

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 032**

21 Número de solicitud: 201400880

51 Int. Cl.:

**G01N 21/71** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

**05.10.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**23.03.2015**

Fecha de la concesión:

**01.10.2015**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**08.10.2015**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
(100.0%)  
Sección contratos y patentes C/ Donoso Cortés  
65 - 1ª planta  
28015 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**CÁCERES GIANNI , Jorge Omar ;  
ROSALES MARTÍNEZ , Juan Daniel ;  
IZQUIERDO HORNILLOS , Roberto y  
MONCAYO MARTÍN , Samuel**

54 Título: **Método de análisis de bebidas alcohólicas**

57 Resumen:

Método de análisis de bebidas alcohólicas.

Esta invención se refiere de forma general a un método para la determinación del origen geográfico de bebidas alcohólicas, en particular para vinos y más particularmente para vinos con denominación de origen protegida (DOP). El método incluye la gelificación previa de la muestra, el uso de la espectroscopia de ablación laser, la selección de longitudes de onda y el posterior análisis matemático de los resultados para la determinación del origen del producto y/o la detección de fraudes. El procedimiento empleado proporciona un método adecuado de alta sensibilidad, especificidad y rapidez, tanto en el tratamiento de la muestra como en la medida de la misma.

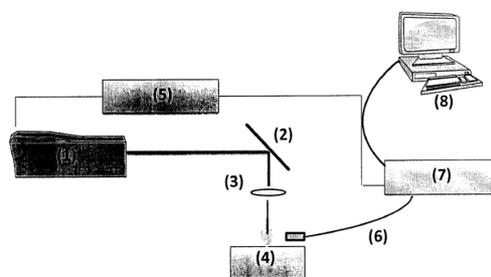


Figura 1

ES 2 532 032 B2

**MÉTODO DE ANÁLISIS DE BEBIDAS ALCOHÓLICAS**

**DESCRIPCIÓN**

**5 CAMPO TÉCNICO**

Esta invención se refiere de forma general a un método para el análisis de bebidas  
alcohólicas para su discriminación e identificación por ablación laser. En particular se  
refiere a un método de análisis de bebidas alcohólicas para la identificación del origen  
de dichas bebidas alcohólicas, más particularmente del vino, y más específicamente  
10 para la determinación del origen geográfico de vinos, por ejemplo para la detección de  
fraudes.

**OBJETO Y CAMPO DE LA INVENCION**

Esta invención se enmarca en el campo del control de calidad y la seguridad alimentaria  
15 en la industria de bebidas alcohólicas, en particular en la industria vitivinícola  
permitiendo la identificación de determinación del origen geográfico de vinos con  
denominación de origen protegida (DOP). La metodología empleada proporciona un  
método adecuado, sencillo y económico de alta sensibilidad y especificidad en la  
discriminación de las denominaciones de origen y/o detección de fraudes en vinos. El  
20 método desarrollado tiene aplicación en diversos campos relacionados con la industria  
vitivinícola, el control de calidad, la seguridad alimentaria, entre otros.

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

La industria del vino ha crecido de manera significativa en la última década, por lo que  
25 las características del vino, tales como la variedad, el origen de la tecnología de  
producción y vinificación deben ser preservados. La certificación de origen geográfico  
protegido (OGP) y la denominación de origen protegida (DOP) constituyen el sistema  
utilizado para el reconocimiento de una calidad diferenciada, consecuencia de  
características propias y diferenciales, debidas al medio geográfico en el que se

producen las materias primas, se elaboran los productos, y a la influencia del factor humano que participa en las mismas.

Los Alimentos de Calidad Diferenciada son aquellos productos que están protegidos por una normativa de la UE que garantiza el cumplimiento de unos requisitos superiores a los exigidos para el resto de productos. Los productos que están protegidos por la **Denominación de Origen Protegida –D.O.P.–** (*El Reglamento (CE) 1151/2012 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de noviembre de 2012, sobre los regímenes de calidad de productos agrícolas y alimenticios, establece las definiciones de Denominación de Origen Protegida (DOP) y de Indicación Geográfica Protegida (IGP)*) son aquellos cuya calidad o características se deben al medio geográfico con sus factores naturales y humanos y cuya producción, transformación y elaboración se realiza siempre en esa zona geográfica delimitada de la que toman el nombre. Además es uno de los parámetros más importantes que deben ser controlados desde la introducción de la normativa europea de origen de los productos agrícolas. El número de consumidores que buscan comprar productos con calidad certificada y denominación de marca de origen para garantizar la procedencia y las características especiales de los productos es cada vez mayor.

Por otra parte, el fraude es también uno de los aspectos importantes que debe ser controlado y este puede aparecer como consecuencia de la adición de compuestos químicos o vinos de menor calidad, sustitución de etiquetado, etc.

El vino consta de dos ingredientes primarios, agua y etanol. Otros componentes mayoritarios en el vino son los ácidos orgánicos y azúcares (*R.S. Jackson, - Chemical Constituents of Grapes and Wine, in: R.S. Jackson (Ed.), Wine Sci. Second Ed., Academic Press, San Diego, 2000: pp. 232–280*). Sin embargo, debido a su composición, es una matriz compleja (*Aceto, M.; Abollino, O.; Bruzzoniti, M. C.; Mentasti, E.; Sarzanini, C.; Malandrino, M. Food Addit. Contam. 2002, 19, 126–133. Larsen, F. H.; van den Berg, F.; Engelsen, S. B. J. Chemom. 2006, 20, 198–208*). Las propiedades organolépticas del vino son debidas a la presencia de diferentes compuestos aromáticos y taninos. La presencia de oligoelementos minerales en el vino está generalmente relacionada con la composición del suelo, variedad de uva, el clima, las levaduras y las diferencias en la elaboración del vino. Las diferencias entre las

cantidades de los minerales presentes en los mismos pueden ser utilizadas para lograr una rápida identificación y clasificación de los vinos con DOP. Los análisis sensoriales o determinaciones analíticas estándar no son adecuados para precisar el origen declarado.

5

Algunos métodos analíticos basados en la determinación de  $^1\text{H}$  por resonancia magnética nuclear (NMR), (*M.A Brescia et al.*, «*Characterization of the geographical origin of Italian red wines based on traditional and nuclear magnetic resonance spectrometric determinations*», *Analytica Chimica Acta* 458, (2002) 177-186) o la autenticación basada en la proporción de isótopos estables de oxígeno  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}/^1\text{H}$  (D/H),  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , han sido utilizados para determinar el origen de etanol o azúcares del vino. Sin embargo tienen aplicabilidad limitada o requiere instrumentos caros y el procedimiento es impreciso. Los métodos analíticos basados en técnicas cromatográficas (*Daniel Serrano-Lourido et al.*, «*Classification and characterisation of Spanish red wines according to their appellation of origin based on chromatographic profiles and chemometric data analysis*», *Food Chemistry* 135,(2012) 1425-1431; *Dimitris P. Makris, Stamatina Kallithraka, y Andreas Mamalos*, «*Differentiation of young red wines based on cultivar and geographical origin with application of chemometrics of principal polyphenolic constituents*», *Talanta* 70,( 2006) 1143-1152. *Leonhard Jaitz et al.*, «*LC-MS/MS analysis of phenols for classification of red wine according to geographic origin, grape variety and vintage*», *Food Chemistry* 122,(2010) 366-372) requieren operaciones de separación y extracción para el análisis que introducen errores y una gran variabilidad en los resultados (*J.J. Jiménez, J. Atienza, J.L. Bernal, and L. Toribio.*, *Chromatographia* 38 (1994) 395). Finalmente, otros métodos basados en la determinación de DNA (*Lopes Martins, Pereira Goncalves, y Pinho Guedes Pinto De*, «*Method and Kit for Dna Extraction from Vitis Vinifera L. and for Amplification and Detection of Grapevine Varieties or Cultivars in Musts or Wines*», (2011)) requieren las secuencias genéticas de ADN/aRNA y el uso de costosos consumibles tales como cebadores (primers) para la reacción en cadena polimerasa (PCR). Esta técnica además tiene un alto coste tanto temporal como económico.

Existen publicaciones anteriores tales como la publicación internacional WO2010146199 que describen el uso de la tecnología LIBS en otros campos, por

ejemplo para la búsqueda de patógenos o contaminantes en alimentos. Sin embargo, ninguno de ellos ha resuelto las especificidades que supone el problema anteriormente indicado, es decir, la determinación del origen geográfico de vinos, para la detección de posibles fraudes y la protección de la DOP, con un nivel de certeza elevado. En particular, la manipulación y medición de muestras líquidas por ablación láser es un problema que no ha sido resuelto en las publicaciones previas. Y por otro lado, hasta la fecha no se había desarrollado un método para la determinación del origen geográfico de vinos que tuviera un índice de certeza superior al 97%.

Por lo tanto, aún existe una necesidad de un método sencillo, económico y portátil capaz de determinar el origen geográfico de vinos para detección de fraudes y la protección de la DOP que supere las desventajas indicadas.

## **BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

Método de análisis de bebidas alcohólicas: Esta invención se refiere de forma general a un método para la determinación del origen geográfico de bebidas alcohólicas, en particular para vinos y más particularmente para vinos con denominación de origen protegida (DOP). El método incluye la gelificación previa de la muestra, el uso de la espectroscopía de ablación laser, la selección de longitudes de onda específicas y el posterior análisis matemático de los resultados para la determinación del origen del producto y/o la detección de fraudes. El análisis puede realizarse en un tiempo muy corto (menor a 1 minuto). El nivel de certeza del método es superior al 97 %. Esto habilita a este método para la detección de posibles fraudes en la DOP u otras características específicas de cada vino.

## **DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

Las figuras que se describen a continuación, sirven para ilustrar la descripción de la invención y nunca deben considerarse con fines limitativos de la misma.

**Figura 1** .- muestra una vista esquematizada del dispositivo comprendiendo tanto el equipo láser (1), los espejos (2), lentes (3), muestra (4), controlador de retrasos de pulso (5), fibra óptica (6), espectrómetro-detector (7) y ordenador personal (8).

**Figura 2** .- muestra un mapa de España con el Origen geográfico de vinos españoles utilizados en la calibración del modelo de red neuronal: Rioja, Navarra, Rivera del Duero, La Mancha, Ribera del Guadiana y Valdepeñas.

- 5 **Figura 3** .- muestra un espectro LIBS típico obtenido de una muestra de vino gelificado, la asignación de las líneas de emisión de los elementos más importantes presentes en el vino y los intervalos de longitud de onda seleccionados para el procesamiento de los datos.
- 10 **Figura 4** .- muestra los espectros LIBS de las muestra de vino de las DOP. a) Muestra 1LM DOP: La Mancha; b) Muestra 1RD DOP: Ribera del Duero; c) Muestra 1RJ DOP: Rioja; d) Muestra 1VP DOP: Valdepeñas e) Muestra 1VM DOP: Madrid. Los espectros han sido desplazados para una mejor observación.

## 15 **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

El problema indicado ha sido resuelto por los inventores mediante la combinación de un método de tratamiento de muestras líquidas que ha demostrado dar excelentes resultados para bebidas alcohólicas, más particularmente para vino, junto con un procesamiento matemático con una estructura y arquitectura específicas, construido  
20 expofeso para esta aplicación.

Mediante esta invención se ha conseguido desarrollar un método sencillo, económico y portátil capaz de determinar de forma simple el origen geográfico de bebidas alcohólicas, en particular vinos con un nivel de certeza superior al 97%, lo que habilita  
25 este método para la detección de posibles fraudes en la DOP u otras características específicas de cada vino.

La concentración y la proporción relativa de los componentes del vino dependen de varios factores, en el caso del vino serían por ejemplo el tipo cultivo, tipo de vid, clima,  
30 agua disponible, suelo y la manera en que el vino es producido y almacenado. Por lo tanto las concentraciones y las proporciones relativas de los elementos presentes en el

vino dependen del material de partida, de los procesos físicos, las reacciones químicas y las vías bioquímicas que participan en su elaboración.

Por lo tanto, el origen de los vinos puede ser determinado a partir de la proporción  
5 relativa de los elementos y de su intensidad de emisión generada por interacción de un haz laser sobre la superficie del producto final y su posterior análisis matemático. El método desarrollado subyace sobre la identificación instantánea de una muestra de vino usando una característica del proceso de ablación laser que tiene la habilidad de generar una “huella digital” espectral de la muestra. Usando un procedimiento de correlación, el  
10 sistema desarrollado puede ser entrenado para reconocer los espectros de diferentes muestras, evaluando la similitud de un espectro de una muestra desconocida respecto a una librería espectral de muestras clasificadas que permite la determinación de las región geográfica y el origen biológico de las muestras de vino. Por otra parte, la comparación de las intensidades de emisión y sus relaciones permite la discriminación  
15 entre productos originales (vinos) con diferentes orígenes geográficos y DOP de aquellos otros productos que no poseen dicha denominación o se encuentren adulterados.

El objeto de la presente invención es por tanto un método de análisis de vinos para su  
20 discriminación e identificación por ablación láser en el que las muestras se seleccionan de entre vinos tintos, rosados, blancos, espumosos, o bien cualquier otra bebida alcohólica como whisky, ron, vodka, ginebra o tequilas.

De acuerdo con la realización de la invención, las intensidades de emisión a las  
25 longitudes de onda mostrados en la Tabla 4 y comprendidas en los rangos de: 241 a 246 nm identificadas como correspondientes al C(I); de 272 a 285 nm identificadas como correspondientes al Mg(II); de 374 a 402 nm identificadas como correspondientes a CN; de 492 a 521 nm identificadas como correspondientes a C<sub>2</sub>; de 582 a 596 nm identificadas como Na(I); de 643 a 669 nm identificadas como H<sub>α</sub> y de 764 a 782 nm  
30 identificadas como K(I) y O(II), representa una huella dactilar de la muestra de vino, es específica y por lo tanto depende del origen del vino. Esto significa que las intensidades de emisión de estos elementos y su relación relativa contienen información de las condiciones climáticas y la ubicación geográfica de los viñedos, del sistema bioquímico propio de la vid y las particularidades del cultivo, suelo y reacciones enzimáticas

asociadas con efectos específicos cinéticos y termodinámicos en diversos pasos del metabolismo durante la fermentación y almacenaje del vino. De esta forma las intensidades de emisión de los elementos y la relación relativa entre ellas es un reflejo del entorno geográfico específico y contante con resultados reproducibles.

5

Por otra parte los resultados obtenidos demuestran que aunque no hay una variación significativa en los espectros LIBS de las muestras de vino a partir de las cuales el origen o las adulteraciones puedan ser fácilmente discriminadas, hay sin embargo, desde un punto de vista matemático, variaciones a partir de las cuales cada muestra de vino puede ser discriminada basándose en su huella digital.

10

El método de análisis se basa en un análisis de un único pulso láser que produce un proceso de vaporización y posterior formación de un plasma de la superficie de la muestra, la obtención del espectro de emisión de este plasma en el orden de unos pocos microsegundos y la posterior comparación espectral con una base de datos espectral dinámica. Para ello se utilizan algoritmos matemáticos entrenados y la comparación de espectros obtenidos con una base espectral compuesta por 2048x100 puntos como mínimo y con un tiempo de análisis total menor a 60 (sesenta) segundos.

15

En esta invención se utiliza un número muy alto de puntos espectrales obtenidos de la emisión del plasma de las muestras de vinos, combinado con un sistema de algoritmos adecuados para manejar un gran número de datos en un tiempo muy corto de forma eficiente y efectiva, asegurando alta sensibilidad y especificidad que permite la caracterización, identificación y discriminación de la DOP de las muestras de vino y sus posibles adulteraciones.

20  
25

El dispositivo utilizado para la identificación y caracterización de muestras, mostrado en la Figura 1, se compone de un láser pulsado (1), en este caso particular se ha utilizado un láser de Nd:YAG, aunque en la práctica podría utilizarse cualquier otro tipo de láser tanto de estado sólido o gaseosos (láser de nitrógeno, láser de dióxido de carbono láser de exímeros, láser OPO (Optical Parametric Oscilator), etc.) que permita obtener condiciones energéticas suficientes para poder producir un plasma. Por este motivo pueden utilizarse láseres tanto en el ultravioleta, visible o infrarrojo.

30

El láser de Nd:YAG utilizado trabaja a una frecuencia de 1 a 20 Hertz a una longitud de onda fija de 1064 nm respectivamente. Esta longitud de onda no es limitante ya que este láser también puede emitir a otras longitudes de onda como 266, 355 ó 532 nm (u otras longitudes de onda producidas por cualquier otro tipo de láser que permita obtener condiciones energéticas suficientes para poder producir un plasma). Dicho láser puede proporcionar hasta 180 mJ/pulso de energía de salida. La duración del pulso es de 4 ns. Se han utilizado espejos (2) y lentes (3) adecuados a fin de focalizar el haz del láser sobre la muestra (4). A fin de prevenir la radiación de cuerpo negro generada en los primeros momentos del plasma se utilizó como tiempo óptimo un retraso de 4  $\mu$ s entre el pulso láser y la obtención del espectro en la evolución del plasma (5). La emisión del plasma es recogida utilizando una fibra óptica de 1 metro (6) acoplada al espectrómetro, que a su vez es activado por el pulso láser (7). El detector es un sensor óptico CCD (Charge-Coupled Detector) que proporciona 2048 puntos espectrales en un rango de 200 a 1100 nm. La señal obtenida del detector es posteriormente comparada con una base espectral almacenada utilizando un sistema de algoritmos matemáticos. Una interfaz gráfica en el ordenador (8) permite al usuario el control del láser, la observación del espectro de la muestra obtenido y la representación de los resultados para su evaluación. El sistema es entrenado para evaluar la similitud de espectros desconocidos con su banco de datos de muestras clasificadas.

20

Este método tiene las siguientes ventajas, como son: a) no requiere preparación de la muestra o esta es mínima, b) el análisis se realiza sobre una pequeña proporción o muestra de vino, c) el análisis se realiza en unos pocos segundos, d) el análisis se realiza a presión atmosférica, e) proporciona una gran cantidad de datos que hacen apto el análisis matemático y f) puede ser realizado in-situ utilizando un sistema portátil.

Es un objeto de la presente invención un método de análisis de bebidas alcohólicas para su discriminación e identificación por ablación láser que comprende las siguientes etapas:

30

a.-) añadir colágeno a una muestra de bebida alcohólica y dejar reposar hasta su gelificación, secando posteriormente el gel obtenido hasta evaporar el agua, obteniendo así un gel seco;

b.-) irradiar un muestra del gel seco con láser focalizado sobre la superficie de la muestra, obteniendo un plasma de dicha muestra;

c.-) obtener un espectro del plasma de la muestra utilizando un analizador óptico, y

d.-) comparar la señal del detector con una base espectral dinámica utilizando un  
5 modelo matemático basado en redes neuronales (RN) con conexiones hacia delante  
basadas en un modelo de propagación *perceptron* que consta de tres capas de neuronas  
denominadas de entrada, salida y oculta, una función de transferencia entre capas que  
utiliza una algoritmo tangente hiperbólico sigmoideal, y optimizando su matriz de pesos  
mediante el algoritmo de entrenamiento de gradiente escalado conjugado SCG para  
10 prevenir el sobreajuste y el sobreentrenamiento.

De forma preferida la muestra de bebida alcohólica es vino.

De acuerdo con otro aspecto, el método de análisis de bebidas alcohólicas de la presente  
15 invención se caracteriza porque la etapa (a) se lleva a cabo añadiendo 1 gramo de  
colágeno a 50 mL de vino a temperatura ambiente hasta su disolución, dejando reposar  
la disolución hasta obtener un gel, y secando posteriormente el gel obtenido en un horno  
a 35 °C durante 12 h hasta la evaporación del agua.

20 De acuerdo con otro aspecto, el método de análisis de bebidas alcohólicas de la presente  
invención se caracteriza porque el láser de la etapa (b) es un láser de estado sólido,  
líquido o gaseoso, que emite radiación electromagnética ultravioleta, visible o  
infrarrojo, con energía suficiente como para producir un plasma del material  
ablacionado. De acuerdo con otro aspecto, el método de análisis de bebidas alcohólicas  
25 de la presente invención se caracteriza porque utiliza una selección de longitudes de  
onda específicas para el entrenamiento de las redes neuronales.

De acuerdo con otro aspecto, el método de análisis de bebidas alcohólicas de la presente  
invención se caracteriza porque el láser es un láser Nd:YAG que trabaja a un frecuencia  
30 de 1 a 20 Hertz a una longitud de onda fija de 1064 nm. De acuerdo con otro aspecto, el  
método de análisis de bebidas alcohólicas de la presente invención se caracteriza porque  
la detección de la radiación producida por los elementos químicos del plasma para  
obtención del espectro se realiza a través de un sensor óptico CCD que proporciona

2048 puntos espectrales en un intervalo de 200 a 1100 nm. De acuerdo con otro aspecto, el método de análisis de bebidas alcohólicas de la presente invención se caracteriza porque en las redes neuronales, la capa de entrada se utiliza sólo para la entrada de la matriz de datos, y en la capa oculta cada neurona recibe señales de otras neuronas de entrada, sumándose éstas mediante la función de activación según la ecuación 1:

$$x_k = \sum_{j=1} w_{jk} \cdot y_j \quad (1)$$

siendo después el resultado transformado por la función de transferencia según la ecuación 2:

$$y_k = f(x) = \left( \frac{2}{1 + \exp(-2x_k)} - 1 \right) \quad (2)$$

y siendo enviado el resultado finalmente a las neuronas en la capa de salida, donde, en las ecuaciones 1 y 2,  $y_j$  e  $y_k$  representan la salida de las neuronas ocultas (j) y de las neuronas de salida (k) respectivamente,  $w_{jk}$  representa el peso entre el  $j^{th}$  de las neuronas ocultas y el  $k^{th}$  de las neuronas de salida.

De acuerdo con otro aspecto, el método de análisis de bebidas alcohólicas de la presente invención se caracteriza porque se emplea adicionalmente el algoritmo SCG que minimiza el error de predicción empleando una combinación lineal del error cuadrático medio (MSE) según la ecuación 3, lo que determina la combinación correcta para producir una red que generalice nuevos datos de entrada dentro del rango de los datos de aprendizaje:

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_k (r_k - y_k)^2 \quad (3)$$

donde, en la ecuación 3,  $N$  corresponde al número de observaciones,  $y_k$  el valor real,  $r_k$ , las estimaciones en el modelo de RN y  $k$  capa de salida de RN, respectivamente.

De acuerdo con otro aspecto, el método de análisis de bebidas alcohólicas de la presente invención se caracteriza porque las muestras se seleccionan de entre vinos tintos, rosados, blancos, espumosos, whisky, ron, vodka, ginebra o tequilas.

5 De acuerdo con otro aspecto, el método de análisis de bebidas alcohólicas de la presente invención se caracteriza porque se utiliza para discriminar inequívocamente denominaciones de origen geográfico. De acuerdo con el método de la invención, es posible analizar muestras de vinos tintos, rosados, blancos, espumosos, o cualquier otra  
10 bebida alcohólica como whisky, ron, vodka, ginebra, tequilas entre otros, no estando limitado este listado a productos líquidos con calidad certificada. Con el método de la invención se consigue obtener un Índice de Correlación Espectral (ICE) superior al 97% en la clasificación, discriminación y determinación del origen geográfico de una muestra de vino. Además, de acuerdo con los ensayos realizados, la asignación no produce ningún falso positivo (vinos de mesa clasificados como vinos con  
15 denominación de origen), ni falsos negativos (vinos con denominación de origen clasificados como vinos de mesa), siendo todas las asignaciones correctas como verdaderos positivos o verdaderos negativos. Por último, es suficiente el uso de una única muestra (referencia) con denominación de origen para determinar la pertenencia del resto de muestras a dicha denominación.

20

#### **Acondicionamiento de las muestras para el análisis LIBS.**

Para facilitar la aplicación de la tecnología LIBS a las muestras de vino, y dado que es preferible que las muestras estén en estado sólido o semisólido y que su superficie sea lo  
25 más homogénea posible, se preparó un gel utilizando una lámina de colágeno comercial. Para obtener la muestra gelificada de un vino, se mezclaron 50 mL de cada muestra de vino con 1 g de gel de colágeno en un vaso de precipitados, a temperatura ambiente para su disolución. Se dejó reposar durante 15 minutos para permitir la formación del nuevo gel incluyendo el vino objeto de estudio. Una vez producida la disolución del colágeno  
30 se introducen 10 mL en una capsula y las muestras se introducen en un horno a 35 °C durante 12 h para lograr la evaporación del agua. Finalmente se obtiene un gel seco y sólido. Este sólido permite la medida por LIBS correctamente, eliminando los problemas de la manipulación y medición de muestras líquidas por ablación laser. Para valorar las posibles interferencias debidas al gel de colágeno se realizó un blanco con

agua destilada en las mismas condiciones que las muestras de vino, no encontrándose interferencias.

5 Todas las muestras de vino se adquirieron en supermercados locales. Todas las botellas conteniendo el vino se abrieron al mismo tiempo para someter todas las muestras a las mismas condiciones medioambientales.

10 Este proceso de gelificación produce mejores resultados que la liofilización de la muestra y es la primera vez que se describe como una alternativa para analizar y mejorar las condiciones de trabajo en un proceso analítico.

### **Construcción y entrenamiento de la RN.**

15 El procesamiento matemático utilizado, aunque puede ser enmarcado dentro de lo que se conoce como RN, está construido exprofeso para resolver este caso con un estructura y arquitectura específica descritas en el documento y que este (y no otro) proporciona resultados de clasificación de vinos reconociendo su origen o adulteración con una certeza por encima del 97%.

20

Dado que la RN utilizada se basa en el algoritmo supervisado, para optimizar la matriz de pesos es necesario emplear datos de entrada y salida que caractericen adecuadamente el proceso que será modelado (longitudes de onda, seleccionadas).

25 Para realizar la mencionada optimización de parámetros de la red neuronal, se han utilizado 5 muestras de vino con diferentes DOP. De cada muestra se obtienen 100 espectros LIBS correspondiendo cada espectro a un único pulso láser. El conjunto de datos (espectros LIBS de las muestras) fue distribuido al azar en el aprendizaje (80%) y en la verificación (20%) de las muestras.

30

La RN consiste en un modelo con conexiones hacia delante, concretamente se trata de un modelo de propagación *perceptron* (*back-propagating perceptron model*). Esta RN consta de tres capas denominadas de entrada, de salida y ocultas, formadas por neuronas (único elemento operativo). La capa de entrada se utiliza sólo para la entrada de la

matriz de datos en la RN. En las otras capas, se realizan cálculos no lineales. En la capa oculta, cada neurona recibe señales de otras neuronas de entrada, sumándose éstas mediante la función activación (Ecuación 1). Después, el resultado es transformado por la función de transferencia (Ecuación 2). Finalmente, el resultado es enviado a las  
5 neuronas de salida (neuronas en la capa de salida).

$$x_k = \sum_{j=1} w_{jk} \cdot y_j \quad (1)$$

$$y_k = f(x) = \left( \frac{2}{1 + \exp(-2x_k)} - 1 \right) \quad (2)$$

10 En las ecuaciones 1 y 2,  $y_j$  e  $y_k$  representan la salida de las neuronas ocultas (j) y de las neuronas de salida (k) respectivamente,  $w_{jk}$  representa el peso entre el  $j^{\text{th}}$  de las neuronas ocultas y el  $k^{\text{th}}$  de las neuronas de salida. Como función de transferencia se ha utilizado el algoritmo tangente hiperbólico sigmoideal (Ecuación 2). Los pesos fueron parámetros ajustables de las RN asociados con cada una de las conexiones entre  
15 neuronas y estas pueden modificar la señal de comunicación entre éstas. El proceso de optimización de la matriz de pesos de la RN se llevó a cabo mediante el algoritmo de entrenamiento de gradiente escalado conjugado SCG. Este algoritmo fue seleccionado con el fin de prevenir el sobreajuste y el sobreentrenamiento (*I.V. Tetko, et all J.Chem. Inf. Coput. Sci. 35, 826 (1995)*). El problema del sobreentrenamiento se refiere al hecho  
20 de que la red sólo memoriza el conjunto de aprendizaje y pierde su habilidad para generalizar. Por otra parte, el algoritmo SCG, fue desarrollado para entrenamientos rápidos de sistemas de aprendizaje de RN (*H. Demuth et all, Neural Network Toolbox for use whit Matlab User's guide version 4.0.6. ninth printing revised; The math Works: Natick, MA, 2005*). Una importante característica de este tipo de algoritmos de alto  
25 rendimiento, es que pueden converger cientos de veces más rápido que otros tipos de algoritmos, aunque a su vez, consume una gran cantidad de memoria. El SCG minimiza el error de predicción empleando una combinación lineal del error cuadrático medio (MSE) (Ecuación 3). Esto determina la combinación correcta para producir una red que generalice nuevos datos de entrada dentro del rango de los datos de aprendizaje.

30

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_k^N (r_k - y_k)^2 \quad (3)$$

En la ecuación 3,  $N$  corresponde al número de observaciones,  $y_k$ , el valor real,  $r_k$ , las estimaciones en el modelo de RN y  $k$  capa de salida de RN, respectivamente.

- 5 Los algoritmos básicos de retropropagación o propagación hacia atrás ajustan los pesos en una fuerte pendiente de dirección descendente (valores negativos del gradiente), esto es la dirección en la cual la función de rendimiento disminuye más rápidamente. Aunque la función disminuye más rápidamente a lo largo de los valores negativos de la pendiente, ésta no produce necesariamente la convergencia más rápida. En el algoritmo
- 10 de gradiente conjugado, realiza una búsqueda a lo largo de direcciones conjugadas, lo que produce generalmente una convergencia más rápida (*Ver Hagan, M.T., H.B. Demuth, and M.H. Beale, Neural Network Design, Boston, MA: PWS Publishing, 1996. para una discusión más amplia de los algoritmos de gradiente conjugado*).
- 15 Cada uno de los algoritmos de gradiente conjugado requiere de una línea de búsqueda en cada interacción. Esta línea de búsqueda es computacionalmente costosa, porque requiere que la red dé respuesta a todas las entradas de entrenamiento varias veces para cada búsqueda. El algoritmo de gradiente conjugado desarrollado por Moller (*M.F. Moller, Neural Networks, 6 525 (1993)*), fue diseñado para prevenir el consumo de
- 20 tiempo de la línea de búsqueda.

Todos los algoritmos de gradiente conjugado comienzan con la búsqueda de la dirección descendiente del gradiente (gradiente negativo) en la primera interacción.

25 
$$P_0 = -g_0 \quad (4)$$

Posteriormente, se realiza una línea de búsqueda, para determinar la distancia optima de movimiento a lo largo de esta dirección de búsqueda:

30 
$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k P_k \quad (5)$$

El procedimiento general para determinar la nueva dirección de búsqueda es la combinación de la nueva pendiente de dirección con la búsqueda anterior:

$$p_k = -g_k + \beta_k p_{k-1} \quad (6)$$

Las distintas versiones de los algoritmos de gradiente conjugado se distinguen por la  
 5 manera en que la constante  $\beta_k$  es calculada, para el algoritmo SCG el procedimiento  
 de actualización es:

$$\beta_k = (|r_{k+1}|^2 - r_{k+1}^r - r_k) / \mu_k \quad (7)$$

10 Este algoritmo combina el enfoque de región verdadera (usada en el algoritmo de  
 Levenberg-Marquardt (*D. Marquardt, J. Appl. Math. 11, 431-441, (1963)*) con la  
 aproximación del gradiente conjugado. (ver Moller, para una explicación detallada de  
 este algoritmo).

15

### Métricas de valoración del proceso

La **precisión** es la principal característica de un procedimiento de reconocimiento como  
 recurso para la toma de decisión, motivo por el cual, las métricas para evaluar procesos  
 de detección tienen una importancia significativa e involucran la frecuencia relativa de  
 20 los reconocimientos correctos e incorrectos que hace un observador a partir de los  
 resultados obtenidos. Las medidas básicas son el número de positivos (P) y negativos  
 (N), (verdaderos y falsos, VP, VN, FP, FN), a partir de los cuales se calculan la  
**sensibilidad (S)**, **especificidad (Es)** y **exactitud (E)** de los procesos de detección.

25 Un verdadero positivo (VP) corresponde a la detección correcta de una sustancia,  
 compuesto o característica en una muestra, cuando está realmente existe. Un verdadero  
 negativo (VN) corresponde a la detección negativa de una sustancia, compuesto o  
 característica en una muestra cuando efectivamente esta no existe. Las detecciones  
 falsas (FP, FN) corresponden a los casos en los que la detección no corresponde con la  
 30 realidad de la muestra.

S y Es son dos métricas del desempeño de un proceso de detección que se construyen a  
 partir del número de VP, FP, VN y FN en una muestra de validación. La sensibilidad de

un proceso de detección se refiere a la probabilidad de que una sustancia, compuesto o característica sea detectada cuando realmente existe. La sensibilidad se especifica como una fracción entre 0 y 1, o un porcentaje entre 0 y 100.

- 5 La suma de VP y FN corresponde al total de positivos en el proceso de detección así S de un sistema de detección se puede calcular como:

$$S = VP / (VP + FN) \quad (8)$$

- 10 Una  $S=1$  indica que todas las sustancias, compuestos o características son detectados. S también se denomina Fracción de Verdaderos Positivos (FVP). La métrica que complementa a la sensibilidad es la especificidad la cual mide la probabilidad de que un proceso de detección reporte correctamente la no existencia de una sustancia, compuesto o característica cuando efectivamente no existe. La suma de VN y FP  
15 corresponde al total de falsos en el proceso de detección así E en un sistema de detección se puede calcular como:

$$E_s = VN / (VN + FP) \quad (9)$$

- 20 Una  $E_s=1$  indica que nunca se reporta la existencia de una sustancia, compuesto o característica cuando éste no existe. La Fracción de Falsos Positivos (FFP) está definida como  $(1 - E_s)$  y es la fracción de muestras que se reportan equivocadamente.

- Para evaluar un proceso de detección es necesario tener los valores de sus dos métricas: (S y  $E_s$ ), ya que una sola métrica no puede evaluar correctamente el proceso. Esto  
25 debido a que se puede forzar a  $S=1$  si nuestro sistema de detección reporta todos los casos como positivos (a lo que corresponde a  $E_s=0$ ) y también se puede forzar a  $E_s=1$  si nuestro sistema reporta todos los casos como negativos (a esto corresponde  $S=0$ ).

La exactitud (E) es el principal parámetro de reconocimiento en un proceso de toma de decisión, y la razón por la cual las métricas para evaluar el proceso de detección son tan impotentes. Esta incluye la frecuencia relativa de la identificación correcta e incorrecta de los resultados obtenidos y se puede calcular de acuerdo como:

$$E = (VP + VN) / (VP + VN + FP + FN) \quad (10)$$

La exactitud porcentual ( $E \times 100$ ), definida en esta patente y de aquí y en adelante como “INDICE DE CORRELACIÓN ESPECTRAL (ICE)” puede utilizarse, por lo tanto, como una métrica adecuada en la toma de decisión de la clasificación obtenida. Esto es  
 5 cuanto más próximo a 100 se encuentre el ICE, más parecido será el espectro de la muestra a la base espectral de una determinada DOP, lo que permite asegurar que la muestra corresponde a esa DOP.

Un valor mayor o igual a 90% es utilizado como criterio para indicar la pertenencia o no  
 10 de una determinada muestra de vino a una DOP. Como se muestra en la Tabla 5, el procedimiento de identificación permite la clasificación y por lo tanto su identificación de los vinos con un ICE mayor al 97% en todos los casos evaluados. Mientras que la Tabla 6 muestra los resultados de la clasificación de vinos nacionales e internacionales, con y sin DOP no incluidos en el modelo de RN. La nueva metodología permite la  
 15 identificación de las muestras de vino con una preparación mínima, siendo posible la identificación incluso con un solo disparo láser, en un tiempo menor de 1 segundo

### **MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION**

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que no son en ningún  
 20 caso limitativo de su alcance, el cual viene definido exclusivamente por las reivindicaciones adjuntas.

#### *Ejemplo 1: Determinación de la DOP de muestras de vino*

Como ejemplo, a fin de identificar una muestra de vino, se utilizan 5 vinos diferentes de  
 25 cada DOP, (mostrados en la Figura 2), La Mancha; Ribera del Duero; Rioja; Valdepeñas y Vinos de Madrid, clasificadas como xLM; xRD; xRJ; xVP; y xVM donde x representa un número (de 1 a 5) que corresponde a las distintas marcas comerciales de los vinos que se muestran en la Tabla 1. Los espectros LIBS típicos de estos vinos se muestran en las Figuras 3 y 4. Un total de 100 pulsos láser de cada muestra son almacenados como  
 30 “huellas digitales” de las muestras. La tabla 3 muestra las líneas de emisión más importantes observadas en los espectros de vino obtenidos.

Como puede observarse en la tabla 5, el ICE obtenido en todos los casos es igual o superior a 97%. Dado que los espectros analizados provienen de un pulso láser simple, la desviación observada en solo 3 de 100 espectros es más que aceptable. La evaluación del procedimiento muestra que el 100% de las muestras analizadas han sido clasificadas  
5 correctamente. La asignación produce solo resultados considerados verdaderos positivos, dado que ningún vino es clasificado incorrectamente a otra DOP, aproximando la evaluación realizada a un ideal 100 % de sensibilidad y 100 % especificidad.

10 *Ejemplo 2: Discriminación de vinos nacionales e internacionales con y sin denominación de origen no incluidos en el modelo de RN*

Como ejemplo a fin de validar el modelo con vinos con DOP, no incluidos en el modelo, o vinos sin DOP o internacionales con o sin DOP, se procede a la obtención de  
15 espectros LIBS como se ha comentado en el ejemplo 1. Las muestras de vino proceden de 6 vinos nacionales con DOP, 3 internacionales con DOP y 4 vinos nacionales sin DOP (vino de mesa). La Tabla 2 muestra el listado de vinos utilizados. Como se muestra en la Tabla 6 todos los vinos son clasificados correctamente como vinos desconocidos para el modelo de RN y por lo tanto como no perteneciente a ninguna  
20 denominación de origen utilizada en el modelo. La asignación no produce ningún falso positivo (vinos de mesa clasificados como vinos con denominación de origen), ni falsos negativos (vinos con denominación de origen clasificados como vinos de mesa), siendo todas las asignaciones correctas como verdaderos positivos o verdaderos negativos.

25

30

**Tabla 1:** Muestras de vino con denominación de origen protegido incluidos en el modelo de RN

	<b>Denominación de Origen</b>	<b>Identificador de muestra</b>	<b>Bodega</b>	<b>Variedad de uva</b>	<b>Añada</b>
5	<b>La Mancha</b>	<b>1LM</b>	Libertario	Tempranillo, Garnacha	2.011
		2LM	Vereda Mayor	Tempranillo	2.011
		3LM	Don Lucio	Tempranillo	2.011
		3LM	Fidencio	Tempranillo, Garnacha	2.011
		5LM	Monte Don Lucio	Cabernet Sauvignon	2.011
	<b>Ribera del Duero</b>	<b>1RD</b>	Camino de la Dehesa	Cabernet Sauvignon	2.011
		2RD	Valpincia	Tempranillo	2.011
		3RD	Barón de Santuy	Tempranillo, Cabernet	2.011
		4RD	Mayor de Castilla	Tinta del País	2.011
		5RD	Sangre de Castilla	Tempranillo	2.011
10	<b>Rioja</b>	<b>1RJ</b>	Viña Espolón	Tempranillo, Garnacha	2.011
		2RJ	Antaño	Tempranillo, Garnacha	2.011
		3RJ	Solar Viejo	Tempranillo, Garnacha	2.011
		4RJ	Barón de Urzande	Tempranillo, Garnacha	2.011
		5RJ	Castillo de Albai	Tempranillo	2.011
	<b>Valdepeñas</b>	<b>1VP</b>	Vega del Cega	Tempranillo	2.011
		2VP	Calle Real	Tempranillo	2.011
		3VP	Viña Albali	Tempranillo, Cabernet	2.011
		4VP	Señorío de los Llanos	Tempranillo	2.011
		5VP	Viña Albali	Tempranillo	2.011
15	<b>Vinos de Madrid</b>	<b>1VM</b>	Puerta de Alcalá	Tempranillo, Syrah	2.011
		2VM	Vega Madroño	Tempranillo, Garnacha	2.011
		3VM	Alma de Valdeguerra	Tempranillo	2.011
		4VM	Puerta de Hierro	Tempranillo	2.011
		5VM	Jesús Díaz	Tempranillo, Syrah	2.011

20

25

**Tabla 2:** Muestras de vino  
origen protegido no incluidas en el modelo de RN

sin denominación de

Denominación de Origen	Bodega	Variedad de uva	País	Añada
Cariñena	Castillo de Aguaron	Garnacha, Syrah	España	2.011
Ribeiro	Pazo	Garnacha	España	2.011
Somontano	Monte Sierra	Tempranillo, Cabernet	España	2.011
Toro	Cermeño	Tinta de Toro	España	2.011
Navarra	Diácono	Tempranillo, Garnacha	España	2011
Ribera del Guadiana	5 Viñas	Tempranillo, Cabernet	España	2011
Vino de mesa 1	Conde Noble	Mezcla	España	2.011
Vino de mesa 2	Don Simón	Mezcla	España	2.011
Vino de mesa 3	Eroski	Mezcla	España	2.011
Vino de mesa 4	Viñas Altas	Mezcla	España	2.011
Chianti	Corte Alle Mura	Sangiovese	Italia	2.011
Dornfelder	Dornfield	Dornfelder	Alemania	2.011
Valle Central	Cimaraosa	Cabernet Sauvignon	Chile	2.011

**Tabla 3:** Longitud de onda de emisión de las principales líneas atómicas y moleculares elementos identificados en el vino.

Elemento	Longitud de onda (nm)
C(I)	247.85
Mg(I)	285.21; 518.36
Mg(II)	280.27
Ca(I)	422.67; 445.48; 551.30; 560.13
Ca(II)	393.37; 396.85
Sr(I)	407.77
Na(I)	588.99; 589.59
O(I)	777.42; 844.62
N(I)	746.83; 821.63; 868.34

**Tabla 4:** Selección de intervalos de longitud para el procesamiento de datos

Intervalo de longitud de onda (nm)	Elemento
271-291	Mg(II)
311-340	Ca(I)
513-524	
390-429	Ca(II)
640-675	H $\alpha$
581-598	Na(I)
760-783	K(I)

**Tabla 5:** Índice de correlación espectral ICE de la clasificación de vinos con denominación de origen protegido incluidas en el modelo de RN.

RN Clasificación		Predicción de pertenencia a una DOP (ICE)				
Identificador de Muestra	La Mancha	Ribera del Duero	Rioja	Valdepeñas	Vinos de Madrid	No Clasificado
5	1LM	100	0	0	0	0
	2LM	98	0	1	1	0
	3LM	100	0	0	0	0
	4LM	98	1	0	1	0
	5LM	99	1	0	0	0
	1RD	0	100	0	0	0
	2RD	2	98	0	0	0
	3RD	0	99	1	0	0
10	4RD	1	98	1	0	0
	5RD	0	100	0	0	0
	1RJ	0	0	100	0	0
	2RJ	0	0	100	0	0
	3RJ	1	0	98	0	1
	4RJ	1	1	97	0	1
	5RJ	0	2	97	1	0
	1VP	0	0	0	100	0
	2VP	0	0	0	100	0
	3VP	2	1	0	97	0
	4VP	1	0	0	98	1
15	5VP	0	0	0	100	0
	1VM	0	0	0	0	100
	2VM	1	0	0	1	98
	3VM	0	0	0	0	99
	4VM	0	0	1	1	98
	5VM	0	0	0	0	100

20

**Tabla 6:** Índice de correlación espectral ICE de la clasificación de vinos nacionales e internacionales, con y sin denominación de origen protegido no incluidos en el modelo de RN

5	RN Clasificación	Predicción de pertenencia a una DOP (ICE)					Correctamente clasificados*
	Muestra	La Mancha	Ribera del Duero	Rioja	Valdepeñas	Vinos de Madrid	
	<b>Cariñena</b>	5	0	5	0	0	✓
	<b>Ribeiro</b>	0	0	78	0	0	✓
	<b>Somontano</b>	7	3	0	0	5	✓
	<b>Toro</b>	40	0	2	0	3	✓
	<b>Navarra</b>	2	0	0	2	0	✓
	<b>R. Guadiana</b>	4	0	2	0	0	✓
10	<b>Vino de mesa 1</b>	32	0	0	0	0	✓
	<b>Vino de mesa 2</b>	12	0	32	0	0	✓
	<b>Vino de mesa 3</b>	70	0	0	0	10	✓
	<b>Vino de mesa 4</b>	22	0	0	0	8	✓
	<b>Chianti</b>	0	0	0	7	0	✓
	<b>Dornfelder</b>	0	8	0	2	0	✓
	<b>Valle Central</b>	0	0	0	7	0	✓

\* Vinos desconocidos para el modelo de RN y por lo tanto clasificados correctamente como no perteneciente a ninguna denominación de origen utilizada en el modelo.

## REIVINDICACIONES

1. Método de análisis de bebidas alcohólicas para su discriminación e identificación por ablación láser caracterizado porque comprende las etapas de:
  - 5 (a) añadir colágeno a una muestra de bebida alcohólica y dejar reposar hasta su gelificación, secando posteriormente el gel obtenido hasta evaporar el agua, obteniendo así un gel seco;
  - (b) irradiar un muestra del gel seco con láser focalizado sobre la superficie de la muestra, obteniendo un plasma de dicha muestra;
  - 10 (c) obtener un espectro del plasma de la muestra utilizando un analizador óptico, y
  - (d) comparar la señal del detector con una base espectral dinámica utilizando un modelo matemático basado en redes neuronales con conexiones hacia delante basadas en un modelo de propagación *perceptron* que consta de tres capas de neuronas denominadas de entrada, salida y oculta, una función de transferencia entre capas que utiliza una algoritmo tangente hiperbólico sigmoidal, y optimizando su matriz de pesos mediante el algoritmo de entrenamiento de gradiente escalado conjugado SCG para prevenir el sobreajuste y el sobreentrenamiento.
- 20 2. Método de análisis de bebidas alcohólicas para su discriminación e identificación según reivindicación 1, caracterizado porque la muestra de bebida alcohólica es vino.
- 25 3. Método de análisis de bebidas alcohólicas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la etapa (a) se lleva a cabo añadiendo 1 gramo de colágeno a 50 mL de vino a temperatura ambiente hasta su disolución, dejando reposar la disolución hasta obtener un gel, y secando posteriormente el gel obtenido en un horno a 35 °C durante 12 h hasta la evaporación del agua.
- 30 4. Método de análisis de bebidas alcohólicas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque el láser de la etapa (b) es un láser de estado sólido, líquido o gaseoso, que emite radiación electromagnética ultravioleta, visible o infrarrojo, con energía suficiente como para producir un plasma del material ablacionado.

5. Método de análisis de bebidas alcohólicas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque se utiliza una selección de longitudes de onda específicas para el análisis de las muestras entrenamiento de las redes neuronales.

5

6. Método de análisis de bebidas alcohólicas según la reivindicación 4, caracterizado porque el láser es un láser Nd:YAG que trabaja a un frecuencia de 1 a 20 Hertz a una longitud de onda fija de 1064 nm.

10

7. Método de análisis de bebidas alcohólicas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la detección de la radiación producida por los elementos químicos del plasma para obtención del espectro se realiza a través de un sensor óptico CCD que proporciona 2048 puntos espectrales en un intervalo de 200 a 1100 nm.

15

8. Método de análisis de bebidas alcohólicas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque en las redes neuronales, la capa de entrada se utiliza sólo para la entrada de la matriz de datos, y en la capa oculta cada neurona recibe señales de otras neuronas de entrada, sumándose éstas mediante la función de activación según la ecuación 1:

20

$$x_k = \sum_{j=1} w_{jk} \cdot y_j \quad (1)$$

siendo después el resultado transformado por la función de transferencia según la ecuación 2:

$$y_k = f(x) = \left( \frac{2}{1 + \exp(-2x_k)} - 1 \right) \quad (2)$$

25

y siendo enviado el resultado finalmente a las neuronas en la capa de salida, donde, en las ecuaciones 1 y 2,  $y_j$  e  $y_k$  representan la salida de las neuronas ocultas (j) y de las neuronas de salida (k) respectivamente,  $w_{jk}$  representa el peso entre el  $j^{th}$  de las neuronas ocultas y el  $k^{th}$  de las neuronas de salida.

30

9. Método de análisis de bebidas alcohólicas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque se emplea adicionalmente el algoritmo SCG que minimiza el error de predicción empleando una combinación lineal del error cuadrático medio

(MSE) según la ecuación 3, lo que determina la combinación correcta para producir una red que generalice nuevos datos de entrada dentro del rango de los datos de aprendizaje:

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_k^N (r_k - y_k)^2 \quad (3)$$

- 5 donde, en la ecuación 3,  $N$  corresponde al número de observaciones,  $y_k$  el valor real,  $r_k$  las estimaciones en el modelo de RN y  $k$  capa de salida de RN, respectivamente.
- 10 10. Método de análisis de bebidas alcohólicas según reivindicación 1, en el que las muestras se seleccionan de entre vinos tintos, rosados, blancos, espumosos, whisky, ron, vodka, ginebra o tequilas.
- 15 11. Método de análisis de bebidas alcohólicas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque se utiliza para discriminar inequívocamente denominaciones de origen geográfico.

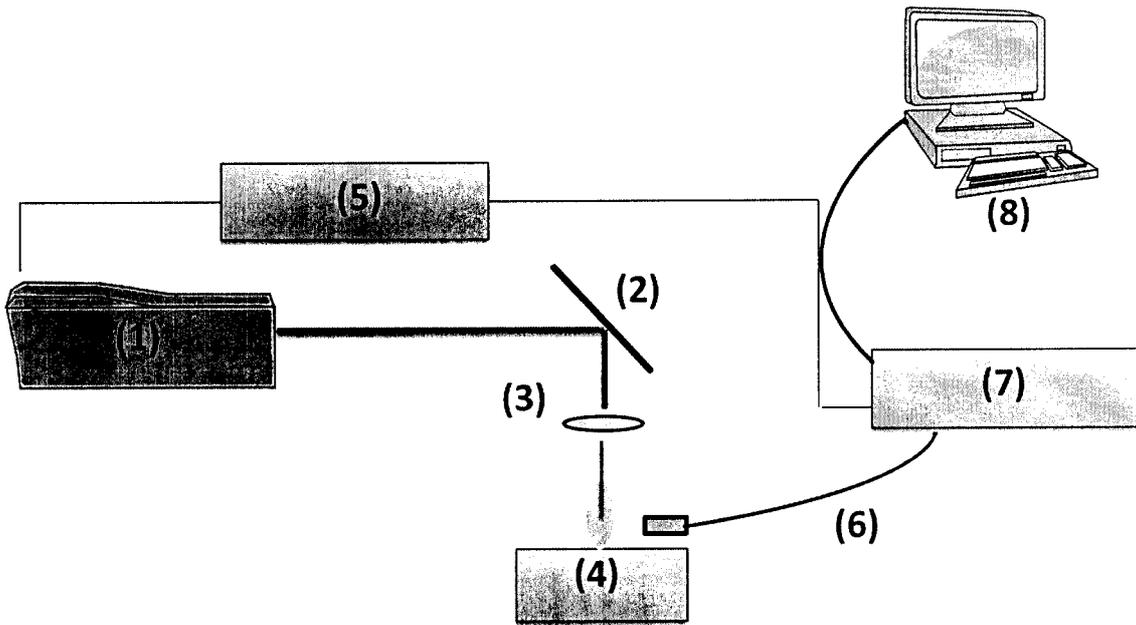


Figura 1



Figura 2

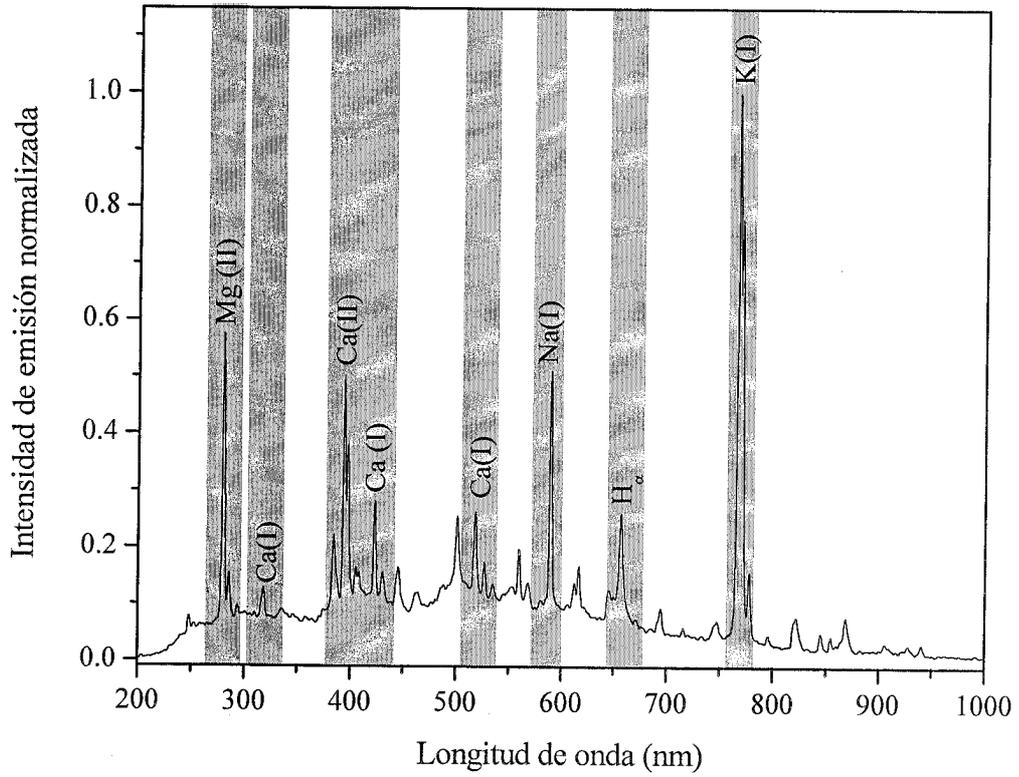


Figura 3

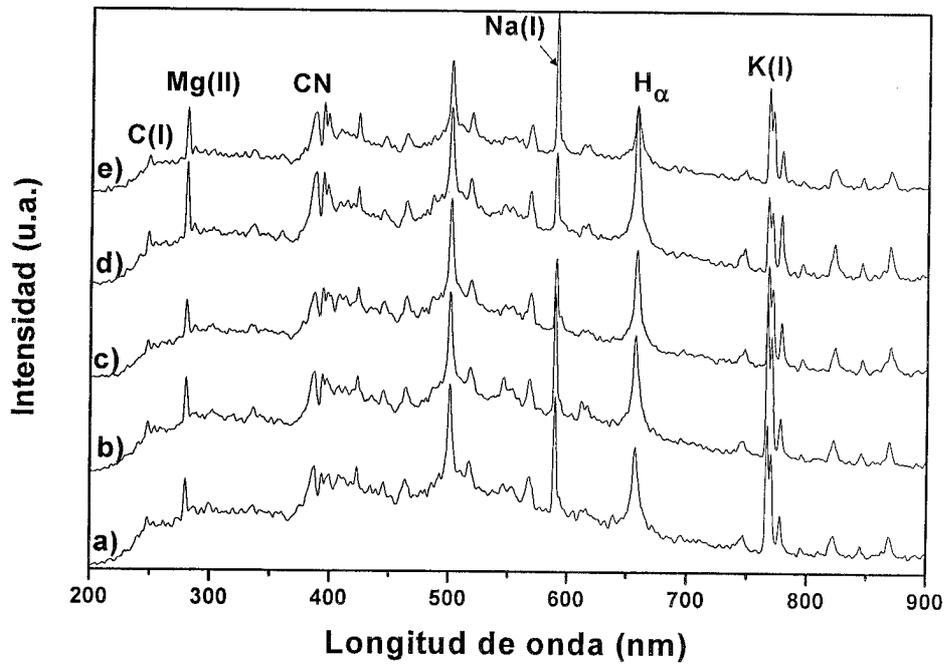


Figura 4



- ②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201400880  
 ②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 05.10.2014  
 ③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: **G01N21/71** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ <sup>6</sup> Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2011130804 A1 (DATATRACE DNA PTY LIMITED) 27.10.2011, resumen; página 4, línea 2 – página 5, línea 14; página 6, línea 5 – página 8, línea 24; página 9, línea 8 – página 10, línea 5; página 14, líneas 17-28; página 16, línea 27 – página 17, línea 32; figuras 1,5,6.	1,2,4,5,7,10,11
A	WO 2014040168 A1 (UNIVERSITY OF WINDSOR) 20.03.2014, todo el documento.	1,2,4,6,7
A	WO 2014146719 A1 (FOSS ANALYTICAL A/S) 25.09.2014, todo el documento.	1,2,4,5,10,11
A	US 20140268133 A1 (MCMANUS, C. et al.) 18.09.2014, todo el documento.	1,4,6,7
A	CN 103076317 A (UNIV HUAZHONG SCIENCE TECH) 01.05.2013, todo el documento.	1,2,10,11
A	WO 2007025113 A2 (NEW WAVE RESEARCH, INC.) 01.03.2007, todo el documento.	1,4,6

Categoría de los documentos citados

- X: de particular relevancia  
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría  
 A: refleja el estado de la técnica

- O: referido a divulgación no escrita  
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud  
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

<b>Fecha de realización del informe</b> 12.03.2015	<b>Examinador</b> Ó. González Peñalba	<b>Página</b> 1/4
---	--	----------------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N, G01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, INSPEC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.03.2015

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-11	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-11	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2011130804 A1 (DATATRACE DNA PTY LIMITED)	27.10.2011

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

Se ha considerado, dentro del límite de tiempo establecido al efecto, que la invención definida en las reivindicaciones 1-11 de la presente Solicitud tiene novedad y actividad inventiva por no estar incluida en el estado de la técnica ni poder deducirse de este de un modo evidente por un experto en la materia.

Se han encontrado en el estado de la técnica dispositivos y métodos de análisis de bebidas alcohólicas para su identificación y discriminación, basados en ablación por láser de una muestra que es transformada en un plasma y analizada espectrográficamente. Así, por ejemplo, el documento D01, citado en el Informe sobre el Estado de la Técnica (IET) con la categoría A como mero reflejo del estado del sector del análisis de calidad de productos alimenticios y bebidas, y considerado el antecedente tecnológico más próximo al objeto definido en la reivindicación primera, describe un método y su sistema correspondiente para establecer la integridad y autenticidad de un artículo, que, en el Ejemplo de realización nº 5 (página 14, líneas 17-25), es un vino selecto ("rare wine"), y consistente, en su aspecto más general y similarmente a la presente invención, en irradiar el artículo con un láser para generar un plasma superficial emisor, a su vez, de radiación cuya firma o huella ("fingerprint") espectral es analizada y comparada con otras ya registradas con vistas a su autenticación. No se utiliza, sin embargo, en D01 ni en otros documentos del estado de la técnica colágeno como paso intermedio de preparación de la muestra, ni se detalla el análisis matemático basado en redes neuronales de los espectros de muestra obtenidos, características que son esenciales para la resolución de problemas técnicos planteados en la invención y no resueltos en otros documentos, y que confieren a esta, por tanto, novedad y actividad inventiva con respecto al estado de la técnica considerado, de acuerdo con los Artículos 6 y 8 de la vigente Ley de Patentes.

Las restantes reivindicaciones dependen directa o indirectamente de la primera y deben interpretarse como añadidas en su contenido técnico a esta, por lo que tendrán también novedad y actividad inventiva según los mencionados Arts. 6 y 8 LP.