



УКРАЇНА

(19) UA (11) 51844 (13) U

(51) МПК (2009)

C09D 5/14

C02F 1/50

B22F 9/00

A61L 2/16

B82B 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ КАПЛУНЕНКА-КОСІНОВА ОТРИМАННЯ УНІВЕРСАЛЬНОГО ДЕЗІНФІКУЮЧОГО ЗАСОБУ

1

(21) u200912286

(22) 30.11.2009

(24) 10.08.2010

(46) 10.08.2010, Бюл.№ 15, 2010 р.

(72) КОСІНОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, КАПЛУ-  
НЕНКО ВОЛОДИМИР ГЕОРГІЙОВИЧ(73) КОСІНОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, КАПЛУ-  
НЕНКО ВОЛОДИМИР ГЕОРГІЙОВИЧ

(57) 1. Спосіб отримання універсального дезінфікуючого засобу, що включає диспергування металевих гранул імпульсами електричного струму у воді, отримання колоїдного розчину наночастинок металів, оксидів металів, гідроксидів металів, введення в колоїдний розчин карбонової кислоти, причому метали вибирають з групи, що містить срібло, мідь, магній, цинк, золото, платину, паладій, іридій, олово, титан, який **відрізняється** тим, що встановлюють співвідношення мас карбонової кислоти і наночастинок металів, оксидів металів, гідроксидів металів в межах 10-0,2 і отримують значення рН кінцевого продукту 3-10, переважно 5.  
2. Спосіб отримання універсального дезінфікуючого засобу за п. 1, який **відрізняється** тим, що ви-

2

користовують наночастинок розміром від 1 нм до 15 мкм.

3. Спосіб отримання універсального дезінфікуючого засобу за п. 1, який **відрізняється** тим, що використовують щонайменше одну карбонову кислоту, вибрану з групи, яка включає оцтову кислоту, дегідрооцтову кислоту, пропіонову кислоту, молочну кислоту, бензойну кислоту, парагідроксибензойну кислоту, аскорбінову кислоту, ізоаскорбінову кислоту, лимонну кислоту, сорбінову кислоту, мурашину кислоту, фосфорну кислоту, яблучну кислоту, винну кислоту, адипінову кислоту, янтарну кислоту, каприлову кислоту, глутарову кислоту, саліцилову кислоту, борну кислоту, моногалогеноцтову кислоту, дикарбонову кислоту, fumarову кислоту.

4. Спосіб отримання універсального дезінфікуючого засобу за п. 1, який **відрізняється** тим, що застосовують або питну воду звичайну, або питну воду кип'ячену, або воду деіонізовану, або воду дистильовану, або воду бідистильовану, або воду ін'єкційну, або воду очищену, або воду мінеральну або суміші вказаних вод.

Корисна модель відноситься до способів отримання екологічно чистих біоцидних речовин і може бути використана в будівництві, транспорті, медицині, косметології, сільському господарстві, в харчовій промисловості, в побуті і різних інших областях техніки.

Відомий спосіб отримання дезінфікуючого засобу на основі іонів срібла, в якому в якості стабілізатора використовується харчова кислота (Патент RU 215971, 3 02 F 1/50, A 61 L 2/16, A 23 L 3/00).

Спосіб не дозволяє отримати препарат з широким спектром антимікробної дії.

В останнє десятиліття в якості бактерицидного засобу успішно застосовуються нанорозмірні частинки срібла, яке проявляє виражену біологічну

(антимікробну) активність. Наночастинок срібла отримують у вигляді водного розчину або рідкого розчину в граничному вуглеводні. Такі частинки можуть бути отримані на основі методу біохімічного синтезу в зворотних міцелах (Патент RU 2147487, B 22 F 9/24, 20.04.2000). Добре відомі антимікробні, антиоксидантні, імуномодулюючі, протизапальні і інші важливі властивості наночастинок міді, які найефективніше проявляються у присутності срібла. Срібло, навіть в мінімальних дозах, значно підсилює властивості міді. Це вказує на каталітичні властивості срібла по відношенню до міді в біохімічних реакціях, де ці метали виступають як синергісти. Їх сумісна дія на мікроорганізми значно вища, ніж у срібла і у міді окремо. Мідно-срібні колоїдні розчини наночастинок володіють

(19) UA (11) 51844 (13) U

антимікробною, фунгіцидною і віруліцидною дією при мінімальному прояві токсичних і алергічних властивостей. Мідь є складовою частиною великої кількості металоферментів, вона грає ключову роль в обмінних процесах. Сучасні наукові дослідження показали, що склади з сріблом і міддю в нанодисперсному стані набагато менш токсичні в порівнянні з складами, в яких ті ж метали знаходяться в іонному стані, отриманому розчиненням неорганічних солей. Наприклад, наночастинки міді в 7 разів менш токсичні іонів міді в складі неорганічних солей, що перевірене на великій кількості експериментів, проведених вченими (див. Арсентьева И.П. Использование биологических активных препаратов на основе наночастиц металлов в медицине и сельском хозяйстве. Доклад на совещании: «Индустрия наносистем и материалы: оценка нынешнего состояния и перспективы развития». Москва, Центр «Открытая экономика», Оубл. 07.02.2006, <http://www.strf.ru/client/doctrine.aspx>).

Сумісне використання декількох металів, зокрема, срібла і міді для отримання бактерицидних водних розчинів відомо з давніх часів. Наприклад, дослідниками шумерської культури знайдені металеві судини, виготовлені з комбінації металів - срібла і міді, які використовувалися для лікувальної мети. Це знаменита ваза Ентемени і мідні глеки з срібним носиком. Мідь і срібло - це метали-синергісти. Їх сумісна дія на мікроорганізми значно вища, ніж у срібла і у міді окремо. Дослідники вважають, що при зберіганні води в вазі Ентемени у воду генерувалися іони срібла і міді, і вода перетворювалася на цілющий і омолоджуючий еліксир. Таким чином, шумери першими використовували спільно срібло і мідь для отримання цілющого розчину. Ваза Ентемени збереглася до наших днів як пам'ятник шумерської культури (див. Морозов Н.А. «Миражи исторических пустынь». Том 9. «История человеческой культуры в естественно-научном освещении. Христос, в 10-ти томах», - М. Крафт+Леан, 1997 - 2003; Петкова С.М. Справочник по мировой культуре и искусству, М., 2005 г. - 507 с).

Недоліком такого способу є низька концентрація іонів срібла і міді у воді і неможливість отримання достатньо насичених концентрованих розчинів іонів металів у великих кількостях.

Відомий спосіб отримання металовмісного препарату з біоцидними властивостями, в якому наночастинки срібла, міді і магнію отримані в хелатній формі ерозійно-вибуховим диспергуванням срібних, мідних і магнієвих гранул у воді (див. Патент України № 26343. МЕТАЛОВМІСНИЙ ПРЕПАРАТ НА ВОДНІЙ ОСНОВІ З БІОЦИДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ. МПК (2006) C09D 5/14, A61L 2/16, B22F 9/16, C02F 1/50. Оубл. 10.09.2007).

Недоліком відомого способу є вузький спектр бактерицидної, віруліцидної і спороцидної активності отриманого розчину.

Відомий спосіб отримання універсального дезінфікуючого засобу, заснований на диспергуванні металевих гранул імпульсами електричного струму у воді, при цьому метали вибрані з групи, що включає срібло, мідь, магній, цинк, золото, плати-

ну, паладій, іридій, олово (див. Патент України № 33856. МЕТАЛОВМІСНИЙ ПРЕПАРАТ З БІОЦИДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ. МПК (2006) C09D 5/14, A61L 2/16, B22F 9/16, C02F 1/50. Оубл. 10.07.2008, бюл. № 13).

Недоліком відомого способу є вузький спектр бактерицидної, віруліцидної, і спороцидної активності отриманого розчину, обумовлений тим, що в способі не використовуються наночастинки оксидів металів, наночастинки гідроксидів і іони металів.

Найбільш близьким до пропонованого є спосіб отримання універсального дезінфікуючого засобу, заснований на диспергуванні металевих гранул імпульсами електричного струму у воді, отриманні колоїдного розчину наночастинок металів, оксидів металів, гідроксидів металів, при цьому метали вибрані з групи, що включає срібло, мідь, магній, цинк, золото, платину, паладій, іридій, олово, титан, введенні карбонової кислоти (див. Патент України № 38380. СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ УНІВЕРСАЛЬНОГО ДЕЗІНФІКУЮЧОГО ЗАСОБУ. МПК (2006) C09D 5/14, A61L 2/16, B22F 9/16, C02F 1/50. Оубл. 12.01.2009, Бюл. № 1, 2009 р.).

Недоліком відомого способу є низька ефективність, оскільки він не дозволяє отримати дезінфікуючий засіб з широким спектром біоцидної дії і з пролонгованим ефектом біоцидної дії.

В основу корисної моделі поставлена задача підвищення ефективності способу.

Запропонований, як і відомий спосіб отримання універсального дезінфікуючого засобу заснований на диспергуванні металевих гранул імпульсами електричного струму у воді, отриманні колоїдного розчину наночастинок металів, оксидів металів, гідроксидів металів, введенні в колоїдний розчин карбонової кислоти, при цьому метали вибрані з групи, що включає срібло, мідь, магній, цинк, золото, платину, паладій, іридій, олово, титан, і, відповідно до цієї пропозиції, встановлюють співвідношення мас карбонової кислоти і наночастинок металів, оксидів металів, гідроксидів металів в межах 10-0,2 і отримують значення рН кінцевого продукту 3-10, переважно 5. При цьому використовують наночастинки розміром від 1 нм до 15 мкм, використовують щонайменше одну карбонову кислоту, вибрану з групи, яка включає оцтову кислоту, дегідрооцтову кислоту, пропіонову кислоту, молочну кислоту, бензойну кислоту, парагідроксибензойну кислоту, аскорбінову кислоту, ізоаскорбінову кислоту, лимонну кислоту, сорбінову кислоту, мурашину кислоту, фосфорну кислоту, яблучну кислоту, винну кислоту, адіпінову кислоту, янтарну кислоту, каприлову кислоту, глутарову кислоту, саліцилову кислоту, борну кислоту, моногалогеноцтову кислоту, дикарбонову кислоту, фумарову кислоту, і застосовують або питну воду звичайну, або питну воду кип'ячену, або воду деіонізовану, або воду дистильовану, або воду бідистильовану, або воду ін'єкційну, або воду очищену, або воду мінеральну або суміші вказаних вод.

У способі встановлюють співвідношення мас карбонової кислоти і наночастинок металів, оксидів металів, гідроксидів металів в межах 10-0,2.

Це дозволяє отримати дезінфікуючий засіб із стехіометричним складом метал : карбонова кислота, що підвищує його біоцидну активність.

У способі набувають значення рН кінцевого продукту 3-10, переважно 5. Це також дозволяє отримати дезінфікуючий засіб із стехіометричним складом метал : карбонова кислота, що підвищує його біоцидну активність.

У способі використовують наночастинки розміром від 1 нм до 15 мкм. Наночастинки розміром менше 1 нм важко отримувати і їх собівартість дуже висока, що призводить до значного здорожчання засобу. При розмірі більше 15 мкм частинки втрачають високу активність, і взаємодія карбонової кислоти і наночастинок металів значно ускладнюється.

У способі використовують щонайменше одну карбонову кислоту, вибрану з групи, яка включає оцтову кислоту, дегідрооцтову кислоту, пропіонову кислоту, молочну кислоту, бензойну кислоту, пара-гідроксибензойну кислоту, аскорбінову кислоту, ізоаскорбінову кислоту, лимонну кислоту, сорбінову кислоту, мурашину кислоту, фосфорну кислоту, яблучну кислоту, винну кислоту, адіпінову кислоту, янтарну кислоту, каприлову кислоту, глутарову кислоту, саліцилову кислоту, борну кислоту, моногалогеноцтову кислоту, дикарбонову кислоту, фумарову кислоту. Це підвищує екологічну чистоту способу і кінцевого продукту.

У способі застосовують або питну воду звичайну, або питну воду кип'ячену, або воду деіонізовану, або воду дистильовану, або воду бідистильовану, або воду ін'єкційну, або воду очищену, або воду мінеральну або суміші вказаних вод, що розширює технологічні можливості способу.

Спосіб отримання універсального дезінфікуючого засобу реалізують таким чином. Для цього отримують наночастинки металів диспергуванням магнієвих, цинкових, мідних, срібних, золотих, платинових, паладієвих, іридієвих, олов'яних, титанових гранул імпульсами електричного струму у воді (див. Патент Україні на корисну модель № 23550. Спосіб ерозійно-вибухового диспергування металів. МПК В22F 9/14. Опубл. 25.05.2007. Бюл. № 7.)

При проходженні через ланцюжки електропровідних гранул імпульсів електричного струму в точках контактів гранул одна з одною виникають іскрові розряди, в яких здійснюється вибухоподібне диспергування матеріалу. У каналах розряду температура досягає 10 тис. градусів. Ділянки поверхні гранул в зонах іскрових розрядів плавляться і вибухоподібно руйнуються на наночастинки і пару. Розплавлені нанокраплі металу, знаходячись у вільному польоті, набувають сферичної форми. Продукти руйнування охолоджуються у воді. У воді накопичуються частинки в зваженому стані, утворюючи колоїдний розчин наночастинок.

У колоїдний розчин наночастинок металів, оксидів металів, гідроксидів металів, що утворився, додають карбонову кислоту при співвідношенні карбонова кислота : наночастинки в межах 10-0,2. Для прискорення процесу розчин підігрівують і інтенсивно перемішують. Температуру колоїдного розчину встановлюють більше 40°C, переважно близько 70°C. Це значно інтенсифікує процес

отримання карбоксилатів. Процес припиняють з досягненням значення рН кінцевого продукту 4-6.

За рахунок високої хімічної активності наночастинок відбувається утворення карбоксилатів металів. Оскільки до числа реагентів не входять ніякі інші речовини, а наночастинки практично повністю беруть участь в хімічній реакції утворення солей карбонових кислот, то утворюється продукт високої екологічної чистоти.

Приклад 1. Для визначення біоцидних властивостей дезінфікуючого засобу, отриманого за запропонованим способом, проводилася дезінфекція товарних яєць. Із відібраних яєць зформували три партії по 100 шт. в кожній. Першу і другу партії обробляли методом розпилення розчином дезінфікуючого засобу на основі карбоксилатів металів Ag+Cu за допомогою розбризкувача типу «Автомакс». Остання партія яєць слугувала контролем і зберігалась в ідентичних умовах.

При контрольній якості дезінфекції рахували наявність на поверхні шкарлупи оброблених яєць санітарно-показних мікроорганізмів з представників бактерій групи кишкової палички (*Escherichia*, *Citrobacter*, *Enterobacter*), стафілококів (*Staph. aureus*, *Staph. epidermatis*, *Staph. Saprophyticus*) і споруутворюючих аеробів роду *Bacillus*.

Проби брали до дезінфекції, через 24 години, а також через 14, 30 діб.

Встановили, що через 24 години після знезараження поверхні шкарлупи товарного яйця розчином дезінфікуючого засобу з концентрацією карбоксилату срібла 2 мг/л і карбоксилату міді 20 мг/л бактерії групи кишкової палички, стафілококів, сальмонел і споруутворюючих бактерій не виділялися. Антисептична дія зберігалась протягом 30 діб збереження обробленого яйця в умовах яйцескладу птахофабрики. Така пролонгована дія забезпечується включенням в структуру шкарлупи яєць карбоксилатів Ag+Cu, які весь час проявляють свою антисептичну дію.

Приклад 2. Використовували розчин дезінфікуючого засобу з концентрацією карбоксилатів металів 500 мг/л. В якості тестової культури для дослідження бактерицидної і віруліцидної активності дезінфікуючого засобу використовували наступні штами: для вивчення бактерицидної активності - *E.coli* ATCC 25922, *S.aureus* ATCC 6583, як найбільш стійкі представники грамнегативних і грампозитивних бактерій. Для вивчення віруліцидної активності як модель застосовували соматичний ДНК-коліфаг T2 (*E. Coli* C - як бактерія-господар). Вказані мікроорганізми використовували в кінцевій концентрації  $10^6$ - $10^7$ - $10^8$  КУО/мл, бактеріофаг -  $10^7$  БУО/мл.

Тривалість експозиції складала 2, 6, 24 годин. Експозицію досліджуваних робочих розчинів засобу приводили при температурі 20°C.

Живильні середовища:

- соєво-казеїновий бульйон виробництва „MERCK", серія 508 - для вирощування тестових штамів мікроорганізмів;

- м'ясо-пептонний агар (МПА) виробництва „Експериментального заводу медпрепаратів ІБОНХ НАНУ" (Київ), серія 330606 К 237 - для визначення кількості бактерій і бактеріофага T2;

Перед дослідженням контролювали ростові властивості живильних середовищ і їх стерильність. Нейтралізатор дезінфекційної дії засобу - 0,1 %-ий стерильний розчин сульфідру натрію при експозиції 10 хвилин.

Дослідження бактерицидної і віруліцидної активності засобу проводили відповідно до європейської інструкції EN 13727:2003. Згідно європейської інструкції EN 13727:2003 застосовували адаптований суспензійний метод, відповідно до якого дос-

татня ефективність дезінфекції визначалася як зменшення кількості числа життєздатних бактерій і коліфагів на 5 lg.

Бактерицидну активність засобу на грамнегативні і грампозитивні мікроорганізми вивчали на моделях E.coli і S.aureus, вихідна концентрація яких дорівнювала  $8,4 \times 10^7$ - $2,1 \times 10^8$  КУО/мл відповідно (7.9-8.3 lg). Результати досліджень приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Тест-штам	Експозиція, годин	Концентрація дезінфектанта	Контроль умов досвіду (КУО/мл)	Дослід (КУО/мл)	Ефективність знезараження (%)
E.coli (вихідна конц. $8,4 \times 10^7$ КУО/мл)	1	нерозбавлений дезінфектант	$6,6 \times 10^6$	0	100
	2	1:10	$6,6 \times 10^6$	$2,1 \times 10^4$	96,8
		1:40		$2,6 \times 10^5$	96,1
		1:100		$1,9 \times 10^6$	71,2
		1:200		$2,4 \times 10^6$	63,6
	6	1:10	$6,5 \times 10^6$	0	100
		1:40		$1,4 \times 10^3$	99,8
		1:100		$9,8 \times 10^4$	98,5
		1:200		$2,3 \times 10^5$	96,5
	24	1:10	$2,0 \times 10^6$	0	100
		1:40		$4,0 \times 10^1$	99,99
		1:100		$1,5 \times 10^2$	99,99
		1:200		$8,6 \times 10^4$	95,7
S.aureus (вихідна конц. $2,1 \times 10^8$ КУО/мл)	1	нерозбавлений дезінфектант	$7,1 \times 10^6$	0	100
	2	1:10	$7,1 \times 10^6$	$2,7 \times 10^5$	96,2
		1:40		$1,1 \times 10^6$	84,5
		1:100		$3,7 \times 10^6$	47,9
		1:200		$5,1 \times 10^6$	28,6
	6	1:10	$7,1 \times 10^6$	$6,6 \times 10^6$	99,91
		1:40		$1,1 \times 10^6$	84,5
		1:100		$1,0 \times 10^6$	85,9
		1:200		$1,1 \times 10^6$	84,5
	24	1:10	$6,5 \times 10^5$	0	100
		1:40		$1,6 \times 10^2$	99,98
		1:100		$1,7 \times 10^3$	99,7
		1:200		$4,7 \times 10^5$	27,78

Приведені в Табл. 1 результати експериментальних досліджень демонструють, що дезінфектант при його безпосередньому застосуванні в нерозбавленому вигляді є ефективним дезінфектантом щодо знезараження від вказаних бактерій при експозиції 1 година. Також приведені в таблиці дані свідчать про те, що термін експозиції мав вирішальне значення для специфічної активності подальших розбавлень препарату. Найбільш ефе-

ктивна дія засобу в концентрації 1:10 виявлялася при контакті 6 годин - для E.coli (100 %;  $>6,8$  lg), і 24 години - для S.aureus (100 %;  $>5,8$  lg).

Приклад 3. Як модель вірусів був використаний соматичний ДНК-коліфаг T2, концентрація якого в досліді складала  $2,6 \times 10^7$  БУО/мл (7,4 lg). Результати дослідження віруліцидної активності дезінфектанта представлені в табл.2

Таблиця 2

Віруліцидна активність дезінфектанта залежно від концентрації і часу дії (lg редукції).

Бактеріофаг	Експозиція, годин	Концентрація дезінфектанта	Контроль умов досліду (БУО/мл)	Коефіцієнт редукції
T2 (титр 7,4 lg)	6	1:10	5,4	>5,4
		1:40		1,1
		1:100		0,4
	24	1:10	4,7	>4,7
		1:40		2,5
		1:100		0,2

Приведені в табл. 2 експериментальні дослідження демонструють, що дезінфектант при його застосуванні в концентрації 1:10 і експозиції 6 годин є ефективним дезінфектантом (5,4 lg) щодо знезараження від вказаного вірусу. Зменшення ефективності знезараження при експозиції 24 години порівняно з 6 годинами пояснюється тим, що в контролі умов досліду спостерігається зменшення кількості бляшкоутворюючих одиниць з 5,4 до 4,7 lg і, як наслідок, відбувається зменшення і логарифму редукції (з >5,4 до >4,7 lg).

Приклад 4. Для перевірки ефективності дезінфектанта як засобу для знезараження води плавального басейну були проведені відповідні натурні дослідження на діючому басейні об'ємом 120 м<sup>3</sup>. При цьому, враховуючи, що бактерицидна забрудненість плавального басейну до знезараження була значно менша, ніж в приведених вище лабораторних дослідженнях, використовувався дезінфектант з концентрацією срібла і міді, яка при розведенні в 120 м води не перевищувала ГДК для питної води. Результати досліджень приведені в табл. 3.

Таблиця 3

Активність дезінфектанта при знезараженні води плавального басейну.

Номер зразка	Стан басейну	Експозиція	Результати дослідження
1	Басейн до знезараження	0	МАФАМ - 230 СУ<3
2	Басейн після знезараження	24 години	МАФАМ - 0 СУ<3
3	Басейн після знезараження	14 днів	МАФАМ - 0 СУ<3
4	Басейн після знезараження	45 днів	МАФАМ - 4 СУ<3
5	Басейн після знезараження	90 днів	МАФАМ-18 СУ<3

Як видно з табл. 3, дезінфектант ефективно знезаражує воду плавального басейну, зберігаючи на тривалий час його практично чистим відносно бактерійної забрудненості.

Таким чином, запропонований спосіб дозволяє отримати універсальний дезінфікуючий засіб з високою ефективністю, широким спектром антимікробної дії і з пролонгованим ефектом біоцидної дії.