

RISOLUZIONE OIV-OENO 691-2025

DETERMINAZIONE DEI RAPPORTI ISOTOPICI $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ E $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ DELL'ACIDO L(+)-TARTARICO MEDIANTE SPETTROMETRIA DI MASSA ISOTOPICA

L'ASSEMBLEA GENERALE,

VISTO l'articolo 2, paragrafo 2 iv dell'Accordo del 3 aprile 2001 che istituisce l'Organizzazione internazionale della vigna e del vino,

CONSIDERATO il lavoro del gruppo di esperti "Specificazione dei prodotti enologici",

DECIDE su proposta della Commissione II "Enologia", di modificare la monografia COEI-1-LTARAC del capitolo I del *Codex enologico internazionale* mediante l'aggiunta della seguente frase in corsivo al punto 6 "Caratteristiche distintive": *6.5 Determinazione dell'origine: Il metodo descritto nell'allegato I può essere utilizzato per determinare l'origine dell'acido tartarico (uvica o sintetica)*,

DECIDE, su proposta della Commissione II "Enologia", di aggiungere il seguente metodo come allegato I alla monografia COEI-1-LTARAC del capitolo I del *Codex enologico internazionale*:

ALLEGATO I

DETERMINAZIONE DEI RAPPORTI ISOTOPICI $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ E $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ DELL'ACIDO L(+)-TARTARICO MEDIANTE SPETTROMETRIA DI MASSA ISOTOPICA

INTRODUZIONE

L'acido L(+)-tartarico è un composto naturale cristallino presente in molti frutti tra i quali l'uva, nel cui mosto la concentrazione varia da 0,2 g/L a 6 g/L.

I dati presenti in letteratura dimostrano che i rapporti isotopici $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dell'acido tartarico permettono di differenziare l'acido tartarico proveniente dall'uva da quello di origine sintetica.

Il metodo qui descritto può essere utilizzato per determinare l'origine dell'acido

tartarico: dall'uva o di origine sintetica.

AVVISO: Alcuni reagenti utilizzati in questo procedimento sono pericolosi: prestare particolare attenzione durante il loro utilizzo. Si raccomanda all'analista di laboratorio di seguire le istruzioni indicate sull'etichetta posta sul contenitore del prodotto e di consultare le schede di dati di sicurezza per informazioni specifiche sui pericoli dei reagenti utilizzati e sul loro smaltimento.

1. SCOPO E CAMPO D'APPLICAZIONE

L'obiettivo del metodo è di analizzare i rapporti isotopici $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dell'acido L(+)-tartarico con purezza non inferiore a 95% mediante tecniche di spettrometria di massa isotopica (IRMS).

2. TERMINI E DEFINIZIONI

Ai fini del presente documento, si applicano le definizioni seguenti:

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$: rapporto tra gli isotopi carbonio-13 e carbonio-12 per un dato campione.

$\delta^{13}\text{C}$: rapporto tra gli isotopi carbonio-13 (^{13}C) e carbonio-12 (^{12}C) espresso in delta per mille (‰).

$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$: rapporto tra gli isotopi ossigeno-18 e ossigeno-16 per un dato campione.

$\delta^{18}\text{O}$: rapporto tra gli isotopi ossigeno-18 e ossigeno-16 espresso in delta per mille (‰).

V-PDB (Vienna-Pee Dee Belemnite): standard internazionale di riferimento per il calcolo del $\delta^{13}\text{C}$.

V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water): standard internazionale di riferimento per il calcolo del $\delta^{18}\text{O}$.

3. PRINCIPIO

Si analizza l'acido L(+)-tartarico con purezza non inferiore a 95%. I rapporti tra gli isotopi stabili di C e O vengono analizzati mediante uno spettrometro di massa isotopica (IRMS) interfacciato con un analizzatore elementare (EA) e un pirolizzatore (P) a partire dalle correnti ioniche:

- $m/z = 44$ ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$) e $m/z = 45$ ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$) prodotte dal biossido di carbonio ottenuto dalla combustione del campione nell'analizzatore elementare,

- $m/z = 28$ ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) e $m/z = 30$ ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}$) prodotte dal monossido di carbonio ottenuto dalla pirolisi del campione nel pirolizzatore.

4. REAGENTI E MATERIALI

I reagenti e materiali di consumo dipendono dall'apparecchiatura utilizzata dal laboratorio. Per la combustione del campione sono in genere utilizzati analizzatori elementari, mentre per la pirolisi del campione sono in genere utilizzati pirolizzatori. Tali sistemi possono essere equipaggiati con sistemi automatici per l'introduzione di campioni posti in capsule metalliche sigillate.

Il laboratorio può utilizzare qualunque materiale di riferimento internazionale certificato oltre a quelli indicati in tabella al punto 4.3.

4.1. Materiali di consumo

4.1.1. Elio per analisi [CAS 07440-59-7].

4.1.2. Ossigeno per analisi [CAS 07782-44-7].

4.1.3. Reagenti di ossidazione, riduzione e pirolisi per il forno e il sistema di combustione, come ossido di rame (II) per analisi elementare [N. CAS 1317-38-0] o carbonio vitreo per pirolisi [N. CAS 16291-96-6].

4.1.4. Colonna di alluminio (Al_2O_3) e carbonio vitreo per pirolisi.

4.1.5. Essiccante per eliminare l'acqua prodotta dalla combustione. Ad esempio: anidrone per analisi elementare (perclorato di magnesio) [N. CAS 10034-81-8]. Non necessario nel caso di apparecchiature dotate di sistema di eliminazione dell'acqua tramite trappola criogenica o capillare che sia selettivamente permeabile.

4.1.6. Capsule in argento e stagno monouso.

4.2. Standard di lavoro

4.2.1. Biossido di carbonio (CO_2) [CAS 00124-38-9] con purezza non inferiore a 99,998 % e monossido di carbonio (CO) [630-08-0] con purezza non inferiore a 99,970 % come gas di riferimento per la misurazione.

4.2.2. Standard di controllo e di lavoro dell'acido L(+)-tartarico con valori di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ calibrati rispetto a materiali di riferimento internazionali.

4.3. Materiali di riferimento più comunemente utilizzati

Nome	Materiale	$\delta^{13}\text{C}$ rispetto a V-PDB ‰	$\delta^{18}\text{O}$ rispetto a V-SMOW ‰
CBS (Caribou Hoof Standard)	Zoccolo di caribù		+2,39 ± 0,13
IAEA-600	Caffeina	-27,771 ± 0,043	
IAEA-601	Acido benzoico	-28,81 ± 0,04	+23,14 ± 0,19
IAEA-602	Acido benzoico	-28,85 ± 0,04	+71,28 ± 0,36
IAEA-CH-7	Polietilene	-32,151 ± 0,05	
KHS (Kudu Horn Standard)	Corno di cudù		+21,21 ± 0,17
NBS22	Olio minerale	-30,031 ± 0,04	
USGS40	Acido glutammico	-26,39 ± 0,04	
USGS24	Grafite	-16,05 ± 0,07	
USGS42	Polvere di capelli umani (Tibet)	-21,09 ± 0,10	+8,56 ± 0,10
USGS43	Polvere di capelli umani (India)	-21,28 ± 0,10	+14,11 ± 0,10
USGS54	Polvere di legno di <i>Pinus contorta</i> canadese	-24,43 ± 0,02	+17,79 ± 0,15
USGS55	Polvere di legno di ziricote messicano	-27,13 ± 0,02	+19,12 ± 0,07
USGS56	Polvere di legno <i>Berchemia zeyheri</i> sudafricano	-24,34 ± 0,01	+27,23 ± 0,03

USGS90	Farina di miglio da Toscana, Italia	-13,75 ± 0,06	+35,90 ± 0,29
--------	-------------------------------------	---------------	---------------

5. APPARECCHIATURA

Normale apparecchiatura da laboratorio e in particolare:

5.1. Spettrometro di massa isotopica (IRMS)

Lo spettrometro di massa isotopica consente la determinazione del contenuto relativo dell'isotopo pesante rispetto a quello leggero del biossido di carbonio e monossido di carbonio ottenuti dalla combustione o pirolisi del campione, con una precisione interna dello 0,1‰ per C e dello 0,2‰ per O. La precisione interna è qui definita come la differenza tra due misurazioni dello stesso campione di gas.

Lo spettrometro di massa è generalmente dotato di una serie di collettori per misurare contemporaneamente le correnti ioniche $m/z = 44, 45, 46$ o $m/z = 28, 29, 30$.

Misurando le intensità corrispondenti, il rapporto isotopico $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, ad esempio, è determinato dal rapporto delle intensità di $m/z = 45$ e $m/z = 44$ dopo le correzioni per la specie isobarica $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$, il cui contributo può essere calcolato in funzione dell'intensità della corrente misurata per $m/z = 46$ e dell'abbondanza relativa di ^{18}O e ^{17}O (correzione di Craig).

Lo spettrometro di massa per la determinazione dei rapporti isotopici deve essere dotato di:

- Un doppio sistema di introduzione (sistema a doppio ingresso) per misurare in modo alternato il campione e uno standard di riferimento,
- Oppure di un sistema a flusso continuo che trasferisca quantitativamente nello spettrometro di massa i gas derivanti dalla combustione dei campioni e degli standard di lavoro.

5.2. Analizzatore elementare (EA) e pirolizzatore (P)

Apparecchiatura per combustione e pirolisi in grado di convertire quantitativamente il campione in biossido di carbonio (in caso di combustione) e monossido di carbonio (in caso di pirolisi) e in grado di separare i gas ed eliminare l'acqua senza alcun

frazionamento isotopico. L'apparecchiatura può essere un sistema a flusso continuo integrato nello spettrometro di massa o un sistema di combustione autonomo. Nell'ultimo caso, i gas vengono raccolti in contenitori speciali che sono poi interfacciati con l'IRMS.

5.3. Microbilancia analitica

(min range 0-100 mg e precisione min 0,01 mg) per la misura della massa del campione oggetto di analisi (v. punto 6.2.1).

6. PROCEDIMENTO

6.1. Preparazione del campione per l'analisi

L'analisi viene svolta sul campione di acido tartarico tal quale con purezza non inferiore a 95%. I campioni vengono macinati in un mortaio per renderli omogenei.

6.2. Analisi dei rapporti isotopici

Per la misurazione strumentale, seguire la procedura raccomandata dai tecnici del fabbricante indicata nel manuale dello strumento.

La descrizione che segue si riferisce al procedimento utilizzato generalmente per la combustione o la pirolisi dei campioni mediante sistemi di combustione commerciali automatizzati. È possibile utilizzare altri metodi che assicurino la conversione quantitativa dei campioni in biossido di carbonio e monossido di carbonio senza che vi sia perdita per evaporazione.

6.2.1. Inserimento dei campioni nelle capsule e analisi

- Utilizzare capsule, pinzette e un ripiano di preparazione puliti.
- Utilizzare capsule di stagno per la combustione e d'argento per la pirolisi.
- Prendere una capsula di dimensioni adatte con le pinzette.
- Introdurre nella capsula la quantità richiesta di campione.

Nota:

È necessario stabilire la corretta quantità di campione da pesare, tale per cui la quantità di CO (nel caso della pirolisi) o di CO₂ (nel caso della combustione) prodotta dal campione e quella dello standard di lavoro (o del materiale di riferimento) non

differiscano di oltre il 50%. Per rientrare in questo range di accettabilità è necessario effettuare una misurazione preliminare che dia indicazioni sulla quantità di campione da pesare (se sconosciuta).

- Pesare con microbilancia analitica.
- Richiudere la capsula servendosi delle pinzette.
- Preparare almeno due capsule per ogni campione nel caso di analisi del rapporto isotopico $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e tre nel caso di analisi del $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.
- Disporre adeguatamente le capsule nel tamburo per campioni dell'analizzatore elementare e/o del pirolizzatore (se disponibile). Ogni capsula deve essere accuratamente identificata in ordine numerico.
- Disporre sistematicamente le capsule contenenti lo standard di lavoro all'inizio e alla fine della serie di campioni.
- Inserire regolarmente i campioni di controllo nella serie di campioni (ad es. acido tartarico commerciale precedentemente calibrato, vedi punto 4.2) per creare una carta di controllo.

6.2.2. Controllo e regolazione della strumentazione per l'analisi isotopica

- Per una combustione/pirolisi ottimale del campione regolare la temperatura dei forni dell'analizzatore elementare/pirolizzatore e i flussi di anidride carbonica, elio e ossigeno gassosi seguendo le istruzioni del fabbricante,
- Verificare l'assenza di perdite nel sistema per l'analisi elementare/pirolisi e la spettrometria di massa (ad es. controllando la corrente ionica per il rapporto $m/z = 40$, che corrisponde all'argon),
- Regolare lo spettrometro di massa seguendo le istruzioni del fabbricante,
- Prima di iniziare le misurazioni sui campioni verificare il sistema servendosi di campioni standard di lavoro.

6.2.3. Esecuzione delle misure

- Introdurre i campioni in successione nell'autocampionatore dell'analizzatore elementare/pirolizzatore. I gas prodotti dalla combustione di ogni campione

vengono trasportati in successione verso lo spettrometro di massa, che misura le correnti ioniche. Il computer, interfacciato con la strumentazione, registra l'intensità delle correnti ioniche e calcola i valori δ per ciascun campione.

7. CALCOLI

7.1. Correzione ed espressione del dato isotopico

Secondo il protocollo IUPAC, i valori $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ sono espressi nella scala delta (‰) rispetto allo standard internazionale V-PDB (Vienna-Pee Dee Belemnite) e V-SMOW (acqua oceanica), secondo l'equazione 1:

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

dove ref è lo standard di misurazione internazionale; campione è il campione analizzato; $^iE/^jE$ è il rapporto isotopico tra isotopi più pesanti e più leggeri. I valori delta vengono moltiplicati per 1000 ed espressi in unità "per mil" (‰).

I dati sono solitamente forniti dallo strumento e si riferiscono ai gas standard utilizzati per l'analisi (CO_2 e CO). Occorre procedere con la correzione e la normalizzazione dei dati ottenuti. Almeno due materiali di riferimento internazionali (vedi tabella 4.3.) o standard di lavoro (precedentemente calibrati) devono essere posti all'inizio e alla fine della sequenza analitica e avere valori certificati agli estremi dell'intervallo di misura, sia per l'analisi del carbonio (ad es. USGS 24 e 55) sia per l'analisi dell'ossigeno (ad es. IAEA 601 e 602). I due punti forniti dai materiali di riferimento (o standard di lavoro) vengono utilizzati per costruire una retta di interpolazione e calcolare la relativa equazione usata poi per correggere tutti i dati ottenuti.

7.2. Controllo di qualità delle analisi

- Il valore medio ottenuto per gli standard di lavoro o gli standard internazionali utilizzati dal laboratorio deve rientrare nell'intervallo di validità stabilito dallo stesso in fase di calibrazione o come indicato sul certificato.
- La differenza tra le due misurazioni ripetute dello stesso campione deve essere inferiore a 0,3 ‰ per l'analisi del carbonio e 0,5 ‰ per quella dell'ossigeno.

7.3. Stima della ripetibilità e riproducibilità del metodo

Lo studio interlaboratorio organizzato nel 2022 (da giugno a settembre) con la partecipazione di nove diversi laboratori internazionali ha consentito di stimare la ripetibilità e riproducibilità del metodo. Gli studi di ripetibilità e riproducibilità sono stati condotti su cinque campioni in doppio ceco di acido L-tartarico (totale 10 campioni) con valori diversi di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Ad ogni laboratorio sono stati inoltre forniti i due standard internazionali con valori certificati CBS Caribou Hoof Standard (con valore certificato di $\delta^{18}\text{O} = +2.39\text{‰}$ e $\delta^{13}\text{C} = -22.63\text{‰}$) e USGS90 millet flour (con un valore certificato di $\delta^{18}\text{O} = +35.90 \text{‰}$ e $\delta^{13}\text{C} = -13.75\text{‰}$) al fine di correggere i dati con retta a due punti.

I dati dello studio sono stati forniti da:

1. Fondazione Edmund Mach - San Michele all'Adige (Trento) - Italia
2. Agenzia Dogane Monopoli - Laboratorio chimico di Torino - Torino - Italia
3. Imprint Analytics GmbH - Neutal - Austria
4. Hydroisotop GmbH - Stable isotope laboratory - Schweitenkirchen - Germania
5. Agroisolab GmbH - Jülich - Germania
6. Eurofins Authenticity Competence Centre - Nantes - Francia
7. TLR international laboratories - Ridderkerk - Paesi Bassi (**solo per il carbonio**)
8. State scientific research Institute of the brewing and wine industry - Mosca - Russia
9. SGS Taiwan Ltd. - Nuova Taipei - Taiwan

Sulla base dei risultati ottenuti (riportati in tabella 1 e in tabella 2 dell'allegato 1) è possibile stimare i seguenti parametri di validazione.

$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$ vs V-PDB

Campione	tartaric 1	tartaric 2	tartaric 3	tartaric 4	tartaric 5
----------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------

numero di risultati validi	9	9	9	9	9
numero di repliche	2	2	2	2	2
media	-26,49	-30,21	-23,14	-24,81	-22,71
Sr	0,09	0,03	0,03	0,04	0,02
SR	0,12	0,12	0,09	0,09	0,09

$\delta^{18}\text{O}$ / ‰ vs V-SMOW

Campione	tartaric 1	tartaric 2	tartaric 3	tartaric 4	tartaric 5
numero di risultati validi	8	8	8	8	8
numero di repliche	2	2	2	2	2
media	13,38	16,24	28,41	38,3	47,14
Sr	0,22	0,15	0,2	0,13	0,26
SR	0,83	0,69	0,74	0,84	1,08

7.4. Ripetibilità e riproducibilità

Ripetibilità

La differenza assoluta tra due risultati individuali ottenuti su un campione identico da un operatore che utilizza lo stesso apparecchio, nell'intervallo di tempo più breve possibile, supererà il limite di ripetibilità r in non più del 5% dei casi.

I valori accettati della deviazione standard relativa di ripetibilità (RSDr) sono pari allo 0,09‰ per il parametro $\delta^{13}\text{C}$ e allo 0,26‰ per il parametro $\delta^{18}\text{O}$.

Riproducibilità

La differenza assoluta tra due risultati individuali ottenuti su un campione identico e riportati da due laboratori diversi supererà la riproducibilità R in non più del 5% dei casi.

I valori accettati della deviazione standard relativa di riproducibilità (RSDR) sono pari allo 0,12‰ per il parametro $\delta^{13}\text{C}$ e all'1,08‰ per il parametro $\delta^{18}\text{O}$.

8. CARATTERIZZAZIONE ISOTOPICA DELL'ACIDO L(+)TARTARICO DI ORIGINE UVICA

$\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ per un acido L(+)tartarico di origine uvica. Sono stati raccolti 81 campioni di tartrato di calcio da diversi luoghi del mondo (Italia, Francia, Spagna, Australia e America del Sud) rappresentativi dei principali fornitori di materia prima alle aziende di trasformazione. I fornitori hanno garantito che i campioni erano stati prelevati da fecce e vinacce provenienti da aziende vinicole che non facevano uso (laddove è consentito) di acido tartarico di origine sintetica. I campioni sono stati trasformati in acido L(+)tartarico in laboratorio con un impianto pilota che consente di operare con piccole quantità nelle stesse condizioni tecniche di un impianto industriale. I campioni sono stati purificati e analizzati per determinare i rapporti $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$.

8.1. Valori limite di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ per un acido L(+)tartarico di origine uvica

I valori limite indicati sono basati sui dati sperimentali di Perini *et al.*, 2025.

Il valore limite minimo di $\delta^{13}\text{C}$ (valore minimo del set di dati) per un acido L(+)tartarico di origine uvica è di -24,6‰.

Il valore limite minimo di $\delta^{18}\text{O}$ (valore minimo del set di dati) per un acido L(+)tartarico di origine uvica è di +27,8‰.

8.2. Guida all'interpretazione del dato isotopico

Campioni che presentano un valore isotopico $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ al di sotto del valore limite per un acido L(+)tartarico di origine uvica così come definito al punto 8.1 meno l'incertezza calcolata come $2 \cdot \text{SR}$ (v. punto 7.4) sono da considerarsi non di origine uvica.

9. BIBLIOGRAFIA

1. *Codex enologico internazionale e Codice internazionale delle pratiche enologiche*. Disponibile all'indirizzo: <http://www.oiv.int/>. Monografia per l'acido tartarico (COEI-1-DLTART), 2013.
2. Regolamento (UE) n. 1622/2000 della Commissione, *Gazzetta ufficiale delle Comunità europee*, L 194/1.
3. Regolamento (UE) n. 1308/2013 della Commissione, *Gazzetta ufficiale delle Comunità europee*, L 346/671.
4. Regolamento delegato (UE) n. 2019/934 della Commissione, *Gazzetta ufficiale delle Comunità europee*, L 149/1.
5. Moreno Rojas, J. M., Cosofret, S., Reniero, F., Guillou, C., Serra, F., "Control of oenological products: discrimination between different botanical sources of L-tartaric acid by isotope ratio mass spectrometry", *Rapid Commun Mass Spectrom*, vol. 21(15), 2007, pagg. 2447-2450.
6. Serra, F., Reniero, F., Guillou, C. G., Moreno, J. M., Marinas, J. M., Vanhaecke, F., "13C and 18O isotopic analysis to determine the origin of L-tartaric acid", *Rapid Commun Mass Spectrom*, vol. 19(10), 2005, pagg. 1227-1230.
7. Leirose, G. D., Grenier-Loustalot, M.F., Heeren de Oliveira, A., "Investigation of Geographical Origin and Production Method of L(+)-Tartaric Acid by Isotopic Analyses with Chemometrics", *J. Chem. Chem. Eng*, vol. 11, 2017, pagg. 45-50.
8. Perini, M., Pianezze, S., Pienti, L., Randi, G., Larcher, R., "L(+)-tartaric acid of grape origin: definition of threshold limits for the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ stable isotope ratios and validation of the isotopic method through an interlaboratory study", *Talanta*, 2025:1. doi.org/10.1016/j.talanta.2025.128071

ALLEGATO I.1

In tabella 1 sono riportati i risultati di $\delta^{18}\text{O}$ forniti dai diversi laboratori con l'indicazione dello Z-score.

Lab	Sample 1	Sample 7	Z-score	Sample 5	Sample 9	Z-score	Sample 2	Sample 6	Z-score
1	14,65	14,72	1,58	17,31	17,26	1,51	29,32	29,33	1,24
2	14,08	14,26	0,96	16,93	17,01	1,06	29,15	29,30	1,11
3	13,95	13,81	0,61	16,78	16,58	0,64	28,91	29,21	0,88
4	13,03	13,00	-0,44	16,23	15,89	-0,26	28,06	27,51	-0,84
5	13,39	13,45	0,05	15,97	15,93	-0,41	28,03	28,04	-0,50
6	12,91	13,02	-0,50	15,76	15,70	-0,73	28,53	28,54	0,17
7	12,20	12,56	-1,20	15,08	15,38	-1,45	27,56	28,01	-0,84
8	12,13	12,89	-1,05	16,14	15,84	-0,36	27,61	27,39	-1,22
Media		13,38			16,24			28,41	

Lab	Sample 3	Sample 10	Z-score	Sample 4	Sample 8	Z-score
1	39,29	39,10	1,07	47,77	47,79	0,59
2	39,08	39,12	0,96	47,99	48,05	0,81
3	38,90	39,20	0,90	48,27	48,32	1,07
4	37,36	37,39	-1,10	45,88	45,25	-1,46
5	37,31	37,35	-1,16	45,75	45,85	-1,24
6	38,73	38,89	0,61	48,01	47,86	0,73
7	37,91	38,21	-0,28	47,20	47,41	0,15
8	37,41	37,50	-1,01	46,84	46,06	-0,64
Media		38,30			47,14	

In tabella 2 sono riportati i risultati di $\delta^{13}\text{C}$ forniti dai diversi laboratori con l'indicazione dello Z-score.

Lab	Sample 1	Sample 7	Z-score	Sample 5	Sample 9	Z-score	Sample 2	Sample 6	Z-score
1	-26,43	-26,37	0,76	-30,11	-30,12	0,77	-23,07	-23,06	0,82
2	-26,45	-26,43	0,42	-30,11	-30,17	0,57	-23,12	-23,18	-0,14
3	-26,39	-26,36	0,97	-30,13	-30,08	0,85	-23,03	-23,07	0,99
4	-26,34	-26,72	-0,36	-30,09	-30,07	1,06	-23,06	-23,12	0,54
5	-26,53	-26,48	-0,14	-30,29	-30,36	-0,93	-23,11	-23,11	0,31
6	-26,70	-26,71	-1,86	-30,47	-30,45	-2,02	-23,35	-23,34	-2,34
7	-26,48	-26,50	-0,01	-30,23	-30,21	-0,08	-23,17	-23,17	-0,36
8	-26,51	-26,48	-0,06	-30,26	-30,23	-0,28	-23,13	-23,14	0,03
9	-26,42	-26,49	0,29	-30,19	-30,22	0,04	-23,11	-23,14	0,14
Media		-26,50			-30,22			-23,15	

Lab	Sample 3	Sample 10	Z-score	Sample 4	Sample 8	Z-score
1	-24,77	-24,77	0,51	-22,61	-22,61	1,06
2	-24,91	-24,80	-0,48	-22,76	-22,74	-0,44
3	-24,74	-24,72	0,97	-22,64	-22,61	0,90
4	-24,77	-24,72	0,80	-22,71	-22,72	-0,07
5	-24,80	-24,81	0,10	-22,70	-22,69	0,15



6	-25,02	-24,99	-2,22	-22,95	-22,90	-2,31
7	-24,77	-24,78	0,45	-22,68	-22,66	0,41
8	-24,80	-24,81	0,10	-22,67	-22,69	0,31
9	-24,79	-24,88	-0,24	-22,67	-22,75	-0,01
Media		-24,82			-22,72	
