

РЕЗОЛЮЦИИ OIV-OENO 728-2025

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

ВВЕДЕНИЕ

Хитозан – линейный полисахарид, состоящий из п(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

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 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 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 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ хитозана масс-спектрометрическим методом определения отношения изотопов (IRMS).

2. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящем документе используются следующие определения:

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

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

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

$\delta^{15}\text{N}$: 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 $\delta^{13}\text{C}$.

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

3. ПРИНЦИП

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

- $m/z = 44$ ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$) и $m/z = 45$ ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$), возбуждаемых диоксидом углерода, полученным при сжигании исходного образца в элементном анализаторе,
- $m/z = 28$ ($^{14}\text{N}_2$) и $m/z = 29$ ($^{15}\text{N}^{14}\text{N}$), 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

избирательной проницаемостью.

4.1.6. Одноразовые капсулы из олова.

4.2. Рабочие стандартные образцы

4.2.1. Диоксид углерода (CO₂) (номер CAS 00124-38-9) чистотой не менее 99,998 % и азот (N₂) чистотой не менее 99,999 % в качестве стандартного газа для измерений.

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

4.3. Наиболее часто используемые эталонные материалы с сертифицированными значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$

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

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

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 С, 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 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ определяется с помощью отношения интенсивностей $m/z = 45$ и $m/z = 44$ после внесения поправки на изобарные молекулы $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$, 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.

5.2. Элементный анализатор (ЕА)

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

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.

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

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

где *ref* – международный эталонный образец; *sample* – анализируемая проба; $^iE/^jE$ – 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.

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 $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$. 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 $\delta^{13}\text{C} = -26,39 \text{ ‰}$ и $\delta^{15}\text{N} = -4,52 \text{ ‰}$ и USGS 89 свиного коллагена с сертифицированными значениями $\delta^{13}\text{C} = -18,13 \text{ ‰}$ и $\delta^{15}\text{N} = +6,25 \text{ ‰}$).

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

$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$ 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

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 $\delta^{13}C$ и 0,15 ‰ для параметра $\delta^{15}N$.

Воспроизводимость

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 $\delta^{13}\text{C}$ и 0,23 % для параметра $\delta^{15}\text{N}$.

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

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

Существующие публикации (Perini *et al.*, 2020; Claverie *et al.*, 2023) показывают, что натуральный грибной хитозан имеет значения $\delta^{13}\text{C}$ больше $-14,2 \text{ ‰}$ или меньше $-24,9 \text{ ‰}$ (данные взяты из приведенной публикации, имеющейся в свободном доступе). Для подтверждения грибного происхождения хитозана со значениями параметра $\delta^{13}\text{C}$ в диапазоне $-24,9 \dots -25,1 \text{ ‰}$ требуется проведение дополнительной оценки параметра $\delta^{15}\text{N}$. В этом особом случае, значение параметра $\delta^{15}\text{N}$ должно превышать $+2,7 \text{ ‰}$.

8.2. Рекомендации для интерпретации данных изотопного анализа

Образцы со значениями показателей изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ 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-SHITOS:2009 Спецификация на хитозан.

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 $\delta^{13}\text{C}$, 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

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 $\delta^{15}\text{N}$, 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

Среднее	2,92	-4,55	-7,15
---------	------	-------	-------