

Д.В. Иванов^{1,2}, Д.Р. Байтимиров², С.Ф. Конев², Е.Е. Аладова³

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХЛОПЧАТОБУМАЖНОЙ ТКАНИ И ВОЛОКНА В КАЧЕСТВЕ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ РЕТРОСПЕКТИВНОЙ ЭПР-ДОЗИМЕТРИИ

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, Екатеринбург

² Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

³ Южно-Уральский институт биофизики ФМБА России, Челябинская область, Озёрск

Контактное лицо: Елена Евгеньевна Аладова, e-mail: aladova@subi.su

РЕФЕРАТ

Цель работы: Тестирование образцов хлопчатобумажных материалов для использования их в качестве объектов реконструкции накапленной дозы методом ЭПР-дозиметрии.

Материал и методы: Образцы хлопчатобумажной ткани и тканей смешанного состава (лабораторные халаты), предметы повседневной одежды (рубашки и джинсы), а также защитные маски и респираторы облучались с использованием линейного ускорителя электронов модели УЭЛР-10-10С2 в диапазоне доз от нескольких Гр до 16 кГр. ЭПР-спектры регистрировались с помощью ЭПР-спектрометра X-диапазона Bruker Elexsys-II E580 с цилиндрическим резонатором SuperHighQ.

Результаты: Обнаружено, что ионизирующее излучение образует в материалах тканей свободные радикалы, ЭПР-сигнал которых имеет вид триплета с наиболее интенсивной линией с $g = 2,019$ и шириной 16 Гц. Фоновый сигнал в неокрашенных тканях отсутствовал либо являлся незначительным. Радиационно-индуцированный ЭПР-сигнал спадал со временем экспоненциально, время полуспада в среднем составляло 62 ч.

Заключение: Материалы одежды на основе хлопчатобумажных тканей, а также материалы защитных медицинских масок показали себя пригодными для использования в качестве объекта ретроспективной ЭПР-дозиметрии.

Ключевые слова: ретроспективная дозиметрия, твердотельная дозиметрия, электронный парамагнитный резонанс, радиационные дефекты, аварийное облучение, хлопчатобумажные материалы

Для цитирования: Иванов Д.В., Байтимиров Д.Р., Конев С.Ф., Аладова Е.Е. Использование хлопчатобумажной ткани и волокна в качестве объектов для ретроспективной ЭПР-дозиметрии // Медицинская радиология и радиационная безопасность. 2024. Т. 69. № 5. С. 109–113. DOI:10.33266/1024-6177-2024-69-5-109-113

DOI:10.33266/1024-6177-2024-69-5-109-113

D.V. Ivanov^{1,2}, D.R. Baytimirov², S.F. Konev², E.E. Aladova³

Using of Cotton Fabric and Fiber as Objects of Retrospective EPR Dosimetry

¹ M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ekaterinburg, Russia

² First President of Russia B.N. Yeltsin Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

³ Southern Urals Biophysics Institute of FMBA of Russia, Ozersk, Chelyabinsk region, Russia

Contact person: D.V. Ivanov, e-mail: aladova@subi.su

ABSTRACT

Purpose: Testing samples of cotton materials for their use as objects of recovery of accumulated dose by EPR dosimetry.

Material and methods: Samples of cotton fabric and fabrics of mixed composition – lab coats, casual clothing items – shirts and jeans, as well as protective masks and respirators were irradiated using a linear electron accelerator model UELR-10-10C2 in the dose range from several Gy to 16 kGy. EPR spectra were recorded using the Bruker Elexsys-II E580 X-band EPR spectrometer with a SuperHighQ cylindrical resonator.

Results: It was found that ionizing radiation induces free radicals in materials with triplet EPR signal, the most intense line of which has $g = 2.019$ and a linewidth 6 G. There was no or negligible native signal in uncolored fabrics. The radiation-induced EPR signal decayed exponentially with average half-life time of 62 hours.

Conclusion: Clothing materials based on cotton fabrics, as well as materials of protective medical masks, have shown themselves suitable for use as an object of retrospective EPR dosimetry.

Keywords: retrospective dosimetry, solid state dosimetry, electronic paramagnetic resonance, radiation defects, emergency exposure, clothing materials

For citation: Ivanov DV, Baytimirov DR, Konev SF, Aladova EE. Using of Cotton Fabric and Fiber as Objects of Retrospective EPR Dosimetry. Medical Radiology and Radiation Safety. 2024;69(5):109–113. (In Russian). DOI:10.33266/1024-6177-2024-69-5-109-113

Введение

Многие материалы, окружающие человека в повседневной жизни, при облучении ионизирующим излучением накапливают стабильные свободные радикалы. Измерение концентрации этих радикалов с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

позволяет восстанавливать значение накапленной дозы [1, 4]. Широкая распространенность хлопковой ткани как материала для одежды открывает большие перспективы использования этого материала в качестве дозиметрического. Ткани одежды, очевидно, позволяют восстанавливать картину распределения дозы путем измерения

образцов в контакте с разными частями тела [9]. Хлопок по химическому составу представляет собой длинные цепочки полисахаридов, расположенные в кристаллической области внутри аморфной пористой области. Кристаллическая область – это ядро, состоящее из длинных линейных макромолекул целлюлозы, образованной несколькими тысячами молекул β -глюкозы.

Ранние исследования хлопковых волокон методом ЭПР показали [7], что результаты реконструкции дозы на основе хлопчатобумажной (ХБ) одежды хорошо согласуются с восстановленной на биологических материалах жертв дозой аварийного облучения (зубные и костные ткани). Было показано [6], что ЭПР-спектр облученного хлопка представляет собой триплет, который был приписан кислородным радикалам. Помимо этого, есть информация о слабом фоновом сигнале невыясненной природы. Радиационный ЭПР-отклик в низкодозовой области растет с дозой нелинейно, однако в диапазоне 10–10⁴ Гр становится линейным [2]. Нижний предел детектирования дозы был оценен как 1 Гр. ЭПР-сигнал облученного хлопка при комнатной температуре является нестабильным и спадает по сложному закону, что объясняется различными типами механизмов релаксации: рекомбинация радикалов, захват электронов, рекомбинация носителей заряда и передача энергии от матрицы к радикалам. При этом различные факторы могут усложнить анализ облученного хлопка: возможное экспонирование ультрафиолетовой компонентой солнечного света, остаточное содержание молекул красителей и моющих средств, повышенное содержание воды, наличие пыли, жира и т.д. В частности, известно, что влажность изменяет механические свойства волокна и, следовательно, влияет на структуру пор [3].

Целью данного исследования было тестирование хлопчатобумажных тканей, а также тканей и волокон смешанного состава для использования их в качестве твердотельных ЭПР-дозиметров и определение их характеристик, важных при ретроспективных дозиметрических измерениях.

Материал и методы

Для проведения ЭПР-исследований использовался широкий круг образцов изделий из хлопчатобумажной ткани и тканей смешанного состава – лабораторные халаты, предметы повседневной одежды – рубашки и джинсы, а также защитные маски и респираторы. Некоторые ткани, предположительно, содержали в составе нити из синтетического материала, часть тканей подвергались окрашиванию. У защитных масок и респираторов отдельно исследовались как внутренний, фильтрующий слой, так и внешние, защитные слои. Следует заметить, что для изготовления защитных масок может применяться материал мелтблаун, представляющий собой волокна полипропилена. Состав материалов таких масок отличается от ХБ тканей, однако, учитывая распространенность масок как компонента защиты, было принято решение не исключать их из данного исследования. Из тканей вырезались квадраты площадью около 1 см². Массы образцов в зависимости от плотности ткани находились в диапазоне 10–120 мг. Всего был исследован 31 образец различных материалов.

ЭПР-спектры регистрировались с помощью ЭПР спектрометра X-диапазона Bruker Elexsys-II E580 с цилиндрическим резонатором SuperHighQ. Рекомендуемые основные параметры записи спектров: развертка магнитного поля – 100 Гс, амплитуда модуляции магнитного поля – 3 Гс, мощность СВЧ – 2,377 мВт.

Для облучения образцов использовался линейный ускоритель электронов модели УЭЛР-10-10С2 (изгото-

витель ООО «НПП «КОРАД») инновационно-внедренческого центра радиационной стерилизации Физико-технологического института УрФУ. Дозы облучения составляли от нескольких Гр до 16 кГр.

Для проверки факта образования парамагнитных дефектов в тканях под влиянием ультрафиолетового излучения образцы облучались в течение 15 часов под ртутной медицинской лампой с холодным катодом. Длина волны излучения составляла 253,7 нм, что соответствует «жесткой» области спектра излучения солнечного ультрафиолета. Для калибровки поглощенной дозы излучения ткани облучались одновременно с образцом зубной эмали крупного рогатого скота. Эквивалент дозы, поглощенной зубной эмалью, был оценен как 154 Гр.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Реакция волокон на облучение ионизирующими излучением

Большинство исследованных образцов тканей до облучения не имели ЭПР-сигнала, либо имели слабый фоновый сигнал, сравнимый с сигналом шума оборудования. Исключение составляли образцы джинсовой ткани (деним) – три из четырех образцов имели заметный фоновый сигнал; помимо этого, заметный фоновый сигнал имелся у образца ткани зеленого медицинского халата. Фоновые ЭПР-сигналы во всех четырех случаях представляют собой одиночную изотропную линию с $g=2,019$ и шириной 16 Гс. Наличие фоновых сигналов, предположительно, связано с обработкой тканей при окрашивании.

После облучения большинство образцов ХБ тканей демонстрировали форму радиационного сигнала в виде триплета, схожую с описанной в работе [2] (рис. 1). G -фактор третьей, наиболее интенсивной линии во всех случаях был оценен как 2,018. При этом ширины и амплитуды трех линий триплета могут варьироваться в небольшом диапазоне. Однако в некоторых случаях форма сигнала отличалась от описанной в литературе – для двух образцов тканей (голубой лабораторный халат) интенсивность второй линии триплета оказалась больше, а в одном случае (ХБ ткань красного цвета), помимо большей интенсивности, вторая компонента имела большую ширину. Необходимо отметить, что все образцы с отличающимся от наиболее распространенного спектром подвергались интенсивному окрашиванию. Практически полное отсутствие реакции на облучение продемонстрировал только один образец джинсовой ткани. Поскольку ткань имела высокую эластичность, вполне возможно, что она содержала значительное количество нитей иной природы, нежели ХБ.

Материалы, из которых изготовлены защитные маски и респираторы, во всех случаях, кроме одного, демонстрировали несколько иную форму спектра с интенсивной компонентой с $g=2,023$ и тремя менее интенсивными компонентами с g -факторами 2,029, 2,036 и 2,045 (рис. 2).

В качестве меры ЭПР-отклика на облучение была принята амплитуда самой интенсивной компоненты спектра. Зависимость ЭПР-отклика от накопленной дозы для большей части образцов была линейной (рис. 3), за исключением двух образцов джинсовой ткани, для которых рост сигнала с увеличением дозы прекращался. Выделив образцы из тканей защитных медицинских масок в отдельную группу, можно заметить, что как в этой группе, так и для остальных образцов скорость роста ЭПР отклика от дозы, или, другими словами, радиацион-

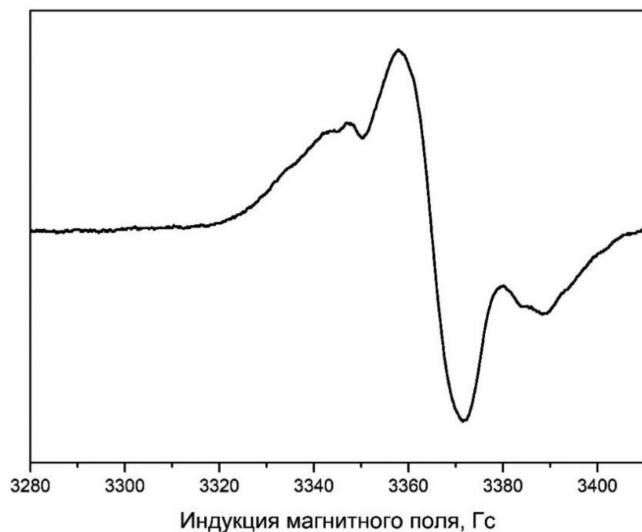


Рис. 1. Пример типичного ЭПР-спектра облученной ХБ ткани (темносиний лабораторный халат)

Fig.1. An example of a typical EPR spectrum of irradiated cotton fabric (dark blue lab coat)

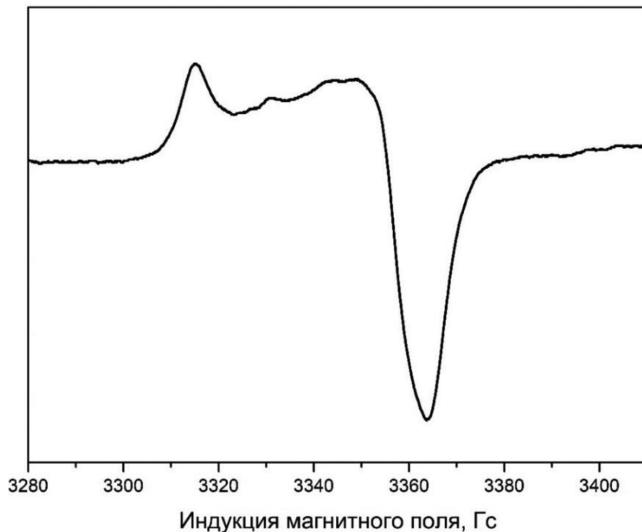


Рис. 2. Пример ЭПР-спектра облученной ткани, характерного для материалов защитной медицинской маски

Fig.2. An example of the EPR spectrum of irradiated tissue characteristic of protective medical mask materials

ная чувствительность образует распределение, близкое к нормальному. Однако среднее значение радиационной чувствительности для образцов защитных масок выше в 3,5 раза (стандартное отклонение 1,3), чем для образцов ХБ тканей одежды.

Что касается зависимости ЭПР-сигнала от времени, то в большинстве случаев она описывается экспоненциальной функцией (рис. 4). Время, за которое сигнал спадает в 2 раза, статистически не зависит от типа радиационного спектра образца, его распределение близко к нормальному (рис. 5). Среднее его значение составляет 62 ч, при относительно высоком разбросе величин (стандартное отклонение 34 ч).

Нижний предел детектирования при использовании описанного выше оборудования для записи спектров и указанных параметров может быть оценен исходя из соотношения сигнал/шум. Средняя амплитуда шума ЭПР-спектров необлученных образцов, оцененная в единицах поглощенной дозы, составляет 0,9 Гр, стандартное

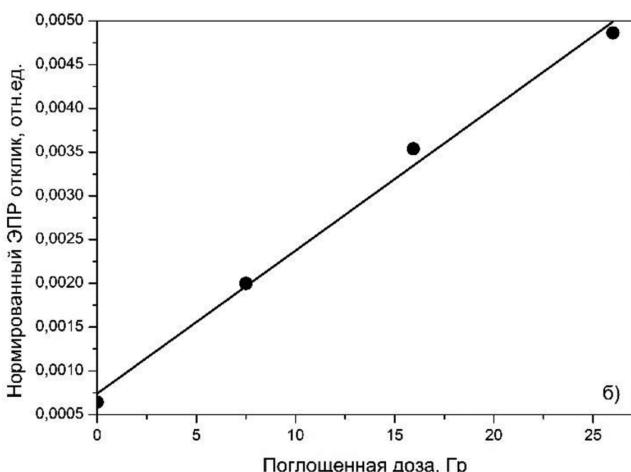
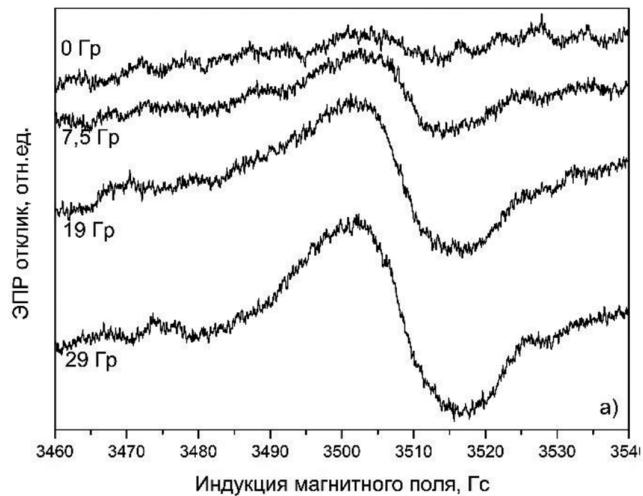


Рис. 3. Пример зависимости ЭПР-отклика от дозы: а) ЭПР-спектры, б) линейная зависимость отклика на дозу с учетом нормировки на массу образца

Fig. 3. An example of an increase in the EPR response with a dose: a) EPR spectra, b) linear dependence of the dose response including rationing by sample weight

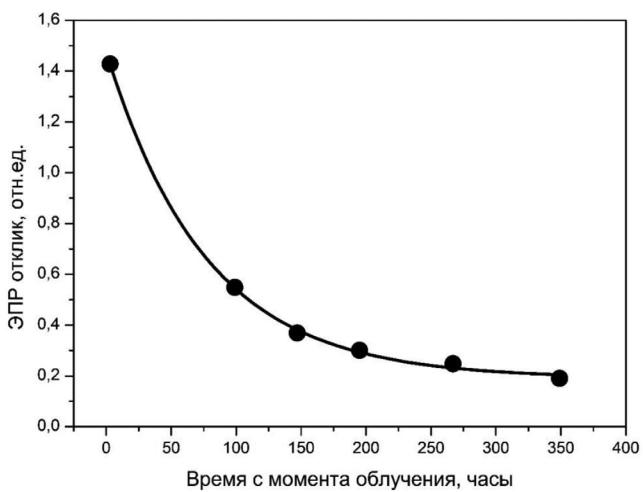


Рис. 4. Зависимость ЭПР-отклика на облучение образца ХБ ткани от времени

Fig.4. Decrease in the EPR response of a cotton sample to irradiation over time

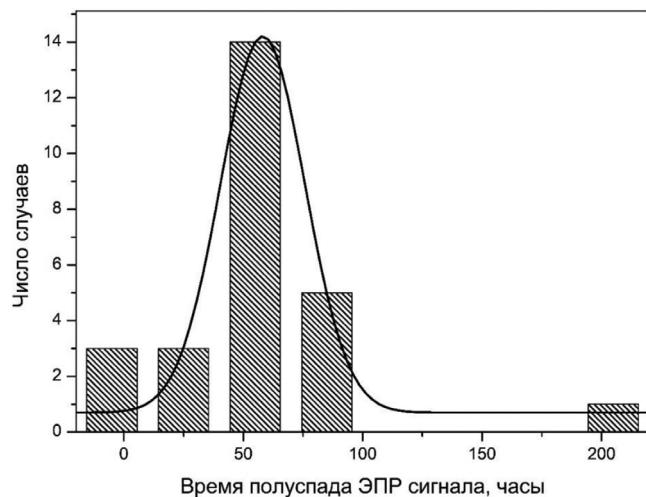


Рис. 5. Распределение времен релаксации ЭПР-отклика для образцов различных тканей

Fig.5 Distribution of relaxation times of the EPR response for cotton samples

отклонение 0,3 Гр. Таким образом, принимая за предел детектирования соотношение сигнал/шум, равное 1, нижний предел детектирования дозы по ХБ материалам можно оценить приблизительно равным 1 Гр, что соответствует данным других авторов [2]. Однако необходимо заметить, что при использовании иного оборудования либо параметров регистрации (например, запись с большим числом накоплений спектра, что увеличивает чувствительность, но также и затраты времени на измерение) нижний предел диапазона измерений может быть иным.

Реакция на ультрафиолетовое облучение

После облучения как хлопчатобумажной ткани, так и защитной маски ультрафиолетовым излучением с длиной волны 253,7 нм на образцах был зафиксирован ЭПР-спектр, аналогичный полученному при облучении ионизирующим излучением. Временной спад этого сигнала происходил с той же скоростью, что и для облученных ионизирующим излучением. Таким образом, при ретроспективных дозиметрических измерениях следовало бы учитывать факт, что недавнее облучение солнечным ультрафиолетом потенциально способно давать некий вклад в значение восстановленной дозы. Однако, если оценить возможную величину этого вклада, то согласно литературным данным по влиянию солнечного ультрафиолета на результаты дозиметрии по зубной эмали, этот вклад может быть оценен по максимуму как 10 мГр/час [8], либо 500 мГр в течение 50 лет жизни человека [5]. Поскольку материалы тканевых волокон имеют относительно низкую радиационную чувствительность, обусловливающую предел детектирования 1 Гр, а также высокую скорость спада ЭПР-сигнала со временем, возможный вклад от солнечного ультрафиолета можно считать ничтожно малым.

Влияние температуры и влажности на скорость спада ЭПР-сигнала облученных тканей

Было проведено исследование влияния условий хранения образцов тканей на стабильность радиационно-индуцированного ЭПР-сигнала образцов ХБ тканей, а также медицинских масок. Для этого образцы выдержи-

вались при повышенных относительно комнатных температуре (70 °C) и влажности (100 %). Было обнаружено, что для образца ткани лабораторного халата ни повышенная влажность, ни температура значительно не влияли на скорость спада радиационного сигнала по сравнению с контрольными образцами. Образец защитной ХБ перчатки при повышенной влажности демонстрировал увеличение скорости спада сигнала в 2 раза, в то время как повышенная температура не оказывала на него заметного влияния. Для образцов же защитных масок повышенная температура вызывала ускоренную в 5 раз релаксацию ЭПР-сигналов (рис. 6), тогда как влажность заметного влияния не оказывала. Таким образом, факт влияния условий хранения на стабильность ЭПР сигнала облученных тканей был подтвержден, однако четких зависимостей установлено не было. Влияние этих факторов на результат восстановления дозы должно быть в дальнейшем дополнительно изучено.

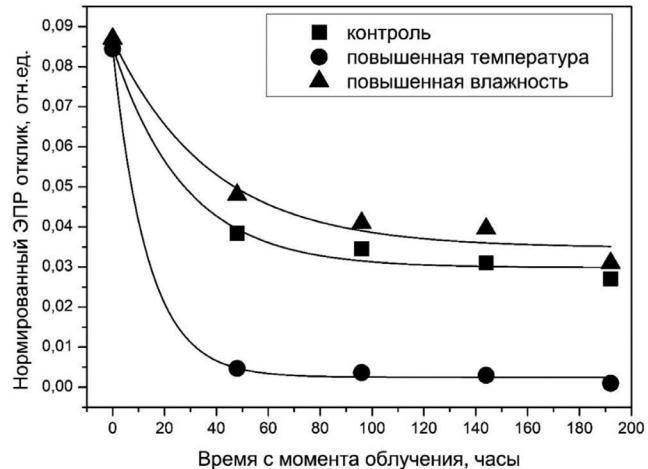


Рис. 6. Влияние повышенной температуры хранения образца медицинской маски на скорость спада ЭПР-сигнала. ЭПР-отклик нормирован на массу образца

Fig. 6. The effect of increased storage temperature of a medical mask sample on the rate of decline of the EPR signal. The EPR response is rationed by sample weight

Заключение

Материалы одежды на основе хлопчатобумажных тканей, а также материалы защитных медицинских масок показали себя пригодными для использования в качестве объекта аварийной ретроспективной ЭПР-дозиметрии. Однако их использование имеет свои ограничения. Так, наилучшими характеристиками для этой цели обладают ткани защитных масок и респираторов и слабоокрашенные ХБ ткани. Ткани, подвергшиеся интенсивному окрашиванию, а также имеющие в составе синтетические волокна, не рекомендуются к использованию из-за возможных отклонений параметров их отклика на облучение и наличия фоновых нерадиационных сигналов. Также необходимо учитывать тот факт, что радиационный ЭПР-сигнал ХБ тканей довольно быстро спадает со временем, поэтому результаты восстановления дозы возможны только в первые несколько суток с обязательной поправкой на время с момента облучения. Помимо этого, было установлено, что такие факторы, как повышенная влажность и температура при хранении облученных образцов, могут оказывать сильное влияние на скорость спада ЭПР сигнала.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ / REFERENCES

1. Иванов Д.В., Байтимиров Д.Р., Конев С.Ф., Аладова Е.Е., Василенко Е.К. Использование различных материалов для ЭПР дозиметрии в случаях аварийного облучения // Вопросы радиационной безопасности. 2018. Т.3, № 91. С.75-81 [Ivanov D.V., Baytimirov D.R., Konev S.F., Aladova E.E., Vasilenko E.K. The Use of Various Materials for EPR Dosimetry in Cases of Emergency Exposure. *Voprosy Radiatsionnoy Bezopasnosti = Issues of Radiation Safety*. 2018;3;91:75-81 (In Russ.)].
2. Barthe J., Kamenopoulou V., Cattoire B., Portal G. Dose Evaluation from Textile Fibers: a Post-Determination of Initial ESR Signal. *Appl Radiat Isot*. 1989;40:1029-83.
3. Frantz S., Hubner A., Wendland O., Roduner E. Effect of Humidity on the Supramolecular Structure of Cotton, Studied by Quantitative Spin Probing. *J Phys Chem*. 2005;109;23:11572-9.
4. Herve M.L., Trompier F., Tikunov D.D., Amouroux V., Clairand I. Study of Materials for Mixed Field Dosimetry by EPR Spectroscopy. *Radiat Prot Dosim*. 2006;120:205-9.
5. Jiao L., Takada J., Endo S., Tanaka K., Zhang W., Ivannikov A., Hoshi M. Effects of Sunlight Exposure on the Human Tooth Enamel ESR Spectra Used for Dose Reconstruction. *J. Radiat. Res. Tokyo* *Publ.*, 2007;48;1:21-29.
6. Kamenopoulou V., Barthe J., Hickman C., Portal G. Accidental Gamma Irradiation Dosimetry Using Clothing. *Radiat Prot Dosim*. 1986;17:185-8.
7. Kleshchenko E.D. Reconstruction of Personal Doses and its Distribution on the Body Surface of Persons Suffered by Accidental Irradiation by the EPR Method. Proceedings of the 10th International Congress of the International Radiation Association. 2000. Hiroshima *Publ.*, 14-19 May. URL: www2000.irpa.net/pub/pr/index.html
8. Liidja G., Past J., Puskar J., Lippmaa E. Paramagnetic Resonance in Tooth Enamel Created by Ultra-Violet Light. *Appl. Radiat. Isot.* 1996;47:785-788.
9. Trompier F., Bassinet C., Wieser A., De Angelis C., Visconti D., Fattibene P. Radiation-Induced Signals Analysed by EPR Spectrometry Applied to Fortuitous Dosimetry. *Ann 1st Super Sanita*. 2009;45;3:287-96.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Финансирование. Работа выполнена в рамках реализации государственного контракта № 11.310.22.2 по теме «Развитие системы аварийной готовности и реагирования Южно-Уральского регионального аварийного медико-дозиметрического центра в случае радиационных аварий на обслуживаемых объектах и территориях» (номер «Реагирование-22»), финансируемого ФМБА России по ФЦП «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016 г. - 2020 г. и на период до 2030 года». ЭПР измерения частично выполнены в Институте физики металлов УрО РАН в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема: «Спин», № 122021000036-3).

Участие авторов. Статья подготовлена с равным участием авторов.

Поступила: 20.05.2024. Принята к публикации: 25.06.2024.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Financing. The work was financing by Federal Medical and Biological Agency within the framework of the Federal Target Program “Ensuring nuclear and radiation safety for 2016-2020 and for the period up to 2030” as well as by Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the state assignment.

Contribution. Article was prepared with equal participation of the authors.

Article received: 20.05.2024. Accepted for publication: 25.06.2024.