1 Einleitung

Im Jahre 1869 war der französische Lebensmittelchemiker Hippolyte Mége Mouriés Gewinner eines von Kaiser Napoléon III. ausgeschriebenen Wettbewerbs zur Entwicklung einer preiswerten und gutschmeckenden Alternative zur Butter. Das Produkt, das zum Großteil aus Rindertalg bestand, besaß einen perlenartigen Glanz, weshalb der Wissenschaftler seine Erfindung „Margarine“ nannte, nach dem griechischen Wort für Perle – *margaritari*. Nach zwei Jahren verkaufte Mége Mouriés sein Wissen an die niederländische Firma Jurgens, die heute ein Teil von Unilever ist, und die kommerzielle Produktion von Margarine begann. Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts wurde die wirtschaftliche Härtung (Hydrierung) von tierischen und pflanzlichen Ölen entwickelt, durch die bei Raumtemperatur flüssige Öle in feste Fette umgewandelt werden. So konnte der anfänglich geringe Anteil an pflanzlichen Ölen in der Margarine gesteigert werden, was den Geschmack verbesserte und den Preis senkte. Schnell erlangte die Margarine weltweite Popularität und wurde als wertvolles und wirtschaftliches Lebensmittelprodukt anerkannt. Bis 1999 stieg die gesamte Margarine- und Brotaufstrich(*fat spread*)-Produktion in der EU auf 2 300 229 Tonnen und der pro Kopf Verbrauch betrug 5,18kg[1].

Heutzutage wird Margarine überwiegend aus pflanzlichen Rohstoffen mit je nach Verwendungszweck sehr unterschiedlichen Fett- und Öl-Anteilen hergestellt. Die meisten flüssigen Margarinen zum Kochen und Braten, sog. Pflanzencremes mit 60% Fettgehalt, die momentan auf dem Markt sind, bestehen aus Wasser-in-Öl-Emulsionen mit einem geringen Anteil von festem Fett. Das feste Fett, z.B gehärtetes Rapsöl, trägt zur physikalischen Stabilität der Emulsion bei, indem es eine Sedimentation der Wassertropfen unterbindet, aufgrund derer eine Separation der Phasen stattfinden würde. Es wird ein Netzwerk aus festen Fettkristallen gebildet, welches verhindert, dass die Wassertropfen einen Bodensatz bilden. Der Nachteil bei der Verwendung von festen Fetten liegt darin, dass sie als ungesund gelten. Bei der Herstellung werden durch die Härtung die vorhandenen ungesättigten Fettsäuren des Öls durch Hydrierung nach und nach in gesättigte Fettsäuren umgewandelt, um so den Schmelzpunkt des Fettes zu erhöhen. Dementsprechend enthalten feste Fette einen großen Anteil gesättigter Fettsäuren, deren vermehrte Aufnahme über die Nahrung nachweislich die Produktion von Cholesterol in der Leber erhöht[2]. Dieser Nachteil machte es für die Lebensmittelindustrie erstrebenswert nach einem Ersatz für das feste Fett zu suchen. Die

Stabilisierung von Wasser-in-Öl-Emulsionen durch Flokkulation der Wassertropfen wurde von Leal-Calderon et al.[3,4] und Poulin et al.[5] untersucht. Sie zeigten, dass Wassertropfen Aggregate bilden können, wenn eine ausreichend hohe Konzentration an oberflächenaktiven Substanzen verwendet wird. Der Nachteil der Methode lag jedoch in der großen Menge an Tensid, die benötigt wurde, um die Flokkulation der Wassertropfen zu induzieren. In den Forschungs-Laboratorien von Unilever R&D, Vlaardingen, wurde im letzten Jahr eine andere Methode zur Herstellung von flokkulierten Wasser-in-Öl(W/O)-Emulsionen entwickelt. Im Rahmen des Projektes wurden so mehrere Probenserien von nicht flokkulierten und flokkulierten W/O-Emulsionen hergestellt, die mittels verschiedener Verfahren (Mikroskopie etc.) analysiert wurden, um mehr Informationen über die Systeme zu erhalten und somit zur Optimierung der Produkte und deren Herstellung beizutragen.
Die Untersuchung dieser W/O-Emulsion-Proben mit Hilfe der Pulsed-Field-Gradient(PFG)-NMR-Spektroskopie war Gegenstand dieser Promotionsarbeit. Das grundlegende Ziel war die PFG-NMR-Spektroskopie als nicht invasive Methode zu nutzen, um über die Beobachtung der Diffusion der Wassermoleküle in den Emulsionen Informationen über die Mikrostruktur und mikrostrukturelle Parameter dieser heterogenen Systeme zu erhalten. Zur genaueren Charakterisierung der Emulsions-Proben war die Quantifizierung der Weglänge, die ein Wassermolekül in einer nicht flokkulierten bzw. flokkulierten W/O-Emulsion zurücklegen kann, von entscheidender Bedeutung. Für die Auswertung der PFG-Experimente der W/O-Emulsionen stand kein adäquates Fit-Modell zur Verfügung, wodurch die eigenständige Entwicklung von vier verschiedenen Modellen zum Fitten der PFG-Daten ein weiterer Aspekt dieser Arbeit wurde. Anhand dieser Auswertemethoden erfolgte die weitere Analyse zur Bestimmung von Tropfengröße, Aggregatgröße und effektivem Diffusionskoeffizienten der Emulsionen. Ein Vergleich von flokkulierten und nicht flokkulierten W/O-Emulsionen sowie der Einfluss der unterschiedlichen Biopolymere u.a. auf die Flokkulation der Wassertropfen waren ebenfalls relevante Punkte dieser Arbeit.

Ernährungsexperten sagen, dass ein zu hoher Fettanteil in der Nahrung schlecht für die Gesundheit ist und Krankheiten wie z.B. Bluthochdruck oder Diabetes daraus resultieren. Aufgrund des gesteigerten Gesundheitsbewusstseins der Konsumenten haben kalorien- und fettreduzierte Lebensmittel in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen. Der Gesamtmarkt für fett- oder kalorienreduzierte Produkte in Europa stieg von 6,8Mrd. Euro (1999) auf 7,7Mrd. Euro (2001)[6] und wird als Wachstumsmarkt auch weiterhin für Handel und Industrie attraktiv bleiben. Um den Kundenwünschen nach möglichst fettfreier Ernährung

gerecht zu werden, liegt das Interesse der Lebensmittelindustrie in der Entwicklung stark fettreduzierter Produkte. Diese sollen idealerweise in Geschmack, Aussehen und Konsistenz den „normalen“ Produkten gleichen, jedoch so wenig Fett wie möglich enthalten. Im Bereich der Margarine-Produkte wurden in der westlichen Welt, zur Erniedrigung des Anteils an Fett in der Ernährung, stark fettreduzierte Brotaufstriche mit 20 bis hin zu 0% Fett auf den Markt gebracht. Fettreduzierte Brotaufstriche mit 20% Fettgehalt besitzen immer noch eine Struktur, die mit der von Margarine vergleichbar ist. Sie sind im allgemeinen Wasser-in-Öl-Emulsionen, in denen eine kontinuierliche Fett-Matrix die dispergierten Wassertropfen umschließt. Bei Fettgehalten kleiner als 20% wird es unmöglich das Fett in einer beständigen Phase zu halten. Es ergibt sich dann das Problem einem Produkt, das zu mehr als 80% aus Wasser besteht, eine Form zu geben, es zu strukturieren, und ihm gleichzeitig fett-ähnliche Eigenschaften zu verleihen. Bei Unilever R&D hatte man Erfolg bei der Herstellung von sehr stark fettreduzierten Brotaufstrichen unter Verwendung von Monoglyceriden in ihrer Eigenschaft als amphiphile Substanzen. Sie formen im Gemisch mit Wasser in einem temperatur-abhängigen Kristallisationsprozess eine sog. Coagel-Phase[7,8]. Diese Phase besteht aus einem Netzwerk von kristallinen Monoglycerid-Platten, in dessen Zwischenräumen das Wasser eingeschlossen wird[9,10].

Die Untersuchung der Mikrostruktur solcher Monogylcerid-Gele mit Hilfe der PFG-NMR-Spektroskopie war ebenfalls Gegenstand dieser Promotionsarbeit. Es wurden zwei verschiedene Monoglycerid-Probenserien mit unterschiedlichen Monoglycerid-Konzentration von 15 bis 3 % untersucht. Über PFG-Messungen wurde die Diffusion der Wassermoleküle im kristallinen Netzwerk betrachtet mit dem Ziel der Bestimmung spezifischer mikrostruktureller Parameter der Monoglycerid-Gele. Das über die Probe gemittelte Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des Porenraumes und die Tortuosität des Netzwerks wurden anhand des Modells von Mitra et al. aus den Diffusionskurven berechnet. Außerdem wurden Relaxations-NMR-Messungen an den Monoglycerid-Gelen durchgeführt, die in Kombination mit den PFG-Ergebnissen die Ermittlung von Porengrößenverteilung ermöglichten. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe des Fits der Return-to-the-Origin-Wahrscheinlichkeiten im kristallinen Netzwerk die Dimensionalität desselben zu bestimmen und daraus Schlüsse hinsichtlich der Geometrie des Porenraumes zu ziehen.