

## RESOLUCIÓN OIV-OENO 691-2025

### DETERMINACIÓN DE LAS RELACIONES ISOTÓPICAS $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ DEL ÁCIDO L-(+)-TARTÁRICO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE RELACIONES ISOTÓPICAS

LA ASAMBLEA GENERAL,

VISTO el artículo 2, párrafo 2 iv del Acuerdo del 3 de abril de 2001, por el que se crea la Organización Internacional de la Viña y el Vino,

CONSIDERANDO los trabajos del Grupo de expertos “Especificación de los Productos Enológicos”,

DECIDE, a propuesta de la Comisión II “Enología”, modificar la monografía COEI-1-LTARAC del capítulo I del Codex Enológico Internacional añadiendo la siguiente frase en cursiva al apartado 6, “Características distintivas”: *6.5 Determinación del origen: El método del anexo I puede utilizarse para determinar el origen del ácido tartárico (de uva o sintético)*,

DECIDE, a propuesta de la Comisión II “Enología”, incorporar el siguiente método como anexo I a la monografía COEI-1-LTARAC del capítulo I del Codex Enológico Internacional:

## ANEXO I

### DETERMINACIÓN DE LAS RELACIONES ISOTÓPICAS $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ DEL ÁCIDO L-(+)-TARTÁRICO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE RELACIONES ISOTÓPICAS

## INTRODUCCIÓN

El ácido L-(+)-tartárico es un compuesto cristalino natural que está presente en muchas frutas, entre ellas la uva. En el mosto de uva, su contenido varía entre 0,2mg/L y 6mg/L.

Según la literatura científica, las relaciones isotópicas  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  del ácido tartárico permiten diferenciar el ácido tartárico de uva del sintético.

Por lo tanto, este método puede utilizarse para determinar el origen del ácido tartárico (de uva o sintético).

*PRECAUCIÓN: Algunos de los reactivos que se utilizan en este procedimiento son peligrosos, por lo que deben manipularse con especial cuidado. Se recomienda al operario seguir las instrucciones de la etiqueta del producto y consultar la información relativa a la peligrosidad de los reactivos y su eliminación en las fichas de datos de seguridad.*

## 1. OBJETO Y ÁMBITO DE APLICACIÓN

El objetivo de este método es determinar las relaciones isotópicas  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  del ácido L(+)-tartárico con una pureza del 95% o superior mediante espectrometría de masas de relaciones isotópicas (IRMS).

## 2. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

A los efectos del presente documento, se aplican las siguientes definiciones:

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ : abundancia relativa del carbono 13 respecto del carbono 12 en una muestra dada.

$\delta^{13}\text{C}$ : abundancia relativa del carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ ) respecto del carbono 12 ( $^{12}\text{C}$ ) expresada en  $\delta$  por mil (‰).

$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ : abundancia relativa del oxígeno 18 respecto del oxígeno 16 en una muestra dada.

$\delta^{18}\text{O}$ : abundancia relativa del oxígeno 18 respecto del oxígeno 16 expresada en  $\delta$  por mil (‰).

V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite): patrón de referencia internacional para el cálculo de la  $\delta^{13}\text{C}$ .

V-SMOW (Vienna-Standard Mean Ocean Water): patrón de referencia internacional para el cálculo de la  $\delta^{18}\text{O}$ .

## 3. FUNDAMENTO

Se analiza el ácido L-(+)-tartárico con una pureza del 95% o superior. Las relaciones isotópicas de los isótopos estables del C y el O se determinan mediante un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas (IRMS) acoplado a un analizador

elemental (EA) y un pirolizador (P). Se empieza midiendo la intensidad de las corrientes iónicas:

- $m/z = 44$  ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ) y  $45$  ( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ), debidas al dióxido de carbono obtenido por combustión de la muestra en el analizador elemental,
- $m/z = 28$  ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ) y  $30$  ( $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ ), debidas al monóxido de carbono obtenido por pirólisis de la muestra en el pirolizador.

## 4. REACTIVOS Y MATERIALES

Los reactivos y el material fungible dependen del equipo que utilice el laboratorio. Para la combustión de la muestra suelen utilizarse analizadores elementales, mientras que para la pirólisis suelen emplearse pirolizadores. Algunos de ellos están equipados con sistemas automáticos de introducción de muestras en cápsulas metálicas selladas. El laboratorio puede emplear cualquier material de referencia certificado por organismos internacionales, además de los que se indican en la tabla del apartado 4.3.

### 4.1. Material fungible

4.1.1. Helio de calidad analítica (n.º CAS: 07440-59-7).

4.1.2. Oxígeno de calidad analítica (n.º CAS: 07782-44-7).

4.1.3. Reactivos de oxidación, reducción y pirólisis para el horno y el sistema de combustión, p. ej. óxido de cobre (II) para análisis elemental (n.º CAS: 1317-38-0) o carbono vítreo para pirólisis (n.º CAS: 16291-96-6).

4.1.4. Columna de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y carbono vítreo para pirólisis.

4.1.5. Desecante para eliminar el agua producida en la combustión, por ej. anhidrona (perclorato de magnesio) para análisis elemental (n.º CAS: 10034-81-8). No es necesario si el equipo está dotado de un sistema de eliminación de agua mediante trampa criogénica o capilar de permeabilidad selectiva.

4.1.6. Cápsulas desechables de estaño y plata.

### 4.2. Patrones de trabajo

4.2.1. Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (n.º CAS: 00124-38-9) con una pureza del 99,998% o

superior y monóxido de carbono (CO) (n.º CAS: 630-08-0) con una pureza del 99,970% o superior, utilizados como patrones de medida.

4.2.2. Patrones de trabajo y de control del ácido L-(+)-tartárico con valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  calibrados frente a materiales de referencia internacionales.

### 4.3. Materiales de referencia más habituales

Denominación	Material	$\delta^{13}\text{C}$ V-PDB‰	$\delta^{18}\text{O}$ V-SMOW‰
CBS (Caribou Hoof Standard)	Casco de reno		+2,39±0,13
IAEA-600	Cafeína	-27,771±0,043	
IAEA-601	Ácido benzoico	-28,81±0,04	+23,14±0,19
IAEA-602	Ácido benzoico	-28,85±0,04	+71,28±0,36
IAEA-CH-7	Polietileno	-32,151±0,05	
KHS (Kudu Horn Standard)	Cuerno de kudú		+21,21±0,17
NBS22	Aceite mineral	-30,031±0,04	
USGS40	Ácido glutámico	-26,39±0,04	
USGS24	Grafito	-16,05±0,07	
USGS42	Polvo de cabello humano (Tíbet)	-21,09±0,10	+8,56±0,10
USGS43	Polvo de cabello humano (India)	-21,28±0,10	+14,11±0,10

USGS54	Polvo de madera de <i>Pinus contorta</i> de Canadá	-24,43±0,02	+17,79±0,15
USGS55	Polvo de madera de siricote de México	-27,13±0,02	+19,12±0,07
USGS56	Polvo de madera de <i>Berchemia zeyheri</i> de Sudáfrica	-24,34±0,01	+27,23±0,03
USGS90	Harina de mijo de la Toscana (Italia)	-13,75±0,06	+35,90±0,29

## 5. EQUIPO

Equipo habitual de laboratorio, en particular:

### 5.1. Espectrómetro de masas de relaciones isotópicas (IRMS)

El espectrómetro de masas de relaciones isotópicas permite determinar la abundancia relativa del isótopo pesado respecto del isótopo ligero en el CO<sub>2</sub> y el CO obtenidos por combustión o pirólisis de la muestra, con una precisión interna del 0,1‰, en el caso del carbono, y del 0,2‰, en el caso del oxígeno. Por *precisión interna* se entiende la diferencia entre dos mediciones de la misma muestra gaseosa.

Suelen emplearse espectrómetros de masas equipados con una serie de colectores que permiten medir simultáneamente las corrientes iónicas  $m/z = 44, 45$  y  $46$ , o  $28, 29$  y  $30$ .

Por ejemplo, la relación isotópica  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  viene dada por la relación de las intensidades de  $m/z = 45$  y  $m/z = 44$ , previa corrección del efecto de la especie isobárica  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ , cuya contribución puede calcularse a partir de la intensidad de la corriente  $m/z = 46$  y de la abundancia relativa de  $^{18}\text{O}$  y  $^{17}\text{O}$  (corrección de Craig).

El espectrómetro de masas de relaciones isotópicas debe estar equipado con uno de los sistemas siguientes:

- Un doble sistema de entrada, para medir alternativamente la muestra y un patrón de referencia, o
- Un sistema de flujo continuo, que transfiera cuantitativamente los gases producto de la combustión de las muestras y los patrones de trabajo al espectrómetro de masas.

## 5.2. Analizador elemental (EA) o pirolizador (P)

Equipo de combustión y pirólisis que permita transformar cuantitativamente la muestra en dióxido de carbono (combustión) y monóxido de carbono (pirólisis), así como separar los gases y eliminar el agua sin ningún fraccionamiento isotópico. El equipo puede ser un sistema de flujo continuo, integrado en el espectrómetro de masas, o un sistema de combustión independiente. En el segundo caso, los gases se recogen en recipientes especiales que, posteriormente, se acoplan al IRMS.

## 5.3. Microbalanza analítica

(intervalo de medida: 0-100 mg, como mínimo; sensibilidad: 0,01 mg, como mínimo) para medir la masa de la muestra objeto de análisis (v. apartado 6.2.1).

# 6. PROCEDIMIENTO

## 6.1. Preparación de las muestras de ensayo

La determinación se lleva a cabo con la muestra de ácido tartárico tal cual con una pureza del 95% o superior. Las muestras se muelen en un mortero para garantizar su homogeneidad.

## 6.2. Determinación de las relaciones isotópicas

Para efectuar las mediciones, seguir el procedimiento recomendado por el fabricante en el manual de instrucciones del equipo.

A continuación, se describe el procedimiento habitual para la combustión o pirólisis de las muestras en sistemas de combustión automatizados comerciales. Pueden utilizarse otros métodos que garanticen la transformación cuantitativa de las muestras en dióxido de carbono y monóxido de carbono sin pérdidas por evaporación.

### 6.2.1. Introducción de las muestras en las cápsulas y análisis

- Utilizar cápsulas, pinzas y una placa de preparación limpias.
- Utilizar cápsulas de estaño para la combustión y cápsulas de plata para la pirólisis.
- Con las pinzas, tomar una cápsula del tamaño adecuado.
- Introducir la cantidad necesaria de muestra en la cápsula.

Nota:

*Es preciso determinar la cantidad correcta de muestra que hay que pesar, de modo que la cantidad de CO (en el caso de la pirólisis) o CO<sub>2</sub> (en el caso de la combustión) producida por la muestra y la del patrón de trabajo (o del material de referencia) no difieran en más de un 50%. Para cumplir este requisito, debe realizarse una medición preliminar que proporcione la cantidad de muestra que debe pesarse (si se desconoce).*

- Pesar en una microbalanza analítica.
- Cerrar la cápsula con las pinzas.
- Preparar como mínimo dos cápsulas de cada muestra, en el caso de la determinación de la relación isotópica  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , o tres, en el caso de la determinación de la relación isotópica  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ .
- Colocar convenientemente las cápsulas en el tambor de muestras del analizador elemental o pirolizador (según disponibilidad). Asignar un número a cada cápsula.
- Colocar las cápsulas que contengan el patrón de trabajo al principio y al final de la serie de muestras.
- Intercalar periódicamente muestras de control entre las muestras de ensayo (p. ej., ácido tartárico comercial previamente calibrado, v. apartado 4.2) para elaborar un gráfico de control.

### 6.2.2. Control y ajuste del equipo para la determinación isotópica

- Para una combustión/pirólisis óptima de la muestra, ajustar la temperatura del horno del analizador elemental/pirolizador y los flujos de dióxido de carbono, helio y oxígeno según las instrucciones del fabricante,

- Comprobar que no existan fugas en el sistema de análisis elemental/pirólisis y espectrometría de masas (p. ej., con la corriente iónica  $m/z = 40$ , que corresponde al argón),
- Ajustar el espectrómetro de masas según las instrucciones del fabricante,
- Antes de realizar las mediciones de las muestras, comprobar el funcionamiento del sistema con muestras patrón de trabajo.

### 6.2.3. Realización de las mediciones

- Introducir las muestras sucesivamente en el muestreador automático del analizador elemental/pirolizador. Los gases producto de la combustión de cada muestra son conducidos sucesivamente al espectrómetro de masas, que mide las corrientes iónicas. Un ordenador conectado al equipo registra la intensidad de las corrientes iónicas y calcula los valores  $\delta$  de cada muestra.

## 7. CÁLCULOS

### 7.1. Corrección y expresión de los valores isotópicos

Según el protocolo de la IUPAC, los valores  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  se expresan en la escala delta ( $\delta$ ‰) y referidos a los patrones internacionales V-PDB (Viena-Pee Dee Belemnite) y V-SMOW (agua oceánica) según la ecuación 1:

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

donde *ref* es el patrón internacional de medida; *sample* es la muestra analizada;  $^iE/^jE$  es la relación isotópica entre los isótopos más pesados y los más ligeros. Los valores  $\delta$  se multiplican por 1000 y se expresan en tanto por mil (‰).

El equipo proporciona los valores referidos a los gases patrón empleados en el análisis ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ ). Es preciso corregir y normalizar los valores obtenidos. Al principio y al final de la serie analítica se deben situar como mínimo dos materiales de referencia internacionales (v. tabla 4.3), o patrones de trabajo (previamente calibrados), que



tengan valores certificados en los extremos del intervalo de medida, tanto en el caso del carbono (p ej., USGS 24 y 55) como en el caso del oxígeno (p. ej., IAEA 601 y 602). Los dos puntos correspondientes a los materiales de referencia (o patrones de trabajo) se utilizan para elaborar una recta de interpolación y calcular la ecuación correspondiente, que se emplea para corregir todos los valores obtenidos.

## 7.2. Control de calidad de las determinaciones

- El valor medio obtenido para los patrones de trabajo o internacionales empleados por el laboratorio debe estar dentro del intervalo de validez establecido por el laboratorio durante la calibración o indicado en el certificado.
- La diferencia entre dos mediciones repetidas de la misma muestra debe ser inferior al 0,3 ‰, en el caso del carbono, y al 0,5 ‰, en el caso del oxígeno.

## 7.3. Evaluación de la repetibilidad y la reproducibilidad del método

El estudio interlaboratorios, que se llevó a cabo entre junio y septiembre de 2022 y en el que participaron nueve laboratorios internacionales distintos, ha permitido evaluar la repetibilidad y la reproducibilidad del método. Los ensayos de repetibilidad y reproducibilidad se llevaron a cabo con cinco muestras doble ciego de ácido L-tartárico (10 muestras en total) con distintos valores de  $\delta^{13}C$  y  $\delta^{18}O$ . Además, para corregir los datos con una recta de dos puntos, los laboratorios recibieron dos patrones internacionales con valores certificados: CBS (casco de reno), con valores certificados de  $\delta^{18}O = +2,39\text{‰}$  y  $\delta^{13}C = -22,63\text{‰}$ , y USGS90 (harina de mijo), con valores certificados de  $\delta^{18}O = +35,90\text{‰}$  y  $\delta^{13}C = -13,75\text{‰}$ .

Los datos del estudio proceden de los siguientes laboratorios:

1. Fundación 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 - Alemania
5. Agroisolab GmbH - Jülich - Alemania
6. Eurofins Authenticity Competence Centre - Nantes - Francia

7. TLR International Laboratories - Ridderkerk - Países Bajos (solo para el carbono)
8. State Scientific Research Institute of the Brewing and Wine Industry - Moscú - Rusia
9. SGS Taiwan Ltd. - Nueva Taipéi - Taiwán

A partir de los resultados obtenidos (v. tablas 1 y 2 del anexo 1) se pueden calcular los siguientes parámetros de validación.

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

Muestra	tartárico 1	tartárico 2	tartárico 3	tartárico 4	tartárico 5
Número de resultados válidos	9	9	9	9	9
Número de repeticiones	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

### $\delta^{18}\text{O} / \text{‰ vs V-SMOW}$

Muestra	tartárico 1	tartárico 2	tartárico 3	tartárico 4	tartárico 5
Número de resultados válidos	8	8	8	8	8
Número de repeticiones	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. Repetibilidad y reproducibilidad

### *Repetibilidad*

La diferencia absoluta entre dos resultados independientes obtenidos a partir de la misma muestra por un mismo operador, con el mismo equipo y en el intervalo de tiempo más corto posible superará el límite de repetibilidad ( $r$ ) en, como máximo, el 5% de los casos.

Los valores aceptados de la desviación estándar relativa de la repetibilidad (RSD $r$ ) son 0,09‰, en el caso de  $\delta^{13}\text{C}$ , y 0,26‰, en el caso de  $\delta^{18}\text{O}$ .

### *Reproducibilidad*

La diferencia absoluta entre dos resultados independientes obtenidos a partir de la misma muestra por dos laboratorios distintos será superior a la reproducibilidad ( $R$ ) en el 5% de los casos, como máximo.

Los valores aceptados de la desviación estándar relativa de la reproducibilidad (RSD $R$ ) son 0,12‰, en el caso de  $\delta^{13}\text{C}$ , y 1,08‰, en el caso de  $\delta^{18}\text{O}$ .

## 8. CARACTERIZACIÓN ISOTÓPICA DEL ÁCIDO L-(+)-TARTÁRICO DE UVA

Entre enero de 2019 y diciembre de 2023, se llevó a cabo un estudio en la Fundación Edmund Mach (San Michele all'Adige, Italia) en el que se definieron los valores límite al 95% de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  para el ácido L-(+)-tartárico de uva. Se recogieron 81 muestras de tartrato de calcio de regiones de todo el mundo (Italia, Francia, España, Australia y América del Sur), representativas de los principales proveedores de la materia prima a los elaboradores. Los proveedores garantizaron que las muestras procedían de lías y orujos de bodegas en las que no se utiliza ácido tartárico sintético, con independencia de que esté o no permitido su uso. Las muestras se transformaron en ácido L-(+)-tartárico en una planta piloto de laboratorio que permite trabajar con pequeñas cantidades en condiciones técnicas idénticas a las industriales. Se purificaron las muestras y se determinaron las relaciones  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ .

## 8.1. Valores límite de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ para el ácido L-(+)-tartárico de uva

Los valores límites que se indican se basan en los datos experimentales de Perini y otros. (2025).

El valor mínimo de  $\delta^{13}\text{C}$  (valor mínimo del conjunto de datos) para el ácido L-(+)-tartárico de uva es  $-24,6\text{‰}$ .

El valor mínimo de  $\delta^{18}\text{O}$  (valor mínimo del conjunto de datos) para el ácido L-(+)-tartárico de uva es  $+27,8\text{‰}$ .

## 8.2. Interpretación de los datos isotópicos

Se considera que no son de uva las muestras con un valor isotópico de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  inferior al valor límite para el ácido L-(+)-tartárico de uva, definido en el apartado 8.1, menos la incertidumbre, calculada como  $2\sigma \times \text{SR}$  (v. apartado 7.4).

## 9. BIBLIOGRAFÍA

1. Codex Enológico Internacional y Código Internacional de Prácticas Enológicas. Disponibles en: <http://www.oiv.int/>. Monografía sobre el ácido tartárico (COEI-1-DLTART), 2013.
2. Reglamento (UE) n.º 1622/2000 de la Comisión, *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L 194/1.
3. Reglamento (UE) n.º 1308/2013 de la Comisión, *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L 346/671.
4. Reglamento delegado (UE) n.º 2019/934 de la Comisión, *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L 149/1.
5. Moreno Rojas, J.M.; Cosofret, S.; Reniero, F.; Guillou, C., y Serra, F.: "Control of oenological products: discrimination between different botanical sources of L-tartaric acid by isotope ratio mass spectrometry", *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 21(15), 2007, pp. 2447-2450.
6. Serra, F.; Reniero, F.; Guillou, C.G.; Moreno, J.M.; Marinas, J.M., y Vanhaecke, F.: " $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  isotopic analysis to determine the origin of L-tartaric acid", *Rapid*

*Communications in Mass Spectrometry*, 19(10), 2005, pp. 1227-1230.

7. Leirose, G.D.; Grenier-Loustalot, M.F., y Heeren de Oliveira, A.: "Investigation of geographical origin and production method of L(+)-tartaric acid by isotopic analyses with chemometrics", *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, vol. 11, 2017, pp. 45-50.
8. Perini, M.; Pianezze, S.; Pienti, L.; Randi, G., y 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 an interlaboratory study", *Talanta* 2025:1. doi.org/10.1016/j.talanta.2025.128071

## ANEXO I.1

En la tabla 1 se muestran los resultados de  $\delta^{18}\text{O}$  notificados por los laboratorios y el z-score.

Lab.	Muestra 1	Muestra 7	Z-score	Muestra 5	Muestra 9	Z-score	Muestra 2	Muestra 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.	Muestra 3	Muestra 10	Z-score	Muestra 4	Muestra 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		

En la tabla 2 se muestran los resultados de  $\delta^{13}\text{C}$  notificados por los laboratorios y el z-score.

Lab.	Muestra 1	Muestra 7	Z-score	Muestra 5	Muestra 9	Z-score	Muestra 2	Muestra 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.	Muestra 3	Muestra 10	Z-score	Muestra 4	Muestra 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	