

RESOLUTION OIV-OENO 675D-2022

MONOGRAPHIEN ÜBER PROFISETINIDINE/PROROBITENIDINE

DIE GENERALVERSAMMLUNG,

GESTÜTZT auf Artikel 2 Absatz 2 iv des Übereinkommens vom 3. April 2001 zur Gründung der Internationalen Organisation für Rebe und Wein,

GESTÜTZT auf die Arbeiten der Sachverständigengruppe „Spezifikationen önologischer Erzeugnisse“,

GESTÜTZT auf die Resolution OIV-OENO 624-2022 „Aktualisierung der Monographie über önologische Tannine“

IN ANBETRACHT der Notwendigkeit, für die einzelnen Tannin-Familien Monographien zu erstellen,

BESCHLIESST auf Vorschlag der Kommission II „Önologie“, den *Internationalen Önologischen Kodex* durch die Monographie COEI-1-PROCYA zu ergänzen:

ÖNOLOGISCHE TANNINE

Monographien über önologische Tannine, die Profisetinidine/Prorobitenidine enthalten

Profisetinidine/Prorobitenidine sind eine Unterklasse kondensierter (oder proanthocyanischer) Tannine. Zu dieser Unterklasse gehören Tannine aus Quebracho und Akazie (*Acacia* spp.).

1. Methode zur Bestimmung der Zugehörigkeit zu Unterklassen

1.1. Charakterisierung mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) HPLC

1.1.1. Prinzip

Die Methode dient der Überprüfung des Vorhandenseins von Bestandteilen, die für kondensierte Tannine der Unterklasse Profisetinidine/Prorobitenidine charakteristisch sind, und der Messung ihrer Gesamtkonzentration. Sie wird bei önologischen Tanninpräparaten angewendet, die als rein gelten und daher keine

kleinmassigen Tannine unterschiedlicher Familien oder (oder Klassen) enthalten.

1.1.2. Reagenzien, Labormaterial und Geräte

1.1.2.1. Reagenzien

(+)-Catechin 154-23-, CAS-Nr. 154-23-4

Ultrafiltriertes Wasser (spezifischer Widerstand: 18,3 MΩ cm)

Wasser, HPLC-Qualität

Methanol, HPLC-Qualität

Ameisensäure, HPLC-Qualität

1.1.2.2. Labormaterial

Messkolben aus Borosilikatglas, 100-mL

Filter, Porendurchmesser 0,45

Kunststoffspritze, 1 mL

1.1.2.3. Geräte

Technische Waage, Genauigkeit 0,01 g

Analysewaage, Genauigkeit 0,1 mg

Volumenmessgeräte aus Glas, Klasse A

Chromatographiesystem mit massenspektrometrischer Detektion bestehend aus:

- Gradientenpumpe für binäre und quaternäre Gemische
- Injektor mit 10 µl-Probenschleife
- spektrophotometrischer Detektor, Festwellenlänge 280 nm
- Eclipse Plus Säule C-18: 2,1 x 100 mm, Partikelgröße 1,8 µm
- Ionisationsquelle ESI-SIM (Elektrosprayionisation - Einzelionenüberwachung)
- Detektor für Massenspektrometer: Quadrupol-Flugzeit (Q-TOF)

1.1.3. Vorbereitung der Proben und Standards

Proben: Etwa 0,5 g önologische Tannine auf der Analysenwaage abwiegen und das Gewicht notieren. Die önologischen Tannine in 100 mL ultrafiltriertem Wasser in einem 100-mL-Messkolben aus Borosilikatglas lösen und gut mischen.

Herstellung der Kalibrierlösungen: 10 mg (-)-Catechin in 50 mL ultrafiltriertem Wasser lösen, was einer Konzentration von 200 mg/L entspricht. Dann in ultrafiltriertem Wasser verdünnen, um Konzentrationen von 5, 10, 20, 40, 60, 80 und 100 mg/L zu erhalten.

Lösungsmittel A: Wasser, HPLC-Qualität mit 0,1 % Ameisensäure

Lösungsmittel B: Methanol mit 0,1 % Ameisensäure

1.1.3.1. Durchführung

Die Probenlösung und Standardlösung werden durch ein Filter (Porengröße 0,45 µm) filtriert und chromatographisch analysiert. Die folgenden Bedingungen sind beispielhaft aufgeführt:

Einspritzvolumen: 10 µL Probelösung oder (+)-Catechin-Standardlösung

Detektion bei 280 nm

Zusammensetzung des Elutionsgradienten: (Zeit, % Lösungsmittel A)

0min, 99,0 %; 0,5 min, 94,0 %; 20 min, 50,0 %; 25 min, 0,0 %; 32 min, 94,0 % und 10 min für das Gleichgewicht

Flussrate: 0,3 mL/min

Die quantitative Bestimmung und der Nachweis der charakteristischen Bestandteile kondensierter Tannine der Untergruppe oder Unterklasse der Profisetinidine/Prorobitenidine erfolgen z.B. mittels ESI-SIM-Scan und Q-TOF.

Tabelle 1: Beispiele für chemische Formeln und m/z der verschiedenen Profisetinidine/Prorobitenidine (Quebracho)

Verbindung	Chemische Formel	m/z
(+)-Catechin	$C_{15}H_{14}O_6$	290,1
(-)-Epicatechin	$C_{15}H_{14}O_6$	290,1
Fisetinidol-Catechin-Dimere	$C_{30}H_{26}O_{11}$	562,1
Fisetinidol-Catechin-Trimere	$C_{45}H_{38}O_{16}$	834,2
Fisetinidol-Catechin Tetramere	$C_{60}H_{50}O_{21}$	1106,3

Tabelle 2: Beispiele für chemische Formeln und m/z der verschiedenen

Profisetinidine/Prorobitenidine (Akazie)

Verbindung	Chemische Formel	m/z
(+)-Catechin	$C_{15}H_{14}O_6$	290,1
(-)-Epicatechin	$C_{15}H_{14}O_6$	290,1
(-)-Epicatechin-3-O-gallat	$C_{22}H_{18}O_{10}$	442,4
Fisetinidol-Galocatechin-Dimere	$C_{30}H_{26}O_{12}$	578,1
Robinetinidol-Catechin-Dimere	$C_{30}H_{26}O_{12}$	578,1
Chalcan-Flavan (gambiriin) Dimere	$C_{30}H_{28}O_{12}$	580,1
Catechin-Fisetinidol-Robinetinidol Trimere oder Gallocatechin-Fisetinidol-Fisetinidol	$C_{45}H_{58}O_{17}$	850,2
Robinetinidol-Robinetinidol-Catechin Trimere oder Gallocatechin-Fisetinidol-Robinetinidol	$C_{45}H_{38}O_{17}$	866,2

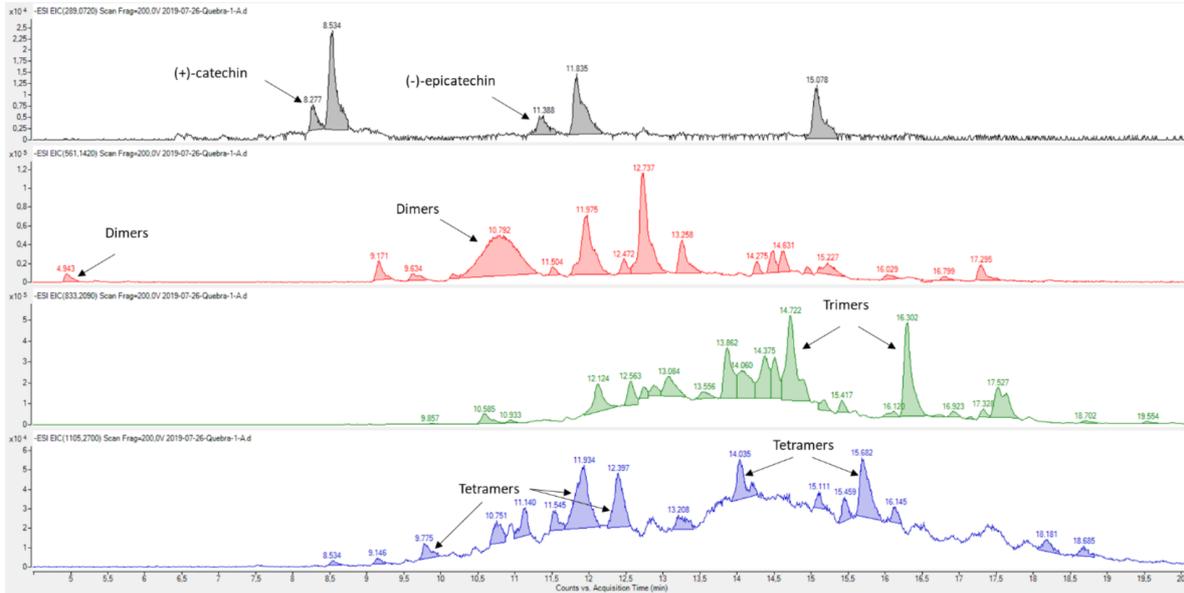


Abbildung 1: Beispiel eines ESI-SIM-Scans von Profisetinidinen/Prorobitenidinen (Quebracho)

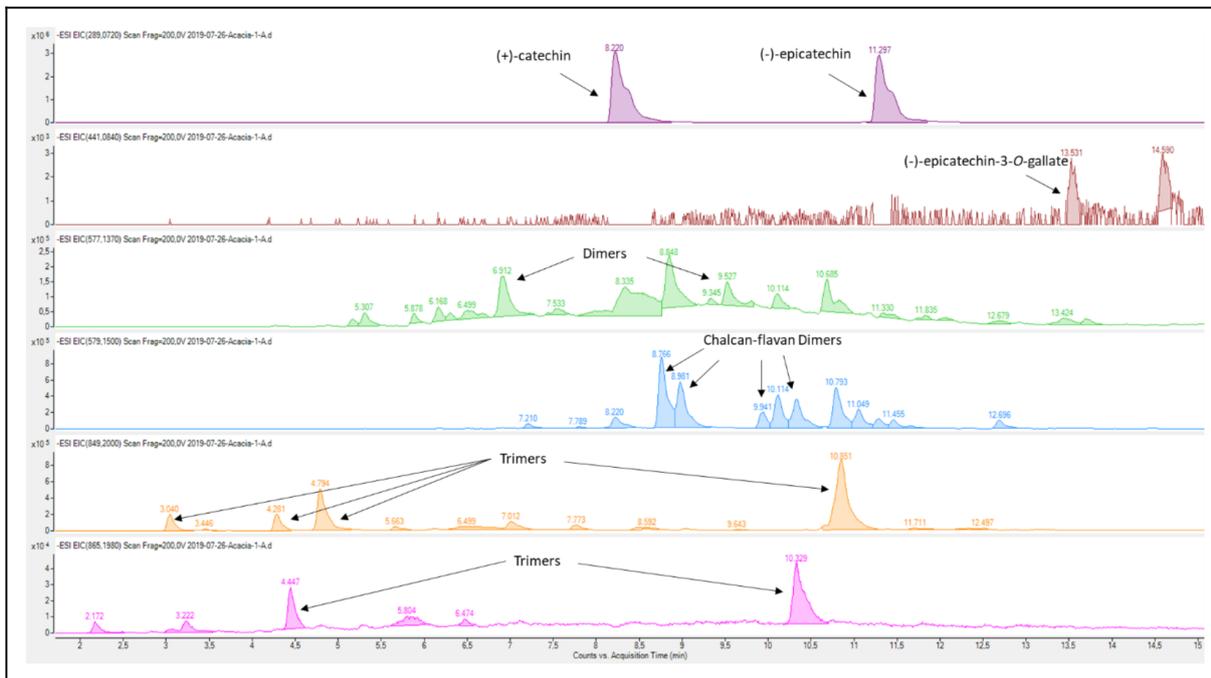


Abbildung 2: Beispiel eines ESI-SIM-Scans von Profisetinidinen/Prorobitenidinen (Akazie)

1.2. Bewertung

Ein önologisches Tannin wird als Profisetinidin/Prorobitenidin betrachtet, wenn:

- sein Gehalt an Gesamtpolyphenolen über 65 % beträgt (gravimetrische Methode in Anhang 1 der allgemeinen Monographie OIV-OENO 624-2022),
- sein Gehalt an Profisetinidinen/Prorobitenidinen (Bestimmung mittels HPLC) mehr als 20 mg (Quebracho-Tannine) und 150 mg (Akazientannine) (+)-Catechin-Äquivalent je Gramm önologischer Tannine beträgt.

2. Methode zur Bestimmung der Eigenschaften und Funktionen

Die nachfolgend aufgeführten Methoden und Konformitätskriterien sind nur anwendbar, wenn die Eigenschaften/Funktionen für das Tanninpräparat angegeben sind.

2.1. Antioxidative Fähigkeit

2.1.1. Prinzip

Bestimmung der Fähigkeit von Profisetinidinen/Prorobitenidinen, zum Schutz vor Oxidation von Mosten und Weinen beizutragen

2.1.2. Produkte

2.1.2.1. Antioxidative Fähigkeit

DPPH (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl): MG = 394,32

Trolox (6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carbonsäure): MG = 250,29, (Methanol, 99,9 % vol.

96-Well-Mikroplattenleser (z.B. FLUOstar Omega - BMG Labtech)

2.1.2.2. Direkter Sauerstoffverbrauch

Ethanol, 96 % vol., CAS-NR. 64-17-5

Weinsäure: MG = 150,09, CAS-NR. 87-69-4

Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat: MG = 270,30, CAS-NR. 7705-08-0

Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat: MG = 249,68, CAS-NR. 7758-98-7

Klarglasflaschen mit Glasperlen, Fassungsvermögen 0,75 cl)

Oxymeter (z.B. NormaSens)

2.1.3. Durchführung

2.1.3.1. Antioxidative Fähigkeit (DPPH-Assay)

Tanninlösung, 0,15 g/L: 37,5 mg önologische Tannine in 500 mL Modellweinslösung lösen (destilliertes Wasser, Ethanol 12 % vol., 4 g/L Weinsäure, Einstellung des pH-Werts auf 3,5). Eine Verdünnung der Tanninlösung kann notwendig sein, wenn die gemessene Extinktion 1 Einheit überschreitet (in diesem Fall sollte die Verdünnung in die Berechnung einbezogen werden).

1mM Trolox-Lösung: 125 mg Trolox in 500 mL Modellweinslösung lösen (destilliertes Wasser, Ethanol 12 % vol., 4 g/L Weinsäure, Einstellung des pH-Werts auf 3,5).

Kalibrierkurve: 1; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2 und 0,1 mL 1mM Trolox-Lösung in 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 und 0,9 mL Modellweinslösung lösen. Diese Mengen entsprechen jeweils einer Endkonzentration von Trolox von 1, 0,8, 0,6, 0,6, 0,4, 0,2 und 0,1 mM.

$6 \cdot 10^{-5}$ M DPPH-Lösung: 236 mg DPPH in 100 mL Methanol lösen. Die Lösung ist frisch anzusetzen.

2.1.3.2. Direkter Sauerstoffverbrauch

1 g/L Tanninlösung: 0,75 g önologische Tannine in 750 mL Modellweinslösung lösen.

Modellweinslösung: 4 g Weinsäure, 2,25 mg Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat und 0,225 mg Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat in 90 mL Ethanol und 660 mL destilliertem Wasser lösen. Der pH-Wert sollte auf 3,5 % eingestellt werden.

2.1.4. Tests

2.1.4.1. Antioxidative Fähigkeit

Zunächst eine Blindprobe (BP), die ausschließlich das Reagenz DPPH enthält, bei 515 nm entnehmen, indem 190 μ L DPPH-Lösung (1.3.1) in alle Plattenvertiefungen gegeben werden. Dann 10 μ L Tanninlösung (Proben), destilliertes Wasser (Blindwert) oder Trolox-Lösung (Standards) in die Vertiefungen geben und nach 30 min. bei 515 nm messen (MS).

Zur Befüllung der Platte siehe Abbildung 2

Die antioxidative Fähigkeit wird wie folgt berechnet:

$$1) BP - MS = x$$

$$2) \text{ antioxidative Fähigkeit (mg Trolox – Äq. je g Tannine)} = \frac{250,29 \text{ (mg)}}{0,15 \text{ (g)}} \times \frac{x - b}{a}$$

wobei „a“ und „b“ jeweils der Steigung und der Konstanten der Kalibrierkurve entsprechen: Extinktion = f([Trolox]) □ Extinktion = ax + b

In allen Fällen sollten Profisetinidine/Prorobitenidine eine antioxidative Fähigkeit aufweisen, d.h. sie sollten mehr als 450 ± 50 mg Trolox-Äquivalent je Gramm Tannine (handelsübliches Extrakt) enthalten.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	T 0.1	T 0.1	T 0.2	T 0.2	T 0.4	T 0.4	T 0.6	T 0.6	T 0.8	T 0.8	T 1	T 1
B	T 0.1	T 0.1	T 0.2	T 0.2	T 0.4	T 0.4	T 0.6	T 0.6	T 0.8	T 0.8	T 1	T 1
C	Blank	OT 1	OT 2	OT 3	OT 4	OT 5	OT 6	OT 7	OT 8	OT 9	OT 10	OT 11
D	Blank	OT 1	OT 2	OT 3	OT 4	OT 5	OT 6	OT 7	OT 8	OT 9	OT 10	OT 11
E	Blank	OT 1	OT 2	OT 3	OT 4	OT 5	OT 6	OT 7	OT 8	OT 9	OT 10	OT 11
F	Blank	OT 1	OT 2	OT 3	OT 4	OT 5	OT 6	OT 7	OT 8	OT 9	OT 10	OT 11
G	Blank	OT 1	OT 2	OT 3	OT 4	OT 5	OT 6	OT 7	OT 8	OT 9	OT 10	OT 11
H	Blank	OT 1	OT 2	OT 3	OT 4	OT 5	OT 6	OT 7	OT 8	OT 9	OT 10	OT 11

T = Trolox OT = Oenological Tannins

Abbildung 3: Beispiel einer 96-Well-Platte

2.1.4.2. Direkter Sauerstoffverbrauch

Zunächst die Modellweidlösung durch 10-minütiges Einleiten von Luft (8 mg/L) bei 20 – 25 °C mit Sauerstoff sättigen, dann das önologische Tannin der Modellweidlösung in die Flaschen (Fassungsvermögen 0,75 cl) füllen. Die Flaschen werden luftdicht verschlossen und geschüttelt, um sie vollständig zu homogenisieren.

1. Der Sauerstoffverbrauch wird alle zwei Tage gemessen, wobei die erste Messung 1 Stunde nach Befüllung der Flaschen vorgenommen wird.
2. Zur Bestimmung der Sauerstoffverbrauchsrate wie in Abbildung 4 dargestellt vorgehen:
 - Den Sauerstoffverbrauch im Verhältnis zur Zeit darstellen,
 - dann den Kehrwert des Sauerstoffverbrauchs im Verhältnis zum Kehrwert der Zeit darstellen.

- Die Sauerstoffverbrauchsrate entspricht dem Kehrwert des Steigungskoeffizienten: OCR_t mg O₂ pro L, pro Tag und pro g Tannine = $1/A$, wobei A der Steigungskoeffizient ist

In allen Fällen sollten Profisetinidine/Prorobitenidine die Fähigkeit besitzen, Sauerstoff direkt zu verbrauchen, d.h. sie sollten mehr als $0,10 \pm 0,05$ mg Sauerstoff pro Liter, pro Tag und pro Gramm Tannin (handelsübliches Extrakt) verbrauchen.

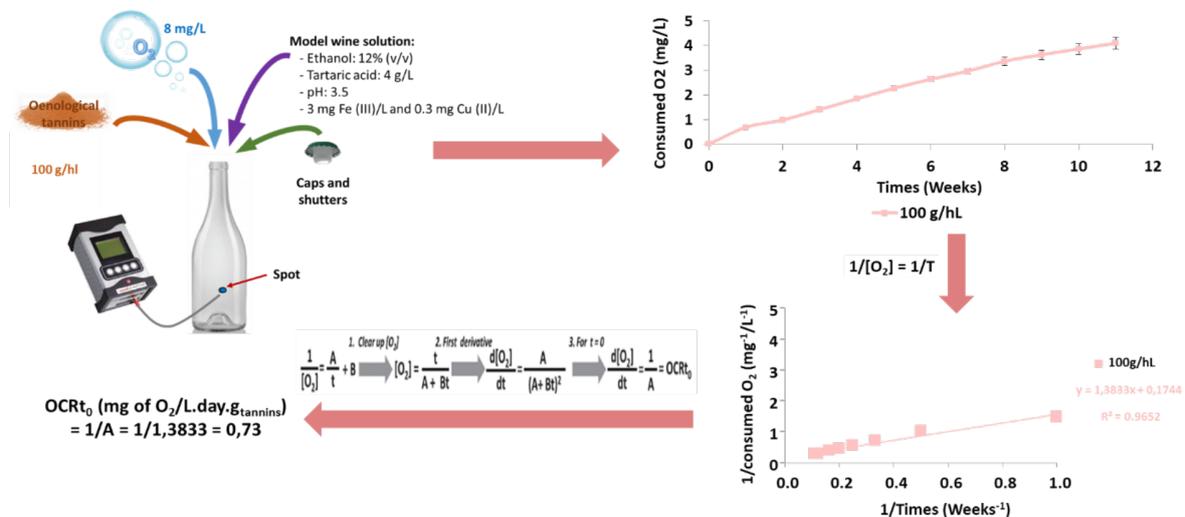


Abbildung 4: Schritte zur Bestimmung der Sauerstoffverbrauchsrate

2.2. Antioxidative Fähigkeit

2.2.1. Prinzip

Bestimmung der Fähigkeit von Profisetinidinen/Prorobitenidinen, in Bezug auf die Laccase-Aktivität zum antioxidativen Schutz der Verbindungen von Most und Wein beizutragen

2.2.2. Produkte

Ethanol, 96 % vol., CAS-Nr. 64-17-5

Weinsäure: MG = 150,09, CAS-Nr. 87-69-4

Natriumacetat: MG = 82,03, CAS-Nr. 6131-90-4

Syringaldazin (4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehydazin): WG = 360,36, CAS-Nr.

14414-32-5

Polyvinylpolypyrrolidon: PVPP, CAS-Nr. 25249-54-1

Botrytisierter Most mit Laccase-Aktivität

Destilliertes Wasser (HPLC-Qualität)

2.2.3. Durchführung

Tanninlösung (2 g/L): 200 mg önologische Tannine in 100 mL Modellweinflösung lösen (destilliertes Wasser, Ethanol 12 % vol., 4 g/L Weinsäure, Einstellung des pH-Werts auf 3,5)

Pufferlösung (8,2 g/L): 410 mg Natriumacetat in 50 mL destilliertem Wasser lösen

Syringaldazin-Lösung (0,06 g/L): 30 mg Syringaldazin in 500 mL Ethanol lösen

2.2.4. Tests

1. 4 mL botrytisierten Most zu 1 mL Tanninlösung ins Zentrifugenröhrchen geben. Dies entspricht der Probe.
2. 4 mL botrytisierten Most zu 1 mL Modellweinflösung ins Zentrifugenröhrchen geben. Dies entspricht der Kontrolle.
3. Nach genau 4 Minuten 0,8 g PVPP in beide Zentrifugenröhrchen geben (Probe und Kontrolle), 10 Minuten bei 8.500 U/min zentrifugieren.
4. 1 mL des Überstands (der Probe und der Kontrolle) in 1,4 mL Pufferlösung und 0,6 mL Syringaldazin-Lösung geben. Das Gemisch in eine Kunststoffküvette (Schichtdicke 10 mm) geben.
5. Die Extinktion wird bei 530 nm 5 Minuten lang jede Minute gemessen (einschließlich Zeitmessungen bei 0 Minuten).
6. Die Laccase-Aktivität und die Restaktivität von Laccase werden nach den folgenden Gleichungen und entsprechend der **Abbildung 5** bestimmt:

$$\text{Laccase-Aktivität} = 46,15 \square \Delta \square \mu \square \square \square \cdot \square^{-1} \cdot \square \square \square^{-1} = 46,15 \square \Delta \square \text{ LE}$$

$$\% \text{ Restaktivität} = (\text{Laccase-Aktivität}_{\text{Probe}} / \text{Laccase-Aktivität}_{\text{Kontrolle}}) \square 100$$

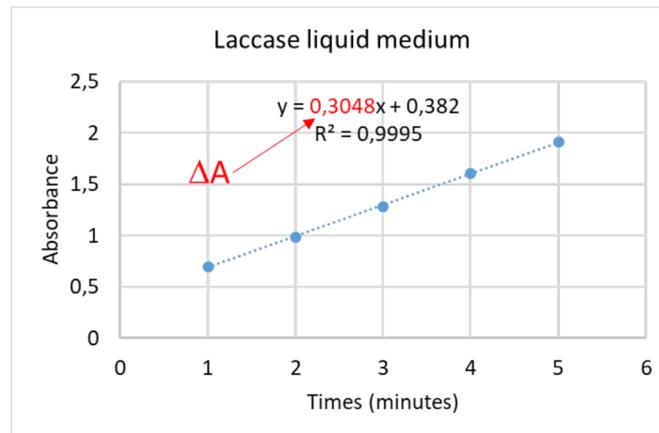


Abbildung 5: Beispiel der Bestimmung von ΔA

In allen Fällen sollten Profisetinidine/Prorobitenidine eine antioxidative Fähigkeit besitzen, d.h. sie sollten die Restaktivität von Laccase um mindestens 40 % reduzieren können. Dies gilt für Moste und Weine, die weniger als 5 LE (Laccase-Einheiten) enthalten.

2.3. Farbstabilisierung

2.3.1. Prinzip

Bestimmung der farbstabilisierenden Eigenschaften von Profisetinidinen/Prorobitenidinen zur Förderung des Ausdrucks, der Stabilisierung und Erhaltung der Farbe in rotem Most und Wein.

2.3.2. Produkte

Ethanol, 96 % vol., CAS-Nr. 64-17-5

Weinsäure: MG = 150,09, CAS-Nr. 87-69-4

Malvidin-3-*O*-glucosid: MG = 528,87, CAS-Nr. 18470-06-9

2.3.3. Durchführung

Tanninlösung (0,8 g/L): 80 mg önologische Tannine in 100 mL Modellweinflösung lösen (destilliertes Wasser, Ethanol 12 % vol., 4 g/L Weinsäure, Einstellung des pH-Werts auf 3,5).

Malvidin-3-*O*-glucosid-Lösung (0,1 g/L): 10 mg Malvidin-3-*O*-glucosid in 100 mL Modellweinflösung lösen (destilliertes Wasser, Ethanol 12 % vol., 4 g/L Weinsäure,

Einstellung des pH-Werts auf 3,5).

2.3.4 Tests

1. 0,75 mL Tanninlösung und 0,75 mL Modellweinslösung in ein konisches 2 mL-Röhrchen mit Verschluss (nachstehend Röhrchen genannt) geben und bei Raumtemperatur dunkel aufbewahren. Dieses Eppendorf-Röhrchen wird „T“ genannt.
2. 0,75 mL Malvidin-3-O-glucosid-Lösung und 0,75 mL Modellweinslösung in ein Röhrchen geben und bei Raumtemperatur dunkel aufbewahren. Dieses Eppendorf-Röhrchen wird „M“ genannt.
3. 0,75 mL Tanninlösung und 0,75 mL Malvidin-Lösung in ein Röhrchen geben und bei Raumtemperatur dunkel aufbewahren. Dieses Röhrchen wird „T_M“ genannt.
4. Nach 7 Tagen die Extinktion der drei Röhrchen (T_M, T und M) bei 450, 520, 570 und 630 nm messen.
5. Die Extinktionswerte T von T_M subtrahieren, um die Extinktion zu ermitteln und Interferenzen durch die „natürliche“ Farbe des önologischen Tannins zu vermeiden.

$$A(T_M) - A(T) = A(T)$$

6. Dann die CIELAB-Koordinaten (L*, a* und b*), die der Tanninlösung mit Malvidin-3-O-Glucosid (T) und der Malvidin-3-O-Glucosid-Lösung (M) entsprechen, anhand der kostenlosen MSCV-Software oder einer gleichwertigen Software bestimmen (<https://www.unirioja.es/color/descargas.shtml>).

Der Index der Copigmentierung wird wie folgt berechnet:

$$1) \Delta E_{ab,TS} = \sqrt{(L^*_T - L^*_W)^2 + (a^*_T - a^*_W)^2 + (b^*_T - b^*_W)^2}$$

$$2) \Delta E_{ab,CS} = \sqrt{(L^*_M - L^*_W)^2 + (a^*_M - a^*_W)^2 + (b^*_M - b^*_W)^2}$$

$$3) \text{ Copigmentation Index (\%)} = 100 \times \frac{\Delta E_{ab,TS} - \Delta E_{ab,CS}}{\Delta E_{ab,CS}}$$

$\Delta E_{ab,TS}$: Gesamtfarbunterschied zwischen der Malvidin-3-O-Glucosid-Lösung mit handelsüblichen Tanninen (T) und einer rein weißen Farblösung (W)

$\Delta E_{ab,CS}$: Gesamtfarbunterschied zwischen der Malvidin-3-O-Glucosid-Lösung (M) und einer rein weißen Farblösung (W).

Die CIELAB-Koordinaten einer rein weißen Farblösung sind $L^* = 100.00$, $a^* = 0.00$ and $b^* = 0.00$.

In allen Fällen sollten Profisetidine/Prorobitenidine eine Fähigkeit zur Farbstabilisierung besitzen, d.h. sie sollten nach 7 Tagen einen Copigmentierungsindex von über 3,0 ($\pm 0,5$ %) aufweisen.

Anmerkung: Anstatt der beschriebenen Methoden können alternative Bestimmungsmethoden angewendet werden, sofern sie intern validiert wurden.

3. Literatur

1. Sarneckis, C.J.; Dambergs, R.G.; Jones, P.; Mercurio, M.; Herderich, M.J.; Smith, P.A. Quantification of condensed tannins by precipitation with methyl cellulose: development and validation of an optimised tool for grape and wine analysis. *Australian Journal of Grape Wine Research* **2006**, *12*, 39-49.
2. Vignault, A.; González-Centeno, M.R.; Pascual, O.; Gombau, J.; Jourdes, M.; Moine, V.; Iturmendi, N.; Canals, J.M.; Zamora, F.; Teissedre, P.-L. Chemical characterization, antioxidant properties and oxygen consumption rate of 36 commercial oenological tannins in a model wine solution. *Food Chemistry* **2018**, *268*, 210-219.
3. Vignault, A.; Pascual, O.; Jourdes, M.; Moine, V.; Fermaud, M.; Roudet, J.; Canals, J.M.; Teissedre, P.-L.; Zamora, F. Impact of enological tannins on laccase activity. *OENO One* **2019**, *53*, 27-38.
4. Vignault, A.; Pascual, O.; Gombau, J.; Jourdes, M.; Moine, V.; Canals, J.M.; Teissedre, P.-L.; Zamora, F. Recent advances of the OIV working group on oenological tannins in the study of the functionalities of oenological. *BIO Web of Conferences* **2019**, *15*, 02015.
5. Vignault, A.; Gombau, J.; Pascual, O.; Jourdes, M.; Moine, V.; Canals, J.M.; Zamora, F.; Teissedre, P.-L. Copigmentation of Malvidin-3-O-Monoglucoside by Oenological Tannins: Incidence on Wine Model Color in Function of Botanical Origin, pH and Ethanol Content. *Molecules* **2019**, *24*, 1-15.

6. Vignault, A.; Gombau, J.; Jourdes, M.; Moine, V.; Canals, J.M.; Fermaud, M.; Roudet, J.; Zamora, F.; Teissedre, P.-L. Oenological tannins to prevent *Botrytis cinerea* damage in grapes and musts: kinetics and electrophoresis characterization of laccase. *Food Chemistry* **2020**, *316*, 126334.
7. Vignault, A. Tanins œnologiques : caractéristiques, propriétés et fonctionnalités. Impact sur la qualité des vins. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux et Universitat Rovira i Virgili, **2019**.