5Wasser-in-Öl-Emulsionen

5.1Ergebnisse

5.1.1DieEchointensitätskurvenimq-Raum

Es wurden PFG-NMR-Messungen an den W/O-Emulsionen der dr ei verschiedenen Probenserien 1, 2 und 3 durchgeführt. Innerhalb einer Serie unterscheiden sich die W/O-Emulsionen bezüglich des Zustandes nicht flokkuliert oder f lokkuliert und in der Art des verwendetenBiopolymers.DieW/O-EmulsionenderSerien 2und3wurdenbei278Kunddie Emulsionen der Probenserie 1 sowohl bei 278K (Tieftemperat ur, TT) als auch bei 298K (Raumtemperatur, RT) vermessen. Die im PFG-Experiment bei verschiedenen Diffusionszeiten Δ von 200 bis 4000ms für alle untersuchten W/O-Emulsionen dete ktierten normierten Echointensitäten E/E(0) sind in den folgenden Abbildungen 63-86 gegen das QuadratdesWellenvektorsq, derdieGradientenstärkebeinhal tet,aufgetragen.

Probenserie1bei278K





Abb.63: EchointensitätskurvenderEmulsionASerie1.

Abb.64: EchointensitätskurvenderEmulsionBSerie1.



Abb.65: EchointensitätskurvenderEmulsionDSerie1.





Abb.67: EchointensitätskurvenderEmulsionCSerie1.



Abb.68:EchointensitätskurvenderEmulsionFSerie1.



Probenserie2bei278K

Abb.69: EchointensitätskurvenderEmulsionGSerie2.



Abb.70: EchointensitätskurvenderEmulsionHSerie2.

• 1000ms

- 1500ms

2000ms

8E+11



300ms

Abb.71: EchointensitätskurvenderEmulsionISerie2.



1.00E-03

1.00E-04

0



EmulsionK

Abb.73: EchointensitätskurvenderEmulsionKSerie2.



4E+11

q²[1/m ²]

6E+11

2E+11



Probenserie3bei278K

1.00E+00

Abb.76:EchointensitätskurvenderEmulsionNSerie3.







Abb.77: EchointensitätskurvenderEmulsionOSerie3.

EmulsionR

1.00E+00

1 00F-01

1.00E-02

1.00E-03

1 00F-04

0

E/E(0)







q²[1/m²]

2E+11

1E+11

Abb.80:EchointensitätskurvenderEmulsionSSerie3.

Die Echointensitätskurven der Probenserien 1, 2 und 3 zeigen f ür alle W/O-Emulsionen mit steigender Diffusionszeit eine schnellere Abnahme der Ech ointensität, d.h. eine größere negative Steigung für kleine q². Sämtliche Kurven lassen einen stark nicht-linearer Verl erkennen, dersichauseinemersten Abschnittbeikleinenq der Intensität und einem zweiten Abschnitt bei größeren q ersten, flacheren Abfall zusammensetzt. Bei einem Tei außerdem einen dritten Abschnitt bei sehr großen q steiler abfällt. Die negative Steigung des jeweiligen Absch verschieden. Mit Ausnahme der Proben O und P ist bei sämtl flokkulierten, im Vergleich zu den nicht flokkulierten, be stärkere negative Steigung im Anfangsbereich der Kurve bei k Betrachtet man die Probenserien 2 und 3, die sich bezügli unterscheiden, so liegen die Intensitätskurven der geringer für gleiche Diffusionszeiten (ausgenommen Emulsion O) hö Kurvenabschnitt einen schwächeren Abfall als die entsprec

²-WertenmitrelativsteilemAbfall ²-Werten mit, im Vergleich zum l der Emulsionen erkennt man ²-Werten, in dem die Intensität wieder nittes ist von Probe zu Probe ichen Emulsionen für die i identischen Diffusionszeiten eine leinen q²-Werten zu sehen. ch der Wasserkonzentration konzentrierten W/O-Emulsionen her und weisen im ersten henden Emulsionen der höher

auf

konzentrierten Probenserie auf. Die im PFG-Experimen t bei Raumtemperatur detektierten Echointensitäten der Emulsionen der Probenserie 1 unters chieden sich von denen bei Tieftemperaturdurcheinensteileren Kurvenverlaufim Anfan gsbereichbeikleinenq²-Werten und niedrigeren Intensitäten beigrößerenq²-Werten. Eine Ausnahme bildet hier Emulsion B, deren Echointensitätskurven bei TTetwastieferliegena lsdieentsprechenden RT-Kurven.

Probenserie1bei298K



Abb.81: EchointensitätskurvenderEmuls.ASerie1RT.











Abb.85: EchointensitätskurvenderEmuls.CSerie1RT.



5.1.2DiePropagatorkurvenimR-Raum

Über eine Fourier-Transformation der gemessenen Echoint füralle W/O-Emulsionen gemäß Gleichung 48 der gemittelte Die Abbildungen, die die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilu bei Tieftemperatur (278K) und der Probenserie 1 bei Raumtempe gigkeit von der örtlichen Veränderung R für verschiedene Di 4000mszeigen, sind im Anhang (Kap. 8.2.1) aufgeführt. Beieinigen K weniger starke, "Wellen" zu erkennen, die bei der Fourier-Tra wenn die Echointensität bei hohen q-Werten noch nicht ge weitereBedeutunghaben.

Für die gemittelten Propagatoren der W/O-Emulsionen aller Bewegung der diffundieren Wassermoleküle beschreiben, lä Diffusionszeit folgende Entwicklung beobachten. Die W werdenmitzunehmenderDiffusionszeitbreiter, d.h. die Ha maximalenR-Werte, beidenendie KurvenzuNullwerden, st Intensität (gemessen am Ursprungsort bei R=0) abnimmt. Wahrscheinlichkeitsdichte für kürzere Entfernungen (klei keitsdichte für größere Entfernungen steigt. Ein etwas ab flokkuliertenwheyproteinEmulsionenF,LundS, beiden die Intensität der gesamten Propagatorkurvenkleiner wird un signifikant ändert. Ursächlich für diesen Intensitätsverl wahrscheinlichT 1-Relaxation.

ensitäten E(q) bezüglich q wurde Propagator $\overline{P}(R, \Delta)$ berechnet. ngenderProbenserien1,2und3 ratur (298K) in Abhänffusionszeiten zwischen 50 und urven sind mehr oder nsformation entstehen können, nug abgesunken ist, jedoch keine

drei Probenserien, die die sst sich hinsichtlich der ahrscheinlichkeitsdichteverteilungen lbwertsbreitenderKurvenunddie

eigen, während gleichzeitig die Demzufolge sinkt mit der Zeit die ne R) und die Wahrscheinlichweichendes Verhalten zeigen die en mit wachsender Diffusionszeit dsichdieBreiteder Basisnicht ust mit steigender Diffusionszeit ist

Im Vergleichdernicht flokkulierten und der flokkulierten W/O-Emulsionenistzusehen, dass jeweils die Propagatorkurven der nicht flokkulierten Emulsi onen einer Probenserie (mit diegrößereWahrscheinlichkeitsdichte AusnahmederEmulsionO)beigleicherDiffusionszeit am Ursprungsort zeigen und die Kurven eine geringere Halbwer tsbreite besitzen. Die Unterschiedeinden Halbwertsbreitensind meist nur gering fügigundanhanddergraphischen Darstellungenauchschwerzuerkennen.

5.1.3FitderEchointensitätskurvenmittelsverschiedene rModelle

Die im PFG-Experiment gemessenen Echointensitätskurven a ller W/O-Emulsionen der Probenserien 1, 2 und 3 (einschließlich der Kurven der Probe nserie 1 bei Raumtemperatur) für verschiedene Diffusionszeiten von 200 bis 4000ms wurden mi t den Fitgleichungen von dreiverschiedenen Modellen gefittet, die auf unterschiedl ichen Annahmen und Näherungen basieren (s. Kap.2.5.2.3). Die Resultate für alle Fitpara meter der Gleichung des jeweiligen Gründen der Übersicht-Modells sind tabellarisch im Anhang (Kap.8.2.2) aufgelistet. Aus lichkeit werden in die sem Kapitel nur die Ergebnisse der d iskussionsrelevanten Fitparameter gezeigt. Die Echointensitätskurven der Emulsion Okonnten mitkeinemderdreiFit-Modelle zufriedenstellend gefittet werden, daher ist diese Emulsi on bei den Ergebnissen nicht aufgeführt.

5.1.3.1FitergebnissedesMC-PH-Modells

Das MC-PH-Modell stellt eine Kombination der Murday-Cotts -Gleichung für begrenzte Diffusion in einer abgeschlossenen Kugel und des mathemati schen Ausdrucks für den Vorgang des Pore-Hoppings aus dem PH-Formalismus nach Calla ghan dar (s. Kap.2.5.1.2 und 2.5.2.2). Die Anwendung dieses Modells bei W/O-Emulsione nberuhtaufder Annahme, te Diffusion innerhalb der dass die Wassermoleküle in den Emulsionen sowohl begrenz individuellen Wassertropfen durchführen, als auch aus den Tro pfen heraus und in Nachbartropfen hinein diffundieren können ("droplet hopping"). Inder Fitgleichung (Gl.79) wird somit die Bewegung der Wassermoleküle in den Tropfen durch die MC-Gleichung und das Springen der Moleküle von Tropfen zu Tropfen über den PH -Term beschrieben. Beim MC-PH-Modellwurden zunächst die Parameter des MC-Terms , der Porendurchmessers D 3.3 und seine Verteilung σ anhand eines simultanen Fits von Echointensitätskurven kur zer Diffusionszeiten (bis 300ms) bestimmt, wobei der PH-Ter m einen festen Wert besaß. Simultan bedeutet in diesem Fall, dass mehrere Diffusi onskurven unterschiedlicher Diffusionszeit gleichzeitig gefittet wurden und man daraus e inen über die Zeit gemittelten Wert für den jeweiligen Fitparameter erhielt. Danach wurden die Parameter des PH-Terms. derPorenabstandb, seineStandardabweichung *ξ*unddereffektiveDiffusionskoeffizientD eff, mittels eines simultanen Fits der Intensitätskurven bei langen Diffusionszeiten (ab 300ms) ermittelt, wobei hier der MC-Term fixiert war. Die Abbi ldungen 87-90 zeigen graphisch die

1.0E-09

1 0F-10

WertederFitparameterfürdieW/O-EmulsionenderProbenserien1bis3beiTieftemperatur,sowiedieentsprechendenWertederEmulsionenderSerie1beiRaumtemperatur.

1.0E-04

1.0E-05



Abb.87: ErgebnissedesMC-PH-FitsvonSerie1.





Serie2

■D3.3

⊠ Deff

∎b



Abb.89:ErgebnissedesMC-PH-FitsvonSerie1beiRT.

Abb.90: ErgebnissedesMC-PH-FitsvonSerie3.

Anhand der Ergebnisse des MC-PH-Fits ist zu sehen, dass bei allen Probenserien der Durchmesser D 3.3 der Wassertropfen der meisten W/O-Emulsionen zwischen $4 \text{ und } 17 \mu \text{m}$ liegt. Allein die flokkulierten Emulsionen mit dem whey Biopolymer (F, L und S) zeigen größere Tropfendurchmesser von bis zu 97µm. Für alle flokkuliert en Emulsionen sind die Werte für D 3.3 innerhalb einer Probenserie größer als die der entspreche nden nicht flokkulierten Emulsionen des gleichen Biopolymers. Der erm ittelte effektive Diffusionszwischen 7,7*10 $^{-13}$ und 3,8*10 $^{-10}$ m²/s, koeffizient liegt für alle drei Probenserien im Bereich wobei auch hier die Werte der Emulsionen F, L und S die obere Grenze bilden. Vergleicht mandie flokkulierten und die nicht flokkulierten Emulsio neneiner Serie, dann fällt auf, dass die Fitergebnisse für D_{eff} bei den nicht flokkulierten Emulsionen grundsätzlich kle iner sind.

105

Die Fitwerte für den Porenabstand b besitzen, im Gegensat maximalen Fehler, der ihren eigenen Wert um bis zu zwei Ze dahersinddieErgebnissefürbnichtverlässlichgenugundwurden Im Vergleich der Ergebnisse des MC-PH-Fits für sich ents prech Serien 2 und 3, zeigt sich für alle Emulsionen (ausgenommen En annähernd gleicher Wassertropfendurchmesser bei den höher ko sionen, während bezüglich des effektiven Diffusionskoeffizi en erkennbar ist. Eine vergleichende Betrachtung der Fitergebnis s Tieftemperatur-Messungen einer jeden Emulsion aus Proben ser messer bei RT immer gleich oder geringfügig größer und der e ftstetsgrößerist. Die Ausnahmebildethierdie Emulsion B

t z zu D _{3.3} und D _{eff}, einen hnerpotenzen überschreitet, n nichtverwertet. prechende Emulsions-Proben der EmulsionS)ein größereroder er ko nzentrierten W/O-Emulenten kein allgemeiner Trend s se der Raumtemperatur- und serie 1 zeigt, dass der Durchffektive Diffusionskoeffizient

5.1.3.2FitergebnissedesKugel-Kugel-Modells

Im Rahmen des Kugel-Kugel-Modells wird angenommen, dass die Wassermoleküle in den nicht flokkulierten und flokkulierten W/O-Emulsionen nur inne rhalb der Wassertropfen diffundieren. Mangeht weiterhin davon aus, dass der Pore nradius klein genug ist, damit das Langzeit-Limit erfüllt ist. In diesem Fall lassen sic h die Echointensitätskurven der W/O-Emulsionen für jede Diffusionszeit über Gleichung 77 fitt en. Die bimodale Verteilung trägt dem nicht linearen Verhalten der Intensitätskurven Rechnung, welches unterschiedliche Steigungenbeikleinenbzw.größerenq²-Wertenbeinhaltet.

Für alle nicht flokkulierten und flokkulierten Emulsionen der drei Probenserien wurden die Echointensitätskurven jeder Diffusionszeit einzeln bezügl ich der mittleren Tropfenradien A 1 und A 2, deren Verteilungen σ_1 bzw. σ_2 und der jeweiligen Anteile α_{Kugel1} und β_{Kugel2} gefittet. Die Abbildungen 91-94 zeigen graphisch für jede Probenserie (einsc hließlich der RT-Messungen von Serie 1) die Fitergebnisse für α_{Kugel1} in Abhängigkeit von der Diffusionszeit sowiedie Mittelwerteder Fitergebnisse für 1 und 2.



Abb.91A: EntwicklungdesAnteils α_{Kugel1} mit Δf ürdie EmulsionenderSerie1beimKugel-Kugel-Fit.

e **Abb.91B:** DurchschnittlichermittlererTropfenradius derSerie1be imKugel-Kugel-Fit.



Abb.92A:EntwicklungdesAnteils α_{Kugel1} mit Δ fürdieAbb.92B:DurchschnittlichermittlererTropfenradiusEmulsionenderSerie2beimKugel-Kugel-Fit.derSerie2beimKugel-Kugel-Fit.





Abb.93A: EntwicklungdesAnteils α_{Kugel1} mit Δ fürdieAbb.93B: DurchschnittlichermittlererTropfenradiusEmulsionenderSerie3beimKugel-Kugel-Fit.derSerie3beimKugel-Kugel-Fit.



Abb.94A: EntwicklungdesAnteils α_{Kugel1} mit Δ fürdie **Abb.94B:** DurchschnittlichermittlererTropfenradius EmulsionenderSerie1beiRTbeimKugel-Kugel-Fit. derSer ie1beiRTbeimKugel-Kugel-Fit.

Die Tabellen der Fitergebnisse zum Kugel-Kugel-Fit in Anhang 8. 2.2 zeigen für sämtliche W/O-EmulsionenderdreiProbenseriengrößereWertefür σ_1 und A 1 und im Vergleichdazu kleinere Werte für σ_2 und A 2, was einer breiten Verteilung größerer Tropfen mit dem mittlerenRadiusA 1 undeinerschmalenVerteilungkleinerTropfenmitdemmi ttlerenRadius A₂entspricht.DerAnteil α_{Kugel1} der größeren Radien liegt dabei bei den meisten Emulsion en weit über dem Anteil an kleineren Radien β_{Kugel2} . Die Fitergebnisse für die mittleren Tropfenradien A₁ und A₂ der beiden Verteilungen weisen, in Abhängigkeit von der Diffusionszeit, ineinem gewissen Rahmen Schwankungen au f, sind aber als relativ konstant über die Zeit anzusehen. Daher wurde zur weiteren Diskussi oneinüberdieDiffusionszeiten gemittelter Wert für A 1 und A 2 berechnet, sozusagen ein durchschnittlicher mittlerer Tropfenradius, der in den Abbildungen 91B, 92B, 93B und 94B für die j eweilige Emulsion aufgetragenist.BetrachtetmandieseBlockdiagrammeder verschiedenen Probenserien, soist zusehen, dass die Wertefürden größeren Wassertropfenradi usA₁beidennichtflokkulierten W/O-Emulsionen in einer Serie stets niedriger sind als bei den flokkulierten Emulsionen desselben Biopolymers. Eine Ausnahme ist die flokkulierte E mulsion B, deren A ₁-Werte geringfügigkleinersindalsdiederentsprechendennichtflo kkuliertenEmulsionA.DieWerte der kleineren Tropfenradien A 2 lassen bezüglich des Vergleiches nicht flokkulierter und flokkulierterEmulsionenkeineallgemeinenTendenzenerkenne n.Esfälltjedochauf,dassbei whey-EmulsionenundbeiA 1die A2diekleinstenTropfenradiendurchdienichtflokkulierten größten Radien durch die flokkulierten whey-Emulsionen jeder Probenserie repräsentiert werden.

In den Abbildungen 91A, 92A, 93A und 94A ist deutlich ein Anstieg de s Anteil α_{Kugell} an DiffusioninnerhalbdergrößerenTropfenmitwachsenderD iffusionszeitzubeobachten. Dies gilt für die W/O-Emulsionen einer jeden Probenserie und es fällt auf. dass die Anfangssteigung der α_{Kugell} -Kurven je nach Emulsion unterschiedlich steil verläu ft. Betrachtet man die α_{Kugel1} -Kurven der flokkulierten im Vergleich zu den nicht flokkuli erten Proben einer Serie, so liegen bei sämtlichen Probense rien die Kurven der flokkulierten Emulsionen grundsätzlich höher als die der entsprechenden nicht flokkulierten desselben Biopolymers. Den Probenserien gemein ist, dass unter den flokkulierten Emulsionen jeweils diejenigemitdemwheyBiopolymerdiehöchstgelegene α_{Kugel1} -Kurvebesitzt. Kompariert man die einander entsprechenden W/O-Emulsi onen der Probenserien 2 und 3. dann zeigen sich sowohl für den Tropfenradius A 1 als auch für den Anteil α_{Kugel1} größere Werte bei den höher konzentrierten Emulsionen. Für den korrespondierenden Vergleich der Fitergebnisse bei verschiedenen Temperaturen der Probenserie 1 ergibt sich, dass die

Tropfenradien A₁ und A₂ einer Emulsion bei Raumtemperatur immer größer bzw. gleic h denen bei Tieftemperatur sind. Dasselbe gilt für die α_{Kugel1} -Kurven, die bei Raumtemperatur durchweghöherliegen.

5.1.3.3FitergebnissedesKugel-Frei-Modells

Beim Kugel-Frei-Modell geht man, wie beim MC-PH-Modell d avon aus, dass die Wassermoleküle sowohl in den Wassertropfen bewegen als a uch die Möglichkeit haben aus den Tropfen heraus und gegebenenfalls in benachbarte Tropfen hinein zu diffundieren. In nnerhalb der individuellen diesem Modell wird der Anteil an Wassermolekülen, die i Wassertropfen migrieren, durch den exakten Ausdruck für die begr enzte Diffusion in einer abgeschlossenen Kugel im Langzeit-Limit beschrieben. Es wird daher analog zum Kugel-Kugel-Modellangenommen, dassdasLangzeit-Limiterfüllt ist.DieBewegungaußerhalbder individuellen Wassertropfen wird über einen Ausdruck, äquivalen t dem für freie Diffusion, dargestellt, wobeihiereineffektiver Diffusionskoeffizie ntenthaltenist.

Das Fitten der Echointensitätskurven aller W/O-Emulsion en der drei Probenserien erfolgte anhand von Gleichung 78 für jede Diffusionszeit durch Optimi erung des mittleren Tropfenradius Aundseiner Verteilung σ , des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} und der Anteile α_{Kugel} und β_{Frei} . Die Ergebnisse der Fitparameter sind für die Probenserien 1,2 und 3, einschließlich der Raumtemperatur-Messungen der Serie 1, in den Abbildungen 95-98 dargestellt. Auch bei diesem Modell ändern sich die Wer te für den mittleren Tropfenradius nicht relevant mit wachsender Diffusionszeit, so dass, wi e beim Kugel-Kugel-Modell, der durchschnittlichemittlereRadiusberechnetundindenAbbildun genaufgetragenwurde.





Abb.95A: Anteil α_{Kugel} in Abhängigkeitvonder Diffusionszeitfür Seriel beim Kugel-Frei-Fit.







Abb.95B:DurchschnittlichermittlererTropfenradiusAderEmulsionenderSerie1beimKugel-Frei-Fit.derEm

Abb.96B: DurchschnittlichermittlererTropfenradiusderEmulsionenderSerie2beimKugel-Frei-Fit.



Abb.95C: EffektiverDiffusionskoeffizientinAbhängigkeitvon ∆derSerie1beimKugel-Frei-Fit.







Abb.97A: Anteil α_{Kugel} in Abhängigkeitvonder Diffusionszeitder Serie 3 beim Kugel-Frei-Fit.







Abb.97B: Durchschnittlichermittl.Tropfenradiusder EmulsionenderSerie3beimKugel-Frei-Fit.





freie Diffusion der Wassermoleküle β_{Frei} liegt. Anhand der Abbildungen 95A, 96A, 97A und 98A lässt sich erkennen, dass für sämtliche Probenserien der Anteil α_{Kugel} an begrenzter Diffusion in den individuellen Tropfen mit steigender Dif fusionszeit zunimmt, wobei die Steigung der Kurven für unterschiedliche Emulsionen divergie rt.Esfälltaußerdemauf, dass die α_{Kugel} -Kurven der flokkulierten Emulsionen, mit Ausnahme der Emul sion E, stets höher liegen als die der nicht flokkulierten Emulsionen desselben Biopolymers. Die durchschnittlichen Werte der gefitteten mittleren Radien der individuellen Wassertropfen liegen bei allen drei Probenserien zwischen 9,45 und 24,8µm. D abei repräsentieren die flokkulierten whey-Emulsionen die größten und die flokkulier ten gelatine-Emulsionen die kleinsten Tropfenradien einer jeden Serie. Vergleicht m an die nicht flokkulierten mit den flokkulierten W/O-Emulsionen, so besitzen innerhalb einer Probenserie überwiegend die flokkulierten Emulsionen die größeren Radien. Inden Abbildu ngen95C,96C,97Cund98C wird deutlich, dass der effektive Diffusionskoeffizient mit wachsender Diffusionszeit sinkt oder konstant bleibt. Die Ausnahme bildet hier die flokkulie rte whey-Emulsion der Probenserie 1, deren effektiver Diffusionskoeffizient bei größeren Diffusionszeiten ansteigt. Bezüglichder Werte dernicht flokkulierten und der flokkulie rten Emulsionen lässt sich kein allgemeiner Trenderkennen. Esist jedoch offensichtlich, dass die whey-Emulsionen sowohl okkuliertenalsauchdiekleinstenD diegrößteneffektivenDiffusionskoeffizientenbeidenfl eff beidennichtflokkuliertenEmulsionenbesitzen.

Sieht mandie Fitergebnisse der Probenserien 2 und 3 im Verg leich, so lässt sich sagen, dass der Anteil α_{Kugel} für die höher konzentrierten Emulsionen immer größer i st als für entsprechenden geringerkonzentrierten. Eine Gegenüberste llung der Ergebnisse aus den Fits der RT- und der TT-Messungen von Probenserie 1 zeigt, dass f ür alle Emulsionen (ausgenommen Emulsion D) die Tropfenradien sowie der eff ektive Diffusionskoeffizient ungefährübereinstimmen.

5.1.4 Fit der Propagatorkurven unter Verwendung des Lorent z-Gauss-Modells

DasLorentz-Gauss-ModellstellteineweitereFit-Methodedar,diejedoch,imUnterschiedzuden drei anderen Modellen, ihre Anwendung im Fitten von Propagatorkurven findet. SiegleichtbezüglichderAnnahmen,diegemachtwerden,demKugeI-Frei-Modell.Mangehthier

ebenfalls davon aus, dass sich die Wassermoleküle der W/O -Emulsionen sowohl in den WassertropfenbewegenalsauchausdenTropfenherausdiff undierenkönnen. Die begrenzte Diffusion der Wassermoleküle in den individuellen Tropfen wird durch eine Lorentzkurve und die Diffusion außerhalb der Tropfen bzw. Migration in benachbarte Tropfen durch eine Gausskurve repräsentiert. Alle berechneten Propagatorkurven de r Emulsionen von Probenserie 1 bis 3 (inklusive der RT-Kurven) wurden mit Hilf e von Gleichung 89 für jede Diffusionszeit einzeln gefittet. Die zu optimierenden Pa rameter der Fitgleichung waren die Fläche A_L und die Halbwertsbreite w L der Lorentzverteilung, sowie die Fläche A G und die Halbwertsbreite w_G der Gaussverteilung. Das Gaussflächenverhältnis A $_{\rm G}/({\rm A_G}+{\rm A_L})$ und der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} wurden anhand der optimierten Fitparametern errechnet (s. Gl.90). Die Abbildungen 99-102 illustrieren die resultiere nden Ergebnisse des Lorentz-Gauss-Fits für das Gaussflächenverhältnis und den effektiven D iffusionskoeffizienten sämtlicherEmulsionenderProbenserien.



Abb.99A: GaussflächenverhältnisinAbhängigkeitvon ΔfürdieSerie1beimLorentz-Gauss-Fit.





 0
 1.0E-13

 0
 1000
 2000
 3000
 4000
 5000

 Δ[ms]
 Δ[ms]
 Abb.100A: GaussflächenverhältnisinAbhängigkeit
 Abb.100B: Entwick

 von ΔfürdieSerie2beimLorentz-Gauss-Fit.
 zientenmit
 Δfürdied



Abb.100B:Entwicklungdeseffekt.Diffusionskoeffi-zientenmitΔfürdieSerie2beimLorentz-Gauss-Fit.



Serie3 1.0E-09 1.0E-10 Ν **D**^{eff}[**m 7**] **D** Р R s 10E-12 1.0E-13 0 1000 2000 3000 4000 5000 ∆[ms]

Abb.101A: GaussflächenverhältnisinAbhängigkeit von ΔfürdieSerie3beimLorentz-Gauss-Fit.







Serie1RT

Abb.102A: GaussflächenverhältnisinAbhängigkeit von ΔfürdieSerie1beiRTbeimLorentz-Gauss-Fit. mit

Die Fitergebnisse aller drei Probenserien zeigen für den G aussfläch der Wassermoleküle, diesichaußerhalbder individuellen Tropfen ber Anstieg mit wachsender Diffusionszeit, wobei die Anfangsst eigung Emulsionen unterschiedlich steil verläuft. Es ist zub eobachten, dass Kurvenderflokkulierten Emulsionen sämtlichüber denen dernicht fl desselben Biopolymers liegen (Ausnahme Emulsion B bei den RT -1 Ergebnisse für den effektiven Diffusionskoeffizienten, die in den A 101B und 102B dargestellt sind, ist zu sehen, dass es Diskrepanzen Entwicklung des effektiven Diffusionskoeffizienten gibt je nachd flokkulierten emulsionen inen abfallenden effektiven Diffusionskoeffizienten. A lie Probe

Abb.102B: Entwicklungdeseffekt.Diffusionskoeff. ∆fürdieSerie1beiRTbeimLorentz-Gauss-Fit.

G aussflächenanteil, der den Anteil Tropfenbewegen, beschreibt, einen ngsst eigung bei verschiedenen W/Oeobachten, dass die Gaussflächenanteiln dernicht flokkulierten Emulsionen bei den RT -Messungen). Anhand der die in den Abbildungen 99B, 100B, s Diskrepanzen in der zeitlichen gibt je nachdem, ob man die nicht et. A lle Probenserien zeigen für die Diff usionskoeffizientenmit steigender en Emulsionen über die Zeit relativ konstant bleiben. Eine Ausnahme stellt hier Emulsion I dar koeffizient bei kurzen Diffusionszeiten noch etwas sin kt, be konstant bleibt. Auffällig ist außerdem, dass sich die En dw auch der nicht flokkulierten Proben bei langen Diffusionsze Ausgenommensinddie flokkulierten whey-Emulsionender Ser deutlich höher liegen, als die der anderen Emulsionen. Fe innerhalbeiner Seriedie Kurven der flokkulierten Emulsio die der nicht flokkulierten Emulsionen mit dem gleichen B allen Probenserienzubeobachten.

dar , deren effektiver Diffusionskt, bevor er dann bei längeren Zeiten dwerte sowohl der flokkulierten als ze iten nur geringfügig differieren. er Ser ien 1 und 3, deren Wertedoch ze rner lässt sich feststellen, dass nen grundsätzlichhöher liegen als i opolymer. Dieser Trend ist bei

Im Vergleichder Probenserien 2 und 3 fällt auf, dass bezüg lich des Gaussflächenanteils, die höher konzentrierten Emulsionen stets größere Werte ze igen als die entsprechenden geringer konzentrierten. Einen analoges Phänomen erkennt man bei der Gegenüberstellung der Fitergebnisse aus den Raumtemperatur- und den Tieftemperatur-M essungen der Probenserie 1. Hier liegen sowohl für den Gaussflächenanteil als auch für den effektiven Diffusionskoeffizienten die Werte bei Raumtemperatur immer über de nen derselben Emulsionen, gemessenbeiTieftemperatur.

5.2Diskussion

AusdenEchointensitätskurvenderWasser-in-Öl-Emulsionen (Abb.63-86), als Ergebnisseder PFG-Messungen, lassen sich Aussagen bezüglich der Diffus ion der Wassermoleküle treffen. In Abbildung 103 sind noch einmal, exemplarisch für alle unte rsuchten Probenserien, die Echointensitätskurven einer nicht flokkulierten und einer fl okkulierten Emulsion sowie der Intensitätsverlauf bei freier Diffusion von Wassermo lekülen (in Wasser) dargestellt. Bei der gewählten Auftragung ist die Intensitätskurve für den Fall der freien Diffusion eine Gerade . Die Echointensitäten der und der Diffusionskoeffizient ist über deren Steigung bestimmt nichtflokkuliertenundderflokkuliertenEmulsionzeigenei nennicht-linearenKurvenverlauf, der aufeine gehinderte Diffusion der Wassermoleküle in de nEmulsionenhindeutet.(Anm.: IndiesemFallistdieBeziehungzwischenEchointensit ätunddemQuadratdesWellenvektors q nicht mehr linear, dennoch wird die Steigung als relative s Maß für den Diffusionskoeffizienten betrachtet). Im Graphen ist de utlich zu erkennen, wie stark die Steigung der Intensitätskurven der Emulsionen von der Steigu ng der Geraden der freien

Diffusion unterscheidet. Der Diffusionskoeffizient des W assers in den Emulsionen ist bedeutend kleiner als der bei freier Diffusion; die Wasse rmoleküle bewegen sich daher innerhalbder Emulsionen im Verhältnis viel langsamer. I n der Ausschnittsvergrößerung des Graphensinddie Intensitätskurven der nicht flokkulierten un dder flokkulierten Emulsion im direktenVergleichzusehen. BeideEmulsionenzeigenim ersten Kurvenabschnitt beikleinen q²-Werten (schwachen Gradienten) eine steile negative Ste igung und damit einen großen Diffusionskoeffizienten, wobeihier die flokkulierten W /O-Emulsionengrundsätzlichgrößere Diffusionskoeffizientenbesitzen als die nicht flokkuli erten Emulsionen. Im zweiten Kurvenabschnitt bei größeren q ²-Werten (starken Gradienten) wird sowohl die Kurve der ni cht flokkulierten als auch der flokkkulierten Emulsion flacher und der Diffusionskoeffizient dementsprechend kleiner. Die in Abbildung 103 dargestellte nicht flokkulierte Emulsion großen q 2 , in dem ein erneuter demonstriert zusätzlich einen dritten Kurvenabschnitt bei AnstiegdesDiffusionskoeffizientenzuverzeichnenist.Di eseEntwicklungtrittbeieinemTeil schnur bei nicht flokkulierten oder der untersuchten Emulsionen auf, ist jedoch nicht spezifi nurbeiflokkuliertenEmulsionenzusehen.



Abb.103: EchointensitätskurvendernichtflokkuliertenEmulsionGundderf lokkulierten EmulsionHderProbenserie2beieinerDiffusionszeitv on600ms, sowiedieentsprechendeEchointensitätskurvefürfreieDiffusion.

Die Entwicklung der Echointensitätskurven mit der Diffusi größere negative Steigung des ersten Kurvenabschnitts erkenne zweiten Abschnitts relativ konstant bleibt. Es liegt die Kurvenabschnitt einer Diffusion der Wassermoleküle zuzuschre einem erniedrigten effektiven Diffusionskoeffizienten ver abschnitt eine gehinderte Diffusion repräsentiert, bei der di zendenGeometrieninihrerBewegungbeschränktwerden.

Die berechneten Propagatorkurven der W/O-Emulsionen (s. K tionen über die Wahrscheinlichkeitsdichte der Wassermol Entfernung zum Ursprungsort. In Abbildung 104 sind beispielhaft Probenserien die Propagatorkurven einer nicht flokkulierten Emulsion desselben Biopolymers für eine Diffusionszeit von demonstrieren die klarerkennbaren Unterschiede in der Wa nicht flokkulierten und flokkulierten Emulsionen. Während s Emulsionen der Hauptteil der Wassermoleküle innerhalb der Bereich kürzerer Distanzen aufhält, ist dies bei den f Anteil. Die Wahrscheinlichkeit ein Molekülweiter we ist bei den flokkulierten Emulsionen deutlich höher und auch noch eine Wahrscheinlichkeitsdichte größer null existie nicht flokkulierten Emulsionen. Daraus lässt sich schlie die Wassermoleküleinnerhalbder flokkulierten Emulsionen können als innerhalb der nicht flokkulierten Emulsionen, wa effektiven Diffusionskoeffizienten oder eine geringer gehinde ist.

DieEvolutionderPropagatorkurvenmitsteigenderDiffusionsz eitzeigtbeiallenProbenserien sowohl für die nicht flokkulierten als auch für die flokkul ierten Emulsionen eine wachsende Wahrscheinlichkeitsdichte der Wassermoleküle für längere Distanzen, d.h. der Anteil an Molekülen in ursprungsort-fernen Bereichen nimmt zu, währen d gleichzeitig auch die maximale Weglänge, die zurückgelegt werden kann, steigt. Diese temporale Entwicklung deutet zunächst auf eine freie Diffusion der Wassermoleküle hin. Der Verlauf der Propagatorkurvenist jedochnicht gaussförmig, was som it den S nicht um reine freie Diffusion, sondern entweder um gehinderte Kombination aus freier und begrenzter Diffusion handelt. flokkulierten whey-Emulsionen zeigen bezüglich ihrer ze

onszeit lässt eine zunehmend n, derweil die Steigung des Vermutung nahe, dass der erste iben ist, die relativ frei mit läuft und der zweite Kurvene Moleküle durch die begren-

ap.8.2.1) enthalten Informaeküle in Abhängigkeit von der für alle vermessenen und einer flokkulierten W/O-600ms dargestellt. Die Kurven hrscheinlichkeitsdichte zwischen ich bei den nicht flokkulierten gegebenen Diffusionszeit im lokkulierten Emulsionen ein geringerer gvomUrsprungsort(R=0)anzutreffen die maximale Distanz bei der rt ist bedeutend größer als bei den ßen, dass bei gleicher Diffusionszeit größere Weglängen diffundieren s entweder auf einen größeren rte Diffusion zurückzuführen

> chlussnahelegt, dassessich Diffusion oder um eine Die Propagatorkurven der itlichen Entwicklung ein

abweichendes Verhalten, da hier die Wahrscheinlichkeitsd ichte über den ganzen DistanzbereichgleichmäßigsinktundsichdiemaximaleDistanzüb erdengesamtenZeitrahmennicht signifikantändert.



Abb.104: PropagatorkurvendernichtflokkuliertenEmulsionGundderflokkuliertenEmulsionHderProbenserie2füreineDiffusionszeitvon600ms,sowieeinePropaga-
nsindnichtnormiert).

Umsicheinbesseres Bildvommikrostrukturellen Aufbaude runtersuchtenW/O-Emulsionen machen und die Ergebnisse der PFG-NMR-Messungen besser deute n zu können, wurden Confocal Scanning Laser Microscopy (CSLM) Bilder in Auftr ag gegeben. Beispielhaft für alle Probenserien zeigen die Abbildungen 105 und 106 die CSLM-Bi lder einer nicht flokkulierten und einer flokkulierten Emulsion. Die Unte rschiede in der Anordnung der Wassertropfen sind klar zu erkennen. Während in der nicht fl okkulieren Emulsion die Wassertropfen vorwiegend, bis auf einige Dimere, einzeln vorliegen und durch das Öl getrennt sind, haben sich die individuellen Wassertropfe n in der flokkulierten Emulsion wiederum von Öl größtenteils zu Aggregaten (oder Flokkulaten) zusammengelagert, die umgebensind. Esistzuerkennen, dass sowohldie Größeder individuellen Wassertropfen in dennicht flokkulierten und den flokkulierten Emulsionen als auch die Aggregatgröße in den flokkulierten Emulsionen variiert. Die CSLM-Bilder zeige n nur einen begrenzten Ausschnitt der jeweiligen Emulsion, der jedoch als repräsentativ f ür das gesamte Probenvolumen angenommenwird.



Abb.105: CSLM-BilddernichtflokkuliertenEmulsionKderSerie2.

Abb.106: CSLM-BildderflokkuliertenEmulsionL derSerie2.

InErmangelungeinerexistentenadäquatenMethodezurAuswer Propagatorkurven von W/O-Emulsionen wurden im Rahmen dieser Modelleabgeleitet, die jenach Modellaufeinoderzwei Annahmeist, dass sich die Bewegung der Wassermolekülein Diffusion in einer Kugel beschreiben lässt und die andere Diffusion mit einem reduzierten effektiven Diffusionskoef kann. Alle vier Fit-Methoden liefern sowohl für die nicht flokkulierten Emulsionen Ergebnisse für die verschiedenen Diese Resultate lassen sich, ausgehend von den aus den CS mikrostrukturellen Gegebenheiten der Emulsionen, analysie Abbildungen 107 und 108 sind schematisch die differenten Bewegungen Wassermolekülin einer nicht flokkulierten und einer flokkulie auf den Annahmen der Fit-Modelle bezüglich der Wasserdiffus die Diffusion der Wassermoleküle innerhalb der individuellen die Bewegung außerhalb der individuellen Tropfen in den nic bzw.außerhalbderAggregateindenflokkuliertenEmulsionen flokkuliertenEmulsionenauchdieDiffusionzwischenbena einemAggregat(rotePfeile).

wer tungderEchointensitäts-und en dieser Arbeit verschiedene Fit-Grund-Annahmenbasieren. Dieeine denEmulsionenüberbegrenzte , dass die Bewegung durch freie ef fizienten charakterisiert werden flokkulierten als auch für die en mikrostrukturellen Parameter.

> LM-Bildern ersichtlichen ren und interpretieren. In den gungen dargestellt, die ein rten W/O-Emulsion, beruhend ion, ausführen kann. Es gibt Wassertropfen (grüne Pfeile),

ht flokkulierten Emulsionen (blauePfeile)undimFalleder chbartenindividuellenTropfenin



Abb.107: Potentielle Diffusion der Wassermoleküle innerhalb (grünePfeile) und außerhalb (blaue Pfeile) derindividuellen Wassertropfeneinernichtflokkulierten W/O-Emulsion.



Abb.108: Potentielle Diffusion der Wassermoleküle innerhalb (grünePfeile) und außerhalb (rote Pfeile) derindividuellen Wassertropfensowieaußerhalb (blauePfeile) derAggregateeinerflokkulierten W/O-Emulsion.

Beim Fit der Echointensitätskurven der W/O-Emulsionen m it dem MC-PH-Modell wurde angenommen, dasssich die Wassermoleküleinnerhalbundauß erhalbderWassertropfenbzw. der Aggregate bewegen können. Dementsprechend werden bei den ni cht flokkulierten und denflokkuliertenEmulsionensowohldiegrünealsauchdie roteunddieblaueBewegungder Wassermoleküle betrachtet (s. Abb. 107-108). Über die grüngekennz eichnete Diffusion wird der mittlere Durchmesser der individuellen Wassertropfen D 3.3 und dessen Verteilung σ bestimmt. Die blau und rot gekennzeichnete Diffusion, über di e der effektive DiffusionsliertenEmulsionendie koeffizientD effberechnetwird, charakterisiertimFalledernichtflokku Mobilität der Moleküle zwischen den Tropfen (blau). Bei den flokkulierten Emulsionen beschreibt sie die Mobilität außerhalb der Aggregate (bla u) und zwischen den individuellen Tropfen innerhalb der Aggregate (rot), das "droplet hopping". Die Ergebnisse des MC-PH-Fits zeigen für die nicht flokkulierten Emulsionen aller untersuchten Probenserien einen mittleren Durchmesser der individuellen Wassertropfen, der im um-Bereich liegt und eine relativ breite Verteilung aufweist. Diese Größenordnung der Tropfen ist typisch für Emulsionen⁷⁹ undkorrespondiert mit Werten, die sichrein optischaus den Abmessungender CSLM-Bilder ergeben. (Anm.: Alle gezeigten CSLM-Bilder de r W/O-Emulsionen zeigen einenAusschnittvon65µmBreite).



Abb.109: D_{3,3}-WerteeinschließlichFehlergrenzenberechnetüberdenMC-PH-FitundIAfürdienichtflokkuliertenEmulsionenderProbe nserien2 und3.

Fürdienicht flokkulierten Emulsionen der Probenserien 2 und 3 wurde von Mitarbeitern der Mikroskopie abteilung bei Unilever mittels Image Analysis(IA) der CSLM-Bilder ebenfalls dermittlere Durchmesser D_{3.3} berechnet und Abbildung 109 zeigt die Daten im Vergleich mit den MC-PH-Fit-Werten. Esist zu sehen, dass über IA für ähnliche Tropfendurchmesser ermittelt werden, wobei der Fehl er hier prozentual zum Gesamtwert gesehen mitca. 30% explizit größer ist als be woernurca. 5% beträgt.

Die anhand des MC-PH-Modells berechneten individuellen Tro pfengrößen für die flokkuliertenEmulsionenallerProbenserienliegenebenf allsimµm-Bereich, sindjedochstets größeralsdiederentsprechendennichtflokkuliertenEmulsi onenmitdemselbenBiopolymer. Besonders die flokkulierten whey-Emulsionen weisen im Verhältnis deutlich gesteigerte Werte für den Tropfendurchmesser auf. Dies steht im Gegens atz zu den aufgenommenen CSLM-Bildern, auf denen sich, speziell bei den whey-Emul sionen, erkennen lässt, dass die individuellen Tropfen in den Aggregaten der flokkulierten Emul sionen größtenteils kleiner sind als die Wassertropfen der nicht flokkulierten Emulsi onen. Die Ursache für diese Diskrepanz mag zum einen in der Tatsache liegen, dass die Aggregate der flokkulierten Emulsionen auch vereinzelt sehr große Tropfen enthalten, die bei Berechnung eines volumengewichteten Durchmessers großen Einfluss auf den Mit telwert haben und diesen somit unverhältnismäßig erhöhen. Zum anderen kann es, vor allem bei den flokkulierten whey-Emulsionen, sein, dass die Diffusionszeiten, aus de ren zugehörigen Echointensitätskurven die D_{3.3}-Werte gefittet wurden, zu lang waren im Verhältnis zur re alenindividuellen TropfengrößeindenAggregaten.Dieswürdebedeuten, dassei nGroßteilder Wassermoleküle während der Diffusionszeit seinen Ursprungstropfen verlas sen und zu einem benachbarten wandern kann und der berechnete Tropfendurchmesser damit zu hoch liegt. Demnach ls des MC-PH-Fitseher die Größe bestimmt man hier für die flokkulierten Emulsionen mitte der Aggregate (vor allem im Fall der whey-Emulsionen) und we niger die individuelle Tropfengröße.

Betrachtet man die Fitergebnisse für den effektiven Diffusi onskoeffizienten, der die BewegungaußerhalbderWassertropfenbeschreibt, soläss tsichpauschalsagen, dassD _{eff}für sämtlicheuntersuchtenW/O-Emulsionenweitausniedrigerlie gtalsderDiffusionskoeffizient für freie Diffusion von Wasser, der bei 278K 1,3*10 $^{-9}m^2/s$ beträgt. Dabei ist bei allen Probenserien der effektive Diffusionskoeffizient für di en icht flokkulierten Emulsionen stets kleiner als für die entsprechenden flokkulierten Emulsio nen desselben Biopolymers. Diese Gegebenheit lässt sich erklären, wenn man bedenkt, dass in den nicht flokkulierten Emulsionen die Diffusion der Wassermoleküle außerhalb i hrer Ursprungs-Wassertropfen aufgrund der räumlichen Entfernung der individuellen Tropfen wahrscheinlichhauptsächlich imÖlverläuft und nur wenige Wassermoleküle in nächstgelege ne Tropfen diffundieren. Bei den flokkulierten Emulsionen hingegen sind die individuellen Wa ssertropfen in den Aggregatensehrenganeinanderpositioniert, und aufgrund der Größe derAggregateistdavon auszugehen, dass der Hauptanteil der Wassermoleküle im Aggregat von Tropfen zu Tropfen wandert und nur ein geringer Teil aus dem Aggregat ins Öl mig riert. Folglich wird die Diffusion der Wassermoleküle außerhalb ihres Ursprungstr opfen im wesentlichen durch das Springen in benachbarte Tropfen (der effektive Diffusions koeffizient ist hier um den Faktor ⁸⁰) und durch die Bewegung in den "neuen" Tropfen, d.h. zehnkleiner als für freie Diffusion Diffusion in Wasser, bestimmt. Dementsprechend ergibt sich bei den flokkulierten Emulsionen für den effektiven Diffusionskoeffizienten, der ein über die gesamte Probe gemittelterWertist, eingrößererWertalsbeidennich tflokkuliertenEmulsionen. Der Vergleich der Fitergebnisse der Probenserien 2 und 3, die s ich bezüglich der Wasserkonzentration unterscheiden, zeigt, dass die mittleren T ropfendurchmesser der niedriger konzentrierten Serie für die nicht flokkulierten Emulsio nen gleich und für die flokkulierten Emulsionen (mit Ausnahme des Paares L/S) immer größer s ind als die der entsprechenden Emulsionen der höher konzentrierten Probenserie (s. A bb.110). Eine Erklärung für dieses Phänomen liefert die Art und Weise der Produktion der 20% tige n Emulsionen, die durch ⁸¹. Der Prozess impliziert das Verdünnung der 40% tigen Emulsionen hergestellt wurden Dispergieren der Emulsionen unter Scherung, wodurch im Fa lle der nicht flokkulierten Emulsionen hauptsächlich eine Verteilung der individuellen W assertropfen auf ein größeres Volumen erfolgt und die Tropfengröße relativ unbeeinflusst bleibt. Für die flokkulierten EmulsionenresultiertdarausjedochdieBildungkleinerer undwenigeropulenterAggregate. BetrachtetmandieFitergebnissederProbenserie1, sois tzusehen, dass für alle Emulsionen, mit Ausnahme von Emulsion B, der Tropfendurchmesser bei Raumtemperatur geringfügig größer bzw. annähernd gleich und der effektive Diffusionskoef fizient stets größer ist als bei Tieftemperatur(s.Abb.111-112).DerhöhereeffektiveDiffusio nskoeffizientbeiRaumtemperaturerklärt sich über die Intensivierung der Brownsch enMolekularbewegung mit steigender Temperatur. Bezüglich der berechneten Tropfendurchmesser ist zu sagen, dass die Unterschiede zwischen Messungen bei Raumtemperatur und Tie ftemperatur für die nicht flokkulierten Emulsionen geringer ausfallen und die größten Differenzen (Emulsion F ca. 85% Steigerung) beiden flokkulierten Emulsionen zu finden s ind. Eine mögliche Erklärung liefert das Problem der zu langen Diffusionszeit für die Wa ssermoleküle in Relation zur

Tropfengröße, welches schon bei der Diskussion der D_{3.3}-Werte für nicht flokkulierte und flokkulierte Emulsionen angesprochenen wurde. Wie bereits erwähnt werden so zu große Durchmesser für die individuellen Tropfen in den Aggregaten de r flokkulierten Emulsionen ermittelt. Dieser Fehler wirkt sich bei höheren Temper aturen durch die gesteigerte Diffusionsgeschwindigkeit der Wassermoleküle stärker aus, da die Moleküle dann in derselben Diffusionszeit noch größere Entfernungen im Aggr egat zurücklegen können, nachdemsieihrenUrsprungstropfenverlassenhaben.



Abb.110: FitergebnissedesMC-PH-FitsfürD _{3.3}derProbenserien 2und3.



Einen weiteren Diskussionspunkt liefert die Betrachtung der berechneten Parameter D $_{3.3}$ und D_{eff} hinsichtlich der verwendeten Biopolymere in den wässrigen Phasen der W/O-

lokkulierteEmulsionenderuntersuchten Emulsionen. Hierbeiistzusehen, dassfürsämtlichef Probenserien sowohl beim Tropfendurchmesser als auch beim effektiven Diffusionskoeffizienten die whey-Emulsionen die größten Werte zeige n. Dies liegt wahrscheinlich in den Eigenschaften der Biopolymere begründet, von denen das wh ey protein am stärksten oberflächenaktiv ist. Sieht man die D 3.3-Werte der flokkulierten Emulsionen aus schon genanntenGründenalsMaßfürdieGrößederAggregate, sol ässtsichvermuten, dassbeiden whey-Emulsionen durch die vermehrte Herabsetzung der Gre nzflächenspannung zwischen den Phasen Aggregategrößerer Ausmaßegebildet werden als beid enEmulsionendergelatine und gellan Biopolymere, deren Oberflächen aktivität geringer o der gar nicht vorhanden ist (s Kap.3.1.2). Die Reduzierung der Grenzflächenspannung mag ebenso der Grund dafür sein, dassWassermoleküleindenwhey-Emulsioneneinfacherdurch dieTropfenhüllediffundieren Diffusionskoeffizientermitteltwird. könnenundinFolgedessenimFiteinhöherereffektiver

Des weiteren wurde das Kugel-Kugel-Modell zur Auswertung der E chointensitätskurven verwendet. Es beruht auf der Annahme, dass sich die Wasser moleküle in den W/O-Emulsionen ausschließlich innerhalb der Wassertropfen bew egen und diese nicht verlassen. Der analytische Ausdruck der Echointensität bei begrenzte r Diffusion in einer abgeschlossenen Kugel, der die Basisder Fitgleichung darst ellt, istnurgültig, wennmansich im Langzeit-Limit befindet (s. Kap.2.5.2.3). Aufgrund der Fiter gebnisse für die TropfengrößenausdenMC-PH-Fitsistjedochdavonauszugehen, dassf ürallemitdemKugel-Kugel- $6\Delta D >> A^2$ erfüllt ist. Einzig für die Modell gefitteten Echointensitäten die Bedingung Diffusionszeiten nicht der Fall, so dass flokkulierten whey-Emulsionen ist dies bei kürzeren dieseResultatevonvornhereinalsnichtverlässlic hanzusehensind.

Die Ergebnisse des Kugel-Kugel-Fits zeigen für alle W/O-Emulsionen eine bimodale Größenverteilung von Wassertropfenradien bestehend aus einer breiten Verteilung größerer RadienA₁undeinerschmalenVerteilungkleinererRadienA 2. Dabei liegt der Anteil α_{Kugell} der größeren Radien A 1 durchweg weitaus höher als der Anteil β_{Kugel2} der kleineren Radien. Außerdem ist anhand der Fitergebnisse aller Probens erien zu sehen, dass der über die verschiedenenDiffusionszeitengemittelteWertvon A₁fürdieflokkuliertenEmulsionenstets größer ist als für die nicht flokkulierten Emulsion en (mit Ausnahme von Emulsion B). Die Abbildungen 113 bis 116 zeigen stellvertretend für sämtliche W/O-Emulsionen die Kugelund die daraus resultierenden Kugel-Fitkurven der Emulsionen G und H der Serie 2 Radienverteilungen. Die Resultate des Kugel-Kugel-F its (s. Kap. 8.2.2) für die Emulsionen G

und Hzeigeneinen großen Anteil α_{Kugel1} einer breiten Verteilung von A 1 und einen kleinen Anteil β_{Kugel2} einer schmalen Verteilung von A 2. Inden Abbildungen 115 und 116 sind diese Resultate graphisch dargestellt. Die schmale Vertei lung von A 2 ist in der Abbildung der Radienverteilung von Emulsion G (Abb. 115) jedoch op tisch nicht zu erkennen, da sie nur einensehrgeringen Anteilhat.







Abb.114: Kugel-Kugel-FitderIntensitätenderflokkulierte nEmulsionHbei1000ms.DieFitkurveistals durchgezogeneLinieeinge zeichnet.



Abb.115: ErgebnisdesKugel-Kugel-FitsfürdieVerteilungenderRadienA ₁undA ₂bei1000msdernicht flokkuliertenEmulsionG.

Die Radienverteilungeninden Abbildungen 115 und 1 in der Größe und Verteilung der Tropfenradien der n Emulsion. So erreicht z.B. die Verteilung des Radiu Werte über 10 µm während sie sich bei der nicht flok



Abb.116: ErgebnisdesKugel-Kugel-FitsfürdieVerteilungenderRadienA ₁undA ₂bei1000msderflokkuliertenEmulsionH.

16 präsentieren deutliche Unterschiede icht flokkulierten und der flokkulierten s A₁ bei der flokkulierten Emulsion H kulierten Emulsion G nur bis zu 5μ m

 $erstreckt. Der Mittelwert f \ensuremath{\ensuremath{\text{W}}} A \ _1 liegte ben falls bei Emuls ion Hh{\ensuremath{\text{B}}} bei Emuls \ ion G.$



Abb.117: CSLM-Bilddernichtflokk.EmulsionG.



Abb.118: CSLM-Bildderflokk.EmulsionH.

Betrachtet man die zugehörigen CSLM-Bilder (Abb.117 -118) und schätzt anhand der gegebenen Bildbreite von 65µm die Tropfen- und Aggr egatgrößen der Emulsionen ab, so liegen diese im Bereich der aus dem Kugel-Kugel-Fit berechneten Verteilungen für die Radien A₁ und A₂. In den CSLM-Bildern ist außerdem zu erkennen, das s die mittlere hschnittliche Tropfengröße in der nicht Aggregatgrößederflokkulierten Emulsion Hdiedurc flokkuliertenEmulsionGübersteigt.Aufgrunddiese rRelationenzwischenMikroskopie-und Fitergebnissen lässt sich folgender Schluss ziehen: BeimKugel-Kugel-Fit geben die berechneten Radien A₁ und A₂ im Falle der nicht flokkulierten Emulsionen die Gr ößen der individuellen Tropfenwieder, während im Falle der flokkulierten Emulsionen der Radius A 1 die Größe der Aggregate und der Radius A 2 die Größe der individuellen Tropfen in den Aggregaten anzeigt. Demnach repräsentiert die bimod ale Verteilung bei den nicht flokkulierten Emulsionen die grün gekennzeichnete D iffusion der Wassermoleküle in größerenundkleineren Tropfen (s. Abb. 107). Fürdi eflokkuliertenEmulsionen(s.Abb.108) dagegen charakterisiert sie die durch rote Pfeile d argestellte Bewegung der Wassermoleküle imgesamtenAggregatsowiediegrüneDiffusionind enindividuellenTropfenderAggregate. DerjeweiligeAnteil $\alpha_{Ant.}$ und $\beta_{Ant.}$ der Verteilungen von A 1 und A 2 gibt Aufschlussüber die relative Menge von Wassermolekülen, die bei den nic ht flokkulierten Emulsionen in den größeren und kleineren Tropfen bzw. bei den flokkul ierten Emulsionen im Aggregat und in den individuellen Tropfen diffundieren. Hier ist be i allen Probenserien zu beobachten, dass sowohlbeidennichtflokkuliertenalsauchbeiden flokkuliertenEmulsionenderAnteil $\alpha_{Ant.}$ mit zunehmender Diffusionszeit größer wird. Demnach steigt die Anzahl der Wassermoleküle, die im Falle der nicht flokkulierten Emul sionen in den größeren Tropfen und bei den flokkulierten Emulsionen innerhalb der Aggregat e diffundieren, mit zunehmender Diffusionszeit. Dies lässt im Hinblick auf das Lang zeit-Limit vermuten, dass bei den nicht flokkulierten Proben ein gewisser Anteil an Wasserm olekülen, entgegen der anfänglichen Annahmefürdas Kugel-Kugel-Modell, inder Lageist die Tropfenzuverlassen. Hinsichtlich der flokkulierten Emulsionen kann man daraus schlie ßen, dass mit der Zeit immer mehr Wassermoleküle aus ihren individuellen Tropfen hera us und im gesamten Aggregat diffundieren. Es ist demnach anzunehmen, dass sowoh lbeiden nicht flokkulierten als auch bei den flokkulierten Emulsionen die Wassermoleküle von einem Tropfen zum anderen migrieren können und damit das "droplet hopping" au sführen. Außerdem fällt bei den Fitergebnissenauf, dass der α_{Ant} -Wert dernicht flokkulierten Emulsionen stets über demder flokkulierten Emulsionen desselben Biopolymers lieg t. Folglich ist es für die Wassermoleküleinden flokkulierten Emulsionen leichters ichvonTropfenzuTropfenzubewegen, wasangesichtsdergroßenräumlichenNähederindiv iduellenTropfenindenAggregatenim VergleichzumAbstandindennichtflokkuliertenEm ulsionendurchauslogischerscheint.Die größten Werte für α_{Ant} , findet man für alle Probenserien bei den flokkulie rten whey-Emulsionen, die, wie aus den CSLM-Bildern ersichtli ch ist, auch die ausgedehntesten Aggregate bilden. Ursächlich dafür ist vermutlich d ie starke Oberflächen- bzw. Grenzflächenaktivität des whey-Biopolymers, wodurch die größere Flokkulation von Wassertropfen stabilisiert und ein Durchdringen der Tropfengrenzschicht für die Wassermoleküleerleichtertwird.



Abb.119: FitergebnissedesKugel-Kugel-FitsfürdenRadiusA ₁derProbenserien2und3.

Die Betrachtung der Fitergebnisse der Emulsionen de r Probenserie 1 für $\alpha_{Ant.}$ bei Raumtemperaturzeigen, dass diesestets überdenen derselbenEmulsionenbeiTieftemperatur liegen, was sich auf die erhöhte Beweglichkeit der Wassermoleküle mit steigender ieden konzentrierter Emulsionen der Temperatur zurückführen lässt. Der Vergleich versch Probenserie2und3ergibtgrößereA 1-Radien, also größere Tropfenbzw. Aggregate, für die höherkonzentrierten Emulsionen desselben Biopolyme rs(s. Abb. 119), aufgrund dessen man hier ebenfalls einen erhöhten Anteil $\alpha_{Ant.}$ in Relation zu den niedriger konzentrierten Emulsionenerwartenwürde. Tatsächlichbesitzensow ohldienichtflokkuliertenalsauchdie flokkulierten Emulsionen der Probenserie 2 gesteige rte $\alpha_{Ant.}$ -Werte verglichen mit denen der entsprechendenEmulsionenderSerie3.

Zum Fitten der, mittels Fourier-Transformation aus den Echointensitätskurven erhaltenen Propagatorkurven der W/O-Emulsionen, die die Wahrsc heinlichkeitsdichteverteilung in Abhängigkeit von der zurückgelegten Distanzbeschre iben, wurde das Lorentz-Gauss-Modell verwendet. Im Gegensatz zum Kugel-Kugel-Modell geht man hier davon aus, dass sich die Wassermoleküle nicht nur in den Tropfen oder Aggreg aten bewegen, sondern diese auch verlassenkönnen. Die inden Abbildungen 107-108du rchgrünePfeiledargestellteDiffusion indenindividuellen Tropfen der nicht flokkulierte nund flokkulierten Emulsionen wird über eine Lorentzfunktion beschrieben. Die blau gekennze ichneten Bewegungen außerhalb der Tropfen bzw. Aggregate sowie die rot eingezeichnete Diffusion zwischen den Tropfen im Aggregat (flokkulierte Emulsionen) werden als freie Diffusion mit einem reduziertem effektiven Diffusionskoeffizienten angenommen und d ementsprechend durch eine Gaussfunktionrepräsentiert.

Die Fitergebnisse des Lorentz-Gauss-Modells einer j er nicht flokkulierten W/O-Emulsionendereffektive Di ffu annäherndkonstantbleibt.Beiden flokkulierten Emulsion mit der Diffusionszeit sinkt und dann bei längeren Zeite der etwas über dem der nicht flokkulierten Emulsion en flokkulierten Emulsionen der Serie 1, beidenen der gering fügig steigt und dann relativ konstant bleibt . Der über die Diffusion bestimmt, die die Wassermoleküle in sie ihren Ursprungstropfen verlassen haben. Im Fall e de anzunehmen, dass die Diffusion der Wassermoleküle a

 j eden Probenserie zeigen, dass für die ffusionskoeffizient über die Zeit hinweg ulsionenist zusehen, dass D_{eff}anfänglich Zeiten in einen konstanten Wert ausläuft, en liegt. Die Ausnahme bilden hier die effektive Diffusionskoeffizient zu Anfang
 . Der effektive Diffusionskoeffizient wird in den Emulsionen durchführen, wenn e der nicht flokkulierten Emulsionen ist
 üle a ußerhalb ihrer Ursprungstropfen vorrangig durch die Bewegung im Öl, das die Tropfen Vergleich zu den flokkulierten Emulsionen, weniger Tropfen migrieren. Demnach ist der effektive Diffus signifikant von der Diffusionszeit abhängig und lie freier Diffusion von Wasser in Wasser. Bei den flok auszugehen, dass die Diffusion der Moleküle nach Ve kürzeren Diffusionszeiten, aufgrund der räumlichen ausschließlichüber die Diffusion in angrenzenden N definiert wird. Der effektive Diffusionskoeffizient nicht flokkulierten Emulsionen, aber auch kleiner a von Tropfen zu Tropfen innerhalb des Aggregates die überwundenwerdenmuss.MitzunehmenderDiffusionsz Moleküle das Aggregat verlassen und ins Öl diffundi dementsprechend ab. Ist die Diffusionszeit lang gen Emulsionen die Bewegung der Wassermoleküle hauptsäc Aggregateumgebenden, Ölbestimmt und der effektive der nicht flokkulierten Emulsionen an. Einzig für d Serien 1 und 2 sinkt D $_{\rm eff}$ innerhalb der untersuchten Diffusionszeiten nicht kannjedochinder, im Verhältniszuden übrigen Em (s. Abb. 106) begründet sein, aufgrund derer ein ger AggregatverlässtundimÖldiffundiert.

DieProblematikdesLorentz-Gauss-Modellsliegthin Diffusionskoeffizienten darin, dass für flokkuliert Wassermoleküle außerhalb ihrer Ursprungstropfen nic außerhalb der Aggregate differenziert werden kann. zeitlichen Abhängigkeit von D_{eff}, davonauszugehen, dass diese Bewegungen divergier nicht einheitlich als freie Diffusion zusammengefas durch die Tatsache gestützt, dass die Halbwertsbrei EmulsionenmitwachsenderDiffusionszeitnichtprop freie Diffusion der Fall sein müsste. Die weitere V Ausdruck für freie Diffusion in der Fitgleichung de getrennte Terme zu ersetzen, so dass zwei effektive Parametergefittetwerdenkönnten.

umgibt, bestimmt wird und, im Wassermoleküle in einen nächsten ionskoeffizient zum einen nicht gt zum anderen weitaus niedriger als bei

kulierten Emulsionen ist davon rlassen des Ursprungstropfens bei Ausdehnung der Aggregate, fast achbartropfen, d.h. Diffusion in Wasser, ist daher für kleinere Δ größer als beiden ls für freie Diffusion, da beim Springen

Grenzschicht zwischen den Tropfen eitwirddieWahrscheinlichkeit,dass eren immer größer und D eff nimmt ug, wird auch in den flokkulierten hlich durch die Diffusion im, die Diffusionskoeffizientgleichtsichdem ie flokkulierten whey-Emulsionen der soweit ab. Dies ulsionen, en ormen Größeder Aggregate ingerer Anteil an Wassermolekülen das

sichtlichderBestimmungdeseffektiven e Emulsionen bei der Bewegung der ht zwischen Diffusion inner- und Es ist jedoch, auch aufgrund der enund st werden können. Dieses Defizit wird te der Gausskurve bei den flokkulierten ortionalzu $\sqrt{\Delta}$ ansteigt, was jedoch für orgehensweise wäre an dieser Stelle den s Lorentz-Gauss-Modells durch zwei Diffusionskoeffizienten als separate

Die Ergebnisse des Gaussflächenverhältnisses, welch die W/O-Emulsionen sämtlicher Probenserien berechne relativen Anteil an Wassermolekülen, die sich außer bewegen bzw. von Tropfen zu Tropfen springen. Es is Gaussflächenanteil für alle untersuchten Emulsionen AnzahlanMolekülen, die aus ihrem Ursprungstropfen erscheint logisch, da die Wassermoleküle mit wachse zurücklegen können und damit die Wahrscheinlichkeit immergrößer wird. Die Ergebnisse zeigenebenfalls, flokkuliertenEmulsionen, mitAusnahmevonEmulsion Emulsionenliegen. Ursächlichhierfürist wahrschei Tropfengröße in den flokkulierten Emulsionen, zu er Abb.117-118), die beigleicher Diffusionszeit die A möglich, dass die räumliche Nähe der Wassertropfen Wassermoleküle aus ihrem Ursprungstropfen im Vergle Emulsionen erleichtert. Dies mag auch der Grund daf $A_G/(A_G+A_L)$ -Kurven, dieein Maßfüreine, "Austrittsrate" aus beidennichtflokkuliertenEmulsionenebenfallsge Austrittsrate, die beschreibt, wie einfach es für d verlassen, scheint durch einen weiteren Faktor, näm wässrigen Phase, beeinflusst zu werden. Das whey pr Oberflächenaktivität und dementsprechend zeigen die allem bei kürzeren Diffusionszeiten die höchsten A Beschleunigung des Austritts aus den Tropfen, im Ve schließen lässt. Die flokkulierten whey-Emulsionen des effektiven Diffusionskoeffizienten die größten begründetist.

Ein Vergleich der Fitergebnisse der Probenserie 1 b ei ergibt, dass sowohl das Gaussflächenverhältnis als auc bei den höher temperierten Messungen der Emulsionen Begründet liegt dies wohl in der verstärkten Selbst steigender Temperatur, wodurch die Wassermoleküle b Streckenzurücklegenkönnen. Dies lässt sich auch mV Emulsion bei derselben Diffusionszeit für RT und TT

es über das Lorentz-Gauss-Modell für t wurde, geben Aufschluss über den halb der individuellen Wassertropfen t hier klar zu sehen, dass der mit der Diffusionszeit steigt, d.h. die herausdiffundieren, wirdgrößer. Dies nder Diffusionszeit längere Strecken den Ursprungstropfen zu verlassen dass die A $_{G}/(A_{G}+A_{L})$ -Kurven der nicht C, stetsunterdenenderflokkulierten nlichzumeinendiegeringereindividuelle kennen in den CSLM-Bildern (s. ustrittschanceerhöht. Zumanderenistes in den Aggregaten einen Austritt der ich zu den nicht flokkulierten ür sein, dass die Anfangssteigung der denUrsprungstropfendarstellt, ringerist, als beiden flokkulierten. Diese ie Wassermoleküle ist ihren Tropfen zu lich das verwendete Biopolymer der otein besitzt die größte flokkulierten whey-Emulsionen vor $_{G}/(A_{G}+A_{L})$ -Werte, was auf eine rgleich zu den anderen Emulsionen, jeder Probenserie weisen auch bezüglich Werte auf, was wohl gleichermaßen

ei Raumtemperatur und Tieftemperatur auch der effektive Diffusionskoeffizient n durchweg größere Werte aufzeigen. t diffusion der Wassermoleküle bei le b ei gleicher Diffusionszeit längere mVergleich von Propagatorkurven einer feststellen (s. Abb. 120). Es ist klar zu sehen, dass bei Raumtemperatur die Wahrscheinlichke its verteilung breiter und die maximale Wegstreckegrößeristals bei Tieftemperatur. Dere ffektive Diffusionskoeffizient und bedingt dadurch auch der Gaussflächenanteil erreichen so be i RT-Messungen höhere Werte als bei TT-Messungen.



Abb.120: PropagatorkurvenderEmulsionAbeiRTundTTfüreineDi ffusionszeitvon600ms(DieFlächenunterdenKurvensindni chtnormiert).

Das vierte und letzte Modell, das wiederum zur weit sitätskurvenderW/O-Emulsionenverwendetwurde,is denselben Annahmen wie das zuvor diskutierte Lorent moleküle können sich sowohl innerhalb als auch auße bewegen. Die Fitgleichung beinhaltet daher den math Diffusion in einer Kugel(vgl. Kugel-Kugel-Modell) s einemeffektivenDiffusionskoeffizienten.

AusdemFitderEchointensitätskurvenjederProbens er ModellsergebensichfürdenRadiusAdernichtflo kku beidenverschiedenenDiffusionszeitenrelativkons tante ZeitenderjeweiligenEmulsiongemittelteRadiusA zei im Kugel-Kugel-Fit (Ausnahmen Emulsion F und L) und Emulsionenstetsgrößeralsfür die nicht flokkulie rten. I Kugel-Frei-Fit, analog zum Kugel-Kugel-Fit, der Rad Tropfen in den nicht flokkulierten und die Aggregat gr

eren Auswertung der EchointentdasKugel-Frei-Modell.Esberuhtauf at z-Gauss-Modell, d.h. die Wasserrhalb der individuellen Wassertropfen ematischen Ausdruck für begrenzte sowie den Term für freie Diffusion mit

erie unter Verwendung des Kugel-Freikkulierten und flokkulierten Emulsionen tante Werteimµm-Bereich. Der überalle zeigt ähnliche Werte wie der Radius A) und ist ebenso für die flokkulierten rten. Daher ist davon ausgehen, dass beim Rad ius A die Größe der individuellen größe in den flokkulierten Emulsionen definiert.FolglichbeschreibtdieFitgleichungdes begrenzte Diffusion in einer Kugel, die in Abbildun individuellen Tropfen der nicht flokkulierten Emuls Pfeile gekennzeichnete Diffusion (s. Abb.108) inner Emulsionen. Der Ausdruck für freie Diffusion repräs (s. Abb. 107-108) dargestellte Diffusion außerhalbd einensignifikanten Unterschiedzum Lorentz-Gauss-M innerhalbderAggregateüberfreieDiffusion(Gauss Die Ergebnisse des Kugel-Frei-Fits für den Radius A gatgröße der flokkulierten Emulsionen stets über de EmulsionendesselbenBiopolymersliegt.DieserUmst der W/O-Emulsionen (s. Abb.105-106) anhand derer de deutlichzuerkennenist.AnalogzumKugel-Kugel-Fi Emulsion diejenige, welche unter den flokkulierten aufweist. Bezüglich des effektiven Diffusionskoeffi unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit von der derProbenserie1bleibtD effrelativkonstantüberdieZeit, währenddierestli sowie die Probenserien 2 und 3 eine Abnahme des eff wachsendem Δ aufzeigen. Ersteres Verhalten ist aufgrund der Ann über freie Diffusion beschriebene Bewegung der Wass flokkulierten als auch bei den flokkulierten Emulsi AggregateunddahervornehmlichimÖlstattfindet. in Relation zum "freien" Selbstdiffusionskoeffizien koeffizient für nicht flokkulierte und flokkulierte diesen Überlegungen in Einklang bringen lässt sich Emulsionen, welche einen abnehmenden effektiven Dif Diffusionszeit zeigen. Die Fitergebnisse für den Pa Wassermolekülen, die nur innerhalb der Tropfen bzw. lassen für alle Emulsionen einen Anstieg mit zunehm liegen die Kurven der flokkulierten Emulsionen, mit höher als die der nicht flokkulierten Emulsionen. E verringertsichderWertvon Tropfen bzw. Aggregate bewegen, repräsentiert, mit

Kugel-Frei-Modellsüberden Ausdruckfür g 107 grün dargestellte Diffusion in den ionen bzw. die über grüne sowie rote halb der Aggregate der flokkulierten entiert somit nur die durch blaue Pfeile er Tropfen und Aggregate und dies stellt odelldar, beidemauchdie Bewegung kurve)beschriebenwird.

zeigen demnach, dass die Aggren Tropfengrößen der nicht flokkulierten anderklärtsichüberdieCSLM-Bilder r bestehende Größenunterschied tistauchbeimKugel-Frei-Fitdiewhey-

Emulsionen die größten Aggregate zienten präsentieren die Fitergebnisse Diffusionszeit. Für einige Emulsionen chenEmulsionen ektiven Diffusionskoeffizienten mit ahmezuerwarten, dass die ermoleküle sowohl bei den nicht onen nur außerhalb der Tropfen bzw. der FolglichisteinüberdieZeitkonstanter, ten, verminderter effektiver Diffusions-Emulsionen die Konsequenz. Nicht mit das Verhalten eines Großteils der fusionskoeffizienten mit steigender rameter α_{Kugel} , der den Anteil an

Aggregate diffundieren, definiert, ender Diffusionszeit erkennen. Hierbei Ausnahme von Emulsion E, durchweg ntsprechend der Entwicklung von α_{Kugel} β_{Frei} , der den Anteilan Wassermolekülen, die sichaußer halbder steigender Diffusionszeit. Unter

BerücksichtigungdiesesTrendsundderGrößenordnun g, indersichdie β_{Frei} -Anteile, speziell für die flokkulierten Emulsionen, im Vergleich zud en α_{Kugel} -Anteilenbewegen, könnteman schließen, dassnureingeringer Anteilder Wasserm oleküleausdenTropfenbzw.Aggregaten migriert und dieser mit fortschreitender Diffusions zeit kleiner wird. Das steht jedoch im Widerspruch zu den Fitergebnissen des Lorentz-Gauss -Modells, die gezeigt haben, dass der AnteilanWassermolekülen, diesichaußerhalbderT ropfenbzw.Aggregatebewegen,sowohl mitderZeitwächstalsauch,vorallemfürdieflo kkuliertenEmulsionen, explizit größeristals der Anteilan Molekülen. dien ur innerhalbdiff und i eren.AußerdemweisendieErgebnissedes Lorentz-Gauss-Fits im Gegensatz zum Kugel-Frei-Fit bei den flokkulierten Emulsionen höhere Werte für den Anteil an außerhalb diffundier enden Molekülen auf als bei den nicht flokkuliertenEmulsionen. DieseDiskrepanzist jedo chverständlich, wennmansichmit Hilfe von Abbildung 107 und 108 die unterschiedliche Defi nition der "freien Diffusion" bei den flokkulierten Emulsionen in beiden Modellen deutlic hmacht. Beim Kugel-Frei-Modell wird die Diffusion außerhalb der Aggregate und beim Lore ntz-Gauss-Modell die Diffusion chdenAnteilfreierDiffusionmiteinem außerhalbderindividuellenTropfenimAggregatdur reduzierten effektiven Diffusionskoeffizienten repr äsentiert. Demnach lassen sich die lekülen und den effektiven Diffusions-Fitergebnisse für den jeweiligen Anteil an Wassermo koeffizientenimFallederflokkuliertenEmulsionen nichtdirektvergleichen.

Modell Parameter		МС-РН	Kugel-Kugel	Kugel-Frei	Lorentz-Gauss
nichtflokk.	Tropfengröße			Solution	-
	effektiver Diffusionskoeff.		-	(P	
flokk.	Tropfengröße	-		-	-
	Aggregatgröße	P	P	(P	-
	effektiver Diffusionskoeff.	S	-	([†]	Þ

Tab.9: ÜberblicküberdieModelleunddamitzuberechnendemikrostrukturelleParameternichtflokkulierterundflokkulierterW/O-Emulsionen.BedeutungderverwendetenZeichen: hen: hen::Parameterbestimmbar,glaub-würdigeWerte;?Parameterbestimmbar,keineglaubwürdigenWerte;-:Parameternichtbestimmbar.

ZumAbschlussderDiskussionderFitergebnisseder Fit-Modelle gibt Tabelle 9 einen Überblick über die Methoden zu bestimmenden relevanten mikrostukturell Emulsionen. Keines der Fit-Modelle bietet die Mögli aufgeführter Parameter und nicht für alle, mit dem Parameter werden glaubwürdige Werte als Ergebnis ge für die berechneten Parameterwerte wird hier im Sin Wahrscheinlichkeit aufweisend" verwendet. Aus der T Anzahl und Glaubwürdigkeit der bestimmbaren mikrost Modell in Relation zu den anderen Modellen zu präfe wahrscheinlichdarinbegründet, dassdasMC-PH-Mode derWassermoleküleindenW/O-Emulsionenher, derW

Betrachtet mandie Resultate aller Fit-Modelle der Probenserien im Vergleich, so zeigen sie relevante mikrostruktureller Parameter. Zunächstist zu sagen und beim Kugel-Frei-Modell die berechneten Tropfenflokkulierten und flokkulierten Emulsionen stets, k und der Image Analysis, im µm-Bereich liegen. Dabei flokkulierten Emulsionen immer größer sind als die flokkulierten Emulsionen desselben Biopolymers. Die Lorentz-Gauss-Modellsweisenkonformeinen, im Verg effektiven Diffusionskoeffizienten auf, der für die FallkleineristalsfürdieflokkuliertenEmulsion die Werte für D_{eff} beim MC-PH-Fit um weniger als eine Zehnerpotenz hö Lorentz-Gauss-Fits. Die Ergebnisse aller vier Fit-M verwendetenBiopolymerederwässrigenPhasezweisi bestehen, dass jeweils die flokkulierten whey-Emuls AggregatebesitzenundihreWassermoleküledenhöch aufweisen. Begründet sind diese Charakteristika der scheinlich, wie bereits angesprochen, in der gestei proteinimGegensatzzudenanderenBiopolymerenge

imRahmendieserArbeitangewendeten vier Modelle und der anhand dieser enParameternderuntersuchtenW/Ochkeit zur Berechnung sämtlicher jeweiligen Methode bestimmbaren, liefert. Der Bezeichnung glaubwürdig ne von "einen hohen Grad von abelle ist ersichtlich, dass in punkto rukturellen Parameter das MC-PHrieren ist. Dieser Vorrang liegt ll, vonderangenommenen Bewegung irklichkeitamnächstenkommt.

W/O-Emulsionen sämtlicher untersuchten Übereinstimmungen bezüglich einiger ,dassbeimMC-PH-,beimKugel-Kugelund Aggregatgrößen der nicht orrespondierend mit den CSLM-Bildern

fällt auf, dass die Aggregate der individuellen Tropfen der nicht Fitergebnisse des MC-PH- und des leich zur Selbstdiffusion, reduzierten nicht flokkulierten Emulsionen in jedem en, beigleichem Biopolymer. Hierbeiliegen her als die des odelle zeigen im Hinblick auf die gnifikanteGemeinsamkeiten, diedarin ioneneinerjederProbenseriediegrößten steneffektivenDiffusionskoeffizienten flokkulierten whey-Emulsionen wahrgerten Oberflächenaktivität des whey latineundgellangum.