終始御指導を頂いた植村教授に感謝します。又本研究の一部は文部省科学研究費による。

- (1) 須藤恒二, 倉島健次, 難波康之祐, 松木 翠, 古坂澄石 : 本誌, 34, 117 (1960).
- (2) M. Somogyi : *J. Biol. Chem.*, 160, 61 (1945).
- (3) E. J. Conway : *Microdiffusion Analysis and Volumetric Error* (石坂音次訳) p. 246 (1957), 南江堂版.
- (4) C. Thin, A. Robertson : *Biochem. J.*, 51, 218 (1952).
- (5) M. J. Johnson : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 4, 20 (1932).
- (6) A. C. Neish : *Method of Enzymology*, vol. 3, p. 255 (1957), Acad. Press Inc. Publishers, New York.
- (7) A. I. M. Keulemans : *Gas Chromatography*, p. 39, Reinhold, New York. (1957).
- (8) 小山正忠編 : pH と Eh に関する表, 並びに図表.
- (9) R. Davies, M. Stephenson : *Biochem. J.*, 35, 1320 (1941).
- (10) A. Izsak : *U. S. Pat.*, 1,908,361 (1933).
- (11) 馬場為二 : 本誌, 19, 191 (1943).
- (12) 朝井勇宣, 春田実俊 : 本誌, 19, 872 (1943); 22, 11 (1948).
- (13) 星野一雄 : 本誌, 19, 405 (1943).
- (14) 古坂澄石 : アセトン・ブタノール談話会会報, p. 1 (1957).
- (15) 六所文三 : アセトン・ブタノール談話会会報, p. 16 (1959).

精製大豆油の戻色現象に関する研究 (第 1 報)*

戻色現象に及ぼす温度, 空気, 光線の影響と戻色促進試験法について

原田一郎, 更谷 豊, 石川雅夫 (豊年製油株式会社清水工場)

昭和 35 年 1 月 16 日 受 理

緒 言

一般に植物油脂の精製はアルカリ薬品による脱酸, 吸着剤による脱色, 高温減圧下に蒸気吹込を行なう脱臭の三工程からなる。そして油脂の色相はこれらの工程を経るにつれて漸次淡色となり, 最終製品である脱臭油の色度は他の性状, たとえば酸価, 過酸化物質, 発煙点等と共に食用油脂の精製度と品質を判定する重要な因子と考えられている。戦後, 食用油脂の品質向上は目覚ましいものがあり, その色相も極めて淡色なものが要求されるようになったことは, 他の食品におけると同様, 食用油においても例外ではない。

精製を完了した植物油は淡黄色乃至黄金色を呈するのが普通であるが, ある種の油たとえば大豆油等においては, 淡色に仕上げた製品が保存中に赤色を増加して次第に濃色となる現象を呈する。着色の速度は保存条件その他の要因により大きく左右され, 着色度の最高に達するのに早い場合は数時間, 遅い場合は数カ月を要する。いずれの場合にも色度最高に達して後は, 逆に退色の傾向を示す。大豆精製油には製造後短時間で変味を来す所謂「風味の戻り」flavor reversion 現象が古くから知られているが, 著者らは主として大豆精製油に顕著に発生する保存中の着色現象を「色の戻り」color reversion と呼んでいる。

油脂類の保存中の着色に関しては, 不飽和脂肪酸の酸化重合物の生成にもとづく着色⁽¹⁾が一般に知られているが, この着色は所謂 rancid になった酸敗油脂において発生するもので, 本研究にとり上げた戻色は自動酸化の極めて初期にみられる現象であるからその本質を異にする。綿実精製油についてはゴシポールによる着色^(2,3)が研究され, 一方 Swift ら⁽⁴⁾は酸化綿実精製油に発現する赤色は α -トコフェロールから生成したクロマン-5,6-キノンにもとづくことを証明した。またフェノール性抗酸化剤で処理した油, 就中豚脂が保存中に変色する現象があり, これは油の中の微量の鉄と抗酸化剤との反応による⁽⁵⁾もので, Baltes⁽⁶⁾はこの変色が 3 価の鉄イオンにより脱水素されて生じた抗酸化剤ラジカルの呈する色であることを指摘した。精製大豆油の変色に関してはほとんど文献がなく, 僅かに Beal⁽⁷⁾らが脱臭油の燐含量が油の色及び酸化安定性と密接な関係を有することを述べている程度で, 大豆油戻色現象の化学的本体, その機構等全く不明の状態である。

* Studies on the Color Reversion of Refined and Deodorized Soybean Oil. Part I. Effects of Temperature, Air and Light on the Color Reversion of Refined Soybean Oil, and Method of Measuring Color Reversion.

By Ichiro HARADA, Yutaka SARATANI and Masao ISHIKAWA (Shimizu Plant, Hohnen Oil Co., Ltd.)

戻色の甚だしい精製油は、同時に風味その他の総合的な品質の劣化も著しく、遂には商品価値を失うに至る場合が多い。著者らは大豆油の精製に関連して、その特異な戻色現象の機構の解明を目的として本研究を開始したのであるが、この機構の解明は油脂化学の分野に新しい知見を提供するだけでなく、多年内外において研究対象とされて来ている大豆油風味の安定化の問題、ひいては油脂自動酸化機構研究の更に詳細な発展に対し、何らかの寄与を果し得るものと思われる。

本報では、保存時の物理的要因として温度、空気、光線を取り上げ、これらの要因が精製大豆油の色度変化に及ぼす影響を脱色油と脱臭油とについて検討し、その結果にもとづいて短時間に戻色性の判定を行なうための戻色促進試験法を決定した。

実験材料並びに方法

(1) 供試精製油

常法脱色油：大豆原油（酸価 0.80）にその遊離酸中和量よりも 50% 過剰の苛性ソーダ（20° Bé）を加え、2 時間攪拌して生成石鹼を濾別して得た常法脱酸油に、活性白土 1.5% を添加し 90° で 30 分攪拌して白土を濾別したもの。

常法脱臭油：前記脱色油をガラス製脱臭容器を用い、2 mmHg の減圧下に 240° で 1 時間蒸気を吹込み、減圧下に冷却したもの。

(2) 保存試験 特記しない限り、大気圧下の保存試験並びに照射試験では 300 ml 容ガラスビーカーに試料油 200 g をとり、蓋を施さずにそれぞれの温度の空気浴（暗所）に静置または日光照射を行ない、一定時間毎に試料の一部をとって色度

測定に供した。色度はロビボンドチントメーター（5 $\frac{1}{4}$ 吋セル、黄を 20 又は 30 で一定とする）及び日立 FPW-4 型光電光度計（対照 CCl₄, 10 mm セル）で測定した。

実験結果ならびに考察

1. 温度 大豆精製油の保存中の色の挙動は戻色と退色とに大別される。一般に脱色油は退色現象が主で、脱臭油は戻色について退色の経過をとる。

(1) 脱臭油について：常法脱臭油を 20°, 50°, 75°, 100° の各温度で大気圧下に保存した時の色度～時間曲線は第 1 図の通りであった。

20° では安定であるが、温度の上昇と共に速度を増加しつつ戻色する。戻色最高値は 75° が他に比べて僅かに大きい値を示したが、100° 以下では大差のないことがわかった。最高値を経て退色に向うが退色速度も温度に比例する。すなわち、脱臭油の退色は脱色油のそれと異なり一旦発色した物質が、再び色を

第 1 図 脱臭油の各温度における戻色、退色速度の比較
1: 20° 2: 50° 3: 75° 4: 100°

第 2 図 脱臭油の各温度における自動酸化初期速度の比較
1: 40° 2: 60° 3: 80° 4: 100°

失う現象である。

ここに注目すべきは、戻色速度の温度変化と過酸化価あるいは酸素吸収量であらわされる油脂自動酸化初期速度の温度変化との類似である。一例として常法脱臭油を暗所に40°, 60°, 80°, 100°の各温度で保存した時の初期酸化曲線を過酸化価 (定量は Wheeler 法⁽⁸⁾による) で表示して第2図の結果を得た。第1, 2図を比較対象すると戻色反応と自動酸化反応, とりわけ酸化誘導期との間に一定関係の存在することが察知される。

(2) 脱色油について: 常法脱色油を空气中, 100°以下の各温度で保存して第3図の結果を得た。すべて初期に僅かに戻色の傾向を示しつつ, 温度に比例して速度を増加して退色した。これは所謂, 脱色油の熱脱色 heat bleach 現象であってその機構は後報に述べる。

脱色油を100°以上に加熱すると, 熱脱色は著しく促進されるが, この場合には酸素圧によりその様相をかなり異にする。すなわち, 200 ml 枝付フラスコに脱色油 100 g をとり, 減圧 (5 mmHg) 下に加熱, 冷却を行なって, 加熱温度とその温度での保持時間, 退色度との関係を調査したのが第4図である。減圧下では高温に加熱する程, 早く且, 淡色に脱色される。しかるに同じ実験を空气中で行なうと第5図の通り, 全体に脱色率が悪くなると同時に, 250°以上では加熱時間の延長に伴ない冷却後の色度がかえって濃色となった。この場合, 冷却前の色度は加熱温度, 時間に正比例して淡色であって, 放冷中に次第に濃色となるから, 実験2で示す如く酸素の存在による戻色現象が短時間に発生したものと解される。

2. 空気 常法脱色油, 脱臭油 50 g ずつを 80 ml 容のガラスアンプルに 5 mmHg の減

圧下に密封し, これを100°, 暗所に保存した時の色度変化は第6図の如くであった。この条件において, 脱色油は次第に退色し, 脱臭油色度は全く安定であった。この保存試験の途中で減圧を破り大気圧に戻すと, 第6図の通り両者共すみやかに戻色し, ついで退色に向った。

更に 50 mmHg の減圧下に密封した脱臭油も 40°において安定で戻色を示さず, 窒素ガス等の不活性ガスで密封すれば戻色現象を呈しない事実から, この現象が空気酸化であって, その反応速度が酸素分圧に依存することがわかった。また, 実験1の結果と合せて, 脱色油の heat bleach 反応は酸素とは無関係であると言える。

一方, 油脂自動酸化の速度も酸素圧に依存することから⁽⁹⁾, 戻色反応と自動酸化反応との機構的な関連性が察知出来る。油脂自動酸化に当っては, 酸素が脂肪酸に附加して第1次生成物として過酸化物を作るが, 戻色反応

第3図 脱色油の各温度における退色の状況
1: 50° 2: 75° 3: 100°

第4図 脱色油の加熱による色度変化 (I)
減圧 (5 mmHg) 下に加熱冷却を行なった場合
1: 180° 2: 220° 3: 250° 4: 270°
..... 加熱前

第5図 脱色油の加熱による色度変化 (II)
空气中で加熱し 1.5 時間放冷後の色度
1: 180° 2: 220° 3: 250° 4: 270°
..... 加熱前

第6図 減圧下における精製油の戻色, 退色の状況 (100°)

1: 脱色油 2: 脱臭油
 — 減圧 (5 mmHg) 保存の場合 減圧を破り大気圧に戻した場合

第7図 精製油を日光照射した場合の可逆的光退色現象

1: 脱色油 2: 脱臭油 50° に保存した場合

づくとしてされているが、このことは Kaufmann⁽¹⁰⁾ らの亜麻仁油についての実験からも証明される。すなわち、日光照射時間に比例してカロチノイド及びフェオフィチンの吸光係数が小となり、遂には吸収曲線のピークが消滅した。

常法による大豆脱色油及び脱臭油をビーカーにとり、これに直射日光を照射した場合の色度変化を第7図に掲げた。照射中油温は 22~35° の範囲で変化した。照射後脱色油は著しい退色を示し、脱臭油の退色率は極めて小さいことから、両者の油溶性色素の含量の相違が推定される。

ここに興味ある現象は、断続的照射を行なった場合、大豆油の光退色が可逆性を示すことであって、照射により退色した油を室温 (18~22°) で暗所に放置すると再び戻色の傾向を示し、第7図に示したように反復性を有するのである。

第7図で観察された可逆的光退色の機構を考察するに当たって、第一にカロチノイドの光線によるシス-トランス異性化現象⁽¹¹⁾、第二にクロロフィル誘導体の可逆的光退色^(12~14)の二種の光化学反応と、当面の主題である戻色反応との組合せが考えられる。すなわち、カロチノイドが光エネルギーを吸収して天然のトランス型からシス型に異性化して淡色となり、暗所においてはエネルギー的に安定なトランス型に戻り色を回復する現象は古くから知られている。また、クロロフィルのメタノール溶液に空気のない条件下でクロロフィルの吸収波長の光線を当てると緑色が退色し、光照射を止めると可逆的に元の緑色に戻る。しかし、 10^{-6} M/l 程度の微量の酸素が存在してもこの退色は非可逆的になると報告されている。第7図の実験は大気中で行なっているから、ここに観察された可逆性はクロロフィル自身の呈する現象ではないと考えられる。

において酸素が戻色の基質に直接作用するものか、あるいは酸素は先ず油脂過酸化物の形成に消費され、しかる後に戻色が現われるのであるかは機構上重要な問題点である。これに関する詳細は改めて検討考察したい。

3. 光線

一般に油脂に光線を照射した場合、淡色に漂白されることは古くから認められている現象である。光線による退色現象はカロチノイド、クロロフィル誘導体等の光化学的に活性な油溶性色素の破壊にもと

第 1 表 活性白土及び活性炭処理油の吸光度

波長 (m μ)	吸 光 度			
	430	470	610	660
活性白土処理油	0.317	0.112	0.012	0.011
活性炭処理油	0.523	0.403	0.006	0.005

第 8 図 活性炭及び活性白土処理油の光退色現象の比較

1: 活性炭 430 m μ 2: 活性炭 470 m μ
 3: 活性白土 430 m μ 4: 活性白土 470 m μ

象ではない。

b) クロロフィル自身は、前記の通り微量酸素の存在でも非可逆的退色を示す筈であるから、暗所における戻色はクロロフィル自身が基質ではない。しかし、間接的にクロロフィルが関係している。

c) したがって、暗所における戻色は本研究の主題である戻色反応にもとづくものである。

以上の考察は、日光照射による油脂の自動酸化促進効果を考慮に入れると一層明瞭になる。油脂の光増感自動酸化の機構は、通常の自動酸化と本質的には同一で、単に強く促進されることが種々の研究者により証明されている^(15~17)。すなわち、大豆油を日光照射に附した場合、光増感剤としてのクロロフィルの存在により自動酸化は一層促進され、その結果自動酸化と密接な関係にある戻色反応も同時に促進される。しかし、日光照射中は生成した油脂過酸化物の旺盛な分解により、戻色した基質は更に次の段階にまで酸化され色を失うために見掛けの色度はカロチノイド等の破壊が主となって淡色になる。次に油を暗所に移すと過酸化物の分解反応が減少し、自動酸化が緩慢となって、戻色した基質の二次的酸化漂白が無くなるために基質は一次酸化の段階で止まり見掛けの色度が濃色となる。活性炭処理の場合はカロチノイドよりも強力な光増感剤であるクロロフィルの量が少ないから自動酸化速度が遅く、したがって戻色度も小となり見掛けの色度に現われないとして説明される。

ある触媒性物質が、反応条件により正触媒にも負触媒にもなり得ることは古くから観察されており、Frankel⁽¹⁸⁾, Meyer⁽¹⁹⁾, Markley⁽²⁰⁾ らの実験結果によれば油に溶解しているカロチノイド及びクロロフィルは光線照射下では吸収したエネルギーを脂肪酸分子に与えこれを活性化することにより pro-oxidant として作用し、暗所では自身が酸化することにより油に対し anti-oxidant の性質を現わすことが認められている。油溶性色素のこのような逆触媒効果は、著者らの観察した大豆油の可逆的光退色現象の機作に重要な役割を果しているものと思われる。

4. 戻色促進試験法 油脂の色相測定にはロビボンドチントメーターが常用されるが、前記実験結果に示した通り、チントメーターで黄を一定にして赤の増減を測定することにより戻色度を定量的に表示することが出来る。更に同一試料(常法脱臭油)について戻色過程における 430, 470, 500 m μ の吸光度の変化とロビボンド赤の変化を比較して第 9 図の結果を得た。すなわち、430 又は 470 m μ における吸光度はロビボンド赤の値と並行

可逆的光退色の機構を知るための一実験として、大豆常法脱酸油を 5% 活性白土及び 10% 活性炭で処理して 2 種の脱色油を調製した。活性白土は比較的カロチノイドの吸着力が強く、活性炭は主としてクロロフィル系統の色素をよく吸着する性質を有するが、これら処理油の吸光度は第 1 表の通りで、カロチノイド含量は活性炭処理油に多く、クロロフィル含量は活性白土処理油の方が大であった。

ここに得た 2 種の脱色油に日光照射を行なうと、第 8 図に示したようにクロロフィルの少ない活性炭処理油は暗所において戻色を呈せず非可逆的退色を示したのに対し、クロロフィルの多い活性白土処理油のみが可逆性を現わした。そしてクロロフィルによる 660 m μ の波長では両者共吸光度の変化は殆んど認められなかった。

これらの結果から、大豆油の可逆的光退色現象につき次の考察がなされる。

a) カロチノイド量の多い活性炭処理油の退色が非可逆的であったことから、カロチノイドは暗所における戻色とは無関係である。すなわち、カロチノイドの異性化現

第9図 吸光度とロビボンデ色度との関係

第10図 灰色促進試験用瓶

することを確かめたので、以後の実験においては主として $430\text{m}\mu$ における吸光度の変化を測定し、またロビボンデ値も併用して灰色度を記録した。

精製油の灰色性は、その速度と最高値によって表示される。そのためには灰色速度曲線を知る必要があり、速度曲線に影響を与える主因子は本報の実験に示した通り、温度、空気、光線である。これらの因子についての実験結果を考慮し、就中 100° 以下では温度が変わっても速度が変わるだけで灰色最高値に大きな差を生じないことから、以後の実験では次の方法で灰色を促進し、短時間に灰色性の判定を行なった。

- 1) 試料油 150g を第10図に示したような容量 200ml のガラス瓶にとる。この瓶は平底、すり合せ共栓を具え、共栓には洗瓶式に2本のガラス管が附属している。一方は空気の送入、吸引、他方は試料の押し出し及び吸入に使用する。使用前に瓶の洗滌を充分行なう。
- 2) 2本のガラス管の口は開放の状態にして、試験中空気の流通が可能にする。
- 3) この瓶を沸とう湯浴、または $100 \pm 1^\circ$ に調節した空気浴に静置する。この場合を 100° と表現した。また $85 \pm 1^\circ$, $40 \pm 2^\circ$ に調節した空気浴も使用した。
- 4) 100° , 85° の場合は適宜、数時間毎に少量の試料を取り出し、水で急冷して色度測定後、元に戻す。 40° の場合は数日毎に色度を測定する。
- 5) いずれの場合も試料油に直射光が当たらないよう注意する。
- 6) 試料の採取量が異なると灰色速度が変わるから、その場合には対照を併用する。
- 7) 以上により色度～時間曲線を描き、速度及び最高値を知る。灰色曲線には必ず促進温度を附記する。

要 約

主として大豆油に顕著に発生する精製植物油の保存中の着色現象を灰色現象と命名し、大豆油についてこの現象に及ぼす温度、空気、光線の影響を検討して次の結果を得た。

- (1) 脱臭油の灰色速度は酸素圧に依存する。
- (2) 脱臭油の灰色速度は 100° 以下では温度の上昇と共に大となるが、灰色最高値に及ぼす温度の影響は僅少である。灰色後の退色速度も温度に依存する。脱色油は退色現象が主であるが、退色速度は減圧下では温度の上昇と共に大となり、空気が存在すると退色、灰色両反応が同時に進行する。
- (3) 脱色油、脱臭油を日光照射すると可逆的光退色現象を示す。その機構は油脂の光増感自動酸化と関連があり、暗所における色の戻りは大豆油特有の灰色現象にもとづくものである。

以上の結果により、短時間に灰色性を判定するための灰色促進法を決定した。

終りに、本研究ならびに続報の発表を許可された豊年製油株式会社社長杉山元太郎氏に感謝の意を表します。

(1) A. W. Venolia, A. L. Tappel : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 35, 135 (1958).

Thurber, R. T. O'conner : *ibid.*, 31, 420 (1954).

(2) J. M. Dechary, R. P. Kupperman, F. H.

(3) V. P. Rzhekhin : *Chem. Abst.*, 48, 8561

- (1954).
- (4) C. E. Swift, G. E. Mann, G. S. Fisher : *Oil and Soap*, 21, 317 (1944).
- (5) L. R. Dugan, L. Marx : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 30, 452 (1953).
- (6) J. Baltes : *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, 56, 984 (1954).
- (7) R. E. Beal, E. B. Lancaster, D. L. Brekke : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 33, 619 (1956).
- (8) D. H. Wheeler : *Oil and Soap*, 9, 89 (1932).
- (9) J. L. Bolland : *Proc. Royal Soc.*, A 186, 218 (1946) ; R. T. Holman : "Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids", Vol. 2, p. 76 (1954).
- (10) H. P. Kaufmann, M. Vogelmann : *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, 61, 206 (1959).
- (11) H. J. Deuel : "The Lipids", Vol. 1, p. 621 (1951).
- (12) R. Livingston : *J. Phys. Chem.*, 45, 1312 (1941).
- (13) J. McBrady, R. Livingston : *J. Phys. Coll. Chem.*, 52, 662 (1937).
- (14) D. Porret, E. Rabinowitch : *Nature*, 140, 321 (1937).
- (15) W. O. Lundberg : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 31, 523 (1954).
- (16) E. H. Farmer, H. P. Koch, D. A. Sutton : *J. Chem. Soc. (London)*, S 542 (1943).
- (17) L. R. Dugan, P. W. Landis : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 33, 152 (1956).
- (18) W. Franke : *Ann.*, 498, 129 (1932).
- (19) K. Meyer : *J. Biol. Chem.*, 103, 597 (1933).
- (20) W. G. Bickford, S. Anderson, K. S. Markley : *Oil and Soap*, 17, 252 (1940).

精製大豆油の戻色現象に関する研究 (第 2 報)*

戻色現象の一般的性質ならびにトコフェロールとの関連性について

原田一郎, 更谷 豊, 石川雅夫 (豊年製油株式会社清水工場)

昭和 35 年 1 月 16 日 受 理

植物油の戻色現象には特異性がある、たとえば油の種類により戻色の程度を異にし、最も顕著なものは大豆油である。然し大豆油も脱臭操作を行わない場合は戻色現象を呈しない。著者らは前報に引続き、この現象の基礎的知見と反応系の特性を知るために、主として大豆油の精製条件と戻色性との関係を検討した結果、戻色反応系の基質とトコフェロールとの密接な関連を推論し得たので報告する。

実 験 方 法

常法精製条件：第 1 報に準ずる。但し、実験目的に応じ条件を変更した場合はその都度特記した。

戻色促進試験：第 1 報記載の方法により 100° 又は 40° で実施した。

色度測定：ロビボンドチントメーター 5 $\frac{1}{4}$ 吋セルで黄を一定 (20 又は 30) にして赤の増減を測定し、吸光度は日立 FPW-4 型光電光度計 (対照 CCl₄, 10 mm セル) によった。

分光測定：島津 QR-50 型によった。

実験結果ならびに考察

I. 数種の植物油の戻色性 戻色現象は多くの要因によりその程度が左右されるので、油の種類による戻色性の多少を比較するには、厳密に言えば油脂原料から採油、精製にわたるすべての処理条件を同一にする必要がある。これは現実の問題として容易なことではないので、同一種類でロットを異にする精製油について多数の実験を行ないそれぞれの種類を代表する一般的な傾向を比較した。第 1 図は大豆、綿実、菜種、ひまわり、サフラワールのそれぞれの精製、脱臭油の代表的戻色曲線である。既述の通り、大豆油が最も著しい戻色性を有し、綿実油も多少の戻色を示す。ひまわり油、菜種油の色度は比較的安定で、大豆油と脂肪酸組成の近似しているサフラワー油も極めて安定である。また同じ菜種油でも圧搾法で得た淡色原油からの製品は戻色を殆んど示さないが、抽出法で得た濃色原油からの製品はある程度の戻色を示す。これらの結果から、戻色の基質は脂肪酸でなく不飽和物区分に存在することが推定される。

* Studies on the Color Reversion of Refined and Deodorized Soybean Oil. Part II. General Aspects of Color Reversion, and Relations between Color Reversion and Tocopherol Contents.

By Ichiro HARADA, Yutaka SARATANI and Masao ISHIKAWA (Shimizu Plant, Hohnen Oil Co., Ltd.)