



Разработка эффективных технологий выделения органического кальция из отходов переработки арктических креветок

А. Н. Шиков¹✉, У. К. Ф. Ахуну¹✉✉, А. А. Калета¹, Ю. Э. Генералова¹,
И. И. Тернинко¹, И. Е. Смехова¹, О. Н. Пожарицкая²

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации (ФГБОУ ВО СПХФУ Минздрава России). 197022, Россия, г. Санкт-Петербург, вн. тер. г. муниципальный округ Аптекарский остров, ул. Профессора Попова, д. 14, лит. А

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Мурманский морской биологический институт Российской академии наук (ММБИ РАН). 183038, Россия, г. Мурманск, ул. Владимирская, д. 17

✉ **Контактное лицо:** Шиков Александр Николаевич. **E-mail:** alexander.shikov@pharminnotech.com

✉✉ **Контактное лицо:** Ахуну Уриель Кристель Феми. **E-mail:** ahunu.uriel@spcpru.ru

ORCID: А. Н. Шиков – <https://orcid.org/0000-0003-4351-0695>;
У. К. Ф. Ахуну – <https://orcid.org/0009-0002-4058-7259>;
А. А. Калета – <https://orcid.org/0000-0002-0979-2281>;
Ю. Э. Генералова – <https://orcid.org/0000-0002-2573-6036>;
И. И. Тернинко – <https://orcid.org/0000-0002-2942-1015>;
И. Е. Смехова – <https://orcid.org/0000-0002-0013-4784>;
О. Н. Пожарицкая – <https://orcid.org/0000-0003-1061-0665>.

Статья поступила: 26.02.2026

Статья принята в печать: 20.03.2026

Статья опубликована: 04.05.2026

Резюме

Введение. Кальций является ключевым макроэлементом, обеспечивающим минеральную плотность костей, функционирование мышечной и сердечно-сосудистой систем, а также участвует в ферментативных и нейротрансмиттерных процессах. Дефицит кальция широко распространен и ассоциирован с развитием остеопороза и других метаболических нарушений. Прием лекарственных препаратов кальция позволяет компенсировать его недостаток в организме пациентов и способствовать профилактике и терапии заболеваний. В контексте устойчивого развития возрастает интерес к разработке технологии выделения органических солей кальция из морских биоресурсов для получения лекарственных препаратов.

Цель. Разработать и сравнить технологии выделения органических солей кальция из отходов производства арктических креветок *Pandalus borealis* и оценить состав и чистоту полученных продуктов.

Материалы и методы. В качестве сырья использовали панцири варено-мороженных креветок *Pandalus borealis*, являющиеся отходом пищевого производства. Сравнили две технологии экстракции кальция: (1) прямую деминерализацию органическими кислотами (лимонной, яблочной, молочной) и (2) с предварительным обезжириванием сырья этанолом. Количественное определение кальция (Са) и других элементов проводили методом оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Для оценки безопасности рассчитывали коэффициент опасности (НQ).

Результаты и обсуждение. Установлено, что максимальный выход кальция достигается с использованием лимонной кислоты ($153,0 \pm 10,3$ мг Са/г). Яблочная и молочная кислоты показали меньшую эффективность. Предварительное обезжиривание сырья снижало выход Са в среднем на 2,2 %, однако липидная фракция представляет интерес как источник каротиноидов и других природных липидов. Токсичные элементы (Pb, Cd, Ni, Cr, As) либо не детектировались, либо их концентрация была ниже предела количественного определения. Содержание сопутствующих элементов (Mg, Zn, Fe, Cu и Mn) было ниже токсичного уровня (расчетный НQ < 1). Употребление выделенных продуктов Са позволит обеспечить обогащение пищевого рациона некоторыми макроэлементами.

Заключение. Панцири арктических креветок являются ценным источником органического кальция для получения экологически безопасных и физиологически сбалансированных солей – цитрата, малата и лактата кальция. Полученные соли кальция не загрязнены токсичными элементами и могут использоваться в фармацевтической и пищевой промышленности.

Ключевые слова: кальций, органические соли кальция, арктические креветки, *Pandalus borealis*, деминерализация, элементный анализ, АЭС-ИСП

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Вклад авторов. А. Н. Шиков – идея статьи, оценка актуальности и научной значимости, обсуждение полученных результатов, подготовка и корректировка текста статьи и ее окончательная проверка. У. К. Ф. Ахуну – подготовка обзора литературы, планирование эксперимента, сбор и анализ данных, обсуждение полученных результатов, подготовка и корректировка текста статьи. А. А. Калета – подготовка обзора литературы, обсуждение полученных результатов, подготовка и корректировка текста статьи и ее окончательная проверка. Ю. Э. Генералова и И. И. Тернинко – планирование эксперимента, сбор и анализ данных, обсуждение полученных результатов. И. Е. Смехова – оценка актуальности и научной значимости, обсуждение полученных результатов. О. Н. Пожарицкая – подготовка обзора литературы, систематизация и анализ экспериментальных данных, обсуждение полученных результатов, подготовка и корректировка текста статьи и ее окончательная проверка. Все авторы участвовали в написании текста статьи, в обсуждении результатов.

Для цитирования: Шиков А. Н., Ахуну У. К. Ф., Калета А. А., Генералова Ю. Э., Тернинко И. И., Смехова И. Е., Пожарицкая О. Н. Разработка эффективных технологий выделения органического кальция из отходов переработки арктических креветок. *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2026;15(2):92–102. <https://doi.org/10.33380/2305-2066-2026-15-2-2302>

Development of effective technologies for extraction of organic calcium from arctic shrimp processing waste

Alexander N. Shikov¹✉, Urielle K. F. Ahounou¹✉✉, Alyona A. Kaleta¹, Yuliya E. Generalova¹, Inna I. Terninko¹, Irina E. Smekhova¹, Olga N. Pozharitskaya²

¹ Saint Petersburg State Chemical and Pharmaceutical University (SPCPU). 14A, Professora Popova str., Aptekarsky Ostrov Municipal Okrug, Saint Petersburg, 197022, Russia

² Murmansk Marine Biological Institute of the Russian Academy of Sciences (MMBI RAS). 17, Vladimirskaia str., Murmansk, 183038, Russia

✉ **Corresponding author:** Alexander N. Shikov. **E-mail:** alexander.shikov@pharminnotech.com

✉✉ **Corresponding author:** Urielle K. F. Ahounou. **E-mail:** ahunu.uriel@spcpu.ru

ORCID: Alexander N. Shikov – <https://orcid.org/0000-0003-4351-0695>;
Urielle K. F. Ahounou – <https://orcid.org/0009-0002-4058-7259>;
Alyona A. Kaleta – <https://orcid.org/0000-0002-0979-2281>;
Yuliya E. Generalova – <https://orcid.org/0000-0002-2573-6036>;
Inna I. Terninko – <https://orcid.org/0000-0002-2942-1015>;
Irina E. Smekhova – <https://orcid.org/0000-0002-0013-4784>;
Olga N. Pozharitskaya – <https://orcid.org/0000-0003-1061-0665>.

Received: 26.02.2026

Accepted: 20.03.2026

Published: 04.05.2026

Abstract

Introduction. Calcium is a key macroelement that ensures bone mineral density, muscle and cardiovascular function, and is involved in enzymatic and neurotransmitter processes. Calcium deficiency is widespread and associated with the development of osteoporosis and other metabolic disorders. The administration of medicinal preparations with calcium compensates its deficiency in patients and contribute to disease prevention and treatment. In the context of sustainable development, there is growing interest in new technologies for isolating organic calcium salts from marine bioresources for medicinal use.

Aim. To develop and compare technologies for extraction of organic calcium from the shells of Arctic shrimp *Pandalus borealis* (a waste of food industry), and to evaluate the composition and purity of the obtained products.

Materials and methods. The shells of cooked-frozen Arctic shrimps *Pandalus borealis* were processed by two calcium extraction technologies: (1) direct demineralization with organic acids (citric, malic and lactic) and (2) preliminary defatting of the raw material with ethanol followed by demineralization. Quantitative analysis of calcium (Ca) and other elements was performed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES). A hazard quotient (HQ) was calculated for safety assessments.

Results and discussion. It was found that the maximum calcium yield was achieved after demineralization with citric acid (153.0 ± 10.3 mg Ca/g). Malic and lactic acids showed less efficiency. Preliminary defatting reduced the Ca yield by an average of 2.2%; however, the lipid fraction is of interest as a source of carotenoids and other natural lipids. Toxic elements (Pb, Cd, Ni, Cr, As) were either not detected or their concentrations were below the limit of quantification. The content of associated elements (Mg, Zn, Fe, Cu, and Mn) was below the toxic level (calculated $HQ < 1$). Consumption of isolated Ca products will provide enrichment of the dietary intake with certain microelements.

Conclusion. The shells of Arctic shrimps are a valuable source of organic calcium for the environmentally friendly production of physiologically balanced calcium salts – calcium citrate, malate, and lactate. The resulting calcium salts are not polluted with toxic elements and can be used in the pharmaceutical and food industries.

Keywords: calcium, organic calcium salts, arctic shrimp, *Pandalus borealis*, demineralization, elements analysis, ICP-OES

Conflict of interest. The authors declare that they have no obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

Contribution of the authors. Alexander N. Shikov – idea of the study, assessment of relevance and scientific significance, results discussion, writing and correction of the article and its final verification. Urielle K. F. Ahounou – preparation of a literature review, planning of an experiment, collection and analysis of data, discussion of the results, writing and correction of the article. Alyona A. Kaleta – preparation of a literature review, discussion of the results, writing and correction of the article and its final verification. Yuliya E. Generalova and Inna I. Terninko – experiment planning, data collection and analysis, discussion of the results. Irina E. Smekhova – assessment of relevance and scientific significance, discussion of the results. Olga N. Pozharitskaya – preparation of a literature review, systematization and analysis of experimental data, discussion of the results, writing and correction of the article and its final verification. All authors contributed to writing the article and discussing the results.

For citation: Shikov A. N., Ahounou U. K. F., Kaleta A. A., Generalova Yu. E., Terninko I. I., Smekhova I. E., Pozharitskaya O. N. Development of effective technologies for extraction of organic calcium from arctic shrimp processing waste. *Drug development & registration*. 2026;15(2):92–102. (In Russ.) <https://doi.org/10.33380/2305-2066-2026-15-2-2302>

ВВЕДЕНИЕ

Кальций является одним из ключевых макроэлементов, участвующих в поддержании минеральной плотности костей, работе мышечной и сердечно-сосудистой систем, а также в ряде ферментативных и нейротрансмиссивных процессов. Несмотря на его важность, по оценкам, более 3,5 миллиарда человек в мире сталкиваются с дефицитом кальция [1], что связано с ограниченным потреблением молочных продуктов, низкой долей обогащенной пищи и региональными особенностями рациона [2]. Дефицит кальция напрямую ассоциируется с развитием остеопороза, рахита и остеомалации [3], приводит к ускорению развития атеросклероза [4], увеличению рисков преэклампсии у беременных женщин [5].

Поступление кальция в организм из пищи может быть ограничено, поскольку элемент медленно усваивается совместно с жирами и белками в результате длительного опорожнения желудка. Напротив, прием препаратов кальция натошак способствует повышению его концентрации в циркулирующем кровотоке и сохранению в течение 8 часов [6]. Суточная норма потребления кальция составляет для мужчин возраста 18–60 лет 1000 мг, возраста 60 лет и старше – 1200 мг, для женщин возраста 18–60 лет – 1000 мг, при беременности и лактации – 1300–1400 мг.

Важной задачей является разработка препаратов кальция, которые рекомендуется дополнительно принимать для нормализации недостатка данного элемента в организме. С этой целью чаще всего применяют кальция цитрат и карбонат [7]. Доступны другие соли кальция: фосфат, глюконат, фумарат, малат, лактат и их смешанные соли, например лактат-малат кальция или лактат-цитрат кальция [8]. В Государственном реестре лекарственных средств на

февраль 2026 года зарегистрированы препараты в виде твердых лекарственных форм: кальция глюконата в дозировке 500 мг, кальция карбоната совместно с витамином D₃ в дозировках 500, 600 мг, кальция карбоната в комбинации с кальция лактоглюконатом в дозировке 500 мг.

Карбонат кальция содержит высокий процент элементарного кальция, однако его абсорбция зависит от уровня кислотности желудочного сока и требует приема с пищей, что ограничивает его эффективность у пожилых пациентов и лиц, принимающих антациды. В отличие от него, цитрат кальция всасывается независимо от кислотности, обладает высокой биодоступностью и лучше переносится организмом в таких условиях [4, 7]. Смешанные соли цитрат-малат кальция, цитрат-лактат кальция, малат-лактат кальция имеют более высокую биодоступность по сравнению с другими солями [9, 10]. Часто соли кальция выделяют из известняка [11]. Однако методы выделения из известняка сопровождаются высоким расходом энергии и не соответствуют принципам устойчивого развития. Следует разрабатывать подходы, которые позволяют снизить загрязнение окружающей среды и повысить содержание конечного продукта [12]. На этом фоне возрастает интерес к альтернативным источникам и технологиям получения солей кальция, использующим нетоксичные пищевые органические кислоты (лимонную, яблочную, молочную) и «зеленые» растворители. Такими источниками солей кальция являются рыбные субпродукты, раковины улиток и устриц, морские водоросли, яичная скорлупа, кости животных и коралловые отложения [11, 12]. Исследования показывают возможность получения лактата кальция с высоким уровнем чистоты и пригодностью для фармацевтического применения из панцирных отходов раков [13].

Основными промысловыми видами креветок в России являются северная (*Pandalus borealis* Krøyer, 1838) и гребенчатая (*Pandalus hypsinotus* Brandt, 1851). Продажи креветок в России, по данным анализа рынка ООО «БизнесСтат», за 2022 год составили 66,9 тыс. тонн. 50–70 % от данного количества являются отходами – панцирь, головогрудь, ходильные и плавательные ноги, антенны, которые образуются при промышленной переработке креветок. Большой процент от массы креветки занимает панцирь. При этом утилизируют отходы следующим образом: их сжигают, закапывают, сушат на корм домашним птицам или просто сбрасывают обратно в море. Однако это может являться одной из причин экологических проблем [14].

Панцири креветок состоят из трех основных компонентов: белка (20–40 %), карбоната кальция (20–40 %) и хитина (15–40 %), а также небольшого количества липидов и пигментов [15]. Основными минеральными компонентами в панцирях креветок являются кальций и фосфор, на долю которых приходится около 45 и 7 % общего содержания минералов соответственно [16]. Таким образом, панцири креветок обладают значительным потенциалом как природный источник кальция. Кальций в них естественным образом представлен в виде карбоната кальция, тесно связанного с минерализованной белковой матрицей хитинового комплекса, и обычно удаляется из панциря креветок во время производства хитина [14]. В таком процессе сильная кислота, такая как хлористоводородная, используется для максимального растворения минералов из панциря. В некоторых исследованиях для деминерализации панцирей морских организмов предложено использовать органические кислоты (уксусную, лимонную, и др.), а также их комбинации [16, 17]. В контексте устойчивого развития возрастает интерес к разработке технологии выделения органических солей кальция из морских биоресурсов для получения лекарственных препаратов. Данная технология позволит получать продукт с добавленной стоимостью из отходов производства и будет способствовать снижению экологического загрязнения с точки зрения зеленой экономики замкнутого цикла.

Целью исследования была разработка и сравнение технологий выделения органических солей кальция из отходов производства арктических креветок *Pandalus borealis*, оценка состава и чистоты полученных продуктов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования использовали отходы панцирей арктической варено-мороженой креветки *P. borealis*, оставшиеся в результате разделки и хранившиеся при температуре –18 °С. Предварительно панцири промывали проточной водой, сушили при 60 °С в течение 2 ч, затем измельчали до однородного порошка с размером частиц 1–2 мм.

Деминерализацию проводили с использованием кислот: лимонной (≥ 99 %, АО «ЛенРеактив», Россия), яблочной (≥ 99 %, ООО «НеваРеактив», Россия) и молочной (≥ 89 %, ООО «НеваРеактив», Россия). Для обезжиривания использовали спирт этиловый 96%-й (АО «БЕКТОН», Россия).

Органические соли кальция выделяли, используя две технологии. Порошок панцирей (5 г) помещали в коническую колбу, добавляли 50 мл раствора кислоты. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при температуре 60 °С в течение 2 ч. Твердый остаток отфильтровали. Фильтрат концентрировали при 80 °С, охлаждали до 2–4 °С для выпадения кристаллического осадка. Полученный осадок солей кальция отфильтровывали, промывали ледяной водой очищенной и сушили при 60 °С до постоянной массы.

По второй технологии порошок панцирей (5 г) обрабатывался 96%-м этанолом (1:10) при 60 °С в течение 2 ч при перемешивании. Смесь отфильтровывали, твердый остаток промывали водой очищенной, высушивали и далее обрабатывали растворами кислот, как указано выше.

Соли кальция, выделенные из панцирей в присутствии лимонной, молочной или яблочной кислот, были обозначены как CaCi, CaLa и CaMa соответственно. При использовании предварительного обезжиривания соли были обозначены DCaCi, DCaLa и DCaMa как продукты взаимодействия с лимонной, молочной или яблочной кислотами соответственно. Выход рассчитывали на основе массы продукта и концентрации элементарного кальция.

Количественное определение элементов проводилось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на анализаторе Optima 8000 (PerkinElmer, Inc., США). Условия проведения анализа: интеграция – 1 с, 5 повторов интегрирования, скорость потока плазмообразующего газа – 10 л/мин, скорость потока дополнительного газа – 0,2 л/мин, скорость потока газа для распыления пробы – 0,7 л/мин, мощность плазмы – 1300 Вт, положение обзора эмиссии: радиальное – для K, Na, Mg, Ca; аксиальное – для остальных элементов, скорость подачи образца – 1,5 мл/мин.

Подготовка образца для анализа: 3,0 мл 65%-й свежеперегнанной азотной кислоты (х.ч., АО «БЕКТОН», Россия) помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводили до метки деионизованной водой. В качестве стандартного образца использовали PerkinElmer Pure VIII с концентрацией всех ионов 100 мг/л (кат. № 9303942, годен до 05.2026, PerkinElmer, Inc., США). Калибровочные растворы готовили с концентрациями 0,1; 1,0 и 10,0 мг/л. Испытуемый раствор: около 150 мг (точная навеска) образца солей кальция помещали в реактор, добавляли 3,0 мл 65%-й свежеперегнанной азотной кислоты. Проводили микроволновое разложение пробы. После охлаждения полученный раствор количественно переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл

и доводили до метки деионизированной водой. Для определения содержания стронция и кальция испытуемый раствор разбавляли в 100 раз.

Оценку риска развития канцерогенных эффектов при длительном употреблении солей кальция проводили в соответствии с руководством Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (Р 2.1.10.3968-23. Руководство по оценке риска здоровью населения при воздействии химических веществ, загрязняющих среду обитания) на основании расчета коэффициента опасности (HQ – Hazard Quotient) отдельно для каждой пробы полученной соли кальция как для взрослого, так и для детского населения (в возрасте до 6 лет) по формулам, указанным в [18]. Характеристика неканцерогенного риска (НІ) проводится по результатам расчетов HQ в соответствии с принятой классификацией уровней риска [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние типа кислоты и предварительного обезжиривания на эффективность извлечения кальция из панцирных отходов креветок

Данные по оценке влияния типа кислоты и предварительной стадии обезжиривания на выход солей кальция при деминерализации панцирей креветок представлены на рисунке 1.

Эффективность извлечения кальция из отходов панцирей креветок варьировала в зависимости от природы кислоты и технологии. Сравнительный анализ данных (см. рисунок 1) показал, что лимонная кислота обеспечивает наибольший выход кальция среди трех исследованных кислот, далее следуют молочная и яблочная кислоты.

Данное явление можно объяснить различной способностью органических кислот к комплексообразованию с ионами Ca^{2+} . Лимонная кислота, содержащая три карбоксильные группы и один гидроксил, образует наиболее устойчивые комплексы с кальцием, что способствует выделению цитрата кальция [20]. Яблочная кислота, содержащая две карбоксильные группы, также проявляет заметную способность к комплексообразованию, но выход солей кальция ниже [21]. Яблочная кислота демонстрирует схожую эффективность деминерализации панцирей с молочной кислотой, имеющей одну карбоксильную группу (см. рисунок 1).

В случае технологии 1 (без предварительного обезжиривания) средние значения выхода кальция составили: $153,0 \pm 10,3$ мг/г абсолютно сухой массы (а.с.м.) для цитрата, $105,6 \pm 12,3$ мг/г а.с.м. для лактата и $96,3 \pm 0,8$ мг/г а.с.м. для малата. Таким образом, для технологии 1 наибольший выход кальция обеспечивает лимонная кислота, что подтверждает ее высокую хелатирующую способность и эффективность при мягкой деминерализации панцирей.

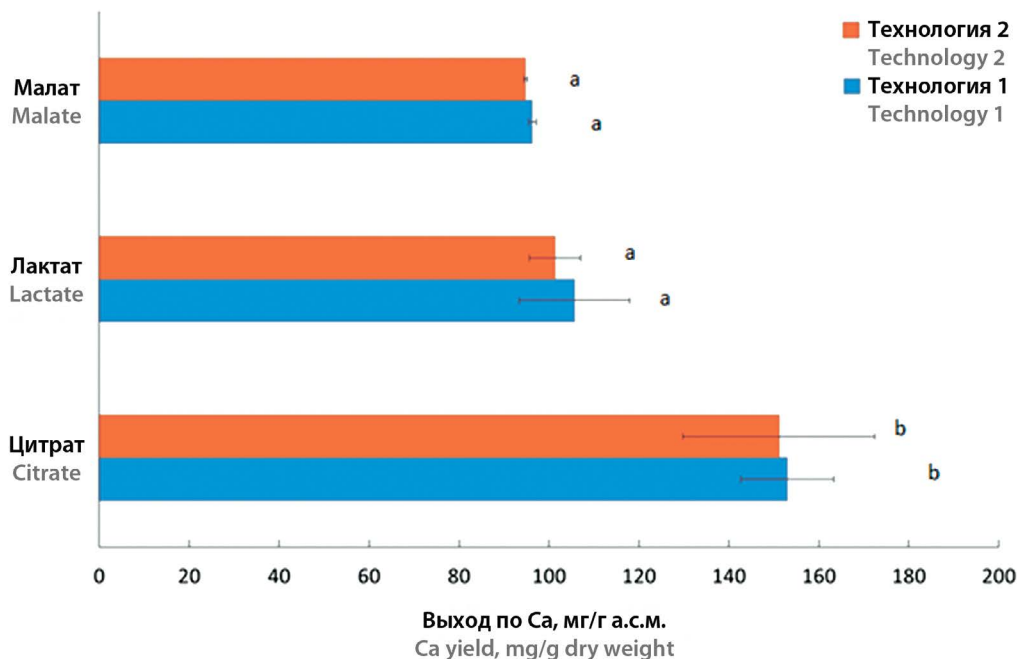


Рисунок 1. Эффективность извлечения солей кальция при применении различных органических кислот и обезжиривания. Технология 1 – без обезжиривания панцирей, технология 2 – с обезжириванием (среднее \pm SD, $n = 3$, различные буквы означают статистически значимые различия для разных солей, $p < 0,05$)

Figure 1. Efficiency of calcium salts extraction using different organic acids. Technology 1 – without defatting of shells, Technology 2 – with defatting (mean \pm SD, $n = 3$, different letters indicate statistically significant differences for different salts, $p < 0.05$)

В результате применения предварительного обезжиривания панцирей выход кальция несколько снизился: $151,2 \pm 21,3$ мг/г а.с.м. для цитрата, $101,3 \pm 5,6$ мг/г а.с.м. для лактата и $94,7 \pm 0,4$ мг/г а.с.м. для малата. Предварительное обезжиривание снижало выход Са в среднем на 2,2%, но эта разница в содержании Са была статистически незначима. Следует отметить, что полученная при обезжиривании панцирей липидная фракция может представлять интерес как источник каротиноидов и других природных липидов, что заслуживает отдельного изучения.

Результаты настоящего исследования согласуются с предыдущим [22], где было показано, что использование многоосновных органических кислот – прежде всего лимонной – является предпочтительным для получения фармацевтически пригодных солей кальция из морских отходов.

Чистота и элементный состав полученных солей кальция

Результаты элементного анализа (АЭС-ИСП) показали наличие в полученных солях кальция следовых примесей ионов магния (Mg), цинка (Zn), железа (Fe), меди (Cu), натрия (Na), бария (Ba) и марганца (Mn) (таблица 1). Все указанные элементы относятся к категории эссенциальных и играют важную роль в физиологических процессах: участвуют в функционировании ферментов, в формировании костной ткани и антиоксидантной защите организма. Это позволяет рассматривать присутствие данных ионов как положительный фактор, повышающий ценность конечного продукта [23].

Обобщенные результаты элементного состава солей кальция, полученных по технологии 1 и 2, приведены в таблице 1.

Концентрации токсичных тяжелых металлов – свинца (Pb), кадмия (Cd), никеля (Ni), хрома (Cr) и мышьяка (As) – были ниже предела количественного определения в исходных образцах панцирей и в целевых продуктах. Это свидетельствует о соответствии сырья и готовых продуктов требованиям решения Коллегии ЕЭК от 04.10.2022 № 138 «Об утверждении Требований к проведению исследований (испытаний) лекарственных средств в части оценки и контроля содержания примесей» по контролю элементных примесей.

Влияние типа кислоты на чистоту продуктов

Сравнение элементных профилей (таблица 2) показало, что соли кальция, полученные с использованием лимонной и яблочной кислот (CaCi, DCaCi, CaMa, DCaMa), характеризуются наивысшей степенью чистоты и содержат минимальные количества примесных элементов. Это объясняется способностью трикарбоновой структуры лимонной кислоты или ди-

карбоновой структуры яблочной кислоты эффективно хелатировать катионы металлов и способствовать селективному осаждению цитрата кальция высокой чистоты (98,9–99,1%) по сравнению с молочной кислотой (96,2–99,2%).

Соли, выделенные с использованием яблочной кислоты (CaMa, DCaMa), содержат умеренные количества микроэлементов, прежде всего цинка (Zn), марганца (Mn) и бария (Ba). В свою очередь, лактат кальция (CaLa, DCaLa) характеризуется несколько более высоким содержанием следов магния (Mg) и натрия (Na), что может быть связано с меньшей устойчивостью комплексов лактата и частичным сорбционным удержанием этих элементов из раствора.

Кроме того, во всех сериях, где проводилось предварительное обезжиривание (группы DCa-), отмечается незначительное уменьшение содержания меди (Cu) и железа (Fe) (таблица 2), что может объясняться изменением структуры поверхности частиц кальциевых солей после обработки растворителем.

Оценка риска для здоровья

Для оценки безопасности и физиологической значимости полученных солей кальция были рассчитаны теоретические суточные дозы микроэлементов при условии потребления 1000 мг Са в сутки. Результаты представлены в таблице 3.

Анализ результатов (таблица 3) показал, что средние концентрации со-экстрагированных элементов в полученных солях кальция варьировали в пределах физиологически безопасных значений, а рассчитанные суточные дозы – существенно ниже допустимых уровней, установленных ВОЗ и решением Коллегии ЕЭК от 04.10.2022 № 138 «Об утверждении Требований к проведению исследований (испытаний) лекарственных средств в части оценки и контроля содержания примесей». Наибольшие значения отмечены для магния (Mg) и стронция (Sr), что отражает природное происхождение исходного биоматериала.

На основе теоретического ежедневного потребления солей кальция, соответствующего 1000 мг элементарного Са, и концентрации элементов, обнаруженных в образцах, был рассчитан потенциальный риск для здоровья детей и взрослых. Известно, что панцирь креветок накапливает различные элементы, включая и токсичные [24]. Поэтому регулярное потребление продуктов на основе природного сырья может представлять особый риск. На рисунке 2 показаны предполагаемые неканцерогенные риски, связанные с потреблением металлов, которые могут возникнуть при употреблении в пищу солей кальция, полученных деминерализацией панцирей креветок *P. borealis*.

При этом все рассчитанные индексы HQ оказались значительно ниже 1 ($HQ \leq 1$), что свидетельствует об отсутствии токсического риска.

Таблица 1. Концентрации элементов (мг/кг а.с.м.) в образцах солей кальция, полученных из отходов креветок (среднее \pm SD, n = 3)
Table 1. Element concentrations (mg/kg dry weight) in calcium samples obtained from shrimp waste (mean \pm SD, n = 3)

Элемент Element	ПКО, мг/кг LOQ, mg/kg	Среднее \pm SD Mean \pm SD	Диапазон (min – max) Range (min – max)	CaCi	DCaCi	CaLa	DCaLa	CaMa	DCaMa
Al	1,6	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО
Ba	0,016	1,5 \pm 1,2	0,1–3,4	1,9 \pm 1,5	2,0 \pm 0,8	2,5 \pm 1,5	0,8 \pm 0,2	0,4 \pm 0,3	0,1 \pm 0,02
Ca	1,9	116976 \pm 27425	91450–175700	152966 \pm 10286	151133 \pm 21296	101303 \pm 5650	105617 \pm 12283	96060 \pm 731	94777 \pm 398
Cd	0,23	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО
Co	0,12	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО
Cr	0,13	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО
Cu	0,37	6,1 \pm 4,4	0,9–16,9	8,4 \pm 1,4	5,5 \pm 1,1	13,6 \pm 4,0	3,0 \pm 1,7	4,0 \pm 0,0	1,9 \pm 0,9
Fe	0,098	7,4 \pm 8,7	0,9–36,9	18,4 \pm 16,4	6,4 \pm 4,5	9,4 \pm 7,2	1,9 \pm 1,5	3,2 \pm 3,2	5,1 \pm 5,0
K	4	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО
Mg	1,7	489 \pm 805	13,8–2875	116,3 \pm 86,7	63,1 \pm 23,6	1935 \pm 1029	568 \pm 117	86,9 \pm 71,7	29,9 \pm 26,7
Mn	0,058	0,8 \pm 0,6	0,2–2,1	0,8 \pm 0,6	1,2 \pm 0,4	1,5 \pm 0,6	0,4 \pm 0,1	0,3 \pm 0,1	0,3 \pm 0,1
Na	2	619 \pm 785,4	18,6–2238,0	208,3 \pm 232,7	< ПКО	1423,2 \pm 728,7	27,0 \pm 9,3	< ПКО	< ПКО
Ni	0,3	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО
Pb	4,6	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО
Sr	0,026	786 \pm 461	200–1996	975 \pm 192	1522 \pm 430	581 \pm 218	227 \pm 24	800 \pm 265	613 \pm 170
Zn	0,17	6,9 \pm 3,8	2,1–12,9	6,6 \pm 2,6	7,1 \pm 5,0	10,1 \pm 1,8	2,1 \pm 0,0	< ПКО	< ПКО

Примечание. < ПКО – ниже предела количественного определения (ПКО).

Note. < LOQ – below the limit of quantification (LOQ).

Таблица 2. Чистота солей кальция и содержание сопутствующих элементов в зависимости от технологии получения (среднее \pm SD, n = 3)
Table 2. Purity of calcium salts and content of co-extracted elements depending on the technology of extraction (mean \pm SD, n = 3)

Образец Sample	Содержание элемента, % Content of element, %									
	Ba	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Sr	Zn	
CaCi	0,00076 \pm 0,0009	99,14 \pm 0,22	0,0054 \pm 0,0005	0,0124 \pm 0,0114	0,075 \pm 0,008	0,0005 \pm 0,0003	0,129 \pm 0,138	0,63 \pm 0,08	0,0042 \pm 0,0014	
DCaCi	0,00133 \pm 0,0006	98,92 \pm 0,33	0,0036 \pm 0,0009	0,0044 \pm 0,0034	0,042 \pm 0,019	0,0008 \pm 0,0003	0,007 \pm 0,001	1,01 \pm 0,34	0,0049 \pm 0,0038	
DCaLa	0,00082 \pm 0,0003	99,21 \pm 0,20	0,0028 \pm 0,0014	0,0019 \pm 0,0017	0,547 \pm 0,017	0,0004 \pm 0,0001	0,021 \pm 0,014	0,21 \pm 0,01	0,0014 \pm 0,0011	
CaLa	0,00242 \pm 0,0015	96,21 \pm 1,82	0,0128 \pm 0,0033	0,0089 \pm 0,0065	1,85 \pm 0,10	0,0014 \pm 0,0005	1,351 \pm 0,67	0,55 \pm 0,21	0,0096 \pm 0,0017	
CaMa	0,00025 \pm 0,0003	99,10 \pm 0,33	0,0041 \pm 0,0001	0,0033 \pm 0,0033	0,06 \pm 0,03	0,0003 \pm 0,0001	0,010 \pm 0,000	0,82 \pm 0,27	0,0002 \pm 0,0000	
DCaMa	0,00006 \pm 0,00001	99,31 \pm 0,20	0,002 \pm 0,0009	0,0053 \pm 0,0053	0,031 \pm 0,008	0,0003 \pm 0,0001	0,010 \pm 0,000	0,64 \pm 0,17	0,0002 \pm 0,0000	

Таблица 3. Концентрации элементов группы с максимальным содержанием кальция и расчетные суточные дозы при потреблении 1000 мг Ca

Table 3. Concentrations of elements in the calcium salt with the maximum calcium content, and estimated daily intakes for a 1000 mg Ca intake

Элемент Element	Соль кальция (макс.) Salt of calcium (max)	Диапазон концентраций (min – max, мг/г соли) Range of concentration (min – max, mg/g salt)	Суточная доза по оценке риска, мг/сут Daily dose for risk assessment, mg/day	Рекомендуемая норма, мг/сут Recommended dose, mg/day
Ba	CaLa	0,0005–0,0248	200	–
Ca	DCaMa	–	2500	1000
Cu	DCaLa	0,020–0,134	3	1,0
Fe	CaCi	0,018–0,12	45	10 (для мужчин) / 18 (для женщин) 10 (for men) / 18 (for women)
Mg	DCaLa	0,31–19,11	800	400
Mn	DCaLa	0,0029–0,0149	11	2,0
Na	DCaLa	< ПКО – 14,05 < LOQ – 14,05	–	1300
Sr	DCaCi	2,15–10,07	11	–
Zn	DCaLa	< ПКО – 0,0994 < LOQ – 0,0994	25	12

Примечание. < ПКО – ниже предела количественного определения (ПКО).

Note. < LOQ – below the limit of quantification (LOQ).

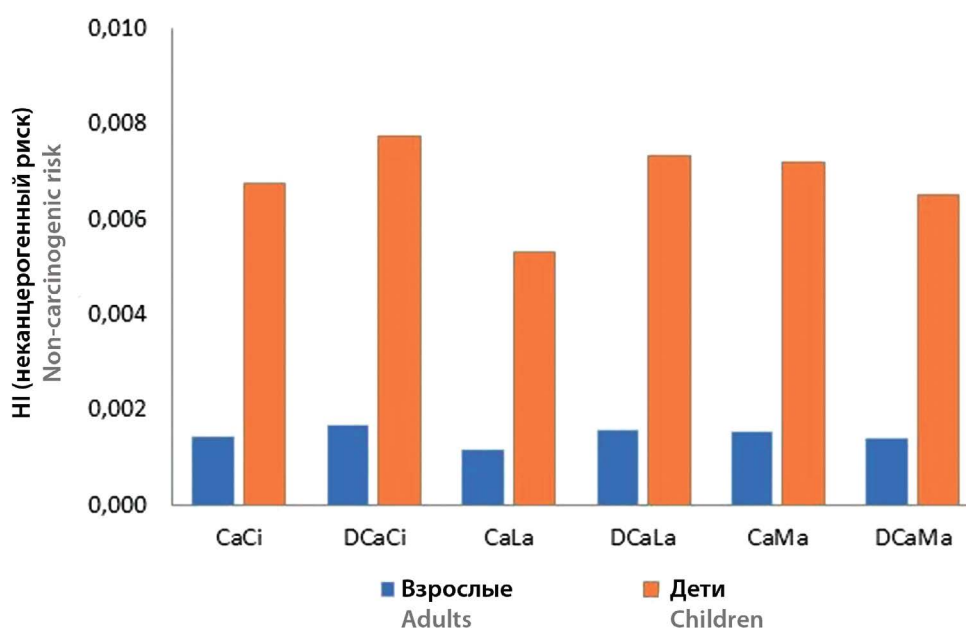


Рисунок 2. Неканцерогенные риски (HI) для солей кальция, полученных из отходов панцирей креветок *P. borealis*

Figure 2. Non-carcinogenic risks of calcium salts derived from *P. borealis* shrimp shell waste

Как правило, риски для здоровья, связанные с элементами, невозможно предсказать, если значение целевого коэффициента опасности (HQ) меньше 1. В настоящем исследовании все элементы в образцах солей кальция имели HQ меньше 1. Это указывает на отсутствие потенциального риска для здоровья чело-

века; значения HI также были меньше 1 (рисунок 2). Среднее значение HI всех образцов солей кальция составило 0,0015 для взрослых и 0,0068 для детей. Металлы As, Cd, Ni, Cr(VI) и Pb являются известными потенциальными канцерогенами [25]. Поскольку концентрации металлов Cr, Pb, Cd и Ni были ниже

ПКО во всех образцах (таблица 1), канцерогенный риск не оценивался.

Следует отметить, что содержание сопутствующих элементов в полученных органических солях кальция можно рассматривать как положительный фактор, способствующий поддержанию минерального баланса организма. Например, при приеме 1000 мг Са из полученных солей в организм будет поступать дополнительно 5–8 мг Mg (что составляет 1,4–2,3 % рекомендуемой суточной потребности (RDA)), 0,3–0,5 мг Zn (2–4 % RDA), 0,5–0,8 мг Fe (3–6 % RDA), до 0,1 мг Cu (<5 % RDA).

Таким образом, разработанные технологии обеспечивают получение высокочистых солей кальция, характеризующихся токсикологической безопасностью и нутрицевтической ценностью. Полученные данные указывают на возможность применения продуктов в качестве нутрицевтических и фармацевтических ингредиентов, а также на перспективность внедрения разработанных технологий в устойчивые биотехнологические схемы переработки морских биоресурсов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведено сравнение двух подходов к выделению органического кальция из отходов переработки арктических креветок (*Pandalus borealis*) с использованием мягких органических кислот и экологически безопасных растворителей. Показано, что обе технологии – прямая экстракция (технология 1) и с предварительным обезжириванием (технология 2) – позволяют эффективно деминерализовать панцири и получить соли кальция высокой чистоты. Предварительное обезжиривание снизило выход кальция в среднем на 2,2 %, но эта разница была статистически незначима по сравнению с технологией 1.

Согласно результатам элементного анализа концентрации токсичных металлов (Pb, Cd, Ni, Cr, As) были ниже предела количественного определения или не обнаруживались. Примесные микроэлементы (Mg, Zn, Fe, Cu, Mn) присутствовали в готовых продуктах в безопасных количествах. Рассчитанные показатели HQ для всех элементов оказались значительно ниже 1, что указывает на токсикологическую безопасность и пригодность полученных солей кальция для фармацевтического и пищевого применения. Более того, примесные элементы будут способствовать частичному восполнению дефицита микроэлементов при приеме солей кальция, что согласуется с современными представлениями о функциональных биоминералах морского происхождения.

Таким образом, результаты подтверждают, что отходы переработки арктических креветок являются ценным источником органического кальция и могут использоваться для получения экологически безопасных и физиологически сбалансированных солей – цитрата, малата и лактата кальция. Перспективным

направлением дальнейших исследований является оптимизация параметров экстракции, а также оценка биодоступности и фармакологического потенциала полученных солей кальция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shlisky J., Mandlik R., Askari S., Abrams S., Belizan J. M., Bourassa M. W., Cormick G., Driller-Colangelo A., Gomes F., Khadilkar A., Owino V., Pettifor J. M., Rana Z. H., Roth D. E., Weaver C. Calcium deficiency worldwide: prevalence of inadequate intakes and associated health outcomes. *Annals of the New York Academy of Sciences*. 2022;1512(1):10–28. DOI: 10.1111/nyas.14758.
2. Barbosa-Nuñez J. A., Espinosa-Andrews H., Haro-González J. N., Herrera-Rodríguez S. E., García-Márquez E. Improving Calcium Bioavailability: Strategies, Challenges, and Future Perspectives. *Food Bioscience*. 2025;68:106718. DOI: 10.1016/j.fbio.2025.106718.
3. Munns C. F., Shaw N., Kiely M., Specker B. L., Thacher T. D., Ozono K., Michigami T., Tiosano D., Mughal M. Z., Mäkitie O., Ramos-Abad L., Ward L., DiMeglio L. A., Atapattu N., Cassinelli H., Braegger C., Pettifor J. M., Seth A., Idris H. W., Bhatia V., Fu J., Goldberg G., Säwendahl L., Khadgawat R., Pludowski P., Maddock J., Hyppönen E., Oduwale A., Frew E., Aguiar M., Tulchinsky T., Butler G., Högl W. Global Consensus Recommendations on Prevention and Management of Nutritional Rickets. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*. 2016;101(2):394–415. DOI: 10.1210/nc.2015-2175.
4. Громова О. А., Торшин И. Ю., Гоголева И. В., Гришина Т. Р., Керимкулова Н. В. Органические соли кальция: перспективы использования в клинической практике. *РМЖ. Клиническая фармакология*. 2012;20(28):1407–1411.
5. Saronga H. P., Dwarkanath P., Cui H., Muhithi A., Kurpad A. V., Sri Poornima V., Sando M. M., Poornima R., Yelverton C., Masanja H. M., Sudfeld C. R., Pembe A. B., Fawzi W. W., Menzies N. A. Low-dose calcium supplementation during pregnancy in low and middle-income countries: A cost-effectiveness analysis. *PLOS Global Public Health*. 2025;5(9):e0004002. DOI: 10.1371/journal.pgph.0004002.
6. Reid I. R. Calcium Supplementation – Efficacy and Safety. *Current Osteoporosis Reports*. 2025;23:8. DOI: 10.1007/s11914-025-00904-7.
7. Straub D. A. Calcium supplementation in clinical practice: a review of forms, doses, and indications. *Nutrition in Clinical Practice*. 2007;22(3):286–296. DOI: 10.1177/0115426507022003286.
8. Shkempi B., Huppertz T. Calcium Absorption from Food Products: Food Matrix Effects. *Nutrients*. 2022;14(1):180. DOI: 10.3390/nu14010180.
9. Lorieau L., Le Roux L., Gaucheron F., Ligneul A., Hazart E., Dupont D., Flourey J. Bioaccessibility of four calcium sources in different whey-based dairy matrices assessed by *in vitro* digestion. *Food Chemistry*. 2018;245:454–462. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.10.108.
10. Kressel G., Wolters M., Hahn A. Bioavailability and Solubility of Different Calcium-Salts as a Basis for Calcium Enrichment of Beverages. *Food and Nutrition Sciences*. 2010;1(2):53–58. DOI: 10.4236/fns.2010.12009.
11. Pahune R. P., Jaiswal V. J., Tekade O. V., Kale V. V., Umeekar M. J. Sustainable Sources and Extraction Methods of Calcium for Expanding Dietary Supplement Sector. *Journal of Chemical Health Risks*. 2024;14(3):461–473.

12. Xu Y., Ye J., Zhou D., Su L. Research progress on applications of calcium derived from marine organisms. *Scientific Reports*. 2020;10:18425 DOI: 10.1038/s41598-020-75575-8.
13. Mititelu M., Moroşan E., Nicoară A. C., Secăreanu A. A., Musuc A. M., Atkinson I., Pandelescu C. J., Niţulescu G. M., Ozon E. A., Sarbu I., Balaci T. D. Development of Immediate Release Tablets Containing Calcium Lactate Synthesized from Black Sea Mussel Shells. *Marine Drugs*. 2022;20(1):45. DOI: 10.3390/md20010045.
14. Облучинская Е. Д., Пожарицкая О. Н., Шиков А. Н. Способ получения морского биологического кальция из панцирных отходов креветки. РФ на изобретение № 2802759. 01.09.2023. Доступно по: <https://patents.google.com/patent/RU2802759C1/ru> Ссылка активна на 26.02.2026.
15. Pérez W. A., Marín J. A., López J. N., Burgos M. A., Rios L. A. Development of a Pilot-ecofriendly Process for Chitosan Production from Waste Shrimp Shells. *Environmental Processes*. 2022;9:55. DOI: 10.1007/s40710-022-00605-8.
16. Mahmoud N. S., Ghaly A. E., Arab F. Unconventional approach for demineralization of deproteinized crustacean shells for chitin production. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*. 2007;3(1):1–9. DOI: 10.3844/ajbbbsp.2007.1.9.
17. Wang H., Sun J. and Wang J. Study on utilization of lactic acid for the decalcifying of the shrimp head and shell. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2014;6(8):130–134.
18. Obluchinskaya E. D., Pozharitskaya O. N., Gorshenina E. V., Daurtseva A. V., Flisyuk E. V., Generalova Y. E., Terninko I. I., Shikov A. N. *Ascophyllum nodosum* (Linnaeus) Le Jolis from Arctic: Its biochemical composition, antiradical potential, and human health risk. *Marine Drugs*. 2024;22(1):48. DOI: 10.3390/md22010048.
19. Рахманин Ю. А., Синицына О. О., Новиков С. М., Авалиани С. Л., Шашина Т. А., Кислицин В. А., Додина Н. С., Скворонская С. А., Иванова С. В., Зайцева Н. В., Устинова О. Ю., Шур П. З., Землянова М. А., Лебедева-Несевря Н. А., Голева О. И., Барг А. О. Руководство по комплексной профилактике экологически обусловленных заболеваний на основе оценки риска. М.; 2017. 68 с.
20. Zhang S., Liu C., Su M., Zhou D., Tao Z., Wu S., Xiao L., Li Y. Development of citric acid-based biomaterials for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B*. 2024;12(45):11611–11635. DOI: 10.1039/D4TB01666A.
21. Ma W., Lv Y., Cao X., Wang M., Fan Y., Shan Y. Ultrasound-assisted preparation of calcium malate and its absorption. *PLOS ONE*. 2021;16(7):e0254583. DOI: 10.1371/journal.pone.0254583.
22. Pohling J., Dave D., Liu Y., Murphy W., Trenholm S. Two-step demineralization of shrimp (*Pandalus borealis*) shells using citric acid: an environmentally friendly, safe and cost-effective alternative to the traditional approach. *Green Chemistry*. 2022;24(3):1141–1151. DOI: 10.1039/D1GC03140F.
23. Chen D., Cao X., Tian X., Peng Q., Zhang J., Zhang J., Yuan Y., Wang N. Highly Enriched Metal Elements in Marine Biological Shells as New Resources for the Sustainable Extraction of Metals. *Sustainability*. 2025;17(6):2683. DOI: 10.3390/su17062683.
24. Al-Sultan S. I., El-Bahr S. M., Darwish W. S., Meligy A. M. A., El Sebaei M., Mohamed M. H. A., Megahed A., Elzawahry R. R. Potential toxic elements in edible shrimp and other edible parts: A health risk assessment. *Open Veterinary Journal*. 2025;15(2):1024–1031. DOI: 10.5455/OVJ.2025.v15.i2.50.
25. Topal M., Arslan Topal E. I., Öbek E. Potential Human Health Risks from Heavy Metals in Crayfish Shells Used as Food and Organic Fertilizer. In: Kumar N., editor. Heavy Metal Toxicity. Human Health Impact and Mitigation Strategies. Cham: Springer; 2024. P. 293–309. DOI: 10.1007/978-3-031-56642-4_10.

REFERENCES

1. Shlisky J., Mandlik R., Askari S., Abrams S., Belizan J. M., Bourassa M. W., Cormick G., Driller-Colangelo A., Gomes F., Khadiikar A., Owino V., Pettifor J. M., Rana Z. H., Roth D. E., Weaver C. Calcium deficiency worldwide: prevalence of inadequate intakes and associated health outcomes. *Annals of the New York Academy of Sciences*. 2022;1512(1):10–28. DOI: 10.1111/nyas.14758.
2. Barbosa-Nuñez J. A., Espinosa-Andrews H., Haro-González J. N., Herrera-Rodríguez S. E., García-Márquez E. Improving Calcium Bioavailability: Strategies, Challenges, and Future Perspectives. *Food Bioscience*. 2025;68:106718. DOI: 10.1016/j.fbio.2025.106718.
3. Munns C. F., Shaw N., Kiely M., Specker B. L., Thacher T. D., Ozono K., Michigami T., Tiosano D., Mughal M. Z., Mäkitie O., Ramos-Abad L., Ward L., DiMeglio L. A., Atapattu N., Cassinelli H., Braegger C., Pettifor J. M., Seth A., Idris H. W., Bhatia V., Fu J., Goldberg G., Säwendahl L., Khadgawat R., Pludowski P., Maddock J., Hyppönen E., Oduwole A., Frew E., Aguiar M., Tulchinsky T., Butler G., Höglner W. Global Consensus Recommendations on Prevention and Management of Nutritional Rickets. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*. 2016;101(2):394–415. DOI: 10.1210/jc.2015-2175.
4. Gromova O. A., Torshin I. Yu., Gogoleva I. V., Grishina T. R., Kerimkulova N. V. Organic calcium salts: prospects for use in clinical practice. *Russian Medical Journal*. 2012;20(28):1407–1411. (In Russ.)
5. Saronga H. P., Dwarkanath P., Cui H., Muhihi A., Kurpad A. V., Sri Poornima V., Sando M. M., Poornima R., Yelverton C., Masanja H. M., Sudfeld C. R., Pembe A. B., Fawzi W. W., Menzies N. A. Low-dose calcium supplementation during pregnancy in low and middle-income countries: A cost-effectiveness analysis. *PLOS Global Public Health*. 2025;5(9):e0004002. DOI: 10.1371/journal.pgph.0004002.
6. Reid I. R. Calcium Supplementation – Efficacy and Safety. *Current Osteoporosis Reports*. 2025;23:8. DOI: 10.1007/s11914-025-00904-7.
7. Straub D. A. Calcium supplementation in clinical practice: a review of forms, doses, and indications. *Nutrition in Clinical Practice*. 2007;22(3):286–296. DOI: 10.1177/0115426507022003286.
8. Shkemi B., Huppertz T. Calcium Absorption from Food Products: Food Matrix Effects. *Nutrients*. 2022;14(1):180. DOI: 10.3390/nu14010180.
9. Lorieau L., Le Roux L., Gaucheron F., Ligneul A., Hazart E., Dupont D., Floury J. Bioaccessibility of four calcium sources in different whey-based dairy matrices assessed by *in vitro* digestion. *Food Chemistry*. 2018;245:454–462. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.10.108.
10. Kressel G., Wolters M., Hahn A. Bioavailability and Solubility of Different Calcium-Salts as a Basis for Calcium Enrichment of Beverages. *Food and Nutrition Sciences*. 2010;1(2):53–58. DOI: 10.4236/fns.2010.12009.

11. Pahune R. P., Jaiswal V. J., Tekade O. V., Kale V. V., Ume- kar M. J. Sustainable Sources and Extraction Methods of Calcium for Expanding Dietary Supplement Sector. *Journal of Chemical Health Risks*. 2024;14(3):461–473.
12. Xu Y., Ye J., Zhou D., Su L. Research progress on applica- tions of calcium derived from marine organisms. *Scientific Reports*. 2020;10:18425 DOI: 10.1038/s41598-020-75575-8.
13. Mititelu M., Moroşan E., Nicoară A. C., Secăreanu A. A., Mu- suc A. M., Atkinson I., Pandelescu C. J., Niţulescu G. M., Ozon E. A., Sarbu I., Balaci T. D. Development of Imme- diate Release Tablets Containing Calcium Lactate Syn- thetized from Black Sea Mussel Shells. *Marine Drugs*. 2022;20(1):45. DOI: 10.3390/md20010045.
14. Obluchinskaya E. D., Pozharitskaya O. N., Shikov A. N. Me- thod for obtaining marine biological calcium from shrimp shell waste. Patent RUS. № 2802759. 01.09.2023. Availab- le at: <https://patents.google.com/patent/RU2802759C1/ru> Accessed: 26.02.2026. (In Russ.)
15. Pérez W. A., Marín J. A., López J. N., Burgos M. A., Rios L. A. Development of a Pilot-ecofriendly Process for Chitosan Production from Waste Shrimp Shells. *Environmental Processes*. 2022;9:55. DOI: 10.1007/s40710-022-00605-8.
16. Mahmoud N. S., Ghaly A. E., Arab F. Unconventional approach for demineralization of deproteinized crus- tacean shells for chitin production. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*. 2007;3(1):1–9. DOI: 10.3844/ajbbsp.2007.1.9.
17. Wang H., Sun J. and Wang J. Study on utilization of lactic acid for the decalcifying of the shrimp head and shell. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2014;6(8):130–134.
18. Obluchinskaya E. D., Pozharitskaya O. N., Gorshenina E. V., Daurtseva A. V., Flisyuk E. V., Generalova Y. E., Terninko I. I., Shikov A. N. *Ascophyllum nodosum* (Linnaeus) Le Jolis from Arctic: Its biochemical composition, antiradical po- tential, and human health risk. *Marine Drugs*. 2024;22(1):48. DOI: 10.3390/md22010048.
19. Rakhmanin Yu. A., SinitSYna O. O., Novikov S. M., Avali- ani S. L., Shashina T. A., Kislitsin V. A., Dodina N. S., Skovron- skaya S. A., Ivanova S. V., Zaitseva N. V., Ustinova O. Yu., Shur P. Z., Zemlyanova M. A., Lebedeva-Nesevrya N. A., Goleva O. I., Barg A. O. Guidelines for the comprehensive prevention of environmentally induced diseases based on risk assessment. Moscow; 2017. 68 p. (In Russ.)
20. Zhang S., Liu C., Su M., Zhou D., Tao Z., Wu S., Xiao L., Li Y. Development of citric acid-based biomaterials for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B*. 2024;12(45):11611–11635. DOI: 10.1039/D4TB01666A.
21. Ma W., Lv Y., Cao X., Wang M., Fan Y., Shan Y. Ultra- sound-assisted preparation of calcium malate and its absorption. *PLOS ONE*. 2021;16(7):e0254583. DOI: 10.1371/journal.pone.0254583.
22. Pohling J., Dave D., Liu Y., Murphy W., Trenholm S. Two-step demineralization of shrimp (*Pandalus borealis*) shells using citric acid: an environmentally friendly, safe and cost-effec- tive alternative to the traditional approach. *Green Che- mistry*. 2022;24(3):1141–1151. DOI: 10.1039/D1GC03140F.
23. Chen D., Cao X., Tian X., Peng Q., Zhang J., Zhang J., Yuan Y., Wang N. Highly Enriched Metal Elements in Ma- rine Biological Shells as New Resources for the Sustain- able Extraction of Metals. *Sustainability*. 2025;17(6):2683. DOI: 10.3390/su17062683.
24. Al-Sultan S. I., El-Bahr S. M., Darwish W. S., Meligy A. M. A., El Sebaei M., Mohamed M. H. A., Megahed A., Elzawah- ry R. R. Potential toxic elements in edible shrimp and other edible parts: A health risk assessment. *Open Veterinary Jour- nal*. 2025;15(2):1024–1031. DOI: 10.5455/OVJ.2025.v15.i2.50.
25. Topal M., Arslan Topal E. I., Öbek E. Potential Human Health Risks from Heavy Metals in Crayfish Shells Used as Food and Organic Fertilizer. In: Kumar N., editor. Heavy Metal Toxicity. Human Health Impact and Mitiga- tion Strategies. Cham: Springer; 2024. P. 293–309. DOI: 10.1007/978-3-031-56642-4_10.