

NOVA NMR METODA ZA NATANČNO IN HITRO DOLOČEVANJE VLAŽNOSTI LESA

A new NMR method for accurate and rapid determination of wood moisture content

Izvleček: V prispevku je predstavljena nova metoda za natančno določanje vlažnosti lesa na osnovi jedrske magnetne resonance (NMR). 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 %). Kot kontrola za izmerjene vlažnosti z NMR metodo je bila uporabljena konvencionalna gravimetrična metoda. NMR metoda za določevanje vlažnosti v lesu temelji na linearnem 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, določimo vlažnost vzorca. NMR je nedestruktivna, zelo natančna in hitra metoda za merjenje vlažnosti lesa.

Ključne besede: merjenje vlažnosti lesa; jedrska magnetna resonanca; NMR; signal proste precesije; FID; gravimetrična metoda.

Abstract: This paper presents a new method for accurate determination of wood moisture content based on nuclear magnetic resonance (NMR). Experiments were done on common beech and pedunculate oak wood samples at green moisture content and at different equilibration moist states (~ 88, 76, 65, 34 and 20 %). As a control for NMR moisture content method the conventional gravimetric method has been used. The NMR method for determination of moisture in wood is based on the linear relationship between the amplitude of the NMR FID signal and the mass of water in the wet woody sample. The wood moisture content is determined using the correlation between the FID signal and the mass of water, and weighing of the wet sample. The presented method for wood moisture content measurement requires no further sample drying, therefore it is non-destructive. In addition it is very accurate and rapid.

Key words: moisture content determination; nuclear magnetic resonance; NMR; free-induction-decay; FID; gravimetric method.

UVOD

Les je naraven higroskopen material, katerega lastnosti so odvisne od več faktorjev. Poleg anatomije lesa posameznih drevesnih vrst ter variabilnosti zgradbe znotraj vrste je vlažnost lesa eden najpomembnejših dejavnikov, ki vplivajo predvsem na fizikalne in mehanske lastnosti tega materiala. Za uporabnike lesa je bistvenega pomena, da

so sposobni hitro in natančno določiti vlažnost tako na makroskopskem kot tudi na mikroskopskem nivoju. Pri obdelavi je npr. pomembno spremljanje vlažnosti lesa med sušenjem, spremljane vlage v lesnih kompozitih, med impregnacijo lesa z zaščitnimi sredstvi, pri površinski obdelavi, med lepljenjem ipd. Za določevanje vsebnosti vode v lesu je bilo razvitih mnogo metod (Kollmann, 1951; Skaar, 1988), med ostalimi se pojavi tudi metoda jedrske magnetne resonance (NMR). NMR se v lesarski znanosti uspešno uporablja tudi za proučevanje interakcij med lesom in vodo, za spremljanje absorpcije in desorpcije vode in tudi za preučevanje prostorske porazdelitve vode zno-

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

† Institut Jožef Stefan, Ljubljana, Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana

traj vzorcev (Almeida in sod., 2007; Araujo in sod., 1992; Hall in Rajanayagam, 1986; Labbe in sod., 2002; Sharp in sod., 1978; Van Houts in sod., 2004; Wang in Chang, 1986). NMR metoda omogoča opazovanje migracij vode med posameznimi lesnimi tkivi, kot tudi daljinski transport oz. tok vode znotraj dreves (Van As, 2007); slikanje struktur lesa na makroskopskem (Chang in sod., 1989; Morales in sod., 2004; Wang in Chang, 1986) in mikroskopskem nivoju (Merela in sod., 2005); karakterizacijo napak oz. rastnih anomalij v lesu (Coates in sod., 1998; Morales in sod., 2004); preiskave kolonizacij in okužb lesa z različnimi glivami (Meder in sod., 2003; Müller in sod., 2001); študije obrambnih mehanizmov in odziv dreves na ranitve in morebitne okužbe (Barry in sod., 2001; Oven in sod., 2008; Pearce in sod., 1994) in tudi razvoj nekroznih tkiv v steblih okuženih dreves (Kuroda in sod., 2006).

Povzeto po Sharp in sod. (1978), obstajata dve glavni NMR tehniki za spremljanje vlažnosti v lesu. Prva je stacionarna (angl. steady state) in druga dinamična (angl. unsteady state) metoda. Statično NMR metodo je med prvimi na lesu preskusil Nanassy (1973). Pri tej metodi je uporabljeno statično elektro-magnetno polje z ustrezno frekvenco ter magnetno polje s spreminjajočo se intenziteto. Če se radio-frekvenčno (RF) valovanje ujema z resonančno frekvenco jeder v vzorcu, le-ta absorbirajo določeno energijo radio-frekvenčnega (RF) valovanja. Jakost absorpcije se odraža kot funkcija RF frekvence in na ta način iz krivulje funkcije lahko sklepamo na količino vode znotraj vzorca. Nekoliko kasneje razvita dinamična NMR metoda je t.i. pulzna NMR (Sharp in sod., 1978), pri kateri se spremlja signal proste precesije (FID) jeder znotraj vzorca. V tem primeru je vzorec vstavljen v RF tuljavo, ki jo obdaja statično magnetno polje. Na RF tuljavo priključimo kratkotrajen sunek RF napetosti, ki v tuljavi ustvari vrteče se magnetno polje, posledica katerega je odklon povprečne orientacije jeder (jedrske magnetizacije) vzorca v smer pravokotno na statično magnetno polje. RF sunki tako povzročijo vzbujanje jeder v precesijo. Hkrati s precesijo začne potekati tudi relaksacija oz. povrnitev jeder v prvotni ravnovesni položaj. Posledica precesije jeder je inducirana napetost v RF tuljavi, ki jo lahko zabeležimo kot signal proste precesije jeder; angl. free induction decay (FID) signal.

Eksperimenti, opravljeni na lesu javorja in smreke (Sharp in sod., 1978), so razkrili, da se amplituda FID signala linearno povečuje s količino vode v lesu. Kasneje je bilo ugotovljeno (Menon in sod., 1987), da ob upoštevanju določenih kemijskih dejstev na ta način lahko spremljajo oz. opazujejo vodo v lesu. Vsebnost vode v lesu (MC) so tako izrazili kot:

$$MC = \frac{M_0 - M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (1)$$

kjer je M_0 -magnetizacija vzorca v ravnovesnem stanju in S_0 - magnetno resonančni signal, zaznan v času relaksacije; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ označuje protonsko gostoto v obliki števila protonov na gram lesa (tj. celuloze in lignina), medtem ko $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ izraža protonsko gostoto vode.

FID je torej najpreprostejši signal NMR, ki ga proizvede RF sunek, ki odkloni jedra v smer pravokotno na smer statičnega magnetnega polja. Idejo, da bi bilo mogoče vlažnost lesa znotraj vzorca določiti neposredno iz amplitude FID signala in iz mase vlažnega vzorca, smo podprli z našimi eksperimenti in tako razvili hitro NMR metodo za določevanje vlažnosti.

MATERIAL IN METODE

PRIPRAVA VZORCEV

Prvi eksperimenti so bili opravljeni na vzorcih navadne bukve kot predstavniku difuzno poroznih listavcev in hrasta doba kot predstavniku venčasto poroznih listavcev. Po pet vzorcev za vsako vrsto smo pripravili tako, da smo z dreves odrezali nepoškodovane vejice s premerom od 7 mm do 9 mm in dolžine okoli 5 cm. Med transportom so bili vzorci shranjeni v nepropustni PVC vrečki, s čimer smo preprečili začetno izsuševanje. Za meritve FID signala smo izdelali vzorce v obliki valja s premerom do 8 mm in dolžine do 15 mm (slika 1). Vejice smo najprej nažagali na dolžino 25 mm, nato pa skozi center v aksialni smeri z vertikalnim vrtnim strojem izvrtali luknjo premera 4 mm. S tem smo izločili stržen, ki v veliki meri prispeva k višji vlažnosti vzorca, ter istočasno povečali površino vzorca in s tem zagotovili hitrejše uravnavanje. Vzorce smo nato požagali na končno dolžino 15 mm. Sledilo je prvo tehtanje svežih vzorcev, tik pred tem pa smo odstranili skorjo s pripadajočo kambijevo cono in se tako čimbolj približali strukturi ter povprečni vlažnosti normalnega svežega lesa. Tehtanje smo izvedli na tehtnici Sartorius na 0,1 mg natančno. Takoj po tehtanju smo svežim vzorcem izmerili FID signal in jih nato vstavili v klimatizacijske komore (Katedra za tehnologijo lesa - Oddelek za lesarstvo) z različnimi nasičenimi vodnimi raztopinami soli, ki vzdržujejo



Slika 1: Uravnovešeni vzorci lesa bukve in hrasta doba za merjenje FID signala.

Preglednica 1: Nasičene solne raztopine, uporabljene pri uravnovešanju vzorcev ter ravnovesne vlažnosti (u_r), ki jih les doseže pri posamezni relativni zračni vlažnosti pri $T = 20^\circ\text{C}$.

	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	NaCl	NaNO_2	MgCl_2	CH_3COOK
p	88 %	76 %	65 %	34 %	20 %
u_r	20 %	14,5 %	12 %	7 %	4,5 %

različne relativne zračne vlažnosti (pregl. 1).

Po doseženi želeni ravnovesni vlažnosti smo vzorce v posebnem prenosnem eksikatorju prenesli v MRI laboratorij, kjer smo NMR meritve ponavljali pri postopoma zmanjševanih vlažnostih lesa. Vzorce smo vsakič pred meritvijo stehali, po končanem eksperimentu pa smo jih v sušilniku posušili do absolutno suhega stanja ($T = 103 \pm 2^\circ\text{C}$; tehtanje do konstantne mase). Tako smo lahko izračunali dejansko vlažnost vzorcev ob vsakem merjenju NMR FID signala (enačba 2).

$$it = \frac{m_v - m_0}{m_0} \cdot 100\% = \frac{m_v - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

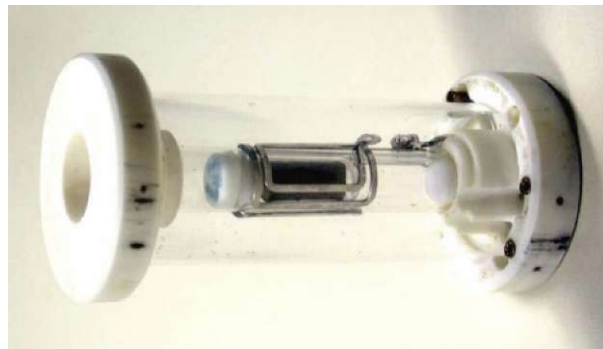
kjer je: m_v - masa vlažnega vzorca, m_0 - masa absolutno suhega vzorca in m_{vode} - masa vode v vzorcu.

IZVEDBA NMR EKSPERIMENTOV

NMR meritve so bile opravljene v MRI laboratoriju Odseka za fiziko trdne snovi (F5) na Institutu Jožef Stefan v Ljubljani. Eksperimenti so potekali na magnetno-rezonančnem tomografu sestavljenem iz: superprevodnega horizontalnega magneta (2.35 T) (Oxford Instruments), gradientnih ojačevalnikov in RF ter gradientnih tuljav z ločljivostjo od 0,5 mm do 0,05 mm (Bruker). Magnet je priključen na NMR/MRI spektrometer (Apollo, TecMag) in krmiljen s pomočjo programske opreme NTNMR (Vers.2.3.1 TecMag Inc.).

FID (Free Induction Decay) signal je signal proste precesije vodikovih jeder v vzorcu in je maksimalen signal, ki ga iz vzorca dobimo pri enkratni vzbuditvi jeder z 90° RF pulzom. Amplituda signala je bila merjena 30 μs po vzbuditvi z 90° RF pulzom, ko je prispevek signala vodikovih jeder iz trdnega dela lesa (celuloza, lignin ...) zanemarljivo majhen in k FID signalu prispevajo le protoni iz vode.

Pred NMR meritvami smo vsak vzorec vstavili v posebno stekleno epruvetko, prirejeno velikosti RF tuljave, ter jo zamašili s teflonskim zamaškom. S tem smo preprečili izsuševanje ali navlaževanje uravnovešenih vzorcev med samo meritvijo. Meritev tako pripravljenega vzorca je potekala v sedlasti RF tuljavi z notranjim premerom 10 mm (slika 2), ki je bila nameščena na gradientno tuljavo v centru odprtine horizontalnega magneta.



Slika 2: Vzorec v posebni stekleni epruvetki, zaprti s teflonskim zamaškom in vstavljen v sedlasto RF tuljavo z notranjim premerom 10 mm.

Na vseh vzorcih smo pri različnih vlažnostih (od svežega do absolutno suhega) na ta način izmerili FID signal. Podatki merenj so bili obdelani in statistično analizirani s programsko opremo OriginLab 7.5. Iz podatkov tehtanj vzorcev smo po gravimetrični metodi izračunali dejansko vlažnost posameznega vzorca med merjenjem.

Za kontrolo metode določanja vlažnosti s FID signalom smo meritve ponovili na naključno izbranih vzorcih različnih drevesnih vrst (*Fraxinus excelsior*, *Tilia spp.*, *Picea abies*, *Fagus sylvatica*) različnih vlažnosti in velikosti. Tudi v tem primeru smo za kontrolno metodo uporabili gravimetrično določevanje vlažnosti (enačba 2).

REZULTATI

Meritve so potrdile, da je amplituda FID signala neposredno odvisna od mase vode (m_{vode}) v merjenem vzorcu. Podatkom, ki kažejo odvisnost FID signala od mase vode (80 merilnih točk), smo prilegali linearno (trendno) črto (slika 3) in z determinacijskim koeficientom ($R_2 = 0,9982$) izrazili odvisnost:

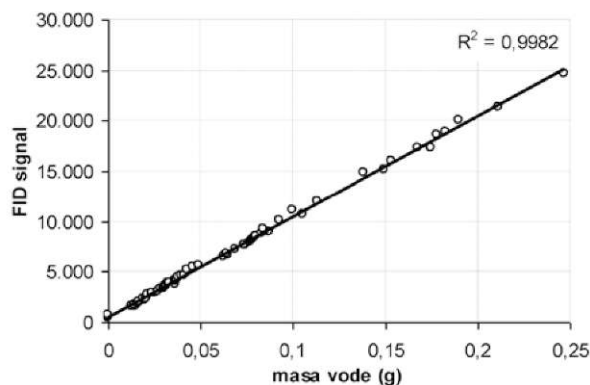
(3)

Eksperimentalno pridobljeni konstanti v enačbi 3 (K_1 in K_2) veljata za kalibracijo metode na spektrometru, uporabljenem v našem primeru, in sta odvisni od vrste RF tuljave, stopnje ojačanja signala itd. V primeru našega spektrometra je vrednost konstant: $K_1 = 100,137$ in $K_2 = 452,84$.

V nadaljevanju smo iz prejšnje linearne zveze izrazili maso vode v vzorcu:

$$m_{\text{vode}} = \frac{FID - K_2}{K_1} \quad (4)$$

kjer je m_{vode} izračunana zgolj iz amplitude FID signala posameznega vzorca. Maso vode lahko izrazimo tudi kot razliko med maso vlažnega vzorca (m_v) in maso absolutno suhega vzorca (m)



Slika 3: Grafični prikaz linearne odvisnosti FID signala od mase vode v vzorcu pri meritvah, opravljenih na vzorcih bukvine in hrastovine.

(5)

Iz prejšnjih zvez lahko maso absolutno suhega lesa izrazimo kot:

$$m_0 = m_{vl} - \left(\frac{FID - K2}{K1} \right)$$

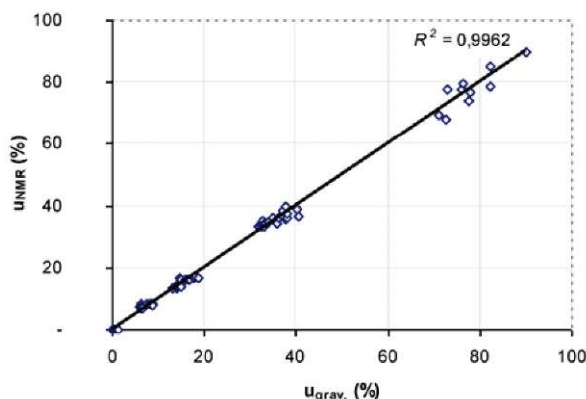
Tako izraženo m_0 v zadnjem koraku vstavimo v enačbo za gravimetrično določevanje vlažnosti lesa (enačba 2) in dobimo končno enačbo za izračun vlažnosti z metodo NMR (u_{NMR}):

$$u_{NMR} = \frac{FID - K2}{K1 \cdot \left[m_{vl} - \left(\frac{FID - K1}{K1} \right) \right]} \cdot 100 [\%] \quad (7)$$

Enačba 7 prikazuje, da za določanje vlažnosti z NMR metodo (u_{NMR}) potrebujemo zgolj amplitudo FID signala (FID) ter maso vlažnega vzorca (m_w). Nadvse pomembno je dejstvo, da vlažnost lahko izračunamo brez mase absolutno suhega lesa (m_0), kar pomeni, da se izognemo destruktivnemu in dolgotrajnemu sušenju vzorcev do absolutno suhega stanja.

V nadaljevanju smo NMR metodo določevanja vlažnosti preskusili na različnih, naključno izbranih vzorcih lesa različnih vlažnosti. Vlažnosti, izmerjene z u_{NMR} metodo, smo primerjali z vlažnostmi, določenimi s kontrolno gravimetrično metodo (slika 4).

Visok determinacijski koeficient ($R^2 = 0,9962$) ujemanja rezultatov o vlažnosti z gravimetrično metodo ter u_{NMR} metodo potrjuje primernost in točnost slednje za določevanja vlažnosti lesa (slika 4). Izkazalo se je, da je metoda primerna za različne drevesne vrste, pri razponu vlažnosti od svežega stanja do absolutno suhega stanja.



Slika 4: Primerjava NMR določevanja vlažnosti (u_{NMR}) s kontrolno gravimetrično metodo (u_{grav}). visok determinacijski koeficient potrjuje natančnost NMR metode določevanja vlažnosti lesa.

SKLEPI

Razvita NMR metoda določevanja vlažnosti lesa temelji na linearni zvezi med amplitudo FID signala in maso vode v vzorcu lesa. Za natančno merjenje vlažnosti je potrebno NMR sistem pred meritvami kalibrirati z vzorci lesa znane vlažnosti. Metoda je zelo natančna, hitra in nedestruktivna. V naši eksperimentalni študiji smo uporabili manjšo (10 milimetrsko) tuljavo, v nadaljnjih študijah želimo preveriti uporabo večjih RF tuljav, ki bi omogočile merjenje vzorcev večjih dimenzij in s tem razširile območje uporabe te metode. Ob primernem razvoju je možna implementacija metode na posebej prirejenem NMR spektrometru za določanje vlažnosti, ki bi vključeval še tehtnico. Za posebne pogoje meritev (večji vzorci ali bolj natančne meritve) pa je izvedba metode še vedno vezana na raziskovalne NMR sisteme.

Nova NMR metoda za določevanje vlažnosti v lesu je že patentirana pod imenom Metoda in naprava za takojšnjo določitev vlažnosti lesa (patentna prijava P-200900081) pri Uradu RS za intelektualno lastnino.

ZAHVALA

Raziskava je nastala v okviru nacionalnih raziskovalnih projektov "Raziskave lesa kot materiala in tkiva živih dreves z MRI" (J1-7042-0106) in "Les in lignocelulozni kompoziti" (No: P4-0015-0481), ki jih financira Javna agencija za raziskovalno dejavnost RS. Za vso pomoč v Laboratoriju za slikanje z MR se avtorji zahvaljujemo Ani Sepe z Oddelka za fiziko trdne snovi na Institutu Jožef Stefan.

LITERATURA

1. **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
2. **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
3. **Barry K. M., R.B., P., Evans S. D., Hall L. D., Mohammed C. M. (2001)** Initial defence responses in sapwood of *Eucalyptus nitens* (Maiden) following wounding and fungal inoculation. *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 58, 63-72
4. **Chang S. j., Olson j. R., Wang P. C. (1989)** NMR imaging of internal features in wood. *Forest Products Journal*, 39, 6: 43-49
5. **Coates E. R., Chang S. j., Liao T. W. (1998)** A quick defect detection algorithm for magnetic resonance images of hardwood logs. *Forest Products Journal*, 48, 10: 68-74
6. **Hall L. D., Rajanayagam v. (1986)** Evaluation of the distribution of water in wood by use of three dimensional NMR volume imaging. *Wood science and technology*, 20, 329-333
7. **Kollmann F. (1951)** *Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe*. Band 1, 2. Auflage. Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1183
8. **Kuroda K., Kanbara Y., Inoue T., Ogawa A. (2006)** Magnetic resonance micro-imaging of xylem sap distribution and necrotic lesions in tree stems. *IAWA Journal*, 27, 1: 3-17
9. **Labbe N., De Jéso B., Lartigue j.-C., Daudé G., Pétraud M., Rattier M. (2002)** Moisture Content and Extractive Materials in Maritime Pine Wood by Low Field ¹H NMR. *Holzforschung*, 56, 1: 25-31
10. **Meder R., Cood S. L., Franich R. A., P.T., C., 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
11. **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
12. **Merela M., Sepe A., Oven P., Sersa i. (2005)** Three-dimensional in vivo magnetic resonance microscopy of beech (*Fagus sylvatica* L.) wood. *Magnetic Resonance Materials in Physics Biology and Medicine*, 18, 4: 171-174
13. **Morales S., Guesalaga A., Fernandez M. P., Guarini M., Irarrazaval P. (2004)** Computer reconstruction of pine growth rings using MRI. *Magnetic Resonance Imaging*, 22, 403-412
14. **Müller U., Bammer R., Stollberger R., Wimmer R. (2001)** Detection of fungal wood decay using Magnetic Resonance Imaging. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 59, 190-194
15. **Nanassy A. j. (1973)** Use of Wide Line NMR for Measurement of Moisture Content in Wood. *Wood science and technology*, 5, 3: 187-193
16. **Oven P., Merela M., Mikac U., Serša I. (2008)** 3D magnetic resonance microscopy of a wounded beech branch. *Holzforschung*, 62, 3: 322
17. **Pearce R. B., S., S., Doran S. j., Carpenter T. A., Hall L. D. (1994)** Non-invasive imaging of fungal colonization and host response in the living sapwood of sycamore (*Acer pseudoplatanus* L.) using nuclear magnetic resonance. *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 45, 359-384
18. **Sharp A. R., Riggin M. T., Kaiser R., Schneider M. H. (1978)** Determination of Moisture-Content of Wood by Pulsed Nuclear Magnetic-Resonance. *Wood and Fiber*, 10, 2: 74-81
19. **Skaar C. (1988)** *Wood - Water Relations*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 283
20. **Van as H. (2007)** Intact plant MRI for the study of cell water relations, membrane permeability, cell-to-cell and long distance water transport. *Journal of Experimental Botany*, 58, 4: 743-756
21. **Van Houts j. H., Wang S., Shi H., Pan H., Kabalka G. W. (2004)** Moisture movement and thickness swelling in oriented strandboard, part I. Analysis using nuclear magnetic microimaging. *Wood science and technology*, 38, 8: 617-628
22. **Wang P. C., Chang S. j. (1986)** Nuclear magnetic resonance imaging of wood. *Wood and Fiber Science*, 18, 2: 308-314