufgrund des sehr kleinen Durchflusses kaum sichtbar), 60 min (gestrichelt) und 90 min (gefüllt). Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ).

Der Öldurchfluss variierte deutlich in Abhängigkeit vom betrachteten Zeitpunkt (30, 60 und 90 min). Nach 30 min war im Feststoffbett aus W-VMP noch kein Öldurchtritt erkennbar; bei S-VMP, PZ und KP trat nach 30 min lediglich ein sehr kleiner Durchfluss auf. Aufgrund dieser kleinen Werte sind die ungefüllten Säulen in **Abb. 15** kaum sichtbar. Nach 60 min erfolgte der größte Öldurchfluss in allen Festbettschüttungen, während dieser nach 90 min abnahm.

Das Durchflussverhalten der Öle durch das Feststoffbett wird entscheidend durch die Benetzungseigenschaften bestimmt. Zunächst erfolgt die äußere Benetzung der Partikeloberflächen, wobei sich das Öl infolge der Grenzflächenspannung und des Kontaktwinkels unterschiedlich schnell ausbreitet. Im Feststoffbett ist zwischen den makroskopischen Hohlräumen des Haufwerks – also den Zwischenräumen zwischen den Partikeln – und den mikroskopischen Poren oder Kapillaren innerhalb poröser oder agglomerierter Partikel zu unterscheiden. Während das Öl zunächst die äußeren Partikeloberflächen und die Haufwerkszwischenräume benetzt und füllt, kann es bei porösen oder agglomerierten Pulvern zusätzlich durch kapillare Kräfte in die inneren Hohlräume der Agglomerate auf nm- bis  $\mu\text{m}$ -Skala eindringen. Die Gravitation ist dabei die treibende Kraft, die den weiteren Transport des Öls durch die Kapillarkanäle in tiefere Schichten des Betts ermöglicht [173, 174]. Dies erklärt den nach 30 min nur geringen und erst nach 60 min zunehmenden Öldurchtritt durch die Festbettschüttungen (**Abb. 15**). Der nach 90 min beobachtete Rückgang des Durchflusses ist nicht nur auf die fortschreitende Sättigung des Feststoffbetts und die damit abnehmenden kapillaren Druckunterschiede zurückzuführen [175, 176]. Mit der Zeit verringert sich zudem die hydrostatische Druckhöhe des Öls in der Spritze, da ein Teil des Öls bereits durch das Bett geflossen ist [177, 178].

Bei kleiner Benetzbarkeit interagiert das Öl nur schwach mit den Feststoffoberflächen und fließt weitgehend unbeeinflusst durch Zwischenräume des Partikelbetts. Die vergleichsweise hohe Menge an Öl, die das Feststoffbett aus PZ in der gegebenen Zeit passieren konnte, könnte auf die fehlende innere Porosität und die hydrophile Oberfläche von PZ zurückzuführen sein [13, 56, 68], sodass sich das Öl überwiegend entlang der Partikelzwischenräume bewegte.

Im Gegensatz dazu zeigte W-VMP einen langsameren Durchfluss des Öls, was durch stärkere Wechselwirkungen des Öls mit dem an der Partikeloberfläche konzentrierten Milchfett erklärt werden könnte [83]. Darüber hinaus sind sterische Effekte wahrscheinlich, bei denen die großen, plättchenförmigen W-VMP-Partikel (**Tab. 12, Abb. 14 b**) das Öl mechanisch vom Durchfluss durch das Feststoffbett hindern. Die globale Porosität von W-VMP entsprach der von PZ, sodass diese vermutlich keinen wesentlichen Einfluss hatte.

Zwischen Haselnuss- und Walnussöl wurden keine signifikanten Unterschiede im Durchflussverhalten festgestellt – im Gegensatz zur Migration in Filterpapierstreifen bei 20°C (**Abb. 13 c**). Es ist jedoch denkbar, dass ausgeprägtere Unterschiede in der Fettsäurezusammensetzung – etwa ein höherer Anteil gesättigter Fettsäuren – zu größeren Unterschieden führen könnte. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die angewandte Methode nur begrenzt sensitiv gegenüber der Viskosität oder Benetzbarkeit der Öle ist, sodass feine Effekte möglicherweise nicht erfasst werden.

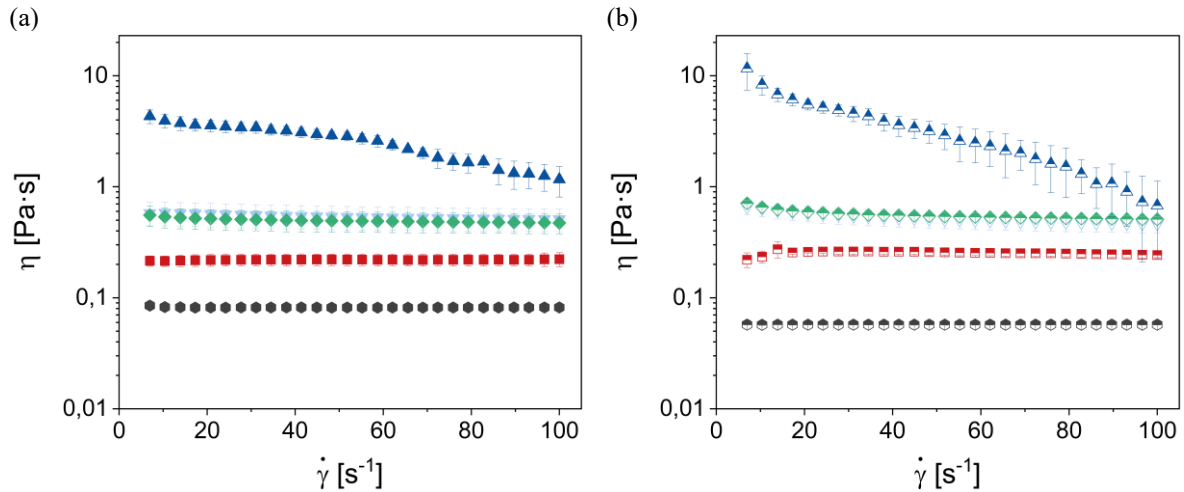
In weiterführenden rheologischen Untersuchungen im folgenden Kapitel wurde daraufhin geprüft, ob sich die Unterschiede zwischen W-VMP, S-VMP, KP und PZ in Dispersionen aus diesen Feststoffen und Öl bestätigen.

### 4.2.3 Viskositäten der Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen

Die Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen bestanden aus 35 g W-VMP, S-VMP, KP oder PZ sowie 65 g Haselnuss- oder Walnussöl (Kapitel 3.2.1). Die Ölmobilität dieser Dispersionen wurde indirekt anhand von Fließkurven gemessen, da Öl als Fließmedium bekannt ist und in den Dispersionen somit zu einer kleineren Viskosität führt, während vollständig immobilisiertes Öl nicht zum Fließen beiträgt [86, 135].

Die größten Viskositäten wurden in Dispersionen mit W-VMP gemessen, während die kleinsten Werte in Dispersionen mit PZ auftraten (**Abb. 16**). Die Systeme mit KP und S-VMP zeigten intermediäre Verläufe und ähnliche Viskositäten. Die Viskositäten der Dispersionen mit W-VMP nahmen mit zunehmender Scherung deutlich ab, während diese in Dispersionen mit KP, S-VMP und PZ nur in kleinem Maße durch Scherung beeinflusst wurden.

Bei kleinen Scherraten wiesen die W-VMP-Dispersionen mit Walnussöl (**Abb. 16 b**) größere Viskositäten auf als die entsprechenden Dispersionen mit Haselnussöl (**Abb. 16 a**). Beim Vergleich der reinen Öle zeigte Haselnussöl eine größere Viskosität als Walnussöl.



**Abb. 16:** Fließkurven der Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen aus (a) Haselnussöl und (b) Walnussöl mit W-VMP (▲), S-VMP (▼), PZ (■) und KP (◆) im Vergleich zu den reinen Ölen (●) bei 20°C. Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) modifiziert nach Modesto [168].

Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen mit W-VMP weichen aufgrund der höheren Viskosität, insbesondere bei kleinen Scherraten, und des ausgeprägten scherverdünnenden Verhaltens deutlich von den übrigen Dispersionen ab. Die beobachteten Unterschiede der Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen werfen die Frage auf, welche Eigenschaften das makroskopische Fließverhalten dieser Systeme bestimmen. Neben molekularen Wechselwirkungen zwischen Öl und Partikeloberflächen können auch geometrische, strukturelle und mechanische Faktoren der Feststoffphase einen entscheidenden Einfluss ausüben [179, 180].

Um die Ursache dieser Unterschiede zu verstehen, ist zunächst zu klären, welche Rolle die Partikel als solche spielen. Bei einem Feststoffgehalt von rund 35% (m/m) ist die bloße Anwesenheit der Partikel bereits ausreichend, um das Fließen durch geometrische und mechanische Effekte zu behindern – unabhängig davon, ob spezifische Öl-Feststoff-Wechselwirkungen vorliegen. Unterschiede im makroskopischen Fließverhalten können daher auch aus der Partikelgröße, Form und Härte resultieren, ohne dass eine Wechselwirkung beteiligt sein muss [179, 180]. Auch die Bildung von Aggregaten kann den Fluss zusätzlich mechanisch behindern und zu einer Erhöhung der Viskosität führen. Da diese Aggregate bei höheren Scherkräften teilweise aufbrechen, nimmt die Viskosität mit zunehmender Scherung ab und erklärt das scherverdünnende Verhalten von W-VMP-Dispersionen [181, 182].

Zudem könnte die Partikelform eine Rolle spielen. Maurath et al. [183] zeigten, dass plättchenförmige Partikel die Viskosität und Fließgrenze in Suspensionen erhöhen und zu einem deutlich ausgeprägteren scherverdünnenden Verhalten führen als sphärische Partikel.

Dies wird auf die ausgeprägtere Länge-Breite-Geometrie, das größere hydrodynamische Volumen und die stärkere Partikel-Partikel-Reibung zurückgeführt, die die Bildung von Mikrostrukturen und Netzwerken in der Suspension begünstigen.

Darüber hinaus können die großen, plättchenförmigen W-VMP-Partikel (**Tab. 12**, **Abb. 14**) Zwickel im  $\mu\text{m}$ -Bereich erzeugen, in denen Öl räumlich gehindert oder effektiver zurückgehalten wird als in den kleineren Zwickeln kleinerer Partikel von S-VMP, KP und PZ. Auch Middendorf [16] und Middendorf et al. [17] zeigten eine ausgeprägtere Fettimmobilisierung durch größere Saccharosepartikel im Vergleich zu kleinen Saccharosepartikeln und führten dies auf den effektiveren Einschluss in größeren Zwickel zurück. Allerdings muss beachtet werden, dass die Zwickel mit zunehmender Scherrate im Rheometer aufgebrochen werden.

Ein weiterer Erklärungsansatz liegt in der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten Feststoffe. W-VMP weist aufgrund des an der Oberfläche lokalisierten Milchfetts eine lipophilere Oberfläche und damit eine höhere Affinität zu Ölen auf als S-VMP, KP und PZ [68, 76, 83]. Da W-VMP-Partikel jedoch deutlich größer sind und eine vergleichbare globale Porosität (**Tab. 12**) aufweisen, ist die Zahl potenzieller Adsorptionsstellen begrenzt. Die beobachteten Unterschiede können somit nicht allein durch molekulare Wechselwirkungen begründet werden.

Die nahezu identischen Viskositätsverläufe der Dispersionen mit KP und S-VMP könnten darauf zurückzuführen sein, dass beide Feststoffe ähnliche kleine Fettgehalte und Partikelverteilungen einschließlich -formen aufweisen, insbesondere hinsichtlich der sichtbaren Agglomeratbildung (**Abb. 14 c, d**).

Aufgrund der stärkeren Interaktion von W-VMP mit den Ölen im Vergleich zu S-VMP, KP und PZ war nur in diesen Dispersionen ein Unterschied zwischen Haselnuss- und Walnussöl erkennbar. Obwohl reines Walnussöl (**Abb. 16 b**) ohne den Zusatz von Feststoffen eine kleinere Viskosität zeigte als reines Haselnussöl (**Abb. 16 a**), lag die Viskosität in W-VMP-Dispersionen mit Walnussöl höher. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass eine kleinere Viskosität der Öle die Benetzung der Partikeloberflächen (nm-Skala) erleichtert und die Absorption in Poren (nm-Skala) sowie die räumliche Hinderung des Öls in Partikelzwischenräumen auf der  $\mu\text{m}$ -Skala begünstigt. Zudem könnten Unterschiede im Gehalt an Minorkomponenten wie MDG oder Phospholipiden zwischen Walnuss- und Haselnussöl die Benetzbarkeit der Partikeloberflächen beeinflusst haben [184, 185]. Da diese Komponenten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht analysiert wurden, kann hierzu keine



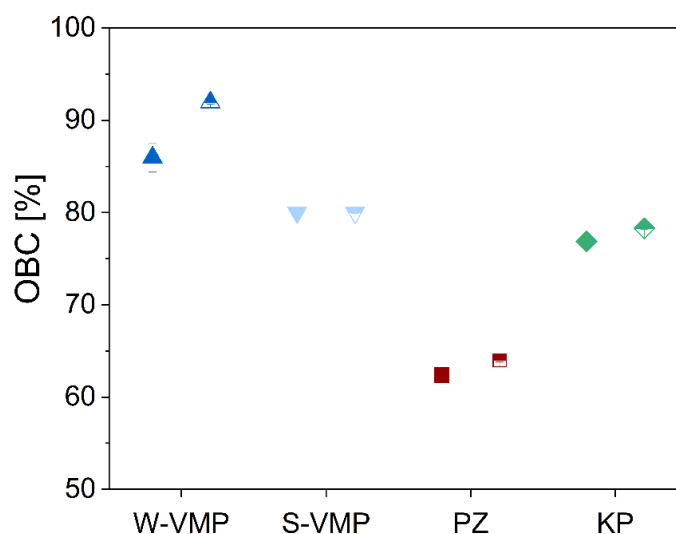
abschließende Aussage getroffen werden. Hingegen kann ein Einfluss der freien Fettsäuren auf die beobachteten Unterschiede zwischen den beiden Ölen ausgeschlossen werden, da die Säurezahlen beider Öle auf einem vergleichbar niedrigen Niveau lagen (**Tab. 11**).

Insgesamt ist festzuhalten, dass die Vielzahl an potenziellen Einflussfaktoren von W-VMP, S-VMP, KP und PZ sowie der nativen Öle dazu führte, dass die beobachteten Effekte auf die Ölmobilität nicht zweifelsfrei einer einzelnen Ursache zugeschrieben werden konnten. Daher wurde das Modellsystem in nachfolgenden Messungen vereinfacht (Kapitel 4.3).

#### 4.2.4 Ölbindekapazität der Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen

Die OBC der Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen bei 20°C wurde mittels Zentrifugationsmethode bestimmt (Kapitel 7.1.4.3). Die OBC beschreibt die Fähigkeit des Systems, Öl gegen äußere Zentrifugalkräfte zurückzuhalten, und dient damit als Maß für die Ölimmobilisierung bzw. strukturelle Stabilität der Matrix gegenüber Phasentrennung [114, 115].

Die größte OBC zeigten Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen mit W-VMP, während Dispersionen mit PZ die kleinsten OBC-Werte aufwiesen (**Abb. 17**). Dispersionen mit S-VMP oder KP zeigten mittlere Werte. Ein eindeutiger Unterschied zwischen den beiden Ölen konnte wieder nur in Dispersionen mit W-VMP festgestellt werden: Walnussöl führte hier zu einer größeren OBC als Haselnussöl. Bei den Dispersionen mit PZ und KP sind Tendenzen ähnlicher Art zu beobachten, während die Messwerte bei S-VMP im Rahmen der Messgenauigkeit gleich sind.



**Abb. 17:** OBC von Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen aus W-VMP (▲), S-VMP (▼), PZ (■) und KP (◆) mit Haselnussöl (gefüllte Symbole) und Walnussöl (halbgefüllte Symbole) bei 20°C. Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) modifiziert nach Modesto [168].

Die große OBC der Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen mit W-VMP steht im Einklang mit den höheren Viskositätswerten (**Abb. 16**) und des kleineren Öldurchflusses durch ein Feststoffbett aus W-VMP (**Abb. 15**). Entsprechend zeigten die Dispersionen mit PZ eine kleinere OBC, was mit der kleinen Viskosität und des größeren Öldurchflusses des PZ-Feststoffbetts konsistent ist.

#### 4.2.5 Zwischenfazit

Die Untersuchungen basierten auf der Annahme, dass die Ölmobilität durch die stoffliche Zusammensetzung und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Feststoffpartikel und des Öls beeinflusst wird. Mit den vorliegenden Ergebnissen liegt nun erstmals eine systematische Analyse des isolierten Einflusses typischer Bestandteile von Haselnusspasten (W-VMP, S-VMP, KP und PZ) auf die Ölmobilität vor – in einer Matrix, die frei von Emulgatoren und kristallisierenden Fetten ist. Dadurch wird der Fokus auf die Mobilität des flüssigen Öls und den Einfluss der Feststoffpartikel gelegt.

Die Partikelsysteme zeigten ein unterschiedliches Ausmaß auf die Ölmobilität. W-VMP führte zu einem langsameren Durchflussverhalten von Haselnuss- und Walnussöl durch die Festbettschüttungen und in Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen zu einer größeren Viskosität und OBC sowie einem ausgeprägten scherverdünnenden Verhalten. Dies könnte sowohl auf die lipophile Oberfläche von W-VMP und die daraus resultierende höhere Affinität zu Öl auf nm-Ebene zurückzuführen sein, als auch auf die größeren, „sperrigeren“ und plättchenförmigen Partikel, die Öl auf der  $\mu\text{m}$ -Skala effektiver in größeren Zwickeln zurückhalten und damit mesoskopische Hindernisse darstellen. Somit könnten sowohl molekulare Wechselwirkungen als auch mechanische Effekte eine Rolle spielen. Zudem deuten die Unterschiede zwischen Walnussöl und Haselnussöl in Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen darauf hin, dass Öle mit geringerer Viskosität leichter in kleine Zwickel penetrieren und dort zurückgehalten werden. Da dieser Effekt in der Literatur bislang nicht beschrieben wurde, wird er in Kapitel 4.3 anhand verschiedener Öle überprüft und weiter vertieft.

Insgesamt erschwert die Vielzahl an potenziellen Einflussfaktoren eine eindeutige Interpretation der Ergebnisse. Um die Einflüsse auf die Ölmobilität gezielter zu untersuchen und den Einfluss einzelner Parameter zu isolieren, wurden im folgenden Kapitel 4.3 vereinfachte Modellsysteme untersucht. Als Modellsubstanz dienten verschiedene Saccharosen mit gleicher chemischer Zusammensetzung, die auf gleiche molekulare

Wechselwirkungen schließen lassen, sowie raffinierte Öle, um mögliche Einflüsse von Minorkomponenten auszuschließen.

### **4.3 Einfluss der Morphologie und der spezifischen Oberfläche von Saccharosepartikeln auf die Ölmobilität in Saccharose-Öl-Dispersionen**

Saccharose stellt in vielen Nusspasten den mengenmäßig größten Anteil der dispergierten Feststoffe dar. Da Öl nur eine kleine Affinität zur hydrophilen Saccharoseoberfläche aufweist, wurde angenommen, dass Saccharosen die Ölmobilität vorwiegend durch Penetration und räumliche Hinderung in Partikelzwischenräumen reduzieren. Hierbei könnten die Eigenschaften der Saccharosepartikel – insbesondere Partikelgrößenverteilung, Partikelform und spezifische Oberfläche – Einfluss nehmen, die sich je nach Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen unterscheiden.

Vor dem Hintergrund dieser Hypothese wurden Saccharose-Öl-Dispersionen aus vier Saccharosen und vier raffinierten Ölen untersucht. In Kapitel 4.3.1 werden die Eigenschaften der Saccharosen und in Kapitel 4.3.2 die Eigenschaften der Öle beschrieben. In Kapitel 4.3.3 erfolgt die Untersuchung der Ölmobilität in Saccharose-Öl-Dispersionen anhand von OBC, Rheologie und Diffusionsmessungen. In Kapitel 4.3.4 werden die Ergebnisse der Messmethoden auf verschiedenen Längenskalen zusammengeführt und in Kapitel 4.3.5 wird schließlich ein Zwischenfazit gezogen. Die hier dargestellten Ergebnisse wurden in einer wissenschaftlichen Publikation veröffentlicht [56].

#### **4.3.1 Charakterisierung der Saccharosen**

Die verwendeten vier Saccharosen waren grober Kristallzucker (GKZ), feiner Kristallzucker (FKZ), Puderzucker (PZ) und Zuckerwatte (ZW). Details zu den Rohstoffen sind in **Tab. 5** aufgeführt.

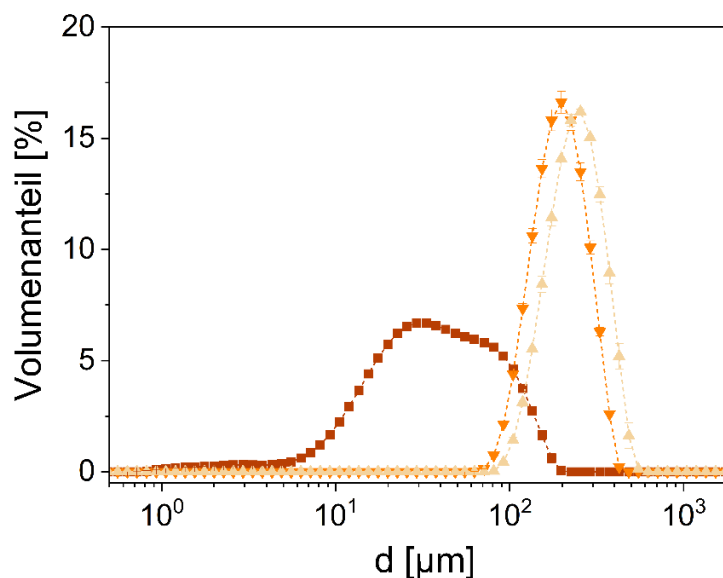
Die Partikelgrößenverteilungen der Saccharosen wurden mittels statischer Laserbeugung gemessen (Kapitel 7.1.7.1) und zeigten die Reihenfolge: GKZ > FKZ > PZ (**Tab. 13**). Die Größe der ZW-Stränge wurde mit dem Lichtmikroskop erfasst (Kapitel 7.1.7.1) und kann aufgrund ihrer fadenförmigen Strukturen mit Längen von etwa 200 µm bis über 3 cm und einem Durchmesser von rund 13 µm nicht direkt mit den partikulären Strukturen von GKZ, FKZ und PZ verglichen werden [56].

**Tab. 13:** Partikelgrößenverteilung (10., 50. und 90. Perzentil), Schüttdichte, spezifische Oberfläche (nach BET-Methode) und Wassergehalt der Saccharosen [56].

| Probe | $d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ] | $d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ] | $d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ] | $\rho_b$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ] | BET<br>Oberfläche<br>[ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ] | Wassergehalt<br>[ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ] |
|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| GKZ   | $148 \pm 2$                | $239 \pm 4$                | $370 \pm 9$                | $0,88 \pm 0,01$                            | $0,03 \pm 0,01$                                         | $0,40 \pm 0,06$                                   |
| FKZ   | $122 \pm 2$                | $194 \pm 3$                | $297 \pm 5$                | $0,81 \pm 0,01$                            | $0,05 \pm 0,01$                                         | $0,03 \pm 0,06$                                   |
| PZ    | $11,9 \pm 0,2$             | $36,3 \pm 0,5$             | $102 \pm 3$                | $0,49 \pm 0,02$                            | $0,53 \pm 0,02$                                         | $0,00 \pm 0,00$                                   |
| ZW    | -                          | -                          | -                          | -                                          | $0,20 \pm 0,07$                                         | $0,70 \pm 0,01$                                   |

Angabe der Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3-6$ ).

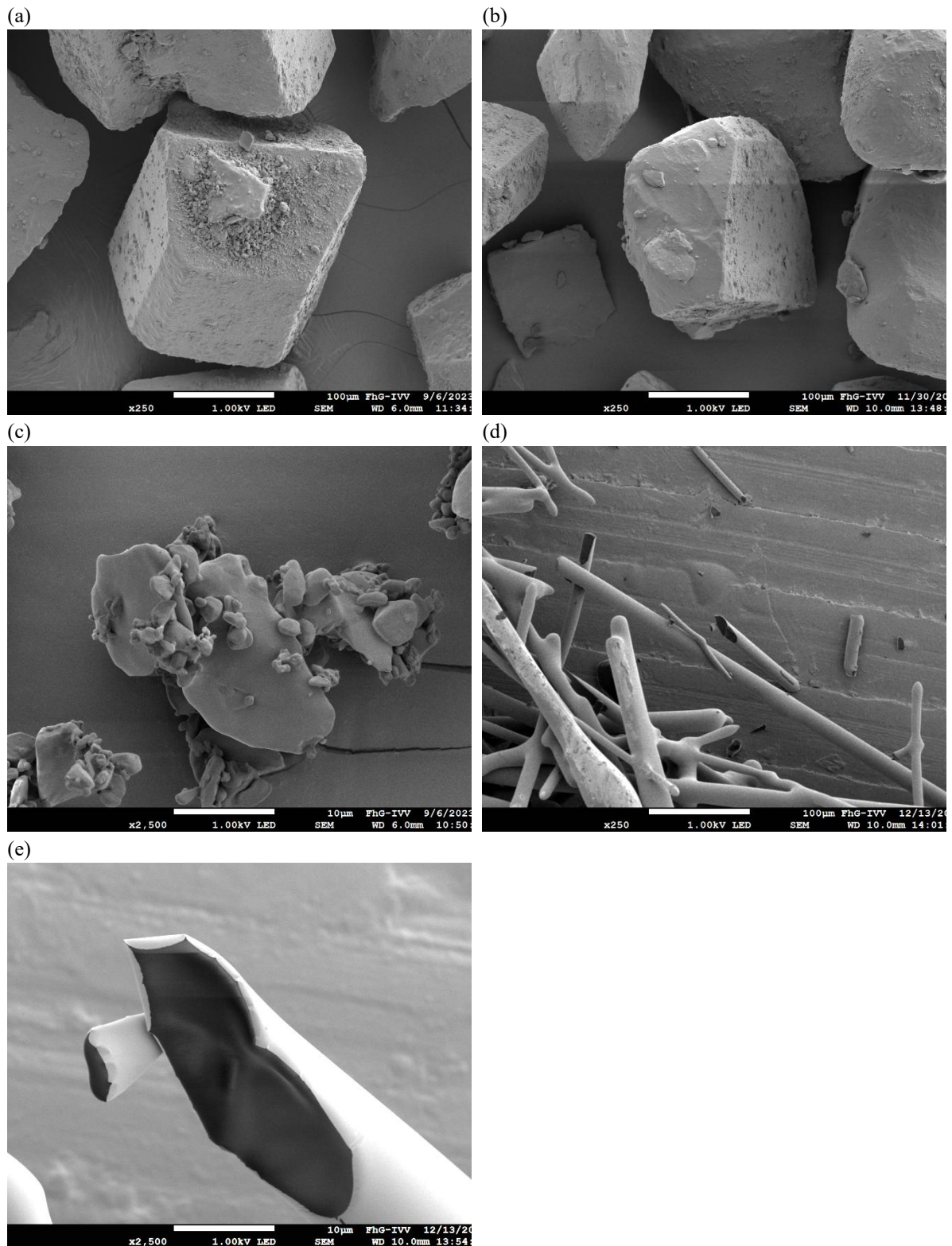
Die Partikelgrößenverteilungen von GKZ und FKZ überschneiden sich teilweise und sind bei größeren Werten als die von PZ angesiedelt (**Abb. 18, Tab. 13**). Für PZ deutet die Verteilung zudem auf eine breite, mindestens bimodale Charakteristik hin.

**Abb. 18:** Volumenbasierte Partikelgrößenverteilung von PZ (■; Andeutung einer breiten, mindestens bimodalen Verteilung), FKZ (▼) und GKZ (▲) in Abhängigkeit des Durchmessers ( $d$ ) der Partikel. Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 6$ ) modifiziert nach Schacht et al. [56].

Die Schüttdichte von PZ war kleiner im Vergleich zu FKZ und GKZ (**Tab. 13**). Die spezifischen Oberflächen – gemessen mittels BET-Methode (Kapitel 7.1.7.2) – lagen insgesamt auf einem niedrigen Niveau. Dabei wies PZ eine etwa 10- bis 17-fach größere und ZW eine rund 4- bis 7-fach größere BET-Oberfläche als GKZ und FKZ auf. Der Wassergehalt war bei allen Saccharosen klein, jedoch bei GKZ und ZW größer als bei FKZ und PZ [56].

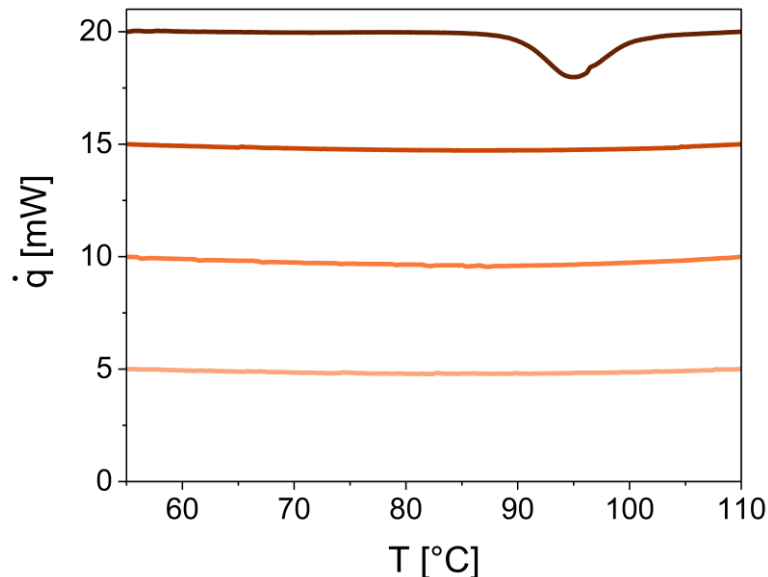
Auch die Formen der vier Saccharosetypen unterschieden sich deutlich. GKZ und FKZ bestanden aus einheitlich geformten kubischen Kristallen mit scharfen Kanten (**Abb. 19 a, b**). PZ zeigte eine leicht abgerundete Form mit vielen agglomerierten Partikeln (**Abb. 19 c**). ZW bestand aus langen Fäden mit einer glatten Oberfläche, von denen einige miteinander

verschmolzen waren (**Abb. 19 d**). Der Bruch der ZW-Stränge zeigte, dass diese im Inneren nicht hohl, sondern vollständig gefüllt waren (**Abb. 19 e**) [56].



**Abb. 19:** REM-Aufnahmen der Saccharosen: (a) GKZ in 250-facher Vergrößerung, (b) FKZ in 250-facher Vergrößerung, (c) PZ in 2500-facher Vergrößerung, (d) ZW in 250-facher Vergrößerung und (e) ZW in 2500-facher Vergrößerung. Die ZW-Fäden wurden für die Frakturpräparation fixiert und gebrochen. Dargestellt ist je eine repräsentative Messung ( $n = 6$ ) modifiziert nach Schacht et al. [56].

Die Kristallstrukturen der Saccharosen wurden mittels DSC-Heizkurven untersucht (Kapitel 7.1.5). ZW zeigte einen exothermen Peak zwischen 85 und 105°C, während in diesem Temperaturbereich für GKZ, FKZ und ZW keine Peaks erkennbar waren (**Abb. 20**) [56].



**Abb. 20:** DSC-Heizkurven zum Nachweis amorpher Saccharosestrukturen in ZW (braun) im Vergleich zu PZ (dunkelorange), FKZ (orange) und GKZ (hellorange) mit kristallinen Strukturen ( $n = 3$ ). Dargestellt ist der auf die Probenmasse normierte Wärmeffluss ( $\dot{q}$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur ( $T$ ), wobei exotherme Effekte nach unten verlaufen. Gezeigt ist je eine repräsentative Messung [56].

Insgesamt unterscheiden sich die vier Saccharosetypen teils deutlich, darunter Kristallstruktur (kristallin oder amorph), Partikelgröße und -form sowie BET-Oberfläche. Der exotherme Peak in der DSC-Heizkurve (**Abb. 20**) deutet nach Middendorf [16] auf eine amorphe Struktur der Saccharose in ZW hin, die während des Erhitzens kristallisierte, wohingegen GKZ, FKZ und PZ bereits initial kristallin waren [56].

Die kleine Schüttdichte von PZ (**Tab. 13**) erscheint aufgrund der kleineren Partikel (**Tab. 13**) und der zugleich breiteren Partikelgrößenverteilung (**Abb. 18**) zunächst ungewöhnlich, da dies üblicherweise eine dichtere Packung und damit eine größere Schüttdichte begünstigt. Die Ergebnisse deuten daher darauf hin, dass mögliche Agglomerationsneigungen eine dichte Packung der Partikel verhindern. Dies steht im Einklang mit der in den REM-Aufnahmen beobachteten Agglomeration der PZ-Partikel (**Abb. 19 c**). Die Bildung von Agglomeraten lässt sich vermutlich auf die kleinere Partikelgröße und die damit verbundene größere spezifische Oberfläche (**Tab. 13**) zurückführen, die interpartikuläre Anziehung und Kohäsion begünstigen [186]. Daher ist davon auszugehen, dass die tatsächliche Größe der Primärpartikel deutlich kleiner ist als die angegebenen Werte. Zudem impliziert die kleinere Schüttdichte ein

größeres interpartikuläres Volumen, d.h. sie weist auf Hohlräume hin, in denen Öl vermutlich effizienter räumlich eingeschlossen oder gehindert werden kann [13, 56, 135].

Die sehr kleinen BET-Oberflächen aller Saccharosetypen und die in den REM-Aufnahmen beobachteten vollständig gefüllten ZW-Stränge (**Abb. 19 e**) lassen vermuten, dass diese keine inneren Poren zur möglichen Ölabsorption enthalten [187]. Die vergleichsweise größeren BET-Oberflächen von PZ und ZW im Vergleich zu FKZ und GKZ deuten zudem auf ein erweitertes Potenzial für ÖladSORPTION hin. Da alle Saccharosetypen nur sehr kleine Wassergehalte aufwiesen, erscheint dessen Einfluss auf die Ölmobilität vernachlässigbar [56].

Die umfassende Charakterisierung der Saccharosetypen bildet die Grundlage für das Verständnis des Einflusses ihrer Eigenschaften auf die Ölmobilität sowie deren Zusammenspiel mit den Eigenschaften der eingesetzten Öle und ermöglicht es so, den oben beschriebenen großen Parameterraum segmental abzutasten.

### 4.3.2 Charakterisierung der Öle

Untersucht wurden vier raffinierte Öle: MCT-Kokosöl, Erdnussöl, Sonnenblumen- und Rapsöl (**Tab. 5**). MCT-Kokosöl bestand ausschließlich aus gesättigten Fettsäuren mittlerer Kettenlänge, darunter Caprylsäure (C8:0) und Caprinsäure (C10:0) (**Tab. 14**). Erdnuss- und Rapsöl enthielten überwiegend einfach ungesättigte Ölsäure (C18:1). Rapsöl war das einzige Öl mit signifikanten Mengen an mehrfach ungesättigter Linolensäure (C18:3). Sonnenblumenöl war das am stärksten ungesättigte Öl mit hohen Anteilen an mehrfach ungesättigter Linolsäure (C18:2) und C18:1 [56].

Die raffinierten Öle wiesen nur kleine Anteile an Minorkomponenten (freie Fettsäuren, MDG, Phospholipide und Wasser) auf, die sich zwischen den Proben kaum unterschieden (**Tab. 14**). Auch die Oberflächenspannung lag bei allen Ölen auf einem vergleichbar niedrigen Niveau [56].

**Tab. 14:** Relative Fettsäurezusammensetzung, Gehalte an Minorkomponenten und Oberflächenspannung der raffinierten Öle [56].

| Fettsäure                                 | Relativer Anteil [%] |              |              |                |
|-------------------------------------------|----------------------|--------------|--------------|----------------|
|                                           | MCT-Kokosöl          | Erdnussöl    | Rapsöl       | Sonnenblumenöl |
| C8:0                                      | 58,2 ± 0,4           | 0,0 ± 0,0    | 0,0 ± 0,0    | 0,0 ± 0,0      |
| C10:0                                     | 38,3 ± 0,4           | 0,0 ± 0,0    | 0,0 ± 0,0    | 0,0 ± 0,0      |
| C12:0                                     | 3,5 ± 0,0            | 2,2 ± 0,2    | 1,4 ± 0,1    | 1,0 ± 0,0      |
| C16:0                                     | 0,0 ± 0,0            | 7,0 ± 0,1    | 4,9 ± 0,2    | 6,0 ± 0,0      |
| C18:0                                     | 0,0 ± 0,0            | 1,7 ± 0,0    | 1,6 ± 0,2    | 3,7 ± 0,0      |
| C18:1                                     | 0,0 ± 0,0            | 70,9 ± 0,3   | 61,7 ± 1,0   | 36,1 ± 0,2     |
| C18:2                                     | 0,0 ± 0,0            | 14,7 ± 0,0   | 19,8 ± 0,3   | 49,6 ± 0,1     |
| C18:3                                     | 0,0 ± 0,0            | 0,2 ± 0,2    | 7,8 ± 0,1    | 0,0 ± 0,0      |
| C22:0                                     | 0,0 ± 0,0            | 0,9 ± 0,0    | 1,1 ± 0,4    | 0,3 ± 0,4      |
| Andere                                    | 0,0 ± 0,0            | 2,4 ± 0,0    | 1,4 ± 0,4    | 3,4 ± 0,3      |
| Minorkomponenten                          |                      |              |              |                |
| Freie Fettsäuren [mg·kg <sup>-1</sup> ]   | 0,06 ± 0,01          | 0,03 ± 0,01  | 0,02 ± 0,01  | 0,03 ± 0,00    |
| Monoglyceride [mg·g <sup>-1</sup> ]       | 4,20 ± 0,20          | 2,80 ± 0,20  | 4,40 ± 0,20  | 5,90 ± 0,20    |
| Diglyceride [mg·g <sup>-1</sup> ]         | 8,50 ± 0,10          | 2,30 ± 0,10  | 8,60 ± 0,10  | 1,40 ± 0,10    |
| Phosphor [mg·g <sup>-1</sup> ]            | < 0,01*              | < 0,01*      | < 0,01*      | < 0,01*        |
| Wasser [mg·g <sup>-1</sup> ]              | 0,03 ± 0,06          | 0,27 ± 0,06  | 0,00 ± 0,00  | 0,50 ± 0,00    |
| Oberflächenspannung [mN·m <sup>-1</sup> ] | 29,21 ± 0,06         | 32,39 ± 0,06 | 32,75 ± 0,02 | 33,03 ± 0,02   |

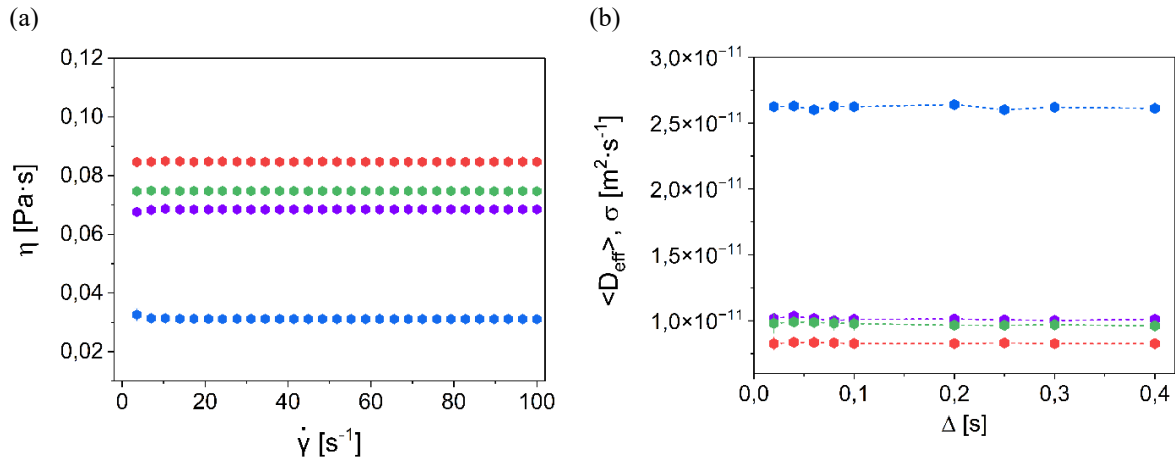
\*Nachweisgrenze der Methode.

Angabe der Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ).

Die dynamischen Viskositäten der Öle nahmen in folgender Reihenfolge zu: MCT-Kokosöl < Sonnenblumenöl < Rapsöl < Erdnussöl (**Abb. 21 a**). Dabei war die Viskosität von MCT-Kokosöl im Vergleich zu den anderen drei Ölen deutlich kleiner [56].

Die Diffusion der Öle auf molekularer Ebene (**Abb. 21 b**) wurde mittels <sup>1</sup>H NMR mit gepulsten Feldgradienten im Stimulated-Echo-Modus (PFG-STE) von L. Trapp (KIT, Karlsruhe) im Rahmen einer gemeinsamen Publikation [56] gemessen und durch den mittleren effektiven Diffusionskoeffizienten ( $\langle D_{\text{eff}} \rangle$ ) sowie die zugehörige Verteilungsbreite ( $\sigma$ ) beschrieben.  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  aller Öle blieb mit zunehmender Diffusionszeit ( $\Delta$ ) konstant und folgte der Reihenfolge MCT-Kokosöl > Sonnenblumenöl > Rapsöl > Erdnussöl.





**Abb. 21:** (a) Dynamische Viskositäten der Öle bei 20°C als Funktion der Scherrate ( $\dot{\gamma}$ ), dargestellt als Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ). Die SD ist in der Größe der Datenpunkte. (b) Mittlere effektive Diffusionskoeffizienten ( $\langle D_{\text{eff}} \rangle$ ) mit zugehöriger Verteilungsbreite ( $\sigma$ , vertikale Linien) in Abhängigkeit von der Diffusionszeit ( $\Delta$ ) ( $n = 1$ ).  $\sigma$  ist kleiner als die Größe der Datensymbolpunkte des  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  ( $\sigma \approx 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Die Öle sind farblich markiert: MCT-Kokosöl (●), Erdnussöl (●), Rapsöl (●) und Sonnenblumenöl (●) [56].

Das Newtonsche Fließverhalten der Öle, d.h. die Unabhängigkeit der Viskosität von der Scherrate, ist charakteristisch für niedrigviskose Flüssigkeiten und steht im Einklang mit dem konstanten  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  über die Diffusionszeit. Zudem bestätigen die Ergebnisse die erwartete inverse Korrelation der Viskositäten und  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  der Öle.

Der signifikante Unterschied der Viskosität und  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  von MCT-Kokosöl im Vergleich zu den anderen Ölen ist auf den hohen Gehalt an mittelkettigen Fettsäuren zurückzuführen (Tab. 14). Die kürzere Kohlenstoffkette dieser Fettsäuren ist gleichbedeutend mit einem kleineren mittleren Molekülradius, der direkt – bekannt als „Hydrodynamischer Radius“ – in die Beschreibung des  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  bzw. der Viskosität eingeht [149, 188].

Im Gegensatz dazu bedingt der höhere Anteil langkettiger, gesättigter Fettsäuren in Erdnussöl größere Molekülradien, was sich in einer größeren Viskosität und einem kleineren  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  äußert [189, 190]. Zusätzlich steigt durch die langen Kohlenwasserstoffketten die Wahrscheinlichkeit physikalischer Verflechtung, bei denen sich die Moleküle aufgrund ihrer Länge und kleinen Flexibilität räumlich ineinander „verhaken“. Dies trägt zu einer kleineren translatorischen Mobilität der Moleküle und größeren Viskosität auf makroskopischer Ebene bei [191, 192].

Ein Einfluss der Minorkomponenten auf  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  und die Viskosität kann aufgrund ihrer nachgewiesenen kleinen Gehalte als vernachlässigbar angesehen werden. Ebenso kann ein Einfluss der Oberflächenspannung ausgeschlossen werden, da es sich hier um reine Öle

handelt. Die Oberflächenspannung wirkt an Phasengrenzen auf mesoskopischer Ebene und könnte daher bei Kontakt der Öle mit Feststoffen (Kapitel 4.3.3) eine Rolle spielen.

Insgesamt bildet die umfassende Charakterisierung der Öle und Saccharosepartikel die Grundlage für die Einschätzung und Interpretation der Messungen zu potenziellen Einflussfaktoren auf die Ölmobilität in Saccharose-Öl-Dispersionen, auf die im folgenden Kapitel 4.3.3 näher eingegangen wird.

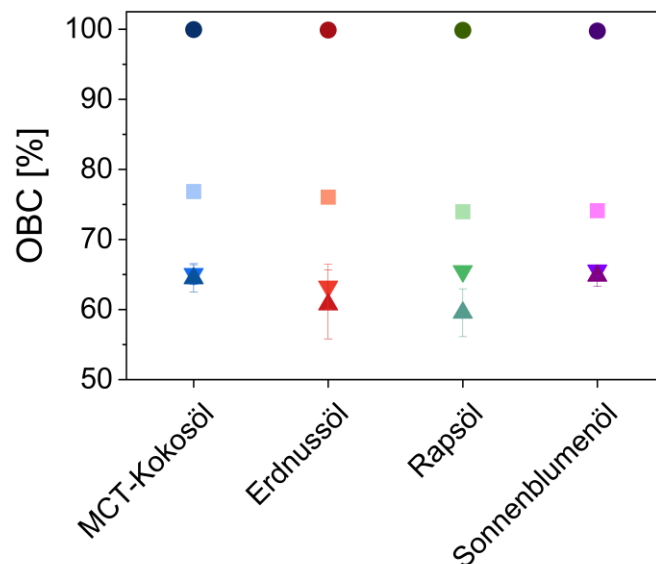
### **4.3.3 Ölmobilität in Saccharose-Öl-Dispersionen**

Die Herstellung der Saccharose-Öl-Dispersionen aus vier Saccharosen und vier raffinierten Ölen ist in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Diese bestanden aus je 45 g Saccharose und 55 g Öl. Der Schwerpunkt lag auf Saccharose, da diese zum einen den Hauptbestandteil in vielen Nusspasten ausmacht und zum anderen im vorangegangenen Kapitel 4.2 mehrere Einflussgrößen (u.a. chemische Zusammensetzung, Oberflächenbeschaffenheit) zusammenwirkten und nicht eindeutig getrennt werden konnten. Der Vergleich verschiedener Saccharosen erlaubt den Fokus auf die Partikelgröße und -form sowie die spezifische Oberfläche zu legen.

Die Ölmobilität wurde mittels OBC auf der makroskopischen Längenskala (Kapitel 4.3.3.1), anhand von Fließverhalten und Viskosität auf der mikroskopischen bis makroskopischen Längenskala (Kapitel 4.3.3.2) und mittels Diffusionsmessungen auf der molekularen Längenskala (Kapitel 4.3.3.3) bestimmt. Die verschiedenen Messmethoden, die auf unterschiedlichen Längenskalen und aus verschiedenen Perspektiven messen, ermöglichen eine ganzheitliche Bewertung der Ölmobilität in Dispersionen.

#### **4.3.3.1 Ölbindekapazität**

Die Ölmobilität in Saccharose-Öl-Dispersionen auf der makroskopischen Längenskala wurde indirekt anhand der OBC bei 20°C bestimmt (Kapitel 7.1.4.3). Dispersionen mit ZW zeigten mit allen Ölen die größte OBC von bis zu 100%, gefolgt von Dispersionen mit PZ (**Abb. 22**). Dispersionen mit GKZ und FKZ wiesen ähnlich kleine OBC-Werte auf, wobei FKZ mit Rapsöl zu einer größeren OBC führte als GKZ mit Rapsöl [56].



**Abb. 22:** OBC der Saccharose-Öl-Dispersionen bei 20°C gemessen mit der Zentrifugationsmethode. Die Öle sind farblich gekennzeichnet: MCT-Kokosöl (blau), Erdnussöl (rot), Rapsöl (grün) und Sonnenblumenöl (lila). Die Saccharosen sind durch Symbole gekennzeichnet: ZW (●), PZ (■), FKZ (▼) und GKZ (▲). Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) [56].

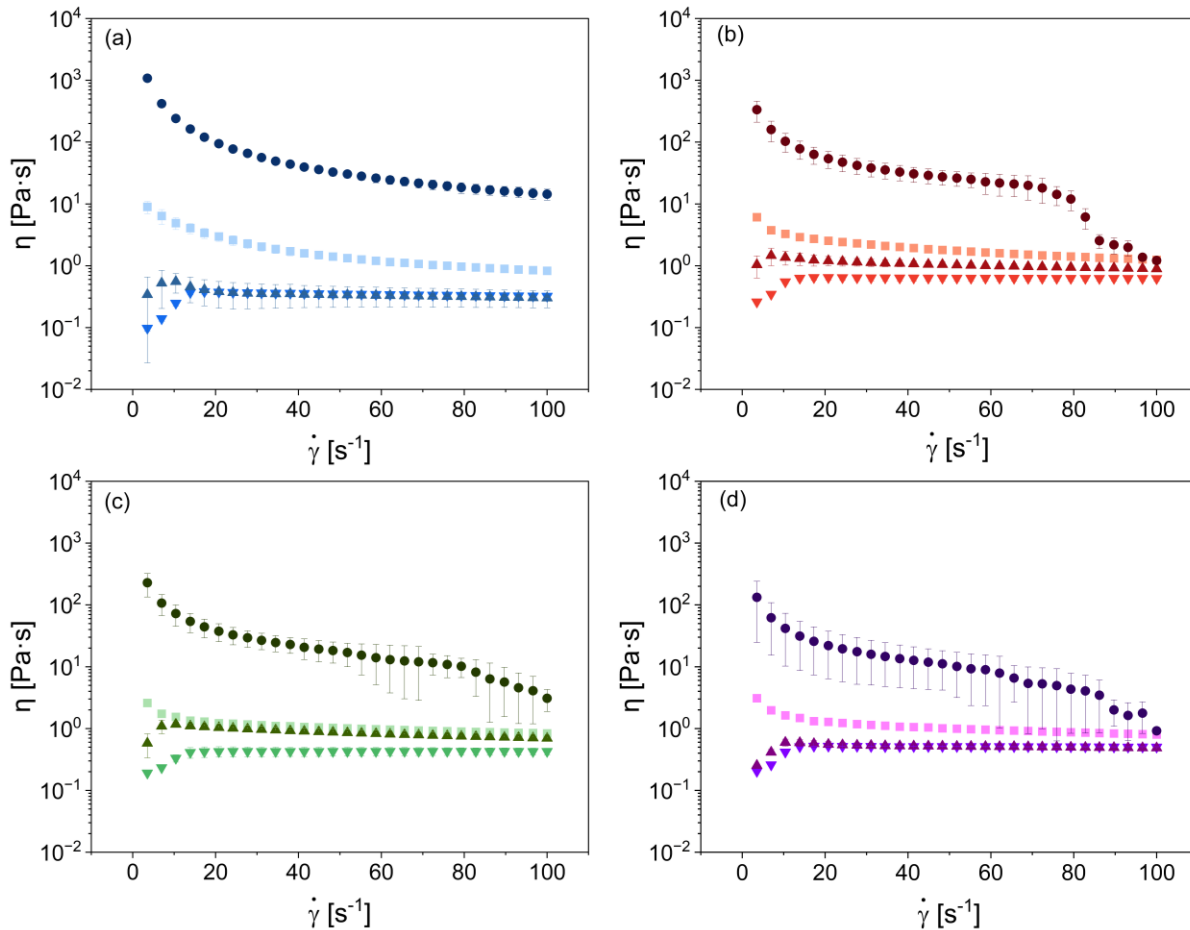
Die hohe OBC von ZW könnte auf die fadenförmige, netzwerkartige Struktur zurückgeführt werden (**Abb. 19 d**). Zudem weist ZW eine um den Faktor 4 bis 7 größere BET-Oberfläche auf als GKZ und FKZ (**Tab. 13**), was grundsätzlich eine größere Kontaktfläche zwischen Öl und Feststoff begünstigt [104, 193]. Allerdings ist die chemische Affinität von Saccharose zu unpolaren Ölen klein, sodass die größere Oberfläche eher den mechanischen Rückhalt des Öls als spezifische Wechselwirkungen begünstigt. Eine weitere Erklärung für die hohe OBC der ZW könnte in der amorphen Kristallstruktur liegen (**Abb. 20**). Amorphe Bereiche verhalten sich unterhalb der Glasübergangstemperatur spröde und ermöglichen durch Auflockerung und innerer, offener Poren raue Oberflächen und damit potenziell eine Ölaufnahme [194–196].

Die höhere OBC von PZ im Vergleich zu GKZ und FKZ ist vermutlich auf die Vielzahl interpartikulärer Zwickel zurückzuführen, in denen Öl räumlich zurückgehalten werden kann [13, 135]. Dies wird durch die kleinere Schüttdichte von PZ (**Tab. 13**) sowie durch die in den REM-Aufnahmen sichtbaren Agglomerate der PZ-Partikel (**Abb. 19 c**) gestützt, die entsprechende Hohlraumstrukturen erkennen lassen [56]. Im Gegensatz dazu bestehen GKZ und FKZ aus größeren, kubisch geformten Partikeln ohne sichtbare Agglomerate (**Abb. 19 a, b**) und mit kleineren BET-Oberflächen (**Tab. 13**). Dadurch ist die Ausbildung interpartikulärer Zwickel eingeschränkt, was zu einer kleineren OBC führt. Die ähnlichen Werte der Dispersionen mit GKZ und FKZ lassen sich durch die teilweise überlappende Partikelgrößenverteilung (**Abb. 18**) sowie die vergleichbare Partikelform (**Abb. 19 a, b**) und BET-Oberfläche (**Tab. 13**) erklären [56].

### 4.3.3.2 Fließverhalten und Viskosität

Zudem wurde die Ölmobilität der Saccharose-Öl-Dispersionen auf der mikroskopischen bis makroskopischen Längenskala indirekt anhand des Fließverhaltens und der Viskosität bei 20°C bestimmt (Kapitel 7.1.3.2).

Dispersionen mit ZW wiesen die größten Viskositäten auf, insbesondere im Bereich kleiner Scherraten, gefolgt von jenen mit PZ (**Abb. 23**). Dispersionen mit ZW und PZ zeigten ein deutlich scherverdünnendes Fließverhalten mit allen Ölen. Der Vergleich der Öle zeigte, dass Dispersionen mit GKZ oder FKZ in Kombination mit MCT-Kokosöl und Sonnenblumenöl kleinere Viskositäten auf einem ähnlichen Niveau aufwiesen (**Abb. 23 a, d**), während GKZ-Dispersionen mit Erdnuss- und Rapsöl im Vergleich zu FKZ-Dispersionen höhere Viskositäten zeigten (**Abb. 23 b, c**) [56].



**Abb. 23:** Dynamische Viskositäten der Saccharose-Öl-Dispersionen mit zunehmender Scherrate. Die Öle sind farblich gekennzeichnet (a) MCT-Kokosöl (blau), (b) Erdnussöl (rot), (c) Rapsöl (grün) und (d) Sonnenblumenöl (lila). Die Saccharosetypen sind durch Symbole dargestellt: PZ (■), FKZ (▼), GKZ (▲) und ZW (●). Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) [56].

Mit zunehmender Immobilisierung des Öls durch Saccharose steht weniger mobiles Öl als Fließmedium zur Verfügung, wodurch die „innere Reibung“ des Systems und die Viskosität entsprechend zunehmen [16, 71, 86, 104, 135].

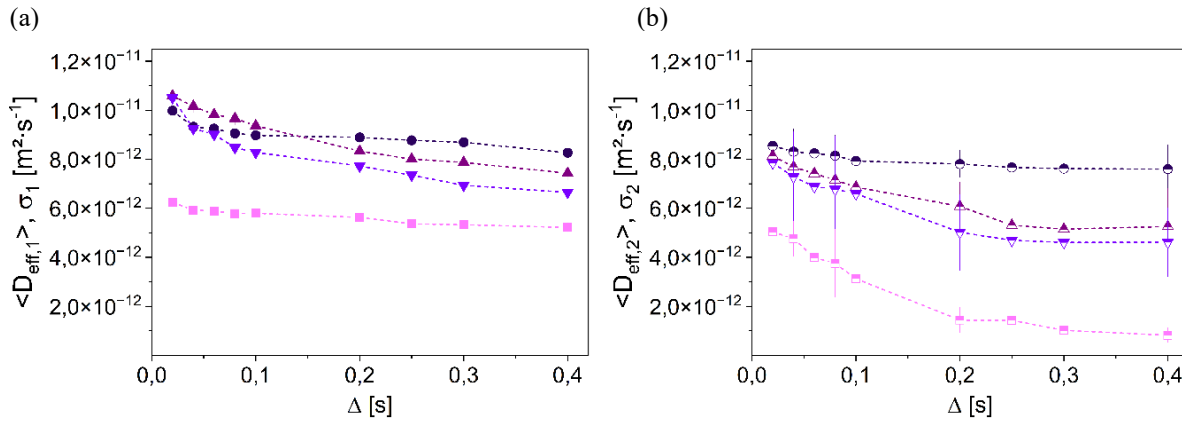
Obwohl reines MCT-Kokosöl ohne die Zugabe von Saccharose die kleinste Viskosität aller untersuchten Öle aufwies (**Abb. 21 a**), zeigten die daraus hergestellten Dispersionen mit ZW und PZ die größten Viskositäten, insbesondere bei kleinen Scherraten. Dieses Verhalten wurde bereits in Kapitel 4.2.3 beim Vergleich von Walnuss- und Haselnussöl beobachtet. Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass das niedrigviskose MCT-Kokosöl leichter in enge Zwickel eindringt und dort zurückgehalten wird. Darüber hinaus verstärkt der etwas höhere Anteil an Diglyceriden in MCT-Kokosöl im Vergleich zu Erdnuss- und Sonnenblumenöl (**Tab. 14**) möglicherweise die Wechselwirkungen des Öls mit der polaren Saccharoseoberfläche. Ein Einfluss der freien Fettsäuren auf die beobachteten Unterschiede wird aufgrund der sehr kleinen Mengen in den vier Ölen (**Tab. 14**) ausgeschlossen [56].

Das ausgeprägte scherverdünnende Verhalten der ZW- und PZ-Dispersionen deutet auf die Bildung von Netzwerkstrukturen oder Aggregaten hin, die bei zunehmender Scherbelastung aufgebrochen werden [56].

#### 4.3.3.3 Molekulare Diffusion

Die molekulare Diffusion der Ölmoleküle in Saccharose-Öl-Dispersionen wurde mittels  $^1\text{H}$  PFG-STE-NMR bei 20°C von L. Trapp (KIT, Karlsruhe) untersucht (Details in Schacht et al. [56]). Die Ergebnisse sind exemplarisch für Saccharose-Dispersionen mit Sonnenblumenöl in **Abb. 24** dargestellt.

Der mittlere effektive Diffusionskoeffizient  $\langle D_{\text{eff},1} \rangle$  mit der zugehörigen Verteilungsbreite  $\sigma_1$  beschreibt den schneller diffundierenden Anteil ( $0,6-1,1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) des Öls (**Abb. 24 a**), und  $\langle D_{\text{eff},2} \rangle$  mit  $\sigma_2$  den langsamer diffundierenden Anteil ( $0,9-9,0 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) (**Abb. 24 b**).  $\langle D_{\text{eff},1} \rangle$  und  $\langle D_{\text{eff},2} \rangle$  nahmen mit zunehmender Diffusionszeit  $\Delta$  ab. Dieser Rückgang war bei  $\langle D_{\text{eff},2} \rangle$  deutlicher ausgeprägt als bei  $\langle D_{\text{eff},1} \rangle$ , insbesondere bei in Dispersionen mit PZ und am wenigsten in Dispersionen mit ZW [56].



**Abb. 24:** Molekulare Diffusion von Sonnenblumenöl in Saccharose-Dispersionen. Dargestellt sind die mittleren effektiven Diffusionskoeffizienten ( $\langle D_{\text{eff}} \rangle$ ) mit den zugehörigen Verteilungsbreiten ( $\sigma$ ) (vertikale Linien) als Funktion der Diffusionszeit ( $\Delta$ ) ( $n = 1$ ). Es wurden zwei Ölfraktionen festgestellt: (a) Ein schneller diffundierender Anteil  $\langle D_{\text{eff},1} \rangle$  mit  $\sigma_1$  (gefüllte Symbole;  $\sigma_1$  ist kleiner als die Größe der Datenpunkte ( $\sigma \approx 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )) und (b) ein langsamer diffundierender Anteil  $\langle D_{\text{eff},2} \rangle$  mit  $\sigma_2$  (halb-gefüllte Symbole). Die Saccharosetypen sind durch Symbole gekennzeichnet: PZ (■), FKZ (▼), GKZ (▲) und ZW (●) [56].

In Analogie zu den Befunden in Oleogelen [121] wurde der langsamer diffundierende Anteil  $\langle D_{\text{eff},2} \rangle$  mit  $\sigma_2$  Ölmolekülen in der Nähe der Saccharoseoberflächen zugeordnet, was auf Wechselwirkungen bzw. Adsorption hinweist. Hingegen beschreibt der schneller diffundierende Anteil  $\langle D_{\text{eff},1} \rangle$  mit  $\sigma_1$  Ölmoleküle in freien Bereichen, also in Hohlräumen mit großem Abstand zu den Partikeloberflächen. Diese Interpretation wird durch die Tatsache gestützt, dass das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis bei PZ unter den untersuchten Dispersionen am größten ist [56].

Die Abnahme von  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  mit zunehmendem  $\Delta$ , die bei der langsamer diffundierenden Ölfraktion  $\langle D_{\text{eff},2} \rangle$  besonders ausgeprägt war, weist auf eine gehinderte Diffusion insbesondere in PZ-Dispersionen hin. Diese geometrische Hinderung der Diffusion war in Dispersionen mit ZW am kleinsten [56].

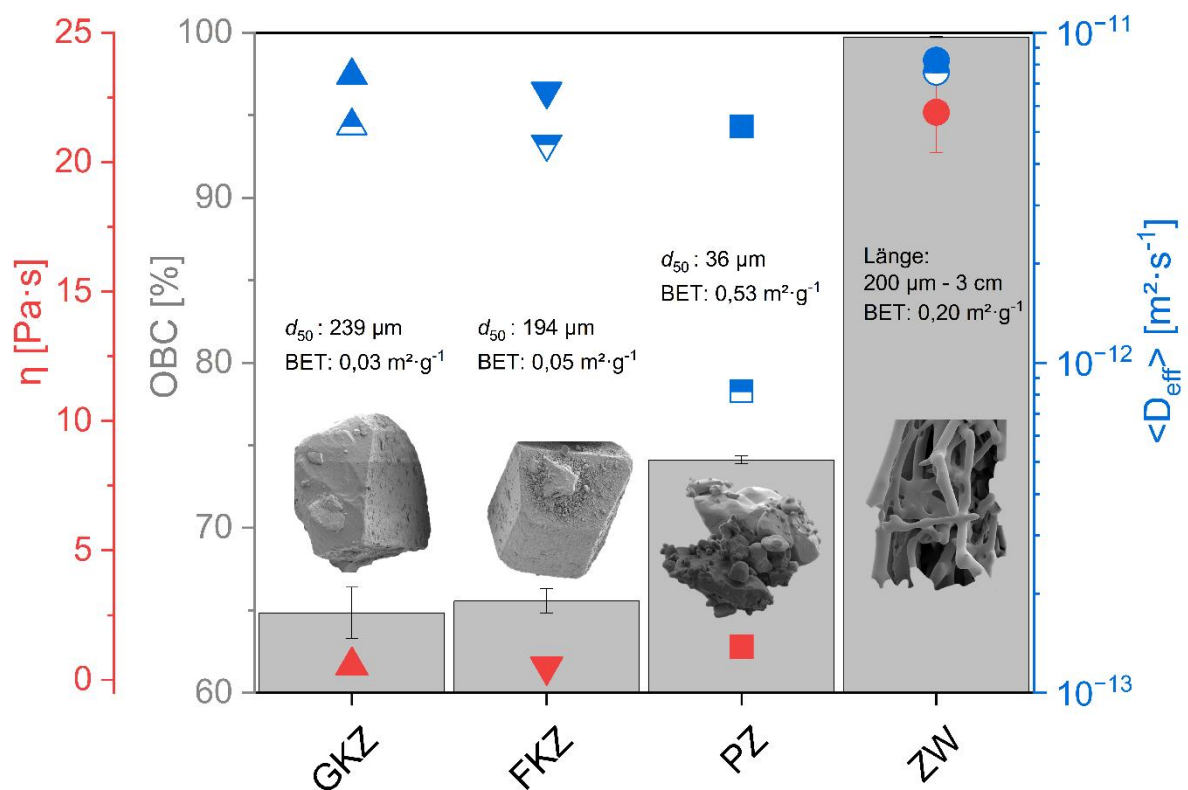
Zudem liefern die PFG-STE NMR-Messungen auch Informationen über die Längenskalen eines dispergierten Systems. Die Größe der flüssigkeitsgefüllten Volumenanteile wurden unter der Annahme einer sphärischen Geometrie mit dem Murday-Cotts-Packer-Rees-Ansatz (MCPR) bestimmt. Details zur Messmethodik und den Ergebnissen sind in [56] beschrieben. Die Ergebnisse deuteten auf die Ausbildung einer offenen Netzwerkstruktur der ZW hin, deren Hohlräume kaum mit der Annahme einer sphärischen Geometrie beschreibbar sind. In diesen weitläufigen Hohlräumen wird die Diffusion des Öls weniger geometrisch gehindert. Hingegen zeigten Dispersionen mit PZ die kleinsten effektiven Längenskalen der flüssigkeitsgefüllten Volumenanteile (2-3  $\mu\text{m}$ ), sodass das Öl in den vergleichsweise engen

Zwickeln weniger frei diffundieren kann. Dies stimmt mit den REM-Bildern (**Abb. 19**) und Partikelgrößenverteilungen (**Tab. 13**) überein [56].

#### 4.3.4 Korrelation der Ergebnisse auf unterschiedlichen Längenskalen

Die zusammengeführte Betrachtung der Daten aus unterschiedlichen Methoden zur Messung der Ölmobilität – jeweils auf verschiedenen Längenskalen und aus unterschiedlichen Perspektiven – liefert, wie am Beispiel der Saccharose-Dispersionen mit Sonnenblumenöl in **Abb. 25** gezeigt, ein umfassendes Verständnis der Ölmobilität [56].

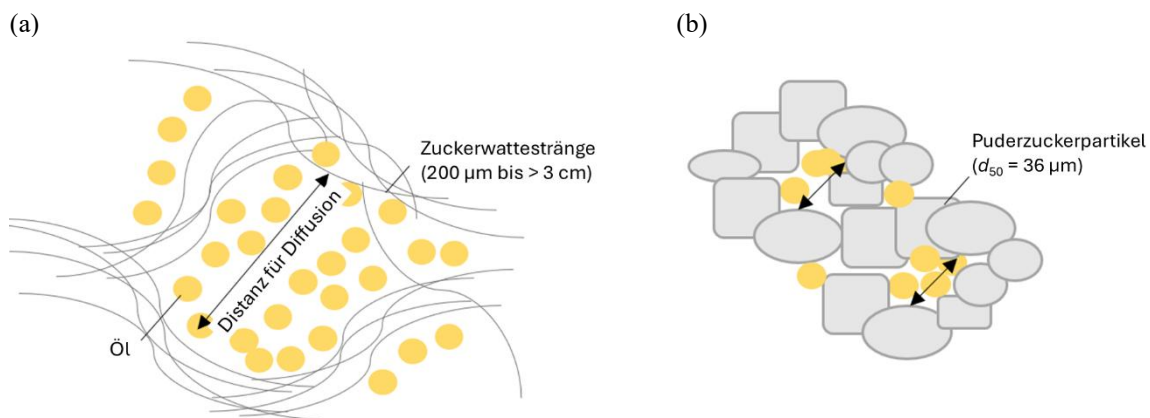
Die Viskositäten der Saccharose-Öl-Dispersionen korrelierten mit den entsprechenden OBC-Werten. Systeme mit hoher OBC, insbesondere solche auf Basis von ZW, hatten zugleich die größten Viskositäten. Hingegen war die molekulare Diffusion des Öls in ZW-Dispersionen am wenigsten eingeschränkt und konnte vergleichsweise frei diffundieren [56].



**Abb. 25:** Zusammenfassung der mit verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Ölmobilität erzielten Ergebnisse, exemplarisch dargestellt für Saccharose-Dispersionen mit Sonnenblumenöl. Die Saccharosetypen sind durch Symbole dargestellt: GKZ ( $\blacktriangle$ ), FKZ ( $\blacktriangledown$ ), PZ ( $\blacksquare$ ) und ZW ( $\bullet$ ). Die Methoden sind farblich gekennzeichnet: Viskosität bei einer Scherrate von  $20 \text{ s}^{-1}$  (rot), OBC (grau) sowie  $\langle D_{eff,1} \rangle$  (blau, gefüllte Symbole) und  $\langle D_{eff,2} \rangle$  (blau, halbgefüllte Symbole) bei  $\Delta = 0,4 \text{ s}$ . Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ), mit Ausnahme von  $\langle D_{eff} \rangle$  ( $n = 1$ ) (modifiziert nach Schacht et al. [56]).

Die unterschiedlichen Ergebnisse erklären sich durch die verschiedenen Längenskalen der Messmethoden und die Größe der Hohlraumvolumina (**Abb. 26**): Während Öl in den weitläufigen Hohlräumen der ZW auf molekularer Ebene nur einer kleinen geometrischen Einschränkung unterliegt und relativ frei diffundieren kann (**Abb. 26 a**), wird es auf makroskopischer Ebene – wie durch Rheologie und OBC erfasst – im Netzwerk der ZW-Strukturen deutlich stärker zurückgehalten als durch PZ, FKZ und GKZ [56].

Am stärksten eingeschränkt war die molekulare Diffusion des Öls in PZ-Dispersionen, da die dortigen Hohlräume am kleinsten sind (**Abb. 26 b**) und das darin befindliche Öl entsprechend effektiver zurückgehalten wird. Dies stimmt überein mit den kleinen flüssigkeitsgefüllten Hohlraumvolumina der PZ-Dispersionen [56], den feinen PZ-Partikeln (**Tab. 13**), die verstärkt zur Kohäsion neigen, und den agglomerierten Strukturen in den REM-Bildern (**Abb. 19 c**), die solche Hohlräume enthalten.



**Abb. 26:** Schematische Darstellung der Ölimmobilisierung in (a) ZW mit großen Hohlraumvolumina und (b) PZ mit kleineren Hohlraumvolumina [197].

Die Beobachtung, dass Öl in ZW-Dispersionen auf molekularer Ebene relativ frei diffundiert, während gleichzeitig eine ausgeprägte makroskopische Ölimmobilisierung vorliegt, deutet darauf hin, dass die Ölimmobilisierung primär auf einer räumlichen Hinderung im Netzwerk beruht und nicht auf Adsorptionsprozessen an Saccharoseoberflächen auf sehr viel kleinerer Längenskala. Dies steht im Einklang mit der kleinen Affinität der unpolaren Ölmoleküle zur Saccharoseoberfläche [56].

#### 4.3.5 Zwischenfazit

Die grundlegenden physikalisch-chemischen Eigenschaften verschiedener Saccharosen und Öle sind in der Literatur gut beschrieben [39, 68]. Auch deren Wechselwirkungen wurden in



Suspensionen bereits untersucht, allerdings ausschließlich in Systemen, in denen Emulgatoren eingesetzt wurden [13, 14]. Offen blieb bisher, wie Saccharose und Öl in Systemen ohne Emulgatoren interagieren und welchen Einfluss dies auf die Ölmobilität hat. Diese Fragestellung bildete den Ausgangspunkt des Kapitels 4.3. Es wurde angenommen, dass Saccharosen die Ölmobilität vorwiegend durch Penetration und räumliche Hinderung in Zwischenräumen reduzieren.

Zusammenfassend wurde die Ölmobilität in Saccharose-Öl-Dispersionen dominant durch die Größe, Form und BET-Oberfläche der Saccharosepartikel und -stränge bestimmt. Die Ölimmobilisierung beruhte in diesen Dispersionen primär auf einer räumlichen Hinderung in Zwickeln und nicht auf Wechselwirkungen wie Adsorptionsprozessen an Saccharoseoberflächen auf sehr viel kleinerer Längenskala. Dies ist vermutlich auf die hydrophile Saccharoseoberfläche zurückzuführen, wie bereits in Kapitel 4.2 festgestellt wurde. Potenzielle Wechselwirkungen zwischen Öl und Feststoffoberfläche werden anhand der intrinsischen molekularen Mobilität im folgenden Kapitel 4.4 mittels NMR näher analysiert.

Zudem verdeutlichen die Ergebnisse die Notwendigkeit eines ganzheitlichen Messansatzes mit Methoden, die auf unterschiedlichen Längenskalen und aus verschiedenen Perspektiven messen, um einen ganzheitlichen Blick auf die Ölmobilität in Saccharose-Öl-Dispersionen zu ermöglichen.

Die gewonnenen Erkenntnisse bilden eine wichtige Grundlage für das Verständnis komplexerer Lebensmittelsysteme und ermöglichen eine fundierte Einordnung der Rolle der Saccharose in Haselnusspasten sowie ein vertieftes Verständnis der dort wirkenden Mechanismen der Ölmobilität. Haselnusspasten enthalten neben Saccharose weitere Bestandteile, die den Einfluss der dispergierten Phase auf die quasi-kontinuierliche Ölphase komplexer machen. Zusätzlich werden die Eigenschaften der Inhaltsstoffe durch die Prozessierung im Zuge der Nusspastenherstellung beeinflusst. Diese Aspekte werden im folgenden Kapitel 4.4 näher beleuchtet.

#### 4.4 Rolle der Vermahlung und Zusammensetzung des Walzgutes für die Ölmobilität in Nusspasten

Ein zentraler Bestandteil von Haselnusspasten ist die gemahlene Haselnuss. Aufgrund ihrer Zusammensetzung – bestehend aus Haselnussöl, Proteinen, Ballaststoffen, Stärke und weiteren Komponenten (Kapitel 2.1.1) – gestaltet sich der für die Ölmobilität bestimmende Parameterraum noch komplexer als in den vorangegangenen Modellsystemen.

Zusätzlich wirken sich mechanische Prozessschritte wie die Vermahlung während der Herstellung der Nusspasten auf die Struktur und die physikalisch-chemischen Eigenschaften aus, wodurch umkehrt aber auch die Komplexität der Wechselwirkungen auf molekularer Ebene zunimmt. Im vorangegangenen Kapitel 4.3 wurde bereits am Beispiel von PZ, der durch die Vermahlung von Kristallzucker entsteht, gezeigt, dass insbesondere die Hohlräume zwischen den Partikeln bzw. innerhalb von Partikelnetzwerken zur Ölimmobilisierung beitragen.

Es ist bereits bekannt, dass sich verschiedene Mahltechnologien in ihrer Intensität und in der Art der wirkenden Kräfte unterscheiden, wodurch sie die mesoskopische Struktur der Nüsse und Saccharose maßgeblich verändert [16, 17, 104]. Zudem ist beschrieben, dass sich während der Walzenvermahlung von Schokoladenmasse Agglomerate bilden, und das Walzgut dabei von einer ölig wirkenden Masse zu einer trockenen, bröckeligen Textur übergeht – trotz konstantem Ölgehalt [104, 166]. Diese Beobachtung könnte sich durch den räumlichen Einschluss von Öl in den entstehenden Agglomeraten erklären lassen (**Abb. 12**) [166]. Die Ölimmobilisierung in Agglomeraten sowie deren Einfluss auf die makroskopischen Produkteigenschaften sind bislang jedoch nur unzureichend verstanden und werden in diesem Kapitel näher analysiert.

Untersucht wurden Haselnussmuse, bestehend aus 100% (m/m) gemahlene Haselnüssen, sowie Haselnuss-Saccharose-Pasten mit zwei unterschiedlichen Saccharose- und Nussanteilen (Kapitel 3.2.3). Die Vermahlung erfolgte mit drei Technologien – Kutter, Kugelmühle und Dreiwalzwerk – und je zwei Intensitäten (**Tab. 6**). Es wurde angenommen, dass die Ölmobilität während der Vermahlung nicht nur durch Adsorption an größere spezifische Oberflächen infolge kleinerer Partikelgrößen beeinflusst wird, sondern auch durch räumlichen Einschluss in dicht gepackten Partikelstrukturen wie Agglomeraten (**Abb. 12**).

Die Haselnussmuse und Haselnuss-Saccharose-Pasten wurden charakterisiert hinsichtlich Partikelgröße (Kapitel 4.4.1), Agglomeratbildung und Öleinschluss auf mikroskopischer

Längenskala (Kapitel 4.4.2) sowie OBC und Ölseparation während der Lagerung auf makroskopischer Längenskala (Kapitel 4.4.3). In Kapitel 4.4.4 wird ein Zwischenfazit gezogen. Teile der Ergebnisse stammen aus der Abschlussarbeit von Stahl [198] und wurden in einer wissenschaftlichen Publikation veröffentlicht [118].

#### 4.4.1 Partikelgröße

Die Spannweiten der Partikelgrößen der Haselnussmuse und Haselnuss-Saccharose-Pasten wurden mithilfe einer Mikrometerschraube sowie durch Lichtmikroskopie bestimmt (Kapitel 7.1.7.1). Die Ergebnisse sind exemplarisch für reine Haselnussmuse und Haselnuss-Saccharose-Pasten aus 70% (m/m) Haselnuss und 30% (m/m) Saccharose in **Tab. 15** zusammengefasst. Die entsprechenden lichtmikroskopischen Bilder sind in **Abb. A3** und **Abb. A4** gezeigt.

Die im Kutter hergestellten reinen Haselnussmuse und Haselnuss-Saccharose-Pasten enthielten die größten Partikel. Die in der Kugelmühle und im Dreiwalzwerk verarbeiteten Proben wiesen vergleichsweise feine Partikel auf. Bei allen Mahltechnologien nahm die Partikelgröße, wie erwartet, mit zunehmender Vermahlungsintensität ab [118].

**Tab. 15:** Spannweiten der Partikelgrößen in reinen Haselnussmuse aus 100% (m/m) Haselnuss und Haselnuss-Saccharose-Pasten aus 70% (m/m) Haselnuss und 30% (m/m) Saccharose, gemessen mittels Mikrometerschraube ( $n = 20$ ) und Lichtmikroskopie ( $n = 3$ ) [118].

| Reine Haselnussmuse         | Vermahlungsintensität | Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ] |
|-----------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Kutter                      | 4 min                 | 5-700                           |
| Kutter                      | 12 min                | 5-400                           |
| Kugelmühle                  | 25 min                | 5-60                            |
| Kugelmühle                  | 3 h                   | 5-20                            |
| Dreiwalzwerk                | 1. Pass               | 2-40                            |
| Dreiwalzwerk                | 2. Pass               | 2-25                            |
| Haselnuss-Saccharose-Pasten |                       |                                 |
| Kutter                      | 4 min                 | 5-750                           |
| Kutter                      | 12 min                | 5-400                           |
| Kugelmühle                  | 25 min                | 1-60                            |
| Kugelmühle                  | 3 h                   | 1-20                            |
| Dreiwalzwerk                | 1. Pass               | 1-30                            |
| Dreiwalzwerk                | 2. Pass               | 1-20                            |

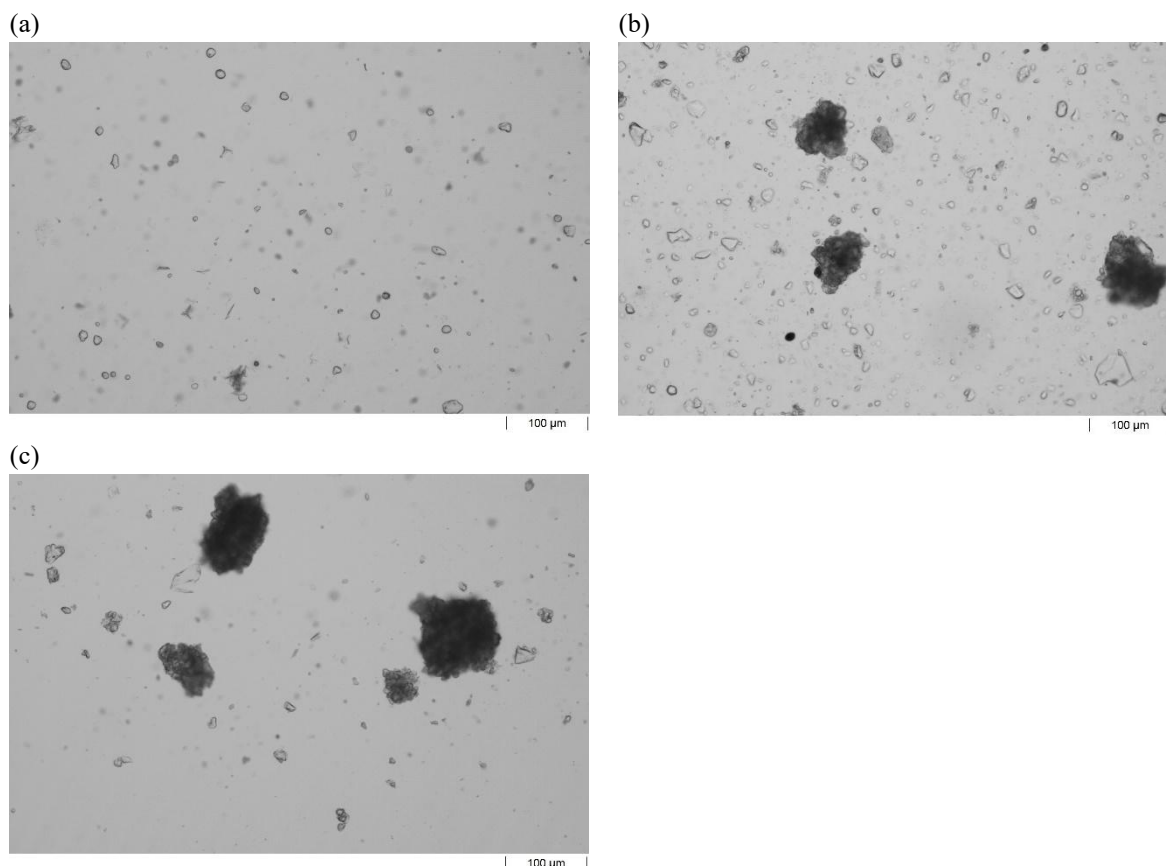
Die bei der Zerkleinerung im Kutter beobachteten größeren Partikel sind auf die vergleichsweise kurze Vermahlungszeit sowie die im Kutter primär wirkenden Scherkräfte zurückzuführen [96–98]. Die feineren Partikel im Zuge der Vermahlung mit der Walze oder der Kugelmühle entstehen aufgrund des hohen Drucks zwischen den Walzen [79, 104, 199]

bzw. durch die intensiven Schlag-, Reibungs- und Scherkräfte der Mahlkörper und der Trommelwand [102, 103].

Die Unterschiede zwischen den Pasten hinsichtlich der Zusammensetzung der Inhaltsstoffe, des Saccharose-zu-Öl-Verhältnisses, des Gesamtfettgehalts und der Partikelgröße lassen darauf schließen, dass sich die Systeme in ihrer strukturellen Stabilität sowie in der Mobilität der Ölmoleküle unterscheiden.

#### 4.4.2 Identifikation von Agglomeraten mit immobilisiertem Öl auf mikroskopischer Längenskala

Neben den in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Einzelpartikeln wurden in den lichtmikroskopischen Aufnahmen der gewalzten Haselnuss-Saccharose-Pasten zusätzlich Agglomerate mit einer Größe von  $> 100 \mu\text{m}$  beobachtet (**Abb. 27 b, c**). In reinen Haselnussmuseen wurden ausschließlich isolierte Partikel und keine Agglomerate festgestellt – unabhängig von der Vermahlungstechnologie und -intensität (**Abb. 27 a, Abb. A3**).



**Abb. 27:** Lichtmikroskopische Aufnahmen verschiedener Nussmusee und -pasten nach dem 2. Pass im Dreiwalzwerk bei 10-facher Vergrößerung, bestehend aus (a) 100% (m/m) Haselnuss, (b) 70% (m/m) Haselnuss und 30% (m/m) Saccharose sowie (c) 45% (m/m) Haselnuss und 55% (m/m) Saccharose. Dargestellt ist je eine repräsentative Aufnahme ( $n = 3$ ) [118, 198].

Vereinzelte Agglomeratbildungen waren in den Haselnuss-Saccharose-Pasten bereits nach dem 1. Pass im Dreiwalzwerk erkennbar (**Abb. A4 e**), traten jedoch nach dem 2. Pass deutlich häufiger auf (**Abb. 27 b, c**, **Abb. A4 f**). Bei der Vermahlung in Kugelmühle oder Kutter wurden unabhängig von den Inhaltsstoffen ausschließlich isolierte Partikel und keine Agglomerate beobachtet (**Abb. A4 a-d**).

Die geometrische bedingte Einschränkung der Ölmobilität in Agglomeraten wurde mittels  $^1\text{H}$  PFG-STE NMR mit dem MCPR-Ansatz analysiert (Details in [118]). Für reine Haselnussmuse zeigte der volumenbezogene Äquivalenzdurchmesser ( $d_{33,\text{ed}}$ ) über alle untersuchten Mahlverfahren hinweg eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Diffusionszeit ( $\Delta$ ), was auf das Fehlen geschlossener Geometrien in der Ölphase hinweist und mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen übereinstimmt (**Abb. 27 a**). In Haselnuss-Saccharose-Pasten hingegen sank diese  $\Delta$ -Abhängigkeit mit zunehmender Partikelfeinheit. Nach zweimaligem Feinwalzen zeigte  $d_{33,\text{ed}}$  eine vollständige  $\Delta$ -Unabhängigkeit, was auf die Ausbildung geschlossener Agglomeratstrukturen mit eingeschlossenem Öl hindeutet und mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen übereinstimmt (**Abb. 27 c**) [118].

Dieses Verhalten lässt sich einerseits auf den kleineren Ölgehalt (Kapitel 3.2.3) der Haselnuss-Saccharose-Pasten im Vergleich zu den reinen Haselnussmuse zurückführen, andererseits spielt auch die veränderte Zusammensetzung der Feststoffphase eine Rolle. So führt die hydrophile Oberfläche der Saccharose dazu, dass sich bereits bei kleiner Restfeuchte „klebrige“ Oberflächenfilme bilden können, die die Agglomeratbildung begünstigen [69, 79].

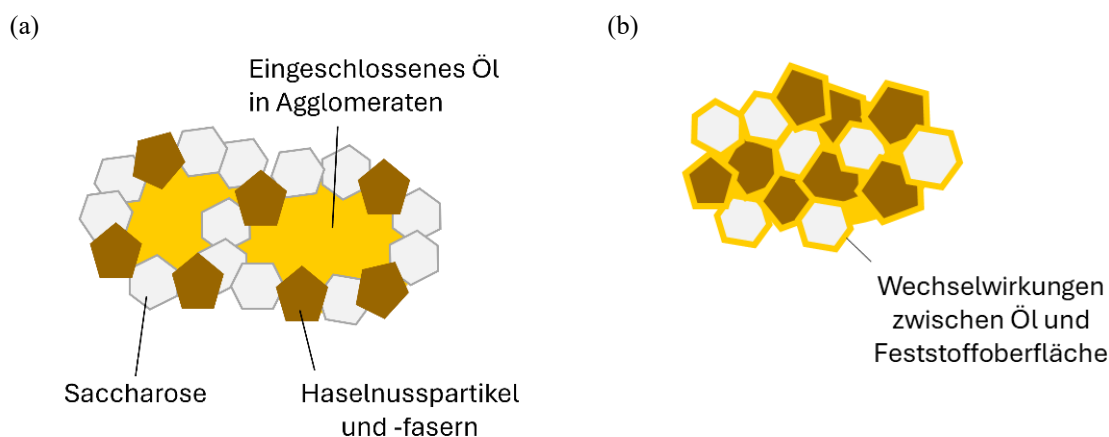
Zum anderen ist die Bildung der Agglomerate auf die eingesetzte Mahltechnologie und -intensität zurückzuführen: die Kompressionskräfte im Walzenspalt verdichten die Masse aus Haselnüssen und Saccharose. Dabei tritt aus den Oleosomen Haselnussöl aus, das die Partikel miteinander verbindet, sodass das Öl teilweise in den inneren Strukturen der entstehenden Agglomerate eingeschlossen wird oder mit den Feststoffoberflächen wechselwirkt. Dieser Effekt verstärkt sich beim 2. Pass des Walzens, da der Walzenspalt enger ist und dadurch ein höherer Druck auf das Material einwirkt (Kapitel 2.2.2) [71, 104, 200]. Die in Kutter und Kugelmühle wirkenden Kräfte und ihr Einfluss auf die Partikelgröße wurden bereits in Kapitel 4.4.1 diskutiert und erklären, weshalb keine Agglomerate beobachtet wurden.

Im Gegensatz zu den lichtmikroskopischen Aufnahmen deuten die NMR-Daten auch in kugelmühlenvermahlenen Proben auf geschlossene Strukturen hin [118]. Eine mögliche Erklärung dafür ist die Bildung schwach kohäsiver Agglomerate infolge der feinen Partikel (**Tab. 15**), deren vergrößerte spezifische Oberfläche stärkere Partikel-Partikel-

Wechselwirkungen begünstigt [104]. Diese empfindlichen Strukturen könnten während der Probenvorbereitung – etwa beim Dispergieren in Öl für die lichtmikroskopischen Aufnahmen (Kapitel 7.1.7.1) – zerstört worden sein, was ihr Ausbleiben in den lichtmikroskopischen Aufnahmen (**Abb. A4 c, d**) erklärt [118].

Die Einflüsse der Zusammensetzung des Walzguts und der Mahltechnologie und -intensität auf die Agglomeratbildung stehen im engen Zusammenhang miteinander. Beispielsweise verändern sich die Oberflächeneigenschaften der Saccharosepartikel während der Vermahlung: Durch plastische Verformung, partielle Oberflächenschmelze und die Bildung amorpher Bereiche entstehen an Bruch- und Deformationsflächen glattere, energetisch aktivere und zugleich stärker polare Kontaktflächen, die intermolekulare Wechselwirkungen zwischen benachbarten Partikeln begünstigen und somit die Partikeladhäsion fördern [69, 71, 79, 104, 201].

Zusätzlich wurde die transversale Relaxationsrate orts aufgelöst mittels  $^1\text{H}$  NMR von L. Trapp (KIT, Karlsruhe) gemessen (Details in [118]). Dabei wurde ein Einfluss einer feineren Vermahlung auf die intrinsische molekulare Mobilität in Form der transversalen Relaxation deutlich. Die Abnahme der NMR-Signalintensität bei feinerer Vermahlung und konstantem Ölgehalt deutet auf verstärkte Oberflächenrelaxation infolge intensiverer Wechselwirkungen zwischen Öl und Partikeloberflächen hin (**Abb. 28 b**), bedingt durch die größere spezifische Oberfläche sowie die geringeren Abstände zwischen Partikeln und Ölfractionen [118]. Somit wird die Mobilität des Haselnussöls in fein gewalzten Pasten sowohl durch den räumlichen Einschluss in Agglomeraten (**Abb. 28 a**) reduziert, als auch durch Wechselwirkungen mit der Feststoffoberfläche.



**Abb. 28:** Schematische Darstellung der Immobilisierung von Haselnussöl in Agglomeraten aus Haselnuss- und Saccharosepartikeln, die während der Vermahlung im Walzenspalt entstehen. Gezeigt sind zwei mögliche Mechanismen: (a) Räumlicher Einschluss des Öls innerhalb von Agglomeraten und (b) Wechselwirkungen des Öls mit den Partikeloberflächen.

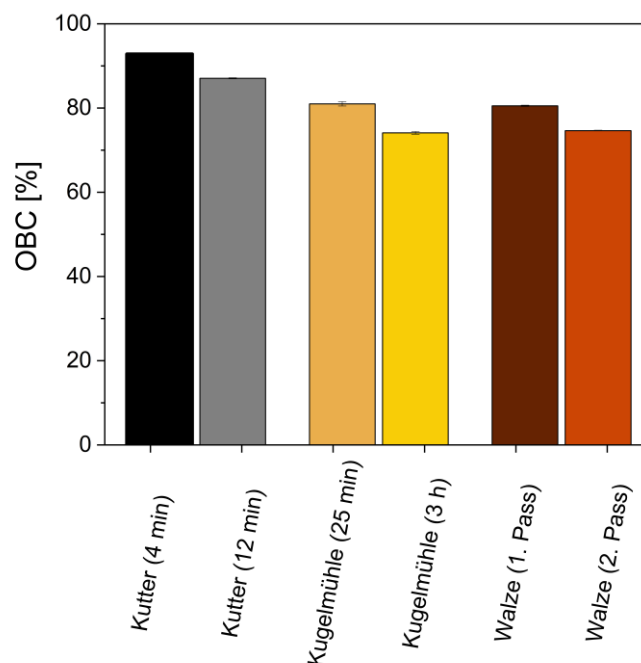
Es ist anzunehmen, dass die Ölmobilität in Nusspasten wesentlich durch die Vermahlung, u.a. aufgrund der Ölimmobilisierung in Agglomeraten, beeinflusst wird. Im folgenden Kapitel 4.4.3 wird daher untersucht, wie sich die reinen Haselnussmuse und Haselnuss-Saccharose-Pasten mit unterschiedlicher Vermahlung in ihrer OBC und Ölseparation unterscheiden.

### 4.4.3 Ölbindekapazität und Ölseparation nach der Lagerung

Die OBC der Haselnussmuse und Haselnuss-Saccharose-Pasten wurde mittels Zentrifugation bei 20°C unmittelbar nach der Herstellung analysiert (Kapitel 7.1.4.3). Die Bestimmung der Ölseparation erfolgte direkt nach der Herstellung nach vierwöchiger Lagerung bei 23°C gravimetrisch (Kapitel 7.1.4.4).

#### 4.4.3.1 Reine Haselnussmuse

Die reinen Haselnussmuse aus 100% (m/m) gemahlener Nuss wiesen die größte OBC auf, wenn diese mittels Kutter vermahlen wurden, während Walze und Kugelmühle zu annähernd gleichen Ergebnissen führten (Abb. 29). Mit zunehmender Mahlintensität reduzierte sich die OBC bei allen drei Verfahren – Kutter, Kugelmühle und Dreiwalzwerk.



**Abb. 29:** OBC von reinen Haselnussmuse aus 100% (m/m) Haselnuss mit unterschiedlichen Vermahlungstechnologien und -intensitäten bei 20°C. Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) (modifiziert nach Schacht et al. [118] und Stahl [198]).

Die reinen Haselnussmuse zeigten den größten Anteil an separiertem Öl (bezogen auf die in der Probe enthaltene Ölmenge) nach vierwöchiger Lagerung in den gewalzten Proben nach dem 2. Pass (**Tab. 16**). Die kleinste Menge an separiertem Öl wies die 4 min gekutterte Probe auf.

**Tab. 16:** Anteil an separiertem Öl (bezogen auf die Gesamtmenge an enthaltenem Öl) der reinen Haselnussmuse aus 100% (m/m) Haselnuss nach vier Wochen Lagerung bei 23°C ( $n = 3$ ).

| Vermahlungstechnologie | Vermahlungsintensität | Anteil an separiertem Öl [%] |
|------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Kutter                 | 4 min                 | $6,3 \pm 1,5$                |
| Kutter                 | 12 min                | $9,8 \pm 0,3$                |
| Kugelmühle             | 25 min                | $13,0 \pm 0,5$               |
| Kugelmühle             | 3 h                   | $16,4 \pm 0,6$               |
| Walze                  | 1. Pass               | $16,0 \pm 0,5$               |
| Walze                  | 2. Pass               | $26,6 \pm 2,1$               |

Angabe der Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ).

Die größere OBC und kleinere Ölseparation der mit dem Kutter verarbeiteten Haselnussmuse lässt sich auf die im Vergleich zur Kugelmühlen- und Walzenvermahlung größeren Partikel zurückführen (**Tab. 15**), die mehr intakte Oleosome mit eingeschlossenem Öl enthalten [136, 161, 162]. In der Literatur wird hingegen häufig beschrieben, dass größere Partikel zu einer kleineren strukturellen Stabilität von ölreichen Pasten führen, da diese weniger Partikel-Partikel-Kontakte und weniger potenzielle Öladsorptionsstellen bieten [136, 142, 202]. Offenbar wird dieser Effekt jedoch durch den reduzierten Ölaustritt infolge der größeren Anzahl unversehrter Oleosome überlagert. Dies wird bekräftigt durch die mit zunehmender Mahlintensität beobachtete Abnahme der OBC und Zunahme der Ölseparation bei den drei Mahltechnologien.

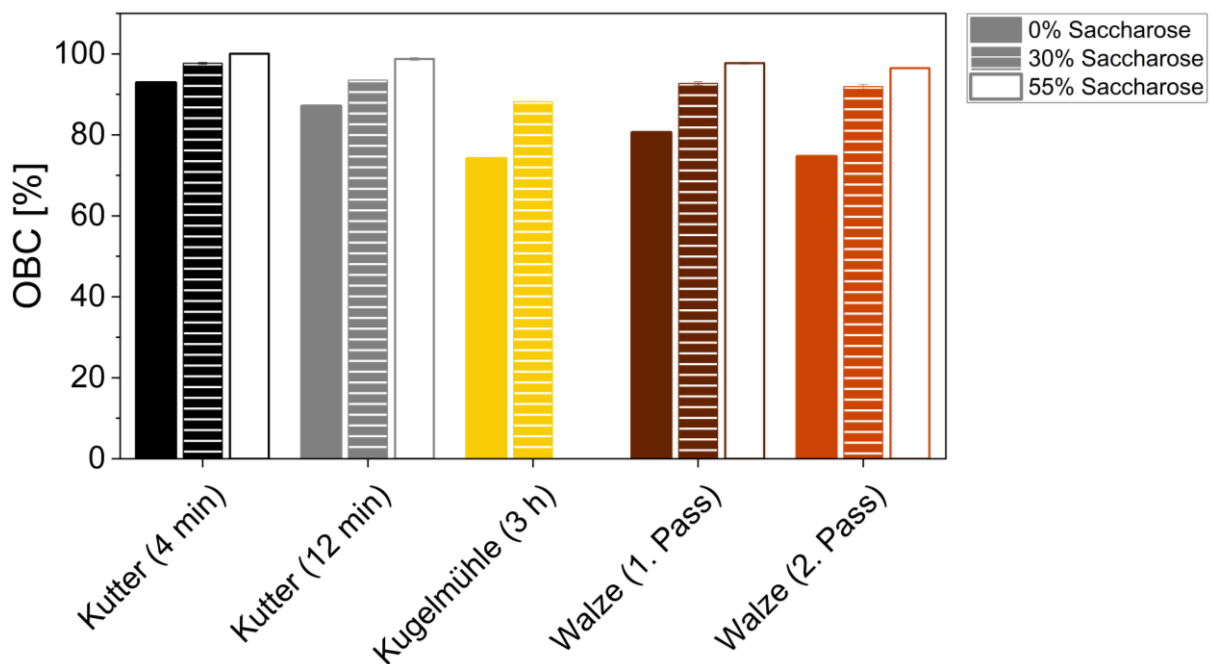
Eine weitere mögliche Erklärung besteht darin, dass das Öl effektiver in den vergleichsweise großen Zwickeln der größeren Partikeln eingeschlossen wird (**Abb. 11**). So zeigten Middendorf [16] und Middendorf et al. [17] eine ausgeprägtere Immobilisierung von Kakaobutter durch größere, ungemahlene Saccharosepartikel im Vergleich zu fein vermahlener Saccharose.

Die ähnliche OBC (**Abb. 29**) und Ölseparation (**Tab. 16**) der kugelmühlen- und walzenvermahlenden Haselnussmuse entspricht den vergleichbaren Partikelgrößen dieser Proben (**Tab. 15**). Durch die intensivere Vermahlung der Haselnusspartikel in beiden Verfahren wird mehr Öl aus den Oleosomen freigesetzt.



#### 4.4.3.2 Haselnuss-Saccharose-Pasten

In Haselnuss-Saccharose-Pasten stieg die OBC mit zunehmendem Saccharoseanteil (**Abb. 30**). Im Gegensatz zu den reinen Haselnussmuse (Kapitel 4.4.3.1) zeigten die Haselnuss-Saccharose-Pasten nur kleine Unterschiede zwischen den beiden Vermahlungsintensitäten der Kutter- und Walzenvermahlung. Die für 25 min in der Kugelmühle zerkleinerte Probe konnte aufgrund der hohen Viskosität nicht entnommen werden, sodass nur eine Intensität der Kugelmühlenvermahlung untersucht wurde.



**Abb. 30:** OBC von Haselnuss-Saccharose-Pasten aus 70% (m/m) Haselnuss und 30% (m/m) Saccharose (gestrichelte Balken), 45% (m/m) Haselnuss und 55% (m/m) Saccharose (ungefüllte Balken) im Vergleich zu reinen Haselnussmuse aus 100% (m/m) (gefüllte Balken). In der Kugelmühle für 25 min vermahlene Haselnuss-Saccharose-Pasten konnten aufgrund der hohen Viskosität nicht entnommen werden. Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) modifiziert nach Modesto [168] und Schacht et al. [118].

Die Pasten aus 70% (m/m) Haselnuss und 30% (m/m) Saccharose wiesen weniger separiertes Öl an der Oberfläche auf (**Tab. 17**) als die reinen Haselnussmuse (**Tab. 16**). Die Vermahlung der Haselnuss-Saccharose-Pasten mittels Kutter, Kugelmühle und Walze bei unterschiedlichen Intensitäten führte zu ähnlich kleinen Anteilen an separiertem Öl, mit Ausnahme der 4 min gekutterten Paste, die keine Ölseparation zeigte.

Die Pasten aus 45% (m/m) Haselnuss und 55% (m/m) Saccharose zeigten – unabhängig von der Vermahlungstechnologie und -intensität – keine Ölseparation nach der vierwöchigen Lagerung.

**Tab. 17:** Anteil an separiertem Öl (bezogen auf die Gesamtmenge an enthaltenem Öl) der Pasten aus 70% (m/m) Haselnuss und 30% (m/m) Saccharose nach vierwöchiger Lagerung bei 23°C ( $n = 3$ ).

| Paste aus 70% Haselnuss und 30% Saccharose | Vermahlungsintensität | Separiertes Öl [%] |
|--------------------------------------------|-----------------------|--------------------|
| Kutter                                     | 4 min                 | $0,0 \pm 0,0$      |
| Kutter                                     | 12 min                | $2,3 \pm 1,0$      |
| Kugelmühle                                 | 25 min                | -                  |
| Kugelmühle                                 | 3 h                   | $2,2 \pm 0,0$      |
| Walze                                      | 1. Pass               | $3,0 \pm 0,8$      |
| Walze                                      | 2. Pass               | $1,3 \pm 0,4$      |
| Paste aus 45% Haselnuss und 55% Saccharose |                       |                    |
| Kutter                                     | 4 min                 | $0,0 \pm 0,0$      |
| Kutter                                     | 12 min                | $0,0 \pm 0,0$      |
| Kugelmühle                                 | 25 min                | $0,0 \pm 0,0$      |
| Kugelmühle                                 | 3 h                   | $0,0 \pm 0,0$      |
| Walze                                      | 1. Pass               | $0,0 \pm 0,0$      |
| Walze                                      | 2. Pass               | $0,0 \pm 0,0$      |

Angabe der Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ).

Für die 25 min in der Kugelmühle vermahlene Probe stand keine ausreichende Probenmenge zur Verfügung.

Die Ölmobilität – gemessen mittels OBC und Ölseparation während der Lagerung – nahm erwartungsgemäß mit steigendem Saccharoseanteil ab. Ein solcher Zusammenhang ist aus anderen öltreichen Stoffsystemen wie Sesampasten bekannt und ist auf das höhere Feststoffpartikel-zu-Öl-Verhältnis zurückführen [203, 204]. Nicht beschrieben wurde bislang, dass die Mahltechnologie und -intensität hinsichtlich der Ölmobilität in Haselnuss-Saccharose-Pasten im Gegensatz zu reinen Haselnussmuseen (Kapitel 4.4.3.1) eine untergeordnete Rolle spielen und zu ähnlichen Werten der OBC und Ölseparation führen. Die erhöhte Ölfreisetzung aus Oleosomen bei feinerer Vermahlung wird durch den höheren Feststoffanteil immobilisiert und somit kompensiert [118].

#### 4.4.4 Zwischenfazit

Die Untersuchungen basierten auf der Annahme, dass die Vermahlung von Haselnüssen und Saccharose die Ölmobilität durch Adsorption an größere spezifische Oberflächen infolge kleinerer Partikelgrößen sowie durch räumlichen Einschluss in dicht gepackten Partikelstrukturen wie Agglomeraten beeinflusst.

Bereits Ziegleder [166] zeigte, dass beim Walzen von Schokoladenmasse Agglomerate entstehen. Ein direkter Nachweis für die Immobilisierung von Öl in solchen Agglomeraten lag bislang jedoch nicht vor. Dieser konnte in den vorliegenden Untersuchungen erstmals durch die Kombination von  $^1\text{H}$  PFG-STE NMR und Lichtmikroskopie erbracht werden [118].

Zudem wurde nachgewiesen, dass die Ölmobilität in fein gewalzten Haselnuss-Saccharose-Pasten sowohl durch räumlichen Einschluss in Agglomeraten, als auch durch verstärkte Wechselwirkungen mit Feststoffoberflächen reduziert wird [118].

Agglomerate wurden ausschließlich in Haselnuss-Saccharose-Pasten festgestellt, die mit der Walze zerkleinert wurden. In Pasten, die im Kutter oder in der Kugelmühle vermahlen wurden, sowie in reinen Haselnussmuseen unabhängig von der Mahltechnologie und -intensität wurden lediglich isolierte Partikel, jedoch keine Agglomerate beobachtet. Es bleibt zu klären, ob die Bildung der Agglomerate in Haselnuss-Saccharose-Pasten allein auf das Feststoffpartikel-zu-Öl-Verhältnis zurückzuführen ist, oder ob die Zusammensetzung der dispergierten Feststoffe eine Rolle spielt. Um diese Mechanismen besser zu verstehen, sind weiterführende Untersuchungen, beispielsweise in Form von Haselnuss-Kakaopulver-Pasten, erforderlich.

Zudem wirkte sich die Vermahlung je nach Zusammensetzung des Walzgutes unterschiedlich aus: in reinen Haselnussmuseen führte eine grobe Vermahlung mittels Kutter zu einer höheren OBC und weniger Ölseparation während der Lagerung, da mehr intakte Oleosome erhalten bleiben. Hingegen war der Einfluss der Mahltechnologie und -intensität in Haselnuss-Saccharose-Pasten durch das höhere Feststoff-zu-Öl-Verhältnis überdeckt. Ein eindeutiger Einfluss der Agglomerate auf OBC und Ölseparation ließ sich nicht nachweisen. Dieser Aspekt wird im folgenden Kapitel 4.5 unter Einbezug zusätzlicher Messmethoden wie der Rheologie weiter vertieft.

Zudem wird in Kapitel 4.5 der Frage nachgegangen, inwiefern sich die Erkenntnisse zum Einfluss der Vermahlung auf die Ölmobilität in Nusspasten auf komplexere Systeme wie Nougatpasten übertragen lassen und wie stabil die dabei entstehenden Agglomerate sind.

#### **4.5 Einfluss der Vermahlungs- und Mischparameter auf die Agglomeratstruktur und Ölmobilität in Nougatpasten**

Haselnusspasten enthalten neben gemahlenen Haselnüssen und Saccharose weitere Inhaltsstoffe wie Kakaopulver, zusätzliche Öle und Fette sowie Emulgatoren. In diesem Kapitel wird die Zusammensetzung der Pasten gezielt um diese Inhaltsstoffe erweitert, um realitätsnäher die Systemkomplexität zu erhöhen. Untersucht wurden sowohl im Labormaßstab hergestellte als auch industriell gefertigte Nougatpasten. Die Feinvermahlung erfolgte mittels Walzwerk, da in Kapitel 4.4 ausschließlich in walzenvermahlenen Proben Agglomerate nachgewiesen wurden.

Nach der Vermahlung folgt in der Nusspastenherstellung klassischerweise ein Mischschritt. Es ist bereits bekannt, dass das Mischen für eine homogene Verteilung von Öl- und Feststoffphase sorgt und damit wesentlich zur Stabilität des Endprodukts beiträgt [88]. Unerforscht ist bislang, wie sich das Mischen auf die während des Walzens gebildeten Agglomerate mit eingeschlossenem Öl auswirkt. Es wird vermutet, dass der Mischprozess die Stabilität der Agglomerate und folglich die Ölmobilität beeinflusst.

Vor diesem Hintergrund wird in diesem Kapitel die Ölmobilität und Stabilität von Nougatpasten mit unterschiedlichen Vermahlungsgraden (V), Mischzeiten (MZ) und Mischtemperaturen (MT) untersucht. Die Herstellung der Nougatpasten wird in Kapitel 3.2.4 detailliert beschrieben.

Die Nougatpasten wurden untersucht hinsichtlich Partikelgröße (Kapitel 4.5.1), Stabilität der Agglomerate während des Mischens (Kapitel 4.5.2), OBC und Fließgrenze (Kapitel 4.5.3), viskoelastischem Verhalten (Kapitel 4.5.4) und Ölseparation während der Lagerung (Kapitel 4.5.5). In Kapitel 4.5.6 wird ein Zwischenfazit gezogen. Die Ergebnisse wurden in einer wissenschaftlichen Publikation veröffentlicht [118].

### 4.5.1 Partikelgröße der Nougatpasten

Das Walzgut der Nougatpasten wurde in verschiedenen Stadien des Vermahlungsprozesses entnommen (**Tab. 8**, **Tab. 9**). Die Partikelgröße, gemessen mittels Mikrometerschraube und Lichtmikroskopie (Kapitel 7.1.7.1), nahm mit zunehmender Mahlintensität ab (**Tab. 18**).

**Tab. 18:** Spannweiten der Partikelgrößen der im Labormaßstab hergestellten und industriell produzierten Nougatpasten. Die Messungen erfolgten mittels Mikrometerschraube ( $n = 20$ ) und Lichtmikroskopie ( $n = 3$ ) (modifiziert nach Schacht et al. [118]).

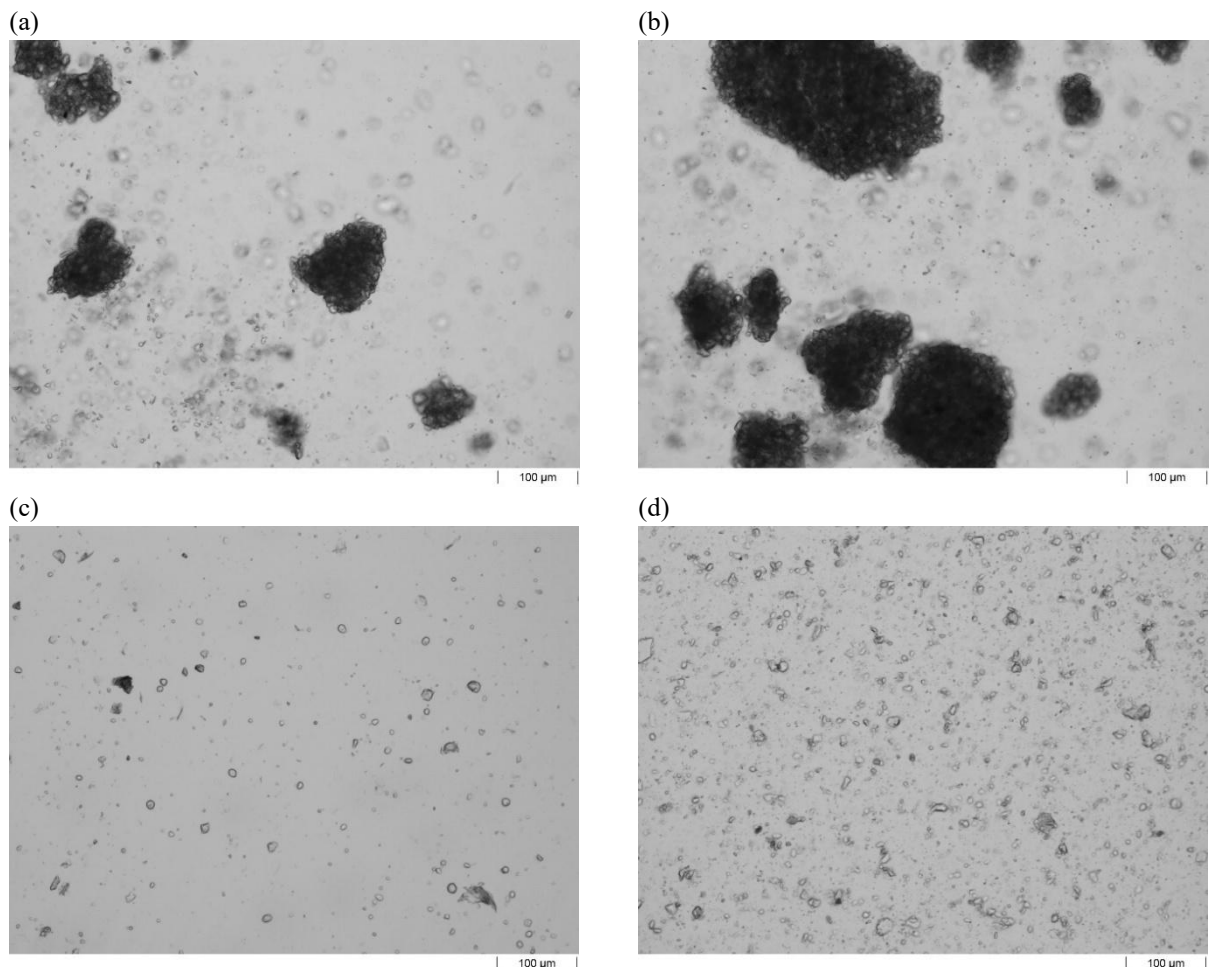
| Nougatpaste (Labormaßstab)       | Abkürzung               | Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ] |
|----------------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| Thermomix                        | V-grob                  | 5-800                           |
| Dreiwalzwerk (1. Pass)           | V-mittel                | 2-51                            |
| Dreiwalzwerk (2. Pass)           | V-fein                  | 2-12                            |
| Nougatpaste (Industriemaßstab)   |                         |                                 |
| Schlagmessermühle                | V-grob                  | 5-900                           |
| Zweiwalzwerk                     | V-mittel                | 5-150                           |
| Fünfwalzwerk (40 $\mu\text{m}$ ) | V-fein-40 $\mu\text{m}$ | 1-45                            |
| Fünfwalzwerk (30 $\mu\text{m}$ ) | V-fein-30 $\mu\text{m}$ | 1-32                            |
| Fünfwalzwerk (20 $\mu\text{m}$ ) | V-fein-20 $\mu\text{m}$ | 1-12                            |

Die Partikelgrößen der walzenvermahlenen Pasten befanden sich in einem ähnlichen Größenbereich wie die der Haselnussmuse und Haselnuss-Saccharose-Pasten (Kapitel 4.4).

### 4.5.2 Einfluss des Mischprozesses auf die Stabilität der Agglomerate

Die Agglomerate wurden mittels Lichtmikroskopie nachgewiesen (Kapitel 7.1.7.1). Im Walzgut von V-fein wurden Agglomerate mit Größen  $> 100\ \mu\text{m}$  (Labormaßstab, **Abb. 31 a**) bzw.  $> 250\ \mu\text{m}$  (Industriemaßstab, **Abb. 31 b**) beobachtet.

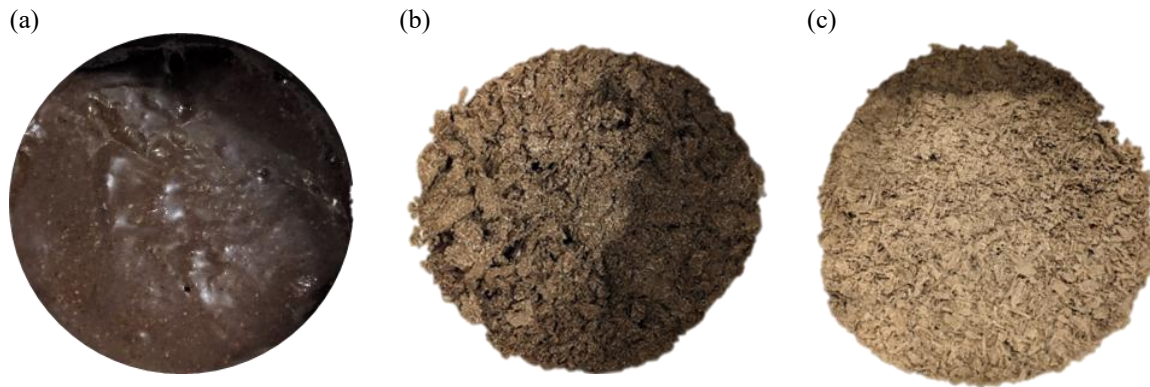
Nach der Vermahlung wurde V-fein (Labor- und Industriemaßstab) bei verschiedenen MZ gemischt (**Tab. 8, Tab. 9**), exemplarisch dargestellt für 60 min Mischen (MZ-60) in **Abb. 31 c, d**. Nach dem Mischen wurden überwiegend einzelne, voneinander getrennte Partikel beobachtet, während die zuvor infolge der Vermahlung nachgewiesenen Agglomerate (**Abb. 31 a, b**) nicht mehr sichtbar waren.



**Abb. 31:** Lichtmikroskopische Aufnahmen bei 10-facher Vergrößerung. Dargestellt ist das Walzgut **(a)** V-fein (Labormaßstab), **(b)** V-fein (Industriemaßstab) sowie die entsprechenden Pasten nach 60 min Mischzeit **(c)** V-fein MZ-60 (Labormaßstab) und **(d)** V-fein MZ-60 (Industriemaßstab). Gezeigt ist je eine repräsentative Messung ( $n = 3$ ) [118].

Der Einfluss des Vermahlungsprozesses lässt sich auch makroskopisch erkennen, wie in **Abb. 32** exemplarisch anhand der im Labormaßstab hergestellten Nougatpasten gezeigt wird.

V-grob zeigte nach der Vorvermahlung mit dem Thermomix zunächst eine ölige und klumpige Beschaffenheit (**Abb. 32 a**). Nach dem 2. Pass im Walzwerk wies V-fein eine krümelige, pudrige und trocken wirkende Textur auf (**Abb. 32 c**) – trotz gleichbleibendem Ölgehalt.



**Abb. 32:** Veränderung der makroskopischen Optik und Textur des Walzgutes der im Labormaßstab hergestellten Nougatpasten (a) V-grob, (b) V-mittel und (c) V-fein bei gleichbleibendem Ölgehalt [118].

Der Nachweis von Agglomeraten in V-fein, die im 2. Pass des Dreiwalzwerks (Labormaßstab) bzw. mittels Fünfwalzwerk (Industriemaßstab) vermahlen wurden, steht im Einklang mit den in den walzenzerkleinerten Haselnuss-Saccharose-Pasten beobachteten Strukturen (**Abb. 27 b, c**). Auch die NMR-Diffusionsmessungen deuteten auf Agglomerate mit räumlich eingeschlossenem Öl in V-fein hin [118]. Gleichzeitig wurde in diesen Pasten trotz identischem Ölgehalt eine verringerte NMR-Signalintensität im Vergleich zu V-mittel und V-grob beobachtet, die auf eine verstärkte Oberflächenrelaxation (verkürzte transversale Relaxationszeiten) und damit intensivere Wechselwirkungen zwischen Öl und Partikeloberflächen schließen lässt. Ein vergleichbares Verhalten war zuvor bereits für die Haselnuss-Saccharose-Pasten beschrieben worden (Kapitel 4.4.2). Darüber hinaus stützt die makroskopisch sichtbare Veränderung der Textur (**Abb. 32**) bei konstantem Ölgehalt die Annahme, dass die Agglomerate Haselnussöl immobilisieren.

Die lichtmikroskopisch belegte Auflösung dieser Agglomerate während des Mischens (**Abb. 31 d**) zeigt die Schersensitivität der Agglomerate und legt nahe, dass das darin immobilisierte Öl freigesetzt wird. Die beobachtete Schersensitivität der Agglomerate lässt vermuten, dass Agglomerate theoretisch auch durch andere Mahltechnologien – wie etwa der Kugelmühle – entstehen können (Kapitel 4.4), aufgrund der kontinuierlichen Bewegung der Mahlkörper jedoch unmittelbar wieder zerfallen [99, 102, 118].

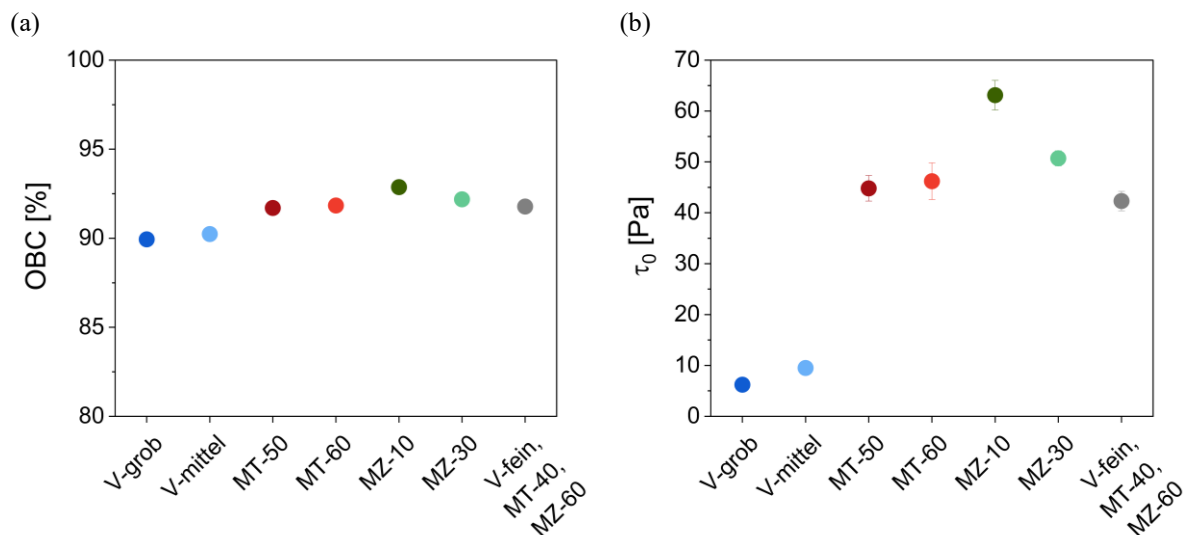
In Kapitel 4.4 konnte kein Einfluss der Agglomerate auf die Stabilität der Haselnuss-Saccharose-Pasten – gemessen mittels OBC und Ölseparation während der Lagerung –

festgestellt werden. Dieser Aspekt wird in den folgenden Kapiteln 4.5.3 bis 4.5.5 unter Einbezug zusätzlicher rheologischer Messmethoden weiter vertieft.

### 4.5.3 OBC und Fließgrenze der Nougatpasten

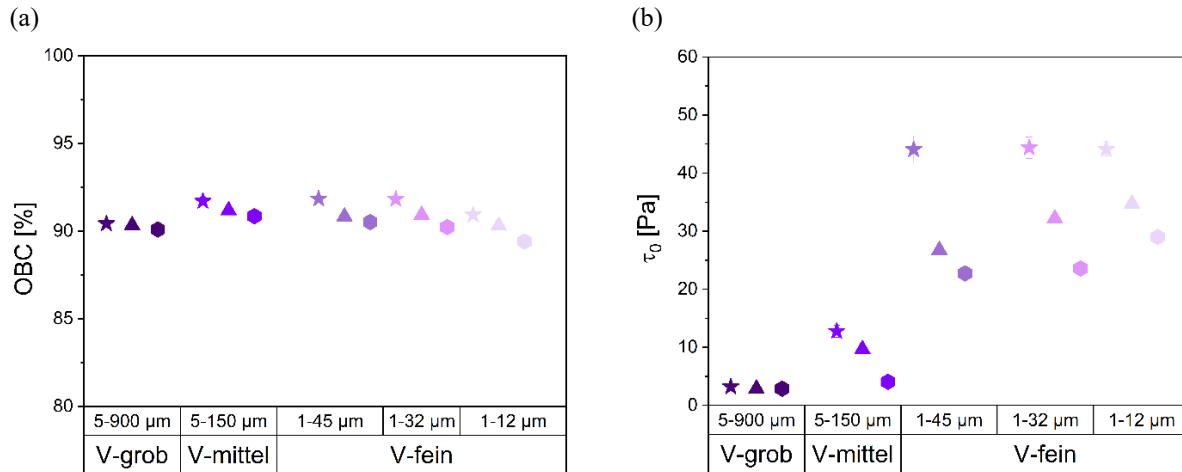
Die Nougatpasten im Labor- und Industriemaßstab wurden hinsichtlich OBC mittels Zentrifugationsmethode bei 20°C (Kapitel 7.1.4.3) und der Fließgrenze ( $\tau_0$ ) mittels Rheologie bei 40°C (Kapitel 7.1.3) untersucht.

Die Nougatpasten im Labormaßstab unterschieden sich hinsichtlich V, MZ und MT (Übersicht der Proben in **Tab. 8**). V-fein nach zweimaligem Walzen wies eine höhere OBC (**Abb. 33 a**) und Fließgrenze (**Abb. 33 b**) auf als V-mittel und V-grob. Mit zunehmender MZ nahmen OBC und Fließgrenze der Nougatpasten ab, während die unterschiedlichen MT zu konstanten Werten führten [118].



**Abb. 33:** (a) OBC bei 20°C und (b) Fließgrenze ( $\tau_0$ ) bei 40°C der im Labormaßstab hergestellten Nougatpasten unter Variation der Vermahlung (V), Mischtemperatur (MT) und Mischzeit (MZ). Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) [118].

Die industriell produzierten Nougatpasten unterschieden sich hinsichtlich V und MZ. Eine Übersicht der Proben ist in **Tab. 9** aufgeführt. Mit zunehmender MZ nahmen OBC (**Abb. 34 a**) und Fließgrenze (**Abb. 34 b**) der Nougatpasten ab, mit Ausnahme von V-grob, bei der die Werte von MZ unbeeinflusst blieben. V-fein wies deutlich höhere Fließgrenzen als V-mittel und V-grob auf [118].



**Abb. 34:** Industriell produzierte Nougatpasten unter Variation der Vermahlung (V) und Mischzeit (MZ). Dargestellt sind (a) die OBC und (b) die Fließgrenzen ( $\tau_0$ ) der Pasten anhand der Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ). Die Einstellung des Walzenspalts von V-fein wurde in drei Stufen variiert (40, 30 und 20  $\mu\text{m}$ ). Die MZ sind durch Symbole dargestellt: MZ-10 (★), MZ-30 (▲) und MZ-60 (●) [118].

Die mit zunehmender MZ beobachtete Reduzierung von OBC und Fließgrenze der Nougatpasten (Labor- und Industriemaßstab) weist darauf hin, dass die Agglomerate durch die Mischwerkzeuge mechanisch zerstört werden. Dadurch wird das darin eingeschlossene Öl freigesetzt und trägt u.a. als Fließmedium zur Reduktion der Fließgrenze bei [166, 205]. Dies wird durch die lichtmikroskopischen Bilder vor und nach dem Mischen (**Abb. 31**) untermauert [118]. Auch Guckenbiehl et al. [167] beobachteten in gewalzten Schokoladenmassen eine Abnahme der Viskosität und OBC mit zunehmender Dauer des Conchierens.

Zudem wird der Einfluss der MZ auf die Destabilisierung der Agglomerate durch die MZ-Unabhängigkeit der Fließgrenze von V-grob (industrieller Maßstab) klar (**Abb. 34 b**): Bei der Herstellung von V-grob in der Schlagmessermühle entstanden aufgrund der vergleichsweise großen Partikel, der primär wirkenden Scherkräfte sowie der kontinuierlichen Durchmischung der Masse während der Vermahlung keine Agglomerate. Folglich konnten im anschließenden Mischprozess auch keine Agglomerate aufgebrochen werden, sodass die Fließgrenze von V-grob unabhängig von MZ blieb [118].

Die Fließgrenze der Nougatpasten (Labor- und Industriemaßstab) stieg nach jedem Vermahlungsschritt. Dies lässt sich sowohl auf den räumlichen Einschluss des Öls in Agglomeraten, als auch auf verstärkte Wechselwirkungen mit der größeren Oberfläche feinerer Partikel zurückführen (**Abb. 28**). Zudem führt die größere Anzahl an Kontaktstellen zwischen den Partikeln bei feinerer Vermahlung zu einem dichteren Netzwerk, das widerstandsfähiger gegenüber Scherung ist [104, 118].



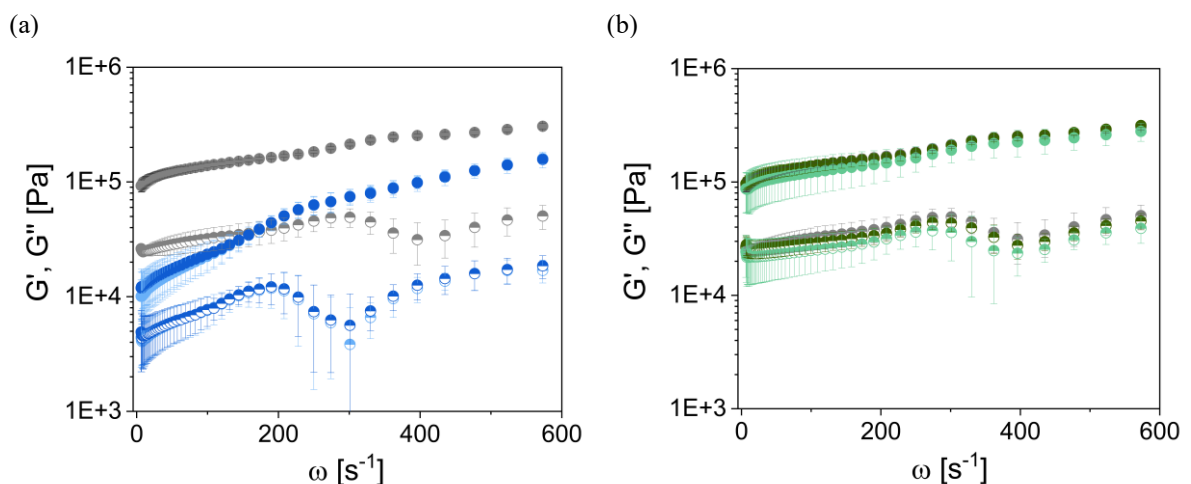
Auffällig war, dass die industriell produzierten Nougatpasten einen leichten Rückgang der OBC (**Abb. 34 a**) bzw. eine ähnliche Fließgrenze (**Abb. 34 b**) mit zunehmender Partikelfeinheit zwischen den drei Feinwalzeinstellungen V-fein-40  $\mu\text{m}$ , V-fein-30  $\mu\text{m}$  und V-fein-20  $\mu\text{m}$  zeigten. Ein Grund hierfür könnte sein, dass ab einer bestimmten Partikelgröße mehr Öl aus den Oleosomen freigesetzt wird als von den Feststoffen immobilisiert werden kann [118].

Zu berücksichtigen ist jedoch, dass die Fließgrenze nicht ausschließlich von der Ölmobilität abhängt. Sie wird zugleich durch Faktoren wie Partikelgrößenverteilung und -form, Feststoffgehalt und den Kristallisationsgrad des Systems beeinflusst, weshalb rheologische Daten stets im Zusammenhang mit der Gesamtmatrix interpretiert werden müssen [14, 80, 86].

#### 4.5.4 Viskoelastisches Verhalten der Nougatpasten

Das viskoelastische Verhalten der Nougatpasten wurde mit dem Rheometer im linear-viskoelastischen Bereich bei 25°C gemessen (Kapitel 7.1.3.3). Die viskoelastischen Module in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ( $\omega$ ) sind in **Abb. 35** exemplarisch für die im Labormaßstab hergestellten Nougatpasten unter Variation von V und MZ dargestellt.

Der Speichermodul ( $G'$ ) lag bei allen Pasten über dem Verlustmodul ( $G''$ ). V-fein zeigte größere  $G'$ - und  $G''$ -Werte als V-mittel und V-grob (**Abb. 35 a**). Die Nougatpasten mit unterschiedlicher MZ (**Abb. 35 b**) und MT wiesen vergleichbare  $G'$ - und  $G''$ -Werte auf [118].



**Abb. 35:** Speichermodul ( $G'$  - gefüllte Symbole) und Verlustmodul ( $G''$  - halb gefüllte Symbole) der im Labormaßstab hergestellten Nougatpasten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ( $\omega$ ). Die Messungen erfolgten im linear-viskoelastischen Bereich bei einer Deformation von 0,01%. Die Pasten unterschieden sich **(a)** in der Vermahlung (V): V-grob (●), V-mittel (●) und V-fein (●) sowie **(b)** in der Mischzeit (MZ): MZ-10 (●), MZ-30 (●) und MZ-60 (●). Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) [118].

Die beobachtete Diskrepanz zwischen der Unabhängigkeit des viskoelastischen Verhaltens von der MZ einerseits und dem deutlichen Einfluss der MZ auf die Fließgrenze und OBC (**Abb. 33**) andererseits lässt sich durch die unterschiedliche strukturelle Sensitivität der Messmethoden und dem Zustand der Pasten während der Messung erklären. Fließgrenze und OBC erfassen primär makrostrukturelle Veränderungen, etwa die Zerstörung größerer Agglomerate und die damit verbundene Freisetzung zuvor gebundener Ölteile. Da beide Methoden mit hoher mechanischer Beanspruchung einhergehen – durch Scherung bei der Aufnahme der Fließkurve bzw. durch Zentrifugalkräfte bei der OBC-Bestimmung – wird die Probe im nicht-intakten Zustand gemessen [121, 206]. Die oszillatorische Rheologie hingegen charakterisiert das Materialverhalten im linearen viskoelastischen Bereich bei minimalen Deformationen, wodurch die Mikrostruktur der Paste weitgehend erhalten bleibt. Die Parameter  $G'$  und  $G''$  spiegeln somit die Eigenschaften der ungestörten Matrix wider und reagieren weniger empfindlich auf makroskopische Strukturveränderungen, die bei Fließ- und OBC-Messungen auftreten [206].

Der erhöhte  $G'$ -Wert von V-fein im Vergleich zu V-mittel und V-grob signalisiert das Überwiegen des elastischen Anteils und deutet somit auf eine ausgeprägtere Strukturierung, beispielsweise in Form eines Partikelnetzwerks, hin. Gleichzeitig reflektiert der erhöhte  $G''$ -Wert von V-fein eine höhere innere Reibung und Energieverluste bei Deformation, was charakteristisch für dichter gepackte Systeme mit intensiveren Partikel-Partikel- sowie Partikel-Öl-Wechselwirkungen ist [2, 6, 206].

Der Einfluss der Vermahlung auf das viskoelastische Verhalten der Pasten zeigt ein konsistentes Bild mit den Ergebnissen der OBC und der Fließgrenze (**Abb. 34**) [118]. Neben der höheren Anzahl an Kontaktstellen für Partikel-Partikel- und Partikel-Öl-Wechselwirkungen bieten diese feine Partikel auch potenzielle Nukleationszentren für die Kristallisation der enthaltenen Kakaobutter (**Tab. 7**). Dadurch kann sich ein dichteres, verzweigtes Kristallnetzwerk ausbilden, das die elastischen Komponenten der Fettphase stärkt und die strukturelle Festigkeit der Paste erhöht [8, 11].

Darüber hinaus könnten die Unterschiede zwischen V-fein, V-mittel und V-grob auch auf biochemische Veränderungen der Makronährstoffe zurückgeführt werden. So ist denkbar, dass Haselnussproteine bei intensiver Vermahlung aufgrund lokaler Temperaturerhöhungen und mechanischer Kräfte partiell denaturieren, wodurch die tertiäre Proteinstruktur teilweise aufgelöst wird und zuvor im Inneren liegende hydrophobe Bereiche an die Oberfläche treten [42, 45]. Die denaturierten, teilweise aggregierten Proteinfragmente könnten möglicherweise

auf der  $\mu\text{m}$ -Skala mit Ölen und anderen Feststoffen interagieren, indem sie als Barriere wirken oder Ölmoleküle an die hydrophoben Seitenketten adsorbieren. Gleichzeitig könnten Aggregationen zwischen den denaturierten Proteinen zu größeren viskoelastischen Modulen und Viskositäten der Paste führen [42, 45, 48, 49].

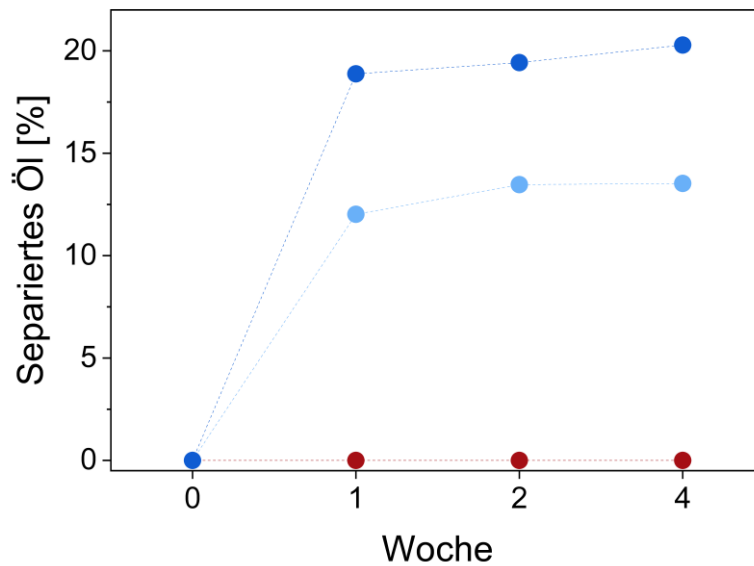
Zudem werden während des Mahlens der Haselnüsse sowohl die Zellwände, die überwiegend aus Cellulose, Pektinen und Xyloglucanen bestehen, als auch die Oleosome teilweise rupturiert [40, 42, 45, 50]. Die Freisetzung des Öls aus den Oleosomen und die erhöhte Zugänglichkeit hydrophober Domänen der ansonsten überwiegend hydrophilen Polysaccharidstrukturen könnte deren Wechselwirkungen begünstigen. Solche hydrophoben Bereiche umfassen außenliegende C-H-Gruppen der Cellulose, methoxylierte Bereiche der Pektine sowie weniger polare Seitenketten der Xyloglucane [53, 207, 208]. Zudem könnten durch die Fragmentierung und plastische Verformung der Zellwandmaterialien nanopartikuläre Netzwerke entstehen, die Ölmoleküle auf der  $\mu\text{m}$ -Skala räumlich einschließen oder hindern und folglich auf makroskopischer Ebene zu höheren viskoelastischen Modulen und Viskositäten beitragen [53, 207, 208].

Insgesamt wird deutlich, dass die Einflüsse der Vermahlung auf die Ölmobilität vielschichtig sind und sowohl physikalische und chemische Prozesse als auch strukturelle Änderungen umfassen, die von der Partikelmorphologie über Oberflächeneigenschaften bis hin zu molekularen Wechselwirkungen zwischen den diversen Inhaltsstoffen wie Proteinen und Polysacchariden und Ölmolekülen reichen.

#### 4.5.5 Ölseparation während der Lagerung der Nougatpasten

Die Ölseparation während der Lagerung bei  $23^\circ\text{C}$  wurde exemplarisch für die im Labormaßstab hergestellten Nougatpasten gemessen (Kapitel 7.1.4.4). Der prozentuale Anteil an separiertem Öl bezieht sich auf die in der Probe enthaltene Fettmenge.

Nach einer Woche zeigte V-mittel  $12,0 \pm 0,1\%$  (m/m) separiertes Öl an der Oberfläche, während V-grob  $18,9 \pm 0,2\%$  (m/m) separiertes Öl aufwies (**Abb. 36**). Nach vier Wochen betrugen die Werte  $13,5 \pm 0,2\%$  (m/m) bei V-mittel und  $20,3 \pm 0,3\%$  (m/m) bei V-grob. V-fein zeigte selbst nach vierwöchiger Lagerung keine messbare Ölseparation an der Oberfläche.



**Abb. 36:** Relativer Anteil des auf der Oberfläche separierten Öls [% m/m] bezogen auf die enthaltene Fettmenge während einer vierwöchigen Lagerung der Nougatpasten (Labormaßstab) bei 23°C: V-grob (●); V-mittel (●); V-fein, MZ-60, MT-40 (●); MZ-10 (●); MZ-30 (●); MT-50 (●) und MT-60 (●). Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) [118].

Die Ölseparation während der Lagerung blieb von der MZ unbeeinflusst. Dies steht im Einklang mit dem viskoelastischen Verhalten, jedoch im Gegensatz zur OBC und Fließgrenze. Dieses Ergebnis legt nahe, dass die bei längerer MZ erfolgte Destabilisierung der Agglomerate unter realen, unbeeinträchtigten Systembedingungen – also ohne zusätzliche Scherkräfte (Fließgrenze) oder Zentrifugalkräfte (OBC) – keinen messbaren Einfluss auf die strukturelle Integrität und Stabilität der Paste ausübt.

Das Ausbleiben einer sichtbaren Ölseparation bei allen fein vermahlenden Nougatpasten (V-fein, MZ-60, MT-40; MZ-10; MZ-30; MT-50; MT-60) steht im Einklang mit den höheren Werten der OBC, Fließgrenze sowie  $G'$  und  $G''$ . Dies bestätigt die erhöhte strukturelle Stabilität sowie die effektivere Ölimmobilisierung im Vergleich zu V-medium und V-grob.

#### 4.5.6 Zwischenfazit

In den Untersuchungen des Kapitels 4.5 wurde erstmalig der Einfluss der Vermahlungs- und Mischparameter auf die Ölmobilität in Nougatpasten untersucht, die sowohl im Labormaßstab als auch im Industriemaßstab hergestellt wurden. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf dem Einfluss und der Stabilität von Agglomeraten.

Agglomerate mit immobilisiertem Öl, wie sie in Haselnuss-Saccharose-Pasten nach der Vermahlung auf der Walze beobachtet wurden (Kapitel 4.4), traten ebenfalls in fein gewalzten Nougatpasten auf – sowohl unter Laborbedingungen als auch im industriellen Maßstab.

Es wurde ein deutlicher Einfluss der Vermahlung auf die Stabilität und Ölmobilität der Nougatpasten festgestellt. Bei höherer Mahlintensität nahm die Ölimmobilisierung und Stabilität zu: Die Pasten wiesen eine höhere Fließgrenze und OBC sowie erhöhte viskoelastische Moduli auf, zugleich verringerte sich die Ölseparation während der Lagerung.

In Kombination mit den Ergebnissen des vorangegangenen Kapitels 4.4 zu den Haselnussmuseen und Haselnuss-Saccharose-Pasten ergibt sich insgesamt das Bild zweier überlagerter Mechanismen, die gemeinsam zur Reduktion der Ölmobilität in Haselnuss-Saccharose- bzw. Nougatpasten beitragen: (1) der räumliche Einschluss von Öl in Agglomeraten und Zwickeln sowie (2) verstärkte Wechselwirkungen zwischen Öl und Feststoffoberfläche, die bei größeren spezifischen Oberflächen signifikanter werden.

Darüber hinaus zeigte sich eine ausgeprägte Schersensitivität der Agglomerate während des Mischens. Mit zunehmender MZ wurden die Agglomerate aufgelöst und das darin immobilisierte Öl freigesetzt, was sich in einer abnehmenden OBC und einer reduzierten Fließgrenze zeigte. Insgesamt wird damit deutlich, dass sowohl die Vermahlung als auch der Mischprozess wesentliche Stellgrößen für die Ölmobilität in Haselnusspasten darstellen.

In den Kapiteln 4.2 bis 4.5 standen die Wechselwirkungen von Ölen mit den darin dispergierten Feststoffpartikeln im Vordergrund. Viele Nusspasten enthalten kristallisierende Fette, die durch den Aufbau eines festen Fettkristallnetzwerks zur Stabilisierung der flüssigen TAG beitragen können. Im folgenden Kapitel 4.6 wird das Potenzial von Oleogelnetzwerken zur Reduktion der Ölmobilität in Nusspasten untersucht.

## **4.6 Immobilisierung von Öl im Kristallnetzwerk von Oleogelen**

Haselnussöl ist in Haselnusspasten der Hauptbestandteil der quasi-kontinuierlichen Öl- bzw. Fettphase. Es weist aufgrund seines hohen Gehalts an TAG mit ungesättigten Fettsäuren eine ausgeprägte Mobilität auf [7, 9, 37]. Zur Stabilisierung solcher ölreichen Systeme werden häufig (halb)feste Fette wie Kakaobutter oder Palmfett eingesetzt, die durch die Ausbildung eines dreidimensionalen Kristallnetzwerks flüssige Ölfractionen effektiv immobilisieren sollen. Der stabilisierende Effekt dieser Fette in Haselnusspasten ist gut belegt [8, 11, 18, 19], ihre Verwendung gilt jedoch aus gesundheitlicher und ökologischer Sicht als kritisch [209].

Ein alternativer Ansatz ist die Oleogelierung, bei der durch kleine Zusätze von Gelatoren ein strukturbildendes Netzwerk erzeugt wird, in dem das flüssige Öl eingebettet wird (Kapitel 2.4.2.1). Dieses Netzwerk beruht auf ähnlichen physikalisch-chemischen Prinzipien wie die Fettkristallisation, ermöglicht jedoch eine Strukturierung ungesättigter Öle ohne deren chemische Modifikation.

Vor diesem Hintergrund wurde angenommen, dass die Mobilität von Haselnussöl durch lipidische Strukturgeber wie MDG und Wachse beeinflusst wird. Daher wurde die Oleogelierung in diesem Kapitel als alternative Strategie zur Reduktion der Ölmobilität in Haselnusspasten untersucht. Der Neuheitswert liegt in der detaillierten Betrachtung der Ölmobilität in Oleogelnetzwerken auf unterschiedlichen Längenskalen und aus unterschiedlichen Perspektiven.

In Kapitel 4.6.1 wurden die Rohstoffe und in Kapitel 4.6.2 die daraus hergestellten Oleogele charakterisiert. In Kapitel 4.6.3 wird ein Zwischenfazit gezogen. Die Ergebnisse wurden in einer wissenschaftlichen Publikation veröffentlicht [121].

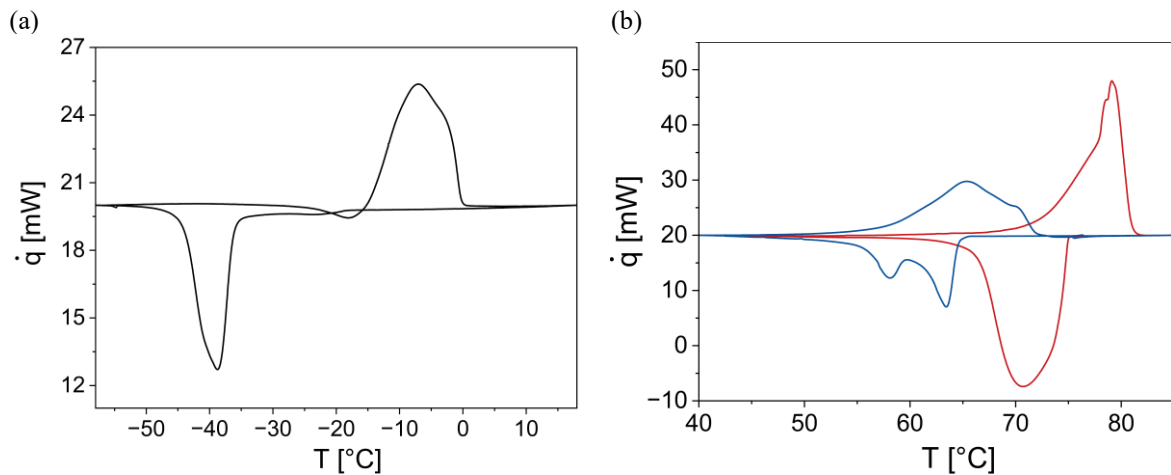
### 4.6.1 Charakterisierung der Rohstoffe

Das Fettsäureprofil des in den Oleogelen eingesetzten Haselnussöls (Nr. 2, **Tab. 5**) bestand überwiegend aus einfach ungesättigter Ölsäure (C18:1), gefolgt von mehrfach ungesättigter Linolsäure (C18:2) (**Tab. 10**). Die Säurezahl war mit  $0,29 \pm 0,03 \text{ mg} \cdot \text{KOH}^{-1}$  (**Tab. 11**) auf einem niedrigen Niveau [121].

Das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der Rohstoffe wurde mittels DSC gemessen (Kapitel 7.1.5). Der Schmelzbereich des Haselnussöls lag bei etwa  $-18^{\circ}\text{C}$  bis  $+5^{\circ}\text{C}$  mit einem Schmelzpeakmaximum ( $T_S$ ) bei  $-6,95 \pm 0,4^{\circ}\text{C}$  (**Abb. 37 a**). Das Schmelzprofil war asymmetrisch mit einer Schulter im Bereich von  $-5$  bis  $+3^{\circ}\text{C}$ . Der Kristallisationsbereich des Haselnussöls betrug  $-54$  bis  $-19^{\circ}\text{C}$ , wobei das Maximum des Kristallisationspeaks ( $T_K$ )  $-38,6 \pm 3,2^{\circ}\text{C}$  betrug [121].

Als Gelatoren wurden MDG und Sonnenblumensaatenwachs (SBSW) verwendet. MDG wies einen breiten Schmelzpeak mit Schulter ( $T_S = 64,5 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  und  $T_S = 70,8 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ ) auf (**Abb. 37 b**). Beim anschließenden Abkühlen zeigte MDG einen Doppelpack in der Kristallisationskurve mit  $T_K = 57,7 \pm 0,4^{\circ}\text{C}$  und  $T_K = 63,1 \pm 0,4^{\circ}\text{C}$ .

Das Schmelzen von SBSW begann bei deutlich höheren Temperaturen (**Abb. 37 b**);  $T_S$  betrug  $79,5 \pm 0,4^{\circ}\text{C}$ . Die Kristallisationskurve zeigte einen breiten Peak mit  $T_K = 71,4 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  [121].



**Abb. 37:** Schmelz- und Kristallisationskurven der Rohstoffe (a) Haselnussöl (—), sowie (b) MDG (—) und SBSW (—) gemessen mittels Dynamischer Differenzkalometrie (DSC) in Abhängigkeit von der Temperatur ( $T$ ) ( $n = 3$ ). Dargestellt ist der auf die Probenmasse normierte Wärmefluss ( $\dot{q}$ ) von je einer repräsentativen Messung, wobei endotherme Effekte nach oben verlaufen [121].

Der asymmetrische Schmelzpeak des Haselnussöls ist auf die Überlagerung mehrerer thermischer Übergänge verschiedener TAG, darunter OOO, OOP und OOL, zurückzuführen (Tab. 3) [3]. Die in MDG enthaltenen Fettsäuren mit unterschiedlichen Schmelz- und Kristallisationstemperaturen führen zu einem breiten Schmelzpeak und dem charakteristischen Doppelpack in der Kristallisationskurve (Abb. 37 b) [210]. Im Gegensatz dazu besteht SBSW überwiegend aus langkettigen Wachsester, was auf eine chemisch homogenere Zusammensetzung hinweist [211]. Der hohe Anteil dieser Wachsester erklärt die im Vergleich zu MDG deutlich höheren Schmelz- und Kristallisationstemperaturen von SBSW [121].

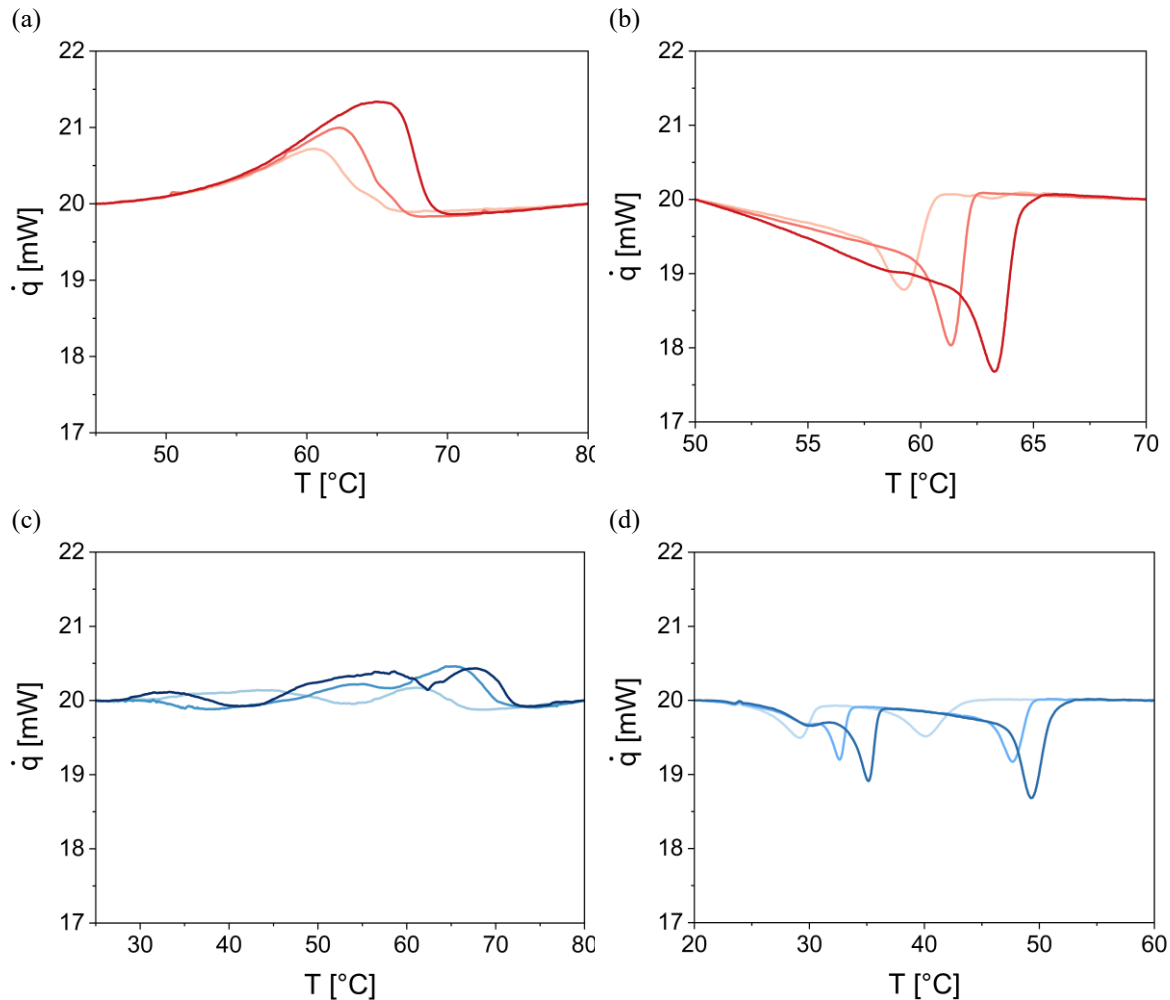
Das Verständnis der thermischen Eigenschaften von Haselnussöl und der eingesetzten Gelatoren bildet eine wesentliche Grundlage für die Interpretation der Strukturierung und Stabilität der daraus hergestellten Oleogele sowie für das Verständnis des Einflusses dieser Parameter auf die Ölmobilität in Abhängigkeit von der Temperatur.

#### 4.6.2 Charakterisierung der Oleogele

Die Oleogele wurden aus nativem Haselnussöl und 5, 7,5 und 10% (m/m) Gelator (MDG oder SBSW) hergestellt (Kapitel 3.2.5). Die Oleogele wurden hinsichtlich des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens (Kapitel 4.6.2.1), der Viskosität in Abhängigkeit von Scherrate und Temperatur (Kapitel 4.6.2.2) sowie der OBC und molekularen Diffusion (Kapitel 4.6.2.3) untersucht. Die angewandten Messmethoden ermöglichen eine indirekte Beurteilung der Mobilität des Haselnussöls innerhalb des Gelnetzwerks.

#### 4.6.2.1 Schmelz- und Kristallisationsverhalten der Oleogele

Oleogele mit SBSW zeigten jeweils einen einzelnen Schmelz- und Kristallisationspeak (Abb. 38 a, b). Die Oleogele mit MDG wiesen beim Schmelzen und Kristallisieren Mehrfachpeaks auf (Abb. 38 c, d). Die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen der Oleogele stiegen mit zunehmender Gelatorkonzentration in der Reihenfolge SBSW > MDG [121].



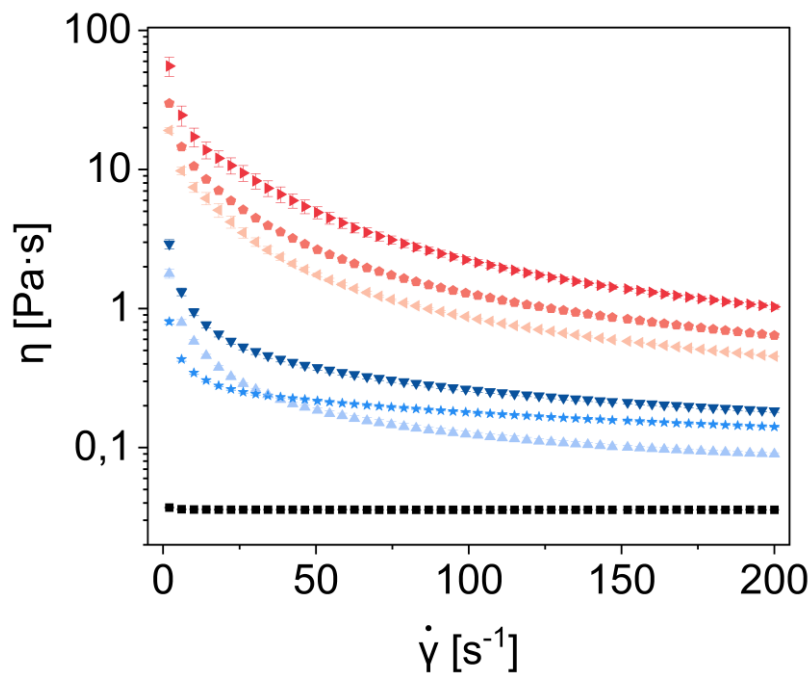
**Abb. 38:** (a, c) Schmelzkurven und (b, d) Kristallisationskurven von Oleogelen mit (a, b) SBSW (5,0% —, 7,5% —, 10,0% —) und (c, d) MDG (5,0% —, 7,5% —, 10,0% —) gemessen mittels DSC. Dargestellt ist der auf die Probenmasse normalisierte Wärmefluss ( $\dot{q}$ ) von je einer repräsentativen Messung ( $n = 3$ ), wobei endotherme Effekte nach oben verlaufen [121].

Die Mehrfachpeaks der MDG-Oleogele entsprechen den bereits in den Schmelz- und Kristallisationskurven des reinen Gelators (Abb. 37 b) beobachteten thermischen Übergängen [121]. Es kann angenommen werden, dass die Mobilität des Haselnussöls im Oleogelnetzwerk deutlich reduziert ist, solange die Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur des Gelnetzwerks liegt und dessen strukturelle Integrität erhalten bleibt.



#### 4.6.2.2 Rheologie der Oleogele

Die Fließkurven der Oleogele und des reinen Haselnussöls wurden mittels rotatorischer Rheologie bei 40°C gemessen (Kapitel 7.1.3.2). Reines Haselnussöl zeigte unabhängig von der Scherrate eine deutlich kleinere Viskosität als die Oleogele (**Abb. 39**). Die Viskosität der Oleogele nahm mit zunehmender Scherrate ab. Mit steigender Gelatorkonzentration nahm die Viskosität der Oleogele bei einer Scherrate  $\geq 50 \text{ s}^{-1}$  in der Reihenfolge SBSW > MDG zu [121].

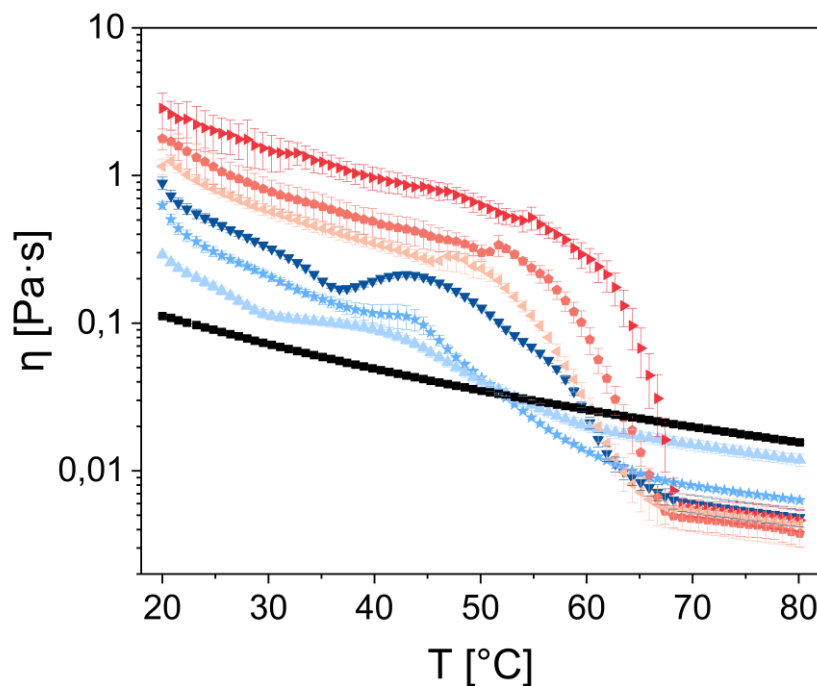


**Abb. 39:** Dynamische Viskosität als Funktion der Scherrate von Haselnussöl-basierten Oleogelen mit SBSW (5,0% ( $\blacktriangleleft$ ), 7,5% ( $\blacklozenge$ ), 10,0% ( $\blacktriangleright$ ) (m/m)) und MDG (5,0% ( $\blacktriangleleft$ ), 7,5% ( $\star$ ), 10,0% ( $\blacktriangledown$ ) (m/m)) im Vergleich zu reinem Haselnussöl ( $\blacksquare$ ) bei 40°C. Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) [121].

Das scherverdünnende Fließverhalten der Oleogele im Vergleich zum Newtonschen Verhalten des reinen Haselnussöls deutet auf die Ausbildung eines strukturierten Netzwerks in den Oleogelen hin, das unter Scherbelastung teilweise destabilisiert oder zerstört wird. Die im Vergleich zu den MDG-Oleogelen deutlich höheren Viskositäten der SBSW-Oleogele weisen auf ein dichteres und mechanisch stabileres Kristallnetzwerk hin. Dies impliziert einen effektiveren räumlichen Einschluss des Öls auf makroskopischer Ebene in den SBSW-basierten Systemen [121]. Bei der Interpretation der Ergebnisse muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Oleogele aufgrund der Scherkräfte während der Messung nicht im ursprünglichen Zustand gemessen wurden.

Die temperaturabhängige Viskosität der Oleogele und des reinen Haselnussöls wurde bei konstanter Scherrate im Temperaturbereich 20-80°C gemessen (Kapitel 7.1.3.2). Mit steigender Temperatur änderte sich die Viskosität der untersuchten Oleogele kontinuierlich (**Abb. 40**). Das Oleogel mit einem MDG-Anteil von 10% (m/m) wies im Temperaturbereich zwischen 37 und 43°C einen deutlichen Anstieg der Viskosität auf. Bei kleineren Konzentrationen des Gelators nahm die Viskosität weniger deutlich ab – im Bereich von 40-44°C bei 7,5% (m/m) MDG und zwischen 30 und 39°C bei 5% (m/m) MDG.

Ein vergleichbares Verhalten wurde auch bei den SBSW-Oleogelen festgestellt: Ein Viskositätsanstieg trat bei 10% (m/m) SBSW zwischen 54 und 55°C, bei 7,5% (m/m) SBSW zwischen 50 und 52°C sowie bei 5% (m/m) SBSW zwischen 45 und 47°C auf. Bei Temperaturen > 67°C zeigte das reine Haselnussöl höhere Viskositäten als alle untersuchten Oleogele.



**Abb. 40:** Temperaturabhängige Viskosität von Oleogelen mit SBSW (5,0% (◀), 7,5% (◈), 10,0% (▶) (m/m)) und MDG (5,0% (▲), 7,5% (★), 10,0% (▼) (m/m)) im Vergleich zu reinem Haselnussöl (■) bei konstanter Scherrate ( $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ ). Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ).

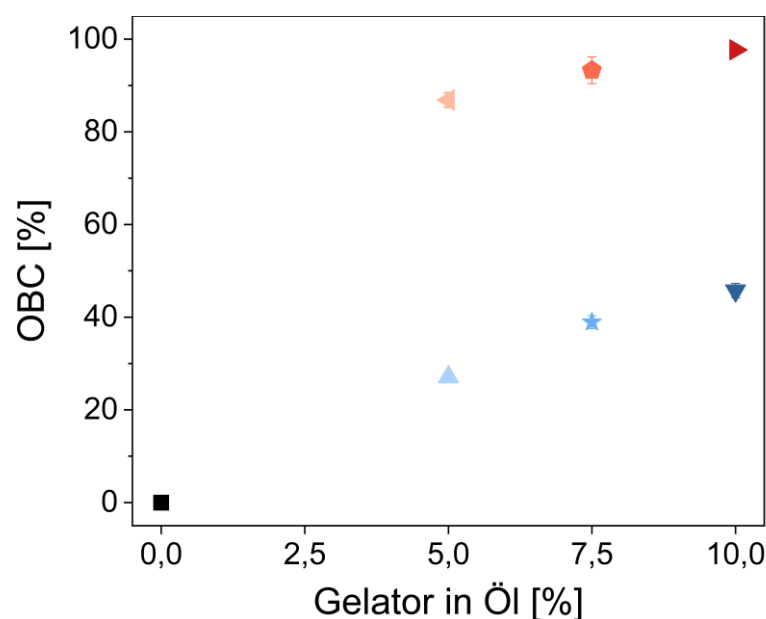
Die ab etwa 67°C deutlich reduzierte Viskosität der Oleogele kann dem vollständigen Zusammenbruch des Gelnetzwerks zugeschrieben werden und korreliert mit den zuvor bestimmten Schmelzbereichen der Oleogele (**Abb. 38 a, c**). Die kleinere Viskosität sämtlicher Oleogele im Vergleich zum reinen Haselnussöl > 67°C ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass SBSW und MDG nach dem Schmelzen als niedermolekulare, niedrigviskose Komponenten im Öl vorliegen und dessen Fließverhalten dadurch verdünnend beeinflussen

[121]. Der beobachtete Anstieg der Viskosität bzw. die bei kleineren Gelatorkonzentrationen flacher verlaufende Abnahme der Viskosität unmittelbar vor dem Schmelzbereich könnte auf eine kurzfristige strukturelle Reorganisation des Gelatornetzwerks zurückführen sein, wie sie bei kristallbasierten Oleogelen häufig auftritt [121, 212].

Insgesamt bestätigen die rheologischen Ergebnisse die Ausbildung eines Netzwerks, das das Haselnussöl strukturiert. Diese Strukturierung ist konzentrationsabhängig und zeigt sich bei SBSW deutlicher als bei MDG. Sie bleibt bis zum thermisch bedingten Kollaps des Netzwerkes bestehen [121].

#### 4.6.2.3 Ölbindekapazität der Oleogele

Die OBC der Oleogele wurde mittels Zentrifugation bei 40°C gemessen (Kapitel 7.1.4.3). Die OBC nahm mit steigender Gelatorkonzentration zu und war bei allen untersuchten Konzentrationen für SBSW-Oleogele höher als für MDG-Oleogele (**Abb. 41**) [121].



**Abb. 41:** OBC der Oleogele mit SBSW (5,0% (◀), 7,5% (◈), 10,0% (▶) (m/m)) und MDG (5,0% (▲), 7,5% (★), 10,0% (▼) (m/m)) im Vergleich zu Haselnussöl (■) bei 40°C bei steigender Gelatorkonzentration. Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) [121].

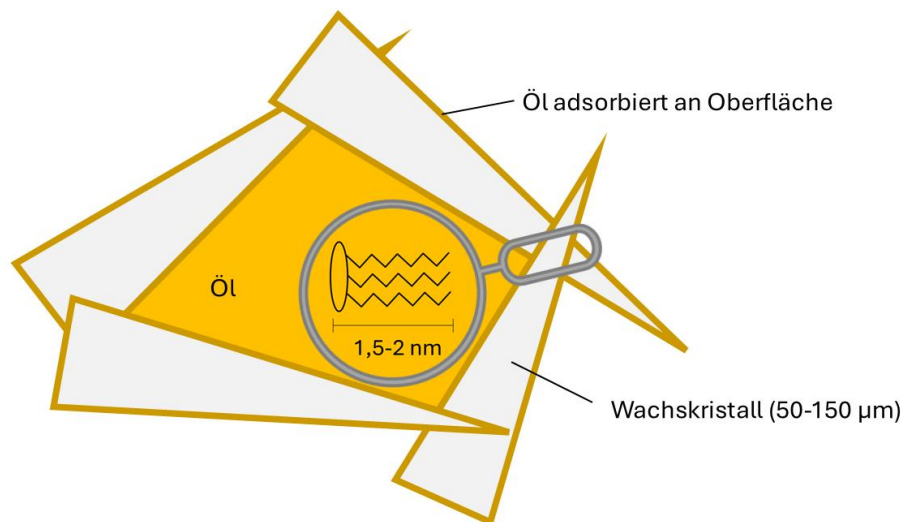
Die deutlich größere OBC der SBSW-Oleogele im Vergleich zu den MDG-Oleogelen zeigt, dass bereits kleine Mengen SBSW ausreichen, um ein stabiles Netzwerk auszubilden, in dem Öl wirksam immobilisiert wird [121]. Dies ist auf mehrere Faktoren zurückzuführen. Zum einen bildet SBSW feine, nadelförmige Kristallstrukturen, die das Haselnussöl möglicherweise effektiver einschließen als die rosettenartigen Strukturen der MDG-Kristalle [116, 213]. Zum

anderen liegt der Schmelzbereich von SBSW höher als der von MDG (**Abb. 38 a, c**). Die MDG-Oleogele beginnen bei der Messtemperatur der OBC-Methode (40°C) bereits zu schmelzen, was deren strukturelle Stabilität reduziert [121].

Zu berücksichtigen ist, dass die Zentrifugationsmethode lediglich einen indirekten Hinweis auf die Ölmobilität liefert, da sie die Stabilität des Systems unter äußerer Belastung beschreibt und die Proben dabei nicht im ursprünglichen Zustand verbleiben. In Verbindung mit den rheologischen Ergebnissen ergibt sich dennoch ein konsistentes Gesamtbild, das die reduzierte Mobilität des Haselnussöls in den Oleogelen auf makroskopischer Ebene bestätigt – besonders ausgeprägt bei Verwendung von SBSW als Gelator [121].

Im Gegensatz zur OBC-Methode und zur Rheologie, bei denen die Struktur der Oleogele aufgrund von Zentrifugal- bzw. Scherkräften verändert wird, erlauben PFG-NMR-Diffusionsmessungen Aussagen über die Ölmobilität im unveränderten, strukturell intakten System auf molekularer Längenskala. Diese wurden von L. Trapp (KIT, Karlsruhe) bei 25°C durchgeführt (Details in [121]). Die NMR-Daten zeigten eine gehemmte molekulare Diffusion der Ölmoleküle in den Oleogelen im Vergleich zum reinen Haselnussöl, insbesondere in Oleogelen mit SBSW. Die Diffusion wurde mit zunehmender Gelatorkonzentration weiter verlangsamt und steht im Einklang mit den OBC- und Rheologiemessungen [121].

Bei der Interpretation der Ergebnisse sind jedoch die Längenskalen der Gelatorkristalle (ca. 50-150 µm) [116, 213] und der deutlich kleineren TAG (ca. 1,5-2 nm) [124, 129, 130] zu berücksichtigen (**Abb. 42**). Daraus folgt zum einen, dass das kristalline Gelnetzwerk vor allem als geometrisches Hindernis wirkt und die Diffusion des Öls auf mesoskopischer Ebene einschränkt, ohne jedoch die molekulare Mobilität des Öls vollständig zu unterbinden. Zum anderen absorbieren TAG fluktuierend an der lipophilen Gelatoroberfläche; ihre thermische Energie ist im Vergleich zur Adsorptionsenergie ausreichend groß, um wiederholtes Lösen und Anlagern zu ermöglichen. Durch wiederholte Adsorptions- und Koaleszenzprozesse können sich mehrere, teilweise geordnete Schichten aus Ölmolekülen bilden, die an der Partikeloberfläche immobilisiert sind [133–135].



**Abb. 42:** Schematische Darstellung der skalenabhängigen Reduzierung der Ölmobilität in Oleogelen. Die Gelatorkristalle wirken auf mesoskopischer Ebene als geometrisches Hindernis, wodurch die molekulare Diffusion des Öls begrenzt, jedoch nicht vollständig unterbunden wird. Zusätzlich verringert die Adsorption der TAG an die lipophilen Oberflächen der Gelatorkristalle die molekulare Ölmobilität.

### 4.6.3 Zwischenfazit

Die Untersuchungen in diesem Kapitel basierten auf der Annahme, dass die Mobilität von Haselnussöl durch lipidische Strukturgeber wie MDG und Wachse beeinflusst wird. Die haselnussölbasierten Oleogele zeigten mit steigender Gelatorkonzentration auf makroskopischer Ebene eine größere OBC und höhere Viskosität und auf molekularer Ebene eine deutlichere Hinderung der Diffusion des Öls, insbesondere in SBSW-Oleogelen [121].

Aufgrund der Größenunterschiede zwischen den Gelatorkristallen und den deutlich kleineren TAG, kann auf molekularer Ebene nicht von einer vollständigen Immobilisierung des Öls gesprochen werden. Vielmehr handelt es sich um eine Einschränkung der Öldiffusion, die einerseits durch die Gelatorkristalle als physische Barriere und andererseits durch die Adsorption der Ölmoleküle an deren Oberflächen verursacht wird [121]. Somit wurde erstmals gezeigt, wie die Ölmobilität von Haselnussöl innerhalb des Gelatornetzwerks auf verschiedenen Längenskalen beeinflusst wird und zugleich ein tiefergehendes Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen gewonnen.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Oleogelierung eine wirksame Methode darstellt, um die Mobilität von Haselnussöl – bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Oleogele – zu reduzieren. Sie eröffnet damit grundsätzlich das Potenzial, die Ölmobilität in Haselnusspasten durch das Zusammenspiel aus struktureller Barrierebildung und Adsorption an lipophilen Gelatoroberflächen gezielt zu verringern.

In der praktischen Anwendung bestehen jedoch Einschränkungen: SBSW darf gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 über Lebensmittelzusatzstoffe derzeit nur als Überzugsmittel verwendet werden [214]. Zudem zeigten die Oleogele eine ausgeprägte Schersensitivität, wodurch sie bei mechanischer Belastung, etwa beim Mischen, ihre Struktur verlieren würden. Darüber hinaus kann das Funktionsprinzip der Oleogelierung in Systemen mit dispergierten Partikeln – wie es bei Nusspasten der Fall ist – grundsätzlich von dem in reinen Ölen abweichen. In solchen Systemen entstehen zusätzliche geometrische Einschränkungen, Wechselwirkungen zwischen Partikeln, Ölen und Gelatoren, die sowohl die Netzwerkbildung als auch die Ölimmobilisierung maßgeblich beeinflussen werden. Um diese Mechanismen besser zu verstehen, sind weiterführende Untersuchungen erforderlich, die gezielt diese Faktoren und Wechselwirkungen zwischen den dispergierten Feststoffen und den Gelatorstrukturen analysieren.

## 5 Schlussfolgerung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss von Inhaltsstoffen und Prozessschritten auf die Ölmobilität in Haselnusspasten zu untersuchen. Die zugrunde liegenden Mechanismen wurden hierzu anhand systematisch aufgebauter Modell- und Realsysteme mit zunehmender Komplexität untersucht.

Die Ölmobilität wird wesentlich durch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Inhaltsstoffe beeinflusst. Reine Öle zeigten die erwartete inverse Korrelation der Viskosität mit den molekularen Diffusionskoeffizienten. Daraus lässt sich ableiten, dass mit abnehmender Viskosität die molekulare Mobilität der Ölmoleküle zunimmt.

In Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen wird die Ölmobilität in entscheidendem Maße durch die Partikelmorphologie, darunter Größe, Form und spezifische Oberfläche, als auch durch die Hydrophobizität der Partikeloberfläche beeinflusst. Der Vergleich typischer in Nusspasten enthaltener Feststoffe zeigt, dass walzengetrocknetes Vollmilchpulver aufgrund der lipophilen Oberfläche und der großen, plättchenförmigen Partikel mehr Öl immobilisierte als sprühgetrocknetes Vollmilchpulver, entfettetes Kakaopulver und Saccharose. Hierbei könnten sowohl molekulare Wechselwirkungen als auch mechanische Effekte eine Rolle spielen. Jedoch sind quantitative Aussagen wegen der Vielfalt an möglichen Einflussfaktoren kaum möglich.

Als Konsequenz wurden vereinfachte Saccharose-Öl-Dispersionen untersucht, um den Einfluss der Partikelmorphologie isoliert betrachten zu können und die Wechselwirkungsebene auf der molekularen Längenskala konstant zu halten. Systeme mit Puderzucker oder Zuckerwatte zeigten auf makroskopischer Ebene eine deutlich ausgeprägtere Ölimmobilisierung als solche mit Kristallzucker. Ursache hierfür ist der effektivere Einschluss des Öls in den Hohlräumen der faserartigen Zuckerwatte und der agglomerierten Puderzuckerpartikel im Vergleich zu den kantigen und wenig vernetzten Kristallzuckerkörnern. Auf molekularer Längenskala hingegen ist die Diffusion des Öls in Zuckerwatte am wenigsten eingeschränkt, da es in den weitläufigen, offenen Hohlräumen vergleichsweise frei diffundieren konnte. Dieses Ergebnis verdeutlicht die Bedeutung der betrachteten Längenskala bei der Interpretation der Ölmobilität. Da Saccharose weder hydrophobe Oberflächenbereiche noch innere Porosität aufweist, erfolgt die Ölimmobilisierung hier überwiegend durch den räumlichen Einschluss in Agglomeraten oder interpartikulären Hohlräumen.

Die Ergebnisse an unterschiedlichen Ölen zeigen eine weitere Dimension auf: die Interaktionen von Feststoffpartikeln mit niedrig-viskosen Ölen. Dieses Verhalten wurde in Feststoff-Öl-Dispersionen und Saccharose-Öl-Dispersionen festgestellt und deutet darauf hin, dass Öle mit kleinerer Viskosität leichter in Partikelzwischenräume penetrieren und dort zurückgehalten werden.

Neben dem Einfluss der Inhaltsstoffe wird die Ölmobilität in Nusspasten zudem wesentlich durch die Prozessparameter beeinflusst. Bei der Feinvermahlung von Haselnuss-Saccharose-Pasten und Nougatpasten auf dem Walzwerk bildeten sich Agglomerate, in deren Innerem Öl räumlich eingeschlossen war. Diese Strukturen konnten lichtmikroskopisch direkt beobachtet werden und unabhängig mittels PFG-NMR charakterisiert werden. Auf makroskopischer Ebene bestätigten sich die Befunde: Fein vermahlene Pasten wiesen eine höhere Stabilität und kleinere Ölmobilität auf. Grob vermahlene Systeme, hergestellt mit Kutter, Schlagmessermühle oder Thermomix, zeigten hingegen keine Agglomerate und eine entsprechend größere Ölmobilität.

Bei reinen Haselnussmuseen ohne Saccharose trat ein entgegengesetzter Effekt auf: Größere Partikel infolge der Kuttervermahlung führten zu einer kleinen Ölmobilität auf makroskopischer Längenskala, da weniger Oleosome zerstört wurden. Unabhängig von der Mahltechnologie konnten in diesen Systemen keine Agglomerate nachgewiesen werden. Die Agglomeratbildung wird also nicht allein durch die Art und Intensität der Vermahlung, sondern auch durch die stoffliche Zusammensetzung des Systems bestimmt.

Der Mischprozess wirkte sich destabilisierend auf die Agglomerate aus: Mit zunehmender Mischzeit wurden diese Strukturen aufgelöst und das zuvor eingeschlossene Öl freigesetzt, was sich in einer Abnahme der Fließgrenze und Ölbindekapazität widerspiegelte.

Es wird deutlich, dass die Reduktion der Ölmobilität in fein gewalzten Haselnuss-Saccharose- und Nougatpasten neben der stofflichen Zusammensetzung auf einem Zusammenspiel mehrerer Größen, darunter Parameter mechanischer Prozesse wie Zerkleinern, Walzen und Mischen, beruht. Einerseits wird Öl in Agglomeraten eingeschlossen, andererseits führt die bei kleineren Partikeln größere spezifische Oberfläche zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen Öl und Partikeloberflächen sowie zu einer Reduktion freier Hohlraumvolumina.

Oleogele stellen hinsichtlich der Stabilisierung von ölreichen Nusspasten eine vielversprechende Alternative zu gesättigten Fetten dar. Der Einsatz von 5-10% (m/m) Gelator führte bei Raumtemperatur zu strukturierten Oleogelen, die Haselnussöl im Kristallnetzwerk



teilweise immobilisierten. Aufgrund der unterschiedlichen Dimensionen der großen Gelatorkristalle und der deutlich kleineren TAG werden die Ölmoleküle zwar in ihrer Mobilität geometrisch gehindert, aber nicht vollständig immobilisiert. Zudem wird die Mobilität durch die Adsorption von TAG an die lipophile Gelatoroberfläche reduziert.

Zukünftige Untersuchungen sollten die in dieser Arbeit aufgezeigten Zusammenhänge weiter vertiefen. So besteht für Oleogelsysteme mit dispergierten Partikeln – wie Nusspasten – weiterer Forschungsbedarf, da das zugrunde liegende Gelierungsprinzip von dem in reinen Ölen abweichen dürfte. Zusätzliche Wechselwirkungen zwischen Partikeln, Ölen und Gelatoren könnten die Netzwerkbildung und Ölimmobilisierung maßgeblich beeinflussen. Darüber hinaus sollte der Einfluss des Zustands der Haselnussproteine (nativ oder denaturiert) auf die Protein-Öl-Wechselwirkungen untersucht werden.

Für die industrielle Praxis ergeben sich aus den gewonnenen Ergebnissen konkrete Ansatzpunkte zur Optimierung von Herstellungsprozessen. Optimierte, auf die Rohstoffe abgestimmte Vermahlung und Mischintensität sowie die Auswahl passender Feststofffraktionen ermöglichen es, die strukturelle Stabilität ölreicher Pasten zu verbessern, ohne auf gehärtete oder gesättigte Fette zurückgreifen zu müssen. In Kombination mit Verfahren der Oleogelierung eröffnen sich darüber hinaus neue Perspektiven für die Entwicklung palmölfreier, strukturstabiler Produkte. Abschließend lässt sich festhalten, dass die Ölmobilität in Haselnusspasten das Ergebnis eines vielschichtigen Zusammenspiels aus Materialeigenschaften, Mikrostruktur und Prozessführung ist.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] Aydemir, O., Beşir, A., Aden, H. M. (2021). Textural and rheological characteristics of cocoa hazelnut cream partially substituted with glucose syrup, *European Food Science and Engineering* 2, 13–17.
- [2] Principato, L., Carullo, D., Duserm G., Bassani, A., Dordoni, R., Spigno, G. (2022). Rheological and tribological characterization of different commercial hazelnut-based spreads, *Journal of Texture Studies* 53, 196–208. DOI: 10.1111/jtxs.12655.
- [3] Kıralan, S., Yorulmaz, A., Şimşek, A., Tekin, A. (2015). Classification of Turkish hazelnut oils based on their triacylglycerol structures by chemometric analysis, *European Food Research and Technology* 240, 679–688. DOI: 10.1007/s00217-014-2371-0.
- [4] Ziegleder, G. (2017). Flavour development in cocoa and chocolate, in: S. T. Beckett, M. S. Fowler, G. R. Ziegler (Hrsg.), *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, 5. Auflage, John Wiley & Sons, Oxford, 185–209.
- [5] Ampofo, J., Grilo, F. S., Langstaff, S., Wang, S. C. (2022). Oxidative stability of walnut kernel and oil: chemical compositions and sensory aroma compounds, *Foods* 11, 3151. DOI: 10.3390/foods11193151.
- [6] Shakerardekani, A., Karim, R., Ghazali, H. M., Chin, N. L. (2013). Textural, rheological and sensory properties and oxidative stability of nut spreads: A review, *International Journal of Molecular Sciences* 14, 4223–4241. DOI: 10.3390/ijms14024223.
- [7] Cikrikci, S., Oztop, M. H. (2018). Oil migration in hazelnut paste/chocolate systems using magnetic resonance imaging, *Journal of Food Measurement and Characterization* 12, 1460–1472. DOI: 10.1007/s11694-018-9761-0.
- [8] Hubbes, S. S., Braun, A., Foerst, P. (2020). Crystallization kinetics and mechanical properties of nougat creme model fats, *Food Biophysics* 15, 1–15. DOI: 10.1007/s11483-019-09596-w.
- [9] Pajin, B., Karlović, Đ., Omorjan, R., Sovilj, V., Antić, D. (2007). Influence of filling fat type on praline products with nougat filling, *European Journal of Lipid Science and Technology* 109, 1203–1207. DOI: 10.1002/ejlt.200700044.

- [10] Berk, B., Cosar, S., Mazı, B. G., Oztop, M. H. (2024). Textural, rheological, melting properties, particle size distribution, and NMR relaxometry of cocoa hazelnut spread with inulin-stevia addition as sugar replacer, *Journal of Texture Studies* 55, e12834. DOI: 10.1111/jtxs.12834.
- [11] Hubbes, S. S., Braun, A., Foerst, P. (2020). Sugar particles and their role in crystallization kinetics and structural properties in fats used for nougat creme production, *Journal of Food Engineering* 287, 110130. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2020.110130.
- [12] Böhme, B., Bickhardt, A., Rohm, H. (2021). Pre-crystallization of nougat by seeding with cocoa butter crystals enhances the bloom stability of nougat pralines, *Foods* 10, 1056. DOI: 10.3390/foods10051056.
- [13] Argudo, A., Zhou, L., Rousseau, D. (2022). Sugar-sugar interactions in oil suspensions containing surfactants and effects on macroscopic phenomena, *Food Research International* 157. DOI: 10.1016/j.foodres.2022.111217.
- [14] Babin, H., Dickinson, E., Chisholm, H., Beckett, S. (2005). Interactions in dispersions of sugar particles in food oils: influence of emulsifier, *Food Hydrocolloids* 19, 513–520. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2004.10.016.
- [15] Icyer, N. C., Ozmen, D., Sener, D., Kokyar, N., Toker, O. S. (2024). Structural and sensory impact of various emulsifiers in cocoa hazelnut spread formulations, *Journal of Food Science* 89, 6590–6600. DOI: 10.1111/1750-3841.17343.
- [16] Middendorf, D. (2015). Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Emulgatoren an Saccharosepartikeloberflächen in kakaobutterbasierten Suspensionen, Dissertation, Braunschweig.
- [17] Middendorf, D., Bindrich, U., Mischnick, P., Franke, K., Heinz, V. (2018). AFM-based local thermal analysis is a suitable tool to characterize the impact of different grinding techniques on sucrose surface properties, *Journal of Food Engineering* 235, 50–58. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2018.04.021.
- [18] Maleky, F., Marangoni, A. (2011). Nanoscale effects on oil migration through triacylglycerol polycrystalline colloidal networks, *Soft Matter* 7, 6012–6024. DOI: 10.1039/C1SM05154G.

- [19] Maleky, F., McCarthy, K. L., McCarthy, M. J., Marangoni, A. G. (2012). Effect of cocoa butter structure on oil migration, *Journal of Food Science* 77, E74–E89. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2011.02575.x.
- [20] BMLEH (2021). Leitsätze für Ölsamen, daraus hergestellte Massen und weitere Süßwaren: Neufassung vom 04.11.2021, 16–20. Online verfügbar unter: [https://www.bmleh.de/SharedDocs/Downloads/DE/\\_Ernaehrung/Lebensmittel-Kennzeichnung/LeitsaetzeOelsamen.html](https://www.bmleh.de/SharedDocs/Downloads/DE/_Ernaehrung/Lebensmittel-Kennzeichnung/LeitsaetzeOelsamen.html).
- [21] Jonge, N., Kaszab, T., Badak-Kerti, K. (2023). Physical properties of different nut butters, *Progress in Agricultural Engineering Sciences* 19, 77–86. DOI: 10.1556/446.2023.00085.
- [22] Rektorisova, M., Tomaniova, M., Hajslova, J. (2022). Nut and seed butters: lipid component quality and its changes during storage, *European Food Research and Technology* 248, 2531–2538. DOI: 10.1007/s00217-022-04067-y.
- [23] Colgrave, M. L. (2017). *Proteomics in Food Science: From Farm to Fork*, 1. Auflage, Academic Press, Cambridge.
- [24] Nikiforidis, C. V. (2019). Structure and functions of oleosomes (oil bodies), *Advances in Colloid and Interface Science* 274, 102039. DOI: 10.1016/j.cis.2019.102039.
- [25] Erinç, H., Taştanoğlu, F. B. (2024). Utilisation of hazelnut-derived oleosomes in liquid margarine formulation: An investigation into stability and functional enhancement, *Acta Alimentaria* 53, 127–138. DOI: 10.1556/066.2023.00277.
- [26] Perren, R., Escher, F. E. (2013). Impact of roasting on nut quality, in: L. J. Harris (Hrsg.), *Improving the safety and quality of nuts*, 1. Auflage, Woodhead Publishing, Oxford, 173–197.
- [27] Köksal, A. İ., Artik, N., Şimşek, A., Güneş, N. (2006). Nutrient composition of hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties cultivated in Turkey, *Food Chemistry* 99, 509–515. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.08.013.
- [28] Matin, A., Brandić, I., Gubor, M., Pezo, L., Krička, T., Matin, B., Jurišić, V., Antonović, A. (2024). Effect of conduction drying on nutrient and fatty acid profiles: a comparative analysis of hazelnuts and walnuts, *Frontiers in Sustainable Food Systems* 8, 1–12. DOI: 10.3389/fsufs.2024.1351309.

- [29] Alasalvar, C., Amaral, J. S., Shahidi, F. (2006). Functional lipid characteristics of Turkish Tombul hazelnut (*Corylus avellana* L.), *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 10177–10183. DOI: 10.1021/jf061702w.
- [30] Pfeil, J. A., Zhao, Y., McGorin, R. J. (2024). Chemical composition, phytochemical content, and antioxidant activity of hazelnut (*Corylus avellana* L.) skins from Oregon, *LWT-Food Science and Technology* 201, 116204. DOI: 10.1016/j.lwt.2024.116204.
- [31] Oliveira, I., Sousa, A., Morais, J. S., Ferreira, I. C. F. R., Bento, A. (2008). Estevinho, L., Pereira, J. A., Chemical composition, and antioxidant and antimicrobial activities of three hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars, *Food and Chemical Toxicology* 46, 1801–1807. DOI: 10.1016/j.fct.2008.01.026.
- [32] Ačkurt, F. (1999). Effects of geographical origin and variety on vitamin and mineral composition of hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties cultivated in Turkey, *Food Chemistry* 65, 309–313. DOI: 10.1016/s0308-8146(98)00201-5.
- [33] Savage, G. P., McNeil, D. L. 49 (1998). Chemical composition of hazelnuts (*Corylus avellana* L.) grown in New Zealand, *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 49, 199–203. DOI: 10.3109/09637489809086412.
- [34] Sun, J., Feng, X., Lyu, C., Zhou, S., Liu, Z. (2022). Effects of different processing methods on the lipid composition of hazelnut oil: A lipidomics analysis, *Food Science and Human Wellness* 11, 427–435. DOI: 10.1016/j.fshw.2021.11.024.
- [35] Amaral, J. S., Casal, S., Seabra, R. M., Oliveira, B. P. P. (2006). Effects of roasting on hazelnut lipids, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 1315–1321. DOI: 10.1021/jf052287v.
- [36] Bernardo-Gil, M. G., Grenha, J., Santos, J., Cardoso, P. (2002). Supercritical fluid extraction and characterisation of oil from hazelnut, *European Journal of Lipid Science and Technology* 104, 402–409. DOI: 10.1002/1438-9312(200207)104:7<402:AID-EJLT402>3.0.CO;2-N.
- [37] Trapp, L., Karschin, N., Godejohann, M., Schacht, H., Nirschl, H., Guthausen, G. (2024). Chemical composition of fat bloom on chocolate products determined by combining NMR and HPLC–MS, *Molecules* 29, 3024. DOI: 10.3390/molecules29133024.

- [38] Tan, C. P., Che Man, Y. B. (2000). Differential scanning calorimetric analysis of edible oils: Comparison of thermal properties and chemical composition, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77, 143–155. DOI: 10.1007/s11746-000-0024-6.
- [39] Thomas, A., Matthäus, B., Fiebig, H.-J. (2015). Fats and fatty oils, 5. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [40] Trapp, L., Schacht, H., Nirschl, H., Guthausen, G. (2025). Oleosomes in almonds and hazelnuts: structural investigations by NMR, *Frontiers in Physics* 13, 1494052. DOI: 10.3389/fphy.2025.1494052.
- [41] Alamprese, C., Ratti, S., Rossi, M. (2009). Effects of roasting conditions on hazelnut characteristics in a two-step process, *Journal of Food Engineering* 95, 272–279. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2009.05.001.
- [42] Saklar, S., Urgan, S., Katnas, S. (2003). Microstructural changes in hazelnuts during roasting, *Food Research International* 36, 19–23. DOI: 10.1016/S0963-9969(02)00103-5.
- [43] Beyer, K., Grishina, G., Bardina, L., Grishin, A., Sampson, H. A. (2002). Identification of an 11S globulin as a major hazelnut food allergen in hazelnut-induced systemic reactions, *Journal of Allergy and Clinical Immunology* 110, 517–523. DOI: 10.1067/mai.2002.127434.
- [44] Korte, R., Happe, J., Brümmer, I., Brockmeyer, J. (2017). Structural characterization of the allergenic 2S albumin Cor a 14: comparing proteoform patterns across hazelnut cultivars, *Journal of Proteome Research* 16, 988–998. DOI: 10.1021/acs.jproteome.6b00924.
- [45] Da Matos, J. S., Costa, J. E. G., Krichană, Debora R. G. C., Azevedo, P. Z., Nascimento, A. L. A. A., Stringheta, P. C., Martins, E., Campelo, P. H. (2024). Nut Proteins as Plant-Based Ingredients: Emerging Ingredients for the Food Industry, *Processes* 12, 1742. DOI: 10.3390/pr12081742.
- [46] Nebbia, S., Lamberti, C., Cirrincione, S., Acquadro, A., Abbà, S., Ciuffo, M., Giuffrida, M. G. (2021). Oleosin Cor a 15 is a novel allergen for Italian hazelnut allergic children, *Pediatric Allergy and Immunology* 32, 1743–1755. DOI: 10.1111/pai.13579.
- [47] Shewry, P. R., Casey, R., Seed Proteins, 1. Auflage, Springer, Dordrecht, 1999.

- [48] Zhou, B., Tobin, J. T., Drusch, S., Hogan, S. A. (2021). Dynamic adsorption and interfacial rheology of whey protein isolate at oil-water interfaces: Effects of protein concentration, pH and heat treatment, *Food Hydrocolloids* 116, 106640. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2021.106640.
- [49] Li, C., Tian, Y., Liu, C., Dou, Z., Diao, J. (2023). Effects of heat treatment on the structural and functional properties of *Phaseolus vulgaris* L. protein, *Foods*, 2869. DOI: 10.3390/foods12152869.
- [50] Tunçil, Y. E. (2020). Dietary fibre profiles of Turkish Tombul hazelnut (*Corylus avellana* L.) and hazelnut skin, *Food Chemistry* 316, 126338. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126338.
- [51] Costantini, L., Frangipane, M. T., Molinari, R., Garzoli, S., Massantini, R., Merendino, N. (2023). Hazelnut skin waste as a functional ingredient to nutritionally improve a classic shortbread cookie recipe, *Foods* 12, 2774. DOI: 10.3390/foods12142774.
- [52] Bai, L., Lv, S., Xiang, W., Huan, S., McClements, D. J., Rojas, O. J. (2019). Oil-in-water Pickering emulsions via microfluidization with cellulose nanocrystals: 1. Formation and stability, *Food Hydrocolloids* 96, 699–708. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2019.04.038.
- [53] Dickinson, E. (2003). Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems, *Food Hydrocolloids* 17, 25–39. DOI: 10.1016/s0268-005x(01)00120-5.
- [54] Said, N. S., Olawuyi, I. F., Lee, W. Y. (2023). Pectin Hydrogels: Gel-forming behaviors, mechanisms, and food applications, *Gels* 9, 732. DOI: 10.3390/gels9090732.
- [55] Mandalari, G., Parker, M. L., Grundy, M. M. L., Grassby, T., Smeriglio, A., Bisignano, C., Wilde, P. J. (2018). Understanding the effect of particle size and processing on almond lipid bioaccessibility through microstructural analysis: From mastication to faecal collection, *Nutrients* 10, 213. DOI: 10.3390/nu10020213.
- [56] Schacht, H., Trapp, L., Föste, M., Rothkopf, I., Guthausen, G. (2025). Oil mobility in sucrose-in-oil dispersions as a function of particle morphology and BET surface, *Food Research International* 203, 115797. DOI: 10.1016/j.foodres.2025.115797.
- [57] Aryana, K., Resurreccion, A., Chinnan, M. S., Beuchat, L. R. (2003). Functionality of palm oil as a stabilizer in peanut butter, *Journal of Food Science* 68, 1301–1307. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2003.tb09643.x.

- [58] Mancini, A., Imperlini, E., Nigro, E., Montagnese, C., Daniele, A., Orrù, S., Buono, P. (2015). Biological and nutritional properties of palm oil and palmitic acid: effects on health, *Molecules* 20, 17339–17361. DOI: 10.3390/molecules200917339.
- [59] Gao, Z., Zhu, Y., Jin, J., Jin, Q., Wang, X. (2023). Chemical-physical properties of red palm oils and their application in the manufacture of aerated emulsions with improved whipping capabilities, *Foods* 12, 3933. DOI: 10.3390/foods12213933.
- [60] Ramli, U. S., Tahir, N. I., Rozali, N. L., Othman, A., Muhammad, N. H., Muhammad, S. A., Tarmizi, A. H. A., Hashim, N., Sambanthamurthi, R., Singh, R., Manaf, M. A. A., Parveez, G. K. A. (2020). Sustainable palm oil – The role of screening and advanced analytical techniques for geographical traceability and authenticity verification, *Molecules* 25, 2927. DOI: 10.3390/molecules25122927.
- [61] Ziegleder, G., Geier-Greguska, J., Grapin, J. (1994). HPLC-Analysis of bloom, *Lipid / Fett* 96, 390–394. DOI: 10.1002/lipi.19940961006.
- [62] Naik, B., Kumar, V. (2014). Cocoa butter and its alternatives: A review, *Journal of Bioresource Engineering and Technology* 1, 7–17.
- [63] Talbot, G. (2017). Properties of cocoa butter and vegetable fats, in: S. T. Beckett, M. S. Fowler, G. R. Ziegler (Hrsg.), *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, 5. Auflage, John Wiley & Sons, Oxford, 153–183.
- [64] Abdel-Razek, A. G., Abo-Elwafa, G. A., Al-Amrousi, E. F., Badr, A. N., Hassanein, M. M. M., Qian, Y., Siger, A., Grygier, A., Radziejewska-Kubzdela, E., Rudzińska, M. (2023). Effect of refining and fractionation processes on minor components, fatty acids, antioxidant and antimicrobial activities of shea butter, *Foods* 12, 1626. DOI: 10.3390/foods12081626.
- [65] Noor-Lida, H. M. D., Sundram, K., Siew, W. L., Aminah, A., Mamot, S. (2002). TAG composition and solid fat content of palm oil, sunflower oil, and palm kernel olein belends before and after chemical interesterification, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79, 1137–1144. DOI: 10.1007/s11746-002-0617-0.
- [66] Souza Silveira, P. T., Rodrigues, E. P., Ribeiro, A. P. B., Braga, A. V. U., Martins, M. O. P., Efraim, P. (2025). Composition and physicochemical properties of cocoa butter and cocoa liquor from two varieties obtained at different harvesting times, *Journal of Food Composition and Analysis* 139, 107122. DOI: 10.1016/j.jfca.2024.107122.



- [67] Rothkopf, I. (2023). Interactions of fat migration and crystallization in filled dark chocolate products, Dissertation, Freising.
- [68] Queneau, Y., Jarosz, S., Lewandowski, B., Fitremann, J. (2007). Sucrose chemistry and applications of sucrochemicals, *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* 61, 217–292. DOI: 10.1016/s0065-2318(07)61005-1.
- [69] Krüger, C. (2017). Sugar and bulk sweeteners, in: S. T. Beckett, M. S. Fowler, G. R. Ziegler (Hrsg.), *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, 5. Auflage, John Wiley & Sons, Oxford, 72–98.
- [70] Gloria, H., Sievert, D. (2001). Changes in the physical state of sucrose during dark chocolate processing, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, 2433–2436. DOI: 10.1021/jf0008240.
- [71] Franke, K., Bindrich, U., Schroeder, S., Heinz, V., Middendorf, D. (2024). Changes of surface properties of sucrose particles during grinding in a cocoa butter-based suspension and their influence on the macroscopic behavior of the suspension, *European Food Research and Technology* 250, 2353–2362. DOI: 10.1007/s00217-024-04542-8.
- [72] Svanberg, L., Ahrné, L., Lorén, N., Windhab, E. (2011). Effect of sugar, cocoa particles and lecithin on cocoa butter crystallisation in seeded and non-seeded chocolate model systems, *Journal of Food Engineering* 104, 70–80. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2010.09.023.
- [73] Svanberg, L., Ahrné, L., Lorén, N., Windhab, E. (2011). Effect of pre-crystallization process and solid particle addition on microstructure in chocolate model systems, *Food Research International* 44, 1339–1350. DOI: 10.1016/j.foodres.2011.01.018.
- [74] West, R., Rousseau, D. (2018). The role of nonfat ingredients on confectionery fat crystallization. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 58, 1917–1936. DOI: 10.1080/10408398.2017.1286293.
- [75] Moundanga, S. M., Petit, J., Ndangui, C. B., Scher, J., Nzikou, J. M. (2024). Impact of cocoa variety on physical and chemical properties, reconstitutability, and flowability of cocoa powders, *Powder Technology* 447, 120214. DOI: 10.1016/j.powtec.2024.120214.
- [76] Muhammad, D. R. A., Kongor, J. E., Dewettinck, K. (2021). Investigating the effect of different types of cocoa powder and stabilizers on suspension stability of cinnamon-cocoa

drink, *Journal of Food Science and Technology* 58, 3933–3941. DOI: 10.1007/s13197-020-04855-y.

[77] Do, T. A., Vieira, J., Hargreaves, J. M., Mitchell J. R., Wolf, B. (2011). Structural characteristics of cocoa particles and their effect on the viscosity of reduced fat chocolate, *LWT-Food Science and Technology* 44, 1207–1211.

[78] Wollgarten, S., Yuce, C., Koos, E., Willenbacher, N. (2015). Tailoring flow behavior and texture of water based cocoa suspensions, *Food Hydrocolloids* 52, 167–174. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2015.06.010.

[79] Afoakwa, E.O. (2016). *Chocolate Science and Technology*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, Oxford.

[80] Feichtinger, A., Scholten, E., Sala, G. (2020). Effect of particle size distribution on rheological properties of chocolate, *Food & Function* 11, 9547–9559. DOI: 10.1039/D0FO01655A.

[81] Pugliese, A., Cabassi, G., Chiavaro, E., Paciulli, M., Carini, E., Mucchetti, G. (2017). Physical characterization of whole and skim dried milk powders, *Journal of Food Science and Technology* 54, 3433–3442. DOI: 10.1007/s13197-017-2795-1.

[82] Skytte, U. P., Kaylegian, K. E. (2017). Ingredients from milk, in: S. T. Beckett, M. S. Fowler, G. R. Ziegler (Hrsg.), *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, 5. Auflage, John Wiley & Sons, Oxford, 102–131.

[83] Vignolles, M. L., Jeantet, R., Lopez, C., Schuck, P. (2007). Free fat, surface fat and dairy powders: interactions between process and product. A review, *Le Lait* 87, 187–236. DOI: 10.1051/lait:2007010.

[84] Kelly, A. L., Fox, P. F. (2016). Manufacture and Properties of Dairy Powders, in: P. L. H. McSweeney, J. A. O'Mahony (Hrsg.), *Advanced Dairy Chemistry*, Springer Science & Business Media, New York, 1–33.

[85] Zhao, Y., Zhong, K., Liu, W., Cui, S., Zhong, Y., Jiang, S. (2020). Preparation and oil adsorption properties of hydrophobic microcrystalline cellulose aerogel, *Cellulose* 27, 7663–7675. DOI: 10.1007/s10570-020-03309-0.

- [86] Wolf, B. (2017). Chocolate flow properties, in: S. T. Beckett, M. S. Fowler, G. R. Ziegler (Hrsg.), *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, 5. Auflage, John Wiley & Sons, Oxford, 274–296.
- [87] Lipkin, E. M., Cohen, M. L., Hartel, R. W. (2025). Microstructure and Rheology of Chocolate, *Annual Review of Materials Research* 55, 469–489. DOI: 10.1146/annurev-matsci-080423-012401.
- [88] Beckett, S. T., Paggios, K., Roberts, I. (2017). Conching, in: S. T. Beckett, M. S. Fowler, G. R. Ziegler (Hrsg.), *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, 5. Auflage, John Wiley & Sons, Oxford, 241–273.
- [89] Kamphuis, H. J. (2017). Production of cocoa mass, cocoa butter and cocoa powder, in: S. T. Beckett, M. S. Fowler, G. R. Ziegler (Hrsg.), *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, 5. Auflage, John Wiley & Sons, Oxford, 50–70.
- [90] Gorrepati, K., Balasubramanian, S., Chandra, P. (2015). Plant based butters, *Journal of Food Science and Technology* 52, 3965–3976. DOI: 10.1007/s13197-014-1572-7.
- [91] Das, P. P., Duarah, P., Purkait, M. K. (2022). Fundamentals of food roasting process, in: S. M. Jafari (Hrsg.), *High-Temperature Processing of Food Products*, Woodhead Publishing, 103–130.
- [92] Pedron, G., Jaouhari, Y., Bordiga, M. (2025). Conventional and innovative drying/roasting technologies: effect on bioactive and sensorial profiles in nuts and nut-based products, *Applied Sciences* 15, 1258. DOI: 10.3390/app15031258.
- [93] Shi, X., Dean, L. O., Davis, J. P., Sandeep, K. P., Sanders, T. H. (2018). The effects of different dry roast parameters on peanut quality using an industrial belt-type roaster simulator, *Food Chemistry* 240, 974–979. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.07.130.
- [94] Tu, X. H., Wu, B. F., Xie, Y., Xu, S. L., Wu, Z. Y., Lv, X., Wei, F., Du, L. Q., Chen, H. (2021). A comprehensive study of raw and roasted macadamia nuts: Lipid profile, physicochemical, nutritional, and sensory properties, *Food Science & Nutrition* 9, 1688–1697. DOI: 10.1002/fsn3.2143.
- [95] Rothkopf, I., Perren, R., Ziegleder, G. (2025). Hazelnut origin and roasting conditions affect the shelf life of chocolate with whole nuts, *Journal of Food Processing and Preservation* 2025, 6672783. DOI: 10.1155/jfpp/6672783.

- [96] Kumar, A., Yedhu Krishnan, R. (2020). A review on the technology of size reduction equipment, *International Journal of ChemTech Research* 13, 48–54. DOI: 10.20902/ijctr.2019.130106.
- [97] Ziemichód, A., Różyło, R., Dzik, D. (2020). Impact of whole and ground-by-knife and ball mill flax seeds on the physical and sensorial properties of gluten free-bread, *Processes* 8, 452. DOI: 10.3390/pr8040452.
- [98] Borriello, A., Miele, N. A., Masi, P., Cavella, S. (2022). Rheological properties, particle size distribution and physical stability of novel refined pumpkin seed oil creams with oleogel and lucuma powder, *Foods* 11, 1844. DOI: 10.3390/foods11131844.
- [99] Alamprese, C., Datei, D., Semeraro, Q., Rossi, M. (2007). Optimization of processing parameters of a ball mill refiner for chocolate, *Journal of Food Engineering* 83, 629–636. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2007.04.014.
- [100] Fidaleo, M., Mainardi, S., Nardi, R. (2017). Modeling the refining process of an anhydrous hazelnut and cocoa paste in stirred ball mills, *Food and Bioproducts Processing* 105, 147–156. DOI: 10.1016/j.fbp.2017.07.004.
- [101] Rohm, H., Böhme, B., Skorka, J. (2018). The impact of grinding intensity on particle properties and rheology of dark chocolate, *LWT-Food Science and Technology* 92, 564–568. DOI: 10.1016/j.lwt.2018.03.006.
- [102] Burmeister, C. F., Kwade, A. (2013). Process engineering with planetary ball mills, *Chemical Society Reviews* 42, 7660–7667. DOI: 10.1039/C3CS35455E.
- [103] Rosenkranz, S., Breitung-Faes, S., Kwade, A. (2011). Experimental investigations and modelling of the ball motion in planetary ball mills, *Powder Technology* 212, 224–230. DOI: 10.1016/j.powtec.2011.05.021.
- [104] Ziegler, G. R., Hogg, R. (2017). Particle size reduction, in: S. T. Beckett, M. S. Fowler, G. R. Ziegler (Hrsg.), *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, 5. Auflage, John Wiley & Sons, Oxford, 216–240.
- [105] Auger, F., Delaplace, G., Bouvier, L., Redl, A., André, C., Morel, M. H. (2013). Hydrodynamics of a planetary mixer used for dough process: Influence of impeller speeds ratio on the power dissipated for Newtonian fluids, *Journal of Food Engineering* 118, 350–357. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2013.04.012.

- [106] Rudolph, L., Schäfer, M., Atiemo-Obeng, V., Kraume, M. (2007). Experimental and numerical analysis of power consumption for mixing of high viscosity fluids with a co-axial mixer, *Chemical Engineering Research and Design* 85, 568–575. DOI: 10.1205/cherd06178.
- [107] Triveni, B., Vishwanadham, B., Madhavi, T., Venkateshwar, S. (2010). Mixing studies of non-Newtonian fluids in an anchor agitated vessel, *Chemical Engineering Research and Design* 88, 809–818. DOI: 10.1016/j.cherd.2009.11.020.
- [108] Benmoussa, A., Páscoa, J. C. (2024). A chamfered anchor impeller design for enhanced efficiency in agitating viscoplastic fluids, *Fluids* 9, 288. DOI: 10.3390/fluids9120288.
- [109] Connelly, R. K., Kokini, J. L. (2006). Mixing simulation of a viscous Newtonian liquid in a twin sigma blade mixer, *AIChE Journal* 52, 3383–3393. DOI: 10.1002/aic.10960.
- [110] Totlani, V. M., Chinnan, M. S. (2007). Effect of Stabilizer Levels and Storage Conditions on Texture and Viscosity of Peanut Butter, *Peanut Science* 34, 1–9. DOI: 10.3146/0095-3679(2007)34[1:EOSLAS]2.0.CO;2.
- [111] Rao, C. S., Hartel, R. W. (2006). Scraped surface heat exchangers, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 46, 207–219. DOI: 10.1080/10408390500315561.
- [112] Franke, K. (1998). Modelling the cooling kinetics of chocolate coatings with respect to final product quality, *Journal of Food Engineering* 36, 371–384. DOI: 10.1016/s0260-8774(98)00074-0.
- [113] Grob, L., Papadea, K., Braun, P., Windhab, E. J. (2021). Influence of local convective heat flux on solidification, contraction and wall detachment behavior of molded chocolate during air cooling, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 68, 102629. DOI: 10.1016/j.ifset.2021.102629.
- [114] Jahaniaval, F., Kakuda, Y., Abraham, V. (2002). Oil-binding capacity of plastic fats: Effects of intermediate melting point TAG, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79, 389–394. DOI: 10.1007/s11746-002-0494-6.
- [115] Kanagaratnam, S., Enamul Hoque, M., Mat Sahri, M., Spowage, A. (2013). Investigating the effect of deforming temperature on the oil-binding capacity of palm oil based shortening, *Journal of Food Engineering* 118, 90–99. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2013.03.021.

- [116] Flöter, E., Wettlaufer, T., Conty, V., Scharfe, M. (2021). Oleogels – Their applicability and methods of characterization, *Molecules* 26, 1673. DOI: 10.3390/molecules26061673.
- [117] Pourfarzad, A., Shokouhi Kisomi, R. (2020). Effect of lecithin and mono- and diglyceride on quality and shelf life of hazelnut butter: chemometric approach, *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences* 70, 399–408. DOI: 10.31883/pjfn/129719.
- [118] Schacht, H., Trapp, L., Föste, M., Rothkopf, I., Guthausen, G. (2026). Micro- and macroscopic analysis of agglomerate-driven oil immobilization in nut-based pastes, *Journal of Food Processing and Preservation* 2026, 1–16. DOI: 10.1155/jfpp/3563570.
- [119] Löser, U. (2017). Instrumentation, in: S. T. Beckett, M. S. Fowler, G. R. Ziegler (Hrsg.), *Beckett's industrial chocolate manufacture and use*, 5. Auflage, John Wiley & Sons, Oxford, 555–596.
- [120] Schuhmann, S., Guthausen, G. (2021). NMR-Messmethoden, *Chemie in unserer Zeit* 55, 236–250. DOI: 10.1002/ciuz.202000009.
- [121] Trapp, L., Schacht, H., Eymann, L., Nirschl, H., Guthausen, G. (2023). Oil mobility in hazelnut oil-based oleogels investigated by NMR, *Applied Magnetic Resonance* 54, 1445–1462. DOI: 10.1007/s00723-023-01571-6.
- [122] Trapp, L., Kafashian, S., Schacht, H., Nirschl, H., Guthausen, G. (2024). Quality control of hazelnut-based spreads: <sup>1</sup>H TD-NMR transverse relaxation, *Frontiers in Food Science and Technology* 3, 1–12. DOI: 10.3389/frfst.2023.1294332.
- [123] Bockisch, M. (2015). Fats and oils handbook, 1. Auflage, Academic Press / AOCS Press (Elsevier), Amsterdam.
- [124] Schultz, S. G., Solomon, A. K. (1961). Determination of the effective hydrodynamic radii of small molecules by viscometry, *The Journal of General Physiology* 44, 1189–1199. DOI: 10.1085/jgp.44.6.1189.
- [125] Mezdour, S., Desplanques, S., Relkin, P. (2011). Effects of residual phospholipids on surface properties of a soft-refined sunflower oil: Application to stabilization of sauce-types' emulsions, *Food Hydrocolloids* 25, 613–619. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2010.07.019.
- [126] Bao, Y., Pignitter, M. (2023). Mechanisms of lipid oxidation in water-in-oil emulsions and oxidomics-guided discovery of targeted protective approaches,

*Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 22, 2678–2705. DOI: 10.1111/1541-4337.13158.

[127] Scharfe, M., Ahmane, Y., Seilert, J., Keim, J., Flöter, E. (2019). On the effect of minor oil components on  $\beta$ -sitosterol/ $\gamma$ -oryzanol oleogels, *European Journal of Lipid Science and Technology* 121, 1800487. DOI: 10.1002/ejlt.201800487.

[128] Caparosa, M. H., Hartel, R. W. (2020). Characterizing lecithin interactions in chocolate using interfacial properties and rheology, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 97, 1309–1317. DOI: 10.1002/aocs.12419.

[129] Root, L. J., Stillinger, F. H. (1989). Short-range order in glycerol. A molecular dynamics study, *The Journal of Chemical Physics* 90, 1200–1208. DOI: 10.1063/1.456176.

[130] Liljeblad, J. F. D., Tyrode, E., Thormann, E., Dublanchet, A. C., Luengo, G., Johnson, C. M., Rutland, M. W. (2014). Self-assembly of long chain fatty acids: effect of a methyl branch, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 17869–17882. DOI: 10.1039/c4cp00512k.

[131] Pagis, C., Laprune, D., Roiban, L., Epicier, T., Daniel, C., Tuel, A., Farrusseng, D., Coasne, B. (2022). Morphology and topology assessment in hierarchical zeolite materials: adsorption hysteresis, scanning behavior, and domain theory, *Inorganic Chemistry Frontiers* 9, 2903–2916. DOI: 10.1039/D2QI00603K.

[132] Ben-Amotz, D. (2016). Water-mediated hydrophobic interactions, *Annual Review of Physical Chemistry* 67, 617–638. DOI: 10.1146/annurev-physchem-040215-112412.

[133] Ifelebuegu, A. O., Johnson, A. (2017). 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, 964–1001. DOI: 10.1080/10643389.2017.1318620.

[134] Karan, C. P., Rengasamy, R. S., Das, D. (2011). Oil spill cleanup by structured fibre assembly, *Indian Journal of Fibre & Textile Research* 36, 190–200.

[135] Windhab, E. J. (2000). Fluid immobilization - a structure-related key mechanism for the viscous flow behaviour of concentrated suspension system, *Applied Rheology* 10, 134–144.

- [136] Li, C., Dai, T., Deng, L., Shuai, X., He, X., Li, T., Liu, C., Chen, J. (2023). A novel whole peanut butter refined by stirred media mill: the size, microstructure, rheology, nutrients, and flavor, *Journal of Food Science* 88, 3879–3892 DOI: 10.1111/1750-3841.16688.
- [137] Zhenxue, J., Tingwei, L., Houjian, G., Tao, J., Jiaqi, C., Chuanxiang, N., Siyuan, S., Weitao, C. (2020). Characteristics of low-mature shale reservoirs in Zhanhua Sag and their influence on the mobility of shale oil, *Acta Petrolei Sinica* 41, 1587.
- [138] Ning, C., Ma, Z., Jiang, Z., Su, S., Li, T., Zheng, L., Wang, G., Li, F. (2020). Effect of shale reservoir characteristics on shale oil movability in the lower third member of the Shahejie Formation, Zhanhua Sag, *Acta Geologica Sinica-English Edition* 94, 352–363. DOI: 10.1111/1755-6724.14284.
- [139] Zhang, K., Jiang, Z., Song, Y., Jia, C., Yuan, X., Wang, X., Zhang, L., Han, F., Yang, Y., Zeng, Y. (2022). Quantitative characterization for pore connectivity, pore wettability, and shale oil mobility of terrestrial shale with different Lithofacies – a case study of the Jurassic Lianggaoshan Formation in the Southeast Sichuan Basin of the Upper Yangtze Region in Southern China, *Frontiers in Earth Science* 10, 864189. DOI: 10.3389/feart.2022.864189.
- [140] Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry* 57, 603–619. DOI: 10.1351/pac198254112201.
- [141] Mongia, G., Ziegler, G. R. (2000). The role of particle size distribution of suspended solids in defining the flow properties of milk chocolate, *International Journal of Food Properties* 3, 137–147.
- [142] Ciftci, D., Kahyaoglu, T., Kapucu, S., Kaya, S. (2008). Colloidal stability and rheological properties of sesame paste, *Journal of Food Engineering* 87, 428–435. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2007.12.026.
- [143] Safouane, M., Langevin, D., Binks, B. P. (2007). Effect of particle hydrophobicity on the properties of silica particle layers at the air-water interface, *Langmuir* 23, 11546–11553. DOI: 10.1021/la700800a.



- [144] Tsabet, È., Fradette, L. (2016). Study of the properties of oil, particles, and water on particle adsorption dynamics at an oil/water interface using the colloidal probe technique, *Chemical Engineering Research and Design* 109, 307–316. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.02.001.
- [145] Maleky, F., Acevedo, N. C., Marangoni, A. G. (2012). Cooling rate and dilution affect the nanostructure and microstructure differently in model fats, *European Journal of Lipid Science and Technology* 114, 748–759. DOI: 10.1002/ejlt.201100314.
- [146] Gibon, V., Danthine, S. (2020). Systematic investigation of co-crystallization properties in binary and ternary mixtures of triacylglycerols containing palmitic and oleic acids in relation with palm oil dry fractionation, *Foods* 9, 1891. DOI: 10.3390/foods9121891.
- [147] Acevedo, N. C., Marangoni, A. G. (2015). Nanostructured fat crystal systems, *Annual Review of Food Science and Technology* 6, 71–96. DOI: 10.1146/annurev-food-030713-092400.
- [148] Choe, E., Min, D. B. (2007). Chemistry of deep-fat frying oils, *Journal of Food Science* 72, R77–86. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2007.00352.x.
- [149] McClements, D. J. (2016). Food Emulsions: Principles, practices, and techniques, 3. Auflage, CRC Press, Boca Raton.
- [150] Chen, B., McClements, D. J., Decker, E. A. (2011). Minor components in food oils: a critical review of their roles on lipid oxidation chemistry in bulk oils and emulsions, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 51, 901–916. DOI: 10.1080/10408398.2011.606379.
- [151] Khor, Y. P., Hew, K. S., Abas, F., Lai, O. M., Cheong, L. Z., Nehdi, I. A., Tan, C. P. (2019). Oxidation and polymerization of triacylglycerols: In-depth investigations towards the impact of heating profiles, *Foods* 8, 475. DOI: 10.3390/foods8100475.
- [152] Shen, S., Bu, Q., Yu, W., Chen, Y., Liu, F., Ding, Z., Mao, J. (2022). Interaction and binding mechanism of lipid oxidation products to sturgeon myofibrillar protein in low temperature vacuum heating conditions: Multispectroscopic and molecular docking approaches, *Food Chemistry X* 15, 100389. DOI: 10.1016/j.fochx.2022.100389.
- [153] Baltacıoğlu, C. (2017). Effect of different frying methods on the total trans fatty acid content and oxidative stability of oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 94, 923–934. DOI: 10.1007/s11746-017-2998-7.

- [154] Kahsay, M. B., Nydal, O. J. (2023). Degradation of viscosity of vegetable oils employed for thermal energy storage due to oxidation in ambient temperature, *Journal of Energy Storage* 73, 108816. DOI: 10.1016/j.est.2023.108816.
- [155] Wiege, B., Fehling, E., Matthäus, B., Schmidt, M. (2020). Changes in physical and chemical properties of thermally and oxidatively degraded sunflower oil and palm fat, *Foods* 9, 1273. DOI: 10.3390/foods9091273.
- [156] Abrante-Pascual, S., Nieva-Echevarría, B., Goicoechea-Oses, E. (2024). Vegetable oils and their use for frying: a review of their compositional differences and degradation, *Foods* 13, 4186. DOI: 10.3390/foods13244186.
- [157] Osheter, T., Campisi-Pinto, S., Resende, M. T., Linder, C., Wiesman, Z. (2022). <sup>1</sup>H LF-NMR self-diffusion measurements for rapid monitoring of an edible oil's food quality with respect to its oxidation status, *Molecules* 27, 6064. DOI: 10.3390/molecules27186064.
- [158] Perren, R., Escher, F. (1996). Rösttechnologie von Haselnüssen, Teil III: Optimierung des Röstverfahrens, *Zucker- und Süßwaren-Wirtschaft* 49, 135–138.
- [159] Perren, R. (1995). Untersuchungen über das Rösten von Haselnüssen, Dissertation, Zürich. DOI: 10.3929/ethz-a-001592171.
- [160] Capuano, E., Pellegrini, N., Ntone, E., Nikiforidis, C. V. (2018). In vitro lipid digestion in raw and roasted hazelnut particles and oil bodies, *Food & Function* 9, 2508–2516. DOI: 10.1039/C8FO00389K.
- [161] Jokić, S., Moslavac, T., Aladić, K., Bilić, M., Ačkar, Đ., Šubarić, D. (2015). Hazelnut oil production using pressing and supercritical CO<sub>2</sub> extraction, *Hemijska Industrija* 70, 43. DOI: 10.2298/HEMIND150428043J.
- [162] Barre, A., Simplicien, M., Cassan, G., Benoist, H., Rougé, P. (2018). Oil bodies (oleosomes): Occurrence, structure, allergenicity, *Revue Française d'Allergologie* 58, 574–580. DOI: 10.1016/j.reval.2018.10.005.
- [163] Koos, E. (2014). Capillary suspensions: Particle networks formed through the capillary force, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 19, 575–584. DOI: 10.1016/j.cocis.2014.10.004.

- [164] Pirozzi, A., Posocco, A., Donsì, F. (2023). Oil structuring through capillary suspensions prepared with wheat middlings micronized directly in oil by high-pressure homogenization, *Food Hydrocolloids* 145, 109152. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2023.109152.
- [165] Ziegleder, G. (1997). Aromaentwicklung beim Conchieren. Teil 2: Neue Erkenntnisse aus Aromaanalysen, *Süßwaren* 41, 20–22.
- [166] Ziegleder, G. (2024). Conchieren 1 - sensorische, technologische, rheologische, analytische Aspekte: Präsentation, Solingen, 2024.
- [167] Guckenbiehl, Y., Martin, A., Ortner, E., Rothkopf, I., Schweiggert-Weisz, U., Buettner, A., Naumann-Gola, S. (2022). Aroma-active volatiles and rheological characteristics of the plastic mass during conching of dark chocolate, *Food Research International* 162, 112063. DOI: 10.1016/j.foodres.2022.112063.
- [168] Modesto, C. (2023). Einfluss der Eigenschaften von Ölen und Fetten auf die Migration am Anwendungsbeispiel von Nusspasten. Masterarbeit, Freising.
- [169] Pinchuk, I., Lichtenberg, D. (2014). Analysis of the kinetics of lipid peroxidation in terms of characteristic time-points, *Chemistry and Physics of Lipids* 178, 63–76. DOI: 10.1016/j.chemphyslip.2013.12.001.
- [170] BMLEH (2020). Leitsätze für Speisefette und Speiseöle: Codex Alimentarius, 2020, Online verfügbar unter:  
[https://www.bmleh.de/SharedDocs/Downloads/DE/\\_Ernaehrung/Lebensmittel-Kennzeichnung/LeitsaetzeSpeisefette.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=3](https://www.bmleh.de/SharedDocs/Downloads/DE/_Ernaehrung/Lebensmittel-Kennzeichnung/LeitsaetzeSpeisefette.pdf?__blob=publicationFile&v=3).
- [171] Kalogeropoulos, N., Tsimidou, M. Z. (2014). Antioxidants in greek virgin olive oils, *Antioxidants* 3, 387–413. DOI: 10.3390/antiox3020387.
- [172] Liang, B., Hartel, R. W. (2004). Effects of milk powders in milk chocolate. *Journal of Dairy Science* 87, 20–31. DOI: 10.3168/jds.S0022-0302(04)73137-9.
- [173] Schubert, H. (1990). Instantisieren pulverförmiger Lebensmittel, *Chemie Ingenieur Technik* 62, 892–906. DOI: 10.1002/cite.330621106.
- [174] Hammes, M. V., Heberle, E. S., Da Silva, P. R., Noreña, C. P. Z., Englert, A. H., Cardozo, N. S. M. (2018). Mathematical modeling of the capillary rise of liquids in partially soluble particle beds, *Powder Technology* 325, 21–30. DOI: 10.1016/j.powtec.2017.11.019.

- [175] Foroughi, S., Bijeljic, B., Blunt, M. J. (2022). A closed-form equation for capillary pressure in porous media for all wettabilities, *Transport in Porous Media* 145, 683–696. DOI: 10.1007/s11242-022-01868-3.
- [176] Shou, D., Fan, J. (2015). Structural optimization of porous media for fast and controlled capillary flows, *Physical Review E* 91, 53021. DOI: 10.1103/physreve.91.053021.
- [177] Geogiou, D., Kalogianni, E. P. (2017). Height-time and weight-time approach in capillary penetration: Investigation of similarities and differences, *Journal of Colloid and Interface Science* 495, 149–156. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.02.004.
- [178] Philip, J. R. (1957). The theory of infiltration: 1. The infiltration equation and its solution, *Soil Science* 83, 345.
- [179] Mewis, J., Wagner, N. J. (2012). Colloidal Suspension Rheology, 1. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge.
- [180] Mueller, S., Llewellyn, E. W., Mader, H. M. (2010). The rheology of suspensions of solid particles, *Proceedings of the Royal Society A* 466, 1201–1228. DOI: 10.1098/rspa.2009.0445.
- [181] Bindgen, S., Bossler, F., Allard, J., Koos, E. (2020). Connecting particle clustering and rheology in attractive particle networks, *Soft Matter* 16, 8380–8393. DOI: 10.1039/D0SM00861C.
- [182] Genovese, D. B. (2012). Shear rheology of hard-sphere, dispersed, and aggregated suspensions, and filler-matrix composites, *Advances in Colloid and Interface Science* 171, 1–16. DOI: 10.1016/j.cis.2011.12.005.
- [183] Maurath, J., Bitsch, B., Schwegler, Y., Willenbacher, N. (2016). Influence of particle shape on the rheological behavior of three-phase non-brownian suspensions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 497, 316–326. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.03.006.
- [184] Pichot, R., Watson, R. L., Norton, I. T. (2013). Phospholipids at the interface: current trends and challenges, *International Journal of Molecular Sciences* 14, 11767–11794. DOI: 10.3390/ijms140611767.

- [185] Jakab, I., Mardani, M., Tormási, J., Abrankó, L., Badak-Kerti, K. (2025). Physicochemical characteristics of cold-Pressed hemp, flax, hazelnut, and pumpkin seed oils and press cakes, *European Journal of Lipid Science and Technology* 127, e70017. DOI: 10.1002/ejlt.70017.
- [186] Santos, L. C., Condotta, R., Ferreira, M. C. (2018). Flow properties of coarse and fine sugar powders, *Journal of Food Process Engineering* 41, e12648. DOI: 10.1111/jfpe.12648.
- [187] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 87, 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
- [188] Yalcin, H., Toker, O. S., Dogan, M. (2012). Effect of oil type and fatty acid composition on dynamic and steady shear rheology of vegetable oils, *Journal of Oleo Science* 61, 181–187. DOI: 10.5650/jos.61.181.
- [189] Freed, D. E., Burcaw, L., Song, Y. Q. (2005). Scaling laws for diffusion coefficients in mixtures of alkanes, *Physical Review Letters* 94, 67602. DOI: 10.1103/physrevlett.94.067602.
- [190] Lee, S. H., Chang, T. (2003). Viscosity and Diffusion Constants Calculation of n-Alkanes by Molecular Dynamics Simulations, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 24, 1590–1598. DOI: 10.5012/bkcs.2003.24.11.1590.
- [191] Pawlak, A., Krajenta, J. (2024). Entanglements of Macromolecules and Their Influence on Rheological and Mechanical Properties of Polymers, *Molecules* 29, 3410. DOI: 10.3390/molecules29143410.
- [192] Hsu, W. D., Violi, A. (2009). Order-disorder phase transformation of triacylglycerols: effect of the structure of the aliphatic chains, *The Journal of Physical Chemistry* 113, 887–893. DOI: 10.1021/jp806440d.
- [193] Basu, S., Sarkar, J. (2019). Selective adsorption of oil on self-organized surface patterns formed over soft thin PDMS films, *Chemical Engineering Science* 207, 970–979. DOI: 10.1016/j.ces.2019.07.021.
- [194] Akopova, T. A., Popyrina, T. N., Demina, T. S. (2022). Mechanochemical Transformations of Polysaccharides: A Systematic Review, *International Journal of Molecular Sciences* 23, 10458. DOI: 10.3390/ijms231810458.

- [195] Liu, H., Chen, X., Ji, G., Yu, H., Gao, C., Han, L., Xiao, W. (2019). Mechanochemical deconstruction of lignocellulosic cell wall polymers with ball-milling, *Bioresource Technology* 286, 121364. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121364.
- [196] Haider, C. I., Niederreiter, G., Palzer, S., Hounslow, M. J., Salman, A. D. (2018). Unwanted agglomeration of industrial amorphous food powder from a particle perspective, *Chemical Engineering Research and Design* 132, 1160–1169. DOI: 10.1016/j.cherd.2018.02.023.
- [197] Schacht, H., Trapp, L., Rothkopf, I., Guthausen, G. (2025). Ölmobilität in Saccharose-in-Öl-Dispersionen in Abhängigkeit von der Partikelmorphologie und der spezifischen Oberfläche, *Lebensmittelchemie* 79, 38–42.
- [198] Stahl, K. (2025). Ölseparation von Haselnuss-, Mandel-, und Cashewmus: Einfluss der Prozessparameter beim Zerkleinern und Mischen. Masterarbeit, Bonn.
- [199] Khajehesamedini, A., Paggios, K., Schmid, P., Kindlein, M., Briesen, H. (2021). A population balance model for the chocolate roller refining process, *Advanced Powder Technology* 32, 4130–4140. DOI: 10.1016/j.appt.2021.09.021.
- [200] Vivar-Vera, G., Torrestiana-Sanchez, B., Monroy-Rivera, J. A., La Brito-De Fuente, E. (2008). Conching: Rheological and Structural Changes of Chocolate Mass, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 104, 376–382.
- [201] Luner, P. E., Zhang, Y., Abramov, Y. A., Carvajal, M. T. (2012). Evaluation of milling method on the surface energetics of molecular crystals using inverse gas chromatography, *Crystal Growth & Design* 12, 5271–5282. DOI: 10.1021/cg300785z.
- [202] Cavella, S., Miele, N. A., Fidaleo, M., Borriello, A., Masi, P. (2020). Evolution of particle size distribution, flow behaviour and stability during mill ball refining of a white chocolate flavouring paste, *LWT-Food Science and Technology* 132, 109910. DOI: 10.1016/j.lwt.2020.109910.
- [203] He, H., Sun, M., Wang, J., Tang, Y., Chen, Y., Deng, Q., Huang, Q., Tang, H. (2024). Effect of defatted flaxseed gum powder addition on the quality of sesame paste, *Oil Crop Science* 9, 1–7. DOI: 10.1016/j.ocsci.2024.01.001.
- [204] Yao, Y., Zhang, M., Yuan, Y., Zhang, B., Li, C. (2024). Improved stability of sesame paste by peanut protein-flaxseed gum conjugation, *Journal of Food Engineering* 382, 112196. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2024.112196.

- [205] Wolf, K. L. (1957). Physik und Chemie der Grenzflächen: Erster Band Die Phänomene im Allgemeinen, 1. Auflage, Springer, Berlin Göttingen Heidelberg.
- [206] Mezger, T.G. (2020). The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers, 5. Auflage, Vincentz Network, Hannover.
- [207] Košťálová, Z., Hromádková, Z. (2019). Structural characterisation of polysaccharides from roasted hazelnut skins, *Food Chemistry* 286, 179–184. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.01.203.
- [208] Kontogiorgos, V. (2019). Polysaccharides at fluid interfaces of food systems, *Advances in Colloid and Interface Science* 270, 28–37. DOI: 10.1016/j.cis.2019.05.008.
- [209] Odia, O. J., Ofori, S., Maduka, O. (2015). Palm oil and the heart: A review, *World Journal of Cardiology* 7, 144–149. DOI: 10.4330/wjc.v7.i3.144.
- [210] Granger, C., Schöppe, A., Leger, A., Barey, P., Cansell, M. (2005). Influence of formulation on the thermal behavior of ice cream mix and ice cream, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 82, 427–431. DOI: 10.1007/s11746-005-1088-z.
- [211] Blake, A. I., Co, E. D., Marangoni, A. G. (2014). Structure and physical properties of plant wax crystal networks and their relationship to oil binding capacity, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 91, 885–903. DOI: 10.1007/s11746-014-2435-0.
- [212] Palla, C., Vicente, J. de, Carrín, M. E., Gálvez Ruiz, M. J. (2019). Effects of cooling temperature profiles on the monoglycerides oleogel properties: A rheo-microscopy study, *Food Research International* 125, 108613. DOI: 10.1016/j.foodres.2019.108613.
- [213] Ögütücü, M., Yılmaz, E. (2014). Oleogels of virgin olive oil with carnauba wax and monoglyceride as spreadable products, *Grasas y Aceites* 65, e040. DOI: 10.3989/gya.0349141.
- [214] EU (2008). Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Lebensmittelzusatzstoffe, *Amtsblatt der Europäischen Union*, 16–33.
- [215] Landauer, J., Kuhn, M., Nasato, D. S., Foerst, P., Briesen, H. (2020). Particle shape matters – using 3D printed particles to investigate fundamental particle and packing properties, *Powder Technology* 361, 711–718. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.11.051.

## **7 Anhang**

### **7.1 Analytische Methoden**

#### **7.1.1 Zusammensetzung der Öle und Fette**

##### **7.1.1.1 Fettsäurezusammensetzung**

Die Fettsäurezusammensetzung der Öle wurde mittels Gaschromatographie (GC) mit Flammenionisationsdetektor (FID) bestimmt. Hierfür wurde das GC-System 7890A (Agilent Technologies, Böblingen, Deutschland) mit einer Nitroterephthalsäure-modifizierten Polyethylenglykol-Kapillarsäule mit den Abmessungen 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm (Phenomenex, Aschaffenburg, Deutschland) verwendet. Die Temperatur des Injektors betrug 250°C. Es wurde ein Split-Verhältnis von 1:50 und ein Injektionsvolumen von 1 µl verwendet. Die Temperaturen des Trägergases (Wasserstoff) und des Ofens wurden für 1,5 min bei 160°C gehalten, dann mit 25°C·min<sup>-1</sup> auf 250°C aufgeheizt und für weitere 3 min bei dieser Temperatur gehalten. Die Temperatur des FID-Detektors lag bei 260°C und der Wasserstofffluss betrug 11.29 ml·min<sup>-1</sup>. Die Datenerfassung erfolgte mit OpenLab C.01.02. und Maestro 1.1 (GERSTEL GmbH & Co. KG, Mülheim an der Ruhr, Deutschland). Die Fettsäuren wurden über die Peakflächen quantifiziert und über die Retentionszeiten identifiziert. Die Messung erfolgte in dreifacher Ausführung.

##### **7.1.1.2 Säurezahl bzw. freie Fettsäuren**

Die Säurezahl bzw. der Gehalt an freien Fettsäuren in den Ölen und Fetten wurde durch Titration mit Kaliumhydroxid (KOH) bestimmt. Dazu wurden 5 g Öl bzw. 10 g tierisches Fett in 50 ml einer Ethanol-Diethylether-Lösung (1:1 v/v) gelöst. Die Titration erfolgte unter kontinuierlichem Rühren mit einer Kaliumhydroxid-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gegen Phenolphthaleinlösung (1% in Ethanol) bis zum Farbumschlag. Der Verbrauch der Kaliumhydroxid-Lösung des Blindwerts wurde von dem der Proben abgezogen. Die Säurezahl wurde in der Menge an KOH angegeben, die benötigt wird, um freie Säuren in der Probe zu neutralisieren (Kapitel 4.1.2). Der Anteil an freien Fettsäuren wurde ausgedrückt als Ölsäuregehalt in  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Kapitel 4.3.2). Für jede Probe sowie den Blindwert wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt.



### **7.1.1.3 Mono- und Diglyceride**

Der Gehalt an Mono- und Diglyceriden in den raffinierten Ölen wurde extern bei der Eurofins Analytik GmbH (Hamburg, Deutschland) mittels GC-FID bestimmt. Die Messung erfolgte in dreifacher Ausführung.

### **7.1.1.4 Phospholipide**

Der Phosphorgehalt der raffinierten Öle wurde als Indikator für den Gehalt an Phospholipiden herangezogen, da Phosphor in Ölen ausschließlich in den Phosphatgruppen der Phospholipide vorkommt. Die Messung erfolgte extern bei der Indikator GmbH (Wuppertal, Deutschland) mittels induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS). Die Probenvorbereitung erfolgte nach der Norm DIN EN 15763:2010-04 und die Analyse basierte auf der Norm DIN EN ISO 17294-2:2017-01. Die Messung erfolgte in dreifacher Ausführung.

## **7.1.2 Oxidationsstabilität der Öle und Fette**

Die Oxidationsstabilität der Öle und Fette wurde mit dem Rancimaten 743 (Metrohm, Herisau, Schweiz) bestimmt. Dazu wurden  $0,30 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$  Kupferpulver und  $3,0 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$  Probe in das Reaktionsgefäß eingewogen. Die Messgefäße wurden mit 80 ml demineralisiertem Wasser befüllt. Die Messung erfolgte bei  $100^\circ\text{C}$  und  $20 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$  Luftstrom in dreifacher Ausführung.

## **7.1.3 Rheologie**

Die Rotations- und Oszillationsmessungen der Proben wurden mithilfe eines Rheometers Physika MCR 301 (Anton Paar, Ostfildern, Deutschland), ausgestattet mit einem Heizmantel (H-PTD200, Anton Paar, Ostfildern, Deutschland), durchgeführt. Alle Messungen erfolgten in dreifacher Ausführung.

### **7.1.3.1 Probenvorbereitung**

Um homogene Messbedingungen zu gewährleisten, wurden zur rheologischen Analyse der Nougatpasten Pellets gemäß einer modifizierten Methode nach Hubbes et al. [11] hergestellt. Hierfür wurden 2 g geschmolzene Nougatmasse in selbst gefertigte Edelstahlformen (Durchmesser: 30 mm, Höhe: 2 mm) gefüllt und für 30 min bei  $-20^\circ\text{C}$  eingefroren. Vor Beginn

der Messung wurde das gefrorene Nougatpellet auf die Messplatte gegeben und für 30 min auf 25°C temperiert.

### **7.1.3.2 Rotationsmessungen**

Für die rotatorische Analyse der Öle, Fette, Nougatpasten und Oleogele wurde eine Kegel-Platte-Geometrie (Durchmesser: 50 mm) mit einer Spalthöhe von 0,1 mm und für die Saccharose-Öl-Dispersionen eine Platte-Platte-Geometrie (Durchmesser: 25 mm) eingesetzt. Bei der Platte-Platte-Geometrie wurde die TrueGap-Funktion verwendet, die den Abstand zwischen den Platten automatisch einstellt und während der Messung konstant hält.

Die Fließkurven wurden mit den folgenden Parametern gemessen: Scherrate ( $\dot{\gamma}$ ) = 2-200 s<sup>-1</sup> bei 20°C (Öle) und 40°C (Öle, Fette, Oleogele);  $\dot{\gamma}$  = 0,1-100 s<sup>-1</sup> bei 20°C (Saccharose-Öl-Dispersionen und der darin verwendeten raffinierten Öle) sowie  $\dot{\gamma}$  = 0,01-100 s<sup>-1</sup> und anschließend  $\dot{\gamma}$  = 100-0,01 s<sup>-1</sup> bei 40°C (Nougatpasten). Die Fließgrenze ( $\tau_0$ ) der Nougatpasten wurde gemäß IOCCC2000 (Windhab-Modell) berechnet.

Die temperaturabhängige Viskosität der Oleogele wurde von 20 bis 80°C bei einer Heizrate von 2°C·min<sup>-1</sup> und  $\dot{\gamma}$  = 50 s<sup>-1</sup> gemessen.

### **7.1.3.3 Oszillationsmessungen**

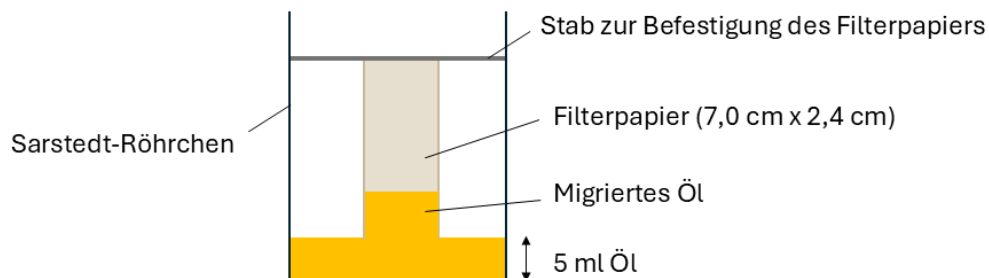
Oszillationsmessungen wurden durchgeführt, um die intakte Struktur der Nougatpasten zu erfassen. Die Amplituden- und Frequenzsweeps wurden mit einer Platte-Platte-Geometrie (Durchmesser: 25 mm) und einem Messspalt von 1,7 mm bei 25°C durchgeführt. Der Amplitudensweep diente der Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereichs und erfolgte bei einer Kreisfrequenz ( $\omega$ ) von 10 s<sup>-1</sup> unter Variation der Deformation (0,001-100%). Die Frequenzsweeps wurden im linear-viskoelastischen Bereich bei einer Deformation von 0,01% und  $\omega$  = 1-600 s<sup>-1</sup> durchgeführt.

## **7.1.4 Ölmobilität**

### **7.1.4.1 Migration im Filterpapierstreifen**

Die Migrationsgeschwindigkeit der Öle und Fette wurde mithilfe von Filterpapier (Durchmesser der Poren: 11 µm; Marke: Whatman; Danaher Corporation, Washington, D.C., USA) analysiert (**Abb. A1**). Hierfür wurden Filterpapierstreifen (7,0 cm x 2,4 cm)

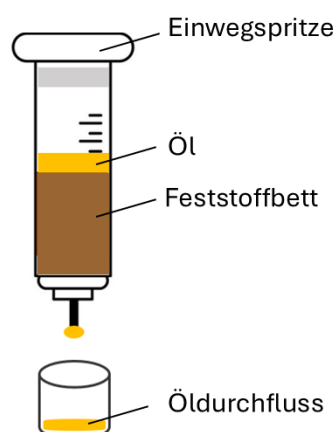
ausgeschnitten und senkrecht in Sarstedt-Röhrchen positioniert. Die Röhrchen wurden mit 5 ml Öl oder Fett befüllt und bei 40°C gelagert. Nach 15 und 60 min wurde die in die Filterpapier-streifen migrierte Öl- oder Fettmenge gravimetrisch erfasst. Die Messung erfolgte in dreifacher Ausführung.



**Abb. A1:** Schematische Darstellung der Öl- und Fettmigration in Filterpapierstreifen.

#### 7.1.4.2 Öldurchfluss durch ein Feststoffbett

Zur Analyse der Interaktion von Öl mit verschiedenen klassischerweise in Nusspasten enthaltenen Feststoffen wurden 2 g entfettetes Kakaopulver, Puderzucker, walzengetrocknetes oder sprühgetrocknetes Milchpulver jeweils als separate Ansätze trocken in Einmalspritzen eingebracht und durch leichtes Anklopfen verdichtet (**Abb. A2**). Anschließend wurden von oben 2 g Haselnuss- oder Walnussöl aufgebracht. Der Ölfloss erfolgte allein unter dem Einfluss der Gravitation bei Umgebungsdruck. Der Öldurchfluss wurde nach 30, 60 und 90 min gravimetrisch bestimmt. Die Messung erfolgte in dreifacher Ausführung.



**Abb. A2:** Schematische Darstellung des Öldurchflusses durch ein Feststoffbett.

### 7.1.4.3 Ölbindekapazität

Die Ölbindekapazität (OBC) der Feststoff-Öl-Dispersionen, Saccharose-Öl-Dispersionen, Haselnusspasten und Oleogele wurde mit der Zentrifugationsmethode unmittelbar nach der Probenherstellung gemessen. Die Proben wurden in Zentrifugenröhrchen gefüllt, für 30 min zentrifugiert (3K30 Zentrifuge, Sigma, Osterode, Deutschland) und der Ölüberstand nach der Zentrifugation abgegossen. Über 24 h tropfte das separierte Öl aus den Röhrchen ab. Der relative Anteil des separierten Öls ( $c_{\text{separiertes Öl}}$ ) wurde anhand des Leergewichts der Zentrifugenröhrchen ( $m_A$ ), des Gewichts der gefüllten Röhrchen ( $m_B$ ) und der gefüllten Röhrchen nach dem Abtropfen des abzentrifugierten Öls ( $m_C$ ) mit **Formel 1** berechnet. Die OBC wurde mit **Formel 2** berechnet. Die Messungen erfolgten in dreifacher Ausführung.

$$c_{\text{Separiertes Öl}} [\%] = \frac{(m_B - m_A) - (m_C - m_A)}{(m_B - m_A)} \cdot 100 \% \quad \text{Formel 1}$$

$$\text{OBC} [\%] = 100 - c_{\text{separiertes Öl}} \quad \text{Formel 2}$$

Die folgenden Parameter variierten je nach untersuchter Matrix: Das Probengewicht betrug 15 g (Feststoff-Öl-Dispersionen, Saccharose-Öl-Dispersionen und Haselnusspasten) bzw. 20 g (Oleogele). Die Rotationsgeschwindigkeit lag bei 5000 min<sup>-1</sup> (Feststoff-Öl-Dispersionen und Saccharose-Öl-Dispersionen) bzw. 16.000 min<sup>-1</sup> (Oleogele und Haselnusspasten). Die Messtemperatur betrug 20°C (Feststoff-Öl-Dispersionen, Saccharose-Öl-Dispersionen und Haselnusspasten) und 40°C (Oleogele).

### 7.1.4.4 Ölseparation während der Lagerung

Die Ölseparation der Haselnusspasten wurde über eine Lagerdauer von 4 Wochen bei 23°C gemessen. Hierfür wurden je 50 g der Nusspasten in Glasbehälter gefüllt und das separierte Öl nach 4 Wochen (Haselnussmuse und Haselnuss-Saccharose-Pasten) bzw. nach 1, 2 und 4 Wochen (Nougatpasten) gravimetrisch bestimmt. Das Gewicht des separierten Öls wurde auf den Gesamtfettgehalt der Pasten bezogen. Die Messungen erfolgten in dreifacher Ausführung.

### **7.1.5 Schmelz- und Kristallisationsverhalten**

Das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der Proben wurde mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC, Engl. Differential Scanning Calorimeter) (Perkin Elmer LAS GmbH, Rodgau-Jügesheim, Deutschland) gemessen. Die Proben wurden in Aluminiumschalen eingewogen (5-10 mg) und mit Aluminiumdeckeln verschlossen.

Die Temperaturprofile waren wie folgt: Oleogele und Gelatoren (SBSW und MDG) wurden für 1 min bei 20°C gehalten, mit 5°C·min<sup>-1</sup> von 20°C auf 90°C erhitzt, 1 min bei 90°C gehalten, von 90°C auf 20°C abgekühlt, für 1 min bei 20°C gehalten, mit 5°C·min<sup>-1</sup> von 20°C auf -60°C abgekühlt, bei -60°C für 1 min gehalten, von -60°C auf 20°C aufgeheizt und 1 min lang bei 20°C gehalten. Die Saccharosen wurden mit einer Heizrate von 5°C·min<sup>-1</sup> von 50°C auf 200°C erhitzt, um den amorphen und kristallinen Zustand der Struktur zu erfassen. Für die Auswertung wurde die Pyris Software (Version 10.1.0.0412, Perkin Elmer) verwendet. Die Messungen erfolgten in dreifacher Ausführung.

### **7.1.6 Oberflächenspannung**

Die Oberflächenspannung der Öle wurde mittels Pendant-Drop-Methode unter Verwendung eines Drop Shape Analysers (DSA100, KRÜSS GmbH, Hamburg, Deutschland) mit der Software ADVANCE bestimmt. Vor der Messung wurde das Modul mit Ethanol und destilliertem Wasser gespült und anschließend mit der Probe befüllt. Die Messung erfolgte bei 20°C in Luft mit einer Nadeldicke von 1,8 mm. Der Öltropfen wurde manuell an der Spitze der Kapillare geformt. Zur Auswertung der Tropfenkontur und zur Bestimmung der daraus abgeleiteten Oberflächenspannung nutzte die Software das Young-Laplace-Fitting. Die Messungen erfolgten in dreifacher Ausführung.

### **7.1.7 Morphologie und physikalische Eigenschaften der Feststoffe**

#### **7.1.7.1 Größe von Partikeln, Zuckerwattefäden und Agglomeraten**

Die Partikelgrößenverteilung der Kristallzucker, Puderzucker, Vollmilchpulver und Kakaopulver wurde mit einem statischen Laserbeugungsgerät (Mastersizer 3000, Softwareversion 2.15, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK) bestimmt. Der Brechungsindex der Partikel betrug 1,56 und der des Dispergiermittels 1,38. Es wurde von unregelmäßig geformten Partikeln ausgegangen, sodass die Mie-Theorie als optisches Modell

angewendet wurde. Die Proben wurden im Verhältnis 1:1 (w/v) mit Butanol versetzt, auf Raumtemperatur äquilibriert und anschließend in die Dispergiereinheit eingebracht, wobei Butanol (99,4 %, Sigma Aldrich, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) als Dispergiermittel diente. Die Laserobstruktion wurde zwischen 6,6% und 9,9% eingestellt. Die Rührgeschwindigkeit der Dispergiereinheit betrug  $3000 \text{ min}^{-1}$ . Vor Beginn der Messung wurde eine Wartezeit von 120 s eingehalten, um eine gleichmäßige Dispersion der Partikel sicherzustellen. Jede Probe wurde sechsmal vermessen.

Die Größe der Zuckerwatte (ZW) -Fäden sowie der in Haselnusspasten enthaltenen Partikel und Agglomerate wurden im Lichtmikroskop (Morphologi G3, Malvern Panalytical GmbH, Kassel, Deutschland) ermittelt. Um eine Kristallisation der amorphen ZW zu verhindern, wurde diese unmittelbar nach der Herstellung unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit unter der Glovebox mit Rapsöl vermischt und anschließend auf den Objektträger aufgebracht. Zur Probenvorbereitung der Nusspasten wurde 1 g Paste mit 20 ml Rapsöl in einem Becherglas vermischt. Ein Tropfen der Dispersion wurde auf einen Objektträger gegeben und mit einem Deckglas abgedeckt. Es wurden 2,5- bis 50-fache Vergrößerungen verwendet und die Messungen jeweils dreifach durchgeführt.

Um auch grobe Partikel der Haselnusspasten zu erfassen, wurden die Partikelgrößen zusätzlich mit der Mikrometerschraube (Tesa Technology, Schweiz) gemessen. Es wurden 20 Wiederholungen durchgeführt.

### **7.1.7.2 Form und Oberfläche**

Die visuelle Erfassung der Form und Oberfläche der Saccharosen, Kakaopulver und Milchpulver erfolgte mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) mit Feldemitter REM Jeol 7200 F und einem Sekundärelektronen-Detektor (Lower Electron Detector (LED)) (JEOL GmbH, Freising, Deutschland). Für die Probenpräparation wurden diese auf Kohlenstoff-Klebepads auf 9-fachen Probenplatten ( $d = 32 \text{ mm}$ ) fixiert und mit einem Blasebalg verteilt.

ZW wurde durch Verdrängung der Luft mit flüssigem Stickstoff präpariert, um die Kristallisation der amorphen Strukturen zu verhindern. ZW wurde auf Kohlenstoff-Klebepads auf 9-fachen Probenplatten ( $d = 12,5 \text{ mm}$ ) fixiert und mit einem Blasebalg verteilt oder für die Bruchpräparation fixiert und gebrochen. Die vorbereiteten Probenplatten wurden bei 17332 Pa, 1-1,3 kV und 15-20 mA für jeweils 1 min aus zwei Richtungen mit Gold besputtert. Die Messungen wurden mit 1 kV LED-Beschleunigungsspannung der Elektronen

durchgeführt. Die Vergrößerungen wurden an die Größe der Partikel angepasst. Die Messungen erfolgten sechsfach.

Die Größe der spezifischen Oberfläche der Saccharosen wurde mittels Physisorptionsanalyse erfasst. Die Messung erfolgte extern bei der Anton Paar Germany GmbH (Ostfildern, Deutschland). Es wurde ein Autosorb 6100-XR-AG (Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern, Deutschland) mit 9 mm Messzellen (Außendurchmesser) verwendet. Der Relativdruck lag zwischen 0,05 und 0,3  $p \cdot p_0^{-1}$ . Krypton (-196°C) wurde als Adsorptionsmittel verwendet, um extrem kleine Oberflächen zu bestimmen. Die Oberfläche der Saccharoseproben wurde von der Anton Paar Germany GmbH nach der Brunauer-Emmett-Teller (BET) Methode berechnet. Zur Minimierung des Totvolumens wurde ein Glasstab in die Probenröhren eingeführt. Ein Dewar mit flüssigem Stickstoff wurde zur Messung bei der Siedetemperatur von Stickstoff (-196°C) verwendet. Die Messungen erfolgten dreifach.

### 7.1.7.3 Schüttdichte und globale Porosität

Die Schüttdichte ( $\rho_b$ ) wurde nach Landauer et al. [215] gemessen, indem die Feststoffe in ein Becherglas mit einem Volumen von 100 ml eingewogen wurden. Die Masse der Feststoffe wurde durch das Volumen des Becherglases dividiert. Die Messung erfolgte sechsfach.

Die globalen Porositäten ( $\varepsilon$ ) der Feststoffe wurden anhand von  $\rho_b$  und der Partikeldichten ( $\rho_p$ ), welche Literaturangaben entnommen wurden, mit **Formel 3** berechnet.

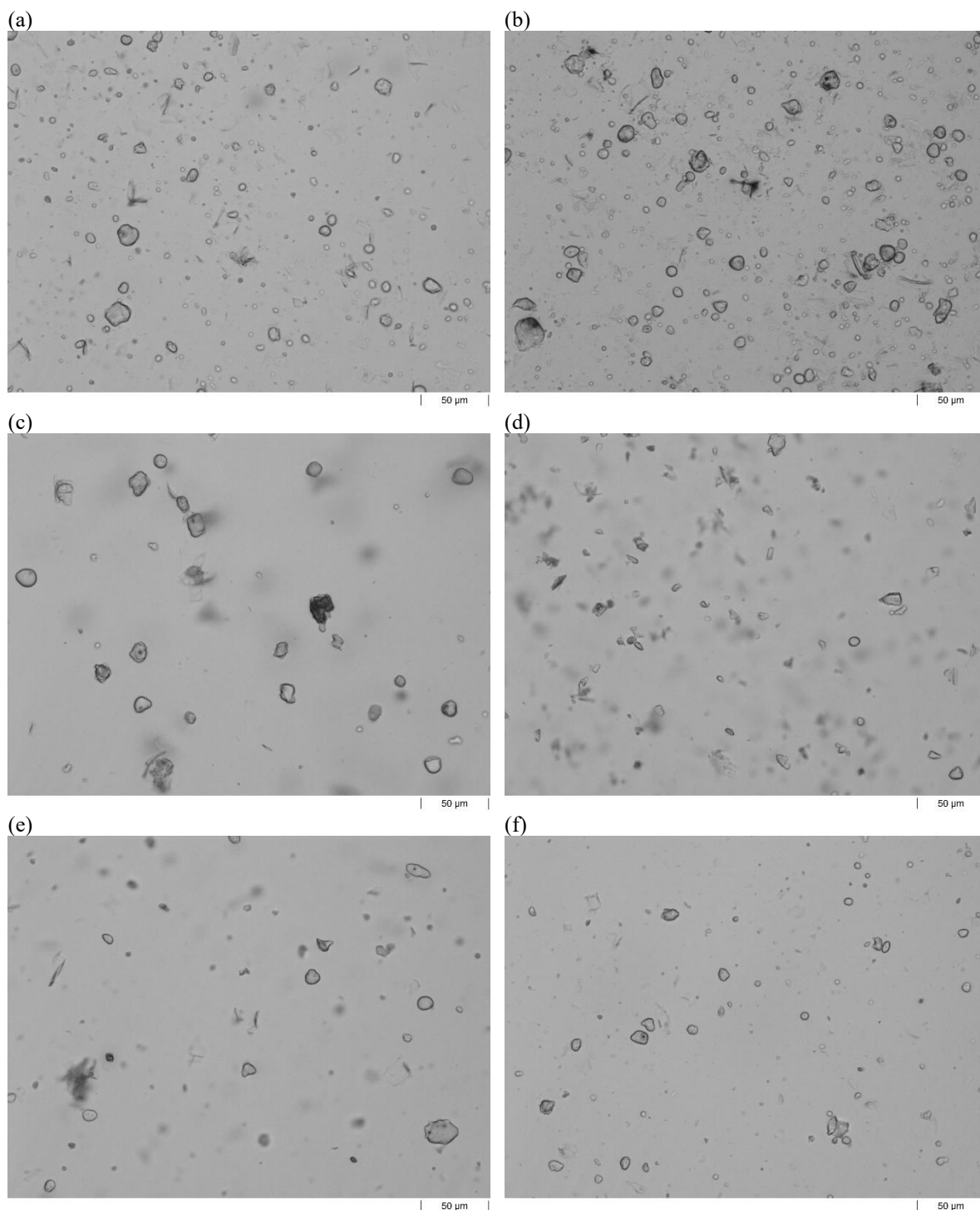
$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad \text{Formel 3}$$

### 7.1.8 Wassergehalt

Der Wassergehalt der Saccharosen und Öle wurde mittels Karl-Fischer-Titration mit Headspace-Modul (Aqua 40.00, Analytik Jena GmbH, Jena, Deutschland) gemessen. Glasfläschchen wurden mit jeweils 15-20 mg Probe gefüllt und hermetisch verschlossen. Ein leeres Glasfläschchen wurde für die Konditionierung des Geräts vorbereitet und drei leere Fläschchen dienten als Blindwert. Die Öle wurden im Ofen bei 110°C und die Saccharosen bei 140°C gehalten, um auch das in den Saccharosen enthaltene Kristallwasser zu erfassen. Die Titration wurde mit HYDRANALCoulomat AG (Honeywell, Morristown, USA) als Titrationsmittel durchgeführt. Das Endpunktkriterium war die Driftstabilisierung bei 12  $\mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$ . Die Messungen erfolgten dreifach.

## 7.2 Ergebnisse

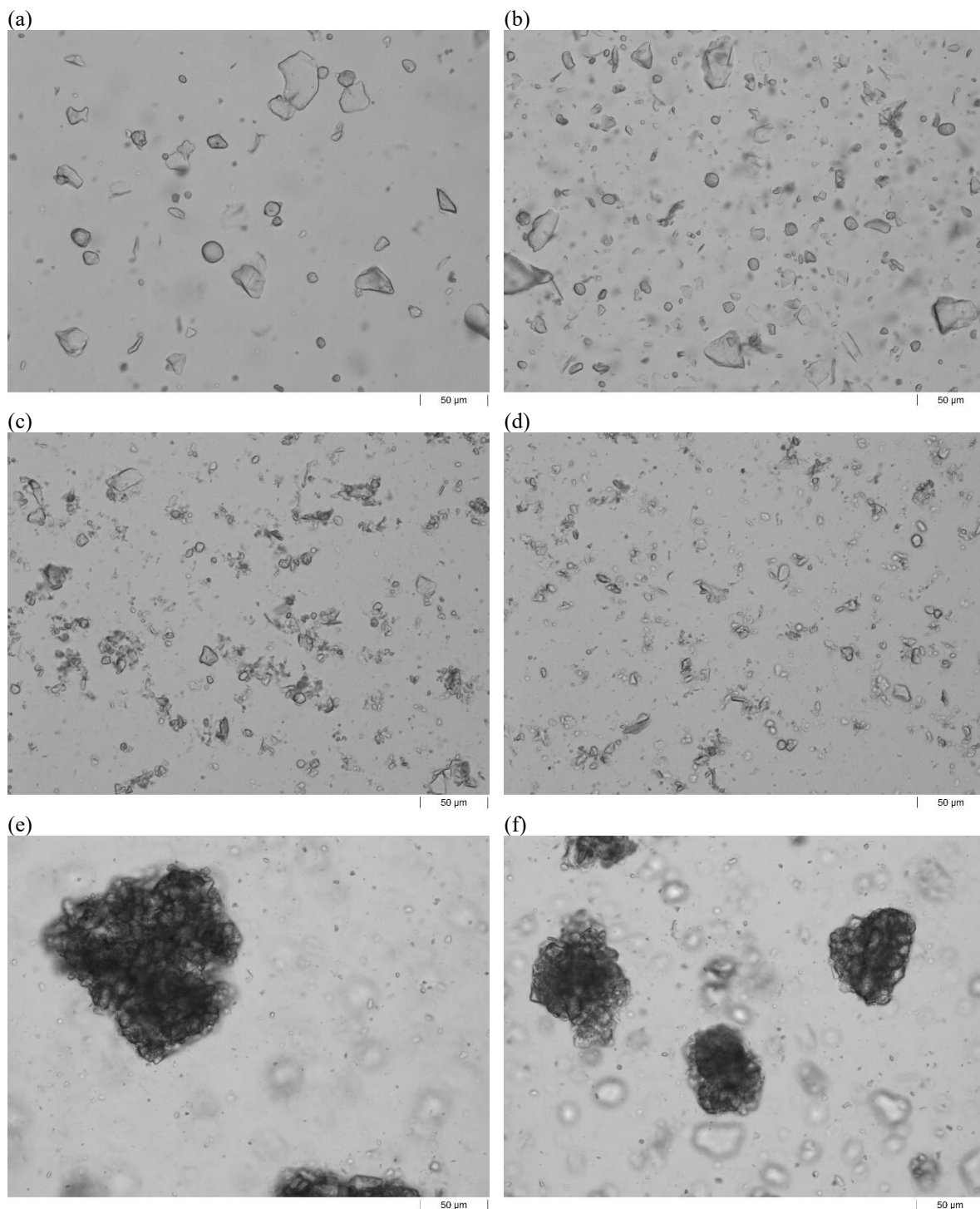
In reinen Haselnussmuse aus 100% (m/m) gemahlener Nuss wurden keine Agglomerate mit eingeschlossenem Öl festgestellt, unabhängig von der Vermahlungstechnologie und -intensität (**Abb. A3**). Alle Partikel lagen vereinzelt vor.



**Abb. A3:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der reinen Haselnussmuse bestehend aus 100% (m/m) Nuss vermahlen mittels (a) Kutter für 4 min, (b) Kutter für 12 min, (c) Kugelmühle für 25 min, (d) Kugelmühle für 3 h, (e) 1. Pass im Dreiwalzwerk und (f) 2. Pass im Dreiwalzwerk. Dargestellt ist je eine repräsentative Messung ( $n = 3$ ) [118, 198].



In Haselnuss-Saccharose-Pasten, beispielhaft dargestellt für Pasten aus 70% (m/m) Haselnuss und 30% (m/m) Saccharose (**Abb. A4**), wurden Agglomerate  $> 50 \mu\text{m}$  in gewalzten Proben festgestellt.



**Abb. A4:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Haselnuss-Saccharose-Pasten, beispielhaft dargestellt für die Pasten aus 70% (m/m) Haselnuss und 30% (m/m) Saccharose vermahlen mittels **(a)** Kutter für 4 min, **(b)** Kutter für 12 min, **(c)** Kugelmühle für 25 min, **(d)** Kugelmühle für 3 h, **(e)** 1. Pass im Dreiwalzwerk und **(f)** 2. Pass im Dreiwalzwerk. Dargestellt ist je eine repräsentative Messung ( $n = 3$ ) [118, 198].

### 7.3 Abbildungsverzeichnis

**Abb. 1:** Schematische Darstellung einer Parenchymzelle einer Haselnuss. Die abgebildeten Komponenten sind nicht maßstabsgetreu.

**Abb. 2:** Lichtmikroskopische Aufnahmen des Querschnitts von Parenchymzellen der Haselnuss im (a) ungerösteten Zustand und (b) gerösteten Zustand bei 165°C und 1 m·s<sup>-1</sup> für 25 min [42].

**Abb. 3:** Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Lecithin mit Saccharosekristallen in einer Dispersion aus flüssigem Öl (gelb), Kakaopartikeln (braun), Lecithin (rot) und Zucker (blau) [87].

**Abb. 4:** Fließdiagramm der Herstellung von Haselnusspasten (modifiziert nach Shakerardekani et al. [6] und Gorrepati et al. [90]).

**Abb. 5:** Schematische Darstellung der Zerkleinerung im Kutter.

**Abb. 6:** Schematische Darstellung einer Kugelmühle mit rotierendem Behälter.

**Abb. 7:** Schematische Darstellung der Walzenzerkleinerung am Beispiel eines Dreiwalzwerks.

**Abb. 8:** Schematische Darstellung der Methoden zur Bestimmung der OBC als indirekte Kenngröße der Ölmobilität auf makroskopischer Längenskala. Bei der Zentrifugationsmethode wird das in der Matrix zurückgehaltene Öl nach der Einwirkung von Zentrifugalkräften erfasst. Bei der Filterpapiermethode wird das in das Papier migrierte Öl gravimetrisch oder über die Ausbreitungsstrecke gemessen.

**Abb. 9:** Übersicht potenzieller intrinsischer und extrinsischer Einflussfaktoren auf die Ölmobilität in Haselnusspasten. Die Haselnusspaste ist schematisch dargestellt, bestehend aus Feststoffpartikeln wie Saccharose (weiß), Kakao (hellbraun) und Haselnussstückchen (dunkelbraun) sowie Ölen und Fetten (gelb).

**Abb. 10:** Schematische Darstellung von porösen Partikeln mit geschlossenen, offenen und vernetzten Poren, die mit Öl gefüllt oder leer sind.

**Abb. 11:** Schematische Darstellung des räumlichen Einschlusses von Öl in Zwickeln und Adsorption der Ölmoleküle an Feststoffoberflächen am Beispiel von Saccharosepartikeln in Abhängigkeit von der Partikelgröße und -oberfläche. Dargestellt sind (a) kleine Partikel mit

großer spezifischer Oberfläche und kleinen Zwickeln und **(b)** große Partikel mit kleiner spezifischer Oberfläche und großen Zwickeln.

**Abb. 12:** Schematische Darstellung der Agglomeratbildung während der Walzenvermahlung mit räumlichem Öleinschluss in Anlehnung an Ziegleder [166].

**Abb. 13:** Migrationsgeschwindigkeit von **(a)** nativen Ölen und Fetten bei 40°C modifiziert nach Modesto [168] und **(b)** raffinierten Ölen und Fetten bei 40°C modifiziert nach Modesto [168] sowie **(c)** ausgewählten nativen Ölen bei 20°C. Dargestellt ist die Migration in Filterpapierstreifen nach 15 min (**hellorange**) und 60 min (**dunkelorange**). Angabe der Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ )

**Abb. 14:** REM-Aufnahmen von **(a)** S-VMP in 100-facher Vergrößerung, **(b)** W-VMP in 100-facher Vergrößerung, **(c)** KP in 1000-facher Vergrößerung und **(d)** PZ in 1000-facher Vergrößerung ( $n = 6$ ). Die Aufnahmen zeigen jeweils eine exemplarische, repräsentative Messung.

**Abb. 15:** Durchfluss von **(a)** Haselnussöl und **(b)** Walnussöl durch ein Feststoffbett aus den jeweils genannten Feststoffpartikeln bei 20°C unter Angabe der globalen Porosität ( $\epsilon$ ). Der Durchfluss wurde gemessen nach 30 min (ungefüllt; aufgrund des sehr kleinen Durchflusses kaum sichtbar), 60 min (gestrichelt) und 90 min (gefüllt). Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ).

**Abb. 16:** Fließkurven der Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen aus **(a)** Haselnussöl und **(b)** Walnussöl mit W-VMP (**▲**), S-VMP (**▼**), PZ (**■**) und KP (**◆**) im Vergleich zu den reinen Ölen (**●**) bei 20°C. Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) modifiziert nach Modesto [168].

**Abb. 17:** OBC von Feststoffpartikel-Öl-Dispersionen aus W-VMP (**▲**), S-VMP (**▼**), PZ (**■**) und KP (**◆**) mit Haselnussöl (gefüllte Symbole) und Walnussöl (halbgefüllte Symbole) bei 20°C. Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) modifiziert nach Modesto [168].

**Abb. 18:** Volumenbasierte Partikelgrößenverteilung von PZ (**■**; Andeutung einer breiten, mindestens bimodalen Verteilung), FKZ (**▼**) und GKZ (**▲**) in Abhängigkeit des Durchmessers ( $d$ ) der Partikel. Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 6$ ) modifiziert nach Schacht et al. [56].

**Abb. 19:** REM-Aufnahmen der Saccharosen: (a) GKZ in 250-facher Vergrößerung, (b) FKZ in 250-facher Vergrößerung, (c) PZ in 2500-facher Vergrößerung, (d) ZW in 250-facher Vergrößerung und (e) ZW in 2500-facher Vergrößerung. Die ZW-Fäden wurden für die Frakturpräparation fixiert und gebrochen. Dargestellt ist je eine repräsentative Messung ( $n = 6$ ) modifiziert nach Schacht et al. [56].

**Abb. 20:** DSC-Heizkurven zum Nachweis amorpher Saccharosestrukturen in ZW (braun) im Vergleich zu PZ (dunkelorange), FKZ (orange) und GKZ (hellorange) mit kristallinen Strukturen ( $n = 3$ ). Dargestellt ist der auf die Probenmasse normierte Wärmefluss ( $\dot{q}$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur ( $T$ ), wobei exotherme Effekte nach unten verlaufen. Gezeigt ist je eine repräsentative Messung [56].

**Abb. 21:** (a) Dynamische Viskositäten der Öle bei 20°C als Funktion der Scherrate ( $\dot{\gamma}$ ), dargestellt als Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ). Die SD ist in der Größe der Datenpunkte. (b) Mittlere effektive Diffusionskoeffizienten ( $\langle D_{\text{eff}} \rangle$ ) mit der zugehörigen Verteilungsbreite ( $\sigma$ , vertikale Linien) in Abhängigkeit von der Diffusionszeit ( $\Delta$ ) ( $n = 1$ ).  $\sigma$  ist kleiner als die Größe der Datensymbolpunkte des  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  ( $\sigma \approx 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Die Öle sind farblich markiert: MCT-Kokosöl (blau), Erdnussöl (rot), Rapsöl (grün) und Sonnenblumenöl (lila) [56].

**Abb. 22:** OBC der Saccharose-Öl-Dispersionen bei 20°C gemessen mit der Zentrifugationsmethode. Die Öle sind farblich gekennzeichnet: MCT-Kokosöl (blau), Erdnussöl (rot), Rapsöl (grün) und Sonnenblumenöl (lila). Die Saccharosen sind durch Symbole gekennzeichnet: ZW (Kreis), PZ (Quadrat), FKZ (Dreieck) und GKZ (Diamant). Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) [56].

**Abb. 23:** Dynamische Viskositäten der Saccharose-Öl-Dispersionen mit zunehmender Scherrate. Die Öle sind farblich gekennzeichnet (a) MCT-Kokosöl (blau), (b) Erdnussöl (rot), (c) Rapsöl (grün) und (d) Sonnenblumenöl (lila). Die Saccharosetypen sind durch Symbole dargestellt: PZ (Quadrat), FKZ (Dreieck), GKZ (Diamant) und ZW (Kreis). Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) [56].

**Abb. 24:** Molekulare Diffusion von Sonnenblumenöl in Saccharose-Dispersionen. Dargestellt sind die mittleren effektiven Diffusionskoeffizienten ( $\langle D_{\text{eff}} \rangle$ ) mit den zugehörigen Verteilungsbreiten ( $\sigma$ ) (vertikale Linien) als Funktion der Diffusionszeit ( $\Delta$ ) ( $n = 1$ ). Es wurden zwei Ölfractionen festgestellt: (a) Ein schneller diffundierender Anteil  $\langle D_{\text{eff},1} \rangle$  mit  $\sigma_1$  (gefüllte Symbole;  $\sigma_1$  ist kleiner als die Größe der Datenpunkte ( $\sigma \approx 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )) und (b) ein langsamer

diffundierender Anteil  $\langle D_{\text{eff},2} \rangle$  mit  $\sigma_2$  (halb-gefüllte Symbole). Die Saccharosetypen sind durch Symbole gekennzeichnet: PZ (■), FKZ (▼), GKZ (▲) und ZW (●) [56].

**Abb. 25:** Zusammenfassung der mit verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Ölmobilität erzielten Ergebnisse, exemplarisch dargestellt für Saccharose-Dispersionen mit Sonnenblumenöl. Die Saccharosetypen sind durch Symbole dargestellt: PZ (■), FKZ (▼), GKZ (▲) und ZW (●). Die Methoden sind farblich gekennzeichnet: Viskosität bei einer Scherrate von  $20 \text{ s}^{-1}$  (rot), OBC (grau) sowie  $\langle D_{\text{eff},1} \rangle$  (blau, gefüllte Symbole) und  $\langle D_{\text{eff},2} \rangle$  (blau, halbgefüllte Symbole) bei  $\Delta = 0,4 \text{ s}$ . Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ), mit Ausnahme von  $\langle D_{\text{eff}} \rangle$  ( $n = 1$ ) (modifiziert nach Schacht et al. [56]).

**Abb. 26:** Schematische Darstellung der Ölimmobilisierung durch (a) ZW mit großen Hohlraumvolumina und (b) PZ mit kleineren Hohlraumvolumina [197].

**Abb. 27:** Lichtmikroskopische Aufnahmen verschiedener Nussmuse und -pasten nach dem 2. Pass im Dreiwalzwerk bei 10-facher Vergrößerung, bestehend aus (a) 100% (m/m) Haselnuss, (b) 70% (m/m) Haselnuss und 30% (m/m) Saccharose sowie (c) 45% (m/m) Haselnuss und 55% (m/m) Saccharose. Dargestellt ist je eine repräsentative Aufnahme ( $n = 3$ ) [118, 198].

**Abb. 28:** Schematische Darstellung der Immobilisierung von Haselnussöl in Agglomeraten aus Haselnuss- und Saccharosepartikeln, die während der Vermahlung im Walzenspalt entstehen. Gezeigt sind zwei mögliche Mechanismen: (a) Räumlicher Einschluss des Öls in Agglomeraten und (b) Wechselwirkungen des Öls mit den Partikeloberflächen.

**Abb. 29:** OBC von reinen Haselnussmuse aus 100% (m/m) Haselnuss mit unterschiedlichen Vermahlungstechnologien und -intensitäten bei  $20^\circ\text{C}$ . Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) (modifiziert nach Schacht et al. [118] und Stahl [198]).

**Abb. 30:** OBC von Haselnuss-Saccharose-Pasten aus 70% (m/m) Haselnuss und 30% (m/m) Saccharose (gestrichelte Balken), 45% (m/m) Haselnuss und 55% (m/m) Saccharose (ungefüllte Balken) im Vergleich zu reinen Haselnussmuse aus 100% (m/m) (gefüllte Balken). In der Kugelmühle für 25 min vermahlene Haselnuss-Saccharose-Pasten konnten aufgrund der hohen Viskosität nicht entnommen werden. Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) modifiziert nach Modesto [168] und Schacht et al. [118].

**Abb. 31:** Lichtmikroskopische Aufnahmen bei 10-facher Vergrößerung. Dargestellt ist das Walzgut (a) V-fein (Labormaßstab), (b) V-fein (Industriemaßstab) sowie die entsprechenden

Pasten nach 60 min Mischzeit (c) V-fein MZ-60 (Labormaßstab) und (d) V-fein MZ-60 (Industriemaßstab). Gezeigt ist je eine repräsentative Messung ( $n = 3$ ) [118].

**Abb. 32:** Veränderung der makroskopischen Optik und Textur des Walzgutes der im Labormaßstab hergestellten Nougatpasten (a) V-grob, (b) V-mittel und (c) V-fein bei gleichbleibendem Ölgehalt [118].

**Abb. 33:** (a) OBC bei 20°C und (b) Fließgrenze ( $\tau_0$ ) bei 40°C der im Labormaßstab hergestellten Nougatpasten unter Variation der Vermahlung (V), Mischtemperatur (MT) und Mischzeit (MZ). Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) [118].

**Abb. 34:** Industriell produzierte Nougatpasten unter Variation der Vermahlung (V) und Mischzeit (MZ). Dargestellt sind (a) die OBC und (b) die Fließgrenzen ( $\tau_0$ ) der Pasten anhand der Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ). Die Einstellung des Walzenspalts von V-fein wurde in drei Stufen variiert (40, 30 und 20  $\mu\text{m}$ ). Die MZ sind durch Symbole dargestellt: MZ-10 (★), MZ-30 (▲) und MZ-60 (●) [118].

**Abb. 35:** Speichermodul ( $G'$  - gefüllte Symbole) und Verlustmodul ( $G''$  - halb gefüllte Symbole) der im Labormaßstab hergestellten Nougatpasten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ( $\omega$ ). Die Messungen erfolgten im linear-viskoelastischen Bereich bei einer Deformation von 0,01%. Die Pasten unterschieden sich (a) in der Vermahlung (V): V-grob (●), V-mittel (●) und V-fein (●) sowie (b) in der Mischzeit (MZ): MZ-10 (●), MZ-30 (●) und MZ-60 (●). Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) [118].

**Abb. 36:** Relativer Anteil des auf der Oberfläche separierten Öls [% m/m] bezogen auf die enthaltene Fettmenge während einer vierwöchigen Lagerung der Nougatpasten (Labormaßstab) bei 23°C: V-grob (●); V-mittel (●); V-fein, MZ-60, MT-40 (●); MZ-10 (●); MZ-30 (●); MT-50 (●) und MT-60 (●). Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) [118].

**Abb. 37:** Schmelz- und Kristallisationskurven der Rohstoffe (a) Haselnussöl (—), sowie (b) MDG (—) und SBSW (—) gemessen mittels Dynamischer Differenzkalometrie (DSC) in Abhängigkeit von der Temperatur ( $T$ ) ( $n = 3$ ). Dargestellt ist der auf die Probenmasse normierte Wärmefluss ( $\dot{q}$ ) von je einer repräsentativen Messung, wobei endotherme Effekte nach oben verlaufen [121].

**Abb. 38:** (a, c) Schmelzkurven und (b, d) Kristallisationskurven von Oleogelen mit (a, b) SBSW (5,0% —, 7,5% —, 10,0% —) und (c, d) MDG (5,0% —, 7,5% —, 10,0% —) gemessen



mittels DSC. Dargestellt ist der auf die Probenmasse normalisierte Wärmefluss ( $\dot{q}$ ) von je einer repräsentativen Messung ( $n = 3$ ), wobei endotherme Effekte nach oben verlaufen [121].

**Abb. 39:** Dynamische Viskosität als Funktion der Scherrate von Haselnussöl-basierten Oleogelen mit SBSW (5,0% (◀), 7,5% (◆), 10,0% (▶) (m/m)) und MDG (5,0% (▲), 7,5% (★), 10,0% (▼) (m/m)) im Vergleich zu reinem Haselnussöl (■) bei 40°C. Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) [121].

**Abb. 40:** Temperaturabhängige Viskosität von Oleogelen mit SBSW (5,0% (◀), 7,5% (◆), 10,0% (▶) (m/m)) und MDG (5,0% (▲), 7,5% (★), 10,0% (▼) (m/m)) im Vergleich zu reinem Haselnussöl (■) bei konstanter Scherrate ( $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ ). Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ).

**Abb. 41:** OBC der Oleogele mit SBSW (5,0% (◀), 7,5% (◆), 10,0% (▶) (m/m)) und MDG (5,0% (▲), 7,5% (★), 10,0% (▼) (m/m)) im Vergleich zu Haselnussöl (■) bei 40°C bei steigender Gelatorkonzentration. Dargestellt sind die Mittelwerte mit empirischer SD ( $n = 3$ ) [121].

**Abb. 42:** Schematische Darstellung der skalenabhängigen Reduzierung der Ölmobilität in Oleogelen. Die Gelatorkristalle wirken auf mesoskopischer Ebene als geometrisches Hindernis, wodurch die molekulare Diffusion des Öls begrenzt, jedoch nicht vollständig unterbunden wird. Zusätzlich verringert die Adsorption der TAG an die lipophilen Oberflächen der Gelatorkristalle die molekulare Ölmobilität.

**Abb. A1:** Schematische Darstellung der Öl- und Fettmigration in Filterpapierstreifen.

**Abb. A2:** Schematische Darstellung des Öldurchflusses durch ein Feststoffbett.

**Abb. A3:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der reinen Haselnussmuse bestehend aus 100% (m/m) Nuss vermahlen mittels (a) Kutter für 4 min, (b) Kutter für 12 min, (c) Kugelmühle für 25 min, (d) Kugelmühle für 3 h, (e) 1. Pass im Dreiwalzwerk und (f) 2. Pass im Dreiwalzwerk. Dargestellt ist je eine repräsentative Messung ( $n = 3$ ) [118, 198].

**Abb. A4:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Haselnuss-Saccharose-Pasten, beispielhaft dargestellt für die Pasten aus 70% (m/m) Haselnuss und 30% (m/m) Saccharose vermahlen mittels (a) Kutter für 4 min, (b) Kutter für 12 min, (c) Kugelmühle für 25 min, (d) Kugelmühle für 3 h, (e) 1. Pass im Dreiwalzwerk und (f) 2. Pass im Dreiwalzwerk. Dargestellt ist je eine repräsentative Messung ( $n = 3$ ) [118, 198].

## 7.4 Tabellenverzeichnis

**Tab. 1:** Übersicht der Nährstoffzusammensetzung von Haselnüssen, zusammengestellt aus verschiedenen Literaturquellen.

**Tab. 2:** Fettsäurezusammensetzung von Haselnussöl (modifiziert nach Köksal et al. [27] und Sun et al. [34]).

**Tab. 3:** Relativer Anteil der TAG in Haselnussöl. Die Daten stammen von 19 Haselnussorten (*Corylus avellana* L.) aus der Türkei (modifiziert nach Kıralan et al. [3]).

**Tab. 4:** Fettsäurezusammensetzung typischer kristallisierender Fette in Haselnusspasten.

**Tab. 5:** Verwendete Rohstoffe für die Experimente.

**Tab. 6:** Übersicht der reinen Haselnussmuse (bestehend aus 100% (m/m) Nuss) und Haselnuss-Saccharose-Pasten (Variante 1: 70% (m/m) Nüsse und 30% (m/m) Saccharose; Variante 2: 45% (m/m) Nüsse und 55% (m/m) Saccharose), hergestellt mit unterschiedlichen Vermahlungstechnologien und -intensitäten.

**Tab. 7:** Relativer Anteil der Inhaltsstoffe und Gesamtfettgehalt der im Labormaßstab hergestellten sowie der industriell produzierten Nougatpasten.

**Tab. 8:** Übersicht der im Labormaßstab hergestellten Nougatpasten. Der Vermahlungsgrad (V), die Mischtemperatur (MT) und Mischzeit (MZ) wurden auf drei Stufen variiert; insgesamt ergaben sich sieben Kombinationen, da jeweils nur ein Parameter verändert (fett gedruckt) und die übrigen konstant gehalten (V = fein, MT = 40°C, MZ = 60 min) wurden [118].

**Tab. 9:** Übersicht der industriell hergestellten Nougatpasten mit unterschiedlichen Vermahlungen (V) und Mischzeiten (MZ) [118].

**Tab. 10:** Fettsäurezusammensetzung verschiedener Öle und Fette modifiziert nach Modesto [168].

**Tab. 11:** Dynamische Viskositäten ( $\eta$ ) bei 20°C und 40°C, Säurezahl und Oxidationsstabilität (Induktionszeit) verschiedener nativer und raffinierter Öle und Fette modifiziert nach Modesto [168].

**Tab. 12:** Partikelgrößenverteilung (10., 50. und 90. Perzentil) und Schüttdichte ( $\rho_b$ ) der Feststoffe modifiziert nach Modesto [168].



**Tab. 13:** Partikelgrößenverteilung (10., 50. und 90. Perzentil), Schüttdichte, spezifische Oberfläche (nach BET-Methode) und Wassergehalt der Saccharosen [56].

**Tab. 14:** Relative Fettsäurezusammensetzung, Gehalte an Minorkomponenten und Oberflächenspannung der raffinierten Öle [56].

**Tab. 15:** Spannweiten der Partikelgrößen in reinen Haselnussmuse aus 100% (m/m) Haselnuss und Haselnuss-Saccharose-Pasten aus 70% (m/m) Haselnuss und 30% (m/m) Saccharose, gemessen mittels Mikrometerschraube ( $n = 20$ ) und Lichtmikroskopie ( $n = 3$ ) [118].

**Tab. 16:** Anteil an separiertem Öl (bezogen auf die Gesamtmenge an enthaltenem Öl) der reinen Haselnussmuse aus 100% (m/m) Haselnuss nach vier Wochen Lagerung bei 23°C ( $n = 3$ ).

**Tab. 17:** Anteil an separiertem Öl (bezogen auf die Gesamtmenge an enthaltenem Öl) der Pasten aus 70% (m/m) Haselnuss und 30% (m/m) Saccharose nach vierwöchiger Lagerung bei 23°C ( $n = 3$ ).

**Tab. 18:** Spannweiten der Partikelgrößen der im Labormaßstab hergestellten und industriell produzierten Nougatpasten. Die Messungen erfolgten mittels Mikrometerschraube ( $n = 20$ ) und Lichtmikroskopie ( $n = 3$ ) (modifiziert nach Schacht et al. [118]).

## 7.5 Veröffentlichungen

### 7.5.1 Erstautorenschaften

**Schacht, H.**, Trapp, L., Föste, M., Rothkopf, I., Guthausen G. (2026). Micro- and Macroscopic Analysis of Agglomerate-Driven Oil Immobilization in Nut-Based Pastes, *Journal of Food Processing and Preservation* 2026, 1–16. DOI: 10.1155/jfpp/3563570.

**Schacht, H.**, Trapp, L., Rothkopf, I., Föste, M., Guthausen G. (2025). Oil mobility in sucrose-in-oil dispersions as a function of particle morphology and BET surface, *Food Research International* 203, 115797. DOI: 10.1016/j.foodres.2025.115797.

Trapp, L.\*, **Schacht, H.\***, Eymann, L., Nirschl, H., Guthausen, G. (2023). Oil Mobility in Hazelnut Oil-Based Oleogels Investigated by NMR, *Applied Magnetic Resonance* 54, 1445–1462. DOI: 10.1007/s00723-023-01571-6.

\*Geteilte Erstautorenschaft

### 7.5.2 Mitautorenschaften

Trapp, L., **Schacht, H.**, Nirschl, H., Guthausen, G. (2025). Oleosomes in Almonds and Hazelnuts: Structural Investigations by NMR, *Frontiers in Physics*, 13, 1494052. DOI: 10.3389/fphy.2025.1494052.

Trapp, L., Weis, N., Karschin, N., **Schacht, H.**, Guthausen, G. (2025). Processes of thermal treatment on hazelnuts by NMR and MRI. *Magnetic Resonance in Chemistry* 64, 427–437. DOI: 10.1002/mrc.70084.

Trapp, L., Kafashian, S., **Schacht, H.**, Nirschl, H., Guthausen G. (2024). Quality control of hazelnut-based spreads: <sup>1</sup>H TD-NMR transverse relaxation, *Frontiers in Food Science and Technology* 3, 1294332. DOI: 10.3389/frfst.2023.1294332.

Trapp, L., Karschin, N., Godejohann, M., **Schacht, H.**, Nirschl, H., Guthausen, G. (2024). Chemical Composition of Fat Bloom on Chocolate Products Determined by Combining NMR and HPLC–MS, *Molecules* 29, 3024. DOI: 10.3390/molecules29133024.

### 7.5.3 Poster und Vorträge

- Schacht, H.** (15.10.2025). Understanding Oil Syneresis in Nut Pastes: The Impact of Grinding Technology and Parameters on Oil Separation (Präsentation). 20<sup>th</sup> EuroFedLipid Congress and Expo, Leipzig, Deutschland.
- Schacht, H.** (25.06.2025). Rösten und Blanchieren: Die Wechselwirkung von Fett und Wasser in der Nussverarbeitung (Präsentation). IVLV Zukunftstage Schokoladentechnologie, Freising, Deutschland.
- Schacht, H.** (11.12.2024). Reducing Oil Mobility in Nut-Based Products: The Role of Process Technology and Particle Size (Präsentation). ChocoTec, Köln, Deutschland.
- Schacht, H.** (19.09.2023). Oil Mobility in Nut Pastes and its Control by Process Technology (Präsentation). 19<sup>th</sup> EuroFedLipid Congress and Expo, Posen, Polen.
- Schacht, H.** (03.05.2023). Impact of oleogelation on the mobility of liquid oil (Präsentation). AOCS Annual Meeting and Expo, Denver, USA.
- Schacht, H.** (27.06.2023). Prozesseinfluss auf die Ölmobilität von Nuss Nougat Pasten (Präsentation). IVLV Zukunftstage Schokoladentechnologie, Freising, Deutschland.
- Schacht, H.** (15.12.2022). Oil mobility measurements in chocolate based products by LF-NMR (Poster). ChocoTec, Köln, Deutschland.
- Schacht, H.** (15.09.2022). NMR as a new method for measuring oil mobility in milk chocolates (Präsentation). 51. AK Schoko, Kilchberg, Schweiz.
- Schacht, H.** (29.06.2022). Aus alt mach‘ neu – kann NMR wirklich was? Vergleich herkömmlicher Methoden zur Messung der Ölmobilität mit der NMR-Technologie (Präsentation). IVLV Zukunftstage Schokoladentechnologie, Freising, Deutschland.