

강좌

농업 분야의 자기 공명 기술 활용

Applications of Magnetic Resonance Techniques in Agriculture

김성민*

정회원

S. M. Kim

1. 서론

대부분의 비파괴 농산물 품질 평가 기술은 빛의 상호작용, 진동, X-ray, 마이크로웨이브, 초음파, 근적외선(Near Infra-Red, NIR) 그리고 핵 자기공명(Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 등의 원리에 기초하고 있다(ASAE, 1994). 수분, 당분 그리고 오일의 양은 과일의 성숙기에 많은 변화가 있다. 종종 과일의 품질과 속도는 이들 성분의 농도나 비에 직접적으로 관련이 있다. 수소 핵 자기공명(Proton NMR)은 다양한 농산물의 화학적 성분이나 내부 구조를 고려한 농산물의 품질 평가에 아주 유용하다는 것이 여러 연구자에 의해서 밝혀졌다(Chen 등, 1989; Chen 등, 1993; Zion 등, 1995; Kim, 1995).

NMR 분광법의 중요한 장점은 이 방법은 비파괴적이라는 것이다. 고 분해 NMR 분광법 (high resolution NMR spectroscopy)은 생물학자와 화학자에게 기본적인 연구 도구로 쓰이고 있다. 이 방법은 종종 원자들 간의 거리를 측정하는데 쓰인다. 2차원 NMR 분광법의 연장인 자기공명영상(Magnetic Resonance Imaging, MRI)은 최근에 컴퓨터 기술의 발달과 저가의 MRI 장치 개발 가능성으로 농업분야에 응용되고 있다. MRI은 시료 내부의 화학적, 전기적 환경에 기초한 거시적 또는 미시적 공간 구조 정보를 제공한다.

대부분의 생물체는 ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ²³Na, ³¹P 그리고

³⁹K 같은 NMR 성질을 같은 원소들을 갖고 있다. 이들 원소 중 ¹H이 생물체에 가장 풍부하다(Gadian, 1995). 그러므로 여기서는 ¹H에 초점을 둔 수소 NMR과 MRI에 관하여 설명하겠다.

2. NMR과 MRI의 기본 원리

가. 핵 자기공명 분광법 (NMR Spectroscopy)

(1) NMR의 원리

양성자(proton)와 같이 자기 모멘트를 갖는 원자핵이 외부의 강한 자기장에 놓이면 시료에는 거시적 자화(magnetization) M이 발생한다. 이 자화는 외부의 자기장과 같은 방향으로 생성된다. 이 현상은 다음 수학적 모델로 표현될 수 있다.

$$\frac{dM}{dt} = \gamma M \times B_0 \dots\dots\dots (1)$$

여기서 γ 는 gyromagnetic 비율이다. 이런 원자핵들의 자기 모멘트는 자기장의 방향으로 정렬하려는 성질이 있으며 외부의 자기장의 크기와 관련이 있는 특정한 주파수(ω_0)로 그들의 축에 대하여 세차운동(precess)을 한다. 핵 자기공명 분광법의 원리는 Larmor 관계식이라고 알려진 다음 식으로 표현될 수

* 전북대학교 농과대학 생물자원시스템 공학부 생물자원기계공학전공 (농업과학기술연구소)

있다.

$$\omega_o = \gamma B_o \text{ (rad/s)} \Rightarrow \nu_o = \frac{\gamma}{2\pi} B_o \text{ (Hz)} \dots\dots (2)$$

여기서 γ 의 단위는 $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{gauss}^{-1}$ 이고 B_o 의 단위는 gauss 이다. M의 크기는 시료 안에 있는 양성자 (^1H)의 수에 비례한다. gyromagnetic 비율은 원자핵의 종류에 따라 변하는 상수이다 (^1H 의 γ 는 $2.68 \times 10^4 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{gauss}^{-1}$ 다). 자화 M은 추가적으로 라디오 주파수(radio frequency, RF) 펄스(pulse), B_1 을 입사(excitation)하여 검출할 수 있다. B_1 의 역할은 NMR 신호를 취득할 수 있는 x-y 평면상으로 M을 회전시키는 것이다. B_1 의 크기와 여자 시간(t_θ , in second)에 따라서 회전각 (θ , in radian)을 조절할 수 있다. 이것은 다음 관계식으로 표현될 수 있다.

$$\theta = \gamma B_1 t_\theta \dots\dots\dots (3)$$

외부에서의 펄스 입사 후 수신 코일에 유도되는 신호는 시간에 대하여 지수적(exponentially)으로 감소한다. 이 현상을 이완(relaxation)이라 부른다. Relaxation 동안에 원자의 spin들은 에너지를 외부로 방출하며 에너지 평형상태로 돌아온다. Relaxation은 두 과정으로 설명되어진다. 그 중 하나는 세로축 relaxation (spin-lattice 또는 T_1 relaxation)이고 다른 하나는 가로축 relaxation (spin-spin 또는 T_2 relaxation)

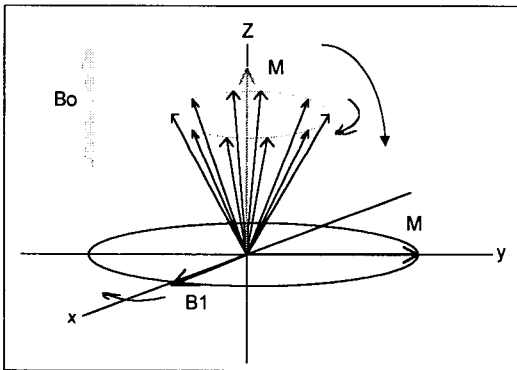


Fig. 1 Role of B_1 pulse. 90° RF pulse. The RF pulse nutates magnetization M to x-y(transverse) plane. B_o is an external magnetic field.

이라 부른다. Relaxation을 설명하는 고전적 수학적 모델은 Bloch 식이라고 알려져 있으며 다음 식으로 표시된다.

$$\frac{dM}{dt} = \gamma M \times B_o = -\left(\frac{M_x i + M_y j}{T_2}\right) - \left(\frac{M_z - M_o}{T_1}\right) k \dots\dots\dots (4)$$

여기서 i, j 그리고 k는 각각 x, y 그리고 z 방향의 단위 벡터를 나타낸다. 이 Bloch 식의 해는 다음의 행렬 형태로 표시될 수 있다.

$$\begin{bmatrix} M_x(t) \\ M_y(t) \\ M_z(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-b't} \cos \omega_o t & -e^{-b't} \sin \omega_o t & 0 \\ e^{-b't} \sin \omega_o t & e^{-b't} \cos \omega_o t & 0 \\ 0 & 0 & e^{-a't} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_x^o \\ M_y^o \\ M_z^o \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ M_o(1 - e^{-a't}) \end{bmatrix} \dots\dots\dots (5)$$

여기서 $a' = \frac{1}{T_1}$, $b' = \frac{1}{T_2}$, 그리고 M_x^o , M_y^o 그리고 M_z^o 는 각각 초기 자화의 x, y, 그리고 z 성분이다. $M_{xy} = M_x + iM_y$ (여기서 i는 복소수를 나타냄)로 하면 자화의 x-y 평면 성분 $M_{xy}(t)$ 는 다음 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$M_{xy}(t) = M_{xy}^o e\left(i\omega_o - \frac{1}{T_2}\right)t \dots\dots\dots (6)$$

여기서 $M_{xy}^o = M_x^o + iM_y^o$ 이다. T_1 은 세로축 자화, $M_z(t)$ 가 초기 세로축 자화, M_o 의 63% 값에 도달하는 시간이며 T_2 는 가로축 자화, $M_{xy}(t)$ 가 초기 세로축 자화, M_{xy}^o 의 37%까지 감소하는데 걸리는 시간이다.

식 (2)로부터 동일한 원자핵들은 외부에서 가하는 자기장에 의해 같은 주파수로 세차운동을 한다. 그러나 실제로 시료 내부에서는 외부 자기장의 영향으로 인한 화학적, 전자적 환경의 변화로 생긴 국소적 자기장의 변화가 원자핵들에 영향을 미친다. 그러므로 총 효과적인 자기장 B_{eff} 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$B_{eff} = B_o (1 - \sigma) \dots\dots\dots (7)$$

여기서 σ 는 shielding 상수이다. 식 (2)와 (7)을 이용하면 다음과 같은 새로운 관계식을 구할 수 있다.

$$V_o = \frac{\gamma}{2\pi} B_o (1 - \sigma) \dots\dots\dots (8)$$

σ 의 크기는 원자핵들이 있는 주위의 화학구조와 관련이 있다. 그러므로 오일, 당분, 그리고 수분에 있는 proton (1H)은 각기 다른 주파수의 신호를 발생한다. 이렇게 같은 원자라 할지라도 분자구조에 따라 다른 신호를 발생하는 현상을 chemical shift라 한다. Chemical shift의 한 예가 그림 2에 나타내어져 있다. 그림 2는 수분과 오일의 공명 주파수를 볼 수 있는 아보카도 (avocado)의 스펙트럼과 수분과 당분의 공명 주파수를 볼 수 있는 plum의 스펙트럼을 보여준다. 이 스펙트럼들은 자장의 세기가 2 Tesla (1 T = 10,000 gauss)인 NMR 장치를 이용하여 얻었다. 이 그림에서 오일은 수분의 공명 피크 (resonance peak)로부터 약 3.5 ppm 떨어져서 공명 피크가 생김을 알 수 있고 당분의 공명 피크는 수분의 공명 피크로부터

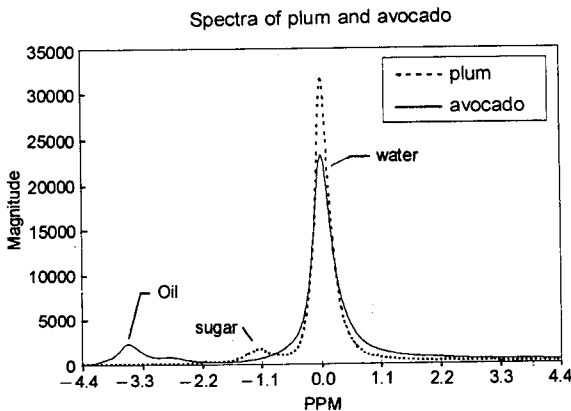


Fig. 2 Superimposed spectra of an avocado and a plum showing oil and water resonance peaks from an avocado and sugar and water resonance peaks from a plum. These spectra were taken using a 2 T NMR system.

터 약 1.1 ppm 떨어져서 있음을 알 수 있다. 당분의 공명 피크는 수분의 공명 피크와 아주 근접해 있다. 따라서 스펙트럼을 이용하여 수분과 당분이 함께 존재하는 시료를 검사하기 위해서는 자기장의 세기가 큰 장치를 이용하여 수분과 당분의 공명 피크가 겹치지 않도록 하여야 두 화학 성분으로부터의 정보를 잘 이용할 수 있다.

(2) NMR 분광법

B_1 펄스 입사 후 코일에는 NMR 신호, $s(t)$ 가 유도된다. 이 신호 $s(t)$ 는 T_2^* 의 비율로 감소하며 다음 식으로 표시할 수 있다.

$$s(t) \propto \sum_i \rho_i \exp(-j\omega_i t) \exp(-t/T_{2i}^*) \dots\dots (9)$$

여기서는 i 는 화학 성분의 종류를 나타내며 j 는 복소수를 의미한다. 그리고 ρ 는 proton의 밀도를 나타낸다. T_2^* 는 시료 내의 국부적 자기장의 변화에 생긴 T_2 이다. 일반적으로 $T_2 > T_2^*$ 다. 이 신호는 free induction decay (FID)라 알려져 있다. 여기서 free란 의미는 외부에서 작용하는 B_1 펄스가 없다는 의미다. 저자장의 NMR 장치는 이 FID를 이용하여 시료를 분석한다.

NMR 스펙트럼 신호 $S(\omega)$ 는 FID 신호, $s(t)$ 를 푸리에 변환 (Fourier transform)하여 얻는다. NMR 스펙트럼 신호는 다음 식으로 나타내어진다.

$$S(\omega) \propto \sum_i \rho_i \left[\frac{T_{2i}^*}{1 + (\omega_i - \omega)^2 T_{2i}^{*2}} \right] \dots\dots (10)$$

$S(\omega)$ 의 강도는 화학적 성분 i 의 T_2^* , ρ 그리고 chemical shift 효과 등에 영향을 받는다 (Gadian, 1995). 그림 2에서 보는 바와 같이 같은 proton 신호라 할지라도 다른 분자 구조로 존재하면 다른 NMR 신호를 발생한다. Chemical shift 효과를 이용하여 시료를 분석 하고자 한다면 센 자기장이 필요하다.

나. 자기 공명 영상 (Magnetic Resonance Imaging, MRI)

(1) 자기 공명 영상의 원리

자기 공명 영상은 시료로부터 공간 위치의 함수로서 NMR 특성을 측정하는 실험 방법의 총화이다. 여러 자기 공명 영상 기술 중의 하나인 spin-warp 영상 기술을 기본으로 하여 MRI의 원리를 설명하고자 한다. 균일한 외부 자기장에 시료를 놓는 것으로부터 실험은 시작된다. 시료로부터 공간 위치에 따라 다른 주파수를 발생시키기 위해 선형의 자기장 gradient를 이용한다. 주파수와 자기장의 관계는 다음 식으로 나타낸다.

$$\omega = \gamma (B + Gx) \dots\dots\dots (11)$$

여기서 ω 는 Larmor 주파수 (rad/sec), G는 선형 자기장 gradient (gauss/cm) 그리고 x는 공간상의 거리 (cm)이다. 예를 들어 공간상의 x 방향의 증가에 따라 자기장의 세기가 변하는 선형 자기장 gradient를 시료에 작용시키면 시료 내에 공간적으로 분포하고 있는 proton들은 자기장의 세기 변화에 따라 서로 다른 주파수로 세차운동을 한다. 이 주파수는 외부에서 가하는 균일한 자기장(B)과 선형 자기장과 공간 위치에 의해 발생하는 자기장 (Gx)의 함수이다. 따라서 선형 자기장 gradient를 적절히 사용하여 시료 내의 NMR 신호를 1차원, 2차원 그리고 3차원으로 사상(mapping) 할 수 있다(McCarthy, 1994).

(2) NMR 영상의 생성

자기 공명 영상을 이해하기 위해서 slice selection, phase encoding 그리고 frequency encoding의 세 가지 용어를 이해하여야 한다. 이 논문에서는 그림 3에서 보는 바와 같이 slice selection은 공간 좌표상의 z 방향, phase encoding 방향은 y 방향 그리고 frequency encoding 방향은 x 방향과 관계가 있다.

시료 내에서 z 방향의 NMR 신호를 한정하기 위해서 slice selection을 행한다. 이것은 칼로 시료를 얇게 썰는 것과 같은 역할을 한다. 그림 3에서 보는 바와 같이 z 방향으로 NMR 신호를 얻는 부위를 원하는 두께, l_{sl} ,로 하여 RF 펄스와 선형 자기장 gradient를 이용하여 선택한다. Phase encoding을 이용하여 y 방향의 NMR 신호를 기록한다. 다음과 같이 NMR 신호의 위상(phase)은 y의 함수로 기록된다.

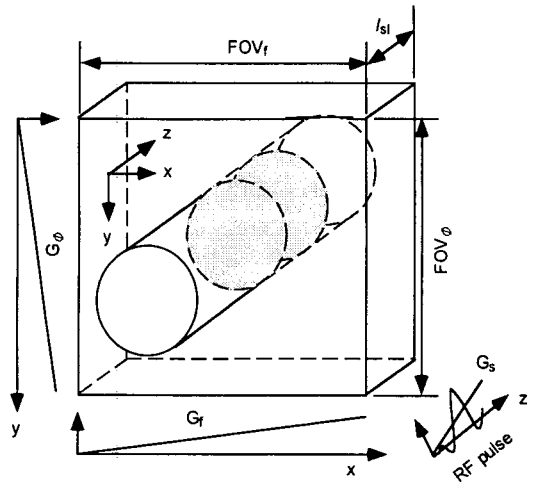


Fig. 3 Diagram showing slice selection, phase encoding, and frequency encoding gradients, and field of views in frequency and phase encode directions, FOV_x and FOV_y . Gray volume indicates slice-selected region where thickness is l_{sl} in a cylindrical sample.

$$\phi(y) = \gamma G_y t_p y \dots\dots\dots (12)$$

여기서 G_y 는 phase encoding 방향(여기서는 y 방향)으로의 선형 자기장 gradient의 자장의 세기이며, t_p 는 phase encoding 시간이다. NMR 신호의 x 방향으로의 기록은 주파수 (frequency)를 이용하여 이루어진다. 주파수의 함수로 나타나는 NMR 신호는 다음 관계식으로 알 수 있다.

$$\omega(x) = \gamma G_x x \dots\dots\dots (13)$$

여기서 G_x 는 frequency encoding 방향(여기서 x 방향)으로의 선형 자기장 gradient의 자장의 세기이다. 따라서 다른 x축 선상에 위치한 시료는 다른 주파수의 NMR 신호를 발생한다. 이렇게 얻어진 신호를 이용하여 2차원의 영상 정보를 얻을 수 있다.

2차원의 자기 공명 영상을 생성하기 위해서는 시간 영역의 신호 $S(t)$ 를 k-영역(k-space)상에서 주파수

의 신호 $S(k_x, k_y)$ 로 다시 정리하여야 한다. 이것은 다음 관계식으로 나타낸다.

$$S(k_x, k_y) = \iiint \rho(x, y, z) dz \exp [i2\pi(k_x x + k_y y)] dx dy \dots\dots\dots (14)$$

여기서 $k_x = (2\pi)^{-1} \gamma G_r t_b$, $k_y = (2\pi)^{-1} \gamma G_\phi t_\phi$ 이고 t_r 는 신호 샘플링 시간이다(Callaghan, 1991). $S(k_x, k_y)$ 를 다음과 같이 푸리에 변환하여 2차원 NMR 영상을 얻는다.

$$\rho(x, y) = \iint S(k_x, k_y) \exp [-i2\pi(k_x x + k_y y)] dk_x dk_y \dots\dots\dots (15)$$

NMR 2차원 영상의 영역(field of view, FOV)은 phase encoding 방향 (FOV_ϕ)과 frequency encoding 방향(FOV_f)으로 나누어 조절할 수 있다 (그림 3 참조). FOV_ϕ 는 다음 관계식으로 나타내며

$$FOV_\phi = (2\pi) (\gamma \Delta G_\phi t_\phi)^{-1} \dots\dots\dots (16)$$

여기서 ΔG_ϕ 는 phase encoding 방향으로서의 gradient 증가분 이다. FOV_f 는 다음 관계식으로 나타낸다.

$$FOV_f = (2\pi) (\gamma G_r t_r)^{-1} \dots\dots\dots (17)$$

크기가 작은 시료를 자기 공명 영상을 이용하여 분석하려면 FOV를 작게 해야 하는데 그러기 위해서는 gradient의 성능과 크기가 매우 중요한 역할을 한다.

(3) NMR 영상의 농도 변화

자기 공명 영상에서 spin-echo는 NMR 영상을 얻는데 매우 중요한 NMR 현상이다. 시료 내부의 한 영역에 있는 운동성이 있는 proton의 농도에 비례하는 NMR 신호의 크기는 자기 공명 영상의 농도나 밝기의 변화를 일으킨다. 즉, proton의 농도가 클수록 강한 신호를 발생한다. 이외에 relaxation 상수인 T_1 과 T_2 는 시료의 상태에 따라 변하는 중요한 영상 농도변환 인자이다. 이 세 가지 인자는 시료의 상태에

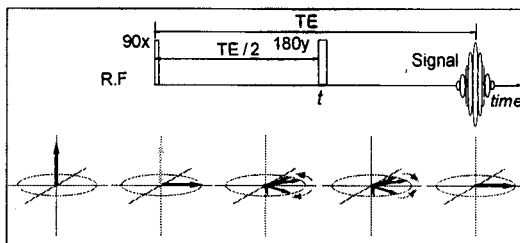


Fig. 4 Spin-echo pulse sequence. Pulse sequences showing their magnetization development. Black and gray arrows represent magnetization before and after the pulse respectively.

Table 1 Image contrast sources for spin echo NMR images

Imaging	TE	TR	Contrast source
Proton density	$\ll T_2$	$\gg T_1$	Proton density
T_2 weighted	$\approx T_2$	$\gg T_1$	T_2
T_1 weighted	$\ll T_2$	$\approx T_1$	T_1

따라 변하는 인자들이다. 그리고 자기 공명 영상을 얻는데 필요한 두 가지 영상 조작 인자가 있다. 펄스 시퀀스 (sequence)의 시작점과 다음 펄스 시퀀스의 간격을 나타내는 repetition time (TR)과 펄스 시퀀스의 맨 처음에 입사하는 RF 펄스의 시작점과 echo의 중간점까지의 시간 간격을 나타내는 echo time (TE) 이 두 영상 인자들이다 (그림 4 참조) (Callaghan, 1991). TR은 항상 TE보다 크다. 이들 인자들이 자기 공명 영상에서 농도를 변화시키는 주요한 인자들이다. 이들 인자 외에도 자기 공명 영상의 농도는 온도, 확산(diffusion), 유체 속도, 자기 민감도(magnetic susceptibility) 등의 변화에 따라 변한다.

그림 4는 자기 공명 영상에서 많이 쓰이는 펄스 시퀀스중의 하나인 spin-echo 펄스 시퀀스를 나타내고 있다. 이 펄스 시퀀스는 x 축으로 90° RF 펄스를 입사한 후 일정 시간(TE/2)이 흐른 후에 다시 y 축으로 180°의 RF 펄스를 입사하여 echo 신호를 얻는 방법이다. 표 1은 spin-echo 펄스 시퀀스를 이용하여 TR과 TE를 변경하면서 얻을 수 있는 세 가지 형태의 영상 획득 방법을 나타낸다. 세 가지 형태의 영상

은 각각 proton density, T_1 weighted 그리고 T_2 weighted라고 칭한다. 그럼 어떻게 TR과 TE만을 변경해서 세 가지 형태의 영상을 얻을 수 있는지 알아 보자.

Spin-echo 펄스 시퀀스를 이용하여 얻은 자기 공명 영상 신호 S(t)는 proton density, T_1 relaxation, T_2 relaxation의 함수로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$S(t) \propto \sum_i \rho_i \exp(-TE/T_{2i}) (1 - \exp(-TR/T_{1i})) \dots\dots\dots (18)$$

여기서 i는 화학 성분을 나타내는 지수이다.

영상 획득 인자 $TR \gg T_1$ 이고 $TE \ll T_2$ 도둑 설정 하면 proton density 영상이라고 하고 신호 S(t)는 다음과 같다.

$$S(t) \propto \sum_i \rho_i \dots\dots\dots (19)$$

이 영상 기법은 시료 내 조직들이 proton density가 현저하게 차이가 날 때 이용한다.

영상 획득 인자 $TR = T_1$ 이고 $TE \ll T_2$ 도둑 설정하면 T_1 weighted 영상이라고 하고 신호 S(t)는 다음과 같다.

$$S(t) \propto \sum_i \rho_i (1 - \exp(-TR/T_{1i})) \dots\dots\dots (20)$$

이 영상 기법은 시료 내 조직들의 T_1 relaxation 상수가 다른 인자보다 차이가 더 클 때 이용한다.

영상 획득 인자 TR을 아주 길게 하고 $TE = T_2$ 도둑 설정하면 T_2 weighted 영상이라고 하고 신호 S(t)는 다음과 같다.

$$S(t) \propto \sum_i \rho_i \exp(TE/T_{2i}) \dots\dots\dots (21)$$

이 영상 기법은 시료 내 조직들의 T_2 relaxation 상수가 다른 인자보다 차이가 더 클 때 이용한다.

그러나 짧은 TR과 상대적으로 긴 TE 값을 설정하면 전반적으로 자기 공명 영상의 신호가 감소되기 때문에 바람직하지 않다. 일반적으로 TR은 T_1 을 강조하는데 쓰이고 TE는 T_2 를 강조하는데 쓰인다. 짧은 T_2 값을 갖는 조직은 T_2 weighted 영상에서는 점

계(신호가 약함) 보이나 짧은 T_1 값을 갖는 조직은 T_1 weighted 영상에서 밝게 (신호가 썸) 보인다.

만약에 TR과 TE를 각각 T_1 과 T_2 에 비슷하게 설정하면 혼합된 T_1 과 T_2 영상이라고 한다. 이 방법은 시료의 조직이 다양한 T_1 과 T_2 값을 가질 때 한 부분을 다른 부분보다 강조하기 위해서 이용한다.

현재 MRI 기술과 대비되는 기술은 X-ray 기술이다. X-ray 기술에 대한 MRI 기술의 장점을 살펴보면 다음과 같다. 첫째, MRI 기술은 정보를 얻기 위해 방사능 물질을 쓰지 않는다. 둘째, 원칙적으로 X-ray는 2차원 기술이고 MRI는 3차원 기술이다. 셋째, X-ray는 영상의 농도 변화가 전자 밀도에만 의존하나 MRI는 원자 밀도, 운동성, 확산 등 다양하다.

3. 농업분야의 자기 공명 기술 이용

NMR 기술은 50년 넘게 생물체를 연구하는데 쓰이고 있다. 이제 NMR 분광법(spectroscopy)은 화학자나 생물학자에게는 필수적으로 쓰이는 물질 분석법이 되었다. MRI는 80년대 초반부터 의료분야에서 이용되고 있으며 점차 X-ray에 의한 진단법을 대체하고 있다. MRI의 역사가 25년 밖에 되지 않음을 감안할 때 놀라운 일이라 할 수 있다. NMR 기술의 주요 특징으로는 첫째, 비파괴 기술이다. 둘째, 거의 모든 생물체에 적용할 수 있다. 셋째, 원하는 원소의 정보를 선택적으로 취할 수 있다. 마지막으로 이 기술은 대상체의 물리적 구조, 화학적 조성에 따라 변하는 정보를 제공한다.

Schmidt와 Lai(1991)는 식품 내에서 수분의 역할과 이동을 NMR과 MRI 기술은 이용하여 효과적으로 연구할 수 있음을 보였다. 농산물에 관한 최근의 연구는 농산물의 생리적 변화와 품질 평가 센서로 NMR 기술을 이용하는데 있다(Clark 등, 1997, Tellier와 Mariette, 1995). McCarthy는 이 방법은 비파괴적이고 신호를 얻기 위해 센서가 시료와 접촉할 필요가 없기 때문에 농산물 품질 평가 센서로 적합하다고 하였다(1994).

또한 자기 공명 기술은 몇 가지 다른 모드(mode)에서 원하는 정보를 얻을 수 있도록 한다. 가능한 모드는 저 분해능(low-resolution), 고 분해능(high-resolution) 그리고 영상(imaging)으로 분류할 수 있

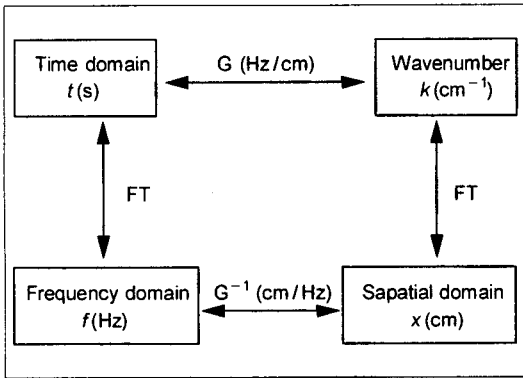


Fig. 5 Dimensional analysis of NMR data. FT indicates Fourier transform.

다. 그림 5는 이들 모드간의 상호 관계를 나타내고 있다. 시간 영역의 NMR 신호를 선형 자기장 gradient를 이용하여 어떻게 자기 공명 영상 정보를 얻는지를 보여준다.

가. 시간 영역에서의 NMR 기술 이용

저 분해능 NMR 또는 시간 영역 (time domain)에서의 NMR 기술의 활용은 식품 산업계에서 일반적으로 이루어지고 있다. 지방과 오일의 고체/액체 비를 구하는데 NMR 장비를 이용하고 있다. 시간 영역에서의 NMR은 시간의 함수로서의 신호 정보를 제공한다. 이 정보는 총 질량, 수분의 양 그리고 오일의 양 등을 측정하는데 쓰인다. 시간 영역에서는 일반적으로 FID나 echo를 분석하여 필요한 정보를 얻는다. 이 방법은 비교적 자기장의 세기가 약한 NMR 장치를 이용하여 행할 수 있다. 이 방법을 이용한 NMR 장치는 책상 위에 올려 놓고 사용할 수 있을 정도의 소형으로 가격도 NMR 장비 중 가장 저렴하다.

Barry 등 (1993)은 저 분해능 NMR을 이용하여 마른 아보카도(avocado) 육질의 오일 양을 측정하였다. 그들은 이 결과가 화학적인 오일 추출 방법(Soxxhlet extraction)의 결과와 잘 일치함을 발견했다. 조 등 (1993)은 10MHz의 저 분해능 NMR을 이용하여 포도와 앵두의 T₂를 측정하였는데 이 값들이 시료들의 당도 성분과 관계가 있음을 보였다(r = 0.62). 이 연구는 비파괴적으로 NMR을 이용하여 시료의 당도 성분을 예측하는데 시간 영역의 NMR 신호 분석이

로도 가능함을 보였다. Ray 등 (1993)은 5.35MHz의 저 분해능 NMR을 이용하여 앵두의 FID 신호를 분석하여 이 결과가 시료의 당도 성분과 더 좋은 관계가 있음을 보였다(r = 0.95). Jordan과 Eustrace (1993)은 지구의 자기장을 이용한 2.2kHz NMR 장치를 이용하여 당분을 측정하였다. 그러나 그들은 이 자기장 크기에서는 긴 relaxation 시간 때문에 이 장치는 온라인(on-line) 센서로는 부적합 하다고 하였다. 조 등(1998)은 10 MHz 자장의 탁상용 pulsed NMR을 이용하여 고춧가루의 수분과 지방 함량을 측정하는 실험을 수행하였다. 수분을 측정하기 위해서는 FID를 지방 함량을 측정하기 위해서는 spin echo를 이용하였다(수분 : r² = 0.99, 지방 함량 : r² = 0.92).

나. 주파수 영역에서의 NMR 기술 이용

고 분해능 NMR 또는 주파수 영역(frequency domain)에서의 NMR 기술의 활용은 생물학과 화학 분야에서 많이 이용되고 있다. 일반적으로 고 분해능 NMR은 액상(liquid state) NMR을 칭한다. 고 분해능 NMR은 분자의 구조를 연구하는데 필수적인 도구이다. 이 구조는 수분, 당분, 오일 등과 같은 분자 단위로 구분될 수 있다. 농산물의 품질을 결정짓는 주 성분은 수분, 당분 그리고 오일로 고 분해능 NMR을 이용하면 이들 성분을 쉽게 분석할 수 있다. 이 방법은 스펙트럼을 이용하여 NMR 신호를 주파수 영역에서 분석한다. 주파수 영역에서 NMR 신호를 분석하기 위해서는 최소한 자기장의 세기가 2T 이상인 NMR 장비를 이용하여야 한다. 이 장비는 최근에는 유체 시료뿐만 아니라 고형의 시료도 분석할 수 있는 장비(solid state NMR)도 개발되어 식품 분야에서 유용하게 쓰이고 있다.

조 등(1991)은 200MHz 고 분해능 NMR 장치를 이용하여 멜론(muskmelon) 조직의 스펙트럼을 얻고 당분의 공명 피크(resonance peak)가 당분의 양과 관계가 밀접함을 보였다 (r = 0.94). 그들은 파괴적으로 시료를 이용하였기 때문에 NMR 분광법이 비파괴적으로 시료의 당분을 예측할 수 있다고 제안하였다. Chen 등(1993)은 아보카도로부터 NMR 신호를 비파괴적으로 얻어 주파수 영역에서 분석하였다. 그들은 아보카도의 오일의 양이 스펙트럼 분석 결과와 아주

잘 일치함을 보였다($r = 0.98$). 또한 그들은 이 기술이 온라인 센서에 이용될 수 있는 가능성이 높음을 보였다. Zion 등(1995)은 85.5 MHz NMR 장치를 이용하여 서양자두(prune)의 당분을 측정할 수 있다는 것을 보였다. 그들은 스펙트럼으로부터 수분과 당분의 공명 피크를 찾아 그들의 비를 계산하여 이것들이 온전한 시료의 당분 성분과 관계가 밀접함을 보였다($r = 0.907$). Yan 등(1996)은 액상 NMR을 이용하여 과자 저장 중에 일어나는 당분(glucose, fructose 그리고 sucrose)의 이동에 관하여 연구하였다. 이들은 저장 중에 과자 내부에 있는 glucose와 fructose의 양은 변화가 없으나 과자 표면의 sucrose의 양이 증가함을 발견했다. 또한 solid state NMR을 이용하여 식품 모델에서 지방 결정(crystal) 구조가 변화함을 밝혔다.

다. 공간 영역에서의 NMR 기술 이용

자기 공명 영상 또는 공간 영역(spatial domain)에서의 NMR 기술의 활용은 의료 분야에서 활발히 이용되고 있다. 1970년대 중반에 알려진 자기 공명 영상 기술은 현재 자기공명 미세영상(NMR microimaging)과 f-MRI(현재 의료 분야에서 뇌 연구에 많이 쓰인다.) 분야에서 활발히 연구가 진행되고 있다. 여기서는 일반적인 자기 공명 영상과 미세 자기 공명 영상에 관하여 언급하겠다.

자기 공명 영상을 이용한 식품과 농산물에 관한 연구는 McCarthy의 저서(1994)에 잘 소개되어 있으며 Schmidt 등(1996)이 최근의 MRI의 이용에 관하여 정리한 논문을 참조하면 많은 정보를 얻을 수 있다. 현재 MRI는 농산물이나 식품을 연구하는 도구로 많이 이용되고 있으며 다양한 분야에서 고전적인 연구 분석 방법과 함께 이용되고 있다.

Hinshaw 등(1979)은 MRI 방법을 이용하여 비파괴적으로 과일의 내부 구조 정보를 정확히 재현할 수 있음을 보였다. Wang 등(1988)은 MRI를 이용하여 사과 내부의 밀병(watercore)과 그것들의 분포를 연구하였다. 사과의 정상 조직과 밀병이 자기 공명 영상의 농도 변화로 쉽게 구분되었다. Chen 등(1989)은 MRI 기술이 농산물의 멍, 국소 건조, 벌레 피해, 성숙도, 내부의 공백, 씨 등과 같은 대부분의

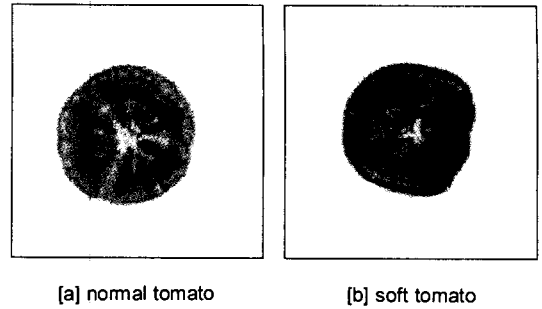


Fig. 6 Magnetic resonance images of [a] normal and [b] soft tomatoes.

내부 결점을 검출하는데 효과적이라는 것을 보였다. Ishida 등(1989)은 MRI를 이용하여 토마토의 성숙 기간 중에 일어나는 생리적 변화를 측정하였으며 Kim 등(1994)은 토마토의 자기 공명 영상을 분석하여 토마토의 firmness와 관련이 있는 인자를 구하였다. 그림 6은 정상적인 토마토와 무른 토마토의 자기 공명 영상을 보여주고 있다. 무른 토마토는 내부의 구조가 파괴되고 수분의 운동이 활발하여 강한 신호를 발생함을 알 수 있다(이 그림에서는 검출수준 강한 신호를 나타낸다).

Zion 등(1994)은 앵두의 1차원 자기 공명 영상을 분석하여 앵두 씨의 존재 유무를 연구하였다. 이들은 이 방법이 고속의 온라인 센서 제작에 적합하다는 것을 보여주었다. Clark와 Forbes(1994)는 MRI를 이용하여 감의 냉장에 의한 장애를 연구하였고 Suzuki 등(1994)은 열대 과일인 파파야(papaya)의 열에 의한 장애를 연구하였다. 또한 MRI 기술은 식품 공학의 연구에서 식품의 안정성, 구조, 수분 이동, rheology, 상 변화 등의 연구에 새로운 분석 방법을 제시하였다(McCarthy, 1994, Kauten과 McCarthy, 1995, McCarthy와 McCarthy, 1996). McCarthy 등(1995)은 자기 공명 영상을 이용하여 사과의 외부로부터의 멍(bruise)을 검출하였으며 멍에 의해서 야기되는 영상의 농도에 관하여 분석하였다.

자기 공명 미세 영상(NMR microimaging)은 현재 단세포를 관찰할 수 있는 단계에 있다. Williamson 등(1993)은 자기 공명 미세 영상을 이용하여 red raspberry 내부의 수분의 이동 변화를 연구하였다. 이들은 $70 \times 70 \times 50 \mu\text{m}$ 의 voxel(volume picture element)

을 갖는 영상을 획득, 분석하였다. 최근에 Aiken 등 (1995)은 MRI를 이용한 단세포 연구에 관한 review 논문을 완성하였다. 이 논문에서는 현재 동물과 식물 단세포를 MRI를 이용하여 분석할 수 있는 것으로 기술하였다. 식품 공학자는 이 방법으로 세포 벽의 투과도(permeability)를 측정할 수 있으리라 생각된다. 또는 저장이나 가공 중에 일어나는 세포의 재구성 과정도 연구할 수 있다.

라. 자기공명 센서 (Magnetic Resonance Sensor)

Schmidt와 Lai(1991)와 McCarthy(1994)의 NMR과 MRI에 관한 연구 review 후 최근 이 분야에서의 진보는 자기 공명 기술을 이용한 센서의 개발이라 할 수 있다. NMR 기술을 이용한 온라인 센서는 비파괴적으로 대상체의 화학적 또는 구조적 정보를 이용하여 대상체의 품질이나 현재의 상태를 측정할 수 있는 장점이 있다. NMR 기술을 이용한 온라인 센서를 개발하는데 있어 중요한 두 가지 사항은 대상체의 이동 효과를 고려하는 것과 저가의 NMR 장치를 개

발하는데 있다.

NMR 기술을 이용한 온라인 센서 연구의 역사는 그리 길지 않다. 대부분의 온라인 센서 연구는 대상물의 수분의 양을 측정하는 연구였다. Pearson 등 (1987, 1992)은 저 분해능이 NMR 장치를 이용하여 밀과 옥수수의 수분과 오일 함량을 측정하는 연구를 수행하였다. Nicholls와 Santos(1991)는 in-line 상태에서 수분의 양을 측정할 수 있는 NMR 센서를 개발하였다. 이들은 저자장의 NMR 장치를 이용하여 NMR 신호를 시간의 영역에서 분석하여 수분과 오일 등의 함량을 측정하였다.

Kim (1995)은 그의 박사학위 논문에서 NMR 스펙트럼을 이용하는 고속의 NMR 온라인 품질 평가 센서를 설계하고, 제작하고, 그리고 실험하였다. 이 센서는 NMR 장치와 이송 장치로 구성되어 있다. 이 실험에서 사용된 NMR 장치는 자기장의 세기가 2T 인 NMR 분광과 영상을 수행할 수 있는 장치를 사용하였다. 이 NMR 센서의 개략도는 그림 7에 나타내었다. 제작된 이송 장치는 자기장의 영향을 받지 않는 목재, 고무, 플라스틱 등의 재료를 이용하여 최대 25cm/s의 속도로 움직이도록 설계, 제작하였다(그

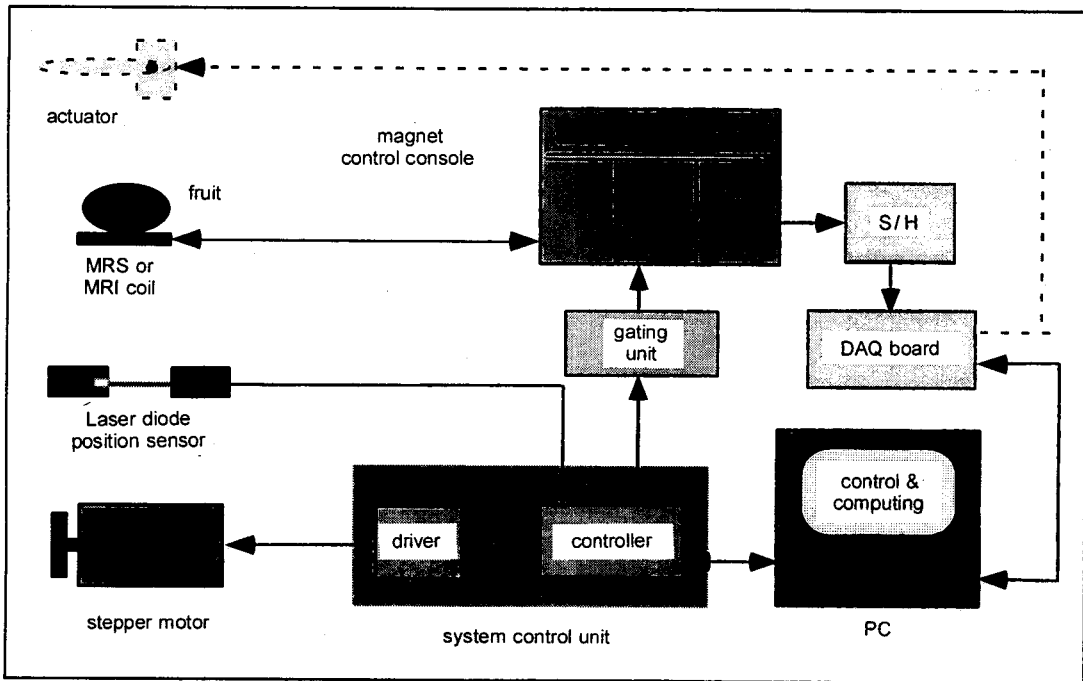


Fig. 7 Schematic diagram of an on-line NMR sensor.

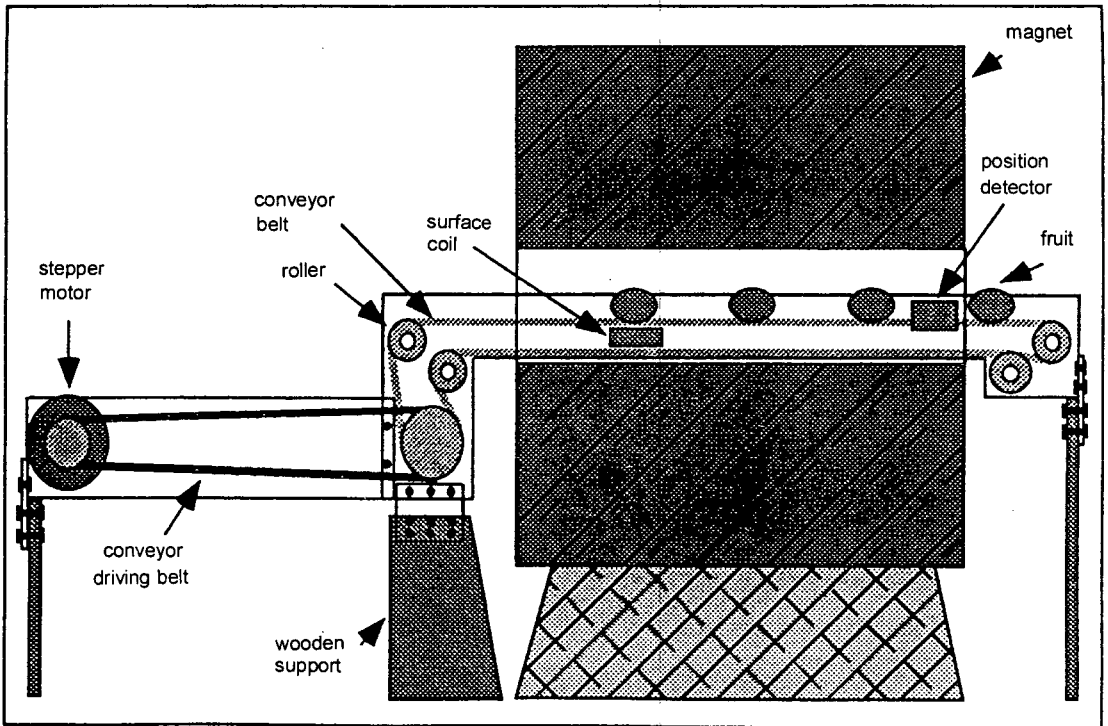


Fig. 8 Diagram of an on-line NMR sensor.

림 8 참조). 이 센서는 5cm/s, 15cm/s 그리고 25cm/s의 속도로 움직이는 시료로부터 NMR 스펙트럼을 얻어 이를 분석하였다. 그림 9는 움직이는 아보카도로부터 세 속도 수준에서 얻은 스펙트럼을 나타내고 있다. 아보카도 스펙트럼에서는 수분과 오일로부터의 두 개의 공명 피크를 볼 수 있다. 시료의 이송 속도가 증가함에 따라 NMR 신호가 약해짐을 알 수 있었다. 그러나 최대 속도 25cm/s에서도 스펙트럼의 형상에는 큰 왜곡이 발생하지 않았다. 이 실험에서는 온라인 센서로서 NMR 기술을 이용할 수 있다는 것을 보여주었다.

NMR 기술을 온라인 센서에 적용하는 것은 고전적인 NMR 분광법과는 다르다는 것을 명심해야 한다. 센서의 특성상 움직이는 대상체로부터 신호를 얻어 분석해야 한다는 것을 이해해야 한다. 움직임은 일차적으로 relaxation 값의 변화를 야기한다 (Tellier와 Mariette, 1995). 또한 이 변화는 분광 분해능(spectral resolution)과 신호 대 잡음 비(signal-to noise ratio)를 감소시킨다.

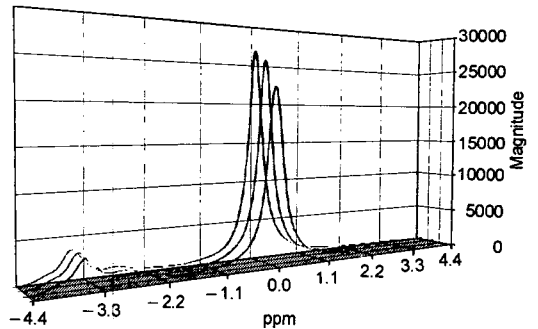


Fig. 9 Spectra of an avocado acquired as it moves on a conveyor at three speeds, 5cm/s, 15cm/s, and 25 cm/s from back to front respectively.

유체의 정량적인 분석에 관한 자세한 사항은 Tellier와 Mariette의 연구에서 얻을 수 있다. 분광 분해능의 감소는 NMR 기술을 공정 제어에 사용하는데 어렵게 작용한다. 빠른 relaxation rate은 빠른 신호 획득을 의미한다. 따라서 시간당 처리 능력을 증

가 시킬 수 있다. 분광 신호는 NMR 신호가 충분히 감소할 수 있는 $4T_2^*$ 동안 획득하여야 한다. 따라서 감쇠율(decay rate)의 증가는 4배의 신호 획득 시간 감소를 초래한다.

그림 8의 NMR 분광 센서를 변형하여 염장 올리브(pickled olive)의 씨를 검출하는 MRI 센서로 사용하였다. 변경된 것은 MRI 용 코일(coil)과 이에 적합한 이송 장치다. NMR 장치는 같은 것을 사용하였으며 1차원 MRI 영상을 얻기 위해 펄스 시퀀스가 바뀌었다. 1차원 MRI 영상을 얻기 위해 지름 150mm의 원통형 코일(bird cage type)을 이용하였으며 시료는 이 코일의 중심을 지나 이송되도록 이송 장치를 제작하였다(그림 10 참조). 그림 11은 씨 있는 올리브가 세 속도 수준(5, 15, 25cm/s)에서 이송될 때 얻은 1차원 MRI 영상들이다. 이송 속도가 증가함에 따라 NMR 신호가 감소하며 신호 획득 타이밍이 늦어져 영상이 왼쪽으로 1 pixel씩(약 1mm) 밀리는 현상을 볼 수 있다. 이 실험에서는 움직이는 올리브의 1차원 MRI 영상을 분석하여 올리브 내부의 씨 존재 유무를 검사하였다. 최대 속도 25cm/s에서의 결과는 4.4%의 판별 오차를 보였으며 정지 상태에서 얻은 영상을 이용한 결과는 2.4%의 판별 오차를 보였다(Zion 등, 1997).

Kim 등(1999)은 MRI 센서를 이용하여 신선한 앵두(fresh Bing cherry)의 씨를 검출하는 연구를 수행하였다. 그림 12는 씨 있는 앵두와 없는 앵두의 2차원 영상과 1차원 영상을 보여 주고 있다. 2차원 영상

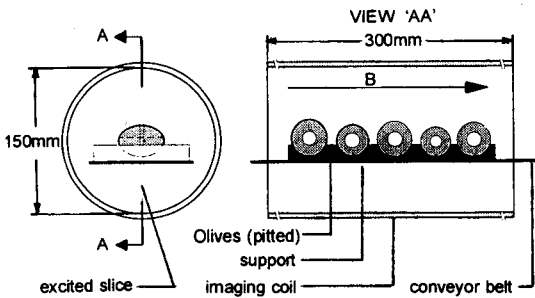


Fig. 10 Schematic diagram of an imaging coil with olives and their support, showing the direction of the excited slice. B indicates the direction of the main magnetic field.

에서 보는 바와 같이 씨 부분에서도 NMR 신호가 포착됨을 알 수 있다. 씨의 껍질 부분에서는 미약한 신호가 발생하나 씨앗의 내부에서는 강한 신호가 발생됨을 알 수 있다. 씨를 제거 했을 때 생긴 빈 공간에서는 신호를 발생하지 않음을 알 수 있다. 1차원 영상에서는 씨가 없을 때 영상의 중앙 부분에 신호가

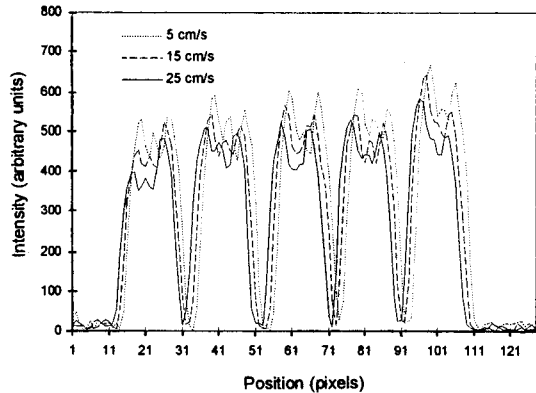


Fig. 11 Projections of a set of five non-pitted olives acquired while traveling through the magnet at three different speeds of 5, 15 and 25 cm/s.

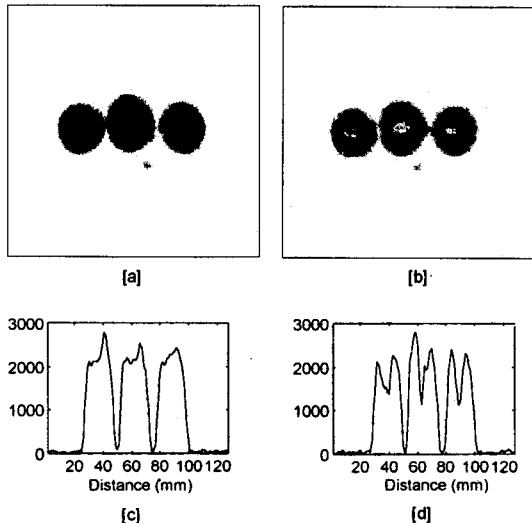


Fig. 12 MR two-dimensional images of whole, [a] and pitted, [b] cherries, NR one-dimensional images of whole, [c] and pitted, [d] cherries acquired while moving at 25cm/s.

크게 감소한다는 것을 알 수 있다. 이 연구에서는 더 간단한 분석 방법을 이용하고도 Zion 등 (1994)이 움직이지 않는 가공 앵두(processed cherry)를 대상으로 하여 얻은 3.3%의 판별 오차보다 낮은 1%의 판별 오차를 얻었다. 또한 이 연구에서는 앵두의 이송 속도를 증가 시킬수록 더 낮은 판별 오차를 얻는다는 것을 발견했다. 이 결과는 MRI를 이용한 실용적인 센서의 개발에 매우 고무적이다.

128×128 pixel의 2차원 자기 공명 영상을 얻는데 걸리는 어떤 펄스 시퀀스를 사용하느냐에 따라 변하나 spin echo 펄스 시퀀스를 사용하면 약 2분 정도의 영상 획득 시간이 걸린다. 현재 1초에 수십 개의 2차원 영상을 얻을 수 있는 장비가 의료분야에서는 쓰이고 있으나 매우 고가이다. 그러나 1차원 영상을 이용한 NMR 센서는 스펙트럼을 이용한 센서보다 훨씬 짧은 시간에 정보를 얻을 수 있으며 장비도 싼 가격에 제작할 수 있다. 일반적으로 수십 ms에 대상 시료의 1차원 자기공명 영상을 얻을 수 있다.

4. 결 론

자기 공명(NMR)과 자기 공명 영상(MRI) 기술의 원리에 관하여 알아 보았다. 또한 이 기술들을 이용한 다양한 연구에 관하여도 알아 보았다. 비파괴적이며 비접촉 방식의 자기공명 기술은 농업 분야에서 그 활용도가 무궁무진하다. 농산물의 물리적 또는 화학적 정보를 대상체의 손상없이 얻을 수 있는 비파괴 품질 평가 기술이다. 식품의 분석에서는 기존의 분석 방법과 연계하면 새로운 연구 분석 방법을 제시할 뿐만 아니라 식품의 가공 공정 중에 일어나는 여러 단위 조작 과정을 좀 더 명확히 연구할 수 있는 방법을 제공한다. NMR과 MRI 기술을 이용한 센서는 기존의 센서들이 제공하지 못했던 새로운 차원의 정보를 제공한다.

현재 역사가 일천한 NMR 기술은 날로 새로운 연구 기술과 방법을 제공하고 있으며 가장 큰 약점으로 작용하고 있는 NMR 장치의 가격도 전자 공학, 물리학, 컴퓨터 기술 등의 발달로 가격이 점차 작아지고 있어 최근에는 해외에서 농업과 식품 분야에서 활발히 이용되고 있다.

참 고 문 헌

1. Aiken, N. R., E. W. Hsu and S. J. Blackband. 1995. A review of NMR Microimaging Studies of Single Cells. *J. Magnetic Resonance Analysis* 1:41-48.
2. ASAE. 1994. *Nondestructive Technologies for Quality Evaluation of Fruits and Vegetables*. ASAE. St. Joseph. Michigan.
3. Barry, G., B. Brown and L. Barker. 1983. The Use of Low Resolution Nuclear Magnetic Resonance for Determining Avocado Maturity by Oil Content. *J. Food Technology* 18:401-410.
4. Callaghan, P. T. 1991. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Oxford University Press, New York. NY.
5. Chen, P., M. J. McCarthy and R. Kauten. 1989. NMR for Quality Evaluation of Fruits and Vegetables. *Transactions of the ASAE* 32(5):1747-1753.
6. Chen, P., M. J. McCarthy, R. Kauten, Y. Sarig and S. Han. 1993. Maturity Evaluation of Avocados by NMR Methods. *J. Agric. Engng Res.* 55:177-187.
7. Chen, P., M. J. McCarthy, S. M. Kim and B. Zion. 1996. Development of a High-sepped NMR Technique for Sensing Maturity of Avocados. *Transactions of ASAE Vol.* 39(6):2205-2209.
8. Cho, S. I., V. Bellon, T. M. Eads, R. L. Stroshine and G. W. Krutz. 1991. Sugar Content Measurement in Fruit Tissue using Water Peak Supression in High Resolution ¹H Magnetic Resonance. *J. Food Sci.* 56(4):1091-1094.
9. Cho, S. I., R. L. Stroshine, I. C. Baianu and G. W. Krutz. 1993. Nondestructive Sugar Concent Measurements of Intact Fruit using Spin-spin Relaxation Time (T₂) Measurements by Pulsed ¹H Magnetic Resonance. *Transactions of the ASAE* 36(4):1217-1221.
10. Clark, C. J. and S. K. Forbes. 1994. Nuclear Magnetic Resonance Imaging of the Development of Chilling Injury in 'Fuyu' Persimmon

- (Diospyros Kaki). *New Zealand J. of Crop and Horticultural Sci.* 22:209-215.
11. Clark, C. J., P. D. Hockings, D. C. Joyce and R. A. Mazucco. 1997. Application of Magnetic Resonance Imaging to pre- and Post-harvest Studies of Fruits and Vegetables. *Postharvest Biology and Technology* 11:1-21.
 12. Gadian, G. D. 1995. *Nuclear Magnetic Resonance and its Applications to Living Systems*. 2nd Ed. Oxford University Press Inc., New York, NY.
 13. Hinshaw, W. S., P. A. Bottomly and G. N. Holland. 1979. A Demonstration of the Resolution of NMR Imaging in Biological Systems. *Experientia* 35:1268-1269.
 14. Ishida, N., T. Kobayashi, M. Koizumi and H. Kano. 1989. ¹H-NMR Imaging of Tomato Fruits. *Agric. Biol. Chem.* 53(9):2363-2367.
 15. Jordan, R. and C. Eustrace. 1993. Sugar Content Evaluation using Earth's Field NMR. ASAE Paper No. 933584.
 16. Kauten, R. and M. J. McCarthy. 1995. Applications of NMR Imaging in Processing of Foods. In : *Food Processing : Recent Development*. Ed. Gaonkar. A. G. Elsevier. Amsterdam. The Nether lands. pp. 1-22.
 17. Kim, S. M., M. J. McCarthy and P. Chen. 1994. Feasibility of Tomato Quality Grading and Sorting using Magnetic Resonance. 1994. ASAE Paper No. 946519.
 18. Kim, S. M. 1995. *Magnetic Resonance for Food Quality Evaluation*. Ph. D. Dissertation. University of California, Davis. CA.
 19. Kim, S. M., M. J. McCarthy and P. Chen. 1996. Swiss-type Cheese Structure and Texture Analysis From Magnetic Resonance Images. 1996. ASAE Paper No. 966062.
 20. Kim, S. M., P. Chen, M. J. McCarthy and B. Zion. 1999. Fruit Internal Quality Evaluation using On-line NMR Sensor. *Journal of Agricultural Engineering Research*. (in review)
 21. McCarthy, M. J. 1994. *Magnetic Resonance Imaging in Foods*. Chapman & Hall. New York, NY.
 22. McCarthy, M. J., B. Zion, P. Chen, S. Ablett, A. H. Darke and P. J. Lillford. 1995. Diamagnetic Susceptibility Changes in Apple Tissue after Bruising. *J. Sci. Food Agric.* 67:13-20.
 23. McCarthy, M. J. and K. L. McCarthy. 1996. Applications of Magnetic Resonance Imaging to Food Research. *Magnetic Resonance Imaging* 14:799-802.
 24. Nicholls, C. and A. De Los Santos. 1991. Hydrogen Transient Nuclear Magnetic Resonance for Industrial Moisture Sensing. *Drying Technology* 9:849-873.
 25. Pearson, R., L. Ream, C. Job and J. Adams. 1987. The Use of Small Magnetic Resonance Spectrometers for On-line Process Control. *Cereal Foods World* 32:822-826.
 26. Pearson, R. and C. Job. 1992. Process Control by Nuclear Magnetic Resonance. *Food Processing Automation II* 40-47. ASAE.
 27. Ray, J. A., R. L. Strohshine, G. W. Krutz and W. K. Wai. 1993. Quality Sorting of Sweet Cherries Using Magnetic Resonance. ASAE paper No. 936071.
 28. Schmidt, S. J. and H. Lai. 1991. Use of NMR and MRI to Study Water Relations in Foods. In *Water Relationships in Foods : Advances in the 1980s and Trends for the 1990s*, Edited by H. Levine and L. Slade, 405-452. Plenum Press. New York, NY.
 29. Schmidt, S. J., X. Sun and J. B. Litchfield. 1996. Applications of Magnetic Resonance Imaging in Food Science *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 36(4):357-385.
 30. Suzuki, K., T. Tajima, S. Takano, T. Asano and T. Hasegawa. 1994. Nondestructive Methods for Identifying Injury to Vapor Heat-treated Papaya. *J. Food Science* 59(4):855-857.
 31. Teller, C. and F. Mariette. 1995. On-line Applications in Food Science. In : *Annual Reports on NMR Spectroscopy* 31:105-122.

32. Wang, S. Y., P. C. Wang and M. Faust. 1988. Non-destructive Detection of Watercore in Apple with Nuclear Magnetic Resonance Imaging. *Scientia Horticulture* 35:227-234.
33. Williamson, B., B. A. Goodman and J. A. Chudek. 1992. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Micro-Imaging of Ripening Red Raspberry Fruits. *New Phytologist* 120:21-28.
34. Yan, Z. Y., M. J. McCarthy, L. Klemann, M. Otterburn and J. Finley. 1996. NMR Applications in Complex Food System. *Magnetic Resonance Imaging*. 14(7/8):979-981.
35. Zion, B., M. J. McCarthy and P. Chen. 1994. Realtime Detection of Pits in Processed Cherries by Magnetic Resonance Projections. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie (Food Science and Technology)* 27(5):457-462.
36. Zion, B., P. Chen and M. McCarthy. 1995. Nondestructive Quality Evaluation of Fresh Prunes by NMR Spectroscopy. *J. Sci. Food Agric.* 67:423-429.
37. Zion, B., S. M. Kim, P. Chen and M. J. McCarthy. 1997. Detection of Pits in Olive Under Motion by Nuclear Magnetic Resonance. *J. of Science of Food and Agriculture* 75:496-502.