

无患子总皂苷提取工艺条件优化及天然洗涤剂研制

覃勇荣, 刘欣, 黄光兵, 李秋明, 刘旭辉

(河池学院 化学与生命科学系, 广西 宜州 546300)

摘要:以野生成熟的无患子果实为试材,采用超声波协同提取法提取无患子中的总皂苷,通过单因素试验和正交实验确定最佳提取工艺条件,以齐墩果酸为对照品,利用香草醛-冰醋酸-高氯酸体系分光光度法,在波长 539 nm 处测定无患子总皂苷含量。以水为溶剂,筛选出无患子天然洗涤剂的最佳配方,并测定其去污能力。结果表明:无患子总皂苷的最佳提取工艺条件为:乙醇体积分数 55%,料液比 1:40,超声波功率 100 W,超声时间 45 min。此条件下的提取物中总皂苷平均含量为 19.40%。以固液比小于 1:4 的无患子天然洗涤剂有较好洗涤效果,该产品绿色环保,环境友好,具有较大的研究和开发利用潜力。

关键词:无患子;总皂苷;超声波提取;新型洗涤剂

中图分类号:S 567 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2013)16-0143-06

无患子(*Sapindus mukurossi*)属无患子科无患子属落叶乔木,又名木患子、肥皂树、洗手果,主产于东南亚

第一作者简介:覃勇荣(1963-),男,广西平南人,硕士,教授,研究方向为岩溶地区生态恢复重建与资源开发利用。E-mail:hcxyqr@126.com

责任作者:刘旭辉(1962-),女,四川武胜人,硕士,教授,研究方向为岩溶地区生物资源开发利用与环境化学分析。E-mail:hcxylyh@163.com

基金项目:广西自然科学基金资助项目(桂科自 0832273);广西高校重点学科基金资助项目(桂教科研[2010]6号);广西高校重点实验室基金资助项目(桂教科研[2012]9号)。

收稿日期:2013-04-15

各国,我国长江流域及南方各省均有栽培^[1]。无患子生长快,寿命长,树形优美,根系发达,抗风力强,观赏和实用价值高,是深受人们喜爱的园林树种^[2]。无患子果皮富含丰富的皂苷,具有很强的表面活性和去污能力,可作为纯天然洗涤用品使用^[3-4]。用无患子洗面可以增白去斑,洗发可以去风明目。无患子提取物具有抗菌、止痒、治疗脚癣和轮癣等功效^[5-7],无患子皂苷可作为农药乳化剂,对多种害虫有较好的杀灭效果^[8]。目前,对无患子的研究主要集中在生物学特性、栽培管理、化学成分分析及其分离提取技术等方面^[9-11]。魏凤玉等^[7,12]用水提-大孔树脂吸附分离法和超滤法对无患子皂苷进行分离纯化,总皂苷纯度分别达到 85% 和 67%。孙洁如

Study on Control Effect of *Trichoderma* spp-spent Mushroom Substrate Fermentation to Cucumber *Fusarium* Wilt

GAO Wei^{1,2}, LI Bao-ju², WANG Wan-li¹, HAO Yong-juan¹, LIU Chun-yan¹, WANG Yong¹

(1. Tianjin Institute of Plant Protection, Tianjin 300381; 2. Institute of Vegetables and Flowers, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081)

Abstract: Taking cotton seed in mushroom cultivation as material, the spent mushroom substrate fermentation product was used as a new type of soil additives in cucumber cultivation raw, its prevention effect on cucumber *Fusarium* wilt was studied in this paper. The results showed that in pot experiment, the control effect to cucumber *Fusarium* wilt was up to 63.58% in soil adding spent mushroom substrate fermentation, and was significantly better than that of *Trichoderma* spp other adding methods. *Trichoderma* spp adding as spent mushroom substrate fermentation was easier to colonize in the cucumber rhizosphere than other adding methods. Based on the enzyme activity assay, it was found that chitinase and β -1,3-glucanase activity significantly increased, and respectively reached the peak value at 6 and 9 days under the induction of *Fusarium oxysporum*.

Key words: mushroom substrate; *Trichoderma* spp; fermentation; plate dilution method; chitinase; β -1,3-glucanase

等^[5]采用醇提溶剂萃取工艺,萃取率为 50.7%,但此工艺溶剂用量较大,纯度和产率不高。武士威等^[13]筛选出无患子餐具洗涤剂的最佳原料配比,制备了由表面活性剂和助剂组成的餐具洗涤剂。截至 2010 年底,以无患子为原料开发的产品有沐浴露、洁面乳、手工皂、果蔬净、皂苷粉、洗发水、面膜、洗衣液等 10 多种^[14],但这些产品都不同程度地添加了化学合成试剂,不仅成本高,去污力不理想,而且对人体皮肤和环境都有一定的影响。该研究旨在优化无患子总皂苷提取的工艺条件,研制纯天然的新型洗涤剂,以期对桂西北喀斯特地区植物资源的综合开发利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试材料为野生的成熟无患子果实,于 2012 年 2~3 月,在河池学院东校区采集。果实采回后,先用自来水将其表面的尘土洗涤干净,然后用去离子水冲洗 3 次,沥干水分,剥取无患子果皮并将其置于 60℃ 的电热恒温鼓风干燥箱中烘干,再用微型植物粉碎机粉碎,过 40 目标准筛,用塑料封口袋密封,置阴凉处保存,备用。

仪器:FZ102 型微型植物粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司);UV-1800 型紫外-可见分光光度计(上海:日本岛津有限公司);4426 型台式电动离心机(常州国华电器有限公司);CFA-160 型微电脑(光波)电热炉(茂名市恒声电器有限公司);HH-6 型数显恒温水浴锅(国华电器有限公司);AL204 型电子分析天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司);SHB-III 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);KQ2200DE 型数显超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);101-2-BS 型电热恒温鼓风干燥箱(上海跃进医疗器械厂);FCD-217SEN 型卧式双层门冷藏冷冻柜(青岛海尔特种电冰柜有限公司);TH-86-340-LA-86℃ 型超低温冰箱(北京天地精仪科技有限公司)。

试剂:齐墩果酸标准品(中国药品生物制品检定所);无水乙醇、甲醇、香草醛、冰醋酸、高氯酸。以上药品除特别说明外均为分析纯(AR),试验用水为去离子水。

1.2 试验方法

1.2.1 无患子总皂苷的提取 无患子总皂苷的提取用超声波协同提取法^[15-16]。准确称取 0.5000 g 无患子果皮粉末,按要求加入一定量的提取溶剂,超声振荡提取一定时间,抽滤,取滤液定容,再加入提取溶剂二次提取,定容,得待测样品溶液。

1.2.2 总皂苷含量测定方法 齐墩果酸标准溶液的制备:精密称取齐墩果酸标准品 10 mg,置于烧杯中,用甲醇溶解并定容至 100 mL 的容量瓶中,摇匀,得 0.1 mg/mL 的标准品溶液,冷藏备用。测定波长的选择:精密吸取齐墩果酸标准样品溶液 1.00 mL 置于 10 mL 比色管中,

沸水浴中挥干,依次加入新配制的 5% 香草醛-冰醋酸溶液 0.2 mL,高氯酸 0.8 mL,摇匀,于 60℃ 水浴中加热 15 min 取出,冰水浴中冷却后加入冰醋酸 5 mL,混匀,以相应试剂为空白,在 200~800 nm 波长范围内测定其吸收波长,确定 539 nm 作为样品溶液中皂苷类化合物的测定波长。标准曲线的绘制:精密吸取齐墩果酸标准溶液 0.0、0.4、0.8、1.2、1.6、1.8、2.0 mL 于 6 支 10 mL 比色管中,沸水浴中挥干,依次加入新配制的 5% 香草醛-冰醋酸溶液 0.2 mL,高氯酸 0.8 mL,摇匀,于 60℃ 水浴中加热 15 min 取出,冰水浴中冷却后加入冰醋酸 5 mL,混匀,以相应试剂为空白,在 539 nm 处测定吸光度,以吸光度 A 为纵坐标,浓度 C 为横坐标绘制标准曲线(图 1),得回归方程为: $y = 20.421x - 0.0266$, $R^2 = 0.9999$ 。无患子总皂苷含量的测定:准确称取干燥的无患子果皮样品 0.5000 g,置于 50 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 55% 的乙醇溶液,以 50 W 的超声波功率处理 45 min,抽滤,定容于 50 mL 的容量瓶中,然后取滤液 0.5 mL,沸水浴挥干,再用甲醇定容于 10 mL 具塞试管中,摇匀备用。准确移取待测样液 1 mL,其制备方法同上,按标准曲线项下测定吸光度值,然后代入回归方程计算样品液中总皂苷的质量浓度,最后根据公式计算样品中总皂苷的含量。总皂苷含量 $X(\%) = (A + 0.0266) \times 600 / (20.421 \times M)$,式中: X 为样品中总皂苷的含量(%); A 为待测样品溶液的吸光度; M 为样品的质量(g)。

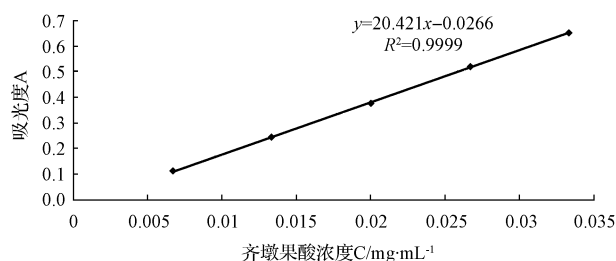


图 1 齐墩果酸的标准曲线

1.2.3 无患子总皂苷提取工艺条件的单因素试验 超声时间对总皂苷提取率的影响:准确称取干燥的无患子果皮样品 0.5000 g,料液比为 1:40,超声波功率为 60 W,乙醇体积分数为 30%,超声时间为 10、20、30、40、50 min,研究超声时间对总皂苷提取率的影响。超声功率对总皂苷提取率的影响:准确称取干燥的无患子果皮样品 0.5000 g,料液比为 1:40,乙醇体积分数为 30%,超声时间为 40 min,超声功率为 80、100、120、140、160 W,研究超声功率对总皂苷提取率的影响。料液比对总皂苷提取率的影响:准确称取干燥的无患子果皮样品 0.5000 g,乙醇体积分数为 30%,超声时间为 40 min,超声功率为 100 W,料液比为 1:20、1:30、1:40、1:50、1:60,研究料液比对总皂苷提取率的影响。乙醇体积

分数对总皂苷提取率的影响:准确称取干燥的无患子果皮样品 0.5000 g,超声时间为 40 min,超声功率为 100 W,料液比为 1:40,乙醇体积分数为 30%、40%、50%、60%、70%,研究乙醇体积分数对总皂苷提取率的影响。

1.2.4 无患子总皂苷提取工艺条件的正交实验 在单因素试验的基础上,选取超声波提取时间、料液比、乙醇体积分数等作为考察因素,每个因素设计 3 个水平,以无患子皂苷提取率为考察指标,设计 $L_9(3^4)$ 正交实验,根据极差 R 比较得出无患子皂苷提取的最佳工艺条件。正交实验因素和水平见表 1。

表 1 正交实验的因素与水平

因素	1	2	3
A 超声时间/min	35	1:30	45
B 料液比/g·mL ⁻¹	40	1:40	50
C 乙醇体积分数/%	45	1:50	55

1.2.5 无患子天然洗涤剂研制 洗涤液制作:称取 5 g 干燥的无患子果皮样品,置于锥形瓶中,用去离子水作为提取溶剂,分别以 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9、1:10、1:11、1:12 的固液比置于 250 mL 烧杯中,用功率为 100 W 的超声波在室温条件下提取约 30 min(在提取过程中,水温上升 18℃左右,该温度对超声波提取有机物的结果不造成影响)。提取完毕后,在 4 000 r/min 的离心机中离心约 1 h(若仍浑浊可进行二次离心),弃去滤渣,取上清液于小烧杯中,即得纯天然的无患子洗涤液。去污力测试:将一块带有污垢(墨水或油脂等)的白色纱布剪成等大的几小块,分别铺放于培养皿中,然后将不同固液比无患子天然洗涤液各 5 mL 分别加入培养皿中,浸泡 5 min,用力搓洗相同的时间,过清水后铺放回培养皿中,观察墨迹的洗脱程度,以此判断不同固液比的无患子洗涤液的去污力。

1.3 数据分析

试验设 3 个平行,结果取平均值。数据处理用 Microsoft Excel 2003 进行。

2 结果与分析

2.1 无患子总皂苷提取工艺的单因素试验

2.1.1 超声时间对总皂苷提取率的影响 由图 2 可知,在超声时间 10~40 min,无患子总皂苷提取率随着超声时间的延长而增加,在 40 min 时总皂苷的提取率达到最大,超过 40 min 后,皂苷提取率随时间延长逐渐下降。原因可能是随着提取时间的增加,原料中的组分逐渐扩散到溶剂中,一定时间后,溶于溶剂中的组分达到一定浓度后,其溶解速度反而变慢,故以 40 min 作为进一步优化提取的时间。

2.1.2 超声波功率对总皂苷提取率的影响 由图 3 可

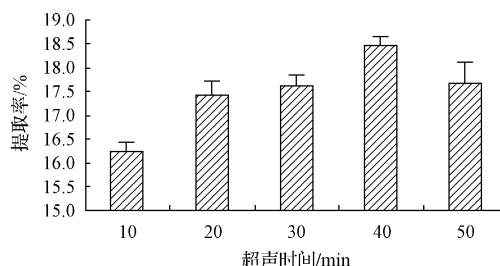


图 2 超声时间对无患子总皂苷提取率的影响

知,超声功率为 100 W 时,无患子总皂苷的提取率最高;且随着超声功率的增加,总皂苷提取率反而有所下降。超声功率的升高有利于皂苷类化合物的溶出,但功率过高乙醇挥发严重,杂质溶出增加,同时,皂苷可能会部分分解,在实际操作中存在着很多局限性,故选择超声功率为 100 W 作为最佳提取功率。

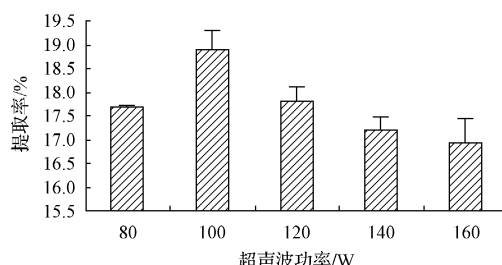


图 3 超声波功率对无患子总皂苷提取率的影响

2.1.3 料液比对总皂苷提取率的影响 由图 4 可知,在料液比小于 1:40 之前,随着料液比的增大,总皂苷的提取率逐渐增大,当料液比为 1:40 时,皂苷的提取率最高,随着料液比的继续增大,总皂苷的提取率反而减少。这可能是皂苷类化合物已经基本上提取完全,有其它杂质进入,使浸提液黏度增大,扩散速度变慢,导致皂苷类化合物难溶出。故选择料液比 1:40 作为进一步优化提取的料液比。

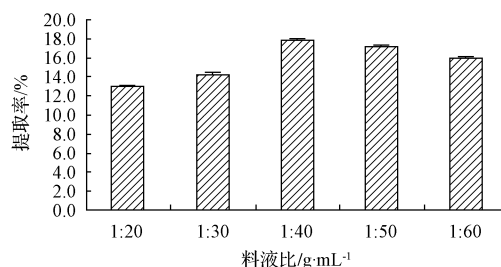


图 4 料液比对无患子总皂苷提取率的影响

2.1.4 乙醇体积分数对总皂苷提取率的影响 由图 5 可知,随着乙醇体积分数的增大,总皂苷的提取率不断增加,在 50% 时无患子总皂苷的提取率最高,超过 50% 以后提取率下降。这可能是部分皂苷类化合物是

水溶性物质,当乙醇体积分数过高时,水溶性皂苷溶出减少,而一些杂质溶出增多并与水溶性皂苷竞争溶剂,从而使皂苷提取率下降。所以,选择 50% 的乙醇体积分数作为进一步优化的提取条件。

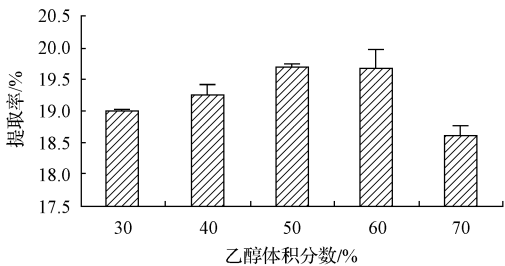


图 5 乙醇体积分数对无患子总皂苷提取率的影响

2.2 无患子总皂苷提取工艺的正交实验

由表 2 可以看出,以无患子的提取率作为考察指标,3 种考察因素对总皂苷的提取率效果与单因素试验结果趋势基本相同,对比极差值(R),结果表明,超声时间对无患子总皂苷的提取结果影响最大,乙醇体积分数次之,料液比的影响最小,即 $A>C>B$ 。这是可能是因为提取时间增加,无患子果皮水提液中的生物碱、氨基酸、蛋白质、粘液质、鞣质、糖等杂质溶解量加大,而不利于皂苷提取;综合各种因素,选定无患子皂苷提取的最佳方案为 $A_3B_2C_3$,即超声时间为 45 min,乙醇体积分数为 55%,料液比为 1:40。

2.3 验证性试验

为了考察上述优化工艺的稳定性,按该工艺的最佳条件,即超声时间为 45 min,乙醇体积分数为 55%,料液比为 1:40 的条件下进行 5 次重复性试验,分别测定其总皂苷含量,再计算其 RSD 值。由表 3 可知,在此工艺条件下,总皂苷平均提取率为 19.40%,优于正交实验中

表 2 正交实验结果

试验号	因素			总皂苷含量 / %
	A	B	C	
1	1	1	1	19.34
2	1	2	2	19.07
3	1	3	3	18.81
4	2	1	2	18.64
5	2	2	3	19.40
6	2	3	1	19.13
7	3	1	3	19.69
8	3	2	1	19.33
9	3	3	2	19.37
K_1	19.07	19.22	19.26	
K_2	19.05	19.26	19.02	
K_3	19.46	19.10	19.29	
R	0.39	0.16	0.27	

表 3 验证性试验结果

样品质量/g	吸光度 A	总皂苷提取率/%	平均含量/%	RSD/%
0.5000	0.307	19.60		
0.5003	0.303	19.35		
0.5004	0.300	19.17	19.40	0.16
0.5001	0.303	19.35		
0.5003	0.306	19.54		

绝大部分试验方案,由 RSD 值(0.16%)可知,该工艺试验结果可靠。

2.4 无患子天然洗涤剂研制

由图 6 可知,随着固液比增大,洗涤液的颜色逐渐变浅。同时由表 4 和图 7 可看出,经无患子天然洗涤液洗涤过的纱布,墨迹相对较浅,其中以固液比小于 1:4 的无患子洗涤液效果较为明显。这是因为无患子皂苷具有天然的表面活性成分,本身就具备了一定的去污能力。由于未添加任何辅助化学试剂,用上述无患子天然洗涤液洗涤污渍,在试验条件下未能达到彻底去污的效果,其原因尚需进一步探讨。

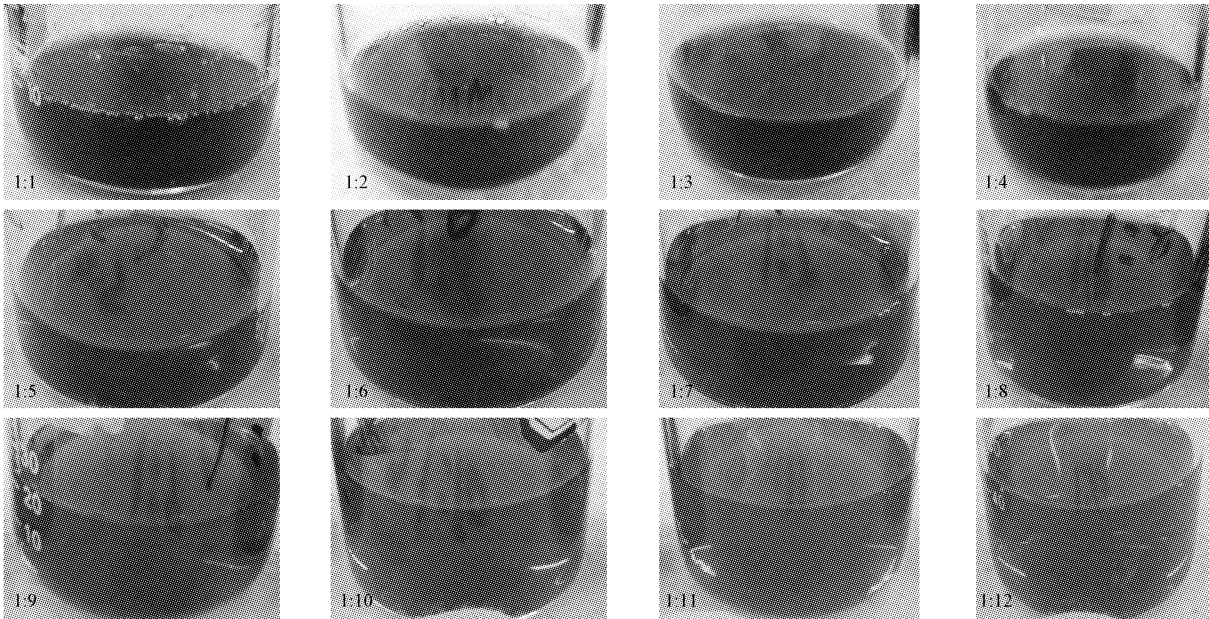


图 6 不同固液比的无患子洗涤液颜色比较

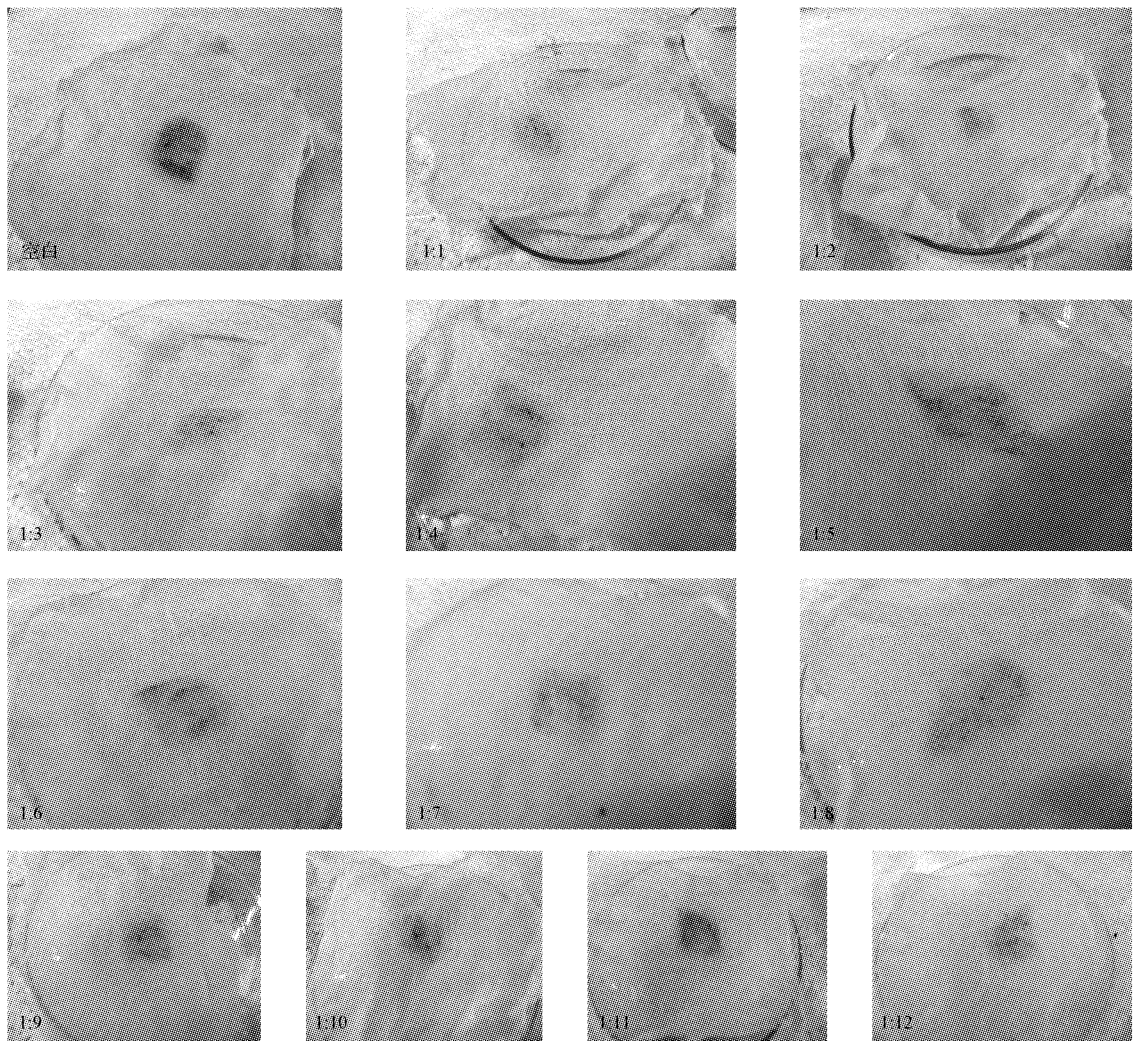


图 7 不同固液比的无患子天然洗涤液去污力比较

表 4 无患子天然洗涤液去污力测试结果

固液比	去污效果	固液比	去污效果
空白	差	1 : 7	一般
1 : 1	良好	1 : 8	一般
1 : 2	良好	1 : 9	一般
1 : 3	良好	1 : 10	一般
1 : 4	较好	1 : 11	一般
1 : 5	一般	1 : 12	一般
1 : 6	一般		

由于制作的无患子天然洗涤液中除水溶剂外,并没有添加任何化学成分,制成后的无患子洗涤液散发有淡淡的甜味,这是无患子本身的味道。可根据个人的喜好,对无患子天然洗涤液的香型做适当的调整。课题组将采自校园的茉莉花、白兰花、含笑等香料,按常规方法经过风干、研磨、离心等过程提取天然香精,并适量添加到无患子洗涤液之中,得到了不同香味和香型的无患子洗涤液,若将其进一步浓缩,即可得到无患子天然洗涤剂。

3 讨论与结论

用超声法提取无患子总皂苷,可以选择的因素较多。在试验中可用水作为提取剂,但由于皂苷在水中易溶解,水提过程中往往会将一些单糖、寡糖、氨基酸、蛋白质、黏液质等提取出来,从而导致提取物中的总皂苷纯度降低。因此,该试验选择一定体积分数的乙醇作为提取剂。另外,在超声法提取皂苷方面,大量相关研究结果表明,超声时间、料液比、乙醇体积分数常会对超声法提取皂苷产生一定的影响,因此,该试验将超声波提取时间、料液比、乙醇体积分数 3 个因素作为正交实验的因素选择。

影响总皂苷提取率的因素除了超声波功率、时间、料液比、乙醇浓度之外,还有提取次数、温度、pH 值、溶剂等,而且在提取时还会根据需要进行脱脂、脱色等技术处理,而该试验在提取时并没有对相应的材料进行脱脂、脱色处理,只是对提取功率、时间、乙醇浓度和料液比进行了研究,故所得的提取率是否偏低还有待进一步研究。

该试验的无患子总皂苷提取率相对偏低,可能是由

于试验过程中乙醇挥发、温度控制不够稳定,使无患子总皂苷没有被完全提取出来造成的。或者是由于该研究使用的材料采自桂西北喀斯特地区,特殊地理环境,造成了无患子总皂苷含量的差异。邵文豪等^[17]曾对不同产地无患子果皮皂苷含量的地理变异进行了研究,结果发现,不同产地间的无患子果皮皂苷含量差异显著,因此,不排除地理差异造成无患子总皂苷含量差异的可能性。

该研究以水为提取剂,通过去污力对比试验筛选出无患子新型洗涤剂的最佳配方。在水提过程中,由于大量的水溶性物质被溶解出来,洗涤液因含有糖苷类物质而比较粘稠,在细菌的作用下,长期保存可能会有异味,因此,是否可以通过高温灭菌的方法来防止异味的产生,有待进一步研究。

该试验结果表明,超声波法提取无患子果皮总皂苷的最佳工艺条件为:超声时间 45 min,料液比 1:40,乙醇体积分数 55%。在该条件下,无患子总皂苷的得率为 19.40%。超声波法提取无患子总皂苷具有工艺简单、提取效率高、溶剂无毒且易回收再利用等优点,适于无患子总皂苷的工业化生产。无患子天然洗涤剂与合成洗涤剂用品相比,其去污效果虽在某些方面可能还不够理想,但以其纯天然的特性、对肌肤自然保养以及良好的环保性能,其市场潜力不可忽视。

参考文献

- [1] 饶厚曾,郭隆华. 无患子皂苷提取工艺研究[J]. 江西科学, 2002, 20(1): 55-58.
- [2] 周自圆,朱莉伟,李雪,等. 不同居群无患子果实组成比较研究[J]. 中国野生植物资源, 2011, 30(4): 61-65.
- [3] Nakayama K, Fujino H, Kassi R, et al. Sapins of Chinese *Sapindus delavayi*, a source of natural surfactants[J]. Chem Pharm Bull, 1986, 34: 3279-3286.
- [4] 李锐,周燕,杨永成,等. 无患子皂苷成分的串联质谱分析[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(1): 52-54.
- [5] 孙洁如,陈孔常,周鸣方,等. 无患子的表面活性及其复配体系的性质研究[J]. 日用化学工业, 2002, 32(4): 16-18.
- [6] Tamura Y. 无患子果皮中皂苷的抗真菌活性[J]. 国外医学(中医中药分册), 2004, 24(5): 300-301.
- [7] 魏凤玉,解辉,余锦城,等. 超滤法分离提纯无患子皂苷[J]. 膜科学与技术, 2008, 28(2): 85-88.
- [8] 林启寿. 中草药成分化学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1977.
- [9] 黄素梅,王敬文,杜孟浩,等. 无患子的研究现状及其开发利用[J]. 林业科技开发, 2009, 23(6): 1-5.
- [10] 林文荣. 提高无患子嫁接成活率的研究[J]. 林业建设, 2007(3): 40-42.
- [11] 王建章,吴子斌. 无患子籽油分析与提取工艺研究[J]. 农业工程技术(新能源产业), 2010(3): 24-26.
- [12] 魏凤玉,余锦城,解辉. 天然无患子皂苷的提取分离[J]. 安徽化工, 2007, 33(3): 15-17.
- [13] 武士威,李娜,孙秋菊. 无患子餐具洗涤剂的研制[J]. 电力环境保护, 2009, 25(3): 29-31.
- [14] 叶文国. 台州地区无患子产业化综合开发潜力分析[J]. 华东森林经理, 2011, 25(4): 9-11, 65.
- [15] 秦勇. 苦丁茶总皂苷提取纯化工艺研究[D]. 长沙: 湖南中医学院, 2002.
- [16] 杨瑞云,李远,梁凤琴,等. 正交实验法优化灵香草中总皂苷提取工艺[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(11): 16-19.
- [17] 邵文豪,姜景民,董汝湘,等. 不同产地无患子果皮皂苷含量的地理变异研究[J]. 植物研究, 2012, 32(5): 627-631.

Optimization of Extraction Techniques of *Sapindus mukurossi* Saponine and Development of New Detergent

QIN Yong-rong, LIU Xin, HUANG Guang-bing, LI Qiu-ming, LIU Xu-hui

(Department of Chemistry and Life Sciences, Hechi University, Yizhou, Guangxi 546300)

Abstract: Taking wild nature *Sapindus mukurossi* as material, the total saponine was extracted by the ultrasonic extraction, and the optimal conditions were determined by single factor and orthogonal experiment and using oleanolic acid as the control, the contents of total *Sapindus saponine* were measured by spectrophotometer of vanillin-acetic acid-perchloric acid system at a wavelength of 539 nm. On the basis, using water as a solvent to select the best formula of the new detergent through experimentation, and determine its decontamination ability. The results showed that the optimal extraction technology was as follows: 55% ethanol, the ratio of material to solvent 1:40, ultrasonic extracting time 45 min, ultrasonic extraction power 100 W, the average content of total saponine in the extraction was 19.40% under this condition. The washing liquid of *Sapindus mukurossi* had the features of green, environmental protection, environment-friendly and better washing effect under solid liquid ratio of 1:4. So it would have great potential of development and utilization.

Key words: *Sapindus mukurossi*; total saponine; ultrasonic extraction; new detergent