

Over zwavel.

Zoals eerder gezegd was het Jan S. die mij aanzette tot dit verhaaltje. Tijdens het proeven van bokbieren maakte iemand de opmerking: *typisch een ondergister*. Ik snapte niet wat er nou typisch aan een ondergister kan zijn, maar Jan vulde aan: die zwavelsmaak. Ik vond het zwaar overdreven en dus nodigde Jan mij uit om dat eens uit te zoeken. Even het einde van het verhaal verklappen: hij had gelijk.

Zwavel is één van de 118 elementen. Het komt voor in veel moleculen en onder andere in eiwit. Eiwitten zijn opgebouwd uit aminozuren en twee van die aminozuren bevatten zwavel. Dat is heel belangrijk voor het verhaal dat volgt.

In bier kunnen veel moleculen vóórkomen waar zwavel in zit. De kleine moleculen zijn vaak sterke aromastoffen. De belangrijkste zijn zwavelwaterstof (H_2S of diwaterstofsulfide), dimethylsulfide (DMS) en sulfiet (SO_2 = zwaveldioxide). Daarnaast zijn er nog wel 12 andere zwavelverbindingen die een kenmerkend aroma aan bier kunnen geven. Ruwweg komt zwavel voor in de gerst, in de vorm van eiwit en in hop als gevolg van het zwavelen van hop na de oogst. Tijdens het kiemen van de mout wordt eiwit afgebroken en tijdens het eesten kunnen zwavelhoudende componenten vrijkomen. Tijdens het vergisten zal de gist deze zwavelhoudende componenten weer gebruiken om eiwit te maken voor de celopbouw (tijdens de gistgroei). Het zijn complexe stappen die veel kanten uit kunnen gaan. Overal kunnen kleine aromastoffen ontstaan die zwavel bevatten. Over een aantal van die aroma's wordt hieronder bericht.

Zwavelwaterstof

Zwavelwaterstof of diwaterstofsulfide smaakt in lage concentraties “ei-achtig”, in hoge concentraties naar rotte eieren; in lage concentraties draagt het bij aan het gewenste aroma van bier. Het komt in lagerbier (zoals pils) voor in een concentratie van ongeveer 0,004 – 0,010 ppm (parts per million, oftewel delen per miljoen; dit is gelijk aan mg/l). Dat is dus *heel erg* weinig. De waarde waarbij wij het waar kunnen nemen, de zogenaamde *drempelwaarde*, is 0,005 ppm. Beter: de drempelwaarde is die

concentratie, waarbij de helft van de bevolking de stof kan waarnemen met de zintuigen: sommige mensen kunnen het al eerder proeven, andere proeven het pas bij hogere concentraties.

Zwavelwaterstof is meteen de stof die kenmerkend is voor ondergistend bier en voor ales. Ondergistende bieren hebben wel méér zwavelhoudende aromastoffen die kenmerkend zijn (een complex zwavelaroma), maar H_2S is wel opvallend belangrijk in dit aroma. Gist heeft voor de groei H_2S nodig. Gist neemt sulfaat (SO_4^{3-}) op uit het wort en reduceert dit in een aantal stappen tot H_2S . Dit H_2S wordt gebruikt om twee aminozuren te maken: cysteïne en methionine en deze aminozuren zijn nodig om eiwit te maken voor de opbouw van nieuwe gistcellen. De H_2S die niet wordt gebruikt is over. Bij een felle vergisting, dus een hoge temperatuur, een actieve gist, zal door de ontwikkeling van veel koolzuur dit H_2S uit het jongbier worden gewassen (gespoeld, geblazen). Bovengistende bieren zullen dus weinig H_2S bevatten. Ondergistende bieren worden bij 10 – 8 °C vergist en daarbij wordt veel minder H_2S uitgespoeld: ondergistende bieren hebben dus veel meer een zwavelsmaak dan bovengistende bieren. Maar ook bovengistende bieren die gemaakt zijn met een gist die niet actief is of met een te laag ent-percentage kunnen dat zwavelaroma hebben, dat hier niet gewenst is. Ook een goede gistvoeding (zink) is van belang. En als er een vitamine ontbreekt in het wort (pantotheenzuur) ontstaat er ook veel H_2S . Verder zal de ene giststam veel meer H_2S in het bier achterlaten dan de andere. Ook door autolyse van gist (afbraak van gist, bijvoorbeeld van gist die als depot onder in de fles ligt) kan H_2S vrijkomen (en dat vooral bij gist in slechte conditie).

Het “probleem” van H_2S in bier is toegenomen sinds niet meer in koperen ketels wordt gebrouwen maar in RVS. Blijkbaar heeft toch ook het proces vóór de vergisting invloed op het H_2S -gehalte van bier.

Hoewel H_2S in principe vrijwel altijd door vergisting ontstaat *kan* het ook het gevolg zijn van microbiële infectie. In dat geval kan de concentratie aanzienlijk zijn.

	Gevonden waarde (mg/l)	Drempelwaarde (mg/l)	Aroma
Diwaterstofulfide (H ₂ S)	0,001-0,020	0,005	Rotte eieren
Zwavel dioxide (SO ₂)	0,2-20	25	Afgestoken lucifer
Carbondisulfide	0,00001-0,0003	>0,05	
Methaanethiol (methylmercaptaan)	0,0002-0,015	0,002	Afvoer / putlucht
Ethaanethiol	0,00-0,02	0,002	Vrotting
Propanethiol	0,0001-0,0002	0,0015	U, vrotting, rubber
DMS	0,010-0,10	0,03	Zoete mais
DMDS	0,0001-0,003	0,0075	Rotte groente
DMTS	0,00001-0,0008	0,0001	Rotte groente, ui
Methylthioacetaat	0,005-0,020	0,05	Gekookte kool
Diethylsulfide	0,0001-0,001	0,0012	Gekookte kool, knoflook
Methionol	0,050-13	2	Rauwe aardappel
Methional	0,020-0,050	0,25	Gekookte aardappel
3-methyl-2-buteen-1-thiol	0,000001-0,0001	0,000004-0,001	Sinkdier, lichtsmak
2-furfurylmercaptaan	?	?	rubber

Sulfiet

Een aroma waar we vaak maar weinig over horen is sulfiet (SO_2). Het smaakt naar een afgestreken lucifer en heeft een drempelwaarde van 10 mg/l (en de hoeveelheid in bier varieert van 0,2 – 25 mg/l). Het heeft daarnaast ook een positieve functie: het werkt conserverend en het vangt zuurstof weg uit bier; het gaat daarmee de vorming tegen van stoffen die bier een verouderde smaak geven (trans-2-nonenal, de stof die wat naar karton smaakt). Het draagt dus bij aan de smaakstabiliteit van bier. Bieren met weinig alcohol zullen weinig sulfiet produceren en zullen dus eerder last hebben van veroudering dan bieren met een hoog alcoholgehalte

Net als H_2S wordt SO_2 gebruikt bij de opbouw van aminozuren in de gistcel en het wordt gemaakt uit sulfaat (SO_4^{2-}) dat in het wort zit. Sulfiet verlaat gewoonlijk aan het einde van de vergisting de gistcel, vooral in wort met een hoge pH (= niet zure wort). Hogere stamwortgehalten leiden tot meer SO_2 , meer luchtinslag en een troebele wort na het whirlpoolen leidt tot een lager SO_2 -gehalte, evenals de gist laten verhongeren vóór het aanenten.

Sulfiet kan worden omgezet in H_2S .

DMS

Een heel bekende stof is DMS of dimethylsulfide. Het smaakt naar zoete maïs, maar men zegt ook wel dat deze stof de reden is van een smaak van gekookte kool of groenten. Maar eigenlijk zijn het andere zwavelcomponenten die het bier een aroma geven van gekookte kool of groenten. De drempelwaarde is 0,03 mg/l en de hoeveelheden die in bier vóórkomen variëren van 0,010 – 0,10 mg/l.

DMS hoort in ieder geval thuis in pils (in hoeveelheden van 0,03 – 0,06 mg/l). Het zit in het wort en wordt tijdens koken én tijdens de vergisting grotendeels uit het wort verwijderd. Maar tijdens het eesten ontstaat ook DMSO (dimethylsulfoxide; ontstaat uit thermische afbraak van S-methyl-methionine of SMM; SMM ontstaat tijdens het kiemen van de mout uit eiwit) en deze stof is niet vluchtig. DMSO wordt niet uit het wort gekookt en zit dus in het aanstelwort. Gist zet DMSO om in DMS. De DMS die al in het wort zat kan gedeeltelijk met koolzuur

worden uitgewassen, de DMS die ontstaat door de gist kan dus achterblijven. Bij lage vergistingstemperaturen en hoge dichtheid zal de gist méér DMS vormen uit DMSO.

Drooghoppen kan ook het gehalte aan DMS in bier verhogen (wel met 0,015 mg/l).

Overige

Er zijn nog meer belangrijke aromastoffen, waar ik wat minder informatie over heb kunnen vinden. Mercaptanen is een ouderwets woord voor moleculen waar zwavel in zit (eigenlijk een - C - SH groep). Sommige daarvan, vooral de kleinere exemplaren, hebben een extreem lage drempelwaarde: zó laag, dat ze met analyseapparatuur niet eens waar te nemen zijn. Ze geven aroma's als van rubber, kool, gekookte groente, afvalwater of rottend blad. Ze ontstaan tijdens de vergisting bij de opbouw van eiwit en komen vrij bij autolyse (gistaafbraak onder in de fles).

Wanneer bier, waar hop in zit, wordt blootgesteld aan (zon)licht kunnen zwavelverbindingen in bier reageren met het iso-alfa-zuur (de bittere smaak) van de hop. Daarbij wordt 3-methyleen-2-buteen-thiol gevormd en dit geeft hetzelfde aroma dat een stinkdier afscheidt. Men noemt het ook wel de lichtmaak van bier.

Als gevolg van het zwavelen van de hop kan ik bier ook DMDS (dimethyldisulfide) en DMTS (dimethyltrisulfide) voorkomen. Deze stoffen hebben het aroma van rottende groente of ui en worden tijdens koken en heftig vergisten (hopelijk) uit het wort en het jongbier verwijderd.

In de tabel zie je naast de genoemde nog meer stoffen staan met zwavel en hun invloed op het bier.