

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016年7月7日 (07.07.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/107516 A1

- (51) 国际专利分类号:
G01N 21/65 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/099187
- (22) 国际申请日: 2015年12月28日 (28.12.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410854190.3 2014年12月31日 (31.12.2014) CN
- (71) 申请人: 同方威视技术股份有限公司 (NUCTECH COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国北京市海淀区双清路同方大厦A座2层, Beijing 100084 (CN)。
- (72) 发明人: 张建红 (ZHANG, Jianhong); 中国北京市海淀区双清路同方大厦A座2层, Beijing 100084 (CN)。 王红球 (WANG, Hongqiu); 中国北京市海淀区双清路同方大厦A座2层, Beijing 100084 (CN)。 姜丽 (JIANG, Li); 中国北京市海淀区双清路同方大厦A座2层, Beijing 100084 (CN)。
- (74) 代理人: 中科专利商标代理有限责任公司 (CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.);

中国北京市海淀区西三环北路 87 号 4-1105 室, Beijing 100089 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR IDENTIFYING SULFUR-SMOKED FOOD AND DRUG

(54) 发明名称: 硫熏食品或药品的鉴定方法

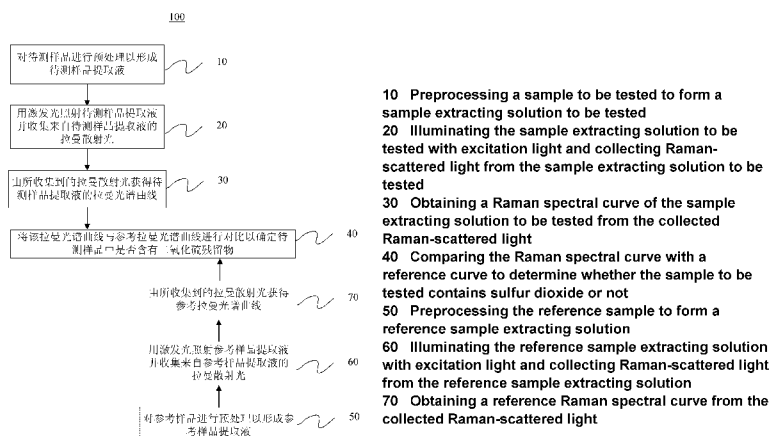


图 1 / FIG. 1

(57) Abstract: Disclosed is a method for identifying sulfur-smoked food and drugs, comprising the steps of: (a) preprocessing the sample to be tested to form a sample extracting solution to be tested; (b) illuminating the sample extracting solution to be tested with excitation light and collecting Raman-scattered light from the sample extracting solution to be tested; (c) obtaining a Raman spectral curve of the sample extracting solution to be tested from the collected Raman-scattered light; and (d) comparing the Raman spectral curve with a reference curve to determine whether the sample to be tested contains sulfur dioxide or not. The method can achieve an efficient, simple and accurate identification of sulfur-smoked food and drugs.

(57) 摘要: 一种硫熏食品或药品的鉴定方法, 包括以下步骤: (a) 对待测样品进行预处理以形成待测样品提取液; (b) 用激发光照射待测样品提取液并收集来自待测样品提取液的拉曼散射光; (c) 由所收集到的拉曼散射光获得待测样品提取液的拉曼光谱曲线; 以及 (d) 将该拉曼光谱曲线与参考曲线进行对比以确定待测样品中是否含有二氧化硫。该方法可以实现对于硫熏食品或药品的高效、简便和准确的鉴定。

WO 2016/107516 A1



本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

硫熏食品或药品的鉴定方法

本申请要求于 2014 年 12 月 31 日递交中国专利局的、申请号为 201410854190.3 的中国专利申请的权益，该申请的全部公开内容以引用方式并入本文。

技术领域

本发明涉及食品或药品检测技术领域，尤其涉及一种利用拉曼光谱技术来对硫熏食品或药品进行鉴定的方法。

背景技术

硫熏食品，如硫熏粉丝、硫熏生姜、硫熏银耳等，以及硫熏药品可能会导致严重的食品安全问题。食品或药品采用硫磺熏制过程是由于硫磺燃烧产生的二氧化硫是一种较强的还原剂，能漂白和阻止某些变色的化学反应发生，并能加速干燥，还可以杀死多数细菌，因此硫熏方法被用于对药品进行处理，而一些不法商家更是以改进商品色泽为目的对食品进行硫熏处理。二氧化硫还可与药材中有效成分作用，影响有关成分的含量，更重要的是食品药品经过硫熏后会带入一些对人体有害的物质，影响人体健康。因此，需要一种操作简单，结果准确的硫熏食品或药品的鉴定方法。

发明内容

本发明的目的是提供一种利用拉曼光谱技术来对硫熏食品或药品进行鉴定的方法，其能够快速、高效、准确地鉴定待测样品是否经过硫磺熏制。

为了实现上述发明目的，本发明的技术方案通过以下方式来实现：

根据本发明的第一方面，提供一种硫熏食品或药品的鉴定方法，包括以下步骤：

- (a) 对待测样品进行预处理以形成待测样品提取液；
- (b) 用激发光照射待测样品提取液并收集来自待测样品提取液的拉曼散射光；
- (c) 由所收集到的拉曼散射光获得待测样品提取液的拉曼光谱曲线；以及
- (d) 将该拉曼光谱曲线与参考拉曼光谱曲线进行对比以确定待测样品中是否含有二氧化硫残留物。

在一实施例中，所述步骤 (a) 可以包括以下步骤：

- (a1) 将所述待测样品进行粉碎；以及
- (a2) 将经过粉碎的待测样品与水混合并进行萃取以形成待测样品提取液。

在一实施例中，所述步骤（a2）可以包括：

（a21）将经过粉碎的待测样品放入离心管内、加入水并晃动离心管使该待测样品与水混合；以及

（a22）对在离心管中混合的该待测样品与水进行离心萃取处理以进行液体分层并从经过离心萃取处理的液体中提取上层清液作为待测样品提取液。

在一实施例中，所述步骤（a2）可以包括：

（a21）将经过粉碎的待测样品放入离心管内、加入水并晃动离心管使该待测样品与水混合；

（a23）对在离心管中混合的该待测样品与水进行超声波萃取处理以进行液体分层；以及

（a24）提取经过超声波萃取处理的液体的上层清液并对其进行离心萃取处理，从经过离心萃取处理的液体中提取上层清液作为待测样品提取液。

在一实施例中，在执行步骤（b）之前，在待测样品提取液中加入表面增强剂。

在一实施例中，所述表面增强剂包括金属纳米材料或金属纳米材料与无机氧化物的核壳结构。

在一实施例中，所述无机氧化物包括氧化铝或二氧化硅。

在一实施例中，所述金属纳米材料包括金、银、铜、镁、铝、铁、钴、镍、钯和铂纳米材料中的任一种或它们的组合。

在一实施例中，所述增强剂还包含氯离子、溴离子、钠离子、钾离子或硫酸根离子。

在一实施例中，所述参考拉曼光谱曲线由以下步骤获得：

（x）对参考样品进行预处理以形成参考样品提取液；

（y）用激发光照射参考样品提取液并收集来自参考样品提取液的拉曼散射光；以及

（z）由所收集到的拉曼散射光获得参考拉曼光谱曲线。

在一实施例中，对参考样品进行的预处理与对待测样品进行的预处理相同。

在一实施例中，步骤(d)包括：

计算待测样品提取液的拉曼光谱曲线与参考拉曼光谱曲线的相似度并根据所述相似度来确定待测样品中是否含有二氧化硫残留物。

本发明的上述技术方案中的至少一个方面能够通过利用拉曼光谱技术对待测样

品经过预处理所得的提取液进行检测来确定待测样品是否含有二氧化硫残留物。这种方案可以实现对于硫熏食品或药品的高效、简便和准确的鉴定。

附图说明

图 1 示意性地示出根据本发明一实施例的硫熏食品或药品的鉴定方法的流程图；

图 2 示意性地示出对待测样品进行预处理的一示例性方法的流程图；

图 3 示意性地示出制作待测样品混合液的一示例性方法的流程图；

图 4 示意性地示出制作待测样品混合液的另一示例性方法的流程图；

图 5a 和 5b 分别示意性地示出经过硫熏的粉丝和没有经过硫熏的粉丝的样品提取液的拉曼光谱曲线；和

图 6a 和 6b 分别示意性地示出经过硫熏的生姜和没有经过硫熏的生姜的样品提取液的拉曼光谱曲线。

具体实施方式

下面通过实施例，并结合附图，对本发明的技术方案作进一步具体的说明。在说明书中，相同或相似的附图标号表示相同或相似的部件。下述参照附图对本发明实施方式的说明旨在对本发明的总体发明构思进行解释，而不应当理解为对本发明的一种限制。

拉曼光谱是一种分子振动光谱，它可以反映分子的指纹特征，可用于对物质的检测。二氧化硫溶于水后形成亚硫酸，亚硫酸具有拉曼特征光谱。通过对待测的食品或药品的溶液的拉曼光谱进行检测可以确定该待测的食品或药品中是否残留有二氧化硫，从而判断其是否经过硫熏处理。

图 1 示意性地示出根据本发明一实施例的硫熏食品或药品的鉴定方法的流程图。该鉴定方法 100 可以包括：

步骤 10：对待测样品进行预处理以形成待测样品提取液；

步骤 20：用激发光照射待测样品提取液并收集来自待测样品提取液的拉曼散射光；

步骤 30：由所收集到的拉曼散射光获得待测样品提取液的拉曼光谱曲线；以及

步骤 40：将该拉曼光谱曲线与参考拉曼光谱曲线进行对比以确定待测样品中是否含有二氧化硫残留物。

采用本发明的实施例的硫熏食品或药品的鉴定方法，不需要从待测样品中完全地分离二氧化硫，而只需要将待测样品处理成待测样品提取液，就可以直接进行检测。这有助于实现快速的现场检测。

待测的食品或药品的样品通常为固体，而当熏硫残留物含量较小时，直接对固体样品进行检测可能会导致结果不准确。因此，在本发明的实施例中，采用了对待测样品进行预处理而形成待测样品提取液，有助于提高检测准确性。

在一示例中，如图 2 所示，步骤 10 可以包括：

步骤 11：将所述待测样品进行粉碎；

步骤 12(12')：将经过粉碎的待测样品与水混合并进行萃取以形成待测样品提取液。

作为示例，待测样品提取液可以通过对经过粉碎的待测样品与水的混合物进行离心萃取处理来获得。例如，上述步骤 12 可以包括：

步骤 121：将经过粉碎的待测样品放入离心管内、加入水并晃动离心管使该待测样品与水混合；以及

步骤 122：对在离心管中混合的该待测样品与水进行离心萃取处理以进行液体分层并从经过离心萃取处理的液体中提取上层清液作为待测样品提取液。

在一示例中，可以将少量的待测样品，例如硫熏食品或药品打碎，取少量的经过粉碎的样品（例如 0.5 克至 1 克）放入离心管（例如 2 毫升至 5 毫升），向离心管内加入 1 至 2 毫升的水，充分晃动，例如晃动 30 秒，然后静置一定的时间（例如 2-5 分钟）使之均匀混合，之后对在离心管中混合的该待测样品与水进行离心处理，例如以 8000 转/分进行离心处理 1 分钟。经过离心处理后，液体将会产生分层，难溶于水的成分将沉淀于下层，而易溶于水的成分则位于液体的上层。由于二氧化硫易溶于水，其位于上层的清液中。取经过离心处理的液体的上层清液（例如 0.4 毫升）作为待测样品提取液。

作为示例，还可以在制作待测样品混合液的过程中加入超声波处理。例如，上述步骤 12' 可以包括：

步骤 121：将经过粉碎的待测样品放入离心管内、加入水并晃动离心管使该待测样品与水混合；

步骤 123：对在离心管中混合的该待测样品与水进行超声波萃取处理以进行液体分层；以及

步骤 124：提取经过超声波萃取处理的液体的上层清液并对其进行离心萃取处理，

从经过离心萃取处理的液体中提取上层清液作为待测样品提取液。

在一示例中，可以将少量的待测样品，例如硫熏食品或药品打碎，取少量的经过粉碎的样品（例如 0.5 克至 1 克）放入离心管（例如 2 毫升至 5 毫升），向离心管内加入 1 至 2 毫升的水，充分晃动，使之均匀混合，然后进行超声波萃取处理（例如持续 120 秒）之后提取经过超声波萃取处理的液体的上层清液并对其进行离心萃取处理，例如以 8000 转/分进行离心处理 1 分钟。取经过离心萃取处理的液体的上层清液（例如 0.4 毫升）作为待测样品提取液。

采用上述离心萃取的方法，可以在常温下制作待测样品提取液，不需要对样品进行高温加热，也不需要将二氧化硫或亚硫酸盐从待测样品中完全地分离，而只需去除样品中不易溶于水的成分。这种对于待测样品的预处理方法简单易行，利于进行快速的现场检测。采用超声波萃取处理，可以显著地提高待测样品提取液的提取效率和提取纯度。

作为示例，在执行上述步骤 20 之前，可以在待测样品提取液中加入表面增强剂。借助表面增强剂，可以将有效的拉曼光谱测量信号放大从而提高检测的信噪比，这对于待测样品中二氧化硫含量很小的情况尤其有益。作为示例，表面增强剂可以包括金属纳米材料或金属纳米材料与无机氧化物的核壳结构。所述无机氧化物例如包括氧化铝或二氧化硅。作为示例，所述金属纳米材料可以包括金、银、铜、镁、铝、铁、钴、镍、钯和铂纳米材料中的任一种或它们的组合。在一示例中，所述表面增强剂还可以包含氯离子、溴离子、钠离子、钾离子或硫酸根离子。

作为示例，参考拉曼光谱曲线可以是已知的数据，例如从商用光谱数据库中获得的数据，也可以是根据参考样品实际测量得到的，例如通过图 1 中示出的可选的步骤 50-70（在图 1 中由虚线框示出）获得，具体地，这些步骤可以包括：

步骤 50：对参考样品进行预处理以形成参考样品提取液；

步骤 60：用激发光照射参考样品提取液并收集来自参考样品提取液的拉曼散射光；
以及

步骤 70：由所收集到的拉曼散射光获得参考拉曼光谱曲线。

作为示例，对参考样品的预处理可以采用与上述任一实施例所述的对待测样品进行的预处理相同或相似的预处理，在此不再赘述。在一示例中，为了尽可能避免由于预处理不一致导致的测量误差，对于同一次鉴定，对参考样品进行的预处理与对待测样品进行的预处理相同。即，在步骤 10 中和步骤 50 中可以采用相同的预处理方式。

作为示例，参考拉曼光谱曲线可以是经过硫熏的参考样品的参考样品提取液的拉曼光谱曲线，也可以是没有经过硫熏的参考样品的参考样品提取液的拉曼光谱曲线，或者可以同时采用这两者的拉曼光谱曲线。

图 5a 和 5b 分别示意性地示出经过硫熏的粉丝和没有经过硫熏的粉丝的样品提取液的拉曼光谱曲线。由图 5a 和图 5b 可知，在经过硫熏的粉丝的提取液的拉曼光谱中，在 628cm^{-1} 的拉曼频移位置处（如图中箭头所指示）存在特征峰；而在没有经过硫熏的粉丝的样品提取液的拉曼光谱曲线中则不存在该特征峰。该特征峰正是拉曼光谱中表征粉丝样品中存在二氧化硫的特征。通过该特征峰的指认，就可以确定粉丝样品中是否存在二氧化硫的残留物。

图 6a 和 6b 分别示意性地示出经过硫熏的生姜和没有经过硫熏的生姜的样品提取液的拉曼光谱曲线。同样，由图 6a 和图 6b 可知，在经过硫熏的生姜的提取液的拉曼光谱中，在 628cm^{-1} 的拉曼频移位置处（如图中箭头所指示）存在特征峰；而在没有经过硫熏的生姜的样品提取液的拉曼光谱曲线中则不存在该特征峰。该特征峰正是拉曼光谱中表征生姜样品中存在二氧化硫的特征。通过该特征峰的指认，就可以确定生姜样品中是否存在二氧化硫的残留物。

在实际中，在某些情况下可以考虑简单的利用特征峰指认的方式来确认待测样品中是否存在二氧化硫的残留物，然而，当需要处理的数据量很大的情况下，这种方式往往就难以满足检测效率的要求。因而，本发明的实施例还提供了一种将该拉曼光谱曲线与参考拉曼光谱曲线进行对比以确定待测样品中是否含有二氧化硫残留物的具体方法，即，计算待测样品提取液的拉曼光谱曲线与参考拉曼光谱曲线的相似度并根据所述相似度来确定待测样品中是否含有二氧化硫残留物。

相似度的定义和计算有多种方法。例如，假定待测样品的拉曼光谱曲线函数为 $A(x)$ ，参考拉曼光谱曲线函数为 $B(x)$ ，在一示例中，可以通过式（1）对两者的相似度进行计算：

$$\text{Corr} = \left(1 - \sqrt{1 - \frac{A(x) \bullet B(x)}{\sqrt{A(x) \bullet A(x)} \sqrt{B(x) \bullet B(x)}}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

其中 Corr 表示待测样品的拉曼光谱曲线函数和参考拉曼光谱曲线函数的相似度，“ $\bullet$ ”表示点积运算。

在另一示例中，可以对 $A(x)$ 和 $B(x)$ 分别进行采样以各获得 n 个采样点，分

别表示为 $A_1, A_2, \dots, A_n$ 以及 $B_1, B_2, \dots, B_n$ ，待测样品的拉曼光谱曲线函数和参考拉曼光谱曲线函数的相似度 $Corr$ 可以根据式 (2) 进行计算：

$$Corr = \frac{\left(\left(A(x) - \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} \right) \bullet \left(B(x) - \frac{\sum_{i=1}^n B_i}{n} \right) \right)^2}{\left(\left(A(x) - \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} \right) \bullet \left(A(x) - \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} \right) \right) \left(\left(B(x) - \frac{\sum_{i=1}^n B_i}{n} \right) \bullet \left(B(x) - \frac{\sum_{i=1}^n B_i}{n} \right) \right)} \times 100\% \quad (2)$$

其中，“ $\bullet$ ”也表示点积运算。

在另一示例中，亦可以对 $A(x)$ 和 $B(x)$ 分别进行采样以各获得 n 个采样点，分别表示为 $A_1, A_2, \dots, A_n$ 以及 $B_1, B_2, \dots, B_n$ ，待测样品的拉曼光谱曲线函数和参考拉曼光谱曲线函数的相似度 $Corr$ 可以根据式 (3) 进行计算：

$$Corr = \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^n |A_i - B_i|}{n} \right) \times 100\% \quad (3)$$

上述相似度计算可以针对整个拉曼光谱曲线进行，也可以仅针对于拉曼光谱曲线中具有特征部分的局部进行。尤其是对于硫熏食品或药品的检测，可以仅针对于拉曼频移在 628cm^{-1} 附近的曲线部分进行计算。以上仅是给出了一些相似度计算的示例，本领域技术人员所知的一些其他的相似度计算方法也是可行的。

对于待测样品的拉曼光谱曲线函数和参考拉曼光谱曲线函数的相似度，如果其超过预定的阈值，则可以判定待测样品的成分与参考拉曼光谱曲线所对应的样品的成分一致以完成对于待测样品的鉴定。相反，如果其低于预定的阈值，则可以判定待测样品的成分与参考拉曼光谱曲线所对应的样品的成分不一致。该预定的阈值可以根据实际的检测需要、检测仪器的精度等因素来给出。

作为示例，在采用经过硫熏的参考样品的参考样品提取液的拉曼光谱曲线或没有经过硫熏的参考样品的参考样品提取液的拉曼光谱曲线作为参考拉曼光谱曲线的情况下，可以仅计算待测样品的拉曼光谱曲线与该参考拉曼光谱曲线的相似度；而在采用经过硫熏的参考样品的参考样品提取液的拉曼光谱曲线和没有经过硫熏的参考样品的参考样品提取液的拉曼光谱曲线作为参考拉曼光谱曲线的情况下，可以分别计算待测样品的拉曼光谱曲线与这两种参考拉曼光谱曲线的相似度，取相似度大者作为鉴定依

据。

虽然结合附图对本发明进行了说明，但是附图中公开的实施例旨在对本发明优选实施方式进行示例性说明，而不能理解为对本发明的一种限制。

虽然本发明总体构思的一些实施例已被显示和说明，本领域普通技术人员将理解，在不背离本总体发明构思的原则和精神的情况下，可对这些实施例做出改变，本发明的范围以权利要求和它们的等同物限定。

权 利 要 求

- 1、一种硫熏食品或药品的鉴定方法，包括以下步骤：
 - (a) 对待测样品进行预处理以形成待测样品提取液；
 - (b) 用激发光照射待测样品提取液并收集来自待测样品提取液的拉曼散射光；
 - (c) 由所收集到的拉曼散射光获得待测样品提取液的拉曼光谱曲线；以及
 - (d) 将该拉曼光谱曲线与参考拉曼光谱曲线进行对比以确定待测样品中是否含有二氧化硫残留物。
- 2、根据权利要求 1 所述的鉴定方法，其中，所述步骤 (a) 包括以下步骤：
 - (a1) 将所述待测样品进行粉碎；以及
 - (a2) 将经过粉碎的待测样品与水混合并进行萃取以形成待测样品提取液。
- 3、根据权利要求 2 所述的鉴定方法，其中，所述步骤 (a2) 包括：
 - (a21) 将经过粉碎的待测样品放入离心管内、加入水并晃动离心管使该待测样品与水混合；以及
 - (a22) 对在离心管中混合的该待测样品与水进行离心萃取处理以进行液体分层并从经过离心萃取处理的液体中提取上层清液作为待测样品提取液。
- 4、根据权利要求 2 所述的鉴定方法，其中，所述步骤 (a2) 包括：
 - (a21) 将经过粉碎的待测样品放入离心管内、加入水并晃动离心管使该待测样品与水混合；
 - (a23) 对在离心管中混合的该待测样品与水进行超声波萃取处理以进行液体分层；以及
 - (a24) 提取经过超声波萃取处理的液体的上层清液并对其进行离心萃取处理，从经过离心萃取处理的液体中提取上层清液作为待测样品提取液。
- 5、根据权利要求 1-4 中任一项所述的鉴定方法，其中，在执行步骤 (b) 之前，在待测样品提取液中加入表面增强剂。
- 6、根据权利要求 5 所述的鉴定方法，其中，所述表面增强剂包括金属纳米材料或金属纳米材料与无机氧化物的核壳结构。
- 7、根据权利要求 6 所述的鉴定方法，其中，所述无机氧化物包括氧化铝或二氧化硅。
- 8、根据权利要求 6 所述的鉴定方法，其中，所述金属纳米材料包括金、银、铜、

镁、铝、铁、钴、镍、钨和铂纳米材料中的任一种或它们的组合。

9、根据权利要求 6 所述的鉴定方法，其中，所述增强剂还包含氯离子、溴离子、钠离子、钾离子或硫酸根离子。

10、根据权利要求 1-4 中任一项所述的鉴定方法，其中，所述参考拉曼光谱曲线由以下步骤获得：

(x) 对参考样品进行预处理以形成参考样品提取液；

(y) 用激发光照射参考样品提取液并收集来自参考样品提取液的拉曼散射光；以及

(z) 由所收集到的拉曼散射光获得参考拉曼光谱曲线。

11、根据权利要求 10 所述的鉴定方法，其中，对参考样品进行的预处理与对待测样品进行的预处理相同。

12、根据权利要求 1-4 中任一项所述的鉴定方法，其中，步骤(d)包括：

计算待测样品提取液的拉曼光谱曲线与参考拉曼光谱曲线的相似度并根据所述相似度来确定待测样品中是否含有二氧化硫残留物。

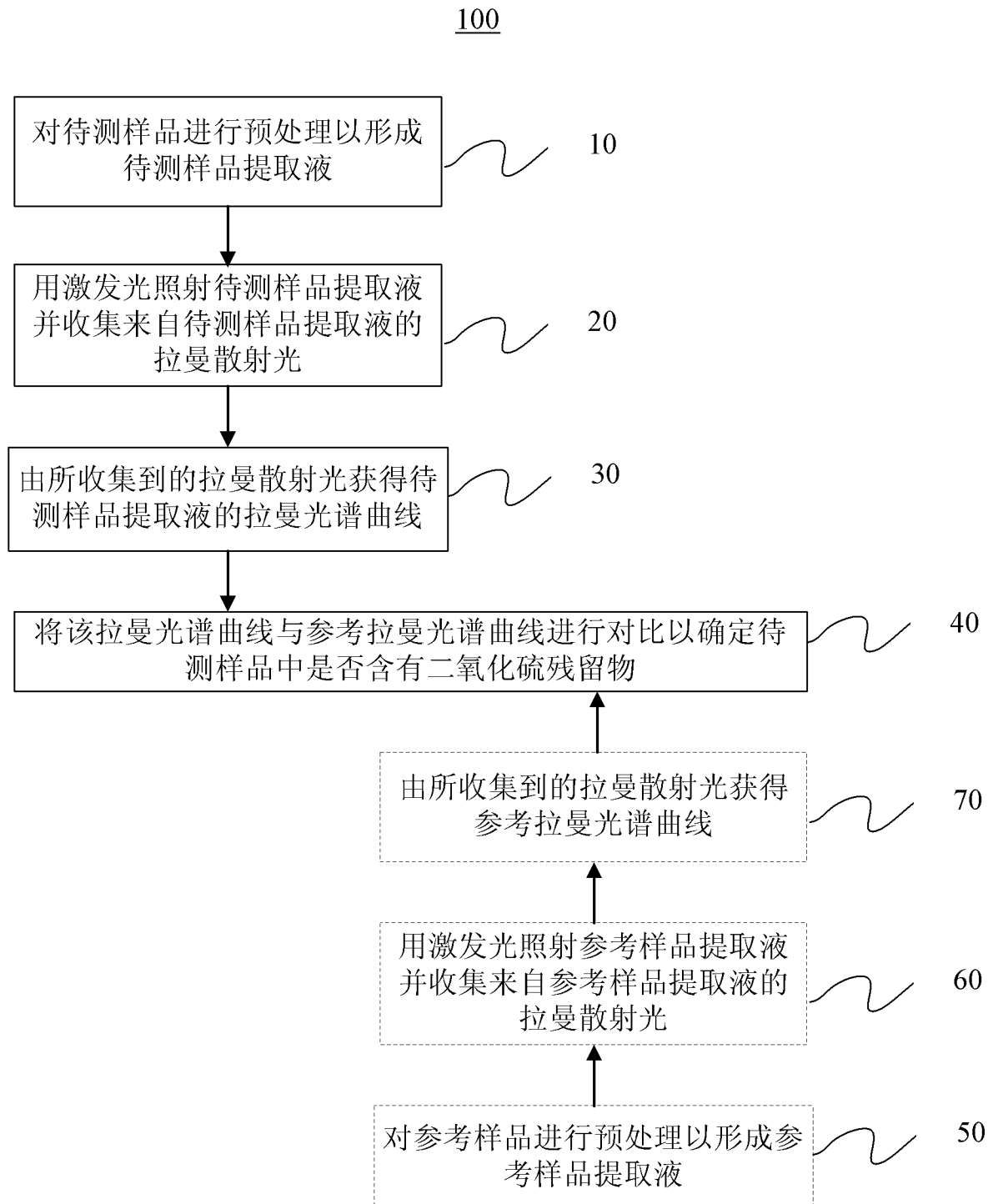


图 1

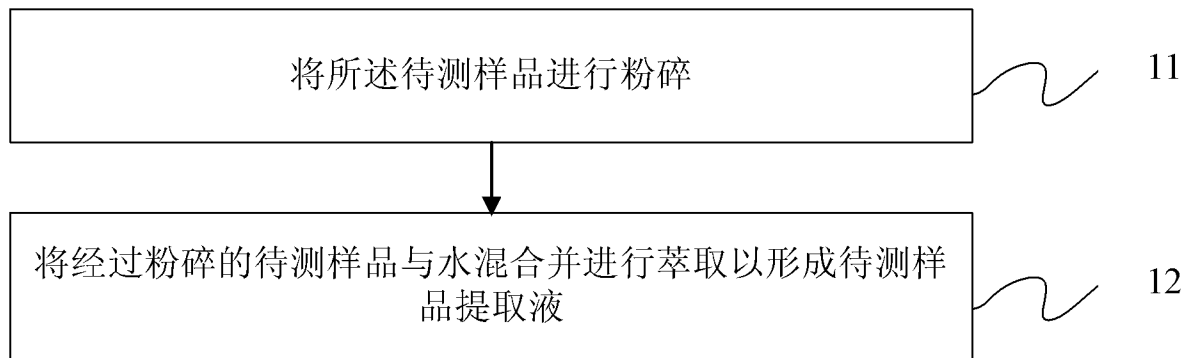
10

图 2

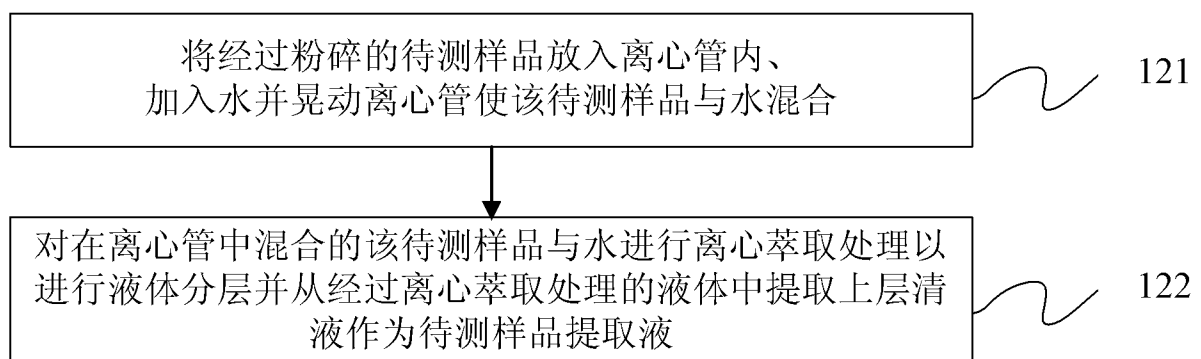
12

图 3

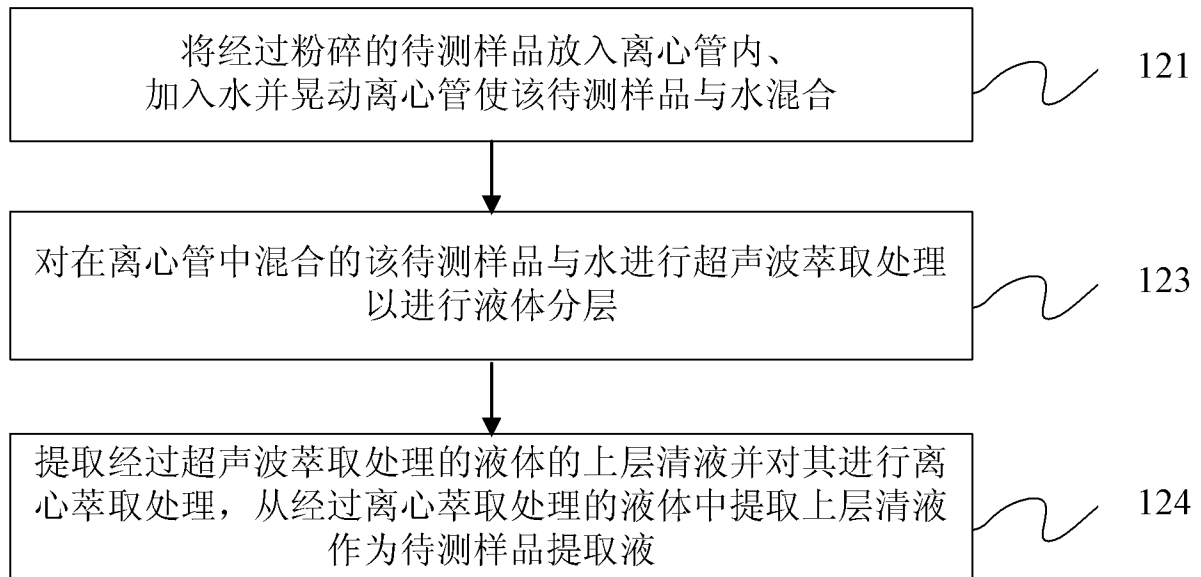
12'

图 4

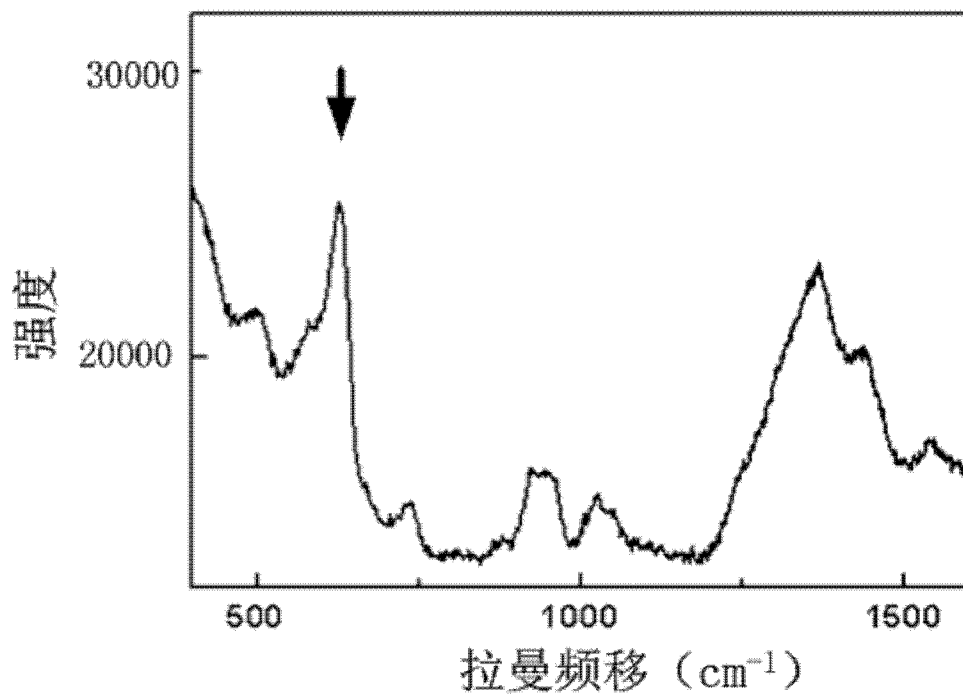


图 5a

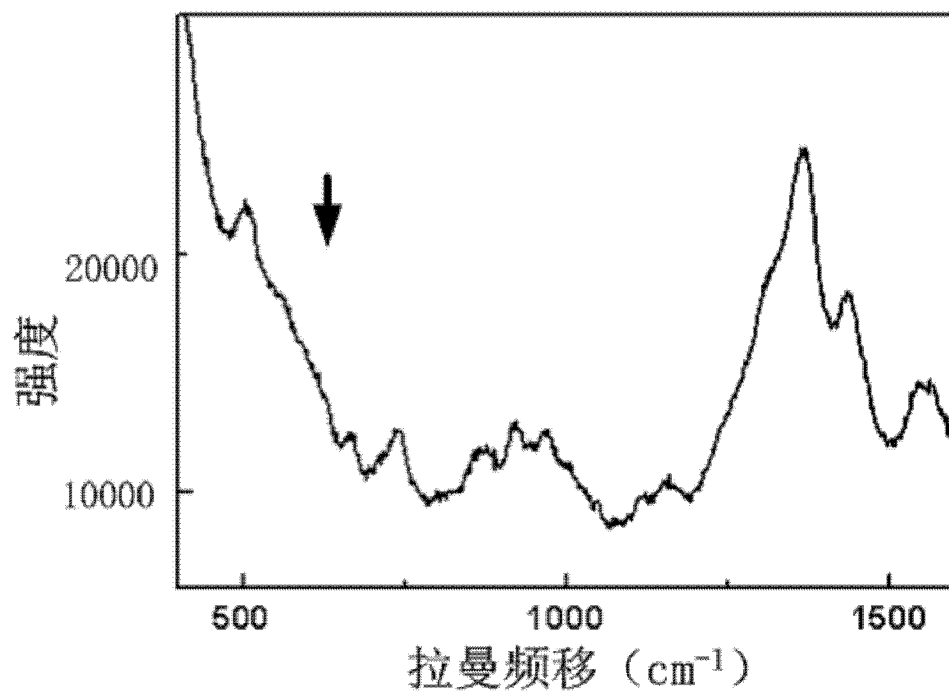


图 5b

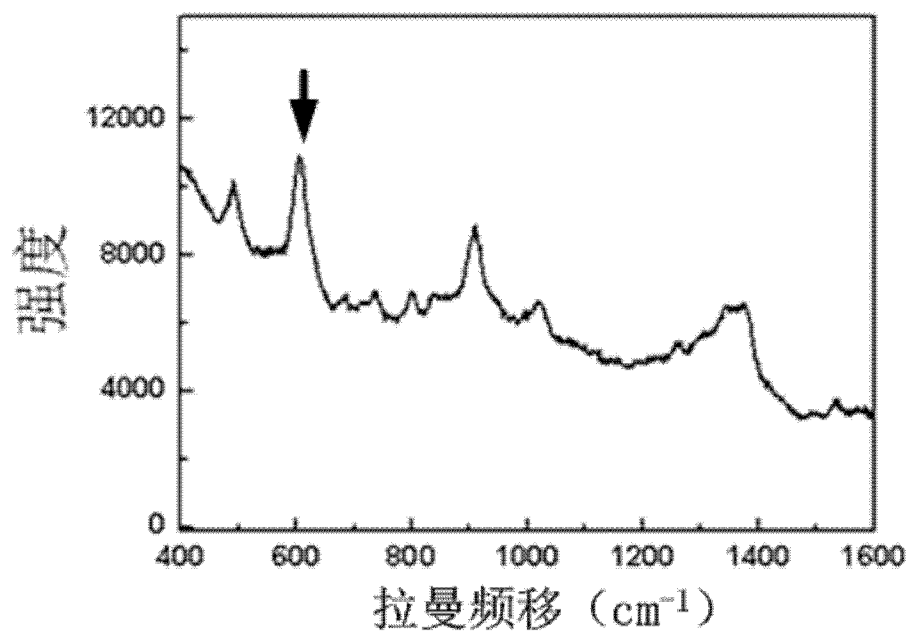


图 6a

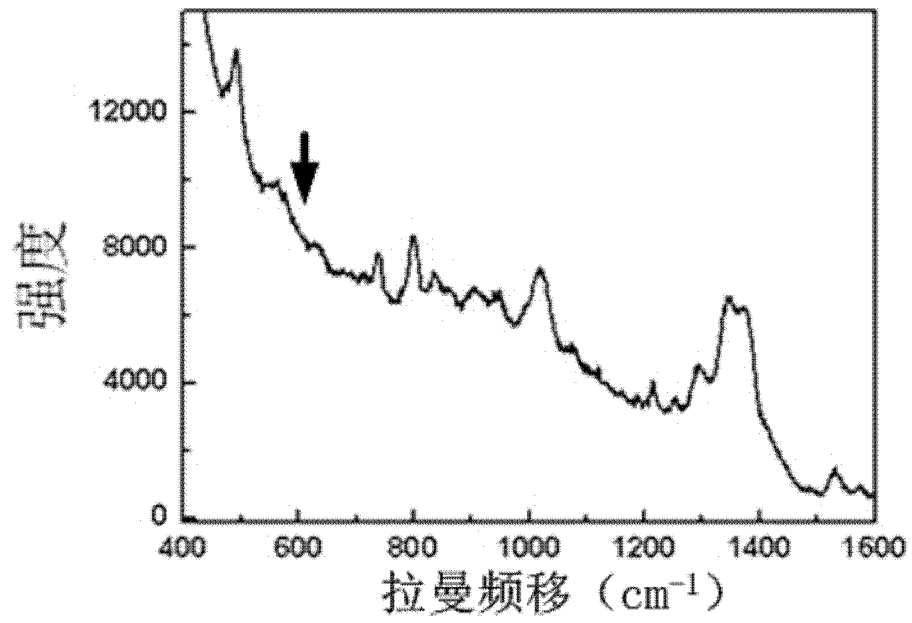


图 6b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/099187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 21/65 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N 21

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT; CNABS; DWPI: SULFITED, SULPHITATION, RAMAN, SULFUROUS, SULPHUR

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103698314 A (XIAMEN UNIVERSITY), 02 April 2014 (02.04.2014), description, paragraphs 0007-0017 and 0030-0059, and figures 1-5	1-12
A	CN 104165878 A (XIAMEN UNIVERSITY), 26 November 2014 (26.11.2014), the whole document	1-12
A	CN 101995405 A (LIAONING PROVINCE INSTITUTE FOR FOOD AND DRUG CONTROL), 30 March 2011 (30.03.2011), the whole document	1-12
A	CN 104931483 A (BEIJING TECHNOLOGY AND BUSINESS UNIVERSITY), 23 September 2015 (23.09.2015), the whole document	1-12
A	WO 2006092275 A3 (PLATTE, F. et al.), 09 November 2006 (09.11.2006), the whole document	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 07 March 2016 (07.03.2016)	Date of mailing of the international search report 18 March 2016 (18.03.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer GAO, Yiying Telephone No.: (86-10) 62085655

International application No.
PCT/CN2015/099187

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

A. 主题的分类 G01N 21/65 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) G01N21 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNTXT; CNABS; DWPI: SULFITED, SULPHITATION, RAMAN, SULFUROUS, SULPHUR, 拉曼, 喇曼, 硫熏, 硫		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 103698314 A (厦门大学) 2014年 4月 2日 (2014 - 04 - 02) 说明书0007段至0017段, 0030段至0059段, 图1-5	1-12
A	CN 104165878 A (厦门大学) 2014年 11月 26日 (2014 - 11 - 26) 全文	1-12
A	CN 101995405 A (辽宁省食品药品检验所) 2011年 3月 30日 (2011 - 03 - 30) 全文	1-12
A	CN 104931483 A (北京工商大学) 2015年 9月 23日 (2015 - 09 - 23) 全文	1-12
A	WO 2006092275 A3 (PLATTE FRANK等) 2006年 11月 9日 (2006 - 11 - 09) 全文	1-12
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2016年 3月 7日		国际检索报告邮寄日期 2016年 3月 18日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10) 62019451		授权官员 高懿颖 电话号码 (86-10) 62085655

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/099187

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	103698314	A	2014年 4月 2日	无	
CN	104165878	A	2014年 11月 26日	无	
CN	101995405	A	2011年 3月 30日	CN 101995405	B 2012年 6月 27日
CN	104931483	A	2015年 9月 23日	无	
WO	2006092275	A3	2006年 11月 9日	WO 2006092275	A2 2006年 9月 8日
				DE 102005009582	A1 2006年 8月 31日