

## 초분광 반사 영상과 부분최소제곱회귀 모델을 이용한 우유 분말에 혼합된 미량 멜라민의 함량 예측

임종국 · 김문성<sup>1</sup> · 백인석<sup>2</sup> · 모창연\* · 이호영<sup>1</sup> · 강석원 · 이강진 · 김기영  
농촌진흥청 국립농업과학원 농업공학부, <sup>1</sup>미농무성 농업연구청, <sup>2</sup>충남대학교 바이오시스템기계공학전공

### Prediction of the Melamine Particle Concentration in Milk Powder Using Hyperspectral Reflectance Imaging and Partial Least Square Regression Model

Jong-Guk Lim, Moon S. Kim<sup>1</sup>, Insuck Baek<sup>2</sup>, Chang yeun Mo\*, Hoyoung Lee<sup>1</sup>,  
Sukwon Kang, Kangjin Lee, and Giyoung Kim

National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration

<sup>1</sup>Environmental Microbial and Food Safety Laboratory, Agricultural Research Service, United States  
Department of Agriculture

<sup>2</sup>Department of Biosystems Machinery Engineering, Chungnam National University

#### Abstract

Melamine has been reported to be responsible for kidney stones and renal failure among infants and children. Conventional detection methods, High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) and Gas Chromatography (GC), are sensitive enough to detect trace amounts of the contaminant, but they are time consuming, expensive, and labor-intensive. Hyperspectral imaging methods, which combine spectroscopy and imaging, can provide rapid and non-destructive means to assess the quality and safety of agricultural products. In this study, near-infrared hyperspectral reflectance imaging combined with partial least square regression analysis was used to predict melamine particle concentration in dry milk powder. Melamine particles, with concentration levels ranging from 0.02% to 1% by weight ratio (g/g), were mixed with dry milk powder and used for the experiment. Hyperspectral reflectance images in the wavelength range from 992.0 nm to 1682.1 nm were acquired for the mixtures. Then PLSR models were developed with several preprocessing methods. Optimal wavelength bands were selected from 1454.5 nm to 1555.6 nm using beta-coefficients from the PLSR model. The best PLSR result for predicting melamine concentration in milk powder was obtained using a 1<sup>st</sup> order derivative pretreatment with  $R^2=0.974$ ,  $SEP=\pm 0.055\%$ , and  $F=6$ .

**Key words:** melamine, milk powder, hyperspectral reflectance spectrum, PLSR

## 서 론

백색의 결정체 모양인 멜라민(2,4,6-triamino-1,3,5-triazine,  $C_3H_6N_6$ )은 각종 플라스틱 식기, 용기 등의 화학 원료로 사용되며 포름알데히드(formaldehyde)와 함께 반응시켜 제조된 멜라민 수지(melamine resin)는 내구성, 내열성 및 방수성 등이 뛰어나 접착제, 코팅제, 라미네이트, 단열재 등 다양한 산업분야에 광범위하게 사용되고 있다(Chang, 1994;

Yilmaz & Yazar, 2012). 화학식의 분자구조에서 보듯이 멜라민은 질소(nitrogen)가 전체 분자량의 67%를 차지하고 있어 우유 또는 유제품의 단백질 함량을 증가시키기 위해 불법적으로 사용되어 식품 안전을 위협하는 경우가 종종 발생하고 있다(Yang et al., 2009b). 멜라민 오염에 대한 가장 대표적인 사건으로는 2008년 중국에서 발생한 멜라민 분유 오염 사건이다. 중국의 일부 낙농업자가 원유의 양을 증가시키기 위해 물로 희석한 우유의 단백질 함량을 속이기 위해 멜라민을 의도적으로 첨가하였다. 중국에서 원유의 품질은 단백질 함량(3% 이상)을 기준으로 하였으며 이때 표준 시험법은 총 질소의 함량을 측정하는 Kjeldahl 또는 Dumas법을 사용하여 간접적으로 측정하였다. 중국 위생부의 공식 통계에 따르면 당시에 멜라민에 오염된 분유를 섭취한 294,000 명의 영·유아들이 신장 관련 질환으로

\*Corresponding author: Changyeun Mo, Department of Agricultural Engineering, National Academy of Agricultural Sciences, Suwon 441-100, Korea  
Tel: +82-31-290-1904; Fax: +82-31-290-1900  
E-mail: cymoh100@korea.kr  
Received August 19, 2013; revised November 13, 2013; accepted November 18, 2013

고통 받았으며 이 중 6 명의 아이들이 사망한 것으로 보고 되었다(Zhang et al., 2009; Liu et al., 2012).

중국 멜라민 파동 사건을 계기로 세계보건기구(WHO)에서는 멜라민에 대한 일일 섭취 허용량(tolerable daily intake, TDI)을 체중 1 kg 당 0.2 mg으로 제시하였고 유럽 연합(EU)은 유제품과 고단백질 식품에 포함된 멜라민의 최대 잔류 허용량(maximum residue limits; MRL)을 2.5 mg/kg으로 설정하였다. 미국 식품 의약국(Food and Drug Administration; FDA)은 유제품에 대해서는 0.25 mg/kg로 설정하였고 미국 내에서 판매되는 모든 유아용 분유에 대해서는 멜라민이 없어야 된다고 발표하였다(Filazi et al., 2012). 우리나라의 식품에 첨가된 멜라민 기준은 일반 식품에 대해서는 2.5 mg/kg 이내로 제한하였으며 영·유아를 위한 유제품이나 환자에게 제공되는 특수식품에 대해서는 불검출을 원칙으로 정하였다.

식품에 포함된 멜라민을 검출하기 위해 기체 크로마토그래피(gas chromatography; GC), 액체 크로마토그래피(liquid chromatography; LC), 기체 크로마토그래피-질량분석법(gas chromatography-mass spectrometry; GC-MS), LC-MS 등의 다양한 분석법들이 개발되었다. 이밖에도 몇몇 연구자들은 면역 측정법(immunoassay), 모세관 영역 전기 이동(capillary zone electrophoresis), 효소결합 면역흡착 분석법(enzyme-linked immunosorbent assay; ELISA) 등의 새로운 방법들을 시도하였다(Garber & Brewer, 2010; Lu et al., 2009; Tyan et al., 2009; Xia et al., 2009; Xu et al., 2009; Yang et al., 2009a; Yilmaz et al., 2012). 하지만 이러한 분석법들은 검출 한계(limit of detection; LOD)는 우수하지만 시료 전처리가 복잡하고 장비 가격과 분석 비용이 비싸며 분석 장비를 운영하기 위한 전문 인력이 필요하다는 단점이 있다. 무엇보다도 분석까지 장시간이 소요되기 때문에 멜라민이 포함된 불량 식품이 시장에 유통되어 확산되는 것을 방지하기에는 어려움이 있다. 따라서 식품에 포함되어 있는 멜라민을 저렴한 비용으로 간단하면서도 신속하게 검출하기 위한 비파괴적인 방법들이 요구되고 있다(Chi et al., 2010).

비파괴적 방법 중에서 분광 분석법(spectroscopy)은 검출 시간이 짧고 대부분의 시료에 대해서 물리적 또는 화학적 전처리 과정을 거치지 않아 바로 측정이 가능한 기술이다. 최근에는 근적외선 또는 중적외선(near-infrared/mid-infrared; NIR/MIR) 파장대역을 이용한 분광 분석법과 부분최소제곱회귀(partial least square regression; PLSR), 부분최소제곱-판별분석(partial least square discriminant analysis; PLS-DA), Least squares-support vector machine(LS-SVM), 인공신경망(artificial neural network; ANN)등과 같은 다양한 분석법과 결합하여 우유나 우유 분말과 같은 유제품에 포함된 멜라민을 검출하는 연구들이 활발하게 수행하고 있다(Mauer et al., 2009; Lu et al., 2009; Wang et al., 2009; Balabin &

Smirnov., 2011). 근적외선 및 중적외선 분광법은 측정 대상체의 한 지점(point)에 대한 분광(spectral) 정보만을 제공하기에 우유 분말 내에 미량으로 포함되어 있는 멜라민을 검출하기 위해서는 전체 시료를 여러 번 스캔해서 멜라민을 검출해야 하는 한계를 가지고 있다.

초분광 영상기술(hyperspectral imaging technique)은 측정 대상에 대한 분광 정보인 스펙트럼(spectrum)과 공간(spatial) 정보인 영상 정보를 동시에 획득할 수 있는 최신의 분광기술로서 라인(line) 스캔된 영상은 각 픽셀(pixel)마다 고유의 스펙트럼 정보를 포함하고 있다. 즉, 기존의 분광 분석법이 측정 대상 시료에 대한 하나의 분광 정보만을 제공해주는 반면에 초분광 반사 영상법은 대상 시료의 픽셀 단위로 반사 스펙트럼을 획득할 수 있으며 파장 밴드별로는 개별 반사 영상 정보를 가지고 있어 보다 세밀하고 정확한 품질 측정을 할 수 있는 장점이 있다. 초분광 영상 시스템은 광원 및 초분광 영상카메라 조합에 따라서 가시광선부터 근적외선 파장 대역에 걸쳐 분광 및 영상 획득이 가능하며 이러한 초분광 영상기술은 농업과 식품 분야의 품질과 안전성을 계측하기 위한 신속하고 비파괴적인 기술로서 각광받고 있으며 최근에는 그 응용분야가 점차 확대되고 있는 추세이다(Kim et al., 2001; Kim et al., 2007; Lee et al., 2008; Cho et al., 2011). 따라서 본 연구는 근적외선 초분광 영상 시스템을 이용하여 우유 분말에 포함된 멜라민 농도를 예측할 수 있는 기술을 개발하기 위하여 수행되었다. 이를 위하여 파장 범위가 992.0-1681.2 nm(114 bands)인 초분광 반사 스펙트럼을 분석하여 PLSR 모델을 개발하고 우유 분말에 포함된 멜라민 농도를 예측하는 검증 실험을 통하여 이 모델의 유효성을 검증하였다.

## 재료 및 방법

본 연구는 Fig. 1와 같은 과정으로 수행되었다. 먼저 건조 우유 분말에 무게별로 계량된 멜라민을 혼합하여 총 36 개의 분말 시료를 조제하였으며 페트리 접시에 담긴 분말 시료들은 표면을 균일하게 다듬어서 준비하였다. 멜라민-우유 분말 혼합시료들은 근적외선 파장대역의 초분광 영상 시스템을 이용하여 초분광 반사 영상을 측정하였으며 획득된 원본 초분광 영상은 노이즈 등을 제거하기 위해 상대적인 반사율을 적용하여 교정하였다. 교정된 영상들은 다양한 스펙트럼 전처리를 적용하여 우유 분말에 포함된 미량 멜라민의 혼합 농도를 예측하기 위한 PLSR 모델을 개발하였다. 개발된 PLSR 모델들의 예측 성능은 통계적인 인자들을 비교하여 평가하였다.

### 멜라민-우유 분말 혼합시료

본 연구에 사용된 우유 분말은 미국 메릴랜드 주의 식료품점에서 구입한 유기농 무지방 건조 우유 분말(Organic

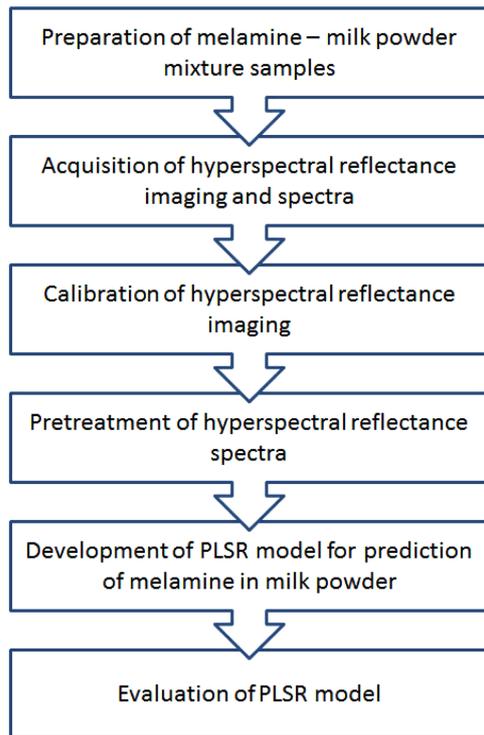


Fig. 1. Flowchart of experimental procedure.

Valley Family of Farm, La Farge, Wisconsin, USA)을 사용하였으며 어떠한 화학적, 물리적 전처리 없이 바로 실험에 적용하였다. 우유 분말에 혼합하기 위해 사용된 멜라민(M2659-1KG, Sigma-Aldrich Company, Missouri, USA)은 순도 99% 제품을 구입하여 사용하였다.

우유 분말과 멜라민의 혼합 농도는 중량 비율(g/g)로서 모든 시료들은 측정 정밀도가 0.0001 g인 정밀 전자저울(AL204, Mettler-Toledo International, Shanghai, China)을 사용하여 계량하였다. Table 1은 실험에 사용된 우유 분말과 멜라민의 혼합 비율과 중량을 나타낸 것이다. 혼합 농도별로 10 g씩 정량화된 분말 시료들은 50 mL 용량의 폴리프로필렌 원심관 튜브로 옮겨졌고 우유 분말과 멜라민이 균일하게 혼합되도록 Voltex 혼합기(K-500-J, Scientific Industries Inc., New York, USA)를 이용하여 1분 정도 교반하였다. 10 개의 농도별(멜라민 1%, 멜라민 0.8%, 멜라민 0.6%, 멜라민 0.4%, 멜라민 0.2%, 멜라민 0.1%, 멜라민 0.08%, 멜라민 0.06%, 멜라민 0.04%, 멜라민 0.02%)로 혼합된 멜라민과 우유 분말 혼합시료와 함께 추가적으로 우유 분말 100%과 멜라민 100% 시료도 각각 10 g씩 계량하였다. 12 개씩 준비된 시료들은 한 그룹의 시료 세트(set I)로 구분하였고 동일한 혼합 시료 구성으로 2 개의 시료 세트(set II, set III)를 추가로 계량하여 총 36 개의 분말 시료들을 준비하였다. 원심관 튜브에 담긴 분말 시료들은 초분광 영상

Table 1. The amount and concentration of melamine contained in milk powder.

Melamine concentration(%)	Dry milk(g) + melamine(g)	Total weight(g)
0.02	9.998 + 0.002	10.000
0.04	9.996 + 0.004	10.000
0.06	9.994 + 0.006	10.000
0.08	9.992 + 0.008	10.000
0.10	9.990 + 0.010	10.000
0.20	9.980 + 0.020	10.000
0.40	9.960 + 0.040	10.000
0.60	9.940 + 0.060	10.000
0.80	9.920 + 0.080	10.000
1.00	9.900 + 0.100	10.000

촬영을 위해 직경이 47 mm이고 깊이가 7 mm인 플라스틱 페트리 접시(09-720-500, Fisher Scientific Inc., New Hampshire, USA)로 옮겨 담았다. 페트리 접시에 담긴 분말 시료들은 공극이 발생하지 않도록 접시 내부를 충실하게 채웠으며 분말 시료 표면에는 균열이 없도록 매끄럽게 다듬어서 준비하였다.

근적외선 초분광 영상 시스템

우유 분말에 포함된 멜라민 농도를 예측하기 위해 적용된 근적외선 초분광 반사 영상 시스템은 Kim et al.(2011)이 언급했던 시스템을 사용하였다. 근적외선 초분광 영상 시스템은 Fig. 2에서와 같이 초분광 영상 획득부, 광원부, 시료 이송부, 컴퓨터 등으로 구성되어 있다. 초분광 영상 획득부는 열전기적으로 -20°C 냉각할 수 있고 320×256 픽셀의 센서를 가지고 있는 InGaAs FPA 카메라(Xeva-1.7-320, Xenics, Leuven, Belgium)와 파장 대역이 992.0-1681.2 nm이고 파장 밴드가 144 개인 근적외선 영상 분광기(SWIR Hyperspec, Headwall Photonics, Massachusetts, USA)로 구성되어 있으며 초점 거리가 25 mm인 C-마운트 렌즈(OB-SWIR25/2, Optec, Parabiago, Italy)가 장착되어 있다. 광원부는 2 개의 150 W 수정 텅스텐-할로젠(quartz tungsten halogen; QTH) 램프(DC-950, Dolan Jenner, Massachusetts, USA)가 장착되어있으며 광섬유 케이블(optical fiber cable)을 통해 광을 전달하고 전달된 광은 Fig. 1(a)에서와 같이 시료에 얇은 라인 광(thin line light)의 형태로 빛을 조사하게 된다. 시료에 조사되는 빛은 고정된 2 개의 라인 광이 서로 대칭으로 배열되어 있으며 초분광 영상 카메라와 렌즈가 상단에 고정되어 있고 혼합 분말 시료들이 놓인 시료 이송대는 컴퓨터로 제어되는 스테핑 모터(XN10-0180-m02-21, Velmex, New York, USA)에 의해서 시료들을 횡축 방향으로 이송시켰다. 램프와 컴퓨터를 제외한 모든 장치들은 외부 광을 차단하기 위해 검은 색상의 하드 보드지와 알루미늄 프레임으로 제작된 케이스 내부에 장착하였다.

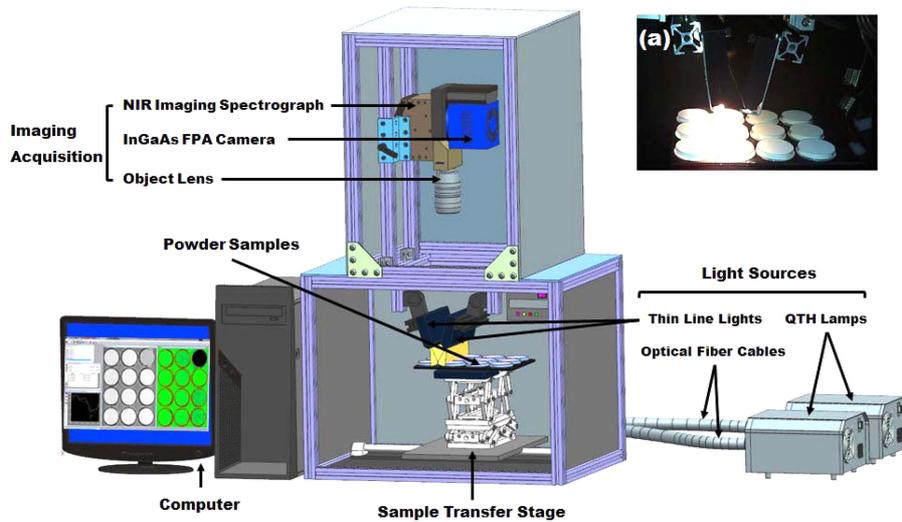


Fig. 2. Schematic of NIR hyperspectral reflectance imaging system for prediction of melamine concentration in milk powder.

### 초분광 영상 획득

초분광 반사 분광 및 영상 측정을 위해 페트리 접시에 담긴 12 개의 분말 시료는 Fig. 2(a)와 같이 직사각형의 검은 색판 위에 3×4의 배열로 정렬시켰다. 시료 이동대에 놓인 분말 시료들의 초분광 영상이 라인 스캔으로 획득되었으며 이때 카메라의 노출시간은 7,000 μs 였고 스텝핑 모터에 의한 시료의 1 회 이동거리는 0.25 mm로 하였으며 횡축 방향으로 총 900 회 진행하였다. 12 개 분말 시료에 대한 초분광 반사 영상은 파장 대역이 992.0-1681.2 nm(144 파장 밴드)에서 각각 획득되었으며 각 파장별 영상은 세로축이 320 픽셀이고 가로축이 900 픽셀로 구성되었다. 이렇게 획득된 데이터는 최종적으로 144 파장 밴드×320 픽셀×900 픽셀로 이루어진 3 차원의 하이퍼 큐브(hypercube) 형태의 데이터 구조를 가지고 컴퓨터로 저장되었다. 12 개가 한 세트인 분말 시료는 초분광 영상을 1 회 측정 한 후에 원심관 튜브로 옮겨져서 다시 교반하였고 재측정을 위해 다시 페트리 접시에 담는 과정을 반복하여 세트별로 총 3 회의 초분광 영상을 촬영하였으며 전체 9 개 실험 세트(set I-1,2,3; set II-1,2,3; set III-1,2,3)에 대한 하이퍼 큐브 데이터가 획득되었다.

### 초분광 영상 전처리

획득된 원본의 초분광 영상은 Fig. 3(a)에서와 같이 광원의 불규칙한 세기와 장비 노이즈 등으로 인한 불량 픽셀 등을 포함하고 있으며 이를 제거한 상대적인 반사율이 적용되어 교정된 반사 영상은 Fig. 3(b)와 같다(set I-1, 97<sup>th</sup> band). 교정된 초분광 영상으로 변환하기 위해 초분광 영상을 촬영하기 전에 각 실험 세트별로 기준 백색(white reference)과 기준 검은색(dark reference)에 대한 초분광 영상을 획득하였다. 이때 사용된 기준 백색 판은 광 반사율

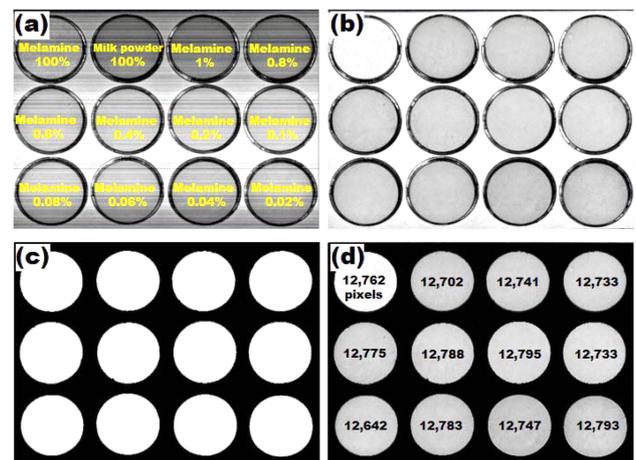


Fig. 3. Procedure of ROIs extraction for test set I-1: (a) raw hyperspectral image (1454.5 nm, 97<sup>th</sup> band), (b) relative reflectance image, (c) mask image, (d) ROIs of masked relative reflectance image.

이 99% 이상인 테프론 재질의 기준 판(SRT-151 99-120, Labsphere, New Hampshire, USA)을 사용하였으며 기준 검은색은 카메라 렌즈 커버를 막고 빛을 차단하여 획득된 초분광 영상을 적용하였다. 이렇게 획득된 기준 영상들은 식 (1)을 이용하여 전체 144 개 밴드에 대한 초분광 영상을 교정된 초분광 반사 영상으로 변환하였다(Kim et al., 2001).

$$I_{\text{reflectance}}(i) (\%) = \frac{I_{\text{raw}}(i) - I_{\text{dark}}}{I_{\text{white}} - I_{\text{dark}}} \times 100$$

$I_{\text{reflectance}}$  : corrected reflectance image at  $i^{\text{th}}$  wavelength

$I_{\text{raw}}$  : raw hyperspectral image at  $i^{\text{th}}$  wavelength

$I_{\text{dark}}$  : dark current hyperspectral image

$I_{\text{white}}$  : white reference hyperspectral image

교정된 초분광 영상에는 12 개의 분말 시료를 담은 페트리 접시와 시료를 올려놓은 검은 받침대가 포함되어 분석에는 불필요한 영상이 포함되어 있다. 보다 더 효율적인 분석을 위해서 Fig. 3(c)에서와 같이 배경이 제거된 마스크(mask) 영상을 준비하여 Fig. 3(b)와 같은 교정된 초분광 반사 영상에서 빼주면 Fig. 3(d)와 같이 관심영역(region of interest; ROI)만이 존재하는 초분광 반사 영상을 추출할 수 있다. 이때 획득된 12 개 분말 시료에 대한 ROI의 평균 픽셀 수는 Fig. 3(d)에서와 같이 영역별로 약간 차이가 있지만 평균 12,700 픽셀 정도로 추출되었다. 초분광 영상 시스템의 작동과 영상 데이터 획득, 이동 및 변환을 위한 인터페이스는 비주얼 베이직(Version 6.0)을 기반으로 카메라 회사에서 제공하는 소프트웨어 개발 도구를 이용하여 개발된 프로그램을 사용하였다.

#### 초분광 반사 스펙트럼의 전처리 및 PLSR 예측 모델 개발

근적외선 초분광 영상 시스템을 이용하여 획득된 멜라민과 우유 분말 혼합 시료의 초분광 반사 스펙트럼을 이용하여 우유 분말에 포함된 멜라민의 농도를 예측할 수 있는 PLSR 모델을 개발하였다. Fig. 3(a)에서 멜라민 100%를 제외한 멜라민 0%(=우유 분말 100%), 멜라민 0.02%, 멜라민 0.04%, 멜라민 0.06%, 멜라민 0.08%, 멜라민 0.1%, 멜라민 0.2%, 멜라민 0.4%, 멜라민 0.6%, 멜라민 0.8%, 멜라민 1.0%의 11 개에 대한 멜라민 농도 정보가 PLSR 모델 개발을 위한 종속변수(dependent variables)로 사용되었다. PLSR 모델 개발을 위한 독립변수(independent variables)는 종속변수로 사용된 11 단계의 멜라민 농도별로 획득된 초분광 반사 스펙트럼을 평균한 값으로서 9 개 실험 세트에서 총 99 개의 평균 반사 스펙트럼이 사용되었다.

초분광 반사 스펙트럼은 분말 시료의 표면 불균일, 장비 자체의 노이즈, 주변 환경의 요인 등의 영향으로 불안정한 스펙트럼이 획득될 수 있으며 이러한 잡음(noise)을 제거하기 위해서 다양한 데이터 전처리(pretreatment)를 적용하게 된다. 또한 본 실험에서와 같이 우유 분말에 포함된 미량의 멜라민 함량을 예측하기 위한 최적의 PLSR 모델 개발을 위해서도 필요하며 사용된 전처리는 baseline, 1 차 및 2 차 미분(1<sup>st</sup> & 2<sup>nd</sup> Savitzky-Golay derivatives), 3 종류의 정규화(maximum, mean, range), MSC(mean scattering correction), 평활화(smoothing), SNV(standard normal variate)를 적용하였다. 추가적으로 전체 144 개 파장대역에 대해서 개발된 PLSR 모델과 일부 파장대역을 선택하여 개발된 PLSR 모델을 비교하여 멜라민 농도 예측에 대한 성능도 검토하였다.

다양한 전처리 및 파장 대역별로 개발된 PLSR 모델의 예측 성능 평가는 교차 검증(full cross validation)을 이용하여 수행하였다. 교차 검증으로 개발된 교정(calibration) 및 검증(validation) PLSR 모델에 대한 성능 비교를 위한

통계적인 인자들은 다음과 같았다. 먼저 교정 PLSR 모델의 성능은 SEC(standard error of calibration), RMSEC(root mean standard error of calibration),  $R_C^2$  (coefficient of determination in calibration)로 평가하였고, 검증 PLSR 모델에 대해서는 SEP(standard error of prediction), RMSEP (root mean standard error of prediction),  $R_V^2$  (coefficient of determination on validation model), RPD(residual prediction deviation)와 최적 요인수(factors)를 계산하여 비교하였다.

일반적으로 SEC, RMSEC, SEP, RMSEP, F 값들은 그 수치가 낮을수록 좋은 모델로 평가받을 수 있고  $R_C^2$ ,  $R_V^2$ , RPD는 그 값이 큰 것이 좋은 모델이라고 할 수 있다. 여기서 RPD 값은 독립변수로 사용된 11 개 멜라민 혼합 농도 값에 대한 표준 편차(standard deviation, SD)를 SEP로 나눈 값으로서 단순히 SEP로서 검증 PLSR 모델을 평가하는 것보다 보다 더 정량적으로 평가할 수 있는 수치이다 (Mauer et al., 2009). RPD 값이 3.1-4.9인 PLSR 모델은 screening에 적용가능하고 5.0-6.4는 양호한 값으로 품질 관리를 고려할 수 있으며 6.5-8.0은 매우 양호한 값으로 공정 제어에도 충분하며 8.1 이상은 어떤 분야에도 적용이 가능한 것으로 알려져 있다(Williams, 2001). 초분광 반사 스펙트럼의 전처리, PLSR 모델 개발과 개발된 모델의 성능 평가는 다변량 데이터 분석 소프트웨어(Unscrambler v9.2, CAMO co., Oslo, Norway)를 이용하였다.

## 결과 및 고찰

#### 초분광 반사 영상

Fig. 4은 전체 9 개의 실험 세트 중에서 실험 세트 III-1에서 획득한 초분광 반사 영상으로 12 개 분말 시료의 ROI 영상을 추출한 것이며 12 개의 ROI 영상은 평균 12,750 픽셀 정보를 포함하고 있었다. 실험 세트 III-1에서 획득된 초분광 영상은 전체 파장 대역에 해당되는 144 개의 초분광 반사 영상 중에서 대표적인 4 개 밴드에 대한 영상들을 나타낸 것으로서 Fig. 4(a)와 (b)는 1030.6 nm(9<sup>th</sup> band) 및 1435.2 nm(93<sup>th</sup> band) 파장 대역에서의 초분광 반사 영상으로서 멜라민 100%인 ROI 영상이 우유 분말 100%와 멜라민-우유 분말이 농도별로 혼합된 10 개 분말 시료의 ROI 영상들보다 상대적으로 더 어둡고 이 두 개의 파장 대역들에서 멜라민이 빛을 더 흡수하여 반사되는 세기가 약하다는 것을 알 수 있었다. 반면에 1449.7 nm(96<sup>th</sup> band) 및 1473.8 nm(101<sup>th</sup> band) 파장 대역에서의 초분광 반사 영상인 Fig. 4(c)와 (d)에서는 멜라민 100%의 ROI 영상이 우유 분말 100%와 나머지 10 개 분말 시료의 ROI 영상들보다 상대적으로 더 밝은 영상이었으며 이 파장 대역들에서는 멜라민이 빛을 덜 흡수하여 반사되는 세기가 강하게 표현되었다. 근적외선 초분광 반사 영상은 육안으로는 구분이 어려운 멜라민과 우유 분말 시료를 특정 파장

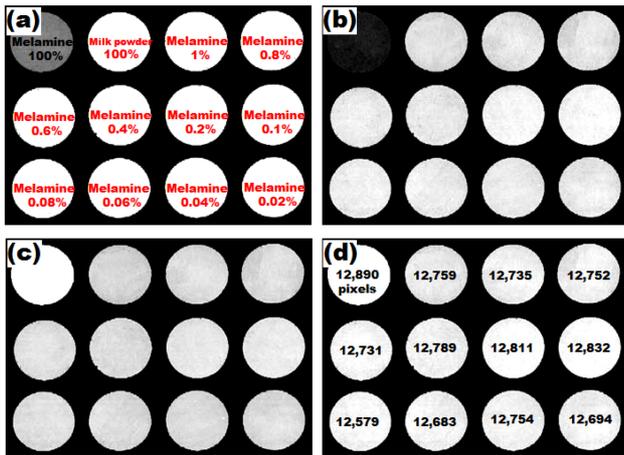


Fig. 4. Representative hyperspectral reflectance images corresponding to (a) 1030.6 nm (9<sup>th</sup> band), (b) 1435.2 nm (93<sup>th</sup> band), (c) 1449.7 nm (96<sup>th</sup> band) and (d) 1473.8 nm (101<sup>th</sup> band) wavelengths at test set III-1.

대역에서 획득한 초분광 반사 영상의 명암 차이로서 판별이 가능하였다. 하지만 이러한 특정 파장대역의 초분광 반사 영상은 100% 멜라민과 100% 우유 분말의 영상 명암 차이가 발생하여 구분이 가능했지만 멜라민이 미량의 농도로 포함되어 있는 나머지 10 개의 분말 시료들의 밝기 차이로는 멜라민이 어느 정도 포함되었는지의 여부를 판별하기에는 한계가 있었다.

#### 초분광 반사 스펙트럼

100% 멜라민과 100% 우유 분말의 근적외선 초분광 반사 영상이 특정 파장 대역에서 명암 차이로 멜라민과 우유 분말의 구분이 가능했던 것과 같이 두 분말 시료의 근적외선 초분광 반사 스펙트럼의 그래프에서도 특정 파장 대역에서의 반사율 차이가 발생하였다. Fig. 5는 Fig. 4와 동일한 실험 세트(III-1)에 대한 전체 12 개 시료들의 초분광 반사 스펙트럼으로 개별 12 개 시료의 해당 ROI 영상의 전체 픽셀에 해당되는 모든 스펙트럼을 그래프로 도시하였다.

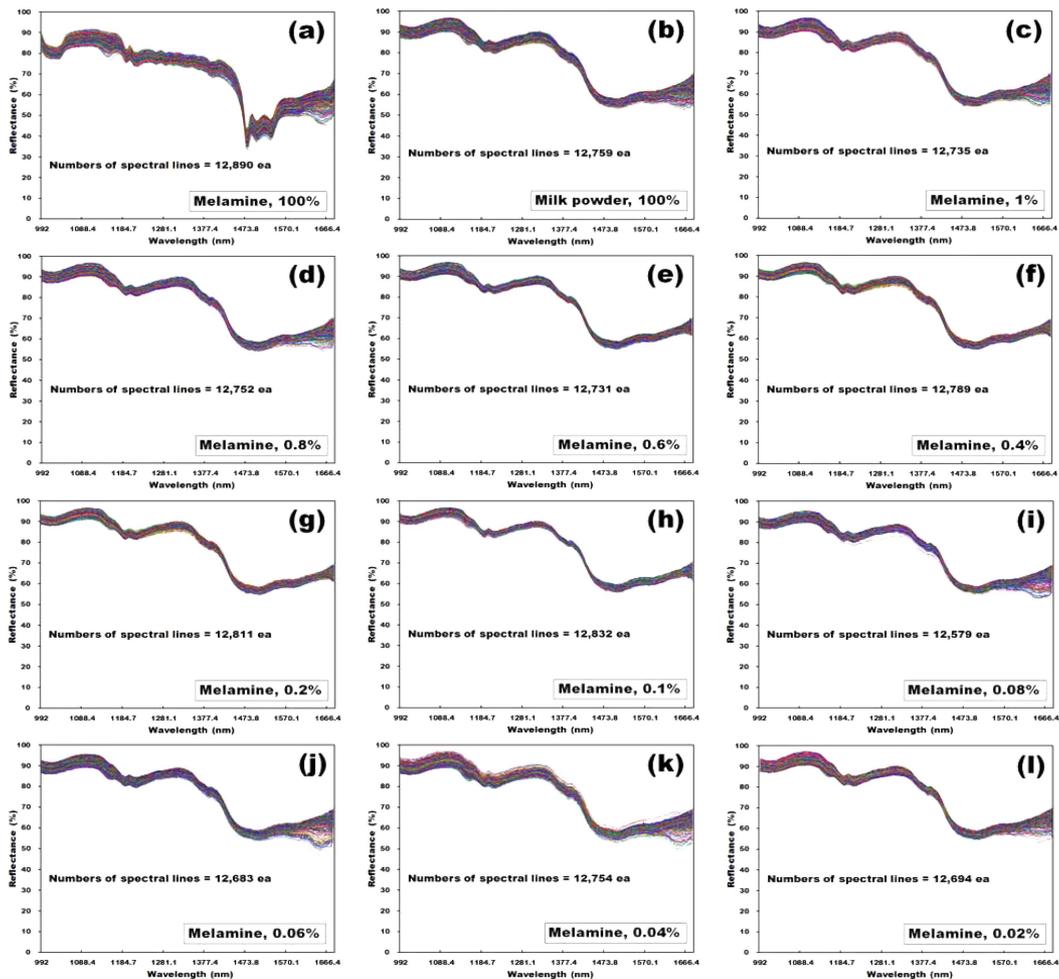


Fig. 5. All NIR hyperspectral reflectance spectra in ROI of (a) melamine 100%, (b) milk powder 100%, (c) melamine 1%, (d) melamine 0.8%, (e) melamine 0.6%, (f) melamine 0.4%, (g) melamine 0.2%, (h) melamine 0.1%, (i) melamine 0.08%, (j) melamine 0.06%, (k) melamine 0.04%, (l) melamine 0.02% for test set III-1.

Fig. 5(a)의 멜라민 100%의 초분광 반사 스펙트럼의 그래프는 우유 분말 100%인 Fig. 5(b)의 그래프를 비롯해서 Fig. 5(c)부터 Fig. 5(l)까지의 나머지 10 개 분말 시료에 대한 스펙트럼 그래프의 패턴과는 확연한 차이를 나타냈다. 하지만 초분광 반사 영상에서와 마찬가지로 초분광 반사 스펙트럼에서도 멜라민 100%의 초분광 반사 스펙트럼을 제외한 나머지 11 개의 분말 시료들 사이에서는 멜라민 포함 유무나 농도를 스펙트럼만으로는 구분할 수 없었다. 또한 멜라민 100%과 우유 분말 100%의 초분광 반사 스펙트럼 그래프인 Fig. 5(a) 및 (b)는 각각 동일한 분말로 구성되어 있음에도 불구하고 분말 시료의 표면 불규칙성, 밀도(다짐 정도) 차이, 광 산란 특성 및 센서 노이즈 등으로 일정 파장대역에서 반사율 편차가 폭 넓게 발생하였고 나머지 10 개의 분말 시료들(Fig. 5(c)~Fig. 5(l))에서도 125 번째 파장대역(1589.4 nm) 이후로 반사율의 편차가 넓어지는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 6(a)는 12 개 분말 시료에 대한 초분광 반사 스펙트럼을 평균하여 한꺼번에 그래프로 도시한 것으로서 멜라민 100%의 평균 스펙트럼을 제외한 나머지 11 개 분말 시료의 평균 스펙트럼에서는 거의 유사한 패턴을 보여주었다 (set III-1). 멜라민이 농도별로 포함된 멜라민과 우유 분말의 혼합시료 10 개는 시료 대부분이 우유 분말이기 때문에 순수한 우유 분말의 초분광 반사 스펙트럼과 동일한 반사율의 세기로 전체 파장대역에 걸쳐서 분포하고 있었다. Fig. 6(a)와 같이 멜라민 100%의 평균 스펙트럼은 우유 분말 100%와 나머지 10 개의 멜라민-우유 분말 혼합 시료들의 스펙트럼과는 확연히 구분되어 빛을 더 흡수하여 반사율이 작은 4 개의 흡광 피크들(1020.9 nm, 1473.8 nm, 1497.8 nm, 1531.6 nm)을 확인할 수 있었다. 7 번째 파장대역에서 나타나는 첫 번째 흡광 피크인 1020.9 nm 대역은 N-H 신축 진동(stretching vibration)의 2 차 배음(second overtone)과 관련되어 있고 101 번째인 1473.8 nm 파장 대역은 방향성 아민(aromatic amine) 구조에 기인하고 있다. 106 번째와 113 번째 파장 대역인 1497.8 nm과 1531.6 nm는 각각 NH<sub>2</sub>

대칭(symmetric) 및 비대칭(antisymmetric) 신축 진동의 1 차 배음(first overtone)과 연관이 있는 것으로 알려져 있다 (Mauer et al., 2009).

멜라민 100%에서 가장 많은 흡광을 나타내는 1473.8 nm, 1497.8 nm, 1531.6 nm에서의 파장 대역 구간은 우유 분말 100%, 멜라민-우유 분말의 혼합 시료들과 가장 많은 흡광 피크 차이를 보이고 있으며 Fig. 6(b)는 원본 스펙트럼 데이터를 1 차 미분으로 전처리하여 가장 큰 멜라민 흡광 피크가 존재하는 1468.9 nm(100 번째 밴드)에서 1478.6 nm (102 번째 밴드)의 파장 대역을 확대하여 도시한 것이다. Fig. 5(b)에서와 같이 우유 분말에 포함된 멜라민의 농도가 증가할수록 반사율이 규칙적으로 감소하는 경향을 보여주고 있으며 이러한 근적외선 초분광 반사 스펙트럼 데이터를 이용하여 멜라민의 농도를 예측할 수 있는 것으로 판단하였다.

**PLSR 모델을 이용한 우유 분말에 포함된 멜라민의 농도 예측**

우유 분말에 포함된 멜라민의 농도 예측을 위한 PLSR 모델 개발은 교차 검증 방법을 적용하였으며 Table 2는 전체 144 개 밴드(992.0 nm-1682.1 nm)에 대해서 스펙트럼 전처리를 하지 않은 원본 초분광 반사 스펙트럼을 비롯해서 3 종류의 정규화(maximum, mean, range), 1 차 및 2 차 미분, baseline, MSC, 평활화, SNV 방법으로 전처리를 적용하여 개발된 PLSR 모델의 교정 및 검정 성능을 나타내었다. 전체 파장 대역에 대한 교정 모델에 대한 성능에서는 평활화 전처리를 적용하여 개발된 PLSR 모델이 R<sub>C</sub><sup>2</sup>=0.973으로 가장 높았으며 SEC와 RMSEC도 모두 0.055%로 가장 낮은 값으로 나타났다. 검정 모델에 있어서는 1 차 미분을 적용한 PLSR 모델이 R<sub>V</sub><sup>2</sup>=0.956으로 가장 우수한 예측 성능을 나타냈으며 SEP와 RMSEP 값은 모두 0.071%의 값을 나타냈다. 이 모델에 대한 최적 요인수는 8 이었으며 bias 값은 0.000583이었다. PLSR 모델 성능에 대한 RPD는 4.72로서 다른 전처리보다도 우수한 결과였지만 예측 모델로 사용할 만큼 양호하지는 않았다(Williams,

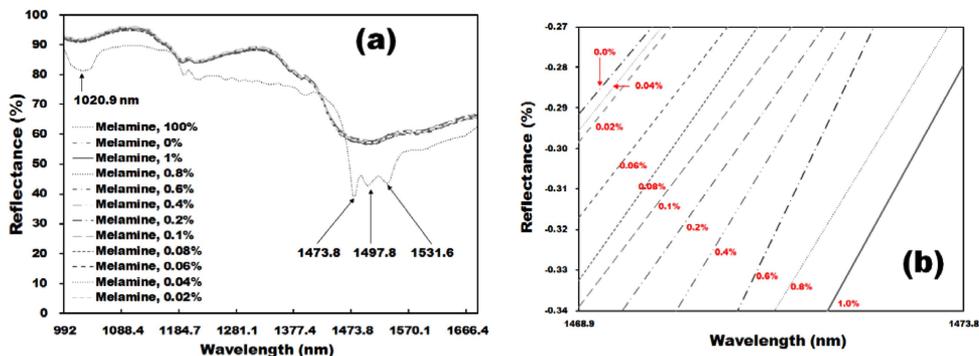


Fig. 6. (a) Average NIR hyperspectral reflectance spectra of melamine 100%, milk powder 100%, melamine 1%, melamine 0.8%, melamine 0.6%, melamine 0.4%, melamine 0.2%, melamine 0.1%, melamine 0.08%, melamine 0.06%, melamine 0.04%, melamine 0.02% for test set III-1; (b) Enlarged area of average NIR hyperspectral reflectance spectra of 1st order derivative pretreatment in the wavelength range from 1468.9 nm (100<sup>th</sup> band) to 1473.8 nm (101<sup>th</sup> band) for test set III-1.

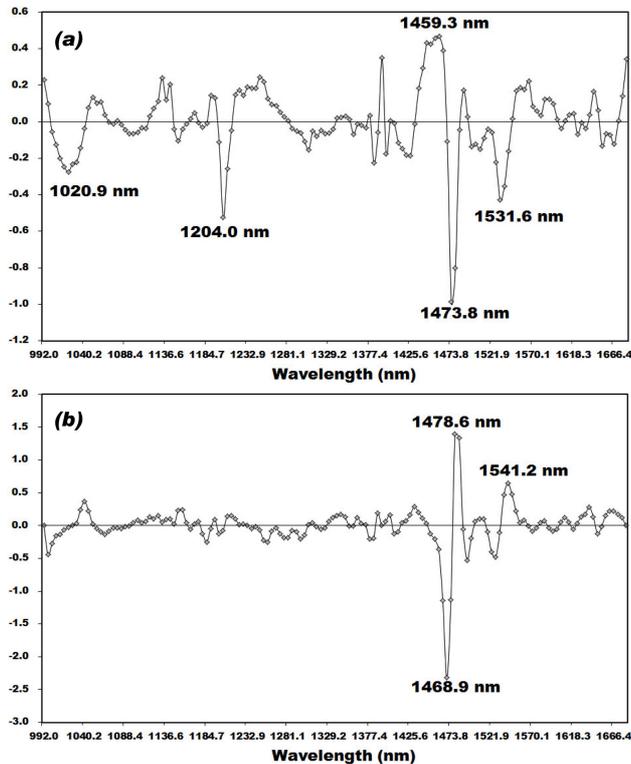
**Table 2. Performances of calibration and validation for prediction of melamine concentration in milk powder using PLSR model with various pretreatments in the wavelength range from 992.0 nm (1<sup>st</sup> band) to 1682.1 nm (144<sup>th</sup> band).**

Pretreatment	Performances of Calibration			Performances of Validation					
	$R_c^2$	SEC	RMSEC	$R_v^2$	SEP	RMSEP	bias	RPD	F
Non-pretreatment	0.972	0.056	0.056	0.954	0.073	0.072	0.000868	4.63	12
Maximum	0.968	0.060	0.059	0.950	0.076	0.075	0.001474	4.44	11
Nor <sup>1)</sup> Mean	0.968	0.060	0.060	0.949	0.077	0.076	0.000920	4.39	11
Range	0.969	0.059	0.059	0.952	0.075	0.074	0.000930	4.50	11
1 <sup>st</sup> order Derivative	0.970	0.059	0.058	0.956	0.071	0.071	0.000583	4.72	8
2 <sup>nd</sup> order Derivative	0.960	0.067	0.067	0.947	0.078	0.078	-0.000229	4.30	6
Baseline	0.970	0.059	0.058	0.950	0.076	0.075	0.000975	4.44	11
MSC <sup>2)</sup>	0.969	0.059	0.059	0.953	0.074	0.074	0.000838	4.55	10
Smoothing	0.973	0.055	0.055	0.955	0.072	0.072	0.000812	4.67	12
SNV <sup>3)</sup>	0.971	0.057	0.057	0.955	0.072	0.072	0.001161	4.67	10

<sup>1)</sup>Nor : Normalization.

<sup>2)</sup>MSC : Mean Scattering Correction.

<sup>3)</sup>SNV : Standard Normal Variate.



**Fig. 7. Weighted beta coefficients values of PLSR model developed by using raw hyperspectral reflectance spectra (a) and 1<sup>st</sup> order derivatives pretreatment of hyperspectral reflectance spectra (b) in the wavelength range from 992.0 nm (1<sup>st</sup> band) to 1682.1 nm (144<sup>th</sup> band).**

2001).

Fig. 7(a)은 원본 초분광 반사 스펙트럼을 이용하여 개발된 PLSR 모델의 베타 계수(beta coefficient) 그래프로서 가중치가 적용되어 상대적으로 높은 값들이 나타나는 주요 밴드들(1020.9 nm, 1204.0 nm, 1473.8 nm, 1459.3 nm, 1531.6 nm)

은 Fig. 6에서의 멜라민 흡광 피크 밴드들(1020.9 nm, 1473.8 nm, 1497.8 nm, 1531.6 nm)과 대부분 일치함을 알 수 있었다. Fig. 7(b)에서는 가장 양호한 예측 성능을 보여준 1차 미분 전처리를 적용하여 개발된 PLSR 모델의 베타 계수로서 1468.9 nm, 1478.6 nm, 1541.2 nm에서 상대적으로 높은 가중치가 적용되어 이 밴드 대역에서 값들이 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

PLSR 모델 개발에 있어서 전체 파장대역을 독립변수로 선택하여 개발하는 것보다는 베타 계수가 높은 값들이 존재하는 주요 멜라민 흡광 피크 대역에 해당되는 97 번째 (1454.5 nm)부터 118 번째(1555.6 nm)까지의 파장대역을 별도로 추출하여 PLSR 모델 개발을 위한 독립변수로 사용하였다. Table 3은 멜라민의 주요 흡광 피크 대역이면서 높은 베타 계수 값이 존재하는 파장 대역(1454.5 nm-1555.6 nm)을 독립변수로 사용하여 개발된 PLSR 모델에 대한 교정 및 검정 성능을 나타내었다. 전체 파장을 독립변수로 사용하여 개발된 PLSR 모델의 성능보다는 멜라민의 주요 흡광 피크 대역에 해당되는 파장대역을 독립변수로 사용하여 개발된 PLSR 모델의 교정 및 검정 성능이 전체적으로 개선되었으며 우유 분말에 포함된 멜라민의 농도 예측을 위한 모델로 적합하다고 판단되었다.

Fig. 8은 우유 분말에 포함된 멜라민의 농도를 예측하기 위해 개발된 PLSR 모델 중에서 가장 우수한 예측 성능을 보여준 1차 미분 전처리를 적용하여 개발된 교정 PLSR 모델과 검정 PLSR 모델의 결과를 나타낸 것으로서 교정 성능에서  $R_c^2$ 는 0.980였고 SEC 및 RMSEC는 모두 0.047%를 보여주었고 검정 성능에서는  $R_v^2$ 는 0.974, SEP와 RMSEP는 0.055%였으며 RPD는 6.08, 최적 요인수는 6이었다. 그래프 결과에서와 같이 실제 멜라민 혼합 농도의 값이 증가할수록 멜라민 예측 농도의 값도 증가하여 우유 분말에 멜라민이 포함되고 멜라민의 농도가 증가되는

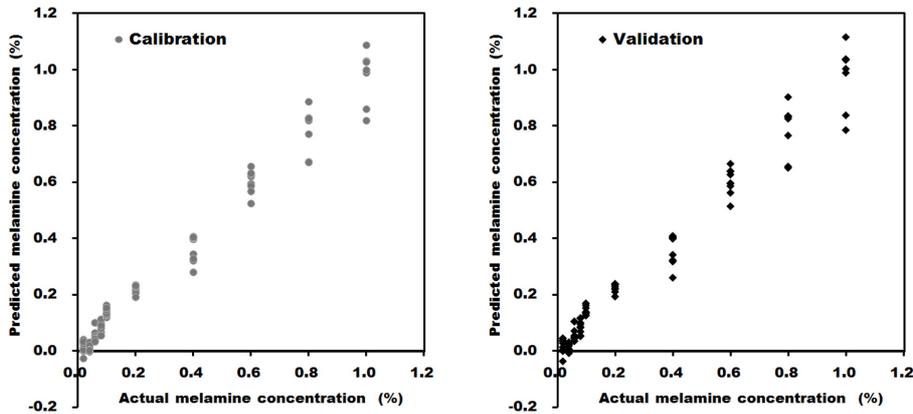
**Table 3. Performances of calibration and validation for prediction of melamine concentration in milk powder using PLSR model with various pretreatments in the wavelength range from 1454.5 nm (97<sup>th</sup> band) to 1555.6 nm (118<sup>th</sup> band).**

Pretreatment	Performances of calibration			Performances of validation					
	$R_c^2$	SEC	RMSEC	$R_v^2$	SEP	RMSEP	bias	RPD	F
Non-pretreatment	0.974	0.054	0.054	0.968	0.061	0.061	0.000173	5.51	6
Maximum	0.977	0.051	0.051	0.968	0.061	0.060	0.000876	5.55	6
Nor <sup>1)</sup> Mean	0.974	0.055	0.054	0.966	0.063	0.063	0.000689	5.34	6
Range	0.978	0.050	0.050	0.970	0.059	0.058	0.000930	5.75	6
1 <sup>st</sup> order Derivative	0.980	0.047	0.047	0.974	0.055	0.055	-0.000178	6.08	6
2 <sup>nd</sup> order Derivative	0.978	0.049	0.049	0.968	0.060	0.060	-0.000480	5.57	6
Baseline	0.977	0.052	0.051	0.970	0.059	0.059	0.000686	5.70	6
MSC <sup>2)</sup>	0.979	0.049	0.049	0.972	0.057	0.056	0.000197	5.95	6
Smoothing	0.975	0.053	0.053	0.968	0.061	0.060	0.000192	5.54	6
SNV <sup>3)</sup>	0.978	0.050	0.049	0.972	0.057	0.057	0.000205	5.91	6

<sup>1)</sup>Nor : Normalization.

<sup>2)</sup>MSC : Mean Scattering Correction.

<sup>3)</sup>SNV : Standard Normal Variate.



**Fig. 8. Results of calibration and validation model developed by using 1<sup>st</sup> order derivative pretreatment of hyperspectral reflectance spectra in the wavelength range from 1454.5 nm (97<sup>th</sup> band) to 1555.6 nm (118<sup>th</sup> band).**

것을 예측할 수 있었다. 또한 RPD가 6.08인 값은 품질관리 단계에 적용이 가능한 수치로서 양호한 성능이라고 판단되었다(Williams, 2001). 두 번째로 우수한 성능을 보여 주었던 MSC 전처리를 적용한 교정 PLSR 모델에서는  $R_c^2$ 는 0.979였고 SEC 및 RMSEC는 0.049%였으며 검정 PLSR 모델에 대한 성능은  $R_v^2$ 는 0.972였고 SEP는 0.057%, RMSEP는 0.056%, RPD와 최적 요인수는 각각 5.95와 6으로 나왔다.

## 결론

본 연구에서는 파장 대역이 992.0-1681.2 nm의 범위를 가지는 근적외선 초분광 영상 시스템을 이용하여 우유 분말에 미량으로 포함되어 있는 멜라민의 농도를 비파괴적으로 예측할 수 있는 기술을 개발하기 위해 수행되었다. 획득된 초분광 반사 영상을 이용한 멜라민과 우유 분말의 관별에서는 1449.7 nm 및 1473.8 nm의 파장 밴드에서 멜라민 100%의 초분광 영상은 우유 분말 100%를 비롯한 멜

라민이 농도별로 포함된 우유 분말 혼합 시료 10 개의 초분광 영상보다 상대적으로 더 어렵게 나타났지만 멜라민이 농도별로 포함된 우유 분말에서는 우유 분말 100%와의 차이를 판별할 수 없는 한계가 있었다. 초분광 반사 스펙트럼 그래프에서도 멜라민 100%는 우유 분말 100%와 멜라민이 농도별로 포함된 10 개의 우유 분말의 초분광 반사 스펙트럼은 멜라민의 주요 흡광 피크 대역인 1020.9 nm, 1473.8 nm, 1497.8 nm, 1531.6 nm에서 반사율의 차이를 보였지만 멜라민 100%를 제외한 나머지 11 개 분말 시료에서는 스펙트럼간의 차이를 구분하기에는 어려웠다. 따라서 우유 분말에 포함된 멜라민의 농도를 예측할 수 있는 기술 개발을 위해서 PLSR 분석법을 적용했으며 획득된 초분광 반사 스펙트럼은 다양한 스펙트럼 전처리를 수행하여 교정 및 검정 PLSR 모델을 개발하였다. 전체 파장 대역에서 개발된 교정 PLSR 모델에서는 평활화 전처리를 적용하여 개발된 PLSR 모델이  $R_c^2$ 는 0.973으로 가장 높았으며 SEC와 RMSEC도 0.055%로 가장 적은 값으로 나타났다. 검정 PLSR 모델에 있어서는 1 차 미분을 적용한 PLSR

모델이  $R_V^2=0.956$ 으로 가장 우수한 예측 성능을 나타냈으며 SEP와 RMSEP 값은 0.071%의 값을 나타냈다. PLSR 예측 모델을 향상시키기 위해서 전체 파장 대역에서 개발한 PLSR 모델의 베타 계수 값 중에서 가중치가 높은 파장 대역인 1454.4 nm에서 1555.6 nm까지의 초분광 반사 스펙트럼을 추출하여 새로운 PLSR 모델을 개발하였다. 개발된 PLSR 모델 중에서 1 차 미분 전처리를 적용하여 개발된 교정 PLSR 모델과 검정 PLSR 모델의 결과가 가장 양호한 결과를 나타냈으며 교정 성능에서는  $R_C^2$ 는 0.980, SEC 및 RMSEC는 0.047%를 보여주었고 검정 성능에서는  $R_V^2$ 는 0.974, SEP와 RMSEP는 0.055%였으며 RPD는 6.08, 최적 요인수는 6이었다. 실제 멜라민 혼합 농도의 값이 증가할수록 멜라민 예측 농도의 값도 증가하여 우유 분말에 멜라민이 포함되고 멜라민의 농도가 증가되는 것을 예측할 수 있었다. 또한 RPD가 6.08인 값은 품질관리 단계에 적용이 가능한 수치로서 양호한 성능이라고 판단되었다 (Williams, 2001). 두 번째로 우수한 성능을 보여주었던 MSC 전처리를 적용한 교정 PLSR 모델에서는  $R_C^2$ 는 0.979였고 SEC 및 RMSEC는 0.049%였으며 검정 PLSR 모델에 대한 성능은  $R_V^2$ 는 0.972였고 SEP는 0.057%, RMSEP는 0.056%, RPD와 최적 요인수는 각각 5.95와 6의 결과를 보여주었다.

## 감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구 개발사업(과제번호: PJ009628)의 지원에 의해 이루어진 것임.

## 참고문헌

- Balabin RM and Smirnov SV. 2011. Melamine detection by mid- and near-infrared (MIR/NIR) spectroscopy: A quick and sensitive method for dairy products analysis including liquid milk, infant formula, and milk powder. *Talanta*. 85: 562-568.
- Chang TT. 1994. Characterization of (Methoxymethyl)melamine resins by liquid chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.* 66: 3267-3273.
- Chi H, Liu B, Guan G, Zhang Z, Han MY. 2010. A simple, reliable and sensitive colorimetric visualization of melamine in milk by unmodified gold nanoparticles. *Analyst*. 135: 1070-1075.
- Cho Bk, Beak IS, Lee NG, MO CH. 2011. Study on bruise detection of 'Fuji' apple using hyperspectral reflectance imagery. *J. Biosystems Eng.* 36: 484-490.
- Filazi A, Sireli UT, Ekici H, Can HY, Karagoz A. 2012. Determination of melamine in milk and dairy products by high performance liquid chromatography. *J. Dairy Sci.* 95: 602-608.
- Garber, EA, Brewer, VA. 2010. Enzyme-linked immunosorbent assay detection of melamine in infant formula and wheat food products. *J. Food Protect.* 73: 701-707.
- Kim MS, Chao K, Chan DE, Jun W, Lefcourt AM, Delwiche SR, Kang SW, Lee KJ. 2011. Line-scan hyperspectral imaging platform for agro-food safety and quality evaluation: system enhancement and characterization. *Transactions of the ASAE*, 54: 703-711.
- Kim MS, Chen YR, Chao K, Yang CC, Lefcourt AM, Chan DE. 2007. Hyperspectral reflectance and fluorescence line-scan imaging for online defect and fecal contamination inspection of apples. *Sens. & Instrumen. Food Qual.* 1: 151-159.
- Kim MS, Chen YR, Mehl PM. 2001. Hyperspectral reflectance and fluorescence imaging system for food safety and quality. *Transactions of the ASAE*. 44: 721-729.
- Lee KJ, Kang SW, Delwiche SR, Kim MS, Noh SH, 2008. Correlation analysis of hyperspectral imagery for multispectral wavelength selection for detection of defects on apples. *Sens. & Instrumen. Food Qual.* 2: 90-96.
- Liu Y, Todd EED, Zhang Q, Shi JR, Liu XJ. 2012. Recent developments in the detection of melamine. *J Zhejiang Univ-Sci B.* 13: 525-532.
- Lu CH, Xiang BR, Xu HG, Hao G, Xu JP, Wang ZW, Chen CY. 2009. Rapid detection of melamine in milk powder by near infrared spectroscopy. *J. Near Infrared Spectrosc.* 17: 59-67.
- Mauer LJ, Chernyshova AA, Hiatt A, Deering A, Davis R. 2009. Melamine detection in infant formula powder using near-and mid-infrared spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* 57: 3974-3980.
- Tyan YC, Yang MH, Jong SB, Wang CK, Shiea J. 2009. Melamine contamination. *Anal. Bioanal. Chem.* 395:729-735.
- Wang J, Jun S, Li QX. 2009. Rapid analysis of melamine content in powdered and liquid milk using fourier transform infrared spectroscopy. *Food Sci. Biotechnol.* 18: 1199-1203.
- Williams, PC. 2001. Implementation of near infrared technology: Nearinfrared technology in the agricultural and food industries. Williams PC and Norris KH (ed). American Association of Cereal Chemists. Saint Paul, MN, USA, pp. 145-171.
- Xia X, Ding S, Gong X, Zhang S, Jiang H, Li J, Shen J. Validation of a confirmatory method for the determination of melamine in egg by gas chromatography-mass spectrometry and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta.* 651: 196-200.
- Xu XM, Ren YP, Zhu Y, Cai ZX, Han JL, Huang BF, Zhu Y. 2009. Direct determination of melamine in dairy products by gas chromatography/mass spectrometry with coupled column separation. *Analytica Chimica Acta.* 650: 39-43.
- Yang S, Ding J, Zheng J, Hu B, Li J, Chen H, Zhou Z, Qiao X. 2009a. Detection of melamine in milk products by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* 81: 2426-2436.
- Yang R, Huang W, Zheng L, Thomas M, Pei X. 2009b. Milk adulteration with melamine in China: crisis and response. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods.* 1: 111-116.
- Yilmaz UT, Yazar Z. 2012. Determination of melamine by differential pulse polarography/ application to milk and milk powder. *Food Anal. Methods.* 5: 119-125.
- Zhang L, Wu LL, Wang YP, Liu AM, Zou CC, Zhao ZY. 2009. Melamine-contaminated milk products induced urinary tract calculi in children. *World J. Pediatr.* 5: 31-35.