

UPORABA JEDRSKE MAGNETNE RESONANCE PRI RAZISKAVAH VODE V LESU

Use of nuclear magnetic resonance for researches of water inside wood

Povzetek: V članku je podan pregled pomembnejše literature o uporabi jedrske magnetne rezonance (NMR) na področju raziskav vlažnosti v lesu. Uvodoma je predstavljeno fizikalno ozadje ter širša uporabnost NMR metod. Sledi podrobni opis aplikacij NMR tehnik na področju raziskav relaksacijskih časov ter ugotavljanja vlažnosti pri različnih kategorijah lesa na različnih ravneh. Glede na razvoj visoke tehnologije postaja NMR metoda čedalje dostopnejše in široko uporabno orodje, ki v lesarsko znanost prinaša mnoge pomembne novosti in prednosti pred ostalimi analitičnimi metodami. Metoda je ne-destruktivna, nekontaktna, uporablja se lahko *in situ* ter *in vivo* in ne povzroča nobenih strukturnih poškodb. Ob tem, da ne zahteva posebne priprave vzorca (fiksacija, rezanje, barvanje), omogoča odkrivanje odličnih prostorskih informacij o strukturah in vlažnostih lesa z zelo visoko ločljivostjo.

Ključne besede: anatomija lesa, les, jedrska magnetna rezonanca, relaksacijski časi, vlažnost lesa.

Abstract: This article presents an overview of relevant literature on nuclear magnetic resonance (NMR) studies of water in wood. At the beginning the physical background and the general use of NMR methods is presented. This is followed by a detailed description of NMR technique applications in research of relaxation times and determination of the moisture content in different categories of wood at different levels. Regarding to high technology development, the NMR method is becoming widely available and useful tool that introduces many important new features and advantages over other traditional analytical techniques in wood science. The method is non-destructive, contactless, can be used *in situ* and *in vivo* and does not cause any structural damage. Furthermore, it does not require special sample preparation (fixation, cutting, painting), to reveal superb spatial information on structures and the wood moisture content with the very high resolution.

Key words: wood anatomy, wood, nuclear magnetic resonance, relaxation times, wood moisture.

UVOD

Jedrska magnetna rezonanca (angl. *Nuclear Magnetic Resonance* oz. NMR) je fizikalni fenomen, ki temelji na magnetnih lastnostih atomskega jedra. Prisotnost jedrskega magnetnega momenta pri določenih atomih sta že leta 1922 odkrila W. Gerlach in O. Stern. Jedrsko magnetno rezonanco oz. magnetne lastnosti atomskih jader pa je prvi opisal in izmeril Isidor Isaac Rabi leta 1937 in za do-

sežek leta 1944 prejel Nobelovo nagrado za fiziko (Ridgen, 2000). Kmalu zatem sta Felix Bloch in Edward Mills Purcell razvila NMR metodo za raziskave tekočin in trdnin ter postavila temelje magnetno rezonančne spektroskopije (angl. *Magnetic Resonance Spectroscopy* oz. MRS). Za to delo sta leta 1952 skupaj prejela Nobelovo nagrado za fiziko. Izraz NMR se v splošnem uporablja za opis vseh znanstvenih metod, ki izkoriščajo fenomen jedrske magnetne rezonance.

NMR spektroskopija je npr. ena izmed zmogljivejših metod za ugotavljanje fizikalnih, kemijskih in elektronskih lastnosti molekul, prav tako pa je z metodo mogoče pridobiti

* dr., Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana,
e-pošta: maks.merela@bf.uni-lj.si

natančno informacijo o topologiji, dinamiki in tridimensionalni zgradbi molekul v raztopinah ali trdnih snoveh (Skoog in sod., 1982). Z razvojem sodobne računalniške tehnike se je pojavilo tudi slikanje z magnetno resonanco (angl. Magnetic Resonance Imaging oz. MRI), ki se uporablja predvsem za vizualizacijo bioloških struktur in njihovih funkcij (Köckenberger, 2001). Z dostopnostjo metode se NMR eksperimenti vse pogosteje uporabljajo tudi na področju znanosti o lesu, zlasti za preiskovanje vode v lesu.

OSNOVE JEDRSKE MAGNETNE RESONANCE

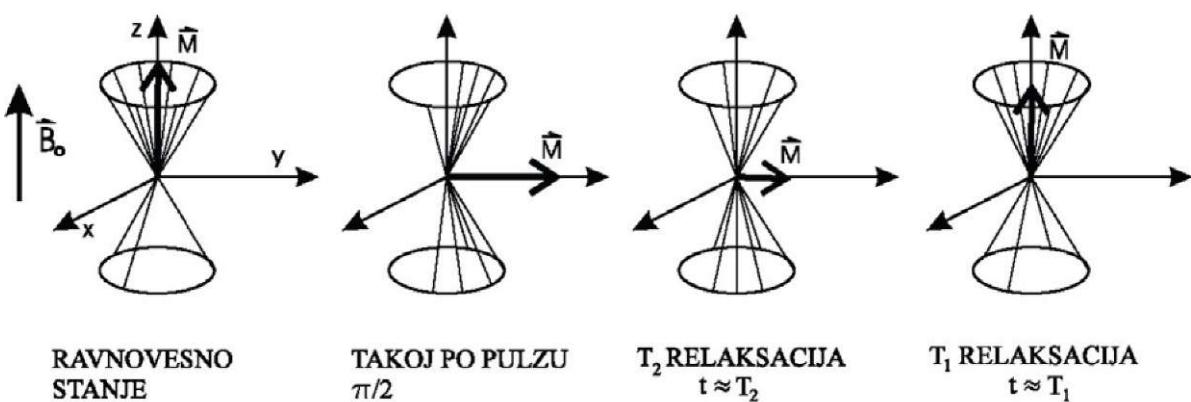
Pri izkoriščanju jedrske magnetne rezonanse so pomembne magnetne lastnosti jader. Določena atomska jeda se namreč v magnetnem polju vedejo kot majhne magnetne igle; pravimo, da imajo ta jeda magnetni dipolni moment. Tovrstna jeda se v zelo močnem magnetnem polju usmerijo tako, da je v povprečju več magnetnih momentov jader usmerjenih v smeri statičnega magnetnega polja kot v obratni smeri, kar povzroči nastanek jedrske magnetizacije vzorca. Jedrska magnetizacija vzorca (vsota vseh magnetnih momentov jader v vzorcu, deljena s prostornino vzorca) je osnovni pogoj za NMR eksperimente. Najpogosteje v ta namen izkoriščamo jeda vodika oziroma proton OH), ki je zastopan v vseh organskih spojinah in je zelo pomemben v biomedicinskih raziskavah z NMR metodo. Poleg jeda vodika imajo dipolni magnetni moment še jedro izotopa vodika (^2H) oziroma jedro devterija ter še jeda nekaterih drugih pomembnih kemijskih elementov in njihovih izotopov, prisotnih v organskih tkivih kot npr. izotopi ogljika (^{13}C), dušika (^{15}N), fosforja (^{31}P) in fluora (^{19}F).

NMR EKSPERIMENT IN POMEN RELAKSACIJSKIH ČASOV (T_2 IN T_1)

Med NMR eksperimentom je vzorec vstavljen v posebno radiofrekvenčno (RF) tuljavo, ki se nahaja v magnetu s statičnim magnetnim poljem (B_0) (slika 1) - povzeto po

Demšar in sod. (1996). B_0 , zaradi magnetnih dipolnih momentov povzroči nastanek jedrske magnetizacije vzorca. Najbolj osnoven NMR eksperiment je izveden z enojnim $\pi/2$ (90°) pulzom, narejenim z RF-tuljavo. Ko le-to priklopimo na močan kratkotrajen sunek napetosti, jeda prejmejo energijo, kar povzroči odklon jedrske magnetizacije od smeri magnetnega polja (B_0) - v tem primeru za 90° (slika 1). Po RF-sunku se jedrska magnetizacija vrta okoli osi v smeri statičnega magnetnega polja, tako da z njim oklepa stalen kot. Temu gibanju, ki je podobno gibanju vrtavke, pravimo jedrska precesija. Zaradi precesije jeda se v okoliški RF-tuljavi inducira električna napetost, podobno, kot se v generatorju v elektrarni ustvari napetost (seveda pa je ta napetost zelo majhna). Sčasoma jeda prejeto energijo v procesu jedrske relaksacije vrnejo v okolico. Pri tem se tudi ves čas zmanjšuje kot, ki ga jedrska magnetizacija oklepa s statičnim magnetnim poljem, in po dovolj dolgem času je spet doseženo enako stanje kot pred RF-sunkom. Proses vzpostavljanja ravnovesnega stanja se imenuje longitudinalna jedrska relaksacija in poteka s karakterističnim relaksacijskim časom T_1 . Poleg tega poteka še proces, pri katerem se zmanjšuje tudi velikost projekcije magnetizacije na ravno, pravokotno na smer statičnega polja. Do tega procesa pride predvsem zaradi medjedrskih interakcij in lokalne nehomogenosti magnetnega polja, ki povzročajo nesinhrono precesijo posameznih magnetnih momentov jader. Ta proces se imenuje transverzalna relaksacija in poteka s karakterističnim relaksacijskim časom T_2 , ki je vedno krajiš od časa longitudinalne relaksacije T_1 (Demšar in sod., 1996; Wolter in Krus, 2005). Signal NMR, ki ga dobimo z 90° RF pulzom, se imenuje signal proste precesije (Free Induction Decay - FID).

Relaksacijska časa T_1 in T_2 sta torej karakteristična parametra magnetenja oz. razmagnetenja atomskih jader snovi in sta odvisna predvsem od samih lastnosti preiskovanega materiala. Relaksacijski čas T je torej longitudinalni oz. spinsko-



Slika 1. Proses vzpostavljanja ravnovesnega stanja magnetizacije po RF pulzu $\pi/2$. M_{xy} - transverzalna relaksacija (T_2), M_z - longitudinalna relaksacija (T_1) (Demšar in sod., 1996)

mrežni relaksacijski čas, ki je karakteristični čas oddajanja energije, katero jedra absorbirajo z RF-pulzom. Relaksacijski čas T_2 pa je transverzalni oz. spinsko-spinski relaksacijski čas in je karakteristični čas razorientacije jeder v smeri, pravokotni na smer statičnega magnetnega polja. Dokler ima magnetizacija komponento v ravni pravokotno na smer statičnega magnetnega polja, toliko časa se bo v RF tuljavi pri precesiji inducirala napetost in tedaj je mogoče izmeriti NMR signal. Iz tega signala lahko izračunamo, kakšna je porazdelitev merjenih jeder po njihovih precesijskih frekvencah, izračunamo torej lahko spekter NMR. Jedra iste vrste a v različnih kemijskih okoljih, imajo namreč malenkostno različne frekvence jedrskega precesija, kar omogoča natančno analizo kemijske zgradbe vzorca. Iz signala MR izračunamo spekter NMR s posebno matematično operacijo, t.i. Fourierovo transformacijo. Podobno lahko iz signala NMR z večdimensionalno Fourierovo transformacijo izračunamo tudi MR-sliko (Demšar in sod., 1996; Wolter in Krus, 2005).

VLOGA RELAKSACIJSKIH ČASOV TER NJIHOVA ODVISNOST OD VLAŽNOSTI IN ZGRADBE LESA

Klub temu, da govorimo o karakterističnih relaksacijskih časih, so vrednosti le-teh v lesu zelo različne, saj jih pogojuje predvsem molekularna mobilnost. Navadna voda pri sobni temperaturi ima npr. vrednosti T_1 in J_2 v območju nekaj sekund (Wolter in Krus, 2005). Vrednosti T_1 in J_2 v lesu so odvisne predvsem od vlažnosti (t.j. količine vode v lesu) ter od mikrookolja, v katerem se protoni vodika nahajajo, posledično torej od anatomske zgradbe posameznih drevesnih vrst. Relaksacijski časi lesa so v območju od nekaj μ s pa tja do več 100 ms. Zakaj? Teoretično se vodikovi protoni v lesu nahajajo v treh zelo različnih okoljih.

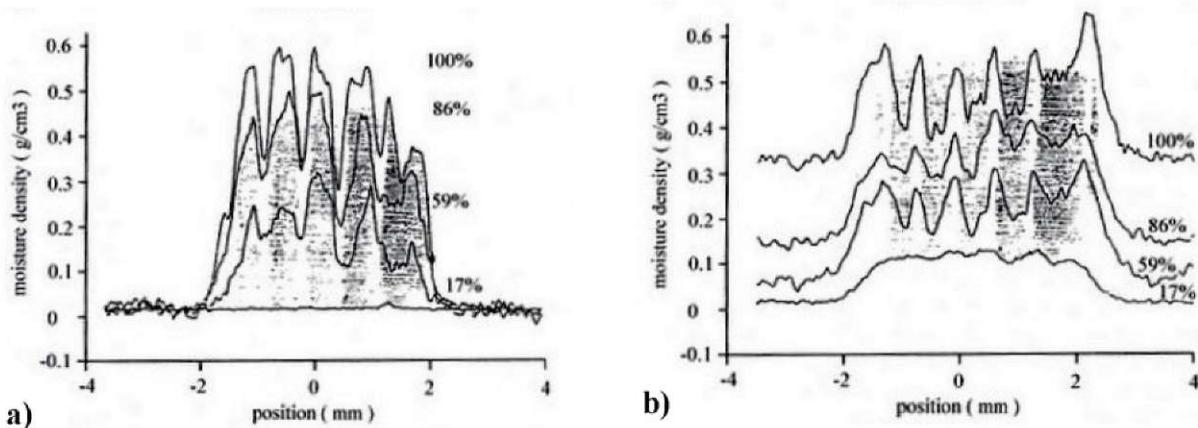
Najmočneje vezani (s posledično najkrajšimi relaksacijskimi časi) so vodikovi protoni, ki so sestavni del kemične

zgradbe celične stene. Vrednosti T_2 iz tega območja segajo od 0 do nekaj 10 μ s (Araujo in sod., 1994; Araujo in sod., 1992; Gilardi in sod., 1994).

Daljše relaksacijske čase ima voda, prisotna v lesu. NMR preiskave so pokazale, da imata relaksacijska časa (T_1 in T_2) vode v lesu vsaj dve komponenti. Številni eksperimenti dokazujejo, da daljše komponente teh časov pripadajo prosti vodi v lumnih celic, krajše komponente pa vodi, vezani v celični steni (Araujo in sod., 1992; Brownstein, 1980; Casieri in sod., 2004; Hartley in sod., 1994; Menon in sod., 1987; Rosenkilde, 2002). Najdaljše relaksacijske čase v lesu ima torej prosta voda v lumnih celic in sicer od nekaj 10 ms do nekaj 100 ms (Almeida in sod., 2007; Araujo in sod., 1994; Araujo in sod., 1992; Brownstein, 1980; Menon in sod., 1989; Menon in sod., 1987). Relaksacijski časi vode, vezane v celični steni, so karakteristično krašči in imajo vrednosti od 1 ms do nekaj ms (Almeida in sod., 2007; Araujo in sod., 1994; Guzenda in sod., 2000). Pri NMR eksperimentih je torej pomembna dolžina razpada relaksacijskih časov, ki je odvisna od okolja, v katerem se nahajajo protoni, ter skupen NMR signal, ki je odvisen od količine vseh zaznanih protonov v vzorcu.

Za preiskovanje vode v lesu je pomemben predvsem transverzalni oz. spinsko-spinski relaksacijski čas (T_2), ki je funkcija premra celičnega lumna (Menon in sod., 1989). Pri vrednosti T_2 proste vode moramo ločiti relaksacije glede na premer celičnih lumnov, v katerih se voda nahaja. Relaksacija T_2 je zato drugačna pri iglavcih in pri listavcih, prav tako so razlike med ranim in kasnim lesom in tudi med posameznimi celicami (npr. celice osnovnega tkiva - vlakna, traheide, parenhimske celice, traheje).

Primer različnih vrednosti T_2 proste vode med ranim in kasnim lesom na primeru iglavcev so nazorno demonstrirali

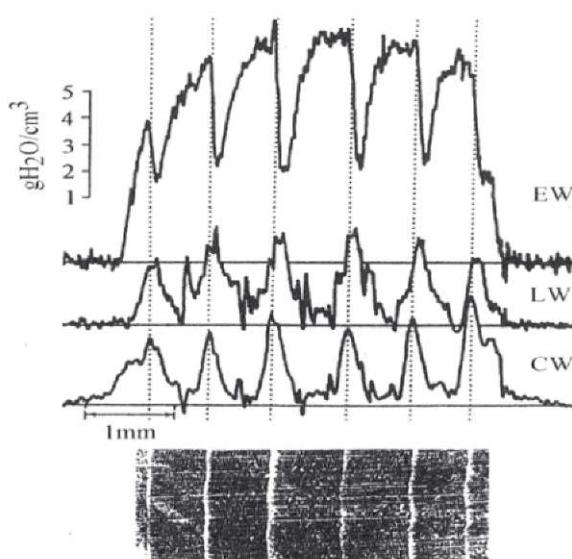


Slika 2. Radialni vlažnostni profili beljave smrekovine pri štirih različnih vlažnostih, prosojno položeni na sliko vzorca, posnetega z vrstičnim elektronskim mikroskopom: a) porazdelitev proste vode in b) porazdelitev vezane vode (Araujo in sod., 1992).

Araujo in sod. (1992). Študija je bila opravljena na smreki s t.i. 1-D NMR T_2 obteženim slikanjem, kar pomeni, da je bil NMR signal preračunan iz T_2 relaksacijskih časov. Rezultat eksperimenta (slika 2) prikazuje porazdelitev proste in vezane vode pri različnih vlažnostih vzorca (100, 86, 59 in 17 %). NMR signal je v tem primeru izražen kot gostota vode (g/cm^3). Po mnenju avtorjev je pričujoča raziskava prva nazorno ilustrirala znano dejstvo, da sama porazdelitev vezane vode nad TNCS ni odvisna od vlažnosti vzorca pač pa od deleža ranega in kasnega lesa - torej od gostote lesa. Na sliki 2b je namrečjasno razvidno, da je količina vezane vode v ranem lesu do 2 krat večja od količine vezane vode v kasnem lesu. Pri porazdelitvi proste vode v lumnih trahedih je situacija ravno obratna (slika 2a).

Na 1-D slikah vezane vode (slika 2b) je mogoče opazovati vsebnost vode znotraj posameznih prirastnih plasti. Iz tega sledi, da je vsebnost vezane vode pri vzorcu, vlažnem nad TNCS, neposredno povezana z gostoto lesa. Le-ta je večja v kasnem lesu in manjša v ranem lesu.

Še nekoliko nazornejšo študijo porazdelitve proste in vezane vode znotraj ranega in kasnega lesa so predstavili Menon in sod. (1989) na primeru orjaškega kleka (slika 3). Eksperiment je bil opravljen s t.i. Carr-Purchell-Meiboom-Gill (CPMG) pulzno sekvenco v konstantnem gradientnem polju 19,4 G/cm. Tudi ta študija priča o treh komponentah T_2 relaksacijskih časov in sicer: vrednosti nekaj ms, ki ustreza vodi, vezani znotraj celične stene, vrednosti okoli 50 ms, ki ustreza vodi v trahedah kasnega lesa in



Slika 3. Radialni vlažnostni profili proste vode v ranem lesu (EW), kasnem lesu (LW) in vezane vode v celičnih stenah (CW) na primeru orjaškega kleka (Menon in sod., 1989).

lumnih trakov ter vrednosti nad 100 ms, ki ustreza vodi v lumnih trahedih ranega lesa.

NMR determinacija vode v kasnem in ranem lesu ter celični steni je razkrila, da se NMR vlažnostni profil sklada s strukturami, vidnimi na sliki elektronske mikrografije. Največji prispevek tega Menonovega dela je demonstracija, da je NMR eksperimente mogoče uporabiti za razlikovanje tkiv le na osnovi spin-spinskega relaksacijskega časa T_2 .

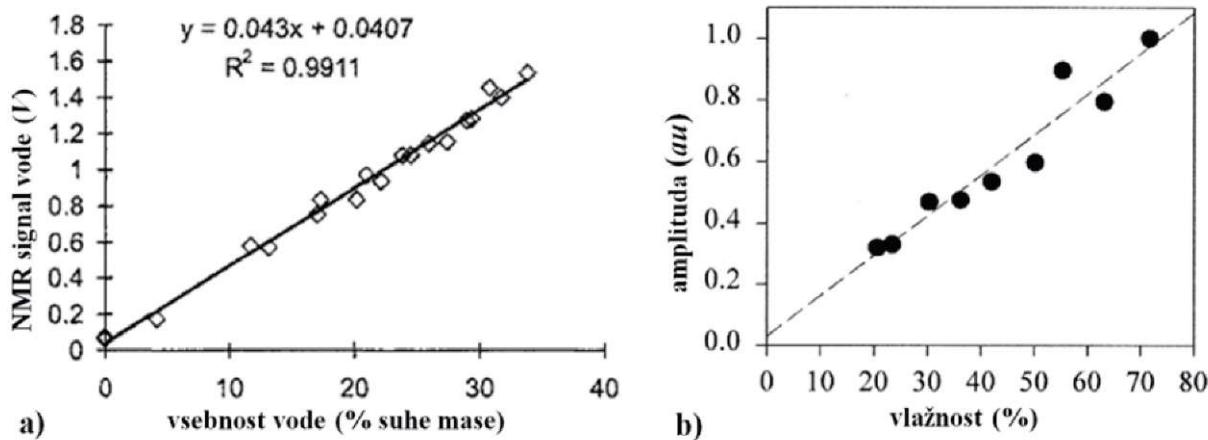
Sledila je vrsta NMR študij na lesu, ki so temeljile na dočevanju vrednosti relaksacijskih časov in potrjevale njihovo odvisnost od mikrookolja, vlažnosti lesa, rastnih posebnosti ter nadalje razkrivale povezavo relaksacijskih časov s fizikalnimi lastnostmi, kot so dimenzijska stabilnost, topotorna in električna prevodnost itd. (Ahvazi in Argyropoulos, 2000; Ahvazi in Argyropoulos, 1999; Almeida in sod., 2007; Beravs in sod., 1998; Flibotte in sod., 1990; Gilardi in sod., 1994; Newman, 1992).

Kljud obetavnim potencialom NMR metode je potrebno upoštevati določene omejitve, kot so npr. cena in dostopnost NMR opreme, velikosti preiskovanih vzorcev in tudi preiskave pri nizkih temperaturah vzorcev. Vpliv slednjih na relaksacijske čase in intenziteto signala je bil nazorno pojasnjen v študiji z zmrznenimi hloidi, pri čemer pri temperaturi pod 0 °C ni bilo zaznati nobenega NMR signala (Johansson in Stenlid, 1985). To je posledica trdnega agregatnega stanja zmrznjene vode; mobilnost vodnih molekul namreč pada z zniževanjem temperature.

UPORABA NMR ZA UGOTAVLJANJE VLAŽNOSTI V LESU

Na osnovi predhodnih študij relaksacijskih časov in obetavnih rezultatov so se postopoma razvile različne metode za merjenje in spremljanje vlažnosti lesa z NMR metodo. Raziskave so namreč dokazale, da je NMR signal, ki ga dobimo iz vzorca, direktno sorazmeren z deležem vode v vzorcih (Wang in Chang, 1986). Večina NMR eksperimentov je dokazala neposredno zvezo med količino vode v lesu ter jakostjo NMR signala iz vzorcev, ob tem, da so raziskovalci za vrednotenje vlažnosti najpogosteje uporabljali kar arbitrarne enote. Dva takšna primera sta ilustrirana na sliki 4 (vrednosti NMR signala označene z V in au).

Slika 4a prikazuje primerjavo vrednosti NMR signala vode (merjenega na stacionarnem magnetu v laboratoriju) z dejanskimi vlažnostmi, določenimi z gravimetrično metodo in sicer od vlažnosti 35 % do absolutno suhega stanja (Wolter in Krus, 2005). Večina NMR eksperimentov je bilo opravljenih na fiksnih laboratorijskih magnetih, ki jih običajno odlikuje močnejše magnetno polje in boljše zmogljivosti. Z razvojem so se pojavile tudi modificirane prenosne NMR aparature, ki prav tako omogočajo prei-

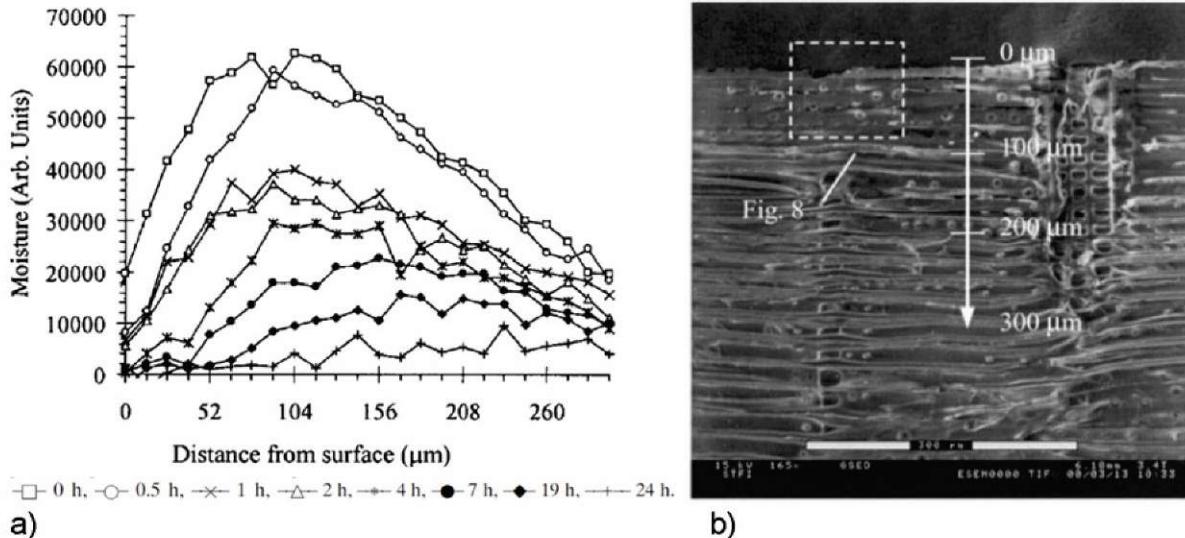


Slika 4. Primerjava NMR signala vode v vzorcu z vlažnostjo lesa, določeno s tradicionalno gravimetrično metodo (Wolter in Krus, 2005); b), diagram vlažnosti jedrovine topola ob postopnem sušenju iz svežega stanja do točke nasičenja celičnih sten (TNCS) (Prado, 2001).

skave materialov, vendar z določenimi omejitvami. Glavna prednost teh aparatur je, da so mobilne in omogočajo preiskave vzorcev večjih dimenzij, slabost pa je običajno nižja moč in slabša homogenost magnetnega polja ter posledično določene omejitve glede dobljenih rezultatov, kot npr. slabša natančnost. Primer ročnega NMR senzorja vlage je predstavil Prado (2001) (slika 4b). Predstavljena mobilna NMR naprava ima jakost magnetnega polja 0,5 T in težo 0,5 kg. Na sliki 4b je predstavljen eksperiment spremeljanja vlažnosti med sušenjem jedrovine topola iz svežega stanja do točke nasičenja celičnih sten. V pri-

merjavi z NMR eksperimenti, opravljenimi na močnejših laboratorijskih magnetih (slika 4a), je opaziti večja odstopanja med dejansko vlažnostjo lesa ter amplitudami NMR signala, izmerjenega z ročnim NMR senzorjem vlage (slika 4b). Kljub temu je z nadaljnjjim razvojem metode mogoče rezultate bistveno izboljšati (Prado, 2001).

Ugotavljanje vlažnosti z jedrsko magnetno resonanco, za razliko od tradicionalnih destruktivnih metod, nadalje omogoča merjenje in tudi spremeljanje vlažnosti lesa z izredno visoko ločljivostjo. Primer natančnega spremeljanja vlažnosti med sušenjem rdečega bora sta predstavila Ro-

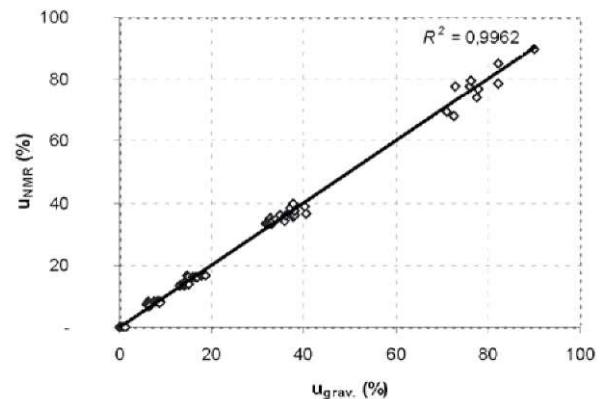


Slika 5. a) Vlažnostni profili, ki prikazujejo amplitudo NMR signala, med sušenjem na različnih oddaljenostih od površine (od 0 μm do 300 μm); b) ESEM slika preiskovanega območja beljave rdečega bora z označeno globino merjenja. Povečava 165 x, (Rosenkilde, 2002).

senkilde in Glover (2002). V pričajoči študiji so in situ med sušenjem nedestruktivno spremljali vlažnost lesa od površine do globine 300 µm in sicer z ločljivostjo 13 µm (slika 5). Vlažnost lesa, ki je sicer vrednotena z arbitarnimi enotami, so spremljali od svežega stanja do 4 % vlažnosti. Na sliki 5b (ESEM slika) je prikazano območje spremeljanja vlažnosti med sušenjem - od površine lesa do globine 300 µm.

Les je higroskopen, kar pomeni, da sprejema in oddaja vodo, kadar je izpostavljen različni relativni zračni vlažnosti (RH). Hameury in Sterley (2006) sta NMR metodo preizkusila tudi kot metodo, primerno za spremeljanje sprememb prostorske porazdelitve vode v lesu, medtem ko je izpostavljen nihanjem relativne zračne vlažnosti. Vzorce rdečega bora, uravnovešene na 7 % do 9 % vlažnost, sta za določen čas izpostavila najprej 80 % RH in nato 20 % RH (torej nihanjem vlažnosti v območju pod točko nasičenja celičnih sten - TNCS). Ob tem sta spremljala spremembe vlažnosti v obliki radialnega vlažnostnega profila v lesu (slika 6). Radialni vlažnostni profil, dobljen z NMR metodo, razkriva primernost in uporabnost metode za nedestruktivno, in situ in zelo precizno spremeljanje sprememb vlažnosti med navlaževanjem in sušenjem lesa pod TNCS (Hameury in Sterley, 2006).

Opravljene so bile tudi številne NMR študije relaksacijskih časov in vlažnosti kot aplikacije metode na področju predelovanja lesa; npr. spremeljanje sprememb relaksacijskih časov ter vlažnosti lesa med sušenjem in hidrotermično obdelavo lesa (Hameury in Sterley, 2006; Harding in sod., 2001; Hietala in sod., 2002; Meder in sod., 2003; Menon in sod., 1987; Quick in sod., 1990; Rosenkilde, 2002; Thygesen in Elder, 2009; Xu in sod., 1996), precizno avtomatič-

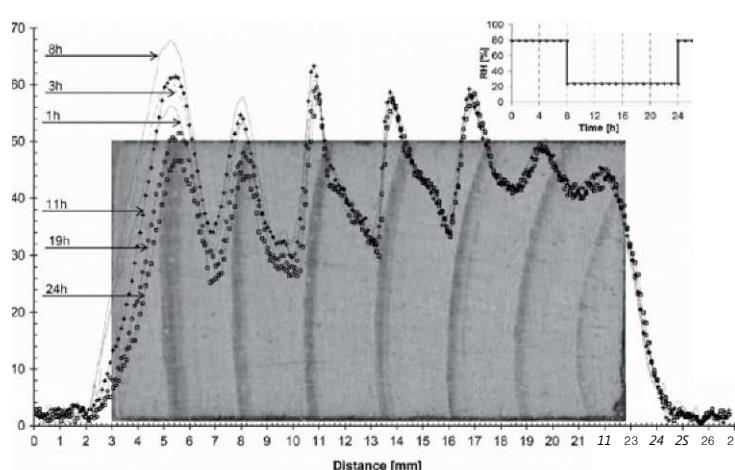


Slika 7: Primerjava NMR določanja vlažnosti (u_{NMR}) s kontrolno gravimetrično metodo ($u_{grav.}$). Visok determinacijski koeficient potrjuje natančnost NMR metode določanja vlažnosti lesa (Merela in sod., 2010).

no spremeljanje sorpcijske izoterme z NMR (Araujo in sod., 1994; Leisen in sod., 2002) in tudi aplikacije raznih mobilnih NMR aparatur npr. (Casieri in sod., 2004; Prado, 2001; Senni in sod., 2010; Senni in sod., 2009).

Pomembna je tudi NMR raziskava lesa, ki smo jo opravili na Oddelku za lesarstvo v sodelovanju s sodelavci z Inštituta Jožef Stefan. Plod našega sodelovanja je razvita NMR metoda za takojšnjo določitev vlažnosti lesa (Merela in sod., 2009; Merela in sod., 2010). Poskusi so bili narejeni na vzorcih lesa navadne bukve in hrasta doba v svežem stanju in pri različnih ravnovesnih vlažnostih vzorcev (= 88, 76, 65, 34 in 20 %). NMR metoda za ugotavljanje vlažnosti v lesu temelji na linearinem razmerju med amplitudo signala proste precesije (FID) in maso vode znotraj vlažnega vzorca lesa. S pomočjo določene korelacije med FID in maso vode ter tehtanjem vlažnega vzorca lahko, brez dodatnega sušenja in tehtanja v absolutno suhem stanju, izmerimo natančno vlažnost vzorca (u_{NMR}). NMR metodo smo preskusili na različnih, naključno izbranih vzorcih lesa različnih velikosti in vlažnosti ter jo primerjali s kontrolno gravimetrično metodo (slika 7), kjer potrdila natančnost NMR metode za določanje vlažnosti lesa.

Razvita NMR metoda je nedestruktivna, zelo natančna in hitra metoda za takojšnjo določitev vlažnosti lesa in je patentirana



Slika 6. NMR radialni vlažnostni profili lesa rdečega bora po 8 urni izpostavitvi relativni zračni vlažnosti 80 % in nato 16 urni izpostavitvi 20 % relativni zračni vlažnosti. Ločljivost določanja vlažnosti je 127 µm (Hameury in Sterley, 2006).

pod imenom Metoda in napisa za takojšnjo določitev vlažnosti lesa (patentna prijava P-200900081) pri Uradu RS za intelektualno lastnino.

SKLEPI

Ob tehnološkem razvoju je opisana analitična metoda, ki izkorišča jedrsko magnetno resonanco, postala ena močnejših in zelo prilagodljivih tehnik za karakterizacijo bioloških tkiv kot tudi materialov. Razvoj hitrih računalnikov in močnih superprevodnih magnetov je povečal hitrost, občutljivost, ločljivost in tudi fleksibilnost NMR sistemov. Glavna prednost NMR tehnik je pred drugimi je njena nedestruktivnost, nekontaktnost, da je relativno hitra za enostavnejše analize, da jo je mogoče uporabiti *in situ* ter *in vivo*, in da ne povzroča nikakršnih strukturnih sprememb oz. poškodb znotraj preiskovanega vzorca. Ker so NMR relaksacijska razmerja odvisna od mobilnosti molekul, so le-ta občutljiva na kemične in fizikalne karakteristike vzorca. Prihodnji razvoj metode in nižje cene opreme bosta vsekakor pripomogla k širši uporabi te zmogljive tehnike tudi na področju raziskav v lesarstvu.

LITERATURA IN VIRI

1. Ahvazi B., Argyropoulos D. S. (2000) Proton spin-lattice relaxation time measurements of solid wood and its constituents as a function of pH: Part I*. Wood science and technology, 34, 1: 45-53
2. Ahvazi B. C., Argyropoulos D. S. (1999) Proton spin-lattice time measurements of solid wood and its constituents as a function of pH: Part II. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 15, 49-57
3. Almeida G., Gagné S., Hernandez R. (2007) A NMR study of water distribution in hardwoods at several equilibrium moisture contents. Wood science and technology, 41, 4: 293-307
4. Araujo C. D., Avramidis S., Mackay A. L. (1994) Behaviour of Solid Wood and Bound Water as a Function of Moisture Content - A Proton Magnetic Resonance Study. Holzforschung, 48, 1: 69-74.
5. Araujo C. D., Mackay A. L., Hailey J. R. T., Whittall K. P. (1992) Proton magnetic techniques for characterization of water in wood: application to white spruce. Wood science and technology, 26, 101-113
6. Beravs K., Oven P., Serša I., Torelli N., Demšar F. (1998) Electric current density imaging of pedunculate oak (*Quercus robur* L) twigs by magnetic resonance imaging. Holzforschung, 52, 5: 541-545
7. Brownstein K. R. (1980) Diffusion as an Explanation of Observed NMR Behavior of Water Absorbed on Wood. Journal of Magnetic Resonance, 40, 505-510
8. Casieri C., Senni L., Romagnoli M., Santamaria U., De Luca F. (2004) Determination of moisture fraction in wood by mobile NMR device. Journal of Magnetic Resonance, 171, 364-372
9. Demšar F., Jevtić V., Bačić G. (1996) Slikanje z magnetno resonanco. Littera picta, Ljubljana, 151
10. Flibotte S., Menon R. S., Mackay A. L., Hailey J. R. T. (1990) Proton magnetic resonance of western red cedar. Wood and Fiber Science, 22, 4: 362-376
11. Gilardi G., Abis L., Cass A. E. G. (1994) Wide-line solid-state NMR of wood: Proton relaxation time measurements on cell walls biodegraded by white-rot and brown-rot fungi. Enzyme and Microbial Technology, 16, 8: 676-682
12. Guzenda R., Olek W., Baranowska H. M. (2000) Identification of Free and Bound Water Content in wood by means of NMR Relaxometry. V: 12th International Symposium on Nondestructive Testing of Wood. Baranowska H.M. (Ur.), University of Western Hungary, Sopron
13. Hameury S., Sterley M. (2006) Magnetic resonance imaging of moisture distribution in *Pinus sylvestris* L. exposed to daily indoor relative humidity fluctuations. Wood Material Science and Engineering, 1, 3: 116 – 126
14. Harding S. G., Wessman D., Stenström S., Kenne L. (2001) Water transport during the drying of cardboard studied by NMR imaging and diffusion techniques. Chemical Engineering Science, 56, 18: 5269-5281
15. Hartley I. D., Kamke F. A., Peemoeller H. (1994) Absolute moisture content determination of aspen wood below the fiber saturation point using pulsed NMR. Holzforschung, 48, 474-479
16. Hietala S., Maunu S. L., Sundholm F., Jämsä S., Viitaniemi P. (2002) Structure of Thermally Modified Wood Studied by Liquid State NMR Measurements. Holzforschung, 56, 5: 522-528
17. Johansson M., Stenlid J. (1985) Infection of roots of Norway spruce (*Picea abies*) by *Heterobasidion annosum*. 1. Initial reactions in sapwood by wounding and infection. European Journal of Forest Pathology, 15, 1: 32-45
18. Leisen J., W. Beckham H., Benham M. (2002) Sorption Isotherm Measurements by NMR. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 22, 2-3: 409-422
19. Meder R., Cood S. L., Franich R. A., Callaghan P. T., Pope J. M. (2003) Observation of anisotropic water movement in *Pinus radiata* D. Don sapwood above fiber saturation using magnetic resonance micro-imaging. Holz als Roh-und Werkstoff, 61, 251-256
20. Menon R. S., Mackay A. L., Flibotte S., Hailey J. R. T. (1989) Quantitative Separation of NMR Images of Water in Wood on the Basis of T2. Journal of Magnetic Resonance, 82, 205-210
21. Menon R. S., Mackay A. L., Hailey J. R. T., Bloom M., Burgess A. E., Swanson J. S. (1987) An NMR Determination of the Physiological Water Distribution in Wood during Drying. Journal of Applied Polymer Science, 33, 4: 1141-1155
22. Merela M., Oven P., Serša I., Mikac U. (2009) A single point NMR method for an instantaneous determination of the moisture content of wood. Holzforschung, 63, 3: 348-351
23. Merela M., Serša I., Mikac U., Oven P. (2010) Nova NMR metoda za natanko in hitro določevanje vlažnosti lesa = A new NMR method for accurate and rapid determination of wood moisture content. Les, 62, 5: 198-202
24. Newman R. H. (1992) Nuclear magnetic resonance study of spatial relationships between chemical components in wood cell walls. Holzforschung, 46, 205-210
25. Prado P. J. (2001) NMR hand-held moisture sensor. Magnetic Resonance Imaging, 19, 3-4: 505-508
26. Quick J. J., Hailey J. R. T., Mackay A. L. (1990) Radial moisture profiles of cedar sapwood during drying: A proton magnetic resonance study. Wood and Fiber Science, 22, 4: 404-412
27. Rosenkilde A., Glover P. (2002) High Resolution Measurement of Surface Layer Moisture Content during Drying of Wood Using a Novel Magnetic Resonance Imaging Technique. Holzforschung, 56, 312-317
28. Senni L., Caponero M., Casieri C., Felli, F., De Luca F. (2010) Moisture content and strain relation in wood by Bragg grating sensor and unilater NMR. Wood science and technology, 44, 1: 165-175
29. Senni L., Casieri C., Bovino A., Gaetani M., De Luca F. (2009) A portable NMR sensor for moisture monitoring of wooden works of art, particularly of paintings on wood. Wood science and technology, 43, 1: 167-180
30. Thygesen L., Elder T. (2009) Moisture in Untreated, Acetylated, and Furfurylated Norway Spruce Monitored During Drying Below Fiber Saturation Using Time Domain NMR. Wood and Fiber Science, 41, 2: 194-200
31. Wang P. C., Chang S. J. (1986) Nuclear magnetic resonance imaging of wood. Wood and Fiber Science, 18, 2: 308-314
32. Wolter B., Krus M. (2005) Moisture Measuring with Nuclear Magnetic Resonance (NMR). V: Electromagnetic Aquametry. Kupfer K. (Ur.), Springer Berlin Heidelberg, 491-515
33. Xu Y., Araujo C. D., Mackay A. L., Whittall K. P. (1996) Proton spin-lattice relaxation in wood – T-1 related to local specific gravity using a fast-exchange model. Journal of Magnetic Resonance Series B, 110, 1: 55-64