6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels PFG-NMR-Messungen sowohl Gel-Serien mit unterschiedlichen MG-Konzentrationen von zwei verschiedenen Monoglyceriden C14 und C16/18 als auch mehrere Probenserien von Wasser-in-Öl-Emulsionen, die sich in punkto Flokkulation, Wasserkonzentration und Biopolymer differenzieren, analysiert. Das Ziel dieser Untersuchungen lag in der Bestimmung spezifischer mikrostruktureller Parameter zur genaueren Charakterisierung dieser heterogenen Systeme.

Bei den Monoglycerid-Gelen konnte anhand der Echointensitätskurven auf gehinderte Diffusion der Wassermoleküle im kristallinen Netzwerk geschlossen werden. Aus den Diffusionskurven der C14- und der C16/18-Gele wurden das, über die gesamte Probe gemittelte, Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis und die Tortuosität des Netzwerks berechnet. Diese Parameter zeigten für beide Serien einen Anstieg mit wachsender Monoglycerid-Konzentration, was auf ein dichter werdendes kristallines Netzwerk und folglich auf zunehmend gehinderte Diffusion schließen ließ. Diese Entwicklung konnte über den Kristallisationsprozess der Monoglycerid-Gele beim Phasenübergang zum Coagel begründet werden. Ein mit steigender MG-Konzentration vermehrtes Wachstum der kristallinen Platten in Anzahl und Größe während des Kristallisationsprozesses bewirkt kleinere Porenzwischenräume und ein komplexeres Netzwerk. Dadurch steigt das gemittelte Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis und es wird schwieriger im Netzwerk von einem Ort zum anderen zu kommen, was mit einer Zunahme der Tortuosität identisch ist. Ab einer gewissen MG-Konzentration ändert sich der Kristallisationsprozess und es findet vornehmlich Wachstum in senkrechter Richtung statt, so dass die Größe der Poren und deren Verbundenheit im Netzwerk relativ konstant bleibt. Dementsprechend wurde bei beiden Monoglycerid-Gel-Serien ein Abflachen der Kurven des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses und der Tortuosität gefunden.

Zusätzlich wurden Relaxations-Messungen durchgeführt über die in Kombination mit den Ergebnissen der PFG-NMR-Experimente die Porengrößenverteilungen für sämtliche Monoglycerid-Gel-Proben bestimmt wurden. Diese zeigten mit steigender MG-Konzentration einen Zuwachs von kleineren und eine Abnahme von größeren Poren im Netzwerk. Einen analogen Verlauf präsentierten die CryoSEM-Bilder, auf denen ein eher offenes Netzwerk mit relativ

großen Poren für geringer konzentrierte Proben und ein komplexeres Netzwerk mit im Mittel kleineren Porenräumen für höher konzentrierte Monoglycerid-Gele zu erkennen war. Beispielhaft für alle vermessenen Proben wurden bei den 15%tigen Proben beider Serien die einzelnen Peaks der Porengrößenverteilungen bestimmten Bereichen der Probe in den CryoSEM-Bildern zugeordnet. Es wurde außerdem für sämtliche Monoglycerid-Gele anhand der Echointensitätskurven die Return-to-the-Origin(RTO)-Wahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Diffusionszeit berechnet und diese Kurven zur Bestimmung des Parameters der Netzwerk-Dimensionalität simultan gefittet. Die RTO-Wahrscheinlichkeiten zeigten in Übereinstimmung mit den Resultaten der Tortuositätsberechnungen, dass die Verbundenheit des Porenraumes im kristallinen Netzwerk der Gele mit steigender MG-Konzentration zunimmt und dadurch die Diffusion der Wassermoleküle vermehrt behindert wird. Aus den ermittelten Netzwerk-Dimensionalitäten konnten Rückschlüsse auf die geometrische Form des Porenraumes der verschiedenen Monoglycerid-Gel-Proben gezogen werden, die sich gleichermaßen in den Mikroskopie-Bildern widerspiegelten. Auch die, anhand der CryoSEM-Bilder berechneten, Anisotropiewerte der Monoglycerid-Gele gingen mit diesen Ergebnissen konform.

Im Vergleich der jeweils identisch konzentrierten Proben der zwei Monoglycerid-Serien untereinander wurde festgestellt, dass die Gele der C16/18-Serie stets ein größeres Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis, eine höhere Tortuosität des kristallinen Netzwerks und eine gesteigerte RTO-Wahrscheinlichkeit zeigten. Generell wiesen die Monoglycerid-Gele der C16/18-Serie ein engeres, komplexeres Netzwerk mit im Mittel kleineren Porenräumen als die Gele der C14-Serie auf. Die Netzwerk-Dimensionalitäten lagen dagegen für beide Monoglycerid-Gel-Serien im selben Bereich.

Die Echointensitätskurven aus den PFG-NMR-Messungen der untersuchten Wasser-in-Öl-Emulsionen demonstrierten deutlich nicht-lineares Verhalten, aufgrund dessen eine freie Diffusion der Wassermoleküle ausgeschlossen werden konnte. Es wurden zwei differente Kurvenabschnitte bei den Intensitätskurven festgestellt, die jeweils für die nicht flokkulierten und die flokkulierten Emulsionen desselben Biopolymers einen unterschiedlichen Verlauf zeigten. Anhand der Steigungen der Kurvenabschnitte ergab sich, dass die Diffusion der Wassermoleküle sowohl in den nicht flokkulierten als auch in den flokkulierten Emulsionen mit einem, im Vergleich zur freien Selbstdiffusion, verminderten effektiven Diffusionskoeffizienten verläuft. Die aus den Echointensitätskurven über Fourier-Transformation

errechneten Propagatorkurven ließen außerdem keine rein gaussförmige Verteilung erkennen, was auf eine gehinderte Diffusion der Wassermoleküle hindeutete.

Die zur weiteren Auswertung der Echointensitäts- und Propagatorkurven verwendeten Fit-Modelle basieren auf zwei Approximationen, die Grenzfälle der Diffusion repräsentieren. Es ist anzunehmen, dass die reale Bewegung der Wassermoleküle in W/O-Emulsionen durch ein intermediäres Diffusionsverhalten bestimmt wird und mit keiner der Annahmen exakt beschrieben werden kann. Jedes der hier vorgestellten Modelle zeigte in Folge dessen individuelle Defizite und im Verlauf der Auswertungen der Fitdaten ergab sich, dass keines als präzis angesehen werden kann. Es scheint vielmehr, dass die Diffusion der Wassermoleküle in den W/O-Emulsionen weitaus komplizierter ist, als im Rahmen dieser Arbeit angenommen wurde, und daher ungleich komplexere Modelle zur exakten Beschreibung notwendig wären. Es ließen sich dennoch anhand der Fitergebnisse der vier Modelle die nicht flokkulierten von den flokkulierten W/O-Emulsionen differenzieren und in gewissem Rahmen quantitative Schlüsse bezüglich ihrer mikrostrukturellen Parameter ziehen.

Die Fitresultate für die Tropfengröße der nicht flokkulierten W/O-Emulsionen wiesen durchweg Werte im µm-Bereich auf, die mit den Größenordnungen, die in den aufgenommenen CSLM-Bildern zu erkennen waren, und mit den Daten aus deren Image Analysis übereinstimmten. Dabei ergab sich, dass generell die Aggregate der flokkulierten Emulsionen größer waren als die individuellen Tropfen der nicht flokkulierten Emulsionen. Die Fitergebnisse zeigten ferner, dass der effektive Diffusionskoeffizient der Wassermoleküle bei allen W/O-Emulsionen im Schnitt um drei Zehnerpotenzen kleiner ist als der für freie Diffusion, die Moleküle sich also im Mittel langsamer bewegen. Aus einer vergleichenden Betrachtung der Fitdaten von flokkulierten Emulsionen mit unterschiedlichen Biopolymeren in der wässrigen Phase folgte, dass stets die whey-Emulsionen einer jeden Probenserie die größten Aggregate und den höchsten effektiven Diffusionskoeffizienten besitzen. Als wahrscheinliche Ursache für dieses Phänomen wurde die verstärkte Oberflächenaktivität des whey protein im Verhältnis zu den anderen verwendeten Biopolymeren gelatine und gellan gum postuliert.