

# 辐射引起的电子自旋共振信号在回顾剂量学中的应用

刘忠超 张文艺 焦玲

**【摘要】** 辐射可以激发某些材料以及生物样品产生自由基,电子自旋共振(ESR)波谱仪可以检测到这些自由基信号,而信号的强度与受到电离辐射的剂量相关。利用牙齿的ESR波谱估算核事故的辐射剂量是一种经典的方法。近年来,很多学者研究了趾(趾)甲、头发、手机屏幕等易获取材料的ESR波谱与辐射剂量的关系。该文从这些材料的背景信号、剂量学的线性关系、探测下限以及信号的稳定性等方面进行综述,以期核事故的剂量估算提供更好的依据。

**【关键词】** 电子自旋共振谱学;自由基;电离辐射;回顾剂量

**The application of radiation-induced free radicals signals in retrospective dosimetry** LIU Zhong-chao, ZHANG Wen-yi, JIAO Ling. Tianjin Key Laboratory of Molecular Nuclear Medicine, Institute of Radiation Medicine, Chinese Academy of Medical Sciences, Peking Union Medical College, Tianjin 300192, China  
Corresponding author: JIAO Ling, Email: ljiao.irm@163.com

**【Abstract】** For some materials and biological samples, free radicals can be induced after ionizing radiation. Electron spin resonance (ESR) spectroscopy can detect free radical signal and its intensity can reflect the dose of the ionizing radiation. It is a typical way to estimate the radiation dosimetry by using the ESR spectroscopy of teeth. In recent years, many researchers studied on ESR of easy-getting materials such as finger(toe) nail, hair, cell phone screen, in order to investigate the relationship between signal intensity and radiation dose. The aim of this paper is to survey the current literature about methodologies and the materials on background signal, linearity of dose-response relationship, minimum detection limit and post-irradiation signal stability, so that more data will be provided for nuclear accident dose estimation.

**【Key words】** Electron spin resonance spectroscopy; Free radicals; Ionizing radiation; Retrospective dosimetry

## 1 电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)的基本原理及种类

ESR的研究对象是具有未成对电子的物质,通过共振谱线的研究,可以获得有关分子、原子及离子中未成对电子的状态及其周围环境等信息,从而推断有关物质的结构和化学键组成<sup>[1]</sup>。

在ESR波谱仪的研发进程中,先后出现了X波段和Q波段的波谱仪。Q波段的波谱仪较X波段灵敏度高、分辨率好,但是由于高频微波热效应

很大,因此不能用于测量活体中的自由基,而最近发展起来的低频L波段的ESR波谱仪解决了这一问题<sup>[2]</sup>。

## 2 回顾剂量学中使用的ESR材料

利用钙化组织,特别是牙齿的ESR波谱进行核事故的剂量估算是一种经典的回顾剂量学方法,除此之外,趾(趾)甲、头发、手机屏幕等易获取材料的ESR波谱与辐射剂量亦存在着一定的关系。现从材料的背景信号、剂量学的线性关系、探测下限以及信号的稳定性等方面进行综述。

### 2.1 钙化组织

人的钙化组织,如牙釉质和骨组织的主要矿物质是羟基磷灰石,它可以用来估算事故剂量。牙釉

DOI: 10.3760/cma.j.issn.1673-4114.2013.05.016

作者单位: 300192 天津,北京协和医学院中国医学科学院放射医学研究所,天津市分子核医学重点实验室

通信作者: 焦玲 (Email: ljiao.irm@163.com)

质中含有较多的矿物质,其中羟基磷灰石的含量约为97%,骨组织中羟基磷灰石的含量约为70%,电离辐射产生的稳定的 $\text{CO}_3^-$ 自由基来自于碳酸盐的杂质,这些物质会植入到羟基磷灰石的晶体结构中。ESR波谱通过测量 $\text{CO}_3^-$ 自由基浓度,确定吸收剂量。

由辐射引起的活体的牙釉质的信号即使经过数十年也依然很稳定,而骨组织的信号可能会因为骨组织的重塑而发生改变。牙釉质的探测下限是20mGy,骨组织的探测下限是几个戈瑞。因为牙釉质的探测下限很低,所以牙釉质可以用在辐射流行病学的研究中<sup>[9]</sup>。牙釉质和骨组织在急性核事故中评估个人吸收剂量的模型已经建立<sup>[4-8]</sup>。此外,当身体的局部受到意外照射时,照射部位骨组织的活检是非常重要的<sup>[6-7]</sup>。利用人牙釉质进行个人剂量估算已经应用到广岛、长崎原子弹核爆<sup>[9]</sup>和切尔诺贝利核事故<sup>[10]</sup>的幸存者人群当中。

X波段的ESR波谱仪可以用于人体钙化组织的剂量估算,但提取牙齿或骨组织活检是有损伤的,因此学者又研发了L波段的波谱仪,可以测量活体牙釉质的信号<sup>[4,6]</sup>。

## 2.2 头发

人的头发更容易获取。其主要是由 $\alpha$ 角质蛋白组成,与指甲角质蛋白和黑色素属于同一类。黑色素是一种不定形的、难溶解的异质性的黑色生物高聚物,包含大量的类似半醌的自由基<sup>[3,11]</sup>。Kudinsky等<sup>[12]</sup>研究发现,经过640Gy照射的头发得到的是一个 $\alpha$ 角质蛋白自由基信号;而未经照射的头发则表现出黑色素类似半醌的自由基信号,这个信号能够覆盖数十戈瑞照射产生的信号。未经照射样品的背景信号的强度也是不同的,金色头发的背景信号非常小,深棕色头发的背景信号能够等同于数个戈瑞剂量照射产生的信号,其强度取决于黑色素的水平<sup>[11-12]</sup>。Kudinsky等<sup>[12]</sup>在20℃和13℃下测量了50、100和600Gy剂量照射后的样品,发现剂量响应是非线性的,这表明存在多种不同类型的自由基;同时他们还发现,ESR波谱信号强度随时间以指数的形式衰减,衰减常数与头发的颜色等性质有关。

对于低于50Gy的剂量,120h后信号损失95%。然而,若将样品存放在-196℃的液氮中,辐射产生的自由基衰减的过程几乎停止。头发样品的

湿度对信号的影响需要做进一步的研究(以上实验都是在15%的相对湿度的工作环境下进行的)<sup>[12]</sup>。

黑色素对于紫外线照射很敏感,它可以作为一种强有力的自由基捕获剂,保护物质逃逸紫外线照射产生的自由基损伤。黑色素信号的强度与紫外线照射的剂量在一定范围内成正比,信号强度的饱和度和取决于头发中的黑色素的质量及类型<sup>[13-14]</sup>。因此,与头发相比,使用没有暴露在阳光下的体毛对剂量重建更为有利。总体来说,与指甲相比,由于干扰信号的存在以及ESR信号稳定、存在时间较短使得毛发不适用于剂量重建。

## 2.3 指(趾)甲

20多年以前,人们就已经发现指(趾)甲受电离辐射后可产生特异性的ESR信号<sup>[15]</sup>。与牙釉质的ESR信号相比,指(趾)甲的ESR波谱信号较复杂且不稳定。Symons等<sup>[16]</sup>研究发现,未经照射的手指甲的ESR波谱由两种信号组成:一种信号是由剪断指甲产生的机械信号<sup>[15]</sup>;第二种信号是复杂的背景信号<sup>[17]</sup>。最近的研究表明,指甲剪切边缘产生的自由基的信号是背景信号的组成部分<sup>[18-19]</sup>。在样品处理时,水洗可以彻底排除机械信号,同时可以相应地减少第二种背景信号。Reyes等<sup>[18]</sup>关于塑料及其形变的实验解释了这两种信号的来源,值得注意的是第二种信号(背景信号)中的波谱峰与照射产生的峰是一致的;同时发现,指(趾)甲经过水洗后ESR背景信号可降至最低,但随着时间的推移,背景信号的强度逐渐增强。

剂量响应特性与样品中水的含量和机械应力的状态有关。对于机械应力比较大和(或)比较干燥的样品,其线性范围的上限可以达到100Gy,然而对于无机机械应力的样品(水处理后),其剂量响应是非线性的<sup>[20]</sup>。指(趾)甲的ESR信号很复杂,需要更多的实验来建立一个估算剂量的标准方法。

## 2.4 玻璃

玻璃是一种非晶体结构的、透明的、无生物活性的材料,通常由二氧化硅和添加物(多为氧化物)组成。玻璃的特性随着添加物的改变而改变。与此同时,玻璃是一种容易处理、稳定且便宜的材料,可以被切割成很小的碎片甚至是微粒。学者们对受到大剂量照射或核事故发生现场的玻璃的ESR波谱进行研究,结果均表明,照射后玻璃呈现出一种特殊的ESR波谱,但照射产生信号的原理尚不明

确；部分学者认为，与氧化物中心的孔有关；另有部分学者认为，信号是由成对的  $\text{Fe}^{3+}$  离子交换产生<sup>[21-26]</sup>。所有的玻璃样品都存在背景信号，部分覆盖了照射产生的信号。背景信号可能来源于玻璃制造过程中加入的杂质和金属物质。当玻璃被切割成小片时，并不会因为机械力而产生额外的信号，但是把玻璃粉碎成粉末后( $<315 \mu\text{m}$ )，却会产生一些额外的信号<sup>[27]</sup>。玻璃的探测下限约为 2 Gy，线性剂量-效应曲线能够达到几千戈瑞的水平。玻璃受到照射后信号的稳定性不是很好。室温下照射 24~48 h 后，约有 10%~35% 的信号衰减<sup>[21,26-27]</sup>，48 h 后衰减的速度明显加快。与此同时，衰减率与样品保存的温度也有关。在 4 °C 下保存的样品，信号衰减率非常大；在室温下，50 d 后信号强度衰减 50%，250 d 后衰减 60%；在 40 °C 下保存的样品，1 h 后信号强度衰减 20%~35%<sup>[27]</sup>。衰减相关的问题可以利用衰减率与温度的关系来解决。优化温度、调整加热时间都可以使信号快速稳定。温度达到 200~400 °C 的时候，玻璃加热超过 40 min，辐射产生的信号完全消失，ESR 波谱只剩下背景信号<sup>[21-27]</sup>。玻璃的这种特性可以用来提高剂量评估的准确率。光以及其他无能量的辐射不会对玻璃的 ESR 信号产生影响。

## 2.5 塑料

塑料在事故现场很容易采集到，而且很容易将它切成小片，因此样品处理相对简单。很多学者研究大剂量照射对塑料的影响，结果仅有少部分材料用于事故剂量的研究。考虑到剂量的敏感性以及信号衰减，仅有塑料按钮能用于剂量重建。最近，很多学者也在研究手机、眼镜、手表及证件保护壳塑料等<sup>[30,34]</sup>用于剂量重建的可能性<sup>[28-31]</sup>。

多数塑料在照射前有不同的 ESR 波谱，照射引起的信号取决于塑料的类型。多数照射后的塑料按钮（主要成分是聚酯）的 ESR 波谱是与背景信号类似的单一谱线<sup>[30,32-33]</sup>。聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯和烯丙基二甘醇酸脂等其他塑料经照射后 ESR 波谱是复杂的。甚至对于同一类型的塑料，如聚碳酸酯和烯丙基二甘醇酸脂，经过相同剂量的照射后，其 ESR 波谱也都是不同的<sup>[30]</sup>。

多数塑料的剂量响应是非线性的，但 Trompier 等<sup>[30]</sup>报道了一种用于眼镜中的塑料，其剂量响应是线性的。多数塑料的 ESR 信号随着时间而衰减。

在室温下，塑料在照射 20~30 h 内信号衰减约为 50%，5~7 d 后由照射引起的信号基本消失。低温保存会降低衰减速度，在 -30 °C 的条件下，信号几乎没有衰减<sup>[30]</sup>。由于多数塑料的信号随时间衰减较快，因此塑料不适合用于核事故剂量的重建。

## 3 小结

综上所述，在利用 ESR 波谱来估算剂量所使用的材料中，除了牙釉质以外，玻璃是最好的替代材料，因为手机、手表等含有玻璃的物质是人们随身携带的，但仍需更多的研究来建立一套完整的关于玻璃在核事故剂量估算中应用的标准方法<sup>[20,35]</sup>。

## 参 考 文 献

- [1] 徐元植. 实用电子磁共振波谱学——基本原理和实际应用. 北京: 科学出版社, 2008: 1-8.
- [2] 赵保路. 电子自旋共振技术在生物和医学中的应用. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009: 13-15.
- [3] Ghiani S, Baroni S, Burgio D, et al. Characterization of human hair melanin and its degradation products by means of magnetic resonance techniques. *Magn Reson Chem*, 2008, 46(5): 471-479.
- [4] Williams BB, Dong R, Flood AB, et al. A deployable in vivo EPR tooth dosimeter for triage after a radiation event involving large populations. *Radiat Meas*, 2011, 46(9): 772-777.
- [5] Trompier F, Sadlo J, Michalik J, et al. EPR dosimetry for actual and suspected overexposures during radiotherapy treatments in Poland. *Radiat Meas*, 2007, 42(6): 1025-1028.
- [6] Clairand I, Trompier F, Bottollier-Depois JF, et al. Ex vivo ESR measurements associated with Monte Carlo calculations for accident dosimetry: Application to the 2001 Georgian accident. *Radiat Prot Dosim*, 2006, 120(1-4): 500-505.
- [7] Clairand I, Huet C, Trompier F, et al. Physical dosimetric reconstruction of a radiological accident due to gammagraphy equipment that occurred in Dakar and Abidjan in summer 2006. *Radiat Meas*, 2008, 43(2-6): 698-703.
- [8] Fattibene P, Callens F. EPR dosimetry with tooth enamel: A review. *Appl Radiat Isot*, 2010, 68(11): 2033-2116.
- [9] Nakamura N, Miyazawa C, Sawada S, et al. A close correlation between electron spin resonance (ESR) dosimetry from tooth enamel and cytogenetic dosimetry from lymphocytes of Hiroshima atomic-bomb survivors. *Int J Radiat Biol*, 1998, 73(6): 619-627.
- [10] Skvortsov VG, Ivannikov AI, Stepanenko VF, et al. Application of EPR retrospective dosimetry for large-scale accidental situation. *Appl Radiat Isot*, 2000, 52(5): 1275-1282.
- [11] Chikvaizde E, Miminoshvili A, Gogoladze T, et al. Effect of ascorbic acid (vitamin C) on the EPR spectra from the black and red hair.

- Georgian Med News, 2012, (203): 57–61.
- [12] Kudinsky R, Kudynska J, Buckmaster A. The decay constant for irradiated human hair using EPR spectroscopy. *Appl Radiat Isot*, 1994, 45(6): 645–650.
- [13] Herrling T, Jung K, Fuchs J. The role of melanin as protector against free radicals in skin and its role as free radical indicator in hair. *Spectrochim Acta Part A: Mol Biomol Spectrosc*, 2008, 69(5): 1429–1435.
- [14] Plonka PM. Electron paramagnetic resonance as a unique tool for skin and hair research. *Exp Dermatol*, 2009, 18(5): 472–484.
- [15] Chandra H, Symons MC. Sulphur radicals formed by cutting alpha-keratin. *Nature*, 1987, 328(6133): 833–834.
- [16] Symons M, Chandra H, Wyatt JL. Electron paramagnetic resonance spectra of irradiated fingernails: a possible measure of accidental exposure. *Radiat Prot Dosim*, 1995, 58(1): 11–15.
- [17] Romanyukha A, Trompier F, LeBlanc B, et al. EPR dosimetry in chemically treated fingernails. *Radiat Meas*, 2007, 42(6–7): 1110–1113.
- [18] Reyes RA, Romanyukha A, Trompier F, et al. Electron paramagnetic resonance in human fingernails: the sponge model implication. *Radiat Environ Biophys*, 2008, 47(4): 515–526.
- [19] Trompier F, Romanyukha A, Kornak L, et al. Electron paramagnetic resonance radiation dosimetry in fingernails. *Radiat Meas*, 2009, 44(1): 6–10.
- [20] Trompier F, Bassinet C, Wieser A, et al. Radiation-induced signals analysed by EPR spectrometry applied to fortuitous dosimetry. *Ann Ist Super Sanita*, 2009, 45(3): 287–296.
- [21] Bassinet C, Trompier F, Clairand I. Radiation accident dosimetry on glass by TL and EPR spectrometry. *Health Phys*, 2010, 98(2): 400–405.
- [22] Dantelle G, Mortier M, Vivien D. EPR and optical studies of erbium-doped beta-PbF<sub>2</sub> single-crystals and nanocrystals in transparent glass-ceramics. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9(41): 5591–5598.
- [23] Agarwal A, Sheoran A, Sanghi S, et al. Structural investigation and electron paramagnetic resonance of vanadyl doped alkali niobium borate glasses. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2010, 75(3): 964–969.
- [24] Wieser A, Regulla DF. Ultra high level dosimetry by ESR spectroscopy of crystalline quartz and fused silicate. *Radiat Prot Dosim*, 1990, 34(3): 291–294.
- [25] Engin B, Aydas C, Demirtas H. ESR dosimetric proprieties of window glass. *Nucl Instr Meth B*, 2006, 243(1): 149–155.
- [26] Teixeira MI, Ferraz GM, Caldas LVE. EPR dosimetry using commercial glasses for high gamma doses. *Appl Radiat Isot*, 2005, 62(2): 365–370.
- [27] Bassinet C, Trompier F, Clairand I. Radiation accident dosimetry on glass by TL and EPR spectrometry. *Health Phys*, 2010, 98(2): 400–405.
- [28] Gancheva V, Yordanov ND, Karakirova Y. EPR investigation of the gamma radiation response of different types of glasses. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2006, 63(4): 875–878.
- [29] Sholom S, Chumak V. EPR emergency dosimetry with plastic components of personal goods. *Health Phys*, 2010, 98(2): 395–399.
- [30] Trompier F, Bassinet C, Clairand I. Radiation accident dosimetry on plastics by EPR spectrometry. *Health Phys*, 2010, 98(2): 388–394.
- [31] Ranjbar AH, Randle K. Hyper pure quartz as a promising material for retrospective and radiation processing dosimetry using ESR technique. *Appl Radiat Isot*, 2008, 66(9): 1240–1244.
- [32] Subhadra M, Kistaiah P. Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on electron paramagnetic resonance, optical absorption, and conductivity in vanadyl-doped Li<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *J Phys Chem A*, 2011, 115(6): 1009–1017.
- [33] Alcón EP, Lopes RT, de Almeida CE. EPR study of radiation stability of organic plastic scintillator for cardiovascular brachytherapy Sr<sup>90</sup>-Y<sup>90</sup> beta dosimetry. *Appl Radiat Isot*, 2005, 62(2): 301–306.
- [34] Sholom S, Chumak V. EPR emergency dosimetry with plastic components of personal goods. *Health Phys*, 2010, 98(2): 395–399.
- [35] 屈喜梅, 王丽琴, 张文艺, 等. 电子顺磁共振共振在生物医学中的应用. *国际放射医学核医学杂志*, 2013, 37(2): 104–106.

(收稿日期: 2012-12-20)