

指甲电子顺磁共振定量检测理论、注意事项及方法进展

张腾达 王 萧 赵徵鑫 张文艺 阮书州 焦 玲

(北京协和医学院&中国医学科学院放射医学研究所 天津 300192)

摘要 X-射线与 γ -射线照射后,指甲作为放射敏感性好的生物材料,会产生一定量的自由基。电子顺磁共振(Electron paramagnetic resonance, EPR)作为一种可以定性及定量研究自由基的工具,用来检测指甲中由于辐射引起的自由基含量,进而估算人群受照剂量,在放射性事故中对人群分类验伤,作为一种未成熟的剂量学方法,存在的问题,而有些研究人员对于定量使用 EPR 不是十分熟悉,因此,本文将讲解定量实验的理论基础、需要注意的地方和目前的最新进展以及未来的研究方向。

关键词 电子顺磁共振,指甲,定量测量

中图分类号 O536, TL72

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2015.rj.33.040101

对电子顺磁共振受照剂量重建方法学的研究已经进行了很多年。人体受到电离辐射后在一定的时间点会产生相应的自由基^[1],通过检测对于射线敏感性好的生物材料中的自由基浓度来估算受照剂量。对于 EPR 剂量学,离体牙釉质的 EPR 受照剂量重建方法是较成熟的,但是缺点也很明显。牙釉质的收集是有创的过程,样品处理复杂^[2],不适宜用在放射性事故中的人群快速分类验伤。所以,目前的 EPR 受照剂量重建研究,出现了两个分支。第一类,试图通过活体牙釉质 EPR 测量,来估算受照剂量。2007 年 Jiao 等^[3]的研究表明,来自太阳光的紫外线照射,对于牙齿的 EPR 测量是有影响的。为了获得相对准确的检测结果,选用口腔里侧白齿的牙釉质作为 EPR 测量的样品。电子顺磁共振的基础是自旋未配对的电子在外界磁场的作用下,发生能级分裂,也就是塞曼效应。而对于口腔里侧的白齿,目前还没有技术可以做到在如此狭小的空间里,放入谐振腔的同时两边加上强磁场。而有的研究试图使用门齿测量,这样确实没有上述的技术限制,但其测量的不准确性是无法避免的。而对于活体 EPR 测量,另外一个技术难点在于微波频率较低。对于活体 EPR,谐振腔的开口较大,封闭性不好,这就限制了使用高频微波。而使用较低频率的微波,信号的灵敏度以及分辨率会降低很多,有些微弱的信号或者产生超精细耦合的信号,只能看到一条包络

线,会丢失部分信息^[4]。第二类,则是使用指甲作为 EPR 检测的样品来进行受照剂量估算。与牙釉质相比,指甲样品收集简单,对于被测人员没有损伤,样品处理流程简单。并且,指甲是一种辐射敏感性好的生物材料。Symons 等^[5]在 1994 年提出使用指甲作为放射性事故受照剂量估算的可能。本文将着重讨论指甲电子顺磁共振受照剂量重建相关研究。EPR 作为一种可以定性以及定量检测自由基的工具,在生物、化学领域使用的更多,其物理背景以及在定量实验中的注意事项本文就此也会进行阐述。

1 EPR 定量研究理论基础^[6-7]

含有一个自旋未配对的电子的原子或者基团,称为自由基。一个闭合通电线圈的磁矩定义为 $m=ISn$, I 是线圈中的电流, S 是线圈围成的面积, n 表示矢量方向,与电流方向成右手螺旋关系。简单说来,一个做环形轨道运动的电子,就可以理解为一个磁矩。因此,自旋当然也有自旋磁矩。电子的自旋磁矩 μ_s 与自旋角动量的关系如公式(1)所示。

$$\mu_s = -g\beta S \quad (1)$$

式中, g 是一个无量纲的因子,称为“ g 因子”,对于自由电子 $g=2.0023$ 。 β 称为玻尔磁子,是磁矩的自然单位,其值为 $0.9273 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ 。 S 是电子

基金资助:中国医学科学院放射医学研究所发展基金公益类(1534)及探索基金(1551)资助

第一作者:张腾达,男,1990年7月出生,2013年毕业于南方医科大学,生物医学工程专业,目前为在读硕士研究生

通讯作者:焦玲,副研究员, E-mail: jiaoling@irm-cams.ac.cn

收稿日期:初稿 2015-04-07; 修回 2015-04-14

的自旋角动量,其在 Z (H 方向)方向的分量只能取 $\pm 1/2\hbar$ 。(1)式中负号表明,电子自旋磁矩的方向和自旋角动量的方向是相反的,原因是电子带负电。在经典电磁学中,磁矩为 μ 的磁体在磁场 H 中,相互作用能可见式(2)。

$$E = -\mu \cdot H \quad (2)$$

由式(1)和(2)可得, $E = g\beta S \cdot H = \pm 1/2 g\beta H$ 。那么哈密顿量 $\hat{H} = g\beta H \hat{S}_z$ 。 $\hat{S}_z$ 是自旋算符在 Z 方向的分量,本征值有两个, $\pm 1/2$, 其相应本征态为 $|a\rangle$ 和 $|b\rangle$, 因此这两个本征态的能量为 $E_a = \langle a | \hat{H} | a \rangle = 1/2 g\beta H$ 和 $E_b = \langle b | \hat{H} | b \rangle = -1/2 g\beta H$ 。当外界磁场为0时, $E_a = E_b = 0$; 当 $H \neq 0$, 能级分裂, 也就是塞曼效应, $\Delta E = E_a - E_b = g\beta H$ 。热平衡时两能级电子数满足 Boltzmann

分布, 即 $\frac{N_a}{N_b} = \frac{e^{-g\beta H/2KT}}{e^{g\beta H/2KT}}$, $N_a + N_b = N$, N 为总的自旋未配对电子数。由于 $g\beta H/2KT \ll 1$, 可作为指数函数作级数展开, 并解得 $N_a = \frac{N}{2} (1 - \frac{g\beta H}{2KT})$, $N_b = \frac{N}{2} (1 + \frac{g\beta H}{2KT})$ 。基态与激发态之间的电子数差

$$n = N_b - N_a = \frac{Ng\beta H}{2KT}$$

, 所以当外界温度磁场强度恒定, 两能级间的电子数差值 n 正比于总的自旋未配对电子数 N 。这时, 微波桥中发出电磁波使处于低能级的电子吸收电磁波的能量跃迁到高能级。而为了满足 Boltzmann 统计, 处于高能级的过多的电子还会跃迁回低能级, 这是一个释放能量的过程。EPR 探测器, 检测到这个能量, 经过一次微分在计算机上显示出来。在这个动态平衡的过程中, 显而易见, 探测到的能量大小与两个能级间粒子数差, 是成正比的, 所以跟总的自旋未配对的电子数 N 成正比。这也就是可以通过 EPR 定量检测自由基浓度的理论依据。

2 EPR 测量中注意事项

要想得到准确的 EPR 测量值, 不仅是把样品放入谐振腔这么简单, 还有一些需要注意的地方。

谐振腔有所谓的优值, 也称作 Q 值, 空腔 Q 值以 Q_0 表示。 Q 值是在一个周期内腔所储存的电磁能的最大值乘以 $2\pi\nu$ (ν 是频率) 与单位时间内腔所消耗的能量之比^[8]。反映电磁波能量消耗的情况。 Q 值越大, 信号的峰峰值越高。张腾达等^[9]的研究表明, 经过 70 °C 3 h 干燥彻底去除指甲中水分的样品的

Q 值是 5800, 未干燥的样品的 Q 值是 4800, 干燥后的样品信号强度大于未干燥的样品。在实验测量中, 如果操作不当, 比如使用 Bruker 配套软件的 auto tune 功能, 那么每次测试时 Q 值是不一样的, 这样得到的 EPR 信号强度不能反映样品中的自由基浓度。在定量测量中, 使用信号的峰峰值代表自由基浓度时, 要注意 Q 值的大小。正常情况下, 正确调节 EPR 的实验参数, Q 值应该是稳定的。

样品放在 EPR 石英试管中后, 每次测量时要保证试管所在谐振腔内的深度一致, 并且保证试管竖直, 不要向一个方向有太大偏差。理想的位置, 应该使样品在微波磁场最强而电场最弱的位置, 因为发生磁共振须与电磁波的磁场相互作用, 而电场的相互作用只能导致介质中的非共振损耗。

对于 EPR 仪器所处的工作环境, 不能发生剧烈的温度、湿度变化以及空气流通, 以保证谱图的基线相对平稳。这里需要注意的, 当发生基线漂移时, 如果漂移的基线是 1 次曲线的话, 直接在谱图上读取峰峰值是准确的, 而如果是高次曲线等不规则情况, 那么, 直接读取的峰峰值就不准确了, 需要进行基线修正, 之后读取的峰峰值才能准确代表自由基浓度。

指甲属于生物材料, 对于生物体中的有机自由基, 其浓度相对较低, 测量时通过读取峰峰值的绝对值代表自由基浓度不够准确。应该采用自旋浓度确定的物质放入谐振腔中与样品同时测量, 然后用目标自由基的峰峰值除以标记的峰峰值, 以相对浓度来比较样品中的自由基浓度的大小。目前在使用中的标记, 有含有 Mn^{2+} 杂质的 CaO 或者 MgO 等。通过相同晶型但是没有顺磁性的物质稀释后的 Mn^{2+} , 在 EPR 谱图上会有 6 条等高的峰, 而指甲中用来与受照剂量建立函数关系的信号, 不会与这 6 条峰重合。但是这种标记存在一个问题, 不同批次的 CaO 中含有 Mn^{2+} 杂质的含量不同, 所以不同实验组之间的数据的大小不能进行比较, 自己的实验中只能用这一批次的 CaO 粉末。Bruker 公司的有提供 Marker Accessory。这使得不同实验室的数据可以进行比较, 可以观察不同人种之间是否有差异。但是这种标记相比于 CaO 粉末, 价格较贵。在使用标记物时, 要注意, 调整标记物的量, 使目标信号的强度与标记物的信号强度想接近。如果两者之间不在同一量级相差很多的话, 那么较弱的那个信号所测量的强度是不准确的。

3 最新进展

3.1 自由基信号及相关性质

根据自由基的起源划分,指甲的 EPR 测量共有 3 类信号^[10]: 指甲本身含有的自由基信号,称为本

底信号(BKG); 由于收集样品过程中剪切指甲产生的自由基^[11], 称为机械诱导信号(MIS1-4); 由于辐射引起的信号, 称为辐射诱导信号(RIS1-5)。总结归纳各信号的分类、自由基归属以及相应的性质, 如表 1 所示。

表 1 指甲 EPR 测量中出现的信号以及各信号的性质
Table 1 Signals of fingernail EPR measurements and their characteristics

信号起源 Origin	标记 Label	信号参数 Parameters	自由基归属 Radical associated	特征 Characteristics
本底信号 Background	BKG	$g=2.004$	未确定 Not identified	热稳定, 水洗可恢复性 Thermally stable, reversible effect of hydration
机械应力 Mechanical stress	MIS1	$g_1=2.055; g_2=2.024$ ($a_H=0.85$ mT); $g_3=1.998$	RSS°	水洗可消除 Eliminated with water
	MIS2	$g=2.004$	未确定 Not identified	水洗可消除 Eliminated with water
	MIS3	$g=2.004; a_H=2.0$ mT	C° 加上一个质子或在超共轭作用下两个质子。C° coupled with one proton or two protons with hyperconjugation	水和氧气可以消除 Eliminated with O ₂ and water
	MIS4	$g_1=2.025; g_2=2.008$ ($a_H=1.5$ mT); $g_3=2.003$	RSO°	水洗可消除 Eliminated with water
辐射 Irradiation	RIS1	$g_1=2.055; g_2=2.023$ ($a_H=0.85$ mT); $g_3=1.998$	RSS°	高剂量下形成, 水洗可消除 Formed at high dose, eliminated with water
	RIS2	$g=2.005$	RSO° ₂	1000Gy 以下此信号为主, 水洗消除 Dominant at dose<1,000 Gy, eliminated with water
	RIS3	$g=2.004; a_H=2.0$ mT	C° 加上一个质子或在超共轭作用下两个质子。C° coupled with one proton or two protons with hyperconjugation	高剂量下形成, 水洗和氧气可消除 Formed at high dose, eliminated with O ₂ and water
	RIS4	$g_1=2.025; g_2=2.008$ ($a_H=1.5$ mT); $g_3=2.003$	RSO°	高剂量下形成, 水洗可消除 Formed at high dose, eliminated with water
	RIS5	$g=2.004$	未确定 Not identified	热稳定, 水洗无法消除 Thermally stable and not affected by hydration

通过表 1 的 g 值可知, 在利用辐射诱导信号进行受照剂量重建的研究中, 指甲的本底信号和机械诱导信号中的一部分与辐射诱导信号位置重叠, 会对受照剂量估算造成影响。所以, 针对消除这些干扰信号, 研究人员进行了大量的研究, 包括使用化学试剂消除、将样品暴露在氧气中一段时间、高温加热一段时间、通过未重叠的机械诱导信号来估算重叠部分的强度后测量值减去估算值、机械诱导信号与辐射诱导信号的微波功率饱和现象不同以及水处理等方法^[12-15]。目前, 被采用较多的方法是把指甲样品放在蒸馏水中浸 10 min 来消除 MIS 信号^[16]。

其他方法相比于水处理方法, 要么会对 RIS 产生影响, 要么过程复杂, 要么现象机制不明, 难以让人理解。

通过表 1 的总结可知, 水洗处理之后, 指甲中的信号只剩下 BKG 信号和 RIS5 信号。变量的大幅度减少, 为准确的受照剂量重建带来了便利。但是通过 g 值可知, 这两种信号的位置是重叠的, 且性质相似, 自由基的归属都未确定。而有实验观察到 BKG 信号的水洗可恢复性, 样品放在空气中, BKG 信号会在几天之内逐渐升高, 水洗后恢复最初值而后再会升高, 水处理再次恢复, 对于其现象原因,

后文会有表述。有的学者认为,产生这两种信号的自由基属同一类,但是可能在指甲中的分布有所不同^[10]。想要通过样品处理来去除 BKG 信号,而只保留与辐射相关的 RIS5 信号,目前来讲,可能性不大。那么,接下来的研究主要应该集中于区别 RIS5 信号与 BKG 信号。

3.2 受照剂量重建方法

RIS5 信号强度,在我们感兴趣的区域内(小于 10 Gy)与 BKG 信号是处于同一量级的,所以,不能忽略 BKG 信号的强度。最直观也是目前很多研究人员在采用的方法是收集一个人的指甲样品,把同一个人的指甲分成 N 份,然后其中一份作为本底不进行照射并测量其自由基浓度作为 BKG 信号强度,其他几份样品照射不同的剂量,测量这些样品的 RIS5 信号强度,然后减去未照射样品的 BKG 信号强度,得到指甲样品的 EPR 信号强度受照剂量响应函数。但是这种做法在低剂量范围内受照剂量响应混乱,没有预想中的高剂量照射一定得到更强的信号。针对这种状况,有人试图通过其他方法来进行受照剂量重建。有研究表明^[14],以 $\text{Log}(P)$ 为 X 坐标, P 为微波功率,以 $\text{Log}(S/P^{1/2})$ 为 Y 坐标, S 是信号强度,在不同的微波功率下测量后可以建立一条曲线 $y = e^{a+bx+cx^2}$,照射不同剂量样品的这条曲线在 $x = -b/2c$ 这一点的曲率 (Curvature value, $K = |y''| / \{1 + (y')^2\}^{3/2}$) 不同,建立曲率-受照剂量的函数关系进行受照剂量重建。这种方法似乎是可行的,但是需要扩大样本量,在不同的实验组中验证这种方法的准确性,因为这种方法的机制,还无法让人理解,其合理性需要验证。

Maciniak 等^[13]发现了 RIS5 有剂量饱和的特性,即样品经过连续的照射后, EPR 信号会先升高,达到饱和受照剂量后 RIS5 又会降低。Trompier 等^[10]认为 RIS5 信号的饱和受照剂量在 25–40 Gy 之间,把未知受照剂量的指甲样品经过多次照射 2 Gy,直至信号强度首次下降后,记录补偿照射的剂量,用参考饱和受照剂量减去补偿照射的剂量得到初始受照剂量。这种方法的好处是可以忽略掉与 RIS5 信号叠加在一起的 BKG 信号,并且已经有了一次应用^[17]。但是这种方法也有其相应的缺点,即饱和受照剂量范围太宽(25–40 Gy),而统计得到的参考饱和受照剂量值无法解决个体差异问题,这导致了估算的受照剂量不够准确,对于人员的快速分类验伤

起不到效果,只能用于事后对于环境影响的评估。

Ignatiev 等^[18]在研究牙釉质的受照剂量重建时,发现辐射诱导信号(RIS)与本底信号(BKG)的微波功率饱和现象是不同的,从而在未饱和区与饱和区挑选两个不同的微波功率,在这两个功率下 BKG 信号强度是一样的,而 RIS 信号强度差异巨大,由此可使在 EPR 谱图中位置重合的 RIS 信号与 BKG 信号分离开,以消除 BKG 信号对于受照剂量重建的影响。有人在指甲中也观察到 RIS5 与 BKG 信号有类似的现象,但其他小组的实验结果相反, RIS5 与 BKG 信号的微波功率饱和现象是一致的。对此,不同实验组之间结果的差异,很有可能是对样品处理细节上不同导致的,但从上文的讨论来看,产生 RIS5 和 BKG 很可能是一类自由基,那么它们的微波功率饱和现象是相同的可能更容易让人接受。

还有一些研究^[19]对于低剂量内受照剂量重建结果的不理想,试图通过统计的方法来得到一个统计结果。但是,针对于核事故人群的快速分类救治,统计结论太过粗糙。目前看来,通过找到低剂量范围内的误差来源,应用测量 EPR 信号强度减去 BKG 信号强度得到 RIS5 与受照剂量的函数关系,看起来是更加合理,这种方法简单,并且机制清晰合理。

3.3 最新理论与未来方向

以往的研究中,样品经过剪切称重后放在蒸馏水中浸泡 10 min,拿出用纸巾擦干表面的水分,在空气中干燥 5 min 后进行 EPR 测量。张腾达等^[9]按照如上处理样品进行测量后,把样品放入鼓风干燥机中在 70 °C 的条件下干燥 3 h 以完全去除指甲中的水分,再测量完全干燥的指甲的 EPR 信号变化。发现信号强度大大提升,而 Q 值也由未干燥时的 4800 变成干燥后的 5800。文中认为是水分子的正负电荷中心不重合,作为有极分子,在谐振腔内电场的作用下导致介电损耗,消耗了电磁波的能量。在未饱和区, EPR 的信号强度与微波功率的平方根成正比。所以有水分的情况下,设定的微波功率中一部分能量消耗在了水分上转化为内能,这也可以解释 BKG 信号的水洗可恢复性。Farren 等^[20]拍摄了指甲截面的电子显微镜照片,通过图片可以清晰的观察到指甲中有很多空隙。Reyes 等^[16]认为指甲的结构像海绵一样,有一定的吸水性,且认为指甲的孔隙率是一个有个体差异的量。所以指甲经过水洗后吸水量的不同就会导致信号强度有所差异。张腾达等^[9]建

议在样品水洗后、测量前，加入干燥这一环节，来去除水分造成的误差。在他们的报告中还提及了另外一个人所忽略的误差来源。以往研究认为同一人不同手指的指甲之间的 BKG 信号强度是一样的，因为 Reyes 等^[21]的研究表明人与人之间的 BKG 信号强度较为稳定，只有 8% 的变化。但张腾达等^[9]研究表明，在进行干燥这一环节后，同一人不同手指之间的 BKG 信号是不一样的，并且有很大差异。而之前在人群之间测得的结果，是由于水分的存在导致信号强度大幅度降低，使得差异接近。比如 40 与 60 之间相差了 20，但是同样除以 10 后，变成了 4 和 6，4 和 6 只相差 2，信号强度由于水分大幅度降低后，在看谱线的峰值时就很容易读不出差异。对于 BKG 信号较大的变化性，需要引起重视，是否可以通过指甲的其他可测物理量，比如硬度、透光度和弹性等，来估算 BKG 信号的强度。这样，在实际应用中，先估算 BKG 信号的强度，然后 EPR 测量值减去估算的 BKG 参考值，得到就应该是较为准确的 RIS5 信号强度。

根据新发现的误差来源，在 10 Gy 范围内通过经典的方法来进行受照剂量重建又有了希望。目前的问题是发现了这两个误差来源，即水分和不同手指之间 BKG 信号不同，那么是否还有其他误差来源会导致低剂量内受照剂量估算不准确，尚未见报道。验证的方法很简单，只需要把同一人的一只手指的指甲分成 N 份，照射不同剂量后进行测量即可。但是问题是，一只手的指甲量太少，分成 N 份后，质量太少，测量的数据根本不准确。因为 EPR 的基线不是一条直线，在进行空腔扫描的时候可以观察到是很不平的，只是当所测自由基浓度非常大时，基线上毛刺的杂峰相对于所测自由基的信号来说数值很小，所以看起来基线是平的。生物体内自旋浓度很低，再减少质量，所测得的数据在基线影响下无法进行定量研究。国内尚未有使用 Q 波段 EPR 进行定量研究的报道，Romanyukha 等^[22]认为 Q-波段的 EPR 可以测量质量较少的样品，更高的微波频率，有着更高的灵敏度以及分辨率。拥有 Q 波段 EPR 的研究机构可以进行相应的实验来验证是否还有其他误差。

4 总结

使用 Q 波段 EPR 研究同一手指指甲信号的受照剂量响应规律性后，BKG 信号较大的差异性成为

接下来研究中需要解决的问题，造成一个人不同手指之间 BKG 信号强度不同的原因需要进一步探究。当研究发现其原因并且把尚未归类的 BKG 信号进行自由基归类后，或许会找到解决的办法。综上所述，指甲电子顺磁共振受照剂量研究需要趋于理性，不能停留在发现现象的层面上，一味的使用统计，得到的结果，实用意义是有限的，要揭示现象背后的生物物理作用机制，这样最终建立起来的方法才是准确、有效、合理的。

参考文献

- 1 Reisz J A, Bansal N, Qian J, *et al.* Effects of ionizing radiation on biological molecules-mechanisms of damage and emerging methods of detection [J]. *Antioxid Redox Signaling*, 2014, **21**(2): 260-292.
- 2 Use of electron paramagnetic resonance dosimetry with tooth enamel for retrospective dose assessment [R]. International Atomic Energy Agency, 2002.
- 3 Jiao L, Takada J, Endo S, *et al.* Effects of sunlight exposure on the human tooth enamel ESR spectra used for dose reconstruction [J]. *Journal of Radiation Research*, 2007, **48**(1): 21-29.
- 4 Bruker Corporation. Overview of Multi-Frequency EPR. [EB/OL]. [2015-04-07].
- 5 Symons M, Chandra H, Wyatt J L. Electron paramagnetic resonance spectra of irradiated finger-nails: a possible measure of accidental exposure [J]. *Radiation Protection Dosimetry*, 1995, **58**(1): 11-15.
- 6 向仁生. 顺磁共振测量和应用的基本原理[M]. 北京: 科学出版社. 1965: 2-7.
XIANG Rensheng. Electron paramagnetic resonance measurements and basis theory [M]. Beijing: Science Press. 1965: 2-7.
- 7 裘祖文. 电子自旋共振波谱[M]. 北京: 科学出版社, 1980: 5-8.
QIU Zuwen. The spectrum of electron paramagnetic resonance [M]. Beijing: Science Press. 1980: 5-8.
- 8 向仁生. 顺磁共振测量和应用的基础原理[M]. 北京: 科学出版社, 1965: 16-18.
XIANG Rensheng. Electron paramagnetic resonance measurements and basis theory[M]. Beijing: Science Press. 1965: 16-18
- 9 张腾达, 张文艺, 张海英, 等. 指甲电子顺磁共振受照剂量重建误差分析 [J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2015, **33**(3): 030501(6)

- ZHANG Tengda, ZHANG Wenyi, ZHANG Haiying, *et al.* Error analysis of dosimetry by fingernail electron paramagnetic resonance [J]. Radiation Research and Radiation Processing, 2015, **33**: 030501(6)
- 10 Trompier F, Romanyukha A, Reyes R, *et al.* State of the art in nail dosimetry: free radicals identification and reaction mechanisms [J]. Radiation and Environmental Biophysics, 2014, **53**(2): 291-303.
 - 11 Chandra H, Symons M C. Sulphur radicals formed by cutting alpha-keratin [J]. Nature, 1987, **328**(6133): 833-834.
 - 12 Romanyukha A, Trompier F, Leblanc B, *et al.* EPR dosimetry in chemically treated fingernails [J]. Radiation Measurements, 2007, **42**(6-7): 1110-1113.
 - 13 Marciniak A, Ciesielski B, Prawdzik-Dampc A. The effect of dose and water treatment on EPR signals in irradiated fingernails [J]. Radiation Protection Dosimetry, 2014, **162**(1-2): 6-9.
 - 14 Choi H, Park B, Choi M, *et al.* An alternative method using microwave power saturate in fingernail/electron paramagnetic resonance dosimetry [J]. Radiation Protection Dosimetry, 2014, **159**(1-4): 164-171.
 - 15 He X, Swarts S G, Demidenko E, *et al.* Development and validation of an ex vivo electron paramagnetic resonance fingernail biodosimetric method [J]. Radiation Protection Dosimetry, 2014, **159**(1-4): 172-181.
 - 16 Reyes R A, Romanyukha A, Trompier F, *et al.* Electron paramagnetic resonance in human fingernails: the sponge model implication [J]. Radiation and Environmental Biophysics, 2008, **47**(4): 515-526.
 - 17 Trompier F, Queinnec F, Bey E, *et al.* EPR retrospective dosimetry with fingernails: report on first application cases [J]. Health Physics, 2014, **106**(6): 798-805.
 - 18 Ignatiev E A, Romanyukha A A, Koshta A A, *et al.* Selective saturation method for EPR dosimetry with tooth enamel [J]. Applied Radiation and Isotopes, 1996, **47**(3): 333-337.
 - 19 屈喜梅, 刘忠超, 张文艺, 等. 基于辐照后指甲电子顺磁共振谱线的剂量重建[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2013, **31**(2): 23-26
 - QU Ximei, LIU Zhongchao, ZHANG Wenyi, *et al.* Dose reconstruction based on EPR spectra of irradiated fingernails [J]. Radiation Research and Radiation Processing, 2013, **31**(2): 23-26
 - 20 Farren L, Shayler S, Ennos A R. The fracture properties and mechanical design of human fingernails [J]. Journal of Experimental Biology, 2004, **207**(5): 735-741.
 - 21 Reyes R A, Romanyukha A, Olsen C, *et al.* Electron paramagnetic resonance in irradiated fingernails: variability of dose dependence and possibilities of initial dose assessment [J]. Radiation and Environmental Biophysics, 2009, **48**(3): 295-310.
 - 22 Romanyukha A, Trompier F, Reyes R A, *et al.* EPR measurements of fingernails in Q-band [J]. Radiation Measurements, 2011, **46**(9): 888-892.

Theory, matters needing attention and recent progress of fingernail electron paramagnetic resonance quantitative measurements

(Institute of Radiation Medicine, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College,
Tianjin 300192, China)

ZHANG Tengda WANG Xiao ZHAO Zhixin ZHANG Wenyi RUAN Shuzhou JIAO Ling

ABSTRACT After X-rays or γ -ray irradiation, fingernails as biomaterial having good radiosensitivity, would generate free radicals. Electron paramagnetic resonance (EPR), a tool which can qualitatively and quantitatively measure free radicals, has been used to detect the radical concentration induced by irradiation to estimate irradiated dose of victims and conduct triage. As an immature dosimetry method, it still has many problems, and some researchers are unfamiliar with quantitative utilization of electron paramagnetic resonance. Therefore, the theory, matters needing attention and recent progress of fingernail electron paramagnetic resonance quantitative measurements will be reviewed.

KEYWORDS Electron paramagnetic resonance, Fingernail, Quantitative measurements

CLC O536, TL72