

## Reflexiones sobre el análisis enológico

### La acidez volátil. 2. El método García Tena y su validación analítica

Josep Guasch Torres

*Grupo de Química Analítica Enológica y de los Alimentos (<http://www.quimica.urv.es/w3qaea>)*

*Unidad de Enología del Centro de Referencia de Tecnología de Alimentos*

*Departamento de Química Analítica y Química Orgánica*

*Facultad de Enología de Tarragona. Universidad Rovira i Virgili*

*E-mail: josep.guasch@urv.net*

En el artículo anterior (1) se concluía que en el momento de tener que seleccionar un método de análisis para el control de la acidez volátil las alternativas más interesantes son: a) la determinación de la acidez volátil por un método de destilación y b) la determinación del ácido acético por métodos enzimáticos.

En el primer método se determina la acidez volátil, que por definición “*está constituida por los ácidos grasos pertenecientes a la serie acética que se encuentran en los vinos, bien en estado libre, bien en estado asociado*” (2-4), por lo que en la acidez volátil también están incluidos otros ácidos volátiles diferentes del ácido acético. Por el contrario, los métodos enzimáticos permiten determinar el ácido acético de forma muy específica.

Ambas metodologías son utilizadas actualmente, aunque con predominio de los métodos de destilación frente a los enzimáticos. En un ejercicio interlaboratorio (*proficiency testing*), realizado en el otoño del 2006 y patrocinado por la *American Society of Enology and Viticultura (ASEV)* para la evaluación de la calidad de los laboratorios enológicos, se puede observar (5) que, de los 45 laboratorios participantes, 27 (60%) han utilizado el método de destilación por arrastre de vapor con el equipo *Cash Still*, mientras que los métodos enzimáticos han sido utilizados por 9 laboratorios (20%). El restante 20% corresponde conjuntamente a la cromatografía de gases y a los métodos espectrofotométricos (FTIR y analizadores automáticos). En el año 2002, en un ejercicio similar, el 81% utilizaron la destilación con el equipo *Cash Still* frente a un 10% los métodos enzimáticos (6). Se puede deducir que los métodos enzimáticos tienen cada vez más peso, aunque aún se imponen los métodos de destilación. Una razón de este predominio está en el carácter oficial que tienen los métodos de destilación.

Dubernet (7) ha coordinado un estudio para investigar las diferencias que pueden existir en los resultados obtenidos al utilizar estas dos metodologías. En este estudio colaborativo han participado 7 laboratorios acreditados en análisis enológico y se han analizado 19 vinos. En estos vinos se ha determinado la acidez volátil por el método oficial de la OIV/UE(2-4), con una de destilación por arrastre de vapor y posterior valoración del destilado con una solución patrón de hidróxido sódico, y también se ha determinado el ácido acético con métodos enzimáticos. En este caso al no existir un método oficial se han utilizado los dos métodos más utilizados en el sector: el que se basa en el principio de la acetatoquinasa (8) y el que se fundamenta en la acetil-CoA-sintetasa (9). De este estudio se concluye que la diferencia promedio entre ambos parámetros (acidez volátil-ácido acético) es de 0,003 g/L ( $s=0,015$ ), que no es estadísticamente significativa, y se confirma que el ácido acético constituye la casi totalidad de la acidez volátil. Por ello, ambos procedimientos son una buena opción analítica

Los métodos enzimáticos son especialmente interesantes para el análisis de grandes series de muestras siempre que se disponga de analizadores automáticos. Los métodos oficiales son especialmente interesantes si se dispone de destiladores automáticos que permiten efectuar la destilación con arrastre de vapor en unos pocos minutos (5-10 min/muestra).

Los métodos oficiales nos garantizan la exactitud de los resultados, pero la instrumentación requerida no está disponible en muchos laboratorios enológicos. Además cabe preguntarse si con un método de destilación directa podemos obtener una exactitud suficiente para un correcto control de la acidez volátil durante la elaboración del vino.

En nuestras bodegas la elección ha sido efectuada a favor del método García Tena, pero deberíamos plantearnos una serie de preguntas fundamentales: *¿Qué error cometemos? ¿Cómo afectan las interferencias del ácido láctico y del dióxido de azufre?*

Las respuestas se pueden obtener a partir la validación interna del método García Tena que deberemos efectuar en nuestro laboratorio enológico. Este ha sido el objetivo del estudio que se presenta a continuación

## **1. El método García Tena**

El método García Tena es muy utilizado en nuestras bodegas ya que permite, de una forma muy rápida y simple, evaluar la acidez volátil de un vino, aunque se desconocen sus propiedades analíticas (exactitud y precisión) ya que, por lo que conozco, no ha sido validado.

### **1.1. Historia.**

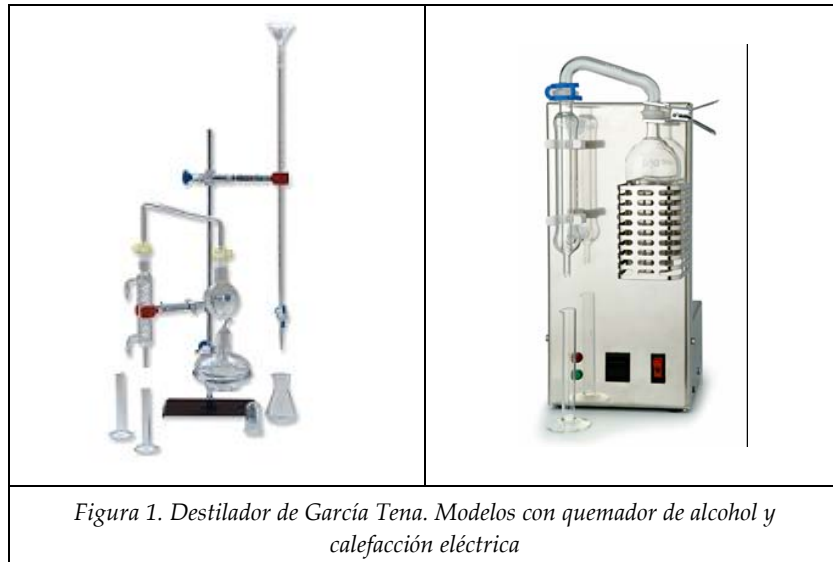
D. Valentín García Tena (1870-1956) fue responsable del laboratorio de la Estación de Viticultura y Enología de Requena, ejerciendo también como profesor de química de la Escuela de Artes e Industria de esta ciudad. Centró su investigación en los métodos de análisis del vino y desarrolló el método, que hoy se conoce con su nombre, para el análisis de la acidez volátil (10)

El método García Tena aparece por primera vez, según mi conocimiento, en la *“Metodología de análisis de vinos y alcoholes”* de SEPSA (11) del año 1969 con el nombre de *“Método Comercial”*. Posteriormente en la edición de 1976 (12) ya aparece con el nombre de *“Método Comercial de García-Tena”*. Este método no aparece en el libro *“Ejercicios de análisis de vinos”* de I. Campllonch (13), que en 1952 fue el predecesor de los dos anteriores, así como tampoco en los métodos oficiales (14) del Ministerio de Agricultura (1956) ni en el clásico libro *“Tratado práctico de viticultura y enología españolas”* de J. Marcilla (15) de 1974.

Del estudio de esta bibliografía se deduce que el método de análisis que se utilizaba en la época de García Tena era el método de destilación con arrastre de vapor, utilizando el equipo de Cazenave-Ferré y una columna rectificadora (14). Y como métodos alternativos (11-15) se utilizaban el método de Mathieu y el método conocido con el nombre de *“Acidez Volátil Real”* (método E.V.E.), que no era más que la realización de tres destilaciones según Mathieu y en el conjunto del destilado obtenido se determinaba la acidez volátil aparente y se corregía el SO<sub>2</sub> determinándolo por valoración con iodo. Así, García Tena aportó un método alternativo, de muy fácil ejecución en las bodegas, que ha alcanzado un notable éxito y que aún en la actualidad se utiliza en muchos laboratorios.

### **1.2. Fundamento.**

En estos textos antes citados (11,12) se detalla el procedimiento del método, pero no se da el fundamento del mismo. El procedimiento, de forma abreviada, es el siguiente: Se toman 11 mL de vino y se destilan directamente en un equipo como el de la figura 1. Se recoge el destilado inicial en una probeta P-5, construida *“ad hoc”* de un solo enrase, y tras alcanzar el enrase, se recoge el destilado siguiente en otra probeta P-3, también de un solo enrase. A continuación se valora la acidez del destilado de la probeta P-3 con una solución patrón de NaOH utilizando la fenolftaleína como indicador.



Para el cálculo de la acidez volátil el método dice textualmente: “El número de ml. (del “licor acidimétrico”) correspondientes a la probeta P-3 se multiplica por 3 y el producto se multiplicará por 0,122. El resultado indicará la acidez volátil real (en g/L de ácido acético)”. De aquí surge la típica expresión:

$$A_{VOL} \text{ (en g HAc/L)} = 3 \cdot 0,122 \cdot n = 0,366 \cdot n$$

que se encuentra en la bibliografía posterior (16-17).

En este método el “licor acidimétrico” es la típica solución de NaOH 0,0204M (1 mL equivale a 1 mg de ácido sulfúrico) y el factor 0,122 tiene que derivarse del factor de equivalencia entre el ácido sulfúrico y el ácido acético (1,22) y el volumen de muestra valorado (11 mL), aunque no coincide exactamente con el factor (0,111) que se obtiene por cálculo estequiométrico. Además, esta fórmula parece indicar con el factor de 3 que en el destilado de la probeta P-3 existe “aproximadamente” 1/3 de la acidez volátil del vino.

Hay que destacar diferentes aspectos del citado método:

- 1) El volumen exacto de las probetas P-5 y P-3, que es respectivamente 5,1 y 3,2 mL, aparece solo en la bibliografía más reciente (16-17), aunque cabe destacar que ello no afecta al resultado.
- 2) En ninguno de los procedimientos de este método que aparecen en los textos antes citados se indica de forma explícita la razón del factor 3. Se puede suponer que parece indicar que en el destilado de la probeta P-3 se encuentra la tercera parte (1/3) o el 33% de la acidez volátil.
- 3) Se desconoce, o al menos yo lo desconozco, la razón explícita del factor 0,122 (o del 0,366). Estos factores no se pueden derivar por cálculo analítico.
- 4) Se desconoce la exactitud de este método y cómo pueden influir el ácido láctico y el SO<sub>2</sub>, cuya interferencia en los métodos de destilación directa es conocida.

Por todo ello es necesario efectuar un estudio analítico del método de García Tena.

### **1.3. Estudio analítico**

Se ha procedido al estudio de la recuperación del método García Tena para verificar su validez. Para ello se ha trabajado, en primer lugar, con una solución hidroalcohólica (12% vol, con 5 g/L de ácido tartárico y pH 3,5) que simulaba un vino sintético. Se prepararon 8 muestras de este vino sintético al que se le añadieron cantidades conocidas de una solución patrón de ácido acético para tener unas concentraciones entre 0,1-1 g/L de ácido acético, que son las usuales en el vino. Estas muestras fueron analizadas por triplicado siguiendo el procedimiento de García Tena en un destilador con calefacción eléctrica. Se tomaron 11 ml de muestra y se destilaron, obteniéndose los 5,1 y 3,2 mL de destilado. Estos últimos se valoraron con una solución patrón de NaOH 0,0202M usando fenolftaleína como indicador.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1. En las columnas centrales se ha calculado la recuperación del método, es decir, el porcentaje del ácido acético inicial que se encuentra en la probeta P-3. Al mismo tiempo se ha calculado la acidez volátil según la fórmula de García Tena, aunque para ello se ha calculado previamente el volumen de NaOH a la concentración prevista en la citada fórmula.

Soluciones patrón		Ácido acético <sup>(1)</sup>			Acidez volátil, según García Tena <sup>(2)</sup>			
Muestras	A <sub>vol</sub> (g/L)	V' (mL)	HAc (g/L)	HAc (%)	V'' (mL)	A <sub>vol</sub> (g/L)	E (g/L)	E (%)
1	0,000	0,05	-	-	0,053	-	-	-
2	0,103	0,31	0,028	27,2	0,304	0,092	-0,011	10,4
3	0,199	0,59	0,059	29,5	0,581	0,193	-0,006	-2,9
4	0,302	0,89	0,093	30,7	0,885	0,304	0,003	1,0
5	0,404	1,15	0,120	29,8	1,135	0,396	-0,008	-1,9
6	0,465	1,22	0,129	27,7	1,211	0,424	-0,041	-8,7
7	0,697	1,83	0,196	28,1	1,815	0,645	-0,052	-7,4
8	0,929	2,71	0,292	31,5	2,680	0,962	0,032	3,5
		<i>Valor medio</i>		30,4	<i>Valor medio</i>		-0,0001	-3,9

Tabla 1. Estudio de la recuperación del método de García Tena con soluciones patrón de ácido acético

(1) Resultados expresados en ácido acético; V' = ml NaOH 0,0202M (n=3)

(2) Resultados expresados en acidez volátil; V'' = ml NaOH 0,0204M (volumen equivalente calculado); E=Error

Se puede observar que, tras la corrección de la muestra en blanco, la recuperación promedio del ácido acético en la probeta P-3 es de únicamente del 30% del contenido en la muestra sintética, en lugar del 33% (1/3) que se supone en el método. Sin embargo hay que destacar que al utilizar la fórmula propuesta por García Tena se obtienen unas diferencias mínimas, inferiores a 0,05 g/L, entre el valor de la acidez volátil experimental y la teórica, con un error medio del 3,9%. Así, parece que la fórmula propuesta en el método de García Tena es una muy buena aproximación de la acidez volátil. También se ha estudiado la precisión del método, mediante el análisis por sextuplicado de muestras sintéticas, encontrándose desviaciones estándar entre 0,010-0,015 g/L.

Posteriormente, se han comprobado las interferencias que pueden ejercer el ácido láctico y el SO<sub>2</sub>. También se ha trabajado con muestras de vino sintético al que se han adicionado cantidades conocidas de soluciones patrón de bisulfito sódico y de ácido láctico. Los resultados obtenidos se hallan resumidos en las Tablas 2 y 3.

Para el estudio de la influencia del SO<sub>2</sub> (Tabla 2) se ha trabajado con un vino sintético como el antes descrito y se han preparado cinco soluciones, más el correspondiente blanco, con concentraciones de 30-175 mg/L de SO<sub>2</sub>, que corresponden al intervalo de valores previsibles en un vino. Tras proceder a su destilación según el método de García Tena se han valorado con NaOH y se puede observar que la concentración de SO<sub>2</sub> en el destilado de la probeta P-3 es inferior a 2,5 mg/L, que representa, tras calcular su equivalencia como acidez volátil según García Tena, una interferencia inferior a 0,04 g/L en ácido acético. En vinos con una acidez volátil superior a un 0,5 g/L esta interferencia puede producir un error inferior al 10% por lo que podemos considerarlo aceptable.

Sol. Patrón	Interferencia del SO <sub>2</sub>		
	SO <sub>2</sub> (mg/L)	SO <sub>2</sub> (mg/L) <sup>(1)</sup>	A <sub>VOL</sub> (g/L) <sup>(2)</sup>
34	0,1	0,021	
70	2,4	0,035	
105	1,9	0,032	
140	1,9	0,032	
174	2,1	0,034	

Tabla 2. Interferencia del SO<sub>2</sub>. (1) SO<sub>2</sub> presente en los 3,2 mL de destilado; (2) su equivalencia como acidez volátil, calculada según la fórmula de García Tena

Análogamente para el estudio de la interferencia del ácido láctico se ha trabajado con vino sintético y se han preparado cuatro soluciones, más el correspondiente blanco, con concentraciones de 1-5 g/L de ácido láctico. Tras proceder a su destilación según el método de García Tena y la valoración con NaOH, se puede observar que la concentración de ácido láctico en el destilado de la probeta P-3 es inferior a 0,02 g/L, lo que, calculado como acidez volátil según García Tena, equivale a una interferencia inferior a 0,05 g/L en ácido acético. Como antes, en vinos con una acidez volátil superior a un 0,5 g/L esta interferencia puede producir un error inferior al 10%, por lo que podemos considerarlo aceptable.

Sol. Patrón	Interferencia del ácido láctico		
	HL (g/L)	HL (g/L) <sup>(1)</sup>	A <sub>VOL</sub> (g/L) <sup>(2)</sup>
1,26	0,006	0,013	
2,52	0,008	0,018	
3,78	0,013	0,028	
4,99	0,020	0,045	

Tabla 3. Interferencia del ácido láctico. (1) Ácido láctico presente en los 3,2 mL de destilado; (2) su equivalencia como acidez volátil, calculada según García Tena

Del presente estudio se puede concluir que el método de García Tena nos proporciona una muy buena aproximación del contenido en ácido acético de muestras sintéticas y que las posibles interferencias del ácido láctico y del dióxido de azufre serán inferiores al 10%, lo que puede ser aceptable en un método que se caracteriza por su sencillez y rapidez. De todas formas se debe comprobar si estas buenas perspectivas se ratifican al trabajar con vinos reales. Por ello se ha procedido a la validación del método de García Tena.

## 2. Validación del método de García Tena

Para la validación interna existen procedimientos muy rigurosos que permiten establecer la fiabilidad e incertidumbre de los métodos de análisis (18), pero puede ser suficiente una simple validación interna a partir de muestras de vinos a las cuales se les adiciona cantidades conocidas del analito (19). En este caso serían vinos adicionados o fortificados con ácido acético que se analizan con el método en estudio. De disponer de series de vinos cuya acidez volátil fuera exactamente conocida podríamos utilizarlos como patrones, pero muestras de vinos adicionados son una buena y aceptable solución ya que conocemos exactamente la cantidad adicionada y podremos determinar su recuperación, a partir de la diferencia de volumen de NaOH gastado en la muestra adicionada y en la muestra del vino sin adicionar.

Para esta validación se han seleccionado 5 vinos en rama con una acidez volátil baja, obtenidos en la bodega experimental de la Facultad de Enología de la Universidad Rovira i Virgili, y se les han

adicionado cantidades variables de ácido acético (Tabla 4) para cubrir un amplio intervalo de acidez volátil, aproximadamente entre 0,2-1,0 g/L.

Cada uno de estos vinos, tras la eliminación de CO<sub>2</sub>, se ha analizado por triplicado siguiendo el procedimiento de García Tena y el destilado de la probeta P-3 se ha valorado con NaOH 0,0199M. En la Tabla 4 se puede observar que el ácido acético recuperado en la probeta P-3 oscila entre 27-28%, valor alejado del 33% que se supone en el método.

Soluciones patrón		Ácido acético		
Muestra	HAc (g/L) adicionado	V (mL) <sup>(1)</sup>	HAc (g/L) recuperado <sup>(2)</sup>	HAc (%) recuperado <sup>(2)</sup>
Viura	0,000	0,49	-	-
	0,351	1,42	0,101	28,68
	0,533	1,88	0,151	28,28
	0,761	2,51	0,219	28,79
Malvasía	0,000	1,03	-	-
	0,193	1,56	0,057	29,64
	0,341	1,98	0,103	30,14
	0,568	2,52	0,162	28,53
Moscatel	0,000	0,98	-	-
	0,171	1,36	0,041	24,12
	0,398	1,98	0,109	27,35
	0,569	2,47	0,161	28,37
Pinot Noir	0,000	0,92	-	-
	0,228	1,51	0,065	28,47
	0,399	1,95	0,113	28,24
	0,627	2,56	0,179	28,53
Tempranillo	0,000	0,41	-	-
	0,294	1,17	0,082	28,04
	0,470	1,67	0,137	29,16
	0,706	2,28	0,203	28,79
			<i>Valor medio</i>	28,3

*Taula 4. Estudio de la recuperación del método de García Tena con vinos fortificados con ácido acético  
(1) V= ml NaOH 0,0199M (n=3); (2) HAc en los 3,2 mL de destilado*

Al utilizar la fórmula de García Tena para calcular la acidez volátil de estas muestras patrones se puede observar (Tabla 5) que los errores en el cálculo del ácido acético adicionado son inferiores a 0,05g/L, lo que representa una muy buena exactitud. A excepción de una de las muestras, todas las demás han dado lugar a resultados con un error inferior al 10%.

Soluciones patrón		Acidez volátil, según García Tena			
Muestra	HAc (g/L) adicionado	V (mL) <sup>(1)</sup>	A <sub>vol.</sub> (g/L) adicionada <sup>(2)</sup>	Error (g/L)	Error (%)
Viura	0,000	0,48	-	-	-
	0,351	1,39	0,331	-0,020	-5,7
	0,533	1,83	0,495	-0,037	-7,0
	0,761	2,45	0,720	-0,040	-5,3
Malvasía	0,000	1,00	-	-	-
	0,193	1,52	0,188	-0,005	-2,5
	0,341	1,93	0,338	-0,003	-0,8
	0,568	2,46	0,533	-0,035	-6,2
Moscatel	0,000	0,96	-	-	-
	0,171	1,33	0,136	-0,035	-20,7
	0,398	1,93	0,358	-0,040	-10,0
	0,569	2,41	0,531	-0,038	-6,7
Pinot Noir	0,000	0,89	-	-	-
	0,228	1,48	0,214	-0,014	-6,4
	0,399	1,91	0,371	-0,028	-7,1
	0,627	2,50	0,588	-0,039	-6,2
Tempranillo	0,000	0,40	-	-	-
	0,294	1,14	0,271	-0,023	-7,8
	0,470	1,63	0,451	-0,019	-4,1
	0,706	2,22	0,669	-0,037	-5,3
<i>Valor medio</i>				-0,028	-6,8

Tabla 5. Estudio de la recuperación con vinos fortificados con ácido acético. Cálculos según García Tena

(1) V= ml NaOH 0,0204M (volumen equivalente calculado); (2) Acidez volátil adicionada en los 3,2 mL de destilado.

Desconozco el criterio seguido por García Tena al establecer este método y de forma particular el factor de 0,366 que hay en su fórmula, pero los resultados que se obtienen al aplicarla son una muy buena aproximación de la acidez volátil de este vino. Quizás empíricamente incluyó en el factor 0,366 la influencia del SO<sub>2</sub> y del ácido láctico. Pero la realidad es que el método permite obtener una buena aproximación de la acidez volátil.

Tras la validación interna y a la vista de las buenas propiedades analíticas que ofrece el método de García Tena se ha procedido a su validación externa. Para ello se ha utilizado un material de referencia preparado por la *Chambre d'Agriculture de la Gironde* con una acidez volátil certificada de 0,471 ± 0,011 g/L en ácido acético (20). Este material de referencia se ha analizado por sextuplicado siguiendo el método de García Tena y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6. Se puede observar que el resultado obtenido presenta de nuevo un error medio de -0,033 g/L, que equivale un 6,9%. Aunque la validación externa debería ratificarse utilizando otros materiales de referencia, cabe destacar que estos valores son concordantes con los observados en la validación interna (Tabla 5) lo que nos puede avalar la fiabilidad del método. Además se puede destacar la buena precisión del método.

Acidez volátil, según García Tena				
Material de Referencia: 0,479 ± 0,011 g/L (HAc)				
V (mL)	V' (mL)	AVOL (g/L)	Error (g/L)	Error (%)
1,25	1,219	0,446	-0,032	6,8
1,24	1,210	0,443	-0,036	7,5
1,25	1,219	0,446	-0,032	6,8
1,26	1,229	0,450	-0,029	6,0
1,24	1,210	0,443	-0,036	7,5
1,25	1,219	0,446	-0,032	6,8
Valor medio		0,446	-0,033	6,9

Tabla 6. Validación externa del método de García Tena. Material de referencia: TITRIVIN BTB (Lote 04031207B). Chambre d'Agriculture de la Gironde (Francia)

### 3. Conclusiones

Los resultados aquí presentados deberían ratificarse en una validación interna utilizando más vinos de diferentes características. Además sería necesario efectuar una definitiva validación externa utilizando más materiales de referencia, preferentemente en un ejercicio colaborativo en el que participaran diferentes laboratorios.

De todas formas del estudio se deduce que el método García Tena, tan utilizado en nuestras bodegas, se presenta como una muy buena opción para la determinación de la acidez volátil en el control de calidad de las bodegas. Los resultados obtenidos son precisos y presentan un error inferior a 0,05 g/L en ácido acético. El método es muy simple, requiere una instrumentación accesible para cualquier laboratorio y es muy rápido, por lo que es adecuado para el control de elaboración del vino.

También es interesante destacar y quizás sea lo mas importante, que este estudio es un ejemplo de un procedimiento de validación interna, relativamente simple, que pueden seguir los laboratorios de las bodegas para evaluar la fiabilidad de sus métodos y minimizar sus dudas.

*Agradecimientos: En el estudio ha participado Muriel Londiche (Programa Erasmus) durante el verano de 2006.*

### Bibliografía

- (1) J. Guasch. *La acidez volátil.1.Métodos de análisis*. Enólogos, 45, 52-56 (2007)
- (2) OIV. *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts*. Organisation Internationale de la Vigne et du Vin, París, 2005
- (3) Unión Europea. *Reglamento (CEE) No.2676/90 de la Comisión, de 17 de septiembre de 1990, por el que se determinan los métodos de análisis comunitarios aplicables en el sector del vino* .Diario Oficial No. L272 de 03/10/1990, p.1–192.
- (4) MAPA. *Métodos oficiales de análisis en la Unión Europea*. Diario oficial de las Comunidades Europeas. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 1998
- (5) ASEV-CTS Wine Interlaboratory Testing Program. *Wine Industry Interlaboratory Program*. (<http://www.collaborativetesting.com/wine>)
- (6) C. Butzke. *Improving winery lab performance*. Practical Winery and Vineyard Magazine, Jan-Feb, 2002 (<http://www.practicalwinery.com>)
- (7) M. Dubernet. *Étude collaborative de comparaison de l'acidité volatile et de l'acide acétique dans les vins*. Revue Française d'Œnologie. Article technique, No. 221 (2006)

- (8) J. Blouin. *Techniques d'analyses des moûts et des vins*. Dujardin-Salleron, 1992
- (9) J. L. Jacobson. *Introduction to wine laboratory practices and procedures*. Springer, 2006
- (10) L. García Grau. *Un hombre excepcional: Valentín García Tena*. El Trullo, Diciembre, 1990 ([http://www.fiestavendimiarequena.com/otras\\_fiestas/44\\_fiesta\\_de\\_la\\_vendimia.htm](http://www.fiestavendimiarequena.com/otras_fiestas/44_fiesta_de_la_vendimia.htm))
- (11) SEPSA. *Metodología de análisis de vinos y alcoholes*. Sociedad Expendedora del Panadés, S.A., 1969
- (12) J. García Barceló. *Metodología de análisis de vinos y derivados*. SEPSA, 1976
- (13) I. Campllonch. *Ejercicios de análisis de vinos, mostos, mistelas, tártaros, vinagres y alcoholes* (6ª edición). SEPSA, 1952.
- (14) Ministerio de Agricultura. *Métodos oficiales para laboratorios dependientes del Ministerio de Agricultura*. Madrid, 1956
- (15) J. Marcilla, *Tratado práctico de viticultura y enología españolas. Tomo II: Enología*. SAETA, 1974
- (16) J. García Barceló. *Técnicas analíticas para vinos*. GAB, 1990
- (17) J. García Cazorla, M. Xirau Vayreda, R. Azorín Romero. *Técnicas usuales de análisis en enología*. Panreac Química, S.A., 2005
- (18) OIV. Resolution OENO 10/2005. *Guía practica para la validación, el control de calidad y la estimación de la incertidumbre de un método de análisis alternativo* (<http://www.oiv.int>)
- (19) P. Iland, N. Bruer. G. Edwards, S. Weeks, E. Wilkes. *Chemical analysis of grapes and wine: techniques and concepts*. Patrick Iland Wine Promotions, Campbelltown (2004)
- (20) TITRIVIN (<http://www.gironde.chambagri.fr/titrivin/Reference/Reference.htm>)