



中国南海南沙群岛海域鳶乌贼耳石微量元素组成特性

陆化杰^{1,2,3*}, 赵懋林¹, 刘凯¹, 任品¹

(1. 上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306;

2. 上海海洋大学, 自然资源部海洋生态监测与修复技术重点实验室, 上海 201306;

3. 上海海洋大学, 国家远洋渔业工程技术研究中心, 上海 201306)

摘要: 为了解鳶乌贼耳石微量元素组成特征, 根据 2017 年 3—5 月我国灯光罩网渔船于中国南海南沙群岛海域采集的 1 002 尾鳶乌贼样本, 利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法 (LA-ICP-MS) 分析了 17 枚鳶乌贼耳石微量元素的组成及分布。结果显示, 南沙群岛海域鳶乌贼耳石主要由 56 种微量元素组成, 含量最多的前 10 种元素依次为 Ca、Sr、Na、P、Si、K、Mg、Fe、Ba 和 B。方差分析结果显示, 不同性别间, 前 10 种元素 Ca、Sr、Na、P、Si、K、Mg、Fe、Ba、B 的分布均无显著差异; 不同孵化期的群体间 Ca、Sr、Na、P、Si、K、Mg、Fe、Ba、B 的分布也不存在显著差异, 但不同耳石部位间 Si、K、Fe 无显著差异, 而 Ca、Sr、Na、P、Mg、Ba、B 则存在显著差异。研究表明, 不同的生境会导致鳶乌贼耳石微量元素组成的不同, 且在不同的生长阶段, 鳶乌贼耳石微量元素组成也存在差异, 但不同性别鳶乌贼耳石微量元素组成基本一致。本研究进一步证实了利用微量元素分布特性鉴定头足类种群和研究洄游路线的可行性。

关键词: 鳶乌贼; 耳石; 微量元素; 激光剥蚀电感耦合等离子质谱法; 南沙群岛; 中国南海
中图分类号: S 931 **文献标志码:** A

鳶乌贼 (*Sthenoteuthis oualaniensis*) 为大洋性头足类^[1], 广泛分布于太平洋和印度洋等热带和亚热带海域^[2-4], 资源量较大, 是中国南海^[5]、东太平洋^[6] 和西北印度洋^[7] 中具有巨大开发潜力的大洋性经济头足类资源。耳石是位于头足类头部平衡囊的一对钙化组织, 主要由碳酸钙、蛋白质及部分微量元素组成^[8], 是头足类用来调节平衡的硬组织^[9]。耳石结构稳定, 沉积过程不可逆^[10], 存储了大量的微化学信息^[11], 能够反映其栖息环境变化^[11], 是研究头足类年龄与生长^[12-13]、种群划分^[14] 和洄游史^[15] 等重要材料。近年来, 学者对中国南海西沙群岛海域鳶乌贼及其他几种大洋性

柔鱼类^[16-19] 耳石的微量元素进行了研究, 而对南沙群岛鳶乌贼耳石微量元素的研究尚未见报道。鉴于此, 本研究根据我国灯光罩网渔船 2017 年 3—5 月在中国南海南沙群岛海域生产调查期间采集的 1 002 尾鳶乌贼样本, 利用激光剥蚀电感耦合等离子质谱法 (LA-ICP-MS)^[20-21], 分析了中国南海南沙群岛海域鳶乌贼耳石微量元素的分布和组成, 探讨了不同性别、不同孵化群体以及不同耳石部位微量元素的分布与组成特性, 为利用鳶乌贼耳石微量元素研究其早期生活史、洄游分布及其群体划分等渔业生态学提供科学基础。

收稿日期: 2023-01-11 修回日期: 2023-05-14

资助项目: 国家重点研发计划 (2019YFD090402); 国家自然科学基金 (NSFC41506184)

通信作者: 陆化杰 (照片), 从事头足类渔业生态学研究, E-mail: hju@shou.edu.cn



1 材料与方 法

1.1 实验材料

鸢乌贼样本于 2017 年 3—5 月采集于 8°37′~10°46′N, 114°31′~117°18′E 海域。采集渔船的作业方式为灯光罩网, 样本采集时, 在每个站点随机抽取鸢乌贼 15~20 尾, 放于编织袋中冷冻保藏, 并记录站点经纬度及采样日期, 带回实验室分析。本次采样共采集鸢乌贼样本 1 002 尾 (其中雌性 543 尾, 雄性 459 尾)。

1.2 生物学测量及耳石提取

实验室解冻后对鸢乌贼进行生物学测定, 包括其胴长 (mantle length, ML)、体重 (body weight, BW), 并对性别、性腺成熟度、胃饱满度和胃含物进行目测和鉴定。其中胴长测量使用量鱼板, 精确至 1 mm, 体重测定使用电子弹簧秤, 精确至 1 g。性成熟度划分参照头足类的性成熟度分期标准^[18], 摄食等级采用 5 级标准^[22]。实验过程中操作人员严格遵守实验动物相关伦理规范。

在渔业生物学实验过程中, 使用镊子轻轻地 把耳石从平衡囊中取出, 编号, 存放于盛有 95% 乙醇溶液的 1.5 mL 离心管中, 清除包裹耳石的软膜和表面的有机物质。

1.3 样本日龄鉴定及孵化期推算

参照陆化杰等^[13, 20]日龄鉴定和群体划分方法, 结合捕获日期推算孵化时间, 进行群体划分。统筹考虑采样时间 (日期间隔尽量长)、采样地点 (站位范围尽量大) 选取打点耳石样本, 并考虑个体大小、性别比例、孵化日期 (不同孵化时间) 等指标, 选取 17 枚耳石样本 (图 1), 利用 LA-ICP-MS 对其耳石各微区进行微量元素测定, 测定完毕后对打点位置进行日龄鉴定。样本详细信息见表 1。

1.4 元素测定

总体元素测定 将 17 枚 (雌性 8 枚, 雄性 9 枚) 鸢乌贼耳石样本取出后, 放入 7 mL 特弗隆带盖小瓶中, 先加入 120 μ L 5% 的硝酸, 放在 120 $^{\circ}$ C 的电热板上蒸干。再次加入 120 μ L 5% 的硝酸, 确保样品完全溶解后, 在 120 $^{\circ}$ C 的电热板上蒸干。最后趁热加入 250 μ L 5% 的硝酸溶液, 盖上盖子等待 ICP-MS 测试^[23]。

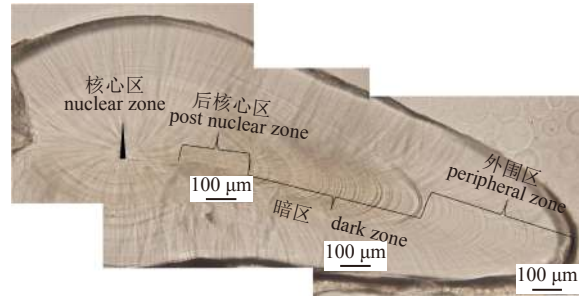


图 1 鸢乌贼耳石微结构示意图
Fig. 1 Sketch of statolith microstructure of *S. oualaniensis*

耳石微区微量元素测定 耳石微区微量元素分析在中国地质大学 (武汉) 地质过程与矿产资源国家重点实验室 (GPMR) 利用 LA-ICP-MS 完成。日龄鉴定后, 由耳石中心至背区边缘选取 6 个取样点^[20] (图 2) 进行打点分析, 具体分布为耳石的核心区 (nuclear zone, N) (1 个取样点)、后核心区 (post nuclear zone, PN) (1 个取样点)、暗区 (dark zone, DZ) (1 个取样点)、外围区 (peripheral zone, PZ) (3 个取样点)。

激光剥蚀系统为 Geolas 2005, ICP-MS 为 Agilent 7500 a。激光剥蚀过程中, 采用氦气作为载气、氩气作为补偿气调适灵敏度, 二者在进入 ICP 之前通过一个 T 型接头混合^[13]。在等离子体中心气流 (Ar + He) 中加入少量氮气来提升仪器的灵敏度、降低检出限和改善分析的精密性^[23]。每个时间分辨分析数据包括 20~30 s 的空白信号和 50 s 的样品信号, 仪器操作条件^[24-25]见表 2。

采用多外标、无内标的方法对微量元素的含量进行定量计算来校正标准。采用软件 ICPMS-DataCal 完成对分析数据的离线处理 (包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正以及微量元素含量的计算)^[24]。

1.5 数据分析

统计分析中国南海南沙群岛海域鸢乌贼耳石微量元素种类和主要元素组成, 并选取含量前 10 位的元素进行分析。利协方差分析方法 (ANOVA, F 值越大, P 值越小, 认为组间的特征差别越大), 分析不同性别、不同孵化群体及不同耳石部位 (代表不同生长阶段) 耳石主要元素的分布和含量的变化是否存在显著差异^[17]。采用均值量化耳石与日龄、耳石各区主要元素的变化特性。所有统计分析使用 R 语言完成。

表 1 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法测试样本列表

Tab. 1 Statolith samples to be tested by LA-ICP-MS

编号 no.	胴长/mm mantle length	体重/g body weight	性别 sex	经度/(° E) longitude	纬度(° N) latitude	采样时间 sampled date	日龄/d age	孵化日期 hatching date
1	128	104	雌性 female	115.602 5	9.954 7	2017-05-23	332	2016-06-26
2	133	104	雄性 male	115.602 5	9.954 7	2017-05-23	310	2016-07-08
3	193	384	雌性 female	115.602 5	9.954 7	2017-05-23	316	2016-07-11
4	166	190	雌性 female	115.602 5	9.954 7	2017-05-23	317	2016-07-12
5	156	232	雌性 female	115.602 5	9.954 7	2017-05-23	302	2016-07-26
6	140	134	雄性 male	115.602 5	9.954 7	2017-05-23	253	2016-09-13
7	163	200	雌性 female	115.602 5	9.954 7	2017-05-23	240	2016-09-26
8	180	254	雌性 female	115.602 5	9.954 7	2017-05-23	303	2016-07-27
9	166	256	雌性 female	115.719 4	10.068 1	2017-05-22	252	2016-09-14
10	141	138	雄性 male	115.719 4	10.068 1	2017-05-22	261	2016-09-05
11	116	86	雄性 male	115.719 4	10.068 1	2017-05-22	263	2016-09-03
12	127	110	雄性 male	115.719 4	10.068 1	2017-05-22	264	2016-09-02
13	113	72	雄性 male	115.719 4	10.068 1	2017-05-22	284	2016-08-12
14	131	151	雄性 male	115.719 4	10.068 1	2017-05-22	290	2016-08-06
15	96	48	雄性 male	115.719 4	10.068 1	2017-05-22	294	2016-08-02
16	184	280	雌性 female	115.719 4	10.068 1	2017-05-22	325	2016-07-02
17	95	35	雌性 female	115.719 4	10.068 1	2017-05-22	235	2016-10-01

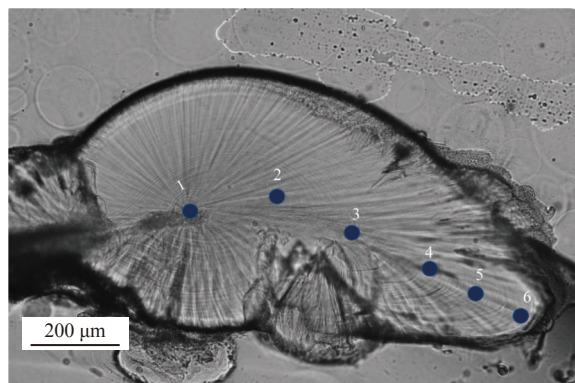


图 2 鸢乌贼耳石微区微量元素分析取样点

1. 核心区, 2. 后核心区, 3. 暗区, 4~6. 外围区, 下同。

Fig. 2 Sampling points in ground statolith analysis of *S. oualaniensis*

1. nuclear zone (N), 2. post nuclear zone (PN), 3. dark zone (DZ), 4-6. peripheral zone (PZ), the same below.

2 结果

2.1 鸢乌贼耳石微量元素组成

研究表明, 南沙群岛海域鸢乌贼耳石中含有 Ca 等 56 种元素, 其中 Ca 元素主要存在形式为 CaCO_3 , 占各剥蚀点元素总量的 $97.271\% \pm 0.920\%$ 。含量前 10 位的元素分别为 Ca ($401\ 125.8 \pm 110\ 4.4$)

mg/L、Sr ($637\ 9.8 \pm 391.2$) mg/L、Na ($3\ 514.3 \pm 324.6$) mg/L、P (628.4 ± 324.6) mg/L、Si (521.1 ± 105.9) mg/L、K (74.0 ± 36.5) mg/L、Mg (69.8 ± 32.2) mg/L、Fe (54.9 ± 7.3) mg/L、Ba (6.1 ± 2.4) mg/L 和 B (4.6 ± 1.5) mg/L。按含量高低, 其余元素依次为 Zn、Mn、Cr、Cu、Li、Sn、Al、Ni、Cd、Hg、Ti、Be、Pb、V、Sb、Co、Sc、U、Ga、Cs、Zr、Hf、Gd、Rb、Y、Nd、La、W、Tl、Ce、Ta、Ho、Tm、Bi、Nb、Pr、Mo、Sm、Tb、Eu、Dy、Yb、Er、Lu、Am 和 Th。

2.2 不同性别间鸢乌贼耳石微量元素差异

方差分析表明, 不同性别间鸢乌贼耳石元素含量前 10 位的元素, Ca ($F_{2,1069} = 0.1672$)、Sr ($F_{1,1645} = 0.2976$)、Na ($F_{0,8742} = 0.3646$)、P ($F_{1,4909} = 0.2410$)、Si ($F_{0,0952} = 0.7620$)、K ($F_{0,4884} = 0.4953$)、Mg ($F_{2,9947} = 0.1041$)、Fe ($F_{0,2836} = 0.6022$)、Ba ($F_{1,0749} = 0.3163$) 和 B ($F_{1,6138} = 0.2233$), 均未见性别间显著差异。

2.3 不同孵化群体鸢乌贼耳石微量元素差异

经耳石轮纹计数, 结合捕捞日期, 推测出样本分别属于夏季孵化群和秋季孵化群。方差分析结果显示, 不同孵化时间的个体微量元素含量前 10 位的元素, Ca ($F_{0,7303} = 0.4062$)、Sr ($F_{2,2960} =$

表 2 LA-ICP-MS 工作参数

Tab. 2 Working parameters of LA-ICP-MS

GeoLas 2005激光剥蚀系统参数 parameters of GeoLas 2005 laser ablation system			Agilent 7500a等离子质谱仪系统参数 parameters of Agilent 7500a, ICP-MS system		
波长	wave length	193 nm, excimer laser	RF功率	frequency of RF	1 350 W
脉冲宽度	laser pulse	15 ns	等离子体流速	speed of plasma	15.0 L/min
能量密度	energy density	14 J/cm ²	辅助气流速	speed of added gas	1.0 L/min
斑束直径	spot diameter	32 μm	离子透镜设置	parameter of plasma lens	5.4 mm
频率	laser pulse frequency	8 Hz	剥蚀时间	time of ablated	10 ms
载气(氦气)	sample gas (helium)	0.75 L/min	检测器模式	mode of detector	双重 dual
补偿气(氩气)	added gas (argon)	0.90 L/min			

0.150 5)、Na ($F_{0.0193}=0.891 4$)、P ($F_{0.7129}=0.411 7$)、Si ($F_{0.0189}=0.8926$)、K ($F_{0.4767}=0.5005$)、Mg ($F_{0.00263}=0.959 8$)、Fe ($F_{0.3850}=0.544 2$)、Ba ($F_{0.0401}=0.844 0$) 和 B ($F_{0.1637}=0.691 5$) 也未见显著差异 (图 3)。

2.4 不同微区鸢乌贼耳石主要微量元素差异

协方差分析表明, 不同耳石部位含量前 10 位的微量元素的分布, 除了 Si ($F_{1.924 9}=0.097 2$)、K ($F_{0.464 3}=0.801 9$) 和 Fe ($F_{0.556 1}=0.733 3$) 不存在群体间显著差异外, Ca ($F_{11.353 0}=1.283 01 \times 10^{-8}$)、Sr ($F_{10.448 0}=5.04 \times 10^{-8}$)、Na ($F_{5.211 9}=0.000 282$)、P ($F_{12.161 4}=3.891 49 \times 10^{-9}$)、Mg ($F_{4.877 6}=0.000 509 425$)、Ba ($F_{5.163 9}=0.000 313 558$) 和 B ($F_{2.678 8}=0.026 2$) 均存在群体间显著差异 (图 4)。且不同群体的不同耳石微区之间, 同一元素的分布趋势基本一致。其中 Sr、P、Si、Mg、Ba 从 N 区到 DZ 区呈现逐渐减少的趋势; Ca 和 Na 则是逐渐增加趋势; K、Fe 和 B 的含量在不同群体间的变化趋势不完全相同, 夏季孵化群从 N 区到 PN 区呈现逐渐增加的趋势, 从 PN 到 DZ 区呈现逐渐减少的趋势, 而秋季孵化群从 N 区到 DZ 区呈现逐渐减少的趋势。

3 讨论

3.1 耳石微量元素组成

中国南海南沙群岛海域鸢乌贼耳石共含有 56 种微量元素, 含量前 10 位分别为 Ca、Sr、Na、P、Si、K、Mg、Fe、Ba 和 B。一些学者分别对同属于柔鱼科 (Ommastrephidae) 的智利外海茎柔鱼 (*Dosidicus gigas*)^[17]、西南大西洋阿根廷滑柔鱼 (*Illex argentisus*)^[18]、西沙群岛海域鸢乌贼^[16] 和西北太平洋柔鱼 (*Ommastrephes bartramii*)^[19] 的耳石微量元素组成进行了研究, 发现含量最多的前 10

位微量元素间存在差异, 其中, 智利外海茎柔鱼为 Ca、Sr、Na、Si、K、Mg、Ba、Zn、Mn 和 Li^[17]、西南大西洋阿根廷滑柔鱼为 Ca、Sr、Na、P、K、Fe、Mg、Ba、B 和 Ga^[18]、西沙群岛海域鸢乌贼为 Ca、Sr、Na、P、Si、Mg、K、B、Fe 和 Ba^[16]、西北太平洋柔鱼为 Ca、Sr、Na、P、K、Si、Mg、B、Fe 和 Ba^[19]。4 种柔鱼科耳石微量元素含量前 3 位的元素相同, 均为 Ca、Sr、Na, 第 4 位元素为 Si 或 P。除智利外海茎柔鱼包含了其他头足类不包含的 Zn、Mn 和 Li 外, 其他种类包含的元素基本相同。南沙群岛和西沙群岛海域鸢乌贼耳石前 10 位的微量元素存在次序和含量上的差别 (表 3), 前 5 位均为 Ca、Sr、Na、P 和 Si, 第 6~7 位 (K 和 Mg) 的次序不同, 第 8~10 位元素为 Fe、Ba 和 B。Ca、Sr、Si 和 Fe 的含量, 南沙群岛均高于西沙群岛, 刘玉等^[26] 研究发现, 不同个体生长阶段其发育环境及营养物质来源会对元素含量造成一定的影响, 就各元素的标准差而言, 即 Na、P、Si、Fe、K 和 Mg 在南沙群岛的含量差异波动性较西沙群岛强, 而与其他海域相同柔鱼科其他种类存在差异, 很可能与不同海域海洋环境不同有关, 如海水温度、食物来源、盐度等的差异都可能会影响头足类耳石微量元素沉积^[27]。

3.2 不同性别间耳石微量元素差异

研究表明, 不同性别间鸢乌贼耳石微量元素含量前 10 位的 Ca、Sr、Na、P、Si、K、Mg、Fe、Ba、B 的含量均不存在显著差异。这与智利外海茎柔鱼^[17]、西南大西洋阿根廷滑柔鱼^[18]、西沙群岛海域鸢乌贼^[16] 和西北太平洋柔鱼^[19] 耳石元素的研究结果一致。一般认为, 头足类耳石中微量元素的沉积受到海洋环境的影响, 不同的温度和盐度、不同的水团及不同海域范围, 微量元素沉积

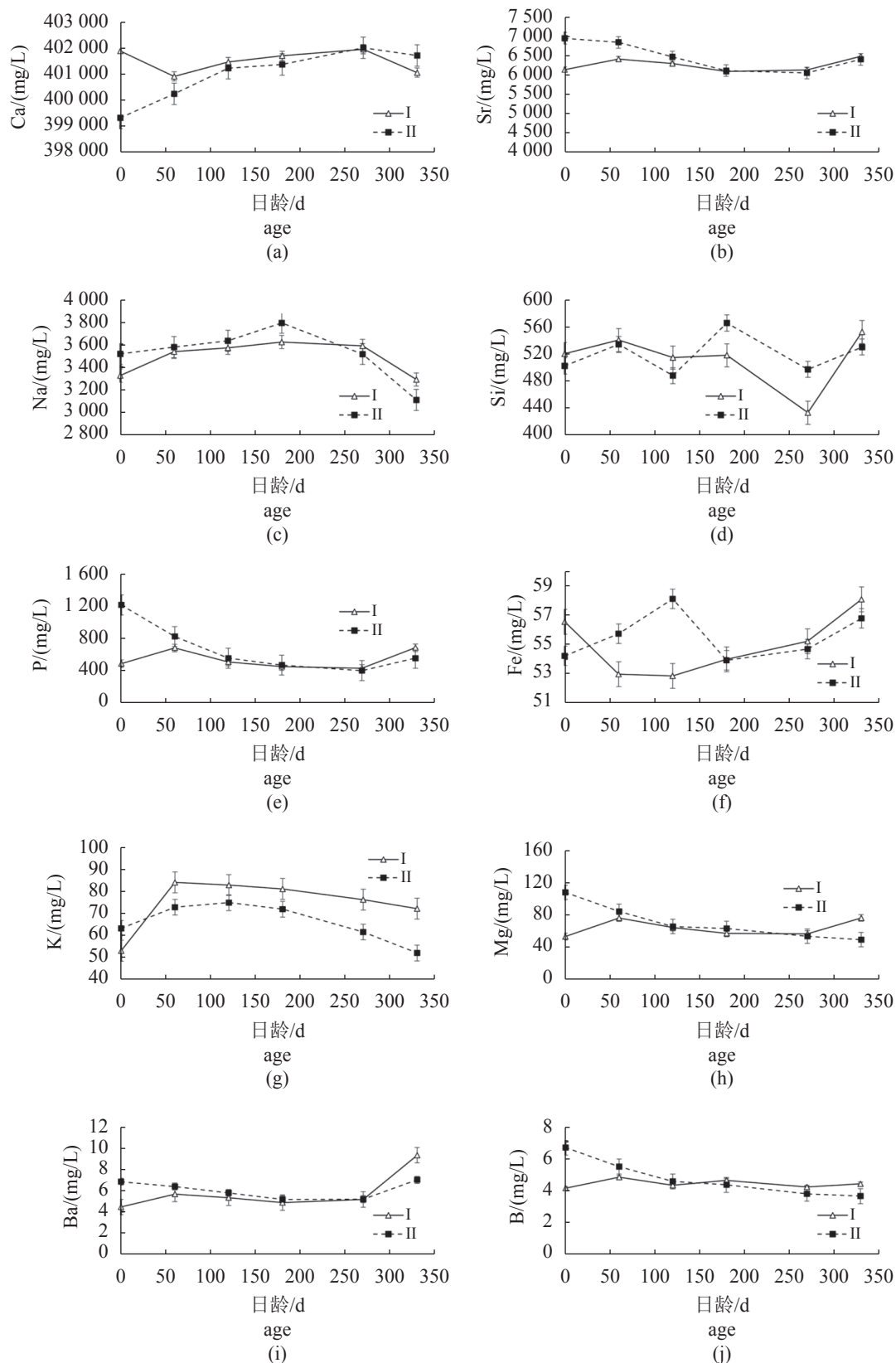


图3 鸢乌贼耳石中的微量元素随日龄的变化

I. 夏季孵化群; II. 秋季孵化群, 下同。

Fig. 3 Distribution of trace elements by age in the statolith of *S. oualaniensis*

I. summer hatching group; II. autumn hatching group, the same below.

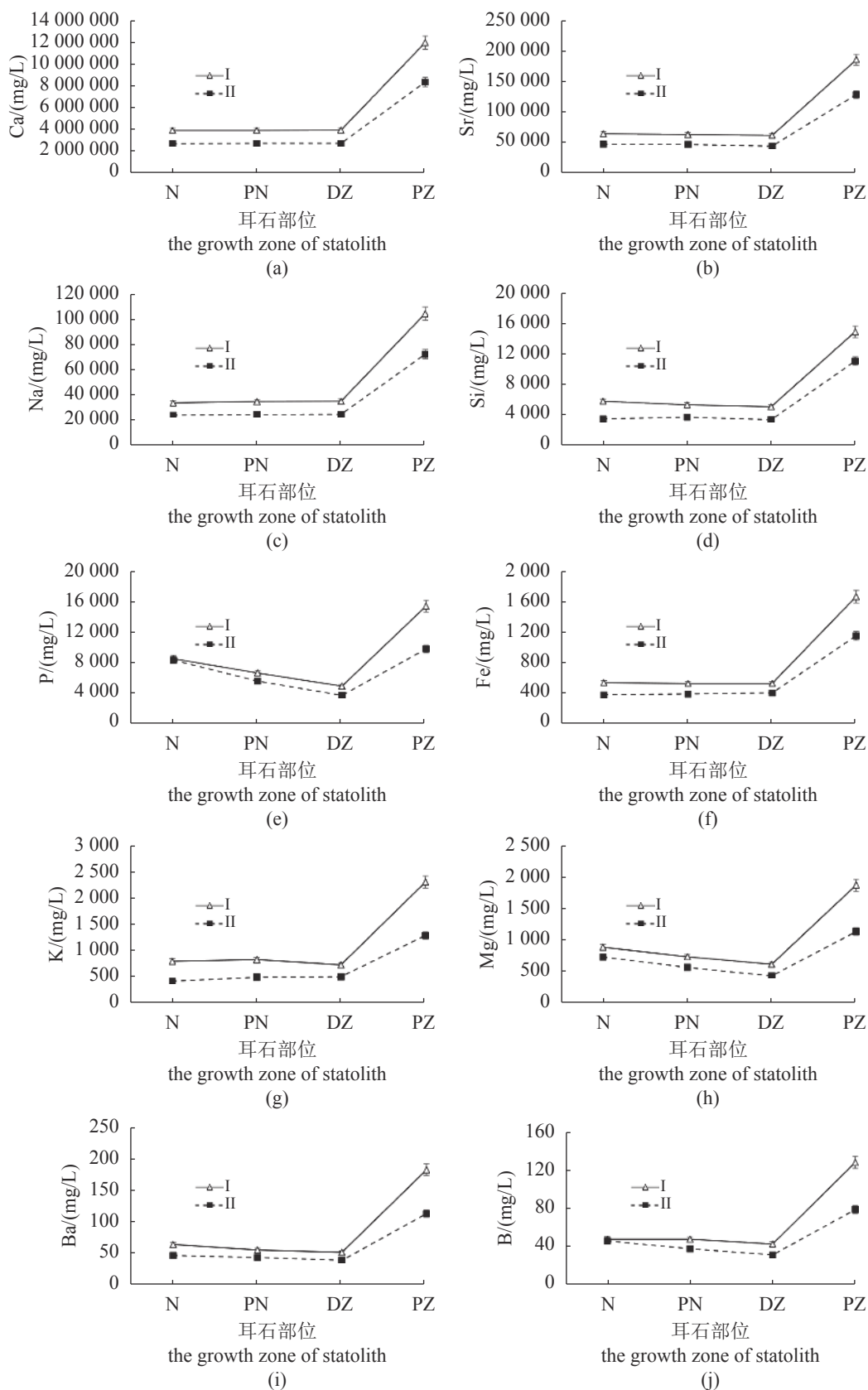


图 4 鳶乌贼不同耳石微区微量元素 LA-ICP-MS 测定结果

Fig. 4 Trace element measured with LA-ICP-MS in different growth zones in the statolith of *S. oualaniensis* from different zones

表3 鸢乌贼耳石微量元素含量前10名
Tab.3 Contents of top 10 trace elements of *S. oualaniensis*

次序 no.	元素 trace element	南沙群岛 Nansha Islands	西沙群岛 ^[16] Xisha Islands
1	Ca	401 125.8±1 104.4	398 228.8±1 184.4
2	Sr	6 379.8±391.2	6 231.8±439.8
3	Na	3 514.3±324.6	3 823.6±259.4
4	P	628.4±324.6	925.5±247.8
5	Si	521.1±105.9	500.1±79.9
6	K	74.0±36.5	76.3±27.6
7	Mg	69.8±32.2	90.2±26.9
8	Fe	54.9±7.3	44.5±2.8
9	Ba	6.1±2.4	7.4±2.5
10	B	4.6±1.5	5.9±1.0

并不相同^[28-29]。刘玉等^[26]认为, 南海海域鸢乌贼幼体期耳石微量元素 Sr/Ca 与温度呈正相关, 而与盐度呈负相关, 且其昼夜垂直洄游习性可能导致其成体 Sr 和 Na 比例与温度无相关性。Jones 等^[30]认为, Sr/Ca 和 Ba/Ca 比率与底层水温呈负相关。有研究表明, 雌雄鸢乌贼洄游路线并无性别差异^[16], 即经历的海洋环境相同, 因此耳石中元素沉积过程和结果基本相同, 含量无性别间差异。相同头足类中不同性别个体种群组成也无显著差异^[31], 这可能也是微量元素含量性别间无显著差异的原因之一。如果元素的沉积存在性别间差异, 说明个体对于元素的吸收受到自身代谢的影响大于海洋环境的影响^[32], 不同性别间耳石微量元素组成基本一致性, 进一步证实了利用微量元素分布特性鉴定头足类种群和研究洄游路线的可行性。

3.3 不同孵化季节耳石微量元素差异

研究结果表明, 南沙群岛海域鸢乌贼样本中的夏季孵化群和冬季孵化群的耳石前10位微量元素 Ca、Sr、Na、P、Si、K、Mg、Fe、Ba 和 B 均不存在显著差异。在对西沙群岛海域鸢乌贼的研究中, Ca、P、B、Fe 和 Ba 的含量不存在孵化群体间的差异, 而 Si、Sr、Mg、Na 和 K 存在差异^[16], 说明某些元素在耳石上的沉积可能受到除海洋环境以外的个体本身新陈代谢因素的影响^[33]。在对阿根廷滑柔鱼的研究中, Sr、Na、Mg、Ba 和 B 存在群体间的显著差异^[18], 这些元素沉积可能还受到海水组成成分的影响。对于许多头足类而言,

整个生命周期都会经历很大的摄食变化^[31], 必定会影响微量元素的沉积。有学者认为, 头足类耳石中 Mg 的含量基本恒定, 不存在显著差异, 可能是由于稳定的海洋环境造成^[34-35]。Zumholz 等^[36]认为, Ca、Ba 和 Sr 的沉积与生长环境中的盐度密切相关。Durholtz 等^[37]发现, 微量元素 Pb、Mn、Mg、As、Co 和 Ba 都存在地域上的差异。Ikeda 等^[38]认为, 太平洋褶柔鱼 (*Todarodes pacificus*) 不同地理区域个体耳石的 Sr 含量差异明显。Arkhipkin 等^[39]通过研究, 发现巴塔哥尼亚枪乌贼 (*Loligo gahi*) 耳石微量元素在不同地理群体以及不同产卵群体间也存在差异。Avigliano 等^[27]还发现, 阿根廷滑柔鱼南塔巴尼亚群体和夏季孵化群的 Ba/Ca、Mg/Ca、Mn/Ca、Sr/Ca 和 Zn/Ca 也存在捕捞区域间的差异, 但 Zn/Ca、Pb/Ca、Mn/Ca 和 Ba/Ca 则存在群体间的显著差异, 且其环境变化会导致耳石组成的不同。

3.4 不同耳石微区的微量元素差异

研究表明, 南沙群岛海域鸢乌贼耳石含量前10位的元素中, 不同部位间除了 Si、Fe 和 K 不存在差异外, Ca、Sr、Na、P、Mg、Ba、B 均存在显著差异, 且同一元素不同耳石部位间的分布趋势基本一致。西沙群岛海域鸢乌贼不同耳石部位间 Ca 和 Fe 的含量分布不存在差异, Sr、Na、P、K、Si、B 和 Ba 的含量分布存在差异^[16], 与本研究成果类似。不同耳石微区之间, 西北太平洋柔鱼耳石的 Ca、Sr、Na、P、Mg 和 Ba^[19], 西南大西洋阿根廷滑柔鱼耳石的 Ca、Sr、Na、P、K、Fe、Mg 和 B^[18] 及智利外海茎柔鱼耳石的 Sr、Na、K、Mg、Ba、Zn、Mn 和 Li^[17] 的含量均存在显著差异。贻乌贼 (*Gonatus fabricii*) 不同耳石微区之间 Sr、Ba 和 Mg 存在显著差异^[36]。不同耳石微区之间的元素差异性, 反映了不同生活史阶段头足类经历的海洋环境或捕食条件。Zumholz 等^[21]对贻乌贼的分析表明, Mg/Ca 由核心区向外围逐渐增加。Lipinski^[40]认为, Sr 含量越高, 耳石纹路越清晰, 本研究中鸢乌贼耳石的 PZ 区 Sr 含量最高, 生长轮纹也比较清晰, 与其研究结果相同。4 种柔鱼类耳石的不同微区之间, 微量元素排名前10位的 Sr、Na、K、Mg 和 Ba 的分布都存在显著差异, 说明这些元素更易受到海洋环境的影响, 可能不同耳石部位代表不同生命周期所受海洋环境影响不同, 因此造成元素沉积特点的差异性^[19]。

(作者声明本文无实际或潜在的利益冲突)

参考文献 (References):

- [1] 董正之. 中国动物志. 软体动物门, 头足纲 [M]. 北京: 科学出版社, 1988: 77-80.
Dong Z Z. Fauna Sinica. Phylum Mollusca, Class Cephalopoda[M]. Beijing: Science Press, 1988: 77-80 (in Chinese).
- [2] Roper C F E, Sweeney M J, Nauen C E. FAO species catalogue vol 3 cephalopods of the world: an annotated and illustrated catalogue of species of interest to fisheries[C]. FAO Fisheries Synopsis, 1984, 3: 180-181.
- [3] 陆化杰, 张旭, 童玉和. 中国南海西沙群岛海域鳶乌贼耳石微结构及生长特性[J]. 水产学报, 2020, 44(4): 657-666.
Lu H J, Zhang X, Tong Y H. Statolith microstructure and growth characteristics of *Sthenoteuthis oualaniensis* in the Xisha Islands waters of the South China Sea[J]. Journal of fisheries of China, 2020, 44(4): 657-666 (in Chinese).
- [4] 王尧耕, 陈新军. 世界大洋性经济柔鱼类资源及其渔业 [M]. 北京: 海洋出版社, 2005.
Wang Y G, Chen X J. The world's marine commercial Ommastrephidae resources and fisheries[M]. Beijing: Maritime Press, 2005 (in Chinese).
- [5] 颜云榕, 冯波, 卢伙胜, 等. 南沙群岛北部海域鳶乌贼 (*Sthenoteuthis oualaniensis*) 夏季渔业生物学研究[J]. 海洋与湖沼, 2012, 43(6): 1177-1187.
Yan Y R, Feng B, Lu H S, et al. Fisheries biology of purpleback flying squid *Sthenoteuthis oualaniensis* in northern sea areas around Nansha Islands in summer[J]. Oceanologic et limnologia sinica, 2012, 43(6): 1177-1187 (in Chinese).
- [6] Parry M. Feeding behavior of two ommastrephid squids *Ommastrephes bartramii* and *Sthenoteuthis oualaniensis* off Hawaii[J]. Marine Ecology Progress Series, 2006, 318: 229-235.
- [7] Chen X J, Liu B L, Tian S Q, et al. Fishery biology of purpleback squid, *Sthenoteuthis oualaniensis*, in the northwest Indian Ocean[J]. Fisheries Research, 2007, 83(1): 98-104.
- [8] Ikeda Y, Arai N, Kidokoro H, et al. Strontium: calcium ratios in statoliths of Japanese common squid *Todarodes pacificus* (Cephalopoda: Ommastrephidae) as indicators of migratory behavior[J]. Marine Ecology Progress Series, 2003, 251: 169-179.
- [9] Arkhipkin A I, Bizikov V A. Role of the statolith in functioning of the acceleration receptor system in squids and sepioids[J]. Journal of Zoology, 2000, 250(1): 31-35.
- [10] Radtke R L. Chemical and structural characteristics of statoliths from the short-finned squid *Illex illecebrosus*[J]. Marine Biology, 1983, 76(1): 47-54.
- [11] Arkhipkin A I. Statoliths as 'black boxes' (life recorders) in squid [J]. Marine and Freshwater Research, 2005, 56(5): 573-583.
- [12] Chen X J, Lu H J, Liu B L, et al. Age, growth and population structure of jumbo flying squid, *Dosidicus gigas*, based on statolith microstructure off the EEZ of Chilean waters[J]. Journal of the Marine Biological Association of the UK, 2011, 91(1): 229-235.
- [13] 陆化杰, 陈新军. 利用耳石微结构研究西南大西洋阿根廷滑柔鱼的日龄、生长与种群结构[J]. 水产学报, 2013, 36(7): 1049-1056.
Lu H J, Chen X J. Age, growth and population structure of *Illex argentinus* based on statolith microstructure in Southwest Atlantic Ocean[J]. Journal of Fisheries of China, 2013, 36(7): 1049-1056 (in Chinese).
- [14] Kazutaka M, Taro O. Age, growth and hatching season of the diamond squid *Thysanoteuthis rhombus* estimated from statolith analysis and catch data in the western Sea of Japan[J]. Fisheries Research, 2006, 80(2-3): 211-22.
- [15] Thorrold S R, Jones C M, Campana S E. Response of otolith microchemistry to environmental variations experienced by larval and juvenile Atlantic croaker (*Micropogonias undulatus*)[J]. Limnol Oceanogr, 1997, 42(1): 102-111.
- [16] 陆化杰, 陈子越, 童玉和, 等. 中国南海西沙群岛海域鳶乌贼耳石元素组成[J]. 应用生态学报, 2019, 30(2): 653-660.
Lu H J, Chen Z Y, Tong Y H, et al. Element composition in the statoliths of *Sthenoteuthis oualaniensis* squid in Xisha islands waters of South China Sea[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2019, 30(2): 653-660 (in Chinese).
- [17] 陆化杰, 刘必林, 陈新军, 等. 智利外海茎柔鱼耳石微量元素研究[J]. 海洋渔业, 2013, 35(3): 269-277.

- Lu H J, Liu B L, Chen X J, *et al.* Trace elements in the statolith of *Dosidicus gigas* in the high sea waters off Chile[J]. *Marine Fisheries*, 2013, 35(3): 269-277 (in Chinese).
- [18] 陆化杰, 陈新军, 方舟. 西南大西洋阿根廷滑柔鱼耳石元素组成[J]. *生态学报*, 2015, 35(2): 297-305.
- Lu H J, Chen X J, Fang Z. An analysis of element composition in the statoliths of *Illex argentisnus* squid in the south west Atlantic Ocean[J]. *Acta co logica Sinica*, 2015, 35(2): 297-305 (in Chinese).
- [19] 陆化杰, 陈新军, 马金. 西北太平洋柔鱼耳石微量元素[J]. *应用生态学报*, 2014, 25(8): 2411-2417.
- Lu H J, Chen X J, Ma J. Trace elements in the statoliths of neon flying squid, *Ommastrephes batramii* in the Northwest Pacific Ocean[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2014, 25(8): 2411-2417 (in Chinese).
- [20] 陆化杰. 西南大西洋阿根廷滑柔鱼渔业生物学及资源评估 [D]. 上海: 上海海洋大学, 2012.
- Lu H J. Fishery biology and stock assessment for *Illex argentinus* squid in the southwest Atlantic Ocean[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2012 (in Chinese).
- [21] Zumholz K, Klügel A, Hansteen T H, *et al.* Statolith microchemistry traces the environmental history of the boreoatlantic armhook squid *Gonatus fabricii*[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2007, 333: 195-204.
- [22] Lipiński M R, Underhill L G. Sexual maturation in squid: quantum or continuum[J]. *South African Journal of Marine Science*, 1995, 15(1): 207-223.
- [23] Hu Z C, Gao S, Liu Y S, *et al.* Signal enhancement in laser ablation ICP-MS by addition of nitrogen in the central channel gas[J]. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 2008, 23: 1093-1101.
- [24] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, *et al.* *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 2008, 257(1-2): 34-43.
- [25] Zheng S, Hu Z C, Shi Y F. Accurate determination of Ni, Ca and Mn in olivine by EPMA and LA-ICP-MS[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2009, 34(1): 220-224.
- [26] 刘玉, 王雪辉, 杜飞雁, 等. 南海鳶乌贼耳石微量元素差异性分析[J]. *南方水产科学*, 2019, 15(5): 15-24.
- Liu Y, Wang X H, Du F Y, *et al.* Difference analysis of trace elements in statolith of *Sthenoteuthis oualaniensis* in South China Sea[J]. *South China Fisheries Science*, 2019, 15(5): 15-24 (in Chinese).
- [27] Avigliano E, Ivanovic M, Prandoni N, *et al.* Statolith chemistry as a stock tag in the Argentine shortfin squid *Illex argentinus*[J]. *Regional Studies in Marine Science*, 2020, 38: 101355.
- [28] Lea D W, Shen G T, Boyle E A. Coralline barium records temporal variability in Equatorial Pacific upwelling[J]. *Nature*, 1989, 340(6232): 373-376.
- [29] Stewart J F, Malcolm T M, Robert W, *et al.* Corals at their latitudinal limits: laser ablation trace element systematics in Porites from Shirigai Bay, Japan[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 172(3-4): 221-238.
- [30] Jones J B, Arkhipkin A I, Marriott A L, *et al.* Reprint of using statolith elemental signatures to confirm ontogenetic migrations of the squid *Doryteuthis gahi* around the Falkland Islands (Southwest Atlantic) [J]. *Chemical Geology*, 2019, 526: 165-174.
- [31] Zumholz K. The influence of environmental factors on the micro-chemical composition of cephalopod statoliths. PhD Thesis[D]. Kiel: University of Kiel, 2005.
- [32] Yuzuru, Ikeda, Nobuaki, *et al.* Preliminary report on PIXE analysis for trace elements of *Octopus dofleini* statoliths[J]. *Fisheries Science*, 1999, 65(1):161-162.
- [33] Ikeda Y, Arai N, Sakamoto W, *et al.* Microchemistry of the statoliths of the Japanese common squid *Todarodes pacificus* with special reference to its relation to the vertical temperature profiles of squid habitat[J]. *Fisheries Science*, 1998, 64(2): 179-184.
- [34] 马金. 北太平洋柔鱼耳石微结构及微化学研究 [D]. 上海: 上海海洋大学, 2010.
- Ma J. Microstructure and microchemistry of statolith for neon flying squid, *Ommastrephes batramii* in the North Pacific Ocean[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2010 (in Chinese).
- [35] Bettencourt V, Guerra A. Growth increments and biomineralization process in cephalopod statoliths[J]. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 2000, 248(2): 191-205.
- [36] Zumholz K, Hansteen T H, Piatkowski U, *et al.* Influence of temperature and salinity on the trace element incorporation into statoliths of the common cuttlefish (*Sepia officinalis*)[J]. *Marine Biology*, 2007, 151(4): 1321-1330.

- [37] Durholtz M D, Lipinski M R, Przybylowicz W J, *et al.* Nuclear microprobe mapping of statoliths of Chokka squid *Loligo vulgaris reynaudii* d'Orbigny, 1845[J]. *Biological Bulletin*, 1997, 193(2): 125-140.
- [38] Ikeda Y, Arai N, Sakamoto W, *et al.* Preliminary report on PIXE analysis for trace elements of *Octopus dofleini* statoliths[J]. *Fisheries Science*, 1999, 65: 161-162.
- [39] Arkhipkin A I, Campana S E, Fitzgerald J, *et al.* Spatial and temporal variation in elemental signatures of statoliths from the Patagonian longfin squid (*Loligo gahi*)[J]. *Canadian Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*, 2004, 61 (7): 1212-1224.
- [40] Lipinski M R. The deposition of statoliths: a working hypothesis[J]. *Recent Advances in Cephalopod Fisheries Biology*, 1993: 241-262.

Trace elements in statoliths of *Sthenoteuthis oualaniensis* in Nansha Islands of the South China Sea

LU Huajie^{1,2,3*}, ZHAO Maolin¹, LIU Kai¹, REN Pin¹

(1. College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. Key Laboratory of Marine Ecological Monitoring and Restoration Technologies, Ministry of Nature Resources, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

3. National Distant-water Fisheries Engineering Research Center, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: In order to explore the trace element composition characteristics of *Sthenoteuthis oualaniensis*, the composition and distribution of trace elements in 17 statoliths of *S. oualaniensis* collected in the Nansha islands waters of the South China Sea during March to May by light falling-net vessels in 2017 were analyzed with laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). The results showed that the statolith of *S. oualaniensis* contained 56 elements, and calcium (Ca), strontium (Sr), sodium (Na), phosphorus (P), silicon (Si), potassium (K), magnesium (Mg), iron (Fe), barium (Ba) and boron (B) were the ten most abundant elements. The analysis of variance (ANOVA) showed that there was no significant difference in the distribution of all ten most abundant elements between different sexes and hatching groups. There were significant differences in the contents of Ca, Sr, Na, P, Mg, Ba and B, but no significant difference in the contents of Si, K and Fe between different areas of the statolith. The study showed that the trace element composition of *S. oualaniensis* varied in different habitats and in different growth stages, but the trace element composition of *S. oualaniensis* of different sexes was basically the same, which further confirmed the feasibility of using trace element distribution characteristics to identify cephalopod populations and study migratory routes.

Key words: *Sthenoteuthis oualaniensis*; statolith; trace element; LA- ICP- MS; Nansha Islands; the South China Sea

Corresponding author: LU Huajie. E-mail: hjlu@shou.edu.cn

Funding projects: National Key R & D Program of China (2019YFD090402); National Natural Science Foundation of China (NSFC41506184)