

RÉSOLUTION OIV-OENO 728-2025

DÉTERMINATION DES RAPPORTS ISOTOPIQUES $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ET $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ DU CHITOSANE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE DES RAPPORTS ISOTOPIQUES

L'ASSEMBLÉE GÉNÉRALE,

VU l'article 2, paragraphe 2 iv, de l'Accord du 3 avril 2001 portant création de l'Organisation internationale de la vigne et du vin,

CONSIDÉRANT le travail du Groupe d'experts « Spécifications des produits œnologiques »,

DÉCIDE, sur proposition de la Commission II « Œnologie », d'amender la monographie COEI-1-CHITOS du chapitre I du *Codex œnologique international* en ajoutant la phrase suivante en italique au point 5.1.2 Détermination de la source : « *La méthode décrite en annexe VIII et les limites fournies pour les différents rapports isotopiques peuvent être utilisées pour déterminer l'origine du chitosane (crustacés ou d'origine fongique).* »,

DÉCIDE, sur proposition de la Commission II « Œnologie », d'introduire la méthode suivante, en tant qu'annexe VIII, à la monographie COEI-1-CHITOS du chapitre I du *Codex œnologique international* :

ANNEXE VIII

DÉTERMINATION DES RAPPORTS ISOTOPIQUES $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ET $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ DU CHITOSANE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE DES RAPPORTS ISOTOPIQUES

INTRODUCTION

Le chitosane est un polysaccharide linéaire composé d'unités de D-glucosamine et de N-acétyl-D-glucosamine liées en $\alpha(1-4)$ et qui présente de nombreuses applications commerciales. En œnologie, il est utilisé comme antioxydant, agent de collage, chélateur de métaux et pour le contrôle microbiologique, permettant de réduire l'utilisation de sulfites.

Le chitosane est produit par désacétylation de la chitine. Il peut être dérivé d'exosquelettes de crustacés ou de mycélium fongique. Seul le chitosane obtenu à partir de chitine fongique peut être utilisé en œnologie.

Les données présentées dans la littérature démontrent que les rapports isotopiques $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ du chitosane permettent de différencier les produits obtenus à partir d'exosquelettes de crustacés de ceux obtenus à partir de mycélium fongique.

La méthode ici décrite et les limites fournies pour les différents rapports isotopiques peuvent être utilisées pour déterminer l'origine du chitosane (crustacée ou fongique).

Avertissement : Certains réactifs utilisés au cours de ce mode opératoire sont dangereux : veillez à prendre des précautions particulières lors de leur utilisation. L'opérateur est prié de respecter les instructions indiquées sur l'étiquette du contenant du produit et de consulter les fiches de données de sécurité afin de prendre connaissance des informations spécifiques relatives à la dangerosité des réactifs utilisés et à la manière de les mettre au rebut.

1. OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

L'objectif de la présente méthode est d'analyser les rapports isotopiques $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ du chitosane par des techniques de spectrométrie de masse des rapports isotopiques (SMRI).

2. TERMES ET DÉFINITIONS

Aux fins du présent document, les définitions suivantes s'appliquent :

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$: rapport des isotopes carbone 13 et carbone 12 pour un échantillon donné.

$\delta^{13}\text{C}$: rapport entre les isotopes carbone 13 (^{13}C) et carbone 12 (^{12}C), exprimé en delta pour mille (‰).

$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$: rapport des isotopes azote 15 et azote 14 pour un échantillon donné.

$\delta^{15}\text{N}$: rapport entre les isotopes azote 15 et azote 14, exprimé en delta pour mille (‰).

V-PDB (Vienna-Pee Dee Belemnite) : étalon de référence international pour le calcul de $\delta^{13}\text{C}$.

V-AIR (air) : étalon de référence international pour le calcul de $\delta^{15}\text{N}$.

3. PRINCIPE

Analyse du chitosane. Les rapports isotopiques stables de C et de N sont analysés au moyen d'un spectromètre de masse des rapports isotopiques (SMRI) connecté à un analyseur élémentaire (AE) à partir des courants ioniques suivants :

- $m/z = 44$ ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$) et $m/z = 45$ ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$) produits par le dioxyde de carbone issu de la combustion de l'échantillon au sein de l'analyseur élémentaire,
- $m/z = 28$ ($^{14}\text{N}_2$) et $m/z = 29$ ($^{15}\text{N}^{14}\text{N}$) produits par l'azote issu de la combustion de l'échantillon au sein de l'analyseur élémentaire.

4. RÉACTIFS ET MATÉRIAUX

Les réactifs et consommables dépendent de l'appareillage utilisé par le laboratoire. Des analyseurs élémentaires sont généralement utilisés pour la combustion des échantillons. Ces systèmes peuvent être équipés de systèmes automatiques pour l'introduction d'échantillons placés dans des capsules métalliques scellées.

Le laboratoire peut utiliser n'importe quel matériau de référence international certifié en plus de ceux indiqués dans le tableau au point 4.3.

4.1. Consommables

4.1.1. Alcool éthylique absolu (n° CAS : 64-17-5).

4.1.2. Hélium pour l'analyse (n° CAS : 07440-59-7).

4.1.3. Oxygène pour l'analyse (n° CAS : 07782-44-7).

4.1.4. Réactifs d'oxydation et de réduction pour le four et le système de combustion, tels que l'oxyde de cuivre (II) pour l'analyse élémentaire (n° CAS 1317-38-0).

4.1.5. Agent dessiccateur pour éliminer l'eau produite par la combustion. Par exemple de l'anhydride pour analyse élémentaire (perchlorate de magnésium) (n° CAS : 10034-81-8). Non nécessaire si le dispositif est doté d'un système d'élimination de l'eau par piégeage cryogénique ou au moyen d'un capillaire sélectivement perméable.

4.1.6. Capsules jetables en étain.

4.2. Étalons de travail

4.2.1. Dioxyde de carbone (CO_2) (n° CAS : 00124-38-9) d'une pureté non inférieure à 99,998 % et azote (N_2) d'une pureté non inférieure à 99,999 % comme gaz de

référence pour la mesure.

4.2.2. Étalons de contrôle et de travail avec des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ calibrées par rapport à des matériaux de référence internationaux.

4.3. Matériaux de référence les plus communément utilisés présentant des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{15}\text{N}$ certifiées

Nom	Matériau	$\delta^{13}\text{C}$ par rapport à V-PDB (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ par rapport à AIR (‰)
USGS40	Acide glutamique	$-26,39 \pm 0,04$	$-4,52 \pm 0,06$
USGS42	Poudre de cheveux humains (Tibet)	$-21,09 \pm 0,10$	$+8,05 \pm 0,10$
USGS43	Poudre de cheveux humains (Inde)	$-21,28 \pm 0,10$	$+8,44 \pm 0,10$
USGS54	Poudre de bois de pin tordu canadien	$-24,43 \pm 0,02$	$-2,42 \pm 0,32$
USGS55	Poudre de bois de ziricote mexicain	$-27,13 \pm 0,02$	$-0,3 \pm 0,4$
USGS56	Poudre de bois d'ivoire rose d'Afrique du Sud	$-24,34 \pm 0,01$	$+1,8 \pm 0,4$
USGS90	Farine de millet provenant de Toscane (Italie)	$-13,75 \pm 0,06$	$+8,84 \pm 0,17$
IAEA-600	Caféine	$-27,771 \pm 0,043$	$+1,0 \pm 0,2$

5. APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et en particulier :

5.1. Spectromètre de masse des rapports isotopiques (SMRI)

Le spectromètre de masse des rapports isotopiques permet de déterminer la teneur relative de l'isotope lourd par rapport à l'isotope léger du dioxyde de carbone et de l'azote résultant de la combustion de l'échantillon, avec une précision interne de 0,1 ‰ pour C et de 0,2 ‰ pour N. On entend par précision interne, la différence entre deux mesures d'un même échantillon de gaz.

Le spectromètre de masse utilisé est généralement équipé d'une série de collecteurs pour mesurer simultanément les courants ioniques $m/z = 44, 45, 46$ ou $m/z = 28, 29, 30$.

En mesurant les intensités correspondantes, le rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ par exemple est déterminé par les rapports d'intensité de $m/z = 45$ et $m/z = 44$ après les corrections relatives à l'espèce isobare $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$, dont la contribution peut être calculée en fonction de l'intensité du courant mesuré pour $m/z = 46$ et de l'abondance relative de ^{18}O et de ^{17}O (correction de Craig).

Pour la détermination du rapport isotopique, le spectromètre de masse doit comporter :

- Un système à double introduction (système à double entrée) pour mesurer en alternance l'échantillon et l'étalon de référence,
- Ou un système à flux continu qui transfère quantitativement les gaz résultant de la combustion des échantillons et des étalons de travail dans le spectromètre de masse.

5.2. Analyseur élémentaire (AE)

Équipement de combustion en mesure de convertir quantitativement l'échantillon en dioxyde de carbone (en cas de combustion) ainsi que de séparer les gaz et d'éliminer l'eau sans aucun fractionnement isotopique. Cet équipement peut être soit un système à flux continu intégré au spectromètre de masse, soit un système de combustion autonome. Dans le dernier cas, les gaz sont collectés dans des contenants spéciaux qui sont ensuite reliés au SMRI.

5.3. Microbalance analytique (intervalle min. : 0-100 mg et précision min. : 0,01 mg)

5.4. Centrifugeuse

5.5. Lyophilisateur ou système de dessiccation

6. MODE OPÉRATOIRE

6.1. Préparation de l'échantillon pour l'analyse

Laver 10 g de chitosane trois fois avec une solution aqueuse d'éthanol de grande pureté à 10 % (v/v). Centrifuger et lyophiliser ensuite l'échantillon.

6.2. Analyse des rapports isotopiques

Pour la mesure instrumentale, on applique la procédure recommandée par les techniciens du fabricant dans le manuel de l'appareil.

La description qui suit se réfère au mode opératoire communément utilisé lors de la combustion ou de la pyrolyse d'échantillons au moyen de systèmes de combustion automatisés commerciaux. Il est possible d'utiliser d'autres méthodes qui assurent la conversion quantitative des échantillons en dioxyde de carbone et en azote sans pertes par évaporation.

6.2.1. Introduction des échantillons dans les capsules et analyse

- Utiliser des capsules, des pinces et un plateau de préparation propres.
- Utiliser des capsules en étain pour la combustion.
- Prendre une capsule de la bonne taille à l'aide de pinces.
- Introduire la quantité d'échantillon requise dans la capsule en utilisant une spatule adaptée.

Remarque :

Il est nécessaire d'établir la quantité adéquate d'échantillon à peser de sorte que la quantité de CO₂ produite par l'échantillon et celle de l'étalon de travail (ou du matériau de référence) ne diffèrent pas de plus 50 %. Pour se trouver dans cet intervalle d'acceptabilité, une mesure préalable révélant la quantité d'échantillon à peser doit être effectuée (si inconnue).

- Peser à l'aide d'une microbalance analytique.
- Refermer la capsule à l'aide des pinces.
- Préparer au moins deux capsules pour chaque échantillon.

- Disposer convenablement les capsules dans le tambour de l'échantillon de l'analyseur élémentaire (si disponible). Chaque capsule devrait être soigneusement identifiée par ordre numérique.
- Disposer systématiquement les capsules contenant les étalons de travail au début et à la fin de la série d'échantillons.
- Introduire régulièrement des échantillons de contrôle dans la série d'échantillons (ex. un chitosane du commerce préalablement calibré, voir point 4.2) afin d'établir une carte de contrôle.

6.2.2. Contrôle et réglage des instruments pour l'analyse isotopique

- Pour une combustion optimale de l'échantillon, régler la température des fours de l'analyseur élémentaire ainsi que les flux de dioxyde de carbone, d'hélium et d'oxygène gazeux, en suivant les instructions du fabricant.
- Vérifier l'absence de fuites dans le système assurant l'analyse élémentaire/la pyrolyse ainsi que la spectrométrie de masse (par exemple en vérifiant le courant ionique pour le rapport $m/z = 40$, qui correspond à l'argon).
- Régler le spectromètre de masse en suivant les instructions du fabricant.
- Avant de commencer à effectuer les mesures des échantillons, vérifier le système en utilisant des étalons de travail.

6.2.3. Réalisation des mesures

- Les échantillons sont introduits successivement dans l'échantillonneur automatique de l'analyseur élémentaire. Les gaz issus de la combustion de chaque échantillon sont ensuite transférés au sein du spectromètre de masse, qui mesure les courants ioniques. L'ordinateur, relié à l'appareillage, enregistre l'intensité des courants ioniques et calcule les valeurs δ pour chaque échantillon.

7. CALCULS

7.1. Correction et expression des données isotopiques

Selon le protocole de l'IUPAC, les valeurs $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ sont exprimées en échelle delta (‰) par rapport aux étalons internationaux V-PDB (Vienna-Pee Dee Belemnite) et AIR (air), selon l'équation 1 :

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

où *ref* est l'étalon international de mesure, *sample* l'échantillon analysé et $^iE/^jE$ le rapport isotopique entre les isotopes plus lourds et les plus légers. Les valeurs delta sont multipliées par 1000 et exprimées en unités « pour mille » (‰).

Les données sont généralement fournies par l'instrument et se réfèrent aux gaz étalons utilisés pour l'analyse (CO_2 et N_2). Il est nécessaire de procéder à la correction et à la normalisation des données obtenues. Au moins deux matériaux de référence internationaux (voir tableau 4.3.) ou étalons de travail (préalablement étalonnés) devraient être placés au début et à la fin de la séquence analytique et avoir des valeurs certifiées aux extrémités de l'intervalle de mesure, à la fois pour l'analyse du carbone et pour l'analyse de l'azote. Les deux points fournis par les matériaux de référence (ou étalons de travail) permettent de construire une droite d'interpolation et de calculer l'équation correspondante qui sert ensuite à corriger l'ensemble des données obtenues.

7.2. Contrôle qualité des analyses

- La valeur moyenne obtenue pour les étalons de travail ou internationaux utilisés par le laboratoire doit être comprise dans l'intervalle de validité établi par celui-ci lors de la phase d'étalonnage ou indiqué dans le certificat.
- La différence entre les deux mesures répétées d'un même échantillon doit être inférieure à 0,3 ‰ pour l'analyse du carbone et 0,5 ‰ pour celle de l'azote.

7.3. Estimation de la répétabilité et de la reproductibilité de la méthode

L'étude interlaboratoires a été conduite entre juin et septembre 2024, avec la participation de neuf laboratoires internationaux différents, et a permis d'estimer la

répétabilité et la reproductibilité de la méthode. Des études de répétabilité et de reproductibilité ont ainsi été menées sur six échantillons de chitosane en double aveugle (soit douze échantillons au total) : quatre provenant de champignons et deux d'exosquelettes de crustacés, ayant des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{15}\text{N}$ différentes. Chaque laboratoire a également reçu deux étalons internationaux ayant des valeurs certifiées (acide L-glutamique USGS 40, de valeurs certifiées $\delta^{13}\text{C} = -26,39 \text{ ‰}$ et $\delta^{15}\text{N} = -4,52 \text{ ‰}$, et collagène porcine USGS 89, de valeurs certifiées $\delta^{13}\text{C} = -18,13 \text{ ‰}$ et $\delta^{15}\text{N} = +6,25 \text{ ‰}$) afin de procéder à la correction des données avec une droite à deux points.

En se basant sur les résultats obtenus (voir tableaux 1 et 2 en annexe 1), il est possible d'estimer les paramètres de validation suivants :

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

Description de l'échant.	chitosane 1	chitosane 2	chitosane 3	chitosane 4	chitosane 5	chitosane 6
Nombre de rés. valides	9	9	9	9	9	9
Nombre de répétitions	2	2	2	2	2	2
Moyenne	-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

$\delta^{15}\text{N} / \text{‰}$ vs AIR

Description de l'échant.	chitosane 1	chitosane 2	chitosane 3	chitosane 4	chitosane 5	chitosane 6
Nombre de rés. valides	9	9	9	9	9	9
Nombre de répétitions	2	2	2	2	2	2

Moyenne	-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. Répétabilité et reproductibilité

Répétabilité

La différence absolue entre deux résultats distincts obtenus sur un échantillon identique par un opérateur utilisant le même matériel dans l'intervalle de temps le plus court possible n'excèdera pas la limite de répétabilité r dans plus de 5 % des cas.

Les valeurs acceptées de l'écart-type de répétabilité (RSDr) sont égales à 0,09 ‰ pour le paramètre $\delta^{13}\text{C}$ et 0,15 ‰ pour $\delta^{15}\text{N}$.

Reproductibilité

La différence absolue entre deux résultats distincts obtenus sur un échantillon identique par deux laboratoires différents n'excèdera pas la reproductibilité R dans plus de 5 % des cas.

Les valeurs acceptées de l'écart-type de reproductibilité (RSDR) sont égales à 0,23 ‰ pour le paramètre $\delta^{13}\text{C}$ et 0,23 ‰ pour $\delta^{15}\text{N}$.

8. DIFFÉRENCIATION ENTRE LE CHITOSANE ISSU DE CHAMPIGNONS ET CELUI ISSU D'EXOSQUELETTES DE CRUSTACÉS

8.1. Valeurs limites à 95 % du $\delta^{13}\text{C}$ et du $\delta^{15}\text{N}$ pour un chitosane d'origine fongique authentique

Selon la littérature (Perini *et al.*, 2020 et Claverie *et al.*, 2023), le chitosane d'origine fongique authentique présente des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ supérieures à -14,2 ‰ ou inférieures à -24,9 ‰ (données disponibles dans le journal en accès libre cité). Le chitosane ayant une valeur de $\delta^{13}\text{C}$ comprise entre -24,9 ‰ et -25,1 ‰ devrait également faire l'objet d'une analyse du rapport $\delta^{15}\text{N}$ pour confirmer son origine fongique. Dans ce cas spécifique, la valeur du $\delta^{15}\text{N}$ doit être supérieure à +2,7 ‰.

8.2. Guide d'interprétation des données isotopiques

Les échantillons ayant des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{15}\text{N}$ supérieures ou inférieures aux valeurs limites à 95 % pour le chitosane d'origine fongique, telles que définies dans le point 8.1, auxquelles on ajoute (pour la limite supérieure) ou soustrait (pour la limite inférieure) l'incertitude calculée comme $2 \times S_R$ (voir point 7.4), doivent être considérés comme d'origine non fongique.

9. BIBLIOGRAPHIE

1. *Codex œnologique international et Code international des pratiques œnologiques*. Disponibles sur : <http://www.oiv.int/>. OIV COEI-1-CHITOS, Monographie sur le chitosane, 2009.
2. Perini, M., Nardin, T., Venturelli, M., Pianezze, S., et 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., et 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>

ANNEXE VIII.1

Le tableau 1 donne les résultats de $\delta^{13}\text{C}$ fournis par les différents laboratoires, avec une mention du Z-score.

Lab.	Éch. 7	Éch. 12	Z-score	Éch.6	Éch. 11	Z-score	Éch. 1	Éch. 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
Moy.		-20,81			-25,36			-13,03	

Lab	Éch. 5	Éch. 8	Z-score	Éch. 3	Éch. 4	Z-score	Éch. 2	Éch. 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
Moy.		-25,73			-21,32			-14,04	

Le tableau 2 donne les résultats de $\delta^{15}\text{N}$ fournis par les différents laboratoires, avec une mention du Z-score.

Lab	Éch. 7	Éch. 12	Z-score	Éch. 6	Éch. 11	Z-score	Éch. 1	Éch. 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
Moy.		-5,39			5,05			-5,41	

Lab	Éch. 5	Éch. 8	Z-score	Éch. 3	Éch. 4	Z-score	Éch. 2	Éch. 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
Moy.		2,92			-4,55			-7,15	