

The characteristics of black pearl cultured using Pen shell (*Atrina pectinata*)

Jeong-Im Lee[†] and Pan-Chae Kim

Department of Gemological Engineering, Dongshin university, Naju 520-714, Korea

(Received September 22, 2008)

(Accepted October 6, 2008)

Abstract Pearl is the organic gemstone which does not come from mines but from the biomineralization inside mollusc. Mollusc with nacre on inner surface of the shell is inevitable to make pearl. In this paper we researched and analyzed the pearls cultured using Pen shell (*Atrina pectinata*) which is not used in pearl farming industry but has potential to make pearls because it has thick and beautiful nacre inside the shell. SEM analysis was conducted to reveal the pattern of nacre on the *Atrina pectinata* pearl. Specific characteristics as sea-water pearl are detected by further analysis with ED-XRF. Aragonite specific peaks such as 1083 cm^{-1} and 705 cm^{-1} were shown by Raman analysis. UV-Vis analysis of *Atrina pectinata* pearl showed different pattern of spectrum compared with *Pinctada margaritifera* pearl. The reason for this discrepancy is assumed by the metabolic difference of each species.

Key words Black pearl, Pen shell, *Atrina pectinata*, Aragonite, Nacre, Characteristics

키조개(*Atrina pectinata*)를 이용하여 양식한 흑진주의 특성평가

이정임*, 김판채

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2008년 9월 22일 접수)

(2008년 10월 6일 심사완료)

요약 진주는 유기질 보석의 일종으로서, 광산에서 발굴하는 보석이 아니라, 연체동물(Mollusc)의 내부에서 생광물화(biomineralization)의 결과로 얻어지는 고부가가치 상품이다. 이러한 진주를 생산해 낼 수 있기 위해서는 연체동물 내부의 패각 안쪽에 진주층(nacre)이 존재해야 하는데, 이에 본 연구에서는 기존의 진주양식에 사용되지 않는 패각 안쪽 진주층이 두텁고 아름다운 색을 지니고 있어 충분히 진주 양식의 가능성을 보이는 키조개(*Atrina pectinata*)를 이용하여 새로운 양식 진주를 개발하고자 조사, 분석하였다. 주사전자현미경을 통해 키조개(*Atrina pectinata*)를 모패로 사용하여 양식된 흑진주의 진주층을 관찰한 결과, 이때 패 진주층에서 나타나는 Aragonite형 탄산칼슘 층의 특징적인 다각형 판상구조가 관찰되었다. 또한 구체적인 특징을 알아보기 위해 분석한 결과, ED-XRF를 통해 해수 진주의 특징적 원소가 검출되었고, Raman 분석에서는 Aragonite의 특징적 1083 cm^{-1} , 705 cm^{-1} peak가 검출되었다. 그러나, UV-Vis 스펙트럼 분석에서는 흑점패(*P. margaritifera*) 흑진주와는 다른 요인에 기인하는 발색 양상임을 예상하게 했으며 이는 흑진주를 생산하는 모패의 종이 다르기 때문으로 생각된다.

1. 서론

연체동물(Mollusc) 중 이매패류(bivalves)와 복족류(gastropods) 일부에서는 패각 안쪽에 무지개빛 혼색층(iridescent layer)을 볼 수 있는데, 이를 진주(pearl)의 진주층(nacre)과 동일하게 진주층(nacre)이라고 통칭한다. 조개(shell)의 패각 안쪽과 바깥쪽은 서로 다른 색상과 구조를 보인다. 이는 연체동물이 스스로의 생존율을 높

이기 위해 발달시킨 기능적 측면으로 이해될 수 있다. 외부 충격이나 화학물질에 대한 일차적 방어 의미를 갖는 바깥쪽 패각과 이로부터의 균열이나 에너지 전달을 차단하고 내부 장기를 보호하기 위해 바깥층과는 구조적으로 다르면서 더욱 인성이 강한 안쪽 패각, 즉 진주층 부분으로 구성되어진 것으로 볼 수 있다[1]. 진주와 진주층에 대한 이해는 단순한 미적 관점을 벗어나, 진주층의 구조와 기능적 측면으로 연구가 진행되어 최근에는 진주층을 이용한 신소재 개발로까지 이어지고 있다[2]. 진주층을 형성하기 위해서는 전체 질량의 5% 미만을 차지하는 유기질 매트릭스가 아라곤나이트(aragonite)형 탄산칼슘과의 생광물화(biomineralization) 기전을 구축하

[†]Corresponding author
Tel: +82-19-373-7369
Fax: +82-61-330-6251
E-mail: siamstone@hanmail.net

는 작용이 필요하다. 이 때 단백질-키틴 (protein-chitin) 복합체가 탄산칼슘 층 사이로 포개짐으로서 강한 인성을 진주층에 부여하는 것으로 연구되었다[1, 3, 4]. 또한 서로 다른 여러 종의 진주층 유기질 매트릭스에서 공통적으로 aspartic, 혹은 glutamic residue가 높은 농도로 발견되므로 카르복실기(carboxyl group)가 칼슘과 결합하여 결정의 nucleation을 촉진하여 진주층 형성에 관여하는 것으로 본다[5].

이렇게 패각 안쪽으로 진주층이 형성 가능한 이매패류와 복족류 중 일부를 이용해서 진주 양식이 가능하다. 현재 시장에서 활발히 유통되는 진주 양식에 이용되고 있는 이매패는 담수 조개류와 해수 조개류로 크게 나눌 수 있다. 이 중 고가에 거래되는 해수진주를 생산하는 해수 조개에는, 백접패(*Pinctada maxima*), 흑접패(*Pinctada margaritifera*), 진주조개(*Pinctada fucata*)가 있다. 양식된 진주의 색상은 연체동물과 서식 환경에 따라 다양하다. 이 중 백색을 띄는 진주는 다양한 조개에서 생산이 가능하나, 흑진주는 흑접패(*Pinctada margaritifera*)에 의해서만 양식되며 폴리네시아 타히티 및 근역에서 전체 흑진주 생산량의 90 % 이상을 생산한다. 흑접패를 이용한 진주 양식은 모패 채집에 어려움이 있고, 수온과 염분농도 등에 예민하게 반응하므로 환경변화가 거의 없는 청정 해수지역이어야만 가능하기 때문이다[6]. 이러한 산출지역의 제한과 희소가치로 인해 흑진주는 고가의 보석 상품으로 거래되고 있다. 해수 진주 양식 산업은 연안어업 중 가장 고부가가치 산업의 일종이다. 국내에서는 아코야 진주와 반구형 전복진주 양식이 이루어지고 있으며, 국내에서 뿐만 아니라, 타히티와 그 일대를 제외하고는 흑진주의 대량 양식 생산은 이루어지지 않고 있다.

우리나라 서해안과 남해안에 풍부히 존재하는 키조개(*Atrina pectinata*)는 생존력이 강한 국내 최대형의 패각으로서, 패각 안쪽의 진주층이 두텁고 흑진주와 유사한 아름다운 색상을 띄며, 간혹 키조개 내에서 천연적으로 짙은 색상의 진주가 발견되는 예가 있다. 따라서 흑진주 양식을 위한 새로운 모패로서의 가능성을 엿볼 수 있기에 본 연구에서는 키조개로부터 진주양식이 시도된 경우를 조사하고, 양식의 성공률을 높이기 위해 개발 작업을 병행하여, 그 결과로 얻어진 흑진주의 특성 분석을 실시하고자 한다.

2. 실험 방법

흑진주를 생산하기 위한 모패로는 전라남도 득량만 일대의 키조개가 사용되었으며, 학명은 *Atrina pectinata*로서, 일반 명칭은 pen shell이다. 이매패강(Bivalvia) 홍합목(Mytiloidea), 키조개과(Pinnidae)에 속하는 키조개는 인

도 태평양, 필리핀, 남동중국해, 일본, 한국에 분포하며, 우리나라에서는 남해안의 진해만, 득량만, 여자만 및 서해안의 가로림만, 천수만 등지의 수심 약 5 m 이상의 갯벌 바닥에 무리지어 서식한다고 알려져있다[7]. 각장이 20~36 cm 정도, 각고가 14.5~15 cm 정도인 대형 식용 패류로서 우리나라 연안에서 나는 조개류 중 가장 큰 조개이다. 키조개 패각의 색상은 회록갈색 또는 암황록색을 띄며, 패각 표면에 많은 돌기가 있다. 모양이 꼭지(각정, 殼頂)가 매우 좁고 아래로 점점 넓어진 삼각형이어서 마치 곡식을 까부르는 킵을 닮았다 해서 키조개로 이름 붙여진 듯하다. 키조개에서는 천연적으로 간혹 작은 사이즈의 진주가 발견되며, 패각 안쪽은 짙은 색의 진주 광택을 나타내는데, 이는 진주 생산의 가능성을 충분히 예상할 수 있게끔 하는 부분이다.

모패로 사용할 키조개는 역제, 생식세포방출, 모패선별, 개각 등의 작업을 거쳐 처리하고 핵 시술한 다음, 중간 양성 기간을 거친다. 중간 양성 기간 동안 일부를 조사하여 탈핵 여부와 진주층의 형성 여부를 알아보고, 이후에 연안의 갯벌에 키조개 모패를 이식 관리하여 진주를 양식한다. 본 연구에서는 전라남도 득량만 일대의 키조개를 모패로 사용하여 양식한 흑진주를 시료로 사용하였으며, 키조개의 패각 안쪽 진주층과 흑접패(*Pinctada margaritifera*) 흑진주를 함께 조사하여 비교 분석하였다. 광학현미경을 사용하여 양식된 진주의 외관 및 표면 특징을 관찰하였다. 그리고 진주층의 파단면 미세 구조를 알아보기 위해 측정시료를 백금코팅(Coater; SCD005)한 후 전계방출 주사전자 현미경(FE-SEM; SUPRA 55VP)을 이용하여 관찰하였다.

구성 원자 분석 및 색의 기원을 알아보기 위해 자외선 가시광선 근적외선 분광광도계(UV-Vis-NIR spectrophotometer; UV-3100PC)를 이용하였으며, 해수와 담수 진주 차이에 의한 조성 분석 및 특징 감별을 위해서는 에너지 분산형 X선 형광 분광기(ED-XRF spectrometer; Elva X)를 사용하였다. 또한 라만분광기(Raman spectrometer; DV420-BU, SR-303i-B, H800NAM Ar-ion laser)를 이용하여 키조개로부터 양식된 흑진주의 구조적 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 육안 및 광학현미경 관찰

키조개(*Atrina pectinata*)를 이용하여 양식한 흑진주의 육안 관찰 결과는 Fig. 1(a)에서와 같이 전체적으로 검은 몸색에 청록색 내지 녹자색 등의 오버톤과 혼색(iridescence)을 나타내어 흑접패(*P. margaritifera*)에 의

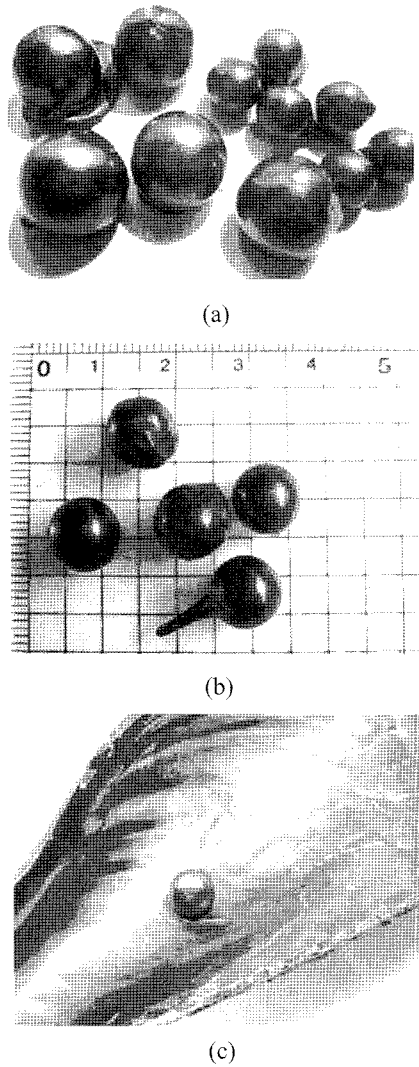


Fig. 1. Photographs of the black pearl cultured using *Atrina pectinata*. (a) Various sized black pearls, (b) 8~10 mm sized cyst pearls and (c) 14.5 mm sized blister pearl.

해 양식된 흑진주와 유사한 색상을 띠고 있었다. 양식된 진주의 형태는 Fig. 1(b)에서와 같이 6~7 mm 크기의 핵을 시술한 경우, 구형 내지 일부분이 돌출된 모양의 8~10 mm 크기의 시스트 펄(cyst pearl)로 양식되었으며, 12~13 mm 크기의 핵을 시술한 경우는 Fig. 1(c)에서와 같이 14.5~15 mm 크기의 패각에 붙은 블리스터 펄(blister pearl)로 채취되는 경향이 있었다.

광학 현미경에 의한 확대($\times 60$) 관찰시 키조개를 이용한 흑진주의 표면 구조에서 이매패를 사용하여 양식한 진주의 표면에서 특징적으로 나타나는 진주층 성장 패턴 구조(Fig. 2(a))를 선명하게 볼 수 있었다. 그러나 흑접패 흑진주의 표면과 비교해 볼 때 흑접패 흑진주의 성장 패턴이 좀 더 균일하고 좁은 간격의 완만한 곡선으로 나타났으며(Fig. 2(b)), 키조개 흑진주의 경우, 굴곡이 많은 동심원상의 무늬가 굵은 간격으로 나타나는 step을 보

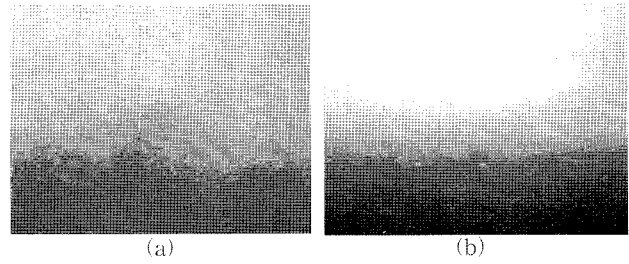


Fig. 2. Optical microscopic photographs of the black pearl cultured using (a) *Atrina pectinata* and (b) *Pinctada margaritifera*.

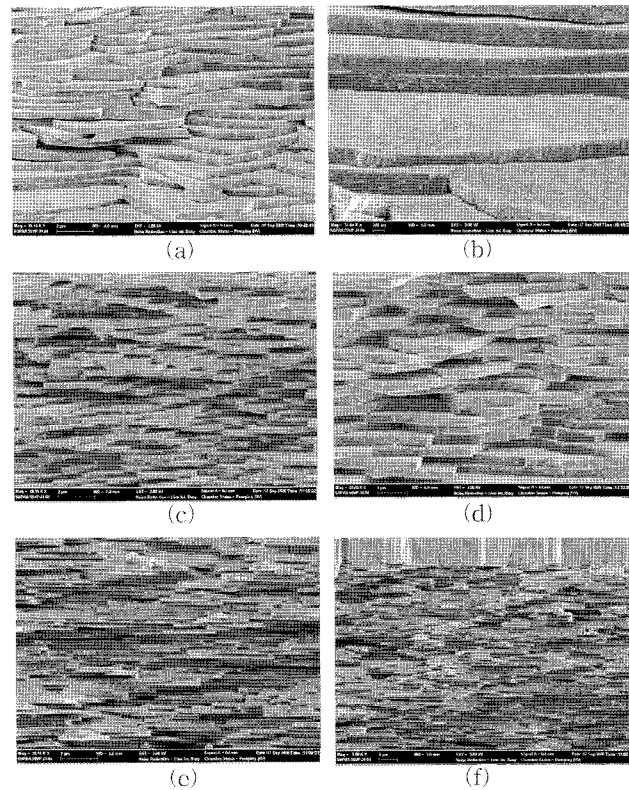


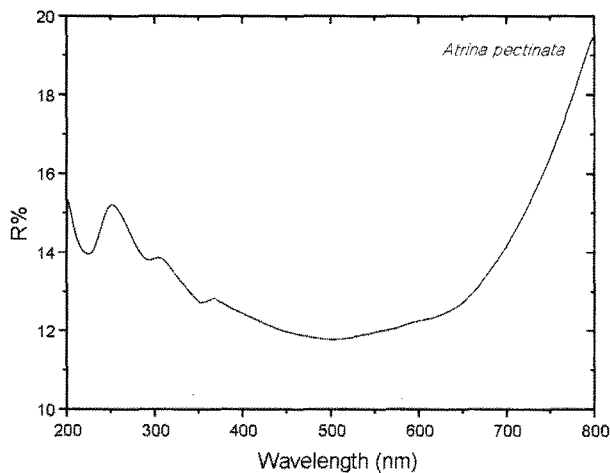
Fig. 3. FE-SEM micrographs of fracture surfaces of nacre (a), (b): *Atrina pectinata* pearl (c), (d); *P. margaritifera* pearl and (e), (f); inner surface of *Atrina pectinata* shell. (f) image shows calcite structure (upper region of image) contact with aragonite tablets.

였다.

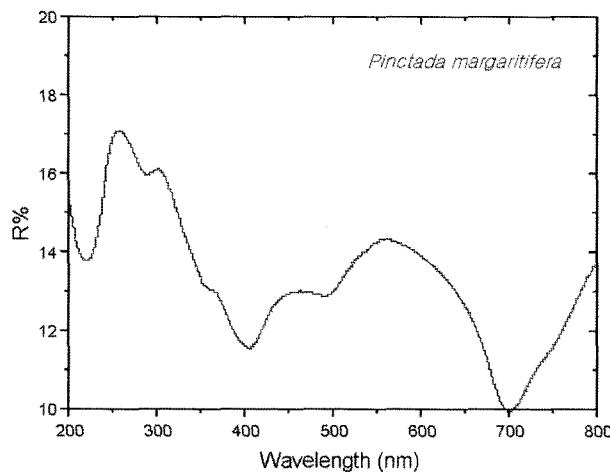
3.2. 전계방출 주사현미경(FE-SEM) 관찰

측정시료를 백금 코팅 한 후 전계방출 주사현미경(FE-SEM)을 이용하여 관찰하였다. Fig. 3(a), (c)와 (e)는 $\times 18150$ 배율, (b)는 $\times 54640$ 배율, (d)는 $\times 30000$ 배율, (f)는 $\times 9000$ 배율로 관찰한 사진이다. 키조개를 이용한 흑진주의 진주층 파단면 사진((a), (b)의 경우, 흑접패 흑진주((c), (d)와 마찬가지로 전체적으로 균일하게 잘 발달된 다각형 편상(polygonal tablets) 구조를 볼 수

있었으며, 흑접패 흑진주의 진주층 두께는 평균 0.3~0.4 μm 이었고, 키조개 흑진주의 진주층 두께도 0.3~0.4 μm 인 것으로 관찰되었다. 키조개의 패각 안쪽 진주층에 대한 주사현미경 사진 ((e),(f))에서는 양식된 진주에서보다 좀 더 진주층의 두께가 얇은 0.2~0.25 μm 인 것으로 나타났으며, 이는 패각 진주층의 성장방향에 따른 부위별 진주층 두께 차이에 기인하는 것으로 보인다. 또한 사진 (f)에서와 같이 키조개 패각 안쪽에서 능주층(prismatic structure)에 인접하여 진주층이 성장된 구조를 나타내고 있었다. 전계방출 주사현미경을 통한 관찰을 통해 키조개 흑진주의 진주층이 규칙적으로 잘 발달된 아라고나이트(aragonite)형 판상 구조를 이루고 있다는 것을 알 수 있었으며, 이는 CIBJO(Confederation Internationale de la Bijouterie, Joaillerie Orfeverie des Diamants, Perles et Pierres, 세계주얼리연맹)의 양식진주 정의 규정에 부합되어 상거래시 진주로 명칭되기에 적합하다고 본다.



(a)



(b)

Fig. 4. UV-Vis spectra of pearls cultured using the (a) *Atrina pectinata* and (b) *P. margaritifera*.

3.3. UV-Vis-NIR spectrophotometer 특성

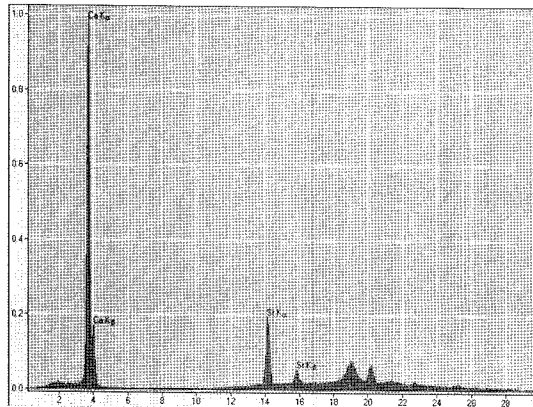
흑접패의 흑진주에서는 특징적인 유기 화합물 색소 (pigments)의 피크를 볼 수 있는데[8], 흑접패 흑진주의 UV-Vis-NIR spectrophotometer 측정 결과, 천연 칼라의 흑접패 흑진주에서 일반적으로 볼 수 있는 400, 500, 700 nm 대의 흡수스펙트럼이 나타났다(Fig. 4(b)). 이와 달리 키조개 흑진주의 스펙트럼(Fig. 4(a))에서 200~350 nm 사이에서는 흑접패 흑진주와 거의 유사한 양상으로 피크들이 나타났으나, 400 nm 이상에서 흑접패 흑진주에서 나타나는 피크들이 나타나지 않았다. 가시영역인 약 400~700 nm에서의 흡수영역을 고려한다면 인체가 눈으로 보고 감지하는 흑접패 흑진주와 키조개 흑진주의 색상에 대한 느낌은 다소 상이할 것으로 본다. 이는 진주를 형성하는 조개의 종이 다르므로서 나타나는 유전적 혹은 환경적 차이에 의한 결과라고 생각되며, 이와 같은 것은 키조개로 흑진주를 생산할 경우 흑접패에서 양식한 흑진주와의 감별 방법 중의 하나가 될 수 있을 것으로 사료된다.

3.4. ED-XRF spectrometer 특성

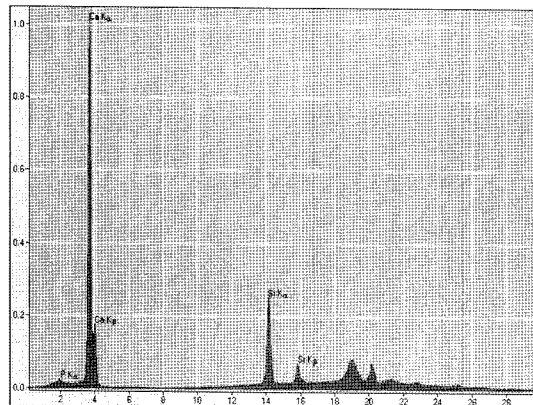
에너지 분산형 X-선 형광 분광기를 통한 키조개 흑진주의 스펙트럼 분석 결과, Fig. 5(a)에서와 같이 주성분은 탄산칼슘(CaCO_3) 성분이며 해수 양식 진주의 특징 성분인 스트론튬(Sr)과 칼륨(K) 등이 나타나고 있음을 알 수 있다. 한편, 담수 진주에 특징적으로 나타나는 망간(Mn) 성분은 나타나지 않았다. 이와 같은 결과는 흑접패 흑진주의 스펙트럼(Fig. 5(b))과 거의 일치하였다. 이는 양식에 사용한 키조개의 섭생 환경이 남해 연안의 해수환경이므로 흑접패 흑진주와 유사한 해수 양식 진주의 특징적 원소 성분이 검출된 것으로 보인다. 키조개 흑진주에서 있어서, XRF 측정의 정량적 수치는 진주 개체에 따라 약간의 증감 차이는 있었으나, 그 변화는 크지 않았다.

3.5. Raman 분광 특성

Raman 분석을 위해 514.5 nm에서 여기된 Ar-ion 레이저를 사용하여 피크를 확인한 결과, Fig. 6(a)에서와 같이 키조개 흑진주에서 1083 cm^{-1} , 705 cm^{-1} 부근 피크가 나타났다. 여러 키조개 흑진주의 시료를 조사한 결과, 일부에서는 다소 감소된 피크를 보이기도 했다. 1083 cm^{-1} , 705 cm^{-1} 피크는 아라고나이트의 solid mineral 혹은 진주층에서 나타나는 전형적인 아라고나이트 관련 피크들이다[9-11]. 흑접패를 이용한 흑진주에서는 백접패(*Pinctada maxima*)를 이용한 진주에서보다 좀 더 약한



(a)



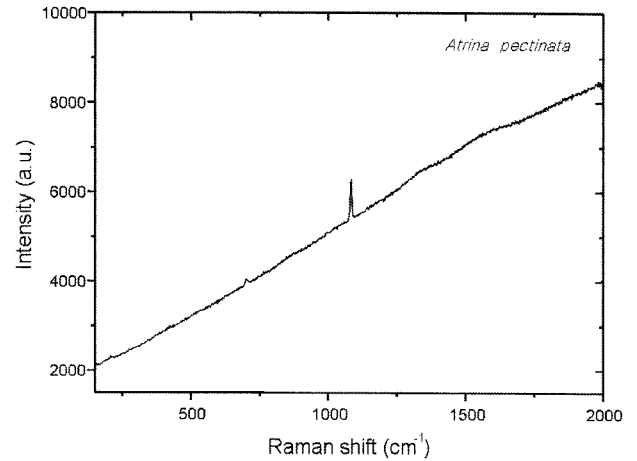
(b)

Fig. 5. XRF spectra of (a) *Atrina pectinata* pearl and (b) *P. margaritifera* pearl.

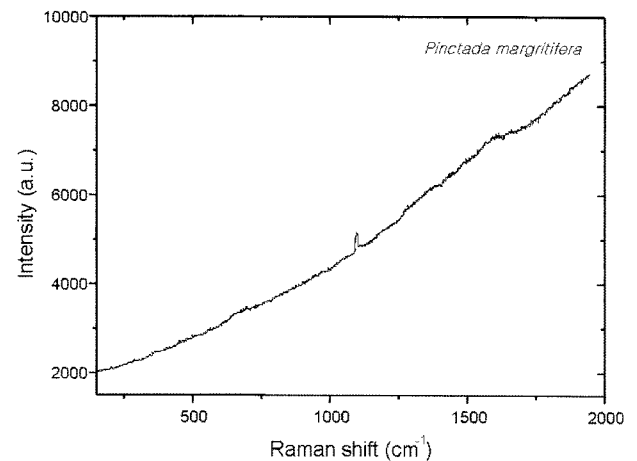
아라고나이트 피크(Fig. 6(b)가 나타나는 것으로 알려져 있다. 흑접패 흑진주에서는 특징적인 포르피린(porphyrin) 유기화합물 밴드가 1100 cm^{-1} 와 1800 cm^{-1} 사이에서 나타나는 것으로 보고되어 있다[12]. 그러나 흑접패 흑진주의 Raman 분광에서 포르피린 관련 밴드가 뚜렷하지 않았으며, 키조개 흑진주의 Raman 분광 특성에서는 포르피린 관련 밴드가 나타나지 않았다.

4. 결 론

새로운 진주의 개발 일환으로, 우리나라 남해 연안에 서식하는 키조개(*Atrina pectinata*)를 이용하여 양식한 흑진주의 특성 분석을 실시하였다. 그 결과, 외관상으로 검은 몸색에 다양한 혼색(iridescence)을 나타내어 흑진주의 특징적 색상 및 광택을 나타내었고, 전계방출 주사 현미경(FE-SEM) 관찰 결과, 진주층의 파단면에서 기존 이매패(bivalves) 진주층에서 볼 수 있는 다각형 아라고나이트 판상구조(polygonal aragonite tablets)를 볼 수 있었다. ED-XRF 측정 결과 해수 진주에서 나타나는 성



(a)



(b)

Fig. 6. Raman spectra of (a) *Atrina pectinata* pearl and (b) *P. margaritifera* pearl.

분 원소의 특성을 보였으며, Raman 분석 결과 아라고나이트형 탄산칼슘의 피크를 나타내었다. 그러나 UV-Vis spectrophotometer 측정 결과 흑접패 흑진주에서 나타나는 pigments의 흡수 스펙트럼이 키조개 흑진주에서는 나타나지 않았다. 이는 키조개와 흑접패 간 종(species)의 차이 및 상이한 분포로 인한 서식 환경의 차이 등으로 인해 대사(metabolism) 산물이 서로 일치하지 않기 때문으로 본다. 이러한 차이는 흑진주에 대한 발색 기전 이해와 보석학적 감별에 응용될 수 있다고 본다.

참 고 문 헌

- [1] Julyan H.E. Cartwright and Antonio G. Checa, "The dynamics of nacre self-assembly", J.R. Soc. Interface 4 (2007) 491.
- [2] G. Mayer, "Rigid biological systems as models for synthetic composites", Science 298 (2005) 1144.
- [3] A.P. Jackson, J.F.V. Vincent and R.M. Turner, "The mechanical design of nacre", Proc. R. Soc. B. 234

- (1988) 415.
- [4] Antonio G. Checa and Alejandro B. Rodriguez Navarro, "Self-organisation of nacre in the shells of Pterioda", *Biomaterials* 26 (2004) 1071.
- [5] Kenneth Simkiss and Karl M. Wilbur, "Biomineralization", Academic press, Inc., San Diego, California (1989) 230.
- [6] KORDI, "A study on the resources development of blacklip pearl oyster in Southwestern Pacific", Korea (2000) 14.
- [7] S.J. Lee, K.S. Min, B.G. Kim, C.M. An, S.M. Ju and J.S. Lee, "Gonad Development and Gametogenic Cycle of the Pen Shell, *Atrina pectinata* (Bivalvia: Pinnidae)", *J. Kor. Fish. Soc.* 39 (2006) 398.
- [8] A. Comfort, "Acid-soluble pigments of molluscan shells", *Biochem J.* 44 (1949) 111.
- [9] Y.C. Kim, "A Study on the method of gem identification and diamond grading using the advanced analysis instruments", Dept. of Gemological Engineering, Dongshin University (2003) 128.
- [10] Jung Uk Oh, "A Study on the characterization of the seawater pearls and freshwater pearls", Dept. of Gemological Engineering, Dongshin University (2003) 86.
- [11] Debra Johnson, Peter Larsen, Jerry Fluellen, Douglas Furton and Stephanie A. Schaertel, "A modular raman spectrometer for solids", *The Chemical Educator* 13 (2008) 82.
- [12] H.G.M. Edwards and J.M. Chalmers, "Raman spectroscopy in archaeology and art history", Royal Society of Chemistry, Cambridge UK (2005).