Химия растительного сырья. 2026. №2. С. 5–34.
Khimiya rastitel'nogo syr'ya, 2026, no. 2, pp. 5–34.
DOI: 10.14258/jcprm.20260216864

Обзоры

УДК 547.458.61:661.123: 664.2: 661.882.22-14:678

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И КРАХМАЛА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ ДИОКСИДОМ ТИТАНА, КАК АЛЬТЕРНАТИВА СИНТЕТИЧЕСКИМ УПАКОВОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ

© ***Е.В. Саломатина*, Л.А. Смирнова, С.Д. Зайцев***

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23/5, Нижний Новгород, 603022, Россия, salomatina_ev@mail.ru

Мировой объем выпускаемых полимеров составляет около 438 млн тонн в год, из них около 40% – упаковочные материалы. Львиная доля в нем приходится на небиодеградируемые полимерные материалы из нефтехимического сырья. Многие изделия из полимеров являются одноразовыми, не подвергаются переработке и оказываются на свалках в течение месяца после изготовления. Ситуацию усугубила пандемия Covid-19. Ненадлежащие сбор, хранение и утилизация одноразовых полимерных изделий является основной причиной загрязнения окружающей среды. Непереработанный пластик скапливается в водных пространствах Мирового океана, на суше и под воздействием факторов окружающей среды разрушаются до микро- и нанопластика. Эти частицы попадают в воду, воздух, растения и по пищевой цепочке – в организм человека, оказывая токсическое влияние на различные системы жизнеобеспечения. Применение для упаковки условно биоразлагаемых полимеров полиалканоатов в силу больших сроков их биодеградации не позволяет избежать проблем с образованием нанопластика. В обзоре рассмотрены основные результаты в области получения и свойств биоутилизируемых упаковочных материалов и защитных пленок для пищевых продуктов на основе полимеров природного происхождения – хитозана и крахмала. Основная проблема пленок полисахаридов – хрупкость. В связи с этим в обзоре сделан акцент на особенности и достижения их модификации частицами TiO_2. Включение в полисахариды небольших количеств TiO_2 обеспечивает высокие физико-механические характеристики пленок, светозащитные свойства, антибактериальную активность и является безопасным для продуктов.

Ключевые слова: упаковочные материалы, биодеградация, композиции, хитозан, крахмал, наночастицы диоксида титана, свойства.

Для цитирования: Саломатина Е.В., Смирнова Л.А., Зайцев С.Д. Композиции на основе хитозана и крахмала, модифицированные наноструктурированным диоксидом титана, как альтернатива синтетическим упаковочным материалам // Химия растительного сырья. 2026. №2. С. 5–34. https://doi.org/10.14258/jcprm.20260216864.

Введение

Современный мир немыслим без полимеров, объем мирового производства которых к 2024 году достиг 438 млн тонн в год [1, 2]. Наибольшая часть в мировом объеме производства пластиков приходится на одноразовые изделия и упаковку – около 40% [3]. Основными крупнотоннажными полимерами, используемыми этих целей, являются полиэтилентерефталат (ПЭТ, 10%), полипропилен (ПП, 22%), полиэтилен (ПЭ, 56%) благодаря комплексу их свойств – прочности, прозрачности, высоким барьерным свойствам [4]. Несмотря на отличные характеристики и долговечность полимеров из нефтяного сырья срок полезного применения упаковочных материалов из них, как правило, очень короткий – менее полугода. Это влечет за собой серьезную экологическую проблему, так как около 95% полимерной упаковки не перерабатывается, а отправляется на свалку после одноразового использования [5–7]. Ситуацию усугубила пандемия Covid-19 в связи с производством и использованием одноразовых пластиковых средств индивидуальной защиты [8].

Неутилизированные отходы от пластиков под действием воды, температуры, УФ-света и механических истираний подвергаются деструкции с образованием частиц нано- и микропластика (НП и МП) [9]. Согласно современным представлениям, микропластик – это полимерные частицы различной формы или

* Автор, с которым следует вести переписку.

морфотипа размером менее 5 мм, образующиеся в окружающей среде в результате фрагментации более крупных кусков, таких как пленки, шарики, гранулы или волокна [9]. Нанопластик представляет собой частицы полимерного происхождения размером менее 100 нм. В состав микро- и нанопластика входят отходы большинства крупнотоннажных полимеров – ПЭ, ПП, ПЭТ, полиакриламида, полиэфиров, полиуретанов, поливинилхлорида, полиэтиленвинилацетата, полиэфирсульфона и полистирола [10].

Последние исследования показали значительную концентрацию МП и НП в сырой (1473–3605 частиц/л) и очищенной воде (338–628 частиц/л) на очистных сооружениях питьевой воды [11–13]. Наличие микропластика (193 частиц/л) также обнаружило в питьевой бутилированной воде в 80 % случаев [14, 15]. Подробный анализ негативного воздействия МП на планету изложен в обзорах [16, 17].

Частицы МП и НП в силу высокой удельной поверхности действуют подобно «магниту», адсорбируя на поверхности из окружающей среды токсичные химические вещества, особенно стойкие органические загрязнители и ионы тяжелых металлов, перенося их внутри и между различными средами обитания [18]. Эти частицы вместе с токсичными загрязнениями могут потребляться различными живыми существами и по пищевой цепи попадать в организм человека, негативно влияя на здоровье. Современные исследования подтверждают нахождение частиц МП в крови человека. Выявлено, что НП способен проникать сквозь клеточную мембрану и нарушать обменные процессы в организме, накапливаться в тканях, вызывая метаболические нарушения и местное воспаление [19, 20]. Выявлено присутствие МП и НП в плаценте человека [21, 22].

Одним из самых перспективных и осуществимых решений экологической проблемы, связанной с ненадлежащей утилизацией полимерных отходов, является разработка и производство биопластиков. Биопластики или биоразлагаемые полимеры – это природные или синтетические полимеры, которые разлагаются в окружающей среде под действием микроорганизмов (бактерий и микромицетов) и физических факторов (УФ-излучения, температуры, кислорода) на углекислый газ и воду, а также метан, биомассу и неорганические соединения [23]. Вследствие эффективного использования таких полимеров микроорганизмами в качестве источника питательных веществ они превращаются не в частицы МП и НП, а в простые нетоксичные соединения, снижая тем самым экологическую нагрузку. К ним относят полимолочную кислоту (полилактид), поли-3-гидроксибутират, полигидроксиалканоаты, полигидроксивалерат, полигидроксигексаноат, полибутилен адипинат/терефталат и полиамид [24]. В настоящее время объем мирового производства биопластиков составляет ~1% от общего количества выпускаемых полимеров, и ожидается, что к 2028 году их выработка составит 3.95 млн тонн. Наибольшую долю в коммерческой индустрии занимают полилактид и полигидроксиалканоаты, которые используются, главным образом, для упаковки пищевых продуктов или изготовления одноразовой посуды. Однако в последних исследованиях показано, что деградация биоразлагаемых полимеров синтетического происхождения достижима только в строго контролируемых условиях (т.е. повышенная температура и давление), которых нет в естественной среде обитания, особенно в водной [8, 25]. Авторами [26] проведено сравнение деградации полиэтилена, который является наиболее часто встречающимся мусором в прибрежных зонах во всем мире, полимолочной кислоты и полигидроксиалканоатов, традиционно считающихся биоразлагаемыми. Показано, что последние ведут себя так же, как и полиэтилен, с образованием частиц микропластика. В итоге «от чего уходили, к тому и вернулись».

В свете вышесказанного неудивительно, что разработка биоразлагаемых материалов для упаковки до сих пор остается актуальной задачей. Основной тренд в развитии этой области связан с использованием природных биополимеров, в первую очередь, полисахаридов – целлюлозы, крахмала (КР) и хитозана (ХТЗ) в силу их биоразлагаемости, биосовместимости и наличия непрерывно возобновляемых разнообразных сырьевых источников. Низкие физико-механические свойства полисахаридов диктуют необходимость их модификации. Заслуживающими внимания являются результаты по существенному изменению комплекса свойств полисахаридов при модификации их незначительными количествами диоксида титана – биосовместимого неорганического наполнителя. Количество публикаций в этой области непрерывно растет (рис. 1).

Хитозан: источники, свойства, проблемы и решения

Хитозан представляет собой линейный полисахарид, содержащий звенья D-глюкозамина (деацетилированное звено) и N-ацетил-D-глюкозамина (ацетилированное звено), связанные через β-(1→4)-гликозидные связи. Он является вторым по распространенности природным биополимером после целлюлозы и получается при деацетилировании хитина. Сырьевые источники хитозана разнообразны, поскольку хитин присутствует в клеточных стенках грибов, кораллов, водорослей, входит в состав экзоскелетов ракообразных (креветок, крабов и омаров), насекомых [27] и в рыбью чешую [28].

Доминирующую позицию в промышленном производстве этого полисахарида занимает панцирь креветок с долей 54.9% [29]. По разным оценкам и прогнозам, мировое производство хитина и хитозана в 2027 году может достигнуть 281.7 тыс. т при среднем приросте 14.8% в год [30]. Среди стран-производителей хитозана лидируют Германия, Япония, США, Китай и Индия. Future Market Insights, Inc. (https://www.futuremarketinsights.com/) выпустила несколько аналитических отчетов по перспективам рынка хитина, хитозана и их производных до 2033 года. В 2023 году мировой рынок хитозана достиг1343.2 млн долларов США, а в период с 2023 по 2033 год ожидается, что его темпы роста составят 14.3%. Спрос на хитозан к 2033 году, вероятно, превысит 5112.14 млн долл. Тем не менее до сих пор в России и мире лишь единичные предприятия занимаются переработкой отходов от краба с выпуском дополнительного ассортимента продукции в виде: хитозана, БАДов и других продуктов. В нашей стране практически все производители используют хитиновую и хитозановую продукцию, закупаемые в других странах, в первую очередь, в Китае, Индии и Германии.

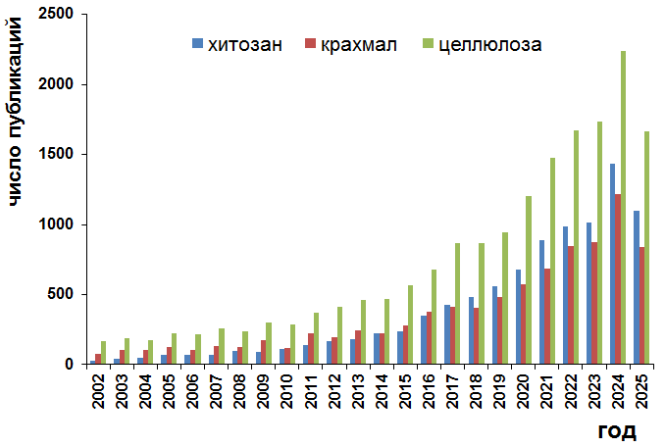

Рис. 1. Число публикаций по использованию полисахаридов для создания упаковочных материалов по данным Scopus. Ключевая фраза для поиска «chitosan as packing films», «starch as packing films», «cellulose as packing films»

Практически неограниченный и быстро возобновляемый альтернативный источник хитина – насекомые, содержание хитина в которых составляет до 40% их экзоскелета [27]. Существуют разработки по получению хитозана из личинок мух Чёрная львинка (лат. *Hermetia illucens*, французская компания SFly (http://sflyproteins.com/)), подмора пчел, куколок тутового шелкопряда [31]. В качестве потенциального источника хитина и хитозана рассматривают биосинтез хитина микроорганизмами, например, грибами [32].

Хитозан в силу поликатионной природы из-за наличия в его структуре аминогрупп становится положительно заряженным в кислых средах, что делает его растворимым в разбавленных водных растворах кислот [33]. Кроме того, авторы [34] связывают растворимость хитозана не только с амино-, но и с гидроксильными группами в его основной цепи. Этот полисахарид считается биологическим функциональным соединением с множеством полезных свойств. ХТЗ является нетоксичным, биосовместимым и биоразлагаемым полимером, он способен к образованию пленок для пищевых и фармацевтических применений, проявляет антимикробные и противогрибковые свойства, может образовывать хелатные комплексы с неорганическими веществами [35]. Часто ХТЗ применяют в качестве носителя лекарственных средств и в составе ранозаживляющих материалов [36], поскольку его макромолекулы способны раздвигать щелевые межклеточные контакты и проникать в русло крови. Его адсорбционная способность может найти применение в процессах очистки сточных вод от органических загрязнителей и ионов тяжелых металлов [37]. Свойства хитозана сильно зависят от степени деацетилррования [38].

Показано, что пленки ХТЗ могут снижать парциальное давление кислорода в упаковке, задерживать ферментативное потемнение фруктов, контролировать «дыхание» продуктов и предотвращать их обезвоживание [39]. Примеры продуктов, срок годности которых можно продлить с использованием чистых хитозановых пленок, включают томаты, морковь, личи, бананы, папайю, гранат, рыбу и т.д. [40].

Следует остановиться на бактерицидных свойствах хитозана, сведения о которые достаточно противоречивы. Это может быть связано с различиями в характеристиках полисахарида, и прежде всего, степени деацетилирования (СД), молекулярной массы (ММ) и pH среды, анализируемых в работах различных авторов.

Исчерпывающий ответ на этот актуальный вопрос с точки зрения использования хитозана в упаковке и защите продуктов дан в работе [41]. Многоплановые исследования по влиянию молекулярной массы ХТЗ при одинаковой степени деацетилирования и, напротив, при близких значениях молекулярных масс, но различной степени деацетилирования показало, что полисахарид проявляет сильный бактерицидный эффект

при степени ацилирования (СА) 2% ≤ СА ≤ 24% (соответственно, СД 98–76%, наибольший эффект для СД 98–88%). Причем более сильное воздействие ХТЗ оказывает на грамотрицательные, чем для грамположительные бактерии. Антибактериальные свойства ХТЗ проявляются уже при его незначительных концентрациях – от 0.001 до 0.1%. При выявлении влияния ММ хитозана со степенью деацетилирования в указанном выше диапазоне обнаружена противоположная тенденция: в случае грамположительных бактерий наибольший бактерицидный эффект демонстрируют образцы с высокой ММ, а для грамотрицательных – хитозан с меньшей ММ. Совокупность полученных результатов авторы объясняют различными механизмами действия ХТЗ для различных бактерий. Точный механизм антибактериального действия ХТЗ и его производных еще предстоит полностью понять, хотя к настоящему времени предложено несколько теорий:

1. Взаимодействие между отрицательно заряженной стенкой бактериальной клетки и положительно заряженными функциональными группами макромолекул ХТЗ приводит к изменению проницаемости мембраны клетки, что вызывает утечку внутриклеточных компонентов и гибель микроорганизма.

2. Макромолекулы ХТЗ вследствие наличия различных функциональных групп в составе могут избирательно связываться с различными микроэлементами и, таким образом, подавлять рост бактерий.

3. ХТЗ может действовать как агент, связывающий воду, и ингибировать различные ферменты, блокируя их активные центры.

4. Низкомолекулярный ХТЗ может препятствовать синтезу мРНК и белков, проникая в цитоплазму микроорганизмов и связываясь с ДНК.

5. ХТЗ может образовывать непроницаемый полимерный слой на поверхности стенки микроорганизма, предотвращая тем самым попадание питательных веществ в микроорганизм.

6. ХТЗ в клетке может адсорбировать вещества, содержащие электроотрицательные группы, тем самым нарушая физиологическую деятельность микроорганизма и вызывая его гибель.

Авторами была исследована также противогрибковая активность ХТЗ на трех видах грибов – *A. niger*, который является распространенным загрязнителем пищевых продуктов и вызывает заболевания, называемые черной плесенью, на некоторых фруктах и овощах (виноград, лук, арахис), *F. oxysporum* – патогена для многих сельскохозяйственных растений и *A. solani* – патогена, вызывающего заболевания томатов и картофеля. В случае действия хитозана на *A. niger* не было выявлено влияния ни степени деацетилирования, ни молекулярной массы полисахарида на противогрибковую активность; для второго гриба – она зависела только от молекулярной массы, но не от степени деацетилирования. Фунгицидный эффект ХТЗ по отношению к *A. solani* установлен при высокой СД полисахарида независимо от его ММ, как и для бактерий.

Крахмал: источники, свойства проблемы и решения

Крахмал – это природный биополимер, состоящий из звеньев α-D-глюкозы, которые с химической точки зрения можно разделить на два типа: амилозу с линейной цепью 1,4-α-D-глюкана с ответвлениями α-1,6 гликозидной связи и амилопектин, который имеет разветвленную структуру. Химический состав крахмалов обычно представлен соотношением амилоза : амилопектин. В тканях растений он содержится в виде гранул, которые в зависимости от источника различаются по форме, размеру и строению. Гранулы нативного крахмала имеют полукристаллическую микроструктуру, в которой кристаллические и аморфные зоны крахмала расположены в виде чередующихся концентрических колец. Кристалличность гранул обычно обусловлена формой двойной спирали амилопектина, тогда как аморфные домены состоят из амилозы, вкрапленной в разветвленный амилопектин [42]. Существует преимущественно три типа кристаллических структур, связанных с полиморфизмом крахмала:

– тип А, обнаруженный в злаках, представляет собой ортогональную элементарную ячейку со слегка искаженной гексагональной формой и содержит 8 молекул воды;

– тип Б, наиболее распространенный в клубнях, кристаллизуется в гексагональной элементарной ячейке с более открытой гексагональной упаковкой и содержит 36 молекул воды на элементарную ячейку;

– тип С, который имеет полиморфную структуру, которая является промежуточной между формами А и В и может быть найден в овощах.

В условиях воздействия на крахмал воды и тепла происходит его желатинизация [43]. До клейстеризации температура разложения чистого крахмала ниже температуры его плавления. Следовательно, обычное оборудование для переработки пластмасс, в частности экструдеры, не может использоваться для термической переработки нежелатинизированных материалов на основе крахмала. Кроме того, существуют

ограничения на формирование пленок из крахмала вследствие их высокой проницаемости для водяного пара и плохих механических свойств, что требует модификации этого полисахарида для превращения его в возможный источник пластмассовых материалов [44].

Мировое производство сырьевых источников, содержащих крахмал – растений и растительных отходов – огромно и разнообразно и составляет около 2000 млн тонн [45]. Наиболее востребованными культурами, в которых содержание крахмала максимально, являются – зерновка глицерии (75%), семена кукурузы (71%), клубни батата (72%) и картофеля (82%), зерна ячменя (75%), риса (89%), ржи (72%), пшеницы (74%), а также сорго (74%) и маниоки (тапиоки) (77%). Еще одним дешевым, но малоизвестным источником крахмала является пальма *Metroxylon sagu (саговый крахмал)*, произрастающая в Юго-Восточной Азии [46]. В зависимости от природы растения в крахмале содержится разное количество амилозы (от 20 до 30%) и амилопектина (от 70 до 80%). Наблюдающийся в последние два десятилетия стремительный рост как научных исследований, так и промышленных разработок по получению из крахмала продукции разнообразного назначения связан с его дешевизной, биосовместимостью, нетоксичностью, простой и энергонезатратной технологией получения, простотой химической модификации с целью улучшения или придания полисахариду определенных свойств [47].

В настоящее время крахмал рассматривается как перспективная биоразлагаемая альтернатива пластику из нефтяного сырья [48]. Первопроходцем в этой сфере с 1989 года является компания Novamont. Недавно за создание растительного пластика Mater-Bi она была удостоена европейской премии «Изобретатель года». Этот пластик создан из комплекса крахмала (полученного из кукурузы, выращенной в Италии) и биоразлагаемых полимерных агентов, которые формируют разнообразные молекулярные сверхструктуры с широкой сферой применения. Продукт прошел строгие испытания и сертифицирован как экологичный биоразлагаемый материал. Биопластик из кукурузы производят компании Metabolix, NatureWorks, CRC и Novamont. Rodenburg Biopolymers получает биопластик из картофеля. Индонезийская компания Avani Eco с 2014 года создает пакеты из корня маниоки, которые разлагаются в воде за несколько минут, а также пищевые контейнеры из кукурузного крахмала. Avani Eco – ведущий поставщик биоразлагаемой упаковки в Юго-Восточной Азии. Компания JJG Biodegradable Product производит и продает биоразлагаемые материалы на основе крахмала (получаемого из таких растений, как кукуруза, картофель, маниока, батат), которые могут использоваться в аграрной, пищевой и других отраслях промышленности.

При всех положительных характеристиках биоразлагаемых полисахаридов пленки на их основе являются гидрофильными, неустойчивы к водяному пару и имеют неудовлетворительные физико-механические, теплофизические свойства, которых часто недостаточно для использования в упаковке и хранении пищевых продуктов. Для решения этой проблемы проводится модификация природных биополимеров путем сшивания, привитой или блок-сополимеризации [49] с синтетическими полимерами. Однако в этом случае всегда следует помнить о потере биополимерами истинной биодеградации.

Перспективным является совмещение полисахаридов с материалами, которые также являются биосовместимыми и нетоксичными и не приводят к загрязнению окружающей среды. Растет интерес к разработке пленочных материалов, содержащих функциональные неорганические наполнители в наноструктурированной форме. Наноматериалы являются стремительно развивающейся отраслью в различных сферах науки и производства в связи с удивительными и необычными свойствами, которые привносят наночастицы в традиционные материалы: физико-химические, прочностные, теплофизические, антибактериальные и т.д.

Авторы [50] приводят аналитический обзор определения наноматериалов, из которого следует, что отсутствует единообразие в нормативных документах, предложенных государственными комиссиями различных стран. Большинство авторов придерживаются определения Европейской комиссии [EC2011в] и [EC2012]. «Инженерный наноматериал означает любой произведенный материал, который имеет один или несколько размеров порядка 100 нм или менее или который состоит из дискретных функциональных частей либо внутри, либо на поверхности, многие из которых имеют один или несколько размеров порядка 100 нм или менее, включая структуры, агломераты или агрегаты, которые могут иметь размер порядка 100 нм, но сохранять свойства, характерные для наномасштаба». Или [EC2012] – наноматериал означает природные или искусственное активное вещества или неактивное вещество, содержащее частицы в несвязанном состоянии в виде агрегата или в виде агломерата, находится в диапазоне размеров от 1 до 100 нм. Наночастицы (НЧ) – это частицы с размером от 1 до 100 нм [51]. Следует отметить, что размер до 100 нм был общим элементом во всех различных определениях. Вместе с тем, как отмечают авторы [50], необходимо учитывать

концентрацию и распределение частиц по размерам, принимая, что массовая доля частиц размером до 100 нм должна составлять не менее 10%. Бионанокомпозиты – это новая группа наноструктурированных гибридных материалов, находящихся на границе между нанотехнологиями, материаловедением и наукой о жизни [52]. Нанонаполнители обладают отличными межфазными взаимодействиями с макромолекулами полимера благодаря большой удельной поверхности и высокой поверхностной энергии, что значительно улучшает свойства полимера [53]. При этом свойства конечного композита во многом зависят от размера, морфологии, кристалличности, состава и формы частиц [54]. В настоящее время разрабатываются бионанокомпозиты с улучшенными термическими, механическими и другими функциональными свойствами.

Сообщается [33, 55], что ХТЗ и КР совместимы с некоторыми неорганическими соединениями благодаря наличию в их структуре свободных амино- и гидроксильных функциональных групп, которые могут вступать в электростатическое взаимодействие, образовывать водородные связи с функциональными группами этих соединений, улучшая механические и биологические показатели.

Особый интерес в этом отношении представляет диоксид титана в наноструктурированной форме, что подтверждается лавинообразным увеличением за последние 20 лет научных публикаций по использованию TiO_2 как модификатора полисахаридов (рис. 2). Показано, что включение наноструктурированного диоксида титана в матрицу таких полисахаридов, как карбоксиметилцеллюлоза, крахмал, альгинат натрия, агар, смесевые композиции каппа-каррагинана, ксантановой камеди и геллановой камеди положительно влияет на физико-механические, теплофизические свойства материалов, придает им антимикробную и фотокаталитическую активность, что определяет высокий потенциал промышленного применения этой стратегии [56].

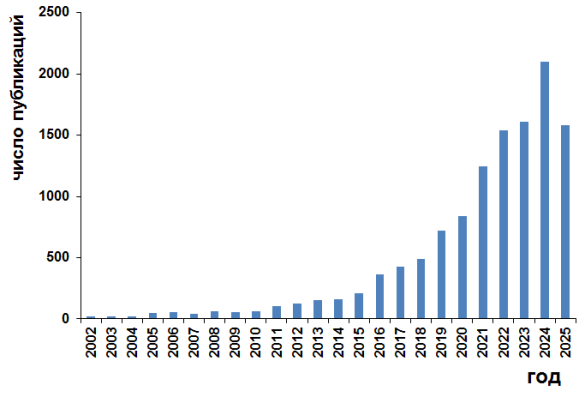

Рис. 2. Изменение количества публикаций по созданию композиционных материалов на основе хитозана, модифицированного диоксидом титана. Ключевые слова поиска «chitosan modified by titanium dioxide»

Структура и свойства диоксида титана

TiO_2 в настоящее время нашел широкое применение во многих отраслях промышленности благодаря своим физико-химическим, структурным и электронным свойствам, стабильности, низкой стоимости, нетоксичности и биосовместимости [57]. Он используется в качестве белого пигмента в 95% белых и цветных лакокрасочных изделиях вследствие непрозрачности этого оксида и высокого значения показателя преломления. Высокая эффективность блокирования диоксидом титана УФ-излучения делает его практически вездесущим ингредиентом солнцезащитной косметики. В качестве защитного барьера от ультрафиолетового излучения TiO_2 также присутствует в пластмассах и покрытиях, особенно для наружного применения, где старение изделий под действием света должно быть сведено к минимуму. TiO_2 одобрен для использования в качестве пищевой добавки во многих странах. С 2002 г. Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США официально одобрило использование диоксида титана, оговорив, что его количество не должно превышать 1% от общей массы продукта. В Европейском союзе TiO_2 также является одобренной пищевой добавкой (E171) без указания ее максимального количества. TiO_2 разрешен к использованию в качестве пищевого красителя дозой до 10 г/кг в Китае [58]. Следует отметить, что в настоящее время проводятся многочисленные исследования по влиянию пищевого и непищевого диоксида титана на окружающую среду и живые организмы [59]. Было выявлено, что диоксид титана не оказывает существенного влияния на жизнеспособность экологически значимых бактерий *Shewanella oneidensis* [60].

Промышленно важные применения TiO_2 оправдывают его экономический успех. По данным U. S. Geological Survey, совокупные мировые мощности по производству диоксида титана составляют 9.4 млн

тонн, объем мирового потребления – 4 млн тонн [58]. Планетарными лидерами по производству этого оксида являются: Китай (5 млн тонн, 53%), США (1.37 млн тонн, 15%) и Германия (472 тыс. тонн, 5%). В России производство данного продукта находится на достаточно скромном уровне – 109 тыс. тонн [61].

TiO_2 в природе имеет три основных полиморфных модификации, а именно: анатаз, рутил и брукит [62]. Состав полиморфов TiO_2 одинаков, однако каждая фаза оксида характеризуется различным расположением атомов. Анатаз имеет объемноцентрированную правильную тетрагональную структуру с параметрами решетки a = 3.7845, c = 9.5143 Å (пространственная группа I41/amd), ромбический брукит имеет параметры решетки a = 9.1819, b = 5.4558, c=5.1429 Å, а тетрагональный рутил a = 4.5937, c = 2.9587Å (пространственная группа P42/mnm) [62]. Метастабильные брукит и анатаз могут быть необратимо превращены в рутил при прокаливании выше 600–650 °C и 750 °C соответственно [62].

Диоксид титана является полупроводниковым оксидом, и каждая его кристаллическая модификация характеризуется своим значением ширины запрещенной зоны (E_g): рутил – 3.0 эВ; анатаз – 3.2 эВ; брукит – 3.3 эВ [61]. Достаточно высокие значения ширины запрещенной зоны являются причиной того, что TiO_2 поглощает излучение только в ультрафиолетовой области спектра – менее 380 нм [63]. Наиболее фотоактивным полиморфом диоксида титана является анатаз благодаря высокой поверхностной поглощающей способности и высокой подвижности носителей заряда. Показано, что анатазная полиморфная модификация имеет донорный тип решетки, что обеспечивается кислородными вакансиями, которые присутствуют в этом типе TiO_2 при нормальных условиях (поэтому иногда в литературе встречается обозначение TiO_{2-x}).

При УФ-облучении TiO_2 анатазной полиморфной модификации происходит одноэлектроный переход $Ti^{4+} + e^- \rightleftarrows Ti^{3+}$, сопровождающийся обратимым негомолитическим разрывом связи Ti-O. В результате этого процесса электрон из валентной зоны оксида, представляющей собой *2p*-орбитали атомов O, попадает в зону проводимости, которой являются *3d*-орбитали атомов Ti, с образованием дефектов кристаллической решетки – электрон-«дырочных» пар (кислородных вакансий) [64]. Схематическое изображение процессов, происходящих в диоксиде титана при воздействии на него УФ-света, показано на рисунке 3.

Электроны, находясь в зоне проводимости, восстанавливают адсорбированный кислород воздуха с образованием супероксидных анион-радикалов ($O_2^{\bullet-}$). «Дырки» (h^+) в валентной зоне реагируют с адсорбированными молекулами воды, образуя гидроксильные радикалы (•OH) [64].

Отмечается, что анатаз имеет высокую плотность локализованного состояния и, следовательно, поверхностно-адсорбированных гидроксильных радикалов, и самую медленную рекомбинацию носителей заряда – электронов и «дырок» по сравнению с рутилом и брукитом [65].

Гидроксильные радикалы и супероксид-анион радикалы, а также гидропероксидные радикалы, которые были зарегистрированы у поверхности диоксида титана [64], являются активными формами кислорода (АФК) и обладают сильной окислительной способностью. При этом отмечается, что относительная влажность и содержание кислорода в окружающей среде являются двумя важными факторами для генерации на поверхности диоксида титана АФК. Установлено, что благодаря образованию на поверхности TiO_2 активных форм кислорода, высокореактивных по отношению к молекулам загрязнителей, хемосорбированным на поверхности [63–65], этот оксид нашел широкое применение в качесве неорганического экологически чистого фотокатализатора для разложения органических загрязнителей воды и воздуха – азо-красителей, фенолов, полициклических соединений, даже когда канцерогенные вещества присутствуют в небольших концентрациях, и традиционные методы очистки неприменимы [65]. Он используется в составе средств стерилизации хирургических инструментов, при разработке покрытий солнечных батарей, для создания самоочищающихся электродов [66]. Была открыта функция фотоиндуцированной обратимой гидрофилизации поверхности TiO_2, благодаря которой его используют в составе самоочищающихся покрытий [67].

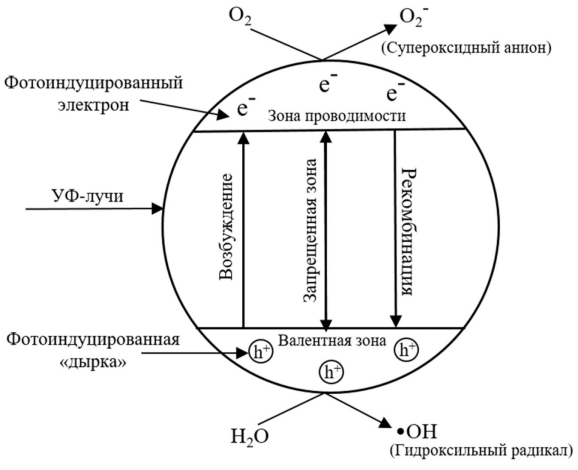

Рис. 3. Схема фотокаталитической активности TiO_2 при световом воздействии [64]

Значительное усиление фотоиндуцированных свойств диоксида титана происходит при переходе от его микро- и объемных материалов к наночастицам. TiO_2 в наноструктурированной форме находит применение в качестве компонента электронных материалов, сенсоров и конденсаторов, в энергетике, экологии, здравоохранении и медицине [68], а так же – при разработке высокоэффективных солнечных элементов (ячеек Гретцеля) [69]. В последнее время были получены газовые сенсоры на основе TiO_2 [70]. Особую значимость для решения экологических проблем приобретают фотокаталитические свойства наноструктурированного диоксида титана [71] и его способность к изменению гидрофильных свойств поверхности [72], эффективность которых в несколько раз выше, чем у объемного материала.

В свете рассматриваемой тематики применения диоксида титана при создании упаковочных материалов особое внимание следует уделить его фотоиндуцированным антибактериальным свойствам, которые обусловлены образованием на его поверхности окислительных АФК – гидроксильных радикалов HO•, супероксид-анион-радикалов $O_2^{\bullet-}$, гидропероксидных радикалов HO_2• и перекиси водорода [73, 74]. Так, показано, что TiO_2 может быть успешно использован для замены антибиотиков при обработке поверхностей, так как АФК, генерируемые на его поверхности, создают неблагоприятную среду для развития *Esherichia coli, Lactobacillus acidophilus, Candida albicans, Pseudomonas aeuginosa* и *Staphylococcus aureus*. Вместе с тем происходит разложение эндотоксина – продукта жизнедеятельности бактерий [75]. Более того, в отличие от антибиотиков, которые нацелены на конкретный биологический процесс в жизненном цикле бактерий, атака АФК неспецифична [68], а антибактериальный эффект сохраняется в течение нескольких десятков минут после окончания светового воздействия на диоксид титана [76]. Это позволяет использовать TiO_2 против широкого круга патогенов, так как развитие устойчивости бактерий к АФК считается практически невозможным. При этом для их полной инактивации и предотвращения повторного роста бактерий важно, чтобы на поверхности диоксида титана при действии света генерировалось достаточно АФК, чтобы преодолеть защитные системы микроорганизмов [74]. Следует отметить, что единой теории о механизме антибактериального действия диоксида нет. Наряду с действием АФК авторы [76, 77] рассматривают в качестве возможных причин гибели бактерий их контактное взаимодействие с наночастицами, а именно:

1) повреждение клеточных мембран бактерий. Отрицательно заряженные бактериальные клеточные стенки привлекают положительно заряженные наночастицы к своей поверхности вследствие электростатических взаимодействий. Положительно заряженные наночастицы устанавливают прочную связь с мембранами, что приводит к разрушению клеточных стенок бактерий и, следовательно, к увеличению их проницаемости;

2) дестабилизация бактериальной клеточной стенки и мембраны. После прилипания к поверхности бактерий наночастицы могут взаимодействовать с клетками по двум различным механизмам. Наночастицы меньшего размера проникают непосредственно в клетку, в то время как более крупные наночастицы остаются вне бактерий. В обоих случаях наночастицы непрерывно выделяют ионы. Эти ионы связываются с клеточными мембранными структурами, дестабилизируя мембранный потенциал. Дестабилизация клеточной стенки значительно увеличивает бактериальную проницаемость, позволяя также и более крупным наночастицам проникать в клетку. Оказавшись внутри клетки, наночастицы и ионы взаимодействуют с многочисленными структурами и биомолекулами (белками, липидами и ДНК), что приводит к дисфункции бактериальной клетки [78].

Сочетание фотоактивности TiO_2 с его биосовместимостью и антибактериальными свойствами позволяет применять его в виде частиц размером от 20 до 400 нм при разработке пищевой упаковочной пленки в качестве армирующей и антибактериальной добавки [58].

Следует отметить, что имеются противоречивые данные о токсичности наночастиц диоксида титана. Так, с одной стороны, TiO_2 общепризнан безопасным (GRAS) и одобрен для использования в пищевых продуктах в качестве красящей добавки E171 [79]. Однако недавно Европейская комиссия классифицировала частицы TiO_2 с аэродинамическим диаметром ≤10 мкм как канцероген второй категории при вдыхании с содержанием его частиц более 1% в жидкой/порошковой форме [80].

В данном обзоре мы рассматриваем преимущества и ограничения использования наноструктурированного диоксида титана как компонента упаковочных композиционных полимерных материалов на основе хитозана и крахмала, имеющих потенциальное применение в качестве альтернативы соответствующих изделий из нефтяного сырья.

Композиты хитозан-TiO_2

Модификация хитозановых пленок диоксидом титана является одним из способов совершенствования их свойств. Работы последних лет сосредоточены на повышении механических, термических, противомикробных и фотокаталитических свойств композитов посредством внедрения диоксида титана в ХТЗ.

Наиболее распространенным методом получения гибридных материалов ХТЗ-TiO_2 является смешивание растворов хитозана с коммерчески доступными наночастицами диоксида титана с последующей ультразвуковой обработкой смеси или без нее. Примеры представлены в таблице 1.

Наряду с материалами, в которых используется коммерческие частицы диоксида титана, разрабатываются композиты, содержащие НЧ диоксида титана, полученные по золь-гель методу [88].

Если анализировать работы последних лет в области создания композиционных материалов на основе хитозана и диоксида титана, то их можно разделить на три группы:

– работы, в которых рассматривается влияние диоксида титана на физико-механические свойства;

– исследования антибактериальных свойств материалов;

– комплексные исследования свойств композитов (физико-механические, теплофизические, барьерные, гидрофобность, фотокаталитическую активность и др.).

Таблица 1. Условия получения композитов на основе хитозана и наночастиц диоксида титана

Характеристики частиц TiO_2	Характеристики хитозана	Способ получения композиционного материала	Источник
1	*2*	*3*	*4*
50–80 нм, получены сотрудниками Университета науки и технологий Пекина (Китай)	Хитозан из панцирей креветок, степень деацетилирования 90%	0.5 г ХТЗ и 0.05 г НЧ TiO_2 вводили в 20 мл уксусной кислоты (2.5%, по объему) и диспергировали с помощью ультразвуковой обработки мощностью 120 Вт в течение 10 мин	[81]
35–75 нм, предоставлен Lijie Chemical Company в Шаосине (Чжэцзян, Китай), полиморфная модификация – анатаз. Ширина запрещенной зоны диоксида титана, модифицированного азотом, составляет 2.82 эВ	Shanghai Chemical Reagents Company (Shanghai, China)	1 г ХТЗ диспергировали в 100 мл раствора уксусной кислоты (10 мл/л), в который вводили 1 г НЧ TiO_2 и 0.3 г мочевины, а затем систему подвергали ультразвуковому воздействию в течение 30 мин. Далее раствор обрабатывали раствором NaOH (40 г/л) до достижения pH среды 10. Полученный осадок нагревали при 60 °C в течение 5 ч для сшивания после добавления 0.4 мл эпихлоргидрина. Осадок промывали до нейтрального значения pH	[82]
21 нм (>99.5%, Sigma-Aldrich Co., Сент-Луис, Миссури, США)	Хитозан со степенью деацетилирования 85% был получен от Seafresh Industry Public Co., Ltd., Таиланд.	В раствор 2 масс.% хитозана в 1 масс.% уксусной кислоте, содержащего глицерин в качестве пластификатора, при постоянном перемешивании при 90 °C вводили нанопорошок TiO_2. Раствор гомогенизировали с помощью ультразвуковой обработки	[80]
Не указан	Хитозан со степенью деацетилирования 85–89%	1 г ХТЗ вводили в 100 мл в 1 об.% уксусной кислоты. После получения однородного раствора в него вводили наночастицы TiO_2 и гомогенизировали	[83]
Не указан	Источник хитозана – отходы панциря креветок побережья Каспийского моря	1.5 г ХТЗ растворяли в 100 мл водного раствора, содержащего уксусную кислоту (1 об.%) и 1 г глицерина, нагревали до 90 °C в течение 30 мин и подвергали воздействию ультразвука. Коммерческие НЧ TiO_2 были модифицированы лауратом натрия и введены в раствор ХТЗ	[84]
25 нм (чистота ≥99.8%), производитель Aladdin Biochemical Co. Ltd. (Шанхай, Китай)	Хитозан с молекулярной массой $1–3 \times 10^5$, степень деацетилирования 95%	Нано-диоксид титана (нано-TiO_2) и экстракт кожуры личи были добавлены к матрице хитозана. В раствор 2%, масс. ХТЗ в 1 масс.% уксусной кислоте, содержащий 30% глицерина в качестве пластификатора, вводили 0.3 масс.% НЧ TiO_2 от массы ХТЗ, тщательно перемешивали систему и подвергали ультразвуковому воздействию	[85]

Окончание таблицы 1

1	*2*	*3*	*4*
TiO_2-N, размер 40 нм, полиморфная модификация рутил, чистота ≥99.8%	Хитозан с молекулярной массой 1.98×10^5, степень деацетилирования ≥82%. Производитель Shandong AK Biotech Co. Ltd. (Циндао, Китай)	Получали смешанные растворы ХТЗ (1.5 г/100 мл ХТЗ в 1 мл/100 мл уксусной кислоты) и крахмала (1.5 г/100 мл), в которые вводили 18 масс.% глицерина и НЧ TiO_2-N с последующей обработкой ультразвуком в течение 10 мин	[86]
25 нм, 40 нм, 100 нм, полиморфная модификация – рутил, изготовитель – Aladdin Biochemical Technology Co., Ltd (Шанхай, Чиан)	ХТЗ со средней молекулярной массой 8×10^5, степень деацетилирования 90%, изготовитель – был приобретен у Jilan Biotechnology Co., Ltd. (Шанхай, Чиан)	В растворы 2 об.% ХТЗ в 1 масс.% уксусной кислоты вводили 40 масс.% глицерина и 3 масс.% нано-TiO_2 и дополнительно перемешивали в течение 1 ч (60 °С)	[87]

Физико-механические свойства композитов ХТЗ-наночастицы TiO_2. Применение любой пленки в качестве упаковочного материала тесно связано с ее физико-механическими характеристиками, такими как прочность и удлинение при разрыве. Необходим баланс между этими двумя показателями. Механические свойства пленок на основе ХТЗ, модифицированного диоксидом титана, могут зависеть от свойств матрицы – степени деацетилирования ХТЗ, его молекулярной массы, соотношения компонентов, структуры пленок [89]. Зачастую им не уделяется достаточного внимания и именно с этим, возможно, связаны неоднозначные данные по прочности и деформации при растяжении пленок ХТЗ-TiO_2. Наряду со свойствами матрицы на характеристики материалов оказывает влияние размер и концентрация НЧ TiO_2. В целом диоксид титана при функционализации им хитозана должен оказывать армирующий эффект. Авторы [87] показали, что при введении в состав пленок ХТЗ-зеин наночастиц TiO_2 размером 25 нм и 40 нм прочность пленки повышалась с 12.6 (для чистого ХТЗ) до 13.3 и 15.1 МПа, соответственно, а наночастиц с размером 100 нм – понижалась до 9.1 МПа. При этом во всем диапазоне размеров наночастиц происходило снижение степени набухания пленок и их деформации с 53 до 38.7%. В работе [90] показано, что введение в ХТЗ 10 масс.% наночастиц TiO_2 с размером частиц менее 100 нм приводит к повышению прочности пленок с 9 МПа до 16 МПа и деформации – с 6.4 до 22.3%.

Яркая зависимость физико-механических свойств пенок ХТЗ-TiO_2 от концентрации НЧ TiO_2 выявлена в работе [83]. При размерах частиц, соизмеримых с теми, что описаны в работе [87] – 25 нм, введение 50 масс.% НЧ TiO_2 в матрицу ХТЗ (степень деацетилирования 85–89%) приводит к снижению как прочности, так и деформации пленок при разрыве с 64 до 0.24 МПа. Аналогичная зависимость прочности при разрыве от содержания диоксида титана была выявлена авторами [91], которыми показано снижение этой характеристики с 88 до 58 МПа при увеличении содержания диоксида титана до 15 масс.%. Однако деформация пленок при разрыве в этом случае увеличивалась 6.4 до 43.6 %.

Увеличение прочности пленок ХТЗ с 13 до 35 МПа при практически одинаковом уровне деформации – 24–26% наблюдалось при введении в их состав от 10 до 30 масс.% частиц диоксида титана [92]. Изменение прочности материалов на сжатие с 0.09 до 0.14 МПа выявлено при введении до 77 масс.% диоксида титана в пористые образцы ХТЗ [93].

С целью создания пленочных упаковочных материалов на основе хитозана, модифицированного диоксидом титана, часто в состав композиции вводятся дополнительные сшивающие или пластифицирующие агенты. Существенное увеличение прочности и деформации пленки ХТЗ, сшитой эпихлоргидрином, наблюдалось при введении 10 масс. % TiO_2 – с 24.4 до 46.3 МПа и с 15.2 до 25.8%, соответственно [81]. Для пленок ХТЗ, пластифицированных глицерином (0.75 мл/г) и Твин 80 (0.25%), введение 1 масс.% TiO_2 приводит к незначительному повышению прочности образцов – с 37.5 до 39.5 МПа [94]. Деформация при этом снижалась с 4 до 3%. К сожалению, авторы не указали размер НЧ диоксида титана. В противоположность этому в работе [95] показано, что модификация хитозан-глицериновой пленки 1 масс.% НЧ TiO_2 размером 21 нм обеспечивала увеличение ее прочности с ~11 до 16.5 МПа при одновременном снижении деформации с 58 до 53% и уменьшении проницаемости для водяного пара. Более того, этими же авторами установлена немонотонная зависимость физико-механических свойств образцов ХТЗ-TiO_2 от концентрации оксида – выявлено снижение

прочности материалов с 16.5 до ~13 МПа, когда содержание TiO_2 увеличивается до 2 масс.% [82]. Модификация пленки ХТЗ, содержащей 30 масс.% глицерина, малыми количествами диоксида титана – до 0.3 масс.% – не приводила к существенному изменению прочности пленок, которая оставалась на уровне 30–32 МПа [85]. Это согласуется с данными работы [96]. Незначительное повышение прочности хитозан-глицериновых пленок – с 33 до ~39 МПа выявлено при содержании в них до 3 масс.%. частиц диоксида титана размером 40 нм [87]. Характеристики образцов с повышенным содержанием TiO_2 до 7% находились также на уровне 39 МПа в пределах ошибки эксперимента. При этом во всем диапазоне концентраций наблюдалось снижение деформации образцов с 21 до 13%. Из немногочисленных работ видно, что в присутствии глицерина в составе пленок хитозана эффект от введения диоксида титана в них выражен менее ярко.

Другим активным компонентом биоразлагаемых пленок на основе природных полисахаридов является поливиниловый спирт (ПВС). В отличие от глицерина эффекты TiO_2 на ХТЗ в присутствии ПВС проявляются более выраженно. При этом увеличивается как прочность, так и деформация пленок при разрыве. Авторы [97] исследовали свойства пленок на основе механической смеси ХТЗ-ПВС, содержащей 2, 4 и 8 масс.% TiO_2 размером 21 нм, и показали значительное увеличение прочности и деформации материалов с 8 до 17 МПа и с 38 до 100% соответственно. Однако такие пленки не будут являться истинно биодеградируемыми.

Стоит отметить, что практически во всех работах прочность пленок ХТЗ, содержащих наночастицы TiO_2, превышает прочность полиэтиленовых – 13–28 МПа, традиционно используемых в качестве упаковки.

Рассматривается несколько причин, с которыми связано влияние наночастиц диоксида титана на физико-механические свойства пленок на основе хитозана [90]. С одной стороны, введение TiO_2 в матрицу ХТЗ приводит к аморфизации полисахарида и образованию поперечных водородных связей между ОН-группами на поверхности TiO_2 и NH_2-группами ХТЗ или ковалентных связей -O-Ti-O-ХТЗ, с другой – к формированию сетчатой структуры за счет электростатического взаимодействия между положительно заряженной поверхностью НЧ TiO_2 и гидроксильными группами ХТЗ. Об этом свидетельствует присутствие в ИК-спектрах композитов широкой полосы поглощения в области 3600–3500 $см^{-1}$, которая указывает на наличие характерных тетраэдрически координированных вакансий атома Ti, оформленных как $_4Ti^{4+}$-OH, и октаэдрических вакансий, сформированных как $_6Ti^{3+}$-OH. В работе [87] отмечается, что чем меньше размер наночастиц TiO_2, тем сильнее его взаимодействие с макромолекулами, что, соответственно приводит к формированию более плотной сетчатой структуры. При этом влияние на свойства композиционных материалов оказывает не только размер частиц диоксида титана, но и степень деацетилирования ХТЗ.

Авторы [99] считают, что TiO_2 может работать как антипластификатор, приводя к снижению подвижности цепей макромолекул, тем самым, повышая жесткость пленки. С другой стороны, в некоторых работах наблюдается увеличение деформации при разрыве материалов с диоксидом титана [90], что авторы связывают, наоборот, с повышением подвижности цепей полисахарида и облегчением их скольжения друг относительно друга. По-видимому, наблюдаемые противоречия данных определяются свойствами хитозана и концентрацией и размером наночастиц диоксида титана, как отмечалось выше.

На механические свойства пленок ХТЗ-TiO_2 сильное влияние оказывает не только концентрация и размер частиц оксида, но и их распределение в объеме полимерной матрицы. В случае неравномерного распределения TiO_2 в материале может нарушаться упорядоченное расположение макромолекул, в результате чего под действием сил Ван-дер-Ваальса происходит самопроизвольная агломерация частиц TiO_2 с образованием прерывистых структур, что в конечном итоге приводит к ухудшению физико-механических свойств материала [99]. Авторы [100] считают, что в агломерации НЧ TiO_2 важную роль играет их концентрация. Отмечается, что при содержании оксида 0.25–1 масс.% НЧ равномерно диспергированы в матрице ХТЗ и могут выступать в качестве армирующего наполнителя. Повышение количества диоксида титана в пленке более 1 масс. % может вызывать агломерацию НЧ вследствие уменьшения расстояния между ними, что усугубляется при ее высыхании [101]. Этот процесс может привести к образованию в образце неравномерной нерегулярной структуры и снижению его прочности.

Теплофизические свойства. Термическая стабильность полимерных материалов играет важную роль в определении области их технологического применения и условий переработки в изделия. Серия работ посвящена комплексному исследованию физико-механических и теплофизических свойств хитозана при его модификации наночастицами диоксида титана. Авторы всех работ отмечают увеличение температуры деструкции хитозана при его модификации диоксидом титана [85]. Методами ДСК и ТГА было выявлено, что потеря массы хитозана при его модификации диоксидом титана составляет 4.4% при 300 °С против 35% для чистого ХТЗ [102]. Этот эффект связывают, главным образом, с изменением внутримолекулярных

взаимодействий между макромолекулами полисахарида и поверхностью TiO_2 [95, 103], образованием водородных связей между функциональными группами на поверхности НЧ TiO_2 и в макромолекулах ХТЗ. Следствием этого является усиление межфазного взаимодействия между компонентами материала и снижение подвижности макромолекул полисахарида.

Авторы [103] также отмечали снижение скорости термической деструкции при введении в ХТЗ наночастиц TiO_2 и снижение потери массы композита при увеличении содержания диоксида титана в них от 5 до 15 масс.%.

Аналогичная картина получена для образцов хитозана, модифицированного поливинилового спирта и TiO_2, для которых температура разложения составила 250 °С против 200 °С для чистого ХТЗ [104].

Антибактериальные свойства. Чрезвычайно важным с точки зрения создания упаковки для хранения продуктов является способность диоксида титана генерировать активные формы кислорода, являющиеся причиной проявления ими антибактериальных свойств. В работах [87, 91] показано, что биопластики на основе хитозана, содержащего диоксид титана, могут ингибировать развитие широкого круга грамм-положительных и грамм-отрицательных патогенных бактерий: *S. aureus*, *E. coli*, *S. enterica*, *P. aureginosa, C. albicans, Xanthomonas oryzae pv. oryzae*, *K. pneumoniae*, *S. choleraesuis*, *S. typhimurium*. Авторы [105] выявили, что пленки, содержащие ХТЗ, монолаурат глицерина и НЧ TiO_2 размером 60 нм, отличаются повышенной зоной ингибирования роста бактерий – до 13 мм для *S. Aureus* и 11 мм для *E. Coli* по сравнению с хитозаном ~ 8 мм. Установлено, что это связано с нарушением их клеточной мембраны и утечкой клеточных компонентов цитоплазмы при контакте с пленкой. Ярко выраженный антибактериальный эффект проявляют хлопчатобумажная ткань, на которую нанесен состав ХТЗ-TiO_2 [106]. Доля *E. coli* и *S. aureus,* уничтоженных на поверхности изделия, превышала 99%. Аналогичные результаты были получены для марли, пропитанной эмульсией ХТЗ-TiO_2. Наблюдалось эффективное ингибирование роста *E. coli*, *A. niger* и *C. albicans* на 99.9, 100 и 78.3%, соответственно. Свойства сохранялись при многократном использовании [107].

Бактерицидная активность композитов, содержащих диоксид титана, зависит от pH среды, температуры, концентрация TiO_2 и светового воздействия. Авторами [108] установлено, что при постоянной концентрации TiO_2 коэффициент гибели *S. choleraesuis* увеличивался при снижении температуры и pH среды. В области низких значений pH бактерицидная активность возрастала с увеличением концентрации TiO_2. УФ-воздействие на материалы, содержащие диоксид титана, также приводило к усилению их антибактериальных свойств. Авторами [84] было доказано подавление развития *S. aureus* на пленках ХТЗ-TiO_2 к как после проведения предварительного УФ-воздействия на материалы, так и без него. Аналогичные результаты в указанных условиях были выявлены по отношению не только к бактериям (*E. coli*, *P. aeruginosa, S. typhimurium*), но и микромицетам (*Aspergillus, Pennicillium*) [101]. В работе [109] подчеркивается, что антибактериальный эффект пленок ХТЗ-нанотрубки TiO_2 против *S. enterica, E. coli* и *S. aureus* зависит от штамма бактерии и концентрации TiO_2. Повышение концентрации диоксида титана в пленке ХТЗ с 1 до 7 масс.% приводило к увеличению площади зоны ингибирования *S. aureus* с 30 до 54–55 мм^2, а *E. Coli* – с 23 до 39 мм^2 [86]. Высокую эффективность в подавлении развития штаммов пищевых патогенов (*E. coli*, *S. aureus, Albicans* (микромицет) и *A. niger* (плесень)), нанесенных на пленки ХТЗ-TiO_2, наблюдали авторы [81]. Наилучшие результаты ими были выявлены по отношению к *E. coli* (гибель более 99.9% колоний) вследствие более тонкой клеточной стенки этих грамм-отрицательных бактерий. Подавление 100% бактерий через 12 ч воздействия наблюдалось и в случае *Candida albicans* [110]. Авторы [111] отмечают синергетический антибактериальный эффект пленок ХТЗ-TiO_2 по сравнению как с исходным ХТЗ, так и чистым TiO_2 в отношении *Xanthomonas oryzae pv. oryzae* как при световом воздействии и в его отсутствии. Бактерицидное действие проявляют и тройные композиты ХТЗ-TiO_2-ПВС [112].

Бактерицидные свойства композиций на основе хитозана, содержащих НЧ TiO_2, нашли применение при разработке раневых повязок. Авторами [113] методом лиофилизации были получены вспененные скаффолды на основе хитозана и коллагена, модифицированные наночастицами TiO_2, которые демонстрируют ингибирующий эффект по отношению к *S. aureus*, усиливающийся при увеличении концентрации TiO_2 от 1 до 7 масс.%. Сильное противомикробное действие показано авторами [114] для пленок тройного состава ХТЗ-пектин-TiO_2 с равномерным распределением НЧ TiO_2 размером 20–40 нм. Для них зоны ингибирования роста *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis* и *Aspergillus niger* составляли 45, 45, 47, 49 и 29 мм, соответственно, при одинаковой концентрации наносимых бактериальных культур (10^8 КОЕ/мл). В работе [115] рассматривается возможность создания ранозаживляющих покрытий с антибактериальными свойствами на основе привитых сополимеров хитозана с поли(N-винилимидазолом),

модифицированных НЧ TiO_2. Показано снижение количества *E. coli* и *S. aureus* на 90 и 99.9% соответственно, спустя 24 ч их контактирования с пленкой. Существенно, что при превосходных антибактериальных свойствах разработанные композиции не оказывали существенного токсического воздействия на клетки фибробластов.

Эти результаты показывают, что при разработке упаковочных материалов на основе полисахаридов включение в их состав наночастиц диоксида титана наряду с повышением физико-механических свойств усилит и бактерицидные.

Проводятся исследования по обработке пищевых продуктов водными дисперсиями ХТЗ – наночастицы TiO_2 с образованием непосредственно на их поверхности тонких пленок (в виде монослоев) для сохранения их качества и увеличения срока годности. Так, после покрытия фисташек дисперсиями ХТЗ-TiO_2 срок хранения продукта увеличивался до 30 дней, при этом снижалось его микробное загрязнение (*E. coli* и *S. aureus*), сохранялся состав питательных веществ, органолептические качества, пищевая ценность и антиоксидантная активность [85]. Аналогичные результаты были получены при обработке черники, томатов, винограда, манго, мясного фарша и сыра [116].

Природа проявления антибактериальных свойств диоксидом титана, обусловленная образованием АФК, подробно описана в разделе «Структура и свойства диоксида титана». Авторы [117] отмечают усиление генерации АФК на поверхности диоксида титана в присутствии хитозана, благодаря предотвращению рекомбинации радикалов. Антибактериальные свойства композитов ХТЗ-TiO_2 могут быть улучшены при снижении ширины запрещенной зоны диоксида титана путем его модификации наночастицами металлов или их оксидов [118]. Включение в состав композиционного материала ХТЗ-TiO_2 НЧ меди приводило к двукратному возрастанию его антимикробных свойств в отношении *E. coli* и *S. aureus* [119]. Усиление антибактериальных свойств против *E. coli*, *S. aureus* и *P. aureginosa* выявлено в композитах ХТЗ-TiO_2-НЧ Ag [118]. Введении в состав композитов ХТЗ-TiO_2 наночастиц железа подавляет развитие бактерий *E. coli* и одновременно микромицетов – *C. albicans* и *A. niger* [120].

Несмотря на высокие антибактериальные свойства композиционных материалов ХТЗ-TiO_2, их отличительной особенностью является сохранение возможности умеренного биоразложения. Отмечается, что увеличение содержания TiO_2 в пленках приводит к снижению скорости их биоразложения [121]. Авторы связывают это с антибактериальными свойствами наночастиц TiO_2, которые задерживают развитие как бактерий, так и микромицетов.

Сохранение способности к биодеградации пленок ХТЗ-TiO_2 при проявлении антибактериальной активности является неудивительным, поскольку грибы относятся к домену эукариоты, т.е. они более высокоорганизованные организмы, чем бактерии, являющиеся прокариотами. В связи с этим грибы более устойчивы к неблагоприятным условиям окружающей среды и к различным токсическим веществам, в т.ч. и биоцидам. Поэтому не все антимикробные вещества, негативно воздействующие на бактерии, способны подавлять жизнедеятельность грибов.

Композиты крахмал-TiO_2

При всех положительных свойствах хитозана для создания биоразлагаемой упаковки производство этого полисахарида является достаточно дорогостоящим вследствие трудоемкости стадий его получения. Бионанокомпозиты на основе крахмала, содержащие неорганические наночастицы, существенно более экономически оправданы, поскольку крахмал может быть получен как из дешевых разнообразных сырьевых источников энергонезатратными методами, так и из остатков сырья или субпродуктов агропромышленных комплексов [122].

Введение диоксида титана в матрицу крахмала является одной из многочисленных стратегий по получению материала с улучшенными функциональными свойствами для разработки экологически чистой пищевой и непищевой упаковки как альтернативы синтетическим полимерам, получения биомедицинских изделий [123].

Обычно гибридные композиты получают путем диспергирования коммерчески доступных частиц диоксида титана различного размера (до 100 нм) в растворах крахмала с дополнительной ультразвуковой обработкой [124] с последующим получением пленок методом литья или электрораспыления.

Широкие перспективы применения пленок крахмала, модифицированного диоксидом титана, открываются при обработке плодоовощной продукции. Авторы [125] сообщили о создании гибридной пленки из крахмала, полученного из маниоки и армированного диоксидом титана, эффективно продлевающего срок хранения бананов (14 дней) и томатов (21 день) по сравнению с теми, которые упакованы в пластиковую

пленку (5 и 10 дней, соответственно). Армирование полимерных материалов на основе крахмала наночастицами диоксида титана способствует увеличению механических [126] и термических свойств по сравнению с чистым крахмалом (температура разложения 344 °С против 230 °С) [127], усиливает их стойкость к давлению (8.39 Н/мм^2 против 3.63 Н/мм^2) [128]. Причиной улучшения свойств пленок является образование монолитной структуры между крахмалом и поверхностью диоксида титана за счет водородных связей и электростатических взаимодействий [128]. Синергетический эффект свойств наблюдался при сочетании крахмала, полученного из гиацинтовых бобов (39.75% амилозы), полисахарида *Mesona Chinensis Benth,* глицерина и диоксида титана [129]. Компоненты имели хорошую совместимость, а пленки демонстрировали увеличение деформации при разрыве с 17 до 28%, усиление термической стабильности и УФ-защитных свойств, что важно с точки зрения получения упаковочных материалов для пищевых продуктов.

Экологически чистые бионанокомпозиты крахмал-TiO_2 с различным содержанием наночастиц TiO_2 (1, 3 и 5 мас.%) были получены в работе [130]. Результаты показали, что повышение содержания TiO_2 приводит к увеличению гидрофобности пленок крахмал-TiO_2 при одновременном понижении их паропроницаемости. При этом наблюдается увеличение температуры стеклования пленок и снижение их температуры плавления. Нанокомпозиты могут эффективно защищать пищевую продукцию от УФ-А, УФ-В и УФ-С излучения.

Авторы [131] разработали фотохимический способ получения биоразлагаемого материала для упаковочной пленки на основе крахмала и TiO_2 с УФ-защитными свойствами, повышенной прочностью и гидрофобностью.

Пленки крахмал-TiO_2 проявляли умеренную антибактериальную активность по отношению *S. aureus*, но не против *E. coli* [132]. На основе картофельного крахмала, лактуцина и диоксида титана была разработана бактерицидная пленка с хорошими оптическими свойствами и репелентной активностью против мучных червей [133]. Композиты демонстрировали низкую паропроницаемость – 1.42±0.02 г·м/с·м^2·Па.

Комплекс свойств композитов на основе крахмала, модифицированного диоксидом титана, представлен в таблице 2.

Таблица 2. Свойства композитов на основе крахмала, модифицированного TiO_2

Тип крахмала	Состав базовой композиции	Содержание диоксида титана, масс.%	Свойства					Ссылка
			Максимальная прочность при концентрации TiO_2, МПа	Деформация, %	Бактерицидность	Барьерные свойства (пропускание газов)	Гидрофобность	
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*
Картофельный	Крахмал (60%), глицерин (40%),	Выборка: 2.5; 5; 7.5; 10	5.7±0.2 (7.5% TiO_2)	253.1±9.9 (7.5% TiO_2)	–	–	Увеличивает гидрофобность (85.0±4.2) (10% TiO_2)	[134]
	Крахмал (1 г на 100 мл), глицерин (40 масс.%)	Выборка: 0.5; 1; 2	3.86±0.54 (1% TiO_2)	68.43±3.69 (1% TiO_2), с увеличением содержания TiO_2 уменьшается деформация	–	6.48±1.03·10^7 г·м$^{-1}$ с$^{-1}$ Па$^{-1}$ (2% TiO_2), с увеличением содержания TiO_2 уменьшается паропроницаемость	Увеличение содержание TiO_2 приводит к увеличению краевого угла, увеличению гидрофобности	[135]
	Крахмал : пектин (3 : 1), глицерин (30 масс.%)	Выборка: 0.5; 1; 2; 3; 4	29.01±0.29 (4% TiO_2)	6.14±0.34 (4% TiO_2) С увеличением содержания TiO_2 уменьшается удлинение	–	Снижается со значения 2.75 до 1.97 (×10^{-10} г/м$^{-1}$ с$^{-1}$ Па$^{-1}$) При увеличении содержания TiO_2	–	[136]

Продолжение таблицы 2

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*
Кукурузный	Крахмал (40 масс.%), поливинилацетат (60 масс.%), глицерин (30 масс.%)	5	2529.5 Н·мм	366.0	–	–	–	[126]
	Крахмал (10 г на 100 мл), глицерин (8 мл), HCl 0.1 М (12 мл)	3	8.4	–	–	–	–	[127]
	Крахмал (16 г на 100 мл), глицерин (8 г)	7	3.95±0.039	62.5	–	–	–	[137]
	Крахмал (5 г на 100 мл), глицерин (0.5 г)	4	8.3	20.1	–	–	–	[125]
	Крахмал, поливинилацетат	1	–	–	Зона ингибирования была зарегистрирована при 10±0.35 мм, 12±0.06 мм, 11±0.06 мм и 10±0.38 мм против *S. aureus, E. coli* и *P. aeruginosa*	–	–	[138]
	Крахмал (2 г на 37 мл), поливиниловый спирт (2 г на 38 мл), глицерин (1.2 г)	Выборка: 0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1	31.30±1.05 (0.05% TiO_2)	89.1±16.6 (0.05% TiO_2)	–	8.60±0.53 (1% TiO_2) 5.39±0.85 (0.1% TiO_2) (×10^7 г/м^3/ч Па)	–	[139]
	Крахмал (10 г на 100), ПВС (10 г), глицерин (3.5 г)	Выборка:0.5; 1; 2	15.3±0.4 (1% TiO_2)	5.9±0.2 (1% TiO_2)	–	–	–	[140]
	Крахмал Yellow Dent (5 г на 100 мл), глицерин (1.9 масс.%)	St-Ag-TiO_2 Выборка: 1; 2; 3; 4	6.98±0.30 (4% TiO_2)	76.0±0.106 (4% TiO_2)	*S. aureus, E. coli*	В целом, модификация поверхности наночастиц не влияла на значения	–	[141]
Рисовый	Крахмал (3 г на 100), глицерин (1.5 г)	Выборка: 0.1; 0.3; 0.7; 1; 1.3	16.68±0.7 (1.3% TiO_2)	463.8±2.5 (1% TiO_2), с увеличением содержания TiO_2 уменьшается деформация	*E. coli*	2.03±0.07 (1% TiO_2) г/м^2 /день/ Па	–	[142]
Пшеничный	Крахмал (2 г на 50 мл), глицерин (50 масс.%)	Выборка:1; 2; 4	5.6±0.2 (1% TiO_2)	18.0±2.1 (1% TiO_2)	–	3.865±0.194 (×10^5 г м$^{-1}$ с$^{-1}$ Па$^{-1}$) (4% TiO_2), загрузка наночастиц TiO_2 в количестве 1, 2 и 4 масс.% снижала паропроницаемость на 9.2, 13.7 и 30.2% соответственно	–	[143]
	Крахмал (5 г на 100), глицерин (40 масс.%)	3	4.02±0.32	87.21±2.11	–	1.22±0.02 (×10^{10} г м$^{-1}$ с$^{-1}$ Па$^{-1}$)	Гидрофобна	[144]

Продолжение таблицы 2

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*
Тапиоковый или пшеничный	Крахмал (65.8 масс. %), глицерин (28.2 масс.%)	3	–	–	–	–	–	[145]
Пшеничный	Пшеничный крахмал (1 г на 100 мл), глицерин (40 масс.%)	5	–	–	–	–	–	[146]
	Крахмал (68.1 масс.%), глицерин (28.9 масс.%)	Выборка:1; 3; 5	5.51±0.49 (3% TiO_2)	50.94±3.56 (3% TiO_2)	–	Значительно снижается с увеличением содержания TiO_2 до 3 масс.%. При увеличении содержания TiO_2 до 5 масс.% – увеличивает	с уменьшением содержания TiO_2 увеличивается гидрофобность поверхности	[130]
	крахмал (5 г на 100), кефиран (2 г на 100), глицерин (40 масс.%)	3	5.05±0.14 (12 ч УФ-А)	49.95±2.75 (12 ч УФ-А)	–	–	Происходит незначительное увеличение гидрофобности поверхности под воздействие УФ-А	[147]
Маниоки	Крахмал, глицерин	Выборка:0.01; 0.03; 0.05	–	–	*E. coli, B. cereus*	–	–	[148]
	Крахмал (70 г на 100), глицерин (30 масс. %)	TiO_2-Al_2O_3 (2 : 1),	–	–	–	–	Гидрофильная поверхность	[150]
	Крахмал (6 г), поли(ε-капролактон) (100 г), глицерин (18 г), этиловый спирт (600 мл)	Выборка от 0 до 6	Прочность при изгибе 4–7 МПа	–	–	–	Увеличние адсорбции воды при увеличении содержания TiO_2	[150]
Не указан	Крахмал с высоким содержанием амилозы (10 г на 100), ПВС (6 г на 150 мл), глицерин (3 г на 100 мл)	Выборка: от 0 до 6	9.53	Уменьшалось с 62.74 до 31.71%	*E. coli, S. aureus*	–	–	[151]

Окончание таблицы 2

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*
Саго	Крахмал (4 г на 100 мл), эфирное масло корицы (0–3 масс.%), глицерин (40 масс.%)	Выборка: 1; 3; 5	Увеличивается при увеличении содержания TiO_2 15 до 30 МПа, но уменьшается при увеличении содержания эфирного масла корицы	Уменьшается при увеличении содержания TiO_2 с 35 до 15%, но повышается при увеличении содержания эфирного масла корицы	*S. typhimuriu, E. coli, S. Aureus*	При добавлении наночастиц проницаемость как для водяного пара, так и для кислорода была снижена с 3.5 до 1 г/м×с×Па, но повышение содержания эфирного масла корицы приводит к небольшому увеличению проницаемости	–	[152]

Заключение

Совокупность представленных результатов показывает перспективность разработки композиций на основе смеси хитозана с крахмалом, модифицированных наночастицами диоксида титана, для биодеградируемых упаковочных материалов. Диоксид титана повышает физико-механические характеристики, придает УФ-защитные и бактерицидные свойства материалам. Вместе с тем необходимо расширение исследований по изучению влияния соотношения компонентов на комплекс свойств, обеспечивающих высокие физико-механические показатели, бактерицидные, светозащитные, барьерные свойства по отношению к кислороду. Актуальной является разработка приемов по снижению паро- и влагопроницаемости материалов, модификации поверхности пленок с целью придания им гидрофобных свойств при сохранении способности материалов к биодеградации.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-74-10069 «Фотокаталитически активные полимерные композиции, содержащие наноструктурированный диоксид титана, и их потенциальное применение» при написании разделов о диоксиде титана и модификации хитозана и крахмала наночастицами диоксида титана и РНФ № 23-13-00342 «Биосовместимые биодеградируемые материалы на основе полисахаридов и коллагена с бактерицидными свойствами для тканевой инженерии», при написании разделов о хитозане и крахмале.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы предоставите соответствующие ссылки на автора(ов), источник и Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Adeleke A.A. A Review of Plastic Contamination Challenges and Mitigation Efforts in Cotton and Textile Milling Industries // AgriEngineering. 2023. Vol. 5, no. 1. Pp. 193–217. https://doi.org/10.3390/agriengineering5010014.
2. Ncube L.K., Ude A.U., Ogunmuyiwa E.N., Zulkifli R., Beas I.N. An Overview of Plastic Waste Generation and Management in Food Packaging Industries // Recycling. 2021. Vol. 6, no. 1. 12. https://doi.org/10.3390/recycling6010012.
3. Lange K., Furén R., Österlund H., Winston R., Tirpak R.A., Nordqvist K., Smith J., Dorsey J., Viklander M., Blecken G.-T. Abundance, distribution, and composition of microplastics in the filter media of nine aged stormwater bioretention systems // Chemosphere. 2023. Vol. 320. 138103. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138103.
4. Ahmed S., Janaswamy S. Strong and biodegradable films from avocado peel fiber // Industrial Crops and Products. 2023. Vol. 201. 116926. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116926.
5. Syberg K., Nielsen M.B., Westergaard Clausen L.P., Van Calster G., Van Wezel A., Rochman C., Koelmans A.A., Cronin R., Pahl S., Hansen S.F. Regulation of plastic from a circular economy perspective // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2021. Vol. 29. 100462. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100462.

6. Amobonye A., Bhagwat P., Singh S., Pillai S. Plastic biodegradation: Frontline microbes and their enzymes // Science of The Total Environment. 2021. Vol. 759. 143536. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143536.
7. Сперанская О., Понизова О., Цитцер О., Гурский Я. Пластик и пластиковые отходы в России: ситуация, проблемы и рекомендации. Международная Сеть по Ликвидации Загрязнителей (International Pollutants Elimination Network), 2021. 92 с.
8. Catarci Carteny C., Blust R. Not Only Diamonds Are Forever: Degradation of Plastic Films in a Simulated Marine Environment // Frontiers in Environmental Science. 2021. Vol. 9. 662844. https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.662844.
9. Banik P., Hossain M.B., Nur A.-A.U., Choudhury T.R., Liba S.I., Yu J., Noman Md.A., Sun J. Microplastics in Sediment of Kuakata Beach, Bangladesh: Occurrence, Spatial Distribution, and Risk Assessment // Frontiers in Marine Science. 2022. Vol. 9. 860989. https://doi.org/10.3389/fmars.2022.860989.
10. Napper I.E., Bakir A., Rowland S.J., Thompson R.C. Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics // Marine Pollution Bulletin. 2015. Vol. 99, no. 1-2. Pp. 178–185. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.029.
11. Zhang Y., Kang S., Allen S., Allen D., Gao T., Sillanpää M. Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives // Earth-Science Reviews. 2020. Vol. 203. 103118. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103118.
12. Pivokonsky M., Cermakova L., Novotna K., Peer P., Cajthaml T., Janda V. Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water // Science of The Total Environment. 2018. Vol. 643. Pp. 1644–1651. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.102.
13. Schymanski D., Goldbeck C., Humpf H.-U., Fürst P. Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: Release of plastic particles from different packaging into mineral water // Water Research. 2018. Vol. 129. Pp. 154–162. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.011.
14. Cox K.D., Covernton G.A., Davies H.L., Dower J.F., Juanes F., Dudas S.E. Correction to Human Consumption of Microplastics // Environmental Science & Technology. 2020. Vol. 54, no. 17. Pp. 10974–10974. https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04032.
15. Heidbreder L.M., Bablok I., Drews S., Menzel C. Tackling the plastic problem: A review on perceptions, behaviors, and interventions // Science of The Total Environment. 2019. Vol. 668. Pp. 1077–1093. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.437.
16. Amobonye A., Bhagwat P., Raveendran S., Singh S., Pillai S. Environmental Impacts of Microplastics and Nanoplastics: A Current Overview // Frontiers in Microbiology. 2021. Vol. 12. 768297. https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.768297.
17. Yuan J., Ma J., Sun Y., Zhou T., Zhao Y., Yu F. Microbial degradation and other environmental aspects of microplastics/plastics // Science of The Total Environment. 2020. Vol. 715. 136968. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136968.
18. Jin M., Wang X., Ren T., Wang J., Shan J. Microplastics contamination in food and beverages: Direct exposure to humans // Journal of Food Science. 2021. Vol. 86, no. 7. Pp. 2816–2837. https://doi.org/10.1111/1750-3841.15802.
19. Ragusa A., Svelato A., Santacroce C., Catalano P., Notarstefano V., Carnevali O., Papa F., Rongioletti M.C.A., Baiocco F., Draghi S., D'Amore E., Rinaldo D., Matta M., Giorgini E. Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta // Environment International. 2021. Vol. 146. 106274. https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106274.
20. Hossain M.B., Yu J., Banik P., Noman Md.A., Nur A.-A.U., Haque Md.R., Rahman Md.M., Albeshr M.F., Arai T. First evidence of microplastics and their characterization in bottled drinking water from a developing country // Frontiers in Environmental Science. 2023. Vol. 11. 1232931. https://doi.org/10.3389/fenvs.2023.1232931.
21. Senathirajah K., Attwood S., Bhagwat G., Carbery M., Wilson S., Palanisami T. Estimation of the mass of microplastics ingested – A pivotal first step towards human health risk assessment // Journal of Hazardous Materials. 2021. Vol. 404. 124004. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124004.
22. Часть вторая. Все о биоразлагаемых пластиках. Мировой рынок биополимеров. 2019. [Электронный ресурс]. URL: https://ect-center.com/blog/biodegradable-polymers#rec159574886.
23. Ogunola O.S., Onada O.A., Falaye A.E. Mitigation measures to avert the impacts of plastics and microplastics in the marine environment (a review) // Environmental Science and Pollution Research. 2018. Vol. 25, no. 10. Pp. 9293–9310. https://doi.org/10.1007/s11356-018-1499-z.
24. Patel M., Angerer G., Crank M. et al. Techno-economic feasibility of large-scale production of bio-based polymers in Europe. Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies, 2005. 256 p.
25. Shen M., Song B., Zeng G., Zhang Y., Huang W., Wen X., Tang W. Are biodegradable plastics a promising solution to solve the global plastic pollution? // Environmental Pollution. 2020. Vol. 263A. 114469. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114469.
26. Jang E.J., Padhan B., Patel M., Pandey J.K., Xu B., Patel R. Antibacterial and biodegradable food packaging film from bacterial cellulose // Food Control. 2023. Vol. 153. 109902. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2023.109902.
27. Takarina N.D., Fanani A.A. Characterization of chitin and chitosan synthesized from red snapper (Lutjanus sp.) scale's waste // Proceedings of the 2nd International Symposium on Current Progress in Mathematics and Sciences 2016. Depok, Jawa Barat, Indonesia, 2017. 030108. https://doi.org/10.1063/1.4991212.
28. Новиков В.Ю. Перспективы развития промышленного производства хитина и хитозана // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана (Росхит-23): XVI Всероссийская конференция с международным участием. Владивосток, 2023. С. 9–15.

29. Perez S., Wertz J.-L. Chitin and Chitosans in the Bioeconomy. 1st Ed. Boca Raton: CRC Press, 2021. https://doi.org/10.1201/9781003226529.
30. Ma J., Faqir Y., Tan C., Khaliq G. Terrestrial insects as a promising source of chitosan and recent developments in its application for various industries // Food Chemistry. 2022. Vol. 373. 131407. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131407.
31. Battampara P., Nimisha Sathish T., Reddy R., Guna V., Nagananda G.S., Reddy N., Ramesha B.S., Maharaddi V.H., Rao A.P., Ravikumar H.N., Biradar A., Radhakrishna P.G. Properties of chitin and chitosan extracted from silkworm pupae and egg shells // International Journal of Biological Macromolecules. 2020. Vol. 161. Pp. 1296–1304. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.161.
32. Crognale S., Russo C., Petruccioli M., D'Annibale A. Chitosan Production by Fungi: Current State of Knowledge, Future Opportunities and Constraints // Fermentation. 2022. Vol. 8, no. 2. 76. https://doi.org/10.3390/fermentation8020076.
33. Anaya-Esparza L.M., Ruvalcaba-Gómez J.M., Maytorena-Verdugo C.I., González-Silva N., Romero-Toledo R., Aguilera-Aguirre S., Pérez-Larios A., Montalvo-González E. Chitosan-TiO_2: A Versatile Hybrid Composite // Materials. 2020. Vol. 13, no. 4. 811. https://doi.org/10.3390/ma13040811.
34. Jampafuang Y., Tongta A., Waiprib Y. Impact of Crystalline Structural Differences Between α- and β-Chitosan on Their Nanoparticle Formation Via Ionic Gelation and Superoxide Radical Scavenging Activities // Polymers. 2019. Vol. 11, no. 12. 2010. https://doi.org/10.3390/polym11122010.
35. Sarmento B. Chitosan-based systems for biopharmaceuticals: delivery, targeting and polymer therapeutics. Oxford, 2012. 556 p. https://doi.org/10.1002/9781119962977.
36. Liu H., Wang C., Li C., Qin Y., Wang Z., Yang F., Li Z., Wang J. A functional chitosan-based hydrogel as a wound dressing and drug delivery system in the treatment of wound healing // RSC Advances. 2018. Vol. 8, no. 14. Pp. 7533–7549. https://doi.org/10.1039/C7RA13510F.
37. Midya L., Das R., Bhaumik M., Sarkar T., Maity A., Pal S. Removal of toxic pollutants from aqueous media using poly (vinyl imidazole) crosslinked chitosan synthesised through microwave assisted technique // Journal of Colloid and Interface Science. 2019. Vol. 542. Pp. 187–197. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.121.
38. Foster L.J.R., Ho S., Hook J., Basuki M., Marçal H. Chitosan as a Biomaterial: Influence of Degree of Deacetylation on Its Physiochemical, Material and Biological Properties // PLOS ONE. 2015. Vol. 10(8). e0135153. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0135153.
39. Dedloff M.R., Effler C.S., Holban A.M., Gestal M.C. Use of Biopolymers in Mucosally-Administered Vaccinations for Respiratory Disease // Materials. 2019. Vol. 12, no. 15. 2445. https://doi.org/10.3390/ma12152445.
40. Younes I., Sellimi S., Rinaudo M., Jellouli K., Nasri M. Influence of acetylation degree and molecular weight of homogeneous chitosans on antibacterial and antifungal activities // International Journal of Food Microbiology. 2014. Vol. 185. Pp. 57–63. https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2014.04.029.
41. Lewandowicz J., Le Thanh-Blicharz J., Szwengiel A. The Effect of Chemical Modification on the Rheological Properties and Structure of Food Grade Modified Starches // Processes. 2022. Vol. 10, no. 5. 938. https://doi.org/10.3390/pr10050938.
42. Chang Q., Zheng B., Zhang Y., Zeng H. A comprehensive review of the factors influencing the formation of retrograded starch // International Journal of Biological Macromolecules. 2021. Vol. 186. Pp. 163–173. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.050.
43. Jiang T., Duan Q., Zhu J., Liu H., Yu L. Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. 2020. Vol. 3, no. 1. Pp. 8–18. https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.11.003.
44. Alvarado N., Abarca R.L., Linares-Flores C. Two Fascinating Polysaccharides: Chitosan and Starch. Some Prominent Characterizations for Applying as Eco-Friendly Food Packaging and Pollutant Remover in Aqueous Medium. Progress in Recent Years: A Review // Polymers. 2021. Vol. 13, no. 11. 1737. https://doi.org/10.3390/polym13111737.
45. Karim A.A., Tie A.P., Manan D.M.A., Zaidul I.S.M. Starch from the Sago (*Metroxylon sagu*) Palm TreeProperties, Prospects, and Challenges as a New Industrial Source for Food and Other Uses // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2008. Vol. 7, no. 3. Pp. 215–228. https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2008.00042.x.
46. Bisla V., Yoshitake H. Control of mechanical and hydrophobic properties of silylated chitosan-starch films by crosslinking using carboxylic acids // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. 2024. Vol. 7. 100462. https://doi.org/10.1016/j.carpta.2024.100462.
47. Gutiérrez T.J., Valencia G.A. Reactive extrusion-processed native and phosphated starch-based food packaging films governed by the hierarchical structure // International Journal of Biological Macromolecules. 2021. Vol. 172. Pp. 439–451. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.048.
48. Joshi P., Gupta K., Uniyal P., Jana A., Banerjee A., Kumar N., Ghosh D., Srivastava M., Ray A., Khatri O.P. Cassava starch-derived aerogels as biodegradable packaging materials // Materials Chemistry and Physics. 2023. Vol. 296. 127282. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127282.
49. Jayakumar R., Prabaharan M., Reis R.L., Mano J.F. Graft copolymerized chitosanpresent status and applications // Carbohydrate Polymers. 2005. Vol. 62, no. 2. Pp. 142–158. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.07.017.
50. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000. 672 с.
51. Ozin G.A., Arsenault A.C. Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials. Nanochemistry. Repr. Cambridge, UK: RSC Publ., 2006. 628 p. https://doi.org/10.1039/9781849737395.

52. Kovačević V., Vrsaljko D., Lučić Blagojević S., Leskovac M. Adhesion parameters at the interface in nanoparticulate filled polymer systems // Polymer Engineering & Science. 2008. Vol. 48, no. 10. Pp. 1994–2002. https://doi.org/10.1002/pen.21132.
53. Yamamoto O. Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide // International Journal of Inorganic Materials. 2001. Vol. 3, no. 7. Pp. 643–646. https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00197-0.
54. Anaya-Esparza L.M., Villagrán-de La Mora Z., Rodríguez-Barajas N., Ruvalcaba-Gómez J.M., Iñiguez-Muñoz L.E., Maytorena-Verdugo C.I., Montalvo-González E., Pérez-Larios A. Polysaccharide-Based Packaging Functionalized with Inorganic Nanoparticles for Food Preservation // Polysaccharides. 2021. Vol. 2, no. 2. Pp. 400–428. https://doi.org/10.3390/polysaccharides2020026.
55. García-Guzmán L., Cabrera-Barjas G., Soria-Hernández C.G., Castaño J., Guadarrama-Lezama A.Y., Rodríguez Llamazares S. Progress in Starch-Based Materials for Food Packaging Applications // Polysaccharides. 2022. Vol. 3. Pp. 136–177. https://doi.org/10.3390/polysaccharides3010007.
56. Balasubramanian R., Kim S.S., Lee J., Lee J. Effect of TiO_2 on highly elastic, stretchable UV protective nanocomposite films formed by using a combination of k-Carrageenan, xanthan gum and gellan gum // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. Vol. 123. Pp. 1020–1027. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.151.
57. Velimirovic M., Wagner S., Monikh F.A., Uusimäki T., Kaegi R., Hofmann T., Kammer F.V.D. Accurate quantification of TiO_2 nanoparticles in commercial sunscreens using standard materials and orthogonal particle sizing methods for verification // Talanta. 2020. Vol. 215. 120921. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.381.
58. Thakur N., Thakur N., Kumar A., Thakur V.K., Kalia S., Arya V., Kumar A., Kumar S., Kyzas G.Z. A critical review on the recent trends of photocatalytic, antibacterial, antioxidant and nanohybrid applications of anatase and rutile TiO_2 nanoparticles // Science of The Total Environment. 2024. Vol. 914. 169815. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169815.
59. Fringer V.S., Fawcett L.P., Mitrano D.M., Maurer-Jones M.A. Impacts of Nanoplastics on the Viability and Riboflavin Secretion in the Model Bacteria Shewanella oneidensis // Frontiers in Environmental Science. 2020. Vol. 8. 97. https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00097.
60. Крымский завод утроил производство диоксида титана. 2023. [Электронный расурс]. URL: https://plastinfo.ru/information/news/52320_01.11.2023/.
61. Vu N.K., Ha M.T., Kim C.S., Gal M., Kim J.A., Woo M.H., Lee J.-H., Min B.S. Structural characterization of prenylated compounds from Broussonetia kazinoki and their antiosteoclastogenic activity // Phytochemistry. 2021. Vol. 188. 112791. https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2021.112791.
62. Zhu T., Gao S.-P. The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO_2 Polymorphs // The Journal of Physical Chemistry C. 2014. Vol. 118, no. 21. Pp. 11385–11396. https://doi.org/10.1021/jp412462m.
63. Irfan F., Tanveer M.U., Moiz M.A., Husain S.W., Ramzan M. TiO_2 as an effective photocatalyst mechanisms, applications, and dopants: a review // The European Physical Journal B. 2022. Vol. 95, no. 11. 184. https://doi.org/10.1140/epjb/s10051-022-00440-8.
64. Humayun M., Raziq F., Khan A., Luo W. Modification strategies of TiO_2 for potential applications in photocatalysis: a critical review // Green Chemistry Letters and Reviews. 2018. Vol. 11, no. 2. Pp. 86–102. https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1440324.
65. Ahmad I., Shukrullah S., Naz M.Y., Ahmed E., Ahmad M., Obaidullah A.J., Alkhouri A., Mahal A., Ghadi Y.Y. An aimed review of current advances, challenges, and future perspectives of TiO_2-based S-scheme heterojunction photocatalysts // Materials Science in Semiconductor Processing. 2024. Vol. 172. 108088. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.108088.
66. Prawira R.A., Ariyanti D. TiO_2-M self-cleaning coating with antimicrobial and superhydrophilic properties // Materials Today: Proceedings. 2022. Vol. 63. Pp. S214–S221. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.411.
67. López De Dicastillo C., Guerrero Correa M., Martínez F.B., Streitt C., José Galotto M. Antimicrobial Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles // Antimicrobial Resistance – A One Health Perspective. IntechOpen, 2021. https://doi.org/10.5772/intechopen.90891.
68. Jiang X., Lv B., Wang Y., Shen Q., Wang X. Bactericidal mechanisms and effector targets of TiO_2 and Ag-TiO_2 against Staphylococcus aureus // Journal of Medical Microbiology. 2017. Vol. 66, no. 4. Pp. 440–446. https://doi.org/10.1099/jmm.0.000457.
69. Mutsak Ahmed R., Hasan I. A review on properties and applications of TiO_2 and associated nanocomposite materials // Materials Today: Proceedings. 2023. Vol. 81. Pp. 1073–1078.
70. Hendi A.A., Alanazi M.M., Alharbi W., Ali T., Awad M.A., Ortashi K.M., Aldosari H., Alfaifi F.S., Qindeel R., Naz G., Alsheddi T.H. Dye-sensitized solar cells constructed using titanium oxide nanoparticles and green dyes as photosensitizers // Journal of King Saud University – Science. 2023. Vol. 35, no. 3. 102555. https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102555.
71. Haidry A.A., Yucheng W., Fatima Q., Raza A., Zhong L., Chen H., Mandebvu C.R., Ghani F. Synthesis and characterization of TiO_2 nanomaterials for sensing environmental volatile compounds (VOCs): A review // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2024. Vol. 170. 117454. https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117454.
72. Heterogeneous Photocatalysis / ed. Marc G., Palmisano L. Elsevier, 2019.
73. Adachi T., Latthe S.S., Gosavi S.W., Roy N., Suzuki N., Ikari H., Kato K., Katsumata K., Nakata K., Furudate M., Inoue T., Kondo T., Yuasa M., Fujishima A., Terashima C. Photocatalytic, superhydrophilic, self-cleaning TiO_2

coating on cheap, light-weight, flexible polycarbonate substrates // Applied Surface Science. 2018. Vol. 458. Pp. 917–923. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.172.
74. Baranowska-Wójcik E., Gustaw K., Szwajgier D., Oleszczuk P., Pawlikowska-Pawlęga B., Pawelec J., Kapral-Piotrowska J. Four Types of TiO_2 Reduced the Growth of Selected Lactic Acid Bacteria Strains // Foods. 2021. Vol. 10, no. 5. 939. https://doi.org/10.3390/foods10050939.
75. Jeong E., Park H.Y., Lee J., Kim H.-E., Lee C., Kim E.-J., Hong S.W. Long-term and stable antimicrobial properties of immobilized Ni/TiO_2 nanocomposites against Escherichia coli, Legionella thermalis, and MS2 bacteriophage // Environmental Research. 2021. Vol. 194. 110657. https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110657.
76. Sánchez-López E., Gomes D., Esteruelas G., Bonilla L., Lopez-Machado A.L., Galindo R., Cano A., Espina M., Ettcheto M., Camins A., Silva A.M., Durazzo A., Santini A., Garcia M.L., Souto E.B. Metal-Based Nanoparticles as Antimicrobial Agents: An Overview // Nanomaterials. 2020. Vol. 10, no. 2. 292. https://doi.org/10.3390/nano10020292.
77. Morones J.R., Elechiguerra J.L., Camacho A., Holt K., Kouri J.B., Ramírez J.T., Yacaman M.J. The bactericidal effect of silver nanoparticles // Nanotechnology. 2005. Vol. 16, no. 10. Pp. 2346–2353. https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/059.
78. Mulla M., Ahmed J., Al-Attar H., Castro-Aguirre E., Arfat Y.A., Auras R. Antimicrobial efficacy of clove essential oil infused into chemically modified LLDPE film for chicken meat packaging // Food Control. 2017. Vol. 73. Pp. 663–671. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.09.018.
79. Commission Regulation (EU) 2018/669 of 16 April 2018 amending, for the purposes of its adaptation to technical and scientific progress, Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council on classification, labelling and packaging of substances and mixtures.
80. Dordevic S., Dordevic D., Tesikova K., Sedlacek P., Kalina M., Vapenka L., Nejezchlebova M., Treml J., Tremlova B., Koudelková Mikulášková H. Nanometals incorporation into active and biodegradable chitosan films // Heliyon. 2024. Vol. 10, no. 7. e28430. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e28430.
81. Zhang X., Xiao G., Wang Y., Zhao Y., Su H., Tan T. Preparation of chitosan-TiO_2 composite film with efficient antimicrobial activities under visible light for food packaging applications // Carbohydrate Polymers. 2017. Vol. 169. Pp. 101–107. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.073.
82. Huang C., Peng B. Photocatalytic degradation of patulin in apple juice based on nitrogen-doped chitosan-TiO_2 nanocomposite prepared by a new approach // LWT. 2021. Vol. 140. 110726. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110726.
83. Kustiningsih I., Ridwan A., Abriyani D., Syairazy M., Kurniawan T., Barleany D.R. Development of Chitosan-TiO_2 Nanocomposite for Packaging Film and its Ability to Inactive Staphylococcus Aureus // Oriental Journal of Chemistry. 2019. Vol. 35, no. 3. Pp. 1132–1137. https://doi.org/10.13005/ojc/350329.
84. Taghipour S., Ehtesham Nia A., Hokmabadi H., Yahia E.M. Quality evaluation of fresh pistachios (*Pistacia vera* L.) cultivars coated with chitosan/TiO_2 nanocomposite // International Journal of Biological Macromolecules. 2024. Vol. 258. 129055. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.129055.
85. Liu Z., Du M., Liu H., Zhang K., Xu X., Liu K., Tu J., Liu Q. Chitosan films incorporating litchi peel extract and titanium dioxide nanoparticles and their application as coatings on watercored apples // Progress in Organic Coatings. 2021. Vol. 151. 106103. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106103.
86. Li W., Zheng K., Chen H., Feng S., Wang W., Qin C. Influence of Nano Titanium Dioxide and Clove Oil on Chitosan–Starch Film Characteristics // Polymers. 2019. Vol. 11, no. 9. 1418. https://doi.org/10.3390/polym11091418.
87. Yi F., Hou F., Zhan S., Song L., Chen X., Zhang R., Gao M., Han X., Wang X., Liu Z. Effect of nano-TiO_2 particle size on the performance of chitosan/zein/red radish anthocyanin composite film for visual monitoring of mushroom freshness // Postharvest Biology and Technology. 2024. Vol. 211. 112809. https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2024.112809.
88. Spoială A., Ilie C.-I., Dolete G., Croitoru A.-M., Surdu V.-A., Truşcă R.-D., Motelica L., Oprea O.-C., Ficai D., Ficai A., Andronescu E., Diţu L.-M. Preparation and Characterization of Chitosan/TiO_2 Composite Membranes as Adsorbent Materials for Water Purification // Membranes. 2022. Vol. 12, no. 8. 804. https://doi.org/10.3390/membranes12080804.
89. Vargas M., Albors A., Chiralt A., González-Martínez C. Characterization of chitosan–oleic acid composite films // Food Hydrocolloids. 2009. Vol. 23, no. 2. Pp. 536–547. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.02.009.
90. Hussein E.M., Desoky W.M., Hanafy M.F., Guirguis O.W. Effect of TiO_2 nanoparticles on the structural configurations and thermal, mechanical, and optical properties of chitosan/TiO_2 nanoparticle composites // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2021. Vol. 152. 109983. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.109983.
91. Hanafy M.S., Desoky W.M., Hussein E.M., El-Shaer N.H., Gomaa M., Gamal A.A., Esawy M.A., Guirguis O.W. Biological applications study of bio-nanocomposites based on chitosan/ TiO_2 nanoparticles polymeric films modified by oleic acid // Journal of Biomedical Materials Research Part A. 2021. Vol. 109, no. 2. Pp. 232–247. https://doi.org/10.1002/jbm.a.37019.
92. Amin K.A.M., Panhuis M.I.H. Reinforced Materials Based on Chitosan, TiO_2 and Ag Composites // Polymers. 2012. Vol. 4, no. 1. Pp. 590–599.
93. Chen C., Zhang Y., Zeng J., Zhang F., Zhou K., Bowen C.R., Zhang D. Aligned macroporous TiO_2/chitosan/reduced graphene oxide (rGO) composites for photocatalytic applications // Applied Surface Science. 2017. Vol. 424. Pp. 170–176. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.137.

94. Hosseinzadeh S., Partovi R., Talebi F., Babaei A. Chitosan/TiO_2 nanoparticle/ *Cymbopogon citratus* essential oil film as food packaging material: Physico-mechanical properties and its effects on microbial, chemical, and organoleptic quality of minced meat during refrigeration // Journal of Food Processing and Preservation. 2020. Vol. 44, no. 7. https://doi.org/10.1111/jfpp.14536.
95. Kaewklin P., Siripatrawan U., Suwanagul A., Lee Y.S. Active packaging from chitosan-titanium dioxide nanocomposite film for prolonging storage life of tomato fruit // International Journal of Biological Macromolecules. 2018. Vol. 112. Pp. 523–529. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.124.
96. Nishat S., Jafry A.T., Martinez A.W., Awan F.R. Paper-based microfluidics: Simplified fabrication and assay methods // Sensors and Actuators B: Chemical. 2021. Vol. 336. 129681. https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129681.
97. Youssef A.M., El-Sayed S.M., Salama H.H., El-Sayed H.S., Dufresne A. Evaluation of bionanocomposites as packaging material on properties of soft white cheese during storage period // Carbohydrate Polymers. 2015. Vol. 132. Pp. 274–285. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.075.
98. Nafchi A.M., Alias A.K., Mahmud S., Robal M. Antimicrobial, rheological, and physicochemical properties of sago starch films filled with nanorod-rich zinc oxide // Journal of Food Engineering. 2012. Vol. 113, no. 4. Pp. 511–519. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.07.017.
99. Gómez A., González-Martínez S.C., Collada C., Climent J., Gil L. Complex population genetic structure in the endemic Canary Island pine revealed using chloroplast microsatellite markers // Theoretical and Applied Genetics. 2003. Vol. 107, no. 6. Pp. 1123–1131. https://doi.org/10.1007/s00122-003-1320-2.
100. Lian Z., Zhang Y., Zhao Y. Nano-TiO_2 particles and high hydrostatic pressure treatment for improving functionality of polyvinyl alcohol and chitosan composite films and nano-TiO_2 migration from film matrix in food simulants // Innovative Food Science & Emerging Technologies. 2016. Vol. 33. Pp. 145–153. https://doi.org/10.1016/j.ifset.2015.10.008.
101. Sillanpää M., Paunu T.-M., Sainio P. Aggregation and deposition of engineered TiO_2 nanoparticles in natural fresh and brackish waters // Journal of Physics: Conference Series. 2011. Vol. 304. 012018. https://doi.org/10.1088/1742-6596/304/1/012018.
102. Li B., Zhang Y., Yang Y., Qiu W., Wang X., Liu B., Wang Y., Sun G. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of chitosan/TiO_2 nanocomposite against Xanthomonas oryzae pv. oryzae // Carbohydrate Polymers. 2016. Vol. 152. Pp. 825–831. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.070.
103. Jayakumar R., Ramachandran R., Divyarani V.V., Chennazhi K.P., Tamura H., Nair S.V. Fabrication of chitin–chitosan/nano TiO_2-composite scaffolds for tissue engineering applications // International Journal of Biological Macromolecules. 2011. Vol. 48, no. 2. Pp. 336–344. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.12.010.
104. Archana D., Dutta J., Dutta P.K. Evaluation of chitosan nano dressing for wound healing: Characterization, in vitro and in vivo studies // International Journal of Biological Macromolecules. 2013. Vol. 57. Pp. 193–203. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.03.002.
105. Chang X., Hou Y., Liu Q., Hu Z., Xie Q., Shan Y., Li G., Ding S. Physicochemical and antimicrobial properties of chitosan composite films incorporated with glycerol monolaurate and nano-TiO_2 // Food Hydrocolloids. 2021. Vol. 119. 106846. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106846.
106. Tan Y., Fang K., Chen W., Shi Q., Zhang C. Fabrication of a superhydrophobic cotton fabric with efficient antibacterial properties and asymmetric wettability via synergistic effect of quaternized chitosan/TiO_2/Ag // Industrial Crops and Products. 2024. Vol. 209. 118034. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118034.
107. Shi L., Zhao Y., Zhang X., Su H., Tan T. Antibacterial and anti-mildew behavior of chitosan/nano-TiO_2 composite emulsion // Korean Journal of Chemical Engineering. 2008. Vol. 25, no. 6. Pp. 1434–1438. https://doi.org/10.1007/s11814-008-0235-7.
108. Kim T.Y., Lee Y.-H., Park K.-H., Kim S.J., Cho S.Y. A study of photocatalysis of TiO_2 coated onto chitosan beads and activated carbon // Research on Chemical Intermediates. 2005. Vol. 31, no. 4-6. Pp. 343–358. https://doi.org/10.1163/1568567053956581.
109. Díaz-Visurraga J., Meléndrez M.F., García A., Paulraj M., Cárdenas G. Semitransparent chitosan-TiO_2 nanotubes composite film for food package applications // J. Appl. Polym. Sci. 2010. Vol. 116 (6). Pp. 3503–3515. https://doi.org/10.1002/app.31881.
110. Babaei-Ghazvini A., Acharya B., Korber D.R. Antimicrobial Biodegradable Food Packaging Based on Chitosan and Metal/Metal-Oxide Bio-Nanocomposites: A Review // Polymers. 2021. Vol. 13, no. 16. 2790. https://doi.org/10.3390/polym13162790.
111. Díaz-Visurraga J., Meléndrez M.F., García A., Paulraj M., Cárdenas G. Semitransparent chitosan-TiO $_2$ nanotubes composite film for food package applications // Journal of Applied Polymer Science. 2010. Vol. 116, no. 6. Pp. 3503–3515. https://doi.org/10.1002/app.31881.
112. Li Y., Han Y., Qin J., Song Z., Cai H., Du J., Sun S., Liu Y. Photosensitive antibacterial and cytotoxicity performances of a TiO_2/carboxymethyl chitosan/poly(vinyl alcohol) nanocomposite hydrogel by *in situ* radiation construction // Journal of Applied Polymer Science. 2016. Vol. 133, no. 44. app.44150. https://doi.org/10.1002/app.44150.
113. Rahmanpour A., Farahpour M.R., Shapouri R., Jafarirad S., Rahimi P. Synthesis and characterization of alumina-based nanocomposites of TiO_2/Al_2O_3/Chitosan with antibacterial properties accelarate healing of infected excision wounds // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022. Vol. 644. 128839. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128839.

114. Fan X., Chen K., He X., Li N., Huang J., Tang K., Li Y., Wang F. Nano-TiO_2 /collagen-chitosan porous scaffold for wound repairing // International Journal of Biological Macromolecules. 2016. Vol. 91. Pp. 15–22. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.05.094.
115. Motasadizadeh H., Azizi S., Shaabani A., Sarvestani M.G., Sedghi R., Dinarvand R. Development of PVA/Chitosan-g-Poly (N-vinyl imidazole)/TiO_2/curcumin nanofibers as high-performance wound dressing // Carbohydrate Polymers. 2022. Vol. 296. 119956. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119956.
116. Vieira J.M., Flores-López M.L., de Rodríguez D.J., Sousa M.C., Vicente A.A., Martins J.T. Effect of chitosan–aloe vera coating on postharvest quality of blueberry (Vaccinium corymbosum) fruit // Postharvest Biol. Technol. 2016. Vol. 116. Pp. 88–97. https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2016.01.011.
117. Xu Z., Huang G., An C., Huang J., Chen X., Xin X., Song P., Feng R., Li Y. Low-cost microbiological purification using a new ceramic disk filter functionalized by chitosan/TiO_2 nanocomposites // Separation and Purification Technology. 2020. Vol. 248. 116984. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116984.
118. Xiao G., Zhang X., Zhao Y., Su H., Tan T. The behavior of active bactericidal and antifungal coating under visible light irradiation // Applied Surface Science. 2014. Vol. 292. Pp. 756–763. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.044.
119. Raut A.V., Yadav H.M., Gnanamani A., Pushpavanam S., Pawar S.H. Synthesis and characterization of chitosan-TiO_2:Cu nanocomposite and their enhanced antimicrobial activity with visible light // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2016. Vol. 148. Pp. 566–575. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.09.028.
120. Li J., Xie B., Xia K., Li Y., Han J., Zhao C. Enhanced Antibacterial Activity of Silver Doped Titanium Dioxide-Chitosan Composites under Visible Light // Materials. 2018. Vol. 11, no. 8. 1403. https://doi.org/10.3390/ma11081403.
121. Peng C., Yang M., Chiu W., Chiu C., Yang C., Chen Y., Chen K., Peng R.Y. Composite Nano-Titanium Oxide–Chitosan Artificial Skin Exhibits Strong Wound-Healing Effect - An Approach with Anti-Inflammatory and Bactericidal Kinetics // Macromolecular Bioscience. 2008. Vol. 8, no. 4. Pp. 316–327. https://doi.org/10.1002/mabi.200700188.
122. Castillo L.A., López O.V., Ghilardi J., Villar M.A., Barbosa S.E., García M.A. Thermoplastic starch/talc bionanocomposites. Influence of particle morphology on final properties // Food Hydrocolloids. 2015. Vol. 51. Pp. 432–440. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.05.030.
123. Anaya-Esparza L.M., Villagrán-de La Mora Z., Ruvalcaba-Gómez J.M., Romero-Toledo R., Sandoval-Contreras T., Aguilera-Aguirre S., Montalvo-González E., Pérez-Larios A. Use of Titanium Dioxide (TiO_2) Nanoparticles as Reinforcement Agent of Polysaccharide-Based Materials // Processes. 2020. Vol. 8, no. 11. 1395. https://doi.org/10.3390/pr8111395.
124. Goudarzi V., Shahabi-Ghahfarrokhi I. Photo-producible and photo-degradable starch/TiO_2 bionanocomposite as a food packaging material: Development and characterization // International Journal of Biological Macromolecules. 2018. Vol. 106. Pp. 661–669. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.058.
125. Tunma S. Starch Based Nanocomposites in Active Packaging for Extended Shelf Life of Fresh Fruits // Walailak Journal of Science and Technology. 2017. Vol. 15, no. 4. Pp. 273–281.
126. Wang C.R., Yan X.Z., Yu L.L., Fang R. Preparation and Properties of Glycerol Plasticized-Corn Starch/Titanium Dioxide-Starch Bionanocomposites // Advanced Materials Research. 2014. Vol. 997. Pp. 480–483. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.997.480.
127. Hejri Z., Seifkordi A.A., Ahmadpour A., Zebarjad S.M., Maskooki A. Biodegradable starch/poly (vinyl alcohol) film reinforced with titanium dioxide nanoparticles // International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. 2013. Vol. 20, no. 10. Pp. 1001–1011. https://doi.org/10.1007/s12613-013-0827-z.
128. Kuz P., Ateş M. Starch-Based Bioplastic Materials for Packaging Industry // Journal of Sustainable Construction Materials and Technologies. 2020. Vol. 5, no. 1. Pp. 399–406. https://doi.org/10.29187/jscmt.2020.44.
129. Rong L., Shen M., Wen H., Ren Y., Xiao W., Xie J. Preparation and characterization of hyacinth bean starch film incorporated with TiO_2 nanoparticles and Mesona chinensis Benth polysaccharide // International Journal of Biological Macromolecules. 2021. Vol. 190. Pp. 151–158. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.180.
130. Goudarzi V., Shahabi-Ghahfarrokhi I., Babaei-Ghazvini A. Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO_2 bio-nanocomposite: Characterization // International Journal of Biological Macromolecules. 2017. Vol. 95. Pp. 306–313. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.065.
131. Ghozali M., Restu W.K., Triwulandari E., Anwar M. Effect of metal oxide as antibacterial agent on thermoplastic starch/metal oxide biocomposites properties // Polymer-Plastics Technology and Materials. 2020. Vol. 59, no. 12. Pp. 1317–1325. https://doi.org/10.1080/25740881.2020.1738473.
132. Navaf M., Sunooj K.V., Aaliya B., Akhila P.P., Sudheesh C., Mir S.A., George J. Impact of metal and metal oxide nanoparticles on functional and antimicrobial activity of starch nanocomposite film; A review // Measurement: Food. 2023. Vol. 11. 100099. https://doi.org/10.1016/j.meafoo.2023.100099.
133. Wang Y., Zhang H., Zeng Y., Hossen M.A., Dai J., Li S., Liu Y., Qin W. Development and characterization of potato starch/lactucin/nano-TiO_2 food packaging for sustained prevention of mealworms // Food Packaging and Shelf Life. 2022. Vol. 33. 100837. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100837.
134. Xiong J., Sheng C., Wang Q., Guo W. Toughened and water-resistant starch/TiO_2 bio-nanocomposites as an environment-friendly food packaging material // Materials Research Express. 2019. Vol. 6, no. 5. 055045. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab058b.

135. Oleyaei S.A., Zahedi Y., Ghanbarzadeh B., Moayedi A.A. Modification of physicochemical and thermal properties of starch films by incorporation of TiO_2 nanoparticles // International Journal of Biological Macromolecules. 2016. Vol. 89. Pp. 256–264. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.078.
136. Dash K.K., Ali N.A., Das D., Mohanta D. Thorough evaluation of sweet potato starch and lemon-waste pectin based-edible films with nano-titania inclusions for food packaging applications // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. Vol. 139. Pp. 449–458. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.193.
137. Amin Md.R., Chowdhury M.A., Kowser Md.A. Characterization and performance analysis of composite bioplastics synthesized using titanium dioxide nanoparticles with corn starch // Heliyon. 2019. Vol. 5, no. 8. e02009. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02009.
138. Razali M.H., Ismail N.A., Mat Amin K.A. Fabrication and Characterization of Antibacterial Titanium Dioxide Nanorods Incorporating Gellan Gum Films // Journal of Pure and Applied Microbiology. 2019. Vol. 13, no. 4. Pp. 1909–1916.
139. Kochkina N.E., Butikova O.A. Effect of fibrous TiO_2 filler on the structural, mechanical, barrier and optical characteristics of biodegradable maize starch/PVA composite films // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. Vol. 139. Pp. 431–439. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.213.
140. Sreekumar P., Al-Harthi M.A., De S. Reinforcement of starch/polyvinyl alcohol blend using nano-titanium dioxide // Journal of Composite Materials. 2012. Vol. 46, no. 25. Pp. 3181–3187. https://doi.org/10.1177/0021998312436998.
141. Hajizadeh H., Peighambardoust S.J., Peighambardoust S.H., Peressini D. Physical, mechanical, and antibacterial characteristics of bio-nanocomposite films loaded with Ag modified SiO_2 and TiO_2 nanoparticles // Journal of Food Science. 2020. Vol. 85, no. 4. Pp. 1193–1202. https://doi.org/10.1111/1750-3841.15079.
142. Malathi A.N., Singh A.K. Antimicrobial activity of rice starch based film reinforced with titanium dioxide (TiO_2) Nanoparticles // Agricultural Research Journal. 2019. Vol. 56, no. 1. 111. https://doi.org/10.5958/2395-146X.2019.00017.6.
143. Yousefi A.R., Savadkoohi B., Zahedi Y., Hatami M., Ako K. Fabrication and characterization of hybrid sodium montmorillonite/TiO_2 reinforced cross-linked wheat starch-based nanocomposites // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. Vol. 131. Pp. 253–263. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.083.
144. Goudarzi V., Shahabi-Ghahfarrokhi I. Development of photo-modified starch/kefiran/TiO_2 bio-nanocomposite as an environmentally-friendly food packaging material // International Journal of Biological Macromolecules. 2018. Vol. 116. Pp. 1082–1088. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.138.
145. Ostafińska A., Mikešová J., Krejčíková S., Nevoralová M., Šturcová A., Zhigunov A., Michálková D., Šlouf M. Thermoplastic starch composites with TiO_2 particles: Preparation, morphology, rheology and mechanical properties // International Journal of Biological Macromolecules. 2017. Vol. 101. Pp. 273–282.
146. Al-Mokaram A., Yahya R., Abdi M., Mahmud H. The Development of Non-Enzymatic Glucose Biosensors Based on Electrochemically Prepared Polypyrrole–Chitosan–Titanium Dioxide Nanocomposite Films // Nanomaterials. 2017. Vol. 7, no. 6. 129.
147. Goudarzi V., Shahabi-Ghahfarrokhi I. Photo-producible and photo-degradable starch/TiO_2 bionanocomposite as a food packaging material: Development and characterization // International Journal of Biological Macromolecules. 2018. Vol. 106. Pp. 661–669.
148. Tunma S. Starch Based Nanocomposites in Active Packaging for Extended Shelf Life of Fresh Fruits // Walailak Journal of Science and Technology. 2017. Vol. 15, no. 4. Pp. 273–281.
149. Chueangchayaphan N., Ting K.A., Yusoff M., Chueangchayaphan W. Influence of Al_2O_3 particle size on properties of thermoplastic starch–TiO_2–Al_2O_3 composites // Polymer Bulletin. 2019. Vol. 76, no. 11. Pp. 5889–5902. https://doi.org/10.1007/s00289-019-02688-0.
150. Fei P., Shi Y., Zhou M., Cai J., Tang S., Xiong H. Effects of nano-TiO_2 on the properties and structures of starch/poly(ε-caprolactone) composites // Journal of Applied Polymer Science. 2013. Vol. 130, no. 6. Pp. 4129–4136. https://doi.org/10.1002/app.39695.
151. Liu C., Xiong H., Chen X., Lin S., Tu Y. Effects of nano-TiO_2 on the performance of high-amylose starch based antibacterial films // Journal of Applied Polymer Science. 2015. Vol. 132, no. 32. app.42339. https://doi.org/10.1002/app.42339.
152. Arezoo E., Mohammadreza E., Maryam M., Abdorreza M.N. The synergistic effects of cinnamon essential oil and nano TiO_2 on antimicrobial and functional properties of sago starch films // International Journal of Biological Macromolecules. 2020. Vol. 157. Pp. 743–751. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.244.

Поступила в редакцию 5 февраля 2025 г.

После переработки 10 октября 2025 г.

Принята к публикации 2 декабря 2025 г.

Salomatina E.V.[*], *Smirnova L.A., Zaitsev S.D.* CHITOSAN AND STARCH-BASED COMPOSITIONS MODIFIED WITH NANOSTRUCTURED TITANIUM DIOXIDE AS AN ALTERNATIVE TO SYNTHETIC PACKAGING MATERIALS

National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, ave. Gagarina, 23/5, Nizhny Novgorod, 603022, Russia, salomatina_ev@mail.ru

The global production of polymers produced is about 438 million tons per year, of which about 40% are packaging materials. The vast majority in it falls on non-biodegradable polymeric materials from petrochemical raw materials. Many polymer products are disposable, end up in landfills within a month after manufacture and are not recycled further. The situation has been exacerbated by the Covid'19 pandemic. Improper collection, storage and disposal of single-use plastics are a major sources of environmental pollution. Unrecycled plastic accumulates in the world's oceans and on land, and is broken down by environmental factors into micro- and nanoplastics. These particles end up in water, air, plants and through the food chain into the human body, where they are toxic to various life support systems. The use of partially biodegradable polyalkanoate polymers for packaging does not avoid problems with the formation of nanoparticles due to their long biodegradation times. The review considers the main results in the field of production and properties of biodegradable packaging materials and protective films for food products based on polymers of natural origin - chitosan and starch. The main problem with polysaccharide films is brittleness. In this regard, the review highlights the characteristics and achievements of their modification with TiO_2 particles. Inclusion of small amounts of TiO_2 in polysaccharides provides high physical and mechanical properties of films, light protection properties, and antibacterial activity and is safe for products.

Keywords: packaging materials, biodegradation, compositions, chitosan, starch, titanium dioxide nanoparticles, properties.

For citing: Salomatina E.V., Smirnova L.A., Zaitsev S.D. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2026, no. 2, pp. 5–34. (in Russ.). https://doi.org/10.14258/jcprm.20260216864.

References

1. Adeleke A.A. *AgriEngineering*, 2023, vol. 5, no. 1, pp. 193–217. https://doi.org/10.3390/agriengineering5010014.
2. Ncube L.K., Ude A.U., Ogunmuyiwa E.N., Zulkifli R., Beas I.N. *Recycling*, 2021, vol. 6, no. 1, 12. https://doi.org/10.3390/recycling6010012.
3. Lange K., Furén R., Österlund H., Winston R., Tirpak R.A., Nordqvist K., Smith J., Dorsey J., Viklander M., Blecken G.-T. *Chemosphere*, 2023, vol. 320, 138103. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138103.
4. Ahmed S., Janaswamy S. *Industrial Crops and Products*, 2023, vol. 201, 116926. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116926.
5. Syberg K., Nielsen M.B., Westergaard Clausen L.P., Van Calster G., Van Wezel A., Rochman C., Koelmans A.A., Cronin R., Pahl S., Hansen S.F. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2021, vol. 29, 100462. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100462.
6. Amobonye A., Bhagwat P., Singh S., Pillai S. *Science of The Total Environment*, 2021, vol. 759, 143536. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143536.
7. Speranskaya O., Ponizova O., Tsittser O., Gurskiy Ya. *Plastik i plastikovyye otkhody v Rossii: situatsiya, problemy i rekomendatsii*. [Plastic and plastic waste in Russia: situation, problems and recommendations]. International Pollutants Elimination Network, 2021, 92 p. (in Russ.).
8. Catarci Carteny C., Blust R. *Frontiers in Environmental Science*, 2021, vol. 9, 662844. https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.662844.
9. Banik P., Hossain M.B., Nur A.-A.U., Choudhury T.R., Liba S.I., Yu J., Noman Md.A., Sun J. *Frontiers in Marine Science*, 2022, vol. 9, 860989. https://doi.org/10.3389/fmars.2022.860989.
10. Napper I.E., Bakir A., Rowland S.J., Thompson R.C. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, vol. 99, no. 1-2, pp. 178–185. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.029.
11. Zhang Y., Kang S., Allen S., Allen D., Gao T., Sillanpää M. *Earth-Science Reviews*, 2020, vol. 203, 103118. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103118.
12. Pivokonsky M., Cermakova L., Novotna K., Peer P., Cajthaml T., Janda V. *Science of The Total Environment*, 2018, vol. 643, pp. 1644–1651. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.102.
13. Schymanski D., Goldbeck C., Humpf H.-U., Fürst P. *Water Research*, 2018, vol. 129, pp. 154–162. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.011.
14. Cox K.D., Covernton G.A., Davies H.L., Dower J.F., Juanes F., Dudas S.E. *Environmental Science & Technology*, 2020, vol. 54, no. 17, pp. 10974–10974. https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04032.
15. Heidbreder L.M., Bablok I., Drews S., Menzel C. *Science of The Total Environment*, 2019, vol. 668, pp. 1077–1093. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.437.
16. Amobonye A., Bhagwat P., Raveendran S., Singh S., Pillai S. *Frontiers in Microbiology*, 2021, vol. 12, 768297. https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.768297.
17. Yuan J., Ma J., Sun Y., Zhou T., Zhao Y., Yu F. *Science of The Total Environment*, 2020, vol. 715, 136968. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136968.
18. Jin M., Wang X., Ren T., Wang J., Shan J. *Journal of Food Science*, 2021, vol. 86, no. 7, pp. 2816–2837. https://doi.org/10.1111/1750-3841.15802.

[*] Corresponding author.

19. Ragusa A., Svelato A., Santacroce C., Catalano P., Notarstefano V., Carnevali O., Papa F., Rongioletti M.C.A., Baiocco F., Draghi S., D'Amore E., Rinaldo D., Matta M., Giorgini E. *Environment International*, 2021, vol. 146, 106274. https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106274.
20. Hossain M.B., Yu J., Banik P., Noman Md.A., Nur A.-A.U., Haque Md.R., Rahman Md.M., Albeshr M.F., Arai T. *Frontiers in Environmental Science*, 2023, vol. 11, 1232931. https://doi.org/10.3389/fenvs.2023.1232931.
21. Senathirajah K., Attwood S., Bhagwat G., Carbery M., Wilson S., Palanisami T. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, vol. 404, 124004. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124004.
22. *Chast' vtoraya. Vse o biorazlagayemykh plastikakh. Mirovoy rynok biopolimerov*. 2019. [Part Two. All About Biodegradable Plastics. The Global Biopolymer Market. 2019]. URL: https://ect-center.com/blog/biodegradable-polymers#rec159574886. (in Russ.).
23. Ogunola O.S., Onada O.A., Falaye A.E. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, vol. 25, no. 10, pp. 9293–9310. https://doi.org/10.1007/s11356-018-1499-z.
24. Patel M., Angerer G., Crank M. et al. *Techno-economic feasibility of large-scale production of bio-based polymers in Europe*. Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies, 2005, 256 p.
25. Shen M., Song B., Zeng G., Zhang Y., Huang W., Wen X., Tang W. *Environmental Pollution*, 2020, vol. 263A, 114469. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114469.
26. Jang E.J., Padhan B., Patel M., Pandey J.K., Xu B., Patel R. *Food Control*, 2023, vol. 153, 109902. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2023.109902.
27. Takarina N.D., Fanani A.A. *Proceedings of the 2nd International Symposium on Current Progress in Mathematics and Sciences 2016*. Depok, Jawa Barat, Indonesia, 2017. 030108. https://doi.org/10.1063/1.4991212.
28. Novikov V.Yu. *Sovremennyye perspektivy v issledovanii khitina i khitozana (Roskhit-23): XVI Vserossiyskaya konferentsiya s mezhdunarodnym uchastiyem*. [Modern prospects in the study of chitin and chitosan (Roskhit-23): XVI All-Russian conference with international participation]. Vladivostok, 2023, pp. 9–15. (in Russ.).
29. Perez S., Wertz J.-L. *Chitin and Chitosans in the Bioeconomy. 1st Ed*. Boca Raton: CRC Press, 2021. https://doi.org/10.1201/9781003226529.
30. Ma J., Faqir Y., Tan C., Khaliq G. *Food Chemistry*, 2022, vol. 373, 131407. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131407.
31. Battampara P., Nimisha Sathish T., Reddy R., Guna V., Nagananda G.S., Reddy N., Ramesha B.S., Maharaddi V.H., Rao A.P., Ravikumar H.N., Biradar A., Radhakrishna P.G. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 161, pp. 1296–1304. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.161.
32. Crognale S., Russo C., Petruccioli M., D'Annibale A. *Fermentation*, 2022, vol. 8, no. 2, 76. https://doi.org/10.3390/fermentation8020076.
33. Anaya-Esparza L.M., Ruvalcaba-Gómez J.M., Maytorena-Verdugo C.I., González-Silva N., Romero-Toledo R., Aguilera-Aguirre S., Pérez-Larios A., Montalvo-González E. *Materials*, 2020, vol. 13, no. 4, 811. https://doi.org/10.3390/ma13040811.
34. Jampafuang Y., Tongta A., Waiprib Y. *Polymers*, 2019, vol. 11, no. 12, 2010. https://doi.org/10.3390/polym11122010.
35. Sarmento B. *Chitosan-based systems for biopharmaceuticals: delivery, targeting and polymer therapeutics*. Oxford, 2012, 556 p. https://doi.org/10.1002/9781119962977.
36. Liu H., Wang C., Li C., Qin Y., Wang Z., Yang F., Li Z., Wang J. *RSC Advances*, 2018, vol. 8, no. 14, pp. 7533–7549. https://doi.org/10.1039/C7RA13510F.
37. Midya L., Das R., Bhaumik M., Sarkar T., Maity A., Pal S. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, vol. 542, pp. 187–197. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.121.
38. Foster L.J.R., Ho S., Hook J., Basuki M., Marçal H. *PLOS ONE*, 2015, vol. 10(8), e0135153. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0135153.
39. Dedloff M.R., Effler C.S., Holban A.M., Gestal M.C. *Materials*, 2019, vol. 12, no. 15, 2445. https://doi.org/10.3390/ma12152445.
40. Younes I., Sellimi S., Rinaudo M., Jellouli K., Nasri M. *International Journal of Food Microbiology*, 2014, vol. 185, pp. 57–63. https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2014.04.029.
41. Lewandowicz J., Le Thanh-Blicharz J., Szwengiel A. *Processes*, 2022, vol. 10, no. 5, 938. https://doi.org/10.3390/pr10050938.
42. Chang Q., Zheng B., Zhang Y., Zeng H. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 186, pp. 163–173. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.050.
43. Jiang T., Duan Q., Zhu J., Liu H., Yu L. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, vol. 3, no. 1, pp. 8–18. https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.11.003.
44. Alvarado N., Abarca R.L., Linares-Flores C. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 11, 1737. https://doi.org/10.3390/polym13111737.
45. Karim A.A., Tie A.P., Manan D.M.A., Zaidul I.S.M. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2008, vol. 7, no. 3, pp. 215–228. https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2008.00042.x.
46. Bisla V., Yoshitake H. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2024, vol. 7, 100462. https://doi.org/10.1016/j.carpta.2024.100462.
47. Gutiérrez T.J., Valencia G.A. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 172, pp. 439–451. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.048.

48. Joshi P., Gupta K., Uniyal P., Jana A., Banerjee A., Kumar N., Ghosh D., Srivastava M., Ray A., Khatri O.P. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, vol. 296, 127282. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127282.
49. Jayakumar R., Prabaharan M., Reis R.L., Mano J.F. *Carbohydrate Polymers*, 2005, vol. 62, no. 2, pp. 142–158. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.07.017.
50. Pomogaylo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.Ye. Nanochastitsy metallov v polimerakh. [Metal nanoparticles in polymers]. Moscow, 2000, 672 p. (in Russ.).
51. Ozin G.A., Arsenault A.C. *Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials. Nanochemistry. Repr*. Cambridge, UK: RSC Publ., 2006, 628 p. https://doi.org/10.1039/9781849737395.
52. Kovačević V., Vrsaljko D., Lučić Blagojević S., Leskovac M. *Polymer Engineering & Science*, 2008, vol. 48, no. 10, pp. 1994–2002. https://doi.org/10.1002/pen.21132.
53. Yamamoto O. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, vol. 3, no. 7, pp. 643–646. https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00197-0.
54. Anaya-Esparza L.M., Villagrán-de La Mora Z., Rodríguez-Barajas N., Ruvalcaba-Gómez J.M., Iñiguez-Muñoz L.E., Maytorena-Verdugo C.I., Montalvo-González E., Pérez-Larios A. *Polysaccharides*, 2021, vol. 2, no. 2, pp. 400–428. https://doi.org/10.3390/polysaccharides2020026.
55. García-Guzmán L., Cabrera-Barjas G., Soria-Hernández C.G., Castaño J., Guadarrama-Lezama A.Y., Rodríguez Llamazares S. *Polysaccharides*, 2022, vol. 3, pp. 136–177. https://doi.org/10.3390/polysaccharides3010007.
56. Balasubramanian R., Kim S.S., Lee J., Lee J. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, vol. 123, pp. 1020–1027. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.151.
57. Velimirovic M., Wagner S., Monikh F.A., Uusimäki T., Kaegi R., Hofmann T., Kammer F.V.D. *Talanta*, 2020, vol. 215, 120921. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.381.
58. Thakur N., Thakur N., Kumar A., Thakur V.K., Kalia S., Arya V., Kumar A., Kumar S., Kyzas G.Z. *Science of The Total Environment*, 2024, vol. 914, 169815. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169815.
59. Fringer V.S., Fawcett L.P., Mitrano D.M., Maurer-Jones M.A. *Frontiers in Environmental Science*, 2020, vol. 8, 97. https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00097.
60. *Krymskiy zavod utroil proizvodstvo dioksida titana.* 2023. [The Crimean plant tripled the production of titanium dioxide]. URL: https://plastinfo.ru/information/news/52320_01.11.2023/. (in Russ.).
61. Vu N.K., Ha M.T., Kim C.S., Gal M., Kim J.A., Woo M.H., Lee J.-H., Min B.S. *Phytochemistry*, 2021, vol. 188, 112791. https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2021.112791.
62. Zhu T., Gao S.-P. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, no. 21, pp. 11385–11396. https://doi.org/10.1021/jp412462m.
63. Irfan F., Tanveer M.U., Moiz M.A., Husain S.W., Ramzan M. *The European Physical Journal B*, 2022, vol. 95, no. 11, 184. https://doi.org/10.1140/epjb/s10051-022-00440-8.
64. Humayun M., Raziq F., Khan A., Luo W. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2018, vol. 11, no. 2, pp. 86–102. https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1440324.
65. Ahmad I., Shukrullah S., Naz M.Y., Ahmed E., Ahmad M., Obaidullah A.J., Alkhouri A., Mahal A., Ghadi Y.Y. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2024, vol. 172, 108088. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.108088.
66. Prawira R.A., Ariyanti D. *Materials Today: Proceedings*, 2022, vol. 63, pp. S214–S221. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.411.
67. López De Dicastillo C., Guerrero Correa M., Martínez F.B., Streitt C., José Galotto M. *Antimicrobial Resistance – A One Health Perspective*. IntechOpen, 2021. https://doi.org/10.5772/intechopen.90891.
68. Jiang X., Lv B., Wang Y., Shen Q., Wang X. *Journal of Medical Microbiology*, 2017, vol. 66, no. 4, pp. 440–446. https://doi.org/10.1099/jmm.0.000457.
69. Mutsak Ahmed R., Hasan I. *Materials Today: Proceedings*, 2023, vol. 81, pp. 1073–1078.
70. Hendi A.A., Alanazi M.M., Alharbi W., Ali T., Awad M.A., Ortashi K.M., Aldosari H., Alfaifi F.S., Qindeel R., Naz G., Alsheddi T.H. *Journal of King Saud University – Science*, 2023, vol. 35, no. 3, 102555. https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102555.
71. Haidry A.A., Yucheng W., Fatima Q., Raza A., Zhong L., Chen H., Mandebvu C.R., Ghani F. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2024, vol. 170, 117454. https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117454.
72. *Heterogeneous Photocatalysis*, ed. Marc G., Palmisano L. Elsevier, 2019.
73. Adachi T., Latthe S.S., Gosavi S.W., Roy N., Suzuki N., Ikari H., Kato K., Katsumata K., Nakata K., Furudate M., Inoue T., Kondo T., Yuasa M., Fujishima A., Terashima C. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 458, pp. 917–923. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.172.
74. Baranowska-Wójcik E., Gustaw K., Szwajgier D., Oleszczuk P., Pawlikowska-Pawlęga B., Pawelec J., Kapral-Piotrowska J. *Foods*, 2021, vol. 10, no. 5, 939. https://doi.org/10.3390/foods10050939.
75. Jeong E., Park H.Y., Lee J., Kim H.-E., Lee C., Kim E.-J., Hong S.W. *Environmental Research*, 2021, vol. 194, 110657. https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110657.
76. Sánchez-López E., Gomes D., Esteruelas G., Bonilla L., Lopez-Machado A.L., Galindo R., Cano A., Espina M., Ettcheto M., Camins A., Silva A.M., Durazzo A., Santini A., Garcia M.L., Souto E.B. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 2, 292. https://doi.org/10.3390/nano10020292.
77. Morones J.R., Elechiguerra J.L., Camacho A., Holt K., Kouri J.B., Ramírez J.T., Yacaman M.J. *Nanotechnology*, 2005, vol. 16, no. 10, pp. 2346–2353. https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/059.

78. Mulla M., Ahmed J., Al-Attar H., Castro-Aguirre E., Arfat Y.A., Auras R. *Food Control*, 2017, vol. 73, pp. 663–671. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.09.018.
79. *Commission Regulation (EU) 2018/669 of 16 April 2018 amending, for the purposes of its adaptation to technical and scientific progress, Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council on classification, labelling and packaging of substances and mixtures*.
80. Dordevic S., Dordevic D., Tesikova K., Sedlacek P., Kalina M., Vapenka L., Nejezchlebova M., Treml J., Tremlova B., Koudelková Mikulášková H. *Heliyon*, 2024, vol. 10, no. 7, e28430. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e28430.
81. Zhang X., Xiao G., Wang Y., Zhao Y., Su H., Tan T. *Carbohydrate Polymers*, 2017, vol. 169, pp. 101–107. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.073.
82. Huang C., Peng B. *LWT*, 2021, vol. 140, 110726. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110726.
83. Kustiningsih I., Ridwan A., Abriyani D., Syairazy M., Kurniawan T., Barleany D.R. *Oriental Journal of Chemistry*, 2019, vol. 35, no. 3, pp. 1132–1137. https://doi.org/10.13005/ojc/350329.
84. Taghipour S., Ehtesham Nia A., Hokmabadi H., Yahia E.M. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, vol. 258, 129055. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.129055.
85. Liu Z., Du M., Liu H., Zhang K., Xu X., Liu K., Tu J., Liu Q. *Progress in Organic Coatings*, 2021, vol. 151, 106103. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106103.
86. Li W., Zheng K., Chen H., Feng S., Wang W., Qin C. *Polymers*, 2019, vol. 11, no. 9, 1418. https://doi.org/10.3390/polym11091418.
87. Yi F., Hou F., Zhan S., Song L., Chen X., Zhang R., Gao M., Han X., Wang X., Liu Z. *Postharvest Biology and Technology*, 2024, vol. 211, 112809. https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2024.112809.
88. Spoială A., Ilie C.-I., Dolete G., Croitoru A.-M., Surdu V.-A., Truşcă R.-D., Motelica L., Oprea O.-C., Ficai D., Ficai A., Andronescu E., Dițu L.-M. *Membranes*, 2022, vol. 12, no. 8, 804. https://doi.org/10.3390/membranes12080804.
89. Vargas M., Albors A., Chiralt A., González-Martínez C. *Food Hydrocolloids*, 2009, vol. 23, no. 2, pp. 536–547. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.02.009.
90. Hussein E.M., Desoky W.M., Hanafy M.F., Guirguis O.W. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, vol. 152, 109983. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.109983.
91. Hanafy M.S., Desoky W.M., Hussein E.M., El-Shaer N.H., Gomaa M., Gamal A.A., Esawy M.A., Guirguis O.W. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2021, vol. 109, no. 2, pp. 232–247. https://doi.org/10.1002/jbm.a.37019.
92. Amin K.A.M., Panhuis M.I.H. *Polymers*, 2012, vol. 4, no. 1, pp. 590–599.
93. Chen C., Zhang Y., Zeng J., Zhang F., Zhou K., Bowen C.R., Zhang D. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 424, pp. 170–176. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.137.
94. Hosseinzadeh S., Partovi R., Talebi F., Babaei A. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2020, vol. 44, no. 7. https://doi.org/10.1111/jfpp.14536.
95. Kaewklin P., Siripatrawan U., Suwanagul A., Lee Y.S. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 112, pp. 523–529. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.124.
96. Nishat S., Jafry A.T., Martinez A.W., Awan F.R. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, vol. 336, 129681. https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129681.
97. Youssef A.M., El-Sayed S.M., Salama H.H., El-Sayed H.S., Dufresne A. *Carbohydrate Polymers*, 2015, vol. 132, pp. 274–285. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.075.
98. Nafchi A.M., Alias A.K., Mahmud S., Robal M. *Journal of Food Engineering*, 2012, vol. 113, no. 4, pp. 511–519. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.07.017.
99. Gómez A., González-Martínez S.C., Collada C., Climent J., Gil L. *Theoretical and Applied Genetics*, 2003, vol. 107, no. 6, pp. 1123–1131. https://doi.org/10.1007/s00122-003-1320-2.
100. Lian Z., Zhang Y., Zhao Y. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2016, vol. 33, pp. 145–153. https://doi.org/10.1016/j.ifset.2015.10.008.
101. Sillanpää M., Paunu T.-M., Sainio P. *Journal of Physics: Conference Series*, 2011, vol. 304, 012018. https://doi.org/10.1088/1742-6596/304/1/012018.
102. Li B., Zhang Y., Yang Y., Qiu W., Wang X., Liu B., Wang Y., Sun G. *Carbohydrate Polymers*, 2016, vol. 152, pp. 825–831. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.070.
103. Jayakumar R., Ramachandran R., Divyarani V.V., Chennazhi K.P., Tamura H., Nair S.V. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2011, vol. 48, no. 2, pp. 336–344. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.12.010.
104. Archana D., Dutta J., Dutta P.K. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, vol. 57, pp. 193–203. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.03.002.
105. Chang X., Hou Y., Liu Q., Hu Z., Xie Q., Shan Y., Li G., Ding S. *Food Hydrocolloids*, 2021, vol. 119, 106846. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106846.
106. Tan Y., Fang K., Chen W., Shi Q., Zhang C. *Industrial Crops and Products*, 2024, vol. 209, 118034. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118034.
107. Shi L., Zhao Y., Zhang X., Su H., Tan T. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2008, vol. 25, no. 6, pp. 1434–1438. https://doi.org/10.1007/s11814-008-0235-7.
108. Kim T.Y., Lee Y.-H., Park K.-H., Kim S.J., Cho S.Y. *Research on Chemical Intermediates*, 2005, vol. 31, no. 4-6, pp. 343–358. https://doi.org/10.1163/1568567053956581.

109. Díaz-Visurraga J., Meléndrez M.F., García A., Paulraj M., Cárdenas G. *J. Appl. Polym. Sci*., 2010, vol. 116 (6), pp. 3503–3515. https://doi.org/10.1002/app.31881.
110. Babaei-Ghazvini A., Acharya B., Korber D.R. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 16, 2790. https://doi.org/10.3390/polym13162790.
111. Díaz-Visurraga J., Meléndrez M.F., García A., Paulraj M., Cárdenas G. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, vol. 116, no. 6, pp. 3503–3515. https://doi.org/10.1002/app.31881.
112. Li Y., Han Y., Qin J., Song Z., Cai H., Du J., Sun S., Liu Y. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, vol. 133, no. 44. app.44150. https://doi.org/10.1002/app.44150.
113. Rahmanpour A., Farahpour M.R., Shapouri R., Jafarirad S., Rahimi P. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, vol. 644, 128839. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128839.
114. Fan X., Chen K., He X., Li N., Huang J., Tang K., Li Y., Wang F. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, vol. 91, pp. 15–22. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.05.094.
115. Motasadizadeh H., Azizi S., Shaabani A., Sarvestani M.G., Sedghi R., Dinarvand R. *Carbohydrate Polymers*, 2022, vol. 296, 119956. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119956.
116. Vieira J.M., Flores-López M.L., de Rodríguez D.J., Sousa M.C., Vicente A.A., Martins J.T. *Postharvest Biol. Technol*., 2016, vol. 116, pp. 88–97. https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2016.01.011.
117. Xu Z., Huang G., An C., Huang J., Chen X., Xin X., Song P., Feng R., Li Y. *Separation and Purification Technology*, 2020, vol. 248, 116984. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116984.
118. Xiao G., Zhang X., Zhao Y., Su H., Tan T. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 292, pp. 756–763. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.044.
119. Raut A.V., Yadav H.M., Gnanamani A., Pushpavanam S., Pawar S.H. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, vol. 148, pp. 566–575. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.09.028.
120. Li J., Xie B., Xia K., Li Y., Han J., Zhao C. *Materials*, 2018, vol. 11, no. 8, 1403. https://doi.org/10.3390/ma11081403.
121. Peng C., Yang M., Chiu W., Chiu C., Yang C., Chen Y., Chen K., Peng R.Y. *Macromolecular Bioscience*, 2008, vol. 8, no. 4, pp. 316–327. https://doi.org/10.1002/mabi.200700188.
122. Castillo L.A., López O.V., Ghilardi J., Villar M.A., Barbosa S.E., García M.A. *Food Hydrocolloids*, 2015, vol. 51, pp. 432–440. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.05.030.
123. Anaya-Esparza L.M., Villagrán-de La Mora Z., Ruvalcaba-Gómez J.M., Romero-Toledo R., Sandoval-Contreras T., Aguilera-Aguirre S., Montalvo-González E., Pérez-Larios A. *Processes*, 2020, vol. 8, no. 11, 1395. https://doi.org/10.3390/pr8111395.
124. Goudarzi V., Shahabi-Ghahfarrokhi I. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 106, pp. 661–669. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.058.
125. Tunma S. *Walailak Journal of Science and Technology*, 2017, vol. 15, no. 4, pp. 273–281.
126. Wang C.R., Yan X.Z., Yu L.L., Fang R. *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 997, pp. 480–483. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.997.480.
127. Hejri Z., Seifkordi A.A., Ahmadpour A., Zebarjad S.M., Maskooki A. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2013, vol. 20, no. 10, pp. 1001–1011. https://doi.org/10.1007/s12613-013-0827-z.
128. Kuz P., Ateş M. *Journal of Sustainable Construction Materials and Technologies*, 2020, vol. 5, no. 1, pp. 399–406. https://doi.org/10.29187/jscmt.2020.44.
129. Rong L., Shen M., Wen H., Ren Y., Xiao W., Xie J. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 190, pp. 151–158. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.180.
130. Goudarzi V., Shahabi-Ghahfarrokhi I., Babaei-Ghazvini A. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, vol. 95, pp. 306–313. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.065.
131. Ghozali M., Restu W.K., Triwulandari E., Anwar M. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2020, vol. 59, no. 12, pp. 1317–1325. https://doi.org/10.1080/25740881.2020.1738473.
132. Navaf M., Sunooj K.V., Aaliya B., Akhila P.P., Sudheesh C., Mir S.A., George J. *Measurement: Food*, 2023, vol. 11, 100099. https://doi.org/10.1016/j.meafoo.2023.100099.
133. Wang Y., Zhang H., Zeng Y., Hossen M.A., Dai J., Li S., Liu Y., Qin W. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, vol. 33, 100837. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100837.
134. Xiong J., Sheng C., Wang Q., Guo W. *Materials Research Express*, 2019, vol. 6, no. 5, 055045. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab058b.
135. Oleyaei S.A., Zahedi Y., Ghanbarzadeh B., Moayedi A.A. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, vol. 89, pp. 256–264. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.078.
136. Dash K.K., Ali N.A., Das D., Mohanta D. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, vol. 139, pp. 449–458. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.193.
137. Amin Md.R., Chowdhury M.A., Kowser Md.A. *Heliyon*, 2019, vol. 5, no. 8, e02009. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02009.
138. Razali M.H., Ismail N.A., Mat Amin K.A. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 2019, vol. 13, no. 4, pp. 1909–1916.
139. Kochkina N.E., Butikova O.A. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, vol. 139, pp. 431–439. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.213.
140. Sreekumar P., Al-Harthi M.A., De S. *Journal of Composite Materials*, 2012, vol. 46, no. 25, pp. 3181–3187. https://doi.org/10.1177/0021998312436998.

141. Hajizadeh H., Peighambardoust S.J., Peighambardoust S.H., Peressini D. *Journal of Food Science*, 2020, vol. 85, no. 4, pp. 1193–1202. https://doi.org/10.1111/1750-3841.15079.
142. Malathi A.N., Singh A.K. *Agricultural Research Journal*, 2019, vol. 56, no. 1, 111. https://doi.org/10.5958/2395-146X.2019.00017.6.
143. Yousefi A.R., Savadkoohi B., Zahedi Y., Hatami M., Ako K. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, vol. 131, pp. 253–263. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.083.
144. Goudarzi V., Shahabi-Ghahfarrokhi I. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 116, pp. 1082–1088. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.138.
145. Ostafińska A., Mikešová J., Krejčíková S., Nevoralová M., Šturcová A., Zhigunov A., Michálková D., Šlouf M. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, vol. 101, pp. 273–282.
146. Al-Mokaram A., Yahya R., Abdi M., Mahmud H. *Nanomaterials*, 2017, vol. 7, no. 6, 129.
147. Goudarzi V., Shahabi-Ghahfarrokhi I. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 106, pp. 661–669.
148. Tunma S. *Walailak Journal of Science and Technology*, 2017, vol. 15, no. 4, pp. 273–281.
149. Chueangchayaphan N., Ting K.A., Yusoff M., Chueangchayaphan W. *Polymer Bulletin*, 2019, vol. 76, no. 11, pp. 5889–5902. https://doi.org/10.1007/s00289-019-02688-0.
150. Fei P., Shi Y., Zhou M., Cai J., Tang S., Xiong H. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, vol. 130, no. 6, pp. 4129–4136. https://doi.org/10.1002/app.39695.
151. Liu C., Xiong H., Chen X., Lin S., Tu Y. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132, no. 32, app.42339. https://doi.org/10.1002/app.42339.
152. Arezoo E., Mohammadreza E., Maryam M., Abdorreza M.N. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 157, pp. 743–751. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.244.

Received February 5, 2025

Revised October 10, 2025

Accepted December 2, 2025

Сведения об авторах

Саломатина Евгения Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, salomatina_ev@mail.ru

Смирнова Лариса Александровна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, smirnova_la@mail.ru

Зайцев Сергей Дмитриевич – доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, szay@inbox.ru

Information about authors

Salomatina Evgeniia Vladimirovna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Macromolecular Compounds and Colloid Chemistry, salomatina_ev@mail.ru

Smirnova Larisa Aleksandrovna – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor in the Department of Macromolecular Compounds and Colloid Chemistry, smirnova_la@mail.ru

Zaitsev Sergey Dmitrievich – Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Macromolecular Compounds and Colloid Chemistry, szay@inbox.ru