RESOLUTION OIV-OENO 728-2025

BESTIMMUNG DER $^{13}C/^{12}C$ UND $^{15}N/^{14}N$-ISOTOPENVERHÄLTNISSE VON CHITOSAN MITTELS ISOTOPENMASSENSPEKTROMETRIE

DIE GENERALVERSAMMLUNG,

GESTÜTZT auf Artikel 2 Absatz 2 iv des Übereinkommens vom 3. April 2001 zur Gründung der Internationalen Organisation für Rebe und Wein,

GESTÜTZT auf die Arbeiten der Sachverständigengruppe „Spezifikationen önologischer Erzeugnisse“,

BESCHLIESST auf Vorschlag der Kommission II „Önologie“, die Monographie COEI-1-CHITOS in Kapitel I des *Internationalen Önologischen Kodex* durch Hinzufügen des folgenden kursiv gedruckten Satzes in Teil 5.1.2 „Bestimmung des Ursprungs“ zu ändern: *Die in Anlage VIII beschriebene Methode und die für die verschiedenen Isotopenverhältnisse angegebenen Grenzen können zur Bestimmung des Ursprungs von Chitosan (Krustentiere oder Pilze) verwendet werden.*

BESCHLIESST auf Vorschlag der Kommission II „Önologie“, die folgende Methode als Anhang VIII in die Monographie COEI-1-CHITOS in Kapitel I des Internationalen Önologischen Codex aufzunehmen:

ANHANG VIII

BESTIMMUNG DER $^{13}C/^{12}C$ UND $^{15}N/^{14}N$-ISOTOPENVERHÄLTNISSE VON CHITOSAN MITTELS ISOTOPENMASSENSPEKTROMETRIE

EINLEITUNG

Chitosan ist ein lineares Polysaccharid, das aus D-Glucosamin und N-Acetyl-D-glucosamin besteht, die über □(1-4)-Bindungen miteinander verbunden sind, und das zahlreiche kommerzielle Anwendungen findet. In der Kellerwirtschaft wird es als Antioxidationsmittel, Klärmittel, Metallchelator und zur mikrobiologischen Kontrolle verwendet, wobei der Einsatz von Sulfiten reduziert wird.

Die Herstellung von Chitosan erfolgt durch Deacetylierung von Chitin. Dieses kann aus dem Exoskelett von Krustentieren oder aus Pilzmyzelen stammen. In der Önologie

Beglaubigte Ausführung Chișinău, 20. Juni 2025
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
John BARKER

© OIV 2025

darf nur Chitosan verwendet werden, das aus Chitin von Pilzen gewonnen wird.

Die Daten in der Literatur zeigen, dass anhand der $^{13}C/^{12}C$ und $^{15}N/^{14}N$ -Isotopenverhältnisse von Chitosan zwischen dem Produkt aus dem Exoskelett von Krustentieren und dem aus Pilzmyzel unterschieden werden kann.

Die hier beschriebene Methode und die für die verschiedenen Isotopenverhältnisse angegebenen Grenzwerte können verwendet werden, um den Ursprung von Chitosan (Krustentiere oder Pilze) zu bestimmen.

WARNHINWEIS: *Einige der in diesem Verfahren verwendeten Reagenzien sind gefährlich. Bei ihrer Verwendung ist besondere Vorsicht geboten. Dem Anwender wird empfohlen, die Anweisungen auf dem Etikett des Produktbehältnisses zu beachten und Informationen über die Gefährlichkeit der verwendeten Reagenzien und ihre Entsorgung den Sicherheitsdatenblättern zu entnehmen.*

1. ZIEL UND ANWENDUNGSGEBIET

Ziel der Methode ist die Analyse der $^{13}C/^{12}C$ und $^{15}N/^{14}N$ -Isotopenverhältnisse von Chitosan mit Hilfe der Isotopenmassenspektrometrie (IRMS).

2. BEGRIFFE UND DEFINITIONEN

Für die Zwecke dieses Dokuments gelten die folgenden Definitionen:

$^{13}C/^{12}C$: Verhältnis zwischen den Kohlenstoff-Isotopen-13- und Kohlenstoff-12-Isotopen in einer Probe

$\delta^{13}C$: Verhältnis zwischen den Isotopen Kohlenstoff-13 (^{13}C) und Kohlenstoff-12 (^{12}C), angegeben als Deltawert in Promille (‰)

$^{15}N/^{14}N$: Verhältnis zwischen den Stickstoff-15 und Stickstoff-14-Isotopen in einer Probe

$\delta^{15}N$: Verhältnis zwischen den Stickstoff-15- und Stickstoff-14-Isotopen, angegeben als Deltawert in Promille (‰)

V-PDB (Vienna-Pee Dee Belemnite): internationaler Referenzstandard für die Berechnung von $\delta^{13}C$

V-AIR (Air): internationaler Referenzstandard für die Berechnung von $\delta^{15}N$

Beglaubigte Ausführung Chișinău, 20. Juni 2025
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
John BARKER

© OIV 2025

3. PRINZIP

Analyse von Chitosan: Die Verhältnisse zwischen den stabilen C- und N-Isotopen werden mit einem Isotopen-Massenspektrometer (IRMS), das an einen Elementaranalysator (EA) gekoppelt ist, anhand der Ionenströme bestimmt:

- m/z = 44 ($^{12}C^{16}O^{16}O$) und m/z = 45 ($^{13}C^{16}O^{16}O$), erzeugt durch das Kohlendioxid, das bei der Verbrennung der Probe im Elementaranalysator entsteht,
- m/z = 28 ($^{14}N^{2}$) und m/z = 29 ($^{15}N^{14}N$) 28 (14N2) und m/z = 29 (15N14N), erzeugt durch Stickstoff, der bei der Verbrennung der Probe im Elementaranalysator entsteht.

4. REAGENZIEN UND MATERIALIEN

Die Reagenzien und Verbrauchsmaterialien hängen von den im Labor verwendeten Geräten ab. Für die Verbrennung der Proben werden in der Regel Elementaranalysatoren verwendet. Sie können mit automatischen Systemen für die Einführung der in versiegelten Metallkapseln befindlichen Proben ausgestattet sein.

Außer den in der Tabelle in Ziffer 4.3 aufgeführten Materialien können alle zertifizierten internationalen Referenzmaterialien verwendet werden.

4.1. Verbrauchsmaterialien

4.1.1. Reiner Ethylalkohol [CAS 64-17-5],

4.1.2. Helium für die Analyse [CAS 07440-59-7],

4.1.3. Sauerstoff für di Analyse [CAS 07782-44-7],

4.1.4. Oxidations-, und Reduktionsreagenzien für den Ofen und das Verbrennungssystem wie Kupferoxid (II) für die Elementaranalyse (CAS 1317-38-0),

4.1.5. Trockenmittel zur Eliminierung des bei der Verbrennung entstehenden Wassers, z. B. Anhydron für die Elementaranalyse (Magnesiumperchlorat) (CAS 10034-81-8). Nicht erforderlich für Geräte, die mit einem Wasserentfernungssystem mit Kühlfalle oder selektiv durchlässigem Kapillarrohr ausgestattet sind,

4.1.6. Einwegkapseln aus Zinn.

Beglaubigte Ausführung Chișinău, 20. Juni 2025
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
John BARKER

© OIV 2025

4.2. Arbeitsstandards

4.2.1. Kohlendioxid (CO_2) [CAS-Nr. 00124-38-9] mit einer Reinheit von mindestens 99,998 % und Stickstoff (N_2) mit einer Reinheit von mindestens 99,999 % als Referenzgas für die Messung

4.2.2. Kontroll- und Arbeitsstandards mit $\delta^{13}C$ und $\delta^{15}N$-Werten, die mit internationalen Referenzmaterialien kalibriert wurden.

4.3. Häufig verwendete Referenzmaterialien mit zertifizierten $\delta^{13}C$ und $\delta^{15}N$-Werten

Bezeichnung	Material	$\delta^{13}C$ vs. V-PDB ‰	$\delta^{15}N$ vs. AIR ‰
USGS40	Glutaminsäure	−26,39 ± 0,04	-4,52 ± 0,06
USGS42	Pulver Menschenhaar (Tibet)	−21,09 ± 0,10	+8,05 ± 0,10
USGS43	Pulver Menschenhaar (Indien)	−21,28 ± 0,10	+8,44 ± 0,10
USGS54	Holzmehl *Pinus contorta* canadese	−24,43 ± 0,02	-2,42 ± 0,32
USGS55	Holzmehl Ziricote (Mexiko)	−27,13 ± 0,02	-0,3 ± 0,4
USGS56	Holzmehl *Berchemia zeyheri* (Südafrika)	−24,34 ± 0,01	+1,8 ± 0,4
USGS90	Hirsemehl (Toskana, Italien)	-13,75 ± 0,06	+8,84 ± 0,17

Beglaubigte Ausführung Chișinău, 20. Juni 2025
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
John BARKER

© OIV 2025

IAEA-600	Koffein	−27,771 ± 0,043	+1,0 ± 0,2

5. GERÄTSCHAFTEN

Übliche Laborgeräte, insbesondere:

5.1. Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (IRMS)

Das Isotopenverhältnis-Massenspektrometer ermöglicht die Bestimmung des relativen Gehalts des schweren Isotops im Vergleich zum leichten Isotop von Kohlendioxid und Stickstoff, die bei der Verbrennung entstehen, mit einer internen Präzision von 0,1 ‰ für C und 0,2 ‰ für N. Die interne Präzision ist hier definiert als die Differenz zwischen zwei Messungen derselben Gasprobe.

Das Massenspektrometer ist für die simultane Messung der Ionenströme m/z 44, 45, 46 oder 28, 29, 30 in der Regel mit einer Reihe von Kollektoren ausgestattet.

Durch die Messung der entsprechenden Intensitäten wird zum Beispiel das $^{13}C/^{12}C$ - Isotopenverhältnis durch das Intensitätsverhältnis von m/z = 45 und m/z = 44 nach Korrekturen für die isobare Spezies $^{12}C^{17}O^{16}O$ bestimmt, deren Anteil als Funktion der Intensität des für m/z = 46 gemessenen Stroms und der relativen Häufigkeit von ^{18}O und ^{17}O berechnet werden kann (Craig-Korrektur).

Das Massenspektrometer für die Bestimmung von Isotopenverhältnissen muss ausgestattet sein mit:

- Einem doppelten Einlasssystem (double inlet system) zur abwechselnden Messung der Probe und eines Referenzstandards
- Oder einem kontinuierlichen Durchflusssystem, das die bei der Verbrennung von Proben und Arbeitsstandards entstehenden Gase quantitativ in das Massenspektrometer leitet.

5.2. Elementaranalysator (EA)

Verbrennungsapparatur, durch die die Probe quantitativ in Kohlendioxid umgewandelt werden kann, und die es ermöglicht, die Gase zu trennen und Wasser ohne Isotopenfraktionierung zu entfernen. Dabei kann es sich um ein im Massenspektrometer integriertes System mit kontinuierlichem Durchfluss oder um

Beglaubigte Ausführung Chișinău, 20. Juni 2025
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
John BARKER

© OIV 2025

ein autonomes Verbrennungssystem handeln. Im letzteren Fall werden die Gase in speziellen Behältnissen gesammelt, die dann an das IRMS angeschlossen werden.

5.3. Mikro-Analysewaage (Wägebereich 0 -100 mg, Genauigkeit mindestens 0,01 mg)

5.4. Zentrifuge

5.5. Lyophilisator oder Trockner

6. DURCHFÜHRUNG

6.1. Vorbereitung der Probe für die Analyse

10 g Chitosan werden mit einer wässrigen Ethanollösung (Ethanol von hoher Reinheit, 10 % v/v) drei Mal gewaschen. Die Probe wird dann zentrifugiert und gefriergetrocknet.

6.2. Analyse der Isotopenverhältnisse

Bei der instrumentellen Messung wird das im Gerätehandbuch angegebene und vom Hersteller empfohlene Verfahren angewendet.

Die nachstehende Beschreibung bezieht sich auf das Verfahren, das für die Verbrennung oder Pyrolyse mit handelsüblichen automatischen Verbrennungssystemen in der Regel angewendet wird. Es können andere Verfahren angewendet werden, die die quantitative Umwandlung der Proben in Kohlendioxid und Stickstoff ohne Verdampfungsverluste gewährleisten

6.2.1. Einkapselung der Proben und Analyse

- Es sind saubere Kapseln, Zangen und eine saubere Arbeitsplatte zu verwenden.
- Für die Verbrennung sind Zinnkapseln zu verwenden.
- Eine Kapsel geeigneter Größe ist mithilfe der Zange zu entnehmen.
- Mithilfe des Spatels wird die notwendige Menge Flüssigkeit in die Kapsel eingeführt.

Hinweis:

Die Probenmenge muss so bemessen sein, dass die Menge an CO_2, die von der Probe und dem Arbeitsstandard (oder Referenzmaterial) erzeugt wird, nicht mehr als 50 % beträgt. Um in diesem Akzeptanzbereich zu liegen, muss eine Vormessung durchgeführt werden, bei der die einzuwiegende Probenmenge (falls unbekannt)

Beglaubigte Ausführung Chișinău, 20. Juni 2025
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
John BARKER

© OIV 2025

ermittelt wird.

- Mikroanalytische Wägung;
- Die Kapsel mit der Zange verschließen;
- Für jede Probe mindestens zwei Kapseln vorbereiten;
- die Kapseln werden an geeigneter Stelle im automatischen Probenwechsler des Elementaranalysators (falls vorhanden) angeordnet. Jede Kapsel ist mit einer Ordnungsnummer zu versehen.
- Die Kapseln mit dem Arbeitsstandard werden systematisch an den Anfang und an das Ende der Probenreihe gesetzt.
- Zur Erstellung einer Kontrollkarte sind regelmäßig Kontrollproben (z.B. handelsübliches zuvor kalibriertes Chitosan, siehe Ziffer 4.2) in die Probenreihe einzubringen.

6.2.2. Kontrolle und Einstellung der Geräte für die Isotopenanalyse

- Für eine optimale Probenverbrennung ist die Ofentemperatur des Elementaranalysators und der Durchfluss von Kohlendioxid, Helium und Sauerstoffgas gemäß den Anweisungen des Herstellers einzustellen.
- Prüfung auf eventuelle Undichtigkeiten im System für die Elementaranalyse/Pyrolyse und Massenspektrometrie (z.B. durch Kontrolle des Ionenstroms für m/z = 40, was Argon entspricht)
- Einstellung des Massenspektrometers gemäß den Anweisungen des Herstellers,
- Überprüfung des Systems mithilfe von bekannten Kontrollproben vor Beginn der Messungen an den Proben

Durchführung der Messungen

- Die im automatischen Probenwechsler des Elementaranalysators angeordneten Proben werden nacheinander bearbeitet. Die Gase jeder Probenverbrennung werden zum Massenspektrometer überführt, das die Ionenströme misst. Der mit den Geräten verbundene Computer registriert die Stärke der Ionenströme und berechnet die δ-Werte für jede Probe.

Beglaubigte Ausführung Chișinău, 20. Juni 2025
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
John BARKER

© OIV 2025

7. BERECHNUNG

7.1. Korrektur und Angabe der Isotopendaten

Entsprechend dem IUPAC-Protokoll werden die $^{13}C/^{12}C$ - und $^{15}N/^{14}N$ -Werte auf der Delta-Skala (□‰) in Bezug auf den internationalen Standard V-PDB (Vienna-Pee Dee Belemnite) und AIR (Luft) durch die Gleichung 1 ausgedrückt:

$$(1)\delta_{ref}({}^{i}E/{}^{j}E,sample) = \left[\frac{R({}^{i}E/{}^{j}E,sample)}{R({}^{i}E/{}^{j}E,ref)}\right] - 1$$

Wobei ref für den internationalen Messstandard; sample für die analysierte Probe und $^{i}E/^{j}E$ für das Isotopenverhältnis zwischen schwereren und leichteren Isotopen stehen. Die Delta-Werte werden mit 1000 multipliziert und in Promille (‰) angegeben.

Die Daten werden in der Regel vom Gerät angegeben und beziehen sich auf die für die Analyse verwendeten Standardgase (CO_2 und N_2). Die erhaltenen Daten müssen korrigiert und normiert werden. Mindestens zwei internationale Referenzmaterialien (siehe Tabelle 4.3.) oder (zuvor kalibrierte) Arbeitsstandards sind an den Anfang und das Ende der Analysenserie zu stellen und müssen an den Endpunkten des Messbereichs sowohl für die Kohlenstoff- als auch für die Stickstoffanalyse zertifizierte Werte aufweisen. Die beiden durch die Referenzmaterialien (oder Arbeitsstandards) erhaltenen Messpunkte werden zur Erstellung einer Interpolationsgeraden und zur Berechnung der entsprechenden Gleichung verwendet, die dann zur Korrektur aller erhaltenen Daten herangezogen wird.

7.2. Qualitätskontrolle der Analysen

- Der für die vom Labor verwendeten Arbeitsstandards oder internationalen Standards ermittelte Mittelwert muss innerhalb des bei der Kalibrierung festgelegten oder im Zertifikat angegebenen Gültigkeitsbereichs liegen.
- Die Differenz zwischen den beiden Wiederholmessungen derselben Probe muss für die Kohlenstoff- und Stickstoffanalyse weniger als 0,3‰ betragen.

Beglaubigte Ausführung Chișinău, 20. Juni 2025
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
John BARKER

© OIV 2025

7.3. Abschätzung der Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit der Methode

Anhand des von Juni bis September 2024 durchgeführten Ringversuchs, an dem neun internationale Laboratorien teilnahmen, konnten die Wiederholbarkeit und die Vergleichbarkeit der Methode geschätzt werden. Die Studien zur Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit wurden an sechs Doppelblindproben von Chitosan (insgesamt 12 Proben) - 4 aus Pilzen und 2 aus dem Außenskelett von Krustentieren - mit unterschiedlichen $\delta^{13}C$- und $\delta^{15}N$-Werten durchgeführt. Zudem wurden jedem Labor zwei internationale Standards zur Verfügung gestellt, um die Daten anhand einer Zweipunktgeraden zu korrigieren: USGS40 L-Glutaminsäure mit zertifizierten Werten von $\delta^{13}C$ =-26,39 ‰ und $\delta^{15}N$ =-4,52 ‰ und USGS 89 Schweinekollagen mit zertifizierten Werten von $\delta^{13}C$ =-18,13 ‰ und $\delta^{15}N$ = + 6,25 ‰.

Anhand der erzielten Ergebnisse (Tabellen 1 und 2 in Anhang 1) können die folgenden Validierungsparameter geschätzt werden.

$d^{13}C$ / ‰ vs V-PDB

Probe	Chitosan 1	Chitosan 2	Chitosan 3	Chitosan 4	Chitosan 5	Chitosan 6
Anzahl der gültigen Ergebnisse	9	9	9	9	9	9
Anzahl der Wiederholungen	2	2	2	2	2	2
Mittelwert	-20,81	-25,36	-13,03	-25,73	-21,32	-14,04
Sr	0,04	0,07	0,09	0,07	0,07	0,08
SR	0,14	0,09	0,23	0,1	0,16	0,21

$d^{15}N$ / ‰ vs AIR

Beglaubigte Ausführung Chișinău, 20. Juni 2025
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
John BARKER

© OIV 2025

Probe	Chitosan 1	Chitosan 2	Chitosan 3	Chitosan 4	Chitosan 5	Chitosan 6
Anzahl der gültigen Ergebnisse	9	9	9	9	9	9
Anzahl der Wiederholungen	2	2	2	2	2	2
Mittelwert	-5,39	5,05	-5,41	2,92	-4,55	-7,15
Sr	0,08	0,12	0,09	0,08	0,13	0,15
SR	0,11	0,19	0,11	0,14	0,23	0,15

7.4. Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

Wiederholbarkeit

Die absolute Differenz zwischen zwei Einzelergebnissen, die von einem Anwender innerhalb der kürzest möglichen Zeitspanne mit denselben Geräten an einer identischen Probe ermittelt wurden, überschreitet die Wiederholgrenze r nicht häufiger als in 5 % der Fälle.

Die akzeptierten Werte der relativen Standardabweichung der Wiederholbarkeit (RSDR) betragen 0,09 ‰ für den Parameter $\delta^{13}C$ und 0,15 ‰ für den Parameter $\delta^{15}N$.

Vergleichbarkeit

Die absolute Differenz zwischen zwei Einzelergebnissen, die von zwei Laboratorien an einer identischen Probe ermittelt wurden, überschreitet die Vergleichsgrenze R nicht häufiger als in 5 % der Fälle.

Die akzeptierten Werte der Standardabweichung der Vergleichbarkeit (RSDR) betragen 0,23 ‰ für den Parameter $\delta^{13}C$ und 0,23 ‰ für den Parameter $\delta^{15}N$.

8. UNTERSCHEIDUNG ZWISCHEN CHITOSAN PILZLICHEN URSPRUNGS UND CHITOSAN AUS DEM EXOSKELETT VON KRUSTENTIEREN

Beglaubigte Ausführung Chișinău, 20. Juni 2025
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
John BARKER

© OIV 2025

8.1. Grenzwerte für □^{13}C und □^{15}N von 95 % für Chitosan pilzlichen Ursprungs

Laut Literaturdaten (Perini et al., 2020 und Claverie et al., 2023) weist Chitosan aus Pilzen □^{13}C-Werte von über -14,2 ‰ oder unter -24,9 ‰ auf (die Daten sind im angegebenen Open-Acess-Journal verfügbar). Bei Chitosan mit einem □^{13}C-Wert zwischen -24,9 ‰ und -25,1 ‰ sollte auch das □^{15}N-Isotopenverhältnis analysiert werden, um den pilzlichen Ursprung zu bestätigen. In diesem Fall muss der □^{15}N-Wert größer als +2,7 ‰ sein.

8.2. Anleitung zur Auswertung der Isotopendaten

Proben, die einen δ^{13}C- und δ^{15}N-Isotopenwert aufweisen, die über oder unter dem Grenzwert von 95 % für Chitosan aus Pilzen gemäß Ziffer 8.1. zuzüglich (für den höchsten Wert) oder abzüglich (für den niedrigsten Wert) der als 2* RSDR (siehe Ziffer 7.4) berechneten Messunsicherheit liegen, sind als nicht pilzlichen Ursprungs zu betrachten.

9. LITERATUR

1. International Oenological Codex and International Code of Oenological Practices: Available: http://www.oiv.int/. OIV COEI-1-CHITOS:2009 Monograph of Chitosan
2. Perini, M., Nardin, T., Venturelli, M., Pianezze, S., and Larcher, R., “Stable isotope ratio analysis as a fast and simple method for identifying the origin of chitosan”, *Food Hydrocolloids*, 2020, 101(105516), 105516
3. Claverie, E., Perini, M., Onderwater, R. C. A., Pianezze, S., Larcher, R., Roosa, S., Yada, B., and Wattiez, R., “Multiple Technology Approach Based on Stable Isotope Ratio Analysis, Fourier Transform Infrared Spectrometry and Thermogravimetric Analysis to Ensure the Fungal Origin of the Chitosan”, *Molecules*, 2023, 28(11). https://doi.org/10.3390/molecules28114324

ANHANG VIII.1

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der verschiedenen Laboratorien für δ^{13}C unter Angabe des Z-Scores aufgeführt.

Beglaubigte Ausführung Chișinău, 20. Juni 2025
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
John BARKER

© OIV 2025

Lab	Probe 7	Probe 12	Z-Score	Probe 6	Probe 11	Z-Score	Probe 1	Probe 9	Z-Score
1	-20,75	-20,69	0,63	-25,38	-25,43	-0,54	-13,04	-13,10	-0,19
2	-20,74	-20,74	0,48	-25,26	-25,30	0,86	-12,77	-12,87	0,92
3	-20,65	-20,76	0,73	-25,30	-25,32	0,52	-13,30	-13,21	-1,01
4	-20,84	-20,78	-0,02	-25,30	-25,28	0,75	-12,79	-12,92	0,76
5	-21,16	-21,05	-2,12	-25,14	-25,40	0,97	-13,12	-13,26	-0,72
6	-20,71	-20,68	0,81	-25,37	-25,50	-0,88	-13,34	-13,29	-1,27
7	-20,80	-20,82	-0,02	-25,37	-25,37	-0,15	-12,60	-12,72	1,62
8	-20,72	-20,75	0,52	-25,38	-25,40	-0,37	-13,08	-13,12	-0,32
9	-20,95	-20,95	-1,02	-25,52	-25,40	-1,16	-13,11	-12,85	0,21
Mittelwert		-20,81			-25,36			-13,03	

Lab	Probe 5	Probe 8	Z-Score	Probe 3	Probe 4	Z-Score	Probe 2	Probe 10	Z-Score
1	-25,77	-25,69	-0,02	-21,10	-21,19	1,07	-14,12	-14,13	-0,41
2	-25,61	-25,60	1,27	-21,49	-21,39	-0,72	-13,73	-13,86	1,17
3	-25,68	-25,68	0,49	-21,24	-21,30	0,31	-14,26	-14,30	-1,16
4	-25,65	-25,61	1,01	-21,33	-21,24	0,22	-13,89	-13,83	0,86
5	-25,81	-25,77	-0,64	-21,51	-21,72	-1,78	-14,19	-14,11	-0,53
6	-25,79	-25,88	-1,11	-21,17	-21,03	1,34	-14,20	-14,25	-0,89
7	-25,69	-25,67	0,49	-21,29	-21,25	0,31	-13,68	-13,75	1,55
8	-25,77	-25,81	-0,64	-21,39	-21,42	-0,51	-14,11	-14,19	-0,53
9	-25,68	-25,94	-0,85	-21,38	-21,35	-0,26	-13,91	-14,19	-0,05

Beglaubigte Ausführung Chișinău, 20. Juni 2025
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
John BARKER

© OIV 2025

Mittelwert	-25,73	-21,32	-14,04

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der verschiedenen Laboratorien für $\delta^{15}N$ unter Angabe des Z-Scores aufgeführt.

Lab	Probe 7	Probe 12	Z-Score	Sample 6	Probe 11	Z-Score	Probe 1	Probe 9	Z-Score
1	-5,52	-5,49	-1,08	4,94	4,94	-0,59	-5,56	-5,50	-1,15
2	-5,30	-5,25	1,06	5,07	5,09	0,16	-5,36	-5,20	1,23
3	-5,40	-5,38	-0,01	5,01	5,01	-0,22	-5,41	-5,46	-0,24
4	-5,23	-5,41	0,64	5,11	4,79	-0,54	-5,29	-5,34	0,90
5	-5,43	-5,28	0,32	5,05	5,41	0,97	-5,33	-5,53	-0,20
6	-5,32	-5,19	1,24	4,73	4,79	-1,57	-5,39	-5,38	0,23
7	-5,55	-5,44	-0,99	5,12	5,01	0,08	-5,30	-5,57	-0,24
8	-5,50	-5,48	-0,94	5,08	5,10	0,22	-5,52	-5,50	-0,96
9	-5,39	-5,44	-0,24	5,30	5,35	1,49	-5,33	-5,40	0,42
Mittelwert		-5,39			5,05			-5,41	

Lab	Probe 5	Probe 8	Z-Score	Probe 3	Probe 4	Z-Score	Probe 2	Probe 10	Z-Score
1	2,77	2,85	-0,73	-4,70	-4,49	-0,21	-7,23	-7,21	-0,47
2	3,02	2,92	0,37	-4,46	-4,63	0,01	-7,04	-6,87	1,25
3	2,95	2,93	0,17	-4,50	-4,46	0,29	-7,13	-7,11	0,18
4	2,76	2,64	-1,49	-5,07	-4,68	-1,41	-6,91	-7,39	-0,02
5	3,15	3,15	1,62	-4,46	-4,32	0,68	-7,19	-7,42	-1,03
6	2,73	2,92	-0,63	-4,85	-4,66	-0,90	-6,99	-6,98	1,06

Beglaubigte Ausführung Chișinău, 20. Juni 2025
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
John BARKER

© OIV 2025

7	2,85	2,88	-0,35	-4,65	-4,81	-0,79	-7,04	-7,28	-0,08
8	2,94	2,96	0,23	-4,31	-4,28	1,09	-7,22	-7,21	-0,44
9	3,14	2,93	0,82	-4,28	-4,24	1,24	-7,16	-7,27	-0,44
Mittelwert		2,92			-4,55			-7,15	

Beglaubigte Ausführung Chișinău, 20. Juni 2025
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
John BARKER

© OIV 2025