РЕЗОЛЮЦИИ OIV-OENO 728-2025

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЙ ИЗОТОПОВ 13C/12C и 15N/14N ХИТОЗАНА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ

ГЕНЕРАЛЬНАЯ АССАМБЛЕЯ,

НА ОСНОВАНИИ статьи 2, пункта 2 iv Соглашения от 3 апреля 2001 года о создании Международной организации по виноградарству и виноделию,

ПРИНИМАЯ ВО ВНИМАНИЕ работу Экспертной группы «Спецификации винодельческой продукции»,

ПРИНИМАЕТ РЕШЕНИЕ по предложению Комиссии II «Энология» о внесении поправок в Спецификацию COEI-1-CHITOS Главы I Международного энологического кодекса путем добавления следующего предложения, выделенного курсивом, в раздел 5.1.2 Определение происхождения: *«Метод, описанный в Приложении VIII, и приведенные граничные значения для отношений различных изотопов могут быть использованы для определения происхождения хитозана (из ракообразных или из грибов).»*

ПРИНИМАЕТ РЕШЕНИЕ по предложению Комиссии II «Энология» о добавлении указанного ниже метода в виде Приложения VIII к Спецификации COEI-1-CHITOS Главы I Международного энологического кодекса:

ПРИЛОЖЕНИЕ VIII

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЙ ИЗОТОПОВ $^{13}C/^{12}C$ и $^{15}N/^{14}N$ ХИТОЗАНА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ

ВВЕДЕНИЕ

Хитозан – линейный полисахарид, состоящий из β(1-4)-связанного D-глюкозамина и N-ацетил-D-глюкозамина и имеющий ряд коммерческих применений. В энологии он используется в качестве антиоксиданта, средства осветления вина, хелатирующего вещества, связывающего металлы, а также для контроля развития микроорганизмов, что позволяет ограничить использование

Сертификат соответствия Кишинёв, 20 июня 2025
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон БАРКЕР

© OIV 2025

сульфитов.

Хитозан получают путем деацетилирования хитина. Последний выделяют из внешних покровов ракообразных или из мицелия грибов. В энологии допускается использование только хитозана, полученного из хитина грибов.

Литературные данные показывают, что отношения изотопов $^{13}C/^{12}C$ и $^{15}N/^{14}N$ хитозана позволяют отличить продукты, полученные из внешних покровов ракообразных, от продуктов, полученных из мицелия грибов.

Описанный здесь метод и приведенные граничные значения для отношений различных изотопов могут быть использованы для определения происхождения хитозана (из ракообразных или из грибов).

ВНИМАНИЕ. Некоторые реагенты, используемые в данном методе, представляют опасность: при их использовании следует соблюдать особую осторожность. Оператору рекомендуется соблюдать инструкции, приведенные на этикетке на упаковке с реагентом, обращаться к паспортам безопасности для получения специальной информации об опасности используемых реагентов и способах их утилизации.

1. ЦЕЛЬ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Цель метода – анализ отношений изотопов $^{13}C/^{12}C$ и $^{15}N/^{14}N$ хитозана масс-спектрометрическим методом определения отношения изотопов (IRMS).

2. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящем документе используются следующие определения:

$^{13}C/^{12}C$: Отношение изотопов углерода-13 к изотопам углерода-12 для данного образца.

$\square^{13}C$: Отношение между изотопами углерода-13 (^{13}C) и углерода-12 (^{12}C), выраженное в виде дельты в промилле (‰).

$^{15}N/^{14}N$: Отношение изотопов азота-15 к изотопам азота-14 для данного образца.

$\square^{15}N$: Отношение между изотопами азота-15 и азота-14, выраженное в виде дельты в промилле (‰).

V-PDB (Венский стандарт изотопного состава углерода): Международный эталонный стандарт для расчета $\square^{13}C$.

Сертификат соответствия Кишинёв, 20 июня 2025
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон БАРКЕР

© OIV 2025

V-AIR (Атмосферный воздух): Международный эталонный стандарт для расчета $\delta^{15}N$.

3. ПРИНЦИП

Выполняют анализ хитозана. Отношения стабильных изотопов C и N анализируют с помощью масс-спектрометра изотопных отношений (IRMS), соединенного с элементным анализатором (EA), путем измерения ионных токов:

- m/z = 44 (12C16O16O) и m/z = 45 (13C16O16O), возбуждаемых диоксидом углерода, полученным при сжигании исходного образца в элементном анализаторе,
- m/z = 28 (14N2) и m/z = 29 (15N14N), возбуждаемых азотом, полученным при сжигании исходного образца в элементном анализаторе.

4. РЕАГЕНТЫ И МАТЕРИАЛЫ

Реагенты и расходные материалы зависят от используемого лабораторией оборудования. Для сжигания образцов в большинстве случаев используют элементные анализаторы. Оборудование может быть оснащено автоматическими системами для введения образцов, помещенных в герметичные металлические капсулы.
В лаборатории могут использоваться любые эталонные материалы, сертифицированные по международным стандартам, в дополнение к указанным в таблице в 4.3.

4.1. Расходные материалы

4.1.1. Абсолютный этиловый спирт (номер CAS 64-17-5);

4.1.2. Гелий для анализа (номер CAS 07440-59-7);

4.1.3. Кислород для анализа (номер CAS 07782-44-7);

4.1.4. Реагенты окислители и восстановители для систем сжигания и пиролиза, например, оксид меди (II) для элементного анализа (номер CAS 1317-38-0);

4.1.5. Водопоглощающий реагент для удаления воды, образующейся при сгорании. Например, ангидрон для элементного анализа (перхлорат магния) (номер CAS 10034-81-8). Не требуется при использовании оборудования, оснащенного системой удаления воды через криогенную или капиллярную ловушку с

Сертификат соответствия Кишинёв, 20 июня 2025
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон БАРКЕР

© OIV 2025

избирательной проницаемостью.

4.1.6. Одноразовые капсулы из олова.

4.2. Рабочие стандартные образцы

4.2.1. Диоксид углерода (CO_2) (номер CAS 00124-38-9) чистотой не менее 99,998 % и азот (N_2) чистотой не менее 99,999 % в качестве стандартного газа для измерений.

4.2.2. Рабочие и контрольные стандартные образцы со значениями $\delta^{13}C$ и $\delta^{15}N$, калиброванные по международным эталонным материалам.

4.3. Наиболее часто используемые эталонные материалы с сертифицированными значениями δ13C и δ15N

Название	Материал	$\delta^{13}C$ по сравнению с V-PDB ‰	$\delta^{15}N$ по сравнению с AIR ‰
USGS40	Глутаминовая кислота	−26,39 ± 0,04	−4,52 ± 0,06
USGS42	Порошок человеческих волос, Тибет	−21,09 ± 0,10	+8,05 ± 0,10
USGS43	Порошок человеческих волос, Индия	−21,28 ± 0,10	+8,44 ± 0,10
USGS54	Порошок из древесины широкохвойной скрученной сосны, Канада	−24,43 ± 0,02	−2,42 ± 0,32
USGS55	Порошок из древесины двенадцатитычинковой кордии, Мексика	−27,13 ± 0,02	−0,3 ± 0,4
USGS56	Порошок из древесины умнини, ЮАР	−24,34 ± 0,01	+1,8 ± 0,4

© OIV 2025

USGS90	Просяная мука, Тоскана, Италия	−13,75 ± 0,06	+8,84 ± 0,17
IAEA-600	Кофеин	−27,771 ± 0,043	+1,0 ± 0,2

5. ОБОРУДОВАНИЕ

Стандартное лабораторное оборудование и, в частности, следующее оборудование:

5.1. Масс-спектрометр для определения отношений изотопов (IRMS)

Масс-спектрометр для определения отношений изотопов, позволяющий определять относительное содержание тяжелого изотопа по сравнению с легким изотопом в диоксиде углерода и азоте, получаемых при сжигании образца, с точностью измерений 0,1 ‰ для C, 0,2 ‰ для N. Точность измерений в данном случае определяется как разница между двумя значениями, полученными для одного и того же образца газа.

Используемый масс-спектрометр должен быть оснащен серией токоприемников для одновременного измерения ионных токов m/z = 44, 45, 46; или m/z = 28, 29, 30.

Путем измерения соответствующих интенсивностей, например, отношение изотопов $^{13}C/^{12}C$ определяется с помощью отношения интенсивностей m/z = 45 и m/z = 44 после внесения поправки на изобарные молекулы $^{12}C^{17}O^{16}O$, влияние которых можно рассчитать как функцию от интенсивности тока, измеренную для m/z = 46, и относительной распространенности ^{18}O и ^{17}O (поправка Крейга).

Масс-спектрометр для определения отношений изотопов должен быть оснащен:

- системой двустороннего напуска для поочередного измерения исследуемого образца и стандарта,
- или системой непрерывной подачи, которая обеспечивает подачу в масс-спектрометр того количества газов, которое образуется при сжигании проб и рабочих стандартных образцов.

Сертификат соответствия Кишинёв, 20 июня 2025
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон БАРКЕР

© OIV 2025

5.2. Элементный анализатор (EA)

Оборудование для сжигания, которое позволяет обеспечить количественное преобразование образца в диоксид углерода (при сжигании) и разделение газов с удалением воды без фракционирования изотопов. Оборудование может представлять собой систему непрерывной подачи, встроенную в масс-спектрометр, либо автономную систему сжигания. В последнем случае газы собирают в специальные емкости, которые затем соединяют с масс-спектрометром для определения отношений изотопов (IRMS).

5.3. Микроаналитические весы (мин. диапазон 0-100 мг, мин. точность 0,01 мг)

5.4. Центрифуга

5.5. Установка для лиофильной сушки или прибор для высушивания образцов

6. ПРОЦЕДУРА

6.1. Подготовка образца к анализу

10 г хитозана трижды промывают 10% об./об. водным раствором химически чистого этанола. Затем образец центрифугируют и подвергают лиофильной сушке.

6.2. Анализ изотопных отношений

При проведении инструментальных измерений соблюдается порядок действий, описанный в инструкции по эксплуатации прибора, и рекомендованный техническими специалистами производителя оборудования.

Приведенное ниже описание относится к процедуре, которая, как правило, выполняется при сжигании или пиролизе проб с помощью коммерческих автоматизированных систем сжигания. Допускается использование других методов, обеспечивающих количественное преобразование образцов в диоксид углерода и азот без потерь, обусловленных испарением.

6.2.1 Помещение образцов в капсулы и анализ

- Используют чистые капсулы, пинцет и штатив для капсул.
- Используют капсулы для сжигания из олова.
- Капсулу подходящего размера берут пинцетом.
- С помощью специального шпателя в капсулу вводят необходимое количество

Сертификат соответствия Кишинёв, 20 июня 2025
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон БАРКЕР

© OIV 2025

образца.

Примечание.

Необходимо определить подходящее количество взвешиваемого образца, чтобы количество CO_2, получаемого из пробы и из рабочего стандартного образца (или эталонного материала), отличалось не более чем на 50 %. Чтобы не выходить за пределы этого допустимого диапазона, проводят предварительное измерение, которое позволяет определить необходимое для взвешивания количество образца (если оно неизвестно).

- Взвешивание проводят на микроаналитических весах.
- Капсулу герметично закрывают с помощью пинцета.
- Для каждого образца готовят по две капсулы.
- Капсулы помещают в штатив автосамплера элементного анализатора (при наличии). Всем капсулам должен быть присвоен порядковый номер.
- В начале и в конце серии проб всегда размещают капсулы с рабочим стандартным образцом.
- Для построения контрольной диаграммы в каждую серию проб включают контрольные образцы (например, предварительно калиброванные образцы коммерческого хитозана 4.2).

6.2.2 Контроль и регулировка оборудования для изотопного анализа

- Для обеспечения оптимального сжигания пробы температуру печи элементного анализатора, а также потоки газообразных диоксида углерода, гелия и кислорода регулируют в соответствии с инструкциями производителя оборудования.
- Проводят проверку на отсутствие утечек в системе для элементного анализа и масс-спектрометра (например, путем проверки ионного тока для отношения m/z = 40, соответствующего аргону).
- Масс-спектрометр настраивают в соответствии с инструкциями производителя оборудования.
- Перед началом измерений проб систему проверяют с помощью рабочих стандартных образцов.

Сертификат соответствия Кишинёв, 20 июня 2025
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон БАРКЕР

© OIV 2025

6.2.3 Выполнение измерений

- Пробы последовательно помещают в автоматический пробоотборник элементного анализатора. Газы, образующиеся при сжигании каждой пробы, последовательно подаются в масс-спектрометр, измеряющий ионные токи. Компьютер, подключенный к приборам, регистрирует интенсивность ионных токов и вычисляет значения δ для каждой пробы.

7. ВЫЧИСЛЕНИЕ

7.1. Коррекция и выражение данных об изотопных отношениях

По протоколу ИЮПАК значения $^{13}C/^{12}C$ и $^{15}N/^{14}N$ вычисляют по шкале дельта (п‰) по отношению к международным эталонным образцам V-PDB (Венский стандарт изотопного состава углерода) и AIR (Атмосферный воздух) согласно уравнению 1:

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

где *ref* – международный эталонный образец; *sample* – анализируемая проба; $^{i}E/^{j}E$ — изотопное отношение между более тяжелыми и более легкими изотопами. Затем значения дельты умножают на 1000 и выражают в промилле (‰).

Эти данные обычно рассчитывает прибор, который соотносит их со стандартными газами, используемыми для анализа (CO_2 и N_2). Полученные данные необходимо откорректировать и нормализовать. В начале и в конце серии анализируемых проб требуется поместить не менее двух международных эталонных материалов (см. таблицу 4.3) или рабочих стандартных образцов (предварительно откалиброванных) с сертифицированными значениями, которые находятся по краям диапазона измерений как для анализа углерода, так и для анализа азота. По двум точкам, полученным при измерении эталонных материалов (или рабочих стандартных образцов), строят линию интерполяции и рассчитывают соответствующее уравнение, которое затем используют для корректировки всех полученных данных.

Сертификат соответствия Кишинёв, 20 июня 2025
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон БАРКЕР

© OIV 2025

7.2. Контроль качества анализов

- Среднее значение, полученное для рабочих или международных стандартных образцов, используемых лабораторией, должно находиться в пределах диапазона достоверности, установленного лабораторией во время калибровки или указанного в сертификате.
- Разница между двумя повторными измерениями одного и того же образца должна составлять менее 0,3 ‰ для анализа углерода и азота.

7.3. Оценка повторяемости и воспроизводимости метода

Межлабораторное исследование, проведенное в период с июня по сентябрь 2024 года с участием девяти различных международных лабораторий, позволило оценить повторяемость и воспроизводимость метода. Исследования повторяемости и воспроизводимости проводили с использованием шести двойных слепых образцов хитозана (всего 12 образцов), в том числе четырех из грибов и двух из внешних покровов ракообразных, имевших различные значения □^{13}C и □^{15}N. Кроме того, для коррекции данных с помощью двухточечной линии каждой лаборатории были предоставлены два международных стандарта с сертифицированными значениями (USGS40 L-глутаминовой кислоты с сертифицированными значениями □^{13}C = −26,39 ‰ и □^{15}N = −4,52 ‰ и USGS 89 свиного коллагена с сертифицированными значениями □^{13}C = −18,13 ‰ и □^{15}N = +6,25 ‰).

Полученные результаты (см. табл. 1 и 2 Приложения 1) позволили провести оценку приведенных ниже параметров валидации.

d^{13}C/ ‰ отн. V-PDB

Образец	хитозан 1	хитозан 2	хитозан 3	хитозан 4	хитозан 5	хитозан 6
Кол-во достоверных результатов	9	9	9	9	9	9

Сертификат соответствия Кишинёв, 20 июня 2025
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон БАРКЕР

© OIV 2025

Кол-во повторностей	2	2	2	2	2	2
Среднее	−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	0,10	0,16	0,21

$d^{15}N$ / ‰ отн. AIR

Образец	хитозан 1	хитозан 2	хитозан 3	хитозан 4	хитозан 5	хитозан 6
Кол-во достоверных результатов	9	9	9	9	9	9
Кол-во повторностей	2	2	2	2	2	2
Среднее	−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. Повторяемость и воспроизводимость

Повторяемость

Абсолютная разница между двумя индивидуальными результатами, полученными с использованием идентичного образца, аналитиком, использующим одно и то же оборудование в течение наименьшего возможного временного интервала, будет превышать предел повторяемости *r* не более чем в 5 % случаев.

Допустимые значения относительного стандартного отклонения повторяемости (RSDr) составляют 0,09 ‰ для параметра □^{13}C и 0,15 ‰ для параметра □^{15}N.

Воспроизводимость

© OIV 2025

Абсолютная разница между двумя индивидуальными результатами, полученными с использованием идентичного образца в двух лабораториях, будет превышать воспроизводимость R не более чем в 5 % случаев.

Допустимые значения относительного стандартного отклонения воспроизводимости (RSDR) составляют 0,23 ‰ для параметра $\delta^{13}C$ и 0,23 ‰ для параметра $\delta^{15}N$.

8. РАЗЛИЧИЯ МЕЖДУ ХИТОЗАНОМ, ПОЛУЧЕННЫМ ИЗ ГРИБОВ И ВНЕШНИХ ПОКРОВОВ РАКООБРАЗНЫХ

8.1. Граничные значения $\delta^{13}C$ и $\delta^{15}N$ при 95 % для натурального грибного хитозана

Существующие публикации (Perini *et al.*, 2020; Claverie *et al.*, 2023) показывают, что натуральный грибной хитозан имеет значения $\delta^{13}C$ больше −14,2 ‰ или меньше −24,9 ‰ (данные взяты из приведенной публикации, имеющейся в свободном доступе). Для подтверждения грибного происхождения хитозана со значениями параметра $\delta^{13}C$ в диапазоне −24,9...−25,1 ‰ требуется проведение дополнительной оценки параметра $\delta^{15}N$. В этом особом случае, значение параметра $\delta^{15}N$ должно превышать +2.7 ‰.

8.2. Рекомендации для интерпретации данных изотопного анализа

Образцы со значениями показателей изотопного состава $\delta^{13}C$ и $\delta^{15}N$ выше или ниже граничного значения 95% для хитозана грибного происхождения, как определено в п. 8.1, к которым добавляется (для верхнего предела) или вычитается (для нижнего предела) значение неопределенности, рассчитанное как $2 \times S_R$ (см. п. 7.4), следует рассматривать как хитозан негрибного происхождения.

9. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Международный энологический кодекс и Международный кодекс энологических практик: Доступно по адресу: http://www.oiv.int/. OIV COEI-1-CHITOS:2009 Спецификация на хитозан.

Сертификат соответствия Кишинёв, 20 июня 2025
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон БАРКЕР

© OIV 2025

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

ПРИЛОЖЕНИЕ VIII.1

В табл. 1 приведены результаты определения □^{13}C, предоставленные различными лабораториями, с указанием Z-показателей.

Лаборатория	Образец 7	Образец 12	Z-показатель	Образец 6	Образец 11	Z-показатель	Образец 1	Образец 9	Z-показатель
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
Среднее		−20,81			−25,36			−13,03	

Лаборатория	Образец 5	Образец 8	Z-показатель	Образец 3	Образец 4	Z-показатель	Образец 2	Образец 10	Z-показатель
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

© OIV 2025

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
Среднее		−25,73			−21,32			−14,04	

В табл. 2 приведены результаты определения □^{15}N, предоставленные различными лабораториями, с указанием Z-показателей.

Лаборатория	Образец 7	Образец 12	Z-показатель	Образец 6	Образец 11	Z-показатель	Образец 1	Образец 9	Z-показатель
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
Среднее		−5,39			5,05			−5,41	

Лаборатория	Образец 5	Образец 8	Z-показатель	Образец 3	Образец 4	Z-показатель	Образец 2	Образец 10	Z-показатель
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

Сертификат соответствия Кишинёв, 20 июня 2025
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон БАРКЕР

© OIV 2025

Среднее	2,92	−4,55	−7,15

Сертификат соответствия Кишинёв, 20 июня 2025
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон БАРКЕР

© OIV 2025