RESOLUCIÓN OIV-OENO 675D-2022

MONOGRAFÍAS ESPECÍFICAS SOBRE LAS PROFISETINIDINAS/PROROBITENIDINAS

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”,

CONSIDERANDO la resolución OIV-OENO 624-2022 “Actualización de la monografía sobre los taninos enológicos” que describe una monografía general,

CONSIDERANDO la necesidad de elaborar monografías específicas sobre cada familia de taninos,

DECIDE, a propuesta de la Comisión II “Enología”, añadir la monografía COEI-1-PROFIS al Codex Enológico Internacional:

TANINOS ENOLÓGICOS

Monografía específica sobre los taninos enológicos que contienen profisetinidinas/prorobitenidinas

Las profisetinidinas/prorobitenidinas son una subclase de taninos condensados (o proantocianidínicos). A esta subclase pertenecen los taninos que se obtienen del quebracho y Acacia spp.

1. Método de determinación de la pertenencia a las subclases

1.1. Caracterización por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC)

1.1.1. Fundamento

Este método permite comprobar la presencia de componentes característicos de los taninos condensados del subgrupo de las profisetinidinas/prorobitenidinas y determinar su concentración total. Se aplica a preparados de taninos enológicos etiquetados como puros y que, por tanto, no contienen taninos de pequeña masa

Certificado conforme Ensenada, 4 de noviembre de 2022
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2022

molecular de familias o subfamilias (o clases) distintas.

1.1.2. Reactivos, material y equipo

1.1.2.1. Reactivos

(+)-catequina, n.° CAS 154-23-4
Agua ultrafiltrada (resistividad: 18,3□MΩ□·□cm)
Agua (calidad HPLC)
Metanol (calidad HPLC)
Ácido fórmico (calidad HPLC)

1.1.2.2. Material

Matraz de vidrio borosilicatado de 100 mL
Filtros con un tamaño de poro de 0,45 µm
Jeringa de plástico de 1 mL

1.1.2.3. Equipo

Balanza técnica con una resolución de 0,01 g
Balanza analítica con una resolución de 0,1 mg
Material volumétrico de vidrio de clase A
Sistema cromatográfico con espectrómetro de masas compuesto por:

- bomba de gradiente binaria o cuaternaria,
- inyector equipado con un bucle de 10 µL,
- detector espectrofotométrico a una longitud de onda fija de 280 nm,
- columna Eclipse Plus C-18 (por ejemplo) de 2,1 × 100 mm, con un tamaño de partícula de 1,8 µm,
- fuente de ionización ESI-SIM (ionización por electronebulización y monitorización selectiva de iones),
- detector de espectrometría de masas: analizador de cuadrupolo y de tiempo de vuelo (Q-TOF).

1.1.3. Preparación de las muestras y los patrones

Certificado conforme Ensenada, 4 de noviembre de 2022
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA
© OIV 2022

Muestras: pesar aproximadamente 0,5 g de taninos enológicos en la balanza analítica y anotar el peso. Disolver los taninos enológicos en 100 mL de agua ultrafiltrada en un matraz de vidrio borosilicatado de 100 mL y mezclar bien.

Preparación de las soluciones patrón: preparar una solución con 10 mg de (+)-catequina y 50 mL de agua ultrafiltrada, lo que corresponde a una concentración de 200 mg/L. Diluir en agua ultrafiltrada para obtener concentraciones de 5, 10, 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L.

Disolvente A: agua de calidad HPLC con un 0,1 % de ácido fórmico.

Disolvente B: metanol con un 0,1 % de ácido fórmico.

1.1.4. Procedimiento

Filtrar la solución de ensayo y la solución patrón con filtros Whatman de 0,45 µm (tamaño de poro) y analizar por cromatografía en las siguientes condiciones, que figuran a modo de ejemplo:

Volumen inyectado: 10 µL de solución de ensayo o solución patrón de (+)-catequina

Detección a 280 nm

Composición del gradiente de elución: (tiempo, % de disolvente A)

0 min, 99,0 %; 0,5 min, 94,0 %; 20 min, 50,0 %; 25 min, 0,0 %; 32 min, 94,0 % y 10 min para el equilibrio

Flujo: 0,3 mL/min

Detección y cuantificación de los componentes característicos de los taninos condensados del subgrupo, o subclase, de las profisetinidinas/prorobitenidinas mediante análisis ESI-SIM y detección Q-TOF, por ejemplo.

Tabla 1. Fórmula química y m/z de las diferentes profisetinidinas/prorobitenidinas (de quebracho), a modo de ejemplo

Compuesto	Fórmula química	m/z
(+)-catequina	$C_{15}H_{14}O_6$	290,1
(−)-epicatequina	$C_{15}H_{14}O_6$	290,1
Dímeros catequina-fisetinidol	$C_{30}H_{26}O_{11}$	562,1

Certificado conforme Ensenada, 4 de noviembre de 2022
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2022

Trímeros catequina-fisetinidol	$C_{45}H_{38}O_{16}$	834,2
Tetrámeros catequina-fisetinidol	$C_{60}H_{50}O_{21}$	1106,3

Tabla 2. Fórmula química y m/z de las diferentes profisetinidinas/prorobitenidinas (de acacia), a modo de ejemplo

Compuesto	Fórmula química	m/z
(+)-catequina	$C_{15}H_{14}O_6$	290,1
(−)-epicatequina	$C_{15}H_{14}O_6$	290,1
3-*O*-galato de (−)-epicatequina	$C_{22}H_{18}O_{10}$	442,4
Dímeros fisetinidol-galocatequina	$C_{30}H_{26}O_{12}$	578,1
Dímeros robinetinidol-catequina	$C_{30}H_{26}O_{12}$	578,1
Dímeros calcona-flavano (gambirina)	$C_{30}H_{28}O_{12}$	580,1
Trímeros catequina-fisetinidol-robinetinidol o galocatequina-fisetinidol-fisetinidol	$C_{45}H_{58}O_{17}$	850,2
Trímeros robinetinidol-robinetinidol-catequina o galocatequina-fisetinidol-robinetinidol	$C_{45}H_{38}O_{17}$	866,2

Certificado conforme Ensenada, 4 de noviembre de 2022
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2022

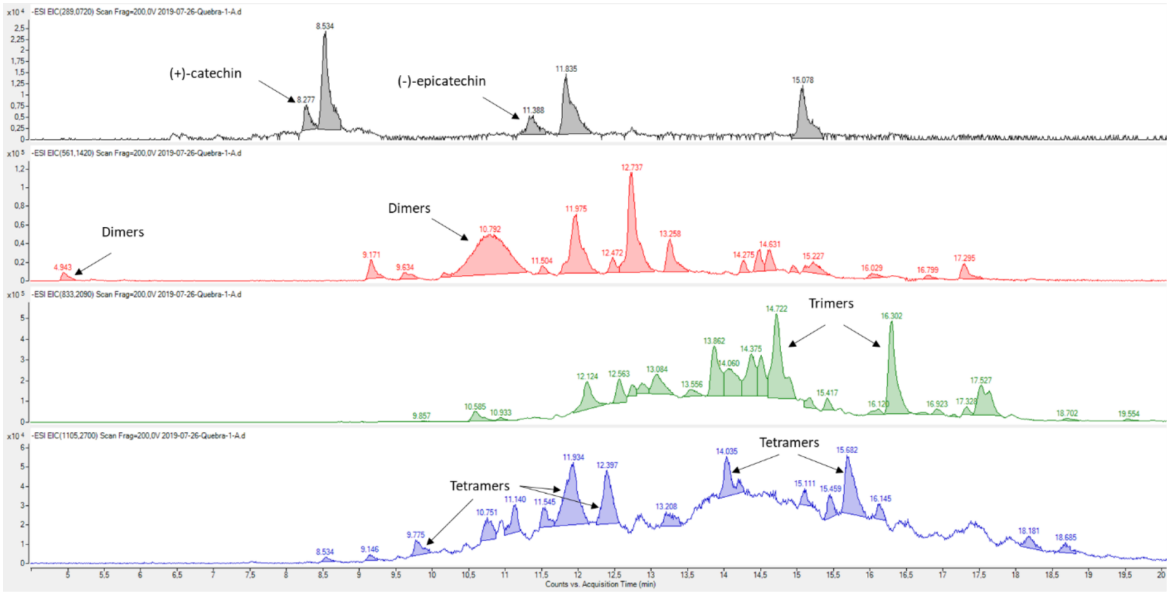


Figura 1. Ejemplo de análisis del quebracho en los modos ESI y SIM

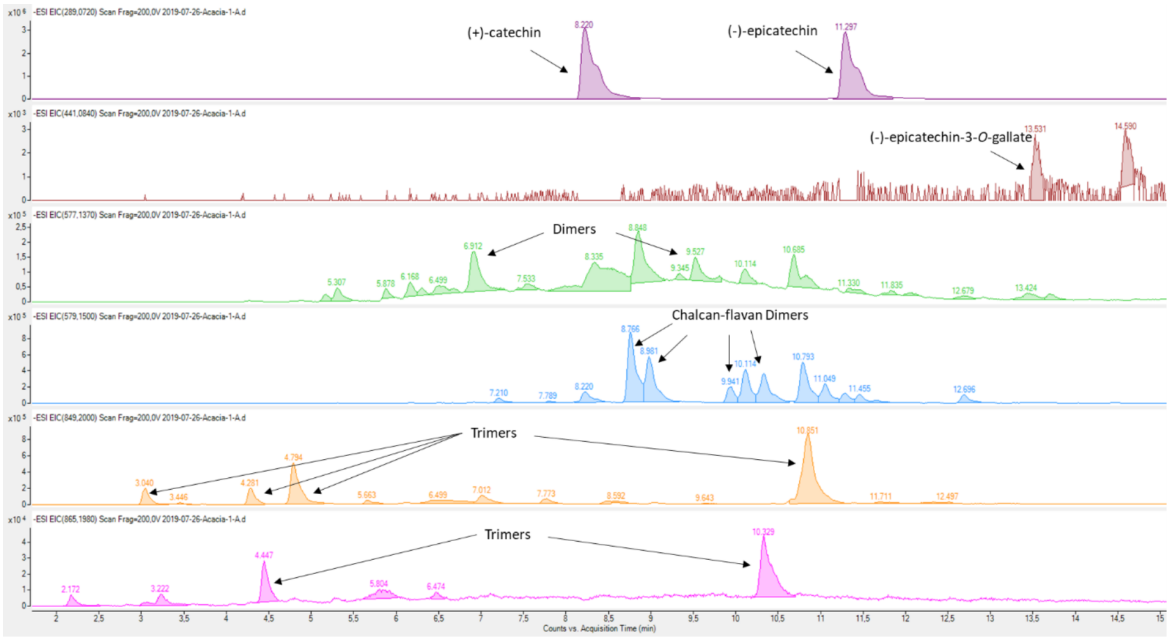


Figura 2. Ejemplo de análisis de la acacia en los modos ESI y SIM

Certificado conforme Ensenada, 4 de noviembre de 2022
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2022

1.2. Conclusión

Un tanino enológico se considera como profisetinidina/prorobitenidina cuando:

- el contenido de polifenoles totales supera el 65 % (método gravimétrico, anexo 1 de la monografía general OIV-OENO 624-2022),
- el contenido de profisetinidinas/prorobitenidinas, determinado por HPLC, supera los 20 mg (en los taninos del quebracho) y los 150 mg (en los taninos de la acacia) de equivalentes de (+)-catequina por gramo de taninos enológicos.

2. Método de determinación de las propiedades y funciones

Los siguientes métodos y criterios de conformidad se aplican solo cuando la propiedad/función figura en la etiqueta del preparado de taninos.

2.1. Capacidad antioxidante

2.1.1. Fundamento

Determinación de la capacidad antioxidante de las profisetinidinas/prorobitenidinas para contribuir a la protección del mosto y del vino frente a la oxidación.

2.1.2. Productos

2.1.2.1. Capacidad antioxidante

DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo): PM = 394,32
Trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico): PM = 250,29
Metanol al 99,9 % vol.
Lector de microplacas de 96 pocillos (FLUOstar Omega - BMG Labtech, por ejemplo)

2.1.2.2. Consumo directo de oxígeno (OCR)

Etanol al 96 % vol., N.º CAS 64-17-5

Ácido tartárico: PM = 150,09, N.º CAS 87-69-4

Cloruro de hierro(III) hexahidratado: PM = 270,30, N.º CAS 7705-08-0

Sulfato de cobre(II) pentahidratado: PM = 249,68, N.º CAS 7758-98-7

Certificado conforme Ensenada, 4 de noviembre de 2022
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2022

Botellas de vidrio transparentes con sensor, 0,75□L de capacidad

Oxímetro NomaSens, por ejemplo

2.1.3. Procedimiento

2.1.3.1. Capacidad antioxidante (ensayo de DPPH)

Solución de 0,15 g/L de tanino enológico: disolver 37,5 mg de taninos enológicos en 500 mL de solución de vino modelo (agua destilada, un 12 % vol. de etanol, 4 g/L de ácido tartárico y pH ajustado a 3,5). Puede ser necesario diluir la solución de tanino enológico si el valor de la absorbancia es superior a 1 (dado el caso, incluir la dilución en el cálculo).

Solución 1 mM de Trolox: disolver 125 mg de Trolox en 500 mL de solución de vino modelo (agua destilada, un 12 % vol. de etanol, 4 g/L de ácido tartárico y pH ajustado a 3,5).

Curva de calibración: disolver 1, 0,8, 0,6, 0,4, 0,2 y 0,1 mL de la solución 1 mM de Trolox en 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 y 0,9 mL de solución de vino modelo. Estas cantidades corresponden a concentraciones finales de 1, 0,8, 0,6, 0,4, 0,2 y 0,1 mM de Trolox, respectivamente.

Solución $6 \cdot 10^{-5}$ M de DPPH: disolver 2,36 mg de DPPH en 100 mL de metanol. Preparar la solución justo antes de su utilización.

2.1.3.2. Consumo directo de oxígeno (OCR)

Solución de 1 g/L de tanino enológico: disolver 0,75 g de taninos enológicos en 750 mL de solución de vino modelo.

Solución de vino modelo: disolver 4 g de ácido tartárico, 2,25 mg de cloruro de hierro(III) hexahidratado y 0,225 mg de sulfato de cobre(II) pentahidratado en 90 mL de etanol y 660 mL de agua destilada. El pH debe ajustarse a 3,5.

2.1.4. Ensayos

2.1.4.1. Capacidad antioxidante

Medir a 515 nm el blanco de reactivo (RB), que contiene únicamente el reactivo DPPH, introduciendo 190 µL de la solución de DPPH (1.3.1) en todos los pocillos de la placa. A continuación, añadir 10 µL de la solución de tanino enológico (muestras), agua destilada (blanco) o la solución de Trolox para la curva (patrones) en los pocillos y analizar (MS) a 515 nm pasados 30 min.

Véase la figura 2 para saber cómo llenar la placa.

Certificado conforme Ensenada, 4 de noviembre de 2022
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2022

Para calcular la capacidad antioxidante, se utiliza la siguiente fórmula:

$$RB - MS = x$$

$$capacidad\ antioxidante\ (mg\ eq.\ Trolox\ por\ g\ de\ taninos) = \frac{250{,}29\ (mg)}{0{,}15\ (g)} \times \frac{x - b}{a}$$

donde “a” y “b” corresponden, respectivamente, a la pendiente y la constante de la curva de calibración de Trolox: Absorbancia = f ([Trolox])□ Absorbancia = ax + b

En todos los casos, las profisetinidinas/prorobitenidinas deben presentar capacidad antioxidante, como mínimo, 450 mg ± 50 mg de equivalentes de Trolox por gramo de taninos (extracto comercial).

	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

Figura 3. Ejemplo de placa de 96 pocillos

2.1.4.2. Consumo directo de oxígeno (OCR)

Saturar la solución de vino modelo con 8 mg/L de oxígeno por burbujeo de aire durante 10 min a 20-25□°C. A continuación, añadir el tanino enológico a la solución de vino modelo en las botellas llenas con 0,75□L. Cerrar las botellas herméticamente y agitarlas para homogeneizar por completo.

1. Determinar el oxígeno consumido cada dos días, comenzando al cabo de 1 hora del llenado de las botellas.
2. Para determinar la tasa de consumo de oxígeno, seguir el procedimiento que se muestra en la figura 2:

Certificado conforme Ensenada, 4 de noviembre de 2022
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2022

- representar el consumo de oxígeno frente al tiempo,
- representar la inversa del oxígeno consumido frente a la inversa del tiempo,
- la tasa de consumo de oxígeno es la inversa del coeficiente de la pendiente:

OCR t_0 mg de O_2 por L consumido por día y por g de taninos = 1/A, donde A es el coeficiente de la pendiente

En todos los casos, las profisetinidinas/prorobitenidinas deben tener capacidad de consumo directo de oxígeno, como mínimo, 0,10 mg $\pm$ 0,05 mg de O_2 por litro, por día y por gramo de taninos (extracto comercial).

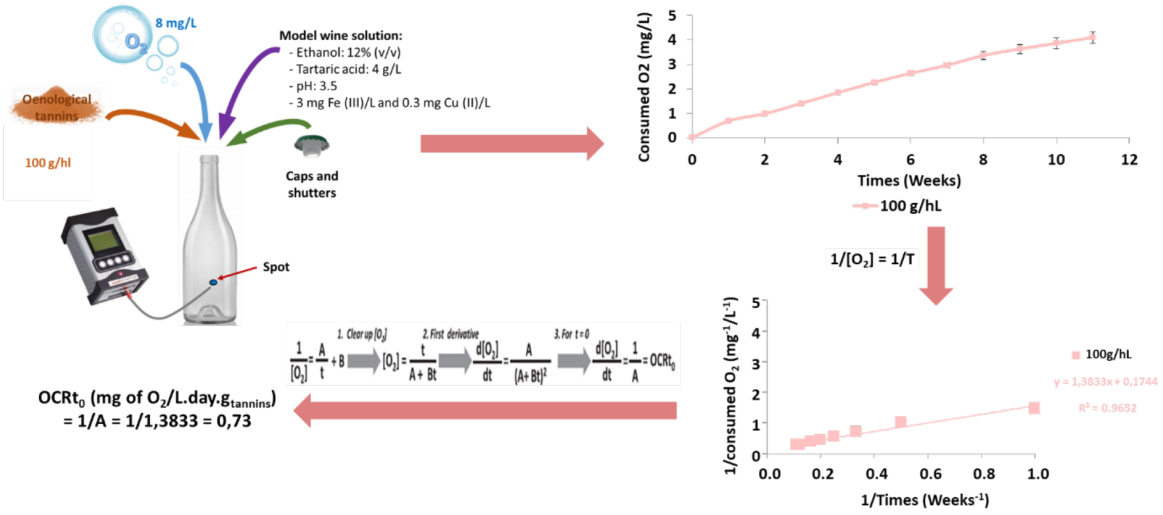


Figura 4. Procedimiento para determinar la tasa de consumo de oxígeno

2.2. Capacidad antioxiásica

2.2.1. Fundamento

Determinación de la capacidad antioxidásica de las profisetinidinas/prorobitenidinas para contribuir a la protección antioxidásica de los compuestos del vino y el mosto frente a la actividad lacasa.

2.2.2. Productos

Certificado conforme Ensenada, 4 de noviembre de 2022
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2022

Etanol al 96 % vol., N.º CAS 64-17-5

Ácido tartárico: PM = 150,09, N.º CAS 87-69-4

Acetato de sodio: PM = 82,03, N.º CAS 6131-90-4

Siringaldazina (azina del 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldehído): PM = 360,36, N.º CAS: 14414-32-5

Polivinilpolipirrolidona (PVPP), N.º CAS 25249-54-1

Mosto botritizado con actividad lacasa

Agua destilada (calidad HPLC)

2.2.3. Procedimiento

Solución de 2 g/L de tanino enológico: disolver 200 mg de taninos enológicos en 100 mL de solución de vino modelo (agua destilada, un 12 % vol. de etanol, 4 g/L de ácido tartárico y pH ajustado a 3,5).

Solución amortiguadora (8,2 g/L): disolver 410 mg de acetato de sodio en 50 mL de agua destilada.

Solución de siringaldazina (0,06 g/L): disolver 30 mg de siringaldazina en 500 mL de etanol.

2.2.4. Ensayos

1. Añadir 4 mL de mosto botritizado a 1 mL de solución de tanino enológico en un tubo, que corresponderá a la muestra.

2. Añadir 4 mL de mosto botritizado a 1 mL de solución de vino modelo en un tubo, que corresponderá al testigo.
3. Después de 4 min (exactamente), añadir 0,8 g de PVPP en ambos tubos (muestra y testigo), agitar y centrifugar durante 10 min a 8500 rpm.
4. Tomar 1 mL del sobrenadante (de la muestra y el testigo) y mezclar con 1,4 mL de solución amortiguadora y 0,6 mL de solución de siringaldazina. Introducir la mezcla en una cubeta de plástico para espectrofotometría (de paso óptico de 10 mm).
5. Medir la absorbancia a 530 nm cada minuto durante 5 min (incluido el minuto 0).
6. Determinar la actividad lacasa y la actividad lacasa residual con las siguientes ecuaciones y la figura 3:

Certificado conforme Ensenada, 4 de noviembre de 2022
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2022

$$Actividad\ lacasa = 46{,}15 \times \Delta A\ \mu mol\ L^{-1} min^{-1} = 46{,}15 \times \Delta A\ UL$$

$$\%\ de\ actividad\ residual = (actividad\ lacasa\ _{muestra} / actividad\ lacasa_{testigo}) \times 100$$

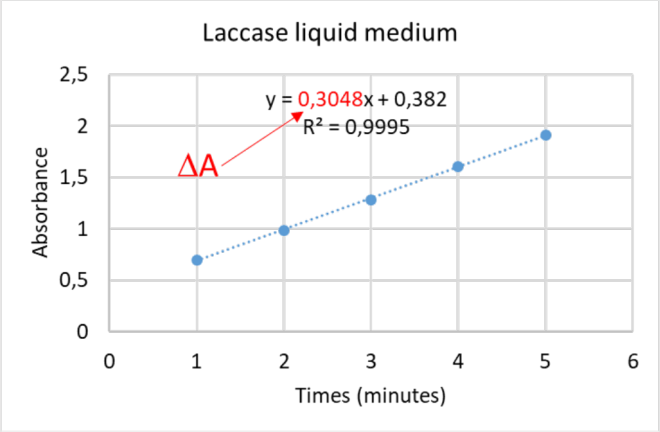


Figura 5. Ejemplo de determinación de □□

En todos los casos, las profisetinidinas/prorobitenidinas deben tener capacidad antioxidásica y, en concreto, deben poder reducir la actividad lacasa residual en, al menos, un 40 %. Este valor es importante en el caso de los mostos y vinos con un contenido inferior a 5 UL (unidades de lacasa).

2.3. Estabilización del color

2.3.1. Fundamento

Determinación de las propiedades estabilizadoras del color de las profisetinidinas/prorobitenidinas para favorecer la expresión, estabilización y conservación del color en el mosto y el vino tintos.

2.3.2. Productos

Etanol al 96 % vol., N.° CAS 64-17-5

Ácido tartárico: PM = 150,09, N.° CAS 87-69-4

3-*O*-glucósido de malvidina: PM = 528,87, N.° CAS 18470-06-9

Certificado conforme Ensenada, 4 de noviembre de 2022
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2022

2.3.3. Procedimiento

Solución de 0,8 g/L de tanino enológico: disolver 80 mg de taninos enológicos en 100 mL de solución de vino modelo (agua destilada, un 12 % vol. de etanol, 4 g/L de ácido tartárico y pH ajustado a 3,5).

Solución de 0,1 g/L de 3-O-glucósido de malvidina: disolver 10 mg de 3-*O*-glucósido de malvidina en 100 mL de solución de vino modelo (agua destilada, un 12 % vol. de etanol, 4 g/L de ácido tartárico y pH ajustado a 3,5).

2.3.4. Ensayos

1. Introducir 0,75 mL de solución de taninos enológicos y 0,75 mL de solución de vino modelo en un tubo cónico de 2 mL con tapón (en adelante, "tubo"), y conservarlo en la oscuridad a temperatura ambiente. Este tubo se denominará "T_0".

2. Introducir 0,75 mL de solución de 3-O-glucósido de malvidina y 0,75 mL de solución de vino modelo en un tubo, y conservarlo en la oscuridad a temperatura ambiente. Este tubo se denominará "M".
3. Introducir 0,75 mL de solución de tanino enológico y 0,75 mL de solución de 3-O-glucósido de malvidina en un tubo, y conservarlo en la oscuridad a temperatura ambiente. Este tubo se denominará "T_M".
4. Después de 7 días, medir la absorbancia de los tres tubos (T_M T_0 y M) a 450, 520, 570 y 630 nm.
5. Restar los valores de absorbancia de T0 a TM para obtener la absorbancia y evitar las interferencias debidas al color "natural" del tanino enológico.

$$A(T_M) - A(T_0) = A(T)$$

6. Determinar las coordenadas CIELAB (L*, a* y b*) correspondientes a la solución de tanino con 3-*O*-glucósido de malvidina (T) y la solución de 3-*O*-glucósido de malvidina (M) con el *software* gratuito MSCV (https://www.unirioja.es/color/descargas.shtml) u otro equivalente.

Para determinar el índice de copigmentación, se utilizan las siguientes fórmulas:

Certificado conforme Ensenada, 4 de noviembre de 2022
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2022

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

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

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

ΔE_{ab}.**TS**: diferencia de color total entre la solución de 3-*O*-glucósido de malvidina que contiene taninos comerciales (T) y una solución de color blanco puro (W).

ΔE_{ab}.**CS**: diferencia de color total entre la solución de 3-*O*-glucósido de malvidina (M) y una solución de color blanco puro (W).

Las coordenadas CIELAB de una solución de color blanco puro son L* = 100,00, a* = 0,00 y b* = 0,00.

En todos los casos, las profisetinidinas/prorobitenidinas deben presentar capacidad para estabilizar el color. En concreto, deben tener al menos un índice de copigmentación superior al 3,0 % $\pm$ 0,5 % después de 7 días.

Nota: En lugar de todos los métodos anteriores, pueden emplearse otros métodos de determinación siempre que hayan sido sometidos a un proceso de validación interna.

3. Bibliografía

1. Sarneckis, C. J.; Dambergs, R. G.; Jones, P.; Mercurio, M.; Herderich, M. J., y 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, vol. 12, pp. 39-49.

2. Vignault, A.; González-Centeno, M. R.; Pascual, O.; Gombau, J.; Jourdes, M.; Moine, V.; Iturmendi, N.; Canals, J. M.; Zamora, F., y Teissedre, P.-L.: "Chemical characterization, antioxidant properties and oxygen consumption rate of 36 commercial oenological tannins in a model wine solution", Food Chemistry, 2018, vol. 268, pp. 210-219.

3. Vignault, A.; Pascual, O.; Jourdes, M.; Moine, V.; Fermaud, M.; Roudet, J.; Canals, J. M.; Teissedre, P.-L., y Zamora, F.: "Impact of enological tannins on laccase activity", OENO One, 2019, vol. 53, pp. 27-38.

4. Vignault, A.; Pascual, O.; Gombau, J.; Jourdes, M.; Moine, V.; Canals, J. M.;

Certificado conforme Ensenada, 4 de noviembre de 2022
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2022

Teissedre, P.-L., y 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, vol. 15, 02015.

5. Vignault, A.; Gombau, J.; Pascual, O.; Jourdes, M.; Moine, V.; Canals, J. M.; Zamora, F., y 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, vol. 24, pp. 1-15.
6. Vignault, A.; Gombau, J.; Jourdes, M.; Moine, V.; Canals, J. M.; Fermaud, M.; Roudet, J.; Zamora, F., y Teissedre, P.-L.: “Oenological tannins to prevent Botrytis cinerea damage in grapes and musts: kinetics and electrophoresis characterization of laccase”, Food Chemistry, 2020, vol. 316, 126334.
7. Vignault, A.: “Tanins œnologiques: caractéristiques, propriétés et fonctionnalités. Impact sur la qualité des vins”, tesis doctoral, Universidad de Burdeos y Universitat Rovira i Virgili, 2019.

Certificado conforme Ensenada, 4 de noviembre de 2022
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2022