УДК 666.972

А.Н. Гришина, Е.В. Королев
НИУ МГСУ

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ БИОЦИДНОГО МОДИФИКАТОРА НА СИЛИКАТНОЙ ОСНОВЕ*

Аннотация. Рассмотрены вопросы обеспечения биобезопасности в зданиях и сооружениях, которые в настоящее время приобретают все большую актуальность из-за увеличения количества заболеваний, вызываемых спорами плесневых грибов и микотоксинами. Решением этой задачи является разработка биоцидных модификаторов, регулирующих численность микроорганизмов на поверхности и в толще строительного композита. Предложен для применения один из таких модификаторов — продукт осаждения гидросиликатов натрия сульфатом цинка, состав которого обусловливает эффективность его применения. Проведены исследования химического состава модификатора, которые показывают, что он определяется количеством осадителя: при увеличении количества осадителя происходит образование кристаллической фазы — $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot xH_2O$; остальные продукты синтеза представлены рентгеноаморфными веществами, среди которых доминируют гидросиликаты цинка, что подтверждено результатами ИК-спектроскопии и ДТА.

Ключевые слова: биобезопасность, биоцид, гидросиликаты цинка, химический состав, модификатор

DOI: 10.22227/1997-0935.2016.11.59-67

Решение задачи обеспечения безопасности является первоочередным и глобальным. В настоящее время большинство приоритетных задач по обеспечению безопасности решено, однако эти вопросы не утрачивают своей актуальности. Уже разработаны нормативы содержания грибов и бактерий в воздухе (ГН 2.2.6.709-98), их соблюдение является основой сохранения здоровья населения, так как отмечается существенный рост числа заболеваний, вызванных патогенными грибами [1–12], обитающими в помещениях гражданских и промышленных зданий. Это обусловлено способностями грибов адаптироваться к различным условиям и занимать новые экологические ниши.

Тесное сосуществование человека и плесневых грибов опасно в связи с выделением грибами спор и микотоксинов, вызывающих у человека различные заболевания, преимущественно органов дыхания. Особую актуальность вопросы обеспечения биобезопасности имеют в лечебных и детских учреждениях, массово посещаемых общественных зданиях. Наиболее сложно соблюдать нормы биобезопасности в регионах с благоприятными условиями для размножения микроорганизмов — высокими влажностью и температурой. При этом источниками микроорганизмов, в частности спор грибов, в воздухе являются в основном колонии, обитающие на поверхностях, в т.ч. ограждающих конструкций. Поэтому обеспечение биобезопасности здания должно осуществляться при его строительстве за счет использования материалов, предотвращающих поселение колоний на ограждающих поверхностях.

* Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-8575.2016.8.

© Гришина А.Н., Королев Е.В., 2016

Плесневые грибы также являются причиной разрушения строительных композитов продуктами метаболизма и разрастающимся мицелием. Решением этой проблемы является разработка биоцидных вяжущих, обеспечивающих равномерное распределение в объеме строительного материала биоцидного компонента, позволяющего регулировать численность микроорганизмов на поверхности и в толще строительного композита.

Традиционно для решения задачи обеспечения грибостойкости строительных материалов исследуют их химическую стойкость в растворах органических кислот [13], а уничтожение разрастающихся популяций осуществляют водными растворами соединений, обладающими биоцидными свойствами (СП 28.13330.2012). Обеспечение защиты новых поверхностей в помещениях, подверженных заселению грибами, осуществляется нанесением на поверхность металлоорганических пленочных покрытий, обеспечивающих как гидрофобизацию, так и биоцидное действие. Однако этот способ предотвращения образования колоний на поверхности покрытий является недолговременным, поскольку сохранить целостность таких покрытий проблематично. Также существуют биоцидные модификаторы, которые вводят в строительный материал при его изготовлении.

Одними из биоцидных компонентов, активно используемых для уничтожения грибов, являются соединения цинка [14], способные при взаимодействии с органическими кислотами, высвобождать ионы цинка. Эффективность применения цинксодержащих биоцидных модификаторов приведена в [15, 16]. Обычно для обеспечения биобезопасности используют соли органических кислот, также пригодны к использованию соли слабых минеральных кислот. Такие соединения целесообразно вводить в состав вяжущих веществ, поскольку это позволяет равномерно распределять их по объему строительного композита и сохранять пролонгированный биоцидный эффект. Так можно решить проблемы обеспечения целостности защитных покрытий, кислотостойкости разработанных материалов и обеспечения безопасности использования жидких биоцидов.

В качестве цинксодержащего модификатора возможно применение гидросиликатов цинка, синтезируемых осаждением гидросиликатов натрия водным раствором сульфата цинка. Биоцидный модификатор синтезировали путем осаждения гидросиликатов натрия (жидкого стекла с силикатным модулем M_{Si} = 3,0; ω = 26,5 %) водным раствором сульфата цинка ($C(ZnSO_4)$ = 12 %) при соотношении ZnO/SiO_2 = 0,7…1,0. В раствор жидкого стекла при перемешивании вливали раствор сульфата цинка. Величина pH полученной системы составляла pH = 6,0…6,2. Полученный осадок тщательно промывался дистиллированной водой.

Химический состав продуктов осаждения определяет эффективность их использования и зависит от условий синтеза, в частности количества используемого соединения цинка, его вида и условий протекания реакции. Так, в [17] указывается реакция образования ортосиликатов цинка из ортокремниевой кислоты и нитрата цинка при ZnO/SiO_2 = 2:

$$4Zn^{2+} + 2H_2SiO_4^{2-} + 4OH^- + (n–3)\ H_2O = Zn_2(ZnOH)_2Si_2O_7 \cdot nH_2O.$$

В [18] отмечена способность атомов цинка замещать атомы кремния в кремнекислородных тетраэдрах:

$\equiv O_3Si–O^-Na^+ + ZnO_2^{2-} + 2OH^- \rightarrow \equiv O_3Si–O–Zn^{2-}O_3\equiv\bullet 2Na^+ + H_2O$.

В [19] определены продукты взаимодействия жидкого стекла и ацетата цинка:

$Zn_2SiO_4\cdot H_2O$ и $\gamma–Zn(OH)_2$; $\delta–Zn(OH)_2\cdot 0{,}5H_2O$ и $\beta–Zn_2SiO_4$.

Также известно, что при введении осадителя (водной соли металла) в гидросиликаты натрия (жидкое стекло) часто наблюдаются процессы связывания катионов металлов в нерастворимые и химические инертные продукты реакций. Связывание катионов цинка раствора осадителя приведет к уменьшению его содержания в активных продуктах осаждения — гидросиликатах цинка и снижению эффективности модификатора. Поэтому важно исследовать химический состав биоцидного модификатора, получаемого путем осаждения гидросиликатов натрия раствором сульфата цинка. Управляющим фактором химического состава является количество вводимого осадителя. Важное значение также имеет вид аниона в используемой соли цинка. Для анализа химического состава биоцидного модификатора целесообразно использование комплекса методов исследования, учитывающих его аморфную структуру.

Таким образом, химический состав продуктов осаждения существенно изменяется в зависимости от рецептуры низкотемпературного синтеза, а он является важным фактором, ограничивающим применимость модификатора для создания некоторых биоцидных композиционных материалов. Поэтому необходимо исследовать химический состав при приведенных условиях синтеза.

Использование метода рентгенофазового анализа позволяет обнаружить кристаллические фазы в составе биоцидного модификатора, в котором целевым продуктом являются аморфные гидросиликаты цинка. Обычно образование кристаллических фаз происходит при увеличении количества осадителя. Исследования химического состава продуктов осаждения при $\nu(Zn) : \nu(Si) = 1{,}0$ показывают (рис. 1), что при добавлении максимального исследуемого количества осадителя образуются как аморфные продукты (об этом свидетельствует гало на рентгенограмме), так и кристаллические фазы, представленные гексагидроксисульфатом цинка — $Zn_4SO_4(OH)_6\cdot xH_2O$. При уменьшении количества осадителя содержание гексагидроксисульфата цинка уменьшается.

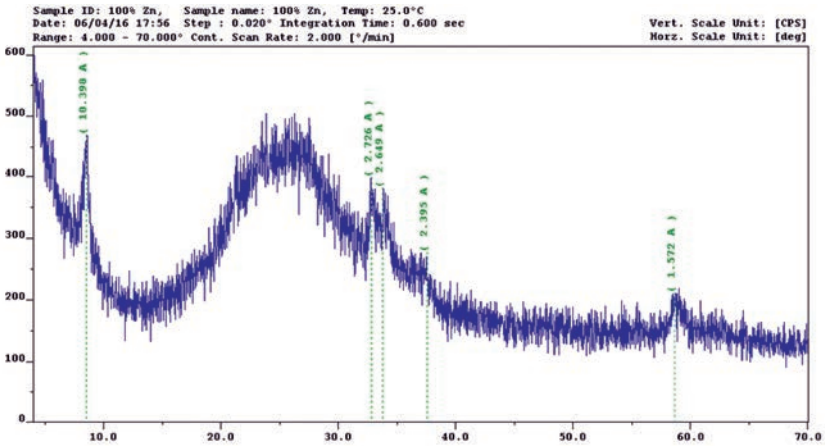

Рис. 1. Рентгенограмма биоцидного модификатора, получаемого осаждением гидросиликатов натрия раствором сульфата цинка

Исследования аморфных продуктов синтеза осуществляли методами ИК-спектроскопии и ДТА.

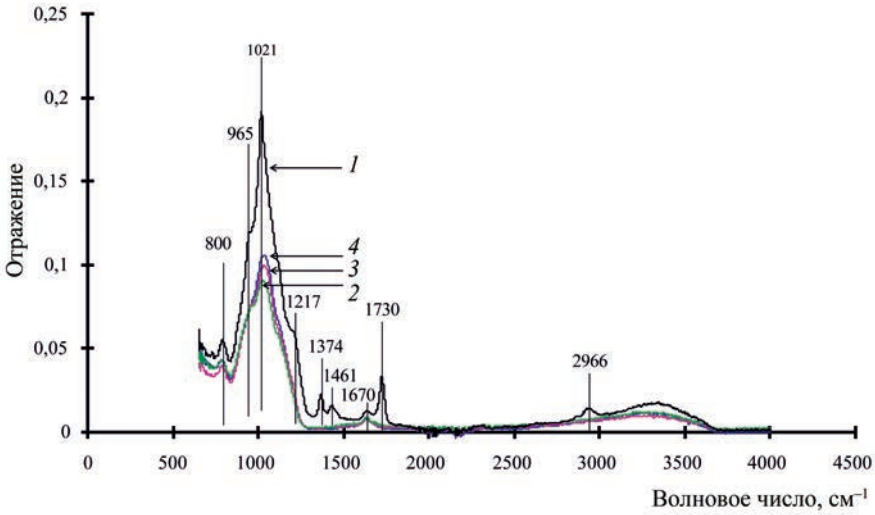

Рис. 2. Спектрограмма биоцидного модификатора, получаемого осаждением гидросиликатов натрия раствором сульфата цинка: *1* — ν(Zn) : ν(Si) = 1,0; *2* — ν(Zn) : ν(Si) = 0,9; *3* — ν(Zn) : ν(Si) = 0,8; *4* — ν(Zn) : ν(Si) = 0,7

Анализ результатов ИК-спектроскопии показывает, что в целом спектрограммы имеют аналогичные аномалии, принадлежащие силикатам (800 см$^{-1}$ — обертон 2ν_s связи Si–O; 950 см$^{-1}$ — валентные колебаниям Si–OH трех типов гидроксилов, где гидроксил колеблется как единая масса; 1217 и 1020 см$^{-1}$ — ν_{as} связи Si–O–Si тетраэдров SiO_4), а также указывают на содержание воды (950 см$^{-1}$ — либрационное колебание ρ молекул воды; 1670 см$^{-1}$ — деформационные δ-колебания воды; 3400 см$^{-1}$ — валентные колебания молекулярно сорбированной воды). Однако, химический состав продуктов осаждения при использовании цинка и кремния в равных соотношениях ν(Zn) : ν(Si) = 1,0 имеет особенности: кроме силикатных структур дополнительно образуются иные продукты взаимодействия. Вероятно, таким продуктом является $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot xH_2O$, выявленный при исследовании методом рентгенофазового анализа. Следует отметить, что в случае образования аморфного гидроксида цинка аномалии, указывающие на его содержание в составе продуктов осаждения и соответствующие колебаниям связи Zn–O, из-за гидролиза сульфата цинка располагаются в диапазоне меньших значений длин волн.

Исследования химического состава продуктов осаждения методом дифференциально-термического анализа показывают, что интенсивность аномалии при 120 °C максимальна для состава модификатора, синтезированного с использованием осадителя в количестве ZnO/SiO_2 = 0,7, а с увеличением соотношения ZnO/SiO_2 величина аномалии уменьшается и смещается в сторону больших температур. Известно, что при осаждении жидкого стекла растворами солей одним из продуктов осаждения является кремниевая кислота, и при уменьшении количества осадителя ее содержание возрастает. Так как крем-

ниевая кислота способна сорбировать воду, то такой способностью обладает и продукт осаждения. Увеличение величины тепловыделения может быть вызвано повышением количества сорбированной воды по мере увеличения количества кремниевой кислоты в модификаторе. Однако, кроме физически связанной воды, возможно образование гидросиликатов, которые содержат химически связанную воду, а она удаляется при более высоких температурах. Очевидно, что при более высоком содержании осадителя возрастает доля гидросиликатов в модификаторе, что и приводит к смещению аномалии в область более высоких температур. Оценить содержание гидроксида цинка по термограммам проблематично из-за наложения аномалий, соответствующих его плавлению (125 °С), на аномалии дегидратации модификатора. Согласно результатам [18], при 635 °С начинается кристаллизация метастабильного ромбического β–Zn_2SiO_4 с образованием виллемита при 760 °С. Аномалия при 1020 °С указывает на преобразование продуктов, полученных при нагреве модификатора. Следует отметить, что аномалия при 964 °С присутствует только на термограмме образца модификатора, полученного при $\nu(Zn) : \nu(Si) = 1{,}0$. Из того можно предположить, что данный отклик соответствует преобразованию ланштайнита.

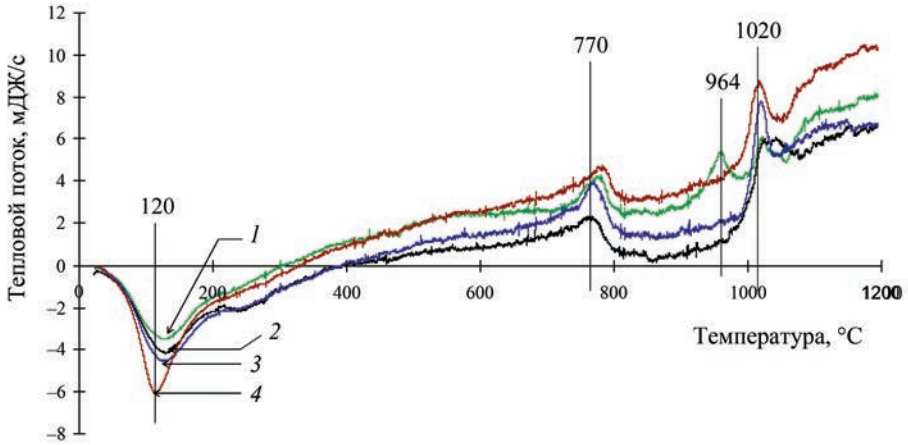

Рис. 3. Термограмма биоцидного модификатора, получаемого осаждением гидросиликатов натрия раствором сульфата цинка: *1* — $\nu(Zn) : \nu(Si) = 1{,}0$; *2* — $\nu(Zn) : \nu(Si) = 0{,}9$; *3* — $\nu(Zn) : \nu(Si) = 0{,}8$; *4* — $\nu(Zn) : \nu(Si) = 0{,}7$

Таким образом, установлено, что при увеличении количества осадителя происходит образование кристаллической фазы — $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot xH_2O$, которая образуется в незначительном количестве при меньшем содержании осадителя — раствора сульфата цинка. Остальные продукты реакции представлены рентгеноаморфными веществами, среди которых доминируют гидросиликаты цинка, что подтверждено откликами силикатных групп на ИК-спектрограмме и кристаллизацией виллемита на термограмме. Также следует отметить, что продукт осаждения не имеет в составе карбонатных составляющих, образование которых часто происходит при синтезе гидросиликатов щелочных металлов методом осаждения, например при синтезе гидросиликатов бария [20] и кальция [21–23].

Библиографический список

1. *Степанова Ж.В.* Микозы гладкой кожи // Лечащий врач. 2002. № 12. Режим доступа: http://www.lvrach.ru/2002/12/4529851/. Дата обращения: 29.04.2012.

2. *Воржева И.И.*, *Черняк Б.А.* Аллергия к дерматофитным грибам // Аллергология. 2004. № 4. С. 42–47.

3. *Титова Н.Д.*, *Новиков Д.К.* Типы аллергических реакций к плесневым грибам при бронхиальной астме у детей // Астма. 2009. Т. 10. № 1. С. 15–18.

4. *Лесовой В.С.*, *Липницкий А.В.*, *Очкурова О.М.* Микозы пищеварительного тракта (обзор) // Проблемы медицинской микологии. 2004. Т. 6. № 2. С. 19–23.

5. *Буркутбаева Т.Н.*, *Тастанбекова Л.К.* Частота выделения и соотношение Aspergillus species при микозах ЛОР-органов // Проблемы медицинской микологии. 2004. Т. 6. № 3. С. 14–17.

6. *Wang H.*, *Xu X.*, *Wang Y.*, *Huang H.*, *Li Y.* Toxicity evaluation of single and mixed antifouling biocides using the strongylocentrotus intermedius sea urchin embryo test // Environmental Toxicology and Chemistry. 2011. Vol. 30. No. 3. Pp. 692–703.

7. *Jesus F.T., Oliveira R., Silva A., Catarino A.L., Soares A.M.V.M., Nogueira A.J.A., Domingues I.* Lethal and sub lethal effects of the biocide chlorhexidine on aquatic organisms // Ecotoxicology. 2013. Vol. 22. No. 9. Pp. 1348–1358.

8. *Hingston J.A., Bacon A., Moore J., Collins C.D., Murphy R.J., Lester J.N.* Influence of leaching protocol regimes on losses of wood preservative biocides // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 2002. Vol. 68. No. 1. Pp. 118–125.

9. *Fernandez-Alba A.R., Hernando M.D., Piedra L., Chisti Y.* Toxicity evaluation of single and mixed antifouling biocides measured with acute toxicity bioassays // Analytica Chimica Acta. 2002. Vol. 456. No. 2. Pp. 303–312.

10. *Appel K.E.* The carcinogenicity of the biocide ortho-phenylphenol // Archives of Toxicology. 2000. Vol. 74. No. 2. Pp. 61–71.

11. *Voulvoulis N., Scrimshaw M.D., Lester J.N.* Comparative environmental assessment of biocides used in antifouling paints // Chemosphere. 2002. Vol. 47. No. 7. Pp. 789–795.

12. *Губернский Ю.Д., Беляева Н.Н., Калинина Н.В., Мельникова А.И., Чуприна О.В.* К вопросу распространения и гигиенического нормирования грибкового загрязнения воздушной среды жилых и общественных зданий // Гигиена и санитария. 2013. № 5. С. 98–104.

13. *Ерофеев В.Т., Мышкин А.В., Смирнов В.Ф.* Стойкость полимерных композитов на основе полиэфиракрилатной смолы в модельных средах мицелиальных грибов и бактерий // Региональная архитектура и строительство. 2015. № 1. С. 43–48.

14. Пат. 2564867 РФ, МПК A01N 55/02, A01N 37/00, C08F 220/06. Соль цинка или меди (II) и ее применение в качестве биоцида / И.И. Зоткин, Н.В. Кузнецова, Л.В. Кабанова, А.С. Благонравова ; патентообл. И.И. Зоткин, Н.В. Кузнецова. № 2014134076/13 ; заявл. 19.08.2014 ; опубл. 10.10.2015. Бюл. № 28.

15. *Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В.* Введение в биоповреждение строительных материалов. Казань : КГАСУ, 2014. 200 с.

16. Пат. 2436561 РФ, МПК A61K 8/18, A61K 8/27, A61Q 5/00, A61L 2/18. Изотиазолиноновые биоциды, улучшенные ионами цинка / Н.Э. Томпсон, М. Гринхол, Ф. Кларк ; патентообл. Арч Кемикалз, Инк. № 2008145035/15 ; заявл. 20.05.2010 ; опубл. 20.12.2011. Бюл. № 35.

17. *Сидоров В.И., Малявский Н.И., Покидько Б.В.* Получение низкоосновных силикатов некоторых переходных металлов методом осаждения // Вестник МГСУ. 2007. № 1. С. 163–166.

18. *Малявский Н.И., Душкин О.В., Великанова Н.В.* Новые способы модифицирования цинком щелочно-силикатных пеноматериалов // Вестник МГСУ. 2007. № 1. С. 167–169.

19. *Иващенко Ю.Г., Павлова И.Л., Кочергина М.П.* Структурообразование силикатнатриевого связующего, модифицированного водным раствором ацетата цинка // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2016. № 43 (62). С. 66–76.

20. *Гришина А.Н., Королев Е.В.* Жидкостекольные строительные материалы специального назначения. М. : МГСУ, 2015. 222 с. (Библиотека научных разработок и проектов НИУ МГСУ)

21. *Ярусова С.Б.* Синтез силикатов кальция в многокомпонентных системах и их физико-химические свойства : дисс. … канд. хим. наук. Владивосток, 2010. 129 с.

22. *Логанина В.И., Пышкина И.С.* Структурообразование известковых композитов в присутствии синтезированных добавок на основе гидросиликатов кальция // Академический вестник УралНИИпроект РААСН. 2015. № 1. С. 81–83.

23. *Логанина В.И., Макарова Л.В., Сергеева К.А.* Применение добавки на основе гидросиликатов кальция в сухих строительных смесях // Сухие строительные смеси. 2012. № 1. С. 16–17.

Поступила в редакцию в сентябре 2016 г.

Об авторах: **Гришина Анна Николаевна** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии и наноматериалы», **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, GrishinaAN@mgsu.ru;

Королев Евгений Валерьевич — доктор технических наук, профессор, советник РААСН, директор научно-образовательного центра «Нанотехнологии и наноматериалы», проректор, **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, KorolevEV@mgsu.ru.

Для цитирования: *Гришина А.Н., Королев Е.В.* Химический состав биоцидного модификатора на силикатной основе // Вестник МГСУ. 2016. № 11. С. 59–67. DOI: 10.22227/1997-0935.2016.11.59-67

A.N. Grishina, E.V. Korolev

CHEMICAL COMPOSITION OF SILICA-BASED BIOCIDAL MODIFIER*

Abstract. Increase of the amount of fungi spores and micotixines causes the increase in the number of different diseases. Because of this, ensuring the biological safety in buildings is becoming more and more important today. The preferred way to guarantee the biological safety of a building is to employ modern building materials that prevent the settlement of the fungi colonies on the inner surfaces of walls. Such building materials can be produced using novel biocidal modifiers that allow controlling the number of microorganisms on the surface and in the bulk of a composite construction. The precipitation product of zinc hydrosilicates and sodium sulfate is one of the mentioned modifiers. Till now, the exact chemical composition of such precipitation product is controversial; it is obvious, though, that the efficacy of the biocidal modifier is mostly determined by the type of the copper compounds. In the present work an integrated approach is used for the investigation of the chemical composition of the biocidal modifier. Such an approach consists in the examination of the modifier's composition by means of different, yet complementary, research methods: X-ray diffraction, infrared spectroscopy and DTA. It is shown that the chemical composition of the modifier mainly depends on the amount of precipitant. X-ray diffraction reveals that the major part of the modifier is

* The research was supported by the grant of the RF President MK-8575.2016.8.

represented by amorphous phase. Along with the increase of the precipitant's amount the crystalline phase $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot xH_2O$ formation takes place. Such a crystalline phase is not appropriate as a component of the biocidal modifier. Another two methods — DTA and IR spectroscopy — reveal that the amorphous phase consists essentially of zinc hydrosilicates.

Key words: biosafety, biocide, zinc hydrosilicates, chemical composition, modifier

References

1. Stepanova Zh.V. Mikozy gladkoy kozhi [Mycoses of smooth skin]. *Lechashchiy vrach* [Medical Journal]. 2002, no. 12. Available at: http://www.lvrach.ru/2002/12/4529851/. Date of access: 29.04.2012. (In Russian)

2. Vorzheva I.I., Chernyak B.A. Allergiya k dermatofitnym gribam [Allergy to Tinea Fungi]. *Allergologiya* [Allergology]. 2004, no. 4, pp. 42–47. (In Russian)

3. Titova N.D., Novikov D.K. Tipy allergicheskikh reaktsiy k plesnevym gribam pri bronkhial'noy astme u detey [Types of Allergic Reactions of Children to Molds in Case of Bronchial Asthma]. *Astma* [Asthma]. 2009, vol. 10, no. 1, pp. 15–18. (In Russian)

4. Lesovoy V.S., Lipnitskiy A.V., Ochkurova O.M. Mikozy pishchevaritel'nogo trakta (obzor) [Digestive Tract Mycoses]. *Problemy meditsinskoy mikologii* [Problems in Medical Mycology]. 2004, vol. 6, no. 2, pp. 19–23. (In Russian)

5. Burkutbaeva T.N., Tastanbekova L.K. Chastota vydeleniya i sootnoshenie Aspergillus species pri mikozakh LOR-organov [Allocation Frequency and the Relation of Aspergillus Spetsies in Case of Otolaryngology Mycoses]. *Problemy meditsinskoy mikologii* [Problems in Medical Mycology]. 2004, vol. 6, no. 3, pp. 14–17. (In Russian)

6. Wang H., Xu X., Wang Y., Huang H., Li Y. Toxicity Evaluation of Single and Mixed Antifouling Biocides Using the Strongylocentrotus Intermedius Sea Urchin Embryo Test. Environmental Toxicology and Chemistry. 2011, vol. 30, no. 3, pp. 692–703. DOI: http://dx.doi.org/10.1002/etc.440.

7. Jesus F.T., Oliveira R., Silva A., Catarino A.L., Soares A.M.V.M., Nogueira A.J.A., Domingues I. Lethal and Sub Lethal Effects of the Biocide Chlorhexidine on Aquatic Organisms. Ecotoxicology. 2013, vol. 22, no. 9, pp. 1348–1358. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s10646-013-1121-6.

8. Hingston J.A., Bacon A., Moore J., Collins C.D., Murphy R.J., Lester J.N. Influence of Leaching Protocol Regimes on Losses of Wood Preservative Biocides. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 2002, vol. 68, no. 1, pp. 118–125.

9. Fernandez-Alba A.R., Hernando M.D., Piedra L., Chisti Y. Toxicity Evaluation of Single and Mixed Antifouling Biocides Measured with Acute Toxicity Bioassays. Analytica Chimica Acta. 2002, vol. 456, no. 2, pp. 303–312. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00037-5

10. Appel K.E. The Carcinogenicity of the Biocide Ortho-Phenylphenol. Archives of Toxicology. 2000, vol. 74, no. 2, pp. 61–71.

11. Voulvoulis N., Scrimshaw M.D., Lester J.N. Comparative Environmental Assessment of Biocides Used in Antifouling Paints. Chemosphere. 2002, vol. 47, no. 7, pp. 789–795. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00336-8.

12. Gubernskiy Yu.D., Belyaeva N.N., Kalinina N.V., Mel'nikova A.I., Chuprina O.V. K voprosu rasprostraneniya i gigienicheskogo normirovaniya gribkovogo zagryazneniya vozdushnoy sredy zhilykh i obshchestvennykh zdaniy [On the Issue of Dissemination and Hygienic Regulation of Fungal Air Pollution in Residential and Public Buildings]. *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and Sanitation]. 2013, no. 5, pp. 98–104. (In Russian)

13. Erofeev V.T., Myshkin A.V., Smirnov V.F. Stoykost' polimernykh kompozitov na osnove poliefirakrilatnoy smoly v model'nykh sredakh mitselial'nykh gribov i bakteriy [Resistance of Polymer Composites Based on Polietheracrylate Resin in Model Media of Filamentous Fungi And Bacteria]. *Regional'naya arkhitektura i stroitel'stvo* [Regional Architecture and Engineering]. 2015, no. 1, pp. 43–48. (In Russian)

14. Zotkin I.I., Kuznetsova N V., Kabanova L.V., Blagonravova A.S. *Patent 2564867 RF, MPK A01N 55/02, A01N 37/00, C08F 220/06. Sol' tsinka ili medi (II) i ee primenenie v kachestve biotsida* [Russian Patent 2564867 RF, MPK A01N 55/02, A01N 37/00, C08F 220/06. The Salt of Zinc or Copper (II) and Its Use as a Biocide]. Patent holder I.I. Zotkin, N.V. Kuznetsova. No. 2014134076/13 ; appl. 19.08.2014 ; publ. 10.10.2015. Bulletin no. 28. (In Russian)

15. Stroganov V.F., Sagadeev E.V. *Vvedenie v biopovrezhdenie stroitel'nykh materialov* [Introduction into Biodamage of Building Materials]. Kazan, KGASU Publ., 2014, 200 p. (In Russian)

16. Tompson N.E., Grinkhol M., Klark F. *Patent 2436561 RF, MPK A61K 8/18, A61K 8/27, A61Q 5/00, A61L 2/18. Izotiazolinonovye biotsidy, uluchshennye ionami tsinka* [Patent 2436561 RF MPK A61K 8/18, A61K 8/27, A61Q 5/00, A61L 2/18. Isothiazolinone Biocides Improved by ZInc Ions]. Patent Holder Arch Kemikalz, Ink. No. 2008145035/15 ; appl. 20.05.2010 ; publ. 20.12.2011. Bulletin no. 35.

17. Sidorov V.I., Malyavskiy N.I., Pokid'ko B.V. Poluchenie nizkoosnovnykh silikatov nekotorykh perekhodnykh metallov metodom osazhdeniya [Obtaining Low-Basic Silicates of Some Transition Metals Using Sedimentation Method]. *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2007, no. 1, pp. 163–166. (In Russian)

18. Malyavskiy N.I., Dushkin O.V., Velikanova N.V. Novye sposoby modifitsirovaniya tsinkom shchelochno-silikatnykh penomaterialov [New Ways of Modifying Alkaline-Silicate Foam Materials Using Zinc]. *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2007, no. 1, pp. 167–169. (In Russian)

19. Ivashchenko Yu.G., Pavlova I.L., Kochergina M.P. Strukturoobrazovanie silikatnatrievogo svyazuyushchego, modifitsirovannogo vodnym rastvorom atsetata tsinka [Structurization of Sodium Silicate Binder Modified by Zinc Acetate Solution]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Seriya: Stroitel'stvo i arkhitektura* [Proceeding of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Construction and Architecture]. 2016, no. 43 (62), pp. 66–76. (In Russian)

20. Grishina A.N., Korolev E.V. *Zhidkostekol'nye stroitel'nye materialy spetsial'nogo naznacheniya* [Building Materials for Special Purposes on the Basis of Water Glass]. Moscow, MGSU Publ., 2015, 222 p. (Biblioteka nauchnykh razrabotok i proektov NIU MGSU [Library of Scientific Research Results and Projects of MGSU]) (In Russian)

21. Yarusova S.B. *Sintez silikatov kal'tsiya v mnogokomponentnykh sistemakh i ikh fiziko-khimicheskie svoystva : dissertatsiya … kandidata khimicheskikh nauk* [The Synthesis of Calcium Silicates in Multicomponent Systems and Their Physical and Chemical Properties : Dissertation of the Candidate of Chemical Sciences]. Vladivostok, 2010, 129 p. (In Russian)

22. Loganina V.I., Pyshkina I.S. Strukturoobrazovanie izvestkovykh kompozitov v prisutstvii sintezirovannykh dobavok na osnove gidrosilikatov kal'tsiya [Structurization of Lime Composites Comprising Synthesized Additives Based on Calcium Hydrosilicates]. *Akademicheskiy vestnik UralNIIproekt RAASN* [Academic Proceeding of Ural Research Institute Project of RAASN]. 2015, no. 1, pp. 81–83. (In Russian)

23. Loganina V.I., Makarova L.V., Sergeeva K.A. Primenenie dobavki na osnove gidrosilikatov kal'tsiya v sukhikh stroitel'nykh smesyakh [Application of Additive Based on the Calcium Hydrosilicates in Dry Mixes]. *Sukhie stroitel'nye smesi* [Dry Mixes]. 2012, no. 1, pp. 16–17. (In Russian)

About the authors: **Grishina Anna Nikolaevna** — Candidate of Technical Sciences, senior research worker, Research and Educational Center "Nanomaterials and Nanotechnologies", **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; grishinaAN@mgsu.ru;

Korolev Evgeniy Valer'evich — Doctor of Technical Sciences, Professor, advisor of RAACS, Director, Research and Educational Center "Nanomaterials and Nanotechnologies", Prorector, **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; KorolevEV@mgsu.ru.

For citation: Grishina A.N., Korolev E.V. Khimicheskiy sostav biotsidnogo modifikatora na silikatnoy osnove [Chemical Composition of Silica-Based Biocidal Modifier]. *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2016, no. 11, pp. 59–67. (In Russian) DOI: 10.22227/1997-0935.2016.11.59-67