

ISOTOPER AFSLØRER OM KARTOFLEN ER ØKOLOGISK

Forfatterne



Maria Monrad Rieckmann er ph.d.-studerende og forsker i nye analytiske metoder til at undersøge næringsstoffer i jord og planter. mml@plen.ku.dk



Vlastimil Novák er ph.d.-studerende og forsker i nye analytiske metoder til at undersøge forskelle mellem økologiske og konventionelle grøntsager. vlno@plen.ku.dk



Kristian Holst Laursen er adjunkt og forskergruppeleder. Han forsker i plantenæringsstoffer, analytisk kemi og fødevarekvalitet. holst@plen.ku.dk

Alle 3 forskere er fra Institut for Plante- og Miljøvidenskab, Sektion for Plante- og Jordvidenskab, Forskergruppen for Plantenæringsstoffer og Fødevarekvalitet

Hvilken type gødning er anvendt til at dyrke kartofflen, og er der måske svindlet med den økologiske mærkning? Forskere fra Københavns Universitet bruger stabile isotoper til at besvare disse spørgsmål.

Økologi er populært. Salget af økologiske fødevarer stiger i store dele af verden – især i Danmark, hvor vi har en af de højeste markedsandele. Den store efterspørgsel samt højere priser på økologiske produkter sammenlignet med konventionelle varer har betydet, at der ofte svindles med økologien. Adskillige skandaler i lande, hvorfra vi importerer betydelige mængder af økologiske fødevarer, har dokumenteret, at der er et behov for metoder til at afgøre, om en økologisk vare også er, hvad den giver sig ud for at være. I den økologiske planteproduktion er det hverken tilladt at anvende syntetisk fremstillede pesticider eller kunst-

gødning. De metoder, som i dag bruges til at afsløre svindel med økologiske grøntsager, undersøger dog primært indholdet af pesticidrester, og de kan derfor ikke afsløre, om de økologiske planter er gødsket korrekt. I vores forskergruppe arbejder vi på at udvikle analytiske metoder til netop dette – metoderne er baseret på analyse af forholdet mellem forskellige stabile isotoper i fødevarer.

Stabile isotoper

Langt de fleste grundstoffer i det periodiske system findes som flere stabile isotoper. Stabile isotoper er ikke-radioaktive variationer af samme grundstof med forskellig atommasse. Det vil sige, at grund-

stoffet er det samme, men antallet af neutroner i kernen er forskelligt. Nitrogen forekommer eksempelvis naturligt som enten ^{14}N eller ^{15}N . Disse betegnes som henholdsvis den lette eller tunge isotop af nitrogen. Begge isotoper består af 7 protoner og elektroner, men har desuden enten 7 eller 8 neutroner. Det betyder, at isotoperne for hvert grundstof kan adskilles med isotopratio-massespektrometri (IR-MS). De fleste grundstoffer eksisterer i naturen som et mix af "lette" og "tunge" isotoper. Oftest er der relativt meget mere af den lette isotop i forhold til den tunge. Adskillige kemiske, fysiske og biologiske processer skaber dog små forskydninger i ratioen mellem

Planters 17 byggesten

Af alle grundstofferne i det periodiske system, findes de 92 naturligt. I plantevidenskaben beskæftiger vi os især med 17 af dem. Det drejer sig om hydrogen, oxygen og carbon, makronæringsstofferne nitrogen, kalium, calcium, magnesium, fosfor og svovl (som oftest findes i koncentrationer over 0,1 % i plantetørstof) samt mikronæringsstofferne klor, jern, bor, mangan, zink, kobber, nikkel og molybdæn (der oftest findes i koncentrationer under 0,01 % i plantetørstof).

Alle disse grundstoffer har essentielle funktioner i plantemetabolismen, men indholdet i biologisk materiale er meget forskelligt. Om-

Nitrogen (2 %)

^{14}N 99,6 %	^{15}N 0,4 %
---------------------------	--------------------------

Hydrogen (6 %)

^1H 99,98 %	^2H 0,02 %
-------------------------	------------------------

Svovl (0,3 %)

^{32}S 95,0 %	^{33}S 0,75 %	^{34}S 4,2 %	^{36}S 0,015 %
---------------------------	---------------------------	--------------------------	----------------------------

Carbon (43 %)

^{12}C 98,9 %	^{13}C 1,1 %
---------------------------	--------------------------

Andre (4,7 %)

Oxygen (44 %)

^{16}O 99,76 %	^{17}O 0,04 %	^{18}O 0,2 %
----------------------------	---------------------------	--------------------------

Den procentvise forekomst af de fem dominerende grundstoffer og deres stabile isotoper i en plante (for eksempel en tomat), hvis man fjerner vandet fra planten og laver en analyse af det tilbageværende tørstof.

kring 95 % af plantemateriale består således af hydrogen, oxygen, carbon, nitrogen og svovl. Disse findes som to eller flere stabile isoto-

per – netop dette udnytter vi til at afsløre, om økologiske grøntsager reelt også er dyrket økologisk.

Makronæringsstoffer:

Kvælstof (N), Kalium (K), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Fosfor (P) og Svovl (S).

Mikronæringsstoffer: Klor (Cl), Jern (Fe), Bor (B), Mangan (Mn), Zink (Zn), Kobber (Cu), Nikkel (Ni) og Molybdæn (Mo).

Foto: Colourbox

Stabile nitrogen-isotoper og deres forekomst i biologisk materiale

Nitrogen-isotoper

^{14}N

‘Let’ isotop
99,6 %

7 neutroner

7 protoner

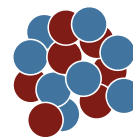


^{15}N

‘Tung’ isotop
0,4 %

8 neutroner

7 protoner



lette og tunge isotoper – det kaldes isotopfraktionering. Det er dette fænomen, som ligger bag vores metode til at analysere økologiske fødevarer.

Isotopfraktionering

De kemiske egenskaber for stabile isotoper af et givent grundstof er ens, men deres forskel i masse giver forskelle i reaktivitet og i bindingsstyrke til andre grundstoffer. Lette isotoper reagerer generelt hurtigere, mens tunge isotoper danner stærkere bindinger. Disse forskelle fører til fraktionering – det vil sige forskelle i isotopsignatur mellem substrat og produkt. Et populært eksempel er fordampning af vand, som fører til beriget

vand (mere ^{18}O) sammenlignet med vanddampen. Det vil sige, at man kan isotopberige en kop kaffe ved blot at lade den stå på skrivebordet og vente på, at vandet langsomt fordamper. Et andet eksempel er, når planter via fotosyntese optager CO_2 fra luften og fikserer carbon i kulhydrater – her “foretrækker” planten den lette isotop af carbon (^{12}C) på grund af ovennævnte faktorer. Derved fås et blad, som har mindre af den tunge isotop (^{13}C) sammenlignet med substratet (atmosfærisk CO_2).

Isotopfraktionering betyder, at stabile isotoper kan bruges til at undersøge forskellige biologiske, kemiske eller fysiske processer.

Isotopsammensætningen af mennesker, dyr og planter er altså ikke tilfældig, men fortæller en samlet historie om deres liv og omgivelser. For eksempel hvilken diæt mennesker og dyr har indtaget – eller hvilken type gødning planter er dyrket med.

Er der svindlet med dine økogrøntsager?

Ved at analysere stabile nitrogen-isotoper i planter kan man med stor sikkerhed måle, om en plante er gødsket med organisk gødning såsom husdyrmøg eller gylle. Disse gødningstyper skal omsættes i jorden, inden planten kan optage næringsstofferne. Under denne omsætning ændres



Isotopratio-analyse i laboratoriet på Frederiksberg. KU-arkivfoto.

Sådan måles isotopratioer

Forekomsten af stabile isotoper for grundstofferne hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen og svovl måles ofte ved en teknik kaldet isotopratio-massespektrometri (IR-MS). Med denne teknik kan der måles meget små forskelle i naturlig forekomst af stabile isotoper for grundstoffer, som effektivt kan omdannes til gasser. Nitrogen-isotoper måles eksempelvis som gassen N_2 og oxygen-isotoper som CO . Det vil sige, at analysen altid starter med, at grundstofferne i prøven (for eksempel pulveriseret kartoffel) omdannes til gasser. Herefter ioniseres gasserne, og en kraftig magnet adskiller isotoper-

ne, som til sidst bliver detekteret og kvantificeret. Derved får man ratioen mellem den tunge og den lette isotop af et grundstof, for eksempel ratioen $^{15}N/^{14}N$, i en prøve.

For at kunne sammenligne prøver og deres isotopsignaturer, er det hensigtsmæssigt at angive isotopratioer i deltaværdier (δ), som viser den relative forskel i isotopratioer i prøven i forhold til en kendt isotopstandard. Ved at bruge deltaværdier, kan man udlede om ens prøve har relativt mere eller mindre af den tunge isotop sammenlignet med den kendte standard (isotopisk referencepunkt).



forholdet mellem den tunge og lette nitrogen-isotop, da der primært tabes ^{14}N fra systemet ved processer som nitrifikation, denitrifikation, ammoniakfordampning mm. (jævnfør isotopfraktionering). Det betyder, at andelen af den tungere ^{15}N i forhold til ^{14}N øges i jordens plantetilgængelige nitrogen-pulje, hvilket kan måles i plantematerialet.

Hvis man i stedet anvender kunst-

gødning, som ofte bruges i konventionelt jordbrug, ændres ratioen mellem de to isotoper derimod ikke. Det skyldes, at kunstgødning er umiddelbart plantetilgængeligt og derfor ikke skal omsættes i jorden inden optagelse. Nitrogen i kunstgødning er desuden fikseret fra atmosfæren via den såkaldte Haber-Bosch proces. Det betyder, at forholdet mellem ^{15}N og ^{14}N i kunstgødning er identisk med det, vi finder i atmosfæren. Et tilsva-

rende forhold mellem ^{15}N og ^{14}N findes i bælgplanter, som er i stand til naturligt at fikse nitrogen fra atmosfæren via symbiose med bakterier. Bælgplanter anvendes ofte som grøngødning i økologisk planteproduktion. Vores forskning har vist, at brugen af bælgplanter som gødning gør det umuligt at anvende nitrogen-isotoper til at bestemme, om økologiske planter er gødsket efter reglerne. Vi har derfor udviklet nye og endnu mere



Foto: Colourbox



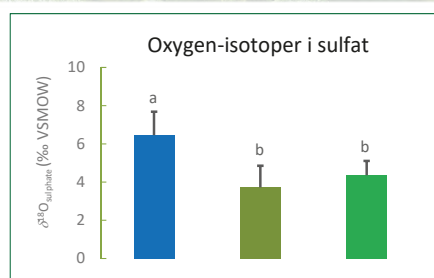
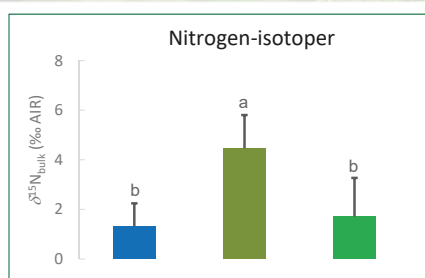
**Konventionel
Kunstgødning**



**Økologisk
Gylle**



**Økologisk
Grøngødning**



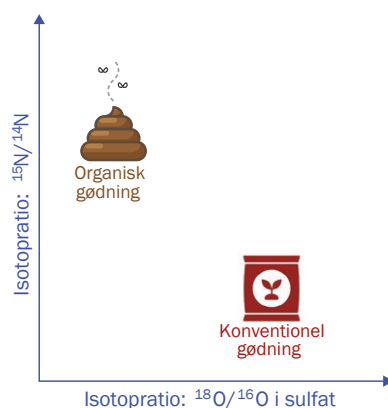
Nitrogen-isotoper kan bruges til at måle om planter er gødsket med organisk gødning. Gødskning med gylle førte til signifikant højere nitrogen-isotopratio i kartofler dyrket i flerårige markforsøg i Danmark. Det var dog ikke muligt at skelne kartofler dyrket med enten kunstgødning eller grøngødning fra

bælgplanter. Ved i stedet at analysere oxygen-isotop-ratioen i sulfat var det muligt at adskille konventionelt og økologisk dyrkede kartofler. Y-akserne viser deltaværdier (isotopratioer) for henholdsvis nitrogen og oxygen i sulfat. Signifikante forskelle ($p < 0,05$) er vist med bogstaver over søjlerne ($n=12$).

følsomme metoder til at afsløre, om der er svindlet med økogrøntsagerne.

Oxygen-isotoper sladrer om gødskning

Analyser af oxygen-isotoper har i nye studier vist sig at være langt bedre til at bestemme, hvordan planter er gødsket – og dermed om grøntsagsproduktionen lever op til det økologiske regelsæt. Adskillige essentielle plantenæringsstoffer optages nemlig som oxy-anioner: Nitrogen optages eksempelvis som nitrat (NO_3^-) og svovl som sulfat (SO_4^{2-}). Ved at isolere disse kemiske forbindelser fra planter og analysere oxygen-isotoper ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), har vi vist, at man med langt højere nøjagtighed kan bestemme planter dyrket med økologiske gødninger inklusiv grøngødninger, har lavere værdier af forholdet mellem ^{18}O og ^{16}O i sulfat sammenlignet med planter



Ved at kombinere nitrogen-isotoper og oxygen-isotoper i sulfat kan man opnå et detaljeret indblik i, hvordan planter er gødsket. Grafik modificeret efter Colourbox.

dyrket med kunstgødning. Mekanismerne bag er endnu ikke klarlagt i alle detaljer. Indledende studier har dog vist, at omsætningen af økologiske gødninger i jord, inden planter optager næringsstofferne, giver unikke isotopsignaturer, som er påvirkede af oxygen-isotoperne i

vandet fra jorden. Ved at kombinere nitrogen-isotoper og oxygen-isotoper i sulfat kan man derved opnå et langt mere detaljeret indblik i, hvordan planter er gødsket – og dermed give et sikrere svar, hvis der er mistanke om økosvindel.

Isotoper i fremtidige studier

Undersøgelse af, om økologiske planter reelt er dyrket økologisk, er blot en af mange mulige anvendelser af isotopratio-analyse. Isotopfraktionering afsætter unikke signaturer i jord og planter og kan potentielt give os en langt bedre forståelse af biologiske, kemiske og fysiske processer.

En dybere indsigt i planter 17 byggesten er derfor vigtig, hvis vi skal sikre en mere bæredygtig udnyttelse af naturens ressourcer og opnå en mere effektiv produktion af plante-baserede fødevarer. Her kan stabile isotoper spille en vigtig rolle. ■

Videre læsning

Novak V, Adler J, Husted S, Fromberg A and Laursen KH (2019): *Authenticity testing of organically grown vegetables by stable isotope ratio analysis of oxygen in plant-derived sulphate*. Food Chemistry, 291: 59-67.

Laursen KH, Bontempo L, Camin F and Roßmann A (2016): *Advances in isotopic analysis for food authenticity testing*. In: *Advances in Food Authenticity Testing*. 227-252. Edited by Gerard Downey. Woodhead Publishing. Series in Food Science, Technology and Nutrition. ISBN: 9780081002209.

Laursen KH, Schjoerring JK, Kelly SD and Husted S (2014): *Review: Authentication of organically grown plants - advantages and limitations of atomic spectroscopy for multi-element and stable isotope analysis*. Trends in Analytical Chemistry, 59: 73-82.

Laursen KH et. al.: *Is it really organic? - multi-isotopic analysis as a tool to discriminate between organic and conventional plants*. Food Chemistry, 141: 2812-2820.