

УДК 663.52

**ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМУ УТВОРЕННЯ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГІДУ
В СПИРТОВОМУ ЗБРОДЖУВАННІ КРОХМАЛЕВМІСНОЇ СИРОВИНИ****Коваль О. О.**, к.т.н., ст. наук. співробітник

відділу технологій продуктів бродіння

<https://orcid.org/0000-0003-1035-5895>**Олійнічук С. Т.**, д.т.н., с.н.с.,

завідувач відділу технологій продуктів бродіння

<https://orcid.org/0000-0002-2885-6754>

Інститут продовольчих ресурсів НААН, м. Київ, Україна

<https://doi.org/10.31073/foodresources2024-23-08>

Предмет. Визначення особливостей механізму утворення кротонового альдегіду як шкідливої мікродомішки в процесі виробництва спирту етилового харчового призначення. **Мета.** Дослідити та узагальнити теоретичні положення біохімічного процесу утворення кротонового альдегіду та визначити шляхи його мінімізації в спиртових дистилатах за окремими стадіями процесу збродження крохмалевмісної сировини. **Методи.** У дослідженні використано наступні методи: системного аналізу, а також синтезу та узагальнення інформації. **Результати.** За результатами досліджень механізму утворення кротонового альдегіду сформульовано основні залежності його утворення від технологічних режимів перероблення крохмалевмісної сировини, умов культивування дріжджів та перебігу спиртового бродіння. Оскільки основним джерелом утворення кротонового альдегіду є ацетальдегід – проміжний продукт процесу отримання спирту етилового, то високий вміст ацетальдегіду в зрілій бражці може бути причиною утворення кротонового альдегіду в процесі брагоректифікації. Визначено, що причинами появи кротонового альдегіду в процесі отримання спирту етилового в бродильному відділенні можуть бути як інтенсифікація життєдіяльності контамінуючої мікрофлори, так і порушення процесу виробництва, а також надмірне збільшення тривалості перетримки зрілої бражки. Проаналізовано літературні джерела та визначено можливі ефективні методи мінімізації вмісту основного джерела утворення кротонового альдегіду. Визначено можливі шляхи утворення кротонового альдегіду в процесі брагоректифікації та досліджено методи вилучення його як супутньої домішки. **Сфера застосування результатів.** Економічний ефект мінімізації можливості утворення кротонового альдегіду для виробництва спирту етилового харчового призначення полягатиме в підвищенні якості кінцевого продукту.

Ключові слова: кротоновий альдегід, крохмалевмісна сировина, ацетальдегід, контамінуюча мікрофлора, бродіння, спирт етиловий

**PECULIARITIES OF CROTON ALDEHYDE FORMATION MECHANISM IN THE
ETHANOL FERMENTATION OF STARCH-CONTAINING RAW MATERIALS****Olga Koval**, PhD, Engineering, Senior Research Officer

of Fermentation Products Technologies Department

<https://orcid.org/0000-0003-1035-5895>**Serhii Oliynichuk**, D-r of Sc., Engineering, Senior Researcher,

Head of Fermentation Products Technologies Department

<https://orcid.org/0000-0002-2885-6754>

Institute of Food Resources of NAAS, Kyiv, Ukraine

Subject. Determination of the features of croton aldehyde formation mechanism as a harmful micro-impurity in the production of food grade ethanol. **Purpose.** To investigate and generalize the theoretical principles of croton aldehyde formation biochemical process and to determine the ways of its minimization in alcohol distillates at separate stages of starch-containing raw materials' fermentation process. **Methods.** System analysis method, as well as synthesis and generalization of information were used in the research. **Results.** The main dependences of croton aldehyde formation on the technological modes of starch-containing raw materials processing, the yeast cultivation conditions and the ethanol fermentation progress were formulate based on the results of research of the croton aldehyde formation mechanism. Since the main source of croton aldehyde formation is acetaldehyde - an intermediate

product of the ethanol production process - the high content of acetaldehyde in mature brew can be the reason for the formation of croton aldehyde during distillation-rectification process. It was determined that the reasons for croton aldehyde appearance in the ethanol production process in the fermentation department can be both the intensification of the vital activity of the contaminating microflora, and the disruption of the production process, as well as an excessive increase of prolonged exposure of mature wort. Literary sources were analyzed and possible effective methods of minimizing the content of croton aldehyde formation main source were determined. Possible ways of croton aldehyde formation in the distillation-rectification process were determined and methods of its extraction as a concomitant impurity were investigated. **Scope of results.** The economic effect of minimizing the possibility of croton aldehyde formation for the food grade ethyl alcohol production will be to increase the final product quality.

Key words: croton aldehyde, starch-containing raw materials, acetaldehyde, contaminating microflora, fermentation, ethanol

Постановка проблеми. Спирт етиловий ректифікований є основою для виробництва алкогольних напоїв, ринок яких, в свою чергу, дозволяє ефективно наповнювати бюджет України. Високий рівень попиту на алкогольні напої та досить висока рентабельність виробництва сприяють високому рівню конкуренції, що потребує як використання сировини високої якості, так і впровадження нових ефективних технологій.

Вимоги до фізико-хімічних та органолептичних показників кінцевого продукту у виробництві спирту етилового харчового призначення є високими. Якість товарного спирту залежить від виду та якості сировини, а також від ефективності процесу переробки на всіх технологічних стадіях.

Особливістю отримання спирту етилового шляхом зброджування вуглеводвмісної сировини є отримання дистиляту, в якому, крім етилового спирту, міститься велика кількість інших супутніх продуктів, основна частина яких утворюється саме на стадії ферментації. Крім того, домішки утворюються також в процесі теплової обробки сировини, при перегонці та ректифікації.

Кожен із супутніх продуктів має свій вплив на органолептичні показники етилового спирту. Вміст окремих з них, зокрема альдегідів, сивушних олій, естерів, метилового спирту, суворо регламентується.

Кротоновий альдегід є токсичною мікродомішкою, не характерною для етилового спирту харчового призначення та горілчаних виробів на його основі. Джерелом утворення даної сполуки є процес кротонової конденсації оцтового альдегіду, надмірне утворення якого може бути наслідком порушень технологічних режимів, для прикладу недостатньої ефективності застосування антисептуючих заходів за низькотемпературного розрідження крохмалевмісної сировини.

Метою даної науково-дослідної роботи є дослідження та узагальнення теоретичних положень біохімічного процесу утворення кротонового альдегіду та визначення шляхів його мінімізації в спиртових дистилятах за окремими стадіями процесу зброджування крохмалевмісної сировини. Економічний ефект для виробництва спирту етилового харчового призначення полягатиме в підвищенні якості кінцевого продукту.

Аналіз досліджень та публікацій. Одержання спирту етилового з харчової сировини є біотехнологічним виробництвом, що використовує мікроорганізми для утворення необхідного продукту. В процесі отримання спирту етилового з крохмалевмісної сировини на всіх стадіях технологічного процесу відбуваються механічні та хімічні процеси, перебіг яких впливає на показники якості кінцевого продукту.

Основна частина домішок, що містяться в дистилятах спирту етилового, утворюється в процесі бродіння і є продуктами життєдіяльності дріжджів – продуцентів спирту та контамінуючої мікрофлори. Визначено, що вміст домішок в зрілій бражці залежить також і від раси дріжджів, яка використовується в зброджуванні сировини [1].

Крім того, домішки утворюються в процесі теплової обробки сировини та при перегонці і ректифікації. Важливе значення також має якість самої сировини.

За ферментації суслу з дефектної сировини можливим є часткове пригнічення ферментативної активності дріжджів, при цьому в суслі накопичуються проміжні продукти спиртового бродіння, які у подальшому процесі перетворюються на сивушні олії або інші леткі домішки [2].

В процесі зброджування сировини утворюється до 12-ти альдегідів, які містять від двох до дванадцяти атомів вуглецю. Альдегіди, що мають від 1 до 6 атомів вуглецю, відрізняються неприємним запахом, з більшою кількістю атомів вуглецю – мають приємний квітковий чи фруктовий аромат. Негативний вплив альдегіди, особливо ненасичені, як кротоновий альдегід, мають і на смак: надають кінцевому продукту різкого пекучого присмаку та гіркоти [3].

Кротоновий альдегід C_4H_6O – безбарвна рідина з характерним різким запахом, дуже горюча та здатна виділяти токсичні пари за кімнатної температури. Даний альдегід природним чином міститься у викидах деякої рослинності та вулканів, а також, в невеликих кількостях, в багатьох харчових продуктах [4].

Кротоновий альдегід в основному використовується у виробництві сорбінової кислоти, як добавка до палива, спиртовий денатурат, стабілізатор для тетраетилсвинцю, у приготуванні прискорювачів каучуку та в дубленні шкіри [5].

Утворюється шляхом кротонової конденсації, каталізатором реакції є основи. Реакція починається з утворення карбаніона, який спряжений з енолят-аніоном і має сильні нуклеофільні властивості. Незважаючи на більшу електронегативність атома Оксигену, атом Карбону має більшу нуклеофільність, що пояснюється енергетичною вигідністю утворення нового $C-C$ – зв'язку ($\sim$ на 90 кДж/моль), ніж нового зв'язку $C-O$. Тому карбаніон "атакує" електрофільний центр іншої молекули, що містить карбонільну групу, з утворенням алкоголят-аніону, який швидко перетворюється на альдоль під дією води. Альдолі при нагріванні легко відщеплюють воду, перетворюючись на ненасичені карбонільні сполуки [6].

Вважається, що кротоновий альдегід не є безпосереднім продуктом бродіння, а утворюється при ректифікації [7]. Основою для утворення кротонового альдегіду є ацетальдегід, який складає близько 90% та більше від загальної кількості альдегідів, що містяться в спиртовій бражці, оскільки є продуктом реакції, що передують утворенню етилового спирту. За нормальних умов та дотримання перебігу технологічних процесів вміст ацетальдегіду в зрілій бражці є відносно невисоким.

Враховуючи вищевказане, слід звернутись до біохімічної схеми утворення етанолу з глюкози (рис. 1), зокрема в частині утворення ацетальдегіду і його перетворення в етанол. За даним літературних джерел [6, 8] початок спиртового бродіння здійснюється гліколітичним шляхом (Ембдена – Мейергофа – Парнаса) з утворенням ацетальдегіду та гліцеролу, кількість яких досягає максимуму на стадії розмноження дріжджів та головного бродіння. При цьому оцтовий альдегід не відразу відновлюється $НАД \cdot H_2$ -алкогольдегідрогеназою до етанолу, а лише за досягнення певного вмісту в середовищі.

За певних умов в середовищі, де наявні молекули ацетальдегіду, може проходити процес альдольної конденсації з наступним утворенням побічних продуктів, зокрема й кротонового альдегіду (рис. 2). При цьому вихід кротональдегіду істотно залежить від кислотно-основних властивостей поверхні каталізаторів [10].

На кількість утворення кротональдегіду впливає не лише присутність каталізаторів, а й температура та тривалість перебігу реакції. У разі продовження тривалості реакції кількість кротонового альдегіду в середовищі може знижуватись через, ймовірно, подальшу перехресну конденсацію вже готового кротонового альдегіду із залишком ацетальдегіду, що призводить до утворення побічних продуктів, таких як паральдегід, метальдегід тощо [10].

Однак є можливим ще один шлях утворення кротонового альдегіду – в якості проміжного продукту реакції Гербе, яку використовують для отримання п-бутанолу

(рис. 3). При цьому два молі етанолу дегідруються, утворюючи два молі H_2 і два молі ацетальдегіду, які далі реагують з утворенням 3-гідроксибутаналу на етапі альдольної конденсації. Цей проміжний продукт, у свою чергу, далі відщеплює H_2O з утворенням кротонового альдегіду та, після регідрогенації, 1-бутанолу [11].

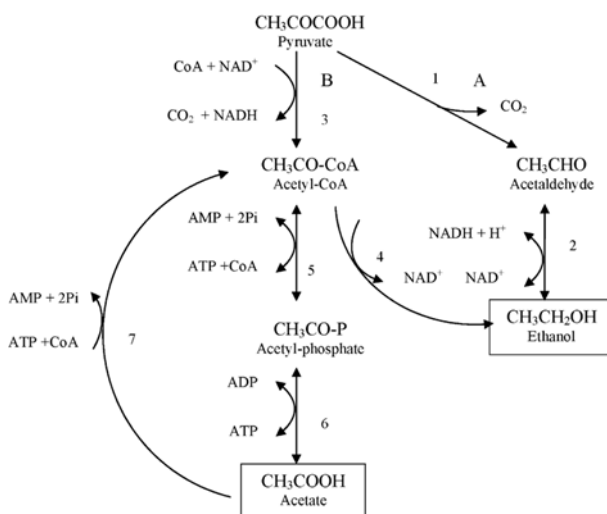


Рис. 1. Біохімічна схема утворення етанолу [9]

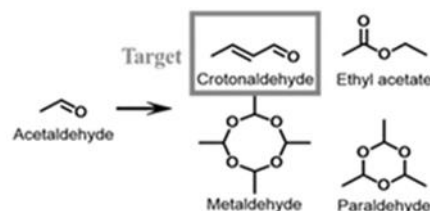


Рис. 2. Продукти реакції, що утворюються в процесі проходження альдольної конденсації ацетальдегіду [10]

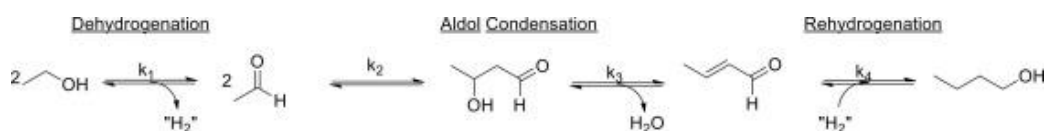


Рис. 3. Схема реакцій, що проходять під час реакції Гербе [11].

Особливостями перебігу даного процесу для промислового отримання бутанолу є температура (зазвичай $300^{\circ}C$ чи вище) та наявність специфічних каталізаторів, однак в літературі описані умови перетворення етанолу і за нижчих температур та магнію або нікелю в якості каталізатору [12, 13].

Відповідно, можна припустити ймовірність утворення кротонового альдегіду даним шляхом в невеликих кількостях за температур перегонки.

Крім того, відомо, що за певних умов етиловий спирт може зазнавати окислення з утворенням ацетальдегіду.

Наявність кротонового альдегіду в дистилатах також може бути наслідком діяльності контамінуючої мікрофлори. Зокрема, відомо кілька метаболічних шляхів маслянокислого бродіння, що індукуються облігатно анаеробними бактеріями роду *Clostridium* (*C. pasteurianum*, *C. buryricum*, *C. acetobutylicum*, *C. pectinovorum*), які відрізняються умовами перебігу та формуванням вторинних продуктів ферментації [14, 15]. При цьому можливий перебіг процесу з утворенням кротонового альдегіду в бражних дистилатах.

Дослідженнями утворення вторинних продуктів бродіння в умовах зброджування м'ясного суслу встановлено, що основна кількість ацетальдегіду утворюється на стадіях культивування дріжджів та головного бродіння і має пряму залежність від концентрації суслу, що зброджується. Спостерігається зростання вмісту ацетальдегіду в 1,7–3,0 рази в порівнянні з контролем [16].

В процесі бродіння вміст альдегідів, основну частку яких становить ацетальдегід, зменшується за рахунок їх перетворення в етиловий спирт. Цей процес відбувається до певного рівня вмісту оцтового альдегіду, а потім залишається практично без змін. Можливо, це і є та кількість оцтового альдегіду, який за певних умов може утворити кротоновий альдегід.

За таких умов варто звернути увагу на використання у виробництві методів, які здатні знизити рівень ацетальдегіду в бражці до мінімально можливого, мінімізуючи таким чином ризики утворення кротонового альдегіду.

Так, дослідженнями С. Т. Олійнічука (табл. 1) встановлено, що при зброджуванні суслу з жита вміст вторинних продуктів бродіння за обробки антисептиком, а також термообробки, знижується в порівнянні з необробленою сировиною.

Таблиця 1

Накопичення вторинних продуктів бродіння після додаткової обробки сировини

Показники	Контроль	Обробка антисептиком	Термообробка
Масова концентрація ацетальдегіду, мг/дм ³	118	29	52
Масова концентрація сивушного масла як сума концентрацій вищих спиртів, ідентифікованих у зразку, мг/дм ³	5900	5488	5453
Об'ємна частка метанолу, %	0,009	0,0089	0,0083
Масова частка естерів, мг/дм ³ , в тому числі			
Метилацетат	39	< 2	< 2
Етилацетат	218	144	152
Етилбутират	31	< 2	< 2
Ізоамілацетат	12	< 2	< 2

Зокрема, вміст ацетальдегіду знижується у випадку додаткової обробки антисептиком на 75,4% у порівнянні з контролем, а після термообробки – на 55,9% відповідно.

Дослідження використання різних типів антисептиків в процесі ферментації крохмалевмісної сировини показали, що кількісний вміст летких компонентів бражки знижується з використанням будь-якого антисептика, однак засоби на основі полідексаметилenguанідину гідрохлориду мають більш позитивний вплив на накопичення альдегідів в бражних дистилятах [17].

Кротоновий альдегід є нехарактерною мікродомішкою в спиртовому виробництві, часто його наявність в продукті корелює з надмірною тривалістю перебування зрілої бражки в бродильному чані (за даними, наданими з виробничих потужностей). В такому випадку мінімізація вмісту даної домішки відбувається на етапі повернення до нормативної тривалості.

Дослідниками Onuki S., Koziel J. та ін. встановлено, що застосування вологого способу помелу, коли крохмаль та зброджуванні цукри відділяються від інших компонентів зернівки, дозволяє знизити кількість домішок, ніж за використання сухого помелу, за якого циклічні та гетероциклічні компоненти утворюються з лігніну, що міститься в оболонках [18].

У дослідженнях Паляниці Л. Я., Березовської Н. І. та Косів Р. Б. визначено, що на кінцевий вміст летких домішок в бражних дистилятах, отриманих з крохмалевмісної сировини впливає якісний склад ферментних препаратів, які застосовуються у виробництві, зокрема ферментів протеолітичної дії [19].

Позитивно впливає також на накопичення більшості вторинних продуктів метаболізму застосування в процесі ферментації сировини, зокрема цукровмісної, рециркуляції біомаси дріжджів [20].

У випадку, якщо порушення процесу зброджування все ж призводять до утворення кротонового альдегіду в процесі брагоректифікації, є можливість його ефективного вилучення.

При застосуванні традиційних способів очистки спирту від домішок на типових БРУ деякі з домішкових компонентів зазвичай в незначних кількостях залишаються

присутніми в товарному спирті. Для більш повного їх видалення в схеми БРУ крім основних ректифікаційних колон включають додаткові – сивушну, розгінну та колону кінцевої очистки [21].

Вилучення кротонового альдегіду в процесі перегонки ускладнюється тим, що в діапазоні більшої концентрації етанолу, цю домішку важко видалити. Ця складність впливає з рівноважного співвідношення мікродомішки, яке наближається до одиниці зі збільшенням концентрації етанолу [22].

Альдегіди характеризуються сильним запахом. При взаємодії альдегідів і спиртів утворюються ацеталі та напівацеталі, які, крім ацеталів оцтового, пропіонового та масляного альдегідів, погіршують якість спирту. В ректифікованому спирті допускається присутність ацетальдегіду, який в нормативних кількостях не впливає на його органолептичні показники. В умовах глибокої гідроселекції в режимі циклічної ректифікації кротоновий альдегід повністю видаляється із кубової рідини [23, 24].

Акролеїн і кротоновий альдегід мають великий вплив на показник окислення спирту та важко виводяться шляхом звичайної ректифікації. Альдегіди, що є у бражці, в основному утворюються в процесі бродіння, але певна їх кількість заноситься з сировиною (особливо неякісною). Деякі альдегіди утворюються в процесі ректифікації під впливом температури [23].

Кротоновий альдегід ще більш леткий порівняно з акролеїном при концентрації спирту до 70 об.%, а при більшій концентрації його леткість приблизно дорівнює етиловому спиртові. Таким чином, є можливість вилучення його як домішки в епюраційній колоні, особливо при епюрації сумішей міцністю до 30 об.%.

Одним з методів очистки продукту від таких нетипових домішок як акролеїн та кротоновий альдегід визначено затримку рідини на тарілках до 20 с в процесі ректифікації. При цьому ступінь вилучення верхніх проміжних домішок і метанолу збільшувалась на 60%, кратність концентрування головних домішок зростала на 33%, вищих спиртів – на 69%, метанолу – на 52% [24].

Визначено, що подання води на верхню тарілку епюраційної колони не має великого впливу на вилучення акролеїну та кротоновальдегіду при виробництві спирту на брагоректифікаційних установках прямої дії, де бражка з низьким вмістом спирту (до 8 об.%) подається на тарілку живлення епюраційної колони. Такий метод більше підходить для установок непрямої дії, в яких на тарілку живлення епюраційної колони подається бражний дистилят міцністю 30–60 об.%, розчинення якого лютерною водою і промивною рідиною з маслопромивача підвищує якість спирту [25].

Відомий спосіб інтенсифікації очищення водно-спиртових розчинів від супутніх домішок за рахунок створення умов для їх концентрування та виділення за оптимальної концентрації етилового спирту, що досягається тим, що в процесі перегонки бражки та очищення одержаного водно-спиртового розчину від супутніх домішок епюрацією з гідроселекцією, їх концентрування і виведення у вигляді побічного продукту та ректифікацію очищеного водно-спиртового розчину, воду для гідроселекції подають, як мінімум, у дві зони, а супутні домішки виводять з процесу в концентрованому вигляді як побічний продукт вище кожної зони подачі води на гідроселекцію.

Таким чином регулюють концентрацію етилового спирту на масообмінних тарілках нижче точки вводу води та створюють умови для максимального концентрування конкретних домішок етилового спирту, коефіцієнт ректифікації яких залежить від концентрації водно-спиртових розчинів. Виведення супутніх домішок з процесу в концентрованому вигляді як побічного продукту вище кожної зони подачі води на гідроселекцію дозволяє виводити супутні домішки етилового спирту з зони їх максимального накопичення, тобто знизити до мінімуму відбори та підвищити ступінь очищення водно-спиртового розчину [26].

Також дослідниками оптимізовано технологію утилізації спиртовмісних відходів брагоректифікаційної установки, яка працює в енергозберігаючому режимі під тиском нижчим за атмосферний, що дозволяє істотно зменшити кількість домішок при стабільному виробництві ректифікованого спирту підвищеної якості. Проміжні домішки при цьому більш ефективно вилучають та концентрують при гідроселекції, що забезпечує концентрацію спирту в кубі розгінної колони в межах 3,7 ... 4,9%об. [27, 28].

Визначено, що видалення головних домішок в повній мірі (разом зі скороченням витрат гріючої пари та збереженням високої якості товарного спирту) можна досягти також з використанням механотронних підсистем на основі пневмоелектроавтоматики в брагоректифікаційних установках [21].

Висновки. За результатами досліджень механізму утворення кротонового альдегіду сформульовано основні залежності його утворення від технологічних режимів перероблення крохмалевмісної сировини, умов культивування дріжджів та перебігу спиртового бродіння.

Основним джерелом утворення кротонового альдегіду є ацетальдегід – проміжний продукт процесу отримання спирту етилового. Відповідно, високий вміст ацетальдегіду в зрілій бражці може бути причиною утворення кротонового альдегіду в процесі брагоректифікації.

Визначено, що причинами появи кротонового альдегіду в процесі отримання спирту етилового в бродильному відділенні можуть бути як інтенсифікація життєдіяльності контамінуючої мікрофлори, так і порушення процесу виробництва, а також надмірне збільшення тривалості перетримки зрілої бражки. Проаналізовано літературні джерела та визначено можливі ефективні методи мінімізації вмісту основного джерела утворення кротонового альдегіду.

Визначено можливі шляхи утворення кротонового альдегіду в процесі брагоректифікації та досліджено методи вилучення його як супутньої домішки.

Бібліографія

1. Ковальчук, С., Мудрак, Т., Наконечна, А. Дослідження якості спирту, отриманого шляхом зброджування висококонцентрованого зернового суслу різними расами дріжджів. Ресторанний і готельний консалтинг. Інновації, 2021. №4 (1). С. 158–168. <https://doi.org/10.31866/2616-7468.4.1.2021.234836>.
2. Петрова І. А., Петров С. О. Використання експертних досліджень спирту у виявленні виробника небезпечної продукції. Тези науково-практичної конференції «Сучасні напрями розвитку судової експертизи та криміналістики», 20 грудня 2016 року, Харків, Україна. ХНУВС, Харків, 2016. С. 195 – 198. <http://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/46268>.
3. Мельник Л.М. Наукове обґрунтування і розробка технології адсорбційного очищення та зневоднення спиртових розчинів природними сорбентами: Дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.07. захищена 11.10.2006. Нац. унт харч. технологій, К., 2006. 311 с.
4. Acrolein, Crotonaldehyde, and Arecoline IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans. 2021. Volume 128. <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Acrolein-Crotonaldehyde-And-Arecoline-2021>.
5. Suryanarayanan, A. Crotonaldehyde. Encyclopedia of Toxicology (Third Edition). Editor(s): Philip Wexler. Academic Press, 2014. P. 1072-1075, ISBN 9780123864550, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.01212-4>.
6. Василькевич, О. І. Кофанова О. В., Кофанов О. Є. Хімія навколишнього середовища. Хімія органічних сполук. Частина 2. Похідні аліфатичних вуглеводнів: навч. пос. для здобувачів другого магістерського рівня вищої освіти спеціальності 101 «Екологія» освітньої програми «Інженерна екологія та ресурсозбереження» / КПІ ім. Ігоря Сікорського. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. 153 с. <https://ela.kpi.ua/items/908b2edb-e4b0-49a6-9c60-0dc45116d099>.
7. Ловягін О. М., Муратов Д. В., Шевченко Л. О., Ковальчук В. П. Вплив кротонового альдегіду на якість спирту та лікєро-горілочної продукції. Наук. пр. Нац. ун-ту харч. технологій, 2008. № 24. С. 36–38.

8. Pronk JT, Yde Steensma H, Van Dijken JP. Pyruvate metabolism in *Saccharomyces cerevisiae*. *Yeast* (Chichester, England), 1996. Vol. 12 (16). P. 1607–1633. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-0061\(199612\)12:16<1607::aid-yea70>3.0.co;2-4](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0061(199612)12:16<1607::aid-yea70>3.0.co;2-4).
9. Boumba, V., Ziavrou, K., Vujuk, Th. Biochemical pathways generating post-mortem volatile compounds co-detected during forensic ethanol analyses. *Forensic science international*, 2008. № 174. P. 133–51. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2007.03.018>.
10. Shichang Yan, Wenlong Xu, Haiming He, Jiecan Shen, Yu Shi and others. Efficient Synthesis of C4 Compound with Low Carbon Emission from Acetaldehyde: Aldol Condensation Catalyzed by Regulable Acidic–Alkaline Al/Mg Sites of CuMgAlO. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022. № 61 (27). P. 9544–9551 <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00456>.
11. Pasel Joa., Häusler Jo., Schmitt D., Valencia H., Mayer Joa., Peters, R. Aldol condensation of acetaldehyde for butanol synthesis: A temporal analysis of products study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023. Vol. 324. № 122286, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122286>.
12. Aitchison, H., Wingad, R. L., Wass, D. F. Homogeneous Ethanol to Butanol Catalysis – Guerbet Renewed. *ACS Catalysis*, 2016. № 6 (10). P. 7125–7132. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01883>.
13. Mamontova E., Favier I., Pla D., Gómez M. Organometallic interactions between metal nanoparticles and carbon-based molecules: A surface reactivity rationale. Chapter Two. *Advances in Organometallic Chemistry*. Editor(s): Pedro J. Pérez. Academic Press, 2022. Vol. 77. P. 43–103, <https://doi.org/10.1016/bs.adomc.2022.01.004>.
14. Маринченко В. О., Домарецький В. А., Шиян П. Л. Технологія спирту: підручник. Вінниця: «Поділля-2000», 2003. 496 с.
15. Бабицький А. І., Дрозд П. Ю. Об'єкти біотехнологічних виробництв. Короткий курс лекцій для студентів ОС «Бакалавр» денної і заочної форми навчання аграрних вузів III–IV рівня акредитації спеціальності 162 «Біотехнологія та біоінженерія». Методичні рекомендації, 2017. Київ. Видавничий центр НУБіПУ. 121 с.
16. Кириленко, Р. Г., Шиян П. Л., Мудрак Т. О. Накопичення летких домішок в дозрілих бражках в залежності від концентрації сухих речовин та температури зброджування сусла. Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті: тез. доп. 71-ї. наук. конф. молодих вчених, аспірантів і студентів, 18–19 квітня 2005 р. К.: НУХТ, 2005. Ч. II. С. 14.
17. Шиян П., Маринченко В., Фіщенко А., Мудрак Т. Вплив антисептиків на накопичення летких домішок у спиртових бражках. Харч. і переробна пром-сть. К.: Нива, 2004. №. 5. С. 19–20.
18. Onuki, S., Koziel, J., Jenks, W., Cai, L., Grewell, D., Van Leeuwen, H. Taking ethanol quality beyond fuel grade: A review. *Journal of the Institute of Brewing*, 2016. № 122. P. 588–598. <https://doi.org/10.1002/jib.364>.
19. Паляниця Л. Я., Березовська Н. І., Косів Р. Б. Вплив умов біоконверсії зернової сировини на склад летких речовин дистилатів. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 2022. Vol. 5, № 1. С. 117–126. <https://doi.org/10.23939/ctas2022.01.117>.
20. Левандовський Л. В., Бондар М. В. Особливості метаболізму дріжджів при їх рециркуляції в умовах спиртової ферментації м'ясного сусла. *Мікробіологічний журнал*, 2016. Т. 78, № 1. С. 44–53. http://nbuv.gov.ua/UJRN/MicroBiol_2016_78_1_6.
21. Іванов С. В., Шиян П. Л., Булій Ю. В. Використання механотронних підсистем в процесі вилучення та концентрування органічних домішок спирту. *Харчова промисловість*. К.: НУХТ, 2014. № 15. С. 36–41. <https://dspace.nuft.edu.ua/server/api/core/bitstreams/30af9f0d-fa0d-43de-8ed8-427cb6512ba3/content>.
22. Atsushi Ikari, Yasuo Hatate, Ryoko Deguchi Continuous distillation of aqueous solution of ethanol containing a minute amount of crotonaldehyde. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1978. V. 11, I. 4. P. 265–270, <https://doi.org/10.1252/jcej.11.265>.
23. Булій Ю. В., Зінченко О. І. Енергоощадна технологія перегонки бражки і розгонки спиртовмісних фракцій. *Advances of Science: Proceedings of articles the international scientific conference*. Czech Republic, Karlovy Vary – Ukraine, Kyiv, 17 May 2019. P. 36–46. <https://dspace.nuft.edu.ua/handle/123456789/29656>.
24. Булій Ю. В., Ободович О. М., Сидоренко В. В., Шейко Т. В. Перспективні напрямки енергозбереження в процесах масообміну між рідиною і паром. *Продовольчі ресурси*, 2020. Т. 8, № 15. С. 32–40. http://nbuv.gov.ua/UJRN/pr_2020_8_15_6.

25. Милик М. Вплив подачі води в епіюраційну колону БРУ прямої дії на виділення головних домішок. Вісник Тернопільського державного технічного університету імені Івана Пулюя, 2000. № 1. С. 122–129. https://elartu.tntu.edu.ua/bitstream/lib/38601/2/TSTUSJ_2000v5n1_Mylyk_M-The_influence_of_water_feeding_122-129.pdf.

26. Патент на корисну модель №25697, Україна, С12F3/00. Спосіб виробництва спирту етилового ректифікованого № 20041109428, заявл. 17.11.2004; опубл. 27.08.2007. 2 с.

27. Шиян П. Л., Боярчук Я. А. Дослідження руху органічних домішок спирту по розгінній колоні, яка працює під тиском нижчим за атмосферний. Ukrainian food journal, 2012. № 3. С. 12–15. http://nbuv.gov.ua/UJRN/UFJ_2012_3_4.

28. Боярчук Я. А. Інноваційна технологія виробництва спирту з крохмалевмісної сировини : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.18.05 / Я. А. Боярчук; Нац. ун-т харч. технологій. Київ, 2016. 20 с. укр.

References

1. Kovalchuk, S., Mudrak, T., Nakonechna, A. (2021). Doslidzhennia yakosti spyrtu, otrymanoho shliakhom zbrodzhuвання vysokokontsentrovanoho zernovoho susla riznymi rasamy drizhdzhiv. [Research on the quality of alcohol obtained by fermentation of highly concentrated grain wort with different yeast races.] Restoranni i hotelnyi konsal'tynh. Innovatsii, [Restaurant and hotel consulting. Innovations.] № 4 (1). P. 158–168. [In Ukrainian]. <https://doi.org/10.31866/2616-7468.4.1.2021.234836>.

2. Petrova I. A., Petrov S. O. (2016) Vykorystannia ekspertnykh doslidzhen spyrtu u vyivlenni vyrobnyka nebezpechnoi produktsii. [The use of expert studies of alcohol in identifying the manufacturer of dangerous products]. Tezy naukovopraktychnoi konferentsii «Suchasni napriamy rozvytku sudovoi ekspertyzy ta kryminalistyky» [Abstracts of the scientific and practical conference "Modern directions of the development of forensic examination and criminology"], 20 hrudnia 2016 roku, Kharkiv, Ukraina. KhNUVS, Kharkiv, 2016. P. 195–198. [In Ukrainian]. <http://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/46268>.

3. Melnyk L.M. (2006). Naukove obgruntuvannia i rozrobka tekhnolohii adsorbtsiinoho ochyshchennia ta znevodnennia spyrtovykh rozchyniv pryrodnyimi sorbentamy: Dys. ... d-ra tekhn. nauk: 05.18.07 [Scientific substantiation and development of the technology of adsorption purification and dehydration of alcohol solutions with natural sorbents: Diss. ... Dr. of Tech. science]. zakhyschena 11.10.2006. Nats. unt kharch. tekhnolohii, K., 2006. 311 p. [In Ukrainian].

4. Acrolein, Crotonaldehyde, and Arecoline IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans. (2021). Volume 128. <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Acrolein-Crotonaldehyde-And-Arecoline-2021>.

5. Suryanarayanan, A. (2014). Crotonaldehyde. Encyclopedia of Toxicology (Third Edition). Editor(s): Philip Wexler. Academic Press. P. 1072–1075. ISBN 9780123864550, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.01212-4>.

6. Vasylykevych, O. I. Kofanova O. V., Kofanov O. Ye. (2020). Khimiia navkolyshnoho seredovyshcha. Khimiia orhanichnykh spoluk. Chastyna 2. Pokhidni alifatychnykh vuhlevodniv: navch. pos. dlia zdobuvachiv drugoho mahisterskoho rivnia vyshchoi osvity spetsialnosti 101 «Ekolohiia» osvitoi prohramy «Inzhenerna ekolohiia ta resursozberezhennia» [Environmental chemistry. Chemistry of organic compounds. Part 2. Derivatives of aliphatic hydrocarbons: a study guide for applicants of the second master's level of higher education, specialty 101 "Ecology" of the educational program "Engineering ecology and resource conservation"] / KPI im. Ihoria Sikorskoho. Kyiv: KPI im. Ihoria Sikorskoho, 153 p. [In Ukrainian]. <https://ela.kpi.ua/items/908b2edb-e4b0-49a6-9c60-0dc45116d099>.

7. Loviahin O. M., Muratov D. V., Shevchenko L. O., Kovalchuk V. P. Vplyv krotonovoho aldehidu na yakist spyrtu ta likero-horilchanoi produktsii [The influence of croton aldehyde on the quality of alcohol and liquor-vodka products]. Nauk. pr. Nats. un-tu kharch. tekhnolohii [Scientific works of the National University of Food Technologies]. № 24. P. 36–38. [In Ukrainian].

8. Pronk JT, Yde Steensma H, Van Dijken JP. (1996). Pyruvate metabolism in *Saccharomyces cerevisiae*. Yeast (Chichester, England). Vol. 12(16). P. 1607–1633. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-0061\(199612\)12:16<1607::aid-yea70>3.0.co;2-4](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0061(199612)12:16<1607::aid-yea70>3.0.co;2-4).

9. Boumba, V., Ziavrou, K., Vujuk, Th. (2008). Biochemical pathways generating post-mortem volatile compounds co-detected during forensic ethanol analyses. Forensic science international. № 174. P. 133–51. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2007.03.018>.

10. Shichang Yan, Wenlong Xu, Haiming He, Jiecan Shen, Yu Shi, Songsong Xu, Boqing Liu, Yiming Ma, Qingbo Xiao, Zhiyang Zhang, Mi Hu, Jinhua Liang, Xiaoqian Ren. (2022). Efficient Synthesis of C4 Compound with Low Carbon Emission from Acetaldehyde: Aldol Condensation Catalyzed by Regulable Acidic–Alkaline Al/Mg Sites of CuMgAlO / Industrial & Engineering Chemistry Research. № 61 (27). P. 9544–9551 <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00456>.
11. Pasel Joa., Häusler Jo., Schmitt D., Valencia H., Mayer Joa., Peters, R. (2023). Aldol condensation of acetaldehyde for butanol synthesis: A temporal analysis of products study. Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 324. № 122286, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122286>.
12. Aitchison, H., Wingad, R. L., Wass, D. F. (2016). Homogeneous Ethanol to Butanol Catalysis – Guerbet Renewed. ACS Catalysis. № 6 (10). P.7125–7132. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01883>.
13. Mamontova E., Favier I., Pla D., Gómez M. (2022). Organometallic interactions between metal nanoparticles and carbon-based molecules: A surface reactivity rationale. Chapter Two. Advances in Organometallic Chemistry. Editor(s): Pedro J. Pérez. Academic Press. Vol. 77. P. 43–103, <https://doi.org/10.1016/bs.adomc.2022.01.004>.
14. Marynchenko V. O., Domaretskyi V. A., Shyian P. L. (2003). Tekhnolohiia spyrtu: pidruchnyk [Alcohol technology: textbook]. Vinnytsia: «Podillia-2000». 496p. [In Ukrainian].
15. Babytskyi A.I., Drozd P.Iu. (2017). Obiekty biotekhnolohichnykh vyrobnytstv. Korotkyi kurs lektsii dlia studentiv OS «Bakalavr» dennoi i zaochnoi formy navchannia ahrarykh vuziv III–IV rivnia akredytatsii spetsialnosti 162 «Biotekhnolohiia ta bioinzhenieriia». [Objects of biotechnological production. A short course of lectures for full-time and part-time students of OS "Bachelor" of agricultural universities of the III-IV accreditation level of specialty 162 "Biotechnology and bioengineering"] Metodychni rekomendatsii. Kyiv. Vydavnychiy tsentr NUBiPU. 121 p. [In Ukrainian].
16. Kyrylenko, R. H., Shyian P. L., Mudrak T. O. (2005). Nakopychennia letkykh domishok v dozrylykh brazhkakh v zalezhnosti vid kontsentratsii sukhykh rehovyn ta temperatury zbrodzhuвання susla. [Accumulation of volatile impurities in mature brews depending on the concentration of dry substances and the temperature of wort fermentation]. Naukovi zdobutky molodi – vyrishenniu problem kharchuvannia liudstva u XXI stolitti: tez. dop. 71-yi. nauk. konf. molodykh vchenykh, apirantiv i studentiv [Scientific achievements of youth – solving the problems of human nutrition in the 21st century: theses of the reports of the 71st. of science conf. of young scientists, trainees and students], 18–19 kvitnia 2005 r. K : NUKhT, Ch. II. P. 14. [In Ukrainian].
17. Shyian P., Marynchenko V., Fishchenko A., Mudrak T. (2004). Vplyv antyseptykiv na nakopychennia letkykh domishok u spyrtovykh brazhkakh. [The effect of antiseptics on the accumulation of volatile impurities in alcoholic beverages]. Kharch. i pererobna prom-st [Food and processing industry] K.: Nyva, 2004. №. 5. P. 19–20. [In Ukrainian].
18. Onuki, S., Koziel, J., Jenks, W., Cai, L., Grewell, D., Van Leeuwen, H. (2016). Taking ethanol quality beyond fuel grade: A review. Journal of the Institute of Brewing. № 122. P. 588–598. <https://doi.org/10.1002/jib.364>.
19. Palianytsia L. Ya., Berezovska N. I., Kosiv R. B. (2022). Vplyv umov biokonversii zernovoi syrovyny na sklad letkykh rehovyn dystyliativ. [Influence of the conditions of bioconversion of grain raw materials on the composition of volatile substances of distillates]. Chemistry, Technology and Application of Substances, 2022. Vol. 5, № 1. P. 117–126. [In Ukrainian]. <https://doi.org/10.23939/ctas2022.01.117>.
20. Levandovskyi L. V., Bondar M. V. (2016). Osoblyvosti metabolizmu drizhdzhiv pry yikh retsyrukuliatsii v umovakh spyrtovoi fermentatsii meliasnogo susla [Peculiarities of yeast metabolism during their recirculation under the conditions of alcoholic fermentation of molasses wort] Mikrobiolohichniy zhurnal [Microbiological Journal]. T. 78, № 1. P. 44–53. [In Ukrainian]. http://nbuv.gov.ua/UJRN/MicroBiol_2016_78_1_6.
21. Ivanov S. V., Shyian P. L., Bulii Yu. V. (2014). Vykorystannia mekhanotronnykh pidsystem v protsesi vyluchennia ta kontsentrivannia orhanichnykh domishok spyrtu [The use of mechanotronic subsystems in the process of extraction and concentration of organic alcohol impurities]. Kharchova promyslovist [Food industry]. K.: NUKhT, 2014. № 15. P. 36–41. [In Ukrainian]. <https://dspace.nuft.edu.ua/server/api/core/bitstreams/30af9f0d-fa0d-43de-8ed8-427cb6512ba3/content>.
22. Atsushi Ikari, Yasuo Hatate, Ryoko Deguchi (1978). Continuous distillation of aqueous solution of ethanol containing a minute amount of crotonaldehyde. Journal of Chemical Engineering of Japan. V. 11, I. 4. P. 265–270, <https://doi.org/10.1252/jcej.11.265>.

23. Bulii Yu. V., Zinchenko O. I. (2019). Enerhooshchadna tekhnolohiia perehonky brazhky i rozghonky spyrtovmisnykh fraktsii [Energy-saving technology of wort distillation and distillation of alcohol-containing fractions]. Advances of Science: Proceedings of articles the international scientific conference. Czech Republic, Karlovy Vary – Ukraine, Kyiv, 17 May 2019. P. 36–46. [In Ukrainian]. <https://dspace.nuft.edu.ua/handle/123456789/29656>.

24. Bulii Yu. V., Obodovych O. M., Sydorenko V. V., Sheiko T. V. (2020). Perspektyvni napriamky enerhozberezhennia v protsesakh masoobminu mizh ridynoiu i paroiu [Prospective directions of energy saving in mass transfer processes between liquid and steam]. Prodovolchi resursy [Food resources]. T. 8, № 15. P. 32–40. [In Ukrainian]. http://nbuv.gov.ua/UJRN/pr_2020_8_15_6.

25. Mylyk M. (2000). Vplyv podachi vody v epiuratsiinu kolonu BRU priamoi dii na vydilennia holovnykh domishok [The influence of water supply to the direct-action purification column of the BRU on the separation of the main impurities]. Visnyk Ternopilskoho derzhavnoho tekhnichnoho universytetu imeni Ivana Puliua [Bulletin of the Ternopil State Technical University named after Ivan Pulyu]. № 1. P. 122–129. [In Ukrainian].

https://elartu.tntu.edu.ua/bitstream/lib/38601/2/TSTUSJ_2000v5n1_Mylyk_M-The_influence_of_water_feeding_122-129.pdf.

26. Patent na korysnu model [Utility model patent]. №25697, Ukraina, C12F3/00. (2004). Sposib vyrobnytstva spyrtu etylovoho rektyfikovanoho [The method of production of rectified ethyl alcohol]. № 20041109428, zaiavl. 17.11.2004; opubl. 27.08.2007.2s. [In Ukrainian].

27. Shyian P. L., Boiarchuk Ya. A. (2012). Doslidzhennia rukhu orhanichnykh domishok spyrtu po rozghinnii koloni, yaka pratsiuie pid tyskom nyzhchym za atmosferyni [Study of the movement of organic impurities of alcohol in an expansion column operating under pressure lower than atmospheric]. Ukrainian food journal [Ukrainian food journal] № 3. P. 12–15. http://nbuv.gov.ua/UJRN/UFJ_2012_3_4.

28. Boiarchuk Ya. A. (2016). Innovatsiina tekhnolohiia vyrobnytstva spyrtu z krokhmalevmisnoi syrovyny : avtoref. dys. ... kand. tekhn. nauk: 05.18.05 [Innovative technology of alcohol production from starch-containing raw materials: autoref. thesis ... candidate technical Sciences: 05.18.05]. Nats. un-t kharch. tekhnolohii. Kyiv. 20 p.