RESOLUCIÓN OIV-OENO 728-2025

DETERMINACIÓN DE LAS RELACIONES ISOTÓPICAS $^{13}C/^{12}C$ Y $^{15}N/^{14}N$ DEL QUITOSANO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE RELACIONES ISOTÓPICAS

LA ASAMBLEA GENERAL,

VISTO el artículo 2, párrafo 2 iv del Acuerdo del 3 de abril de 2001 por el que se crea la Organización Internacional de la Viña y el Vino,

CONSIDERANDO los trabajos del Grupo de expertos “Especificación de los Productos Enológicos”,

DECIDE, a propuesta de la Comisión II “Enología”, modificar la monografía COEI-1-CHITOS del capítulo I del Codex Enológico Internacional añadiendo la siguiente frase en cursiva en el apartado 5.1.2, “Determinación del origen”: *El método descrito en el anexo VIII y los límites indicados para las relaciones isotópicas permiten determinar el origen del quitosano (crustáceo o fúngico).*

DECIDE, a propuesta de la Comisión II “Enología”, incorporar el siguiente método como anexo VIII a la monografía COEI-1-CHITOS del capítulo I del Codex Enológico Internacional:

ANEXO VIII

DETERMINACIÓN DE LAS RELACIONES ISOTÓPICAS 13C/12C Y 15N/14N DEL QUITOSANO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE RELACIONES ISOTÓPICAS

INTRODUCCIÓN

El quitosano es un polisacárido lineal compuesto por unidades de D-glucosamina y *N*-acetil-D-glucosamina unidas por enlaces □(1-4). Tiene diversos usos comerciales. En enología, se utiliza como antioxidante, clarificante, quelante de metales y para el control microbiológico (permite reducir la utilización de sulfitos).

El quitosano se obtiene por desacetilación de la quitina, que puede proceder del exoesqueleto de crustáceos o del micelio de hongos. En enología, solo puede

Certificado conforme Chișinău, 20 de junio de 2025
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2025

emplearse el quitosano derivado de quitina de origen fúngico.

Los datos de la literatura científica demuestran que las relaciones isotópicas $^{13}C/^{12}C$ y $^{15}N/^{14}N$ del quitosano permiten distinguir los productos derivados del exoesqueleto de crustáceos de los derivados del micelio de hongos.

El método aquí descrito y los límites indicados para las relaciones isotópicas permiten determinar el origen del quitosano (crustáceo o fúngico).

ATENCIÓN: Algunos de los reactivos que se utilizan en este procedimiento son peligrosos, por lo que deben manipularse con especial cuidado. Se recomienda al analista seguir las instrucciones de la etiqueta del producto y consultar la información relativa a la peligrosidad de los reactivos y su eliminación en las fichas de datos de seguridad.

1. OBJETO Y ÁMBITO DE APLICACIÓN

El objetivo del método es determinar las relaciones isotópicas $^{13}C/^{12}C$ y $^{15}N/^{14}N$ del quitosano mediante técnicas de espectrometría de masas de relaciones isotópicas (IRMS).

2. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

A los efectos del presente documento, se aplican las siguientes definiciones:

$^{13}C/^{12}C$: abundancia relativa del carbono 13 respecto del carbono 12 en una muestra dada.

□^{13}C: abundancia relativa del carbono 13 (^{13}C) respecto del carbono 12 (^{12}C) expresada en □ por mil (‰).

$^{15}N/^{14}N$: abundancia relativa del nitrógeno 15 respecto del nitrógeno 14 en una muestra dada.

□^{15}N: abundancia relativa del nitrógeno 15 respecto del nitrógeno 14 expresada en □ por mil (‰).

V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite): patrón de referencia internacional para el cálculo de □^{13}C.

V-AIR (aire): patrón de referencia internacional para el cálculo de □^{15}N.

Certificado conforme Chișinău, 20 de junio de 2025
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2025

3. FUNDAMENTO

Se analiza el quitosano. Las relaciones isotópicas de los isótopos estables del C y el N se determinan mediante un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas (IRMS) acoplado a un analizador elemental (EA). Se empieza midiendo la intensidad de las corrientes iónicas:

- m/z = 44 (12C16O16O) y m/z = 45 (13C16O16O), debidas al dióxido de carbono obtenido por combustión de la muestra en el analizador elemental,
- m/z = 28 (14N2) y m/z = 29 (15N14N), debidas al nitrógeno obtenido por combustión de la muestra en el analizador elemental.

4. REACTIVOS Y MATERIALES

Los reactivos y el material fungible dependen del equipo que utilice el laboratorio. Para la combustión de la muestra suelen utilizarse analizadores elementales. Algunos de ellos están equipados con sistemas automáticos de introducción de muestras en cápsulas metálicas selladas.
El laboratorio puede emplear cualquier material de referencia certificado por organismos internacionales, además de los que se indican en la tabla del apartado 4.3.

4.1. Material fungible

4.1.1. Alcohol etílico puro (n.º CAS 64-17-5).

4.1.2. Helio de calidad analítica (n.º CAS 07440-59-7).

4.1.3. Oxígeno de calidad analítica (n.º CAS 07782-44-7).

4.1.4. Reactivos de oxidación y reducción para el horno y el sistema de combustión, p. ej. óxido de cobre(II) para análisis elemental (n.º CAS 1317-38-0).

4.1.5. Desecante para eliminar el agua producida en la combustión, por ej. anhidrona (perclorato de magnesio) para análisis elemental (n.º CAS 10034-81-8). No es necesario si el equipo está dotado de un sistema de eliminación de agua mediante trampa criogénica o capilar de permeabilidad selectiva.

4.1.6. Cápsulas desechables de estaño.

Certificado conforme Chișinău, 20 de junio de 2025
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2025

4.2. Patrones de trabajo

4.2.1. Dióxido de carbono (CO_2) (n.º CAS 00124-38-9), con una pureza del 99,998□% o superior, y nitrógeno (N_2), con una pureza del 99,999□% o superior, utilizados como gases patrón para las mediciones.

4.2.2. Patrones de trabajo y de control con valores de □^{13}C y □^{15}N, calibrados frente a materiales de referencia internacionales.

4.3. Materiales de referencia más habituales con valores certificados de □^{13}C y □^{15}N

Denominación	Material	□^{13}C vs V-PDB□‰	□^{15}N vs AIR□‰
USGS40	Ácido glutámico	−26,39□±□0,04	−4,52□±□0,06
USGS42	Polvo de cabello humano (Tíbet)	−21,09□±□0,10	+8,05□±□0,10
USGS43	Polvo de cabello humano (India)	−21,28□±□0,10	+8,44□±□0,10
USGS54	Polvo de madera de *Pinus contorta* de Canadá	−24,43□±□0,02	−2,42□±□0,32
USGS55	Polvo de madera de siricote de México	−27,13□±□0,02	−0,3□±□0,4
USGS56	Polvo de madera de *Berchemia zeyheri* de Sudáfrica	−24,34□±□0,01	+1,8□±□0,4
USGS90	Harina de mijo de la Toscana (Italia)	−13,75□±□0,06	+8,84□±□0,17

Certificado conforme Chișinău, 20 de junio de 2025
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2025

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

5. EQUIPO

Equipo habitual de laboratorio, en particular:

5.1. Espectrómetro de masas de relaciones isotópicas (IRMS)

El espectrómetro de masas de relaciones isotópicas permite determinar la abundancia relativa del isótopo pesado respecto del isótopo ligero en el dióxido de carbono y el nitrógeno obtenidos por combustión, con una precisión interna del 0,1‰, en el caso del C, y del 0,2‰, en el caso del N. Por precisión interna se entiende la diferencia entre dos mediciones de la misma muestra gaseosa.

Suelen emplearse espectrómetros de masas equipados con una serie de colectores que permiten medir simultáneamente las corrientes iónicas m/z = 44, 45 y 46, o 28, 29 y 30.

Por ejemplo, la relación isotópica $^{13}C/^{12}C$ viene dada por la relación de las intensidades de m/z=45 y m/z=44, previa corrección del efecto de la especie isobárica $^{12}C^{17}O^{16}O$, cuya contribución puede calcularse a partir de la intensidad de la corriente m/z = 46 y de la abundancia relativa de ^{18}O y ^{17}O (corrección de Craig).

El espectrómetro de masas de relaciones isotópicas debe estar equipado con uno de los sistemas siguientes:

- Un doble sistema de entrada, para medir alternativamente la muestra y un patrón de referencia, o
- Un sistema de flujo continuo, que transfiera cuantitativamente los gases producto de la combustión de las muestras y los patrones de trabajo al espectrómetro de masas.

5.2. Analizador elemental (EA)

Equipo de combustión que permita transformar cuantitativamente la muestra en dióxido de carbono (combustión), así como separar los gases y eliminar el agua sin ningún fraccionamiento isotópico. El equipo puede ser un sistema de flujo continuo, integrado en el espectrómetro de masas, o un sistema de combustión independiente.

Certificado conforme Chișinău, 20 de junio de 2025
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2025

En el segundo caso, los gases se recogen en recipientes especiales que, posteriormente, se acoplan al IRMS.

5.3. Microbalanza analítica (intervalo de medida: 0-100□mg, como mínimo; sensibilidad: 0,01□mg, como mínimo)

5.4. Centrífuga

5.5. Liofilizador o desecador

6. PROCEDIMIENTO

6.1. Preparación de la muestra de ensayo

Lavar 10□g de quitosano tres veces con una solución acuosa al 10□% (v/v) de etanol de alto grado de pureza. Centrifugar y liofilizar la muestra.

6.2. Determinación de las relaciones isotópicas

Para efectuar las mediciones, seguir el procedimiento recomendado por el fabricante en el manual de instrucciones del equipo.

A continuación se describe el procedimiento habitual para la combustión o pirólisis de las muestras en sistemas de combustión automatizados comerciales. Pueden utilizarse otros métodos que garanticen la transformación cuantitativa de las muestras en dióxido de carbono y nitrógeno sin pérdidas por evaporación.

6.3. Introducción de las muestras en las cápsulas y análisis

- Utilizar cápsulas, pinzas y una placa de preparación limpias.
- Utilizar cápsulas de estaño para la combustión.
- Con las pinzas, tomar una cápsula del tamaño adecuado.
- Con una espátula adecuada, introducir la cantidad necesaria de muestra en la cápsula.

Nota:

Es preciso determinar la cantidad correcta de muestra que hay que pesar, de modo que la cantidad de CO_2 producida por la muestra y la del patrón de trabajo (o del material de referencia) no difieran en más de un 50□%. Para cumplir este requisito, debe realizarse una medición preliminar que proporcione la cantidad de muestra que

Certificado conforme Chișinău, 20 de junio de 2025
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2025

debe pesarse (si se desconoce).

- Pesar en una microbalanza analítica.
- Cerrar la cápsula con las pinzas.
- Preparar como mínimo dos cápsulas de cada muestra.
- Colocar convenientemente las cápsulas en el tambor de muestras del analizador elemental (según disponibilidad). Asignar un número a cada cápsula.
- Colocar las cápsulas que contengan el patrón de trabajo al principio y al final de la serie de muestras.
- Intercalar periódicamente muestras de control entre las muestras de ensayo (p. ej., quitosano comercial previamente calibrado, v. apartado 4.2) para elaborar un gráfico de control.

6.3.1. Control y ajuste del equipo para la determinación isotópica

- Para una combustión óptima de la muestra, ajustar la temperatura del horno del analizador elemental y los flujos de dióxido de carbono, helio y oxígeno según las instrucciones del fabricante.
- Comprobar que no existan fugas en el sistema de análisis elemental/pirólisis y espectrometría de masas (p. ej., con la corriente iónica m/z = 40, que corresponde al argón).
- Ajustar el espectrómetro de masas según las instrucciones del fabricante.
- Antes de realizar las mediciones de las muestras, comprobar el funcionamiento del sistema con muestras patrón de trabajo.

6.3.2. Realización de las mediciones

- Introducir las muestras sucesivamente en el muestreador automático del analizador elemental. Los gases producto de la combustión de cada muestra son conducidos sucesivamente al espectrómetro de masas, que mide las corrientes iónicas. Un ordenador conectado al equipo registra la intensidad de las corrientes iónicas y calcula los valores δ de cada muestra.

Certificado conforme Chișinău, 20 de junio de 2025
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2025

7. CÁLCULOS

7.1. Corrección y expresión de los valores isotópicos

Según el protocolo de la IUPAC, los valores $^{13}C/^{12}C$ y $^{15}N/^{14}N$ se expresan en la escala delta (□‰) y referidos a los patrones internacionales V-PDB (Vienna-Pee Dee Belemnite) y AIR (aire) según la ecuación 1:

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

donde *ref* es el patrón internacional de medida; *sample* es la muestra analizada; ${}^{i}E/{}^{j}E$ es la relación isotópica entre los isótopos más pesados y los más ligeros. Los valores □ se multiplican por 1000 y se expresan en tanto por mil (‰).

El equipo proporciona los valores referidos a los gases patrón empleados en el análisis (CO_2 y N_2). Es preciso corregir y normalizar los valores obtenidos. Al principio y al final de la serie analítica se deben situar como mínimo dos materiales de referencia internacionales (v. tabla 4.3), o patrones de trabajo (previamente calibrados), que tengan valores certificados en los extremos del intervalo de medida, tanto en el caso del carbono como en el del nitrógeno. Los dos puntos correspondientes a los materiales de referencia (o patrones de trabajo) se utilizan para elaborar una recta de interpolación y calcular la ecuación correspondiente, que se emplea para corregir todos los valores obtenidos.

7.2. Control de calidad de los análisis

- El valor medio obtenido para los patrones de trabajo o los patrones internacionales empleados por el laboratorio debe estar dentro del intervalo de validez establecido por el laboratorio durante la calibración o indicado en el certificado.
- La diferencia entre dos mediciones repetidas de la misma muestra debe ser inferior al 0,3 ‰ en el caso del carbono y del nitrógeno.

Certificado conforme Chișinău, 20 de junio de 2025
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2025

7.3. Evaluación de la repetibilidad y la reproducibilidad del método

El estudio interlaboratorios, que se llevó a cabo entre junio y septiembre de 2024 y en el que participaron nueve laboratorios internacionales distintos, ha permitido evaluar la repetibilidad y la reproducibilidad del método. Los ensayos de repetibilidad y reproducibilidad se llevaron a cabo con seis muestras doble ciego de quitosano (12 muestras en total), cuatro de origen fúngico y dos de exoesqueleto de crustáceos, con distintos valores de $\delta^{13}C$ y $\delta^{15}N$. Además, para corregir los datos con una recta de dos puntos, los laboratorios recibieron dos patrones internacionales con valores certificados: USGS40 (ácido L-glutámico), con valores certificados de $\delta^{13}C = -26{,}39$ ‰ y $\delta^{15}N = -4{,}52$ ‰, y USGS89 (colágeno porcino), con valores certificados de $\delta^{13}C = -18{,}13$ ‰ y $\delta^{15}N = +6{,}25$ ‰.

A partir de los resultados obtenidos (v. tablas 1 y 2 del anexo 1) se pueden calcular los siguientes parámetros de validación.

$d^{13}C$ / ‰ vs V-PDB

Descripción de la muestra	Quitosano 1	Quitosano 2	Quitosano 3	Quitosano 4	Quitosano 5	Quitosano 6
Número de resultados válidos	9	9	9	9	9	9
Número de réplicas	2	2	2	2	2	2
Media	−20,81	−25,36	−13,03	−25,73	−21,32	−14,04
S_r	0,04	0,07	0,09	0,07	0,07	0,08
S_R	0,14	0,09	0,23	0,10	0,16	0,21

$d^{15}N$ / ‰ vs AIR

Descripción de la muestra	Quitosano 1	Quitosano 2	Quitosano 3	Quitosano 4	Quitosano 5	Quitosano 6

Certificado conforme Chișinău, 20 de junio de 2025
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2025

Número de resultados válidos	9	9	9	9	9	9
Número de réplicas	2	2	2	2	2	2
Media	−5,39	5,05	−5,41	2,92	−4,55	−7,15
S_r	0,08	0,12	0,09	0,08	0,13	0,15
S_R	0,11	0,19	0,11	0,14	0,23	0,15

7.4. Repetibilidad y reproducibilidad

Repetibilidad

La diferencia absoluta entre dos resultados independientes obtenidos a partir de muestras idénticas, por un mismo operador, con el mismo equipo y en el intervalo de tiempo más corto posible superará el límite de repetibilidad (r) en, como máximo, el 5□% de los casos.

Los valores aceptados de la desviación estándar relativa de la repetibilidad (RSDr) son 0,09□‰, en el caso de $\delta^{13}C$, y 0,15□‰, en el caso de $\delta^{15}N$.

Reproducibilidad

La diferencia absoluta entre dos resultados independientes obtenidos a partir de la misma muestra por dos laboratorios distintos será superior a la reproducibilidad (R) en el 5□% de los casos, como máximo.

Los valores aceptados de la desviación estándar relativa de la reproducibilidad (RSDR) son 0,23□‰, en el caso de $\delta^{13}C$, y 0,23□‰, en el caso de $\delta^{15}N$.

8. DISCRIMINACIÓN DEL QUITOSANO DE ORIGEN FÚNGICO FRENTE AL QUITOSANO DE EXOESQUELETO DE CRUSTÁCEOS

8.1. Valores límite al 95□% del □13C y del □15N para concluir que la muestra es auténtico quitosano de origen fúngico

Según la literatura científica (Perini y otros, 2020; Claverie y otros, 2023), los valores de $\delta^{13}C$ del auténtico quitosano de origen fúngico son superiores a −14,2□‰ e inferiores a −24,9□‰ (datos disponibles en la revista de acceso libre citada). Si el valor

© OIV 2025

Certificado conforme Chișinău, 20 de junio de 2025
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

de $\delta^{13}C$ de un quitosano está comprendido entre −24,9 ‰ y −25,1 ‰, se debe determinar $\delta^{15}N$ para confirmar su origen fúngico. En ese caso, el valor de $\delta^{15}N$ debe ser superior a +2,7 ‰.

8.2. Interpretación de los datos isotópicos

Se considera que no son de origen fúngico las muestras con un valor isotópico de $\delta^{13}C$ y $\delta^{15}N$ superior o inferior al valor límite al 95 % para el quitosano de origen fúngico, definido en el apartado 8.1, más (para el límite superior) o menos (para el límite inferior) la incertidumbre, calculada como $2 \times S_R$ (v. apartado 7.4).

9. BIBLIOGRAFÍA

1. Codex Enológico Internacional y Código Internacional de Prácticas Enológicas. Disponible en: http://www.oiv.int. OIV COEI-1-CHITOS, “Monografía sobre el quitosano”, 2009.
2. Perini, M.; Nardin, T.; Venturelli, M.; Pianezze, S., y 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., y 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). Disponible en: https://doi.org/10.3390/molecules28114324.

ANEXO VIII.1

En la tabla 1 se muestran los resultados de $\delta^{13}C$ notificados por los laboratorios y el *z*-score.

Lab.	Muestra 7	Muestra 12	*z*-score	Muestra 6	Muestra 11	*z*-score	Muestra 1	Muestra 9	*z*-score
1	−20,75	−20,69	0,63	−25,38	−25,43	−0,54	−13,04	−13,10	−0,19

Certificado conforme Chișinău, 20 de junio de 2025
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2025

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
Media		−20,81			−25,36			−13,03	

Lab.	Muestra 5	Muestra 8	*z*-score	Muestra 3	Muestra 4	*z*-score	Muestra 2	Muestra 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
Media		−25,73			−21,32			−14,04	

En la tabla 2 se muestran los resultados de $\delta^{15}N$ notificados por los laboratorios y el z-score.

Certificado conforme Chișinău, 20 de junio de 2025
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2025

Lab.	Muestra 7	Muestra 12	*z*-score	Muestra 6	Muestra 11	*z*-score	Muestra 1	Muestra 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
Media		−5,39			5,05			−5,41	

Lab.	Muestra 5	Muestra 8	*z*-score	Muestra 3	Muestra 4	*z*-score	Muestra 2	Muestra 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
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
Media		2,92			−4,55			−7,15	

Certificado conforme Chișinău, 20 de junio de 2025
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2025

Certificado conforme Chișinău, 20 de junio de 2025
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2025