



УКРАЇНА

(19) UA (11) 52540 (13) U  
(51) МПК (2009)  
C02F 1/50  
B22F 9/16

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) ДЕЗІНФІКУЮЧИЙ ЗАСІБ "ШУМЕРСЬКЕ СРІБЛО"

1

2

(21) u201003367

(22) 23.03.2010

(24) 25.08.2010

(46) 25.08.2010, Бюл.№ 16, 2010 р.

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

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

(57) 1. Дезінфікуючий засіб, що містить воду, карбоксилат срібла і карбоксилат міді, який відрізняється тим, що вміст домішок лужних металів не перевищує 0,1 мас. %, а карбоксилат срібла і карбоксилат міді отримані взаємодією нано- і мікрочастинок срібла і міді, їх оксидів і їх гідроксидів з карбоною кислотою у водному колоїдному розчині нано- і мікрочастинок.

2. Дезінфікуючий засіб за п. 1, який відрізняється тим, що його компоненти узяті в наступних кількостях, в мг/л:

карбоксилат срібла 0,001-5000

карбоксилат міді

0,1-50009

вода

до 1000 мл.

3. Дезінфікуючий засіб за п. 1 і п. 2, який відрізняється тим, що містить або воду ін'єкційну, або воду деіонізовану, або питну воду звичайну, або питну воду кип'ячену, або воду дистильовану, або воду бідистильовану, або воду очищену, або воду мінеральну або суміші вказаних вод.

4. Дезінфікуючий засіб за п. 1 і п. 2, який відрізняється тим, що містить карбоксилати срібла і міді на основі харчових кислот.

5. Дезінфікуючий засіб за п. 1 і п. 2, який відрізняється тим, що містить карбоксилати срібла і міді, які отримані на основі нано- і мікрочастинок цих металів, їх оксидів і їх гідроксидів розміром від 1 нм до 15 мкм.

6. Дезінфікуючий засіб за п. 1, який відрізняється тим, що в кінцевому продукті не містить наночастинок срібла і наночастинок міді.

Корисна модель відноситься до біоцидних речовин і може бути використана в якості дезінфектанта, а також добавки до різних речовин і композицій для додання ним бактерицидної, фунгіцидної, віруліцидної і спороцидної активності і може бути використана в будівництві, медицині, косметології, сільському і комунальному господарстві, в харчовій промисловості, в побуті, на всіх видах транспорту і різних інших областях.

Відомий дезінфікуючий засіб для лакофарбних матеріалів, в якості якого використовується органічна або неорганічна сполука, що містить срібло, створююче стійкі комплексні катіони або аніони срібла, що має константу нестійкості, що не перевищує  $10^{-2}$ , і узяті в кількості  $10^{-1}$ - $10^{-12}$  мас.% з розрахунку на срібло (Патент Росії №2215011. СОСТАВ С БИОЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ. МПК7 C09D5/14. Опубл. 2003.10.27).

Недоліком цього препарату є низька фунгіцидна і спороцидна активність.

В останнє десятиліття в якості бактерицидного засобу успішно застосовуються нанорозмірні частинки срібла, які проявляють виражену антимікро-

бну активність. Наночастинки срібла отримують у вигляді водного розчину або рідкого розчину в граничному вуглеводні. Такі частинки можуть бути отримані на основі методу біохімічного синтезу в зворотних мицелах (Патент RU 2147487, В 22 F 9/24, 20.04.2000). Добре відомі антимікробні, фунгіцидні, антиоксидантні, імуномодулюючі, протизапальні і інші важливі властивості наночастинок міді, які найефективніше виявляються у присутності срібла. Срібло, навіть в мінімальних дозах, значно підсилює властивості міді. Це указує на каталітичні властивості срібла по відношенню до міді в біохімічних реакціях, де ці метали виступають як синергисти. Їх сумісна дія на мікроорганізми значно вищі, ніж у срібла і у міді окремо. Мідно-срібні колоїдні розчини наночастинок володіють антимікробною, вірулітичною і фунгіцидною дією при мінімальному прояві токсичних і алергічних властивостей (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

(13) U

(11) 52540

(19) UA

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 глєки з срібним носиком. Мідь і срібло - це метали-синергисти. 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 і знаходиться в Луврі (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 СМ. Справочник по мировой культуре и искусству, М., 2005 г. - 507 с).

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

Відомий мідний дезінфектант, що включає водний розчин наночастинок міді, при цьому кількість наночастинок міді складає від  $6 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$  мас. % розміром від 250 нм до 1000 нм (Патент України №38962. МІДНИЙ ДЕЗІНФЕКТАНТ. МПК (2009) A61L 2/238 (2008.01). Оубл. 26.01.2009, бюл. № 2.).

Недоліком відомого дезінфектанта є низька біоцидна активність, обумовлена застосуванням частинок міді не нанометрового розміру, - від 250 нм до 1000 нм, які по сучасній класифікації не відносяться до класу наночастинок і наноматеріалів.

Відомий срібний дезінфектант, що включає колоїдну систему наночастинок срібла і додатково містить етиловий спирт в кількості від 0,001 до 0,002 мас. %, та водний розчин наночастинок срібла розмірами від 250 нм до 1000 нм (Патент України №39997. СРІБНИЙ ДЕЗІНФЕКТАНТ. МПК (2009) A61L 2/16, A61L 2/18. Оубл. 25.03.2009, Бюл. № 6, 2009 р.).

Недоліком відомого дезінфектанта є низька біоцидна активність, обумовлена застосуванням частинок срібла великого розміру - від 250 нм до 1000 нм, які по сучасній класифікації не відносяться до класу наночастинок і наноматеріалів.

Відомий дезінфікуючий засіб, що містить суміш наночастинок срібла і міді з розмірами від 2 нм до 200 нм при вмісті наночастинок металів від  $2,5 \times 10^{-6}$  до 0,2 моля в 1 кг лакофарбного матеріалу (Патент России №2186810. СОСТАВ С БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ. МПК7 C09D5/14, B22F9/24. Оубл. 2002.08.10).

Наночастинки срібла і міді, що використовуються у відомому препараті в якості бактерицидного компоненту, отримують на основі складного і

дорогого методу біохімічного синтезу в зворотних мицелах (патент RU 2147487, СІ, 20.04.2000), що призводить до дорожчання препарату і не дозволяє отримувати високі концентрації наночастинок в препараті.

Відомий дезінфікуючий засіб (див. патент України №26298. МЕТАЛОВМІСНИЙ ПРЕПАРАТ НА ВОДНІЙ ОСНОВІ З БІОЦИДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ "ШУМЕРСЬКЕ СРІБЛО". МПК(2006) C02F 1/50, B22F9/16. Оубл. 10.09.2007, бюл. № 14), що містить наночастинки срібла і наночастинок міді в хелатній формі, які отримані ерозійно-вибуховим диспергуванням срібних і мідних гранул в деіонізованій воді. При цьому компоненти препарату взяті в наступних кількостях, мг/л:

наночастинки срібла	0,001...0,1
наночастинки міді	0,1...100
деіонізована вода	решта.

Недоліком відомого дезінфектанта є низька віруліцидна активність і мала тривалість біоцидної дії.

Найбільш близьким до того, що заявляється, є дезінфікуючий засіб (див. патент України № 46624. ДЕЗІНФІКУЮЧИЙ ЗАСІБ "ШУМЕРСЬКЕ СРІБЛО" МПК (2006) C02F 1/50, B22F9/16. Оубл. 25.12.2009, бюл. № 24), що містить воду, наночастинки срібла і наночастинки міді, наночастинки їх оксидів і гідроксидів, карбоксилат срібла і карбоксилат міді, а його компоненти узяті в наступних кількостях, мг/л: наночастинки срібла, його

оксиду і гідроксиду наночастинки міді її оксиду і гідроксиду	0,000001-0,05
гідроксиду	0,0001-1
карбоксилат срібла1	0,001-25000
карбоксилат міді	0,1-50000
вода	до 1000 мл.

В основу корисної моделі поставлена задача підвищення екологічної чистоти дезінфікуючого засобу і на цій основі розширення області його застосування.

Запропонований, як і відомий дезінфікуючий засіб містить воду, карбоксилат срібла і карбоксилат міді і, відповідно до цієї пропозиції, вміст домішок лужних металів не перевищує 0,1 мас. %, а карбоксилат срібла і карбоксилат міді отримані взаємодією нано- і мікрочастинок срібла і міді, їх оксидів і їх гідроксидів з карбоновою кислотою у водному колоїдному розчині нано- і мікрочастинок. При цьому його компоненти узяті в наступних кількостях, в мг/л:

карбоксилат срібла -	0,001 - 5000;
карбоксилат міді -	0,1- 5000;
вода - до	1000 мл.

При цьому дезінфікуючий засіб містить або воду ін'єкційну, або воду деіонізовану, або питну воду звичайну, або питну воду кип'ячену, або воду дистильовану, або воду бідистильовану, або воду очищену, або воду мінеральну або суміші вказаних вод, містить карбоксилати срібла і міді на основі харчових кислот, які отримані на основі нано- і мікрочастинок цих металів, їх оксидів і їх гідроксидів розміром від 1 нм до 15 мкм, і в кінцевому продукті не містить наночастинок срібла і наночастинок міді.

Вміст домішок лужних металів не перевищує

0,1 мас. %. Це підвищує якість дезінфікуючого засобу і екологічну чистоту. Це також дозволяє розширити область застосування карбоксилату в біології, медицині, косметології і харчовій промисловості.

Дезінфікуючий засіб містить карбоксилат срібла і карбоксилат міді, отримані взаємодією нано- і мікрочастинок срібла і міді, їх оксидів і їх гідроксидів з карбоною кислотою у водному колоїдному розчині нано- і мікрочастинок. Це дозволяє підвищити екологічну чистоту і розширити область застосування дезінфікуючого засобу.

Компоненти узяті в наступних кількостях, в мг/л: нанокарбоксилат срібла - 0,001 -5000; карбоксилат міді - 0,1 - 5000; вода - до 1000 мл.

При вмісті компонентів менше нижніх меж знижується біоцидна активність дезінфікуючого засобу. Вміст компонентів вище за верхні межі призводить до дорожчання засобу.

Дезінфікуючий засіб містить або воду ін'єкційну, або воду деіонізовану, або питну воду звичайну, або питну воду кип'ячену, або воду дистильовану, або воду бідистильовану, або воду очищену, або воду мінеральну або суміші вказаних вод, що розширює технологічні можливості його застосування.

Дезінфікуючий засіб містить карбоксилати срібла і міді на основі харчових кислот. Це підвищує екологічну чистоту і розширює область застосування дезінфікуючого засобу.

Дезінфікуючий засіб містить карбоксилати срібла і міді, які отримані на основі нано- і мікрочастинок цих металів, їх оксидів і їх гідроксидів розміром від 1 нм до 15 мкм. Наночастинки розміром менше 1 нм важко отримувати, і їх собівартість дуже висока, що призводить до значного здорожчання карбоксилатів металів і, відповідно, дезінфікуючого засобу. При розмірі більше 15 мкм частинки втрачають високу активність, і взаємодія карбоною кислоти і частинок металів значно ускладнюється.

Дезінфікуючий засіб в кінцевому продукті не містить наночастинок срібла і наночастинок міді. Це підвищує його якість і дозволяє розширити область застосування в біології, медицині, косметології і харчовій промисловості.

Дезінфікуючий засіб отримують таким чином. Спочатку отримують нано- і мікрочастинки срібла і міді ерозійно-вибуховим диспергуванням гранул срібла і міді, що знаходяться в деіонізованій воді (див. Патент України на корисну модель №23550. Спосіб ерозійно-вибухового диспергування металів. МПК В22F 9/14. Опубл.25.05.2007. Бюл.№7.)

Карбоксилатами срібла і міді отримують взаємодією нано- і мікрочастинок, наприклад, з лимонною або іншою карбоною кислотою (див. (див. патент України на корисну модель №39397. НАДЧИСТИЙ ВОДНИЙ РОЗЧИН НАНОКАРБОКСИЛАТУ МЕТАЛУ. МПК (2006): C07C 51/41, C07F 5/00, C07F 15/00. Опубл. 25.02.2009, бюл. № 4/2009).

При застосуванні дезінфектанта в харчовій промисловості використовують карбонові кислоти, вибрані з групи, що включає оцтову кислоту, дегі-

дрооцтову 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 або їх комбінації.

Приклад 1. Для визначення біоцидних властивостей дезінфікуючого засобу «Шумерське срібло» проведено комплекс відповідних досліджень. Використовували розчин дезінфікуючого засобу з загальною концентрацією срібла і міді 250 мг/л. В якості тестових культур для дослідження бактерицидної і віруліцидної активності дезінфікуючого засобу «Шумерське срібло» 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 становила 2, 6, 24 годин. Експозицію досліджуваних робочих розчинів засобу приводили при температурі 20 °С.

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 бактеріофагу T2;

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

У ємність з 9,0 мл робочої концентрації засобу додавали 1,0 мл суспензії тестових мікроорганізмів (бактерії -  $10^{7-8}$  КУО/мл), ретельно перемішували і залишали на відмічений термін експозиції. Після цього відбирали по 1 мл отриманої суміші і переносили в нейтралізатор в співвідношенні 1:10 на 10 хвилин. Після нейтралізації здійснювали посів зразка по 0,5 мл на дві чашки із МПА поверхневим методом. Після 24-48 годин інкубації посівів при температурі 37 °С робили облік результатів.

Для визначення коліфагів використовували двохшаровий агаровий метод. Отримані результати представляли як усереднене значення lg редукції фагов.

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 і табл.2.

Таблиця 1

Бактерицидна активність дезінфектанта «Шумерське срібло» залежно від концентрації і часу

Тест-штам	Експозиція, години	Концентрація дезінфектанта «Шумерське срібло»	Контроль умов досвіду (КУО/мл)	Досвід (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		$1,4 \times 10^1$	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	$7,1 \times 10^6$	$6,6 \times 10^3$	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 «Шумерське срібло» 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 ефективна 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 2. В якості моделі 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 «Шумерське срібло» представлені в табл.2

Таблиця 2

Віруліцидна активність дезінфектанта «Шумерське срібло» залежно від концентрації і часу дії (lg редукції)

Бактеріофаг	Експозиція, години	Концентрація дезінфектанта «Шумерське срібло»	Контроль умов дослідів (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 «Шумерське срібло» при його застосуванні в концентрації 1:10 і експозиції 6 годин є ефективним дезінфектантом (5.4 lg) щодо знезараження від вказаного вірусу. Зменшення ефективності зне-

зараження при експозиції 24 години порівняно з 6 годинами пояснюється тим, що в контролі умов дослідів спостерігається зменшення кількості бляшкоутворюючих одиниць з 5,4 до 4,7 lg і, як наслідок, відбувається зменшення і логарифму редукції.