

# 利用时域核磁共振技术分析测定松木松脂

高鑫, 周凡, 付宗营, 周永东\*

(中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)

**摘要:** 将时域核磁共振技术应用于针叶材内松脂弛豫特性分析与其含量快速检测, 以推进该技术在木材科研与工业领域的应用。以马尾松和辐射松两种针叶材树种作为研究对象, 对气干后的试样进行时域核磁共振  $T_2$  弛豫检测, 其后将试样真空干燥处理排除水分, 再次进行  $T_2$  弛豫检测, 获得木材试样内松脂的  $T_2$  弛豫分布。检测一定数量真空干燥后的试样, 再对其进行乙醚抽提, 获得试样内松脂质量, 将试样反演峰面积和松脂质量进行回归拟合。结果表明, 真空干燥后马尾松与辐射松试样内松脂  $T_2$  弛豫分布呈现 4~5 个特征峰, 其弛豫分布区间较宽, 基本涵盖了 0.01~200 ms 范围区域。结合两个树种木材解剖构造特性可定性认为  $T_2$  弛豫时间大于 10 ms 的特征峰来源于树脂道内松脂, 小于 10 ms 的特征峰是由于松脂进入树脂道及其周边管胞壁内产生。试样内松脂  $T_2$  反演峰面积与松脂质量经回归拟合后呈高度线性关系, 拟合度高于 98%。通过核磁共振法计算得到的松脂含量与溶剂抽提法测定结果平均偏差较小。研究结果明确了两种针叶材内松脂  $T_2$  弛豫分布特性, 结合木材解剖构造特性确定了其与特征峰的对应关系, 同时建立了松脂弛豫信号与其质量关系, 该技术可用于针叶材内松脂含量的快速测定。

**关键词:** 核磁共振; 松脂; 快速检测; 时域; 分析测定

中图分类号: TS67

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号: 2096-1359(2019)06-0042-06



## Analysis of rosin in pine wood by time domain nuclear magnetic resonance

GAO Xin, ZHOU Fan, FU Zongying, ZHOU Yongdong\*

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

**Abstract:** In this study, as a rapid detection method, the time domain nuclear magnetic resonance technology was used to analyze the relaxation distribution characteristics of rosin in pine wood, which would promote the application of this technology in the wood research and industry. Two kinds of coniferous species of *Pinus massoniana* and *Pinus radiata* were used as research species. The time domain NMR  $T_2$  relaxation distributions of air-dried samples were detected, and the  $T_2$  relaxation distribution of moisture and pine rosin in samples were acquired. Then the samples were vacuum-dried to remove moisture. The  $T_2$  relaxation distributions were detected after the vacuum-drying again, and the  $T_2$  relaxation signals were only derived from the pine rosin in samples. The  $T_2$  relaxation distributions of a certain number of vacuum-dried samples were tested, and then subjected to diethyl ether extraction to obtain the pine rosin mass in the samples. The relationship between the  $T_2$  inversion peak area and pine rosin mass was analyzed by regression fitting. After the vacuum-drying, the  $T_2$  relaxation distributions of pine rosin in masson pine and radiate pine samples showed 4-5 characteristic peaks, and the relaxation distribution was ranged from 0.01 to 200 ms. Combining the anatomical characteristics of the two species, the  $T_2$  peak with relaxation time greater than 10 ms could be considered to be derived from pine rosin in the rosin canals. The  $T_2$  peak with relaxation time less than 10 ms could be due to the pine rosin permeating through the cell wall of rosin canals and surrounding tracheids. The relationship between  $T_2$  peak area and the mass of pine rosin in the sample showed highly linear correlation after the regression fitting, and the fitting correlation was higher than 98%. The average deviation between the pine rosin content calculated by the nuclear magnetic resonance method and the solvent extraction method was small. In this study, it was clarified the  $T_2$  relaxation distribution characteristics of pine rosin in two kinds of coniferous wood species, and it was also determined the corresponding relationship between the relaxation distribution characteristics and anatomical characteristics of wood. At the same time, it was established the relationship between the pine rosin  $T_2$  relaxation signal and mass of rosin. As a result, it was concluded that the time domain nuclear magnetic resonance technology could be used as a novel rapid detection method to determine the rosin content in pine wood.

收稿日期: 2019-03-15

修回日期: 2019-04-29

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务专项(CAFYBB2018QA001)。

作者简介: 高鑫, 男, 博士, 研究方向为木材物理与干燥。通信作者: 周永东, 男, 研究员。E-mail: zhoyud@caf.ac.cn

**Keywords:** nuclear magnetic resonance; pine rosin; rapid detection; time domain; analysis

随着我国天然林保护工程的推进,2017年起全国范围内已停止天然林的商业采伐,木材工业生产所需原料主要依靠进口木材与国内种植的人工林木材<sup>[1]</sup>。进口针叶材中辐射松、樟子松,以及我国广泛种植的马尾松、湿地松等针叶材一直是木材工业生产中重要的原材料,广泛应用于建筑、室内装饰、家具等产业。根据针叶材解剖构造特征,多数木材具有泌脂细胞(树脂道),而松脂含量会显著影响木制品生产加工过程中的胶合、涂饰等工序,产品后续使用过程中也容易出现松脂渗出,产生漆膜脱落、剥离、变色等缺陷,严重影响产品外观与档次。为此,针对含脂针叶材,特别是松脂含量较高的树种,产品加工前进行脱脂处理将松脂含量控制在一定范围内是十分必要的,相应的针叶材内松脂含量快速、准确检测也就非常重要<sup>[2-3]</sup>。现阶段木材内松脂含量的测定方法普遍参考中华人民共和国国家标准 GB/T 2677.6—1994(造纸原料有机溶剂抽出物含量的测定),采用乙醚作为溶剂对木材试样进行抽提,分析计算木材内松脂含量。但该方法对操作人员有一定技能要求,检测过程操作较为复杂,时间也较长。按照检测标准,抽提溶剂必须采用乙醚,其属于易制毒管制性药剂,购买、使用、存放都需要严格执行国家公安机关易制毒化学品管理规定,因此木材加工企业一般很难进行生产中的实时检测。

时域核磁共振作为一种快速无损检测手段已广泛应用于地质勘探、食品、农业等领域<sup>[4-6]</sup>。通过对处于磁场中的样品施加射频脉冲,实现样品中质子能级跃迁,停止激励后检测质子由激发态回归基态的过程可实现物质含量与状态的无损检测。由于弛豫曲线分辨率与检测时间的原因,实际应用时以测定横向弛豫衰减过程为主,简称 $T_2$ 检测<sup>[7]</sup>。时域核磁共振技术已经实现了木材含水率、纤维饱和点、干燥过程水分状态分析<sup>[8-14]</sup>,该技术也成为木材科学领域关注的热点之一<sup>[15]</sup>。受地质勘探岩心含油率及农业种子含油率时域核磁共振检测相关研究的启发,笔者探索将该技术应用于针叶材内松脂弛豫特性分析,并进一步将其应用于松脂含量的快速检测。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

马尾松(*Pinus massoniana*)原木由广东省清远市某木材加工企业 提供,木段小头直径大于 33

cm,长度 1.5~2.5 m;新西兰进口辐射松(*Pinus radiata*)原木由山东省临沂市某木材加工企业 提供,木段小头直径大于 42 cm,长度 4.0~5.9 m,经锯解加工为 900 mm×120 mm×20 mm 锯材,置于气干棚内进行气干;分析纯乙醚(国药集团化学试剂有限公司)等。

### 1.2 试验仪器设备

苏州纽迈分析仪器股份有限公司产 NMI-20 核磁共振分析测试仪,主磁场强度 0.43 T,测试腔口径 20 mm;上海博讯医疗设备有限公司产 BZF-50 真空干燥箱;赛多利斯科学仪器(北京)有限公司产 BSA224S-CW 电子天平,精确至 0.000 1 g;索氏抽提器等。

### 1.3 试样制备与干燥

每个树种从不同锯材上制作 10 个质量大小存在差异的试样,试样大小以直径 16 mm、长度 20 mm 为上限(核磁共振分析测试仪测试腔尺寸上限)。按照 GB 1931—1991《木材含水率测试方法》中规定的木材真空干燥方法,对试样进行真空干燥排除水分,记录此时试样质量。

### 1.4 核磁共振测试

使用核磁共振分析仪自带标准油样校正仪器的中心频率及脉冲宽度,校正过程采用自由感应衰减序列(free induction decay, FID),采样点数 2 048 个,序列重复扫描等待时间间隔为 2 000 ms。然后利用多回波序列(carr-purcel-meiboom-gill, CPMG)采集每个试样的 $T_2$ 弛豫曲线,重复扫描时间间隔 TW 为 2 000 ms,180°脉冲个数 NECH 为 3 000 个,180°脉冲回波时间 TE 为 0.1 ms,重复扫描次数 NS 为 64 次。由于木材细胞壁基质的 $T_2$ 弛豫衰减时间很快,一般在 30  $\mu$ s 以内,而回波时间 TE 设定为 0.1 ms,因此检测到的试样 $T_2$ 弛豫信号已将木材自身信号排除。试样 $T_2$ 弛豫曲线通过 SIRT 算法反演获得弛豫分布谱图,算法迭代次数为 100 000 次,获得反演峰面积 S、弛豫分布区间等信息<sup>[10,13]</sup>。

### 1.5 试样溶剂抽提

核磁共振扫描结束后依照 GB/T 2677.6—1994《造纸原料有机溶剂抽出物含量的测定》中规定方法对试样进行乙醚浸提,每抽提一定时间将试样取出迅速称量质量,直至前后两次称量不再变化,认为乙醚已经完全将松脂成分溶出。再次按照 GB 1931—1991《木材含水率测试方法》中规定方法以(103±2)℃将试样绝干,记录绝干质量。

## 1.6 数据处理与拟合

试样真空干燥后的质量  $M_a$  为试样内松脂质量  $M_r$  和绝干质量  $M_d$  之和,经乙醚抽提和绝干处理后获得绝干质量  $M_d$ ,因此试样内松脂质量为:

$$M_r = M_a - M_d$$

式中:  $M_r$  为试样内松脂质量, g;  $M_a$  为试样真空干燥排除水分后的质量, g;  $M_d$  为试样绝干质量, g。

利用 OriginPro 9 数据分析软件,采用最小二乘法对试样松脂质量  $M_r$  与  $T_2$  弛豫分布反演峰面积  $S$  进行回归拟合。

## 2 结果与分析

### 2.1 真空干燥前后试样 $T_2$ 弛豫分布

马尾松(a)与辐射松(b)试样真空干燥前后  $T_2$  弛豫分布谱图见图1,具体的弛豫分布区间及峰顶点时间信息见表1。可以看出,马尾松试样真空干燥前呈现5个特征峰,其弛豫分布区间分别为

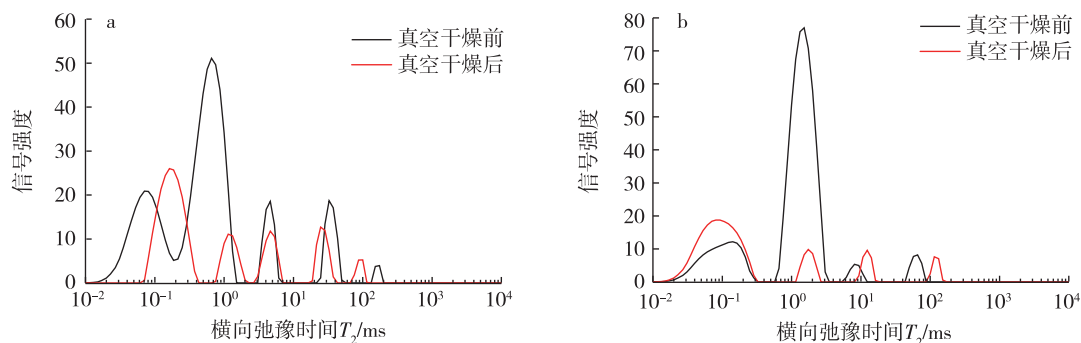


图1 真空干燥前后木材试样  $T_2$  弛豫分布

Fig. 1 The  $T_2$  relaxation distribution of samples before and after vacuum-drying

表1 真空干燥前后木材试样  $T_2$  弛豫区间信息

Table 1 The  $T_2$  relaxation distribution information of samples before and after vacuum drying ms

试样处理方式	马尾松 $T_2$ 分布区间	峰顶点时间	辐射松 $T_2$ 分布区	峰顶点时间
真空干燥前	0.01~0.19	0.07	0.01~0.33	0.14
	0.19~1.32	0.66	0.57~3.51	1.52
	3.51~6.14	4.64	4.64~12.33	8.11
	24.77~49.77	32.75	43.29~100.00	65.79
	151.99~174.75	174.75	-	-
真空干燥后	0.071~0.38	0.16	0.01~0.38	0.093
	0.76~2.31	1.15	1.15~2.66	1.75
	3.05~6.14	4.64	8.11~18.74	12.33
	18.74~37.65	28.48	86.98~174.75	114.98
	75.65~114.98	100.00	-	-

辐射松试样  $T_2$  弛豫分布特征与马尾松试样类似,真空干燥前呈现4个特征峰,其弛豫分布区间分别为 0.01~0.33, 0.57~3.51, 4.64~12.33 和

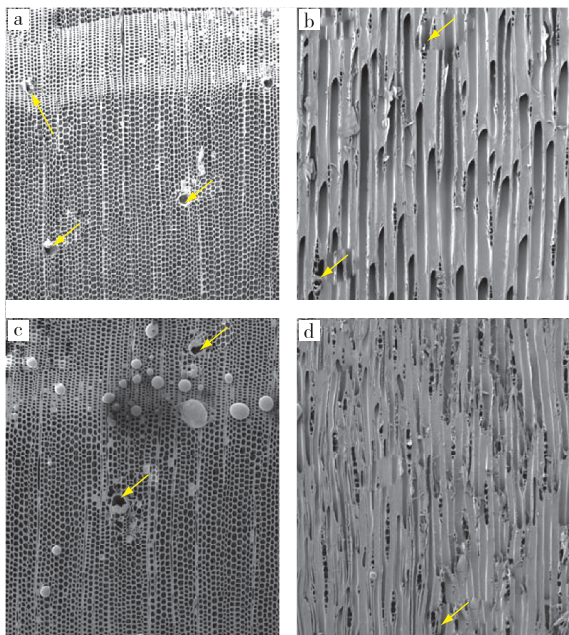
0.01~0.19, 0.19~1.32, 3.51~6.14, 24.77~49.77 和 151.99~174.75 ms。由于真空干燥前试样仅气干处理,因此  $T_2$  信号来源于试样内水分和松脂两部分。真空干燥后试样内水分被排除,此时  $T_2$  信号仅来源于试样内松脂,其弛豫分布仍然呈现5个特征峰,分布区间分别为 0.071~0.38, 0.76~2.31, 3.05~6.14, 18.74~37.65 和 75.65~114.98 ms。根据以往的研究,木材内水分可以按照  $T_2$  弛豫分布峰顶点时间进行分类,一般认为峰顶点时间小于 10 ms 的  $T_2$  峰来源于细胞壁内吸着水,峰顶点时间大于 10 ms 的  $T_2$  峰来源于细胞腔内自由水<sup>[8-9]</sup>。对比真空干燥前后  $T_2$  弛豫分布图可以明显看出,真空干燥后弛豫时间小于 10 ms 的  $T_2$  峰信号强度明显降低,这是吸着水干燥导致。峰顶点时间大于 10 ms 的  $T_2$  峰有 2 个,经真空干燥后其峰面积也部分减小,这是自由水干燥导致。虽然试样经过气干处理,但自由水并未完全干燥。

43.29~100.00 ms,这部分  $T_2$  信号来源于试样内水分和松脂两部分。真空干燥后试样内水分被排除,此时  $T_2$  信号仅来源于试样内松脂,其弛豫分布仍然呈现4个特征峰,分布区间分别为 0.01~0.38, 1.15~2.66, 8.11~18.74 和 86.98~174.75 ms。对比真空干燥前后  $T_2$  弛豫分布图可以明显看出,真空干燥后弛豫时间小于 10 ms 的  $T_2$  峰信号强度也明显降低,这同样是吸着水干燥导致。

### 2.2 $T_2$ 弛豫分布与木材解剖构造关系分析

通过真空干燥后马尾松和辐射松试样的  $T_2$  弛豫分布可以看出两个树种木材内松脂的分布范围较宽,基本涵盖了 0.01~200 ms 范围,特征峰数量也较多。根据过去木材内水分  $T_2$  弛豫分布研究结果,一般而言木材内水分  $T_2$  分布呈现 2~3 个特征峰,弛豫分布区间一般为 0.01~150 ms,小于 10 ms 的  $T_2$  信号来源于木材细胞壁内吸着水,10 ms 以上  $T_2$  信号来源于木材细胞腔内自由水。由于

$T_2$ 弛豫时间长短与液体所处孔隙的孔径呈正比,因此孔径越大, $T_2$ 弛豫时间也越长<sup>[8,14]</sup>。马尾松和辐射松一般含有两个长弛豫特征峰( $T_2 > 10$  ms),根据二者的解剖构造特征,长弛豫的特征峰应该来源于树脂道内自由态的松脂,而且由于木材早、晚材特征,晚材内树脂道直径一般 20~50  $\mu\text{m}$ ,早材内树脂道直径一般 60~100  $\mu\text{m}$ (见图 2)。由此可以定性地认为, $T_2$ 分布中两个弛豫时间大于 10 ms 的特征峰(10~40 ms 和 70~150 ms),按照弛豫时间长、短分别对应早材、晚材树脂道内松脂信号。除纵向树脂道,马尾松与辐射松均含有横向树脂道,横向树脂道直径和晚材内树脂道直径范围较为接近,因此  $T_2$ 弛豫分布 10~40 ms 的特征峰中应该也包含了横向树脂道内松脂的信号。



a. 马尾松横切面; b. 马尾松弦切面;  
c. 辐射松横切面; d. 辐射松弦切面  
注:黄色箭头位置为树脂道。

图 2 木材试样环境扫描电子显微图片

Fig. 2 SEM of masson pine and radiata pine

如前所述,真空干燥后试样  $T_2$ 弛豫分布除大于 10 ms 的特征峰,同时含有弛豫时间较短( $T_2 < 10$  ms)特征峰。分析木材内水分时,认为这部分信号来源于木材细胞壁内吸着水,由于细胞壁孔隙孔径即使在完全润胀状态也基本不超过 10 nm<sup>[16]</sup>,因此弛豫时间很短。木材内松脂同样含有短弛豫特征峰,这部分信号也应该是细胞壁内松脂产生。针叶材内松脂主要由松香和松节油两种成分构成,松香的化学结构式为  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ ,相对分子质量 302,松节油分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ,相对分子质量 136<sup>[17]</sup>。两种物质相对分子质量均较小,以往研究表明相对分

子质量 800 以下的胶黏剂可进入木材细胞壁孔隙<sup>[18]</sup>,因此松脂也应该可以进入树脂道及周边管胞细胞壁中,从而形成短弛豫  $T_2$ 特征峰。

### 2.3 $T_2$ 弛豫反演峰面积与松脂质量关系

多个马尾松和辐射松试样真空干燥后经核磁共振  $T_2$ 检测获得的弛豫分布谱图见图 3。由图 3 可见,不同试样一般均包含 4~5 个特征峰,其  $T_2$ 弛豫分布区间一般范围为 0.01~200.00 ms。检测完试样  $T_2$ 弛豫后,使用索氏抽提器(以乙醚作为溶剂)对试样进行抽提处理,计算获得试样内所含松脂质量。将  $T_2$ 弛豫反演峰面积和试样内松脂质量进行回归拟合,可以看出马尾松与辐射松试样内松脂反演峰面积与其质量呈高度线性相关关系。马尾松试样松脂质量与峰面积关系为  $y = 4\,492.46x + 100.61$ ,  $R^2 = 0.987\,7$ ,辐射松为  $y = 4\,182.33x + 78.47$ ,  $R^2 = 0.991\,0$ 。式中, $x$ 为反演峰面积, $y$ 为松脂质量, $R$ 为拟合度。根据以往利用核磁共振技术分析测定木材内水分含量相关研究,木材中水分氢质子的  $T_2$ 反演峰面积也同水分质量呈高度线性相关,一般拟合度均在 0.98 以上<sup>[14]</sup>。根据地质勘探与石油测井研究领域分析测定岩心内油、水含量的研究结果,多孔介质中油、水等含氢流体经激发产生核磁共振,其弛豫信号强度多数情况下均与流体质量呈高度线性相关。这是因为流体内被激发的氢质子的含量与流体的物质的含量呈线性正比关系,所以核磁共振弛豫信号强度应该也与多孔介质内流体的物质的含量呈线性正比关系<sup>[19]</sup>。

取若干试样(马尾松 M1、M2、M3,辐射松 F1、F2、F3),对其进行真空干燥,排除样品中水分,进行核磁共振  $T_2$ 检测后记录其峰总面积,所得峰面积值代入拟合公式计算松脂含量,进一步计算松脂含量比例,结束后再对样品进行乙醚抽提计算松脂含量,将二者测定结果进行对比,具体见表 2。由表 2 可以看出,核磁共振法检测结果和化学溶剂抽提法测定结果比较接近,但随着试样内松脂含量的增加,利用核磁共振法测定的结果较乙醚抽提法测定结果偏差略有增大,这应该是核磁共振试验特征导致。在核磁共振试验过程中,通过射频线圈激励试样所含松脂中的质子产生能级跃迁,停止激励后高能级的质子回到基态过程会产生放热现象。试样内松脂的含量越高,产生的总热量也越高,从而一定程度使得试样温度升高。而核磁共振信号强度与试样温度呈反比关系,温度越高,信号强度越低,因此试样内松脂含量越高,温度集聚效应越明显,导致核磁共振法测定松脂含量的结果与乙醚抽

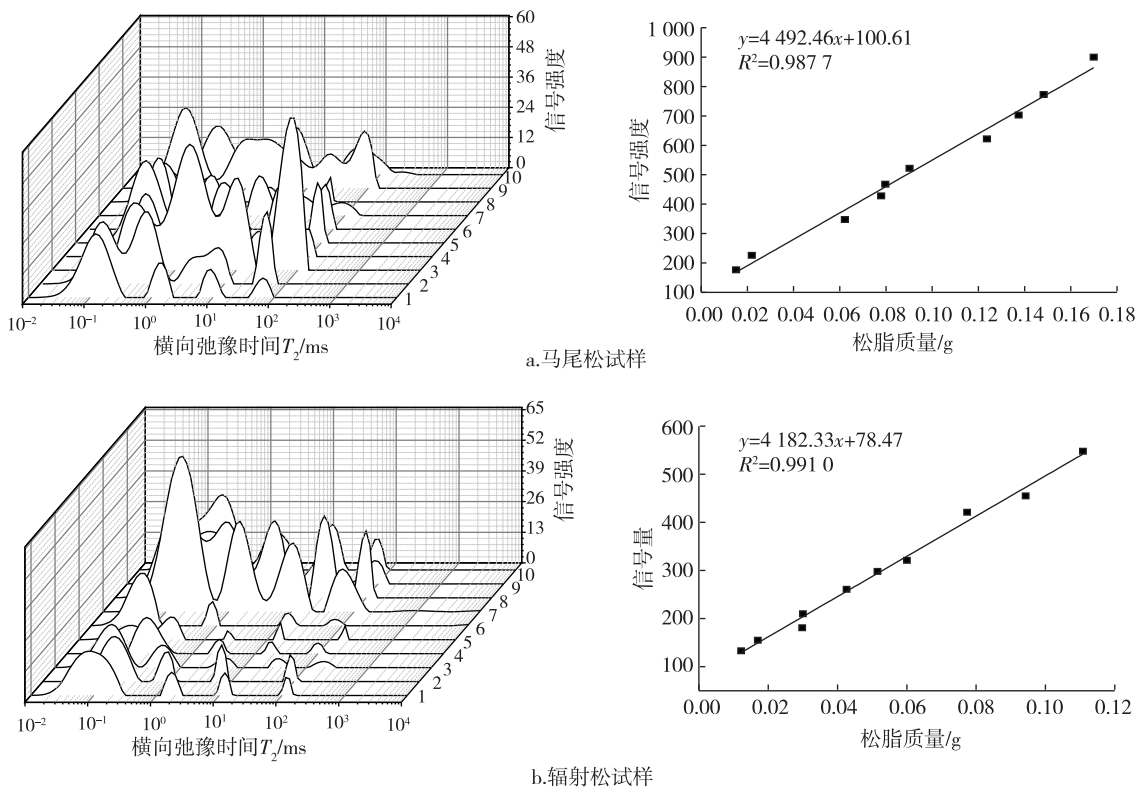
图3 试样  $T_2$  弛豫反演峰面积与松脂质量回归拟合关系Fig. 3 Regression fitting relationship between  $T_2$  relaxation distribution peak area and pine resin mass

表2 核磁共振法与溶剂抽提法测定松脂含量比较

Table 2 Comparison of NMR and solvent extraction methods for determination of pine resin mass

样品	峰面积	松脂含量 计算值/g	乙醚抽提法测定 的松脂质量/g	木材绝干 质量/g	核磁共振法测定 松脂比例/%	乙醚抽提法测定 松脂比例/%	核磁共振法较乙醚 抽提法偏差*/%
M1	258	0.035 0	0.036 5	0.417 7	8.38	8.74	0.36
M2	517	0.092 7	0.088 4	0.655 0	14.15	13.50	0.65
M3	381	0.062 4	0.067 1	0.462 5	13.49	14.51	1.02
F1	169	0.021 7	0.021 0	0.256 7	8.43	8.18	0.25
F2	222	0.034 3	0.031 1	0.468 8	7.32	6.63	0.69
F3	301	0.053 2	0.056 9	0.498 3	10.68	11.42	0.74

注:此偏差为绝对值。

提法测定的结果偏差增大。但根据目前的实验结果,平均偏差小于1%,大部分针叶材松脂含量也不超过15%,因此应该可以满足实际生产检测准确度要求。利用核磁共振反演峰面积可以较为快捷地测定松脂含量,避免使用受管制有机溶剂。

### 3 结论

本研究探索将时域核磁共振技术应用于针叶材内松脂弛豫特性分析,通过真空干燥排除试样内水分,获得松脂的  $T_2$  弛豫分布,并结合木材解剖构造特性对松脂信号来源进行了定性分析,同时建立了松脂弛豫信号与其质量关系。研究得到以下结论:

1) 真空干燥后马尾松与辐射松试样内松脂  $T_2$  弛豫分布呈现4~5个特征峰,其弛豫分布区间范围较宽,基本涵盖了0.01~200 ms范围区域。

2)  $T_2$  弛豫时间大于10 ms的2个特征峰来源于树脂道内松脂,分布区间10~40 ms的特征峰由晚材树脂道和横向树脂道内松脂产生,分布区间70~150 ms的特征峰由早材树脂道内松脂产生,小于10 ms的特征峰是由于松脂进入树脂道及其周边管胞壁内产生。

3) 试样内松脂  $T_2$  反演峰面积与松脂质量经回归拟合后呈高度线性关系,拟合度高于98%。通过核磁共振法计算得到的松脂含量与溶剂抽提法测定结果平均偏差较小,该方法可用于针叶材内松

脂含量的快速检测,今后可在木材加工行业内进行推广应用。

#### 参考文献(References):

- [1] 周永东. 进口桃花心木和辐射松木材性质及加工技术研究[J]. 木材工业, 2019, 33(1): 1-4. DOI:10.19455/j.mcgy.20190101. ZHOU Y D. Wood properties and processing technology of radiata pine and mahogany[J]. China Wood Industry, 2019, 33(1): 1-4.
- [2] 孙静, 唐贤明, 符韵林. 家具用材马尾松碱液皂化脱脂技术[J]. 林业科技开发, 2014, 28(2): 102-104. DOI:10.13360/j.issn.1000-8101.2014.02.027. SUN J, TANG X M, FU Y L. Deresination of *Pinus massoniana* lumber used for making furniture by alkali saponification[J]. China Forestry Science and Technology, 2014, 28(2): 102-104.
- [3] 杨霞, 刘元, 李贤军. 马尾松木材微波脱脂工艺研究[J]. 木材工业, 2018, 32(1): 40-43. DOI:10.19455/j.mcgy.20180110. YANG X, LIU Y, LI X J. Resin removal from *Pinus massoniana* lumber by microwave technology[J]. China Wood Industry, 2018, 32(1): 40-43.
- [4] TIAN H H, WEI C F, WEI H Z, et al. An NMR-based analysis of soil-water characteristics[J]. Application Magnetic Resonance, 2014, 45(1): 49-61. DOI:10.1007/s00723-013-0496-0.
- [5] HATZAKIS E. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy in food science; a comprehensive review[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2019, 18(1): 189-220. DOI:10.1111/1541-4337.12408.
- [6] ZHENG H Y, DU X F, GUO L, et al. Using NMR to study the changes in characteristic components of stored rice[J]. Journal of Cereal Science, 2017, 75: 179-185. DOI: 10.1016/j.jcs.2017.03.023.
- [7] ALMEIDA G, GAGNÉ S, HERNÁNDEZ R E. A NMR study of water distribution in hardwoods at several equilibrium moisture contents[J]. Wood Science and Technology, 2007, 41(4): 293-307. DOI:10.1007/s00226-006-0116-3.
- [8] TELKKI V V, YLINIEMI M, JOKISAARI J. Moisture in softwoods: fiber saturation point, hydroxyl site content, and the amount of micropores as determined from NMR relaxation time distributions[J]. Holzforschung, 2013, 67(3): 291-300. DOI:10.1515/hf-2012-0057.
- [9] MERELA M, OVEN P, SERŠA I, et al. A single point NMR method for an instantaneous determination of the moisture content of wood[J]. Holzforschung, 2009, 63(3): 348-351. DOI:10.1515/hf.2009.050.
- [10] GAO X, ZHUANG S Z, JIN J W, et al. Bound water content and pore size distribution in swollen cell walls determined by NMT technology[J]. BioResources, 2015, 10(4): 8208-8224. DOI: 10.15376/biores.10.4.8208-8224.
- [11] MARIE B, DENIS C M, PAMELA F, et al. NMR determination of sorption isotherms in earlywood and latewood of Douglas fir. Identification of bound water components related to their local environment[J]. Holzforschung, 2017, 71(6): 481-490. DOI:10.1515/hf-2016-0152.
- [12] 刘源松, 张明辉, 关明杰. 木材吸湿水分变化的核磁共振分析[J]. 林业工程学报, 2016, 1(2): 49-53. DOI:10.13360/j.issn.2096-1359.2016.02.009. LIU S Y, ZHANG M H, GUAN M J. A NMR study on wood moisture sorption[J]. Journal of Forestry Engineering, 2016, 1(2): 49-53.
- [13] 高鑫, 蔡家斌, 金菊婉, 等. 利用核磁共振测定木材润胀细胞壁的水分含量与孔径分布[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2017, 41(2): 150-156. DOI:10.3969/j.issn.1000-2006.2017.02.022. GAO X, CAI J B, JIN J W, et al. Bound water content and pore size diameter distribution in swollen cell walls determined by NMR cryoporometry[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition), 2017, 41(2): 150-156.
- [14] 高玉磊, 张明辉. 基于时域核磁共振技术的木材吸湿过程研究[J]. 波谱学杂志, 2016, 33(2): 295-303. DOI:10.11938/cjmr20160212. GAO Y L, ZHANG M H. Moisture sorption in wood studied by time domain nuclear magnetic resonance[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2016, 33(2): 295-303.
- [15] 高玉磊, 徐康, 蒋佳荔, 等. 时域核磁共振技术在木材科学研究领域的应用[J]. 世界林业研究, 2018, 31(5): 33-38. DOI:10.13348/j.cnki.sjlyyj.2018.0059.y. GAO Y L, XU K, JIANG J L, et al. Application of time domain nuclear magnetic resonance technology to wood science research[J]. World Forestry Research, 2018, 31(5): 33-38.
- [16] HIL C A S. Wood modification: chemical, thermal and other processes[M]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2006.
- [17] KOLLMANN F F P, CÔTÉ W A J. Principles of wood science and technology. I. Solid wood[M]. New York; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1968.
- [18] FURUNO T, IMAMURA Y, KAJITA H. The modification of wood by treatment with low molecular weight phenol-formaldehyde resin: A properties enhancement with neutralized phenolic-resin and resin penetration into wood cell walls[J]. Wood Science and Technology, 2004, 37(5): 349-361. DOI:10.1007/s00226-003-0176-6.
- [19] BRYAN J L, KANTZAS A. Applications of low field magnetic resonance in viscous crude oil/water property determination [M]//Analytical Characterization Methods for Crude Oil and Related Products. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2017.

(责任编辑 葛华忠)