

黄海南部蓝点马鲛耳石微量元素

潘新冬¹, 张弛¹, 叶振江¹, 徐宾铎¹, 李建超¹,
刘阳¹, 姜涛², 杨健², 田永军^{1*}

(1. 中国海洋大学水产学院, 渔业海洋学实验室, 山东青岛 266000;

2. 中国水产科学研究院淡水渔业研究中心,

长江中下游渔业生态环境评价与资源养护重点实验室, 江苏无锡 214081)

摘要: 应用激光剥蚀(LA)-ICPMS技术对采集于黄海南部吕泗产卵场的产卵期蓝点马鲛耳石横截面从核心到边缘进行了分析, 并结合耳石微结构分析比较各测定元素与钙的比值在不同生活史阶段的变化。结果显示, 测定的Li、Na、Mg、Fe、Co、Sr和Ba含量在耳石上均呈非均匀分布, 但Ba:Ca比值从核心到边缘波动较大(2.13~5.05 μmol/mol), 总体为核心(0~40 μm)部分高, 核心向外(40~320 μm)部分快速下降, 其余部分(320~1 440 μm)低。Ba:Ca比值在不同生活史阶段间表现出了显著性差异, 孵化阶段明显高于越冬和产卵阶段。相较其他元素, Ba元素更适合作为标志性元素重建蓝点马鲛生境履历。根据Ba:Ca比值重建了黄海南部蓝点马鲛的生境履历, 结果发现它们在胚胎发育和孵化阶段生活在高Ba浓度生境, 早期发育阶段游离近岸高Ba浓度生境, 随后的生长发育阶段则会长期处于Ba浓度稍低的生境进行越冬和产卵洄游。

关键词: 蓝点马鲛; 生境履历; 耳石微化学; LA-ICPMS; 黄海南部

中图分类号: S 917.4

文献标志码: A

应用鱼类耳石元素微化学手段可以较有针对性地对反演洄游性鱼类的生活史和环境史, 重新构建其生境履历。相关研究涉及到的元素主要包括Mg、Zn、Sr、Ba、Mn、Pb、Fe、Cu、Cd、Ni、S等^[1-8]。在淡水鱼类(特别是溯河、降河)洄游研究中, Sr的含量变化常作为反演不同盐度水生境的指标^[5, 8]。然而, 海洋鱼类洄游过程主要发生在大洋中, 盐度差异较小, 经历的环境差异更多体现在水体温度或微量元素浓度上^[9], 所以不能直接默认Sr作为指标元素重建海洋洄游鱼类生境履历。激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析(LA-ICPMS)样品制备和测试方法简单易操作、元素检测限低、检测速率快, 可以同时测定多种元素。因此采用LA-ICPMS可以分析多种元素的含量变化, 寻找除Sr外其他可反

映环境差异的标志元素, 弥补上述不足。而且, LA-ICPMS可测定特定耳石区(如耳石核心区或年轻区)的微化学组成或解析整个耳石断面上微量元素随鱼类生长的连续分布特征, 进而揭示鱼类整个生活史过程或特定生活阶段所经历的水环境变化^[5-6, 10]。

蓝点马鲛(*Scomberomorus niphonius*)隶属于鲈形目(Perciformes)、鲭科(Scombidae)、马鲛属(*Scomberomorus*), 为暖水性中上层大型经济鱼类, 广泛分布于太平洋西部, 我国黄海、渤海、东海为重要产区^[11-12], 是每年渔获量超过40万t的大型经济鱼类^[13]。蓝点马鲛具洄游性, 会在产卵场、索饵场和越冬场之间做长距离的季节性洄游。国内学者对蓝点马鲛洄游路线的研究较少, 以往研究主要基于渔业生产调查中的“渔业捕捞

收稿日期: 2017-11-09 修回日期: 2018-04-07

资助项目: 中央高校基本科研业务费专项(201562030)

通信作者: 田永军, E-mail: yjtian@ouc.edu.cn

日志”所记载的生产作业数据^[14],结果受数据采集质量影响较大,且年代较为久远。黄海南部是蓝点马鲛离开越冬场后最早出现的海域之一,也是其传统的重要渔场。该海域水温和饵料的丰度会决定蓝点马鲛是在此滞留索饵还是继续北上分赴黄、渤海各近岸产卵场,其中趋于性成熟的蓝点马鲛群体会向西直接洄游至吕泗产卵场^[14],构建黄海南部蓝点马鲛产卵群体洄游模式,是全面掌握中国近海蓝点马鲛分布与洄游模式的基础。

本实验首次利用LA-ICPMS技术对黄海南部吕泗产卵场蓝点马鲛产卵群体的耳石微化学进行了分析,旨在寻找可以反映蓝点马鲛洄游过程中经历的环境差异的一种或多种指标元素,并尝试基于这些元素含量的变化重建其生境履历,为该水域蓝点马鲛洄游路线的研究提供基础资料。

1 材料与方法

1.1 样品采集

实验用10尾蓝点马鲛于2016年5月8日至14日采集于黄海南部吕泗产卵场,冷藏条件下运回实验室进行生物学测定(表1),解剖取出耳石,清除耳石表面有机质后,放置于离心管内室温下干燥保存待用。利用耳石微结构对样品进行年龄鉴定后确定所有样品均为1龄个体。由于研究中蓝点马鲛样品的性腺成熟度全部为V期或

表1 蓝点马鲛的采样资料

Tab. 1 Sampling details of *S. niphonius* in the present study

样本编号 sample code	采样时间 sampling date	叉长/cm fork length	体质量/g body weight	年龄/a age
1	2016-05-08	46.6	883	1
2	2016-05-08	45.8	758	1
3	2016-05-08	46.2	869	1
4	2016-05-08	44.0	663	1
5	2016-05-14	44.6	652	1
6	2016-05-14	40.6	533	1
7	2016-05-14	43.2	747	1
8	2016-05-14	46.4	807	1
9	2016-05-14	46.5	794	1
10	2016-05-14	43.0	621	1

VI期^[15],即处于产卵期或产卵后,样品经历了一个完整的洄游周期。

1.2 实验方法

统一取各样品的右耳石进行元素分析。在元素分析前,耳石均经过超声波清洗除污、干燥、环氧树脂(Epofix,丹麦Struer公司)包埋固定后在Struers Discoplan-TS上沿横截面(transverse section)切割、双面研磨,制作成耳石核心区充分暴露、厚度100 μm左右的切片,然后在Struers LaboPol-35上抛光至表面无明显刮痕,将处理完的包有耳石的树脂块放入超纯水中超声清洗5 min,然后自然晾干24 h。

耳石元素分析在NW213激光剥蚀进样系统(New Wave Research, Fremont, 美国)和Agilent 7500 ce ICPMS (Agilent Technologies, 美国)中进行。激光剥蚀定点取样、进样及ICPMS元素分析、数据采集和处理等均通过设备配置的标准操作方法和计算机软件系统分批进行。在本研究中,激光设置为沿耳石切片的腹缘轴线从核心至边缘连续打点,选这条轴线是因为它可以通过耳石微结构分析清晰地辨别对应鱼体洄游过程中各不同生活史阶段的耳石区域^[16]。激光剥蚀点定位通过配置在LA系统的反射光显微镜在计算机上的成像系统控制完成。激光分析参数设置:高压10 kV,波长213 nm,脉冲频率10 Hz,能量强度9.29 J/cm²,驻留时间5 s,激光束直径40 μm,间隔80 μm。标准样品NIST612和MACS-3 (National Institute of Standards and Technology, USA; United States Geological Survey, 美国)分别在每5个耳石样品的前后进行分析以校正ICPMS元素分析过程中的仪器测定误差。激光剥蚀的样品通过Ar和He混合气体送入ICPMS进行元素分析。以时间函数方式采集数据,测定的各元素值以其浓度与Ca²⁺浓度的比值×10³表示。在无任何样品条件下对Ar、He混合气体进行LA-ICPMS测试,以确定元素检测限水平。

对激光剥蚀后的各耳石切片进行数字图像采集(Nikon SMZ 1 000)以进行微结构分析。将微结构分析与蓝点马鲛生活史相结合,选取生命周期中的3个特定阶段:孵化(hatching),越冬(wintering)和产卵(spawning)形成的耳石区域进行研究。其中,孵化阶段对应耳石核心内原基区

域, 半径约40 μm ; 根据2016年1月3日于江外渔场采集的62尾当年生越冬场样品的耳石长度范围确定越冬场阶段对应的耳石区域, 从耳石微结构来看, 该阶段用作日龄判定的微增量(micro-increments)明显较窄, 耳石生长处于窄带, 距离核心800~1 000 μm ; 由于实验中所有样品处于产卵期或产卵后, 而耳石的边缘是耳石最后形成的区域, 因此产卵阶段对应耳石最边缘的增长区域, 距离核心1 400 μm 左右。激光剥蚀点根据其所处耳石区域以及与核心的距离被分配于不同生活史阶段, 然后以其平均值代表该阶段整体含量^[17](图1)。

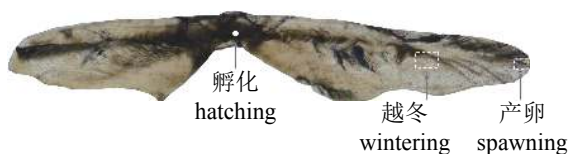


图1 蓝点马鲛耳石微结构和对应生活史阶段

Fig. 1 Microstructure of otolith and the different life stages

1.3 数据分析

元素值数据分析时, 先根据各元素的最低检测限以及标准样品测量结果中各元素的相对偏差(RSD%)评价元素测定值的有效性, 去除无效元素, 只对在所有耳石个体中均被检测出的有效元素的元素值做数据分析^[18]。每个测定点到耳石核心的轴距离定义为耳石径^[19], 将所有样品耳石径相同的点的各元素与Ca比值求平均值以代表整体结果。耳石不同生活史阶段各元素与Ca元素比值的趋势用平均值 \pm 标准差表示。

在统计分析时, 利用SPSS 19.0软件先检验各耳石元素的元素值的组内正态分布性(Kolmogorov-Smirnov检验)和组间方差齐次性(Levene氏检验), 然后对满足2个条件的元素值进行单因素方差分析(One-Way)ANOVA, 用Duncan氏检验进行显著性分析和多重比较。根据不同生活史阶段各耳石元素值之间的差异显著性, 确定能有效表征洄游中环境差异的元素。统计分析的显著性差异水平设为 $P < 0.05$ 。

2 结果

2.1 蓝点马鲛耳石各微量元素比值变化

通过LA-ICPMS分析, 在样品的耳石检测中

识别出7种有效元素(Ca元素除外): Li、Na、Mg、Fe、Co、Sr和Ba, 它们的最低检测限分别为0.503、3.25、0.552、167、0.102、0和0.018 5 $\mu\text{mol/mol}$, 由于Na耳石内的沉积过程极易受环境因素和鱼类个体生理状况影响, 加之在耳石保存或研磨制作切片过程中容易流失, 故不用于后续分析^[18], 其余6种元素的测定值远大于其最低检测限。在对所有样品的分析中, 根据标准样品得到的分析准确度相对较高, 相对标准偏差(%RSD)范围为2.87(Na)~5.55(Mg)。

蓝点马鲛耳石核心至边缘各微量元素与Ca元素比值的变化显示, Li: Ca值波动与其他元素差异较大: 波动范围为3.10~5.56 $\mu\text{mol/mol}$, 核心区域外侧存在高Li含量区域, 从该区域向外小幅下降后保持相对稳定; 耳石径达到800 μm 后, Li含量急剧上升, 在800~1280 μm 区域内Li元素波动呈先高后低双峰型; 从该区域至边缘逐渐下降, 边缘区域Li含量最低(图2)。

Fe: Ca值与Co: Ca值波动范围分别为7235.31~7955.55和5.19~5.83 $\mu\text{mol/mol}$, 二者都呈围绕均值均匀上下波动的趋势, 无明显规律。

Sr: Ca值的波动比较特殊, 波动范围为1 922.16~2 954.71 $\mu\text{mol/mol}$, 核心区域Sr含量较低, 在从核心向外耳石径1 120 μm 处, 接近边缘的区域开始上升, 最边缘区域高于其他区域; Sr是所有元素中唯一从核心至边缘波动呈稳定上升趋势的元素。

Mg: Ca值波动与Ba: Ca值的波动十分相似, 即2种元素在耳石上的分布情况类似, 波动范围分别为113.54~482.09和2.13~5.05 $\mu\text{mol/mol}$ 。2种元素的波动均大致可分为3个阶段: 第1阶段, 耳石核心0~40 μm 内的区域, 该区域元素含量最高, 与生活史分析中的孵化阶段相对应; 第2阶段, 从核心边缘开始到320 μm , 该区域内元素含量快速降低, 不同之处是Mg元素在下降过程中有一个轻微的上升, 而Ba元素在持续下降; 第3阶段, 320 μm 至边缘区域内元素含量较低且相对稳定, 这段区域包含了生活史分析中的越冬与产卵阶段。总体来说, Mg、Ba元素在蓝点马鲛耳石上的分布呈现高(0~40 μm)—过渡(40~320 μm)—低(320~1 440 μm)的模式。

2.2 蓝点马鲛不同生活史阶段元素的组成与差异

除Fe元素外, 各元素的测定比值满足本研

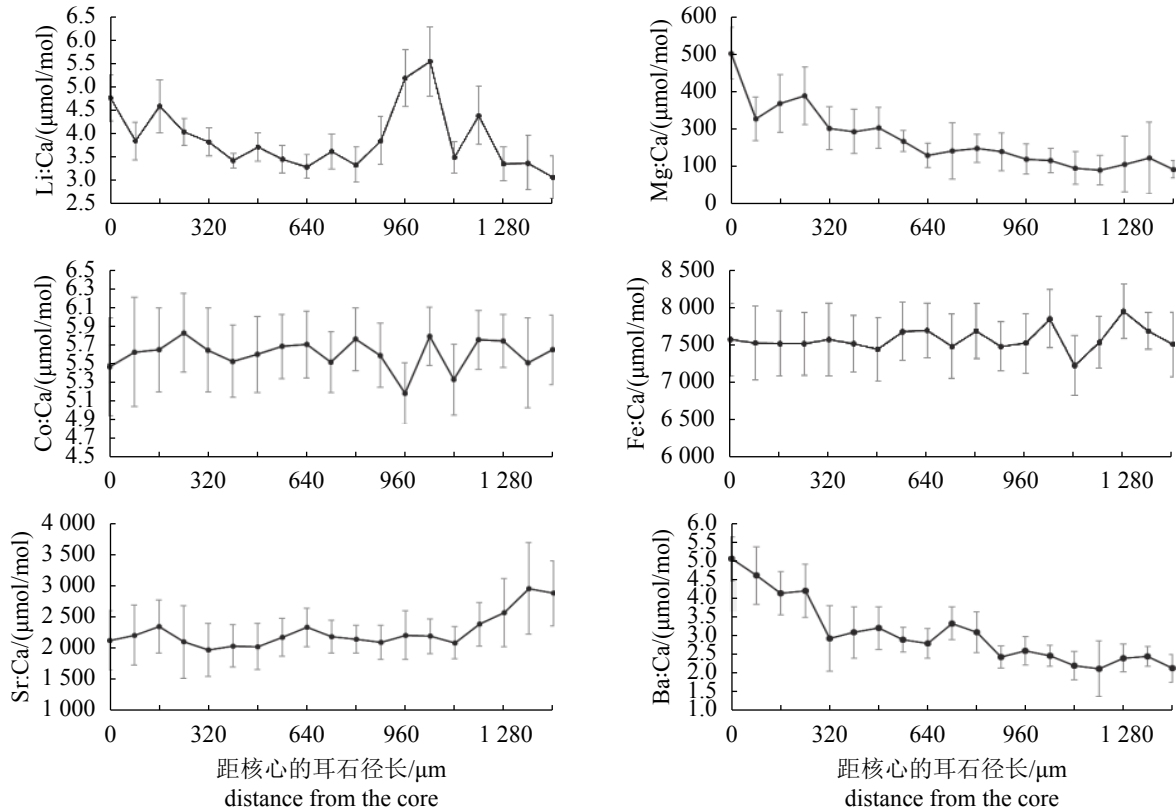


图 2 沿10尾蓝点马鲛耳石从核心(0 μm)到边缘各测定点平均元素与Ca比值的变化

Fig. 2 Fluctuation of mean element : calcium ratio along line transects from the core (0 μm) to the edge in otoliths of ten individuals of *S. niphonius*

究中各统计分析所需要的组内正态分布性和组间方差齐次性检验，由于Fe元素在蓝点马鲛耳石上的分布无明显规律，将Fe元素排除后，在3个生活史阶段，5种元素中Sr元素含量最高，Mg元素其次，Li、Co和Ba元素最低(图3)。

单因素方差分析结果显示，有效元素Ba和Mg的测定值在不同生活史阶段之间具有显著性差异(P<0.05)(表2)。Li、Co和Sr元素值在不同生活史阶段间变化范围较小，虽然有轻微的升降趋势(图4)，但由于整体不存在显著性差异，可认为Li、Co和Sr元素含量在不同生活史阶段间保持相对稳定。不同生活史阶段Mg元素变化范围为104.45~382.20 μmol/mol，且存在显著性差异(P<0.05)。Mg元素呈下降趋势，孵化阶段显著高于越冬和产卵阶段；越冬到产卵虽然呈下降趋势，但是趋势变缓，并不明显(图4-b)。不同生活史阶段Ba元素变化范围为2.28~5.40 μmol/mol，各阶段间差异显著(P<0.05)。Ba元素也呈下降趋势，孵化阶段显著高于越冬和产卵阶段，越冬稍高于产卵阶段，但差别不大(图4-e)。

3 讨论

本实验基于激光剥蚀取样LA-ICPMS元素分析技术同时检测出了除Ca以外的Li、Na、Mg、Fe、Co、Sr和Ba等7种元素，Na与Fe分别由于易流失和无法满足统计分析的需求无法作为蓝点马鲛生境履历重建的标志性元素。其他5种元素中，Sr含量远高于Li、Co和Ba，Mg处于中间水平，这种元素含量上的巨大差异与海洋鱼类各元素浓度的平均观测值相符^[5]。据历史资料和调查表明^[14]，黄海南部蓝点马鲛可能来自2个越冬场。其一是黄海东南部深水区(32°~33°40'N, 124°40'~127°15'E)水域，另一是东海东北部深水区(28°~31°30'N, 123°40'~125°10'E)。1—2月蓝点马鲛在上述水域越冬，3月上、中旬开始分别离开越冬地进行生殖洄游，4月中上旬陆续进入大沙渔场，而后视水温和饵料的丰盛度在此滞留索饵或继续北上分赴黄、渤海各近岸产卵场，其中趋于性成熟的蓝点马鲛群体会向西直接洄游至吕泗产卵场，并于4月中下旬开始产卵、孵化。越冬场与产卵场由于分别受不同水系的影响，

表2 三个生活史阶段耳石微量元素比值及其生活史阶段间统计分析结果

Tab. 2 Concentration ratios and ANOVA results of the elements in the otolith for three different life stages

元素比值 concentration ratios of the elements	不同生活史阶段元素比值/($\mu\text{mol}/\text{mol}$) concentration ratios for different life stages			P值
	孵化 hatching	越冬 wintering	产卵 spawning	
Li : Ca	3.88±0.97 ^a	3.73±0.99 ^a	3.28±1.12 ^a	0.421
Mg : Ca	382.20±212.67 ^a	163.72±51.24 ^b	104.45±39.08 ^b	<0.001
Co : Ca	6.39±1.53 ^a	5.99±0.97 ^a	5.89±0.79 ^a	0.611
Sr : Ca	2368.62±379.77 ^a	2120.71±266.78 ^a	2572.22±278.14 ^a	0.012
Ba : Ca	5.40±2.97 ^a	3.23±1.40 ^b	2.28±0.53 ^b	0.004

注: 不同上标表示各元素比值在生活史阶段间差异显著($P<0.05$)

Notes: different superscript letters mean significant differences ($P<0.05$)

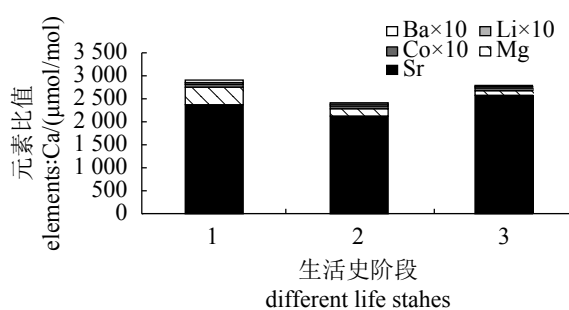


图3 蓝点马鲛耳石各生活史阶段Li、Mg、Co、Sr、Ba元素

1.孵化, 2.越冬, 3.产卵, 下同。图中所示Ba、Li和Co的元素占比为原始值的10倍

Fig. 3 The composition of Li, Mg, Co, Sr, Ba in different life stages

1. hatching, 2. wintering, 3. spawning, the same below. Ba, Li, Co concentrations are 10 times the origin value

环境(温度、盐度等)差异较大, 因此在蓝点马鲛整个生活史内, 孵化、产卵和越冬阶段经历的环境差异最大。Li和Co元素含量在环境差异最大的3个生活史阶段内无明显差异, 无法反映蓝点马鲛生活史过程中的环境变迁。

Sr : Ca分析是海洋鱼类耳石微化学最为主要的研究途径之一, 利用耳石中Sr : Ca比值对生活史中生境的时间序列变化和空间分布特征的分析, 能比较可靠地解析洄游性鱼类个体的生境履历。水域Sr的含量与盐度密切相关, 水体盐度和耳石Sr : Ca比值间呈现正相关关系^[20-21], 海洋鱼类如小黄鱼(*Larimichthys polyactis*)、棘头梅童鱼(*Collichthys lucidus*)、鲩(*Miichthys miiuy*)和银鲳(*Pampus argentus*)耳石Sr : Ca比值在生活史过程中虽有所波动, 但都处于较高水平^[9, 17, 22]。尽管海水Sr : Ca比值变化幅度很小^[23], 海洋鱼类耳

石Sr : Ca比值却存在较大的种间差异^[24-25]。不同于上述鱼种, 黄海南部蓝点马鲛生活史各阶段表现出较低的Sr : Ca水平(2 368.62、2 120.71和2 572.22 $\mu\text{mol}/\text{mol}$), 甚至低于一些淡水鱼类。其他水域基于Solution-based ICPMS技术测定的蓝点马鲛耳石Sr : Ca也存在这种现象^[26], 这可能是由环境温度或者某些特殊生理作用影响所导致。Brown等^[27]认为海洋鱼类耳石Sr : Ca的年内波动较大, 但是蓝点马鲛不符合该趋势: 耳石边缘Sr含量稍高但年内波动较小, 1龄个体各生活史阶段间无显著性差异。综上所述, 耳石Sr : Ca不适于蓝点马鲛生境履历重建。

蓝点马鲛耳石Mg和Ba在生活史阶段间存在显著性差异, 鉴于海洋环境化学元素的空间异质性以及耳石中的含量比例, Mg和Ba都适用于海洋鱼类生境履历重建^[9]。环境因子中, 水体Mg含量和盐度对耳石Mg元素值没有明显的影响^[28-31]; 温度对耳石Mg元素值的影响存在一定的争议, 不同物种表现出不同的相关关系^[32-33], 还有一些物种耳石Mg元素值与温度间无明显关系^[30]。本研究中, Mg元素值在孵化阶段显著高于越冬和产卵阶段, 元素含量从孵化到产卵呈逐渐下降后趋于平稳的趋势, 而本研究中蓝点马鲛的洄游过程中从2015年春季孵化到2016年5月产卵被捕, 经历的温度变化过程较为复杂, 并不是单纯的上升或下降趋势, 因此温度不是影响耳石Mg元素值的主要因素。孵化前的胚胎发育阶段蓝点马鲛耳石处于原基形成阶段, 而原基碳酸钙晶体结构内文石和方解石的分配系数不同会影响Mg元素的沉积, Mg元素更易于沉积到方解石中^[34], 因此推测孵化期的高Mg含量与耳石原基碳酸钙晶体存在形式有关。有些研究发现耳石Mg元素

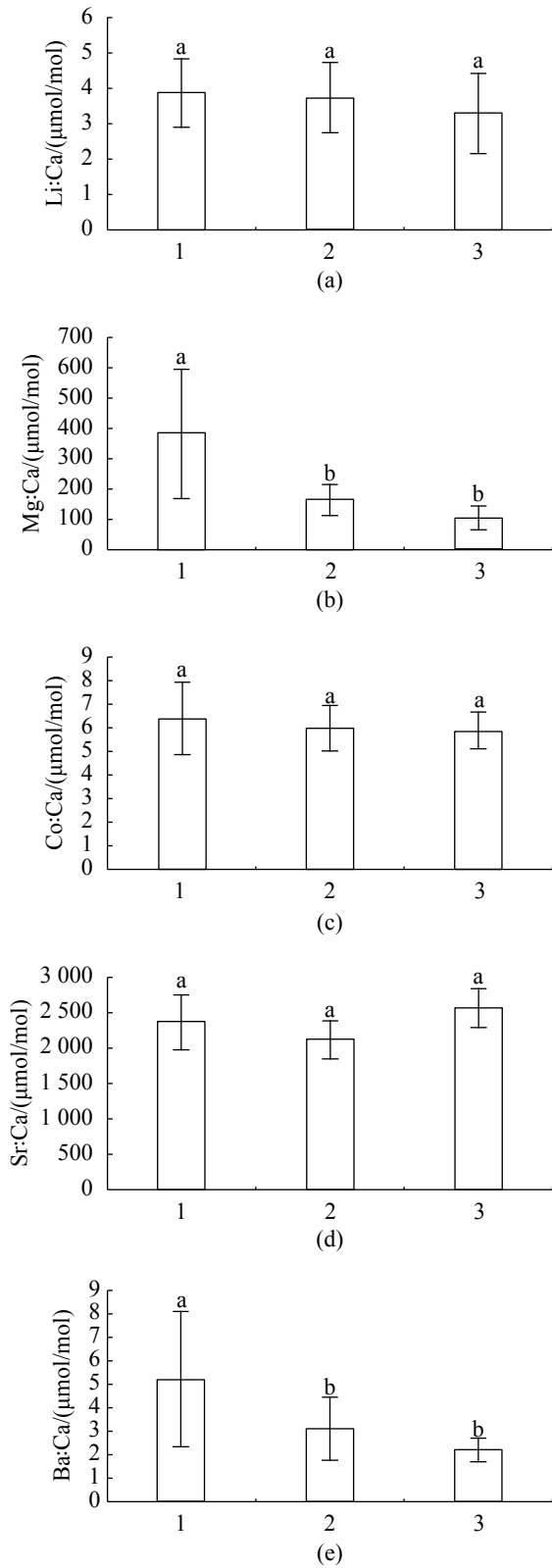


图4 不同生活史阶段元素差异

不同字母表示不同耳石生长区元素值存在显著性差异(P<0.05)

Fig. 4 Differences for elements concentrations of ontogenetic stages

Different superscript letters mean significant differences (P<0.05)

值与鱼类生长率存在明显的正相关关系^[32], 故蓝点马鲛耳石Mg元素含量的变化更多是受耳石晶体结构和生理因子的影响, 而不是环境因子的影响。

海水鱼类耳石中98%的Ba来源于周围的海水^[35], Ba元素作为硬酸元素在水体环境中的浓度和耳石中的浓度呈正相关。盐度对耳石Ba元素值的作用主要通过水体中Ba元素浓度随盐度的变化来影响^[36]。在以往的研究中, 盐度对耳石Ba元素值的影响研究结果或正相关, 或负相关, 或相关性不强, 并不一致^[10, 37-39]。自然条件下, 温度相对于盐度和水体Ba元素浓度对耳石Ba元素值的影响可以忽略不计^[31, 40]。生理因子中, 生长率和耳石Ba元素值无明显相关关系^[41]。本研究中, 耳石Ba元素值在孵化阶段显著高于越冬和产卵阶段, 从孵化后到早期发育元素值逐渐下降, 而发育后期的越冬和产卵阶段元素值稳定在较低水平, 即蓝点马鲛孵化期生活在高Ba浓度水环境, 生长后期主要生活在Ba浓度次高的水域。

黄海南部近岸水域水深较浅, 海底沙槽、沙脊相间分布, 为大大小小的潮流提供了通道, 既是南部两大潮波系统汇合之处, 同时又受沿岸低盐水系和外海高盐水系的共同作用, 短时间内水体元素变化大且水动力复杂, 而水团间温盐的梯度变化可能诱导洄游鱼类性腺的发育成熟^[42]。尽管缺乏黄海南部蓝点马鲛产卵群体洄游过程中所覆盖水域Ba元素浓度的本底值和随时间变化的资料, 但相关研究表明近岸水域海水中Ba的浓度要高于远海处, 这与陆源高Ba浓度河水输入有关^[43]。每年5—9月, 长江冲淡水主轴旋即朝东北偏北方向伸展, 为黄海南部近岸水域带来大量陆源高Ba浓度水注入^[44]。此外, 吕泗近岸存在上升流现象, 上升流营养物质相对丰富, 而且可能携带较高浓度的Ba等元素^[45]。由此推测, 江苏中南部辐射沙脊水域可能是洄游至吕泗渔场产卵的蓝点马鲛群体的主要产卵地, 鱼卵在胚胎发育和孵化过程中处于高Ba生境; 孵化后的蓝点马鲛生长迅速, 可以在较短的时间内获得游泳能力, 并在早期发育阶段逐渐游离近岸高Ba水域, 北上进行索饵洄游(南下会受夏季长江冲淡水核心影响, 在耳石上留下高Ba标记); 而个体生长发育的后期会长期处于离岸较远且化学环境较为稳定的大洋水域进行越冬

洄游和准备来年的产卵洄游。

本研究首次利用较为先进的激光剥蚀电感耦合等离子体质谱技术对黄海南部蓝点马鲛耳石微量元素进行了分析, 并尝试进行生境履历重建, 在比较其他元素的可行性后, 选择Ba元素作为指标元素, 以耳石Ba:Ca值作为新型指示器, 结合以往文献对蓝点马鲛洄游路线的研究, 客观地重建了黄海南部蓝点马鲛生活史过程中经历的不同水体中Ba元素浓度的生境履历。将来, 在补充了早期发育阶段蓝点马鲛耳石微化学和耳石日龄的相关研究以及洄游覆盖水域环境变量(温度、盐度和元素浓度)的同步调查后, 应用耳石微化学技术可以更为精确地重建黄海南部蓝点马鲛生境履历的时空变化模式, 掌握蓝点马鲛仔鱼的分散或输运机制, 为该经济鱼种的资源管理提供新信息。

参考文献:

- [1] Edmonds J S, Caputi N, Morita M. Stock discrimination by trace element analysis of otoliths of orange roughy (*Hoplostethus atlanticus*), a deep water marine teleost[J]. Australian Journal of Marine and Freshwater Research, 1991, 42: 383-389.
- [2] Secor D H, Dean J M, Campana S E. Recent developments in fish otolith research[J]. Columbia S C: University of South Carolina Press, 1995: 1-735.
- [3] Secor D H, Henderson-Arzapalo A, Piccoli P M. Can otolith microchemistry chart patterns of migration and habitat utilization in anadromous fishes?[J]. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 1995b, 192: 15-33.
- [4] 刘必林, 陈新军, 马金, 等. 头足类耳石的微化学研究进展[J]. 水产学报, 2010, 34(2): 315-321.
Liu B L, Chen X J, Jin M, *et al.* Review of studies of the microchemical structure of cephalopod statoliths[J]. Journal of Fisheries of China, 2010, 34(2): 315-321(in Chinese).
- [5] Campana S E. Chemistry and composition of fish otoliths: pathways, mechanisms and applications[J]. Marine Ecology Progress Series, 1999, 188: 263-297.
- [6] Thresher R E. Elemental composition of otoliths as a stock delineator in fishes[J]. Fisheries Research, 1999, 43: 165-204.
- [7] Campana S E, Thorrold S R. Otoliths, increments and elements: keys to a comprehensive understanding of fish populations?[J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 2001, 58: 30-38.
- [8] Elsdon T S, Wells B K, Campana S E, *et al.* Otolith chemistry to describe movements and life history parameters of fishes: hypotheses, assumptions, limitations and inferences[J]. Oceanography and Marine Biology-Annual Review, 2008, 46: 297-330.
- [9] 熊瑛, 刘洪波, 姜涛, 等. 黄海南部野生银鲳和鲆鱼的耳石元素微化学研究[J]. 海洋学报, 2015, 37(2): 36-43.
Xiong Y, Liu H B, Jiang T, *et al.* Investigation on otolith microchemistry of wild *Pampus argenteus* and *Miichthys miiuy* in the southern Yellow Sea[J]. 2015, 37(2): 36-43(in Chinese).
- [10] Fowler A J, Campana S E, Thorrold S R. Experimental assessment of the effect of temperature and salinity on elemental composition of otoliths using laser ablation ICPMS[J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 1995, 52: 1431-1441.
- [11] 水柏年, 孙希福, 韩志强, 等. 黄海、东海蓝点马鲛群体的形态特征分析[J]. 水产学报, 2009, 33(3): 445-451.
Shui B N, Sun X F, Han Z Q, *et al.* Morphological variation analysis among populations of Japanese Spanish mackerel *Scomberomorus niphonius* in the Yellow Sea and East China Sea[J]. Journal of Fisheries of China, 2009, 33(3): 445-451(in Chinese).
- [12] 王英俊, 叶振江, 杨永桓, 等. 耳石形态在黄海蓝点马鲛群体鉴别方面的应用[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2007, 37(s1): 155-158.
Wang Y J, Ye Z J, Yang Y H, *et al.* Stock identification of Spanish mackerel, *Scomberomorus niphonius* in the Yellow Sea using otolith morphology[J]. Periodical of Ocean University of China, 2007, 37(s1): 155-158(in Chinese).
- [13] Zhang C, Ye Z, Li Z, *et al.* Population structure of Spanish mackerel *Scomberomorus niphonius*, in the Bohai Sea, the Yellow Sea and the East China Sea: evidence from random forests based on otolith features[J]. Fisheries Science, 2016, 82(2): 251-256.
- [14] 袁杨洋, 叶振江, 刘群, 等. 黄海南部春季蓝点马鲛(*Scomberomorus niphonius*)渔场海洋学特征与渔期渔场分布[J]. 海洋与湖沼, 2009, 40(4): 506-510.
Yuan Y Y, Ye Z J, Liu Q. Fishery oceanography and spatial-temporal distribution of *Scomberomorus Niphon-*

- ius* in spring in southern Yellow Sea[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2009, 40(4): 506-510(in Chinese).
- [15] 邱盛尧, 叶懋中. 黄渤海蓝点马鲛繁殖生物学的研究[J]. *海洋与湖沼*, 1996, 27(5): 463-470.
- Qiu S Y, Ye B Z. Studies on the reproductive biology of *Scomberomorus niphonius* in the Yellow Sea and Bohai Sea[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 1996, 27(5): 463-470(in Chinese).
- [16] Fowler A J, Hamer P A, Kemp J. Age-related otolith chemistry profiles help resolve demographics and meta-population structure of a widely-dispersed, coastal fishery species[J]. *Fisheries Research*, 2017, 189: 77-94.
- [17] Longmore C, Trueman C N, Neat F, *et al.* Otolith geochemistry indicates life-long spatial population structuring in a deep-sea fish, *Coryphaenoides rupestris*[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2011, 435: 209-224.
- [18] 窦硕增, 于鑫, 曹亮. 基于多测点 LA-ICPMS 的耳石核区元素指纹分析技术及其在鱼类群体识别中的实证研究[J]. *海洋与湖沼*, 2011, 42(6): 771-778.
- Dou S Z, Yu X, Cao L. Multiple laser ablation on otolith nuclei for ICPMS to elementally fingerprint fish stocks: a case study[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2011, 42(6): 771-778(in Chinese).
- [19] 熊琰, 刘洪波, 刘培廷, 等. 基于耳石元素微化学的江苏吕泗近岸小黄鱼生境履历重建[J]. *应用生态学报*, 2014, 25(3): 836-842.
- Xiong Y, Liu H B, Liu P T, *et al.* Reconstructing habitat history of *Larimichthys polyactis* in Lüsi coastal waters of Jiangsu Province, China based on otolith microchemistry[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2014, 25(3): 836-842(in Chinese).
- [20] Secor D H, Rooker J R. Is otolith strontium a useful scalar of life cycles in estuarine fishes?[J]. *Fisheries Research*, 2000, 46(1): 359-371.
- [21] Yang J, Jiang T, Liu H. Are there habitat salinity markers of Sr: Ca ratio in otolith of wild diadromous fishes? A literature survey[J]. *Ichthyological Research*, 2011, 58: 291-294.
- [22] Liu H, Jiang T, Huang H, *et al.* Estuarine dependency in *Collichthys lucidus*, of the Yangtze River Estuary as revealed by the environmental signature of otolith strontium and calcium[J]. *Environmental Biology of Fishes*, 2015, 98(1): 165-172.
- [23] Zimmerman C E. Relationship of otolith strontium-to-calcium ratios and salinity: expe[J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2005, 62(1): 88-97.
- [24] Kalish J M. Otolith microchemistry: validation of the effects of physiology, age and environment on otolith composition[J]. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 1989, 132(3): 151-178.
- [25] Hamer P A, Jenkins G P. Comparison of spatial variation in otolith chemistry of two fish species and relationships with water chemistry and otolith growth[J]. *Journal of Fish Biology*, 2007, 71(4): 1035-1055.
- [26] 管双全. 基于耳石微化学成分对渤、黄、东海蓝点马鲛群系结构的研究[D]. 中国海洋大学, 2011.
- Guan S Q. Otolith chemistry reveals fine population structure of Bohai, Yellow Sea and Eastern China Sea in the migratory Japanese Spanish mackerel (*Scomberomorus niphonius*). [D] Ocean university of China, 2011(in Chinese)
- [27] Brown R J, Severin K P. Otolith chemistry analyses indicate that water Sr: Ca is the primary factor influencing otolith Sr: Ca for freshwater and diadromous fish but not for marine fish[J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2009, 66(10): 1790-1808.
- [28] Elsdon T S, Gillanders B M. Interactive effects of temperature and salinity on otolith chemistry[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2002, 101(101): 12-23.
- [29] Martin G B, Thorrold S R. Temperature and salinity effects on magnesium, manganese, and barium incorporation in otoliths of larval and early juvenile spot *Leiostomus xanthurus*[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2005, 293: 223-232.
- [30] Martin G B, Wuenschel M J. Effect of temperature and salinity on otolith element incorporation in juvenile gray snapper *Lutjanus griseus*[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2006, 324: 229-239.
- [31] Woodcock S H, Munro A R, Crook D A, *et al.* Incorporation of magnesium into fish otoliths: determining contribution from water and diet[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2012, 94: 12-21.
- [32] Miller J A. Effects of water temperature and barium concentration on otolith composition along a salinity gradient: implications for migratory reconstructions[J]. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 2011, 405(1-2): 42-52.

- [33] Wells B K, Rieman B E, Clayton J L, *et al.* Relationships between water, otolith, and scale chemistries of westslope cutthroat trout from the Coeur d'Alene River, Idaho: the potential application of hard-part chemistry to describe movements in freshwater[J]. *Transactions of the American Fisheries Society*, 2003, 132(3): 409-424.
- [34] 张爱滨, 刘升发, 范德江, 等. 胶州湾双壳类壳体中的 Ca, Mg, Mn, Sr 元素组成及影响因素[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2006, 36(5): 829-835.
- Zhang A B, Liu S F, Fan D J, *et al.* Components of Ca, Mg, Mn and Sr in Bivalve Shells from Jiaozhou Bay and their influence factors[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2006, 36(5): 829-835(in Chinese).
- [35] Walther B D, Thorrold S R. Water, not food, contributes the majority of strontium and barium deposited in the otoliths of marine fish[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2006, 311(8): 125-130.
- [36] 徐浩. 小黄鱼早期生活史不同发育阶段耳石元素指纹和群体识别研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2015.
- Xu H. The elemental fingerprint in different stages of early life history and population identification of small yellow croaker (*Larimichthys polyactis*)[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2015(in Chinese)
- [37] Milton D A, Chenery S R. Sources and uptake of trace metals in otoliths of juvenile barramundi (*Lates calcarifer*)[J]. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 2001, 264(1): 47-65.
- [38] Kraus R T, Secor D H. Incorporation of strontium into otoliths of an estuarine fish[J]. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 2004, 302(1): 85-106.
- [39] DiMaria R A, Miller J A, Hurst T P. Temperature and growth effects on otolith elemental chemistry of larval Pacific cod, *Gadus macrocephalus*[J]. *Environmental biology of fishes*, 2010, 89(3-4): 453-462.
- [40] Hamer P A, Jenkins G P, Coutin P. Barium variation in *Pagrus auratus* (Sparidae) otoliths: a potential indicator of migration between an embayment and ocean waters in south-eastern Australia[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2006, 68(3): 686-702.
- [41] Kalish J M. Determinants of otolith chemistry: seasonal variation in the composition of blood plasma, endolymph and otoliths of bearded rock cod *Pseudophycis barbatus*[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1991, 74: 137-159.
- [42] 丁峰元, 林龙山, 李建生, 等. 东海区北部小黄鱼生殖群体分布及与水团关系[J]. *自然资源学报*, 2007, 22(6): 1013-1019.
- Ding F Y, Lin L S, Li J S, *et al.* Relationship between redlip croaker (*Larimichthys polyactis*) spawning stock distribution and water masses dynamics in Northern East China Sea region[J]. *Journal of Natural Resources*, 2007, 22(6): 1013-1019(in Chinese).
- [43] 刘伟, 宋金明, 袁华茂, 等. 台湾东部黑潮与邻近东海水中的钡及其对黑潮水入侵的指示[J]. *中国科学: 地球科学*, 2017(8).
- Liu W, Song J M, Yuan H M, *et al.* Dissolved barium as a tracer of Kuroshio incursion in the Kuroshio region east of Taiwan Island and the adjacent East China Sea[J]. *Scientia Sinica(Terrae)*, 2017(8)(in Chinese).
- [44] 韦钦胜, 于志刚, 冉祥滨, 等. 黄海西部沿岸流系特征分析及其对物质运输的影响[J]. *地球科学进展*, 2011, 26(2): 145-156.
- Wei Q S, Yu Z G, Ran X B, *et al.* Characteristic of the western coast current of the Yellow Sea and its impacts on material transportation[J]. *Advances in Earth Science*, 2011, 26(2): 145-156(in Chinese).
- [45] 朱建荣, 丁平兴, 胡敦欣. 2000年8月长江口外海区冲淡水羽状锋的观测[J]. *海洋与湖沼*, 2003, 34(3): 249-255.
- Zhu J R, Ding P X, Hu D X. Observation of the diluted water and plume front off the Changjiang River estuary during August 2000[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2003, 34(3): 249-255(in Chinese).

Trace elements in the otoliths of the Japanese Spanish mackerel (*Scomberomorus niphonius*) in the southern Yellow Sea

PAN Xindong¹, ZHANG Chi¹, YE Zhenjiang¹, XU Binduo¹, LI Jianchao¹,
LIU Yang¹, JIANG Tao², YANG Jian², TIAN Yongjun^{1*}

(1. Laboratory of Fishery Oceanography, Fisheries College, Ocean University of China, Qingdao 266000, China;

2. Key Laboratory of Fishery Eco-environment Assessment and Resource Conversation in Middle and Lower Reaches of the Yangtze River, Freshwater Fisheries Research Center, Chinese Academy of Fishery Sciences, Wuxi 214081, China)

Abstract: Japanese Spanish mackerel (*Scomberomorus niphonius*) during spawning seasons were collected from Lüsi spawning ground in the southern Yellow Sea, then transverse sections of otoliths were analyzed from its core to the margin by using laser ablation ICPMS. Element : calcium ratios were integrated with microstructural analysis to produce profiles of different life stages for measured elements. The results revealed that the detected Li, Na, Mg, Fe, Co, Sr and Ba were all heterogeneously distributed on the otolith. However, Ba : Ca ratio fluctuated sharply with a range of 2.13–5.05 $\mu\text{mol/mol}$. The Ba concentration was normally high in the otolith cores (0–40 μm), declining rapidly in 40–320 μm areas and being low in the remaining areas (320–1 440 μm). Therefore, Ba : Ca ratio showed significant difference between life stages: it was significantly higher in hatching stage than in wintering and spawning stages. It indicated that variation in Ba : Ca ratio was most informative and *S. niphonius* seemed to prefer high Ba concentrations habitats at the stages of embryonic development and hatching before they soon swam away from this habitat at the stage of post-hatching development. Low Ba concentrations habitats seemed to be preferable for the stage of wintering and spawning. These results provided further evidence for the common migration trajectory.

Key words: *Scomberomorus niphonius*; habitat history; otolith microchemistry; LA-ICPMS; the southern Yellow Sea

Corresponding author: TIAN Yongjun. E-mail: yjtian@ouc.edu.cn

Funding projects: Fundamental Research Funds for the Central Universities (201562030)