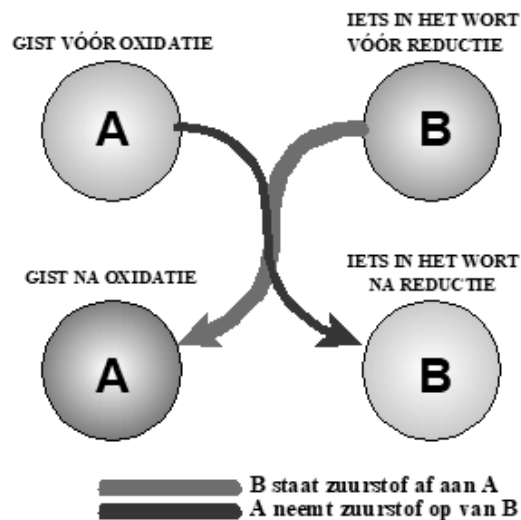


## *Aan de koude kant: het ligt op de loer . . . oxidatie*

Dit hele artikel kan worden samengevat met het volgende zinnetje: zuurstof is heel belangrijk voor gist, maar desastreus voor bier. De gist heeft zuurstof nodig om bouwstoffen te maken die nodig zijn voor groei en vermenigvuldiging. Deze bouwstoffen zijn noodzakelijke vetten en sterolen. Gist fermenteert en dat betekent dat het niet ademhaalt zoals wij. Gist kan alle zuurstof in het wort gebruiken om deze bouwstoffen biochemisch te maken, zelfs als de zuurstof chemisch gebonden is aan andere wort-componenten - waardoor na de fermentatie het zuurstofgehalte in het wort werkelijk nul is. Zie afbeelding 1. Er is een hoop discussie over de nadelen van beluchting van het hete wort (dus van het wort na het koken). Er is wat onderzoek gedaan en er zijn heel veel meningen. Het zou erom gaan dat anaëroob brouwen (brouwen met heel weinig zuurstof) het moutaroma en geur en de geurstabiliteit van je bier verbeteren. Maar dit effect is moeilijk te meten.



Afbeelding 1. Een zogenaamde redox reactie: A neemt zuurstof op van B en B staat zuurstof af aan A; chemisch gesproken: A staat electronen af aan B en B neemt electronen op van A

Maar onze aandacht gaat op dit moment vooral naar de zuurstof die in het bier komt na de vergisting, vooral tijdens het verpakken. Zoals Dr. Charles Bamforth zegt als hij terugkijkt op zijn carrière: vele jaren van onderzoek hebben wel bevestigd dat geurstabiliteit een probleem is dat in omgekeerde volgorde moet worden benaderd. Dus eerst bij het bier

in de handel en dan terug naar de productie. Ik moet toegeven dat de twee belangrijkste punten voor geurstabiliteit zijn :

- minimaal zuurstof in het verpakt product en
- bier opslaan op zeer lage temperatuur (dicht bij het vriespunt) tijdens opslag en distributie. Pas als dat voor elkaar is heeft het zin om te kijken wat er eerder in het proces gebeurt.

### **Bier oxidatie 1**

Wat zijn nou de mechanismen achter oxidatie en veroudering? Oxidatie is een chemische reactie waarbij een stof elektronen verliest. Eigenlijk kun je niet over oxidatie praten als je ook niet over de andere kant van de medaille praat, de reductie. Want de ene stof (A in afbeelding 1) verliest elektronen aan de andere (B). A wordt geoxideerd en B wordt gereduceerd. De uitdrukking oxidatie komt eigenlijk uit de historie: zuurstof gaat bijvoorbeeld aan ijzer zitten. Daarbij neemt zuurstof (O) 2 elektronen op (wordt  $O^{2-}$ ) en het ijzer (Fe) verliest twee elektronen (wordt  $Fe^{2+}$ ). Maar voor een redox reactie is helemaal geen zuurstof nodig. Het kan best een andere stof zijn die elektronen kan opnemen en dit gebeurt vaak bij brouwen. Dit is belangrijk om te snappen dat “veroudering door oxidatie” helemaal niet hoeft te betekenen dat het door zuurstof is gebeurd. Verderop meer over veroudering van bier.

### **Geurstabiliteit 1: de temperatuur**

Simpel gezegd: je moet bier vers drinken. Er zijn wel bierstijlen waarbij het geoxideerde bier beter smaakt dan het bier na de vergisting, maar voor mij is het dan eigenlijk de uitdaging om de vergisting van deze bierstijl te verbeteren. In het algemeen zijn de eerste tekenen van oxidatie en slechte geurstabiliteit dat de hopgeur en het moutaroma achteruit gaan. Wat daarna gebeurt, verschilt. In pilsner bieren bijvoorbeeld ontstaat door veroudering bij 25 °C vooral een caramelkarakter maar door veroudering bij 30 - 37 °C ontstaat vooral kartonsmaak. In hoppige ales veranderde bij 2 weken opslag bij 3 °C een hopkarakter van tropisch fruit en citrus in een meer thee/kruidig en pittig aroma. Toen ditzelfde bier werd opgeslagen bij 30 °C gedurende 2 weken ging het hoparoma helemaal verloren en nam het mout aroma juist toe. Dit zijn maar een paar voorbeelden van de invloed van bewaartemperatuur. Iedereen is het er over eens dat temperatuur een belangrijke rol speelt bij verouderingsprocessen. Eigenlijk blijkt uit

verschillende studies dat ook voor bier gewoon de Arrhenius vergelijking opgaat die zegt dat chemische processen 2 à 3x zo snel verlopen bij iedere 10° temperatuurstijging. Bier dat bij 0 - 4 °C werd bewaard was geurstabiel gedurende enkele maanden en bier dat bij kamertemperatuur werd bewaard verouderde al binnen enkele weken.

*Het is belangrijk te snappen dat veroudering-door-zuurstof niet altijd betekent dat het door zuurstof komt*

### **Geurstabiliteit 2: verpakt zuurstof**

Men is het er wel over eens dat, ná temperatuur, de zuurstof het meeste invloed heeft op de geurstabiliteit. En dan gaat het om zuurstof aan de koude kant, dus de zuurstof die tijdens verpakken in het bier komt. De standaard voor commercieel verpakt bier is dat het zuurstofgehalte maximaal 50 ppb (*parts per billion* = delen per miljard) mag zijn voor een lange houdbaarheid. De vraag is hoe we zorgen voor minimale zuurstofopname bij het afvullen in flessen, blikjes of fusten? Dat is niet gemakkelijk. Stilstaand water heeft ongeveer 8 - 10 ppm zuurstof (*parts per million* = delen per miljoen, dus 8 - 10 milligram per kg) op zeeniveau. Dit wordt minder bij hogere temperatuur en grotere hoogten. Als je water kookt verdrijf je de zuurstof grotendeels en blijft er ongeveer 1 ppm over. Bedenk wel dat 1 ppm = 1000 ppb en dat is 20x zoveel als ons doel van 50 ppb.

Vervolgens moeten we kijken naar de beperkingen van de materialen waar we mee te maken hebben. Plastics laten gewoonlijk gas door en de hoeveelheid mag klein zijn, maar het gebeurt wel, en 50 ppb is niet echt heel veel. Met name daarom wordt bier niet in plastic flessen afgevuld. Bovendien neemt een plastic oppervlak zuurstof op en dit wordt na afvullen afgestaan aan het bier. Een schatting is dat bij een flesje van 500 ml ongeveer 352 ppb zuurstof beschikbaar is vanuit het plastic. De snelheid waarbij dat zuurstof wordt afgestaan aan het bier is afhankelijk van de temperatuur maar binnen een week is 90 % uit het plastic naar het bier gegaan en 40 - 65 % al binnen een dag. Het is wel mogelijk om de flesjes aan de binnenkant te voorzien van een coating waardoor deze problemen niet optreden, maar dan zijn de flessen niet te recyclen.

Dus: glazen flessen zijn beter. De enige manier waardoor zuurstof in de fles kan komen of waardoor CO<sub>2</sub> kan ontsnappen is door de inlage van de kroondop (of draaidop). Deze inlages van PVC zijn altijd wel een probleem geweest voor het zuurstof. Een onderzoek uit 1990 toonde aan dat er *per dag* wel 4 ppm zuurstof door die inlages naar binnen kan komen. Gelukkig zijn er nu kroondoppen met inlages die zuurstof kunnen afvangen (en hopelijk worden die nu ook gebruikt!).

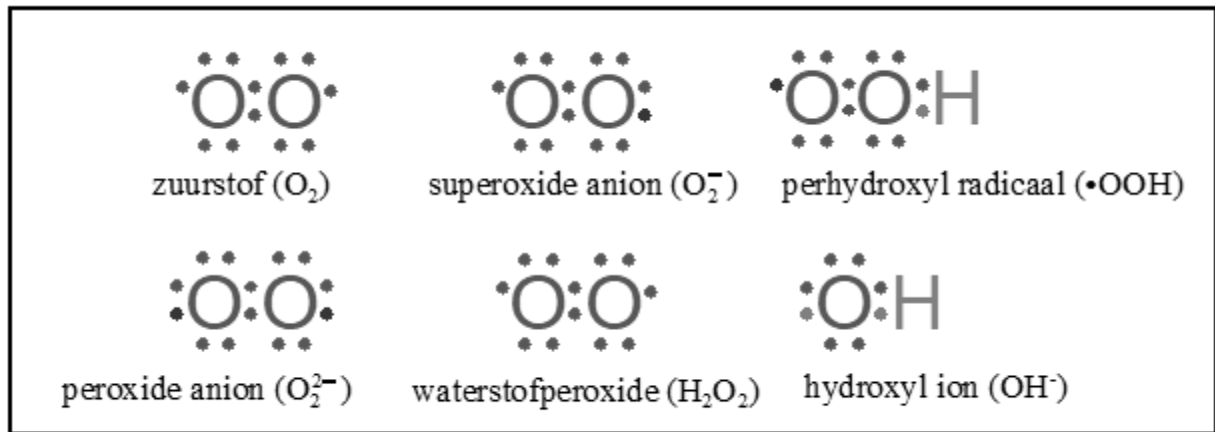
De beste manier om verpakkingen te vullen is spoelen met inert gas, vullen, opschuimen en dan sluiten. Laten we beginnen met het spoelen. Het idee achter dat spoelen is om de lucht te verdrijven en te vervangen door een inert gas als stikstof of koolzuur, zodat er tijdens het vullen geen zuurstof kan worden opgenomen en dat, als het flesje of blikje of fust is gevuld, er geen zuurstof in de kopruimte kan zitten. In een perfecte wereld zou de verdringing van lucht gaan door een laminaire stroming, maar in de praktijk treedt nogal wat turbulentie (werveling) op. Daardoor zou er toch wat zuurstof kunnen achterblijven en daarom spoelen veel bedrijven de verpakking nóg een keer met stikstof of koolzuur voor het afvullen. Dat spoelen gebeurt wel onder druk omdat de fles of het blik wordt “voorgespannen” op de koolzuurdruk die het bier moet hebben om schuimvorming te voorkómen.

Dat opschuimen betekent dat je tijdens het vullen zoveel turbulentie toelaat dat er wat schuim ontstaat op het oppervlak (in Nederlandse brouwerijen wordt ná het vullen een klein, hard waterstraaltje op het oppervlak gespoten waardoor schuim ontstaat). Dat schuim is gevuld met CO<sub>2</sub> en daardoor wordt de laatste zuurstof uit de kopruimte verdreven.

## **Bier oxidatie 2**

Veroudering ontstaat door oxidatie van zekere componenten in bier maar het is beslist niet zo dat die componenten meteen reageren met het zuurstofgas dat bijvoorbeeld in de kopruimte zit. Het ligt ietsje ingewikkelder. Zuurstof wordt eerst omgezet in reactieve zuurstof en deze reactieve zuurstof kan zorgen voor veroudering. Om het simpel uit te leggen: zuurstof reageert eerst met bijvoorbeeld ijzerionen of koperionen en mangaanionen (dat zit allemaal in héééééél kleine hoeveelheden in bier) en daardoor wordt een zogenaamd superoxide

anion gevormd  $O_2^-$ . Dat is, voor de liefhebbers, een zuurstofmolecuul met een extra elektron of een extra negatieve lading. Dit kan weer verder reageren met water en dan worden nog reactievere moleculen gevormd zoals perhydroxyl radicaal ( $OOH\cdot$ ), peroxide anion ( $O_2^{2-}$ ) en tenslotte waterstofperoxide ( $H_2O_2$ ) (zie afbeelding 2).



Afbeelding 2. Een paar zuurstofradicalen

Deze moleculen kunnen nog verder reageren met metaalionen tot nóg reactievere zuurstof-radicalen (“radicalen” betekent moleculen die heel erg graag verder reageren; daarbij maken ze andere moleculen kapot, bijvoorbeeld aroma’s. Het zijn een soort bommetjes).

Deze radicalen kunnen reageren met ethanol of alcohol en vormen daarbij acetaldehyde (dat is de smaak die zo kenmerkend is in yoghurt) en een ander radicaal, het 1-hydroxy-ethylradicaal. Er komt in bier altijd wel acetaldehyde voor want dat wordt gevormd door de gist bij de omzetting van suiker (glucose) via acetaldehyde in ethanol. Normaal gesproken worden alle aldehydes door de gist afgebroken, maar door oxidatie kunnen ze dus (vanuit ethanol) weer terug komen in het bier.

We kennen ook wel de naam fozels of fozelolie: dat zijn grotere alcoholmoleculen (“hogere alcoholen”) die onder andere verantwoordelijk zijn voor alcoholwarmende eigenschappen in bier (en voor een kater). Deze hogere alcoholen kunnen ook oxideren en veroudering veroorzaken.

Aldehydes zijn opvallende, organische moleculen. Ze veroorzaken gewoonlijk sterke aroma’s zoals vanille (een fenolisch aldehyde). Veroudering in bier wordt veroorzaakt door drie soorten aldehydes:

1. aldehydes die afkomstig zijn van de oxidatie van vetzuren (bijvoorbeeld hexanal (groene groentes) en trans-2-nonenal (karton-aroma)),
2. aldehydes afkomstig van de Strecker degradatie (uit aminozuren) zoals methional (gekookte aardappels) en
3. aldehydes afkomstig van de Maillard-reactie zoals furfural (caramel/bittere amandel).

Dit zijn de smaken en aroma's die het meest geassocieerd worden met veroudering van bier. Maar deze smaken en aroma's zijn de laatste die ontstaan: als het bier het hoekje om is van slecht naar heel slecht. De eerste tekenen van oxidatie zijn nog steeds het verlies van hoparoma en moutaroma.

Wetenschappers zijn er nog niet helemaal uit of dit verlies komt door de afbraak van de smaakstoffen en aroma's of dat deze smaken en aroma's overvleugeld worden door aldehydes die ontstaan door oxidatie of dat het een mix van beide is. Waarschijnlijk het laatste.

### **Ten slotte**

Er is veel onderzoek gedaan naar het ontstaan van aldehydes door oxidatie tijdens vermouten, schroten en maischen maar de meeste van deze componenten verdwijnen tijdens het koken of worden door de gist afgebroken.

Dat betekent dus dat, als je over veroudering in het eindproduct spreekt als gevolg van oxidatie, de hoofdoorzaak moet liggen in de koude kant van de bereiding: afvullen, distributie en opslag. Onthoud dat in ieder geval bier het beste koud kan worden opgeslagen, want oxidatie en veroudering zijn chemische processen en die verlopen langzamer bij lagere temperatuur.

Bron: Brew Your Own. (2021, No2 – Maart/April)

Geschreven door John Palmer

Vertaald en bewerkt door Fons Michielsen