

라만 분광법과 부분최소자승법을 이용한 불량 분말식품 비파괴검사 기술 개발

Development of Nondestructive Detection Method for Adulterated Powder Products Using Raman Spectroscopy and Partial Least Squares Regression

이상대*, Santosh Lohumi*, 조병관*[†], 김문성**, 이수희***

Sangdae Lee*, Santosh Lohumi*, Byoung-Kwan Cho*[†], Moon S. Kim** and Soo-Hee Lee***

초 록 본 연구는 라만 분광법과 부분최소자승법을 이용하여 불량 분말식품을 비파괴적으로 검출할 수 있는 기술을 개발하기 위해 수행되었다. 향신료와 건강보조식품 등으로 소비가 증가하고 있는 마늘과 생강분말을 실험대상으로 선정하고 옥수수 전분을 농도별로 혼합하여 시료를 제작하였다. 라만 반사스펙트럼과 부분최소자승법을 이용하여 불량 분말식품에 혼합된 옥수수 전분의 농도를 예측하기 위한 모델을 개발하고 교차검증을 통해 그 성능을 평가하였다. 또한 변수중요도척도를 이용하여 예측모델의 개발에 기여도가 높은 라만 스펙트럼을 선정한 후 이 스펙트럼을 이용하여 새로운 예측모델을 개발하였다. 그 결과 전체 라만 스펙트럼의 약 1/3에 해당하는 스펙트럼 데이터만을 이용하여 전체 라만 스펙트럼을 이용하여 개발된 예측모델과 같은 성능을 갖는 모델을 개발하는 것이 가능하였다.

주요용어: 라만 분광법, 부분최소자승법, 변수중요도척도, 분말식품, 불량식품

Abstract This study was conducted to develop a non-destructive detection method for adulterated powder products using Raman spectroscopy and partial least squares regression(PLSR). Garlic and ginger powder, which are used as natural seasoning and in health supplement foods, were selected for this experiment. Samples were adulterated with corn starch in concentrations of 5-35%. PLSR models for adulterated garlic and ginger powders were developed and their performances evaluated using cross validation. The R_c^2 and SEC of an optimal PLSR model were 0.99 and 2.16 for the garlic powder samples, and 0.99 and 0.84 for the ginger samples, respectively. The variable importance in projection (VIP) score is a useful and simple tool for the evaluation of the importance of each variable in a PLSR model. After the VIP scores were taken pre-selection, the Raman spectrum data was reduced by one third. New PLSR models, based on a reduced number of wavelengths selected by the VIP scores technique, gave good predictions for the adulterated garlic and ginger powder samples.

Keywords: Raman Spectroscopy, Partial Least Squares Regression, Variable Important in Projection, Powder Product, Adulteration

1. 서 론

마늘과 생강은 우리나라에서 가장 많이 소비되고 있는 향신료 중 하나이다. 마늘은 약용에 가까운 항암효과와 성인병 예방효과, 당뇨 개선, 면역력 증진 등 다양한 효과가 과학적으로 증명되

면서 다양한 형태로 이용되고 있다. 생강 역시 혈중 콜레스테롤을 감소시키고 소화를 촉진시키며 면역력을 강화하여 감기와 기침에 효능이 있는 것으로 알려져 있으며 생강차 등으로 많이 이용되고 있다. 이와 같이 마늘과 생강의 우수한 효능들로 인해 향신료뿐만 아니라 다양한 건강보

[접수일: 2014. 4. 16, 수정일: (1차: 2014. 6. 24, 2차: 2014. 8. 13) 게재확정일: 2014. 8. 19] *충남대학교 바이오시스템공학과, **미농부성 농업연구청, ***(주)생명과학기술, [†]Corresponding Author: Department of Biosystems Machinery Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea (E-mail: chobk@cnu.ac.kr)

조식품들로 개발되어 사용되고 있다. 최근에는 분말 제조기술이 발전하면서 마늘과 생강분말을 이용하여 천연조미료와 음료, 환 등의 제품이 개발되고 있으며 분말제품의 소비 역시 꾸준히 증가하고 있다. 그러나 분말제품은 제품의 특성상 소비자가 육안이나 맛으로 원재료나 구성성분을 정확히 판단할 수 없다는 점을 악용하여 생산자나 유통업자들이 경제적 이익을 얻기 위해 불량식품을 제조하거나 유통시키는 사례가 증가하고 있다. 특히 우리나라 국민들이 많이 소비하고 있는 마늘, 생강, 양파, 고춧가루 등의 향신료에서 꾸준히 불량식품이 발생하여 사회적 문제가 되고 있다.

불량식품을 검사하는 방법으로는 대표적으로 GC-MS(gas chromatography-mass spectrometer), LC-MS(liquid chromatography), HPLC(high performance liquid chromatography)와 같이 정밀측정기기를 이용하는 방법과 유전자를 검사하는 PCR(polymerase chain reaction)법, 효소를 표식자로 이용하는 ELISA(enzyme-linked immunospecific assay) 등이 있다[1-5]. 이러한 방법들은 시료의 전처리를 통해 정확한 결과를 얻을 수 있는 반면 시간과 비용이 많이 요구되는 단점이 있다. 최근에는 이러한 단점을 극복하고 저렴한 비용으로 빠르고 정확하게 불량식품을 검사할 수 있는 비파괴검사 기술에 대한 수요가 빠르게 증가하고 있다.

라만 분광학은 1928년 인도의 물리학자 C. V. Raman에 의해 처음 관찰된 후 분자의 구조와 특성을 밝히는데 있어서 중요한 역할을 하고 있다. 라만 분광법은 스펙트럼이 단순하고 시료의 형상과 크기뿐만 아니라 수분에 의한 영향을 거의 받지 않기 때문에 농산물이나 이와 관련된 제품에 적용할 때 매우 유리하다. 최근에는 라만 스펙트럼을 이용하여 옥수수 전분의 구성성분을 분석하거나 콩의 조단백질과 조지방 성분을 측정하고 분말우유에 포함되어 있는 유해성분을 검출하는 등 농업과 식품분야에서 품질과 안정성을 평가하기 위한 비파괴검사 기술로 활용되고 있다[6-8].

본 연구에서는 라만 스펙트럼을 이용하여 불량 분말식품을 검출할 수 있는 기술을 개발하기 위해 수행되었다. 이를 위해 마늘과 생강분말에 옥수수 전분이 농도별로 혼합된 시료를 제작하고 각각의 라만 반사스펙트럼을 측정하였다. 측정된 라만 반사스펙트럼은 부분최소자승법(partial least

squares regression, PLSR)을 이용하여 혼합된 옥수수 전분의 농도를 예측하기 위한 모델을 개발하였다. 또한 라만 스펙트럼의 측정시간을 절감하고 노이즈 성분을 제거하여 예측정확도를 향상시키기 위해 변수중요도척도(variable important in projection, VIP)를 이용하였다. VIP값을 이용하여 모델 개발에 기여도가 높은 라만 스펙트럼만을 선택하고 이를 이용하여 개발된 예측모델과 전체 라만 스펙트럼을 이용하여 개발된 예측모델을 비교하여 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 마늘과 생강분말은 국내의 천연조미료 생산업체에서 100% 마늘과 생강으로 제작된 제품을 구입하였으며 옥수수 전분은 지역의 식료품점에서 구입하였다. 구입된 마늘과 생강분말 그리고 옥수수 전분은 전처리 없이 실험에 사용하였다.

마늘과 생강분말은 정밀한 전자저울(EOD120, OHAUS Corporation, NJ, USA)을 이용하여 무게를 측정한 후 옥수수 전분과 중량비율로 혼합하였다. 마늘과 생강분말에 옥수수 전분을 혼합하여 각각 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35% 혼합시료를 제작하였다. 제작된 혼합시료는 50 ml 원심관에 옮겨 담은 후 혼합기(Vortex-Genie 2 Mixer, Scientific Industries Inc., NY, USA)를 이용하여 2분간 균일하게 혼합하였다. 그 다음 혼합시료를 다용도 홈판(96 well plate)에 옮겨 담았다. 다용도 홈판에 담긴 분말시료는 내부에 공극이 발생하지 않도록 시료를 충분히 담은 후 시료표면을 균일하게 제작하였다.

2.2. 라만 스펙트럼 측정 시스템

본 연구에서는 B&W Tek사의 i-Raman plus 모델을 사용하였다. 본 시스템은 형광신호에 의한 노이즈 발생을 최소화하기 위해 300 mW의 785 nm 레이저를 사용하고 있다. 스펙트럼 측정 범위는 3200~170 cm^{-1} 이고 스펙트럼 해상도는 4.5 cm^{-1} 이다. 라만 프로브는 B&W Tek사의 표준 프로브인 BAC100 모델을 사용하였으며 실험중 외부 광원

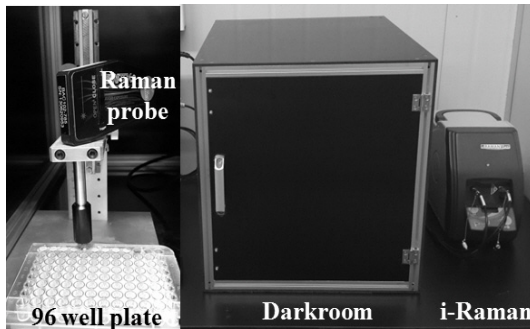


Fig. 1 Raman spectroscopy system and the inside of darkroom

에 의한 노이즈를 차단하기 위해 실험용 암실을 제작하고 암실 내부에서 분말시료의 라만 반사스펙트럼을 측정하였다. Fig. 1은 본 실험에 사용된 라만 시스템과 암실 그리고 암실 내부의 모습을 나타낸다.

라만 스펙트럼은 $3000\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 에서 측정되었으며 레이저 출력은 100%로 설정하였다. 또한 최적의 라만 반사스펙트럼을 측정하기 위해 노출 시간은 마늘 분말에서 4초, 생강 분말에서 2초로 각각 설정하였으며 16회 반복하여 측정된 라만 반사스펙트럼의 평균 스펙트럼을 계산하여 컴퓨터에 저장하였다. 각 시료별로 10개의 라만 반사스펙트럼을 측정하여 PLSR 모델 개발에 이용하였다.

2.3. 부분최소자승법과 변수중요도척도

부분최소자승법은 X 와 Y 공간상에서 분산을 설명하는 성분을 도출할 때, 종속변수 Y 와의 상관관계를 고려하여 가중치를 계산하는 반복과정을 통해 잠재변수를 도출한다. 이 점은 주성분 분석(principle component analysis, PCA)이 X 공간상의 분산을 최대로 설명할 수 있는 성분을 구하는 것과 차별화되는 부분이다. 데이터의 차원이 높은 경우 부분최소자승법은 주성분 회귀보다 예측력이 높고 노이즈 제거 효과도 우수하다. 변수 수가 p 이고 관측수가 n 일 때 X 는 $(n \times p)$ 행렬이고 Y 는 $(n \times 1)$ 행렬이 된다. 이 때 부분최소자승회귀 모델은 다음과 같다.

$$X = TP^T + E \quad (1)$$

$$Y = UQ^T + F \quad (2)$$

$$u_a = b_a t_a + h, \quad a = 1, \dots, A \quad (3)$$

여기서, A 는 잠재변수(latent variable)의 수, t_a 와 u_a 는 각각 X 와 Y 의 a 번째 잠재변수, T 와 U 는 점수행렬(score matrix), P 와 Q 는 X 와 Y 의 적재행렬/loading matrix), E 와 F , h 는 각 모델에 해당하는 오차항을 나타내는 잔차행렬(residual matrix)과 벡터, b_a 는 T 와 U 사이의 회귀계수 벡터(regression coefficient factor)이다. 위 식에서 잠재변수의 수를 결정하는 것은 예측변수의 정확도를 결정하는데 있어서 매우 중요한 요소이며 이는 교차검정에 의해 결정된다.

변수중요도척도(variable important in projection, VIP)는 개별독립변수 x_j 가 잠재변수 t_a 에 기여한 정도를 나타내는 척도로서 Y 의 전체 변동 중에서 t_a 에 기여한 가중치를 합산하여 계산한다.

$$VIP_j = \sqrt{\frac{\sum_{a=1}^A w_{ja}^2 b_a^2 t_a^T t_a}{\sum_{a=1}^A b_a^2 t_a^T t_a}} \quad (4)$$

여기서, w_{ja} 는 a 번째 잠재변수에서 j 번째 독립변수가 갖는 비중이다. VIP 제곱값의 평균이 1이므로 일반적으로 VIP값이 1보다 크면 유의한 변수 후보로 판단한다. VIP값이 특정 기준값보다 큰 영역의 라만 스펙트럼만을 사용하는 것은 노이즈를 제거하는 효과뿐만 아니라 전체 스펙트럼을 측정하는 경우와 비교하여 스펙트럼을 측정시간을 크게 절감할 수 있다[9,10].

2.4. 라만 스펙트럼 전처리

측정된 라만 스펙트럼은 우선 분말시료의 형광 신호에 의한 배경 노이즈를 제거하기 위해 2차 다항식 곡선 적합(polynomial curve fitting)을 이용하여 기준선을 조정하였다.

기준선이 조정된 라만 스펙트럼은 라만 시스템의 측정 조건 변화에 따른 영향을 제거하고 시료의 형상에 의해 발생하는 광 산란을 보정하기 위해 통계적 방법을 이용하여 전처리를 수행하였다. 본 연구에 사용된 전처리 방법은 평균값(mean),

최대값(maximum), 일정범위(range)의 3가지 정규화 방법과 시료의 불규칙한 형상과 광 산란에 의해 발생하는 기준선의 이동이나 기울기 변화를 보정할 수 있는 MSC(multiplicative scatter correction), 광 경로 및 광원의 변동에 의해 발생하는 광 산란을 보정할 수 있는 SNV(standard normal variate), 분광기에서 발생하는 노이즈를 감소시킬 수 있는 Savitzky-Golay 1차 및 2차 미분법이 사용되었다. 라만 스펙트럼의 전처리 및 PLSR 모델 개발을 위해 MATLAB(version 7.0.4, The Mathworks, MA, USA) 프로그램을 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 라만 스펙트럼

Fig. 2는 옥수수 전분의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다. 식품의약품안전처의 식품 영양 성분 데이터베이스에 따르면 옥수수 전분 100g에는 탄수화물 78.1g과 단백질 10.1g, 지방 3.9g이 포함되어 있다. 옥수수 전분에서 475~485 cm^{-1} 대역은 식품중에 들어있는 전분을 구분하기 위해 사용되는 대역으로 전분의 주요 구성 성분인 아밀로스(amylose), 아밀로펙틴(amylopectin), 다당류(polysaccharide)와 관련되어 있다. 800~1200 cm^{-1} 대역은 C-O와 C-C 신축진동(stretching vibration)과 C-O-C 변각진동(bending vibration)의 영향을 받으며 대표적인 탄수화물 결합인 glycosidic 결합과 관련되어 있다. 특히, 940 cm^{-1} 은 amylose α -1,4 glycosidic와 연관되어 있는 것으로 알려져 있다. 1200~1500 cm^{-1} 대역은 탄수화물 성분과 관련되어 있으며 CH, CH₂, 그리고 C-O-H 변각진동과 관련되어 있다[11].

Fig. 3은 옥수수 전분이 농도별로 혼합된 마늘과 생강분말을 이용하여 측정된 라만 스펙트럼의 기준선을 보정한 결과를 나타낸다. 마늘과 생강분말의 스펙트럼에서 940 cm^{-1} 은 옥수수 전분과 마찬가지로 amylose α -1,4 glycosidic와 관련되어 있다. 1464 cm^{-1} 와 1474 cm^{-1} 은 탄수화물 성분과 관련되어 있으며 CH, CH₂, 그리고 C-O-H 변각진동과 관련되어 있다. 548 cm^{-1} 과 552 cm^{-1} 은 단백질을 구성하는 아미노산 중 하나인 cystine과 관련되어 있다. 또한 1366 cm^{-1} 은 아미노산 중 하나인 tryptophan과 관련되어 있는 것으로 알려져 있

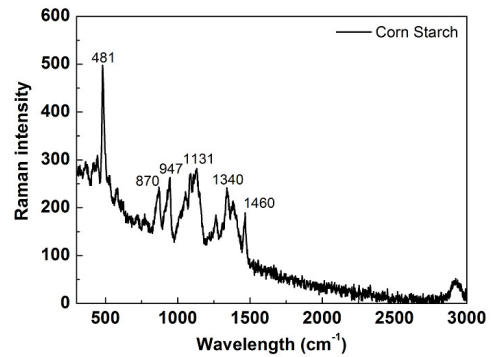
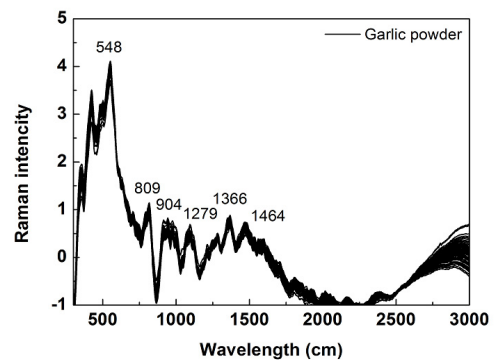
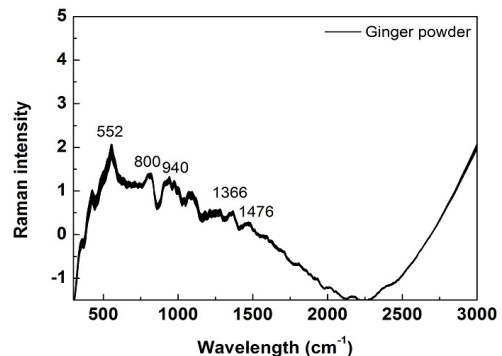


Fig. 2 Raman spectrum of corn starch



(a) Garlic



(b) Ginger

Fig. 3 Raman spectra of (a) garlic and (b) ginger powders modified using polynomial curve fitting

다[12,13].

마늘과 생강분말 100g에는 탄수화물이 각각 71.6g과 72.7g, 단백질이 18.3g과 9.2g, 그리고 지방이 0.9g과 5.1g이 포함되어 있다. 따라서 마늘과 생강분말의 라만 반사스펙트럼은 이 성분들의 영향을 크게 받고 있는 것으로 판단된다. 옥수수

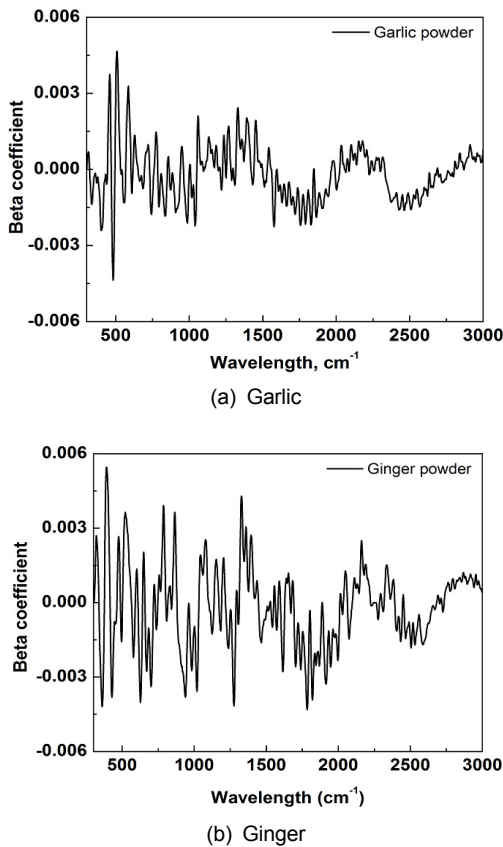


Fig. 4 Beta coefficient values of PLSR models for (a) garlic and (b) ginger powders

전분 역시 탄수화물과 단백질이 주성분으로 마늘과 생강분말에 혼합된 옥수수 전분의 비율이 증가함에 따라 혼합시료의 탄수화물과 단백질 성분이 증가하면서 라만 반사스펙트럼이 변화하는 것으로 판단된다.

3.2. PLSR 모델

Fig. 4는 마늘과 생강분말에서 개발된 PLSR 모델의 베타계수를 나타낸다. 베타계수의 절대값이 크면 이에 해당하는 영역의 과장이 PLSR 모델 개발에 큰 영향을 미치는 것으로 판단한다. Fig. 4(a)에서는 전분과 아미노산이 관련되어 있는 450~550 cm^{-1} 대역에서 베타계수의 값이 특히 크게 나타났으며 Fig. 4(b)에서는 400~500 cm^{-1} , 800~900 cm^{-1} , 1400~1500 cm^{-1} 대역에서 베타계수가 크게 나타났다. 이들 대역들은 모두 탄수화물과 단백질의 영향을 나타내는 대역들이다.

Table 1 Performances of calibration and validation PLSR models for garlic powder

Preprocessing	Calibration		Validation		Factor
	R_c^2	SEC	R_v^2	SEV	
Mean	0.98	1.26	0.95	2.55	6
Max	0.98	1.41	0.95	2.39	6
Range	0.98	1.41	0.95	2.39	6
MSC	0.98	1.26	0.95	2.34	6
SNV	0.98	1.26	0.95	2.37	6
SG 1st ¹⁾	0.97	1.91	0.85	4.46	3
SG 2nd ²⁾	0.98	1.27	0.81	5.25	4
Raw	0.99	0.93	0.96	2.16	7

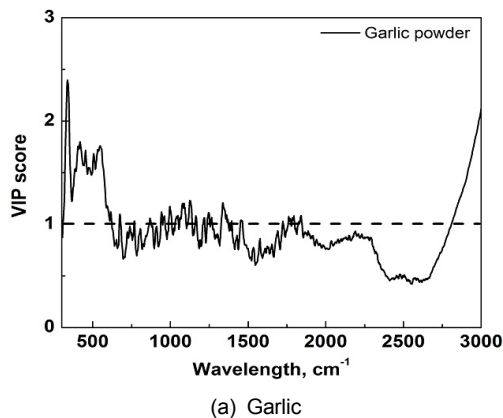
1) Savitzky-Golay 1st derivative, 2) Savitzky-Golay 2st derivative.

Table 2 Performances of calibration and validation PLSR models for ginger powder

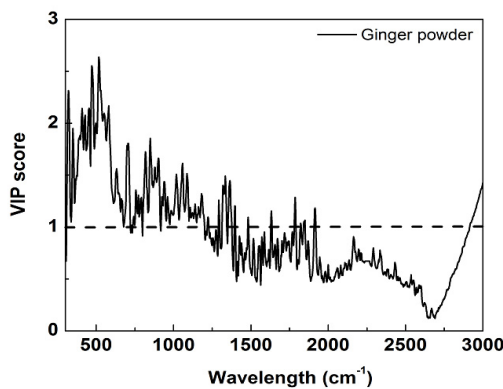
Preprocessing	Calibration		Validation		Factor
	R_c^2	SEC	R_v^2	SEV	
Mean	0.98	1.24	0.92	3.06	6
Max	0.98	1.61	0.92	3.25	6
Range	0.98	1.61	0.92	3.25	6
MSC	0.98	1.21	0.92	3.09	6
SNV	0.98	1.21	0.92	3.09	6
SG 1st	0.99	0.84	0.90	3.54	5
SG 2nd	0.99	0.44	0.88	3.95	5
Raw	0.97	1.75	0.91	3.44	6

Table 1은 마늘분말의 라만 스펙트럼을 이용하여 개발된 PLSR 모델들의 교정성능과 검정성능을 나타낸다. 개발된 모델들을 비교한 결과 Savitzky-Golay 1차 미분 전처리를 적용한 모델이 최적요인 수가 3개로 가장 적은 반면에 결정계수 (coefficient of determination)와 표준오차(standard error)는 전처리를 적용하지 않은 예측모델과 검증모델에서 $R_c^2=0.99$, $R_v^2=0.96$ 이고 $SEC=0.93$, $SEV=2.16$ 으로 가장 우수한 성능을 나타내었다.

Table 2는 생강분말의 라만 스펙트럼을 이용하여 개발된 PLSR 모델들의 성능을 나타낸다. 개발된 모델들을 비교한 결과 Savitzky-Golay 1차 미분 전처리를 적용한 모델이 최적요인수가 5개로 가장 적었으며 $R_c^2=0.99$, $R_v^2=0.90$ 이고 $SEC=0.84$, $SEV=3.54$ 으로 가장 우수한 성능을 나타내었다.



(a) Garlic



(b) Ginger

Fig. 5 VIP scores for the raman spectra region of (a) garlic and (b) ginger powders

3.3. 변수중요도척도

Fig. 5(a)와 5(b)는 식(4)에 의해 계산된 마늘과 생강분말의 VIP 값을 나타낸다. 계산된 VIP값에서 1보다 큰 값을 갖는 대역의 라만 스펙트럼을 이용하여 새로운 PLSR 모델을 개발하였다.

Table 3과 4는 VIP를 이용하여 개발된 마늘과 생강분말의 PLSR 모델 성능을 나타낸다. 마늘분말의 PLSR 모델은 VIP에 의해 선정된 476개의 라만 스펙트럼 데이터를 이용하여 개발되었다. 새로운 PLSR 모델에서 최적인자 수는 3개, 결정계수는 $R_c^2=0.98$ 이고 $R_v^2=0.95$ 이었으며 표준오차는 $SEC=1.26$ 이고 $SEV=2.25$ 이었다. 생강분말의 새로운 PLSR 모델은 554개의 라만 스펙트럼 데이터를 이용하여 개발되었으며 최적인자 수는 4개, 결정계수는 $R_c^2=0.98$ 이고 $R_v^2=0.90$ 이었으며 표준오차는 $SEC=1.25$ 이고 $SEV=3.61$ 이었다.

Table 3 PLSR model of garlic powder developed with selected wavebands from VIP plot

Calibration		Validation		Factors	Variable
R_c^2	SEC	R_v^2	SEV		
0.98	1.26	0.95	2.25	3	476

Table 4 PLSR model of ginger powder developed with selected wavebands from VIP plot

Calibration		Validation		Factors	Variable
R_c^2	SEC	R_v^2	SEV		
0.98	1.25	0.90	3.61	4	554

VIP를 이용하여 개발된 PLSR 모델은 전체 라만 스펙트럼(데이터 개수=1580)의 약 1/3에 해당하는 데이터를 이용하여 전체 라만 스펙트럼을 이용하여 개발된 최적 PLSR 모델과 거의 유사한 성능을 나타내었다. VIP를 적용한 PLSR 모델은 상대적으로 적은 양의 데이터를 이용하는 대신에 기여도가 높은 변수만을 모델 개발에 이용하여 불필요한 노이즈 성분이 제거되기 때문에 모델의 예측정확도가 향상되었다.

4. 결론

본 연구는 라만 스펙트럼을 이용하여 마늘과 생강분말에 혼합된 옥수수 전분의 농도를 예측하기 위해 수행되었다. 이를 위해 마늘과 생강분말에 옥수수 전분을 혼합한 시료를 제작하고 라만 반사스펙트럼을 측정하여 PLSR 모델을 개발하고 교차검증을 통해 그 성능을 평가하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 마늘분말의 라만 스펙트럼을 이용하여 개발된 PLSR 모델은 전처리를 적용하지 않은 모델에서 $R_c^2=0.99$, $R_v^2=0.96$ 이고 $SEC=0.93$, $SEV=2.16$ 으로 가장 우수한 성능을 나타내었다.
- (2) 생강분말의 라만 스펙트럼을 이용하여 개발된 PLSR 모델은 Savitzky-Golay 1차 미분 전처리를 적용한 모델이 최적인자 수가 5개로 가장 적고 $R_c^2=0.99$, $R_v^2=0.90$ 이고 $SEC=0.84$, $SEV=3.54$ 으로 가장 우수한 성능을 나타내었다.
- (3) VIP값을 이용하여 개발된 PLSR 모델은 적은 수의 데이터 개수(전체 라만 스펙트럼을 이용

하여 개발된 모델의 1/3만을 이용하여 거의 동일한 예측성능을 나타냈으며 노이즈 성분을 제거하여 예측정확도를 향상시킬 수 있었다.

후 기

본 연구는 농림수산식품부, 해양수산부, 농촌진흥청, 산림청 Golden Seed 프로젝트 사업에 의해 이루어진 것임.

참고문헌

- [1] H. J. Son, E. J. Hong, S. Ko, J. Y. Choi and B. S. Noh, "Identification of vegetable oil-added sesame oil by a mass spectrometer-based electronic noise," *Food Engineering Progress*, Vol. 13(4), pp. 275-281 (2009)
- [2] M. Tay, G. Fang, P. L. Chia and D. F. Y. Li, "Rapid screening for detection and differentiation of detergent powder adulteration in infant milk formula by LC-MS," *Forensic Science International*, Vol. 232(1-3), pp. 32-39 (2013)
- [3] G. Flores, M. L. R. Castillo, M. Herraiz and G. P. Blanch, "Study of the adulteration of olive oil with hazelnut oil by on-line coupled high performance liquid chromatographic and gas chromatographic analysis of filbertone," *Food Chemistry*, Vol. 97(4), pp. 742-749 (2006)
- [4] Y. H. Cheng, S. D. Chen and C. F. Weng, "Investigation of goats' milk adulteration with cows' milk by PCR," *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, Vol. 19(10), pp. 1503-1507 (2006)
- [5] I. P. Hurley, R. C. Coleman, H. E. Ireland and I. H. H. Williams, "Use of sandwich IgG ELISA for the detection and quantification of adulteration of milk and soft cheese," *International Dairy Journal*, Vol. 16, pp. 805-812 (2006)
- [6] R. Kizil, J. Irudayarai and K. Seetharaman, "Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy," *Journal Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 50(14), pp. 3912-3918 (2002)
- [7] H. Lee, B. K. Cho, M. S. Kim, W. H. Lee, J. Tewari, H. Bae, S. I. Sohn and H. Y. Chi, "Prediction of crude protein and oil content of soybean using Raman spectroscopy," *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 185, pp. 694-700 (2013)
- [8] J. G. Lim, M. S. Kim, I. Back, C. Y. Mo, H. Lee, S. Kang, K. Lee and G. Kim, "Prediction of the melamine particle concentration in milk powder using hyperspectral reflectance imaging and partial least square regression model," *Food Engineering Progress*, Vol. 17(4), pp. 377-386 (2013)
- [9] S. Wold, M. Sjostrom and L. Ericksson, "PLS-regression: a basic tool of chemometrics," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Vol. 58, pp. 109-130 (2001)
- [10] H. Kim, J. H. Ryu and J. J. Liu, "Development of on-line quantitative analysis for bioethanol using infrared spectroscopy," *Applied Chemical for Engineering*, Vol. 23(1), pp. 35-41 (2012)
- [11] M. R. Almeida, R. S. Alves, L. B. L. R. Nascimbem, R. Stephani, R. J. Poppi and L. F. C. de Oliveria, "Determination of amylose content in starch using Raman spectroscopy and multivariate calibration analysis," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 397(7), pp. 2693-2701 (2010)
- [12] Y. Zhao, C. Y. Ma, S. N. Yuen and D. L. Phillips, "Study of succinylated food proteins by Raman spectroscopy," *Journal Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 52(7), pp. 1815-23 (2004)
- [13] W. Dong, Y. Zhang, B. Zhang and X. Wang, "Rapid prediction of fatty acid composition of vegetable oil by Raman spectroscopy coupled with least squares support vector machines," *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 44, pp. 1739-1745 (2013)