

Rheologische und kinetische Charakterisierung disperser Nougatcreme Modell-Fette

Stephen Sven Hubbes

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Life Sciences der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitz: Prof. Dr. Michael Rychlik

Prüfer*innen der Dissertation: 1. apl. Prof. Dr.-Ing. habil. Petra Först

2. Prof. Dr.-Ing. Eckhard Flöter

Die Dissertation wurde am 24.05.2022 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die TUM School of Life Sciences am 14.09.2022 angenommen.

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| INHALTSVERZEICHNIS | 2 |
| INHALTSVERZEICHNIS 2 | 2 |
| ABKÜRZUNGS- UND FORMELVERZEICHNIS | 6 |
| 1. EINLEITUNG | 9 |
| 1.1. Produktion von Nougatcremes | 10 |
| 1.2. Fette, Öle, Triglyceride | 11 |
| 1.2.1. Palmöl | 14 |
| 1.2.2. Haselnussöl | 15 |
| 1.3. Die physikalische Beschreibung der Fettkristallisation | 16 |
| 1.3.1. Beschreibung der Nukleation der Fettkristalle | 16 |
| 1.3.2. Polymorphismus von Fetten | 19 |
| 1.3.3 Das Avrami-Modell | 23 |
| 1.4. Rheologie von Fettkristallnetzwerken | 26 |
| 1.4.1 Rheologische Grundlagen von Oszillationsversuchen | 26 |
| 1.4.2. Fettkristallnetzwerke als kolloidale Gele mit fraktalem Aufbau | 29 |
| 1.5. Die Rolle von Fremdoberflächen bei der Fettkristallisation | 36 |
| 1.6. Ziele und Vorgehensweise der Dissertation | 38 |
| 2. ERGEBNISSE | 40 |
| 2.1. Crystallization kinetics of palm oils of different geographic origins and blends thereof by the application of the Avrami model – LWT - Food Science and Technology | 40 |
| 2.2. Crystallization Kinetics and Mechanical Properties of Nougat Creme Model Fats – Food Biophysics | 49 |
| 2.3. Sugar particles and their role in crystallization kinetics and structural properties in fats used for nougat creme production – Journal of Food Engineering | 66 |
| 3. DISKUSSION | 79 |
| 3.1. Lipidprofile von Palmölen unterschiedlicher geografischer Herkunft, von Palmstearin und von Haselnussöl | 79 |
| 3.2. Kristallisationskinetik von Palmölen unterschiedlicher geografischer Herkunft | 81 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.3. Haselnussöl und dessen Einfluss auf die Kristallisationskinetik und die Struktureigenschaften von Fetten für die Nougatcreme-Produktion | 83 |
| 3.4. Zuckerpartikel und deren Einfluss auf die Kristallisationskinetik und die Struktureigenschaften von Fetten für die Nougatcreme Produktion | 86 |
| 4. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK | 92 |
| 5. LITERATUR | 95 |
| APPENDIX | 102 |
| A. Credit authorship contribution statement | 102 |
| B. Liste der Publikationen | 102 |

Es ist nicht genug zu wissen – man muss es auch anwenden. Es ist nicht genug zu wollen – man muss es auch tun.

Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832)

Danksagung

Ich möchte meinem ehemaligen Chef Steffen Rapp von Herzen für die Motivation danken, einem Problem mit Forschergeist zu begegnen und Andreas Wenning dem ehemaligen Rapunzel Geschäftsführer, dass er alle Mittel für diese Doktorarbeit bereitgestellt hat. Ganz besonders möchte ich Joseph Wilhelm und Sigrid Barry danken, die dieses Projekt erfolgreich bis zum Ende mitgetragen haben. Meiner Frau Miriam danke ich für ihre Unterstützung, Geduld und ihre Liebe.

Mein besonderer Dank gilt meiner Betreuerin Frau Prof. Först, die mich durch das Projekt führte und mir wertvolle Ratschläge und Hinweise zum wissenschaftlichen Arbeiten gab. Danken möchte ich ebenso Wolfgang Danzl und Dr. Andre Braun, deren unschätzbare Expertise der Gestaltwerdung dieser Arbeit sehr zuträglich war.

Dr. Gottfried Ziegleder danke ich für seinen warmen und überaus hilfreichen Rat zu den getätigten Veröffentlichungen.

Dem Lehrstuhl für Verfahrenstechnik disperser Systeme und dem Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik danke ich für diesen besonderen Lebensabschnitt in dem ich viel Neues lernen durfte.

Abkürzungs- und Formelverzeichnis

Abkürzungen

| | |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2L | Länge von 2 Fettsäureketten |
| 3L | Länge von 3 Fettsäureketten |
| cos | Kosinusfunktion |
| cryo-SEM | Rasterelektronen-Kryomikroskopie |
| kcal/g | Kilokalorien pro Gramm |
| NMR | Nuclear magnetic resonance |
| OOO | Triolein (1, 2, 3-Trioleoyl-glycerin) |
| PPP | Tripalmitin (1, 2, 3-Tripalmitoyl-glycerin) |
| POP | 1, 3-Dipalmitoyl-2-Oleoylglycerin |
| PPO | 1, 2-Dipalmitoyl-3-Oleoylglycerin |
| POS | 1-Palmitoyl-2-Oleoyl-3-Stearoylglycerin |
| Sat-Sat-Sat | Triglycerid mit drei gesättigten Fettsäuren; Sat abgekürzt aus dem Englischen für <i>saturated</i> |
| Sat-U-Sat | Triglycerid mit zwei gesättigten und einer einfach/mehrfach ungesättigten Fettsäure; U abgekürzt aus dem Englischen für <i>unsaturated</i> |
| Sat-U-U | Triglycerid mit einer gesättigten und zwei einfach/mehrfach ungesättigten Fettsäuren |
| SFC | Solid Fat Content (Festfettanteil) |
| sin | Sinusfunktion |
| sn | stereospecific numbering |
| SOS | 1, 3-Distearoyl-2-Oleoylglycerin |
| U-U-U | Triglycerid mit drei einfach/mehrfach ungesättigten Fettsäuren |

Formelverzeichnis

| | | |
|--------|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| A_n | [m ²] | Oberfläche eines gebildeten Nukleus |
| d | | euklidischer bzw. geometrischer Raum in den das Fettkristallnetzwerk eingebettet ist |
| D | | fraktale Dimension |
| $f(t)$ | [%] | Umgewandelte Phase zur Zeit t |
| $F(t)$ | [%] | absoluter Gehalt an auskristallisiertem Fett zur Zeit t |

| | | |
|-----------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $F(\infty)$ | [%] | Gehalt an auskristallisiertem Fett am Ende der Kristallisation |
| $F_i(t)$ | [%] | Absolute Kristallinität des Kristallisationsabschnittes i zur Zeit t |
| $F_i(\infty)$ | [%] | absolute Kristallinität der i -ten Fraktion |
| G^* | [Pa] | komplexer Schubmodul in der Darstellung für Oszillationsversuche |
| G' | [Pa] | Speichermodul |
| G'' | [Pa] | Verlustmodul |
| $H_{m,i}$ | [J/mol] | Schmelzenthalpie des i -ten Triglyceridanteiles aus dem stationären Zustand |
| k | [min ⁻¹] | Geschwindigkeitskonstante einer Kristallisationsreaktion nach dem Avrami-Modell |
| k_g | [min ⁻¹] | globale Geschwindigkeitskonstante eines Fettes nach dem erweiterten Avrami-Modell |
| K | [N/m] | Federkonstante |
| $K_i(c)$ | [N/m] | Federkonstante des kolloidalen Gels als Funktion der Partikelkonzentration |
| $K_{intrafloc}$ | [N/m] | Federkonstante zwischen den Verbindungen kolloidaler Partikel |
| $K_{interfloc}$ | [N/m] | Federkonstante der Materialbrücken zwischen Clustern bzw. Agglomeraten aus kolloidalen Partikeln |
| N | [1/s] | Nukleationsrate |
| n | | Avrami-Exponent |
| N_f | | Anzahl an Partikeln in einer kolloidalen Flocke |
| r_n | [m] | Radius eines Nukleus |
| $r_{k, f}$ | [m] | Radius der kolloidalen Flocke |
| $r_{k, p}$ | [m] | Radius eines Partikels innerhalb einer kolloidalen Flocke |
| t | [s] | Zeit |
| T_m | [K] | Schmelztemperatur |
| $T_{isotherm}$ | [K] | isotherme Kristallisationstemperatur |
| v | [m/s] | Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallkeime |
| V_n | [m ³] | Volumen eines Kristallkeimes bzw. Nukleus |
| V_m^s | [m ³ /mol] | molares Volumen eines Nukleus |

| | | |
|-------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| x | | fraktale Dimension eines Einzelagglomerates |
| γ^* | [%] | Deformationsamplitude in der Darstellung für viskoelastisches Verhalten |
| γ_0 | [%] | Deformation an der Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches |
| γ_A | [%] | Deformationsamplitude in der Darstellung für Oszillationsversuche |
| $\dot{\gamma}^*$ | [1/s] | Scherrate in der Darstellung für viskoelastisches Verhalten |
| $\dot{\gamma}_A$ | [1/s] | Scherrate in der allgemeinen Darstellung für Oszillationsversuche |
| δ | [°] | Phasenverschiebungswinkel |
| ΔG | [J] | Änderung der freien (Gibbs'schen) Enthalpie |
| ΔG_V | [J] | volumenbezogene, freie Enthalpieänderung |
| ΔG_S | [J] | Enthalpieänderung zur Schaffung neuer Oberflächen |
| ΔG_{krit} | [J] | Nukleationsbarriere |
| $\Delta\mu$ | [J/mol] | chemische Potentialdifferenz zwischen Schmelze und Feststoff |
| $\Delta\mu_i$ | [J/mol] | chemische Potentialdifferenz zwischen dem kristallisierten Triglycerid in festem Zustand und dem flüssigen Triglycerid in der Schmelze |
| $\Theta(t)$ | [%] | auskristallisierter Anteil des Fettes zur Zeit t |
| π | | Kreiszahl Pi |
| σ | [J/m ²] | Oberflächenspannung |
| τ_i | [s] | Inkubationszeit bis zum Beginn des jeweiligen Kristallisationsabschnittes i |
| τ^* | [Pa] | Schubspannungsamplitude bei viskoelastischem Verhalten |
| τ_A | [Pa] | Schubspannungsamplitude in der allgemeinen Darstellung für Oszillationsversuche |
| τ_0 | [Pa] | Schubspannung an der Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches |
| ϕ | SFC/100 | Massenanteiles des Festfettes innerhalb eines fraktalen Fettkristallnetzwerkes umgerechnet auf seine Volumenfraktion |
| ω | [rad/s] | Kreisfrequenz |

1. Einleitung

Der Markt für biologisch hergestellte Lebensmittel zeigte über die letzten 20 Jahre in Europa aber auch weltweit ein stetiges Wachstum. Die biologische Landbewirtschaftung hat erwiesenermaßen zahlreiche positive Auswirkungen auf die Umwelt, z.B. durch eine deutlich höhere Artenvielfalt auf biologisch bewirtschafteten Flächen und eine deutlich bessere CO₂-Bilanz (Lindenthal et al. 2010; Stein-Bachinger, Haub und Gottwald 2020). Die Ökologische Landwirtschaft bietet aber auch gerade den Kleinbauern in den Ländern des Südens eine Perspektive, sowohl für eine ressourcenschonende Eigenversorgung als auch für die Einkommenssicherung und die Überwindung von Lebensumständen in Subsistenz (Alrøe & Kristensen, 2006; BÖLW 2012, Willer et al. 2021).

Mit dem Marktwachstum biologisch erzeugter Lebensmittel wuchs auch die Vielfalt und Verfügbarkeit von Bio-Produkten. Waren Bio-Produkte in Deutschland in früheren Jahren fast ausschließlich in Bio-Läden verfügbar, so werden mittlerweile die meisten Bio-Lebensmittel im klassischen Lebensmitteleinzelhandel und Drogerieketten abgesetzt. Der klassische Bio-Fachhandel hat jedoch nicht an Bedeutung verloren - im Gegenteil - auch hier sind über die Jahre stetige Zuwächse zu verzeichnen (BÖLW 2021; Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung; 2021). In der Folge hat sich der Markt stark diversifiziert und neue Kundengruppen sind dazu gekommen. Damit einhergehend wuchsen auch Ansprüche an die sensorische Qualität von Bio-Produkten. Viele neue Kundengruppen haben eine klare Erwartungshaltung was die Qualität von Bio-Lebensmitteln angeht: Sie sollen nicht nur nachhaltig und fair produziert sein, sondern müssen auch qualitativ vollkommen überzeugen.

In diesem Umfeld befindet sich die Rapunzel Naturkost GmbH als erfolgreiches, familiengeführtes Bio-Unternehmen. 1974 als Selbstversorger-Gemeinschaft mit kleinem Bio-Laden gegründet, hat sich Rapunzel zu einem der europaweit führenden Hersteller- und Inverkehrbringer von Bio-Lebensmitteln entwickelt. So erzielte die Rapunzel Naturkost GmbH im Jahr 2020 einen Umsatz von 242 Mio. Euro mit 433 Mitarbeitern (Dorn, R. 2021). Einen Schwerpunkt des Sortiments bilden süße Brotaufstriche bzw. biologisch erzeugte Nougatcremes. Bio-Nougatcremes werden nicht nur durch Rohstoffe aus biologischer Erzeugung hergestellt, sie unterscheiden sich gegenüber ihren konventionellen Pendanten zumeist auch durch einen deutlich höheren Nussanteil. Eines der auffälligsten Qualitätsprobleme bei biologisch erzeugten Nougatcremes ist ein Absetzen von flüssigem Öl an der Produktoberfläche (Öl-Synärese). Diese Arbeit hat daher zum Ziel die physikalischen Einflüsse und Möglichkeiten zur Behebung von Öl-Synärese zu untersuchen.

Viele Arbeiten haben sich in der Vergangenheit insbesondere mit der Erforschung der Fettkristallisation und dem Entstehen von Fettkristallnetzwerken in Schokoladen oder

Streichfetten bzw. Margarinen befasst. Bei Schokolade wird eine Dispersion aus Feststoffen und Kakaobutter über ein Temperierverfahren gezielt zur Kristallisation gebracht. Schokoladen sind bei Raumtemperatur fest. Bei Margarine und Streichfetten werden strukturgebende Fette und flüssige Öle teils in Kombination mit Wasser und Emulgatoren zusammen zur Kristallisation gebracht. Margarinen und Streichfette sind selbst bei kühlen Temperaturen streichfähig. Hingegen handelt es sich bei Nougatcremes um Dispersionen aus Feststoffen mit aus Nüssen stammendem Nussöl sowie gegebenenfalls weiteren flüssigen Ölen, die durch die Kristallisation von Palmöl zu einer cremig-streichfähigen Masse bei Raumtemperatur werden. Daher sind Nougatcremes von Schokoladen und Streichfetten/Margarinen abzugrenzen. Es gibt daher in der wissenschaftlichen Literatur noch keine Arbeiten bei denen die Fettkristallisation explizit für Nougatcremes beschrieben wird.

1.1. Produktion von Nougatcremes

Für die Herstellung von Nougatcremes und Schoko-Brotaufstrichen sind eine gute Streichfähigkeit und ein weiches Abschmelzen im Mund entscheidende Eigenschaften, um die Verbrauchererwartungen zu erfüllen. Ein Großteil von Nougatcreme-Rezepturen besteht aus vier dispersen Phase wie Nusspartikel (fein gemahlene Nüsse), Zucker, Milchbestandteile und Kakaopulver, die in der Fettphase als kontinuierlicher Phase dispergiert sind und Gelstrukturen bilden.

Fette haben bei einer Kühlung auf Temperaturen unterhalb ihres Schmelzpunktes (Unterkühlung) die grundlegende Tendenz, zu kristallisieren und feste Gefüge auszubilden, sogenannte Fettkristallnetzwerke. Bei der Fettkristallisation bilden sich beginnend von Nuklei einzelne Kristalle, die miteinander aggregieren und ein dreidimensionales Netzwerk mit fraktalem Charakter, ein kolloidales Gel, ausbilden (Rogers et al. 2008). Um die erwünschte cremige bzw. teilkristalline Textur zu erreichen, wird meist Palmöl eingesetzt. Jedoch kann dessen Einsatz aufgrund seiner langsam ablaufenden Kristallisation und seines teilkristallinen Charakters zu weichen Cremes führen, die mit einer erhöhten Neigung zur Öl-Synärese verbunden sind. Bei einer langsamen Fettkristallisation bildet sich das Fettkristallnetzwerk nicht schnell genug bzw. stark genug aus, um alle Flüssigölanteile zu binden. Die Tendenz zur Öl-Synärese von palmölbasierten Nougatcremes wird insbesondere durch die Anwesenheit von Nussölen verstärkt, die über feingemahlene Nüsse fester Rezepturbestandteil sind. Dies ist insbesondere bei ernährungsphysiologisch und geschmacklich erwünschten Rezepturen mit hohem Nussanteil ein Problem. So zeigt sich in der Produktion von Nougatcremes, dass bereits geringfügige Änderungen im Nussanteil drastische Auswirkungen auf die Neigung zur Öl-Synärese auftreten können.

Zudem sind nach der EU Öko-Verordnung 834/2007 lebensmitteltechnologische Maßnahmen zur besseren Einstellung der plastischen Eigenschaften der Fette, wie

Fetthärtung oder Umesterung nicht erlaubt und stellen dadurch Hersteller in diesem Bereich vor besondere Herausforderungen. Folglich bedeutet eine Einflussnahme auf die Kristallisationseigenschaften und die damit verbundenen makroskopischen Eigenschaften die Möglichkeit, Produkte mit besserer Stabilität und besserem organoleptischem Profil herzustellen.

1.2. Fette, Öle, Triglyceride

Die Verwendung von Fetten und Ölen durch den Menschen kann bereits auf prähistorische Zeiten zurückdatiert werden. Fette und Öle sind wichtig, da sie die am höchsten konzentrierte Kalorienquelle in der Natur darstellen (9 kcal/g gegenüber 4 kcal/g bei Kohlenhydraten und Proteinen). Neben zahlreichen Mikronährstoffen (Vitamine A, E, K) liefern Fette und Öle essentielle Fettsäuren, die unser Körper selbst nicht bilden kann und die z.B. zum Aufbau unserer zellulären Lipiddoppelmembran notwendig sind. Fette und Öle beeinflussen auch die organoleptischen Eigenschaften von Lebensmitteln wie den Geschmack, die Textur und das Mundgefühl (Marangoni & Wesdorp 2013a). Die Begriffe „Fett“ und „Öl“ sind in den *Leitsätzen für Speisefette und Speiseöle des Deutschen Lebensmittelbuches* definiert und können teilweise synonym verwendet werden:

Speiseöle sind in der Regel bei 20 °C flüssig. Unabhängig davon können Fette tropischer Herkunft, z. B. aus Kokos- oder Palmfrüchten, als Öle bezeichnet werden, weil sie aufgrund der höheren Umgebungstemperaturen in ihren Ursprungsländern flüssig sind – bei 20 °C sind sie fest. (Bundesanzeiger, 2020)

Chemisch betrachtet bestehen Fette und Öle zu etwa 95% aus Triglyceriden. Der Rest besteht aus Minorkomponenten (z.B. Phospholipide, Mono- und Diglyceride, Phytosterole). Triglyceride ihrerseits bestehen aus drei Fettsäuren, die mit den OH-Gruppen von Glycerin in *sn*-1, *sn*-2 und *sn*-3 Position verestert sind (*sn* = *stereospecific numbering*), siehe Abbildung1:

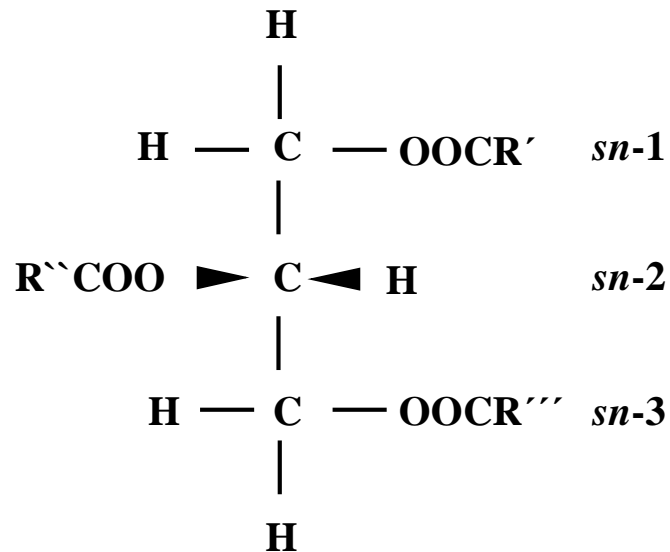


Abbildung 1: Fisher-Projektion für die stereospezifische Darstellungsweise von Triglyceriden. Eigene Darstellung in Anlehnung an Rogers et al. (2008).

Die Fettsäuren unterscheiden sich dabei in ihrer Kettenlänge (Zahl der C-Atome), der Anzahl ungesättigter (bzw. nicht vollständig mit Wasserstoff gesättigter) Verbindungen der C-Atome, der Verzweigung und dem Vorhandensein von *cis*- oder *trans*-Doppelbindungen. Die *cis*-Doppelbindungen in den ungesättigten Fettsäuren sind in der Natur bzw. bei pflanzlichen Ölen und Fetten dominierend (Scrimgeour & Harwood 2007). Triglyceride werden generalisierend in drei Gruppen unterteilt, je nachdem welche Fettsäuren im Triglycerid vorliegen. Sog. „monoazide“ Triglyceride haben die gleiche Fettsäure in der *sn*-1, *sn*-2 und *sn*-3 Position wie beispielsweise Tristearin oder Tripalmitin (PPP). Triglyceride mit zwei oder drei unterschiedlichen Typen von Fettsäuren werden folglich „diazide“ bzw. „triazide“ Triglyceride genannt, die auch unter dem Namen „gemischt-azide“ Triglyceride zusammengefasst werden. Diazide Triglyceride wiederum können nochmals unterteilt werden, je nachdem welche Fettsäuren an *sn*-2 Position vorliegen und dadurch das Triglyceridmolekül symmetrisch oder asymmetrisch machen, z.B. PPO (1,2-Dipalmitoyl-3-Oleoylglycerin; asymmetrisch) und POP (1,3-Dipalmitoyl-2-Oleoylglycerin; symmetrisch) (Marangoni & Wesdorp 2013a; Ziegleder 1995). An dieser Stelle sei angemerkt, dass bei der Triglyceridsynthese von pflanzlichen Fetten die ungesättigten Fettsäuren vornehmlich in *sn*-2 Position eingebaut werden (Bockisch, 1993).

Rein monoazide Fette bzw. Öle kommen in der Natur praktisch nicht vor. Fette und Öle sind in der Natur Gemische unterschiedlicher Triglyceride, wobei einzelne monoazide Triglyceride in einem Öl dominieren können. Beispielsweise macht in *high oleic*-Sonnenblumenöl das monoazide Triglycerid Triolein (OOO) bis 80% aller Triglyceride aus. Die drei Triglyceride POP, POS (1-Palmitoyl-2-Oleoyl-3-Stearoylglycerin) und SOS (1,3-Distearoyl-2-Oleoylglycerin) können hingegen über 80% der in Kakaobutter enthaltenen

Triglyceride stellen (Marangoni & Wesdorp 2013a; Ziegleder 1995), wohingegen in Milchfett mehr als 400 unterschiedliche Triglyceride vorkommen (Hartel & Kaylegian 2001).

Aufgrund der unterschiedlichen und für jedes Fett charakteristischen Triglyceridzusammensetzung haben Fette auch keinen definierten Schmelzpunkt wie kristalline Reinsubstanzen, sondern einen Schmelzbereich, der zusätzlich stark vom Polymorphismus der jeweils vorliegenden Fettkristalle beeinflusst wird (zum Polymorphismus der Fette siehe Abschnitt 2.3.2.). Häufig wird in der Praxis jedoch von einem „Schmelzpunkt“ bei Fetten gesprochen, der suggeriert, es handele sich um eine klar definierte Temperatur wie für eine kristallin vorliegende Monosubstanz. Dieser „Schmelzpunkt“ von Fetten bezieht sich in den allermeisten Fällen auf den sog. *slip melting point*, der die Temperatur angibt, bei dem in Glasröhren kristallisierte Fette, die in ein Wasserbad getaucht sind, beginnen aufzusteigen (AOCS Official Method Cc-3b-92).

Eine weitere, wenn auch weit seltener in der Praxis zu findende Angabe ist der *clear melting point* bzw. Klarschmelzpunkt. Wie anhand des SFC-Profiles (SFC = *solid fat content*) ersichtlich (siehe Abbildung 2), gehen Fette beim Schmelzen durch ein graduelles Erweichen, bevor sie komplett flüssig vorliegen. Der Klarschmelzpunkt bezieht sich auf die Temperatur an dem ein Fett komplett klar und flüssig vorliegt (AOCS Official Method Cc 1-25).

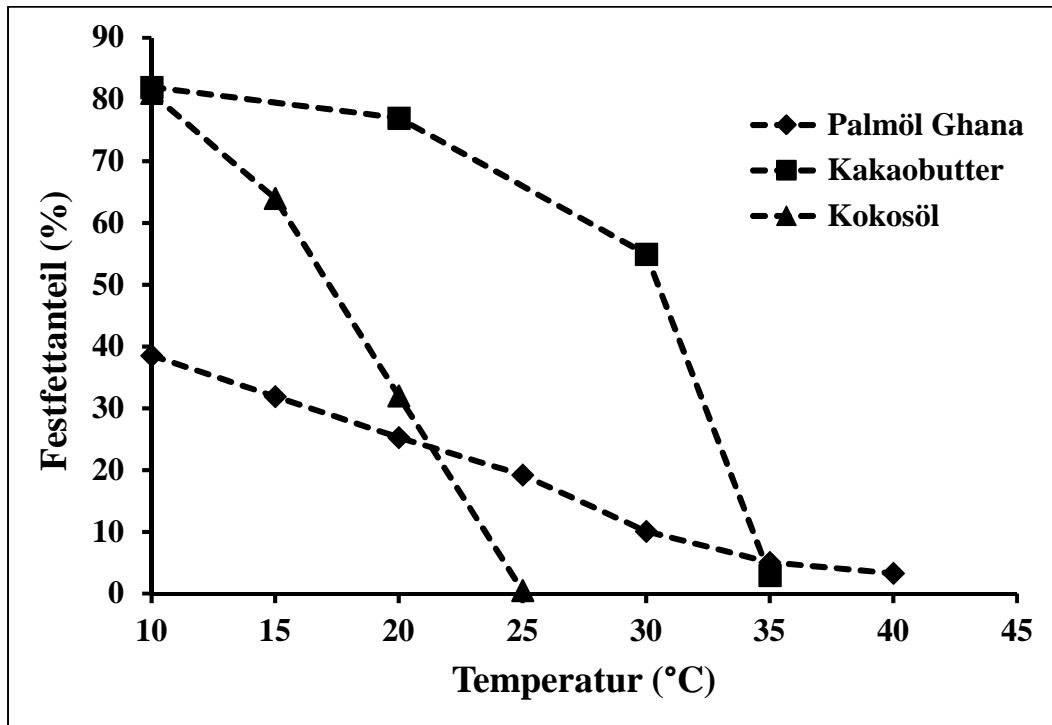


Abbildung 2: Festfettanteil in Prozent in Abhängigkeit der Temperatur bei drei Pflanzenölen tropischer Herkunft. Werte für Kokosöl und Kakaobutter aus Bockisch (1993); Werte für Palmöl aus Ghana auf Basis von Wareneingangsanalysen der Rapunzel Naturkost GmbH.

1.2.1. Palmöl

Spricht man von Palmöl, so ist damit das Öl aus dem Mesokarp (Fruchtfleisch) der Früchte von *Elaeis guineensis* gemeint (Che Man et al. 1999). Ist von Palmkernfett die Rede, bezieht sich dies auf das aus den Kernen der gleichnamigen Pflanze gewonnene Fett. Siehe Abbildung 3:

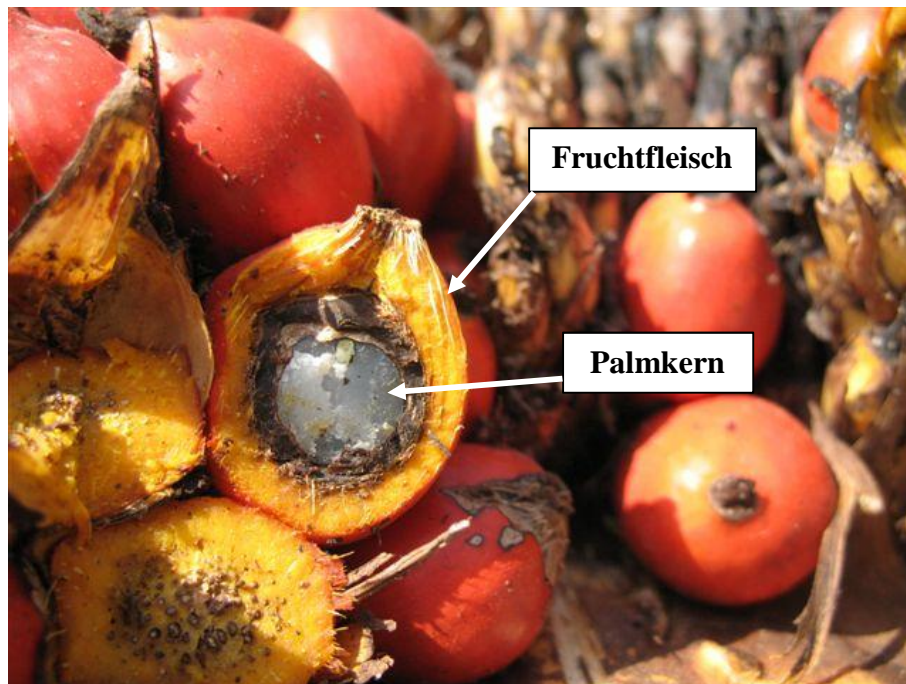


Abbildung 3: Aufgeschnittene Palmfrüchte eines frisch geernteten, reifen Fruchtstandes, die das orange Fruchtfleisch und den weißen Kern zeigen, aus denen Palmöl (Fruchtfleisch) und Palmkernfett (Kern) extrahiert werden. Bildmaterial mit freundlicher Genehmigung der Rapunzel Naturkost GmbH.

Wegen seiner unterschiedlichen Fettsäurezusammensetzung muss Palmkernfett von Palmöl klar abgegrenzt werden. Palmkernfett ist wie Kokosöl ein sog. „laurisches Fett“ mit hohen Anteilen an Laurinsäure in den Triglyceriden. Das führt zu einer grundsätzlich anderen Triglyceridzusammensetzung als dies für Palmöl der Fall ist (Timms 1985). Die dominierenden Fettsäuren in den Triglyceriden von Palmöl sind die Palmitinsäure (P; „Sat-typ“ von engl. *saturated*), Stearinsäure (S; „Sat-typ“), Ölsäure (O; „U-typ“ von engl. *unsaturated*) und Linolsäure (L; „U-typ“). Prinzipiell besteht Palmöl aus 5-9% trisaturierten Triglyceriden (Sat-Sat-Sat), 43-49% mono-unsaturierten Triglyceriden (Sat-U-Sat), 38-44% di-unsaturierten Triglyceriden (Sat-U-U) und 6-8% triunsaturierten Triglyceriden (U-U-U) (Braipson-Danthine & Gibon 2007). Das mengenmäßig häufigste, vollgesättigte Triglycerid ist Tripalmitin (PPP). Das mengenreichste, dreifach ungesättigte Triglycerid von Palmöl ist Triolein (OOO). Siehe hierzu Tabelle 2 unter Abschnitt 3.1. Lipidprofile von Palmölen unterschiedlicher geografischer Herkunft, von Palmstearin und von Haselnussöl

Durch die vielen Triglyceride mit unterschiedlicher Sättigung und Schmelzpunkt hat Palmöl im Vergleich mit anderen Pflanzenfetten einen sehr breiten Schmelzbereich (siehe

hierzu Abbildung 2). Die vielen unterschiedlichen Triglyceride von Palmöl mit ihrem jeweils unterschiedlichen Schmelzpunkt erlauben es zudem, diverse Fraktionen aus Palmöl zu gewinnen (Zaliha et al. 2015). Bei der Fraktionierung handelt es sich um einen thermomechanischen Trennungsprozess, in dem Triglyceride unterschiedlicher Schmelzpunkte voneinander getrennt werden (Kellens et al. 2007). Die beiden bekanntesten Produkte der Fraktionierung sind das *Palmolein* und das *Palmstearin*. Der Olein-Anteil besteht aus Triglyceriden des U-U-U-, Sat-U-U- und teilweise des Sat-U-Sat-typs, wohingegen der Stearin-Anteil vornehmlich aus Triglyceriden des Sat-U-Sat und Sat-Sat-Sat-typs besteht (Braipson-Danthine & Gibon, 2007; Zaliha et al., 2015). Die Fraktionierung erlaubt es, Öle bzw. Fette mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften zu generieren, ohne dass eine Umesterung oder Härtung notwendig wäre. So hat beispielsweise Palmstearin mit etwa 52°C einen deutlich höheren Schmelzpunkt als Palmöl mit ca. 36°C (es ist jeweils der *slip melting point* gemeint).

1.2.2. Haselnussöl

Die Kerne der Haselnuss (*Corylus avellana* L.) enthalten bis zu 69% Öl, das in Oleosomen gespeichert vorliegt, siehe Abbildung 4 (Capuano et al. 2018).

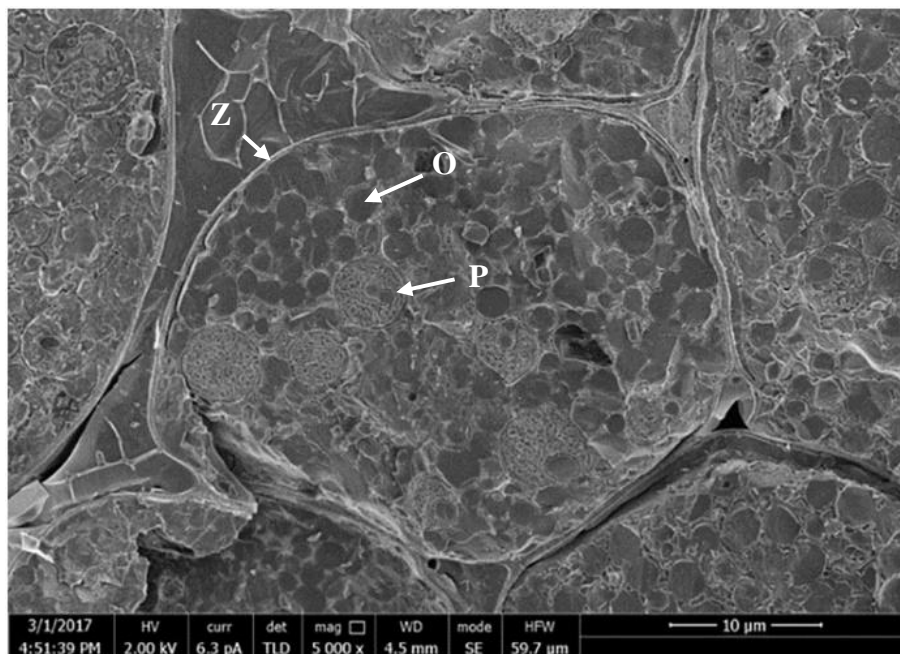


Abbildung 4: Cryo-SEM Aufnahme einer gerösteten Haselnusskernzelle mit Oleosomen (O), Zellwand (Z) und Speicherproteinen (P). Adaptiert nach Capuano et al. (2018).

Für die Produktion von Nougatcremes werden Haselnüsse geröstet und durch Vermahlung zerkleinert, wodurch die Zellkompartimentierung aufgelöst wird. Die Zerkleinerung der Haselnussbestandteile und das dadurch frei werdende Haselnussöl führen zu einer Phasenumkehr (fest → flüssig). Es entsteht eine Suspension, in der das Haselnussöl

die kontinuierliche Phase ist. Die Fettsäurezusammensetzung von Haselnussöl zeichnet sich durch sehr niedrige Gehalte (ca. 8 %) gesättigter Fettsäuren mit Palmitin- und Stearinsäure als deren Hauptvertreter aus. Haselnussöl weist einen sehr hohen Anteil von Ölsäure als einfach ungesättigter Fettsäure auf (bis über 80 %) und ferner einen Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren (ca. 10 %, vornehmlich Linolsäure). Aufgrund des hohen Ölsäuregehaltes dominiert Triolein (OOO) die Triglycerid-Zusammensetzung von Haselnussöl mit Gehalten von 48% bis über 70 % (Yilmaz & Ögütcü 2014; Alasalvar et al. 2003; Parcerisa et al. 1995), siehe hierzu auch Tabelle 2 in Abschnitt 3.1. Lipidprofile von Palmölen unterschiedlicher geografischer Herkunft, von Palmstearin und von Haselnussöl

1.3. Die physikalische Beschreibung der Fettkristallisation

1.3.1. Beschreibung der Nukleation der Fettkristalle

Die Kristallkeimbildung wird in der Literatur (Hartel 2001; Marangoni 2005; Marangoni & Wesdorp 2013b) in primäre und sekundäre Nukleation oder Kristallkeimbildung unterteilt. Die primäre Nukleation wird noch weiter unterschieden in homogene und heterogene Nukleation (Siehe Abbildung 5).

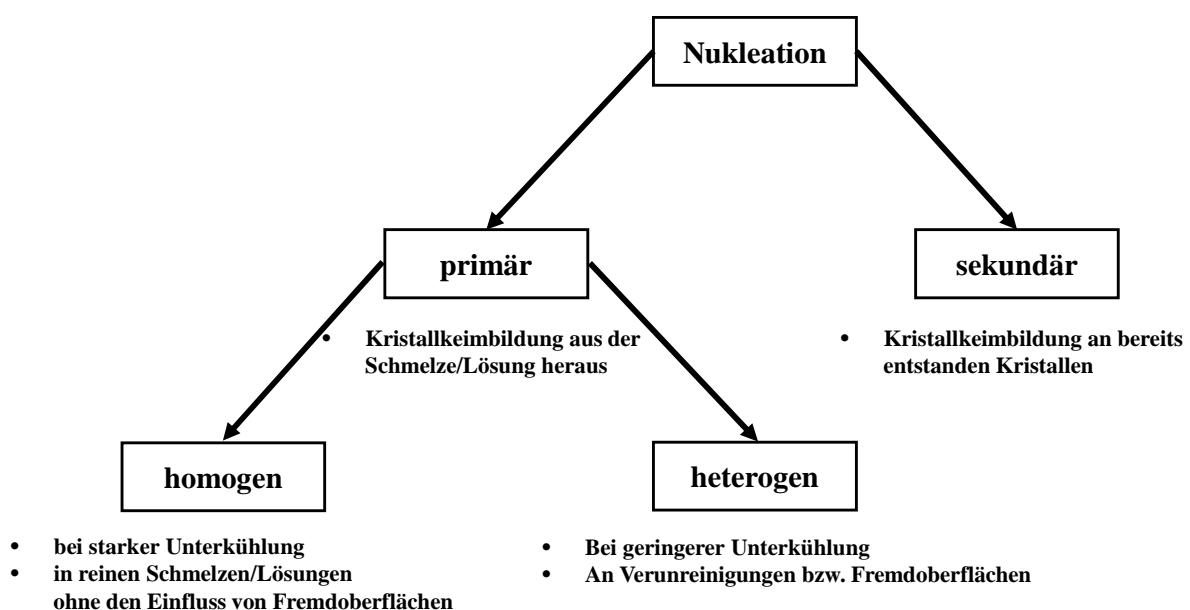


Abbildung 5: Schema der unterschiedlichen Nukleationsmechanismen. Darstellung in Anlehnung an Hartel (2001) sowie Marangoni & Wesdorp (2013b).

Die primäre, homogene Kristallkeimbildung geschieht ausschließlich durch Unterkühlung und findet klassischerweise nur in reinen Lösungen bzw. Schmelzen statt, in denen Verunreinigungen oder Fremdoberflächen keine Rolle spielen. Anders hingegen bei der primären, heterogenen Kristallkeimbildung. Hierbei wird der Nukleationsprozess durch Fremdoberflächen, z. B. durch Verunreinigungen (Staubpartikel) oder durch Gefäßwände,

katalysiert. Die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung ist an Fremdoberflächen in Kontakt zur Schmelze geringer, weshalb hier eine erleichterte Nukleation stattfinden kann (siehe Gl. (1)). Die primäre, heterogene Kristallkeimbildung kann daher bei geringerer Übersättigung und Unterkühlung stattfinden. Die primäre, heterogene Nukleation ist für die industrielle Praxis die relevantere. Sekundäre Nukleation hingegen bezeichnet jenen Prozess, an dem neue Kristallkeime an bereits bestehenden Kristallen oder Kristallfragmenten entstehen, sobald primäre Nukleation stattgefunden hat (Hartel 2001; Marangoni 2005; Marangoni & Wesdorp 2013b). Die notwendige Anzahl der Kristallkeime in einer Menge ist dabei sehr gering (Marangoni & Wesdorp 2013b). So können gezielt Impf-Kristalle in eine unterkühlte Schmelze eingebracht werden, um die Kristallisation über eine Animpf-Kristallisation (bzw. *Seeding*) zu steuern (Svanberg et al. 2011; Zeng 2000).

Die zur Bildung eines stabilen, kugelförmigen Kristallkeimes (Nukleus) notwendige Energiedifferenz ergibt sich aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik. Umgewandelt für die Kristallkeimbildungstheorie beinhaltet die Gleichung einen Oberflächenbezogenen (positiven) und einen Volumenbezogenen (negativen) Term:

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S = -V_n/V_m^s \mu + \sigma A_n = -\frac{4/3\pi r^3}{V_m^s} \Delta\mu + 4\pi r_n^2 \sigma \quad (1)$$

ΔG bedeutet die Änderung der freien Gibbs'schen Enthalpie, die mit der Bildung eines stabilen Kristallkeimes einhergeht, ΔG_V ist die freie Enthalpieänderung aufgrund des Volumens des Kristallkeimes, ΔG_S ist die Enthalpieänderung aufgrund der Schaffung neuer Oberflächen, V_n ist das Volumen eines Kristallkeimes, V_m^s ist das molare Volumen des aus der Schmelze gebildeten Keimes, μ die chemische Potentialdifferenz zwischen Schmelze und Feststoff, σ die Oberflächenspannung und A_n die Oberfläche der gebildeten Keime, sowie r der Radius des Kristallkeimes (Marangoni & Wesdorp, 2013b).

Gemäß Gl. (1) beginnt die Fettkristallisation, wenn der Betrag der freien Enthalpieänderung negativ ist. Folglich ist eine ausreichend große chemische Potentialdifferenz notwendig, die sich aus der Unterkühlung der Schmelze ergibt. Die aufzuwendende Energie zur Schaffung neuer Oberflächen ΔG_S darf die bei der Kristallisation frei werdende Energie aufgrund der Volumenänderung ΔG_V nicht übersteigen, da sonst die Nukleation nicht fortschreiten und die Schmelze im metastabilen Zustand verharren würde. Die Reduktion der Oberflächenspannung durch Fremdoberflächen geschieht, wenn trotz zunehmender Oberfläche aufgrund Keimbildung die Oberflächenspannung zwischen

Fremdoberfläche und Kristallkeim kleiner ist als zwischen Kristallkeim und Schmelze (Hartel, 2001; Marangoni & Wesdorp, 2013b; Sangwal, 2007).

Die treibende Kraft der Kristallisation aus einer Schmelze ist die Unterkühlung bzw. Übersättigung. Diese thermodynamische Triebkraft des Übergangs von einem geschmolzenen, flüssigen Öl zu einem festen Fett wird durch die chemische Potentialdifferenz $\Delta\mu_i$, dargestellt, die zwischen der *i-ten* auskristallisierten Triglyceridspezies (z.B. POP) in festem Zustand und dem *i-ten*, flüssigen, Anteil in der Schmelze besteht:

$$\Delta\mu_i = \Delta H_{m,i} \frac{T_{m,i} - T_{isotherm}}{T_{m,i}} \quad (2)$$

$\Delta H_{m,i}$ ist die Schmelzenthalpie [J/mol] der *i-ten* Triglyceridspezies aus dem stationären Zustand, $T_{m,i}$ ist die Schmelztemperatur des *i-ten* Triglyceridanteiles und $T_{isotherm}$ ist die isotherme Kristallisationstemperatur. Folglich bezieht sich $T_{m,i} - T_{isotherm}$ auf den Grad der Unterkühlung der *i-ten* Triglyceridspezies (Boistelle, 1988; Marangoni & Wesdorp, 2013b).

Da die beiden Terme von Gl. (1) unterschiedlich stark vom Radius r abhängen, verläuft ΔG durch ein Maximum. Die 1. Ableitung mit $d(\Delta G)/dr = 0$ ergibt dabei den kritischen Kristallkeimradius r_{krit} (Gl. (3)), oberhalb dessen die Keimbildung und folglich die Kristallisation erfolgen. Die Energieschwelle, die diesen Zustandspunkt beschreibt, ist auch bekannt als Kristallkeimbildungs- oder Nukleationsbarriere ΔG_{krit} (Gl. (4)), wenn r_{krit} statt r in Gl. (1) eingesetzt wird (Sangwal & Sato, 2012):

$$r_{krit} = 2\sigma/\Delta\mu \quad (3)$$

$$\Delta G_{krit} = 4/3 \pi \sigma r_{krit}^2 \quad (4)$$

1.3.2. Polymorphismus von Fetten

Der Polymorphismus von Fetten beschreibt die beim Phasenübergang von *flüssig zu fest* strukturell möglichen Konfigurationen der Molekülanordnungen der Triglyceride (Talbot 2009). Als die drei übergeordneten Gruppen von polymorphen Formen gelten die α -, β' - und β -Kristallmodifikation, die über röntgendiffraktometrische Untersuchungen ermittelt werden (Himawan, Starov & Stapley 2006) und deren Nomenklatur nach griechischen Buchstaben auf Untersuchungen von Larsson (1966) zurückgehen.

Die verschiedenen polymorphen Fettkristallformen haben eine unterschiedliche thermodynamische Stabilität. Das äußert sich u.a. in unterschiedlichen Schmelzpunkten und Schmelzenthalpien, die mit zunehmender Stabilität der Polymorphe ansteigen. Die α -Modifikation gilt als instabilste der drei Kristallmodifikationen, sie wird aber bevorzugt aus einer unterkühlten Schmelze gebildet, da die Grenzflächenspannung der α -Modifikation geringer ist, als jene der stabileren Modifikationen β' - und β (Ziegleder 1995; Sangwal & Sato 2012; Marangoni & Wesdorp 2013b). Nachdem sich die instabile α -Modifikation gebildet hat, wandelt diese sich mehr oder weniger rasch in die stabileren Formen β' und β um, was als polymorphe Umlagerung bezeichnet wird und ein irreversibler Vorgang ist, d.h. die Umwandlung eines instabilen Polymorphen in einen stabileren ist möglich, nicht aber umgekehrt. Es handelt sich beim Polymorphismus folglich um einen monotropen Vorgang.

Die einzelnen Polymorphe können jedoch direkt aus der Schmelze generiert werden (Himawan et al. 2006), siehe auch Abbildung 6:

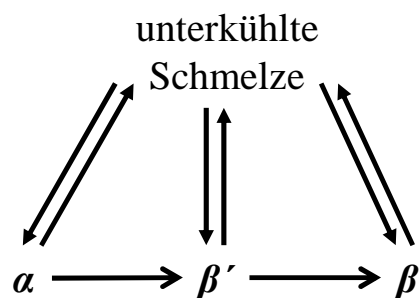


Abbildung 6: Dynamik der polymorphen Umlagerung in Fetten. Eigene Darstellung in Anlehnung an Marangoni & Wesdorp (2013b)

Das Kristallisieren stabilerer Polymorphe direkt aus der Schmelze ist jedoch schwierig und nur durch geeignete Verfahren möglich z.B. über eine Scherkristallisation (Mazzanti et al. 2003, Mazzanti, Marangoni & Idziak 2005). Bei schwächerer Unterkühlung der Schmelze bilden sich bevorzugt stabile β -Formen, da diese aufgrund des höheren Schmelzpunktes T_m eine relativ stärkere Unterkühlung aufweisen und die chemische Potentialdifferenz $\Delta\mu$ somit größer ist (siehe Gl. 2), siehe hierzu beispielhaft Abbildung 7.

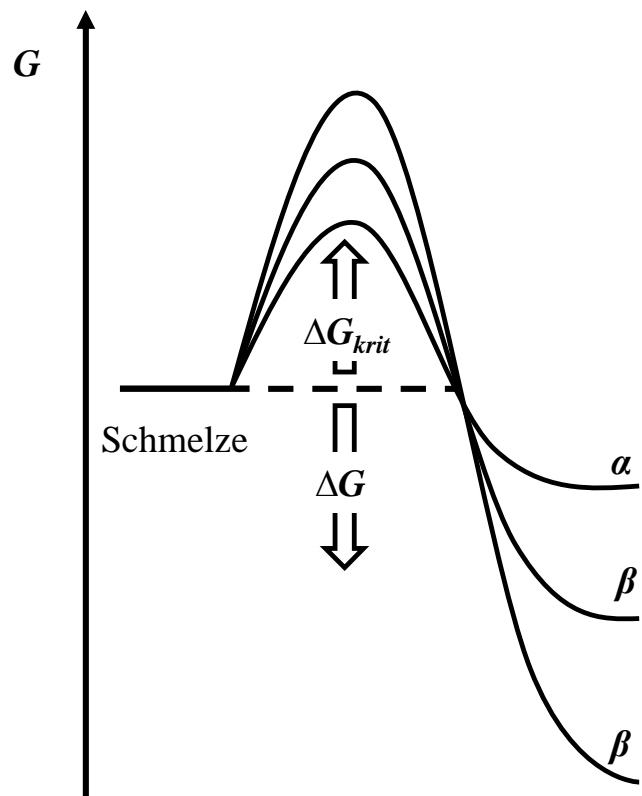


Abbildung 7: Exemplarische Darstellung der freien Enthalpie zur Keimbildung in einer unterkühlten Fettschmelze sowie der freien Enthalpiedifferenz (ΔG) zwischen Produkt und Edukt. Eigene Darstellung in Anlehnung an Ziegleder (1995) sowie Marangoni & Wesdorp (2013b).

Die unterschiedlichen thermodynamischen Stabilitäten der Polymorphe ergibt sich ferner aus den jeweiligen Molekülanordnungen der Triglyceride im Fettkristall. Fettkristalle bauen sich aus Elementarzellen auf. Die Elementarzellen bilden die kleinste räumliche Einheit als identische und periodisch wiederkehrende Abschnitte eines dreidimensionalen Fettkristallnetzwerkes. Die Unter- bzw. Subzellen sind die kleineren Wiederholungs- bzw. Struktureinheiten der Elementarzellen entlang der Fettsäureketten und beschreiben den Aufbau der Elementarzelle im dreidimensionalen Raum anhand ihrer Ausrichtung in der a, b und c-Achse (Ziegleder 1995; Acevedo 2012). Die Kohlenwasserstoffketten der Fettsäuren sind längs der c-Achse angeordnet, ihre seitlichen Abstände zueinander werden durch a und b beschrieben und als *short spacings* bezeichnet, die langen Abstände in c-Richtung als *long spacings* (siehe Abbildung 8).

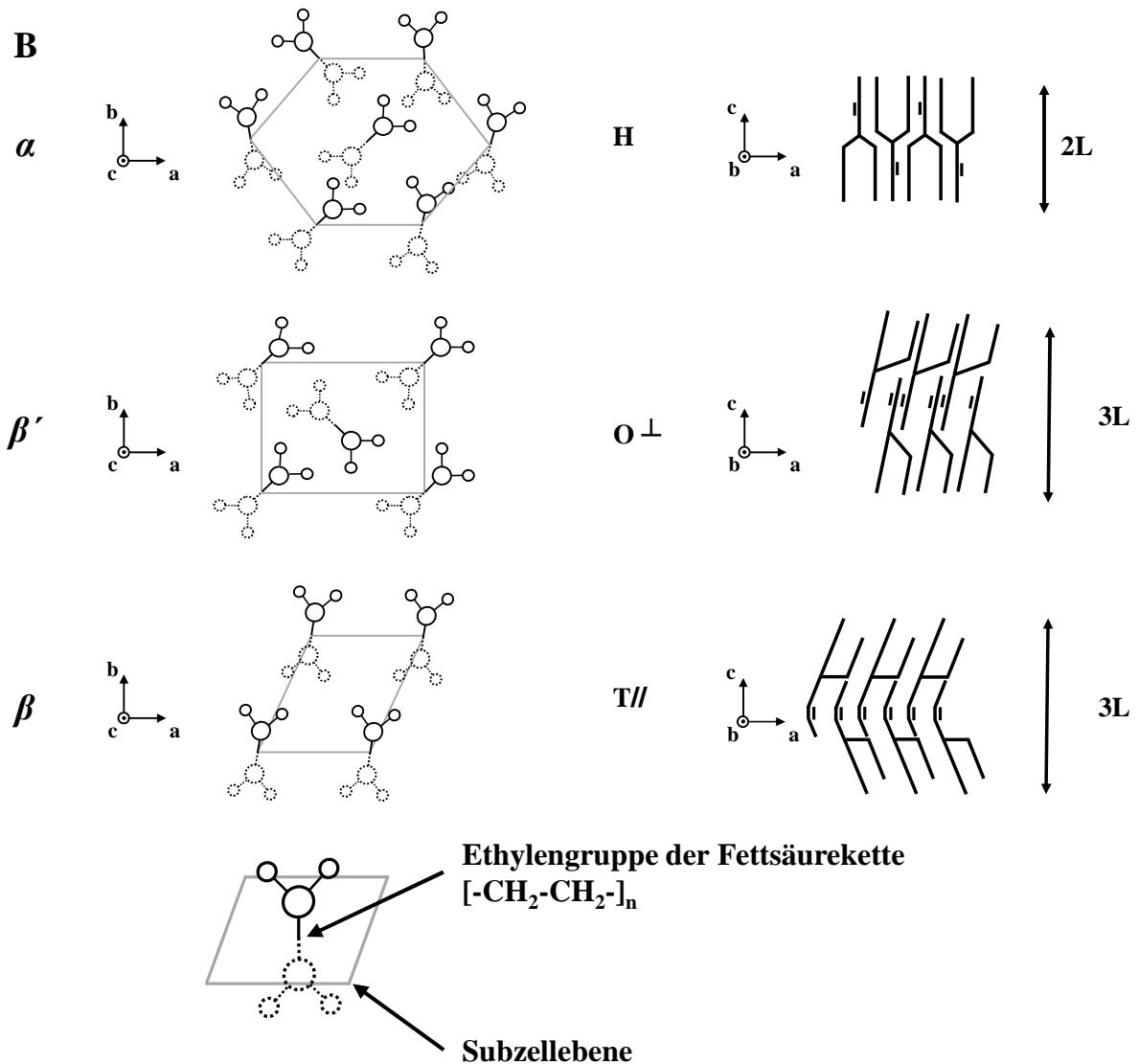
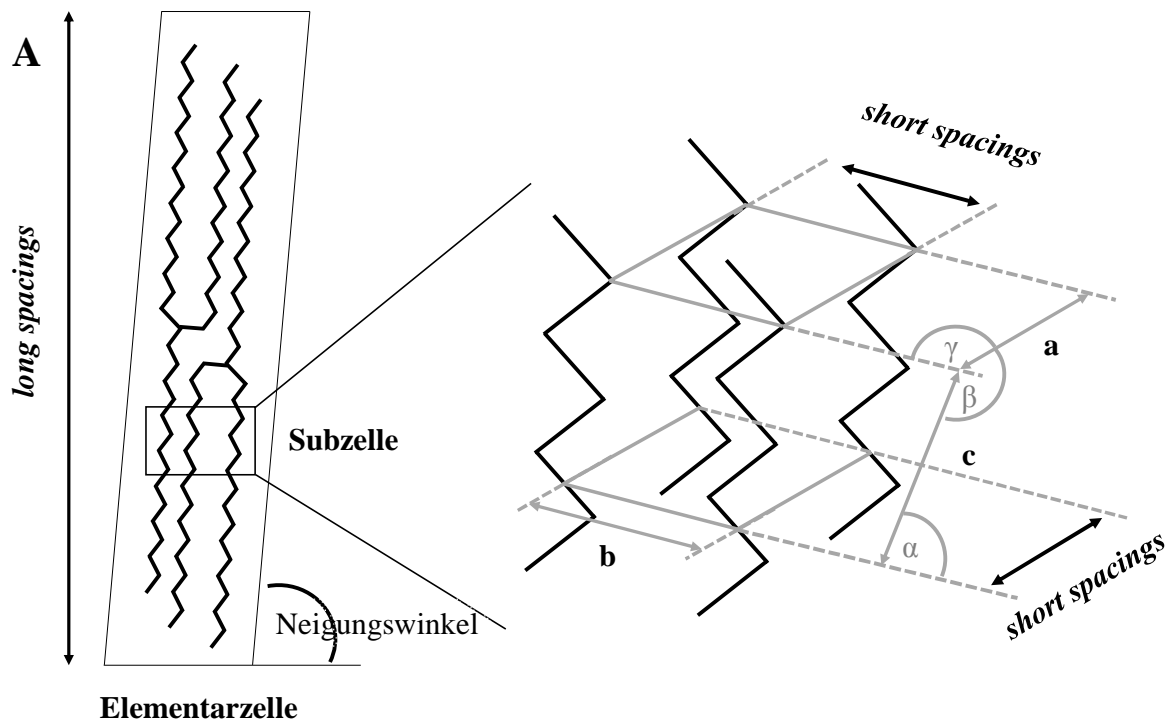


Abbildung 8: A) Exemplarische Darstellung einer Elementarzelle eines Fettkristalls mit Subzelle als Untereinheit und den zugehörigen Gitterabständen a , b , c als *long* und *short spacings*. B) schematische Darstellung der Struktur der α , β und β' -Polymorphe von Sat-U-Sat-Triglyceriden entlang der a , b - und a , c -Ebene in doppelter ($2L$) und dreifacher ($3L$) Länge der Fettsäureketten. H = hexagonale; $O \perp$ = orthorhombische; T// = trikline Kristallanordnung. Eigene Darstellung in Anlehnung an Ziegleder (1995), Kaneko (2001), Sato (2001), Acevedo (2012).

Der Neigungswinkel der *long spacings* gegenüber der *a/b*-Ebene beeinflusst wesentlich die Packungsdichte und wird mit zunehmender Stabilität der Polymorphe kleiner und somit die Packungsdichte höher. Triglyceride sind in der Elementarzelle „stimmgabelartig“ bzw. „stuhlförmig“ gestapelt, so dass die *long spacings* entweder die Länge von zwei (*double chain length*, 2L) oder von drei Fettsäuren (*triple chain length*, 3L) haben können (siehe Abbildung 5) (Acevedo 2012; Ziegleder 1995).

Neben den drei übergeordneten Kristallmodifikationen wurden viele weitere Sub-Formen charakterisiert, z.B. sub- α oder γ , sub- β' , β_1 , β_2 (Wille & Lutton 1966; van Malssen 1999), die sich von den übergeordneten Formen über den Neigungswinkel der Elementarzellen und der Molekülstellung der Fettsäuren und deren Methylenden zueinander unterscheiden. Alleine für Kakaobutter sind sechs verschiedene Modifikationen bekannt und nachgewiesen (Wille & Lutton 1966; Ghazani & Marangoni 2021). Die Ursache hierfür rührt v.a. im hohen Anteil an Sat-U-Sat-Triglyceriden, die über 80% des Gesamtgehaltes an Triglyceriden von Kakaobutter ausmachen können und die insbesondere einen hohen Anteil symmetrischer Triglyceride (POP, SOS) beinhalten (Talbot 2009). Dies verdeutlicht den überaus komplexen physikalischen Charakter kristallisierender Fette.

Die jeweilige polymorphe Form eines kristallinen Fettes hängt davon ab, welche Triglyceride mit ihrer jeweils unterschiedlichen Fettsäurezusammensetzungen vorhanden sind und wie die Fettsäuren im Molekül verteilt sind. Ferner sind die Kristallisationsbedingungen wie Kristallisationstemperatur, Kühlrate, Unterkühlung, Scherung, Impfkeime und Lösungsmittel von großem Einfluss auf das Entstehen der jeweiligen polymorphen Form (Himawan et al. 2006; Marangoni & Wesdorp 2013b; Sato 2001; Zeng 2000; Ziegleder 1995).

Für Palmöl sind vier übergeordnete polymorphe Formen identifiziert worden (sub- α , α , β' und β) (Braipson-Danthine & Gibon 2007; Zaliha et al. 2015), die ebenfalls noch in einige weitere Subtypen unterscheidbar sind, je nachdem welche Fraktion (z.B. Olein oder Stearin, siehe Abschnitt 1.2.1. Palmöl) und damit welche unterschiedlichen Mengenklassen an Triglyceriden von Palmöl untersucht werden (Braipson-Danthine & Gibon 2007; Che Man et al. 1999; Kawamura 1980). Auch Palmöl zeigt damit einen weitreichenden und komplexen Polymorphismus. Palmöl ist β' -stabil, genauer gesagt hiervon der Sub-typ β_1' (Zaliha et al. 2015), d.h. diese polymorphe Form dominiert bei auskristallisiertem Palmöl als thermodynamisch stabilste Form. Dieser Typ ergibt sich sowohl aus einer polymorphen Umlagerung von α -Kristallen als auch einer über α -Kristalle vermittelten Kristallisation aus der Schmelze (Himawan et al. 2006; Mazzanti et al. 2005).

1.3.3 Das Avrami-Modell

Das Avrami-Modell beschreibt Phasenumwandlungen in der physikalischen Chemie und wurde ursprünglich entwickelt, um die Kinetik von flüssig-fest-Phasenübergängen bei Metallen zu untersuchen (Avrami 1939, 1940). Nach seiner Anwendung in der Polymerkristallisation (Mandelkern, Quinn, & Flory, 1954; Sharples, 1966), wurde das Avrami-Modell erstmalig von Kawamura (1979, 1980) eingesetzt, um die Nukleation und das Kristallwachstum von Palmöl zu untersuchen. Seither wurde das Avrami-Modell von vielen Wissenschaftlern angewendet, um die isotherme Kristallisation von Fetten zu beschreiben (de Oliveira et al. 2015; Dibildox-Alvarado & Toro-Vazquez, 1998; Norrizah et al., 2012; Ziegleder, 1990, 1995).

Die Herleitung der Avrami-Gleichung beruht auf bestimmten Annahmen und Vereinfachungen: Die bei der Nukleation in der Schmelze entstehenden Keime sind homogen und von gleicher Dichte und unterliegen einer Zufallsverteilung bei konstanter Nukleationsrate N . Die Wachstumsgeschwindigkeit v der Kristallkeime ist konstant und das Kristallwachstum erfolgt in alle Richtungen mit der gleichen Geschwindigkeit bei konstanter Temperatur. Ferner stoppt das Kristallwachstum an den Stellen des Aufeinandertreffens und setzt sich an anderen Stellen ungehindert fort. Dann ergibt sich unter Annahme der Bildung sphärischer Kristallkeime der Anteil der umgewandelten Phase $f(t)$ zur Zeit t mit (Avrami, 1939, 1940, Jena & Chaturvedi 1992, Marangoni & Wesdorp 2013, Weinberg, Birnie & Shneidman 1997):

$$f(t) = 1 - e^{-\frac{\pi}{3}Nv^3t^4} \quad (5)$$

Die Anzahl der Kristallkeime wächst mit Nt , der Radius eines Keims mit vt und sein Volumen mit $(vt)^3$. Folglich lässt sich die Geschwindigkeitskonstante k eines sphärischen Keimes mit $Nt(vt)^3$ darstellen und beinhaltet somit die Nukleationsrate und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Meist wird daher das Avrami-Modell in seiner allgemeineren Form ausgedrückt:

$$\theta(t) = F(t)/F(\infty) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (6)$$

Hierbei bezeichnet $\theta(t)$ den zur Zeit t auskristallisierten Anteil des Fettes, $F(t)$ den absoluten Gehalt an auskristallisiertem Fett zur Zeit t und $F(\infty)$ den Gehalt an auskristallisiertem Fett am Ende der Kristallisation. $F(\infty)$ bedeutet nicht 100% auskristallisiertes Fett, sondern das unter den jeweiligen Temperaturbedingungen

auskristallisierbare Fett. Der Avrami-Exponent n zeigt in welcher Dimension das Kristallwachstum stattfindet (siehe hierzu exemplarisch Tabelle 1).

Tabelle 1: Exemplarische Werte des Avramiexponenten n bezogen auf unterschiedliche Kristallkeimbildung und unterschiedliches Kristallwachstum gemäß Marangoni & Wesdorp (2013).

| n | Typ des Kristallwachstums und der Kristallkeimbildung |
|-------------|---------------------------------------------------------|
| $3 + 1 = 4$ | sphäroidales Wachstum aus sporadischer Nukleation |
| $3 + 0 = 3$ | sphäroidales Wachstum aus unmittelbarer Nukleation |
| $2 + 1 = 3$ | plättchenförmiges Wachstum aus sporadischer Nukleation |
| $2 + 0 = 2$ | plättchenförmiges Wachstum aus unmittelbarer Nukleation |
| $1 + 1 = 2$ | nadelförmiges Wachstum aus sporadischer Nukleation |
| $1 + 0 = 1$ | nadelförmiges Wachstum aus unmittelbarer Nukleation |

Die Keimbildung bzw. Nukleation erfolgt entweder sofort bzw. „unmittelbar“, d. h. die Keime erscheinen zu Beginn des Prozesses alle auf einmal oder sporadisch wenn die Nukleation gleichzeitig mit dem Wachstum erfolgt. Der Wert $n = 3 + 0 = 3$ bedeutet folglich die unmittelbare Bildung sphärischer Keime aus der unterkühlten Schmelze bzw. übersättigten Lösung. Der Wert $n = 3 + 1 = 4$ meint hingegen den Beitrag von drei Wachstumsdimensionen und einer konstanten Keimbildungsrate (Jena & Chaturvedi 1992; Marangoni & Wesdorp 2013).

Aus Gl. (6) ergibt sich ein sigmoidaler Kurvenverlauf, der oftmals in linearisierter Form in der sogenannten „Avrami-Auftragung“ als Gerade dargestellt wird:

$$\lg(-\ln(1 - x)) = n \lg t + \lg k \quad (7)$$

Bei der Anwendung des Avrami-Modells zeigen sich jedoch Probleme, den gesamten Bereich experimenteller Daten, vom Beginn bis zum Ende der Kristallisation, zu beschreiben (Narine, Humphrey, & Bouzidi, 2006). Folglich wurden Modifikationen angeregt, um eine bessere Übereinstimmung experimenteller Daten mit dem Modell zu generieren (Dibildox-Alvarado & Toro-Vazquez 1998; Khanna & Taylor 1988; Marangoni 1998, Toro-Vazquez & Dibildox-Alvarado 1997; Ziegleder 1990, 1995).

Narine et al. (2006) postulierten, dass die Annahmen der ursprünglichen Form des Avrami-Modells für kristallisierende Fette nicht anwendbar sind, da die Kristallwachstumsgeschwindigkeit und die Dimension des Kristallwachstums im zeitlichen Verlauf nicht einheitlich stattfinden. Anhand offensichtlicher Diskontinuitäten im eigentlich linearen Verlauf der Avrami-Geraden (siehe Gl. (8)) konnten Narine et al. (2006) dies zeigen. Als einer der Hauptgründe für diese Beobachtung wurde von den Autoren das polymorphe

Kristallisationsverhalten von Fetten genannt. Sangwal & Sato (2012) begründeten den mathematischen Hintergrund für die unterschiedlichen Steigungen der Avrami-Geraden, den Narine et al. (2006) beobachteten, durch die Abhängigkeit der Kristallkeimbildung und des Kristallwachstums einer stabilen Phase (β) von einer metastabilen Phase (α). Die Bildung der α -Kristalle ist zunächst energetisch günstiger, da die Oberflächenspannung zwischen sich bildendem α -Kristall und umgebender Schmelze geringer ist. β -Kristalle nehmen aber aufgrund ihrer dichteren Packung ein niedrigeres Raumvolumen ein als α -Kristalle (vgl. Gl. (1)). Nach der initialen Bildung der α -Phase wandelt sich diese in die stabile β -Phase um, da das System eine möglichst geringe freie Enthalpie anstrebt. Sangwal & Sato (2012) konnten mathematisch zeigen, dass die stabile β -Phase erst nach einer gewissen Latenzzeit gebildet wird, deren Zeitkonstante eine andere als jene der metastabilen α -Phase ist. Dieses Phänomen ist sehr vergleichbar mit den Inkubationszeiten τ_i und den unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten k_i , die von Narine et al. (2006) vorgestellt wurden. Sangwal & Sato (2012) bestätigten damit die Erweiterung der Avrami Theorie um die Präsenz sowohl von metastabilen als auch stabilen Phasen. Dies ermöglicht es, die Kristallisationsreaktion in zwei oder mehr Reaktionsschritten abbilden zu können. Diese auf unterschiedlichen Polymorphen bzw. Fraktionen basierende, mehrstufige Kristallisation wurde aus praktischer Perspektive auch für Kakaobutter und Milchfett beschrieben (Dewettinck et al. 2004; Marangoni 2005; Padar, Jeelani, & Windhab 2008). Da sich Palmöl ebenfalls durch einen besonders weitläufigen und komplexen Polymorphismus auszeichnet (Braipson-Danthine & Gibon 2007; Jacobsberg & Ho 1976; Mazzanti et al. 2005) sind folglich die Arbeiten von Narine et al. (2006) von besonderem Interesse für das Kristallisationsgeschehen von Palmöl.

Narine et al. (2006) lösten das Problem des nichtlinearen Verlaufs der Avrami-Geraden, indem sie die Kristallisation des Lipidnetzwerkes als eine Reihe von nacheinander ablaufender Kristallisationsereignisse betrachteten. Aus ihren NMR-Experimenten ging hervor, dass jedes dieser Ereignisse durch jeweils unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten und unterschiedliche Kristallwachstums-Exponenten gekennzeichnet war. Folglich wendeten sie für jedes dieser Segmente die Avrami-Gleichung (siehe Gl. 7) an. Damit behielten die Annahmen des Avrami-Modells für das jeweilige Segment ihre Gültigkeit. Narine et al. (2006) bezeichneten diesen Ansatz dann als ein „erweitertes Avrami-Modell“ (siehe Gl. 9). Dabei wird die Kristallisation in i Schritte unterteilt und das Avrami-Modell für jeden dieser Schritte individuell angewendet, unabhängig von vorausgegangenen oder nachfolgenden Ereignissen. Folglich erweitert sich die ursprüngliche Avrami-Gleichung (Gl. 6) (Narine et al. 2006) zu:

$$F_i(t)/F_i(\infty) = 1 - e^{[-k_i(t-\tau_i)^{n_i}]}, \text{ für } t > \tau_i \quad (8)$$

Jeder dieser i Schritte ist dabei durch seine eigene absolute Kristallinität zur Zeit t charakterisiert. Hierbei bezeichnet τ_i die Inkubationszeit des Beginns des jeweiligen Kristallisationsabschnittes. $F_i(\infty)$ ergibt dann die absolute Kristallinität des i -ten Ereignisses, wenn alle i Kristallisationssegmente aufsummiert werden:

$$F(t) = \sum_{i=1}^N F_i(t) \quad (9)$$

Es sei an der Stelle angemerkt, dass Narine et al. (2006) in ihren Arbeiten die unterschiedlichen kristallinen Fraktionen ($F_i(t)$) aufsummiert haben, nicht jedoch die kinetischen Parameter.

1.4. Rheologie von Fettkristallnetzwerken

Das Avrami-Modell ist ein rein kinetisches Modell, das keinen direkten Aufschluss über die späteren Festigkeitseigenschaften eines Fettkristallnetzwerkes geben kann. Jedoch hat die Art und Weise, wie Fette kristallisieren und dabei dreidimensionale Netzwerke ausbilden, einen klaren Bezug zu deren mechanischen Eigenschaften (Marangoni & McGauley 2003; Narine & Marangoni 1999; Pérez-Martínez et al. 2005; Singh et al. 2004).

1.4.1 Rheologische Grundlagen von Oszillationsversuchen

Fette sind viskoelastische Materialien (Marangoni & Wesdorp 2013c; Rogers et al. 2008). Eine viskoelastische Substanz zeigt gleichzeitig viskoses und elastisches Verhalten, weswegen Oszillationstests gut geeignet sind, das Materialverhalten von Fetten rheologisch zu charakterisieren und strukturelevante Eigenschaften zu ermitteln (Mezger 2016a). Für viskoelastische Materialien gilt das Elastizitätsgesetz nach Hooke in seiner Form für Oszillationsversuche für viskoelastische Fluide:

$$G^* = \tau^* / \gamma^* \quad (10)$$

Hier bezeichnet G^* [Pa] das komplexe Schubmodul, τ^* die Schubspannungsamplitude [Pa] sowie γ^* die Deformationsamplitude [%] der Sinusfunktion der Oszillationsschwingung (Mezger 2016b).

Bei der Erklärung von Oszillationsversuchen ist das „Zwei-Platten-Modell“ gut zur Beschreibung geeignet (siehe Abbildung 9), was am Verhalten idealelastischer Materialien mit $\tau(t)$ und $\gamma(t)$ als zeitabhängige Werte vereinfachend dargestellt werden soll:

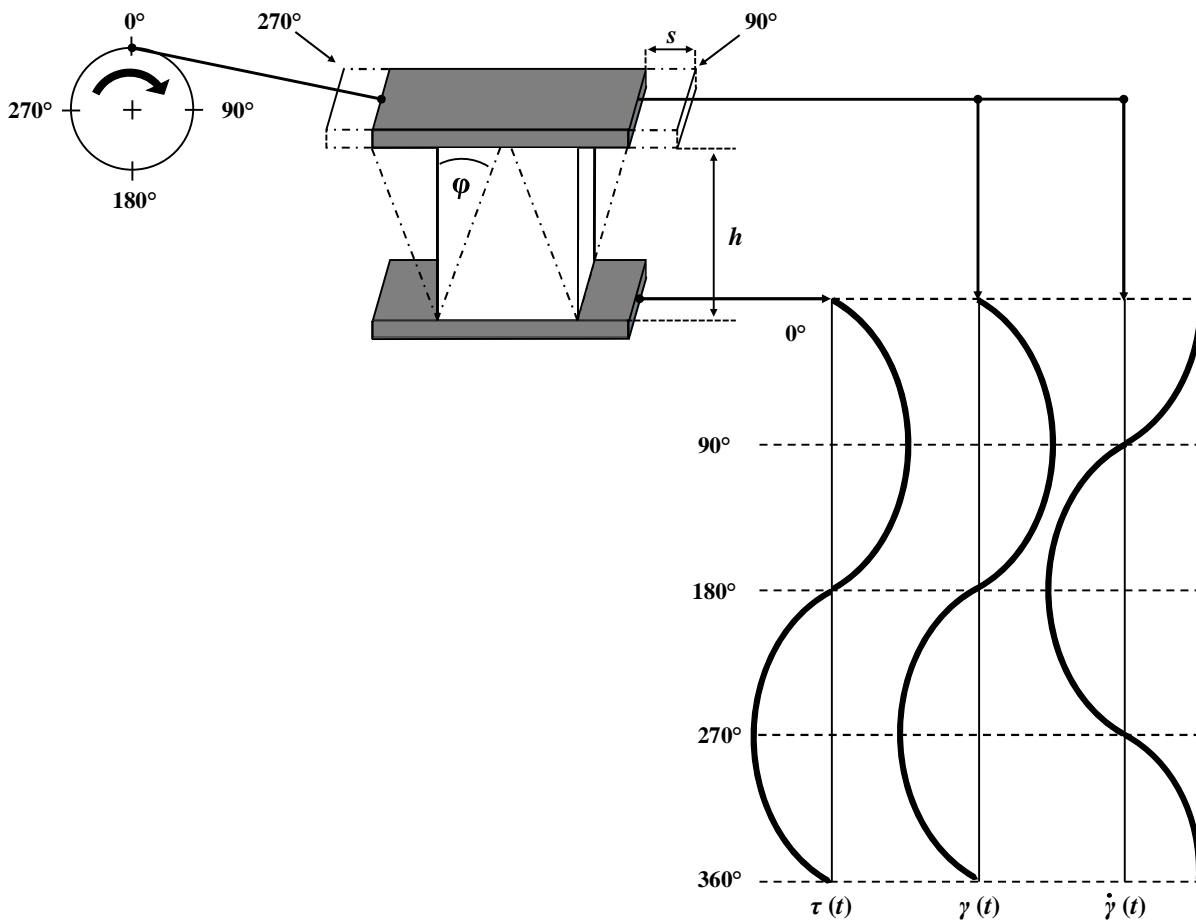


Abbildung 9: Zeitabhängige Funktionen von $\tau(t)$, $\gamma(t)$ und $\dot{\gamma}(t)$ in Form von Sinus- und Cosinuskurven bei idealelastischem Verhalten, dargestellt anhand des Zwei-Platten-Modelles in Anlehnung an Mezger (2016b).

Beim „Zwei-Platten-Modell“ wird die Schwingung der oberen Platte rein mechanisch angeregt. Am Antriebsrad ist eine Schubstange exzentrisch befestigt, das andere Ende ist an die obere, die Oszillation durchführende Platte montiert. Die untere Platte ist unbeweglich. Beide Platten haben den Abstand h . Dreht sich das Antriebsrad, wird die obere Platte mit der Scherfläche A durch die Scherkraft F [N] bewegt, woraus sich die Auslenkung s [m] mit dem Auslenkwinkel φ [°] ergibt. Die obere Platte führt hierbei eine sinusförmige Oszillationsschwingung auf die Messprobe aus. Die dabei auftretende Schubspannung ist $\tau = F/A$ [Pa] und die Deformation $\gamma = s/h = \tan\varphi$ [dimensionslos bzw. %] (Mezger 2016b).

Der Schubmodul G^* als Verhältnis aus Schubspannungsamplitude τ^* zu Scherdeformationsamplitude γ^* (Gl. 10) ist im reversibel elastischen Deformationsbereich, dem sogenannten linear-elastischen Bereich, bei konstanter Temperatur eine Materialkonstante, die eine Aussage über die Steifigkeit einer Messprobe liefert. Daher gilt $G^* = \text{const.}$ Folglich ist die Schubspannungsamplitude τ^* bei idealelastischen Materialien stets in Phase mit der

Deformationsamplitude γ^* . Der Phasenverschiebungswinkel δ ist folglich 0° (bei idealviskosen Flüssigkeiten wäre dies 90°). Die zeitliche Ableitung der Deformation ($d\gamma/dt$) ergibt die cosinusförmige Scherratenkurve $\dot{\gamma}(t)$, die um 90° gegenüber der sinusförmigen Deformationskurve γ verschoben ist (siehe Abbildung 9). Mit der Deformation (Gl. (11)) und der Scherrate (Gl.(12))

$$\gamma(t) = \gamma_A \sin \omega t \quad (11)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_A \cos \omega t \quad (12)$$

Bei viskoelastischem Verhalten gilt für den Phasenverschiebungswinkel: $0^\circ < \delta < 90^\circ$. Die resultierende Sinuskurve weist somit bei viskoelastischen Materialien immer eine gewisse Verzögerung bzw. Phasenverschiebung gegenüber der vorgegebenen Sinuskurve auf, wobei beide Schwingungen die gleiche Frequenz haben. So ergibt sich die Scherdeformationsamplitude bei Schubspannungsvorgabe zu:

$$\gamma^* = \gamma_A \sin(\omega t + \delta) \quad (13)$$

und die Schubspannungsamplitude τ^* bei Deformationsvorgabe zu:

$$\tau^* = \tau_A \sin(\omega t + \delta) \quad (14)$$

Durch trigonometrische Umformung ergibt sich für die Schubspannung:

$$\tau^* = \tau_A \sin \omega t \cos \delta + \tau_A \cos \omega t \sin \delta \quad (15)$$

Der linke Term ist in Phase mit der Deformation $\gamma^* = \gamma_A \sin \omega t$ und beschreibt das elastische Verhalten und der rechte Term ist in Phase mit der Scherrate $\dot{\gamma}^* = \dot{\gamma}_A \cos \omega t$ und beschreibt das viskose Verhalten einer Probe. Daraus ergibt sich als Schreibweise unter Deformationsbezug:

$$\tau^* = G' \gamma_A \sin \omega t + G'' \dot{\gamma}_A \cos \omega t \quad (16)$$

Der komplexe Schubmodul G^* (Gl. 10) beschreibt hierbei das gesamte viskose und elastische Verhalten einer Messprobe. G^* ist die vektorielle Summe der beiden Komponenten G' (Speicher- bzw. Elastizitätsmodul) und G'' (Verlustmodul) und wird durch den Satz des Pythagoras in Beziehung gesetzt:

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (17)$$

Mit Gl. (18) und (19)

$$G' = (\tau_A/\gamma_A) \cos \delta \quad (18)$$

$$G'' = (\tau_A/\gamma_A) \sin \delta \quad (19)$$

Der Speichermodul G' [Pa] gilt als Maß für die während des Deformationsvorganges im Probenmaterial gespeicherte Deformationsenergie, daher auch Speichermodul genannt. Diese Energie steht, sofern der linear-viskoelastische Bereich nicht überschritten wurde, vollständig als Triebkraft für eine Rückdeformation zur Verfügung. G' charakterisiert somit das elastische Verhalten einer Probe. Der Verlustmodul G'' [Pa] gilt (vereinfacht gesagt) als Maß für die während der Deformation im Probenmaterial durch innere Reibung dissipierte Energie. Hintergrund hierzu sind Relativbewegungen zwischen den Molekülen, Partikeln und (Fett-) Kristallen. Substanzen, die beim Deformationsprozess Energie verlieren, zeigen irreversibles Deformationsverhalten und liegen danach in veränderter Form vor, z.B. bei Überschreitung des linear-viskoelastischen Bereiches (Mezger 2016b).

1.4.2. Fettkristallnetzwerke als kolloidale Gele mit fraktalem Aufbau

Fraktale sind in sich selbstähnliche Gebilde. Das bedeutet, dass jeder noch so kleine Ausschnitt eines Fraktals bei entsprechender Vergrößerung dem Ausgangsgebilde ähnelt. Fraktale können mit einer einzigen Größe, der fraktalen Dimension D , die bei dreidimensionalen Gebilden Werte zwischen 1 und 3 annimmt, beschrieben werden (siehe Abbildung 10 und Gl. (20)). Auch wenn es keine „echten“ Fraktale gibt, da alle Körper eine größte und kleinste Abmessung besitzen, weisen viele Gebilde bei einer Betrachtung über einen bestimmten Vergrößerungsbereich eine Selbstähnlichkeit auf (Stiess, 2009), siehe Abbildung 10:

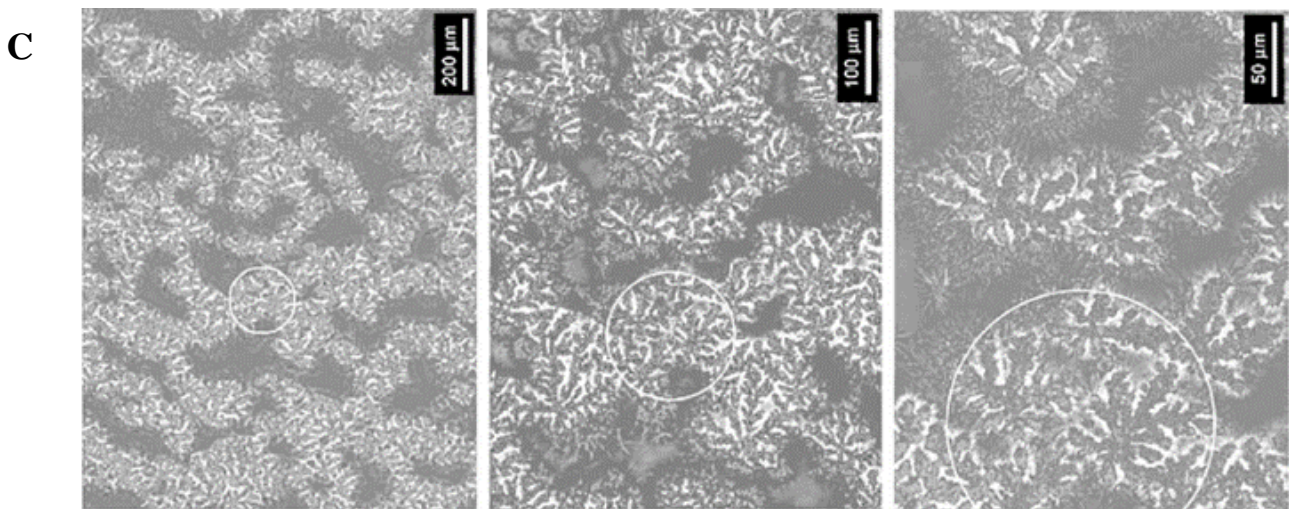
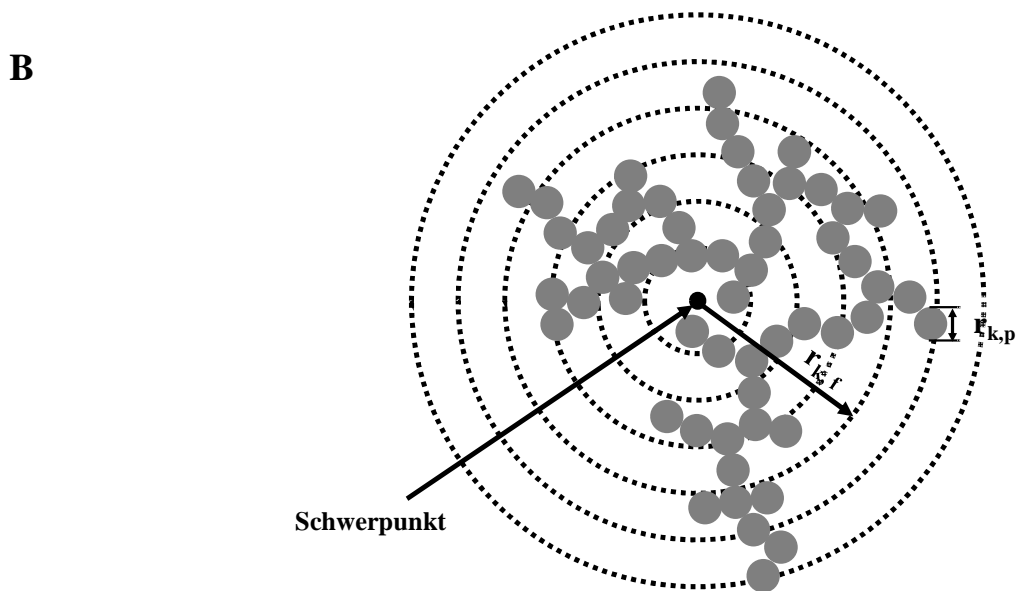
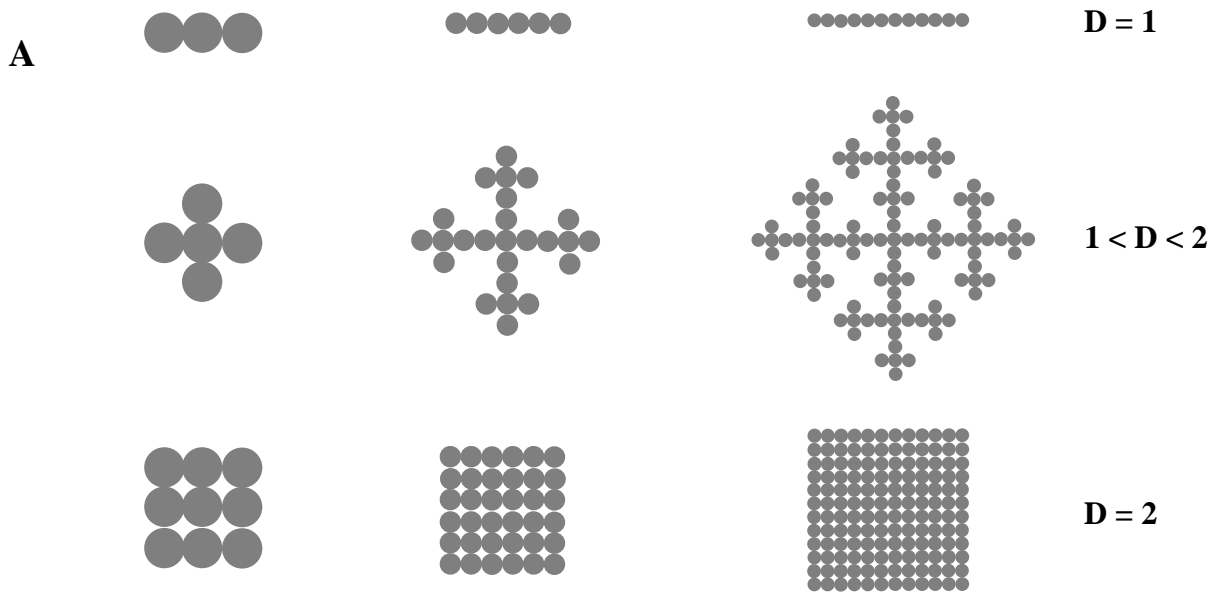


Abbildung 10: A) Selbstähnliche, zweidimensionale Fraktale. B) Fraktale Struktur einer Flocke (z.B. ausgeflockte Kolloidpartikeln) C) Ein dreidimensionales, fraktales Fettkristallnetzwerk aus einer hochschmelzenden Milchfettfraktion (50%) und Triolein. Eigene Darstellung in Anlehnung an Sties (2009) für Teil A und B und Marangoni (2002) für C.

Bei dem Gebilde in Form einer Perlenkette (Abbildung 10A oben) nimmt bei einer Betrachtung eines um den Faktor x größeren Ausschnitts die Partikelanzahl mit X^1 zu. Sie besitzt damit die fraktale Dimension $D = 1$. Bei der untersten zweidimensionalen Struktur in Abbildung 10A, nimmt bei einer entsprechenden zweidimensionalen Betrachtung eines größeren Ausschnittes die Zahl der Partikeln mit X^2 zu. Die fraktale Dimension hat hier den Wert $D = 2$. Die Struktur in der Mitte von Abbildung 10A weist einen Exponenten im Bereich von $1 < D < 2$ auf. Bei fraktalen Gebilden ergibt sich die Anzahl N_f von Partikeln mit dem Radius r_f , die eine kolloidale Flocke mit dem Radius R bilden zu (Stiess 2009):

$$N_f = \left(\frac{r_{k,f}}{r_{k,p}} \right)^D \quad (20)$$

Die Beobachtung, dass die Mikrostruktur eines Fettes eine wichtige Rolle für die rheologischen Eigenschaften des Materials spielt, ist nicht neu. Die größte Herausforderung in diesem Bereich besteht darin, ein bestimmtes Maß oder Merkmal dieser Mikrostruktur mit den sich daraus ergebenden rheologischen Eigenschaften des Materials zu korrelieren, das sich aus diesem Netzwerk ergibt (Co & Marangoni 2019). Das Konzept der Fraktalität wird verwendet, um die räumliche Verteilung der Masse innerhalb eines kolloidalen Netzwerkes zu charakterisieren und wurde daher auch auf Fettkristallnetzwerke übertragen (Brown & Ball 1985; Marangoni 2002; Rogers et al. 2008; Sonntag & Russel 1987). Auch wenn streng genommen die Definition von Fraktalen in ihrer ursprünglichen Bedeutung für Fettkristallagglomerate nicht greift, so sind eine gewisse Selbstähnlichkeit und damit eine Fraktalität dadurch begründet, dass sie aus Kopien ihrer Selbst aufgebaut sind. Zwar muss im Gegensatz zur fraktalen Geometrie eine gewisse Variabilität eingeführt werden, die die exakte Selbstähnlichkeit bricht, dennoch können solche Objekte mit Hilfe von Fraktalen modelliert werden, wenn sie nur innerhalb eines begrenzten Bereichs von Längenskalen fraktales Verhalten zeigen (Co & Marangoni 2019).

Bei einem Fettkristallnetzwerk liegt rheologisch betrachtet ein kolloidales Gel vor, das viskoelastischen Charakter hat und dessen elastische Eigenschaften stark von der Anzahl der Materialbrücken zwischen diesen Clustern bzw. Agglomeraten abhängen (siehe Abbildung 11) (Rogers et al. 2008, Tang & Marangoni 2007).

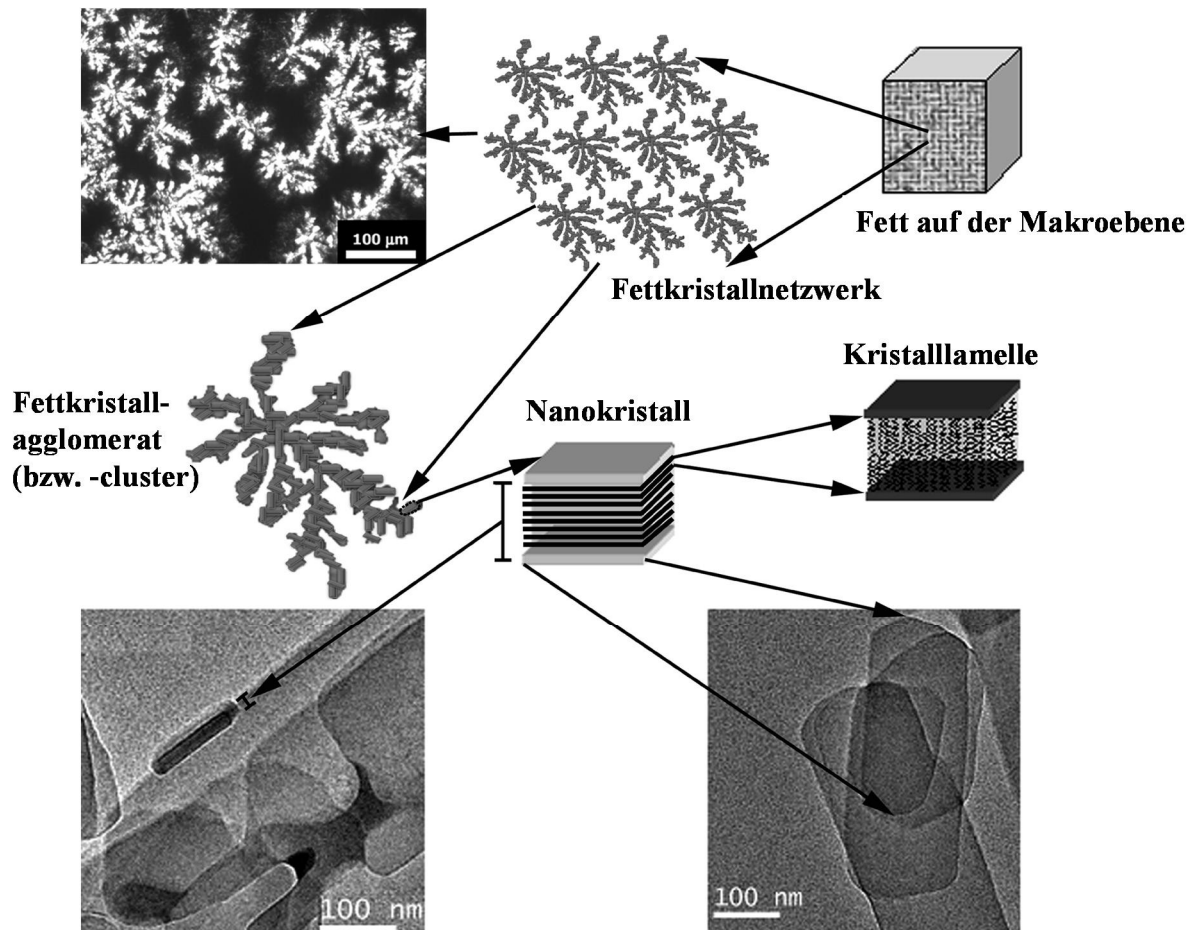


Abbildung 11: Schematische Darstellung der verschiedenen Strukturebenen eines auskristallisierten Fettes. Oben mittig und links ist das auskristallisierte Fett als fraktales, kolloidales Gel erkennbar (Acevedo & Marangoni 2010).

Vreeker et al. (1992) zeigten erstmalig für Tristearinkristalle in Olivenöl, dass sich der Speichermodul G' und die Schubspannung τ exponentiell von der Konzentration an (auskristallisierten Fett-)Partikeln abhängen. Die Änderung der Schubspannung mit der Partikelkonzentration war vergleichbar mit jener im sogenannten *weak link regime*, das von Shi et al. (1990) für kolloidale Gele beschrieben wurde (Marangoni & Rousseau 1996; Rogers et al. 2008). Shih et al. (1990) untersuchten das Skalierungsverhalten der elastischen Eigenschaften kolloidaler Gele und leiteten daraus ihre *Scaling Theory* ab. Hierbei werden kolloidale Gele anhand zweier unterschiedlicher rheologischer Verläufe charakterisiert. Es handelt sich um das *i) strong link regime*, und das *ii) weak link regime*. Siehe hierzu Abbildung 12:

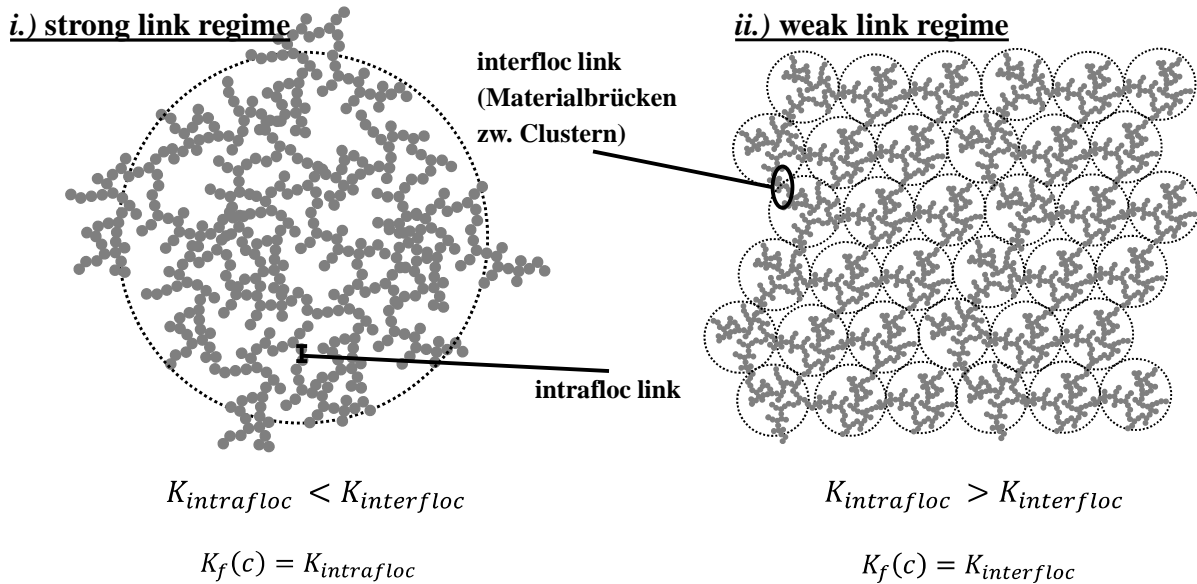


Abbildung 12: Beispielhafte Darstellung des Aufbaus eines kolloidalen Partikelnetzwerkes nach dem i.) strong link regime und nach dem ii.) weak link regime. Bei i.) entstehen relativ große Cluster, die Federkonstante $K_f(c)$ ist hierbei eine Funktion der Federkonstante zwischen den kolloidalen Partikeln ($K_{intrafloc}$). Bei ii.) entstehen viele kleine Agglomerate, die über Materialbrücken ein kolloidales Gel ausbilden. Folglich dominiert die Federkonstante der Materialbrücken ($K_{interfloc}$) das mechanische Verhalten des kolloidalen Gels. Eigene Darstellung.

Bei i) wachsen einzelne Agglomerate zu relativ großen Clustern, so dass jedes Cluster für sich genommen wie eine schwache Feder wirkt (Awad et al. 2004; Shi et al. 1990). Als Folge relativ groß wachsender Cluster, wird im Falle von i) die Federkonstante $K_f(c)$ des Gesamtsystems durch die Federkonstante der Verbindungen innerhalb dieser Cluster ($K_{intrafloc}$) dominiert (Awad et al. 2004; Shi et al. 1990), da der Ort, an dem das Material auf eine aufgebrachte Spannung reagiert, sich innerhalb der Cluster befindet. Das *strong link regime* gilt insbesondere für relativ verdünnte Materialien (Co & Marangoni 2019). Bei Gelen, die durch ii) charakterisiert werden, entstehen durch Aggregation vieler kleine Agglomerate bzw. Cluster kolloidale Gele, die über Materialbrücken (*interfloc links*) zu einem Netzwerk verknüpft sind (siehe hierzu auch Abbildungen 10C und 11). Diese kleinen Agglomerate stellen zwar für sich genommen deutlich stärkere Federn dar als größere Cluster. Die Materialbrücken zwischen den Clustern werden jedoch als schwache, starre Federn angenommen (Awad et al. 2004, Shi et al. 1990). Dies liegt darin begründet, dass mit zunehmendem Partikelvolumenanteil die Federkonstante innerhalb eines Agglomerats bzw. Clusters ($K_{intrafloc}$) entsprechend zunimmt. Da die Federkonstante zwischen den Agglomeraten bzw. Clustern ($K_{interfloc}$) nicht mit dem Partikelvolumenanteil variiert, wird oberhalb eines kritischen Partikelvolumenanteils die Federkonstante der Partikel ($K_{intrafloc}$) größer als die Federkonstante der Materialbrücken zwischen den Clustern $K_{interfloc}$ und folglich $K_{intrafloc} > K_{interfloc}$. Bei ii.) ist der Ort bei dem das Material auf eine Spannung reagiert demzufolge zwischen den Materialbrücken der Agglomerate bzw. Cluster ($K_{interfloc}$). Es wird davon ausgegangen, dass die Verbindungen zwischen den Flocken nicht verformt werden (Co & Marangoni 2019). Für i.) gilt demnach:

$$K_f(c) = K_{intrafloc} \sim \Phi^{[(d+x)/(d-D)]} \sim G' \quad (21)$$

Hier bezeichnet Φ die Volumenfraktion der Feststoffe des Netzwerks, d den euklidischen bzw. geometrischen Raum in den das Fettkristallnetzwerk eingebettet ist, x die fraktale Dimension eines Einzelagglomerates die zwischen 1 und 1,3 angenommen wird. x ist als Maß für die Gewundenheit eines Agglomerates definiert worden (Awad et al. 2004, Rogers et al. 2008; Shih et al. 1990). Die fraktale Dimension D charakterisiert die Verteilung der kolloidalen Aggregate im euklidischen Raum.

Beim Anlegen einer Kraft auf eine Feder, wird über das Feder-Modell (für idealelastische, hooke'sche Festkörper) ersichtlich, dass die jeweilige Kraft F und Auslenkung s an der Feder zueinander proportional sind. Dieser Proportionalitätsfaktor entspricht der Federkonstante K und ist Ausdruck der „Steifigkeit“ einer Feder. Shi et al. (1990) verwendeten unter Bezugnahme auf das Elastizitätsgesetz nach Hooke die Federkonstante K als Maß für die Stärke der Verbindungen innerhalb eines Clusters (*i. strong link regime*) oder zwischen den Materialbrücken von Clustern untereinander (*interfloc links* bei *ii. weak link regime*) zu charakterisieren. Spätere Autoren, die sich mit der *Scaling Theory* von Shi et al. (1990) für Fettkristallnetzwerke auseinandersetzen (Awad et al. 2004; Marangoni & Rousseau 1996; Marangoni & Tang 2008; Rogers et al. 2008; Tang & Marangoni 2007) verwenden statt der Federkonstante K den Schubmodul G bzw. den Speichermodul G' . G' ist damit über die fraktale Dimension als Funktion der Partikelkonzentration zu betrachten (Awad et al. 2004; Rogers et al. 2008). Bezogen auf Fette wird die Volumenfraktion ($= \Phi = \text{SFC}/100$) des auskristallisierten Fettes über seinen fraktalen Aufbau (D) in Bezug zu dessen Elastizitätsmodul (G) gesetzt (Awad, Rogers & Marangoni 2004, Marangoni 2002, Marangoni & Rousseau 1996, Rogers et al. 2008). Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich der SFC auf die Masse an auskristallisiertem Fett bezieht. Der SFC ist jedoch mit dem Volumen korreliert und über die Dichte der festen Fette und flüssigen Öle kann dies umgerechnet werden.

Die Deformation an der Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches γ_0 , ist jener Punkt, an dem die ersten Verbindungen in einem Netzwerk aufgrund von außen applizierter Kraft beginnen zu brechen und die Probe dauerhaft verändert wird. Oberhalb dieses Punktes besteht kein linear-viskoelastisches Verhalten mehr und das Elastizitätsgesetz verliert seine Gültigkeit (Awad et al. 2004, Mezger 2016b, c). Wird hierbei das *weak link regime* zugrunde gelegt, so kann angenommen werden, dass die Verbindungen zwischen den jeweiligen Fettkristallagglomeraten bzw. -clustern oberhalb γ_0 beginnen zu brechen.

Unter *ii*) steigt $K_f(c)$ bei steigender Partikelkonzentration zwar weniger stark an, γ_0 hingegen nimmt mit steigender Partikelkonzentration zu (für $d = 3$):

$$K_f(c) = K_{interfloc} \sim \Phi^{[(d-2)/(d-D)]} \sim G' \quad (22)$$

$$\gamma_0 = \Phi^{1/(d-D)} \sim \tau_0 \quad (23)$$

Der Speichermodul G' wächst daher mit steigender Fettkristallvolumenfraktion (Φ) mit dem Exponenten $[(d - 2)/(d - D)]$.

Die rheologischen Eigenschaften kolloidaler Fett-Gele können durch das *weak link regime* (Gl. (22) und (23)) gut charakterisiert werden (Narine & Marangoni 1999; Marangoni & Rogers 2003; Vreeker et al. 1992). Analog zu γ_0 skaliert nach *ii*) die Schubspannung an der Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches τ_0 , mit dem Volumen des auskristallisierten Fettes und steht somit in Verbindung zur Strukturstärke (G') des dreidimensionalen Partikel- bzw. Fettkristallnetzwerkes (Marangoni & Tang, 2008; Tang & Marangoni, 2007; Zhou et al., 1999). Rheologisch betrachtet markiert τ_0 die Spannung, oberhalb derer eine weitere Spannungszunahme zu einem irreversiblen Bruch der Verbindungen bzw. Materialbrücken zwischen den Fettkristallaggregaten führt. Folglich kann τ_0 als Indikator für die Widerstandsfähigkeit eines Fettkristallnetzwerkes betrachtet werden und markiert den Nachgebepunkt (bzw. *Yield Point*). Wenn das Netzwerk bricht oder zu schwach ist, verliert es die Fähigkeit, die flüssigen Öle in seiner Matrix gebunden zu halten und es tritt Synärese auf.

1.5. Die Rolle von Fremdoberflächen bei der Fettkristallisation

Durch das Verständnis, wie Fremdoberflächen die Kristallisationseigenschaften von Fetten und die Rheologie von Fettkristallnetzwerken beeinflussen, lassen sich erwünschte Eigenschaften besser steuern und damit Produkteigenschaften gezielt verbessern. Ein Beispiel hierfür ist die Verhinderung von Öl-Synärese durch stärker vernetzte Fettgele, ohne dass Rezepturen verändert werden müssten, oder deklarationspflichtige Zusatzstoffe notwendig sind. Dies ist insbesondere für Bio-Hersteller von Bedeutung, da gemäß EU Öko-Verordnung 834/2007 lebensmitteltechnologische Maßnahmen zur besseren Einstellung der plastischen Eigenschaften der Fette wie Fetthärtung oder Umesterung nicht erlaubt sind. Zudem sehen Verbraucher den Einsatz von Zusatzstoffen bei Bio-Produkten kritisch.

Es ist bekannt, dass Fremdoberflächen (heterogene Nukleation, siehe Abbildung 5) die Nukleation fördern. Wie sich Fremdoberflächen im Hinblick auf die Nukleation und Kristallisation von Fetten tatsächlich auswirken und wie dies Fettkristallnetzwerke in Aufbau und Rheologie verändert, ist jedoch bislang nur wenig erforscht. Im Vergleich zur Vielzahl an Studien, die das komplexe Phänomen der Fettkristallisation untersuchen, das nach wie vor ein herausforderndes Forschungsfeld ist, gibt es lediglich eine überschaubare Anzahl an Studien, die den Einfluss von Fremdoberflächen auf die Kristallisation von Fetten systematisch untersucht haben. Svanberg et al. (2011a, 2011b) waren unter den ersten, die zeigten, dass Kakaobutter an der Oberfläche von Zuckerpartikeln beginnt auszukristallisieren. Yoshikawa et al. (2014) lieferten die ersten experimentellen Belege für einen kristallisationsfördernden Effekt von Fremdoberflächen in chemisch reinen Triglyceriden und bestätigten damit, dass die Kristallisation an den Fremdoberflächen startet. In nachfolgenden Studien stellten die Autoren (Yoshikawa et al., 2016) fest, dass Fremdoberflächen (Talkum) zu einem dichteren und feiner verästelten Fettkristallnetzwerk bei Palmöl führten, was wiederum deren strukturelle Eigenschaften maßgeblich beeinflusste. Ferner fanden die Autoren einen Zusammenhang zwischen den kristallisationsfördernden Eigenschaften von Fremdoberflächen als Funktion der spezifischen Oberfläche der Partikelkollektive und steigender Massenanteile an Partikeln (Yoshikawa et al., 2015).

West & Rousseau (2016, 2017) ergänzten die Erkenntnisse aus den Studien von Svanberg et al. (2011a, 2011b) und Yoshikawa et al. (2014, 2015, 2016), indem sie den Effekt von Zuckerpartikeln auf die Kristallisation und Rheologie von Palmölen mit oszillationsrheometrischen Methoden untersucht haben. Durch die Partikelzugabe wuchsen feinere und kleinere Fettkristalle, welche die Zuckerpartikeln in den Fett-Zucker-Mischungen umschlossen, was in der Folge zu festeren, dichteren Netzwerken mit signifikant höheren Festigkeitseigenschaften (G') geführt hat. Jedoch berichteten West & Rousseau (2016, 2017) auch, dass sie nicht in der Lage waren, das Wachstum von primären Fettkristallen auf der

Oberfläche von Zuckerpartikeln zu lokalisieren, obwohl sie die Rolle von Zucker zur Verbesserung der Kristallisations- und Struktureigenschaften hervorhoben. Folglich braucht es weitergehende Untersuchungen, um das Zusammenspiel von Fremdoberflächen wie z.B. von Zucker und kristallisierenden Fetten besser zu verstehen. Das gilt insbesondere im Hinblick auf Partikelkollektive mit unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen, deren genaue Charakterisierung in den genannten Studien (Svanberg et al. 2011a, 2011b; West & Rousseau 2016, 2017; Yoshikawa et al. 2014, 2015, 2016) fehlte. Dies wäre von besonderem Interesse um besser herauszuarbeiten, ob bestimmte Klassen an Partikeln Rheologie und Kristallisation besonders beeinflussen. Ferner ist hinreichend bekannt, dass in fettbasierten Produkten wie Schokolade oder Nougatcremes die Partikelgrößenverteilung der Feststoffe durch ihre jeweilige Zusammensetzung und spezifische Oberfläche die Fließgrenze, die Viskosität, das Streichverhalten und die empfundene Härte beeinflussen (Afoakwa et al., 2008a, 2008b, 2008c; Beckett, 2009). Jedoch wurden diese rheologischen Merkmale bisher entweder in komplett geschmolzenen bzw. flüssigen Dispersionen oder bereits vollständig ausgehärteten Produkten untersucht. Folglich ist das Verständnis über den direkten Einfluss auf die Kristallisationskinetik insbesondere von Zuckerpartikeln mit unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen noch lückenhaft. Zum Beispiel ist nicht bekannt wie Zuckerpartikel die Kristallisations- und elastischen Eigenschaften von Fettkristallnetzwerken beeinflussen. Es ist daher zusätzlich von Interesse, wie genau die Kristallisationsdynamik und die strukturellen Eigenschaften von Fettkristallnetzwerken durch Partikeln beeinflusst werden und ob bestimmte Partikelfraktionen einen dominierenden Einfluss haben.

1.6. Ziele und Vorgehensweise der Dissertation

Das Ziel der Dissertation ist es, (i.) das grundlegende Kristallisationsverhalten von Palmöl durch Anwendung eines kinetischen Modells zu untersuchen und physikalische Einflussfaktoren auf das Kristallisationsverhalten zu identifizieren.

Ein weiteres Ziel (ii.) ist es, den Zusammenhang zwischen der Kristallisationskinetik und den daraus resultierenden elastischen Eigenschaften der Fettkristallnetzwerke aufzuklären. Dies geschieht auch im Hinblick darauf, besser zu verstehen, weswegen bereits geringe Veränderungen im Nussanteil drastische Auswirkungen auf die Stabilität von Nougatcremes (Öl-Synärese) haben und wie dem entgegengewirkt werden kann.

Besonderes Interesse galt dabei (iii.) dem Einfluss der dispersen Phase in Form von Zuckerpartikeln auf die Kristallisationskinetik und in dessen Folge auf die strukturellen Eigenschaften der Fettkristallnetzwerke.

In Palmöl ist PPP zwar nur in relativ kleinen Konzentrationen vorhanden (4 – 8%), hat allerdings den deutlich höchsten Schmelzpunkt der vorhandenen Triglyceride. Dies führt dazu, dass bei Betrachtung der Kombination von Löslichkeit und damit Übersättigung PPP grundsätzlich als hauptsächlich für den Beginn der Kristallisation in unterkühltem Palmöl verantwortlich angesehen wird. Bei genauerer Betrachtung kann jedoch die simultane oder sequentielle Kristallisation verschiedener Mischkristalle aus Palmöl nicht ignoriert werden. Es ist jedoch unklar, wie diese Triglyceride in Palmölen unterschiedlicher geografischer Herkunft verteilt sind und wie sich das Kristallisationsverhalten dieser Öle ändert. Zur kinetischen Modellierung wurde der Avrami-Ansatz von Narine et al. (2006) gewählt, da er die Besonderheiten der Fettkristallisation (z.B. Polymorphismus) berücksichtigt. Dieser Ansatz wurde noch erweitert, um die kinetischen Parameter in jedem Segment der Kristallisation zu erfassen.

Dies ist für die vorliegende Arbeit ein wichtiges Ziel, geht es doch darum zu ergründen, welche Faktoren in palmölbasierten Nougatcremes das Kristallisationsgeschehen beeinflussen und wie wichtige Zutaten wie z.B. Haselnussöl und Zucker die Kristallisationsdynamik verändern.

Der Einfluss von Zuckerpartikeln mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung auf die Kristallisationskinetik ist bislang wenig erforscht. Auch ist noch nicht ausreichend untersucht, welchen Einfluss unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen auf die Kristallisationskinetik haben und wie diese die strukturellen Eigenschaften von Fettkristallnetzwerken beeinflusst. Hierzu wurden drei unterschiedliche Partikelfractionen von gemahlenem Zucker (Saccharose) mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung erstellt: Ein i) Puderzucker mit einer sehr breiten Partikelgrößenverteilung; ii) ein Feinstzucker mit einer engen Partikelgrößenverteilung

besonders kleiner Partikeln und *iii*) ein im Vergleich besonders grober Zucker der durch Absichten der Feinfraktion aus *i*) in einem Spiralwindsichter erzeugt wurde. Aus diesen unterschiedlichen Zuckerpartikelkollektiven wurden nun Dispersionen mit Palmöl erzeugt. Dieses Vorgehen hat zum Ziel, die Unterschiede der jeweiligen Partikelgrößenverteilung auf die Kristallisationskinetik und die resultierenden, elastischen Eigenschaften zu untersuchen. Zum Beispiel ob die gleiche spezifische Oberfläche zweier unterschiedlicher Dispersionen das Kristallisationsgeschehen auf vergleichbare Weise beeinflusst bzw. ob bestimmte Partikelfraktionen einen hervorgehobenen Effekt vor anderen haben.

Zusätzlich wurden die Ergebnisse der kinetischen und rheologischen Studien der Palmöl-Zucker-Dispersionen mit Mischungen von Palmöl und Palmstearin als Tripalmitin (PPP)-reicher Fraktionen sowie von Palmöl und Haselnussöl verglichen. Es galt hierbei die Einflüsse unterschiedlicher Partikelfraktionen oder eines modifizierten Lipidprofils hinsichtlich deren Auswirkungen auf die Kristallisationskinetik nach dem erweiterten Avrami Modell herauszuarbeiten und wie das Kristallisationsgeschehen dieser Matrices in Verbindung mit den nachfolgenden viskoelastischen Eigenschaften steht. Ferner war es ein Ziel dieser Dissertation zu prüfen, inwiefern das erweiterte Avrami-Modell auf Basis isothermer DSC-Messungen dazu geeignet ist, sowohl Palmöle unterschiedlicher Herkunft als auch deren Mischungen mit verschiedenen Fetten und unterschiedlichen Zuckerpartikelfraktionen kinetisch charakterisieren zu können.

In dieser Kombination wurden die Zusammenhänge aus Kristallisationskinetik, Triglyceridzusammensetzung und Zutatenbestandteilen wie z.B. Haselnussöl oder Zuckerpartikeln bisher noch nicht untersucht. Die vorliegende Arbeit soll damit eine Grundlage und ein tieferes Verständnis über das physikalische Zusammenwirken von maßgeblichen Zutaten der Nougatcreme-Herstellung aufbauen, um über die Anwendung des generierten Wissens und mit Hilfe rein physikalischer Methoden Qualitätsverbesserungen zu erreichen.

2. Ergebnisse

2.1. Crystallization kinetics of palm oils of different geographic origins and blends thereof by the application of the Avrami model – LWT - Food Science and Technology

Das Avrami-Modell hat seinen Ursprung in der Metallurgie und wurde erst später für Studien der Kristallisationskinetik von Fetten eingesetzt. Es gibt daher immer noch Unklarheiten bezüglich der Anwendung des Avrami-Modells zur Schätzung kinetischer Parameter und der Wachstumsdimension kristallisierender Fette. Für die isotherme Kristallisation von Fetten ergeben sich Abweichungen, die sich in Form von Regionen unterschiedlicher Steigung der Avrami-Geraden zeigten. Diese Arbeit zeigt, dass die isotherme Palmöl-Kristallisation ein schrittweiser Prozess ist, der durch verschiedene aufeinanderfolgende kinetische Segmente charakterisiert wird, wenn die Avrami-Gleichung den Arbeiten von Narine et al. (2006) folgend segmentweise angewandt wird.

Die Aussagen von Narine et al. (2006) basieren jedoch auf NMR-Experimenten, die große Probenvolumina notwendig machen, was thermische Gradienten innerhalb der Probe begünstigt und eine schnelle Kühlung auf isotherme Bedingungen verhindert, weswegen DSC-Experimente aufgrund geringer Probenmenge (wenige mg) zu bevorzugen sind. Hierdurch wurde es möglich, die Geschwindigkeitskonstanten k_i aller i Segmente zu einer globalen Geschwindigkeitskonstante k_g zusammenzufassen. Damit konnten wir für die isotherme Kristallisation von Fetten erstmalig den glockenförmigen Kurvenverlauf von $k f(T)$ aufzeigen und die Anwendbarkeit des Avrami-Modells verbessern. Die Maxima der globalen Geschwindigkeitskonstanten $k_g \max$ der jeweiligen Glockenkurven konnten mit dem Verhältnis zweier Triglyceride in Palmölen (PPP/OOO) sehr gut korreliert werden, wodurch sich die Kristallisationskinetik mit der Triglyceridzusammensetzung verknüpfen ließ und sich signifikante Unterschiede zwischen den geografischen Herkünften von Palmöl zeigten. Durch Zugabe einer PPP-reichen Fraktion konnte das Verhältnis aus PPP/OOO gezielt verändert und $k_g \max$ signifikant gesteigert werden.

Beiträge

Der Erstautor vollzog eine eingehende Literaturrecherche, erstellte das analytische Design, führte alle Experimente durch, prüfte und bewertete Daten, verfasste und überarbeitete den Artikel. Tiefgreifende Diskussionen mit Co-Autoren verbesserten die Konzeption der Studie und die Interpretation der Daten. Die Co-Autoren prüften kritisch die Arbeit und gaben Feedback. Der Erstautor implementierte die Ergebnisse in der betrieblichen Praxis.



Crystallization kinetics of palm oil of different geographic origins and blends thereof by the application of the Avrami model



Stephen-Sven Hubbes^a, Wolfgang Danzl^{b,1}, Petra Foerst^{c,*}

^a Head of Research and Development, Rapunzel Naturkost GmbH, Legau, Germany

^b Former Head of Working Group "Schokoladentechnologie", Fraunhofer IVV, Freising, Germany

^c Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik, Department of Food and Life Sciences, Technical University of Munich (TUM), Freising, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Tripalmitin
Palm oil
Avrami model
Fat crystallization
Crystallization kinetics

ABSTRACT

There is still ambiguity surrounding the application of the Avrami model to estimate kinetic parameters and growth dimension of crystallizing fats. In order to overcome this ambiguity, adjustments to the Avrami model are proposed. This research shows that isothermal palm oil (PO) crystallization is a stepwise process characterized by different consecutive kinetic segments, when dividing the Avrami equation into sub-domains following the study by Narine, Humphrey, and Bouzidi (2006) for an extended Avrami model. Thus, the Avrami model needs to be applied to each step separately. These sub-domains were merged to derive an average global rate constant that demonstrates the crystallization rates of fats follow bell-shaped curves depending on temperature, corroborating the fundamental crystallization literature. Applying this extended Avrami model to three different geographic origins of PO (Ghana, Colombia and Ecuador), the progression and maximum of these bell-shaped curves were found to be highly correlated with the tripalmitin to triolein (PPP/OOO) ratio of PO. Thus, we were able to advance the findings of Narine et al. (2006) and show the applicability of the Avrami model to describe the crystallization process of POs of different geographic origins and its blends with palm stearin.

1. Introduction

Fat crystallization plays a dominant role in manufacturing chocolate, nougat spreads and margarine. Whereas certain hardness but rapid melting properties are desired for chocolate, good spreadability and a smooth mouthfeel are key quality attributes of nougat spreads if they are to meet consumer demands. Problems arise from consumer demands for a creamy and smooth mouthfeel on the one hand and usage of high amounts of liquid oils, e.g., via nuts, on the other hand, which generate softer fat crystal networks. The weakening of these networks via liquid oil inclusion may cause oil separation on the surface of the product, which is then rejected by the consumer. For meeting the demand of a smooth texture, while at the same time ensuring good shelf stability it is necessary to understand the mechanism of fat crystallization in such food systems.

The production of nougat- and chocolate spreads is often based on palm oil (PO) which is not always subjected to shear. In such cases, the molten dispersion is filled into jars and crystallized in a cooling tunnel.

Beyond the influence of shear, fats have a fundamental tendency to crystallize. One aim of this work is to describe this fundamental tendency, by kinetic modeling under quiescent conditions, and to identify influential factors. Hence, this work also provides insights into how to improve crystallization properties and consumer acceptance of such products.

A widely used method for the description of crystallization kinetics and analysis of the dimensions of crystal growth is the Avrami model [see Eq. (1)] (Avrami, 1940):

$$\Theta(t) = F(t)/F(\infty) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

where $\Theta(t)$ is the relative amount of crystallized fat at time t , $F(t)$ is the absolute amount of crystallized fat at time t and $F(\infty)$ is the maximum amount of crystallized fat. The rate constant (k) comprises both the nucleation and growth rates. The Avrami exponent (n), represents the dimension of crystal growth.

Many studies on fat crystallization rely on the basic expression of the Avrami equation, [Eq. (2)], which is often linearized into the

Abbreviation: PO, palm oil; DSC, differential scanning calorimetry; TG, triglycerids; PPP, Tripalmitin; PS, palm stearin; OOO, Triolein; Ec100P, Ecuadorian palm oil; Ec95P5PS, Ecuadorian palm oil with 5 % of palm stearin; Ec95P10PS, Ecuadorian palm oil with 10 % of palm stearin; Ec80P20PS, Ecuadorian palm oil with 20 % of palm stearin; HPLC, High performance liquid chromatography; DG, diglycerides; ANOVA, analysis of variance; P, palmitic acid; S, stearic acid; O, oleic acid; L, linoleic acid

* Corresponding author.

E-mail address: petra.foerst@tum.de (P. Foerst).

¹ Present address: German patent and brand agency (Deutsches Patent und Markenamt), Zweibrückenstr. 12, 80331, Munich, Germany.

<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.03.022>

Received 7 September 2017; Received in revised form 22 December 2017; Accepted 9 March 2018

Available online 10 March 2018

0023-6438/© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

“Avrami-plot”:

$$\lg(-\ln(1-x)) = n\lg t + \lg k \quad (2)$$

The Avrami model was originally developed to describe the kinetics of liquid–solid phase transitions in metals (Avrami, 1939, 1940). After its application to polymer crystallization (Mandelkern, Quinn, & Flory, 1954; Sharples, 1966), Kawamura (1979, 1980), applied the Avrami model to describe the nucleation and crystallization of PO. Since then many researchers have used the Avrami model to study the isothermal crystallization of fats (Marangoni de Oliveira, Ribeiro, Santos, Cardoso, & Kieckbusch, 2015b; Dibildox-Alvarado & Toro-Vazquez, 1998; Norrizah, Chong, Cheow, & Zaliha, 2012; Ziegleder, 1990, 1995).

The original Avrami model had some difficulties in describing the entire range of experimental data on fat crystallization (Narine, Humphrey, & Bouzidi, 2006). Thus, modifications have been proposed to generate a better fit between the theoretical and experimental data (Dibildox-Alvarado & Toro-Vazquez, 1998; Khanna & Taylor, 1988; Toro-Vazquez & Dibildox-Alvarado, 1997; Ziegleder, 1990, 1995), with some proven to be of arbitrary character (Marangoni, 1998).

Moreover, the Avrami model was criticized for being linearized to estimate model parameters, as although this approach allows estimation of the Avrami parameters by linear regression, it also leads to the transformation of measurement errors (Foubert, Dewettinck, & Vanrolleghem, 2003). Moreover, Foubert et al. (2003) exemplified a strong influence of this linearization procedure on the Avrami parameters, which depended on how much of the linearized data is used. Comparing the Avrami and Gompertz models to a differential equation (Foubert model), Foubert et al. (2003) noted the Gompertz and Foubert models were superior, regarding the quality of fit.

The reparameterized Gompertz model recently attracted some attention regarding the description of chocolate crystallization with different amounts of filling fats (Rothkopf & Danzl, 2015). Nonetheless, many authors have successfully used the Avrami model to describe the crystallization of numerous and diverse fats (Marangoni & Wesdorp, 2013; Marangoni, 2005; Norrizah et al., 2012; Padar, Jeelani, & Windhab, 2008). Moreover, Padar et al. (2008) emphasized the physical meaning of the parameters obtained from the Avrami model compared to other kinetic models for the research on fat crystallization. Especially, the Avrami models' ability to describe crystal growth dimension in crystallizing fats by the Avrami exponent n (Marangoni & McGauley, 2003; Marangoni, 2005; Padar et al., 2008). Therefore, some debate evidently remains concerning the correct use of the Avrami model for the description of fat crystallization.

Narine et al. (2006) concluded that the assumptions of the original Avrami model do not apply to crystallizing lipids, mostly because growth rate and dimensionality of growth are not uniform throughout the fat crystallization process. The aforementioned authors provided a set of postulations regarding “crystallizing lipids and their nonadherence to the Avrami model”, showing this nonadherence via obvious disruptions in the progression of the straight Avrami line in their Avrami plots. One key factor for this nonadherence was the polymorphic behavior of fats. Polymorphism is a very complex phenomenon in the physics of crystallizing lipids. Hence, the work of Narine et al. (2006) is particularly relevant to PO, given its polymorphic behavior (Braisson-Danthine & Gibon, 2007; Jacobsberg & Ho, 1976; Mazzanti, Marangoni, & Idziak, 2005).

Sangwal and Sato (2012) delivered a profound mathematical background for the abrupt change in the progression of the Avrami line and its curvature, as observed by Narine et al. (2006), explaining such observations by the dependence of the nucleation and the growth of a stable phase (β) within a metastable phase (α). After its initial formation, the α phase transforms into the stable β phase, as the system aims to reach a minimum state of free energy. The kinetics of formation of the latter, thus, depends on the formation of the former. Sangwal and Sato (2012) mathematically showed that the stable β phase is formed after a lag time, having a different time constant than the metastable α

phase. This phenomenon is very similar to the incubation times τ_i and different rate constants k_i presented by Narine et al. (2006) [see Eqs. (4) and (5)]. Sangwal and Sato (2012) reasoned that the Avrami theory could, therefore, be extended, accounting for the presence of both metastable and stable polymorphs, with the total crystal mass being presented in two (or more) reaction stages. This multistep crystallization based on different polymorphs or fractionations occurring, has also been described from a practical perspective (Dewettinck, Foubert, Basiura, & Goderis, 2004; Marangoni, 2005; Padar et al., 2008) for either cocoa butter or milk fat.

Narine et al. (2006) solved their problem of the nonadherence to one single and straight Avrami line, by regarding the crystallization of a lipid network as successional crystallization events. By their isothermal pulsed-nuclear magnetic resonance experiments, the authors illustrated that each event is characterized by a constant growth rate and rate of nucleation. With these conditions, the assumptions of the Avrami model would be valid within the respective segments.

The aim of our study was, therefore, to investigate the applicability of the approach of Narine et al. (2006) to isothermal differential scanning calorimetry (DSC) crystallization studies of POs of different geographic origins but with very similar triglyceride (TG) profiles. Moreover, this study demonstrates how the original Avrami model can be applied to the crystallization of fats by applying extensions to it, using all the experimental data. Furthermore, we investigate the impact of a tripalmitin (PPP)-rich fraction on crystallization kinetics, via this extended Avrami approach.

2. Materials and methods

2.1. Materials

2.1.1. POs of different geographic origin and modifications to their lipid profile

Three different origins (Ghana, Colombia and Ecuador) of refined, bleached and deodorized PO, with organic status based on EU regulation 834/2007, were provided by Rapunzel Naturkost GmbH (Legau, Germany), as well as the hard fraction of a single-fractionated PO (trade name “palm stearin”, PS).

Given PO from Ecuador had the lowest PPP amounts, it was selectively enriched with PS, to investigate how PPP enrichment influences crystallization kinetics. Table 1 shows the test set-up. To prepare the bulk samples for the experiments, both PO and PS were heated to 80 °C and thoroughly mixed after weighing the respective amounts, according to Table 1. A temperature of 80 °C was chosen to completely melt the pure PS, which has a peak melting range of up to 56 °C. After preparation, the bulk samples were stored frozen (−18 °C). For DSC measurements, the respective samples were melted again (60 °C) and pipetted into aluminum pans before being inserted into the DSC.

2.2. Methods

2.2.1. High-performance liquid chromatography (HPLC) of TGs and diglycerides (DGs)

TG and DG analysis were performed on a Nucleosil 120-3ET C18 column (250 × 4 mm), from Macherey-Nagel GmbH (Germany) with a Security Guard C18 pre-column (4 × 3 mm), from Phenomenex Inc. (Aschaffenburg, Germany). Acetonitrile-ethyl acetate 50/50 (w/w) served as the mobile phase, and a Sedex 85 evaporative light scattering detector (ELSD) from Sedere SA (Alfortville Cedex, France) was implemented. Chromeleon® software (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) for HPLC analysis and cocoa butter as the standard were used to evaluate the different TGs. Samples were analyzed in triplicate.

2.2.2. Statistical methods

One-way analysis of variance (ANOVA) was implemented to identify statistically significant differences in the mean values between

Table 1

The tripalmitin-to-triolein ratios (PPP/OOO) of the palm oils from different geographic origins and of various blends. Experimental set-up for the isothermal DSC studies with the respective crystallization temperatures (T_{isotherm}) for the different geographic origins of palm oil and the blends of Ecuadorian palm oil with palm stearin (PS). Tripalmitin (PPP) content [%], added amount of palm stearin [% w/w] for the blends and tripalmitin to triolein ratios (PPP/OOO ratio) of the different geographic origins and blends.

| Origin of palm oil/blend with palm stearin (PS) | Added amount of palm stearin [% w/w] | PPP content [%] ^a | PPP/OOO ratio ^b | Isothermal crystallization temperature T_{isotherm} [°C] | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------------|----|----|------|----|------|------|------|------|----|-------------|--|
| Ghana | 0 | 7.17 ± 0.36 | 1.26 ± 0.07 | 16 | 18 | 19 | 19.5 | 20 | 20.5 | 21 | 21.5 | 22 | 23 | 24 | |
| Colombia | 0 | 7.98 ± 0.23 | 1.32 ± 0.02 | 16 | 18 | 19 | 19.5 | 20 | 20.5 | 21 | 21.5 | 22 | 23 | 24 | |
| Ecuador, Ec100P | 0 | 6.75 ± 0.13 | 1.06 ± 0.02 | 16 | 18 | 19 | 19.5 | 20 | 20.5 | 21 | 21.5 | 22 | 23 | 24 | |
| Ec95P5PS | 5 | 7.45 ± 0.13 | 1.20 ± 0.02 | 16 | 18 | 19 | 19.5 | 20 | 20.5 | 21 | 21.5 | 22 | 23 | 24 25 26 | |
| Ec90P10PS | 10 | 8.15 ± 0.14 | 1.36 ± 0.02 | 16 | 18 | 19 | 19.5 | 20 | 20.5 | 21 | 21.5 | 22 | 23 | 24 25 26 27 | |
| Ec80P20PS | 20 | 9.54 ± 0.15 | 1.69 ± 0.03 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 24.5 | 25 | 25.5 | 26 | 27 28 | |

^a By HPLC analysis and calculation. Tolerance band of blends by calculation of failure of tripalmitin content from Ecuadorian palm oil and the addition of tripalmitin by palm stearin.

^b Please also see my comments on PPP/OOO ratios written in section 3.2.2. and 3.3. Values for tripalmitin with tolerance bands ($\alpha = 0.05$) from triplicate measurements. Ec100P, unblended (100%) Ecuadorian palm oil; Ec95P5PS, blend of 95% Ecuadorian palm oil with the addition of 5% palm stearin; Ec90P10PS, blend of 90% Ecuadorian palm oil with the addition of 10% palm stearin; Ec80P20PS, blend of 80% Ecuadorian palm oil with the addition of 20% palm stearin.

different DG and TG contents (such as PPP and OOO) and groups of TGs such as unsaturated (U-U-U)- and saturated (Sat-Sat-Sat)-type TGs, with the Holm-Sidak-method as a posthoc test. One-way repeated measures (RM) ANOVA was used to determine statistically significant differences in the PPP/OOO ratios and the maximum rate constants ($k_g \text{ max}$) of the different PO origins. All data were analyzed with SigmaPlot version 12 (Systat Software Inc., San Jose, USA) with a significance level of $\alpha = 0.05$, including normality test (Shapiro-Wilk) and constant variance test.

2.2.3. DSC measurements

A Netzsch Maia F3 200 differential scanning calorimeter (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Germany) was employed. It was calibrated with indium, cesium chloride, tin, adamantane and bismuth. The protective gas was dry nitrogen and liquid nitrogen was used for instantaneous cooling to isothermal conditions. Melted PO samples (10–20 mg) were sealed in aluminum pans, and the changes in the heat flow were recorded. The temperature protocol was as follows: PO was heated at 10 °C/min up to 60 °C and held at this temperature for 8 min to erase all crystal memory. Then, the PO samples were rapidly cooled at 20 °C/min to their respective isothermal crystallization temperatures (T_{isotherm}). T_{isotherm} was maintained for 60 min to observe isothermal crystallization. Fig. 1 shows some of the obtained DSC crystallization curves,

according to the described procedure.

The isothermal crystallization curves were analyzed by Proteus[®] analysis software (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Germany) and then, integrated to obtain the growth of crystalline fat as $F(t)/F(\infty)$.

The starting point of crystallization was recorded as the deviation from the baseline signal and set as the “induction time” ($t_{\text{induction}} = 0$ min). The end-point was set when the 1st derivative of the baseline signal was equal to the baseline level again. A sigmoidal type baseline calculation was chosen for curve evaluation. The raw data from triplicate measurements were then exported to a table calculation program for the evaluation in the Avrami plot.

To identify different kinetic regions in the Avrami plot, the same semi-empirical procedure as described by Narine et al. (2006) was used. The different segments were fitted to the linearized Avrami function so that the correlation coefficient R^2 was higher than 0.9995. If it fell below this value, the segment was considered as terminated. The intersections between the line-fits mark the transitions between distinct kinetic events. As a general procedure, Fig. 2A qualitatively shows the original signal of the DSC crystallization curve (mW/mg) of Colombian PO isothermally crystallized at 20 °C together with the respective Avrami sigmoid as $F(t)$ (%). Fig. 2B displays the data from this sigmoid in the Avrami plot [Eq. (2)], where different segments could be related to different kinetic regions. Table 2 gives comprehensive data on rate

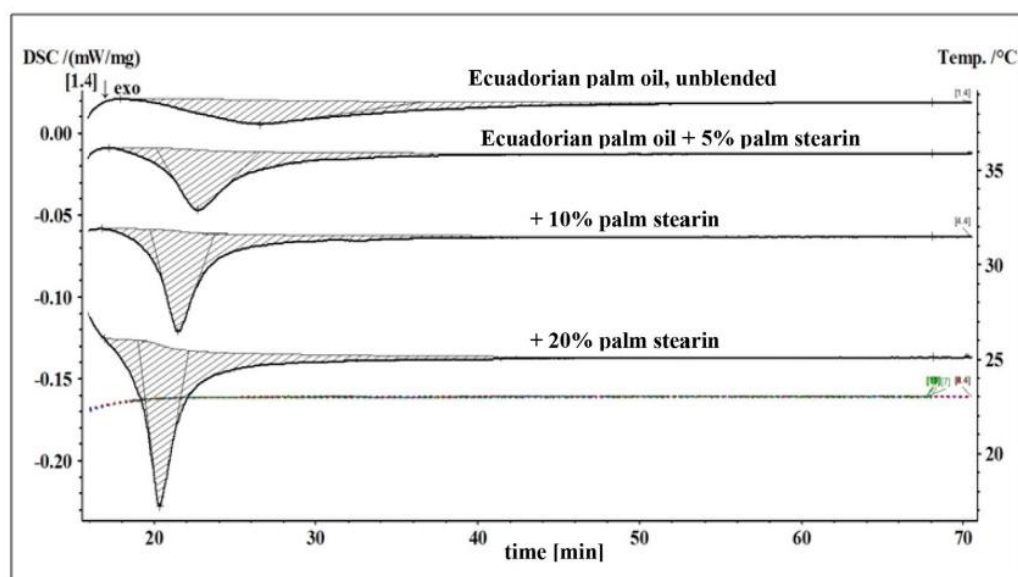


Fig. 1. Exemplary presentation of isothermal (23 °C) DSC crystallization curves of Ecuadorian palm oil (unblended, 100%) and its blends with 5, 10 and 20% palm stearin (PS). The figure also shows the crystallization-promoting effect of increasing additions of PS relative to the original unblended Ecuadorian palm oil. The more PS added, the greater the crystallization reaction peak is shifted to the left and the more intense the peak, indicating earlier and more thorough crystallization. Timeline with “absolute time”.

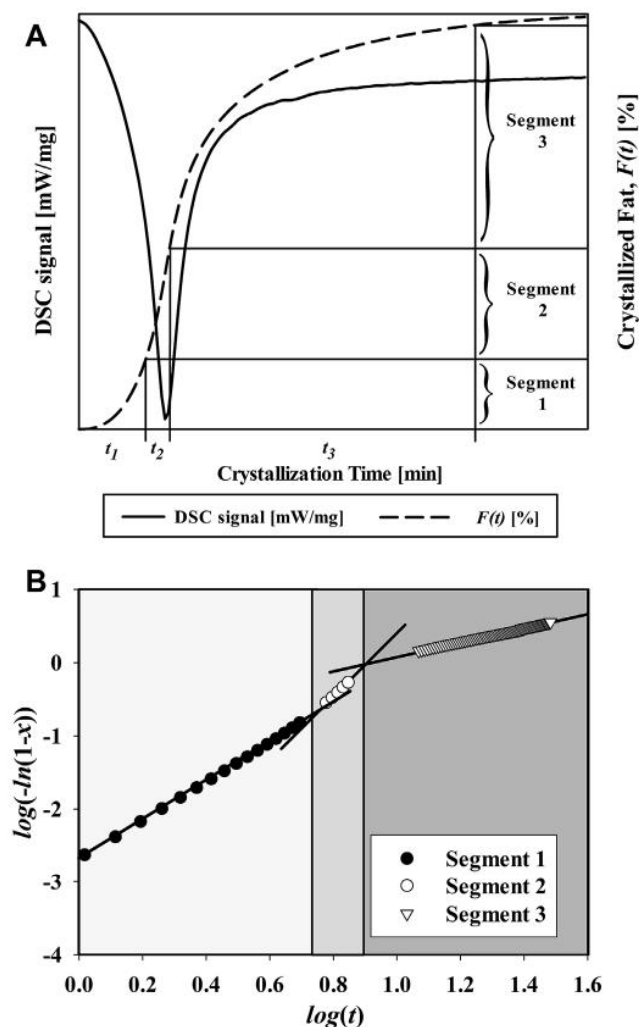


Fig. 2. A: Qualitative description of the original DSC signal [mW/mg] with the Avrami sigmoid as $F(t)$ [%] from a triplicate measurement of Colombian palm oil isothermally crystallized at 20 °C. Within the Avrami sigmoid, the respective kinetic segments identified by the extended Avrami model are indicated as segment 1, 2 and 3, showing their time intervals (t_1 , t_2 , ...) and their respective crystalline fat content. Curves as mean value from triplicate measurements. No tolerance bands are shown, due to reasons of clarity. B: Avrami plot of the DSC signal of Colombian palm oil isothermally crystallized at 20 °C, showing the different kinetic segments denominated as segments 1, 2 and 3, which were identified using the extended Avrami model. Each segment has a different slope and intercept of the ordinate at $\log(t) = 0$, corresponding to a different Avrami exponent n and different rate constant k . The intersection of the respective line-fits marks the different segments and the transition from one growth mode to another. Only data points included in the analysis are shown in this plot. Results from triplicate measurements. No tolerance bands are shown, due to logarithmic calculus.

constants and Avrami exponents of the different segments obtained by the extended Avrami approach and from nonlinear regression (NLR):

The rate constants k_i of each segment were obtained from the intercept of the ordinate at $\log(t) = 0$ with $t = 1$ min, and the Avrami exponent n was derived from the slope of the respective segment. The intersection between two Avrami lines indicates the boundaries of each kinetic event represented by different segments in the Avrami plot of Fig. 2B. For easier measurement of the overall rate constant characterizing the whole process, the sum of rate constants of each segment was taken for practical reasons, [Eq. (3)]:

$$k_g = \sum_{i=1}^N k_i \quad (3)$$

where: k_g is the global rate constant [min^{-1}], N is the total number of

Table 2

Different kinetic segments 1, 2 and 3 identified in the Avrami plot (Fig. 2B) of Colombian palm oil isothermally crystallized at 20 °C. Each segment shows a different Avrami exponent n and rate constant k for each segment.

| Segment | Avrami exponent n | Rate constant k [min^{-1}] | Regression squares |
|----------------------|---------------------|-----------------------------------------|--------------------|
| 1 | 2.6 ± 0.1 | 2.15×10^{-3} | $R^2 = 0.9997$ |
| 2 | 4.0 ± 0.1 | 2.24×10^{-4} | $R^2 = 0.9998$ |
| 3 | 0.9 ± 0.0 | 1.56×10^{-1} | $R^2 = 0.9996$ |
| Nonlinear regression | 4.9 ± 0.1 | 1.61×10^{-1} | $R^2 = 0.9980$ |

Mean values from triplicate measurements with tolerance bands ($\alpha = 0.05$) for Avrami exponents. Nonlinear regression by SigmpPlot[®] Version 12 from triplicate measurements.

segments, and k_i is the rate constant of the i th segment [min^{-1}]. The addition of all rate constants (k_i) of the i segments to a global rate constant k_g , provides an arithmetic mean, enabling the comparison of the overall crystallization properties of different fats under a variety of different isothermal conditions, regardless of how many different growth modes were identified.

Calculating k by NLR provided adequate values for the rate constants, but with indecipherable Avrami exponents that did not explain the crystal growth dimension (see Table 2). By applying the extended Avrami model, a good description is given for both Avrami parameters, the Avrami exponent (n) and the rate constant (k).

3. Results and discussion

3.1. Lipid profile of POs of different geographic origin

The dominant fatty acids present in the TGs are palmitic acid (P; “Sat-type”), stearic acid (S; “Sat-type”), oleic acid (O; “U-type”) and linoleic acid (L; “U-type”). The dominant TGs in all three POs were clustered together, regarding their fatty acid type (e.g. U-U-U-type TG, Sat-U-U-type TG), with Table 3 showing the various TG compositions of the POs from different geographic origins.

Tripalmitin (PPP) is the dominant fully saturated TG, and triolein (OOO) the dominant unsaturated one (compare Tables 1 and 3). Differences in the DG and TG contents can be attributed to differences in climate, growth conditions, the maturity of the palm fruit and subsequent processing.

Table 3

Comparison of triglycerides and diglycerides from different origins of palm oil. Triglycerides clustered together in groups: “U” = unsaturated fatty acid chain; “Sat” = saturated fatty acid chain.

| Fat composition | Origin of palm oil | | |
|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | Ecuador | Ghana | Colombia |
| Triglycerides (%) | | | |
| U-U-U | 10.07 ^a | 8.97 ^b | 9.30 ^a |
| (OOO, LOO) | ± 0.13 | ± 0.61 | ± 0.16 |
| Sat-U-U | 38.80 ^a | 39.6 ^a | 37.75 ^a |
| (PLL, PLO, POO, SOO) | ± 0.33 | ± 2.22 | ± 1.18 |
| Sat-U-Sat | 38.44 ^a | 38.98 ^a | 40.02 ^a |
| (PLP, POP, POS) | ± 0.26 | ± 2.01 | ± 1.28 |
| Sat-Sat-Sat | 8.78 ^a | 9.21 ^a | 10.07 ^b |
| (PPP, PPS) | ± 0.31 | ± 0.55 | ± 0.40 |
| Diglycerides (%) | 6.28 ^b | 5.94 ^b | 7.01 ^b |
| | ± 0.23 | ± 0.08 | ± 0.03 |

^a No statistically significant difference.

^b Statistically significant difference Measured by HPLC analysis with tolerance bands ($\alpha = 0.05$) from triplicate measurements.

3.2. Crystallization kinetics of POs of different geographic origins based on the extended Avrami model

3.2.1. The extended Avrami model

Isothermal crystallization appears as a stepwise process as shown in Fig. 2B and Table 2. Each kinetic segment has a specific mode of crystal growth n and rate constant k .

By application of the extended Avrami model, the crystallization event is divided into i steps, as explained in section 2.2.3. The Avrami model is applied to each step as individual crystallization event, independent from the preceding and following events. Hence, the original Avrami equation [see Eq. (1)] is extended in the following way (Narine et al., 2006):

$$F_i(t)/F_i(\infty) = 1 - e^{-k_i(t-\tau_i)^{n_i}} \quad , \text{ for } t > \tau_i \quad (4)$$

Each crystallization step i is characterized by a single absolute crystallinity $F_i(t)$ at time t . Here, τ_i is the incubation time, after which, each step would begin. $F_i(\infty)$ is the total crystallinity for the i th event finally resulting in Eq. (5), when the i crystallization segments are summed.

$$F(t) = \sum_{i=1}^N F_i(t) \quad (5)$$

However, it is important to mention that Narine et al. (2006) added the different crystalline fractions ($F_i(t)$) in this manner and not the kinetic parameters.

In our data on crystallization kinetics of POs of different geographic origins, different kinetic events can also be identified, by applying the procedure of Narine et al. (2006) to DSC data (see Fig. 2A and B). Segment 1 represents the beginning of the phase transition, with the first crystals nucleating in the melt. The non-integer value for the Avrami exponent, $n = 2.6$, can be interpreted as disk-like to spherulitic crystal growth. Regarding segment 1 (Fig. 2A and B), all of the different PO origins show Avrami exponents between $n = 2$ and 3 for all applied $T_{isotherm}$ (data not shown) and the exponents remain consistently below n of segment 2. At this early stage of the crystallization process, more metastable phases are formed, which then transform into more stable ones (segment 2) (Marangoni & Wesdorp, 2013; Sangwal & Sato, 2012).

Segment 2 follows segment 1 with $n = 4.0$, with a spherulitic crystal growth from somewhat sporadic nuclei as more and more material is crystallizing out from the melt (Marangoni & Wesdorp, 2013). Immediately after the peak is recorded (in segment 2), the DSC signal rapidly decreases reaching the baseline level (see Fig. 2A), which is associated with a transition to segment 3 and $n \approx 1$. In this latter segment, the DSC signal takes a while to reach the baseline level, which may account for TGs still crystallizing out of the melt. Thus, $n = 1$ can be associated with the linear growth of already existing fat crystals, i.e., by TGs adsorbing to the surfaces of the already existing crystals, which nucleated in the previous segments. Hence, segment 3 shows increased crystal growth emphasized by a high rate constant k rather than a high n (refer to Table 2 for the different rate constants of each segment). Moreover, Avrami exponents of segment 3 consistently remained at $n \approx 1$ for all PO origins (data not shown). This observation aligns with the findings of Chen, Lai, Ghazzali, and Chong (2002), who observed needle-shaped crystals (linear growth) growing on previously formed spherical crystals in isothermally crystallized PO. Also, Padar et al. (2008) could identify a transition from a three-dimensional to one-dimensional crystal growth during cocoa butter crystallization. Another explanation for $n = 1$ may be related to steric hindrance by the total mass of nuclei evolved in prior phases, which then inhibit further nucleation and cause the crystallizing TGs to accumulate at existing sites, rather than forming nuclei. Consequently, segment 3 can be understood as the region in which crystallization is slowly transitioning to post-hardening and sintering processes.

Hence, each segment is characterized by a different Avrami exponent n and rate constant k , supporting the observation that

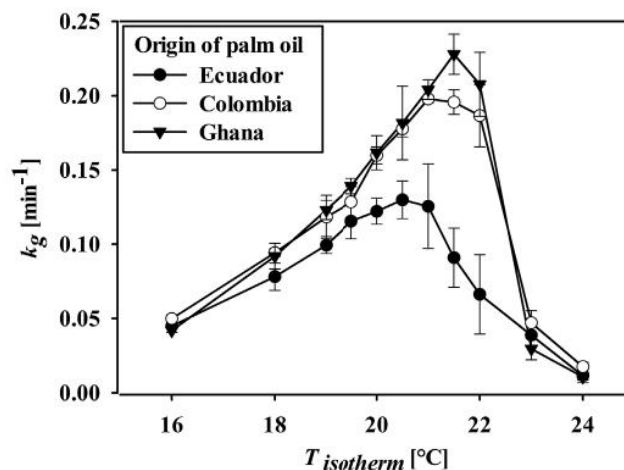


Fig. 3. Global rate constants, k_g , of three different geographic origins of palm oil as a function of the isothermal crystallization temperature and geographic origin. Tolerance bands ($\alpha = 0.05$) used as error bars from triplicate measurements.

isothermal crystallization of fats is proceeding as a succession of different growth modes. This segment-wise approach to the original Avrami model allows for improved understanding and description of the isothermal crystallization process of fats.

3.2.2. Crystallization behavior of POs of different geographic origins and their relation to the lipid profile

In order to easily compare crystallization processes, the rate constants (k_i) are summed [see Eq. (3)]. This procedure offers a virtually complete examination of the crystallization curves, rather than the omission of important parts within the crystallization reaction (see section 1).

In the next step, global rate constants k_g [Eq. (3)] are examined for POs of Ecuadorian (Ec100P), Ghanaian and Colombian origin, in a temperature range ($T_{isotherm}$) between 16 and 24 °C, shown in Fig. 3.

Regarding k_g , the PO of Ecuadorian origin showed the lowest overall rate constants, whereas the POs of Ghanaian and Colombian origin displayed similar behavior, with a slightly higher maximum in k_g for the PO from Ghana.

The driving force of crystallization from a melt is most conveniently expressed as a function of supercooling. This thermodynamic driving force of the transition from a liquid oil to a solid fat is represented by the chemical potential difference $\Delta\mu_i$, between the i th crystallized TG species in the solid state and the i th TG species in solution in the melt:

$$\Delta\mu_i = \Delta H_{m,i}(T_{m,i} - T)/T_{m,i} \quad (6)$$

where: $\Delta H_{m,i}$ is the melting enthalpy [J/mol] of the i th TG moiety from a neat state, $T_{m,i}$ is the melting temperature [K] of the i th TG moiety, and T is the temperature [K] of isothermal crystallization. Hence, $(T_{m,i} - T)$ represents the degree of supercooling of the i th TG moiety (Boistelle, 1988; Marangoni & Wesdorp, 2013). Therefore, a lower crystallization temperature leads to a higher degree of supercooling.

Fig. 3 shows the crystallization rates as bell-shaped curves, typically describing the overall crystallization process as a function of supercooling with the formation of a maximum rate constant k_g max, depending on supercooling and the origin of the PO.

DSC melting curves taken directly after isothermal crystallization (data not shown), confirmed the existence of two fractions with two different melting ranges. These two fractions correspond to the lower melting olein and the higher melting stearin of PO. Olein mostly comprises TG of the U-U-U-, Sat-U-U- and, partially, Sat-U-Sat-type TGs, whereas stearin consists of Sat-U-Sat and Sat-Sat-Sat-type TGs (Braipson-Danthine & Gibon, 2007; Omar et al., 2015).

When applying the lowest supercooling in our isothermal

experiments (right-hand side of the curves in Fig. 3), the higher melting (HM) TG of the stearin fraction firstly crystallizes from the melt, as its chemical potential difference ($\Delta\mu_{HM}$) is higher than that of the lower melting fractions [see Eq. (6)]. Consequently, the higher isothermal region (right-hand side of the curve) is characterized by less nucleation due to lower supercooling, which leads to reduced rate constants in this higher isothermal range. Following an increased degree of supercooling, more of the lower melting TGs are crystallizing in the same isothermal range. Moreover, by a higher degree of supercooling, the activation free energy for the formation of stable nuclei decreases, resulting in a faster rate of nucleation (Mondal & Murty, 2006; West & Rousseau, 2016). This leads to more crystal nuclei evolving in the melt, which ultimately grow into crystals, and therefore, increase the speed of crystallization up to a certain maximum $k_g \text{ max}$ (Boistelle, 1988; Marangoni & Wesdorp, 2013; Toro-Vazquez, Dibildox-Alvarado, Herrera-Coronado, & Charo-Alonso, 2001). If the degree of supercooling is further increased, faster crystallization would be expected, but the opposite occurs (Fig. 3). Looking at the left-hand part of the curves of Fig. 3, a stronger degree of supercooling of the PO melt beyond $k_g \text{ max}$ leads to decreasing global rate constants. As more of the lower melting fraction is crystallizing, the diffusion barrier ΔG_{diff} [see Eq. (7)] becomes the dominating step, because viscosity is increased by the lower melt temperature and the abundance of crystallizing TGs competing for the same crystallization sites (Mondal & Murty, 2006; West & Rousseau, 2016):

$$\Delta G_{diff} = k_B T * \ln(3\pi v^3 \lambda \eta / k_B T) \quad (7)$$

where: k_B is the Boltzmann constant, T is the temperature [K] of the melt, v is the vibration frequency of the molecules in the melt [1/s], λ is the atomic-scale jump distance of a molecule from the melt to the nucleus (in the order of atomic distance), and η is the melt viscosity [Pa].

The rate constant from the Avrami model is a composite constant including both nucleation rate and crystal growth (Avrami, 1940). Consequently, at the distinct maximum $k_g \text{ max}$, an optimum between a high nucleation rate and a fast diffusion of molecules to the sites of crystallization (= high crystal growth velocity) must be present (Boistelle, 1988; Marangoni & Wesdorp, 2013; Sangwal & Sato, 2012; Ziegleder, 1995). It is the first time that these considerations are presented using an experiment on crystallizing PO corroborating the theoretical argumentation of West and Rousseau (2016).

As shown by past studies (Basso et al., 2010; Okawachi & Sagi, 1985; Toro-Vazquez, Briceño-Montelongo, Dibildox-Alvarado, Charo-Alonso, & Reyez-Hernandez, 2000; Vereecken, Foubert, Smith, & Dewettinck, 2009) PPP holds an important role in fat crystallization. PPP was mentioned by Vereecken et al. (2009) as a seeding agent and a booster of crystallization, especially in POP-containing TG systems, such as PO. Basso et al. (2010) also used PPP as a modifier in the isothermal crystallization of PO and observed an increase in the crystallization rate with an increasing percentage of PPP.

However, based on the PPP content alone, the crystallization behaviors of Ecuadorian and Ghanaian PO would be expected to be similar, as no significant difference could be determined between their PPP contents ($P = 0.0652$; Table 3). Moreover, Colombian PO should crystallize faster than Ghanaian and Ecuadorian PO, as its PPP content is significantly higher than that of Ghanaian ($P = 0.0088$) and Ecuadorian ($P = 0.0016$) origins (see also Table 1). However, this is not the case (see Fig. 3). Thus, the diverging rate constants between the POs shown in Fig. 3 are neither sufficiently explained by considering variations in the types of TGs (see Table 3), nor by PPP content alone. Thus, additional effects must play a role.

The relation between the crystallization behavior and PPP content in palm oil becomes more evident, when the PPP/OOO ratio is taken into account and related to the maximum rate constants $k_g \text{ max}$, as shown in Table 4.

Among the PO origins, Ecuadorian PO has the significantly lowest

Table 4

Relation between ratio of tripalmitin (PPP), triolein (OOO) and maximum rate constants, $k_g \text{ max}$, of three geographic origins of Palm-Oil and their corresponding isothermal crystallization temperature ($T_{isotherm}$) at $k_g \text{ max}$.

| Geographic origin of palm oil | PPP/OOO ratio | $k_g \text{ max}$ [min^{-1}] | Diglyceride content [%] | $T_{isotherm} \text{ max}$ [°C] for $k_g \text{ max}$ [min^{-1}] |
|-------------------------------|---------------|-----------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Ghana | 1.26 ± 0.07 | 0.223 ± 0.003 | 5.94 ± 0.08 | 21.5 |
| Colombia | 1.32 ± 0.02 | 0.198 ± 0.005 | 7.01 ± 0.03 | 21 |
| Ecuador | 1.06 ± 0.02 | 0.130 ± 0.013 | 6.28 ± 0.23 | 20.5 |

Values with tolerance bands ($\alpha = 0.05$) from triplicate measurements. PPP/OOO ratios of the individual geographic origins were significantly different from each other as were the maximum rate constants and diglycerides (all $P < 0.0001$).

PPP/OOO ratio (all $P < 0.0001$), as well as a lower $k_g \text{ max}$ and a lower progression of rate constants (Fig. 3). Colombian PO has the highest PPP/OOO ratio, yet it did not show the highest rate constants. This observation can be attributed to the presence of DGs, as they were significantly higher in Colombian PO compared to Ghanaian ($P = 0.0001$) and Ecuadorian POs ($P = 0.0007$) (see Table 3). According to Smith, Bhagga, Talbot and van Malsen (2011), the DGs in PO alter the crystallization behavior, depending on the type of DGs present in the oil. Hence, the difference in the peak (see Fig. 3) between Ghanaian and Colombian POs can be explained by the difference in their DG content.

These results show the validity of the adjustments given by the extensions to the Avrami model. Seeing isothermal crystallization as a stepwise process leads to summarized rate constants [k_g ; see Eq. (3)] forming bell-shaped curves as a function of crystallization temperature. By relating the bell-shaped curves shown in Fig. 3 to the PPP/OOO ratios, a rationale is given for the difference in the progression and the individual curve maximum ($k_g \text{ max}$) of PO from different geographic origins.

3.3. Effect of added PPP fractions on the global rate constants k_g

As discussed in section 3.2.2., factors other than PPP/OOO ratios seem to influence crystallization behavior of POs. Thus, the PPP/OOO ratio of one PO was varied by adding different amounts of PS, which is a PPP-rich fraction, to investigate its effects on the global rate constants k_g . Accordingly, Ecuadorian PO, which showed the slowest crystallization performance, was selectively enriched with PS to obtain fats with higher PPP contents and PPP/OOO ratios (see Table 1). The PS used was an organic commercial PS containing 20.70 (± 0.25)% PPP. The other TGs of PS were also identified (data not shown), and corresponded well with the literature (Brapison-Danthine & Gibon, 2007). The global rate constants k_g , as a function of temperature for the oils with different PPP/OOO ratios are shown in Fig. 4.

The global rate constants (k_g) of the enriched Ecuadorian PO increased with the addition of PPP, with the maximum rate constant $k_g \text{ max}$ shifted towards lower degrees of supercooling. The defined change in the PPP/OOO ratios by PS addition demonstrates an improvement of the crystallization properties, as evidenced by the application of the extended Avrami model comparing k_g values of the PO blends.

This observation is supported by other studies. For instance, Okawachi and Sagi (1985) added small amounts of PPP into POP rich systems and found that PPP acts as a seeding agent for faster fat solidification. This effect was corroborated and further explained by the studies of Vereecken et al. (2009), who found that PPP forms mixed crystals with POP, thereby leading to better seeding of crystallization and increased crystallization rates. Hence, when crystallizing PO together with added PS, POP is likely to more readily crystallize under the influence of enhanced levels of PPP (Okawachi & Sagi, 1985; Vereecken et al., 2009). Di- or tri-unsaturated TGs are supposed to remain in liquid

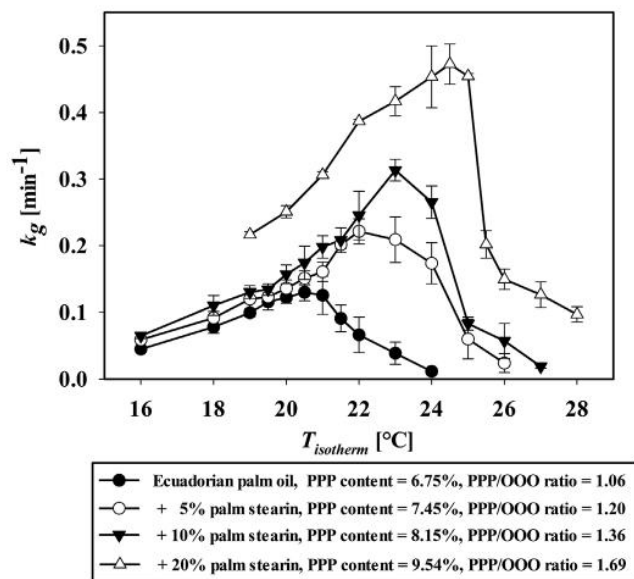


Fig. 4. Global rate constants k_g of Ecuadorian palm oil and its blends with palm stearin. Rate constants k_g given as a function of $T_{isotherm}$, tripalmitin (PPP) content and tripalmitin/triolein (PPP/OOO) ratio. Tolerance bands ($\alpha = 0.05$) used as error bars from triplicate measures.

form at the applied $T_{isotherm}$ (Braipson-Danthine & Gibon, 2007). Accordingly, the extent of the increase in k_g may not only be caused by the enhanced nucleation due to increased PPP amounts, but also to the higher co-crystallization of POP, a bulk component of every PO.

By adding hard fats at levels of 1–5%, Marangoni de Oliveira et al. (2015a, 2015b) observed drastic changes in the crystallization process, with lower $t_{induction}$ of crystallization and enhanced rate constants with increasing addition of hard fats. According to these authors, PPP also promotes crystal growth, allowing more material to accumulate in the same isothermal range by acting as preferential nuclei in the crystal lattice ordering process. Thus, a higher PPP content not only fosters POP to co-crystallize more readily (Okawachi & Sagi, 1985; Vereecken et al., 2009), but also generates more nuclei to form more “junction points” for the build-up of the crystal lattice, which could ultimately result in an enhanced stability of the fat crystal network.

The individual crystallization behavior of the POs of different geographic origins, together with the PPP-enriched PO blends, can be very well compared when relating their maximum rate constants $k_g \max$ with the corresponding PPP/OOO ratios. Fig. 5 displays the $k_g \max$ for POs of all geographic origins and the PO blends, as a function of the PPP/OOO ratio.

The regression model well describes the effect of PPP/OOO ratio on $k_g \max$, with $R^2 = 0.92$ ($P = 0.0025$). The Pearson correlation coefficient ($r = 0.96$) is strongly positive ($P = 0.0025$). Therefore, higher PPP/OOO ratios in PO and blends thereof with PS, correspond to higher $k_g \max$ values. Additionally, the regression squares and Pearson's correlation coefficient were lower ($R^2 = 0.88$, $r = 0.94$, both $P = 0.0060$) when relating $k_g \max$ as a function of PPP contents compared to PPP/OOO ratios.

Hence, relating PPP/OOO ratios to the individual crystallization behavior of the POs offers a better estimate of the overall crystallization properties rather than relating it solely to PPP content. This behavior is especially highlighted when altering the PPP/OOO ratio by addition of PPP rich fractions. Deviations in crystallization profiles of POs with closely similar PPP/OOO ratios can be explained by differences in their DG contents.

By applying extensions to the Avrami model firstly proposed by Narine et al. (2006) to our DSC crystallization curves, we were able to further refine Avrami (1939, 1940) original equation applied to

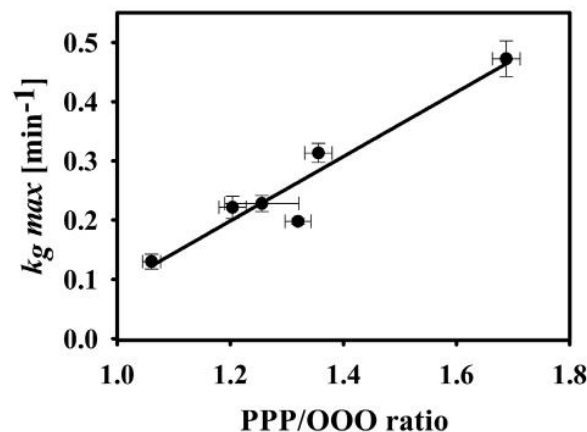


Fig. 5. Maximum rate constants, $k_g \max$, as a function of the tripalmitin-to-triolein (PPP/OOO) ratios in palm oils of different geographic origin and blends of Ecuadorian palm oil with palm stearin. Linear line represents the regression squares with $R^2 = 0.92$. Values with tolerance bands ($\alpha = 0.05$) from triplicate measurements.

isothermal fat crystallization. With the extension to the Avrami model presented in this study, global rate constants could be generated as a sum parameter for the different kinetic segments. These global rate constants (k_g) present a bell-shaped curve when plotted as a function of temperature. The progression of the global rate constants (k_g) and peak maximum $k_g \max$, correlated with the molecular composition of the POs, namely the PPP/OOO ratio (Figs. 3–5, collectively). Hence, with the extension to the Avrami model provided by this study, the original Avrami model was extended, enhancing its validity for crystallization studies and its practical applicability in the food industry alike.

4. Conclusion

Our work successfully applied and further refined the Avrami model for its application to isothermal fat crystallization. Extensions to the original Avrami model applied to three different origins of PO, highlight that the crystallization of fats proceeds in different kinetic steps or segments. Each of these kinetic steps in the Avrami plot, appear as separate segments with their distinct mode of crystal growth (Avrami exponent n) and rate constant k_i . The rate constants (k_i) of each segment were summarized to give a global rate constant k_g , for each isothermal crystallization reaction. This approach allowed for comparability of the rate constants from other isotherms, as well as POs of various origins and their blends with PS.

Plotting k_g as a function of temperature showed that the crystallization rates of PO follow bell-shaped curves, typically described for overall crystallization processes. The peak maximum (maximum global rate constant $k_g \max$) and the progression of these bell-shaped curves are highly related to the molecular composition of PO, by its PPP/OOO ratio. Thus, Ecuadorian PO, displaying the slowest crystallization, was selectively enriched with additions of a PPP-rich fraction (palm stearin) to increase its PPP/OOO ratio. The higher the PPP/OOO ratio in PO, the more drastic the changes in the progression of the curves and the maximum rate constants, $k_g \max$. Hence, crystallization properties of PO can be significantly improved by minor additions of PPP rich fractions. Therefore, with the extension to the Avrami model proposed in this study, the original Avrami model can be adjusted to better describe isothermal crystallization of fats with both, scientific and practical implications.

Funding

This work was financed by Rapunzel Naturkost GmbH, Legau, Germany, www.rapunzel.de.

Acknowledgments

We would like to thank the former company supervisor of Stephen-Sven Hubbes, Steffen Rapp, Head of the Quality Department of Rapunzel Naturkost GmbH, for launching this project. We also want to thank Rapunzel Naturkost GmbH for providing all the resources needed to conduct these studies and Thorsten Tybussek and Isabell Rothkopf from the Fraunhofer IVV for HPLC analysis of the triglycerides and their scientific support with special thanks to Gottfried Ziegler for his additional support in this project.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2018.03.022>.

References

- Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change I: General theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7, 1103–1112.
- Avrami, M. (1940). Kinetics of phase change II: Transformation time relations for random distribution of nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, 8, 212–224.
- Basso, R. C., Ribeiro, A. P. B., Masuchi, M. H., Gioielli, L. A., Gonçalves, L. A. G., Oliveira dos Santos, A., et al. (2010). Tripalmitin and monoacylglycerols as modifiers in the crystallisation of palm oil. *Food Chemistry*, 122, 1185–1192.
- Boistelle, R. (1988). Fundamentals of nucleation and crystal growth. In N. Garti, & K. Sato (Eds.). *Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids* (pp. 189–226). New York: Marcel Dekker.
- Braipson-Danthine, S., & Gibon, V. (2007). Comparative analysis of triacylglycerol composition, melting properties and polymorphic behavior of palm oil and fractions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109, 359–372.
- Chen, C. W., Lai, O. M., Ghazzali, H. M., & Chong, C. L. (2002). Isothermal crystallization kinetics of refined palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79, 403–410.
- Dewettinck, K., Foubert, I., Basiura, M., & Goderis, B. (2004). Phase behavior of cocoa butter in a two-step isothermal crystallization. *Crystal Growth & Design*, 4, 1295–1302.
- Dibildox-Alvarado, E., & Toro-Vazquez, J. F. (1998). Evaluation of tripalmitin crystallization in sesame oil through a modified Avrami equation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75, 73–76.
- Foubert, I., Dewettinck, K., & Vanrolleghem, P. A. (2003). Modelling of the crystallization kinetics of fats. *Trends in Food Science & Technology*, 14, 79–92.
- Jacobsberg, B., & Ho, O. C. (1976). Studies in palm oil crystallization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 53, 609–617.
- Kawamura, K. (1979). The DSC thermal analysis of crystallization behavior in palm oil I. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 56, 753–758.
- Kawamura, K. (1980). The DSC thermal analysis of crystallization behavior in palm oil II. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 57, 48–52.
- Khanna, Y. P., & Taylor, T. J. (1988). Comments and recommendations on the use of the Avrami equation for physico-chemical kinetics. *Polymer Engineering & Science*, 28, 1042–1045.
- Mandelkern, L., Quinn, F. A., Jr., & Flory, P. J. (1954). Crystallization kinetics in high polymers. I. bulk polymers. *Journal of Applied Physics*, 25, 830–839.
- Marangoni, A. G. (1998). On the use and misuse of the Avrami equation in characterization of the kinetics of fat crystallization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75, 1465–1467.
- Marangoni, A. G. (2005). In A. G. Marangoni (Ed.). *Fat crystal networks* (pp. 21–82). Boca Raton: CRC Press.
- Marangoni, A. G., & McGauley, S. E. (2003). Relationship between crystallization behavior and structure in cocoa butter. *Crystal Growth & Design*, 3, 95–108.
- Marangoni de Oliveira, G., Ribeiro, A. P. B., & Kieckbusch, T. G. (2015a). Hard fats improve technological properties of palm oil for applications in fat-based products. *LWT-Food Science and Technology*, 63, 1155–1162.
- Marangoni de Oliveira, G., Ribeiro, A. P. B., Oliveira dos Santos, A., Cardoso, L. P., & Kieckbusch, T. G. (2015b). Hard fats as additives in palm oil and its relationships to crystallization process and polymorphism. *LWT-Food Science and Technology*, 63, 1163–1170.
- Marangoni, A. G., & Wesdorp, L. H. (2013). Nucleation and crystalline growth kinetics. In A. G. Marangoni, & L. H. Wesdorp (Eds.). *Structure and properties of fat crystal networks* (pp. 27–99). Boca Raton: CRC Press.
- Mazzanti, G., Marangoni, A. G., & Idziak, S. H. J. (2005). Modelling phase transitions during the crystallization of a multicomponent fat under shear. *Physical Review E*, 71, 041607–1–12.
- Mondal, K., & Murty, B. S. (2006). Prediction of maximum homogeneous nucleation temperature for crystallization of metallic glasses. *Journal of Non-crystalline Solids*, 352, 5257–5264.
- Narine, S. S., Humphrey, K. L., & Bouzidi, L. (2006). Modification of the Avrami model for application to the kinetics of the melt crystallization of lipids. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83, 913–921.
- Norriah, A. R., Chong, C. L., Cheow, C. S., & Zaliha, O. (2012). Crystallisation kinetics of palm stearin, palm kernel olein and their blends. *LWT-Food Science and Technology*, 46, 571–573.
- Okawachi, T., & Sagi, N. (1985). Confectionery fats from palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 62, 421–425.
- Omar, Z., Hishamuddin, E., Sahri, M. M., Fauzi, S. H. M., Dian, N. L. H. M., Ramil, M. R., et al. (2015). Palm oil crystallization: A review. *Journal of Oil Palm Research*, 27, 97–106.
- Padar, S., Jeelani, S. A. K., & Windhab, E. (2008). Crystallization kinetics of cocoa fat systems: Experiments and modeling. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85, 1115–1126.
- Rothkopf, I., & Danzl, W. (2015). Changes in chocolate crystallization are influenced by type and amount of introduced filling lipids. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117, 1714–1721.
- Sangwal, K., & Sato, K. (2012). Nucleation and crystallization kinetics in fat. In A. G. Marangoni (Ed.). *Structure-function analysis of edible fats* (pp. 25–78). Urbana: AOCS Press.
- Sharples, A. (1966). Overall kinetics of crystallization. In A. Sharples (Ed.). *Introduction to polymer crystallization* (pp. 44–59). London: Edward Arnold Ltd.
- Smith, K. W., Bhaggan, K., Talbot, G., & van Malssen, K. F. (2011). Crystallization of Fats: Influence of minor components and additives. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88, 1085–1011.
- Toro-Vazquez, J. F., Briceno-Montelongo, M., Dibildox-Alvarado, E., Charo-Alonso, M., & Reyez-Hernandez, J. (2000). Crystallization kinetics of palm stearin in blends with sesame seed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77, 297–310.
- Toro-Vazquez, J. F., & Dibildox-Alvarado, E. (1997). Parameters that determine Tripalmitin crystallization in sesame oil. *Journal of Food Lipids*, 4, 269–282.
- Toro-Vazquez, J. F., Dibildox-Alvarado, E., Herrera-Coronado, V., & Charo-Alonso, M. A. (2001). Triacylglyceride crystallization in vegetable Oils: Application of models, measurements and limitations. In N. Widlak, R. Hartel, & S. Narine (Eds.). *Crystallization and solidification properties of lipids*. Urbana: AOCS Press.
- Vereecken, J., Foubert, I., Smith, K. W., & Dewettinck, K. (2009). Effect of SatSatSat and SatOSat on crystallization of model fat blends. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111, 243–258.
- West, R., & Rousseau, D. (2016). Crystallization and rheology of palm oil in the presence of sugar. *Food Research International*, 85, 224–234.
- Ziegler, G. (1990). DSC thermal analysis and kinetics of cocoa butter crystallization. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 92, 481–485.
- Ziegler, G. (1995). *Die Kristallisation fetthaltiger Massen an Beispielen aus der Schokoladentechnologie* Professorial Dissertation. TU München.

2.2. Crystallization Kinetics and Mechanical Properties of Nougat Creme Model Fats – Food Biophysics

Durch segmentweise Anwendung des Avrami-Modells für die isotherme Kristallisation von Palmöl war es nun möglich, kinetische Parameter mit mechanischen Eigenschaften aus oszillationsrheometrischen Messungen zu koppeln. Ziel war es daher, ein vertieftes Verständnis über das Zusammenwirken kristallisationskinetischer Parameter mit daraus resultierenden elastischen Eigenschaften des Fettkristallnetzwerks zu erhalten. Hierzu wurden *i.)* Palmöle dreier unterschiedlicher Herkünfte mit unterschiedlichen Kristallisationseigenschaften *ii.)* Mischungen von ghanaischem Palmöl mit steigenden Anteilen von Haselnussöl und *iii.)* Mischungen von ecuadorianischem Palmöl mit Palmstearin als Tripalmitin (PPP)-reicher Fraktion untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass der Aufbau der Fettkristallnetzwerke von *i-iii.)* mit dem *weak link regime* beschrieben werden kann. Wir konnten beobachten, dass je höher die maximalen Geschwindigkeitskonstanten $k_g \max$ sind, desto höher sind die elastischen Eigenschaften der jeweiligen Fettkristallnetzwerke. Bei steigendem Anteil von Haselnussöl sinken die Geschwindigkeitskonstanten erwartungsgemäß moderat, je mehr Haselnussöl zu Palmöl hinzugefügt wird. Die elastischen Eigenschaften nehmen jedoch auf exponentielle Weise ab ($R^2 = 0,994$). Anders hingegen bei Anreicherung einer PPP-reichen Fraktion in Palmöl: Die Geschwindigkeitskonstanten nahmen deutlich zu, die strukturellen Eigenschaften wurden jedoch nur moderat größer und folgten einer linearen Beziehung ($R^2 = 0,94$). Aufgetragen in $\log-G$ - $\log-\Phi$ -Plots folgten daraus zwei lineare Bereiche mechanischen Verhaltens, die unterschiedlichen fraktalen Wachstumsdimensionen der jeweiligen Fettkristallnetzwerke zugrunde liegen.

Haselnussöl zeigte stark verdünnende Eigenschaften auf große, kristallisierbare Anteile von Palmöl, insbesondere auf POP. Dadurch reduziert Haselnussöl die Konnektivität des Fettkristallnetzwerkes, führt zu größeren Poren bzw. interstitiellen Räumen und schwächeren Verbindungen zwischen den einzelnen Fettkristallaggregaten. In der Summe bewirkt dies einen exponentiellen Verlust elastischer Eigenschaften, je höher der Haselnussölanteil ist. Umgekehrt zeigte sich, dass schon durch geringfügig höhere Anteile an PPP in der Mischung von Haselnussöl und Palmöl die strukturellen Eigenschaften deutlich verbessert werden können. Ferner zeigte auch der Avrami-Exponent n , der die Dimension des Kristallwachstums repräsentiert, eine starke Korrelation mit den mechanischen Eigenschaften. Je kleiner n , desto geringer ausgeprägt waren die späteren Materialeigenschaften für die Mischungen von Palmöl mit Haselnussöl.

Beiträge

Der Erstautor hat das Studiendesign erstellt, die Versuche durchgeführt, Daten interpretiert, statistische Analysen durchgeführt sowie den Artikel verfasst und überarbeitet. Die Co-Autoren überarbeiteten das Konzept der Arbeit kritisch und unterstützten die Auswertung und Interpretation der Daten.



Crystallization Kinetics and Mechanical Properties of Nougat Creme Model Fats

Stephen-Sven Hubbes¹ · André Braun² · Petra Foerst³

Received: 5 December 2018 / Accepted: 8 July 2019 / Published online: 15 July 2019
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

Abstract

Fat crystal networks result from a crystallization process, forming interlinked crystal aggregates of viscoelastic character. Palm oil-based fat crystal networks, such as chocolate and nougat spreads, often show liquid oil separation during storage because the fat crystal network is too weak to retain the liquid oils trapped within its structure. To explore the relationship between crystallization kinetics and subsequent mechanical properties, i) palm oil from three different geographical origins and with diverging crystallization properties, ii) mixtures of Ghanaian palm oil with gradually increasing additions of hazelnut oil, and iii) blends of Ecuadorian palm oil with palm stearin as a tripalmitin (PPP)-rich fraction were investigated. Kinetic parameters were acquired from an extended Avrami model by isothermal differential scanning calorimetry measurements, and the results combined with the elastic properties measured by oscillation rheology since studying crystallization kinetics alone insufficiently informs about the mechanical/structural properties needed to overcome liquid oil separation. Rate constants of all investigated fats followed bell-shaped curves, with curve progression strongly dependent on the lipid composition. Ameliorating crystallization properties entailed enhanced elastic properties. The higher the maximum rate constants, the higher the elastic modulus and the gel rigidity of the respective fats. However, two different linear regions of elastic modulus versus PPP or solid fat content resulted, depending on whether palm oil was diluted with hazelnut oil or blended with a PPP-rich fraction. Hazelnut oil strongly diluted crystallizable portions of the structuring fat, thereby decreasing the mechanical properties in a power-law fashion, because the fat crystal network became less connected between fat crystal aggregates.

Keywords Viscoelastic properties · Palm oil · Hazelnut oil · Crystallization kinetics · Avrami model · Oscillation rheology

Introduction

For the design of chocolate spreads and nut creams, good spreadability and a tender mouthfeel are key elements to meet consumer demands. To achieve this highly desirable semisolid texture, palm oil is often used. However, the use of palm oil may cause “oiling off” (liquid oil separation at

the surface), due to its rather slow crystallization properties and tendency to produce soft fat crystal networks. This tendency is exacerbated by the addition of other liquid oils when producing nougat spreads, because of the proportion of liquid oil coming from, for example, nuts. All these characteristics can be attributed to the mechanical properties of the fat crystal network, which is a result of the previous crystallization process. Thus, influencing the crystallization properties of fat crystal networks with an understanding of the effect on the macroscopic properties is highly related to both shelf stability and sensory perception. For the food industry, this is of great interest, especially regarding palm oil-based products, such as nougat spreads, nut creams, and fillings. Additionally, this knowledge is of particular relevance to the organic food sector, as hydrogenation or inter-esterification of fats for modification of their plastic properties is not allowed by most organic food laws.

✉ Petra Foerst
petra.foerst@tum.de

¹ Rapunzel Naturkost GmbH, Rapunzelstr. 1, 87764 Legau, Germany

² Anton Paar Germany GmbH, Hellmuth-Hirth-Str. 6,
73760 Ostfildern-Schamhausen, Germany

³ Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik, Department of Food and Life Sciences, Technical University of Munich (TUM), Freising, Germany

A widely used method [1–5] to describe the crystallization kinetics and the dimensions of crystal build-up is the Avrami model (Eq. 1) [6]:

$$\Theta(t) = \frac{F(t)}{F(\infty)} = 1 - e^{-(kt^n)} \quad (1)$$

Where $\Theta(t)$ is the relative amount of crystallized fat at time t , $F(t)$ the absolute amount of crystallized fat at time t , and $F(\infty)$ the amount of crystallized fat at the very end of crystallization. The rate constant k comprises both the nucleation and growth rates and n is the Avrami exponent, which displays the dimension of crystal growth.

The original Avrami model was modified by Narine et al. [4], who provided a set of postulations regarding “crystallizing lipids and their nonadherence to the Avrami model,” showing this nonadherence via distinct disruptions in the progression of the straight Avrami line in their Avrami plots. The authors solved this problem of nonadherence with one single and straight Avrami line, by regarding the crystallization of a lipid network as successional crystallization events, applying the Avrami model to each event separately. This extension to the original Avrami model has been corroborated and further explained by Hubbes, Danzl, and Foerst [7].

During the crystallization process of fats, crystals evolve, which then aggregate into flocs, forming a three-dimensional network of fractal structure, a colloidal gel. Shih et al. [8] derived a scaling theory for flocculated colloidal gels, which are very similar to fat crystal networks [9]. This scaling theory describes two different rheological regimes: i) the strong link regime at low solids volume fractions and ii) the weak link regime at high solids volume fractions. In the weak link regime, the stress at the limit of linearity, τ_0 (Pa), increases with increasing solids volume fraction Φ ($= \text{SFC}/100$ where SFC is the solid fat content), expressed in the following relation (Eq. 2) [8, 10]:

$$G' \sim \Phi^{1/(d-D)} \sim \tau_0 \quad (2)$$

Where D is the fractal dimension of the colloidal flocs arranged in d , the Euclidean dimension, with $d = 3$. The fractal dimension, D , is used to quantify the microstructure of the fat crystal networks [10–12]. Fat crystal networks have been proposed to be mostly in the weak link regime at $\text{SFC} > 10\%$ [13–15].

Though the Avrami model is solely a kinetic model, not giving a direct conclusion on the final structure of the fat crystal network, the pathway by which a fat crystallizes and forms a unique three-dimensional network is related to its resultant mechanical properties [14, 16–18]. Rheologically, the stress at the limit of linearity τ_0 , is the point, above which, interfloc links between the fat crystal aggregates, first begin to

break. Consequently, τ_0 can be seen as an indicator of the resilience of the fat crystal network, not only against applied force but also against “oiling off”: when the network breaks, it loses its capacity to retain the liquid oils trapped within its network.

Despite the works mentioned above that indicate a general relationship between crystallization and mechanical properties [14, 16–18], this process is still not fully understood. Despite newer works [19–21] showing that the mechanical properties of fats diluted with liquid oil are generally linked with the crystallization kinetics, deeper investigations into the crystallization properties and their effect on subsequent structural properties, especially for nougat cremes, is left open to further exploration. Even though hardness (G') of palm oil-based fats and the fractal dimension of cocoa butter could be related to the Avrami exponent [16, 17], rate constants (k) and their influence on the resulting mechanical properties, including the stress at the limit of linearity associated with “oiling off”, were scarcely analyzed.

Our study resumes these investigations, by combining the Avrami model in its extended version [4, 7] with oscillation rheology experiments, to determine how rate constants (k) and Avrami exponents (n) coincide with the solids volume fraction (Φ), the elastic modulus (G'), the stress at the limit of linearity (τ_0), and the gel rigidity (m). For this purpose, three distinct origins of palm oil, exhibiting differences in their crystallization behavior, due to variations in their lipid composition, were the basis to modify the crystallization properties further. Thus, i) a palm oil with slow crystallization properties was enriched with palm stearin as a tripalmitin (PPP)-rich fraction, and ii) a palm oil with fast crystallization properties was diluted with hazelnut oil, to explore the physical effects of fat types commonly used in the confectionery sector on crystallization kinetics and mechanical properties of the fat crystal network. Hence, this study investigates how either crystallization promoters via PPP or liquid oil coming from hazelnuts modifies the mechanical response of a fat crystal network and how previous crystallization kinetics, the solid fat content via Φ , and the subsequent mechanical properties are interrelated.

From a practical perspective, more understanding is generated on how hazelnut oil affects the structural and kinetic properties of nougat cremes, and how crystallization and elastic properties of the underlying fat crystal network could be improved to generate nougat cremes with optimum properties to meet consumer demands.

Materials and Methods

Experimental conditions were chosen to study the background of network formation during production of nougat cremes. Therefore, isothermal crystallization studies have been conducted with temperatures at which phase transitions from

liquid to solid occur. Oscillation rheometry was utilized to investigate the nature of such fat crystal networks in a post-crystallization state. To better correlate results from the crystallization studies with the structural properties measured by oscillation rheometry, the investigations were complemented by SFC measurements. Table 1 shows the test setup, with the different oil blends and the chosen parameters for oscillation rheology and crystallization studies.

Materials

Three different origins (Ghana, Colombia, and Ecuador) of refined, bleached, and deodorized palm oil; the hard fraction of a single-fractionated palm oil (trade name “palm stearin”); and hazelnut oil obtained from roasted, ground hazelnuts (all ingredients with organic status, based on EU Regulation 834/2007) were provided by Rapunzel Naturkost GmbH (Legau, Germany).

As Ecuadorian palm oil had the lowest PPP content, it was selectively enriched with palm stearin, to investigate the influence on the crystallization kinetics and mechanical properties. Palm oil from Ghana, which showed the fastest crystallization among the investigated origins, was diluted with hazelnut oil in 10% (w/w) increments. Differential scanning calorimetry (DSC) studies were conducted for mixtures with 20, 40, 50, and 60% hazelnut oil mixed with Ghanaian palm oil. Table 1 shows the test setup.

Hazelnut Oil Extraction

Freshly roasted and ground hazelnuts were left undisturbed, to allow the nut particles to sediment. The oil layer that formed at the surface of the hazelnut paste was decanted, centrifuged (Allegra X-15, Beckman Coulter, Inc., Brea, CA, USA) at 4750 rpm for 180 min and then decanted again, to obtain a blank oil, free from any residual nut particles.

Table 1 The experimental setup and the different fat samples (with their respective Tripalmitin content) used for oscillation rheology and the isothermal DSC studies for the investigation of structural properties and crystallization kinetics

| Fat samples | | Oscillation Rheology | | | DSC studies used for the Avrami model | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------------------------------|----------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----|----|------|------|------|------|------|------|----|----|----|----|----|
| | | Tripalmitin content [%] | stress sweeps [Pa]; f = 1 Hz | Applied normal force, F [N] | frequency sweeps [Hz] | Isothermal crystallization temperature T _{isotherm} [°C] | | | | | | | | | | | | | |
| Geographical origins of palm oil | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | Ecuador, 100% | 6.75 (± 0.13) | 1–12000 | 10 | 0.1–100 | 16 | 18 | 19 | 19.5 | 20 | 20.5 | 21 | 21.5 | 22 | 23 | 24 | | | |
| B | Ghana, 100% | 7.17 (± 0.36) | 1–12000 | 10 | 0.1–100 | 16 | 18 | 19 | 19.5 | 20 | 20.5 | 21 | 21.5 | 22 | 23 | 24 | | | |
| C | Colombia, 100% | 7.98 (± 0.23) | 1–12000 | 10 | 0.1–100 | 16 | 18 | 19 | 19.5 | 20 | 20.5 | 21 | 21.5 | 22 | 23 | 24 | | | |
| Blends of Ecuadorian palm oil with palm stearin (PS) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A-1 | 95% + 5% PS | 7.45 (± 0.13) | 1–15000 | 10 | 0.1–100 | 16 | 18 | 19 | 19.5 | 20 | 20.5 | 21 | 21.5 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | |
| A-2 | 90% + 10% PS | 8.15 (± 0.14) | 1–15000 | 10 | 0.1–100 | 16 | 18 | 19 | 19.5 | 20 | 20.5 | 21 | 21.5 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 |
| A-3 | 80% + 20% PS | 9.54 (± 0.15) | 1–15000 | 10 | 0.1–100 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 24.5 | 25 | 25.5 | 26 | 27 | 28 | | |
| Blends of Ghanaian palm oil with hazelnut oil (HO) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| B-1 | 90% + 10% HO | 6.45 (± 0.29) | 1–12000 | 10 | 0.1–100 | | | | | | | | | | | | | | |
| B-2 | 80% + 20% HO | 5.73 (± 0.25) | 1–6000 | 10 | 0.1–100 | 16 | 17 | 18 | 19 | 19.5 | 20 | 20.5 | 21 | 22 | | | | | |
| B-3 | 70% + 30% HO | 5.02 (± 0.22) | 1–3000 | 1 | 0.1–100 | | | | | | | | | | | | | | |
| B-4 | 60% + 40% HO | 4.30 (± 0.19) | 0.1–1000 | 1 | 0.05–50 | 12 | 14 | 16 | 16.5 | 17 | 17.5 | 18 | 19 | 20 | | | | | |
| B-5 | 50% + 50% HO | 3.58 (± 0.16) | 0.01–1000 | 0.2 | 0.02–20 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | | | | | | |
| B-6 | 40% + 60% HO | 2.87 (± 0.13) | 0.01–1000 | 0.2 | 0.02–20 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | | | | | |

All the origins of palm oil and all the blends have been studied with triplicate measures for the DSC studies and quintuplicate measures for the rheological studies. Values in parenthesis represent confidence intervals (α = 0.05) for the different origins of palm oil and calculated measurement failure for the blends

Preparation of Samples

For the respective blends, palm oil, palm stearin, and hazelnut oil were heated to 80 °C and thoroughly mixed after weighing the respective amounts, according to Table 1. Once prepared, the bulk samples were stored frozen (−18 °C).

Methods

Crystallization Kinetics

For the kinetic data, isothermal crystallization measurements were performed on a Netzsch Maia F3 200 DSC (Selb, Germany) device. Samples of the molten (60 °C) blends (10–20 mg) were placed in aluminum pans, which were hermetically sealed and inserted into the DSC, along with an empty aluminum pan as a reference. Samples were heated to 60 °C (10 °C/min) for 8 min to erase all crystal memory and then rapidly cooled (20 °C/min) to the isothermal condition, which was held for 60 min, to obtain the crystallization curves. For the extended Avrami model, the data from the DSC crystallization curves were integrated and applied in the Avrami plot, by logarithmic function based on Eq. (1). The original Avrami equation (Eq. 1) was applied to each mode of crystallization in the following way (Eq. 3):

$$\frac{F_i(t)}{F_i(\infty)} = 1 - e^{-[k_i(t-\tau_i)]^n}, \text{ for } t > \tau_i \quad (3)$$

Where each crystallization mode i is characterized by a single absolute crystallinity $F_i(t)$ at time t , and τ_i , the incubation time after each mode would begin. $F_i(\infty)$ is the total crystallinity for the i th event, finally resulting in Eq. (4):

$$F(t) = \sum_{i=1}^N F_i(t) \quad (4)$$

When the i crystallization growth modes are summed; thus, every growth mode shows its associated rate constant k and dimension of crystal growth n , as originally presented by Narine et al. [4]. A detailed description of this procedure and how to employ crystallization curves to the extended Avrami model is provided in the literature [7].

The rate constants of each different growth mode (Eq. 3) were summed by applying the above procedure, forming the global rate constant k_g , and characterizing the overall crystallization rate, as shown in Eq. (5):

$$k_g = \sum_{i=1}^N k_i \quad (5)$$

Where k_g is the global rate constant, including nucleation and crystal growth of all the segments, and N is the total

number of segments or different growth modes, respectively. The global rate constant k_g gives the arithmetic mean, enabling the comparison of the overall crystallization properties of different fats under a variety of different isothermal conditions. This procedure was utilized for examining the crystallization kinetics of all the blends investigated in this study.

When viewing the isothermal DSC crystallization curves, their progression typically begins with an onset, followed by a maximum (crystallization peak) recorded by the DSC, with the DSC signal then decaying to baseline level. These characteristic steps in the curve progression of the crystallization process (onset, peak, and return to baseline level) were associated with different growth modes of fat crystals [7]. Since every growth mode had its distinct Avrami exponent, the exponent from the crystallization peak was chosen as the signal recorded in the DSC and, thus, the crystallization reaction was maximized at this stage. Furthermore, Avrami exponents at $k_g \text{ max}$ were taken as reference points to improve the correlation of crystal growth dimension with the resultant mechanical properties, and are further denoted as n , for comprehensibility reasons.

The thermodynamic driving force of the transition from liquid oil to solid fat is represented by the chemical potential difference $\Delta\mu_i$ between the i th crystallized triglyceride (TG) species in the solid state and the i th TG species in solution in the melt (see Eq. 6).

$$\Delta\mu_i = \Delta H_{m,i}(T_{m,i} - T) / T_{m,i} \quad (6)$$

Where $\Delta H_{m,i}$ is the melting enthalpy (J/mol) of the i th TG moiety from a neat state, $T_{m,i}$ is the melting temperature (K) of the i th TG moiety, and T is the temperature (K) of isothermal crystallization. Hence, $(T_{m,i} - T)$ represents the degree of supercooling of the i th TG moiety [1, 22]. Therefore, a lower crystallization temperature leads to a higher degree of supercooling.

DSC Heating Thermograms

DSC heating thermograms were acquired to record how different fat compositions affect the melting profiles of the investigated palm oils and their mixtures. Therefore, samples were heated at a rate of 5 K/min directly after isothermal crystallization had been terminated (see section 2.2.1). All DSC analyses were carried out in triplicate.

High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) of TGs

The diglycerides and TGs in the palm oils of different geographical origins, the palm stearin and the hazelnut oil were chromatographically separated on a Nucleosil 120–3 ET C18 column (250 × 4.0 mm; Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren, Germany) protected by a SecurityGuard™ C18 pre-column

(4 × 3.0 mm; Phenomenex, Inc., Aschaffenburg, Germany). Acetonitrile–ethyl acetate (50/50 v/v) served as the mobile phase, and a Sedex 85 evaporative light scattering detector (Sedere SA, Alfortville Cedex, France) was implemented. The different TGs were quantified by HPLC analysis using Chromeleon software (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) and cocoa butter as the standard. Values of PPP were determined for the palm oils of different geographic origins, palm stearin, and hazelnut oil. Values of PPP for the blends were then calculated, and, also, the measuring error. Samples were analyzed in triplicate.

Oscillation Rheology

Rheological measurements were performed using an MCR502 rheometer (Anton Paar, Ostfildern, Germany). Sandblasted parallel plates (PP-25) of 25 mm in diameter were used to avoid wall slippage of the samples. A Peltier P-PTD200/80/I element, together with a Peltier H-PTD200 hood, was used to prevent temperature gradients between the upper and lower plates and for maintaining a constant measurement temperature.

To prepare the samples, pellets of fat were produced by pouring molten palm oil into precooled Teflon molds of 25 mm in diameter and 2.2 mm thickness. An even distribution of the palm oil in the molds was ensured to avoid uneven surfaces resulting from contraction of the hardening fat upon its crystallization. The temperature protocol for crystallization and subsequent storage was similar to that used in the industrial production of chocolate spreads and nougat spreads, which involves (1) filling the molten dispersion into jars, (2) cooling them in a cooling tunnel, and (3) transferring them to the warehouse for further solidification. Accordingly, the filled molds were set to crystallize in a cooled (10 °C) and ventilated room for 20 min and were then transferred to a controlled atmosphere and held at 20 °C for 24 h for the equilibration of G' before the actual measurements. A measurement temperature of 20 °C was chosen, as this approximates the consumption temperature of nougat spreads by consumers.

In order to preserve its native structure when transferring the fat pellet into the rheometer gap, samples were frozen at −18 °C, for complete hardening. As fats further contract upon deep freezing, they could be gently pushed out of the molds into the rheometer gap. An adjustment time of 5 min was granted before preparing for measurements. A normal force (F_N) was set (see Table 1) and kept constant during measurements to avoid wall slip, whereas, a rather low F_N was used to avoid breakage of the samples with higher portions of hazelnut oil.

To define the linear viscoelastic region (LVR) of the palm oils and palm oil blends, stress sweeps were applied to all samples listed in Table 1, at a constant frequency of 1 Hz. The stress at the limit of linearity τ_0 was determined as the yield point, beginning with a 5% deviation from the LVR line. Frequency sweeps at a constant stress $<\tau_0$ were performed for

obtaining the gel rigidity, m . The utilized frequency was applied according to Table 1. Results from rheological measurements were the means of five runs.

As described by Mezger [23], the slope m of the function $G'(f)$ is known to be the progressively growing resistance of the network structure against faster movements, due to a certain degree of rigidity. As a result, m can be defined as an indicator of gel rigidity and thereby an indicator of spreadability.

SFC

To measure the SFC, low-resolution nuclear magnetic resonance (NMR) was performed using a Bruker Minispec MQ20 (Bruker BioSpin GmbH, Rheinstetten, Germany). First, the different palm oils and blends were molten under stirring at 65 °C and then cast into NMR test tubes up to a level of 4 cm. The NMR test tubes were put in precooled aluminum sample holders, set to crystallize in a refrigerator and then transferred to a temperature condition of 20 °C for 24 h, analogous to the fat pellets for oscillation rheology. Before analysis, the samples were placed in a tempered water bath for at least 30 min, to adjust to the respective measurement temperature and then transferred to the tempered NMR, for obtaining the SFC via the direct method [24]. Samples were measured in triplicate.

Statistical Methods

One-way analysis of variance was performed, followed by the Holm–Sidak post hoc test with a significance level of $\alpha = 0.05$ to compare τ_0 and G' , the different PPP contents, $k_g \max$, n , and Φ of the palm oils of different geographic origins and their blends. Linear regression was applied to describe the relationship between i) $k_g \max$ and the PPP content, ii) $\log G'$ with $\log \Phi$, and iii) the gel rigidity m and τ_0 with the PPP content of the samples. Pearson's correlation was used to demonstrate the strength of the interaction between crystal growth dimension n with the elastic modulus G' . Statistical analysis, including a normality test (Shapiro–Wilk) and a constant variance test, was performed using SigmaPlot version 12 (Systat Software, Inc., San Jose, CA, USA).

Results and Discussion

Lipid Profile of Palm Oils of Different Geographic Origins, Palm Stearin, and Hazelnut Oil

The dominant fatty acids present in the TGs of the investigated fats were palmitic acid (P; “Saturated (Sat)-type”), stearic acid (S; “Sat-type”), oleic acid (O; “Unsaturated (U)-type”), and linoleic acid (L; “U-type”). The dominant TGs of the respective fats were clustered together by their fatty acid type (e.g., U-U-U-type TG, Sat-U-U-type TG). The dominant fully

saturated TG was PPP, and triolein (OOO) was the dominant unsaturated TG of palm oil, palm stearin, and hazelnut oil, alike. These results are comprehensively shown in Table 2 and correspond well with the literature [25–27].

Crystallization Kinetics of Palm Oils of Different Geographic Origins and their Blends with Palm Stearin and Hazelnut Oil, Based on the Extended Avrami Model

Global rate constants, k_g , were formed according to Eq. (5) and plotted as a function of temperature (see Fig. 1) for the

palm oils of different geographic origins (Fig. 1b), the blends of Ghanaian palm oil with hazelnut oil (Fig. 1a), and the blends of Ecuadorian palm oil with palm stearin (Fig. 1c). The progression of k_g for all the blends followed a bell-shaped character, typically described for overall crystallization processes. Large differences in the peak values ($k_g \max$) and the course of the progression of the bell-shaped curves of k_g were observed for the different blends of palm oil and the mixtures of hazelnut oil.

It is generally known that palm oil is comprised of many different TGs, which can be separated into fractions, most commonly known as a lower melting “olein”

Table 2 Comparison of triglycerides and diglycerides from different origins of palm oil, palm stearin and hazelnut oil. Triglycerides clustered together in groups: “U”=unsaturated fatty acid chain; “Sat”=saturated fatty acid chain

| Fat composition | | Origin of palm oil | | | Palm stearin | Hazelnut oil |
|-----------------------|-----|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|
| | | Ecuador | Ghana | Colombia | | |
| Triglycerides (TG, %) | | | | | | |
| U-U-U-type TG | LLL | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 1.65 (± 0.06) |
| | LLO | 1.56 (± 0.12) | n.d. | n.d. | n.d. | 4.44 (± 0.05) |
| | LOO | 3.70 (± 0.06) | 3.26 (± 0.21) | 3.25 (± 0.05) | 1.19 (± 0.06) | 15.57 (± 0.09) |
| | OOO | 6.37 (± 0.05) | 5.71 (± 0.33) | 6.05 (± 0.09) | 3.14 (± 0.21) | 51.35 (± 0.17) |
| Sat-U-U-type TG | PLO | 11.11 (± 0.02) | 10.61 (± 0.57) | 10.78 (± 0.25) | 5.16 (± 0.14) | 4.32 (± 0.07) |
| | PLL | 4.03 (± 0.12) | 3.52 (± 0.19) | 3.28 (± 0.08) | n.d. | 1.31 (± 0.02) |
| | POO | 19.48 (± 0.11) | 18.87 (± 1.00) | 20.21 (± 0.62) | 15.67 (± 0.95) | 14.49 (± 0.1) |
| | SOO | 4.17 (± 0.04) | 3.89 (± 0.19) | 3.47 (± 0.10) | 1.84 (± 0.07) | 5.4 (± 0.04) |
| Sat-U-Sat-type TG | POP | 21.33 (± 0.08) | 22.29 (± 1.02) | 23.6 (± 0.71) | 28.81 (± 0.99) | 1.47 (± 0.14) |
| | PLP | 10.04 (± 0.03) | 9.74 (± 0.51) | 10.07 (± 0.26) | 5.85 (± 0.38) | n.d. |
| | POS | 7.06 (± 0.13) | 6.95 (± 0.25) | 6.35 (± 0.16) | 5.67 (± 0.39) | n.d. |
| | SOS | n.d. | n.d. | n.d. | 0.95 (± 0.08) | n.d. |
| Sat-Sat-Sat-type TG | PPP | 6.75 (± 0.11) | 7.17 (± 0.32) | 7.98 (± 0.20) | 20.7 (± 0.02) | n.d. |
| | PPS | 2.03 (± 0.16) | 2.04 (± 0.2) | 2.07 (± 0.13) | 4.17 (± 0.41) | n.d. |
| Diglycerides (%) | | 6.28 ^b (± 0.20) | 5.94 ^b (± 0.07) | 7.01 ^b (± 0.02) | 4.7 (± 0.11) | < 1.0 |
| U-U-U-type TG | | 11.59 ^b (± 0.23) | 8.97 ^{a,b} (± 0.54) | 9.30 ^{a,b} (± 0.14) | 4.33 (± 0.27) | 73.01 (± 0.37) |
| Sat-U-U-type TG | | 38.79 ^a (± 0.29) | 36.89 ^a (± 1.95) | 37.74 ^a (± 1.05) | 22.67 (± 1.16) | 25.52 (± 0.23) |
| Sat-U-Sat-type TG | | 38.43 ^a (± 0.26) | 38.98 ^a (± 1.78) | 40.65 ^a (± 1.13) | 41.28 (± 1.84) | 1.47 (± 0.14) |
| Sat-Sat-Sat-type TG | | 8.78 ^a (± 0.27) | 9.21 ^a (± 0.52) | 10.05 ^b (± 0.33) | 24.87 (± 0.43) | n.d. |

^a no statistically significant difference

^b statistically significant difference

Measured by HPLC analysis with standard deviation given in parenthesis from triplicate measurements

n.d. not detectable

and a higher melting “stearin.” The olein fraction corresponds to U-U-U-, Sat-U-U-, and Sat-U-Sat-type TGs. The stearin fraction consists mostly of Sat-U-Sat- and Sat-Sat-Sat-type TGs [7, 25, 26]. Coming from the right-hand side of the curves of k_g (see Fig. 1b), the supercooling is lower, as the temperature difference between the melt temperature and isothermal crystallization temperature ($T_{isotherm}$) is relatively small. Hence, the high melting fractions of the palm oils firstly crystallize from the melt because their chemical potential difference $\Delta\mu_{HM}$ (where HM denotes high melting; see Eq. 6) is higher compared with the lower melting fractions. Consequently, the higher isothermal region (right-hand side of the curve) is characterized by less nucleation, due to lower supercooling, which leads to reduced rate constants. When supercooling is increased, more of the lower melting TGs are crystallized, with more nuclei being generated, ultimately growing into crystals. This process accelerates the crystallization process to a certain maximum, $k_g \text{ max}$ [7]. If the degree of supercooling is further increased, faster crystallization would be expected, but the opposite occurs, as Fig. 1a–c shows. This behavior is a general observation for all the oil blends in this study. The decreasing global rate constants beyond $k_g \text{ max}$ (left-hand side of the curves) can be attributed to a growing diffusion barrier, as viscosity is increased by the lower melt temperature and by the abundance of crystallizing TGs competing for the same crystallization sites [7, 28, 29].

As the rate constant of the Avrami model is a composite constant, including both nucleation rate and crystal growth [1, 6, 30], an optimum between a high nucleation rate and a fast diffusion of molecules to the sites of crystallization must be present at the maximum rate constant, $k_g \text{ max}$. These effects on palm oil have already been extensively discussed [7] and are now also shown for palm oils diluted with hazelnut oil (Fig. 1a).

Palm Oils of Different Geographic Origins

Earlier work [7] reported that the different rate constants of the different origins of palm oil were primarily attributable to their PPP/OOO ratios. The Ecuadorian palm oil had the lowest PPP/OOO, rate constant k_g , and maximum rate constant $k_g \text{ max}$, among those of different geographic origins. No significant difference existed between the PPP/OOO ratios of the Colombian and Ghanaian palm oils, whereas, the Colombian palm oil had the significantly highest diglyceride levels (see Table 2). Diglycerides are known to influence nucleation and crystallization speed [31], thereby explaining the slightly decreased maximum rate constants of Colombian palm oil compared with Ghanaian palm oil.

Palm Oil Diluted with Hazelnut Oil

The dilution of palm oil with hazelnut oil is accompanied by a noticeable reduction in the quantity of tri- and di-saturated fats (Sat-Sat-Sat- and Sat-U-Sat-type TGs), notably PPP and POP (see Tables 1 and 2), the higher the addition of hazelnut oil. Therefore, an increase in the amount of TG, consisting especially of tri-unsaturated fatty acids (U-U-U-type TG), particularly OOO, occurs by gradually increasing the amount of hazelnut oil (see Table 2 for an indication). To exemplify, adding 20% hazelnut oil leads to a reduction of Sat-U-Sat-type TGs from 38.98 to 31.48%, accounting for 81% of the original value found in the Ghanaian palm oil.

When Ghanaian palm oil (Fat B) was diluted with hazelnut oil, $k_g \text{ max}$ was reduced in relation to the gradually increasing hazelnut oil addition. Additionally, with an increasing amount of hazelnut oil added, the profile of the bell-shaped curves of the rate constants flattened when compared with the undiluted Ghanaian palm oil, Fat B (see both in Fig. 1a). Some investigations [19–21] have shown the inhibiting influence of liquid oils on palm oil crystallization, attributing the inhibitory effect mainly to the abundance of unsaturated fatty acids, yet these authors did not further specify which fraction of crystallizing palm oil is most affected upon dilution with liquid oils.

As Fig. 2 shows in the blends, gradually replacing palm oil with increasing addition of hazelnut oil, leads to an overproportionate reduction in the melting enthalpy (ΔH_m) of the peak associated with the olein fraction. ΔH_m associated with the Sat-U-Sat-type TG decreases more drastically (from 22.23 to 12.53 J/g, which is 56% of the value of the undiluted Ghanaian palm oil) compared with the drop to 81% of the original value of Sat-U-Sat-type TG. The disproportionate drop in ΔH_m is exacerbated when more hazelnut oil is added, until the point where the peak associated with the olein fraction almost disappears (namely, upon a dilution with 60% hazelnut oil; see Fig. 2). In comparison, ΔH_m of the stearin peak decreases in a more proportional manner, commensurable to the hazelnut oil addition (data not shown; see Fig. 2 for an indication). Therefore, hazelnut oil preferentially solubilizes POP in the blends since the olein peak of the DSC curves is most affiliated with POP [7, 25, 26].

Lipids exhibit both melt and solution behaviors [32]. As the olein peak contributes the most to the overall melting enthalpy ΔH_m of palm oil (see Fig. 2), its overproportionate reduction induced by gradually increasing hazelnut oil addition would, therefore, significantly decrease the chemical potential difference $\Delta\mu$, (see Eq. 6) [1]. Consequently, to overcome the activation free energy for the formation of stable nuclei, supercooling must be increased (see Eq. 6). Moreover, by increasing supercooling, additional TGs may crystallize from the melt because their solubility in the hazelnut oil, acting as a

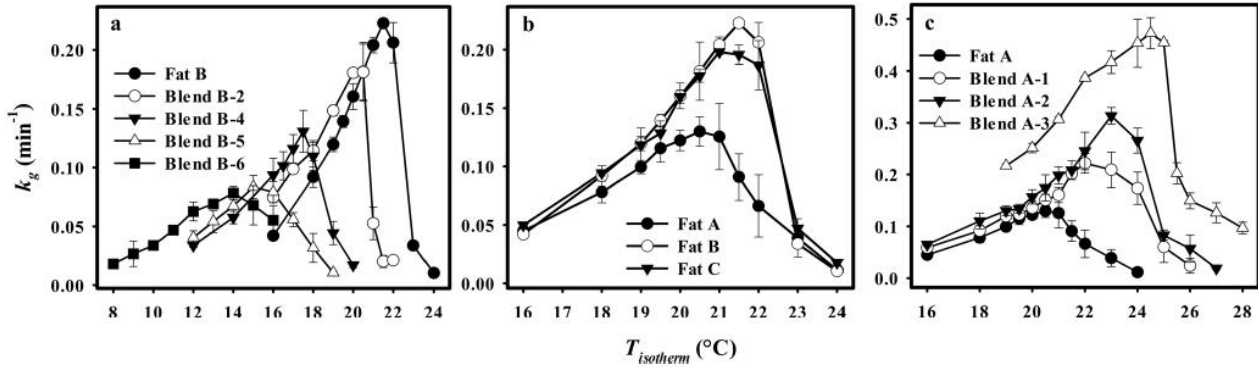


Fig. 1 a Rate constants k_g of Ghanaian palm oil (Fat B) and its dilutions with increasing amounts of hazelnut oil (HO) (B-2: 20% HO; B-4: 40% HO; B-5: 50% HO; B-6: 60% HO); b k_g of palm oils of three different geographical origins (Fat A: Ecuador; Fat B: Ghana; Fat C: Colombia),

and c k_g of Ecuadorian palm oil (Fat A) and its blends with increasing amount of palm stearin (PS) as a PPP-rich fraction (A-1: 5% PS; A-2: 10% PS; A-3: 20% PS). Graphs from (b) and (c) taken from [7]. Error bars represent the confidence intervals ($\alpha = 0.05$) from triplicate measures

solvent, has been decreased with lower temperatures [32]. This phenomenon is demonstrated by the shift in the bell-shaped course of k_g and their peak maxima, $k_g \max$, toward lower crystallization temperatures, the higher the amount of hazelnut oil replacing palm oil (see Fig. 1a).

An additional reason for the overproportionate decrease in ΔH_m is the reduction in the percentage of PPP by the increasing hazelnut oil addition (see Tables 1 and 2). PPP forms mixed crystals with POP, thereby leading to a better seeding of the crystallization process and increased crystallization rates [33–35]. Moreover, de Oliveira et al. [5] stated that PPP promotes crystal growth, as it allows more material to accumulate in the same isothermal range by acting as templates in the crystal lattice ordering process. Accordingly, having lower levels of PPP by replacing palm oil with hazelnut oil, less POP is co-crystallizing, further explaining the observed drop in ΔH_m (Fig. 2), also, reflected in a decreasing $k_g \max$ as a function of PPP, as in Fig. 3.

Palm Oil with Palm Stearin Added

As large fractions of TG in the palm oil diluted with hazelnut oil (blends of the B-series) remain solubilized during the crystallization triggered by increasing hazelnut oil contents, $k_g \max$ drops in accordance with the increase of hazelnut oil (see Fig. 3). When adding increasing amounts of a PPP-rich fraction to Ecuadorian palm oil showing slower crystallization properties (Fat A and blends of the A-series), the rate constants sharply increase with the addition of the PPP-rich fraction which is reflected in the observation of two different linear regions of maximum rate constants $k_g \max$, in Fig. 3.

The presence of two linear regions with different slopes is not surprising because increasing contents of PPP enhance the melting enthalpy ΔH_m , not only by having more PPP present in the melt but, also, due to an enhanced co-crystallization of TGs from the olein fraction, as could be seen in our DSC melting curves (data not shown). The observation is consistent

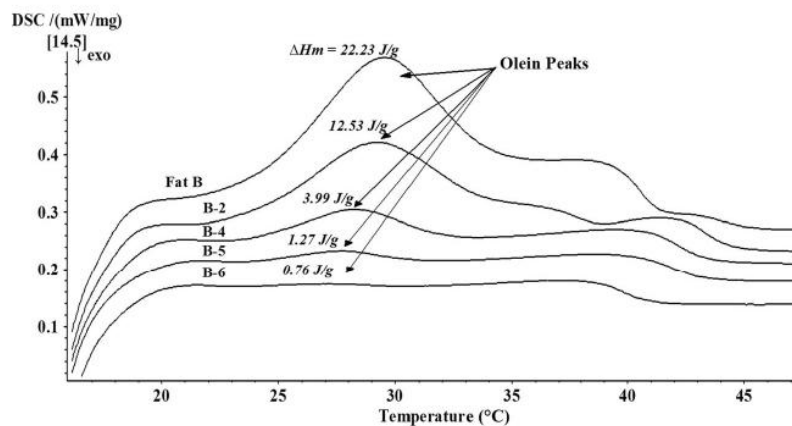


Fig. 2 Dilution effect of hazelnut oil (HO) on the olein fraction of Ghanaian palm oil (Fat B) is shown, in particular, in this exemplified presentation of the differential scanning calorimetry (DSC) heating thermograms. ΔH_m signifies the melting enthalpy (J/g) of olein peaks of the respective dilutions (from triplicate measures; no confidence intervals due

to clarity reasons). Fat B-2: 20% HO; B-4: 40% HO; B-5: 50% HO; B-6: 60% HO. All oils were pre-crystallized isothermally at 16 °C for 60 min and melted at 5 K/min, measured in triplicate, to obtain the DSC heating thermograms

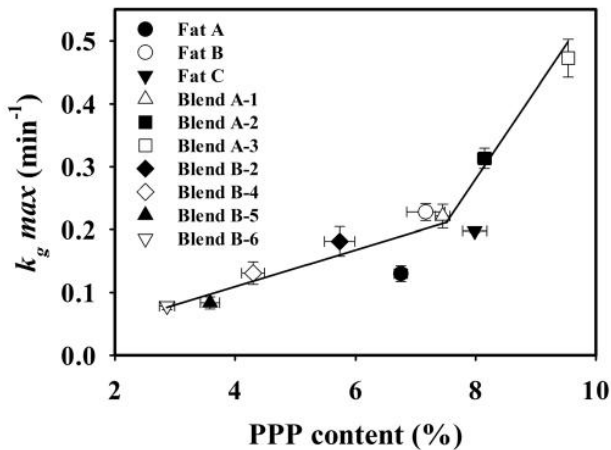


Fig. 3 Maximum rate constants $k_g \text{ max}$ plotted as a function of the tripalmitin (PPP) content of the palm oils of different geographic origins, Ghanaian palm oil and its dilutions with hazelnut oil (HO), and Ecuadorian palm oil blended with palm stearin (PS) as a PPP-rich fraction. Fat A: Ecuador; B: Ghana; C: Colombia, A-1: 5% PS; A-2: 10% PS; A-3: 20% PS, B-1: 10% HO, B-2: 20% HO; B-3: 30% HO; B-4: 40% HO; B-5: 50% HO; B-6: 60% HO. Confidence intervals ($\alpha=0.05$) from triplicate measures

with the literature [5, 33–35] that shows improved seeding and co-crystallization of POP in the presence of enhanced levels of PPP. This effect is becoming most apparent when comparing the profile of the curve of k_g for Ghanaian palm oil mixed with 60% hazelnut oil with that of the Ecuadorian palm oil mixed with 20% palm stearin. Both mixtures are diametrically opposed to each other regarding their PPP content (see Tables 1 and 3) and the profile of their curves of k_g (see Fig. 1a, c, in particular).

Elastic Properties of the Fat Crystal Network in Relation to the PPP Content and the Solids Volume Fraction Φ of the Blends

When a fat crystallizes, its fat crystals aggregate and grow into clusters/flocs, which are connected by interfloc links, forming a colloidal gel. The elastic properties of such a network depend on the number of connections between neighboring structural clusters [36]. Generally, as the relationship between τ_0 and Φ in Fig. 4 indicates, the fats are in the weak link regime for all the investigated samples [8, 10], meaning that the fat crystal aggregates are connected to each other by interfloc links.

According to expectation, the elastic properties of palm oil are lowered by the addition of hazelnut oil and increased with the addition of a PPP-rich fraction. However, two different linear regions of mechanical response can be identified in Fig. 4, depending on whether the palm oil was diluted with hazelnut oil or blended with palm stearin (including the three different geographic origins).

The different linear regions of mechanical response for different plant oils were first shown by Awad et al. [10] and further discussed by other investigators [12, 36, 37]. In this study, two different linear regions for the mechanical response are also shown for palm oil diluted with hazelnut and mixed with palm stearin. Awad et al. [10] yielded a straight line with slope μ when plotting G' versus Φ in log-log plots. The slope can then be used to calculate the fractal dimension D [11; Eq. 7], which can be inserted into Eq. (2) to calculate G' :

$$D = 3 - \frac{1}{\mu} \quad (7)$$

Hence, the different linear regions of the mechanical responses observed in Fig. 4 are related to different fractal growth dimensions of palm oil diluted with hazelnut oil versus palm oil blended with palm stearin.

Values of $\log G'$, increase faster in the low SFC region (4.7–15.9% SFC), corresponding to the blends with hazelnut oil (B-series), as can be seen by their steeper slope (see Fig. 4a), and then increase more slowly in the higher SFC region (20.4–34.0% SFC); corresponding to the palm oils of different geographic origins and the blends with a PPP-rich fraction. The transient point for the two different linear regions of mechanical response is located around Fat B-2 (see Fig. 4), which is consistent with the previous observation of two different linear regions of maximum rate constants $k_g \text{ max}$, shown in Fig. 3. From a design perspective, in a colloidal network, the system is composed of interconnected structural clusters separated by hollow spaces [8]. The hollow space of the largest size in a region represents a kind of “flaw” and becomes a stress concentrator in that area. Additionally, there are always differences between neighboring fat crystal flocs, and so the strength of the interfloc links is different. The weakest floc will become a flaw and will, thus, act as a stress concentrator [12]. The elastic properties of the whole network are dominated by the elastic strength of these stress concentrators [9]. Hence, stress is distributed heterogeneously on the interfloc links and held by a specific stress-carrying volume fraction of solids [37]. As shown in section 3.2.2, Hazelnut oil strongly solubilizes bulk crystallizable portions of palm oil. As a consequence, hazelnut oil introduced into palm oil (i) reduces the connectivity of the network, (ii) creates more and larger hollow areas and results in (iii) having weaker interfloc links. Hence, the stress-carrying solids decrease dramatically, the more hazelnut oil is added. In turn, there is a greater reduction in the mechanical properties, shown by the steeper slopes of $\log G'$, $\log \tau_0$, and m with the SFC in the low SFC region [10, 12, 38], as comprehensively shown in Fig. 4. Moreover, the combined effects of (i)–(iii) explain why the point of inflection between the

Table 3 Comprehensive data of the palm oils of different geographic origins and their blends with either palm stearin or hazelnut oil

| Higher SFC region | Origins of palm oil | PPP content [%] | k_g^{max} [min ⁻¹] | Avrami exponent n | τ_0 [Pa] | $G' * E+06$ [Pa] | degree of rigidity, $m^* E+04$ [Pa/Hz] | Φ [SFC/100] | |
|-------------------|---------------------|-----------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| Higher SFC region | A | Ecuador, 100% | 0.130 ^d (± 0.013) | 3.6 ^{e,j} (± 0.2) | 401 (± 35) | 4.00 (± 0.36) | 14.16 (± 0.61) | 0.228 (± 0.001) | |
| | B | Ghana, 100% | 7.17 (± 0.36) | 4.1 ^{h,i} (± 0.2) | 559 ^a (± 44) | 5.60 (± 0.43) | 23.41 (± 2.23) | 0.2529 (± 0.000) | |
| | C | Colombia, 100% | 7.98 (± 0.23) | 0.198 ^c (± 0.002) | 4.0 ^{h,i} (± 0.1) | 588 ^a (± 31) | 5.86 (± 0.30) | 20.09 (± 0.1) | 0.281 ^f (± 0.001) |
| | A-1 | 95% + 5% PS | 7.45 (± 0.13) | 0.221 ^c (± 0.019) | 4.1 ^{h,i} (± 0.1) | 535 ^a (± 22) | 5.35 (± 0.23) | 17.22 (± 0.79) | 0.234 (± 0.003) |
| | A-2 | 90% + 10% PS | 8.15 (± 0.14) | 0.313 (± 0.016) | 4.3 ^h (± 0.0) | 675 (± 34) | 6.72 (± 0.38) | 20.89 (± 0.9) | 0.283 ^f (± 0.002) |
| | A-3 | 80% + 20% PS | 9.54 (± 0.15) | 0.472 (± 0.030) | 3.9 ^{h,i} (± 0.0) | 829 (± 17) | 8.28 (± 0.18) | 26.39 (± 0.4) | 0.340 (± 0.002) |
| | B-1 | 90% + 10% HO | 6.45 (± 0.29) | n.a. | n.a. | 318 (± 17) | 3.18 (± 0.17) | 15.07 (± 0.15) | 0.204 (± 0.001) |
| | B-2 | 80% + 20% HO | 5.73 (± 0.25) | 0.181 (± 0.024) | 3.4 ^{j,k} (± 0.2) | 209 (± 1.2) | 2.09 (± 0.09) | 10.11 (± 0.44) | 0.159 (± 0.001) |
| | B-3 | 70% + 30% HO | 5.02 (± 0.22) | n.a. | n.a. | 26.5 (± 1.2) | 0.528 (± 0.02) | 2.54 (± 0.19) | 0.118 (± 0.002) |
| Lower SFC region | B-4 | 60% + 40% HO | 4.30 (± 0.19) | 0.131 ^d (± 0.018) | 10.7 ^b (± 0.6) | 0.213 (± 0.01) | 1.11 (± 0.01) | 0.084 (± 0.001) | |
| | B-5 | 50% + 50% HO | 3.58 (± 0.16) | 0.084 ^e (± 0.010) | 3.1 ^b (± 0.2) | 0.030 (± 0.00) | 0.218 (± 0.02) | 0.063 (± 0.001) | |
| | B-6 | 40% + 60% HO | 2.87 (± 0.13) | 0.078 ^e (± 0.006) | 2.5 ⁱ (± 0.1) | 0.013 (± 0.00) | 0.112 (± 0.00) | 0.047 (± 0.002) | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |

a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l no statistical significant difference

All the origins of palm oil and all the blends have been studied with triplicate measures for crystallization studies and solid fat content and with quintuplicate measurements for oscillation rheology. Values in parenthesis represent confidence intervals ($\alpha = 0.05$). Parenthesis of the degree of rigidity m , by calculation of measurement failure

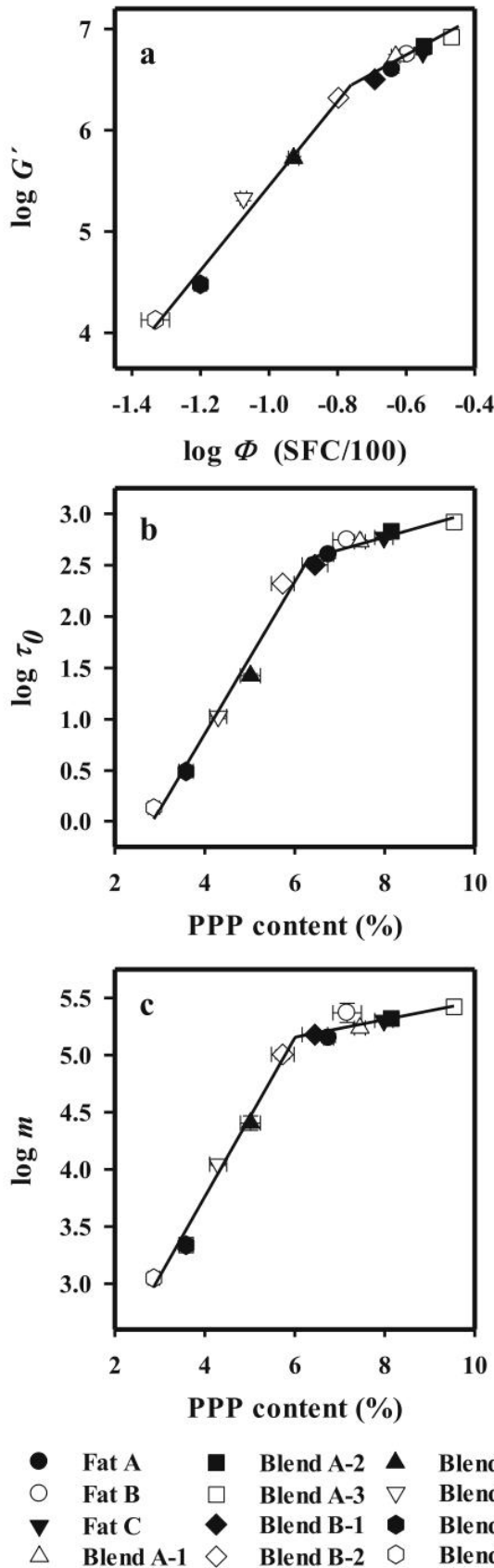


Fig. 4 **a** Elastic modulus at the stress at the limit of linearity ($\log G'$) as a function of the solids volume fraction ($\log \Phi$). **b** Stress at the limit of linearity ($\log \tau_0$) as a function of the tripalmitin (PPP) content (%). **c** Relationship of gel rigidity $\log m(f)$ (= increasing elastic modulus G' with increasing frequency) of the respective fats as a function of their PPP content. Fat A: Ecuador; B: Ghana; C: Colombia, A-1: 5% palm stearin (PS); A-2: 10% PS; A-3: 20% PS, B-1: 10% hazelnut oil (HO), B-2: 20% HO; B-3: 30% HO; B-4: 40% HO; B-5: 50% HO; B-6: 60% HO. Error bars represent confidence intervals ($\alpha=0.05$) from amplitude and frequency sweeps from quintuplicate measures, and from triplicate measures of Φ taken by nuclear magnetic resonance spectroscopy; all solid fat content measurements taken at 20 °C

two different regions of mechanical response in Fig. 4 can be discerned when beginning to add hazelnut oil even at low concentrations, which would rationalize the disposition toward “oiling off” observed in Nougat cremes prepared from palm oil as the structuring agent.

The elastic properties of the fat crystal network increase with increasing addition of a PPP-rich fraction (see Fig. 4b and c, respectively). However, the increase in elastic properties follows a lower degree comprising the linear region with a flatter slope (see Fig. 4) of $\log G'$ versus Φ . This observation is coherent with other studies, showing that in a higher SFC region, elastic properties increase at a lower magnitude than in a lower SFC region [10, 37]. Explanations for this observation were given by Marangoni and Tang [37], who found that in higher SFC regions, more “dangling ends” are present in the crystalline network, which corresponds to solid fat particles not connected to neighboring clusters. Hence, such loose ends do not reinforce the stress-carrying solids and so do not contribute to the elastic properties of a network, even though Φ is increasing [37]. Thus, the increasing solids volume fractions Φ do not completely translate into more connections being formed. As a consequence, the elastic properties increase in the higher SFC region, yet at a lower extent compared with that in the low SFC region.

Crystallization Kinetics Studied by the Avrami Model and its Relation to the Solids Volume Fraction Φ and the Elastic Properties of the Fat Crystal Network

The two different linear regions for the maximum rate constants $k_g \max$ as a function of the PPP content shown in Fig. 3 are mirrored in the relation of the elastic properties ($\log G'$) and the solids volume fraction corresponding to $k_g \max$, as Fig. 5 displays. However, the course between the maximum rate constants $k_g \max$ and the mechanical properties, surprisingly, appears to be mirror-inverted: (i) when viewing Fig. 3, $k_g \max$ decreases at a lower descent by gradually increasing the hazelnut oil content, whereas, the elastic properties (via $\log G'$) show a rather sharp and dramatic decrease with increasing the hazelnut oil content (see Fig. 5). For example, by adding 40% hazelnut oil to Ghanaian palm oil (Fat B-4), the k_g

$k_g \max$ expectedly dropped from 0.228 min^{-1} to not quite half the value (0.131 min^{-1}) while, concurrently, the mechanical properties, expressed as G' and gel rigidity m , decreased by 26- and 21-fold relative to the reduction of the speed of crystallization, respectively (see Table 3). (ii) Then, with the addition of a PPP-rich fraction, $k_g \max$ sharply increases, as displayed in Fig. 3; meanwhile, the elastic properties ($\log G'$) show a more moderate increase, as shown in Fig. 5.

When adding hazelnut oil to palm oil, the relationship between the crystallization kinetics, expressed as $k_g \max$, and the elastic properties (G') seems to follow a power-law relationship ($R^2 = 0.996$). As discussed earlier in section 3.3., the elastic properties of colloidal gels and, thus, fat crystal networks depend on the stress-carrying solids volume fraction, which is strongly decreased by adding a liquid oil to a structuring fat, such as when hazelnut oil is mixed with palm oil. This behavior would explain the overproportionate loss of structure in comparison to the more discrete reduction of the rate constants when adding hazelnut oil to palm oil. From a crystallization kinetics standpoint, as indicated in Fig. 2, the higher melting fraction of palm oil in the blends with hazelnut oil still is readily crystallizing and thereby contributing to the determined values of k_g , in turn, clarifying the more discrete reduction of $k_g \max$. Nonetheless, bulk crystallizable portions of the palm oil remain solubilized during crystallization (see Fig. 2) and, as the solids volume fraction Φ indicates, are largely kept solubilized during post-crystallization events. The drop in structural properties thereby uncouples from the linear correlation ($R^2 = 0.94$) between G' and $k_g \max$, as shown for the palm oils of different geographical origins and the blends with palm stearin (see Fig. 5). These results demonstrate that by relatively small increases in $k_g \max$ (via increasing PPP content; see Figs. 3 and 4b, c), substantial benefits toward higher elastic properties can be achieved for mixtures of hazelnut oil with palm oil.

Avrami Exponents and their Relation to Elastic Properties of the Fat Crystal Network

As can be expected regarding the palm oils of different geographical origins, those with higher maximum rate constants $k_g \max$ (0.228 and 0.198 min^{-1} for Ghanaian and Colombian palm oil, respectively) also showed significantly higher elastic properties ($G' = 5.60$ and 5.86 MPa , and $\tau_0 = 559$ and 588 Pa , respectively) when compared with those exhibited by the Ecuadorian palm oil, which displayed the lowest rate constants and elastic properties ($k_g \max = 0.130 \text{ min}^{-1}$, $G' = 4 \text{ MPa}$, and $\tau_0 = 400 \text{ Pa}$; see Table 3). This observation can be fully attributed to differences in the composition of the TGs of the different origins of palm oil. For example, both the significantly higher content of U-U-U-type TG and the lower amount of Sat-Sat-Sat-type TG (see both in Table 2) in Ecuadorian palm oil translates into significantly lower rate constants. In turn, there is a lower bulk density (Φ) and, consequently, a lower connectivity of the network (expressed as a reduced elastic modulus G'), a reduced stress at the limit of linearity, and a lower τ_0 and gel rigidity m compared with the other two origins of palm oil.

The Avrami exponent n , related to the dimension of crystal growth, was similar between the palm oil origins having comparable values of $k_g \max$ ($n = 4.1$ and 4.0 for Ghanaian and Colombian palm oils, respectively) and different from Ecuadorian palm oil that crystallized at a lower rate ($n = 3.6$). Hence, similar crystallization properties (k and n) coincide with comparable elastic properties regarding the palm oils of different geographical origins, corroborating the findings of Singh et al. [17], who achieved two palm oil-based fats with similar mechanical properties to each other, by matching

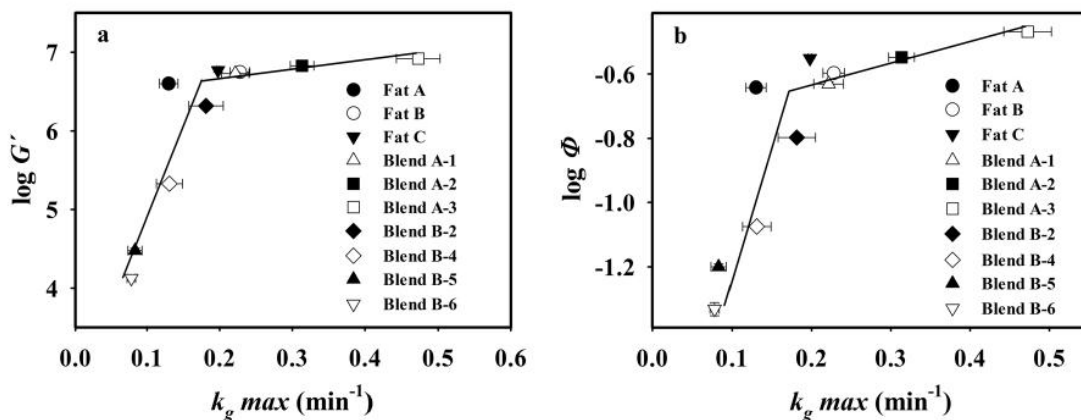


Fig. 5 **a** Elastic modulus at the stress at the limit of linearity ($\log G'$) as a function of the maximum rate constant $k_g \max$; **b** $\log \Phi$ as a function of $k_g \max$, for palm oils of different geographic origins, Ghanaian palm oil and its dilutions with hazelnut oil (HO), and Ecuadorian palm oil blended with palm stearin (PS) as a tripalmitin-rich fraction. Fat A: Ecuador; B:

Ghana; C: Colombia, A-1: 5% PS; A-2: 10% PS; A-3: 20% PS, B-2: 20% HO; B-4: 40% HO; B-5: 50% HO; B-6: 60% HO. Confidence intervals ($\alpha = 0.05$) for $k_g \max$ and Φ from triplicate and quintuplicate measures for G'

their Avrami exponents. However, limitations have to be considered when wanting to achieve similar mechanical properties by matching them with Avrami exponents alone. Regarding Ecuadorian palm oil, its Avrami exponent n increased with palm stearin addition in the first step when compared with unblended Ecuadorian palm oil. When adding 5% palm stearin, n significantly rose from 3.6 to 4.1, a value comparable to the palm oils of the other geographical origins, as were the elastic properties. However, values of n remained at levels around $n \approx 4$ when adding more palm stearin but the elastic properties further increased significantly (see Table 3). Hence, the Avrami exponent uncouples from the increase in elastic properties and cannot be harnessed as the sole measure to achieve a common hardness. This observation appears to be logical in the physical context of the Avrami exponent n , as it is only defined up to a crystal growth dimension of 4, whereas, values above 4 can be seen as artificial [1]. Moreover, the Avrami exponent (n) can have the same value yet account for different types of crystal growth dimensions. For example, a plate-like growth from sporadic nuclei, or a spherulitic growth from instantaneous nuclei, are both described by an Avrami exponent $n = 3$ [1].

In the case of the dilution of Ghanaian palm oil with hazelnut oil, the Avrami exponent n significantly dropped with the increase in hazelnut oil, highlighting the relationship between elastic properties and crystal growth dimension [16, 18]. This trend is reinforced by the fact that two different fractal dimensions were displayed for the palm oils either blended with PPP or diluted with hazelnut oil in section 3.3 (see Fig. 4 and Eqs. 2 and 7). Our results highlight that the higher the addition of hazelnut oil, the lower the crystal growth dimension (Avrami

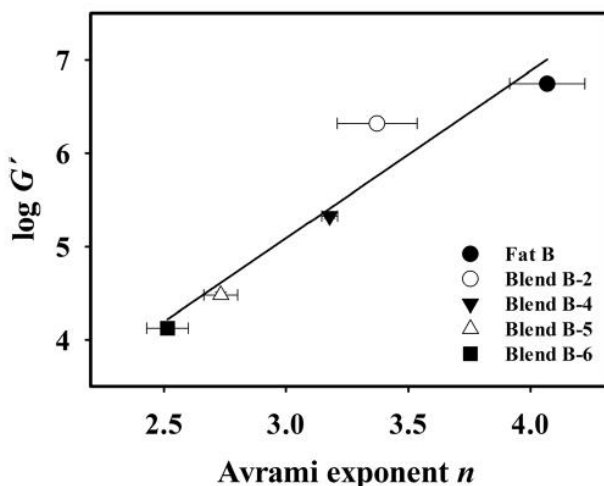


Fig. 6 Elastic modulus at the stress at the limit of linearity ($\log G'$) for Ghanaian palm oil diluted with hazelnut oil (HO) as a function of the Avrami exponent n corresponding with the maximum rate constants k_g max. $R^2 = 0.92$. Fat B: Ghana; B-2: 20% HO; B-4: 40% HO; B-5: 50% HO; B-6: 60% HO. Confidence intervals ($\alpha = 0.05$) for n from triplicate and quintuplicate measures for G'

exponent n) and the lower the elastic properties, as demonstrated in Fig. 6, and comprehensively shown in Table 3. When relating the solids volume fraction Φ of the dilutions of Ghanaian palm oil with hazelnut oil to the Avrami exponent n via Pearson's correlation, the correlation coefficient is 0.97 ($P = 0.007$). Hence, the solids content Φ is strongly and positively correlated with the different crystal types, shown by the crystal growth dimensions n , demonstrating that different crystal types are formed, depending on the solids content, as postulated earlier by Awad et al. [10].

Structural properties depend on or even result from the innate ability of fat to crystallize and the way its crystal network grows upon crystallization. The elasticity of fat crystal networks may depend on the solids volume fraction Φ (SFC/100) and appears to be strongly influenced by its interconnectivity. Adding small portions of liquid oil to a structuring fat does not necessarily lead to a strong decrease in crystallization properties, which would then generate soft fat crystal networks. Conversely, to a greater degree, the liquid oil strongly dilutes crystallizable portions of the structuring fat and changes the crystal growth dimension, which is expressed by a changed fractal dimension. As a result, the mechanical properties decrease in a power-law fashion upon the dilution with liquid oil.

Conclusion

This study further explored the recognized link between crystallization kinetics, the SFC (via the solids volume fraction Φ), and the resulting mechanical properties through combining results from an extended Avrami model [7] with oscillation rheology. The application of an extended Avrami model verified that the progression of the bell-shaped curves of the rate constants strongly depends on the lipid composition of the investigated oils, correlating well with fundamental physics on crystallization. In general, the relationship between crystallization kinetics and elastic properties has to be discerned between hazelnut oil addition and increasing PPP content by palm stearin addition since the gel rigidity and elastic properties of the materials follow two different rheological regions versus PPP content and Φ . In the lower SFC region, structural properties increase faster by an increasing solids volume fraction, and more slowly in a higher SFC region. Hazelnut oil presents a strong dilutive character on the crystallizable portions of the palm oil, notably on POP. In this way, the structural properties are over-proportionately reduced, as the inter-connectedness between crystal aggregates appears to be strongly reduced. At the same time, rate constants did not follow this strong decrease, resulting in a power-law relationship between the rate constants and elastic properties for palm oil diluted with hazelnut oil. Moreover, the Avrami exponent n , representing the crystal growth dimension, had a strong

positive correlation with the resultant elastic properties. The lower the n , the lower the subsequent material strength for the mixtures of palm oil with hazelnut oil.

Thus, distinct associations between crystallization kinetics, the solids volume fraction of crystallized fat, and the resultant mechanical properties have been shown. Nonetheless, the interrelation between these parameters is more complex, as a mirror-inverted relation between the rate constants, related elastic properties, and Φ demonstrates. Rate constants increase moderately, the less hazelnut oil is added, but elastic properties increase in a power-law fashion. Rate constants sharply increase by the addition of PPP-rich fractions to palm oil, yet structural properties increase more moderately. At first sight, this may appear as a contradiction. Nonetheless, these findings offer some aspects to be considered by the producers of palm oil-based nougat cremes: Increasing the number of nuts in the recipe improves the taste and health properties alike, but it deteriorates the structural properties and the cremes disposition to show liquid oil separation at the surface. It was also shown that by minor increases in the PPP content of hazelnut–palm oil mixtures, huge structural gains are possible. Thus, by improving the crystallization properties of palm oil through the addition of a PPP-rich fraction, crystallization properties necessary for safe production and, notably, proper structural properties could be possibly acquired to avoid “oiling off” during later shelf storage. Thus, by its rather slow crystallization properties and its vulnerability toward solubilization in hazelnut oil, palm oil may be part of the problem, but it also offers a solution through its derived PPP-rich fractions. These proper attributes can be achieved without being necessarily at the cost of a good spreadability and a tender melt-in-mouth since further adjustments can be tailored by the application of an extended Avrami model with oscillation rheology.

Summarizing the results, this study highlights the complexity and difficulty encountered when designing new recipes involving the addition of liquid oils. For example, adding liquid oil via nuts, even in low portions, has a tremendous impact on the elastic properties of the product and thereby its stability against “oiling off.” This fact should be of high relevance to food manufacturers.

Acknowledgments We would like to thank the former company supervisor of Stephen-Sven Hubbes, Steffen Rapp, Head of the Quality Department of Rapunzel Naturkost GmbH, for launching this project. We also want to thank Rapunzel Naturkost GmbH for providing all the resources needed to conduct these studies and Thorsten Tybussek from the Fraunhofer IVV for HPLC analysis of the triglycerides and his scientific support in this project.

Funding This work was financed by Rapunzel Naturkost GmbH, Legau, Germany, www.rapunzel.de.

Compliance with Ethical Standards

 Springer

Conflict of Interest The research was funded by Rapunzel Naturkost GmbH. Stephen-Sven Hubbes is Head of the Research & Development Department of Rapunzel Naturkost GmbH. André Braun works for Anton Paar Germany GmbH and was employed at the Technical University of Munich (TUM@) during the elaboration of this work.

References

1. A.G. Marangoni, L.H. Wesdorp, In *Structure and Properties of Fat Crystal Networks*, ed. By A.G. Marangoni, L.H. Wesdorp (CRC Press, Boca Raton, 2013) p. 27–99
2. S. Padar, S.A.K. Jeelani, E. Windhab, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **85**(12), 1115–1126 (2008)
3. E. Dibildox-Alvarado, J.F. Toro-Vazquez, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **75**(1), 73–76 (1998)
4. S.S. Narine, K.L. Humphrey, L. Bouzidi, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **83**, 913–921 (2006)
5. G.M. de Oliveira, A.P.B. Ribeiro, O. dos Santos, L.P. Cardoso, T.G. Kieckbusch, *LWT Food Sci. Technol.* **63**, 1163–1170 (2015)
6. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8**, 212–224 (1940)
7. S.S. Hubbes, W. Danzl, P. Foerst, *LWT Food Sci. Technol.* **93**, 189–196 (2018)
8. W.H. Shih, W.Y. Shih, S.I. Kim, J. Liu, I.A. Aksay, *Phys. Rev. A* **42**(8), 4772–4779 (1990)
9. A.G. Marangoni, N. Acevedo, F. Maleky, E. Co, F. Peyronel, G. Mazzanti, B. Quinn, D. Pink, *Soft Matter* **8**, 1275–1300 (2012)
10. T.S. Awad, M.A. Rogers, A.G. Marangoni, *J. Phys. Chem. B* **108**(1), 171–179 (2004)
11. M.A. Rogers, D. Tang, L. Ahmadi, A.G. Marangoni, In *Food Material Science. Principles and Practice*, ed. by J.M. Aguilera, P. Lillford, (Springer, New York, 2008), p. 369–414
12. D. Tang, A.G. Marangoni, *J. Colloid Interface Sci.* **318**(2), 202–209 (2008)
13. R. Vreeker, L.L. Hoekstra, D.C. den Boer, W.G.M. Agterof, *Coll. Surfaces* **65**(2-3), 185–189 (1992)
14. S.S. Narine, A.G. Marangoni, *Phys. Rev. E* **59**(2), 1908–1919 (1999)
15. A.G. Marangoni, M.A. Rogers, *Appl. Phys. Lett.* **82**(19), 3239–3241 (2003)
16. A.G. Marangoni, S.E. McGauley, *Cryst. Growth Des.* **3**(1), 95–108 (2003)
17. A.P. Singh, C. Bertoli, P.R. Rousset, A.G. Marangoni, *J. Agric. Food Chem.* **52**(6), 1551–1557 (2004)
18. D. Pérez-Martínez, C. Alvarez-Salas, J.A. Morales-Rueda, J.F. Toro-Vazquez, M. Charó-Alonso, E. Dibildox-Alvarado, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **82**(7), 471–479 (2005)
19. M.A. Stahl, M.H.M. Buscato, R. Grimaldi, L.P. Cardoso, A.P.B. Ribeiro, *LWT Food Sci. Technol.* **54**, 3391–3403 (2017)
20. M.A. Stahl, M.H.M. Buscato, R. Grimaldi, L.P. Cardoso, A.P.B. Ribeiro, *Food Res. Int.* **107**, 61–72 (2018)
21. K.M. Barbosa, L.P. Cardoso, A.P.B. Ribeiro, T.G. Kieckbusch, M.H.M. Buscato, *J. Food Sci. Technol.* **55**, 1004–1115 (2018)
22. R. Boistelle, in *Crystallization and Polymorphism of Fats and Fatty Acids*, ed. by N. Garti, K. Sato, (Marcel Dekker, New York, 1989) p. 189–226
23. T. Mezger, in *The Rheology Handbook*, ed. by T. Mezger (Vincentz Network, Hannover, 2014), p. 159–176
24. M.F. Peyronel, A.G. Marangoni, *Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry (AOCS Lipid Library 2018)*, <http://lipidlibrary.aocs.org/Biochemistry/content.cfm?ItemNumber=40797#pulsed>. Accessed 3 Dec 2018
25. S. Braipson-Danthin, V. Gibon, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **109**(4), 359–372 (2007)

26. Z. Omar, N.A. Rashid, S.H.M. Fauzi, Z. Shahrim, A.G. Marangoni, *LWT Food Sci. Technol.* **64**, 483–489 (2015)
27. E. Yilmaz, M. Ögütçü, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **91**(6), 1007–1017 (2014)
28. K. Mondal, B.S. Murty, *J. Non-Crystalline Solids* **352**(50–51), 5257–5264 (2006)
29. R. West, D. Rousseau, *Food Res. Int.* **85**, 224–234 (2016)
30. K. Sangwal, K. Sato, in *Structure–Function Analysis of Edible Fats*, ed. by A.G. Marangoni (AOCS Press, Urbana, 2012) p. 25–78
31. K.W. Smith, K. Bhaggan, G. Talbot, K.F. van Malssen, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **88**(8), 1085–1101 (2011)
32. R.W. Hartel, *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* **4**(1), 277–292 (2013)
33. G. Calliauw, E. Fredrick, V. Gibon, W. De Greyt, J. Wouters, I. Foubert, K. Dewettinck, *Food Res. Int.* **43**(4), 972–981 (2010)
34. T. Okawachi, N. Sagi, H. Mori, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **62**(2), 421–425 (1985)
35. J. Vereecken, I. Foubert, K.W. Smith, K. Dewettinck, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **111**(3), 243–258 (2009)
36. D. Tang, A.G. Marangoni, *Trends Food Sci. Technol.* **18**(9), 474–483 (2007)
37. A.G. Marangoni, D. Tang, *Food Biophys.* **3**(2), 113–119 (2008)
38. L. Duffours, T. Woignier, J. Phalippou, *J. Non-Crystalline Solids* **186**, 321–327 (1995)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

2.3. Sugar particles and their role in crystallization kinetics and structural properties in fats used for nougat creme production – Journal of Food Engineering

Die Ausgangshypothese war, dass Zuckerpartikeln als Fremdoberflächen das Kristallisationsgeschehen beschleunigen, da sie als aktive Oberflächen fungieren und die Oberflächenspannung reduzieren (siehe Gl. 1). Daraus leitete sich als weitere Hypothese ab, dass je höher die spezifische Oberfläche bzw. die Anzahl an Partikeln ist, desto ausgeprägter ist der Effekt bezüglich einer verbesserten Kristallisationskinetik. Diese höhere Kristallisationsdynamik führt in der Folge zu stabileren bzw. festeren Fettkristallnetzwerken. Um diese Hypothesen zu überprüfen wurden aus 99,5% reiner Saccharose (Rohrohrzucker) drei unterschiedliche Partikelkollektive erzeugt. Ein *i.*) Puderzucker (*ConfS* abgeleitet von *Confectioners' sugar*) mit einer sehr breiten Partikelgrößenverteilung und ein *ii.*) Feinstzucker (*FineS*) mit einer engen Partikelgrößenverteilung vornehmlich kleiner Partikeln. Ein Teil von *ConfS* wurde verwendet, um dessen Feinstfraktion gezielt in einem Spiralwindsichter abzuscheiden und hieraus einen *iii.*) im Vergleich groben Zucker zu generieren (*Coarse sugar, CoarS*), der praktisch frei von feinen Partikeln ist.

FineS hat im Vergleich zu *ConfS* eine zehn Mal so große spezifische Oberfläche und damit einhergehend eine große Anzahl an kleinen Partikeln. Die Dispersionen von *ConfS* und *FineS* wurden mit Palmöl so zusammengestellt, dass sich rechnerisch für beide Dispersionen die gleiche absolute Oberfläche ergab. *CoarS*, praktisch frei von feinen Partikeln, wurde massengleich (50% w/w) zu *ConfS* in Palmöl dispergiert (siehe hierzu auch Tabelle 3 und 4 in Abschnitt 3.4. Zuckerpartikel und deren Einfluss auf die Kristallisationskinetik und die Struktureigenschaften von Fetten für die Nougatcreme Produktion). Dies sollte es ermöglichen den Effekt der Partikelanzahl auf die Kristallisation und die elastischen Eigenschaften gezielt zu untersuchen.

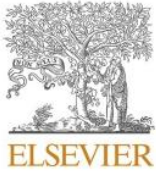
Die Auswirkung der unterschiedlichen Partikelkollektive auf die Kristallisationskinetik ließ sich durch Anwendung des erweiterten Avrami-Modells realisieren. Die Effekte der Partikeln hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften von Palmöldispersionen konnten durch oszillationsrheometrische Messungen charakterisiert werden. Die Ergebnisse der Messungen verschiedener Partikeldispersitäten wurden mit einer Modifizierung des Lipidprofils verglichen, die entweder durch Zugabe einer PPP-reichen Fraktion oder durch Zugabe von Haselnussöl erzeugt worden sind. Dies geschah, um die Auswirkungen von Partikeln auf kristallisierbare Lipide bezüglich Kristallisationskinetik und den mechanischen Eigenschaften besser zu verstehen und von der Wirkung eines modifizierten Lipidprofils abzugrenzen.

Grenzflächen fungieren als Nukleationspunkte für kristallisierende Fette. Das konnte durch signifikant steigende Geschwindigkeitskonstanten für alle Dispersionen aus Palmöl und Zucker gezeigt werden. Fremdoberflächen erleichtern die Kristallisation über eine reduzierte

Grenzflächenspannung insbesondere in Bereichen geringerer Unterkühlung. In Bereichen geringer Unterkühlung ist die chemische Potentialdifferenz (siehe Gl. (1) und (2)) reduziert und gleichzeitig die Nukleationsbarriere (siehe Gl. (4)) erhöht. Dennoch war der Einfluss von Zuckerpartikeln auf die Kristallisationskinetik im Vergleich zu einem modifizierten Lipidprofil von eher geringer Wirkung. Das Vorhandensein von Zuckerpartikeln hat jedoch erheblichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Da die Fettkristallisation vornehmlich an den Zuckeroberflächen beginnt, werden die Zuckerpartikeln in die Fettkristallmatrix eingebunden, wodurch ein gefülltes, partikelverstärktes, kolloidales Gel entsteht. Dadurch, dass sich kleine Partikeln eher wie ideale Füller verhalten und homogener in der Matrix verteilt sind, bewirkt insbesondere eine Vielzahl kleiner Partikeln ein höheres Maß an Interkonnektivität im Netzwerk, da sie als Vernetzungspunkte agieren. Das wiederum wird in höhere elastische Eigenschaften übersetzt, mit einer größeren Resistenz gegenüber einem Bruch des Fettkristallnetzwerkes und damit möglicher Öl-Synärese. Die Ergebnisse zeigen ferner, dass der Beitrag einer geringen Masse (aber hohen Anzahl) feiner Partikeln bezüglich verbesserter struktureller Eigenschaften jenen einer größeren Masse aber gröberer Partikeln übersteigen kann. Eine Entfernung der Feinpartikelfraktion z.B. durch Spiralwindsichtung führte zu einer signifikanten Reduktion struktureller Eigenschaften von Fettkristallnetzwerken. Die Ergebnisse zeigen zudem, dass mit einem geringen Mengenanteil aber hohen Anzahl an feinen Zuckerpartikeln die strukturellen Eigenschaften auf vergleichbare Weise verbessert werden können, wie durch den Zusatz einer ungleich größeren Menge einer PPP-reichen Fraktion in Palmöl.

Beiträge

Der Erstautor hat die Zuckerpartikelfractionen im Technikum erstellt, die Experimente konzipiert und durchgeführt, Daten überprüft und ausgewertet, sowie den Artikel verfasst und überarbeitet. Die Co-Autoren trugen wesentlich zur Interpretation der Daten bei. Die Co-Autoren prüften den Artikelentwurf kritisch und verbesserten dadurch dessen Beiträge.



Sugar particles and their role in crystallization kinetics and structural properties in fats used for nougat creme production

Stephen-Sven Hubbes^a, Andre Braun^b, Petra Foerst^{c,*}

^a Head of Research and Development, Rapunzel Naturkost GmbH, Rapunzelstr. 1, 87764, Legau, Germany

^b Anton Paar Germany GmbH, Hellmuth-Hirth-Str. 6, 73760, Ostfildern, Scharnhausen, Germany

^c Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik, Department of Food and Life Sciences, Technical University of Munich (TUM), Freising, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Viscoelastic properties
Fat crystallization
Avrami model
Palm oil
Sucrose particles
Oscillation rheology

ABSTRACT

Palm oil-based fat crystal networks, such as nougat cremes, often show liquid oil separation during storage. To understand the relationship between oil separation and the underlying fat crystal network retaining trapped liquid oil, palm oil dispersions with different sucrose particle size distributions were generated. In particular, the interplay of particle dispersity, crystallization kinetics, and mechanical properties were studied. The effect of sucrose particles on crystallization kinetics and mechanical properties was compared to a modified lipid profile by adding either a tripalmitin-rich fraction (palm stearin) or hazelnut oil to palm oil. The particle addition increased the maximum rate constants from 0.272 min^{-1} to $0.310\text{--}0.317 \text{ min}^{-1}$, whereas the effect of a modified lipid profile on crystallization kinetics was far more pronounced (0.472 min^{-1} for stearin addition in contrast to 0.084 min^{-1} in the case of hazelnut oil addition). However, sucrose was found to be a bound filler and fine particles, in particular, substantially increase structural properties by providing junction points when fats crystallize under quiescent conditions. Furthermore, the yield point (τ_0) was increased from 559 to 828 Pa by the addition of 5% fine particles to palm oil equal to the addition of 20% stearin.

1. Introduction

The bulk proportion of nougat creme recipes is made up of solid particles originating from finely ground nuts, sucrose, milk, and cocoa solids, dispersed in a continuous fat crystal network. Thus, the solid phase makes a substantial contribution to the overall sensory perception, e.g. appearance, taste, creaminess, and melt-in-the-mouth texture. In particular, nougat creme recipes contain significant amounts of liquid oils (e.g. from ground nuts), which act as “plasticizers” to give the creme creaminess and spreadability. However, when these cremes are stored on a shelf, they often exhibit poor crystallization properties and liquid oil separation at the products’ surface, which causes them to be rejected by the consumer. All these characteristics can be attributed to the mechanical properties of the fat crystal network, resulting from the previous crystallization process. Therefore, it is important to understand the factors which influence crystallization and the resulting final texture.

In comparison to the vast body of studies covering the complex phenomenon of crystallizing fats, which still remains a challenging field of research, only a few works have systematically explored the influence of foreign surfaces on the crystallization of confectionery fats. Svanberg

et al. (2011a, 2011b) were among the first to show that fat crystals started to grow on the surface of sugar particles in unseeded cocoa butter. Yoshikawa et al. (2014) presented experimental evidence of foreign surfaces’ promotional effect on heterogeneous crystallization in pure triglycerides. In subsequent studies (Yoshikawa et al., 2016), the authors showed that foreign substances (talc) led to a denser and finer-meshed fat crystal network in palm oil, thus influencing the subsequent structural properties of shortenings and showing that foreign particles promote crystallization as a function of specific surface area and the increasing mass fraction of particles (Yoshikawa et al., 2015). West and Rousseau (2016, 2017) complemented the findings reported by Svanberg et al. (2011a, 2011b) and Yoshikawa et al. (2014, 2015, 2016), by investigating the effect of sugar crystals on the crystallization and rheology of palm oil using oscillation rheometry. When particles were added, finer, shorter network crystals grew, encapsulating sugar particles in the fat-sugar blends, resulting in tighter, more rigid networks with significantly higher viscoelastic properties. However, West & Rousseau (2016, 2017) reported that they were unable to confirm that the growth of primary crystals was localized on the sugar particles’ surface, although they did highlight the role of sugar in enhancing the

* Corresponding author.

E-mail address: Petra.Foerst@tum.de (P. Foerst).

<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110130>

Received 24 February 2020; Received in revised form 5 May 2020; Accepted 7 May 2020

Available online 10 May 2020

0260-8774/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

crystallization process and subsequent structural properties. Hence, further investigation is needed to better understand the interplay of foreign surfaces, such as sugar, with crystallizing fats. Thus, in contrast to the approach used by Yoshikawa et al. (2014, 2015, 2016) and West and Rousseau (2016, 2017), our approach was to focus on the description of the particle size distribution parameters of sugar. As a consequence, different specific surface areas, including the number of particles, were related to crystallization kinetics and mechanical properties.

Interconnectivity of colloidal gels, such as fat crystal networks, can be described by the weak link regime (Awad et al., 2004; Hubbes et al., 2019; Rogers et al., 2008) in Shih et al. (1990) scaling theory. In this rheological regime, the stress at the limit of linearity τ_0 , scales with the solids volume fraction and is associated with a three dimensional, mechanically rigid, particulate network structure. The strength of the network structure (G') determines the magnitude of τ_0 (Marangoni and Tang, 2008; Tang and Marangoni, 2007; Zhou et al., 1999). Rheologically, the limit of linearity τ_0 , marks the point at which any increase in stress will begin to break the interfloc links between the fat crystal aggregates. Consequently, τ_0 can be seen as an indicator of the fat crystal network's resilience, not only to applied force but also to "oiling off": If the network breaks or is too weak, it loses its capacity to retain the liquid oils trapped within it (Hubbes et al., 2019).

It is well-known that for dispersions, the solids fraction's particle size distribution affects rheology and texture, with specific surface area and particle size distribution influencing yield stress, plastic viscosity, spreadability, and hardness (Afoakwa et al., 2008a, 2008b; 2008c; Beckett, 2009). However, so far, these attributes have been studied either in completely molten dispersions or the solidified product. Hence, the direct impact of sugar particles with different size distributions on crystallization kinetics, and the liquid oil containing fat crystal network's resilience to imposed stress, are not yet fully understood.

The aim of this study is to promote understanding of the role of foreign surfaces originating from sucrose particles with different dispersities, as modifiers in crystallizing fats and their effect on the subsequent structural properties. In addition, the results of the kinetic and rheological studies of the dispersions were also compared with mixtures of palm oil with a PPP-rich fraction and with hazelnut oil. This was done to further outline results by either different particle fractions or modified lipid profiles regarding fundamental nucleation physics and overall crystallization kinetics from an extended Avrami model (Avrami, 1940; Hubbes et al., 2018, 2019; Narine et al., 2006) and the subsequent oscillation rheology measurement of mechanical properties. Furthermore, the study also aimed to determine whether the extended Avrami model could also be utilized for the description of crystallization kinetics in the presence of particles.

2. Materials & Methods

2.1. Materials

Refined, bleached, and deodorized palm oil originating from Ghana and Ecuador, the hard fraction of a single-fractionated palm oil (trade name "palm stearin"); hazelnut oil obtained from roasted, ground hazelnuts, and raw cane sugar (Sucrose content > 99.5%, color < 500 ICUMSA Units) were provided by Rapunzel Naturkost GmbH (Legau, Germany). All the ingredients have organic status, based on EU Regulation 834/2007.

2.1.1. Preparation of the fat blends

The extraction of the hazelnut oil and the preparation of the palm oil blended with either palm stearin or hazelnut oil, have been described in a previous study (Hubbes et al., 2019). For this study, Ghanaian palm oil was mixed with 50% hazelnut oil (w/w) while Ecuadorian palm oil was blended with 20% palm stearin as a PPP-rich fraction (see Table 1).

2.1.2. Preparation of the sugars and sugar palm oil dispersions

A spiral jet mill was used for the preparation of fine sugar (FineS). Six tangentially placed jet valves injected air pressurized at 6 bar into a round grinding chamber. Product flow was adjusted by using a product supply screw to discharge the sugar into the feeding air stream. The jet valves propelled the grinding stock which was then finely ground by high speed particle collision. High grinding efficiency was ensured by using a low sugar feed rate. The air stream transported the finely ground sugar from the grinding chamber and it was subsequently collected using a Cyclone collector.

A fan-beater mill B160UPZ from Hosokawa Alpine AG (Augsburg, Germany) with a sieve basket, was used to produce the confectioners' sugar (ConfS). 8500 rpm with a 0.75 mm sieve in the mill's circumference, was used to grind the raw cane sugar. This ensured the development of a polydisperse sugar with a wide range of differently sized particles, which can be seen by its rather small modal value indicating many small particles (dust sugar) and an intermediate range Sauter mean diameter (d_{32}), which still contained comparatively large particles, as indicated by the x_{90} (See Table 2).

The ConfS was then further processed using a spiral airstream separator, the Alpine Mikroplex (MP 132) from Hosokawa Alpine AG (Augsburg, Germany), to remove the fine sugar particle fraction in order to create coarse sugar (CoarS) with virtually no fine particles. The separation efficiency was managed by adjustable guide vanes located in the airstream which were set to 40°, allowing for the maximum separation of fine particles.

The appropriate amount of palm oil for the dispersions was heated to 80 °C while being stirred constantly. The weighed quantity of sugar (see Table 1) was mixed into the stirred palm oil. The samples were then transferred to an ultrasonic bath for 2–3 min to deagglomerate potential milled sugars agglomerates and then stirring continued. The samples were then stored frozen (−18 °C) until they were prepared for measurement.

Table 1 describes the test setup, with the different palm-oil-sugar dispersions, oil blends, and the chosen parameters for the oscillation rheology and crystallization studies.

2.2. Methods

2.2.1. Particle size distributions, specific surface, Sauter mean diameter (d_{32}), modal value $x_{h,3}$

A Helos® KR laser diffraction particle size analyzer equipped with a RODOS dry dispersion unit (Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Germany), was used to obtain the particle size distributions (PSD). The x_{10} , the x_{16} , the x_{90} , and the mean particle size x_{50} by volume, were used to distinguish between the different sugar particle collectives. Furthermore, the specific surface area (S_v) and volume density distribution (q_3) and the Sauter mean diameter (d_{32}) were also recorded for the respective sugars. The modal value $x_{h,0}$, representing the fraction with the highest particle population density, was calculated by Eq. (1) from the volume density distribution:

$$q_0(x) = \frac{x_{i,m}^{-3} q_3(x_i)}{\sum x_{i,m}^{-3} q_3(x_i) \Delta x_i} \quad [1]$$

with q_0 describing the particle density distribution, $x_{i,m}$ is the interval center of the respective particle measure x_i [μm] and Δx_i the width of each interval [μm]. The PSD results are shown comprehensively in Table 2.

2.2.2. HPLC of triglycerides

For details of the triglyceride analysis of different palm oils and hazelnut oil, please refer to previously published articles (Hubbes et al., 2018, 2019).

Table 1

Experimental set-up for the isothermal crystallization (DSC) and oscillation rheometry studies with the respective crystallization temperatures ($T_{isotherm}$), the conducted stress sweeps [Pa], the applied normal force [N] for palm oil of Ghanaian origin, and its mixtures with different sugar particle collectives.

| | Sucrose addition into palm oil [% w/w] | Stress sweeps [Pa] $f = 1$ Hz | Applied normal force F (N) | Frequency sweeps [Hz] (rad) | Isothermal crystallization temperature $T_{isotherm}$ [°C] | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------|----|----|------|----|------|------|------|------|----|----|----|----|
| 100% Ghanaian palm oil | – | 1–12000 | 10 | 0.1–100 (0.628–628) | 16 | 18 | 19 | 19.5 | 20 | 20.5 | 21 | 21.5 | 22 | 23 | 24 | | |
| Fine sugar (FineS) | 5% | 1–15000 | 10 | 0.1–100 (0.628–628) | 16 | 18 | 19 | 19.5 | 20 | 20.5 | 21 | 21.5 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
| Confectioners' sugar (ConfS) | 50% | 1–15000 | 10 | 0.1–100 (0.628–628) | 16 | 18 | 19 | 19.5 | 20 | 20.5 | 21 | 21.5 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
| Coarse sugar (CoarS) | 50% | 1–15000 | 10 | 0.1–100 (0.628–628) | 16 | 18 | 19 | 19.5 | 20 | 20.5 | 21 | 21.5 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
| 80% Ecuadorian palm oil + 20% palm stearin | – | 1–15000 | 10 | 0.1–100 (0.628–628) | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 24.5 | 25 | 25.5 | 26 | 27 | 28 | |
| 50% Ghanaian palm oil + 50% hazelnut oil | – | 0.01–1000 | 0.2 | 0.02–20 (0.1256–125.6) | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | | | | | |

Isothermal DSC measurements have been conducted with at least triplicate measurements for crystallization studies for each crystallization temperature. Oscillation rheology was performed with quintuplicate measurements at 20 °C.

Table 2

Different sizes of the sucrose particles utilized as solid particles dispersed in palm oil of Ghanaian origin.

| | | Particle size as per class of particles [μm] | Sauter mean diameter d_{32} [μm] | Modal value $x_{h,0}$ | $q_{0,max}(x)$ at $x_{h,0}$ | Specific surface area S_v [m ² /m ³]*E+06 |
|------------------------------|----------|----------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Fine sugar (FineS) | x_{10} | 0.7 (±0.0) | 1.64 | 0.14 μm | $6.8 \cdot 10^6$ mm ⁻¹ (±0.7) | 3.65 (±0.09) |
| | x_{16} | 1.1 (±0.1) | (±0.04) | | | |
| | x_{50} | 3.9 (±0.1) | | | | |
| | x_{90} | 11.1 (±0.2) | | | | |
| Confectioners' sugar (ConfS) | x_{10} | 6.3 (±0.1) | 16.63 | 2.5 μm | $2.34 \cdot 10^5$ mm ⁻¹ (±0.0) | 0.36 (±0.00) |
| | x_{16} | 11.2 (±0.2) | (±0.17) | | | |
| | x_{50} | 53.9 (±1.2) | | | | |
| | x_{90} | 166.5 (±1.5) | | | | |
| Coarse sugar (CoarS) | x_{10} | 18.0 (±0.2) | 40.94 | 5 μm | $1.56 \cdot 10^5$ mm ⁻¹ (±0.0) | 0.15 (±0.00) |
| | x_{16} | 24.3 (±0.1) | (±0.26) | | | |
| | x_{50} | 71.6 (±0.2) | | | | |
| | x_{90} | 193.8 (±2.2) | | | | |

Values in parentheses represent confidence intervals ($\alpha = 0.05$) from triplicate measurements.

2.2.3. Crystallization kinetics

An extended version of the Avrami model first presented by Narine et al. (2006) and utilized by Hubbes et al. (2018, 2019), was employed to study the crystallization kinetics. To obtain the kinetic data, isothermal crystallization measurements were performed with a Netzsch Maia F3 200 (Selb, Germany) differential scanning calorimeter (DSC) device. Samples of the molten (60 °C) blends (10–20 mg) were placed in hermetically sealed aluminum pans, which were inserted into the DSC, along with an empty aluminum pan as a reference. The samples were heated to 60 °C (10 °C/min) for 8 min to erase all crystal memory and then cooled (20 °C/min) rapidly to the respective isothermal temperature (see Table 1), which was maintained for 60 min, in order to obtain the crystallization curves. For the extended Avrami model, the data from the DSC crystallization curves were integrated and applied in the Avrami plot, using a logarithmic function described in an earlier publication (Hubbes et al., 2018). Briefly, the application of the extended Avrami model provided different fat crystal growth modes during the isothermal crystallization process, each with a distinct rate constant, k , and crystal growth dimension, n . The rate constants for each different growth mode were summed, to produce the global rate constant, k_g , and to characterize the overall crystallization rate (Hubbes et al., 2018, 2019), as shown in Eq. (2):

$$k_g = \sum_{i=1}^N k_i \quad [2]$$

Here, k_g is the global rate constant, including all the segments' nucleation and crystal growth, and N is the total number of segments, respectively, different growth modes. The global rate constant, k_g gives

the arithmetic mean, enabling the comparison of the different fats' overall crystallization properties under a variety of different isothermal conditions.

In classical nucleation theory, the formation of a spherically shaped stable crystal nucleus involves contributions from both surface (positive) and volume changes (negative):

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S = -V_n/V_m^s \mu + \sigma A_n = -4/3\pi r^3 \Delta \mu + 4\pi r^2 \sigma \quad [3]$$

where: ΔG represents the Gibbs free energy [J = kgm²/s²] associated with the formation of stable nuclei, ΔG_V the change in free energy due to volume changes, ΔG_S the change in free energy due to the formation of new surfaces, V_n is the volume of a nucleus [m³], V_m^s is the molar volume of the solid [m³/mol], μ the chemical potential difference [J/mol], σ the interfacial tension [N/m; N = kgm/s²], and A_n the surface [m²], and r is the radius of the nucleus [m] (Marangoni and Wesdorp, 2013). According to Eq. (3), fat crystallization occurs if the change in free energy is negative (measured as enthalpy of crystallization). Therefore, the chemical potential difference, $\Delta \mu$, must be high enough and the energy needed to form new surfaces should not exceed the negative contribution of the volume part, ΔG_V . Foreign particles would therefore help to reduce the energy needed for the formation of new surfaces by reducing the interfacial tension between the solid and the liquid constituents (Hartel, 2001; Marangoni and Wesdorp, 2013; Sangwal, 2007).

The driving force of crystallization from a melt, is most conveniently expressed as a function of supercooling. This thermodynamic driving force of the transition from a liquid oil to a solid fat, is represented by the

chemical potential difference $\Delta\mu_i$, between the i th crystallized triglyceride species in the solid state and the i th triglyceride species in solution in the melt:

$$\Delta\mu_i = \Delta H_{m,i} \frac{T_{m,i} - T}{T_{m,i}} \quad [4]$$

where: $\Delta H_{m,i}$ is the melting enthalpy [J/mol] of the i th triglyceride moiety from a neat state, $T_{m,i}$ is the melting temperature [K] of the i th triglyceride moiety, and T is the temperature [K] of isothermal crystallization. Hence, $T_{m,i} - T$ represents the degree of supercooling of the i th triglyceride moiety (Boistelle, 1988; Marangoni and Wesdorp, 2013).

As the two terms of Eq. (3) differ in how they depend on r , ΔG passes through a maximum with the first derivative of $\Delta G/dr = 0$ leading to the formation of a critical radius r_{3D} (Eq. (5)), beyond which nucleation and thus crystallization, occur. The energy threshold described at this point is also known as the nucleation barrier ΔG_{3D} (Eq. (6)) when substituting r_{3D} for r in Eq. (3) (Sangwal and Sato, 2012)

$$r_{3D} = 2\sigma/\Delta\mu \quad [5]$$

$$\Delta G_{3D} = 4/3\pi\sigma r_{3D}^2 \quad [6]$$

2.2.4. Oscillation rheology

The samples were prepared by producing pellets of the dispersions. This was done by pouring the molten palm-oil-sugar-mixture into pre-cooled (10 °C) Teflon molds with a diameter of 25 mm and thickness of 2.2 mm. Vigorous stirring of the palm-oil-sugar-mixtures was maintained and they were transferred into molds using a syringe, to avoid separation/sedimentation of particles during sample preparation. Please refer to an earlier publication for a detailed description of the rheological measurements and the preparation for measurement (Hubbes et al., 2019).

A normal force (F_N) was set (see Table 1) and kept constant during measurements to avoid wall slip, whereby a rather low F_N was used to avoid breakage of the samples containing higher proportions of hazelnut oil.

In order to define the dispersions' linear viscoelastic regions (LVR), stress sweeps were applied to all the samples listed in Table 1, at a constant frequency of 1 Hz. The stress at the limit of linearity τ_0 , was determined to be the yield point, beginning with a 5% deviation from the LVR line.

As described by Mezger (2014), the slope m of the function $G'(\omega)$ is known to represent the network structure's progressively growing resistance to faster movements, due to a specific degree of rigidity. As a result, m can be defined as an indicator of gel rigidity and therefore, an indicator of spreadability. Frequency sweeps at a constant stress, $<\tau_0$, were performed to obtain the gel rigidity, m . The frequency utilized was applied according to Table 1. The results for rheological measurements are the mean of five runs.

2.2.5. Statistical methods

A one-way analysis of variance was performed, followed by the Holm-Sidak post hoc test with a significance level of $\alpha = 0.05$, in order to compare τ_0 , G' , and m , the different PPP contents, k_g max, of the dispersions, the blends with hazelnut oil and palm stearin and the particle count at $x_{h,0}$. The statistical analysis, including a normality test (Shapiro-Wilk) and a constant variance test, was performed using Sigmaplot version 12 (Systat Software, Inc., San Jose, CA, USA).

3. Results & discussion

3.1. Particle size distribution (PSD) of sugars used for palm oil sugar-dispersions

The PSD volume histograms (data not shown) for all sugars showed

narrow (FineS) and wide unimodal particle size distributions (ConfS, CoarS), more typical of nougat cremes and different from that of chocolates with their bi- or multimodal PSDs (Bouzas and Brown, 1995). FineS comprises the smallest particles, which is clearly expressed by its PSD which has the lowest d_{32} but the highest S_v . In comparison to FineS, ConfS had a broad PSD ranging from very fine to coarse particles, which led to an increased d_{32} but also a comparatively low modal value, $x_{h,0}$, with the most numerous particle fraction being at 2.5 μm . Arithmetically, the S_v of ConfS is a tenth of that of FineS. Due to ConfS's specific grinding procedure (see Materials & Methods section 2.2.2), the FineS and ConfS particulate systems overlap each other: x_{90} of FineS and x_{16} of ConfS: both are at 11 μm (see Table 2).

3.2. Lipid profile of palm oil and its blends with palm stearin and hazelnut oil

The dominant fatty acids present in the investigated fats' triglycerides were palmitic acid (P; "Saturated, Sat-type"), stearic acid (S; "Sat-type"), oleic acid (O; "Unsaturated, U-type"), and linoleic acid (L; "U-type"). The results for the respective oils correspond well to those in the literature (Braipson-Danthin and Gibon, 2007; Omar et al., 2015; Yilmaz and Ögütçü, 2014).

The dominant triglycerides of the respective fats were clustered together according to their fatty acid type (e.g., U-U-U-type or Sat-U-U-type triglycerides). As could be expected for the addition of palm stearin, the quantity of tri-saturated triglycerides increased with its addition. However, the percentage of Sat-U-Sat-type triglycerides (Sat-U-Sat-type) remained constant and the proportion of tri-unsaturated triglycerides was even slightly increased, when Ecuadorian palm oil with palm stearin addition was compared to Ghanaian palm oil (see Table 3). This is because the original Ecuadorian palm oil had a higher unsaturated fat content. In contrast to this, when hazelnut oil was added to palm oil, the quantity of Sat-Sat-Sat-, Sat-U-Sat-, and Sat-U-U-type triglycerides is reduced significantly while at the same time, the quantity of U-U-U-type triglyceride increased markedly (see Table 3).

3.2.1. Different specific surface areas according to different sugar particle collectives and their effect regarding crystallization kinetics

Global rate constants, k_g , for the pure palm oil, its sugar dispersions, the different oil admixtures were formed in accordance with Eq. (2) and plotted as a function of $T_{isotherm}$. The rate constants' k_g progressions, clearly followed the bell-shaped curves typically described for overall crystallization processes (see Fig. 1 a-c, respectively).

The reason for these characteristic bell-shaped curves has been explained in detail by previous studies (Hubbes et al., 2018, 2019). Principally, palm oil consists of two major triglyceride fractions, commonly known as a lower melting *olein* and a higher melting *stearin*. The olein fraction corresponds to the U-U-U-, Sat-U-U-, and Sat-U-Sat-type triglycerides. The stearin fraction mainly consists of Sat-U-Sat- and Sat-Sat-Sat-type triglycerides (see Table 3). The supercooling is lower in the higher isothermal regions (right-hand side of the curves as shown in Fig. 1), as $T_{m,i} - T$ (see Eq. (4)) is relatively small. Hence, the high melting fractions of the palm oils crystallize out of the melt first, as their chemical potential difference is higher compared to that of the lower melting fractions. Consequently, the higher isothermal region is characterized by less nucleation, due to lower supercooling, leading to reduced rate constants, k_g . When supercooling increases, more of the lower melting triglycerides are crystallized. This process accelerates the crystallization process until a certain maximum, k_g max, is reached. However, the opposite occurs if the degree of supercooling is increased further (see Fig. 1), as k_g then decreases again (left-hand side of the curves). This can be attributed to a growing diffusion barrier, as viscosity is increased by the lower melt temperature and the abundance of crystallizing triglycerides competing for the same crystallization sites (Hubbes et al., 2018, 2019; West and Rousseau, 2016).

Regarding the effect of sugar, the dispersions displayed higher rate

Table 3

Comparison of triglycerides and diglycerides from Ghanaian palm oil, Ecuadorian palm oil with 20% palm stearin and Ghanaian palm oil with 50% hazelnut oil. Triglycerides clustered together in groups: "U"=unsaturated fatty acid chain; "Sat"=saturated fatty acid chain.

| Fat composition | Ghanaian palm oil | 80% Ecuadorian palm oil +20% palm stearin | 50% Ghanaian palm oil +50% hazelnut oil |
|--------------------------------|-------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Triglycerides (%) | | | |
| U-U-U-type | LLL | n.d. | n.d. |
| | LLO | n.d. | 1.22 (±0.10) |
| | LOO | 3.26 (±0.21) | 3.20 (±0.06) |
| | OOO | 5.71 (±0.33) | 5.72 (±0.08) |
| Sat-U-U-type | PLO | 10.61 (±0.57) | 9.92 (±0.04) |
| | PLL | 3.52 (±0.19) | 3.22 (±0.10) |
| | POO | 18.87 (±1.00) | 18.72 (±0.28) |
| | SOO | 3.89 (±0.19) | 3.70 (±0.05) |
| | POP | 22.29 (±1.02) | 22.83 (±0.26) |
| Sat-U-Sat-type | PLP | 9.74 (±0.51) | 9.20 (±0.10) |
| | POS | 6.95 (±0.25) | 6.78 (±0.18) |
| | SOS | n.d. | 0.19 (±0.02) |
| | PPP | 7.17 (±0.32) | 9.54 (±0.13) |
| Sat-Sat-Sat-type | PPS | 2.04 (±0.2) | 2.46 (±0.21) |
| Diglycerides (%) | | | |
| | | 5.94 (±0.07) | 5.96 (±0.18) |
| U-U-U-type | | 8.97 ^a (±0.54) | 10.14 ^a (±0.24) |
| Sat-U-U-type | | 36.89 ^b (±1.95) | 35.57 ^b (±0.46) |
| Sat-U-Sat-type | | 38.98 ^b (±1.78) | 39.00 ^b (±0.58) |
| Sat-Sat-Sat-type triglycerides | | 9.21 ^a (±0.52) | 12.00 ^a (±0.27) |
| | | | 2.97 (±0.04) |
| | | | 40.99 ^a (±0.45) |
| | | | 30.10 ^a (±1.00) |
| | | | 20.23 ^a (±0.97) |
| | | | 4.61 ^a (±0.25) |

^a statistically significant difference; ^b no statistically significant difference. Measured by HPLC analysis with standard deviation given in parentheses from triplicate measurements. n.d. = not detectable.

constants k_g , at most $T_{isotherm}$, especially in the regions of lower supercooling (see Fig. 1a–c). The maximum rate constants k_g max, for all the dispersions are significantly higher than that of the pure Ghanaian palm oil (See Fig. 1 and Table 4). The sugar particles present in the melt provide active sites which lower the energy barrier (see Eq. (3)) of liquid state triglycerides to form out solid structures by facilitating their proper orientation (Hartel, 2013; Svanberg et al., 2011a, 2011b).

Interestingly, there was no significant difference between the dispersions in terms of k_g max. CoarS which had the lowest specific surface, reached the same k_g max as the other dispersions with significantly higher specific surfaces. It was hypothesized that one catalytic impurity per cubic millimeter would result in a nucleation large enough to ensure rapid phase transitions at a given supersaturation (Walstra, 2003; West and Rousseau, 2018), thus, the critical number of interfaces required to facilitate crystallization could have been reached in all the dispersions. Accordingly, all the sugar particle collectives in this study seem to provide enough sites to facilitate crystallization at $T_{isotherm}$ where k_g max was formed, leading to insignificant differences in the respective palm-oil-sucrose dispersions' k_g max values.

However, some differences were observed: the FineS and ConfS palm

oil dispersions showed significantly higher rate constants for most lower $T_{isotherm}$ values (left hand side of curves in Fig. 1a–c), compared to the CoarS dispersion, which is attributable to their finer particle fraction. The FineS and ConfS dispersions both have the same specific surface area arithmetically, although with different sugar mass fractions, whereas CoarS has less than half the specific surface area of the other two dispersions (see Table 2). Hence, the absolute number of particles per unit volume may be a relevant factor for facilitated crystallization. Accordingly, the effects observed regarding increased crystallization kinetics support the very fine particles' special role of providing more active sites for crystallizing lipids by increasing the specific surface area. Moreover, very fine particles act as an ideal filler and are better distributed throughout a dispersion (Gravelle et al., 2019), indicating that the distance between a crystallizing triglyceride and a particle also plays a role.

When interfaces are introduced into a metastable melt, the interfacial energy σ of a nucleus originally formed by homogenous nucleation, is replaced by an effective interfacial energy σ_{eff} , for heterogeneous nucleation in the crystallizing melt (Sangwal, 2007; Sangwal and Sato, 2012):

$$\sigma_{eff} = \Phi\sigma \quad (7)$$

where: Φ is the activity factor with values between 0 and 1. Φ depends on the interface material's molecular affinity due to interactions and the structural match between nuclei and the foreign substrate (Sangwal, 2007) which is defined by the surface condition and surface chemistry (Diao et al., 2011a, 2011b). Diao et al. (2011a, 2011b) reported an increase in the nucleation rate by an order of magnitude ($\Phi \sim 0.1$) when then the substrate's surface condition and chemistry are optimal. Thus, when σ is reduced to σ_{eff} (Sangwal, 2007) (Eq. (7)), the change in Gibbs free energy (Eq. (3)) is enhanced, allowing for a more profound crystallization in the presence of foreign particles, as was observed in our dispersions.

An approximated activity factor Φ_{approx} for the palm oil dispersions can be formed for each different $T_{isotherm}$ by defining:

$$\sigma_{eff} \propto \frac{k_g}{k_{g,dispersion}} = \Phi_{approx} \quad (8)$$

Thus, Φ_{approx} is the ratio between the original palm oil's rate constant k_g and that of its counterpart with sugar particles $k_{g,dispersion}$. At the left-hand side of the maximum of k_g (Fig. 1), supercooling and thus supersaturation, are higher, which promote a more homogenous nucleation (Sangwal, 2007). Accordingly, Φ_{approx} is between 0.9 and 1.0 and therefore at its minimum effect for an accelerated crystallization. This minimum effect may also be explained by the growing diffusion barrier in this lower isothermal region: As more of the lower melting triglycerides crystallize, the diffusion barrier becomes the dominating step, because viscosity is increased by the lower melt temperature and the abundance of crystallizing triglycerides competing for the same crystallization sites (Hubbes et al., 2018, 2019; West and Rousseau, 2016). Therefore, the rate constants curves for the dispersions and the originating palm oil converge at the higher supercooling regimes, despite the effect of more active sites for crystallization being provided by the different sugars.

In the higher isothermal regions (right hand side of the maximum of k_g , see Fig. 1), the Φ_{approx} values change to 0.1–0.2, highlighting the role of active sites in promoting heterogeneous nucleation, particularly in higher isothermal regions. Higher isothermal regions cause a lower $\Delta\mu_i$ (see Eqs. (1) and (5)), as shown for the right-hand side of the k_g curves, as depicted in Fig. 1a–c. Thus, when the nucleation barrier (Eq. (6)) is high, due to lower supercooling, nucleation and thus crystal growth are more likely to take place on the surfaces of foreign particles (Diao et al., 2011a; Sangwal, 2007; Sangwal and Sato, 2012). Hence, the activity factor Φ for an effective surface energy σ_{eff} would not only be dependent on the surface conditions and surface chemistry but also on the

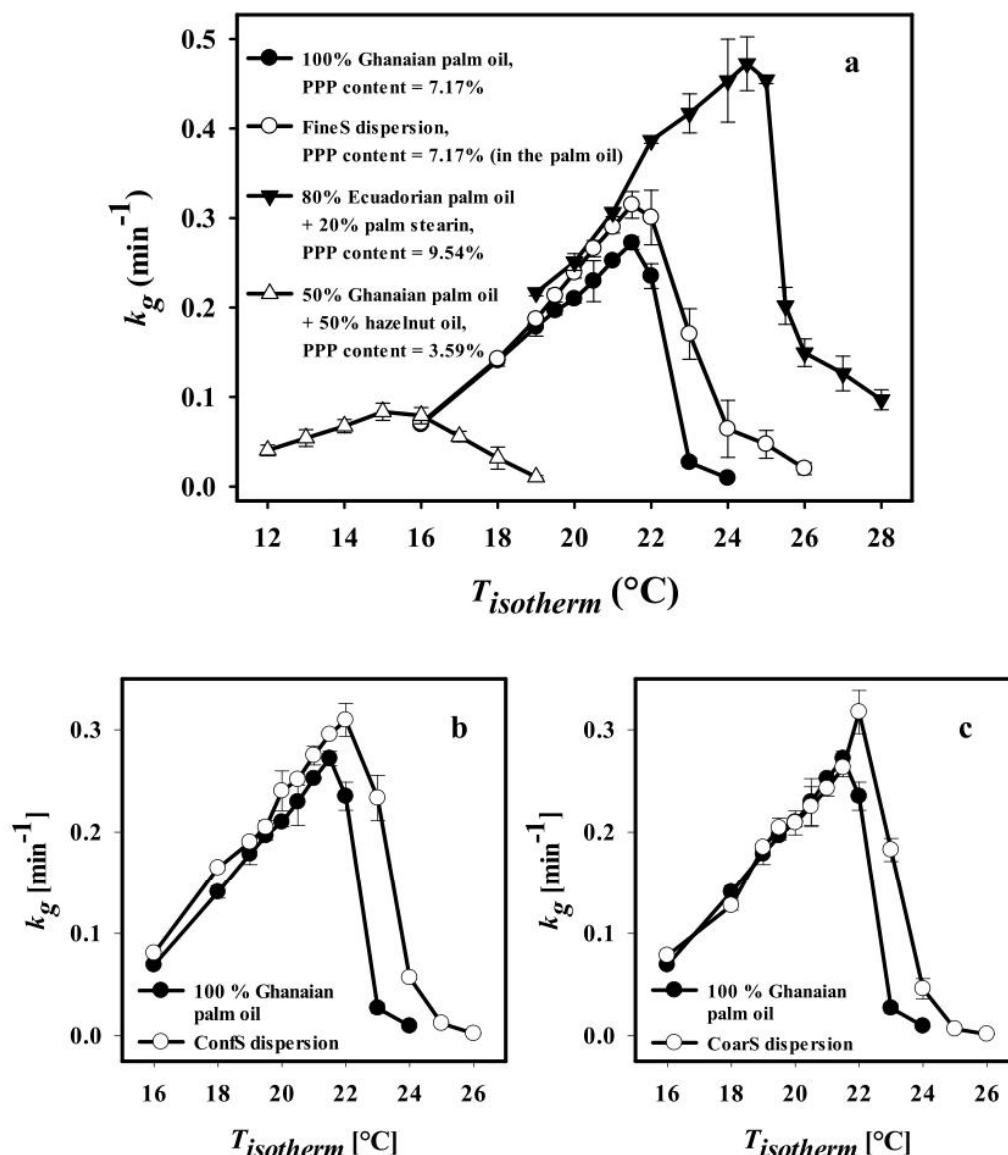


Fig. 1. Comparison of the different effects on global rate constants k_g and maximum global rate constants (the peak of k_g) $k_g \text{ max}$, as a function of isothermal crystallization temperature, of the addition of (a) a fine sugar particle fraction (FineS dispersion), a PPP-rich fraction (80% Ecuadorian palm oil with 20% palm stearin) or a mixture of 50% Ghanaian palm oil with 50% hazelnut oil, (b) confectioners' sugar (ConfS) and (c) coarse sugar (CoarS). Tolerance bands ($\alpha = 0.05$) from triplicate measurements. Graphs for Ecuadorian palm oil with palm stearin and Ghanaian palm oil with hazelnut oil, taken from Hubbes et al. (2018), 2019.

crystallization temperature, which in turn affects molecular diffusivity. These observations demonstrate that in any given system, different foreign particles which have distinct surface properties and/or different sizes, will control nucleation according to different supersaturation regimes (Sangwal and Sato, 2012), thus explaining the different k_g curves.

3.2.2. Interfacial effects of sugar particles versus a modified lipid profile

In comparison to the impact of a lipid profile modification, added sucrose particles' effect on crystallization kinetics remains limited. Fig. 1a summarizes the effect on rate constants k_g of changing a lipid profile, either by adding palm stearin as PPP-rich fraction, or the addition of 50% hazelnut oil to Ghanaian palm oil, in comparison to changing interfacial energy σ by introducing foreign particles. Apparently, the lipid phase's contribution to either encouraging or slowing down crystallization processes clearly surpasses that of interfaces.

PPP is the most abundant trisaturated triglyceride in palm oils (see Table 3). The presence (or absence) of PPP greatly increases (or

decreases) the melting enthalpy $\Delta H_{m,i}$ of the respective palm oils (see Fig. 2). To be more specific, the Ecuadorian palm oil containing 9.54% PPP (achieved by 20% stearin addition), reaches the highest ΔH_m with 24.88 J/g. In contrast, the Ghanaian palm oil reaches a ΔH_m of 17.70 J/g with 7.17% PPP, and its dilution with 50% hazelnut oil only reaches a ΔH_m of 4.59 J/g and contains the lowest amount of PPP with 3.59%. As $\Delta H_{m,i}$ directly influences the chemical potential difference $\Delta\mu_i$ (Eq. (4)), mutual cumulative effects by higher PPP levels are to be considered regarding crystallization kinetics:

- With the increase in $\Delta\mu_i$, r_{3D} is reduced (see Eq. (5)) and with it, the nucleation barrier (see Eq. (6)). This in turn leads to more nuclei and a higher rate of nucleation occurring in the same isothermal range, which explains why the Ecuadorian palm oil with 20% stearin addition and the highest PPP content (see Table 3), reaches higher rate constants k_g , for all T_{isotherm} values than the Ghanaian palm oil (left and right hand side of the curve,

Table 4

Comprehensive data for Ghanaian palm oil, its dispersions with different amounts of sucrose, and its blend with hazelnut oil, and for Ecuadorian palm oil with a 20% stearin addition.

| | PPP content in the oil fraction (%) | $k_g \max$ (min^{-1}) | Surface of particles (m^2) per 100 g dispersion | G' (MPa) | τ_0 (Pa) | Degree of rigidity, $\text{m}^2\text{E}+04$ (Pa/Hz) |
|--------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Ghanaian palm oil | 7.17 (± 0.36) | 0.272 (± 0.005) | - | 5.60 (± 0.43) | 559 (± 44) | 23.40 ^a (± 1.98) |
| FineS dispersion | 7.17 (± 0.36) | 0.315 ^a (± 0.015) | 11.4 | 8.29 ^a (± 0.88) | 828 ^a (± 76) | 28.85 ^b (± 2.09) |
| ConfS dispersion | 7.17 (± 0.36) | 0.310 ^a (± 0.016) | 11.3 | 18.98 (± 0.44) | 949 (± 28) | 100.57 (± 3.23) |
| CoarS dispersion | 7.17 (± 0.36) | 0.317 ^a (± 0.021) | 4.6 | 13.02 (± 0.44) | 654 (± 27) | 65.97 (± 2.40) |
| 80% Ecuadorian palm oil + 20% palm stearin | 9.54 (± 0.15) | 0.472 (± 0.030) | - | 8.28 ^a (± 0.18) | 829 ^a (± 17) | 26.39 ^{a,b} (± 0.4) |
| 50% Ghanaian palm oil + 50% Hazelnut oil | 3.58 (± 0.16) | 0.084 (± 0.010) | - | 0.030 (± 0.00) | 3.1 (± 0.2) | 0.218 (± 0.02) |

^{a, b} no statistically significant difference as per column Tolerance bands from triplicate (PPP in Ghanaian palm oil, $k_g \max$) and quintuplicate measurements (G' , τ_0). Tolerance bands of PPP from fat/oil blends calculated by measurement error. Rheological measurements performed at 20 °C.

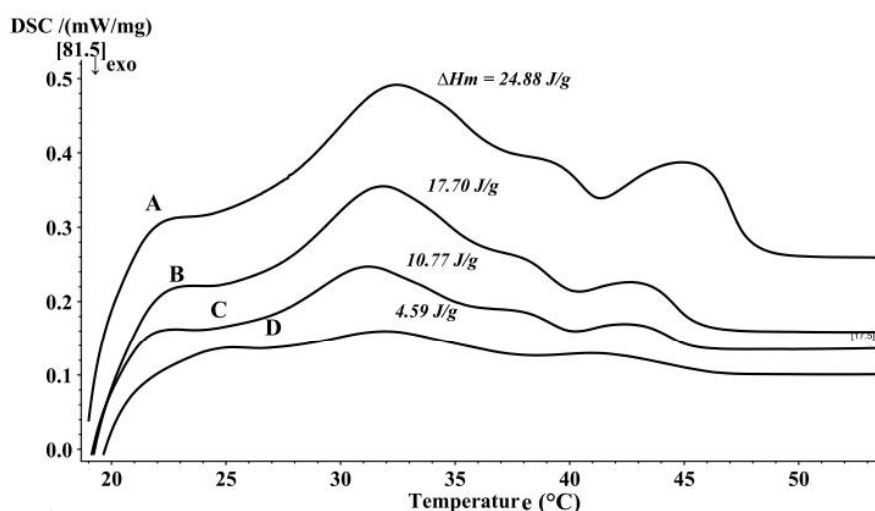


Fig. 2. Exemplified presentation of DSC heating thermograms with overall enthalpy of melting ΔH_m (J/g) for A) 80% Ecuadorian palm oil with 20% palm stearin addition, B) 100% Ghanaian palm oil C) 50% Ghanaian palm oil with 50% confectioners' sugar (w/w) and D) 50% Ghanaian palm oil diluted with 50% hazelnut oil (w/w). All oils were pre-crystallized isothermally at 19 °C for 60 min and melted at 5 K/min, measured in triplicate, to obtain the DSC heating thermograms. No confidence intervals for reasons of clarity.

see Fig. 1a). This explains why PPP is becoming the perfect seeding agent, as has been described in previous studies (Basso et al., 2010; Calliauw et al., 2010; Okawachi and Sagi, 1985; Vereecken et al., 2009).

- (ii) With the addition of PPP via palm stearin (see Table 3) and the subsequent reduction of r_{3D} (Eq. (5)), more nuclei evolve in the same isothermal range, thus presenting more growth templates for lower melting triglycerides like POP, which is a bulk constituent of every palm oil (Braipson-Danthin and Gibon, 2007, Table 3). Nucleation is further facilitated by POP's higher molecular affinity towards PPP (de Oliveira et al., 2015; Hubbes et al., 2018; Okawachi and Sagi, 1985), compared to sugar surfaces consisting of sucrose in a crystalline state.
- (iii) An additional effect of PPP is its ability to cocrystallize POP by forming mixed crystals (Calliauw et al., 2010; Okawachi and Sagi, 1985). As POP forms a large part of both palm oil fractions, higher POP cocrystallization due to increased PPP levels, therefore increases the ΔH_m of both the olein and stearin fractions, which is illustrated in Fig. 2 (graph A contrasted with graphs B and D respectively).

Observations i-iii, above, are diametrically opposed to the effect of hazelnut oil's addition to palm oil. The dilution of palm oil with hazelnut oil is accompanied by a noticeable reduction in the quantity of tri- and

di-saturated fats (Sat-Sat-Sat- and Sat-U-Sat-type triglycerides), notably PPP and POP (see Table 3), both representing crystallizable triglyceride fractions in nougat cremes. Additionally, an increase in the amount of triglycerides of tri-unsaturated fatty acids (U-U-U-type triglyceride), particularly OOO, occurs with the addition of hazelnut oil (see Table 3). Whereby, the addition of hazelnut oil leads to a solubilization effect on the bulk crystallizable portions of the palm oil, notably on POP (Hubbes et al., 2019). Both the reduction of crystallizable triglycerides (Table 3) and the solubilization effect on POP, lead to an overproportionate reduction in melting enthalpy ΔH_m , which explains why the resulting reduction in ΔH_m is not in accordance with the addition of hazelnut oil, see Fig. 2.

Consequently, supercooling must be increased in order to overcome the activation free energy for the formation of stable nuclei (see Eq. (4)). Moreover, increasing supercooling, may cause additional triglycerides to crystallize out of the melt because the lower temperatures have reduced their solubility in the hazelnut oil, which acts as a solvent (Hartel, 2013). This phenomenon is demonstrated by the shift toward lower crystallization temperatures in the bell-shaped course of k_g and their peak maxima, $k_g \max$, as demonstrated in Fig. 1a.

The melting enthalpy ΔH_m of both fat blends, the palm oil with 20% palm stearin, and the blend with a 50% hazelnut oil admixture (see Fig. 2), has therefore become a hallmark of the effect of the chemical potential difference, $\Delta \mu_i$, on crystallization by modifying the lipid

profile through increased PPP levels or solubilized POP (see Eq. (4)).

3.2.3. Inhibiting effect of interfaces

The literature on heterogenous nucleation also reports the limiting effects of foreign surfaces on the nucleation rate. When triglycerides nucleate on a foreign substrate, the area where more crystallizing material could be incorporated into the growing nucleus is reduced by the contact area between the nucleus and the foreign substrate (Sangwal, 2007; Sangwal and Sato, 2012). In addition, the inhibition of heterogenous nucleation by dispersed particles may also result from a reduction in mass transfer and the crystallizing species' diffusivity due to surface immobilization, confinement effects, and a higher viscosity (Dibildox-Alvarado et al., 2010; Hartel, 2001; West and Rousseau, 2016). However, this was not observed in our sugar samples.

3.3. Sugar particles in colloidal gels made from palm oil

Generally, when particles are incorporated into a colloidal gel, they can be roughly separated into substances which interact with the gel matrix (increasing $G'(\omega)$) or substances which act as inert fillers (decreasing $G'(\omega)$) (van Vliet, 1988). As shown in Fig. 3, $G'(\omega)$ increases with either an increase in sugar mass fraction or an increase in (angular) frequency ω when the $G'(\omega)$ of the original Ghanaian palm oil is compared with that of the FineS, ConfS, or CoarS dispersions (see also Table 4). Thus, it can be assumed that sugar in a solidified dispersion of palm oil interacts mechanically with the fat gel matrix.

3.3.1. Sugar particles versus a modified lipid profile

As shown in the previous section (see section 3.2.1), the addition of sugar particles affected crystallization kinetics via σ_{eff} (Eq. (6) and (7)). Nonetheless, the contribution made by σ_{eff} to crystallization kinetics is by no means as pronounced as that of a change in chemical potential difference $\Delta\mu_i$, originating from a modified lipid profile (see section 3.2.2 and Fig. 1a–c and 2). However, in that case, the particles' effect on rheological properties clearly exceeds their rather modest contribution to crystallization kinetics, as depicted in Fig. 3. Large differences in viscoelastic properties can be observed which are dependent on the PSD

and the mass fraction of the sugar used to prepare the dispersions.

Interestingly, the increase in structural properties resulting from the addition of 5% fine sugar particles, equals the effect on gel structure, namely increasing the values of G' , τ_0 , and gel rigidity m , produced by the addition of 20% palm stearin to the Ecuadorian palm oil (see Fig. 3 and Table 4).

As expected, in contrast to the addition of particles, the addition of 50% hazelnut oil to the palm oil lead to the formation of a very soft gel. The background for this observation is discussed in detail in a subsequent section (see section 3.3.4 Hazelnut oil addition and its adverse effects on gel structure).

3.3.2. Equal specific surface area, different elastic properties

Both the ConfS and the FineS dispersion have the same specific surface area arithmetically, in terms of the interfaces present in the respective dispersions (see Table 4). However, the ConfS dispersion's viscoelastic properties are significantly higher than those of the FineS dispersion.

Despite the fact that there is less fat in the dispersions to crystallize, as palm oil has been replaced by the sucrose addition, when adding 50% (w/w) sugar to the fat 50%, the total volume available to accommodate the crystalline phase is reduced by approximately one third (considering the true density of sugar). Because sugar occupies volume in the dispersions, the growing fat crystal network is forced to grow in the residual volume, making the crystalline dispersions more compact (West and Rousseau, 2016, 2017) which is expressed in higher G' values (see Fig. 3). In addition, stronger sintering effects of the crystalline network were reported when fats crystallize in a restricted space, which further increases the storage modulus of dispersions of palm oil with sugar (West and Rousseau, 2016, 2017). However, the ConfS dispersion's relatively high G' could also be due to the rigid nature of sucrose particles and a higher likelihood of particle-to-particle contact occurring (Gravelle et al., 2019). This explains why the mechanical properties of ConfS significantly exceed those of FineS, even though both have the same specific surface area arithmetically, and why ConfS continues to have the highest G' , τ_0 , and m values of all the samples (see Table 4).

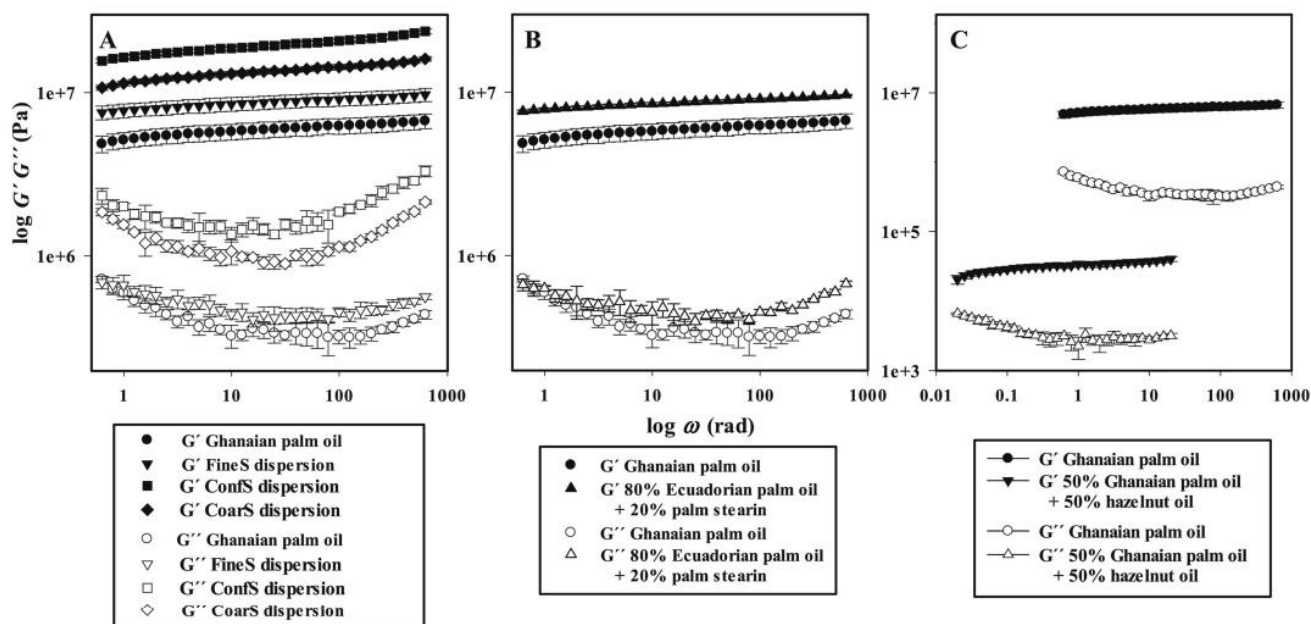


Fig. 3. Elastic and loss modulus, G' and G'' of A) Ghanaian palm oil and its dispersions with sugar (FineS, ConfS, and CoarS), B) Ghanaian palm oil and a blend of 80% Ecuadorian palm oil with 20% palm stearin, C) Ghanaian palm oil and a mixture of 50% Ghanaian palm oil with 50% hazelnut oil, as a function of angular frequency ω . Error bars represent the confidence intervals ($\alpha = 0.05$) from quintuplicate measurements at 20 °C.

3.3.3. The role of fine particles in the structuring process of colloidal fat gels

The role of fine particles in chocolates has been disputed due to their viscosity and hardness increasing effect (Afoakwa et al., 2008a; Bouzas and Brown, 1995). However, the role of fine particles in nougat cremes should be viewed from a different angle regarding a structural perspective.

The possibility of increasing structural properties through the addition of FineS was first indicated in the previous section (see section 3.3.1), and was further emphasized by a comparison of the ConfS and CoarS dispersions' viscoelastic properties: The CoarS sample resulted from ConfS from which the fine particle fraction had been removed in a winnowing procedure (see Material & Methods section 2.1.2). Both contain the same sugar mass fraction (50% w/w), however, the specific surface area of ConfS was more than double that of CoarS (see Table 4). The most abundant particle fraction in ConfS has a modal value $x_{h,0}$ of 2.5 μm (see modal value $x_{h,0}$, Table 2). ConfS's calculated particle count (Eq. (1)) for the respective modal value of 2.5 μm , is $2.34 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-3}$, whereas CoarS has a calculated particle count of $6.55 \cdot 10^4 \text{ mm}^{-3}$ in this range, which is significantly different from the original ConfS ($P < 0.001$). The most abundant particle fraction in CoarS has a modal value of 5 μm with a calculated (Eq. (1)) particle count of $1.56 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-3}$, thus, it is significantly smaller in number than the particle count of $x_{h,0}$ of ConfS. Hence, the most numerous particle fraction in ConfS can be considered to be significantly smaller in diameter and larger in number, than that of CoarS (see modal values $x_{h,0}$, Table 2). As well as there being fewer fine particles, G' and τ_0 also fell significantly, even though the total mass of solids remained the same for the ConfS and the CoarS dispersions (see Fig. 3 and Table 4). This is in accordance with earlier postulations (Afoakwa et al., 2009; Do et al., 2007) stating that in its crystallized state, the particle skeletons of chocolates with larger particle sizes are less interconnected, thus providing less resistance to breakage and melt down. Arithmetically, the FineS dispersion with its 5% sugar addition, has 2.5 times the amount of specific surface S_v , than the CoarS dispersion with its 50% sugar addition (see Tables 2 and 4). Stress at the limit of linearity τ_0 , is significantly lower for the CoarS dispersion (654 Pa) which has 50% solids (w/w), than for the FineS dispersion (828 Pa) which contains only 5% solids. Apparently, the significant reduction of τ_0 caused by having fewer fine particles in the network, leads to a weaker gel structure.

Fat crystal networks are colloidal gels composed of interconnected structural clusters and separated by hollow spaces or pores within the network, whereby the largest pores represent a kind of "flaw" and become stress concentrators in that area (Marangoni and Tang, 2008;

Shih et al., 1990; Tang and Marangoni, 2007), as indicated by Fig. 4. Additionally, there are always differences between neighboring fat crystal flocs, so that the strength of the interfloc links which connect fat crystals, is also different. The weakest floc will become a flaw and thus, act as a stress concentrator (Tang and Marangoni, 2007). The whole network's elastic properties are dominated by the elastic strength of these stress concentrators and flaws (Marangoni et al., 2012). Thus, stress is distributed heterogeneously on the interfloc links and maintained by a specific stress-carrying volume fraction of solid fat (Marangoni and Tang, 2008). From a fat crystal growth perspective, foreign particles serve as preferred sites for nucleation (Diao et al., 2011a; Sangwal, 2007; Yoshikawa et al., 2014) so that nucleation and crystal growth preferentially starts from the foreign particles' interfaces. Hence, when particles, such as sucrose, are introduced into crystallizable lipids, these particles serve as "growth centers" for triglycerides which crystallize from the surface of the sucrose, thus incorporating sugar particles into the fat crystal network by further aggregation of triglycerides crystallizing from the mother phase. By this event, sugar particles ultimately act to reinforce the fat crystal network, as is schematically illustrated in Fig. 4.

Yoshikawa et al. (2016) showed that the addition of fine powdered talc led to the aggregation of a large number of small fat microcrystals so that dense networks were formed soon after the initial crystallization, in contrast to its pure palm oil counterpart in which fewer crystals were formed. Besides low mass portions (5%) of fine particles, as in the case of FineS, the fine PSD also provides numerous particles. This is also the case for ConfS containing a significant portion of "dust sugar" (see modal values of the PSDs in Table 2). Small particles as act as more ideal fillers, being more homogeneously distributed throughout the food matrix (Gravelle et al., 2019). Hence, when the dispersions are allowed to crystallize under quiescent conditions, these more homogeneously distributed small particles create more "junction points", thus providing mechanical support to the continuous phase (see Fig. 4). This is in line with studies by Yoshikawa et al. (2014, 2016), who showed that foreign substances lead to a denser, more finely meshed fat crystal structure. West and Rousseau (2017) also reported that finer, shorter network crystals grew to encapsulate sucrose particles in the fat-sugar blends, resulting in significantly higher G' and G'' due to tighter, more rigid networks. Although they do not provide detailed information on the dispersity of their foreign particles, both works dealt with mostly fine particles in mass amounts ranging from 1% (Yoshikawa et al., 2014, 2016) up to 50% (West and Rousseau, 2016). Hence, the "junction points" provided by well distributed small particles lead to a more

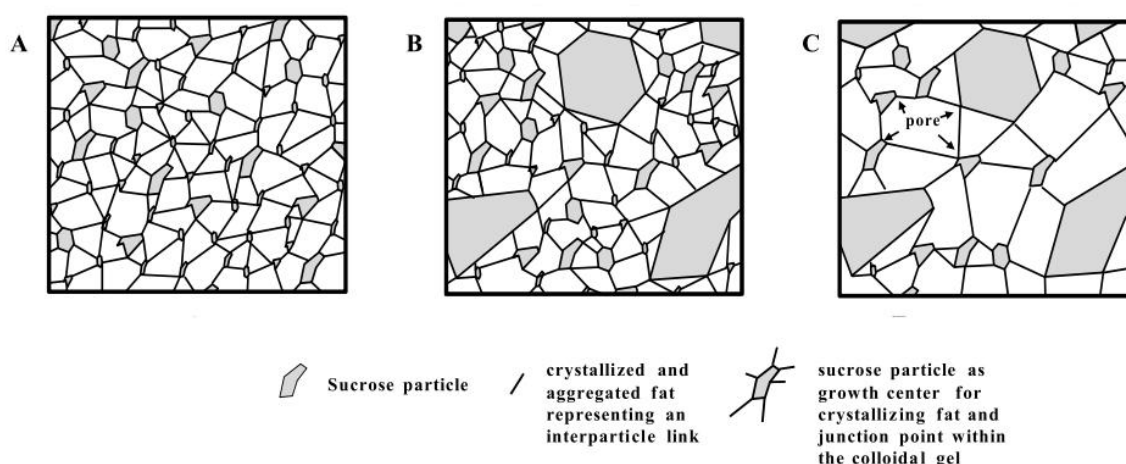


Fig. 4. Schematic illustration of the different dispersions represented as filled, colloidal gels with fine sugar particles serving as junction points. A) FineS containing low mass portions of sugar but a high particle number due to its fine PSD. B) ConfS dispersion contains both a high mass fraction of sugar and small particles ("dust sugar"). C) The CoarS dispersion has the same mass fraction of sugar as ConfS but virtually no small particles.

regular distribution of the stress-carrying solid fat, which in turn translates into the higher elastic properties G' , a higher resistance to breakage τ_0 , and a higher gel rigidity m , which were observed (see Fig. 3, Table 4, and Fig. 4 respectively).

In this way, the effect of a rather modest increase in crystallization properties due to the presence of particle interfaces, as seen in section 3.2.1 (Fig. 1), may exponentiate, in terms of structural properties, by high particle numbers then serving as junction points and reinforcing the fat crystal network. This explains why even a low addition of a fine particle collective can have the same structuring effect as a proportionately higher amount of palm stearin (see Table 4).

Larger particles in a polymer matrix dissipate mechanical energy more readily than fine particles and thus, may weaken the gel structure. Additionally, larger particles act as discontinuities in the continuous phase more effectively (Gravelle et al., 2019). Consequently, the large particles in the CoarS dispersion may also contribute to the observed reduction in G' and τ_0 , in comparison to its original counterpart, the ConfS dispersion. As previously suggested by van Vliet (1988), fillers which are not bound to the surrounding matrix are unable to provide mechanical support to the continuous phase. Passive fillers would therefore interrupt the gel matrix's continuity and ultimately, contribute to stress concentration and a weakened gel structure (Gravelle et al., 2019). Although this was not directly observed in our dispersions, large decrease in the CoarS dispersion's elastic properties might also be attributable to this effect and not solely to the missing fine particle fraction. However, it has to be borne in mind that these larger particles are also present in the ConfS dispersion and the elastic properties only decreased significantly when the fine particle fraction in ConfS was removed, as was observed for the CoarS dispersion (see Fig. 3 and Table 4). As a consequence, the increase in the stress at the limit of linearity τ_0 , due to the sugar particle addition, results particularly from a physical interaction with a high number of very fine sugar particles which provide a large number of nucleation sites and thus "growth centers" for crystallizing fat, due to their high specific surface. Thus, the greater the number of particles, the more "junction points" are present for a more rigid and interconnected colloidal fat-crystal-particle-network, which is schematically illustrated in Fig. 4. This is particularly obvious in the CoarS dispersion, as it provides the least amount of specific surface of all the sugars and virtually none of the very fine particle fraction.

3.3.4. Hazelnut oil addition and its adverse effects on gel structure

The effect of adding hazelnut oil to palm oil is diametrically opposed to effects of fine particles on structural properties observed in our dispersions. Firstly, the amount of crystallizable triglycerides (Sat-Sat-Sat- and Sat-U-Sat-type) which form the building blocks within the colloidal gel, is significantly reduced. Secondly, the proportion of liquid triglycerides, namely the U-U-U-type triglycerides, is increased (see Table 3), thus increasing the potential pore volume. This is exacerbated, as hazelnut oil solubilizes the bulk crystallizable portions of palm oil (like POP), as has been shown in earlier studies (Hubbes et al., 2019). Hence the addition of hazelnut oil to palm oil leads to cumulative adverse effects by (i) reducing the network's connectivity, (ii) creating more and larger pores, and in (iii) weaker interfloc links. Thus, porosity within the network is increased greatly by the addition of hazelnut oil so that the stress-carrying solids decrease drastically, the more hazelnut oil is added (Awad et al., 2004; Hubbes et al., 2019). This is highlighted by a dramatic reduction in the original Ghanaian palm oil's structural properties from 5.60 MPa (G') to 0.030 MPa (G') and a decrease in a τ_0 , from 559 Pa to a τ_0 of 3.1 Pa, with the addition of 50% hazelnut oil (see Fig. 3 and Table 4). In contrast, G' increases to 18.98 MPa and τ_0 reaches 949 Pa, if 50% confectioners' sugar is added instead of 50% hazelnut oil.

4. Conclusion

This study investigates different dispersions of sucrose particles, with

different PSDs, in palm oil, in the context of crystallization kinetics and subsequent mechanical properties. The effect of creating palm oil dispersions with different PSDs was compared to modifying the lipid profile, either by the addition of a PPP-rich fraction or by adding hazelnut oil. This was done in order to further outline the effects of particles on crystallizable lipids regarding crystallization kinetics and mechanical properties, in contrast to a modified lipid profile. The effect of sugar particles on crystallization kinetics was studied by applying an extended Avrami model. As interfaces aid as nucleation sites for crystallizing fats, the crystallization kinetics were increased by the particle addition. Nevertheless, the increase in crystallization kinetics was of rather moderate character, and there were only minor differences between the different sugar's dispersities. However, the presence of sugar in palm oil dispersions greatly modifies the elastic properties, with major differences in its extent based on varying dispersities. As fat apparently crystallizes from the surface of the sugar particles, the sugar is bound into the fat crystal network during crystallization under quiescent conditions, forming an aggregated, filled, and particle reinforced, colloidal gel. A high number of small particles, in particular, contribute to structural properties as they act as junction points resulting in colloidal gels with a higher potential interconnectivity. This, in turn, is expressed in higher elastic properties and higher resistance to breakage. Results show that the effect of fine particles on structural properties can exceed the total solids' contribution to structural properties. Removing the fine particle fraction led to deteriorating structural properties when the fat crystal networks were grown under quiescent conditions. The results further indicate that the addition of low mass portions (but still a high number) of fine sugar particles to palm oil, can produce improvements in structural properties equal to the effect of adding a PPP-rich fraction to palm oil. This can be important for retaining a certain melting profile for the application, in order to avoid a waxy sensation in the mouth, while still providing more "structure" in certain recipes. By using particularly designed sugar particle collectives and including either palm stearin and/or liquid oil, it is possible to create finely adjusted, tailor-made specific applications which provide more stability, without too high a melt-in-mouth temperature, for fat based food products with higher consumer appeal. The intention is, on the basis of these results, to industrially manufacture products which are optimized regarding their organoleptic qualities and shelf life.

Sucrose either from beet or cane, is an inexpensive, bulk commodity, as is palm stearin which is obtained by dry fractionation of palm oil. By investing in the appropriate technology, e.g. an industry style, spiral jet mill, it is possible to create very fine sugar with a high specific surface which provides many junction points for the growth of the nougat creme's fat crystal network, thus improving its structural properties and avoiding liquid oil separation at its surface. Moreover, this structure promoting effect can be reinforced synergistically by combining fine sugar particles with the crystallization promoting properties of palm stearin. Both fine sugar particles with a high specific surface, and palm stearin, promote the adjustment of products by physical means which avoids the use of hydrogenated fats and/or delectable additives. However, the subsequent processing and line operation must be made aware that dry milled fine sugar has a strong propensity to agglomerate and to build up material in the equipment. Finally, it has been demonstrated that the crystallization kinetics of palm oil dispersions and interdependencies with structural properties, can be studied by the application of an extended Avrami model in combination with oscillation rheology.

Declaration of competing interest

The research was funded by Rapunzel Naturkost GmbH. Stephen-Sven Hubbes is Head of Rapunzel Naturkost GmbH's Research & Development Department. Andre Braun works for Anton Paar Germany GmbH and was employed at the Technical University of Munich (TUM®) during the elaboration of this work.

CRediT authorship contribution statement

Stephen-Sven Hubbes: Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Data curation, Project administration, Funding acquisition. **Andre Braun:** Conceptualization, Methodology, Validation, Data curation. **Petra Foerst:** Conceptualization, Methodology, Supervision, Resources.

Acknowledgements

We would like to thank Stephen-Sven Hubbes' former company supervisor, Steffen Rapp, Head of Rapunzel Naturkost GmbH's Quality Department, for launching this project. We also want to thank Rapunzel Naturkost GmbH for providing all the resources needed to conduct these studies and Thorsten Tybussek of the Fraunhofer IVV, for HPLC analysis of the triglycerides and his scientific support in this project.

References

- Afoakwa, E.O., Paterson, A., Fowler, M., 2008a. Effects of particle size distribution and composition on rheological properties of dark chocolate. *Eur. Food Res. Technol.* 226, 1259–1268.
- Afoakwa, E.O., Paterson, A., Fowler, M., Vieira, J., 2008b. Effects of tempering and fat crystallisation behaviour on microstructure, mechanical properties and appearance in dark chocolate systems. *J. Food Eng.* 89, 128–136.
- Afoakwa, E.O., Paterson, A., Fowler, M., Vieira, J., 2008c. Characterization of melting properties in dark chocolates from varying particle size distribution and composition using differential scanning calorimetry. *Food Res. Int.* 41, 751–757.
- Afoakwa, E.O., Paterson, A., Fowler, M., Vieira, J., 2009. Influence of tempering and fat crystallization behaviours on microstructural and melting properties in dark chocolate systems. *Food Res. Int.* 42, 200–209.
- Avrami, M., 1940. Kinetics of phase change II: transformation time relations for random distribution of nuclei. *J. Chem. Phys.* 8, 212–224.
- Awad, T.S., Rogers, M.A., Marangoni, A.G., 2004. Scaling behavior of the elastic modulus in colloidal networks of fat crystals. *J. Phys. Chem. B* 108, 171–179.
- Basso, R.C., Ribeiro, A.P.B., Masuchi, M.H., Gioielli, L.A., Gonçalves, L.A.G., Oliveira dos Santos, A., et al., 2010. Tripalmitin and monoacylglycerols as modifiers in the crystallisation of palm oil. *Food Chem.* 122, 1185–1192.
- Beckett, S.T., 2009. Chocolate flow properties. In: Beckett, S.T. (Ed.), *Industrial Chocolate Manufacture and Use*. Wiley-Blackwell, Oxford, pp. 224–245.
- Boistelle, R., 1988. Fundamentals of nucleation and crystal growth. In: Garti, N., Sato, K. (Eds.), *Crystallization and Polymorphism of Fats and Fatty Acids*. Marcel Dekker, New York, pp. 189–226.
- Bouzas, J., Brown, B.D., 1995. Interactions affecting microstructure, texture and rheology of chocolate confectionery products. In: Gaonkar, A.G. (Ed.), *Ingredient Interactions – Effects on Food Quality*. Marcel Dekker, New York, pp. 451–528.
- Braipson-Danthine, S., Gibon, V., 2007. Comparative analysis of triacylglycerol composition, melting properties and polymorphic behavior of palm oil and fractions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 109, 359–372.
- Calliauw, G., Fredrick, E., Gibon, V., De Greyt, W., Wouters, J., Foubert, I., Dewettinck, K., 2010. On the fractional crystallization of palm olein: solid solutions and eutectic solidification. *Food Res. Int.* 43, 972–981.
- de Oliveira, G.M., Ribeiro, A.P.B., dos Santos, O., Cardoso, L.P., Kieckbusch, T.G., 2015. Hard fats as additives in palm oil and its relationships to crystallization process and polymorphism. *LWT – Food Sci. Technol.* 63, 1163–1170.
- Diao, Y., Harada, T., Myerson, A.S., Hatton, T.A., Trout, B.L., 2011a. Surface design for controlled crystallization: the role of surface chemistry and nanoscale pores in heterogeneous nucleation. *Langmuir* 27, 5324–5334.
- Diao, Y., Harada, T., Myerson, A.S., Hatton, T.A., Trout, B.L., 2011b. The role of nanopore shape in surface-induced crystallization. *Nat. Mater.* 10, 867–871.
- Dibildox-Alvarado, E., Marangoni, A.G., Toro-Vazquez, J.F., 2010. Pre-nucleation structuring of triacylglycerols and its effect on the activation energy of nucleation. *Food Biophys.* 5, 218–226.
- Do, T.-A.L., Hargreaves, J.M., Wolf, B., Hort, J., Mitchel, J.R., 2007. Impact of particle size distribution on rheological and textural properties of chocolate models with reduced fat content size effect in heterogeneous nucleation. *J. Food Sci.* 72, E541–E552.
- Gravelle, A.J., Nicholson, R.A., Barbut, S., Marangoni, A.G., 2019. Considerations for readdressing theoretical descriptions of particle-reinforced composite food gels. *Food Res. Int.* 122, 209–221.
- Hartel, R.W., 2001. Nucleation. *Crystallization in Foods*, first ed. Aspen Publishers, Gaithersburg (Chapter 5).
- Hartel, R.W., 2013. Advances in food crystallization. *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* 4, 277–292.
- Hubbes, S.-S., Braun, A., Foerst, P., 2019. *Crystallization Kinetics and Mechanical Properties of Nougat Creme Model Fats*. <https://doi.org/10.1007/s11483-019-09596-w>. *Food Biophysics*, published online.
- Hubbes, S.-S., Danzl, W., Foerst, P., 2018. Crystallization kinetics of palm oil of different geographic origins and blends thereof by the application of the Avrami model. *LWT – Food Sci. Technol.* 93, 189–196.
- Marangoni, A.G., Acevedo, N., Maleky, F., Co, E., Peyronel, F., Mazzanti, G., Quinn, B., Pink, D., 2012. Structure and functionality of edible fats. *Soft Matter* 8, 1275–1300.
- Marangoni, A.G., Tang, D., 2008. Modeling the rheological properties of fats: a perspective and recent advances. *Food Biophys.* 3, 113–119.
- Marangoni, A.G., Wesdorp, L.H., 2013. Nucleation and crystalline growth kinetics. In: Marangoni, A.G., Wesdorp, L.H. (Eds.), *Structure and Properties of Fat Crystal Networks*. CRC Press, Boca Raton, pp. 27–99.
- Mezger, T., 2014. *The Rheology Handbook*. Vincentz Network, Hannover (Chapter 8.4).
- Narine, S.S., Humphrey, K.L., Bouzidi, L., 2006. Modification of the Avrami model for application to the kinetics of the melt crystallization of lipids. *JAOCS (J. Am. Oil Chem. Soc.)* 83, 913–921.
- Okawachi, T., Sagi, N., 1985. Confectionery fats from palm oil. *JAOCS (J. Am. Oil Chem. Soc.)* 62, 421–425.
- Omar, Z., Hishamuddin, E., Sahri, M.M., Fauzi, S.H.M., Dian, N.L.H.M., Ramil, M.R., et al., 2015. Palm oil crystallization: a review. *J. Oil Palm Res.* 27, 97–106.
- Rogers, M.A., Tang, D., Ahmadi, L., Marangoni, A.G., 2008. Fat crystal networks. In: Aguilera, J.M., Lillford, P.J. (Eds.), *Food Material Science. Principles and Practice*. Springer, New York, pp. 369–414.
- Sangwal, K., 2007. Additives and Crystallization Processes – from Fundamentals to Applications. John Wiley & Sons, UK (Chapter 2).
- Sangwal, K., Sato, K., 2012. Nucleation and crystallization kinetics of fats. In: Marangoni, A.G. (Ed.), *Structure-Function Analysis of Edible Fats*. AOCS Press, Urbana, pp. 25–78.
- Shih, W.H., Shih, W.Y., Kim, S.I., Liu, J., Aksay, I.A., 1990. Scaling behaviour of the elastic properties of colloidal gels. *Phys. Rev.* 42, 4772–4779.
- Svanberg, L., Ahné, L., Lorén, N., Windhab, E., 2011a. Effect of sugar, cocoa particles and lecithin on cocoa butter crystallisation in seeded and non-seeded chocolate model systems. *J. Food Eng.* 104, 70–80.
- Svanberg, L., Ahné, L., Lorén, N., Windhab, E., 2011b. Effect of pre-crystallization process and solid particle addition on microstructure in chocolate model systems. *Food Res. Int.* 44, 1339–1350.
- Tang, D., Marangoni, A.G., 2007. Modeling the rheological properties and structure of colloidal fat crystal networks. *Trends Food Sci. Technol.* 18, 474–483.
- van Vliet, T., 1988. Rheological properties of filled gels. Influence of filler matrix interaction. *Colloid Polym. Sci.* 266, 518–524.
- Vereecken, J., Foubert, I., Smith, K.W., Dewettinck, K., 2009. Effect of SatSat and SatOSat on crystallization of model fat blends. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 111, 243–258.
- Walstra, P., 2003. *Physical Chemistry of Foods*. Marcel Dekker, New York, U.S.A.
- West, R., Rousseau, D., 2016. Crystallization and rheology of palm oil in the presence of sugar. *Food Res. Int.* 85, 224–234.
- West, R., Rousseau, D., 2017. Modelling sugar, processing and storage effects on palm oil crystallization and rheology. *LWT – Food Sci. Technol.* 83, 201–212.
- West, R., Rousseau, D., 2018. The role of nonfat ingredients on confectionery fat crystallization. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 11, 1917–1936.
- Yilmaz, E., Ögütçü, M., 2014. Properties and stability of hazelnut oil organogels with beeswax and monoglyceride. *JAOCS (J. Am. Oil Chem. Soc.)* 91, 1007–1017.
- Yoshikawa, Sh., Kida, H., Sato, K., 2014. Promotional effects of new types of additives on fat crystallization. *J. Oleo Sci.* 63, 333–345.
- Yoshikawa, Sh., Kida, H., Sato, K., 2015. Fat crystallization with talc particles is influenced by particle size, concentration, and cooling rate. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 117, 858–868.
- Yoshikawa, Sh., Kida, H., Sato, K., 2016. Adding talc particles improves physical properties of palm oil-based shortening. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 118, 1007–1017.
- Zhou, Z., Solomon, M.J., Scales, P.J., Boger, D.V., 1999. The yield stress of concentrated flocculated suspensions of size distributed particles. *J. Rheol.* 43, 651–671.

3. Diskussion

3.1. Lipidprofile von Palmölen unterschiedlicher geografischer Herkunft, von Palmstearin und von Haselnussöl

Die dominierenden Fettsäuren in den Triglyceriden sind die Palmitinsäure (P; "Sat-typ" von engl. *saturated*), Stearinsäure (S; "Sat-typ"), Ölsäure (O; "U-typ" von engl. *unsaturated*) und Linolsäure (L; "U-typ"). Diese Triglyceride wurden entsprechend ihrem Fettsäureprofil geclustert (z.B. U-U-U-Triglyceride, Sat-U-U-Triglyceride, usw.). Das mengenmäßig häufigste, vollgesättigte Triglycerid, war Tripalmitin (PPP) und Triolein (OOO), das mengenreichste dreifach ungesättigte Triglycerid von Palmöl, Palmstearin und dem Haselnussöl. Die Ergebnisse in Tabelle 2 stimmen mit Angaben aus der Literatur überein (Braipson-Danthine & Gibon 2007, Yilmaz & Öğütçü 2014, Omar et al. 2015)

Tabelle 2: Übersicht der Triglyceride und Diglyceride von Palmölen unterschiedlicher Herkunft, von Palmstearin und von Haselnussöl. "P" = Palmitinsäure; "S" = Stearinsäure; "O" = Ölsäure; "L" = Linolsäure. Die Triglyceride wurden in Gruppen geclustert: "U"=ungesättigte Fettsäure; "Sat"=gesättigte Fettsäure

| Zusammensetzung | Ursprung des Palmöles | | | Palmstearin | Haselnussöl | |
|-------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|
| | Ecuador | Ghana | Kolumbien | | | |
| Triglyceride (%) | | | | | | |
| U-U-U-typ | LLL | n.d. | n.d. | n.d. | 1,65 (+/- 0,06) | |
| | LLO | 1,53 (+/- 0,12) | n.d. | n.d. | 4,44 (+/- 0,05) | |
| | LOO | 3,7 (+/- 0,06) | 3,26 (+/- 0,21) | 3,25 (+/- 0,05) | 1,19 (+/- 0,06) | 15,57 (+/- 0,09) |
| | OOO | 6,37 (+/- 0,05) | 5,71 (+/- 0,33) | 6,05 (+/- 0,09) | 3,14 (+/- 0,21) | 51,35 (+/- 0,17) |
| Sat-U-U-typ | PLO | 11,11 (+/- 0,02) | 10,61 (+/- 0,57) | 10,78 (+/- 0,25) | 5,16 (+/- 0,14) | 4,32 (+/- 0,07) |
| | PLL | 4,03 (+/- 0,12) | 3,52 (+/- 0,19) | 3,28 (+/- 0,08) | n.d. | 1,31 (+/- 0,02) |
| | POO | 19,48 (+/- 0,11) | 18,87 (+/- 1,00) | 20,21 (+/- 0,62) | 15,67 (+/- 0,95) | 14,49 (+/- 0,1) |
| | SOO | 4,17 (+/- 0,04) | 3,89 (+/- 0,19) | 3,47 (+/- 0,10) | 1,84 (+/- 0,07) | 5,4 (+/- 0,04) |
| Sat-U-Sat-typ | POP | 21,33 (+/- 0,08) | 22,29 (+/- 1,02) | 23,6 (+/- 0,71) | 28,81 (+/- 0,99) | 1,47 (+/- 0,14) |
| | PLP | 10,04 (+/- 0,03) | 9,74 (+/- 0,51) | 10,07 (+/- 0,26) | 5,85 (+/- 0,38) | n.d. |
| | POS | 7,06 (+/- 0,13) | 6,95 (+/- 0,25) | 6,35 (+/- 0,16) | 5,67 (+/- 0,39) | n.d. |
| | SOS | n.d. | n.d. | n.d. | 0,95 (+/- 0,08) | n.d. |
| Sat-Sat-Sat-typ | PPP | 6,75 (+/- 0,11) | 7,17 (+/- 0,32) | 7,98 (+/- 0,20) | 20,7 (+/- 0,02) | n.d. |
| | PPS | 2,03 (+/- 0,16) | 2,04 (+/- 0,2) | 2,07 (+/- 0,13) | 4,17 (+/- 0,41) | n.d. |
| Diglyceride (%) | | 6,28 ^b (+/- 0,20) | 5,94 ^b (+/- 0,07) | 7,01 ^b (+/- 0,02) | 4,7 (+/- 0,11) | < 1,0 |
| U-U-U-typ | | 11,59 ^b (+/- 0,23) | 8,97 ^{a,b} (+/- 0,54) | 9,3 ^{a,b} (+/- 0,14) | 4,33 (+/- 0,27) | 73,01 (+/- 0,37) |
| Sat-U-U-typ | | 38,79 ^a (+/- 0,29) | 36,89 ^a (+/- 1,95) | 37,74 ^a (+/- 1,05) | 22,67 (+/- 1,16) | 25,52 (+/- 0,23) |
| Sat-U-Sat-typ | | 38,43 ^a (+/- 0,26) | 38,98 ^a (+/- 1,78) | 40,65 ^a (+/- 1,13) | 41,28 (+/- 1,84) | 1,47 (+/- 0,14) |
| Sat-Sat-Sat-typ | | 8,78 ^a (+/- 0,27) | 9,21 ^a (+/- 0,52) | 10,05 ^b (+/- 0,33) | 24,87 (+/- 0,43) | n.d. |

^a kein statistisch signifikanter Unterschied; ^b statistisch signifikanter Unterschied; Gemessen mit HPLC unter Angabe der Standardabweichung (in Klammern) von dreifach-Bestimmungen; n.d. = nicht detektierbar; die Unterscheidung von Strukturisomeren Triglyceriden z.B. PPO und POP war mit HPLC nicht möglich. Hubbes et al. (2018, 2020a)

3.2. Kristallisationskinetik von Palmölen unterschiedlicher geografischer Herkunft

Die Ergebnisse der kristallisationskinetischen Messungen belegen die Gültigkeit der Anpassungen, die sich aus dem erweiterten Avrami-Modell für DSC-Messungen ergaben. Die Betrachtung der isothermen Fettkristallisation als stufenweisem Prozess führte zu aufsummierten Geschwindigkeitskonstanten k_g , die zur Bildung glockenförmiger Kristallisationskurven als Funktion der isothermen Kristallisationstemperatur führen (Hubbes et al. 2018). Der charakteristische Verlauf und das Maximum ($k_g \max$) der Glockenkurven für die Fettkristallisation folgen dabei der zugrundeliegenden Physik von Kristallisationsvorgängen, die u.a. Tammann erstmalig zusammenfasste (Tammann 1903).

Ferner zeigten sich mit Hilfe dieser Vorgehensweise signifikante Unterschiede im Verlauf und im Maximum der Glockenkurven ($k_g \max$) je nach geografischer Herkunft der untersuchten Palmöle. Diese Unterschiede im Verlauf der Glockenkurven konnten mit der chemischen Zusammensetzung, insbesondere der Triglyceride PPP und OOO der Palmöle sehr gut korreliert werden. Vereecken et al. (2009) bezeichneten in ihren Studien PPP als maßgeblichen Kristallkeimbildner und Beschleuniger der Fettkristallisation, mit besonderer Relevanz für POP-enhaltende Triglyceridsysteme wie Palmöl (Calliauw et al. 2010, Vereecken et al. 2009, Okawachi & Sagi 1985). Basierend auf den PPP-Gehalten alleine konnte jedoch noch keine zuverlässige Aussage im Hinblick auf die Kristallisationskinetik getroffen werden. Beispielsweise müsste auf Basis des PPP-Gehalts das Kristallisationsverhalten von Palmöl aus Ghana und Ecuador in etwa gleich sein, da sich im Gehalt von PPP keine signifikanten Unterschiede ergaben ($P=0,0652$). Zudem müsste kolumbianisches Palmöl schneller kristallisieren, da dessen PPP-Gehalt signifikant höher ist, als jener von ghanaischem ($P=0,0088$) oder ecuadorianischem Palmöl ($P=0,0016$). Dies war jedoch nicht der Fall. Folglich spielen zusätzliche Effekte eine Rolle. Die Beziehung zwischen dem Kristallisationsverhalten von Palmölen und dem PPP-Gehalt in Palmöl wurde erst deutlich, als das Verhältnis aus PPP und OOO gebildet wurde und in Bezug zu den maximalen Geschwindigkeitskonstanten $k_g \max$ gesetzt wurde (Hubbes et al. 2018).

Durch in Bezug setzen der Glockenkurven von k_g mit den PPP/OOO-Verhältnissen ist folglich eine Begründung für die unterschiedlichen Verläufe und das individuelle Kurvenmaximum ($k_g \max$) bei Palmölen und deren Mischungen mit anderen Ölen gegeben (Hubbes et al. 2018). Aus praktischer Sicht lassen sich mit Bildung des PPP/OOO-Verhältnisses die Kristallisationseigenschaften von Palmölen sehr gut spezifizieren und miteinander vergleichen.

Ecuadorianisches Palmöl zeigte von allen geografischen Herkünften das niedrigste PPP/OOO-Verhältnis und damit einhergehend die langsameren Kristallisationseigenschaften. Durch steigende Anteile einer PPP-reichen Fraktion, die diesem Palmöl zugesetzt wurden,

stiegen die Geschwindigkeitskonstanten deutlich an. Die höheren Werte von $k_g \max$ durch steigende PPP-Gehalte basieren auf einer höheren Schmelzenthalpie ΔH_m durch steigende PPP-Gehalte. Dadurch, dass ΔH_m die chemische Potentialdifferenz direkt beeinflusst (siehe Gl. 1 und 2) ergeben sich kumulative Effekte hinsichtlich der Kristallisationskinetik:

(i) Mit der Zunahme der chemischen Potentialdifferenz $\Delta\mu_i$ reduziert sich der kritische Keimbildungsradius r_{3D} (siehe Gl. (3)) und mit ihm die Nukleationsbarriere (Gl. (4)). Das wiederum führt zu mehr Kristallkeimen und einer höheren Nukleationsrate innerhalb der gleichen Isotherme, was sich u.a. daran zeigt, dass ecuadorianisches Palmöl mit 20% Stearinzusatz und dem höchsten Gehalt an PPP höhere Geschwindigkeitskonstanten in allen Isothermenbereichen aufweist, als ecuadorianisches Palmöl mit signifikant niedrigerem PPP-Gehalt (Hubbes et al. 2018). Das ist ein weiterer Beleg für die guten Keimbildungseigenschaften von PPP, die bereits in früheren Studien beschrieben wurden (Basso et al. 2010; Calliau et al. 2010; Okawachi & Sagi 1985; Vereecken et al. 2009) und nun auch anhand kristallisationskinetischer Studien belegt werden, die auch weitere, kristallisationsrelevante Co-Faktoren (OOO-Gehalt) mit einbeziehen (Hubbes et al. 2018, 2020a, b).

(ii) Durch die Erhöhung von PPP via Palmstearinzugabe und der darauffolgenden Abnahme des kritischen Keimbildungsradius r_{3D} (siehe Gl. 3) entstehen mehr Kristallkeime innerhalb der gleichen Isotherme. POP, das einen Großteil von Palmöl ausmacht (siehe Tabelle 1), hat zu PPP eine höhere molekulare Affinität als beispielsweise zu Saccharosekristallen und das auskristallisierende PPP wirkt als Matrize für das Anwachsen von POP, obwohl dieses einen tieferen Schmelzpunkt hat. Durch diesen Effekt wird die Kristallkeimbildung noch weiter verstärkt (Braipson-Danthin & Gibon 2007, de Oliveira et al. 2015; Hubbes et al. 2018; Okawachi & Sagi 1985).

(iii) Ein zusätzlicher Effekt von PPP ist seine Eigenschaft, Mischkristalle mit POP zu bilden und dieses Triglycerid dadurch stärker mit auskristallisieren zu lassen (Calliau et al., 2010; Okawachi & Sagi 1985). Da POP einen Großteil beider Palmölfractionen (Olein und Stearin) stellt, bedeutet dessen stärkere Kristallisation durch Anwesenheit höherer PPP-Gehalte eine Zunahme der Schmelzenthalpien von Olein und Stearin, was aus den gestiegenen Peakflächen der DSC-Schmelzkurven der betreffenden Palmöle auch ersichtlich wurde (Hubbes et al. 2020a, 2020b).

3.3. Haselnussöl und dessen Einfluss auf die Kristallisationskinetik und die Struktureigenschaften von Fetten für die Nougatcreme-Produktion

Wie für die unterschiedliche geografische Herkunft von Palmöl bereits zu erwarten ist, zeigen jene mit den höheren Geschwindigkeitskonstanten ($0,228$ und $0,198 \text{ min}^{-1}$ für ghanaisches und kolumbianisches Palmöl) auch signifikant höhere elastische Eigenschaften (entsprechend $G' = 5,60$ und $5,86 \text{ MPa}$, sowie $\tau_0 = 559$ und 588 Pa). Ecuadorianisches Palmöl, das die niedrigste Geschwindigkeitskonstante aufweist, zeigte gleichzeitig die niedrigsten elastischen Eigenschaften ($k_g \text{ max} = 0,130 \text{ min}^{-1}$, $G' = 4 \text{ MPa}$, and $\tau_0 = 400 \text{ Pa}$). Diese Beobachtung ließ sich gut mit dem unterschiedlichen PPP/OOO-Verhältnis erklären, da ecuadorianisches Palmöl ein signifikant niedrigeres Verhältnis von PPP/OOO als die anderen beiden Palmöle hat. Daraus ergab sich ferner eine geringere Festfettvolumenkonzentration (Φ) und in deren Folge eine geringere Konnektivität innerhalb des Fettkristallnetzwerkes, was wiederum zu geringeren strukturellen Eigenschaften im Vergleich zu den anderen beiden Palmöl-Ursprüngen führte (Hubbes et al. 2020a).

Der Avramiexponent n , der Rückschlüsse über die Dimension des Kristallwachstums gibt, war nahezu identisch zwischen jenen Ursprüngen von Palmöl, die vergleichbare Geschwindigkeitskonstanten ($k_g \text{ max}$) haben ($n = 4,1$ und $4,0$ für ghanaisches und kolumbianisches Palmöl), aber unterschiedlich zum ecuadorianischen Ursprung, der mit einer signifikant niedrigeren Geschwindigkeitskonstante ($k_g \text{ max}$) kristallisierte und auch einen signifikant niedrigeren Avrami-Exponenten aufwies ($n = 3,6$). Folglich korrelieren ähnliche Kristallisationseigenschaften (k und n) mit den entsprechenden elastischen Eigenschaften der unterschiedlichen geografischen Herkunft von Palmöl. Dies bekräftigt u.a. die Ergebnisse von Singh et al. (2004), die zwei palmölbasierte Fette mit vergleichbaren elastischen Eigenschaften erzeugten, indem sie beide Fette so modifizierten, dass sie den gleichen Avrami-Exponenten bei der Kristallisation aufwiesen. Aus unseren Ergebnissen leitet sich jedoch ab, dass bei dieser Vorgehensweise gewisse Einschränkungen berücksichtigt werden müssen, wenn der Avrami-Exponent als einziges Kriterium angewendet wird, um vergleichbare mechanische Eigenschaften bei Fetten zu erzeugen (Hubbes et al. 2020a). So steigt bei ecuadorianischem Palmöl der Avramiexponent zunächst an, wenn 5% einer PPP-reichen Fraktion hinzugefügt werden. Der Avramiexponent n erhöhte sich durch diese Maßnahme signifikant von $3,6$ auf $4,1$. Ebenso nahmen die elastischen Eigenschaften zu und waren nun, wie der Avramiexponent n vergleichbar mit den anderen beiden geografischen Ursprüngen. Bei weiterer Zugabe einer PPP-reichen Fraktion verblieben die Werte des Avramiexponenten jedoch bei $n \approx 4$, was auch dessen maximalen Wert darstellt (siehe Tabelle 1). Gleichzeitig stiegen die elastischen Eigenschaften weiter signifikant an (siehe Tabelle 5). Folglich entkoppelt sich der Avramiexponent vom Anstieg der Festigkeitswerte und kann somit

nur bedingt herangezogen werden, wenn man Fette mit vergleichbaren elastischen Eigenschaften erzeugen möchte.

Durch steigende Anteile von Haselnussöl kam es zu einer überproportionalen Reduktion der Schmelzenthalpie (ΔH_m , siehe Gl. 1 und 2) da insbesondere POP bei ansonsten gleichen Isothermentemperaturen in Haselnussöl gelöst bleibt (Hubbes et al. 2020a). Konsequenterweise muss die Aktivierungsenergie zur Bildung stabiler Kristallkeime durch eine stärkere Unterkühlung erhöht werden (siehe Gl. (1) und (2)). Durch die steigende Unterkühlung können nun Triglyceride auskristallisieren, die vorher noch in Haselnussöl gelöst waren und deren Löslichkeitsgrenze durch die tieferen Temperaturen erreicht wurde (Hartel 2013). Dieses Phänomen zeigte sich durch die Verschiebung der Glockenkurven von k_g und $k_g \max$ hin zu tieferen Temperaturen, je höher der Anteil von Haselnussöl in Palmöl war (Hubbes et al. 2020a, b). Gleichzeitig gilt es im Hinblick auf die industrielle Praxis zu berücksichtigen, dass Kühlprozesse und die dabei abzuführende Wärmemenge limitiert sind und auch Aspekten der Verbrauchergewohnheiten Rechnung getragen werden muss: Selbst wenn Nougatcremes bei tieferen Temperaturen kristallisiert werden, müssen diese danach bei Raumtemperatur stabil sein, ohne Öl-Synärese zu zeigen.

Ein weiterer Grund für das überproportionale Absinken von ΔH_m ist auch die gleichzeitige Reduktion des Gehaltes an PPP durch die steigenden Haselnussölanteile. Da PPP mit POP Mischkristalle bildet (Calliauw et al. 2010, Vereecken et al. 2009, Okawachi & Sagi 1985), bedeuten sinkende PPP-Gehalte durch steigenden Einsatz von Haselnussöl eine zusätzliche, erniedrigte Co-Kristallisation von POP, was die überproportionale Reduktion von ΔH_m weiter erklärt. Die überproportionale Absenkung großer kristallisierbarer Anteile von Palmöl durch Haselnussöl hatte insbesondere für die elastischen Eigenschaften erhebliche Konsequenzen. Zur Verdeutlichung: Zwar sinkt $k_g \max$ bei Zugabe von 40% Haselnussöl erwartungsgemäß von $0,228 \text{ min}^{-1}$ auf $0,131 \text{ min}^{-1}$, gleichzeitig werden jedoch die elastischen Eigenschaften (ausgedrückt als G' und Gel-Steifigkeit m) um das 26- bzw. 21-fache reduziert (Hubbes et al. 2020a). Demgegenüber stiegen der Speichermodul und die Gel-Steifigkeit der Fettkristallnetzwerke durch Zugabe einer PPP-reichen Fraktion erwartungsgemäß an. Es ergaben sich allerdings unterschiedliche lineare Abhängigkeiten, die in einer doppelt-logarithmischen Auftragung von G' als Funktion der Festfettvolumenkonzentration ϕ ersichtlich wurden. Es konnten damit zwei unterschiedliche Regionen mechanischen Verhaltens identifiziert werden, je nachdem ob das Palmöl mit Haselnussöl verdünnt oder mit PPP-reichen Fraktion gemischt wurde. Diese unterschiedlichen Regionen mechanischen Verhaltens konnten mit unterschiedlichen fraktalen Wachstumsdimensionen von Palmöl-Haselnussöl- und Palmöl-Stearin-Mischungen in Verbindung gebracht werden. So nimmt D bei den Haselnussöl-Palmöl-Mischungen überraschenderweise einen höheren Wert an, als bei den Palmölen und Palmöl-Stearin-Mischungen (Hubbes et al 2020a). Das bedeutet, dass

bei den Haselnussöl-Palmöl-Mischungen die Zunahme an G' schon durch geringe Erhöhungen von Φ , relativ gesehen größer ausfällt als dies bei den Palmölen und Palmöl-Stearin-Mischungen der Fall ist. Somit zeigt sich, dass bereits durch leichte Erhöhungen des PPP-Gehaltes in Haselnussöl-Palmöl-Mischungen im Vergleich größere Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften erzielt werden können und damit ein geringeres Risiko für Ölsynärese besteht.

Betrachtet man den Aufbau eines kolloidalen Netzwerkes, so handelt es sich hierbei um eine Matrix aus miteinander vernetzten, strukturellen Clustern, die von Hohlräumen durchzogen sind (Shi et al., 1990, siehe auch Abbildungen 12 und 13). Der Hohlraum mit dem größten Porenvolumen innerhalb eines Raumelements wird dabei zu einer Art „Schwachstelle“ im Netzwerk da sich hier die Spannung konzentriert und am ehesten ein Bruch der ersten Netzwerkverbindungen auftritt. Hinzukommt, dass zwischen benachbarten Fettkristallaggregaten statistisch betrachtet immer unterschiedlich verteilte Materialbrücken vorliegen, wodurch die Elastizität der Verbindungen zwischen den Fettkristallaggregaten immer unterschiedlich ist. Das „schwächste Glied“ in diesem Verbund wird dadurch ebenfalls zu einer Schwachstelle (Tang & Marangoni 2008). Folglich dominieren diese Schwachstellen die elastischen Eigenschaften des gesamten Netzwerkes (Marangoni et al. 2012). Dies bedeutet, dass von außen angelegte Spannungen nur von einem Teil des Netzwerkes getragen werden. (Marangoni & Tang 2008). Durch Haselnussölzusatz ergeben sich (*i*) eine starke Reduktion der Konnektivität innerhalb des Netzwerkes, (*ii*) mehr und größere Porenvolumina und (*iii*) eine geringere Anzahl sowie schwächer ausgeprägte Materialbrücken zwischen den Fettkristall-Clustern. Folglich wird die belastungstragende Festfettvolumenkonzentration erheblich reduziert, je höher der Anteil von Haselnussöl ist, was zur beobachteten, überproportionalen Reduktion der mechanischen Eigenschaften des Netzwerkes führt (Hubbes et al. 2020a).

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Veränderung des Avrami-Exponenten n : Bei den Mischungen von ghanaischem Palmöl mit Haselnussöl sank der Avrami-Exponent n signifikant mit der Zunahme von Haselnussöl, umgekehrt für die Anreicherung mit einer PPP-reichen Fraktion blieb der Avrami-Exponent bei $n \approx 4$. Dies verdeutlicht nochmals die Zusammenhänge zwischen den elastischen Eigenschaften und der Kristallwachstumsdimension nach Avrami sowie der fraktalen Wachstumsdimension, die bereits in der Literatur für andere Fette Erwähnung fanden (Marangoni & McGauley 2003; Pérez-Martinez et al. 2005).

3.4. Zuckerpartikel und deren Einfluss auf die Kristallisationskinetik und die Struktureigenschaften von Fetten für die Nougatcreme Produktion

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die erzeugten Zuckerpartikelkollektive die für die Dispersionen mit Palmöl eingesetzt wurden:

Tabelle 3: Partikelgrößenverteilungen und Kennzahlen der Verteilungen der unterschiedlichen Zucker die für die Palmöl-Zucker-Dispersionen verwendet wurden.

| | Kennzeichnende Partikelgrößen [μm] | Sauter-Durchmesser d_{32} [μm] | Modalwert $x_{h,0}$ [μm] | $q_{0,max}(x)$ bei $x_{h,0}$ [mm^{-1}] | Spezifische Oberfläche S_v [m^2/m^3]*E+06 | Menge Zucker in Palmöl-dispersion [%] w/w |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Feinstzucker (<i>FineS</i>) | X_{10} | 0,7 (+/- 0,0) | 1,64 (+/- 0,04) | 0,14 | 6,8*10 ⁶ (+/- 0,7) | 3,65 (+/- 0,09) |
| | X_{16} | 1,1 (+/- 0,1) | | | | |
| | X_{50} | 3,9 (+/- 0,1) | | | | |
| | X_{90} | 11,1 (+/- 0,2) | | | | |
| Pudertzucker (<i>ConfS</i>) | X_{10} | 6,3 (+/- 0,1) | 16,63 (+/- 0,17) | 2,5 | 2,34*10 ⁵ (+/- 0,0) | 0,36 (+/- 0,00) |
| | X_{16} | 11,2 (+/- 0,2) | | | | |
| | X_{50} | 53,9 (+/- 1,2) | | | | |
| | X_{90} | 166,5 (+/- 1,5) | | | | |
| Pudertzucker grob (<i>CoarS</i>) = <i>ConfS</i> nach Sichtungs- verfahren | X_{10} | 18,0 (+/- 0,2) | 40,94 (+/- 0,26) | 5,0 | 1,56*10 ⁵ (+/- 0,0) | 0,15 (+/- 0,00) |
| | X_{16} | 24,3 (+/- 0,1) | | | | |
| | X_{50} | 71,6 (+/- 0,2) | | | | |
| | X_{90} | 193,8 (+/- 2,2) | | | | |

Die Werte in Klammern geben die Konfidenzintervalle ($\alpha = 0.05$) von Dreifach-Bestimmungen wieder.

Die Histogramme der Partikelgrößenverteilungen (Ergebnisse hier nicht angegeben) zeigten entweder eine sehr enge (*FineS*) oder breite Partikelgrößenverteilung (*ConfS*, *CoarS*). Alle drei Partikelgrößenverteilungen sind unimodal und damit typisch für Nougatcremes. *FineS* enthält die kleinsten Partikeln, den niedrigsten Sauterdurchmesser d_{32} und die größte spezifische Oberfläche S_v . Der Modalwert bei *FineS* ist bei 0,14 μm mit $6,8 \cdot 10^6 \text{ mm}^{-1}$. Im Gegensatz zu *FineS* hat *ConfS* eine breite Partikelgrößenverteilung, allerdings noch einen relevanten Anteil an Feinfraktion. Wie anhand von Tabelle 3 ersichtlich, ist die spezifische Oberfläche S_v von *FineS* im Vergleich zu *ConfS* um den Faktor 10 zehn größer und damit einhergehend eine größere Anzahl an kleinen Partikeln vorhanden. Die Mengen der Zuckerpartikelkollektive von *ConfS* und *FineS* wurden so mit Palmöl dispergiert, dass sich rechnerisch für beide die gleiche absolute Oberfläche ergab (siehe Tabelle 4). *CoarS* ergab sich aus dem Absichten der Feinfraktion von *ConfS* mit einem Spiralwindsichter (Esefeld (2012)). Die mengenreichste Partikelfraktion von *ConfS* liegt bei 2.5 μm mit einer zugehörigen Partikelanzahl von $2,34 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-1}$. In diesem Intervall hat *CoarS* eine Partikelanzahl von $6,55 \cdot 10^4 \text{ mm}^{-1}$ was signifikant geringer ist als *ConfS* ($P < 0.001$). Der Modalwert von *CoarS*

befindet sich bei 5 μm mit einer Partikelanzahl von $1,56 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-1}$. Auch dies ist signifikant geringer als die Partikelanzahl die mit dem Modalwertes $x_{h,0}$ von *ConfS* assoziiert ist.

Bezüglich des Effektes der zugesetzten, unterschiedlichen Zuckerpartikelkollektive waren die maximalen Geschwindigkeitskonstanten ($k_g \text{ max}$) aller Dispersionen signifikant höher als jene vom originären ghanaischen Palmöl, aus denen sie gemischt wurden (Hubbes et al. 2020b). Dabei war im Bereich geringerer Unterkühlung der kristallisationsbeschleunigende Effekt von Partikeln am deutlichsten ausgeprägt (Hubbes et al. 2020b). Die höheren Isothermenbereiche führen aufgrund geringerer Unterkühlung zu einer niedrigeren chemischen Potentialdifferenz $\Delta\mu_i$ (siehe Gl. (1), (2) und (3)). Demnach, wenn die Nukleationsbarriere (Gl. (4)) aufgrund geringerer Unterkühlung erhöht ist, geht die Nukleierung und folglich die Kristallisation bevorzugt von Fremdoberflächen aus, da hier die aufzubringende Grenzflächenspannung σ geringer ist (siehe Gl. (1), (3) und (4)) (Diao et al. 2011a, b; Sangwal 2007; Sangwal & Sato, 2012).

Die Geschwindigkeitskonstanten $k_g \text{ max}$ aller Dispersionen waren zwar höher als diejenigen des originären Palmöles, aus denen sie gemischt wurden; interessanterweise gab es jedoch keinen signifikanten Unterschied zwischen $k_g \text{ max}$ der unterschiedlichen Dispersionen. Die $k_g \text{ max}$ der *CoarS*-Dispersion mit den größten Zuckerpartikeln und der niedrigsten, spezifischen Oberfläche, war nicht signifikant anders von den anderen Dispersionen mit größerer spezifischer Oberfläche. Es wurde vermutet, dass bei entsprechender Unterkühlung bereits eine katalytische Verunreinigung pro mm^3 eine ausreichend große Nukleation für einen schnellen Phasenübergang flüssig-zu-fest nach sich zieht (Walstra, 2003; West & Rousseau, 2018). Folglich könnte die kritische Anzahl an Oberflächen für eine erleichterte Kristallisation in allen Dispersionen bereits erreicht worden sein. Dementsprechend scheinen alle untersuchten Zuckerpartikelkollektive genug Fremdoberflächen bereitzustellen, was letztlich zu den insignifikanten Unterschieden von $k_g \text{ max}$ der Dispersionen untereinander führte. Siehe hierzu Tabelle 4.

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die jeweiligen Feststoffgehalte in den Dispersionen und stellt einen Bezug zwischen dem Triglycerid PPP, der maximalen, globalen Geschwindigkeitskonstante und den elastischen Eigenschaften her:

Tabelle 4: Zusammenfassende Daten für Ghanaisches Palmöl, dessen Dispersionen mit unterschiedlichen Anteilen verschiedener Saccharose (bzw. Zucker)-Partikeln, dessen Mischung mit 50% Haselnussöl und Ecuadorianisches Palmöl mit 20% Palmstearin-Zusatz.

| | PPP-Gehalt im Öl-Anteil (%) | PPP/OOO-Verhältnis | $k_g \text{ max}$ (min^{-1}) | absolute Oberfläche (m^2) pro 100 g Dispersion | G' (MPa) | τ_0 (Pa) | Gelsteifigkeit, m^*E+04 (Pa/Hz) |
|------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| Ghanaisches Palmöl | 7,17 (+/- 0,36) | 1,26 (+/- 0,07) | 0,272 (+/- 0,005) | - | 5,60 (+/- 0,43) | 559 (+/- 44) | 23,40 ^a (+/- 1,98) |
| <i>FineS</i> Dispersion (95% Palmöl + 5 % Zucker) | 7,17 (+/- 0,36) | 1,26 (+/- 0,07) | 0,315 ^a (+/- 0,015) | 11,4 | 8,29 ^a (+/- 0,88) | 828 ^a (+/- 76) | 28,85 ^b (+/- 2,09) |
| <i>ConfS</i> Dispersion (50% Palmöl + 50% Zucker) | 7,17 (+/- 0,36) | 1,26 (+/- 0,07) | 0,310 ^a (+/- 0,016) | 11,3 | 18,98 (+/- 0,44) | 949 (+/- 28) | 100,57 (+/- 3,23) |
| <i>CoarS</i> Dispersion (50% Palmöl + 50% Zucker) | 7,17 (+/- 0,36) | 1,26 (+/- 0,07) | 0,317 ^a (+/- 0,021) | 4,6 | 13,02 (+/- 0,44) | 654 (+/- 27) | 65,97 (+/- 2,40) |
| 80% Ecuadorianisches Palmöl + 20% Palmstearin | 9,54 (+/- 0,15) | 1,69 (+/- 0,03) | 0,472 (+/- 0,030) | - | 8,28 ^a (+/- 0,18) | 829 ^a (+/- 17) | 26,39 ^{a,b} (+/- 0,4) |
| 50% Ghanaisches Palmöl + 50% Haselnussöl | 3,58 (+/- 0,16) | 0,126 (+/- 0,002) | 0,084 (+/- 0,010) | - | 0,030 (+/- 0,00) | 3,1 (+/- 0,2) | 0,218 (+/- 0,02) |

^{a, b} keine statistisch signifikanten Unterschiede bezogen auf die jeweilige Spalte; Fehlerbalken von Dreifachbestimmungen als Standardabweichung für den PPP-Gehalt und als berechneten Messfehler der Ölmischungen. Konfidenzintervalle ($\alpha = 0,05$) von Dreifachbestimmungen für $k_g \text{ max}$ und von Fünffachbestimmung für G' , τ_0 und m). Die rheometrischen Messungen wurden bei 20°C durchgeführt. Die Prozentangaben der Mischungen sind gewichtsbezogen (w/w).

Der Beitrag von Oberflächen zu einer verstärkten Kristallisationskinetik ist jedoch bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie die Änderung durch die chemische Potentialdifferenz $\Delta\mu_i$, die sich aus einem modifizierten Lipidprofil durch Haselnussölzusatz oder der Anreicherung einer PPP-reichen Fraktion ergaben (Hubbes et al. 2020b).

Andererseits werden jedoch die rheologischen Eigenschaften durch Partikeln sehr viel stärker beeinflusst als durch ein modifiziertes Lipidprofil. Wenn Partikeln in ein kolloidales Gel eingebracht werden, können diese grob in Stoffe unterteilt werden, die mit der Gelmatrix interagieren und folglich $G'(\omega)$ erhöhen, oder in Substanzen die als inerte Füllstoffe fungieren und $G'(\omega)$ senken (van Vliet 1988). Im Falle der Palmöldispersionen mit Zuckerpartikeln stieg $G'(\omega)$ mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit ω sowie mit der Zunahme der Massenanteile von Zucker im Vergleich zum ursprünglichen, ghanaischen Palmöl. Folglich interagieren Zuckerpartikeln mechanisch mit der sie umgebenden Fettkristallmatrix von Palmöl.

Die beiden Dispersionen *ConfS* und *FineS* haben arithmetisch betrachtet die gleiche spezifische Oberfläche und auch eine vergleichbare absolute Oberfläche. Jedoch sind die mechanischen Eigenschaften (G' , τ_0 und m) der *ConfS*-Dispersion signifikant höher als jene der *FineS*-Dispersion. In einer Dispersion mit 50% Zuckerzusatz (w/w) ist zwar einerseits weniger Fett das kristallisiert werden kann. Die 50% Zuckermasse nehmen jedoch einen Volumenanteil von etwa 30% ein (unter Berücksichtigung der wahren Dichte von Zucker). Das wachsende Fettkristallnetzwerk ist folglich gezwungen, sich im restlichen, zur Verfügung stehenden Raum auszubreiten, was in den Dispersionen mit Zuckerpartikeln zu einer größeren Kompaktheit der inneren Struktur führt (West & Rousseau 2016, 2017) und in höheren Speichermodul G' Niederschlag findet. Darüber hinaus wurden für Fettkristallnetzwerke, die in begrenztem Raum auskristallisieren, stärkere Sintereffekte berichtet, was G' zusätzlich erhöht (West & Rousseau 2016, 2017). Zu beachten ist jedoch, dass das relativ hohe Speichermodul G' der *ConfS*-Dispersion ebenso von den Feststoffeigenschaften der Saccharose-Kristalle als nahezu vollelastischem Festkörper herrühren kann, die sich aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln ergeben können (Gravelle et al. 2019). Das würde erklären, weshalb die mechanischen Eigenschaften von *ConfS* nicht nur jene von *FineS* deutlich übersteigen, obwohl arithmetisch betrachtet beide über eine ähnlich große Oberfläche verfügen, sondern auch weshalb *ConfS* die höchsten gemessenen elastischen Eigenschaften aller Proben stellt. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass auch die Dispersion mit den größten Zuckerpartikeln *CoarS* über den gleichen Massenanteil an Zucker (50% w/w) verfügt wie *ConfS*, sich bei der *CoarS*-Dispersion jedoch signifikant niedrigere, viskoelastische Eigenschaften einstellten (Hubbes et al. 2020b), siehe auch Tabelle 4. Es scheint demnach insbesondere kleinen Partikeln in Nougatcremes eine bedeutende Rolle zuzukommen, wenn es um die Strukturbildung kristallisierbarer Fette geht:

So führte die Zugabe von 5% sehr feinen Partikeln in Palmöl zu einer vergleichbaren Zunahme der Struktureigenschaften wie ein Zusatz von 20% Palmstearin (bei 20°C, siehe Tabelle 4). Zudem hat die *FineS*-Dispersion mit 5% Zuckerzusatz den 2,5-fachen Wert an absoluter Oberfläche im Vergleich zur *CoarS*-Dispersion mit 50% Zuckerzusatz (siehe Tabelle 4) und somit eine deutlich höhere Anzahl an kleinen Partikeln. Die Schubspannung an der Linearitätsgrenze τ_0 , war bei der *CoarS*-Dispersion trotz eines Gehaltes von 50% Feststoffen (w/w) signifikant geringer (654 Pa) als für die *FineS*-Dispersion (828 Pa), die lediglich 5% Feststoffe enthält. Folglich führt insbesondere eine geringere Anzahl kleiner Partikeln, zu einer signifikanten Reduktion von τ_0 und somit zu einer schwächeren, weniger vernetzten Gelstruktur. Damit zeigt sich ein erheblicher Einfluss kleiner Partikeln auf die Gelstruktur (Hubbes et al. 2020b). Das bestätigt frühere Postulate, dass Schokoladen mit größeren Partikeln einen geringeren Vernetzungsgrad aufweisen und dadurch einen geringeren Widerstand gegen Bruch und Abschmelzen aufweisen (Afoakwa et al. 2009; Do et al. 2007).

Größere Partikeln innerhalb einer Polymermatrix dissipieren mechanische Energie bereitwilliger als kleine Partikeln und können somit zu einer Schwächung der Gelstruktur führen. Darüber hinaus verhalten sich größere Partikeln eher wie Störstellen/Diskontinuitäten in der kontinuierlichen Phase (Gravelle et al. 2019). Folglich können die großen Partikeln der *CoarS*-Dispersion ebenfalls zur beobachteten Reduktion von G' und τ_0 im Vergleich zur ursprünglichen *ConfS*-Dispersion beitragen. Wie bereits van Vliet (1988) feststellte, sind Füllstoffe, die nicht in die umgebende Matrix eingebunden sind, nicht in der Lage, die kontinuierliche Phase zu stützen oder gar zu verstärken. Diese „passiven Füllstoffe“ führen dadurch zu Unterbrechungen in der Gelmatrix und fungieren letztlich als Störstellen, an denen sich Spannungen konzentrieren und somit die Gelstruktur schwächen (Gravelle et al. 2019). Obwohl wir dies in unseren Dispersionen nicht direkt beobachtet haben, mag der deutliche Rückgang viskoelastischer Eigenschaften auch diesem Effekt geschuldet sein und nicht allein der abgetrennten feinen Partikelfraktion. Es sollte jedoch berücksichtigt werden, dass diese größeren Partikeln auch in *ConfS* vorhanden sind und die viskoelastischen Eigenschaften erst durch das Entfernen der feinen Partikelfraktion in *CoarS* signifikant reduziert wurden. Infolgedessen ist der Anstieg der Schubspannung an der Linearitätsgrenze τ_0 durch die Zugabe von Zuckerpartikeln insbesondere auf eine physikalische Interaktion mit einer hohen Anzahl sehr feiner Zuckerpartikeln zurückzuführen. Das wurde vor allem für die viskoelastischen Eigenschaften der *CoarS*-Dispersion deutlich, da sie die geringste spezifische Oberfläche und damit die geringste Anzahl an Partikeln aller Dispersionen bietet und nahezu keine feine Partikelfraktion (Hubbes et al. 2020b).

Trotz des vergleichsweise geringen Massenanteils (5%) an Partikeln bietet die Partikelgrößenverteilung von *FineS* eine Vielzahl an feinen Partikeln. Dies ist auch für *ConfS* der Fall, da dieser Zucker eine bedeutende Menge „Staubzucker“ enthält (Hubbes et al.

2020b). Kleine Partikeln verhalten sich eher wie ideale Füllstoffe und sind in einer Lebensmittelmatrix homogener verteilt (Gravelle et al. 2019). Folglich, wenn die Dispersionen in Ruhe (ohne Scherung) zum Auskristallisieren gebracht werden, führen die homogener verteilten kleinen Partikeln zu einer größeren Anzahl von „Vernetzungspunkten“, einer geringeren mittleren Porengröße und stellen somit eine stärkere mechanische Stütze der kontinuierlichen Phase. Die Ergebnisse deuten ferner darauf hin, dass die Distanz zwischen einem kristallisierenden Triglycerid und einem Partikel ebenfalls eine Rolle spielt (Hubbes et al. 2020b).

Das ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Yoshikawa et al. (2014, 2016), die zeigten, dass Fremdoberflächen zu einem dichteren und engmaschiger verknüpften Fettkristallnetzwerk führten. West & Rousseau (2017) berichteten ebenfalls vom Wachstum feinerer und kleinerer Fettkristalle, die Saccharose-Partikeln umschlossen und aufgrund dichter und steiferer Netzwerke zu signifikant höherem G' und G'' führten. Obwohl die Autoren keine detaillierten Informationen zur Dispersität ihrer Partikeln bereitstellten, handelten doch beide Arbeiten mit hauptsächlich feinen Partikeln in Massenanteilen von 1% (Yoshikawa et al. 2014, 2016) bis zu 50% (West & Rousseau, 2016). Daraus folgt, dass „Vernetzungspunkte“ durch homogen verteilte, feine Partikeln zu einer homogeneren Verteilung des belastungstragenden Festfettanteils führen, die wiederum zu höheren, viskoelastischen Eigenschaften (G' , G''), einem höheren Bruchwiderstand (via τ_0) und letztlich einer größeren Resistenz gegenüber Öl-Synärese führen.

In der Literatur zu heterogener Kristallkeimbildung wird auch von hemmenden Effekten von Fremdoberflächen auf die Kristallkeimbildungsrate berichtet. Befindet sich ein Kristallkeim im freien Raum einer unterkühlten Schmelze gibt es mehr Freiheitsgrade für die Inkorporation neuer Triglyceride in den Kristallkeim. Bildet sich ein Kristallkeim hingegen an einer Fremdoberfläche, so können weitere Triglyceride nur an jener Seite eingebaut werden, die von der Feststoffoberfläche abgewandt und dem Raum der unterkühlten Schmelze zugewandt ist. (Sangwal 2007; Sangwal & Sato, 2012). Zusätzlich kann eine Inhibierung der Kristallkeimbildung auch durch eine Vielzahl dispers verteilter Partikeln resultieren, die je nach Volumenanteil und spezifischer Oberfläche die Viskosität erhöhen können und aufgrund von Oberflächenbindung und Einschlusseffekten an Oberflächen den Massentransfer kristallisierender Fette reduzieren (Dibildox-Alvarado et al. 2010; Hartel 2001; West and Rousseau 2016). Dies konnten wir jedoch in den Messungen unserer Proben nicht beobachten. Vermutlich hätten wir höhere Zuckergehalte bzw. Dispersionen mit noch größerer spezifischer Oberfläche benötigt.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die makroskopischen Eigenschaften von Nougatcremes wie Aussehen, Geschmack, Textur, Schmelzverhalten im Mund, aber auch die notwendige Festigkeit zur Verhinderung der Öl-Synärese resultieren aus den mikroskopischen Eigenschaften, die das Fettkristallnetzwerk im Verbund mit den dispergierten Feststoffen bildet.

Diese Arbeit hatte zum Ziel, die physikalischen Interaktionen bei der Kristallisation von Fetten bei der Nougatcreme-Herstellung besser zu verstehen. Daraus sollten qualitätsverbessernde Maßnahmen abgeleitet werden, wie beispielsweise die Synärese von Öl auf der Produktoberfläche zu verhindern. Dies ist insbesondere für Bio-Hersteller von großem Interesse, da nach EU Öko-Verordnung 834/2007 lebensmitteltechnologische Maßnahmen zur besseren Einstellung der plastischen Eigenschaften der Fette, wie die Fetthärtung oder die Umesterung, nicht erlaubt sind.

Die strukturgebenden Eigenschaften von Fetten resultieren aus deren inhärenter Neigung zum Kristallisieren und der Art und Weise wie das Fettkristallnetzwerk bei der Kristallisation wächst, was durch den Kristallwachstumsexponenten n oder die fraktale Dimension des Fettkristallnetzwerkes Ausdruck findet. Die elastischen Eigenschaften von Fettkristallnetzwerken hängen von dem Festfettvolumenanteil Φ (= SFC/100) ab und werden von der Interkonnektivität der Fettkristallaggregate untereinander charakterisiert. Die Gelfestigkeit nimmt oberhalb einer kritischen Nussölzugabe mit steigender Ölkonzentration exponentiell ab. Flüssigöle wie Haselnussöl führen zu einer starken Verdünnung von kristallisierbaren Anteilen des strukturgebenden Fettes. Es entstehen größere Porenvolumina, die Interkonnektivität zwischen den Fettkristallaggregaten ist reduziert, was zu einer drastischen Abnahme der belastungstragenden Festfettvolumenkonzentration führt. Dies findet u.a. Ausdruck in einem veränderten Avrami-Exponenten n , bzw. einer veränderten fraktalen Dimension im Aufbau der Fettkristallnetzwerke. Das Ergebnis ist eine exponentielle Reduktion der mechanischen Eigenschaften von Fettkristallnetzwerken durch die Zugabe von Flüssigölen wie z.B. Haselnussöl und erklärt die Neigung zur Synärese von palmölbasierten Nougatcremes.

Gerade im Bio-Bereich werden Nougatcremes mit hohen Haselnussanteilen hergestellt. Daraus können sich für Hersteller dramatische Strukturverluste bei nur geringfügiger Änderung des Haselnuss-Anteiles ergeben. In deren Folge kann es zu verstärkter Öl-Synärese kommen, was insbesondere in der warmen Jahreszeit zu berücksichtigen ist. Gleichzeitig zeigt Palmöl herkunftsbezogene Schwankungen des PPP/OOO-Verhältnisses, das entscheidend für Kristallisation und strukturelle Eigenschaften ist. Wodurch diese Schwankungen zustande kommen (Sorte, Klima, Verarbeitungsstandards), ist derzeit noch nicht abschließend geklärt. Aus den Ergebnissen geht jedoch auch hervor,

dass sich bereits bei leichter Verbesserung der Kristallisationsdynamik, etwa durch Zusatz einer PPP-reichen Fraktion, nennenswerte Strukturverbesserungen ergeben.

In der industriellen Praxis wird nach wie vor auf eine Fettsäure-Analytik und die SFC-Werte gesetzt, um die Eignung von Palmöl für den Produktionsprozess zu prüfen. Beide Methoden sind aber nur wenig aussagekräftig in Bezug auf die Frage, ob eine bestimmte Charge an Palmöl zu Öl-Synärese neigt, wenn daraus beispielsweise Nougatcremes hergestellt werden. Die Fettsäure-Analytik ist ungenau, da hier PPP oder OOO per se nicht erfasst werden, sondern lediglich die zugrundeliegenden Fettsäuren. Der natürliche Gehalt von PPP in Palmöl beträgt 4 - 8% (Braipson-Danthine & Gibon 2007, vgl. auch Tab. 1). PPP trägt somit relativ gesehen wenig zum gesamten Palmitinsäuregehalt (ca. 44%) von Palmöl bei. Hinsichtlich der Palmitinsäuregehalte können hohe Befunde an Palmitinsäure auch durch POP (ca. 21 - 32%), POO (ca. 19 - 28%) und PLP (9 - 10%) ausgelöst werden (Braipson-Danthine & Gibon 2007, vgl. auch Tab. 1). Diese drei Triglyceride haben jedoch auf Basis unserer Ergebnisse für die Kristallisationsdynamik nur eine eingeschränkte bzw. keine Relevanz. Durch Kenntnis des PPP/OOO-Verhältnisses können nicht spezifikationskonforme Palmöle angepasst werden. Dies kann beispielsweise durch den Zusatz einer PPP-reichen Fraktion erfolgen. Ferner konnten wir zeigen, dass die Kristallisationskinetik von Palmölen direkt mit den späteren, mechanischen Eigenschaften der Fettgele zusammenhängt. Eine gute Kristallisationsdynamik führt zu stärkeren Fettkristallnetzwerken (Hubbes et al. 2020a). Die SFC-Werte liefern hier keinen direkten Bezug, weder ob ein Palmöl gut kristallisiert, noch wie die späteren mechanischen Eigenschaften von Nougatcremes sein werden. Praxisüblich ist eine Angabe der SFC-Werte von 20 – 40°C in Intervallen zu 5°C. Der für die Kristallisationsdynamik entscheidende PPP-Anteil hat jedoch einen Schmelzpunkt > 40°C. Selbst wenn die Angaben der SFC-Werte in Spezifikationen weiter gefasst würden (z.B. 20 - 50°C) ist hier die zugrundeliegende NMR-Methode zu ungenau, da SFC-Werte ab 40°C für Palmöl sehr klein ausfallen und schwer voneinander zu unterscheiden sind. Der Beitrag der wichtigen, aber bei 40°C noch nicht aufgeschmolzenen Stearinphase erscheint daher über diese Methode zu gering und verleitet dazu, ihn nicht weiter zu beachten. Daher sind via Fettsäureanalytik und SFC-Werte nur ungenaue Angaben zu Kristallisationsdynamik und späteren Festigkeitseigenschaften möglich. Ferner zeigten bereits Autoren wie Singh et al. (2004) und Rousseau, Hill & Marangoni (1996), dass Fette mit identischen SFC-Werten unterschiedliche rheologische Eigenschaften haben können. Somit werden durch die Standardanalytik der bisherigen industriellen Praxis wichtige Parameter für die Herstellung von Nougatcremes untererfasst. Durch eine einfache Routine-Analytik kristallisationsrelevanter Triglyceride ließe sich sehr schnell eine Verhältniszahl dieser Triglyceride bilden, die für Spezifikationen und interne Freigabe-Prozesse eingesetzt werden kann, und somit zur Prozess- und Qualitätssicherung beiträgt.

Die disperse Phase hat in Bezug auf die Kristallisationsdynamik zwar durchaus einen förderlichen Einfluss, im Vergleich zu einem modifizierten Lipidprofil ist der Effekt jedoch überschaubar. Überrascht hingegen hat der große Einfluss von Feststoffpartikeln auf die elastischen Eigenschaften von Nougatcremes. Zucker wird in die Fettkristallmatrix eingebunden und verstärkt auf diese Weise die Fettgele. Hervorzuheben sei hier insbesondere der Einfluss der Anzahl kleiner Partikel, die zu signifikant höheren elastischen Eigenschaften führen. Die Verbesserung der Kristallisationsdynamik und der elastischen Eigenschaften von Fettgelen wurde im Zuge dieser Arbeit v.a. an Palmöl-Saccharose-Dispersionen untersucht. Es wäre nun von Interesse zu klären, ob die gefundenen Zusammenhänge auch für Haselnussöl-Palmöl-Zuckermischungen bestehen und auch für diese Systeme über Feststoffpartikeln bessere Netzwerkeigenschaften erzeugt werden können. Ferner wäre eine weitergehende Erforschung des Einflusses von Fremdoberflächen auf das Kristallisationsverhalten und die elastischen Eigenschaft auch für andere Feststoffpartikel von hohem Interesse. So ist davon auszugehen, dass sich Nuss- und Kakaopartikel, ebenso wie Milchpulver von ihrer Oberflächenbeschaffenheit und –chemie von Zuckerpartikeln unterscheiden. Indes ungeklärt ist die Frage, wie sich diese Feststoffpartikeln auf die Kristallisation und Netzwerkbildung auswirken und ob signifikante Unterschiede im Vergleich zu Zuckerpartikeln bestehen.

Die Steuerung der Kristallisation und der elastischen Eigenschaften auch unter gezielter Hinzunahme von Feststoffpartikeln schafft für Nougatcreme-Hersteller weitere Anwendungsfelder für neue Produkte und Möglichkeiten zur Problemlösung. So ist der Einsatz der Stearinfraktion aufgrund des hohen Schmelzpunktes zur gezielten Verbesserung des PPP/OOO-Verhältnisses einer Limitierung unterworfen: Ein zu hoher Einsatz hiervon führt zu einem wachsartigen Mundgefühl der betreffenden Produkte, die in der Folge vom Verbraucher abgelehnt werden. So ließen sich beispielsweise mit einer moderaten Erhöhung des PPP/OOO-Verhältnisses durch Kombination mit einer Nass- oder Trockenvermahlung die mehr kleinere Partikeln erzeugt, maßgeschneiderte Lösungen zur Verbesserung der Kristallisation und zur erhöhten Resistenz gegenüber Öl-Synärese auch bei hochnusshaltigen Rezepturen erzeugen. Diese Zusammenhänge könnten im Zuge weiterer Untersuchungen erforscht werden.

5. Literatur

- Acevedo, N. C., Marangoni, A.G. (2010): Characterization of the Nanoscale in Triacylglycerol Crystal Networks. *Cryst. Growth Des.*, 10, 3327–3333.
- Acevedo, N. C. (2012). Characterization of the Nanostructure of Triacylglycerol Crystal Networks. In: A.G. Marangoni (Ed.) *Structure-Function Analysis of Edible Fats* (pp. 5-24) Urbana: AOCS Press.
- Afoakwa, E.O., Paterson, A., Fowler, M. (2008a). Effects of particle size distribution and composition on rheological properties of dark chocolate. *Eur. Food Res. Technol.*, 226, 1259–1268.
- Afoakwa, E.O., Paterson, A., Fowler, M., Vieira, J. (2008b). Effects of tempering and fat crystallisation behaviour on microstructure, mechanical properties and appearance in dark chocolate systems. *J. Food Eng.*, 89, 128–136.
- Afoakwa, E.O., Paterson, A., Fowler, M., Vieira, J. (2008c). Characterization of melting properties in dark chocolates from varying particle size distribution and composition using differential scanning calorimetry. *Food Res. Int.*, 41, 751–757.
- Afoakwa, E.O., Paterson, A., Fowler, M., Vieira, J. (2009). Influence of tempering and fat crystallization behaviour on microstructural and melting properties in dark chocolate systems. *Food Res. Int.*, 42, 200–209.
- Alasalvar, C., Shahidi, F., Ohshima, T., Wanasundara, U., Yurrtas, H., Liyanapathirana, Ch. M., Rodrigues, F. B. (2003): Turkish Tombul Hazelnut (*Corylus avellana* L.). 2. Lipid Characteristics and Oxidative Stability. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 3797-3805.
- Alrøe, H.F.; Kristensen, E.S. (2006): Organic agriculture in a global perspective. In: J.D. Wulfhorst und A.K. Haugstad, (Ed.) *Building Sustainable Communities: Ecological Justice and Global Citizenship*. Rodopi, S. 131-144.
- AOCS Official Method Cc 1-25. Online im Internet: <https://www.aocs.org/attain-lab-services/methods/methods/search-results?method=111494>. Zugang am 01.04.21.
- AOCS Official Method Cc-3b-92. Online im Internet: <https://www.aocs.org/attain-lab-services/methods/methods/search-results?method=111509>. Zugang am 01.04.21.
- Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change I: General theory. *J. Chem Phys.*, 7, 1103–1112.
- Avrami, M. (1940). Kinetics of phase change II: Transformation time relations for random distribution of nuclei. *J. Chem. Phys.*, 8, 212–224.
- Awad, T.S., Rogers, M.A., Marangoni, A.G. (2004). Scaling behavior of the elastic modulus in colloidal networks of fat crystals. *J. Phys. Chem. B*, 108, 171–179.
- Bockisch, M. (1993). Zusammensetzung, Bau, physikalische Daten und chemische Reaktionen der Fette sowie deren Begleitstoffe. In: M. Bockisch (Ed.), *Nahrungsfette und Öle*. Ulmer, Stuttgart, pp. 52-92.
- Boistelle, R. (1988). Fundamentals of nucleation and crystal growth. In: N. Garti, K. Sato, (Eds.), *Crystallization and Polymorphism of Fats and Fatty Acids* (pp. 189–226). New York: Marcel Dekker.

BÖLW, Bund ökologische Lebensmittelwirtschaft (2012): Wie entwickelt sich Bio weltweit? Bio zwischen Regionalisierung und Globalisierung. Online im Internet unter <https://www.boelw.de/service/bio-faq/handel/artikel/wie-entwickelt-sich-bio-weltweit/>, zugegriffen am 13.01.2022.

BÖLW, Bund ökologische Lebensmittelwirtschaft (2021): Branchen Report 2021. Berlin:Spree Druck Berlin GmbH, online im Internet unter: https://www.boelw.de/fileadmin/user_upload/Dokumente/Zahlen_und_Fakten/Brosch%C3%BCre_2021/B%C3%96LW_Branchenreport_2021_web.pdf, zugegriffen am 14.01.2022.

Braipson-Danthine, S., Gibon, V. (2007). Comparative analysis of triacylglycerol composition, melting properties and polymorphic behavior of palm oil and fractions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 109, 359–372.

Brown, W.D., Ball, R.C. (1985). Computer simulation of chemically limited aggregation. *J. Phys. A*, 18, 517–521. Literatur nachprüfen.

Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (2021): Starkes Umsatzwachstum für den Bio-Markt. Online im Internet unter: <https://www.oekolandbau.de/handel/marktinformationen/der-biomarkt/marktberichte/starkes-umsatzwachstum-fuer-den-bio-markt/>, zugegriffen am 14.01.2022

Bundesanzeiger 18.08.2020 B3: Bekanntmachung der Neufassungen bestimmter Leitsätze des Deutschen Lebensmittelbuches vom 02.07.2020. Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft. Online im Internet: <https://www.bundesanzeiger.de/pub/de/amtliche-veroeffentlichung?2>, zugegriffen am 22.06.21.

Calliauw, G., Fredrick, E., Gibon, V., De Greyt, W., Wouters, J., Foubert, I., Dewettinck, K. (2010). On the fractional crystallization of palm olein: Solid solutions and eutectic solidification. *Food Res. Int.*, 43(4), 972–981.

Capuano, E., Pellegrini, N., Ntone, E., Nikiforidis, C. (2018). In vitro lipid digestion in raw and roasted hazelnut particles and oil bodies. *Food Funct.* 9, 2508.

Co, E., Marangoni, A. G. (2019): Historical perspective - Colloidal networks of fat crystals. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 273, 102035.

Dewettinck, K., Foubert, I., Basiura, M., Goderis, B. (2004). Phase behavior of cocoa butter in a two-step isothermal crystallization. *Cryst. Growth & Des.*, 4, 1295–1302.

Diao, Y., Harada, T., Myerson, A.S., Hatton, T.A., Trout, B.L. (2011a). Surface design for controlled crystallization: the role of surface chemistry and nanoscale pores in heterogeneous nucleation. *Langmuir*, 27, 5324–5334.

Diao, Y., Harada, T., Myerson, A.S., Hatton, T.A., Trout, B.L. (2011b). The role of nanopore shape in surface-induced crystallization. *Nat. Mater.*, 10, 867–871

Dibildox-Alvarado, E., & Toro-Vazquez, J. F. (1998). Evaluation of tripalmitin crystallization in sesame oil through a modified Avrami equation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 75, 73–76.

Dibildox-Alvarado, E., Marangoni, A.G., Toro-Vazquez, J.F. (2010). Pre-nucleation structuring of triacylglycerols and its effect on the activation energy of nucleation. *Food Biophys.*, 5, 218–226.

- Do, T.-A.L., Hargreaves, J.M., Wolf, B., Hort, J., Mitchel, J.R. (2007). Impact of particle size distribution on rheological and textural properties of chocolate models with reduced fat content size effect in heterogeneous nucleation. *J. Food Sci.*, 72, E541–E552.
- Dorn, R. (2021): Nachhaltigkeitsbericht 2021. Rapunzel Naturkost GmbH (Ed.) Bad Grönenbach: Uhl Media, 3. Ausgabe.
- Esefeld, C. M. (2012): Feinstzerkleinerung von Gerstenmalz in einer Spiralstrahlmühle mit anschließender Klassierung in einem Spiralwindsichter. Diplomarbeit an der TU München.
- Gravelle, A.J., Nicholson, R.A., Barbut, S., Marangoni, A.G. (2019). Considerations for readdressing theoretical descriptions of particle-reinforced composite food gels. *Food Res. Int.*, 122, 209–221.
- Hartel, R.W. (2001). Nucleation. *Crystallization in Foods*, 1. Ed. Aspen Publishers, Gaithersburg (Kapitel 5).
- Hartel, R.W. (2013). *Advances in Food Crystallization*. *Annu. Rev. Food Sci. Technol.*, 4(1), 277–292
- Hartel, R.W., Kaylegian, K.E. (2001). *Advances in Milk Fat Fractionation - Technology and Applications*. In: N. Garti, K. Sato (Eds.). *Crystallization processes in fats and lipid systems* (pp. 381 – 427). New York: Marcel Dekker
- Himawan, C, Starov, V.M., Stapley, A.G.F. (2006) Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 122, 3–33
- Hubbes, S.-S., Danzl, W., Foerst, P. (2018). Crystallization kinetics of palm oil of different geographic origins and blends thereof by the application of the Avrami model. *LWT – Food Sci. Technol.*, 93, 189–196.
- Hubbes, S.-S., Braun, A., Foerst, P. (2020a). Crystallization Kinetics and Mechanical Properties of Nougat Creme Model Fats. *Food Biophys.*, 15, 1-15, published online 15th July 2019.
- Hubbes, S.-S., Braun, A., Foerst, P. (2020b). Sugar particles and their role in crystallization kinetics and structural properties in fats used for nougat creme production. *J. Food Eng.*, 287, 110130.
- Jacobsberg, B., Ho, O. C. (1976). Studies in palm oil crystallization. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53, 609–617.
- Jena, A. K., Chaturvedi, M. C. (1992): Chapter 7 - Diffusional Transformation in solids: short-range diffusion. In: A. K. Jena, M. C. Chaturvedi (Eds.), *Phase Transformation in Materials* (pp. 240–299). New Jersey: Prentice Hall.
- Kaneko, F. (2001): Polymorphism and phase transitions of fatty acids and acyl glycerols. In: N. Garti, K. Sato (Eds.) *Crystallization processes in fats and lipid systems*. New York: Marcel Dekker.
- Kawamura, K. (1979). The DSC thermal analysis of crystallization behavior in palm oil I. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 56, 753–758.
- Kawamura, K. (1980). The DSC thermal analysis of crystallization behavior in palm oil II. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 57, 48–52.

- Khanna, Y. P., Taylor, T. J. (1988). Comments and recommendations on the use of the Avrami equation for physico-chemical kinetics. *Polym. Engin. Sci.*, 28, 1042–1045.
- Kellens, M.; Gibon, V.; Hendrix, M.; De Greyt, W. (2007). Palm oil fractionation. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 1009, 336-349.
- Larsson, K. (1966). Classification of glyceride crystal forms. *Acta Chim. Scandinavica*, 20, 2255-2260.
- Lindenthal, T., Markut, T., Hörtenhuber, S., Rudolph, G., Hanz, K. (2010): Klimabilanz von Ökoprodukten: Klimavorteile erneut nachgewiesen. *Ökologie & Landbau* 153.
- Mandelkern, L., Quinn, F. A., Jr., Flory, P. J. (1954). Crystallization kinetics in high polymers. I. bulk polymers. *J. Appl. Phys.*, 25, 830–839.
- Marangoni, A. G. (1998). On the use and misuse of the Avrami equation in characterization of the kinetics of fat crystallization. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 75, 1465–1467.
- Marangoni A.G. (2002). The nature of fractality in fat crystal networks. *Trends Food Sci Technol.*, 13, 37-47
- Marangoni, A. G. (2005). Fat crystal networks. In A. G. Marangoni (Ed.). *Fat crystal networks* (pp. 21–82). New York: Marcel Dekker.
- Marangoni, A.G., McGauley, S.E. (2003). Relationship between Crystallization Behavior and Structure in Cocoa Butter. *Cryst. Growth Des.*, 3(1), 95–108.
- Marangoni, A.G., Rousseau, D. (1996). Is plastic fat rheology governed by the fractal geometry of the fat crystal networks? *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73, 993–994.
- Marangoni, A.G., Tang, D. (2008). Modeling the rheological properties of fats: a perspective and recent advances. *Food Biophys.*, 3(2), 113–119.
- Marangoni, A.G., Wesdorp, L.H. (2013a). Introduction. In A.G. Marangoni, L.H. Wesdorp (Eds.). *Structure and Properties of Fat Crystal Networks* (pp. 27–99), Boca Raton: CRC Press
- Marangoni, A.G., Wesdorp, L.H. (2013b). Nucleation and Crystalline Growth Kinetics. In A.G. Marangoni, L.H. Wesdorp (Eds.). *Structure and Properties of Fat Crystal Networks* (pp. 27–99), Boca Raton: CRC Press
- Marangoni, A.G., Wesdorp, L.H. (2013c). Viscoelastic Properties of Fats. In A.G. Marangoni, L.H. Wesdorp (Eds.). *Structure and Properties of Fat Crystal Networks* (pp. 147-158), Boca Raton: CRC Press
- Marangoni de Oliveira, G., Ribeiro, A. P. B., Oliveira dos Santos, A., Cardoso, L. P., & Kieckbusch, T. G. (2015). Hard fats as additives in palm oil and its relationships to crystallization process and polymorphism. *LWT – Food Sci. Technol.*, 63, 1163–1170.
- Mazzanti, G., Guthrie, S. E., Sirota, E. B. Marangoni, A. G., Idziak, S. H. J. (2003) Orientation and Phase Transitions of Fat Crystals under Shear. *Cryst. Growth Des.*, 3, 721- 725.
- Mazzanti, G., Marangoni, A. G., Idziak, S. H. J. (2005). Modelling phase transitions during the crystallization of a multicomponent fat under shear. *Phys. Rev. E*, 71 041607–1-12.

- Mezger, T. (2016a). Kapitel 5: Viskoelastisches Verhalten. In: T. Mezger (Ed.). Das Rheologie Handbuch (pp. 107-120), 5. Aufl., Hannover: Vincentz Network.
- Mezger, T. (2016b). Kapitel 8: Oszillationsversuche. In: T. Mezger (Ed.). Das Rheologie Handbuch (pp. 149-238), 5. Aufl., Hannover: Vincentz Network.
- Mezger, T. (2016c). Kapitel 4: Elastisches Verhalten und Schubmodul. In: T. Mezger (Ed.). Das Rheologie Handbuch (pp. 97-106), 5. Aufl., Hannover: Vincentz Network.
- Narine, S. S., Humphrey, K. L., Bouzidi, L. (2006). Modification of the Avrami model for application to the kinetics of the melt crystallization of lipids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83, 913–921.
- Narine, S.S., Marangoni, A.G. (1999). Mechanical and structural model of fractal networks of fat crystals at low deformations. *Phys. Rev. E*, 59(2), 1908–1919.
- Norriah, A. R., Chong, C. L., Cheow, C. S., Zaliha, O. (2012). Crystallisation kinetics of palm stearin, palm kernel olein and their blends. *LWT – Food Sci. Technol.*, 46, 571–573.
- Okawachi, T., Sagi, N. (1985). Confectionery fats from palm oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 62(2), 421–425.
- Padar, S., Jeelani, S.A.K., Windhab E. (2008). Crystallization kinetics of cocoa fat systems: Experiments and modeling. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 85(12), 1115–1126
- Parcerisa, J.; Boatella, J., Codony, R., Rafecas, M., Castellote, A. I., García, J., López, A. and Romero A. (1995): Comparison of Fatty Acid and Triacylglycerol Compositions of Different Hazelnut Varieties (*Corylus avellana* L.) Cultivated in Catalonia (Spain). *J. Agric. Food Chem.*, 43, 13-16.
- Pérez-Martínez, D., Alvarez-Salas, C., Morales-Rueda, J.A., Toro-Vazquez, J.F., Charó-Alonso, M., Dibildox-Alvarado, E. (2005). The Effect of Supercooling on Crystallization of Cocoa Butter–Vegetable Oil Blends. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 82(7), 471–479.
- Rogers, M.A., Tang, D., Ahmadi, L., Marangoni, A.G. (2008). Chapter 17: Fat crystal networks. In: Aguilera, J.M., Lillford, P.J. (Eds.), *Food Material Science. Principles and Practice* (pp. 369–414), New York: Springer, ..
- Rousseau, D., Hill A.R. & Marangoni A.G. (1996). Restructuring Butterfat Through Blending and Chemical Interesterification. 3. Rheology. *J. Am Oil Chem. Soc.*, 73, 983-989.
- Sangwal, K. (2007). Kapitel 2: Three-Dimensional Nucleation and Metastable Zone Width. In: *Additives and Crystallization Processes – from Fundamentals to Applications* (pp. 21-62). West Sussex (UK): John Wiley & Sons.
- Sangwal, K., Sato, K. (2012). Nucleation and crystallization kinetics in fat. In A. G. Marangoni (Ed.). *Structure-function analysis of edible fats* (pp. 25–78). Urbana: AOCS Press.
- Sato, K. (2001). Molecular Mechanisms in Fat Polymorphism. In N. Widlak, R. Hartel, S. Narine (Eds.) *Crystallization and solidification properties of lipids* (pp. 1-16). Urbana: AOCS Press.
- Scrimgeour, C.M., Harwood J.L. (2007). Fatty Acid and lipid structure. In: F.D. Gunstone, J.L. Harwood, A.J. Dijkstra (Eds.), *The Lipid Handbook*. 3rd Ed. Boca Raton: CRC Press.

- Sharples, A. (1966). Overall kinetics of crystallization. In A. Sharples (Ed.). Introduction to polymer crystallization (pp. 44–59). London: Edward Arnold Ltd.
- Shih, W.H., Shih, W.Y., Kim, S.I., Liu, J., Aksay, I.A. (1990). Scaling behaviour of the elastic properties of colloidal gels. *Phys. Rev.*, 42, 4772–4779.
- Singh, A.P., Bertoli, C., Rousset, P.R., Marangoni, A.G. (2004). Matching Avrami Indices Achieves Similar Hardnesses in Palm Oil-Based Fats. *J. Agric. Food Chem.*, 52(6), 1551–1557.
- Sonntag, R.C. Russel, W.B. (1987). Elastic properties of flocculated networks. *J. Colloid Interf. Sci.*, 116, 485-489.
- Stein-Bachinger, K., Haub, A., Gottwald, F. (2020). Ökologische oder konventionelle Landwirtschaft: was ist besser für die Artenvielfalt? In: J. Kandarr, O. Jorzik, P. Klinghammer, D. Spreen, (Eds.), Biodiversität im Meer und an Land. Vom Wert biologischer Vielfalt, Potsdam : Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, 108-111. <https://doi.org/10.2312/eskp.2020.1.4.7>
- Stiess, M. (2009). Kapitel 2: Kennzeichnung von Partikeln und dispersen Stoffsystemen – fraktale Dimension. In: M. Stiess (Ed.), *Mechanische Verfahrenstechnik – Partikeltechnologie 1* (pp. 22-25), 3. Aufl., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- Stortz, T., Marangoni, A.G. (2011), Heat resistant chocolate, *Trends Food Sci. Technol.*, 22, 201–214. Talbot, G. (2009). Chocolate Temper. In: S.T. Beckett (ed.) *Industrial Chocolate Manufacture and Use* (pp. 261-275). 4th ed. Oxford: Wiley-Blackwell.
- Tammann, G. (1903). *Kristallisieren und Schmelzen. Ein Beitrag für die Lehre der Änderung des Aggregatzustandes.* Leipzig: Verlag von Johann Ambrosius Barth.
- Tang, D., Marangoni, A.G. (2007). Modelling the rheological properties and structure of colloidal fat crystal networks. *Trends Food Sci. Technol.*, 18(9), 474–483.
- Toro-Vazquez, J. F., & Dibildox-Alvarado, E. (1997). Parameters that determine Tripalmitin crystallization in sesame oil. *J. Food Lipids*, 4, 269–282.
- van Vliet, T. (1988). Rheological properties of filled gels. Influence of filler matrix interaction. *Colloid Polym. Sci.*, 266, 518–524.
- Vereecken, J., Foubert, I., Smith, K.W., Dewettinck, K. (2009). Effect of SatSatSat and SatOSat on crystallization of model fat blends. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 111(3), 243–258.
- Weinberg, M.C., Birnie, D.P., Shneidman, V.A. (1997): Crystallization kinetics and the JMAK equation. *J. Non-crystalline Solids*, 219, 89-99.
- West, R., Rousseau, D. (2016). Crystallization and rheology of palm oil in the presence of sugar. *Food Res. Int.*, 85, 224–234.
- West, R., Rousseau, D. (2017). Modelling sugar, processing and storage effects on palm oil crystallization and rheology. *LWT – Food Sci. Technol.*, 83, 201–212.
- West, R., Rousseau, D. (2018). The role of nonfat ingredients on confectionery fat crystallization. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 11, 1917–1936.

- Willer, H.; Trávníček, J.; Meier, C.; Schlatter, B. (2021): The world of organic agriculture – Statistics and Trends 2021; Frick: Forschungsinstitut biologischer Landbau, FiBL, online im Internet unter <https://statistics.fibl.org/about.html> zugegriffen am 13.01.2022.
- Yilmaz, E., Ögütçü, M. (2014). Properties and stability of hazelnut oil organogels with beeswax and monoglyceride. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 91, 1007–1017.
- Yoshikawa, Sh., Kida, H., Sato, K. (2014). Promotional effects of new types of additives on fat crystallization. *J. Oleo Sci.*, 63, 333–345.
- Yoshikawa, Sh., Kida, H., Sato, K. (2015). Fat crystallization with talc particles is influenced by particle size, concentration, and cooling rate. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 117, 858–868.
- Yoshikawa, Sh., Kida, H., Sato, K. (2016). Adding talc particles improves physical properties of palm oil-based shortening. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 118, 1007–1017.
- Zaliha, O., Hishamuddin, E.; Miskandar. M.S.; Siti, H. M. F.; Noor, L. H. M. D.; Muhammad, R. R.; Norrizah, A. R. (2015): Palm oil crystallization - a review. *J. Oil Palm Res.*, 27, 97-106.
- Zeng, Y. (2000). Seed- and Shear Crystallization of Chocolate. PhD Thesis. DOI:10.13140/2.1.4145.2803
- Zhou, Z., Solomon, M.J., Scales, P.J., Boger, D.V. (1999). The yield stress of concentrated flocculated suspensions of size distributed particles. *J. Rheol.*, 43, 651–671.
- Ziegleder, G. (1990). DSC thermal analysis and kinetics of cocoa butter crystallization. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 92, 481–485.
- Ziegleder, G. (1995). Die Kristallisation fetthaltiger Massen an Beispielen aus der Schokoladentechnologie. Professoral Dissertation. TU München

Appendix

A. Credit authorship contribution statement

Stephen-Sven Hubbes: Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Data curation, Project administration, Funding acquisition, Writing - original draft, Writing – Review & Editing **Andre Braun:** Conceptualization, Methodology, Validation, Data curation, Writing – Review & Editing. **Wolfgang Danzl:** Conceptualization, Methodology, Validation, Resources, Writing – Review & Editing. **Petra Foerst:** Conceptualization, Methodology, Supervision, Resources, Writing – Review & Editing.

B. Liste der Publikationen

“Peer-Reviewed”-Publikationen

Hubbes, S.-S., Danzl, W., Foerst, P. (2018). Crystallization kinetics of palm oil of different geographic origins and blends thereof by the application of the Avrami model. *LWT – Food Sci. Technol.* 93, 189–196.

Hubbes, S.-S., Braun, A., Foerst, P. (2020a). Crystallization Kinetics and Mechanical Properties of Nougat Creme Model Fats. *Food Biophys.*, 15, 1-15, published online 15th July 2019.

Hubbes, S.-S., Braun, A., Foerst, P. (2020b). Sugar particles and their role in crystallization kinetics and structural properties in fats used for nougat creme production. *J. Food Eng.*, 287, 110130.

Poster Präsentationen

Hubbes, S.-S., Braun, A., Foerst, P. (2015). Structure properties and crystallization kinetics of diverse palm oils for nougat spread production with small amounts of high melting Triglycerides and different particle size distributions of sugar. ISFRS Konferenz, Zürich, Schweiz.

“Non-Peer-Reviewed”-Publikationen

Collet, A., **Hubbes, S.-S.** (2014). Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens von Fetten zum Einsatz in Nougat-Cremes. Bachelorarbeit.

Hartmann, J. **Hubbes, S.-S.** (2014). Einfluss von Feststoffpartikeln am Beispiel von Zucker auf das Kristallisationsverhalten von Nougatfetten. Bachelorarbeit.