

海水养殖珍珠杂色物质的结构与成分分析

罗剑秋¹ 杨磊² 劳赞³ 李思东² 欧阳茜茜¹ 陈进⁴

(1. 广东海洋大学 食品科技学院, 广东 湛江 524088; 2. 广东海洋大学 理学院, 广东 湛江 524088;
3. 广东海洋大学海洋研究中心, 广东 湛江 524088; 4. 湛江市嘉辉珍珠有限公司, 广东 湛江 524001)

摘要: 为了解海水养殖珍珠出现杂色异型的原因, 借助扫描电镜观察海水养殖珍珠杂色物质的细微结构, 并利用热重分析仪和傅里叶红外光谱仪对珍珠杂色部位的成分进行分析。经过电镜观察发现杂色珍珠从外到内具有以下结构: 珍珠层-棱柱层-过渡层-杂色层-珠核。其棱柱层大约 20 μm , 过渡层大约 10 μm , 杂色层厚度不均匀, 最厚处可达 50 μm 。实验结果表明, 海水养殖珍珠杂色物质主要是由无机文石晶体与蛋白质类有机物粘合而成的、具有网孔状叠层结构的特殊物质。

关键词: 海水珍珠 杂色物质 扫描电镜 热重分析 红外光谱

中图分类号: P579; P575

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2012)03-0459-06

The observation and analysis of variegated substance of seawater cultured pearl

LUO Jian-qiu¹, YANG Lei², LAO Zan³, LI Si-dong², OUYANG Qian-qian¹ and CHEN Jin⁴

(1. College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China; 2. College of Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China; 3. Oceanographic Research Center, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China; 4. Zhanjiang Jiahui pearl Co., Ltd., Zhanjiang 524001, China)

Abstract: In order to explore the cause for the existence of variegated substance in seawater cultured pearls, the authors observed the microstructure of variegated substance with scanning electron microscopy (SEM), and then used thermogravimetric analyzer and Fourier infrared spectrometer (FIR) to analyze the composition of variegated substance. Through SEM observation, the authors found that the variegated seawater cultured pearl contains nacre, prismatic layer, intermediate layer, variegated layer and nucleus from the outer part to the inner part. The thickness of the prismatic layer and the intermediate layer are 20 and 10 μm , respectively, whereas the thickness of variegated layer is nonuniform, even reaching 50 μm . The experimental result shows that the variegated substance mainly consists of aragonite and proteins which jointly constitute the laminated and reticular structure.

Key words: seawater cultured pearl; variegated substance; SEM; TG analysis; infrared spectrum

作为一种美丽的珠宝,珍珠深受大众消费者的青睐,但由于生长环境不同,90%以上的天然及养殖海水珍珠中都会混有异质杂物,而且杂质的种类、数量、分布均不同,致使养殖海水珍珠呈色不均匀性及

个体差异性特别大(孔蓓等,2002)。珍珠必须通过漂白、染色和抛光一系列的加工,改进色泽后才能熠熠生辉,成为中高档首饰品。所以,如何通过有效的加工方法,在不损伤珍珠层结构与成分的同时尽可

收稿日期: 2011-11-23; 修订日期: 2012-03-19

基金项目: 广东省海洋渔业科技推广专项资助项目(A200908A08)

作者简介: 罗剑秋(1987-),男,硕士研究生,研究方向为水产品加工与贮藏, E-mail: 276778019@qq.com; 通讯作者: 杨磊(1961-),男,教授,主要从事海洋资源利用方面的研究, E-mail: yanglei2218@yahoo.com.cn

能的去除珍珠中的杂色,是珍珠加工研究一直追求的目标。

珍珠为一种多元构造,从中心向外依次可分为珠核-无定形有机物质层-棱柱层-珍珠层。珍珠核与珍珠层之间通常接触不够紧密,每粒珍珠内含有不良色素物质的种类、数量及分布特点均不同(袁奎荣等,1999)。在优质海水珍珠中主要成分以 CaCO_3 无机相为主,有机物质所占比例不足 5%,但有机物质在珍珠的形成过程中起了重要的作用,同时也对珍珠的质量产生重要的影响(Heinemann *et al.*, 2011)。

马红艳(1999)对珠核与珍珠层之间空隙位置分布的具有腥臭味由有机物质、污泥等组成的疏松黑褐色物质进行了红外光谱分析,结果表明该物质是蛋白质类有机物,推测海水珍珠的珠核与珍珠结晶层之间的夹层物(即杂色部位)是变性蛋白质,但对其结构未作描述。罗琴凤等(2008)发现,池蝶蚌珍珠中部分珠核表面初始生长层中的文石呈不规则球粒状无序堆积,显示出快速生长的结构特征。Lambert(1998)报道了淡水珍珠的颜色和珍珠金属元素的含量密切相关,黑色海水珍珠的颜色可能与有机组分有关,由于偏光显微镜不能完全呈现珍珠的细微结构,该报道没有对所观察到的乌黑无定形有机物质层进行说明。王丽华等(2000)、杨月明等(2004)和李立平(2009)分别在他们的研究中发现,淡水珍珠的颜色主要受微量金属元素和类胡萝卜素的影响,郝玉兰(2005)也采用 3 个不同的激发波长(514、633、785 nm)对淡水养殖珍珠进行了较为系统的原位拉曼光谱研究,认为使珍珠呈色的有机物是聚乙炔类物质。以上的研究,除了马红艳(1999)对杂色物质做过红外分析外,其余基本上都是对有色珍珠总体成分的对比研究,并没有对珍珠中产生杂色物质的结构进行分析。

尽管有关珍珠结构和组成的研究已有大量报道,但很少有对珍珠杂色物质的细微结构及成分的研究。从本文解剖珍珠观察知道,所有引起珍珠不良颜色的物质都是分布在珍珠层内表面与珠核表面直接接触的一层独立结构。本文针对海水珍珠中的杂色物质,采用电镜观察杂色部位的特殊结构并借助热重分析仪和红外光谱仪分析其物质成分组成,目的在于通过研究珍珠杂色部位的细微结构及化学组成,找出珍珠杂色物质产生的原因,为培育优质珍珠和珍珠加工提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用珍珠为湛江市嘉辉珍珠有限公司提供的产于雷州半岛的打孔原珠。

1.2 实验方法

1.2.1 珍珠的扫描电镜观察

选取质地良好的珍珠和有杂色的污珠,用铁钳小心地将其夹裂,选出表面未受损伤、断面较好的小片,置于样品台上,喷金 200 A 左右,在扫描电镜 HITACHI S-4800 Scanning Electron Microscope 上进行观察和拍照。

1.2.2 杂色珍珠与无杂色珍珠的热重分析

将杂色珍珠和无杂色珍珠物理夹碎,将珠层与珠核剥离,取其珠层,研磨珍珠粉样品,经过 80 目筛,称取 5~6 mg 在热重分析仪(TG/DTA6300)上进行试验。以氮气作为载气,流速为 50 mL/min,实验温度从 30℃ 到 800℃,升温速率 10℃/min,记录得到热重(TG)曲线与微分热重(DTG)曲线。

1.2.3 红外光谱测试

将有杂色的污珠用物理方法小心地夹裂,使珍珠外层同珠核剥离开,用小刀将杂色污染部位的有杂色物质剥离出来用溴化钾压片。在美国 Perkin-Elmer 公司产的红外分析仪 spectrum 100 上进行红外光谱测试。分辨率优于 0.2 cm^{-1} ,波数范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 珍珠杂色物质扫描电镜图

从图 1a 和图 1c 可以观察到无杂色珍珠和杂色珍珠外表面结构和光泽度相似,杂色珠隐约可见内部黑色杂质,这是影响珍珠品质的主要原因。在图 1b 和图 1d 中可以观察到无杂色珍珠内侧棱柱层平整无任何杂色,而杂色珍珠内侧有不同程度的凹凸结晶,多呈黄褐色到黑色。在处理过程中还发现,剥离出来的杂色物质易碎,结构松散。为了进一步鉴定杂色部位的结构本文进行了扫描电镜观察。

图 2 中杂色珍珠从外到内的结构依次为:珍珠层-棱柱层-过渡层-杂色层-珠核。根据电镜标尺测得,杂色珍珠的棱柱层大约 $20 \mu\text{m}$,过渡层大约为 $10 \mu\text{m}$,杂色层厚度不均匀,最厚处可达 $50 \mu\text{m}$ 。在杂色

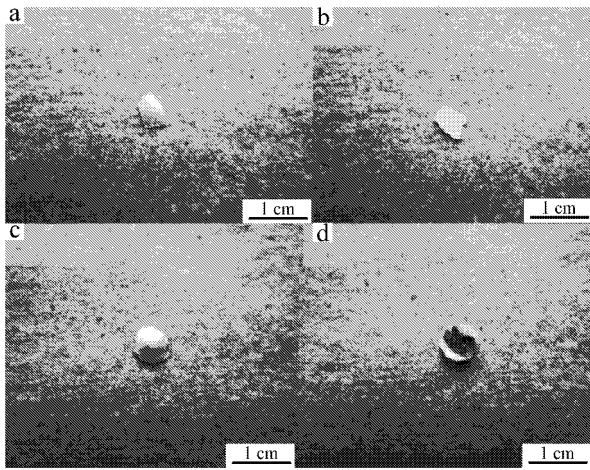


图 1 杂色珍珠与无杂色珍珠内外表面图

Fig. 1 Outer and inner surface of normal pearl and variegated pearl

a—无杂色珍珠表面; b—无杂色珍珠内表面; c—杂色珍珠表面; d—杂色珍珠内表面

a—outer surface of normal pearl; b—inner surface of normal pearl; c—outer surface of variegated pearl; d—outer surface of variegated pearl

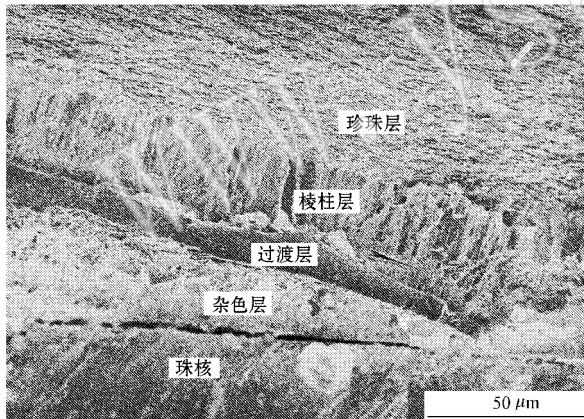


图 2 杂色珍珠纵截面扫描电镜图

Fig. 2 SEM image of longitudinal section of variegated pearl

物质消失处有机过渡层也消失,从外到内形成珍珠层-棱柱层-珠核的正常结构。还可以看到有杂色物质的部位,整个珍珠各层被抬高,发生了高度差,笔者分析这也是造成珍珠产生异型的原因。

杂色物质的表面和纵截面结构(图 3a、3b)与之前报道的(杜晓东等,1991;袁奎荣等,1999;Song *et al.*,2003;Xie Lei *et al.*,2010)珍珠各层的结构都不同。杂色物质表面电镜图可以发现大量层状堆叠凹凸。从纵截面图来看,层状结构内部具有纳米级的小孔,而层与层间具有大量空隙,说明杂色物质具

有横向多孔网状叠层结构。可以推测正是由于结合了杂色物质,导致在珍珠形成初期,钙的成核结晶发生了改变,形成了具有独立结构的杂色层。在结合完这些杂色物质之后,珍珠形成了隔离杂色层的过渡层,而后开始形成有序的棱柱层结构,最后外围由珍珠层包裹。

海水珍珠内部结构生成的局部空隙和游离晶块,有学者认为是在珍珠形成初期充满了珍珠囊液,而后结晶在紧靠珍珠囊上皮的部位发生,从而留下了空间及一些不参与结晶的物质。有些结晶单独发生,未与外围晶层连接起来,这样就产生了混于基质中的游离结晶块或颗粒(杜晓东等,1991)。

2.2 热重分析

从图 4a 可以看出,杂色珍珠和无杂色珍珠的 TG 曲线都具有两个明显的失重过程,这与图 4b 中的 DTG 曲线中的 2 个峰对应,说明珍珠的热降解分为两个阶段。

第一个阶段出现在 220~360℃ 之间,其峰值在 300℃,有研究表明是珍珠中所含蛋白质类有机物质氧化分解形成小分子物质,而后挥发所致(杨林莎等,2000)。在此阶段杂色珍珠粉的热降解率为 5.5%,无杂色珍珠粉的热降解率为 3.1%,说明杂色珍珠所含有的蛋白类有机物质较多。

第二降解阶段出现在 550~750℃ 之间,杂色珍珠的峰值在 728℃,无杂色珍珠峰值在 722℃。这时的珍珠粉中 CaCO_3 分解,生成的 CO_2 挥发导致重量损失。在这阶段杂色珍珠粉的热降解率为 41.2%,无杂色珍珠粉的热降解率为 42.2%。从 CO_2 的损失量来计算 CaCO_3 在珍珠粉中的总含量,得到 CaCO_3 在杂色珍珠中的含量为 93.6%,在无杂色珍珠中的含量为 95.9%。

2.3 红外光谱分析

蛋白质酰胺谱带较为复杂,可分为酰胺 A 和 B (酰胺 II 的一次泛频和 N—H 伸缩振动之间的费米共振)、酰胺 I (主要是 C=O 伸缩振动和 C—N 伸缩振动)、酰胺 II (主要是 N—H 平面中弯曲并具有 C—N 伸缩振动的贡献)、酰胺 III (主要是 C—N 伸缩振动并具有 N—H 平面弯曲贡献),另外还有酰胺 IV、酰胺 V、酰胺 VI 和酰胺 VII (Jung,2000;Andreas,2000)。红外光谱一般主要研究其酰胺 I 及酰胺 II 谱带,其中酰胺 I 带对蛋白质构像最敏感。酰胺 A 和酰胺 B 以及酰胺 IV 到 VII 谱带有机峰型较宽化、受水影响较大或吸收强度较小等原因研究较少。

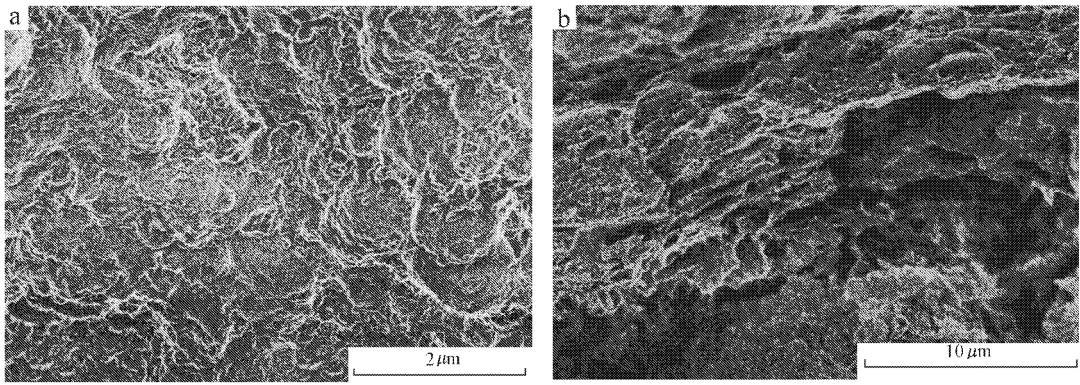


图 3 杂色物质扫描电镜图

Fig. 3 SEM image of variegated substance

a—杂色物质表面电镜图；b—杂色物质截面电镜图

a—SEM image of surface of variegated substance ; b—SEM image of longitudinal section of variegated substance

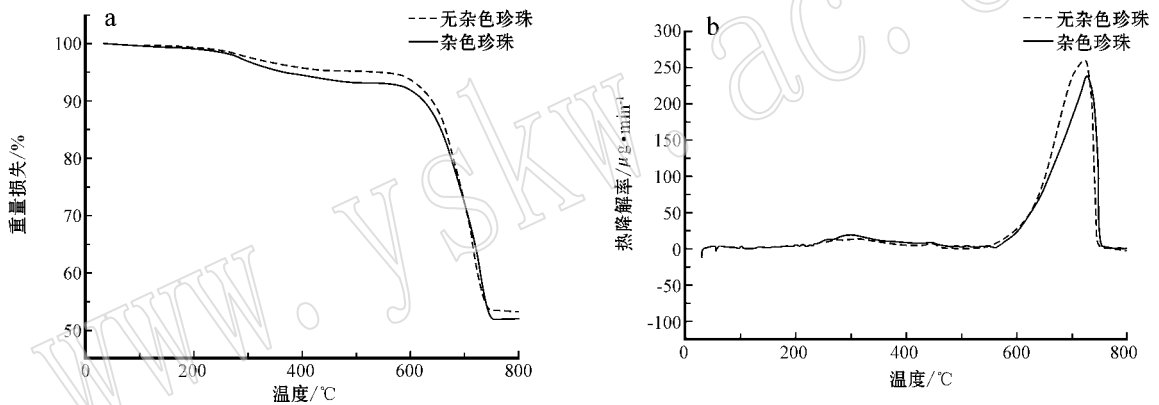


图 4 无杂色珍珠和杂色珍珠热重分析图

Fig. 4 Thermogravimetric analyzer diagram of normal pearl and variegated pearl

a—无杂色珍珠和杂色珍珠 TG 图；b—无杂色珍珠和杂色珍珠 DTG 图

a—TG diagram of normal pearl and variegated pearl ; b—DTG diagram of normal pearl and variegated pearl

从图谱来看(图 5a),蛋白质的酰胺 A、I、II、III 带均较为明显,其中主要的蛋白质构像包括 α 螺旋(酰胺 I 的 1660 cm^{-1} 峰),无规卷曲(酰胺 II 的 1533 cm^{-1} 峰), β 折叠(酰胺 III 的 1239 cm^{-1} 峰)。出现在 $2959\sim 2853\text{ cm}^{-1}$ 的 4 个峰对应的是 CH_2 和 CH_3 的对称和不对称伸缩振动(Balmain *et al.*, 1999)。 3300 cm^{-1} 处的宽峰主要是吸附水中的 OH 伸缩振动导致的,而 523 cm^{-1} 处的弱峰是由 HCO_3^- 中的 OH 基团引起的。从出峰位置和形状来看与乔莉(2008)从珍珠粉中提取的酸不溶性蛋白类似。这表明杂色物质的主要成分是蛋白质。这和马红艳(1999)的研究结果相吻合。

方解石和文石是两种不同晶型的碳酸钙。晶型

不同,吸收峰有差别,文石 CO_3 面内弯曲振动为双峰,位于 713 cm^{-1} 和 700 cm^{-1} ;面外弯曲振动出现在 864 cm^{-1} ;在 1083 cm^{-1} 的对称伸缩振动出现弱吸收。而方解石的 CO_3 面内弯曲振动为单峰,位于 713 cm^{-1} ,面外弯曲振动出现在 878 cm^{-1} ;在 1083 cm^{-1} 无吸收。标准文石的红外光谱特征波数: $1783, 1510\sim 1390, 1082, 868, 713, 700\text{ cm}^{-1}$ (翁诗甫 2010)。

在图 5a 中, $1467, 1083, 860, 712, 700\text{ cm}^{-1}$ 几处峰的出现,可以初步证明杂色物质含有文石成分,由于结合了蛋白质导致出峰位置出现偏移。本文利用热分解效应,对杂色物质无机相进行了更准确的研究(见图 5b)。

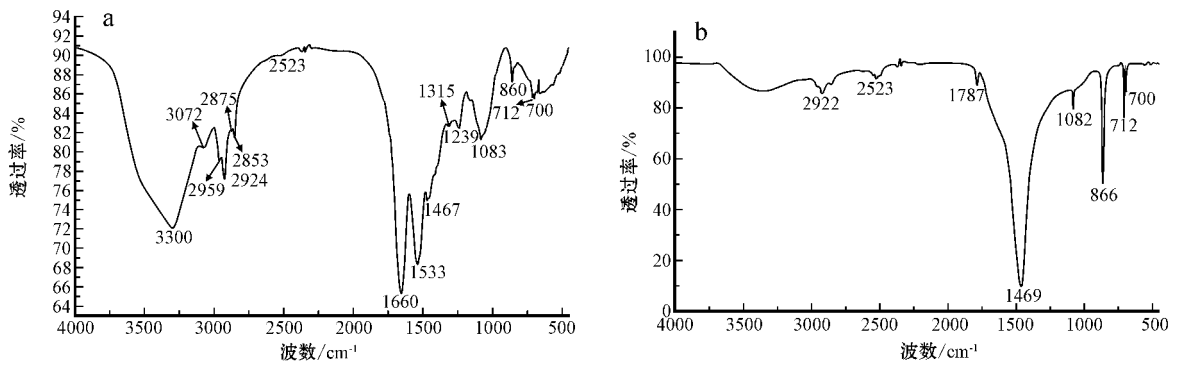


图 5 杂色物质红外光谱图

Fig. 5 IR spectra of variegated substance

a—杂色物质常温红外光谱图; b—杂色物质加热 400℃ 后的红外光谱图

a—IR spectra of variegated substance at normal temperature; b—IR spectra of variegated substance heated at 400℃

为了避免杂色物质中蛋白质的干扰,采用加热分解的方法将杂色物质中的有机物去除。在前面分析热重曲线时得知在 200~400℃ 之间,杂色物质中的有机物已经大部分分解,剩余无机相。将杂色物质加热到 400℃ 将剩余物质进行红外分析。最终结果(图 5b)发现,杂色物质中出现了《傅里叶变换红外光谱分析》一书中提及的所有文石的特征光谱,文石的红外光谱特征波数分别出现在:1 787、1 510~1 390、1 082、866、712、700 cm^{-1} ,这在其他研究中并未提及。2 922 cm^{-1} 几处弱峰表明,有机物还有少许残留物。文石特征基团的少量偏移也说明受到了残留有机物的干扰。结合扫描电镜的结构分析,认为杂色物质是由蛋白质粘合文石晶体而成。

3 讨论与结论

根据本文的研究发现,海水珍珠内侧杂色部位不同于正常部位,杂色部位有不同程度的凹凸结晶,多呈黄褐色而杂色物质较多处为黑色。经过电镜观察发现杂色珍珠从外到内具有以下结构:珍珠层-棱柱层-过渡层-杂色层-珠核。其棱柱层大约 20 μm ,过渡层大约为 10 μm ,杂色层厚度不均匀,最厚处可达 50 μm 。在杂色物质消失处有机过渡层也消失,从外到内形成珍珠层-棱柱层-珠核的正常结构。有杂色物质的部位,整个珍珠各层被抬高,发生了高度差,笔者分析认为这也是造成珍珠产生异型,结构不均匀的原因。

海水珍珠热分解分为两个阶段,分别在 220~360℃ 和 550~750℃ 之间。由第一阶段推知海水杂

色珍珠中蛋白类有机物含量高于正常珍珠,第二阶段计算得出 CaCO_3 在杂色珍珠中的含量为 93.6%,在无杂色珍珠中的含量为 95.9%。这表明 2% 左右的含量差是由杂色物质含有蛋白类有机物引起的。

前人的研究证实正常的海水珍珠成分中除主要的无机成分 CaCO_3 外还含有少量蛋白类有机质 (Michenfelder *et al.*, 2003; Gotliv *et al.*, 2003)。根据红外光谱的分析结果,本文得出海水珍珠中杂色物质中也含有蛋白质和文石晶体,根据扫描电镜所呈现的图片笔者认为杂色物质是由蛋白质粘合文石形成的具有叠层状结构的特殊物质。

在珍珠的形成过程中,碳酸钙的形成(包括成核、结晶与相变)主要是由基质蛋白调控蛋白质对生物矿化具有关键作用(乔莉, 2008)。杂色物质的主要成分是蛋白质,由于呈现黑色表明蛋白质已经变性。变性蛋白与文石的粘合,导致了杂色物质的产生,也就导致海水养殖珍珠产生杂色异形的原因。

References

- Andreas. 2000. The infrared absorption of amino acid side chains[J]. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 74(3~5): 141~173.
- Balmain, Hannover and Lopez. 1999. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction analyses of mineral and organic matrix during heating of mother of pearl (nacre) from the shell of the mollusc *Pinctada maxim*[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 48(5): 749~754.
- Du Xiaodong and Deng Chenmao. 1991. Scanning electron microscopic observations on pearls[J]. *Journal of Zhanjiang fisheries college*,

- (1): 10~15(in Chinese).
- Gotliv, Addadi and Weiner. 2003. Mollusk Shell Acidic Proteins : In Search of Individual Functions[J]. Chem. Bio. Chem. ,4(6):522~529.
- Hao Yulan. 2005. In situ raman spectra of freshwater cultured pearls and the phase transformation of its inorganic crystals[D]. Guangxi : Guangxi University(in Chinese with English abstract).
- Heinemann, Launspach, Gries, *et al.* 2011. Gastropod nacre : Structure, properties and growth-Biological, chemical and physical basics [J]. Biophysical Chemistry ,153(2~3):126~153.
- Jung. 2000. Insight into protein structure and protein-ligand recognition by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Journal of Molecular Recognition ,13(6):325~351.
- Kong Bei, Zou Jinfu, Cheng Jiguang, *et al.* 2002. Microstructural studies on cultured saltwater pearls from Fangcheng[J]. Journal of Guilin Institute of Technology ,(2):119~122(in Chinese with English abstract).
- Lambert. 1998. Trace element composition in pearl[D]. Western Australia : Murdoch University.
- Li Liping. 2009. Composition of Seawater and Fresh Water Cultured Pearls [J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences ,(5):752~758(in Chinese with English abstract).
- Luo Qinfeng, Qi Lijian and Yin Zuwei. 2008. Microstructure of hyriopsis schlegeli shells and its pearls[J]. Journal of Gems and Gemmology ,(2):17~20.
- Ma Hongyan. 1999. Study on factors in quality control and optimization research on cultured pearl[D]. Changsha : J. Cent. South University(in Chinese).
- Michenfelder, Fu, Lawrence, *et al.* 2003. Characterization of two molluscan crystal-modulating biomineralization proteins and identification of putative mineral binding domains[J]. Biopolymers ,70(4):522~533.
- Qiao Li. 2008. Structure of freshwater vaterite pearl and its biomineralization mechanism[D]. Changsha : Tsinghua University(in Chinese with English abstract).
- Song F, Soh A K and Bai Y L. 2003. Structural and mechanical properties of the organic matrix layers of nacre[J]. Biomaterials ,24(20):3623~3631.
- Wang Lihua, Kuang Yonghong and Kong Bei. 2000. FTIR study on solid phases of sea-water pearls[J]. Journal of Guilin Institute of Technology ,20 :31~34(in Chinese).
- Weng Shifu. 2010. Analysis of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (The second edition) [M]. Beijing : Chemical Industry Press ,291~328(in Chinese with English abstract).
- Xie Lei, Wang Xiaoxiang and Li Jian. 2010. The SEM and TEM study on the laminated structure of individual aragonitic nacre tablet in freshwater bivalve *H. cumingii* Lea shell[J]. Journal of Structural Biology ,169(1):89~94.
- Yang Linsha, Zhu Yan, Shen Xiaoqing, *et al.* 2000. A study on thermal decomposition mechanism and quality analysis of pearl powder [J]. China Journal of Chinese Materia Medica ,(9):518~520(in Chinese with English abstract).
- Yang Mingyue, Guo Shouguo, Shi Lingyun, *et al.* 2004. Study on compositions and colouring mechanism of freshwater cultured pearls [J]. Journal of Gems and Gemmology ,(2):10~13(in Chinese with English abstract).
- Yuan Kuirong, Deng Yanhua and Ma Hongyan. 1999. The texture of calcium carbonate mineral in pearl with the method of X-ray petrographic analysis[J]. J. Cent. South Univ. Technol ,(5):475~477 (in Chinese).

附中文参考文献

- 杜晓东, 邓陈茂. 1991. 珍珠的扫描电镜观察[J]. 湛江水产学院学报 ,(1):10~15.
- 郝玉兰. 2005. 淡水养殖珍珠的原位拉曼光谱研究及无机相相变分析[D]. 广西 : 广西大学.
- 孔 蓓, 邹进福, 陈积光, 等. 2002. 广西防城海水养殖珍珠的内部结构特征、类型及成因[J]. 桂林工学院学报 ,(2):119~122.
- 李立平. 2009. 海水及淡水养殖珍珠的物质组成[J]. 地球科学(中国地质大学学报),(5):752~758.
- 罗琴凤, 元利剑, 尹作为. 2008. 池蝶蚌贝壳及其珍珠的微结构表征[J]. 宝石和宝石学杂志 ,(2):17~20.
- 马红艳. 1999. 养殖珍珠质量内在受控因素及优化处理研究[D]. 长沙 : 中南工业大学.
- 乔 莉. 2008. 淡水球文石珍珠结构及其矿化机理研究[D]. 北京 : 清华大学.
- 王丽华, 匡永红, 孔 蓓. 2000. 海水养殖珍珠物相组成的红外光谱研究[J]. 桂林工学院学报 ,20 :31~34.
- 翁诗甫. 2010. 傅里叶变换红外光谱分析(第二版) [M]. 北京 : 化学工业出版社 ,291~328.
- 杨林莎, 朱 琰, 申小清, 等. 2000. 珍珠的热分解机理及质量分析方法研究[J]. 中国中药杂志 ,(9):518~520.
- 杨月明, 郭守国, 史凌云, 等. 2004. 淡水养殖珍珠的化学成分与呈色机理研究[J]. 宝石和宝石学杂志 ,(2):10~13.
- 袁奎荣, 邓燕华, 马红艳. 1999. X射线岩组分析在中国珍珠组构上的应用[J]. 中南工业大学学报(自然科学版),(5):475~477.