

ソフトキャンディーと炭酸飲料共存下における急速発泡現象の解明

A note on a mechanism of bubble explosion coexisting with soda drinks and soft-candies

中 村 和 吉・信 田 理 恵

緒言

炭酸飲料のような炭酸ガス過飽和水溶液では抜栓時の刺激により炭酸ガスが気化し、独特の清涼感を与えている。近年、コーラのような炭酸飲料中にソフトキャンディーを投下すると容器内で急速発泡し非常に勢いの強い泡が噴出する現象が報告され、書籍やテレビ番組等で紹介されたり、各種動画サイトにアップロードされたりしている(1-3)。この急速発泡現象が生じる原因としてはソフトキャンディー表面上の甘味料が溶解し界面活性を発現する説、なんらかの化学反応によるとする説などが提案されている(2-4)が、今日まで客観的な検証が行われた報告は少ない。この現象はコーラ中にキャンディーを投入した直後から観察できることから、コーラ中に溶解したキャンディー成分がもたらす化学反応で進行するとは考えにくい。つまりコーラとキャンディーが接触する短い時間内に何らかの物理的な変化がキャンディー表面上で展開していると考えるのが合理的である。

一般的には気体の過飽和溶解状態からの気体発生は、溶液と接触する容器内の微細な凹凸部分を核としてそこに気体分子が気化・成長する不均一場の核形成と呼ばれる過程を経る。本研究では、キャンディー表面を炭酸ガス発生の「核」、およびコーラを過飽和状態にある炭酸ガス供給源と見なし、界面科学的手法を用いてこの急速発泡現象の機構解明を試みたので報告する。

実験

試料

市販炭酸飲料は日本コカコーラ社製コカコーラ®、コカコーラ zero®を用いた。アスパルテーム(APM)は東京化成工業製(特級)、ショ糖はパールエース社製市販品を精製せずに用いた。ソフトキャンディーはペルフェティ・ファン・メレ社製メントス®を用いた。なお各炭酸飲料は窒素ガスで1分間通気を行い炭酸ガス除去したものを試料として各種測定に供した。

微細構造観察

試料のソフトキャンディーは電界放射式走査型電子顕微鏡(FE-SEM: JSM-6330F 日本電子社製)を用いて、Ptコート厚さ10nm、加速電圧3.0kVにて行った。また、白色干渉計(Taylor Hobson Non-Contact Profilors CCI HD)を用いてソフトキャンディー表面の微細な高さ情報を測定した。

粘性測定

各種飲料試料の粘性は、ウベローデ粘度計を用いて行った。測定は $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に調節された恒温水槽内にて行った。

表面張力測定

各炭酸飲料の静的および動的表面張力は、協和界面科学社製動的表面張力計(最大泡圧方式BP-D5L)にて測定した。

泡沫安定性

各炭酸飲料の泡沫安定性は、100ml共栓付メスシリンドーに試料を50ml入れ、手振りで30回振とう

直後から消泡に至るまでの泡の保持時間をもって評価した。

結果および考察

炭酸飲料の性能調査

ソフトキャンディーをコーラに投下した際における容器からの噴出量については先行研究があり(4)、コーラとダイエットコーラでは後者の噴出量が多いとしている。本研究では、ダイエットコーラがより多く噴出する理由について検証を試みた。コーラが発泡しながら噴出を続けるには、発生した炭酸ガスの泡が長時間安定に形成を続ける必要がある。そこで本研究では泡の安定性因子である液体の粘性、および液体膜の強度を示す液体の表面張力を求めた。結果を表1に示す。通常のコーラは甘味料にショ糖、ダイエットコーラにはアスパルテーム (APM) が含まれている。そこで、コーラ成分を除外した各甘味料水溶液も試料と合わせて測定を行った。

表1 各溶液試料の泡沫保持時間、粘性、表面張力の測定結果

	コーラ	ダイエット コーラ	10%ショ糖 水溶液	0.5% APM 水溶液	脱イオン水
保持時間 /sec	10.7	35.9	0.2	7.0	0.0
粘度/cP	1.16	0.91	1.05	0.90	0.90
静的表面張力 /mN m ⁻¹	72.9	70.5	69.9	66.9	68.7

表より、泡沫保持時間はコーラ<ダイエットコーラ、ショ糖水溶液<APM水溶液の顕著な関係が得られた。一般的に泡沫の安定性には泡膜の強度(表面張力)と液相の粘性が大きく影響する。表より各試料の粘性を見てみると、コーラとダイエットコーラでは前者がやや高粘性であった。また、ショ糖水溶液とAPM水溶液でもショ糖水溶液がやや高粘性で、粘性は成分中の甘味料が支配的となっていることがわかったが、保持時間と粘性の関係が一致しておらず、液相粘度と泡沫安定性の関係性は低いと考える。

一方、静的表面張力と保持時間の関係は、コーラ<ダイエットコーラ、ショ糖水溶液<APM水溶液となっており、APMの添加効果が強く影響していると考えられる。

図1に示すように、APMは分子内に親水性部分と親油性部分を持っていると見なせ、弱いながらも界面活性剤と同様に気-液界面に吸着する傾向を有している。そしてこのAPMが吸着し「補強」さ

れた液体膜は水と比べて膜強度が増加し、泡の保持時間の向上に結び付いている。一方、コーラ、ショ糖水溶液については脱イオン水よりも大きな表面張力値をとっており、ショ糖分子は気-液界面から遠ざかるように移動する「負吸着状態」となり泡沫の液体膜強度はむしろ低下し、保持時間は水とほぼ等しい結果を得た。

以上より、ダイエットコーラの噴出量が優位となる理由が明らかになった。

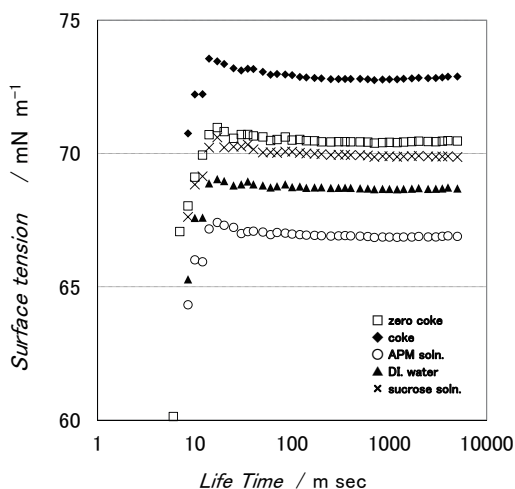


Fig.1 各種試料の表面張力(最大泡圧式)

続いて各試料の動的表面張力測定結果を図2に示す。図は縦軸に表面張力値、横軸に気-液界面形成から消滅までの時間(life-time)を示している。図より全ての試料でlife-timeが10msecから3000m secまでの間に大きな表面張力値の変化は見られず、ほぼ一定の値を得ているのがわかる。すなわち、甘味料成分であるショ糖およびAPMはごく短時間内に気-液界面に負吸着しないし正吸着していることを示しており、泡沫形成時、および泡沫サイズを大きくしながら液中を移動・噴出している際でも界面での吸着形態に変化が生じないことを意味している。

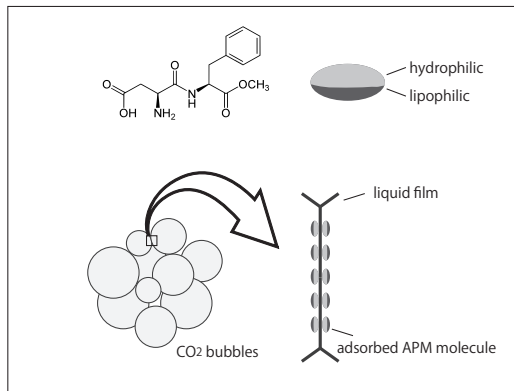
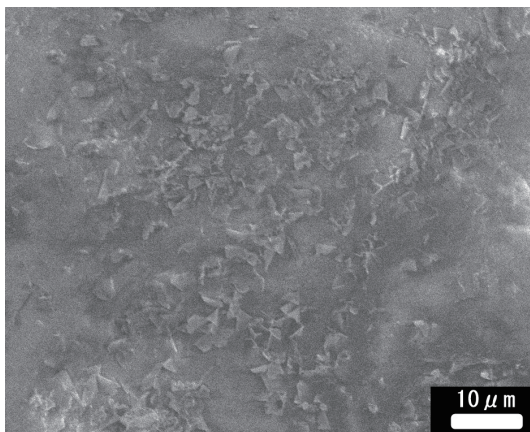


Fig.2 アスパルテム分子の構造式と泡膜界面での吸着状態芳香族を疎水基、水酸基、アミノ基を親水基と見なす

ソフトキャンディー表面の微細構造観察

本研究で示す炭酸飲料の急速発泡現象は、飲料内に過飽和溶解した炭酸ガスがソフトキャンディー表面の微少な凸部を核とする不均一場核形成反応より生じると考える。そこで本研究ではキャンディー表面上に核となる凸部の様相について、FE - SEMで観察した。結果を図3に示す。

図3(a)は低倍率($\times 1000$)像であるが、この観察条件下においては表面のほぼ全域に渡っておよそ $1\mu\text{m}$ 幅に薄片状の構造が確認された。さらに高倍率($\times 5000$)でこの薄片の観察を行ったところ一般的な板状結晶とは異なり集積せず、あたかも表面の被膜が剥離したような外観を呈している。



販売会社のサイトによると、この製品はソフトキャンディー表面をショ糖や果糖でコートしたいわゆる「糖衣」となっている。しかし同じ糖衣である粒ガム(同社製品クロレッツ®)を同じ条件下で観察したところ、表面の大半が平滑であり微少な薄片は観察できず、発泡現象についてもキャンディーほどの規模にはならなかった。同社サイト内には、キャンディーの方は製品製造後から30日程度工場内で保管することで糖衣部分とキャンディー部分がなじんで独特の食感をつくりだす、との記述がある。両製品の表面構造の差違は、キャンディーの保管中に表面被膜の剥離による構造の変化が生じたためと考えるが、その詳細は本研究では明らかにしない。

FE-SEMでは高さ方向の定量性が低いことから、キャンディー表面の剥離構造をより詳細に明らかにするため、白色干渉計を用いて表面近傍の高さ情報を求めた(図4)。

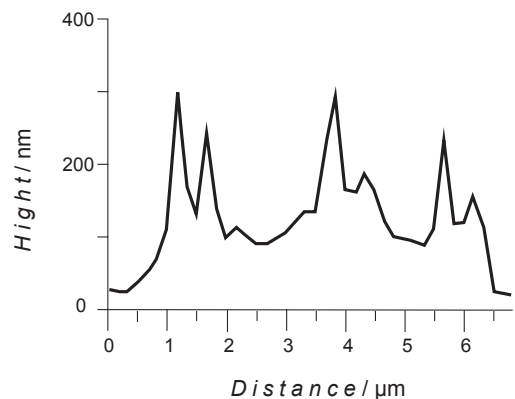


Fig.4 ソフトキャンディー表面の凹凸走査像

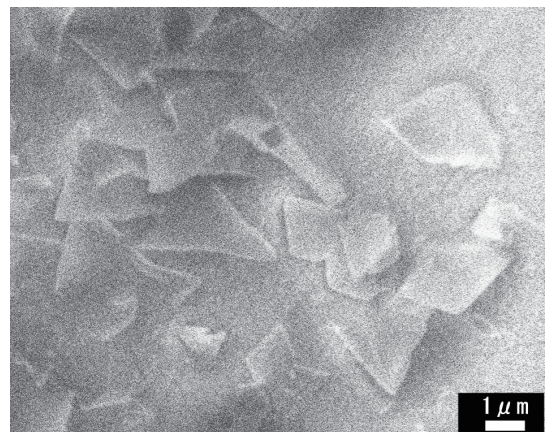


Fig.3 ソフトキャンディー表面の走査型電子顕微鏡像

(a) : 1000倍, (b) : 5000倍

図4はキャンディー表面上の任意な10 μ m区間を走査したプロファイル像である。この像より高さ100nmの凹凸がおおよそ1 μ mで比較的等間隔に位置しているのがわかる。

これらの結果より、キャンディー表面上に存在する凸部の総数を次のように求めた。すなわち、キャンディー1粒を長半径($a = 9.0\text{mm}$)、短半径($b = 4.5\text{mm}$)の偏楕円体とみなすと、その表面積 S は式1で表すことができる。 e は離心率である(式2)。

$$S = 2\pi \left(a^2 + \frac{b^2 \tanh^{-1} e}{e} \right) \quad (\text{Eq. 1})$$

$$e = \sqrt{1 - \left(\frac{b}{a} \right)^2} \quad (\text{Eq. 2})$$

計算結果よりキャンディー1粒の表面積は0.071 m^2 であることから、キャンディー表面には 4.93×10^8 コの核形成可能な凸部が存在していると推測でき、模式的に表現すると図5のようなになる。

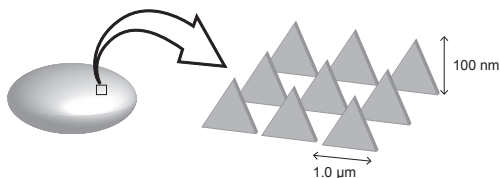


Fig.5 ソフトキャンディー表面模式図

急速発泡過程のシミュレーション

コーラ内にキャンディーを投入して引き起こされる炭酸ガス発泡について、次のようにシミュレートした。すなわち、コーラ1 ℓ 中には3.7~3.8 ℓ の炭酸ガスが溶解し、水1 ℓ 中での炭酸ガス飽和溶解量が0.75 ℓ であることから気化可能な炭酸ガス量を3.0 ℓ とした(6, 7)。気化初期においてキャンディー表面の凸部(微少核)上で形成する炭酸ガス泡沫の直径を100nmと仮定し、短い時間内でキャンディー表面の 4.93×10^8 コの核全てで泡が成長していくとすると、気化体積と気泡直系の関係は図6に示す通りとなる。糖衣部分の凸部はコーラと接触すると同時に溶解してその形状が消失するが、微少泡沫形成→泡沫成長の過程は短時間で進行するため、この影響は無視できるとする。

図より気泡が容器内で成長・増大しながら3.0 ℓ 分気化した時の気泡直径は0.1~1.0mmとなり、内

圧の概算値は0.3MPaとなる。この値はペットボトルロケット並みであり、容器内から勢いよく噴出できる十分な圧力となることがわかった。

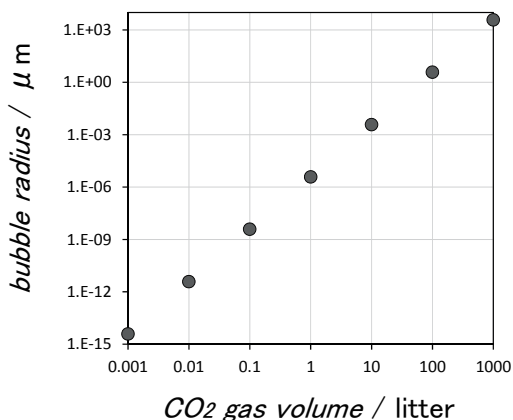


Fig.6 炭酸ガス気泡のサイズと体積のシミュレーション

結論

ソフトキャンディーをコーラに投入して生じる急速発泡現象は以下にまとめられる。

- 1) ソフトキャンディー表面上には、ほぼ全面にわたって数億の微細な凸部が存在する。
- 2) 凸部を核として過飽和状態の炭酸ガス水溶液が微少気体の泡沫を形成し、短時間内に成長・増大することで、容器内が高圧になり外部へ強い勢いで噴出する。
- 3) 甘味料成分のAPMは泡沫を強化するため、ショ糖を甘味料にした製品よりも噴出の勢いと量が大きくなる。

本研究の成果によって気体を発生する化学的、物理的過程において、この「無数の微細な凸部」が存在すると飛躍的に過程が進行する可能性が示唆された。また、単に数の多い泡沫が形成するのではなく、ナノサイズ、マイクロサイズの泡沫が形成できることから、今後の展開は大いに期待できる。

謝辞

FE-SEM観察、白色干渉計測定は新潟県工業技術総合研究所下越技術支援センターのご協力をいただきました。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- (1) 川口友万, “あぶない科学実験”, 彩図社 (2010)
- (2) <http://www.discovery.com/tv-shows/mythbusters/videos/diet-coke-and-mentos-minimyth/>
- (3) <https://www.youtube.com/user/EepyBird#p/u>
- (4) Tonya Coffey, “Diet Coke and Mentos: What is really behind this physical reaction? “
<http://www.appstate.edu/~coffeyts/DietCokeandMentos.pdf> (2008)
- (5) 2015年10月より日本国内の販売権がクラシエフーズ社に移り, 記載内容も変わったが, 製品サイトのURLは変更されていない。
<http://www.mentos.jp/>
- (6) 全国清涼飲料工業会監修, “改訂新版ソフトドリンクス”, 光琳出版 (1989)
- (7) Gerry Melliwol, 喜多常夫, “ガス入りのお酒”, 酒うつわ研究 (1), pp.7-8 (1999)