

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
BIOLOŠKI ODSJEK

SEMINARSKI RAD

Utjecaj zakiseljavanja mora na morske organizme
(Impact of Ocean Acidification on Marine Organisms)

Andrea Blašković

Prediplomski studij Znanosti o okolišu

Mentor: doc. dr. sc. Tatjana Bakran-Petricioli

Zagreb, 2013

SADRŽAJ

1. Uvod	1
1.1. CO ₂	1
1.2. Zakiseljavanje mora	2
1.3. pH i oceanska nitrifikacija	4
1.4. pH i ciklus kalcijevog karbonata.....	5
2. Utjecaj zakiseljavanja mora na morske organizme	6
2.1. Makroalge.....	9
2.2. Plankton.....	10
2.3. Korralji.....	12
2.4. Bodljikaši	15
2.5. Mekušci	16
2.6. Rakovi	18
2.7. Ribe	18
3. Budućnost i prognoza	19
4. Literatura	21
5. Sažetak	27
6. Summary	28

1. Uvod

1.1. CO₂

CO₂ je plin koji se prirodno nalazi u zemljinoj atmosferi i u oceanima, važan je za fotosintezu biljaka i jedan je od glavnih stakleničkih plinova koji održavaju temperaturu na Zemlji. Trenutna koncentracija CO₂ je ~380 ppm (Bulling *et al.* 2010). Pri povećanju koncentracije ugljikovog dioksida dolazi do poremećaja u prirodnoj ravnoteži plinova.

Godine 1958. Charles David Keeling započeo je mjerenje atmosferskog CO₂ na vrhu vulkana Mauna Loa na Havajima. U toj godini koncentracija CO₂ bila je 315 ppm, dok su današnje zabilježene vrijednosti 387 ppm, što je dokaz eksponencijalnog porasta CO₂ u posljednjih 50 godina (Doney *et al.* 2009a).

Danas povećanju koncentracije pridonosi u najvećoj mjeri čovjek izgaranjem fosilnih goriva, deforestacijom i industrijalizacijom. Mjerenjima, koja su obavljena 2008. godine, ustanovljeno je da od ukupnih 10 milijardi tona godišnje, $8,7 \pm 0,5$ milijardi otpada na izgaranje fosilnih goriva, dok $1,2 \pm 0,7$ milijardi na deforestaciju (Le Quéré *et al.* 2009).

Prema najnovijim saznanjima, u posljednjih 800.000 godina koncentracija ugljikovog dioksida u zraku nikada nije bila toliko velika (Luthi *et al.* 2008). U posljednjih 250 godina porasla je za gotovo 40% (Solomon *et al.* 2007).

Procjena je da oceani svakog dana apsorbiraju 250 miliona tona antropogenog CO₂ (IPCC, 2007), što je u prosjeku gotovo 30% (Feely *et al.* 2004, Orr *et al.* 2005). Zato je od posebne važnosti istraživanje kruženja ugljika u oceanima. Uz samu površinu, na granici atmosfere i oceanske površine, koncentracija ugljika je u ravnoteži, dok u nižim i dubljim slojevima oceana, zbog asimilacijskih i oksidacijskih procesa, koncentracija je promjenjiva. Jednom kad se CO₂ otopi u morskoj vodi, reagira s tom istom vodom tvoreći ugljičnu kiselinu, koja disocira u bikarbonatni ion te karbonatni ion. U vodi koja ima pH vrijednost ~8.1, u prosjeku 90% je bikarbonatnog iona, 9% karbonatnog iona i samo 1% je otopljeni CO₂ (Millero *et al.* 2002). Sposobnost oceana da apsorbira ugljični dioksid ovisi u velikoj mjeri o koncentraciji kalcijevog karbonata koji se nalazi u sedimentima, a ta je koncentracija veća u plitkim tropskim vodama za razliku od većih dubina (Doney *et al.* 2009b).

Koncentracija ugljikovog dioksida u atmosferi usko je povezana s produkcijom u šumama i oceanima. Dok koncentracija u atmosferi nikada ne pada, već raste i obnavlja se, što prirodno, što antropogenim utjecajem, koncentracija u moru u pravilu opada, plin se troši mikrobiološkom razgradnjom i miješanjem. Taj se pad nadomještava plinom iz atmosfere i metaboličkim procesima planktona i ostalih organizama. Da bi se održala ravnoteža, jedan dio CO₂ iz atmosfere izmjenjuje se s oceanskom vodom. Taj se proces odvija na površini oceana i vrlo je važan.

Topivost ugljičnog dioksida opada s porastom temperature, stoga je na polovima kapacitet otapanja CO₂ veći u odnosu na trope. Otopljeni CO₂ migrira u niže i dublje slojeve zbog veće gustoće polarne vode, taj proces konvekcije dovodi do miješanja. Konvekcija je pritom na polovima veća u odnosu na onu koja se javlja u tropskim vodama gdje je vidljiva karakteristična stratificiranost oceana. Osim temperature, mnogi drugi faktori utječu na koncentraciju ugljičnog dioksida u moru. Neki od njih, kao stanično disanje i organska dekompozicija, povećavaju koncentraciju CO₂, dok s druge strane fotosinteza smanjuje koncentraciju (Buck *et al.* 2010).

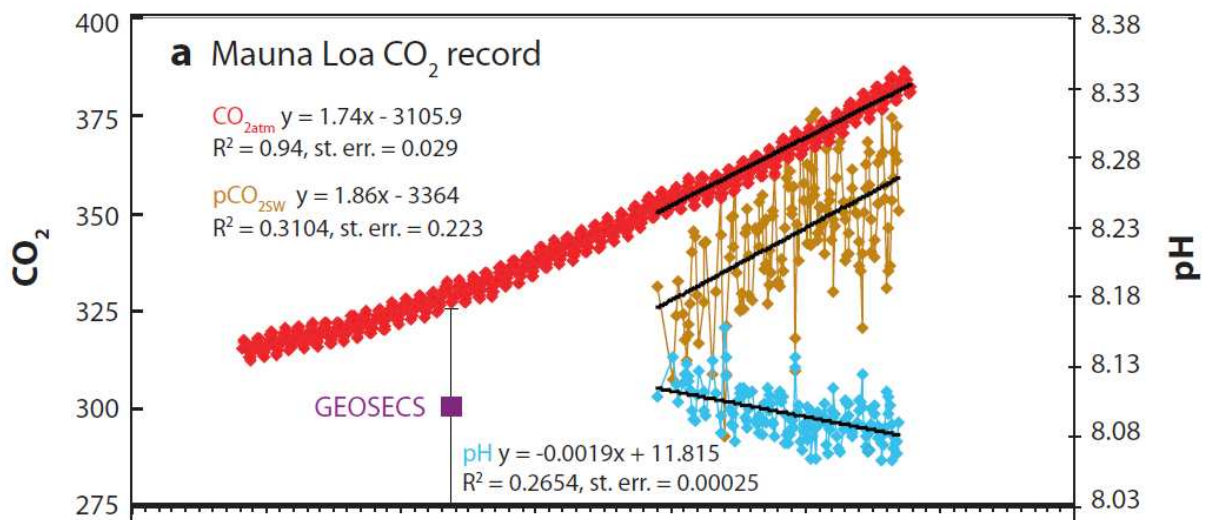
1.2. Zakiseljavanje mora

Zakiseljavanje mora je proces koji se događa zbog porasta koncentracije ugljikovog dioksida u oceanima, što dovodi do snižavanja pH vrijednosti. pH je vrijednost koja je definirana kao negativni logaritam koncentracije vodikovih iona u nekoj otopini te mjera je kiselosti, odnosno bazičnosti neke otopine. Promjene u kemijskom sastavu morske vode otkrili su znanstvenici već prošlog stoljeća, međutim konkretna istraživanja provedena su tek unazad desetak godina (Doney *et al.* 2009a). Izraz zakiseljavanje mora prvi put je upotrijebljen kada je zabilježeno smanjenje u koncentraciji karbonatnih iona na području zapadnog ekvatorijalnog Atlantika u prošlom glacijalnom periodu (Broecker i Clark 2001) dok su prva mjerenja izvedena tek početkom 19. stoljeća.

Kao što je ranije navedeno, atmosferski ugljični dioksid otapa se u vodi i tvori ugljičnu kiselinu. Ona disocira u vodi otpuštajući vodikove ione (H⁺). Kako količina vodikovih iona raste, tako pH oceana i mora opada. Između 1800. i 1994. godine apsorbirano je više od 530 miliona tona ugljičnog dioksida, što je dovelo do smanjenja pH vrijednosti oceana za otprilike 0.1 jedinica (Orr *et al.* 2005) od 8.21 na 8.10. Paralelno tome, u posljednjih 150 godina izmjeren je porast temperature na površini mora koji iznosi ~0.76°C, a naknadno je

prognozirano da bi do kraja stoljeća taj porast mogao biti od 1° do 4°C (Gooding *et al.* 2009). Takve prognoze ukazuju na to da će se pH u sljedećih 100 godina sniziti za dodatnih 0.15-0.35 jedinica (Gooding *et al.* 2009). Ta vrijednost izgleda numerički vrlo mala, no ona označava 26 %-tni porast u koncentraciji vodikovih iona (Doney *et al.* 2009a).

Na postaji ALOHA na Havajima otkriveno je da su stope rasta parcijalnog tlaka ugljikovog dioksida u vodi i atmosferskog CO₂ mjenjenog na vulkanu Mauna Loa usko povezane. Podaci ukazuju na to da je upijanje antropogenog CO₂ najveći uzročnik porasta otopljenog anorganskog ugljika i smanjenja pH u moru (Sl.1) (Doney *et al.* 2009b).



Slika 1. Atmosferski CO₂ (ppm) izmjeren tijekom godina na Mauna Loa vulkanu (crvene oznake), parcijalni tlak ugljikovog dioksida (µatm) (smeđe oznake) i pH vrijednost oceana (plave oznake) izmjereni na postaji ALOHA na Havajima. (preuzeto iz Doney *et al.* 2009b)

Dodatno smanjenje pH vrijednosti oceana primijećeno je na sjevernoj hemisferi, gdje je prisutna znatno veća industrijalizacija, znatno veće izgaranje fosilnih goriva i intenzivnije bavljenje poljoprivredom. Te djelatnosti povećavaju disocijaciju jakih kiselina i baza, što u atmosferi, što u oceanima (Doney *et al.* 2007).

Kemijski sastav oceana usko je povezan sa sposobnošću kalcifikacije određenih organizama: velike količine ugljikovog dioksida te prezasićenost morske vode kalcijevim karbonatom pospješuje kalcifikaciju. Dokaze da promjene kemijskog sastava oceana utječu na sposobnost kalcifikacije organizama možemo pratiti kroz tri razdoblja: razdoblje Fanerozoika (proteklih

540 miliona godina), razdoblje glacijalnih-interglacijalnih ciklusa te u bliskoj prošlosti (od predindustrijske ere do danas).

Tijekom glacijalnih i interglacijalnih ciklusa atmosferski CO₂ varirao je u prosjeku od 180 do 290 ppmv (Breocker i Takahashi 1978). Razdoblja visoke koncentracije atmosferskog CO₂, kroz povijest, bila su vrlo česta, a u nekima su zabilježene velike depozicije kalcijevog karbonata u plitkim vodama koraljnih grebena (Doney *et al.* 2009b). Najveći porast koncentracije CO₂ u atmosferi, koji je doveo do jakog zakiseljavanja mora, zabilježen je u Paleocensko-Eocenskom termalnom maksimumu (PETM). Taj je period obilježen velikom sedimentacijom na oceanskom dnu, porastom temperature zraka za 5°C u manje od 10.000 godina i velikim promjenama u morskim planktonskim zajednicama. Zanimljivo je da je u manje od 2.000 godina sedimentirano 2 km nanosa. (Kennett i Stott 1991; Zachos *et al.* 1993, 2003, 2005).

1.3. pH i oceanska nitrifikacija

Nitrifikacija je biološka oksidacija amonijaka (NH₃) s kisikom u nitrite i nitrate ili dušikovu kiselinu. Proces nitrifikacije se odvija u dva glavna koraka, prvo dolazi do oksidacije amonijaka do nitrita (nitritni ion NO₂⁻) i naknadno do nastanka nitrata (nitratni ion NO₃⁻). Te su reakcije posredovane kemoautotrofnim mikroorganizmima, koji pretvaraju anorganski ugljik u biomasu. pH vrijednost ima posrednu ulogu kojom kontrolira stopu oksidacije amonijaka i ravnoteži između amonijaka (NH₃) i amonijevog iona (NH₄⁺). Zakiseljavanjem mora dolazi do osiromašivanja površinskih voda nitritnim ionom (NO₃⁻). Nitritne ione asimilira fitoplankton koji ga naknadno može remineralizirati u amonijev ion (NH₄⁺). U zakiseljenim oceanima teško dolazi do prirodne obnove iz amonijevih iona u nitritne ione, što dovodi do osiromašivanja površinskih voda samim nitritnim ionom. Obzirom da je on ključan za primarnu produkciju time dolazi i do smanjivanja biomase fitoplanktona .

Neke vrste morskih cijanobakterija koje fiksiraju atmosferski dušik, s porastom parcijalnog tlaka ugljikova dioksida, brže rastu i također su znatno efikasnije u fiksaciji dušika (Fu *et al.* 2008). Međutim laboratorijska istraživanja provedena na bakterijskim kulturama pokazala su da je redukcijom pH vrijednosti došlo do snižavanja stope oksidacije amonijaka (Painter i Loveless 1983). Naknadno su ta ista istraživanja provedena i u moru i dobiveni su isti rezultati. Na više lokacija u području Atlantskog i Pacifičkog oceana i u području Sargaškog mora, znanstvenici su namjerno snizili pH vrijednost morske vode i time postigli snižavanje

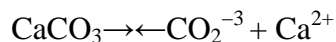
stope oksidacije amonijaka za 3 do 44%. To istraživanje je obavljeno kako bi se moglo predvidjeti što bi se dogodilo kad bi došlo do snižavanja pH vrijednosti u budućnosti. Sva su dosadašnja istraživanja, obavljena u morskoj vodi, pokazala kako snižavanje pH vrijednosti dovodi do znatnog smanjenja stope oksidacije dušika i stope rasta fitoplanktona, no do današnjeg dana nije u potpunosti poznato kako će zakiseljavanje mora djelovati na kruženje dušika u prirodi (Béthoux 1990).

1.4. pH i ciklus kalcijevog karbonata

Oceani su u stalnoj interakciji s plinovima koji se nalaze u atmosferi. CO₂ otopljen u oceanskoj vodi reagira s vodom tvoreći ugljičnu kiselinu. Kiselina disocira na vodikov ion (H⁺) i bikarbonatni ion (HCO⁻³) te na kraju reakcije ostaje samo karbonatni ion (CO₂⁻³)



Sposobnost apsorpcije ugljikovog dioksida u oceanima ovisi u velikoj mjeri o količini kalcijevog karbonata koji se nalazi u vodi i u sedimentima. Kalcijev karbonat se nalazi u vodi i podrijetlom je iz ljuštura morskih organizama. Plankton, alge i koralji glavni su izvori tog spoja u prirodi.



Kad je pH vrijednost 8.2, otprilike 58% ugljikovog dioksida je u obliku bikarbonatnog iona (HCO⁻³), 11% u obliku karbonatnog iona (CO₂⁻³) i otprilike 0,5% u obliku topivog ugljikovog dioksida (Fabry *et al.* 2008).

Stupanj stvaranja i otapanja kalcijevog karbonata ovisi o stanju zasićenosti (Ω). Stanje zasićenosti je umnožak iona kalcija i karbonatnog iona te faktora K' koji ovisi o specifičnoj mineralnoj fazi, temperaturi, tlaku i salinitetu. Ljuštore nastaju kad je Ω > 1,0 odnosno nestaju i otapaju se kad je Ω < 1,0.

$$\Omega = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_2^{-3}] / K'_{\text{sp}}$$

Stanje zasićenosti (Ω) veće je u plitkim tropskim vodama, a manje na višim geografskim širinama, gdje su vode hladnije i na većim dubinama (Fabry *et al.* 2008).

Aragonit i kalcit su dva najznačajnija oblika kalcijevog karbonata (CaCO₃) koje nalazimo u morskim organizmima. Aragonit se puno brže (~50% brže) otapa u vodi od kalcita, zato što je njegova kristalografska struktura manje stabilna (Mucci 1983).

U slučaju da je $\Omega(\text{aragonit})$ ili $\Omega(\text{kalcit}) > 1$, uvjeti za kalcifikaciju i nastanak ljuštura su povoljni, dok su nepovoljni kada je $\Omega(\text{aragonit})$ ili $\Omega(\text{kalcit}) < 1$ (Fabry *et al.* 2008). Nije moguće odrediti optimalnu pH vrijednost kod koje bi $\Omega(\text{aragonit})$ ili $\Omega(\text{kalcit})$ bili =1 zbog varijacija u temperaturi, salinitetu i bazičnosti. Prosječna pH vrijednost kod koje bi $\Omega(\text{aragonit})/\Omega(\text{kalcit}) \sim 1$ na niskim i srednjim geografskim širinama ($< 45^\circ$) je ~ 7.46 , dok za područja više geografske širine ($> 45^\circ$) je ~ 7.85 (Feely *et al.* 2009).

Smanjena stopa kalcifikacije kod organizama s ljušturom, nezasićenost kalcijevim karbonatom u površinskim oceanskim vodama te smanjenje pH vrijednosti neke su od posljedica porasta koncentracije CO_2 u oceanima (Denmann *et al.* 2011).

Posljedice kroničnog izlaganja povećanoj koncentraciji CO_2 na organizme koji kalcificiraju nisu u potpunosti poznate. Smanjenje kalcifikacije bi najvjerojatnije dovodilo do narušavanja optimalnih karakteristika ("fitness") pojedinih vrsta i moglo bi se dogoditi da organizmi koji ne kalcificiraju budu u prednosti (Fabry *et al.* 2008).

Proces kalcifikacije i odnos između faktora koji utječu na sam proces, izrazito su komplicirani. Omjer između magnezija i kalcija, CO_2 u kombinaciji s porastom temperature i nutrijenti različito utječu na sposobnost kalcifikacije i ključni su za proces zakiseljavanja mora.

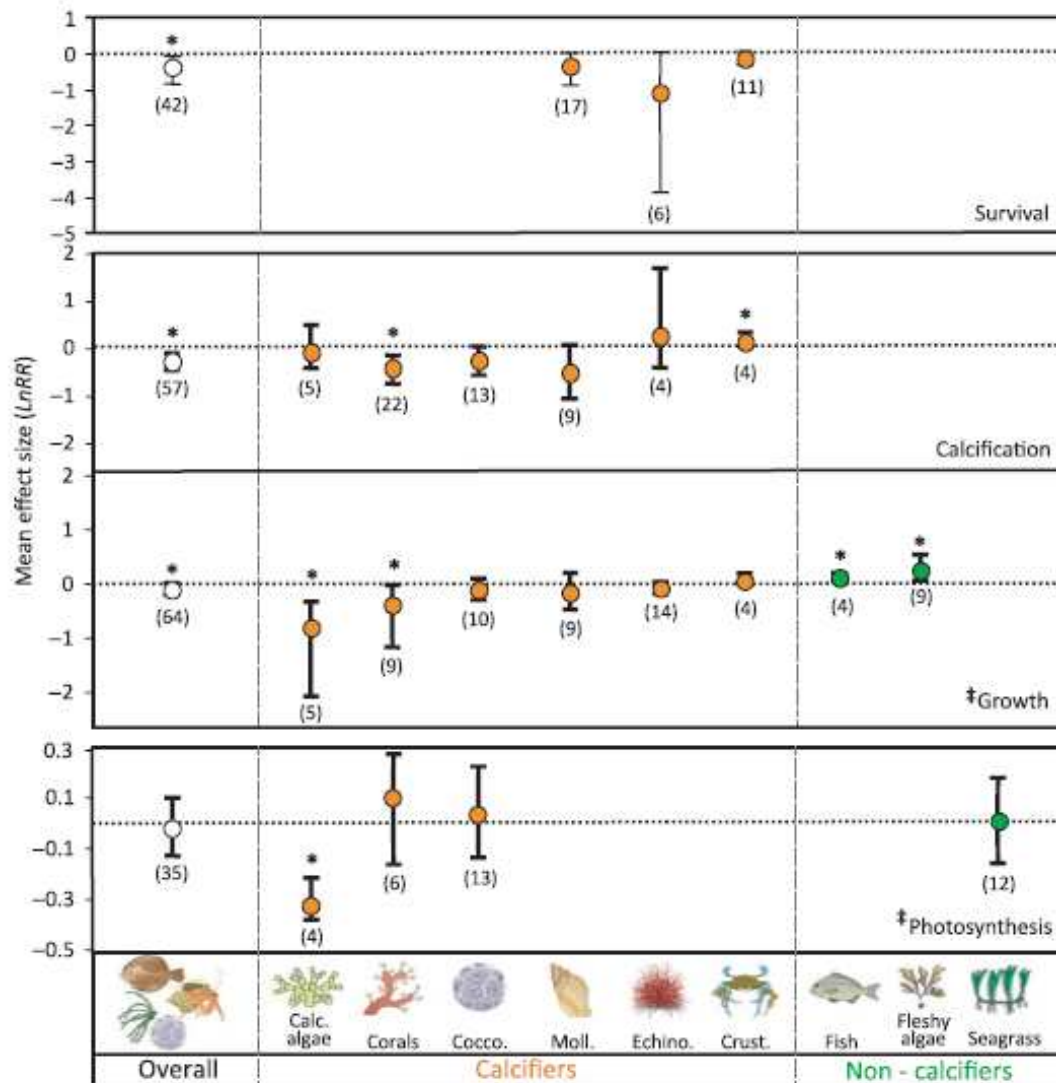
2. Utjecaj zakiseljavanja mora na morske organizme

Razna su istraživanja dokazala da zakiseljavanje mora ima značajan utjecaj na morske organizme. Porast koncentracije CO_2 u oceanu direktno utječe na niz morskih organizama, od onih koji kalcificiraju i koriste ugljik za izgradnju ljuštura do onih koji ne kalcificiraju, kao što su ribe, plankton ili makroalge (Doney *et al.* 2009a).

Mnogi morski organizmi, od planktona do riba, vrlo su osjetljivi na promjene u kemijskom sastavu i koncentraciji ugljikovih spojeva. Njihove reakcije na takve promjene znatno utječu na morski ekosistem i vrlo su raznolike i složene, uključuju niz bioloških procesa kao što su stopa kalcifikacije i stopa otapanja, stopa rasta, razvoj i opstanak vrste (Sl. 2). Neki od mogućih scenarija koji bi varijacije u reakcijama na zakiseljavanje mora kod različitih vrsta su:

- vrste koje imaju ljušturu od kalcijevog karbonata znatno su ugroženije od drugih;

- vrste koje imaju u sastavu kalcijevog karbonata više topivih minerala, kao što je npr. aragonit, sklone su bržem gubitku u mineralnom sastavu, za razliku od kalcita koji je manje topiv i otporniji;
- rani ličinački stadiji osjetljiviji su od odraslih jedinki;
- sesilni organizmi sa niskim metabolizmom znatno su manje osjetljivi od mobilnih bentoskih organizama s visokim metabolizmom.



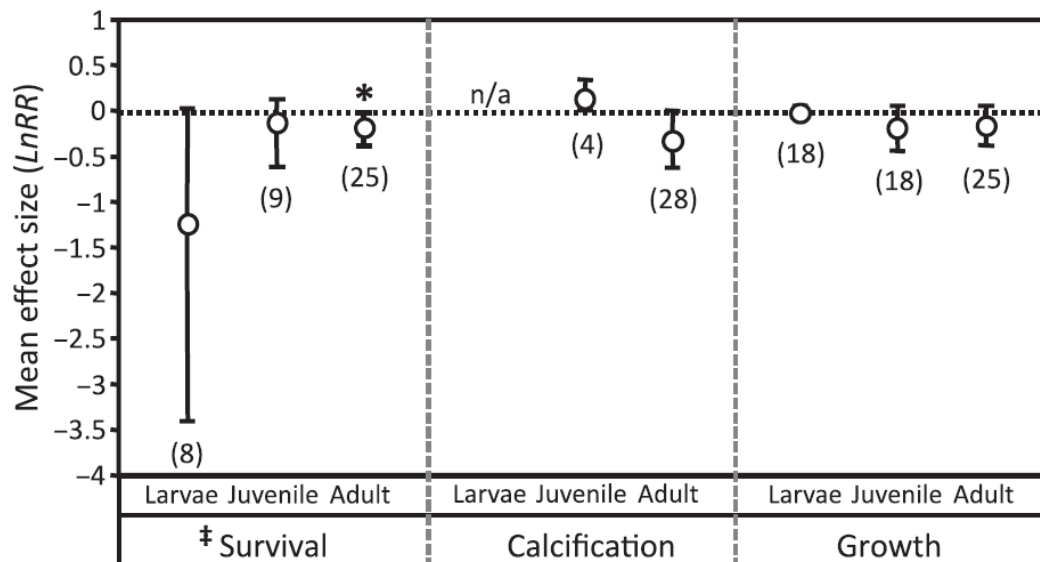
Slika2. Osjetljivost različitih organizama na utjecaj zakiseljavanja mora (preuzeto iz Kroeker *et al.* 2010)

Poremećaji vezani uz zakiseljavanje mora po prvi puta su primijećeni u koraljima i na koraljnim grebenima u tropskom području (Kleypas *et al.* 1999) te na planktonskim organizmima (Riebsell *et al.* 2000), u mekušcima (Michaelidis *et al.* 2005) i bodljikašima

(Kurihara i Shirayama 2004). S obzirom da se CO₂ otapa brže u hladnoj vodi, na polarnim područjima i u dubokom moru organizmi imaju veću sposobnost nositi se s zakiseljavanjem mora, dok površinski organizmi i oni u tropima, bez obzira što je voda manje zakiseljena, osjećaju jače njezin utjecaj (Ries 2010).

Zakiseljavanje mora utječe na efektivnu raspodjelu energije, uzrokuje nisku stopu rasta, smanjenje reproduktivnog kapaciteta i slabije preživljavanje. Određene vrste imaju sposobnost regulacije pH vrijednosti u određenim dijelovima tijela koji su odgovorni za kalcifikaciju, kao što je npr. kalikoblastični epitel kod koralja, tako da iako se u okolnoj vodi i organima pH vrijednost promjeni, u tim dijelovima tijela pH ostaje stalan (Berry *et al.* 2002), dok druge vrste mogu nadoknaditi promjenu u pH vrijednosti povećanjem stope kalcifikacije (Gutowska *et al.* 2008). Još jedan način odgovora na povećanu kiselost mora je mogućnost simbioze između dva organizma gdje jedan kalcificira, a drugi obavlja proces fotosinteze koristeći CO₂ (npr. alge i koralji) (Ries *et al.* 2009).

Ličinački stadiji osjetljivi su na zakiseljavanje mora (Sl. 3). Neke vrste beskralješnjaka kalcificiraju tijekom ličinačkog stadija (bodljikaši i mekušci), dok druge tijekom juvenilnog perioda (koralji i rakovi). Kod zakiseljavanja mora smanjuje se kalcifikacija, što posljedično dovodi do velikog mortaliteta u ranim razvojnim stadijima (Dupont *et al.* 2008).



Slika 3. Razlika u odgovoru na zakiseljavanje mora u različitim razvojnim stadijima (ličinački, juvenilni, odrasli stadij) s obzirom na preživljavanje, kalcifikaciju i rast ((preuzeto iz Kroeker *et al.* 2010)

Otopljeni CO₂ brže prolazi kroz vanjske membrane organizama u slučaju porasta parcijalnog tlaka ugljikovog dioksida (pCO₂). Kao što se događa u morskoj vodi, CO₂ reagira s unutarnjim tjelesnim tekućinama oslobađajući vodikove ione i smanjujući pH vrijednost. Morski organizmi imaju mali broj specifičnih mehanizama kojima bi se mogli boriti protiv smanjenja pH vrijednosti. Ti su mehanizmi evoluirali paralelno s onima koji reguliraju produkciju CO₂ iz metaboličkih procesa i vrše iste funkcije, kao što su na primjer pasivno puferiranje intra- i ekstracelularnih tekućina, transport CO₂ unutar krvi kod organizama koji imaju respiratorni pigment te metaboličko usporavanje u periodima kada su koncentracije CO₂ povišene (Somero 1989, Truchot 1987, Cameron 1989, Walsh i Millingan 1999, Clairborne *et al.* 2002, Seibel i Walsh 2003, Portner *et al.* 2004). Organizmi koji imaju malu sposobnost puferiranja doživjeti će veće fluktuacije u intracelularnom pH tijekom stanja povišenog parcijalnog tlaka CO₂ u arterijskoj krvi (hiperkapnija) od onih koji imaju veću sposobnost puferiranja (Seibel i Walsh 2003). Organizmi koji su najotporniji na promjene u pH vrijednosti su oni koje imaju na raspolaganju više mehanizama kojima neutraliziraju promjene. Vrste koje se čine najugroženijima su one koje nemaju osmoregulaciju i regulaciju protoka iona, jer žive na velikim dubinama ili na polarnim područjima gdje je metabolizam znatno smanjen i život usporeniji. Takvi organizmi imaju smanjenu sposobnost pasivnog puferiranja intra- i ekstracelularnih tekućina i nisu u mogućnosti da mobiliziraju bikarbonatni ion iz vode kako bi ga ugradili u organizam.

2.1. Makroalge

Makroalge žive u plitkim vodama, imaju važnu ulogu u prehrani, zaštiti i održavanju ekosistema. Vrlo su osjetljive na prirodne i antropogene promjene u okolišu. Osjetljivost makroalgi u Mediteranu temeljito je proučena u zadnjem desetljeću, te je uočena različita reakcija i osjetljivost na pojedine promjene. Makroalge, zato što su usko povezane s nizom drugih vrsta organizama, su jedna od ključnih skupina u obalnom ekosistemu.

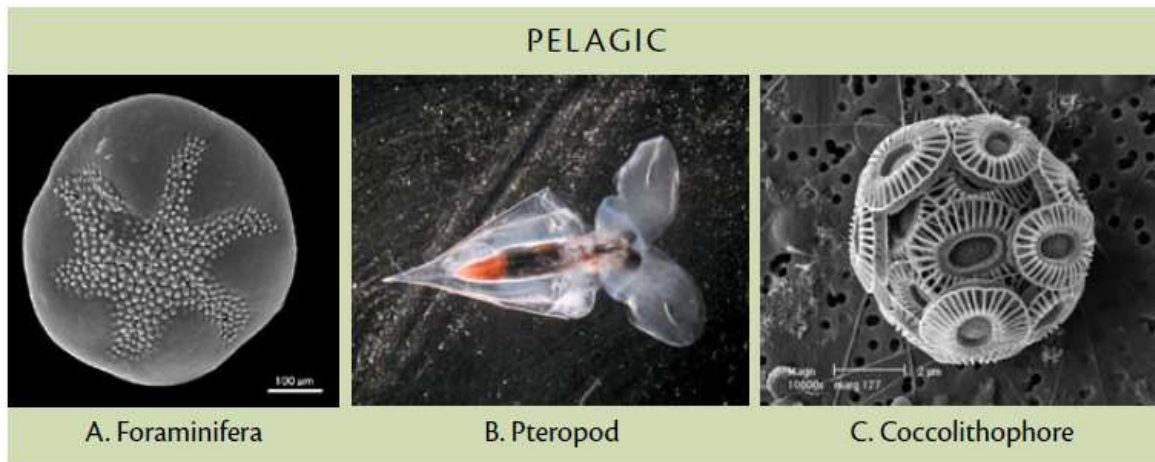
Odgovor makroalgi na zakiseljavanje mora proučavano je na vulkanskom području Napuljskog zaljeva (Porzio *et al.* 2011). Blizina vulkana uzrokuje da na malom području morske obale postoji veliki raspon u pH vrijednosti mora (od 8.20 do 6.07). Istraživanje je pokazalo da je određeni broj crvenih algi (*Rhodophyta*), smeđih algi (*Phaeophyta*) i zelenih algi (*Chlorophyta*) u mogućnosti prilagoditi se smanjenju pH vrijednosti. Kod nekih se vrsta crvenih algi (npr. *Polysiphonia scopulorum*) smanjuje reproduktivna sposobnost s porastom

koncentracije ugljikovog dioksida, no prisutne su i dalje na većini zakiseljenih područja. Iznenadujući je bio nalaz da određene vrste *Phaeophyta* (npr. *Dictyota dichotoma*) imaju povećanu stopu rasta i reprodukcije baš na zakiseljenim područjima. Tijekom istog istraživanja utvrđeno je da 95% makroalgi na području zaljeva dobro podnosi prosječnu pH vrijednost od ~7.8. Općenito, alge koje imaju skelet od kalcijevog karbonata su osjetljivije od onih koje ne kalcificiraju i te alge ne podnose prosječnu pH vrijednost od ~7.8. Takva pH vrijednost dovodi do gubitaka od 25% bioraznolikosti algi koje kalcificiraju, na njihovom mjestu počnu rasti alge koje ne kalcificiraju (Porzio *et al.* 2011).

Druga moguća posljedica smanjenja pH vrijednosti za makroalge je znatni gubitak tanina, lignina i fenola. Fenoli djeluju kao antibakterijska zaštita kod morskih cvjetnica: uspješno štite cvjetnice od morskih patogenih jednostaničnih protista (npr. vrsta iz roda *Labirinthula*) koji uzrokuju njihovo ugibanje (Veregeer i Devili 1997). Prorijedenost naselja i postupni nestanak morske cvjetnice *Zostera marina* također se povezuje sa snižavanjem pH vrijednosti i porastom koncentracije ugljikovog dioksida te posljedičnim smanjivanjem količine fenola (Veregeer i Devili 1997). Mehanizam koji povezuje povećanje koncentracije ugljikovog dioksida i smanjenje količine fenola u organizmima još nije poznat (Arnold *et al.* 2012).

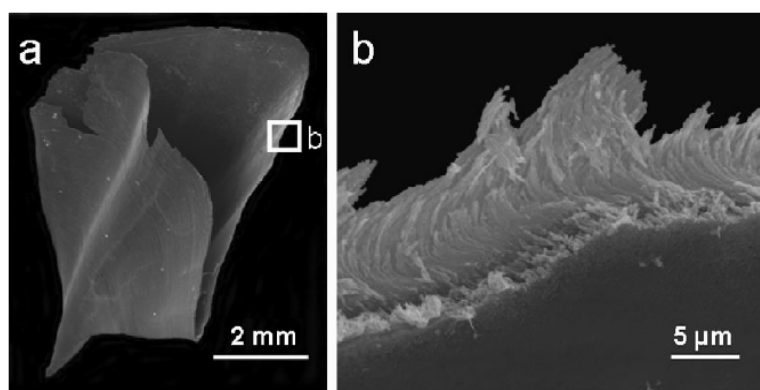
2.2. Plankton

Najveći broj planktonskih organizama koji proizvode kalcijev karbonat i prenose ga do velikih oceanskih dubina su kokolitoforidi (koji spadaju u jednostanični eukariotski fitoplankton), foraminifere te predstavnici koljena mekušaca (pteropoda), iz reda *Thecosomata*, mali morski puževi koji cijeli život provode u stupcu vode sačinjavajući zooplankton (Sl. 4.).



Slika 4. Planktonski organizmi koji proizvode kalcijev karbonat: krednjaci (A), planktonski puževi (B) i kokolitoforide (C); (preuzeto iz Caldeira 2007)

Ovi organizmi proizvode kalcijev karbonat u najvećoj mjeri gradeći svoje ljuštore. Najčešći mineral od kojih su sačinjene ljuštore kokolitoforida i foraminifera je kalcit. On čini najveći dio pelagičkog kalcijevog karbonata, dok je kod planktonskih puževa iz reda *Thecosomata* aragonit primarni mineral u sastavu samih ljuštura. Zato što je aragonit vrlo osjetljiv na zakiseljavanje mora, ovi su mekušci jedni od najzanimljivijih organizama za buduća istraživanja (Sl. 5.). Svi ovi organizmi su široko rasprostranjeni, no morski puževi iz reda *Thecosomata* najčešći su i najvažniji u području visokih geografskih širina gdje njihova gustoća varira između tisuću i deset tisuća organizama po kubičnom metru vode (e.g. Bathmann *et al.* 1991, Pane *et al.* 2004).



Slika 5. Pteropod *Clio pyramidata* (Linnaeus, 1767) slikan skenirajućim elektronskim mikroskopom, a) cijela ljuštura organizma držana u zatvorenoj posudi 48 sati s omega aragonitom >1 , b) uvećani dio slike a) prikazuje razoreni dio ljušture organizma; (preuzeto iz Fabry *et al.* 2008)

Podaci o utjecaju zakiseljavanja na planktonske organizme vrlo su ograničeni, iz razloga što je istraživanje provedeno za samo dvije od otprilike 50 vrsta foraminifera i za jednu od otprilike 34 vrste planktonskih puževa iz reda *Thecosomata*. Iz tog razloga rezultati dobiveni na malom broju istraženih vrsta ne mogu se generalizirati, odnosno nije moguće tvrditi da je to općeniti trend koji bi pokazivao da porastom CO₂ i snižavanjem pH vrijednosti dolazi do smanjenja u kalcifikaciji i do negativnih posljedica kod svih planktonskih morskih životinja. Dostupni podaci ukazuju na to da određene vrste odgovaraju na promjene u okolišu na poseban način, tako da je moguće da se stopa kalcifikacije u nekih vrsta ne mijenja s promjenom parcijalnog tlaka ugljikovog dioksida, kao što se to pokazalo na kokolitoforidima (Riebesell *et al.* 2000, Langer *et al.* 2006). U ovom trenutku nije moguće predvidjeti stvarni utjecaj zakiseljavanja mora na planktonske organizme zbog nedostatka podataka i zbog toga što je poznato da neke vrste foraminifera i planktonskih puževa iz reda *Thecosomata* imaju visoku sposobnost prilagođavanja na promjene u pH vrijednosti kroz vrijeme. Ipak, moguće je da je trend snižavanja pH u moru znatno brži od sposobnosti prilagodbe organizama, a i jasno je da dužina generacijskog vremena određenih vrsta utječe na mogućnost kratke evolucijske adaptacije (Fabry *et al.* 2008).

Planktonski organizmi koji ne kalcificiraju mogli bi isto tako biti osjetljivi na zakiseljavanje mora. Ti organizmi nisu direktno testirani na razinu osjetljivosti koju bi pokazali pri povećanim koncentracijama ugljikovog dioksida, no zbog njihove niske metaboličke stope smatra se da bi mogli biti ugroženi. Attrill *et al.* (2007) izvijestili su da postoji korelacijski odnos između niske pH vrijednosti i porasta brojnosti meduza u Sjevernom moru. Mehanizam takvog trenda trenutno nije poznat.

2.3. Koralji

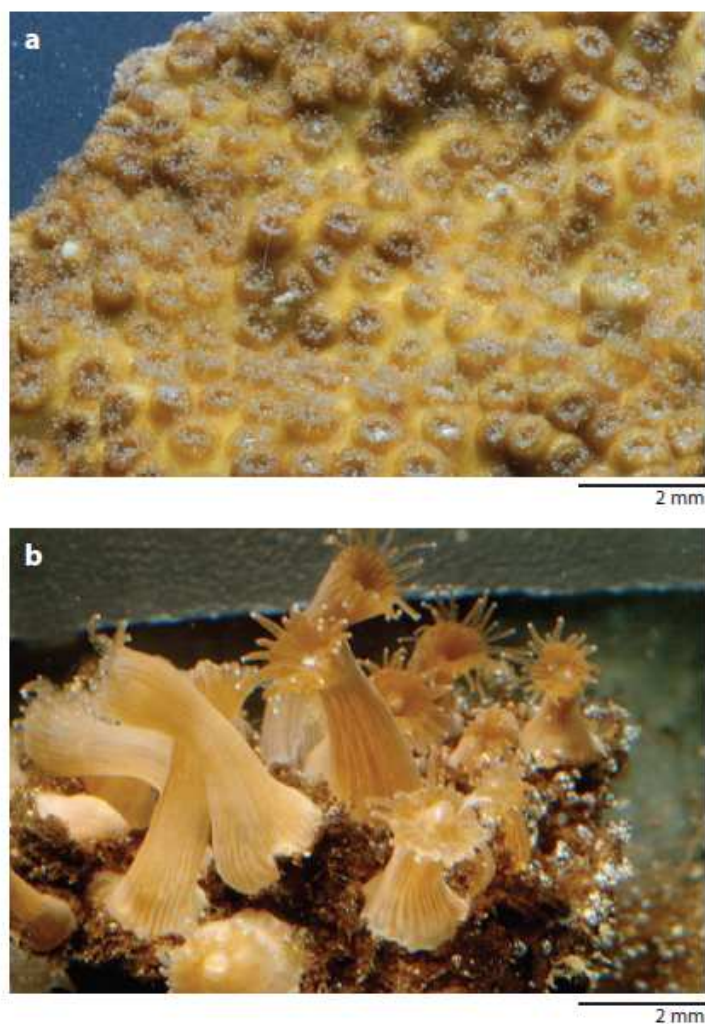
Jedna od najugroženijih i najosjetljivijih skupina morskih organizama na zakiseljavanje su zasigurno koralji, naročito koralji grebenotvorci, te je upitno da li će oni, u slučaju da količine emitiranog CO₂ ostanu stalne, moći preživjeti ovo stoljeće (Caldeira 2007). Solitarne jedinke i sve ostale vrste koje žive na području koraljnih grebena sačinjavaju 25% od ukupne morske bioraznolikosti (Veron 2011). Koralji obitavaju u plitkim tropskim vodama gdje je velika zasićenost kalcijevim karbonatom. Ovi organizmi, da bi izgradili svoju ljušturu moraju biti u stanju apsorbirati i kalcijev ion (Ca²⁺) i karbonatni ion (CO₃²⁻). Zakiseljavanje mora smanjuje dostupnost karbonatnog iona i za same koralje i naravno za sve vrste koje kalcificiraju. Zbog

stalnog smanjenja pH vrijednosti postupno dolazi do otapanja ljuštura i smanjenja stope rasta (Gattuso *et al.* 1998). Obzirom da zakiseljavanje mora, uz prirodni proces bioerozije, dovodi do dodatnog uništavanja koralja i nestanka vrsta ne smije se zanemariti važnost njegovog utjecaja i moguće negativne posljedice (Caldeira 2007).

Znanstvenici su ustanovili da u nekim slučajevima zakiseljavanje mora negativno utječe na stopu rasta koralja, kalcifikaciju i čvrstoću koralja (Kleypas *et al.* 2006), u drugima naprotiv utječe pozitivno na kalcifikaciju i stopu rasta (Langdon *et al.* 2005), dok ponekad zakiseljavanje mora ne utječe ni najmanje na životni ciklus i morfologiju samih koralja (Schneider i Erez 2006). Utjecaj zakiseljavanja mora različit je na različite vrste koralja ovisno o njihovoj sposobnosti prilagođavanja na nove uvjete u okolišu.

Skeleti koralja sačinjeni su u velikoj mjeri od aragonita. Aragonit precipitira ekstracelularnim procesom na organski supstrat pomoću posebnog, kalikoblastičnog epitela (engl. calicoblastic epithelium) koji se nalazi uz skelet koralja. Uloga epitela je da poboljšava transport kalcijevih iona i otopljenog anorganskog ugljika koji se koncentriraju u kalikoblastičnom prostoru (engl. calicoblastic space) i tu započinje izgradnja skeleta. Najznačajniji izvor ugljika je metabolički CO₂ kojeg u najvećoj mjeri ima tijekom dana, tada izgradnja skeleta doseže svoj maksimum.

Potencijalno zakiseljavanje mora može narušiti mehanizam kojim se stvara skelet koralja, time da smanji dostupnost karbonatnog iona (CO₃²⁻), snizi pH vrijednost i naruši sposobnost pasivnog puferiranja intra- i ekstracelularnih tekućina (Marubini *et al.* 2008). Istraživanja su pokazala su da kad pH vrijednost padne ispod 7.8 pojavljuje se značajna redukcija u brojnosti i bioraznolikosti morskih organizama posebno u zajednicama koraljnih grebena (Veron 2011). Kad pH vrijednost mora padne ispod 7.8 u nekim koraljima dolazi do modifikacija u strukturi i razvedenosti (Sl. 6.), smanjenja u broju ličinki i juvenilnih stadija te do povećane bioerozije, što sve pogoduje povećanju brojnosti makroalgi koje zauzimaju ekološku nišu koralja (Fabricius *et al.* 2011).



Slika 6. Koralj *Oculina patagonica* (De Angelis, 1908) izložen godinu dana utjecaju a) morske vode pH 8.2 i b) zakiseljene vode, pH 7.4. Koralji izloženi zakiseljenoj vodi postepeno su izgubili skelet i; preuzeto iz Doney *et al.* 2009b

Smanjenje pH vrijednosti uzrokuje, uz dekalifikaciju, i izbjeljivanje koralja. Utječe na simbiozu između koralja i jednostaničnih algi koja, kad biva narušena, uzrokuje izbjeljivanje, smanjenje stope rasta i reprodukcije te smanjenje stope preživljavanja (Hoegh-Gultberg 1999). Sve do nedavno izbjeljivanje koralja se povezivalo isključivo s porastom temperature morske vode, međutim naknadna istraživanja pokazala su da zakiseljavanje mora imati čak i veći utjecaj na samo izbjeljivanje od onog kojeg ima na kalcifikaciju. Ono utječe na gubitak i uništavanje fotoprotektivnog mehanizma kojeg imaju kloroplasti i smanjuje stopu fotorespiracije. Time jednostanične endosimbiontske alge gube funkciju kloroplasta i koralji gube pigmentaciju (Gattuso *et al.* 1999).

Dodatan problem, koji se javlja kod koralja, uzrokovan zakiseljavanjem mora, je utjecaj na čvrstoću i izdržljivost skeleta i cijelog koraljnog grebena. Istraživanja provedena na koraljima vrsta *Acropora intermedia* (Brook, 1891) i *Porites lobata* (Dana, 1846) te na algama koje inkrustriraju kalcijev karbonat (*Porolithon onkodes* (Heydrich) Foslie), pokazala su da smanjenjem pH vrijednosti dolazi i do smanjenja u čvrstoći organizma i cijelog grebena (Anthony *et al.* 2008).

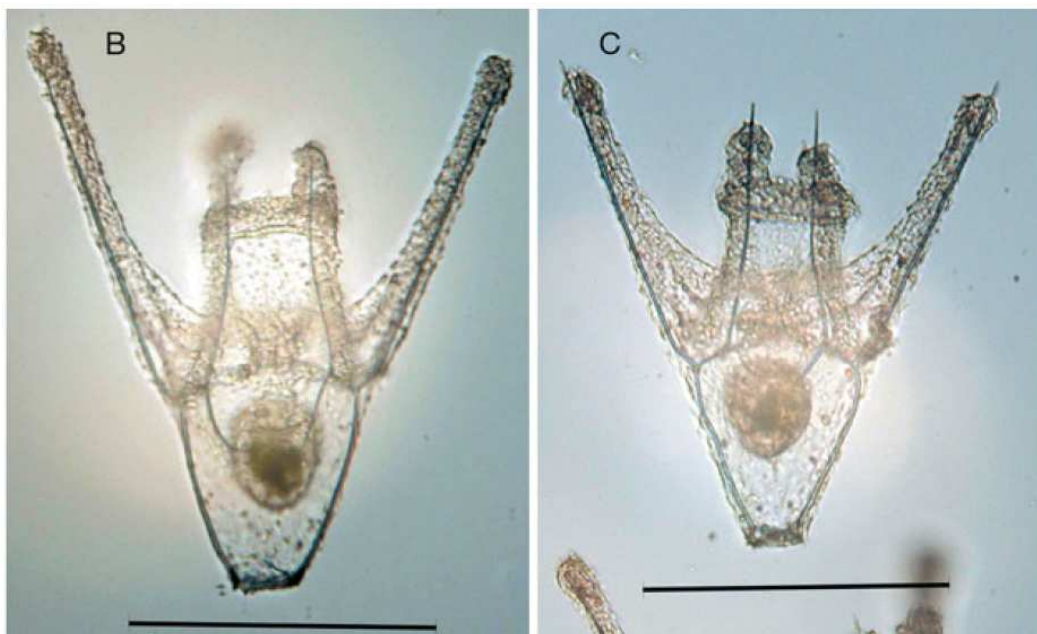
Brojna istraživanja utjecaja zakiseljavanja na koralje su još uvijek u tijeku, dosad prikupljeni podaci su nedovoljni, a rezultati kontroverzni, te je očito da su potrebna daljnja istraživanja kao i nastojanja da se smanji količina CO₂ koju ljudi proizvode. Znanstvenici smatraju da bi se održavanjem parcijalnog tlaka ugljikovog dioksida (pCO₂) ispod 350 ppm moglo očuvati koraljne grebene od buduće degradacije i nestanka (Veron *et al.* 2009).

2.4. Bodljikaši

Kod bodljikaša, kao i kod drugih organizama, odgovor na zakiseljavanje mora je specifičan za svaku vrstu. Ličinke morskih zvjezdaca sa zakiseljavanjem mora gube mogućnost prilagodbe na varijacije u temperaturi. Istraživanja su pokazala da se smanjenjem temperature usporava rast zvjezdace *Pisaster ochraceus* (Brandt, 1835) (Sanford 2002) te da promjene u pH vrijednosti također utječu na rast, no u puno manjoj mjeri: zakiseljavanje mora ima na zvjezdace znatno manji utjecaj od promjena u temperaturi. Laboratorijskim istraživanjima utvrđeno je da se optimum rasta zvjezdace *P. ochraceus* odvija na temperaturi između 15°C i 20°C. Morske zvjezdace ne grade čvrsti i dobro organizirani egzo- i endoskelet, već produciraju tisuće malenih osikula od kalcijevog karbonata ugrađenih u vezivno tkivo (LeClaire 1993) koje čine vrlo mali dio mase organizma. Istraživanja provedena na uzorcima mase koja kalcificira pokazala su da u tim dijelovima zvjezdace nema promjena s varijacijom u temperaturi, već se njezina količina i čvrstoća proporcionalno smanjuju smanjenjem pH vrijednosti. Razlike između odgovora zvjezdace *P. ochraceus* i svih ostalih morskih bodljikaša je da kod zvjezdace to smanjenje u kalcifikaciji nema znatni utjecaj na stopu rasta i veličinu organizma s obzirom da je udio mase koja kalcificira, u cijeloj jedinki, puno manji od ostatka tijela dok se kod drugih bodljikaša pokazalo da su organizmi pod utjecajem zakiseljavanja mora puno manji od onih koji nisu. Ta razlika se objašnjava tako što je kod zvjezdaca masa kalcificiranog organizma puno manja od volumena koji zauzima vezivno tkivo: rast tkiva se nastavlja bez obzira na kalcifikaciju dok kod zmijača, koje imaju puno

manje vezivnog tkiva, osjetljivije su na smanjenje pH vrijednosti. Njihov se rast znatno smanjuje smanjenjem pH vrijednosti (Gooding *et al.* 2009).

Ličinke morskih ježinaca su vrlo osjetljive na varijacije pH vrijednosti. Utvrđeno je da smanjenjem pH vrijednosti dolazi do promjena u morfologiji egzoskeleta od kalcijevog karbonata. Egzoskelet je vrlo važan za opstanak ličinki, uvjetuje njihovo pokretanje, hranjenje i rasprostranjenost. Smanjenje pH vrijednosti utječe direktno na ekspresiju gena za proteine koji su odgovorni za rast u ličinačkom stadiju. Ličinke koje su izložene niskoj pH vrijednosti su kraće, manje, tanje i nepravilnije, zato teže love plijen i teže se kreću (Sl. 7.). Razvoj i rast ličinke su usporeni, te su one dulje izložene predaciji i tako manji broj dosegne odrasli stadij (O'Donnell *et al.* 2010).



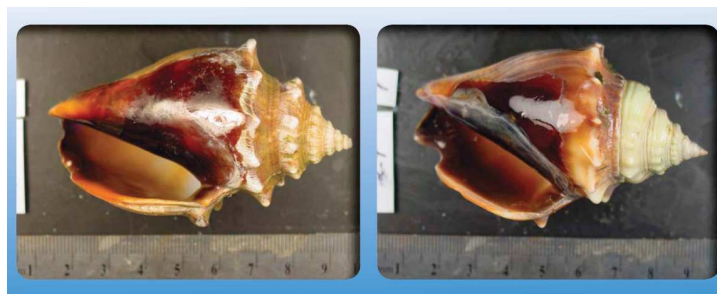
Slika 7. Razlika u veličini ličinke morskog ježinca narasle u morskoj vodi uobičajene pH vrijednosti (b) i u vodi s visokom koncentracijom CO₂ (c) (preuzeto iz O'Donnell *et al.* 2010)

2.5. Mekušci

Koljeno mekušaca (Mollusca) uključuje sedam glavnih razreda. Glavonošci (Cephalopoda), školjkaši (Bivalvia) i puževi (Gastropoda) su oni najpoznatiji i oni koji su najviše istraženi. Različiti razredi, pa i pojedine vrste mekušaca, različito reagiraju na zakiseljavanje mora. Glavnina morskih puževa te školjkaši grade svoj skelet od kalcijevog karbonata. Istraživanjima na pužu *Littorina littorea* (Linnaeus, 1758) i nekim školjkašima je utvrđeno da se kod njih smanjuje brzina rasta ljuštura kako se povećava koncentracija ugljikovog dioksida

(Ries 2010). Morski puževi sa savijenom kućicom i vrsta školjkaša *Mercenaria mercenaria* (Schumacher, 1817) zanimljivi su iz razloga što se pokazalo da pri koncentracijama CO₂ nižim od 900 ppm imaju smanjen rast kao što je i očekivano, no na višim koncentracijama od 900 ppm ne pokazuju nikakve promjene u brzini rasta i kvaliteti ljuštura. Utvrđeno je da poznata komercijalna vrsta, dagnja (*Mytilus edulis* (Linnaeus, 1758)), nije osjetljiva na zakiseljavanje mora i na porast koncentracije ugljikovog dioksida što se povezuje s dobro razvijenim periostrakumom.

Otpornost ljuštura puževa i školjkaša na utjecaj zakiseljavanja može ovisiti o njenom sastavu no prema zadnjim saznanjima izgleda da sastav ljuštura ne igra ključnu ulogu kad je u pitanju otpornost na varijacije u pH vrijednosti, već je tu interakcija različitih čimbenika koji se još trebaju utvrditi. Postoje tri vrste ljuštura po sastavu: a) aragonitne, b) kalcitne s malom koncentracijom magnezija i c) kalcitne sa povišenom koncentracijom magnezija. Ljuštura koje su načelno najosjetljivije na varijacije u pH vrijednosti su one koje u sastavu imaju aragonit i one koje imaju kalcit s povišenom koncentracijom magnezija (Sl.8) (Ries 2010). Laboratorijska istraživanja McClintock *et al.* (2009) na različitim vrstama školjkaša koje se razlikuju po sastavu ljuštura potvrđuju da otpornost na zakiseljavanje mora ne ovisi isključivo o sastavu već i o drugim čimbenicima. Pokazalo se da, iako je kalcit puno otporniji od aragonita, kada su ljuštura stavljene u morsku vodu sa pH od 7.4 nije bilo znatne razlike u količini otopljene površine. Prvi znakovi korozije primijećeni su i na kalcitu i na aragonitu nakon 35 dana, a nakon 56 dana bile su već vidljive strukture samih minerala (McClintock *et al.* 2009).



Slika 8. Ljuštura puža od aragonita, desno - puž je rastao u vodi s koncentracijom CO₂ od 400 ppm i lijevo – u vodi s koncentracijom 2850 ppm (preuzeto iz Ries 2010)

2.6. Rakovi

Rakovi su važan ekonomski, ali i ekološki razred u koljenu člankonožaca (*Arthropoda*), primarni su i sekundarni potrošači te su vrlo široko rasprostranjeni. Oni izlučuju vanjski oklop od kalcita s povišenom koncentracijom magnezija (8-15%) i time su načelno skloniji bržem razaranju i otapanju kad je pH nizak. Međutim s porastom CO₂ njihov oklop ne biva oštećen iz dva razloga: prvi je zato jer je oklop zaštićen organskom epikutikulom, a drugi što mogu koristiti bikarbonatni ion kojeg ima deset puta više od karbonatnog iona. Samo rakovi i alge koje inkrustriraju kalcijev karbonat mogu koristiti bikarbonatni ion, dok svi drugi organizmi mogu koristiti jedino karbonatni ion (Ries 2010). Rakovi su jedni od organizama koji su najotporniji na promjene u pH vrijednosti zahvaljujući mnogim mehanizmima kojima neutraliziraju promjene. Posebno imaju povećanu sposobnost pasivnog puferiranja intra- i ekstracelularnih tekućina i kao što je ranije navedeno, mogućnost mobilizacije bikarbonatnog iona iz vode kako bi ga ugradili u organizam.

Povišena koncentracija ugljikova dioksida utječe na prijenos kisika u krvi. Mnogi morski organizmi oslanjaju se na posebne proteine koji vežu kisik na respiratorne površine kao što su npr. škrge kod riba ili rakova. CO₂, koji je produkt staničnog metabolizma u interakciji s tjelesnim tekućinama, stvara slobodne vodikove ione i vezuje na sebe respiratorne pigmente. Tako se mijenja afinitet između respiratornog pigmenta i kisika, što dovodi do narušavanja ravnoteže i pomanjkanja kisika (Whiteley 2011).

Prema zadnjim istraživanjima zakiseljavanje mora utječe i na brzinu stope rasta rakova i pogotovo na učestalost presvlačenja (Kurihara *et al.* 2008), a time i na brojnost, distribuciju i stopu preživljavanja pojedinih vrsta te na otpornost jedinke na varijaciju u temperaturi (Ries 2010).

2.7. Ribe

Utjecaj zakiseljavanja mora bolje je proučen kod morskih organizama koji kalcificiraju nego kod organizama koji ne stvaraju ljušturu od kalcijevog karbonata.

Ribe, koje spadaju u organizme koji ne kalcificiraju, podnose velike promjene koncentracije pH u okolišu pomoću mehanizama koji reguliraju protok iona pomoću protonskog izlučivanja

i posebnim respiratornim pigmentom (hemoglobin) koji ima povišeni afinitet za kisik (Fabry *et al.*, 2008).

Kao i kod rakova, povišena koncentracija ugljikova dioksida utječe na prijenos kisika u krvi, što dovodi do narušavanja ravnoteže i pomanjkanja kisika. Dolazi do znatnih promjena u fiziologiji disanja kada se ribe nalaze pri povišenim CO₂ uvjetima i u konačnici se smanjuje afinitet između respiratornog pigmenta i kisika (Whiteley 2011).

Odrasle jedinke riba imaju razne mehanizme kojima se nose s zakiseljavanjem mora: pasivno puferiranje intra- i ekstracelularnih tekućina te transport iona pomoću stanične membrane. Lokomotorni mišići epipelagičkih riba i glavonožaca imaju anaerobne metaboličke enzime koji obavljaju tu funkciju i vrlo su značajni pogotovo u razdobljima kada je prisutna hiperkapnija.

Laboratorijska istraživanja pokazala su da su ribe najosjetljivije u ličinačkom stadiju. Već kod koncentracije ugljikovog dioksida od 700 ppm ličinke su pokazale poremećaje osjeta mirisa. Smanjenjem pH vrijednosti uništavaju se mirisni režnjevi i ličinke riba nisu više u mogućnosti raspoznavati predatore, a ličinke ribe klaun nisu više u mogućnosti pronaći svoju vlasulju (Fabry *et al.* 2008).

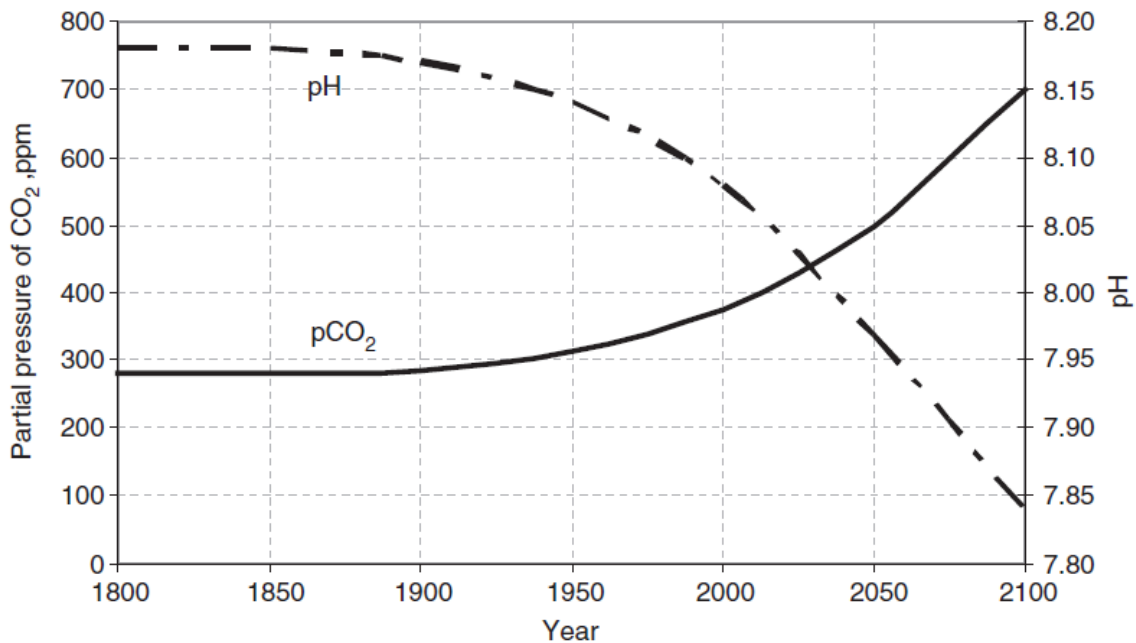
Kad koncentracija CO₂ naraste iznad 800 ppm, mortalitet ličinki riba se poveća na više od 90% tijekom prvih 30 sati života (Munday *et al.* 2010). Važno je napomenuti da su te eksperimentalne vrijednosti koncentracije ugljikovog dioksida vrlo velike i niti najgori scenariji ne predviđaju tako visoke vrijednosti, što znači da ribe ne bi trebale biti ugrožene u skoroj budućnosti (Hayashi *et al.* 2004).

3. Budućnost i prognoza

Istraživanja u ekologiji su do sada bila fokusirana na proučavanje efekta klimatskih promjena, zagađenja i antropogenog utjecaja na ekosisteme, međutim bilo bi važno se istraživanja usmjere više na prognoziranje samog efekta i na buduće promjene u ekosistemu. Taj je pristup puno kompleksniji jer trend nije linearan, priroda je nepredvidiva i svaka vrsta reagira na specifičan način (Milner-Gulland 2011).

Nakon predindustrijske ere, kad je koncentracija CO₂ bila ~280 ppm, drastično se povećala emisija ugljikovog dioksida i njegova je koncentracija danas ~380 ppm. Trend povećanja CO₂

se nastavlja i, prema proračunima, do 2100. godine će koncentracija u atmosferi dosegnuti 450 ppm, a u najgorem scenariju i 1000 ppm. Kao posljedica porasta CO₂ doći će i do dodatnog smanjena pH vrijednosti oceana od 0.14 do 0.35 jedinica (SI.9.) (IPCC 2007).



Slika 9. Koncentracija CO₂ i pH vrijednost u oceanu u prošlosti i u budućnosti (preuzeto iz Turley *et al.* 2005)

The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) prognoziraio je najgori mogući scenarij kad je u pitanju smanjenje pH vrijednosti. Kad bi pH vrijednost pala na ~7.7, što se očekuje bez kontrole povećane emisije CO₂, moglo bi doći do ozbiljnih poremećaja u morskom ekosistemu. Nestale bi važne vrste u hranidbenim mrežama i poremetio bi se život i produkcija fitoplanktona, došlo bi do nestajanja koraljnih grebena, a sve bi to uzrokovalo velike ekonomske gubitke te poremećaj života čovjeka. Da bi se takav scenarij izbjegao, dvije mogućnosti su: smanjiti emisiju CO₂ u atmosferu ili ukloniti plin iz atmosfere. Neki znanstvenici smatraju da bi, kad bi se i uspjelo vratiti koncentraciju CO₂ na onu koja je bila u predindustrijskoj eri, opravak oceana potrajao i tisuće godina (Buck i Folger 2010).

Znanstvenici su u mnogim istraživanjima došli do različitih rezultata ovisno o proučavanoj vrsti, no svi se slažu da se sa smanjenjem pH vrijednosti oceana i svjetskih mora mijenjaju ravnoteže te ključni kemijski i biološki procesi, što dovodi do nepovratnih promjena u morskom okolišu i dramatičnih posljedica za čovječanstvo.

4. Literatura

- Anthony K. R. N., Kline D. I., Diaz-Pulido G., Dove S., Hoegh-Guldberg O. 2008. Ocean acidification causes bleaching and productivity loss in coral reef builders. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **105**(45): 17442-17446.
- Anthony K. R. N., Maynard J., Diaz-Pulido G., Mumby P. J., Marshall P. A., Cao L. Hoegh-Guldberg O. 2011. Ocean acidification and warming will lower coral reef resilience. *Global Change Biology*, **17**: 1798-1808.
- Arnold T., Mealey C., Leahey H., Miller A. W. Hall-Spencer J. M., Milazzo M., Maers K., 2012. Ocean Acidification and the Loss of Phenolic Substances in Marine Plants. *PLoS ONE*, **7**(4): e35107, doi:10.1371/journal.pone.0035107
- Bathmann U., Noji T. T., von Bodungen B. 1991. Sedimentation of pteropods in the Norwegian Sea in autumn. *Deep Sea Research*, **38**: 1341-1360.
- Béthoux J. P., Gentili B., Raunet J., Talliez D. 1990. Warming trend in the western Mediterranean deep water. *Nature*, **347**: 660-662.
- Beman J. M., Chow C., King A. L., Feng Y., Fuhrman J. A., Andersson A., Bates N. R., Popp B. N., Hutchins D. A. 2010. Global declines in oceanic nitrification rates as a consequence of ocean acidification. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. **108**: 208-213.
- Berry L., Taylor A. R., Lucken U., Ryan K. P., Brownlee C. 2002. Calcification and inorganic carbon acquisition in coccolithophores. *Functional Plant Biology*, **29**: 289-299.
- Broecker W, Clark E. 2001. A dramatic Atlantic dissolution event at the onset of the last glaciation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **2**:1065, doi:10.1029/2001GC000185
- Broecker WS, Takahashi T. 1978. Relationship between lysocline depth and in situ carbonate ion concentration. *Deep Sea Research*, **25**:65-95.
- Buck E. H., Folger P. 2010. Ocean Acidification. Congressional Research Service, 12 pp.
- Bulling M. T., Hicks N., Murray L., Peterson D. M., Raffaelli D., White P. C. L., Solan M. 2010. Marine biodiversity-ecosystem functions under uncertain environmental futures. *Philosophical Transaction. of the Royal Society*, **365**: 2107-2116.
- Caldeira K. 2007. What Corals are Dying to Tell Us About CO₂ and Ocean Acidification. *Oceanography*, **20**: 188-192.
- Carilli J. E., Norris R. D., Black B. A., Walsh S. M., McField M. 2009. Local stressors reduce coral resilience to bleaching. *PLoS One*, **4**(7): e6342, doi:10.1371/journal.pone.0006324

- Connell S. D., Russell B. D., 2010. The direct effects of increasing CO₂ and temperature on non-calcifying organisms: increasing the potential for phase shifts in kelp forests. *Proceedings of the Royal Society*, **277**: 1409-1415.
- Denman K., Christian J. R., Steiner N., Pörtner H.-O., Nojiri Y. 2011. Potential impacts of future ocean acidification on marine ecosystems and fisheries: current knowledge and recommendation for future research. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **68**: 1019-1029.
- Doney S. C., Balch W. M., Fabry V. J., Feely R. A. 2009a. Ocean acidification a critical emerging problem for the ocean sciences. *Oceanography*, **22**(4): 16-25.
- Doney S. C., Balch W. M., Fabry V. J., Feely R. A., Kleypas J. A. 2009b. Ocean acidification: The others CO₂ problem. *Annual review of Marine Science*, **1**: 169-185.
- Doney S. C., Mahowald N., Lima I., Feely R. A., Mackenzie F. T., Lamarque J.-F., Rasch P. J. 2007. Impact of anthropogenic atmospheric nitrogen and sulfur deposition on ocean acidification and the inorganic carbon system. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **104**:14580-14585.
- Dupont S., Havenhand J., Thorndyke W., Peck L., Thorndyke M. 2008. Near-future level of CO₂-driven radically affects larval survival and development in the brittlestar *Ophiothrix fragilis*. *Marine Ecology Progress Series*, **373**: 285-294.
- Fabricius K.E., Langdon C., Uthicke S., Humphrey C., Noonan S., De'ath G., Okazaki R., Muehllehner N., Glas M. S., Lough J. M. 2011. Losers and winners in coral reefs acclimatized to elevated carbon dioxide concentrations. *Nature Climate Change*, **1**(3): 165-169.
- Fabry J. V., Siebel B. A., Feely R. A., Orr J. C. 2008. Impacts of ocean acidification on marine fauna and ecosystem processes. *ICES Journal of Marine Science*, **65**: 414-432.
- Feely R. A., Doney S. C., Cooley S. R. 2009. Ocean acidification: present conditions and future changes in a high-CO₂ world. *Oceanography*, **22**: 36-47.
- Feely R. A., Sabine C. L., Lee K., Berelson W., Kleypas J., Fabry V. J., Millero F. J. 2004. Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans. *Science*, **305**: 362-366.
- Fu F.-X., Mulholland M. R., Garcia N. S., Beck A., Bernhardt P. W., Warner M. E., Sanudo-Wilhelmy S. A., Hutchins D. A. 2008. Interactions between changing pCO₂, N₂ fixation, and Fe limitation in the marine unicellular cyanobacterium *Crocospaera*. *Limnology and Oceanography*, **53**: 2472-2484.
- Gattuso J. P., Allemand D., Frankignoull M. 1999. Photosynthesis and calcification at cellular, organismal and community levels in coral reefs: A review on interactions and control by carbonate chemistry. *American Zoologist*, **39**: 160-183.
- Gattuso J.-P., Frankignoull M., Bourge M., Romaine I., Buddemeier R. W. 1998. Effect of calcium carbonate saturation of seawater on coral calcification. *Global Planet Change*, **18**: 37-46.

- Gooding R. A, Harley C. D. G., Tang E. 2009. Elevated water temperature and carbon dioxide concentration increase the growth of a keystone echinoderm. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **106**: 9316-9321.
- Gutowska M.A., Pörtner H.-O., Melzner F. 2008. Growth and calcification in the cephalopod *Sepia officinalis* under elevated seawater pCO₂. *Marine Ecology Progress Series*, **373**: 303-309.
- Hayashi M., Kita J., Ishimatsu A. 2004. Acid-base responses to lethal aquatic hypercapnia in three marine fishes. *Marine Biology*, **144**: 153-160.
- Hoegh-Guldberg O. 1999. Climate change, coral bleaching and the future of the world's coral reefs. *Marine and Freshwater Research*, **50**: 839-866.
- Hutchins D.A. 2008. Interactions between changing pCO₂, N₂ fixation, and Fe limitation in the marine unicellular cyanobacterium *Crocospaera*. *Limnology & Oceanography*, **53**: 2472-2484.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). 2007. *Climate Change 2007 Synthesis Report*. Cambridge University Press, New York.
- Kennett JP, Stott LD. 1991. Abrupt deep-sea warming, palaeoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Paleocene. *Nature*, **353**: 225-229.
- Kleypas J. A., Buddemeier R. W., Archer D., Gattuso J. P., Langdon C., Opdyke B. N. 1999. Geochemical consequences of increased atmospheric carbon dioxide on coral reefs. *Science*, **284**: 118-120.
- Kleypas J. A., Feely R. A., Fabry V. J., Langdon C. 2005. Impacts of ocean acidification on coral reefs and other marine calcifiers: A guide for future research. NSF, NOAA & U.S. Geological Survey Workshop, St. Petersburg, FL, USA. 19 pp.
- Kroeker K. J., Kordas R. L., Crim R. N., Singh G. G. 2010. Meta-analysis reveals negative yet variable effects of ocean acidification on marine organisms. *Ecology Letters*, **13**: 1419-1434.
- Kurihara H. 2008. Effects of CO₂-driven ocean acidification on the early developmental stages of invertebrates. *Marine Ecology Progress Series*, **373**: 275-284.
- Kurihara H., Matsui M., Furukawa H., Hayashi M., Ishimatsu A. 2008. Long-term effects of predicted future seawater CO₂ conditions on the survival and growth of the marine in diademous, freshwater palaemoid shrimps: species-specific kinetic characteristics and alpha-subunit expressions. *Comparative Biochemistry and Physiology part A*, **148**: 178-188.
- Langer G., Geisen M., Baumann K-H., Kläs J., Riebesell U., Thomas S., Young J. R. 2006. Species-specific responses of calcifying algae to changing seawater carbonate chemistry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **7**(9), doi: 10.1029/2005GC001227
- Le Quéré C., Raupach M. R., Canadell J. G., Marland G., Bopp L., Ciais P., Conway T. J., Doney S. C., Feely R. A., Foster P., Friedlingstein P., Gurney K., Houghton R. A., House J. I., Huntingford C., Levy P. E., Lomas M.

- R., Maijkut J., Metzl N., Ometto J. P., Peters G. P., Prentice I.C., Randerson J. T., Running S. W., Sarmiento J. L., Schuster U., Sitch S., Tacahashi T., Viovy N., van der Werf G. R., Woodward F. I. 2009. Trends in the sources and sinks carbon dioxide. *Nature Geoscience*, **2**: 831-836.
- LeClaire E. E. 1993. Effects of anatomy and environment on the relative preservation of Asteroids: a biomechanical comparison. *Palaios*, **8**: 233-243.
- Lüthi D., Le Floch M., Bereiter B., Blunier T., Barnola J.-M., Siegenthaler U., Raynaud D., Jouzel J., Fischer H., Kawamura K., Stocker T.F. 2008. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000-800,000 years before present. *Nature*, **453**: 379-382.
- Marubini F., Ferrier-Pagés C., Furla P., Allemand D. 2008. Coral calcification responds to seawater acidification, a working hypothesis towards a physiological mechanism. *Coral Reefs*, **27**: 491-499.
- McClintock J. B., Angus R. A., McDonald M. R., Amsler C. D., Catledge S. A., Vohra Y. K. 2009. Rapid dissolution of shells of weakly calcified Antarctic benthic macroorganisms indicates high vulnerability to ocean acidification. *Antarctic Science*, **21**(5): 449-456.
- Michaelidis B., Ouzounis C., Pleras A., Pörtner H.-O. 2005. Effects of long-term moderate hypercapnia on acid-base balance and growth rate in marine mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Marine Ecology Progress Series*, **293**: 109-118.
- Millero FJ, Pierrot D, Lee K, Wanninkhof R, Feely R, Sabine C. L., Key D. R. M., Takahashi T. 2002. Dissociation constants for carbonic acid determined from field measurements. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Paper*, **49**: 1705-1723.
- Milner-Gulland E. J. 2011. Interactions between human behaviour and ecological systems. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **367**:270-278.
- Munday P. L., Dixon D. L., Donelson J. M., Jones G. P., Pratchett M. S., Devitsina G. V., Døving K. B. 2009. Ocean acidification impairs olfactory discrimination and homing ability of a marine fish. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **106**(6): 1848-1852.
- Munday P. L., Dixon D. L., McCormick M. I., Ferrari M. C. O., Chivers D. P. 2010. Replenishment of fish population is threatened by ocean acidification. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **107**(29): 12930-12934.
- O'Donnell M. J., Todgham A. E., Sewell M. A., Hammond M., Ruggiero K., Nann A., Fangue N. A., Zippay M. Z., Hofmann G. E. 2010. Ocean acidification alters skeletogenesis and gene expression in larval sea urchins. *Marine Ecology Progress Series*, **398**: 157-171.
- Orr J., Fabry V. J., Aumont O., Bopp L., Doney S. C., Feely R. A., Gnanadesikan A., Gruber N., Ishida A., Joos F., Key R. M., Lindsay K., Maier-Reimer E., Matear R., Monfray P., Mouchet A., Najjar R. J., Plattner G.-K., Rodgers K. B., Sabine C. L., Sarmiento J. L., Schlitzer R., Slater R. D., Totterdell I. J., Weirig M.-F., Yamanaka

- Y., Yool A. 2005. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and impacts on calcifying organisms. *Nature*, **437**: 681-686.
- Painter H. A., Loveless J. E. 1983. Effects of temperature and pH value on the growth-rate constants of nitrification bacteria in the activated-sludge process. *Water Research*, **17**: 237-248.
- Pane L., Feletti M., Francomacro B., Mariottini G. L. 2004. Summer coastal zooplankton biomass and copepod community structure near the Italian Nova Base (Terra Nova Bay, Ross Sea, Adriatica). *Journal of Plankton Research*, **26**: 1479-1488.
- Porzio L., Buia M. C., Hall-Spencer J. M. 2011. Effects of ocean acidification on macroalgal communities. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **400**: 278-287.
- Riebesell U., Zondervan I., Rost B., Tortell P. D., Zeebe R. E., Morel F. M. M. 2000. Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO₂. *Nature*, **407**: 364-367.
- Ries J. B. 2010. Shell-Shocked: Marine Creatures Exhibit Varied Responses to Ocean Acidification. *Earth*, March 2010: 46-53.
- Ries J. B., Cohen A. L., McCorkle D. C. 2009. Marine calcifiers exhibit mixed responses to CO₂-induced ocean acidification. *Geology*, **37**: 1131-1134.
- Royal Society. 2005. Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide. *The Royal Society, London*, 57 pp.
- Schneider K., Erez J. 2006. The effect of carbonate chemistry on calcification and photosynthesis in the hermatype coral *Acropora eurystroma*. *Limnology & Oceanography*, **51**: 1284-1293.
- Solomon S, Qin D, Manning M, Chen Z, Marquis M, et al. 2007. Climate Change 2007: The Physical Science Basis: Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, New York
- Stanford E. 2002. The feeding, growth, and energetics of two rocky intertidal predators (*Pisaster ochraceus* and *Nucella canaliculata*) under water temperatures simulating episodic upwelling. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **273**: 199-218.
- Turley C., Blackford J. C., Widdicombe S., Lowe D., Nightingale P. D., Rees A. P. 2006. Reviewing the Impact of Increased Atmospheric CO₂ on Oceanic pH and the Marine Ecosystem. U: Avoiding Dangerous Climate Change, Schellnhuber, H J., Cramer, W., Nakicenovic, N., Wigley, T., Yohe, G (urednici), Cambridge University Press, 8, 65-70.
- Vereger L. H. T., Develi A. 1997. Phenolic acids in healthy and infected leaves of *Zostera marina* and their growth limiting properties towards *Labyrinthula zosterae*. *Australian Journal of Botany*, **58**: 65-72.
- Veron J. E. N. 2011. Ocean Acidification and Coral Reefs: An Emerging Big Picture. *Diversity*, **3**: 262-274.

Veron J. E. N., Hoegh-Guldberg O., Lenton T. M., Lough J. M., Obura D. O., Pearce-Kelly P., Sheppard C. R. C., Spalding M., Stafford-Smith M. G., Rogers A. D. 2009. The coral reef crisis, the critical importance of <350 ppm CO₂. *Marine Pollution Bulletin*, **58**: 1428-1436.

Whiteley N. M. 2011. Physiological and ecological responses of crustaceans to ocean acidification. *Marine Ecology Progress Series*, **430**: 257-271.

5. Sažetak

Zakiseljavanje mora je proces koji se događa zbog porasta koncentracije ugljikovog dioksida u oceanima, što dovodi do snižavanja pH vrijednosti. Ono u velikoj mjeri ovisi o koncentraciji ugljikovog dioksida u oceanima, no mogu ga pospješiti i drugi faktori, kao što su proces nitrifikacije i porast temperature. Zbog globalnog zatoplivanja zakiseljavanje mora je posljednjih godina posebno zainteresiralo znanstvenike i širu javnost.

U ovom radu napravljen je pregled do sada proučenih utjecaja zakiseljavanja mora na neke od ključnih skupina morskih organizmima. U svjetlu povećanja koncentracije pH u moru sagledan je proces kalcifikacije kod organizama koji ugrađuju kalcijev karbonat u svoje tijelo (planktonski organizmi, koralji, bodljikaši, mekušci i rakovi), a uz to obrađeni su problemi koji se javljaju u organizama koji ne kalcificiraju, kao što su ribe. Posebno su obrađene i makroalge. Znanstvenici su primijetili da različiti organizmi različito reagiraju na zakiseljavanje, no svi se slažu da se sa smanjenjem pH vrijednosti oceana i svjetskih mora promijeniti i ravnoteža te će to utjecati na ključne kemijske i biološke procese.

Čovjek je jedan od važnijih modifikatora okoliša. Nastavi li se trend povećanja emisije CO₂ doći će do ozbiljnih poremećaja u morskom ekosistemu. Mogle bi nestati vrste koje igraju važnu ulogu u hranidbenim mrežama, poremetio bi se život i produkcija fitoplanktona, došlo bi do nestanka koraljnih grebena, a sve to dovelo bi do nepovratnih promjena u morskom okolišu i dramatičnih posljedica za čovječanstvo.

6. Summary

Ocean acidification is a process that occurs due to an increase in carbon dioxide concentration in the oceans, which leads to lower pH values. It largely depends on the concentration of carbon dioxide in the ocean, but it can be enhanced by other factors, such as the process of nitrification and temperature rise. Due to global warming, ocean acidification has particularly intrigued scientists and general public for the last few years.

This work presents the overview of studies made about the impact of ocean acidification on some key groups of marine organisms. Because of the foreseen increase of pH concentration in the sea, a special attention was paid to the process of calcification in organisms that encrust calcium carbonate (plankton, corals, echinoderms, molluscs and crustaceans) and beside that, the problems that non-calcifying organisms face, such as fishes, were addressed. Macroalgae were also discussed. Scientists have noticed that different organisms react differently to ocean acidification, but they all agreed that, with the decrease of pH concentration in the oceans and world seas, the balance will be changed, and that will impact key chemical and biological processes.

Man is one of the most important environmental modifiers. If the trend of increasing CO₂ emission continues, it will cause serious disturbances in the marine ecosystem. Species that play important roles in food webs could disappear, the life and production of phytoplankton would be disrupted, there would be no more coral reefs, and all this would lead to irreversible changes in the marine environment and dramatic consequences for humanity.