Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology Vol. 22, No. 1 (2012) 36-41 http://dx.doi.org/10.6111/JKCGCT.2012.22.1.036

Detection of gamma irradiated South Sea cultured pearls

Hyunmin Choi[†], Bohyun Lee and Youngchool Kim

Hanmi Gemological Laboratory (Hanmi Lab), Seoul 110-390, Korea (Received November 17, 2011) (Revised November 22, 2011) (Accepted November 25, 2011)

Abstract We have been performed on $Co^{60} \gamma$ -ray irradiation of South Sea cultured pearls, with the absorbed dose of 0.1~ 100 kGy at room temperature. In addition, it was investigated electron paramagnetic resonance (EPR) and amino acid analysis (AAA) for detection of Gamma irradiated South Sea cultured pearls. It was observed that the irradiated South Sea cultured pearls revealed additional free radical peak such as CO_2^- , at a g-factor of 2.001 ± 0.002 in EPR spectra. From the amino acid analysis (AAA), it was shown that some of amino acid in the protein of the nacre destroyed after γ -ray; glutamic acid residue by 11.43 %, alanine by 3.11 %, and histidine by 43.75 %. It was useful to detect the irradiated South Sea cultured pearls by EPR measurement in our study.

Key words Gamma-ray, South Sea cultured pearls, EPR, Free radical

감마선 조사된 남양진주의 검지

최현민[†], 이보현, 김영출 한미보석감정원, 서울, 110-390 (2011년 11월 17일 접수) (2011년 11월 22일 심사완료) (2011년 11월 25일 게재확정)

요 약 남양진주에 Co⁶⁰을 이용하여 0.1~100 kGy까지 선량의 범위에서 방사선 조사 실험을 행하였다. 더불어 방사선 조사된 남양진주의 검지를 위해 전자상자성공명(EPR)과 아미노산분석(AAA)을 행하였다. EPR 분석에서 방사선 조사후, 방 사선 조사전에는 없었던 free radical이 생성되었으며 CO₂ radical의 g-factor는 2.001 ± 0.002이었다. 진주층의 아미노산 분석 결과 방사선 조사후의 glutamic acid는 11.43 %, alanine은 3.11 %, histidine은 43.75 %의 감소량을 보였으며, 이는 일부 아미 노산이 파괴되었음을 보여준다. 본 연구의 결과로 EPR 분석은 방사선 조사된 남양진주의 검지에 적합하였다.

1.서 론

1940년대에 식품에 방사선을 조사(irradiation)하는 원 리가 발견된 이후로 1950년대에 이르러 선진국에서 식 품을 대상으로 하는 방사선 조사에 대한 적용연구가 본 격적으로 시작되었으며, 1950년대 후반에는 부분적으로 우주선 식품을 대상으로 식품에 방사선 조사가 이루어지 기 시작했다. 방사선 조사된 진주의 등장은 식품 조사 연구가 본격적으로 진행되기 시작한 1950년대 후반 즈 음이며, 국내에서는 1980년대 중·후반에 이르러 진주에 방사선을 조사하는 실험이 시작된 것으로 보인다[1].

[†]Corresponding author Tel: +82-2-3672-2800 Fax: +82-2-3672-2803 E-mail: hmcgem@hanmail.net 초기의 방사선 조사된 진주는 유기물을 많이 함유하거 나 색의 정도가 상대적으로 좋지 않은 아코야진주, 또는 담수진주를 이용하여 그 당시 생산량이 적은 흑진주 수 요에 맞추기 위해, 검정색으로 변색시키기 위한 목적이 컸다. 또한 감마선을 이용해 30 kGy 이상의 높은 조사 선량으로 처리되었기 때문에 비파괴 검사방법인 흑진주 에서 분비되는 특유의 색소 검출로 판별하는 반사분광광 도계 방법이나 빛의 투과를 이용해 관찰하는 광투과를 이용한 방법, 천공된 부분을 통해 핵의 흑화도를 관찰하 는 확대검사 방법 등으로 식별이 가능하다[2].

된 것으로 보인다[1]. 최근에 거론되는 방사선 조사된 진주는 초기의 흑진주 의 대용품으로 변색하기 위한 목적과는 달리, 우리나라 사람이 선호하는 색인 그레이, 실버 그레이로 변색된 고 가의 남양진주이다. 이렇게 변색된 남양진주는 처리업자 에 의하면 최근에는 0.3~1 kGy 사이의 낮은 조사선량에 서도 처리되고 있다고 한다. 낮은 조사선량에서 처리된 진주는 앞에서 언급된 비파괴검사 방법인 반사분광광도 계, 광투과법, 확대검사 등을 이용한 검사로는 식별이 매 우 어렵다. 진주를 절단하여 핵을 관찰한다 할지라도 방 사선 조사된 진주인지 아닌지를 구별하는 것은 매우 신 중을 기해야 한다. 때문에, 이제는 더 이상 비파괴로 방 사선 조사된 진주를 식별할 수 있는가 없는가의 문제가 아니라, 진주를 절단하고서도 방사선 조사된 진주인지 아 닌지의 식별이 힘들게 된 것이다. 식품분야를 포함한 다 양한 분야에서 방사선 조사로 인한 생성물의 검지 방법으 로 TL(thermoluminescence), EPR(electron paramagnetic resonance) 등의 분석기기를 이용하는 물리적 방법이 제시되고 있다[3,4]. EPR(또는 ESR, electron spin resonance)은 낮은 조사선량으로부터 높은 조사선량에 이르기까지 생성되는 radical의 종류와 양을 측정하기에 매우 유용한 도구이며 방사선 조사로 인해 유발된 free radical은 일반적으로 EPR을 이용하여 측정한다[5].

따라서 본 연구에서는 조사된 식품 등을 검지하는 방 법에 착안하여 물리적, 생화학적 방법 등을 이용한 방사 선 조사된 남양진주의 특성을 분석하였으며, 특히 EPR 스펙트럼의 변화를 추적하여 감마선 조사된 남양진주와 조사되지 않은 남양진주를 식별하고자 하였다.

2.실 험

2.1. 시편 및 방사선 조사

본 실험에서는 8~16.5 mm의 남양진주 200개와 8 mm 아코야진주 60개, 7.8 mm 핵 60개를 3차례에 걸쳐 방사 선 조사를 하였다. 1차 조사는 0.5, 1, 5, 10, 30, 100 kGy로, 2차 조사는 0.5, 1, 2.5, 5, 7.5 kGy의 선량으로 조사하였으며, 3차 조사는 낮은 선량을 세분화한 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 kGy의 선량으로 각각 조사하였다. 1, 2차는 (주)그린피아기술 방사선 조사시설의 Co⁶⁰ γ-ray를, 3차는 한국원자력연구원 방사선 조사시설의 Co⁶⁰ γ-ray 를 이용하였다.

2.2. EPR의 측정

시편은 방사선 조사되지 않은 진주와 방사선 조사된 진주를 각각 분쇄하여 사용하였다. EPR 측정은 Bruker사 의 X-band EPR spectroscopy(EMX, 한국기초과학지원연 구원)와 Mn marker 사용을 위해 Jeol사의 X-band EPR spectroscopy(FA300)를 이용하였다. EPR spectroscopy의 실험조건은 microwave frequency 9.8 GHz, microwave power 2 mW, modulation amplitude 1~2 G, signal

.

channel의 time constant 0.1 sec, sweep time 1 min 등 이었으며 방사선 조사로 생성된 radical의 변화와 검지 여부를 알아보기 위하여 선량에 따라 각각 EPR 측정을 실시하였다.

2.3. 아미노산 분석

진주층 내의 아미노산 분석을 위하여 고온의 reaction coil에서 유도체아미노산을 만든 후 흡광도를 측정하였으 며 각각의 아미노산의 정성 및 정량을 분석하기 위해 High speed amino acid analyzer (L-8800, Hitachi)를 이용하였다.

각각의 시료를 glass tube에 넣어 무게를 측정한 다음 6N HCl을 넣고 110°C에서 22시간 동안 가수분해한 후 감압건조 하였다. 이를 0.02N HCl에 초음파 용해하고 희석하여 0.45 μm의 syringe filter를 이용하여 여과한 후 방사선 조사 전과 후의 시료를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 방사선 전, 후의 관찰

Fig. 1은 방사선 조사 1차 실험결과로서 진주 핵의 방 사선 조사전과 방사선 조사선량별 변화 결과이다. 흡수 선량이 증가할수록 핵의 흑화도가 증가하였지만, 30 kGy 와 100 kGy에서의 흑화도는 큰 차이가 없었다. Fig. 2는 아코야진주의 방사선 조사선량별 결과이다. 조사전의 pinkish white 였던 아코야진주의 색상은 0.5와 1 kGy 선량에서 광택이 향상되고 gray 컬러가 미세하게 더하여 졌으나 5 kGy부터는 pinkish white가 사라지고 gray 또 는 bluish gray만 남게 됨을 볼 수 있다. 또한 핵의 경 우와 비슷하게 매우 높은 흡수선량인 30 kGy와 100 kGy 는 컬러 변화의 차이가 거의 없었다. 방사선 조사후 핵 이 흑화되는 경향은 MnCO₃에 의함이라고 알려져 있으 며, 핵의 Mn 함유량은 210~600 ppm, 해수진주 진주층 의 Mn 함유량은 15~20 ppm 정도로 보고되어있다[6]. 때문에 MnCO₃는 방사선 조사에 의해 Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂ 등의 산화물로 변화되거나 특정 원소의 이온화 작용 등에 의해 핵과 진주층이 변색된 것으로 추측된다.

Fig. 3은 남양진주의 방사선 조사선량에 따른 변화를 보여준다. 조사전에 white 였던 남양진주는 방사선 조사 후 gray로 바뀌었지만, 핵과 아코야진주처럼 흡수선량이 증가함에 따라 컬러의 변화가 비례하여 변하지는 않았다. 이러한 결과는 UV-Visible 스펙트럼을 통해서도 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 4와 Fig. 5는 방사선 흡수선량에 따른 핵과 아코

- I'



Fig. 1. The Changed color of nuclei by irradiation dose. (a) Before irradiation, (b) 0.5 kGy, (c) 1 kGy, (d) 5 kGy, (e) 10 kGy, (f) 30 kGy and (g) 100 kGy.



Fig. 2. The Changed color of akoya cultured pearl by irradiation dose. (a) Before irradiation, (b) 0.5 kGy, (c) 1 kGy, (d) 5 kGy, (e) 10 kGy, (f) 30 kGy and (g) 100 kGy.



Fig. 3. The Changed color of South Sea cultured pearl by irradiation dose. (a) Before irradiation, (b) 0. kGy, (c) 1 kGy, (d) 5 kGy, (e) 10 kGy, (f) 30 kGy and (g) 100 kGy.



Fig. 4. UV-Visible spectra of nuclei by irradiation dose.



Fig. 5. UV-Visible spectra of akoya cultured pearl by irradiation dose.



Fig. 6. UV-Visible spectra of South Sea cultured pearl by irradiation dose.

야진주의 UV-Visible 스펙트럼이다. 핵은 흡수선량이 증 가함에 따라 빛의 반사도가 현저하게 줄었음을 볼 수 있 으며 아코야진주도 흡수선량이 증가함에 따라 빛의 반사 도가 감소하는 경향을 보여준다. 반면에 Fig. 6의 남양 진주의 UV-Visible 스펙트럼 결과로 흡수선량과 빛의 반 사도의 경향성을 찾기 어렵다. 이는 진주층과 밀접한 관 계가 있을 것으로 여겨지는데, 아코야진주는 진주층이 0.6 mm 정도로 얇기 때문에 변화된 핵의 결과가 잘 투 영된 반면, 남양진주의 진주층은 보통 2 mm 이상으로 두껍기 때문에 변화된 핵의 결과가 잘 투영되지 못했을 가능성이 높기 때문이다.

3.2. EPR 분석

식품 등에 방사선을 쪼이게 되면 방사선의 전리작용으 로 인해 분자결합을 붕괴시키고 free radical이나 ion을 생성한다는 것은 이미 잘 알려져 있다[7]. 본 연구에서 는 조사된 식품 등의 연구에 활발하게 응용되고 있는 EPR을 이용하여 분석하였으며 방사선 조사전과 후의 차 이점과 방사선 조사선량에 따른 변화 양상을 알고자 하 였다.

Fig. 7은 방사선 조사전과 0.1 kGy로 방사선 조사된 남양진주의 EPR 스펙트럼이다. 방사선 조사전에는 존재 하지 않던 free radical peak가 방사선 조사 후 생성되었 다. 식품분야를 포함한 다양한 분야의 연구 결과로부터 방사선 조사후 새롭게 생성된 free radical은 유기성분에 의해 생성되는 radical과 무기성분인 CaCO₃에서 생성되 는 hydroxyapatite radical로 분류됨을 알 수 있다[8].

진주는 CaCO₃가 주성분으로 aragonite 결정상의 진주 층, calcite 결정상으로 알려진 핵과 진주층 사이에 존재하 는 단백질 성분인 conchiolin으로 구성되어있다. Aragonite 와 calcite의 구조는 모두 Ca²⁺ 이온과 CO₃²⁻ 이온이 교 차하며 구성되어있다. 따라서 진주에 방사선을 쪼이게









되면 방사선의 전리작용으로 인해 내부적인 결정구조가 원인이 되어 CO₂, CO₃, CO₃³⁻ 등의 이온이 생성될 수 있으며, conchiolin과 같은 불순물이 원인이 되어 SO₂, SO₃의 이온이 생성될 수 있다[9-11]. 이러한 과정에 의 해 Fig. 7의 결과는 방사선 조사후 무기성분에 의한 CO₂, CO₃와 유기성분에 의한 SO₂, SO₃가 모두 나타난 것으로 판단된다.

Fig. 8은 진주를 구성하는 진주층, 핵, conchiolin을 5 kGy 선량의 방사선 조사후 Mn marker와 함께 측정한 스펙트럼이다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 진주에 방사선 조사후 생성되는 free radical은 진주층과 핵, conchiolin 은 거의 비슷한 양상을 보였으나 각각 비교해보면 미세



Fig. 9. EPR spectra of South Sea cultured pearl by irradiation dose.

한 차이를 볼 수 있다. 진주층과 conchiolin은 SO₂, SO₃ 와 관련된 radical이 핵보다는 용이하게 발견되었는데, 이는 SO₂, SO₃와 관련된 conchiolin 성분이 주로 진주 층을 구성하는 aragonite 구조 사이에 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

한편 방사선 조사에 의해 야기된 free radical의 gfactor를 분석하기 위해 Mn marker를 사용하였으며, CO₂와 관련된 free radical의 g-factor는 2.001 ± 0.002 이었다. 본 연구에서 분석된 모든 시료에서 동일한 gfactor값이 존재하지는 않았는데, 이는 g-factor값이 일반 적으로 스핀과 오비탈 각운동량에 영향을 받기 때문으로 사료된다.

Table 1

Amino acid composition of nacre of South Sea cultured pearl before and after irradiation

No	Amino acid	Before irradiation (13.4 mg/2.5 mL)			0.5 kGy (14.0 mg/2.5 mL)			5 kGy (9.7 mg/2.5 mL)			7.5 kGy (17.3 mg/2.5 mL)		
		ng/20 μL	mg/g	%	$ng/20\;\mu L$	mg/g	%	$ng/20\mu L$	mg/g	%	ng/20 µL	mg/g	%
1	Asp	413.21	3.85	16.5	447.034	3.99	16.7	714.604	9.21	17.1	526.994	3.81	16.6
2	Thr	36.261	0.34	1.5	39.392	0.35	1.5	56.784	0.73	1.4	42.568	0.31	1.3
3	Ser	126.76	1.18	5.1	132.559	1.18	5	206.234	2.66	4.9	157.841	1.14	5
4	Glu	87.752	0.82	3.5	98.39	0.88	3.7	142.042	1.83	3.4	99.79	0.72	3.1
5	Gly	604.96	5.64	24.2	639.612	5.71	23.9	1,029.48	13.27	24.6	774.669	5.6	24.4
6	Ala	562.73	5.25	22.5	572.134	5.11	21.4	862.049	11.11	20.6	692.043	5	21.8
7	Cys	-	0	0	17.812	0.16	0.7	27.996	0.36	0.7	22.998	0.17	0.7
8	Val	23.166	0.22	0.9	24.28	0.22	0.9	34.845	0.45	0.8	27.053	0.2	0.9
9	Met	7.778	0.07	0.3	8.87	0.08	0.3	15.828	0.2	0.4	11.05	0.08	0.3
10	Ile	16.369	0.15	0.7	16.947	0.15	0.6	25.387	0.33	0.6	19.299	0.14	0.6
11	Leu	195.22	1.82	7.8	203.508	1.82	7.6	320.137	4.13	7.7	243.985	1.76	7.7
12	Tyr	32.52	0.3	1.3	51.606	0.46	1.9	97.288	1.25	2.3	73.285	0.53	2.3
13	Phe	75.045	0.7	3	80.905	0.72	3	128.905	1.66	3.1	96.213	0.7	3
14	Lys	54.659	0.51	2.2	61.687	0.55	2.3	95.399	1.23	2.3	69.709	0.5	2.2
15	NH3	49.711	0.46	2	47.198	0.42	1.8	62.827	0.81	1.5	53.491	0.39	1.7
16	His	39.517	0.37	1.6	32.122	0.29	1.2	38.275	0.49	0.9	27.448	0.2	0.9
17	Arg	147.54	1.38	5.9	160.649	1.43	6	259.598	3.35	6.2	196.613	1.42	6.2
18	Pro	25.65	0.24	1	42.989	0.38	1.6	65.427	0.84	1.6	36.841	0.27	1.2
Total		2498.9	23.31	100	2677.69	23.91	100	4183.1	53.91	100	3171.89	22.92	100

www.kci.go.ki

Fig. 9는 방사선 조사후 생성되는 free radical이 조사 선량과 어떤 관계가 있는지 확인하기 위하여 남양진주를 선량별로 측정한 결과를 나타낸 것이다. 방사선 조사하 기 전에는 없었던 free radical이 0.1 kGy로 조사 후 생 성되었고 0.5 kGy까지 선량별로 측정한 결과 흡수선량 이 증가함에 따라 free radical의 intensity도 증가하였다. 이는 흡수선량과 free radical의 intensity는 비례관계에 있는 것으로 이해할 수 있다. 또한 조사량이 높을수록 radical 신호가 선명하게 나타나기에 방사선 조사에 대한 EPR 검지가 가능하였다.

3.3. 아미노산 분석

진주층 사이의 conchiolin은 대부분 단백질 성분으로 구성되어 있다. 단백질은 다양한 아미노산을 함유하는데, 본 연구에서는 방사선 조사후 단백질을 구성하는 아미노 산의 변화 유무를 확인하기 위하여 아미노산 분석을 실 시하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 본 연구에 서 측정된 남양진주의 진주층에서는 18개의 아미노산이 검출되었으며, 이중 glutamic acid, alanine, histidine에 서 변화가 감지되었다. Glutamic acid는 조사전의 3.5% 에서 7.5 kGy 조사후 3.1 %로 감소되어 조사전과 비교할 때 11.43 %가 감소되었으며, alanine은 조사전의 22.5 % 에서 7.5 kGy 조사후 21.8 %로 감소되어 조사전과 비교 할 때 3.11 %가 감소되었다. Histidine은 조사전의 1.6 % 에서 7.5 kGy 조사후 0.9 %로 감소되어 조사전과 비교 할 때 아미노산 중 가장 많은 변화인 43.75 %의 감소가 관찰되었다. 실험결과에서 보여주듯이 일부 아미노산은 방사선 조사후 파괴되었음을 알 수 있다. 방사선 조사후 일부 아미노산의 파괴는 진주층의 변색에 영향을 줄 것 으로 여겨지지는 않지만 내구성에는 미세하게나마 영향 을 미칠 것으로 여겨진다. 그러나 아미노산 분석은 진주 층 내의 아미노산 성분비가 각각의 진주마다 다소의 차 이가 있기 때문에 조사된 진주와 조사되지 않은 진주의 식별에 사용되기에는 적절하지 않을 것으로 사료된다.

4.결 론

본 연구에서는 EPR과 아미노산 분석을 이용하여 방사 선 조사된 남양진주의 특성을 분석하였다. 핵과 아코야 진주는 방사선 조사후 10 kGy까지는 선량에 따라 비례 하며 변화하지만, 30 kGy 이상의 흡수선량에서는 조사 에 의한 변화율이 감소하였다. 조사전의 white 였던 남 양진주는 방사선 조사 후 gray로 바뀌었으나, 흡수선량 이 증가함에 따른 컬러의 변화가 핵과 아코야진주에 비 하여 상대적으로 적었으며 이는 진주층의 두께와 관련이 있을 것으로 여겨진다.

방사선 조사후 진주층의 일부 아미노산(glutamic acid, alanine, histidine)이 파괴됨을 확인하였지만, 아미노산 분석은 진주층 내의 아미노산 성분비가 각각의 진주마다 차이가 있기 때문에 조사된 진주와 조사되지 않은 진주 의 식별에 사용되기에는 적절하지 않았다.

EPR 스펙트럼에서 방사선 조사전에는 존재하지 않던 free radical peak가 방사선 조사 후 CO₂, CO₃, SO₂, SO₃ 등의 이온과 관련된 radical이 생성되었다. 0.1 kGy 부터 0.5 kGy까지 선량별로 측정한 결과 흡수선량이 증 가함에 따라 free radical의 intensity도 증가하였다. 조사 량이 높을수록 radical 신호가 선명하게 나타났으며 따라 서 방사선 조사된 남양진주에 대한 EPR 검지가 가능한 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- Y. Matsuda and T. Miyoshi, "Effects of γ-ray irradiation on colour and fluorescence of pearls", Jpn. J. Appl. Phys. 27(2) (1988) 235.
- [2] T. Tsujii, "The Change of pearl colors by the irradiation with γ-ray or neutron ray", J. Radiat. Res. 4(2-4) (1962) 120.
- [3] H.S. Yang, Y.D. Park, C.H. Jin, D.S. Choi, H.W. Chung, M.W. Byun and I.Y. Jeong, "Detection characteristics of gamma-irradiated Korean medicinal herbs by using PSL, TL and ESR", J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr. 37(11) (2008) 1529.
- [4] S.M. Chen, Q. Hu, X.M. Yan and S.Q. Guo, "A study on ESR dating character of tooth enamel", Adv. ESR Appl. 18 (2002) 93.
- [5] M. Ikeya, "Electron Paramagnetic Resonance", ed. B.C. Gilbert and M.J. Davies, Vol. 19 (Royal Society of Chemistry, 2004) p. 1.
- [6] L.C. Zhonghui, "Irradiation treatment of cultured pearls", J. Gems Gemmol. 4(3) (2002) 16.
- [7] J.H. Kwon, H.W. Chung, B.K. Kim, J.J. Ahn, G.R. Kim, D.J. Jo and K.A. An, "Research and application of identification methods for irradiated foods", Safe Food 6(2) (2011).
- [8] M. Ikeya, "New applications of electron spin resonancedating, dosimetry and microscopy", ed. M.R. Zimmerman and N. Whitehead (World Scientific, Singapore, 1993) p.141.
- [9] E.D. Seletchi and O.G. Duliu, "Comparative study on ESR spectra of carbonates", Rom. J. Phys. 52(5-7) (2007) 657.
- [10] J.J. Bahain, Y. Yokoyama, H. Masaoudi, C. Falgueres and M. Laurent, "Thermal behaviour of ESR signals observed in various natural carbonates", Quatern. Sci. Rev. 13 (1994) 671.
- [11] O.G. Duliu, "Electron paramagnetic resonance identification of irradiated cuttlefish", Appl. Radiat. Isot. 52 (2000) 1385.