



УКРАЇНА

(19) UA (11) 46624 (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

(21) u200908031

(22) 30.07.2009

(24) 25.12.2009

(46) 25.12.2009, Бюл.№ 24, 2009 р.

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

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

(57) 1. Дезінфікуючий засіб, що містить воду, на-  
ночастинки срібла і наночастинки міді, наночастин-  
ки їх оксидів і гідроксидів, який **відрізняється**  
тим, що додатково містить карбоксилат срібла і  
карбоксилат міді.

2

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

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

3. Дезінфікуючий засіб за п. 1 і п. 2, який **відрізняється** тим, що карбоксилат срібла і карбоксилат міді отримані взаємодією наночастинок з карбоною кислотою.

Корисна модель відноситься до біоцидних речовин, може бути використана в якості добавки до різних речовин і композицій для додання ним бактерицидної, фунгіцидної, віруліцидної і спороцидної активності і може бути використана в харчовій промисловості, сільському господарстві, комунальному господарстві, медицині, ветеринарії, косметології, будівництві, в побуті, учбових закладах, на транспорті і різних інших областях.

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

Недоліком цього препарату є низька фунгіцидна і спороцидна активність.

У останнє десятиліття в якості бактерицидного засобу успішно застосовуються нанорозмірні частинки срібла, яке проявляє виражену антимікробну 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, фун-

гіцидні, 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 вища, 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 и перспективы развития». Москва, Центр «Открытая экономика», Опубл. 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-синергисти. Їх сумісна дія на мікроорганізми значно

(13) U

(11) 46624

(19) UA

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., 2005г. - 507с.).

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 250нм до 1000нм (Патент України №38962. МІДНИЙ ДЕЗІНФЕКТАНТ. Лопатько К. Г., Афтанділянц Є. Г. та ін. МПК (2009) А61L 2/238 (2008.01). Опубл. 26.01.2009, бюл. №2.).

Недоліком відомого дезінфектанта є низька біоцидна активність, обумовлена застосуванням частинок міді не нанометрового розміру - від 250нм до 1000нм, 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 0,002мас. %, та водний розчин наночастинок срібла розмірами від 250нм до 1000нм (Патент України №39997. СРІБНИЙ ДЕЗІНФЕКТАНТ. Лопатько К. Г., Афтанділянц Є. Г. та ін. МПК (2009) А61L 2/16, А61L 2/18. Опубл. 25.03.2009, Бюл.№6, 2009р.).

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

Відомий дезінфікуючий засіб, що містить суміш наночастинок срібла і міді з розмірами від 2нм до 200нм при вмісті наночастинок металів від  $2,5 \times 10^{-6}$  до 0,2 молей в 1кг лакофарбного матеріалу (Патент России №2186810. СОСТАВ С БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ. МПК7 С09D5/14, В22F9/24. Опубл. 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, Cl, 20.04.2000), що призводить до дорожчання препарату і не дозволяє отримувати високі концентрації наночастинок в препараті.

Найбільш близьким до того, що заявляється, є дезінфікуючий засіб (див. патент України №26298. МЕТАЛОВМІСНИЙ ПРЕПАРАТ НА ВОДНІЙ ОСНОВІ З БІОЦИДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ "ШУ-

МЕРСЬКЕ СРІБЛО". МПК (2006) С02F 1/50, В22F9/16. Опубл. 10.09.2007, бюл. №14), що містить наночастинки срібла і наночастинки міді в хелатній формі, які отримані ерозійно-вибуховим диспергуванням срібних і мідних гранул в деіонізованої 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.

В основу корисної моделі поставлена задача розширити спектр біоцидної дії дезінфікуючого засобу і отримати пролонгований ефект біоцидної дії.

Запропонований, як і відомий дезінфікуючий засіб містить воду, наночастинки срібла і наночастинки міді, наночастинки їх оксидів і гідроксидів і, відповідно до цієї пропозиції, додатково містить карбоксилат срібла і карбоксилат міді. При цьому його компоненти узяті в наступних кількостях, в мг/л: наночастинки срібла, його оксиду і гідроксиду - 0,000001-0,05; наночастинки міді, її оксиду і гідроксиду - 0,0001-1; карбоксилат срібла - 0,001 - 25000; карбоксилат міді - 0,1 - 50000; вода - до 1000мл, а карбоксилат срібла і карбоксилат міді отримані взаємодією наночастинок з карбоновою кислотою.

Дезінфікуючий засіб додатково містить карбоксилат срібла і карбоксилат мідь. Це дозволяє розширити спектр біоцидної дії дезінфікуючого засобу і отримати пролонгований ефект біоцидної дії.

Компоненти узяті в наступних кількостях, в мг/л: наночастинки срібла, його оксиду і гідроксиду - 0,000001-0,05; наночастинки міді, її оксиду і гідроксиду - 0,0001-1; карбоксилат срібла - 0,001 - 25000; карбоксилат міді - 0,1 - 50000; вода - до 1000мл.

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

Карбоксилат срібла і карбоксилат міді отримують прямою взаємодією наночастинок з карбоновою кислотою, що робить їх екологічно і хімічно чистими у порівнянні з карбоксилатами, отриманими на основі використання солей відповідних металів.

Наночастинки металів, оксидів і гідроксидів отримують, наприклад, ерозійно-вибуховим диспергуванням гранул срібла і міді, що знаходяться в деіонізованій воді (Патент України на корисну модель №23550. Спосіб ерозійно-вибухового диспергування металів. МПК В22F 9/14. Опубл.25.05.2007. Бюл.№7.)

Карбоксилати срібла і міді отримують взаємодією наночастинок, наприклад, з лимонною або іншою карбоновою кислотою (див. патент України на корисну модель №39397. НАДЧИСТИЙ ВОДНИЙ РОЗЧИН НАНОКАРБОКСИЛАТУ МЕТАЛУ. МПК (2006): С07С 51/41, С07F 5/00, С07F 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, 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 або їх комбінації.

Приклад 1. Для визначення біоцидних властивостей дезінфікуючого засобу «Шумерське срібло» проведений комплекс відповідних досліджень. Використовували розчин дезінфікуючого засобу з концентрацією 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<sup>6</sup> - 10<sup>7</sup> КУО/мл, бактеріофаг - 10<sup>7</sup> БУО/мл.

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

Живильні середовища:

- соєво-казеїновий бульйон виробництва „MERC”, 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 сульфід натрію при експозиції 10 хвилин.

Дослідження бактерицидної і віруліцидної активності засобу проводили відповідно до вітчизняної інструкції (Інструкція по определению бактерицидных свойств новых дезинфицирующих средств. М., № 739-68.-1968) і європейської інструкції EN 13727:2003. Згідно європейської інструкції EN 13727:2003 застосовували адаптований суспензійний метод, відповідно до якого достатня ефективність дезінфекції визначалася як зменшення кількості числа життєздатних бактерій і коліфагів на 5 lg.

У ємність з 9,0 мл робочої концентрації засобу додавали 1,0 мл суспензії тестових мікроорганізмів (бактерії – 10<sup>7-8</sup> 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°C робили облік результатів.

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

Для того, щоб провести нейтралізацію антимікробної дії дезінфікуючого засобу, потрібно підібрати ефективний інактиватор. Дослідження проводили з наступними нейтралізаторами в співвідношенні 1:10 (1 мл засоби і 9 мл нейтралізатора) при експозиції 10 мин: 0,1% сульфід натрію (Na<sub>2</sub>S), універсальний нейтралізатор (твін, гістидин, лецитин, тіосульфат натрію, цистеїн, пептон, фосфатний буфер) і вода для порівняння. Отримані результати надані в таблиці 1.

Таблиця 1

Ефект нейтралізуючої дії 0,1% розчину Na<sub>2</sub>S і універсального інактиватора

Тест-штам	Нейтралізатори		Вода (для порівняння)	Контроль культури (КУО/мл)
	0,1%Na <sub>2</sub> S	Універсальний нейтралізатор		
<i>E.coli</i>	1038	1021	0	855
<i>S.aureus</i>	202	220	3	228

Як видно з таблиці, обидва індикатори нейтралізують антимікробну дію дезінфектанта «Шумерське срібло». У подальших дослідках використовували в якості нейтралізатора 0,1% Na<sub>2</sub>S для всіх тестових штамів.

Бактерицидну активність засобу на грамнегативні і грампозитивні мікроорганізми вивчали на моделях *E.coli* і *S.aureus*, вихідна концентрація яких дорівнювала 8,4×10<sup>7</sup>-2,1×10<sup>8</sup> КУО/мл відповідно (7,9-8,3 lg). Результати досліджень приведені в табл. 2 і табл. 3.

Таблиця 2

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		$1,4 \times 10^3$	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	$7,1 \times 10^6$	$6,6 \times 10^3$	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

Таблиця 3

Бактерицидна залежність розчинів дезінфектанта  
«Шумерське срібло» залежно від концентрації і часу дії (lg редукції)

Тест-штам	Експозиція, години	Концентрація дезінфектанта «Шумерське срібло»	Контроль умов досвіду	Коефіцієнт редукції
E.coli (вихідна конц. 7,9 lg)	2	1:10	6,8	2,5
		1:40		1,4
		1:100		0,5
		1:200		0,4
	6	1:10	6,8	> 6,8
		1:40		3,6
		1:100		1,8
		1:200		1,4
	24	1:10	6,3	> 6,3
		1:40		5,7
		1:100		5,1
		1:200		2,3
S.aureus(вихідна конц. 8,3 lg)	2	1:10	6,9	1,5
		1:40		0,8
		1:100		0,3
		1:200		0,2
	6	1:10	6,9	3,1
		1:40		0,9
		1:100		0,9
		1:200		0,9
	24	1:10	5,8	>5,8
		1:40		4,6
		1:100		3,6
		1:200		1,2

Приведені в Табл. 2 і Табл. 3 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 засо-

бу 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.4

Таблиця 4

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

Бактеріофаг	Експозиція, години	Концентрація дезінфектанта «Шумерське срібло»	Контроль умов досвіду (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. 4 експериментальні дослідження демонструють, що дезінфектант «Шумер-

ське 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 знезараження при експозиції 24 години порівняно з 6 годинами пояснюється тим, що в контролі умов дослідження спостерігається зменшення кількості бляшкоутворюючих одиниць з 5,4 до 4,7 lg i, як наслідок, відбувається зменшення і логарифму редукції ( $z > 5,4 > 4,7$  lg).

Приклад 3. Для перевірки ефективності дезінфектанта «Шумерське срібло» в якості засобу для знезараження води плавального басейну були

проведені відповідні натурні дослідження на діючому басейні об'ємом 120м<sup>3</sup>. При цьому, враховуючи, що бактерицидна забрудненість плавального басейну до знезараження була значно менша, ніж в приведених вище лабораторних дослідженнях, використовувався дезінфектант «Шумерське срібло» з концентрацією срібла і міді, яка при розведенні в 120м<sup>3</sup> води не перевищувала ГДК для питної води. Результати досліджень приведені в табл. 5

Таблиця 5

Активність дезінфектанта «Шумерське срібло» 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. 5 дезінфектант «Шумерське срібло» ефективно знезаражує воду плавального

басейну, зберігаючи на тривалий час його практично чистим відносно бактерицидної забрудненості.