

# EVALUACIÓN DEL PROBLEMA DE LA ACIDIFICACIÓN EN EL MEDITERRÁNEO MEDIANTE SERIES TEMPORALES DE pH Y EXPERIMENTOS CON CORALES

Juancho MOVILLA<sup>1</sup>, Eva CALVO<sup>1</sup>, Carles PELEJERO<sup>1,2</sup>, Rafel COMA<sup>3</sup>, Marta RIBES<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institut de Ciències del Mar, CSIC*

<sup>2</sup>*Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats*

<sup>3</sup>*Centre d'Estudis Avançats de Blanes*

**jmovilla@icm.csic.es, ecalvo@icm.cat, pelejero@icm.cat, coma@ceab.csic.es, mribes@icm.csic.es**

## RESUMEN

El incremento de los niveles de CO<sub>2</sub> atmosférico y la elevada absorción de éste por los mares y océanos está provocando una acidificación progresiva de los mismos. Las predicciones apuntan hacia una acidificación entre 0.3 y 0.5 unidades de pH en el año 2100 y cerca de 0.8 unidades de pH en el año 2300, un escenario sin precedentes para los últimos cientos de millones de años. En el caso concreto del Mar Mediterráneo, aún no está claro cual es la velocidad de absorción del CO<sub>2</sub> antropogénico y la consecuente reducción de pH, aunque, debido a su reducida extensión, es posible que esta acidificación sea más severa que en los océanos del planeta. En el contexto de una tesis doctoral iniciada recientemente abordamos la investigación en este campo mediante la manipulación de pH en acuarios con especies representativas del coralígeno Mediterráneo, tales como los corales aragoníticos *Leptosammia pruvoti*, *Astroides calcycularis* y *Cladocora caespitosa*. Tratamos, por otro lado, de caracterizar la variabilidad temporal de pH en diferentes ambientes mediante un equipo SAMI-pH que proporciona medidas continuas de pH. En esta presentación esbozamos los objetivos de este proyecto y mostramos los primeros datos preliminares.

**Palabras clave:** Acidificación, Mediterráneo, corales, serie temporal de pH, cambio global.

## ABSTRACT

The increasing CO<sub>2</sub> levels in the atmosphere and its high uptake by the oceans are lowering the pH of the oceans. Predictions point towards acidification of 0.3 to 0.5 pH units by year 2100 and of nearly 0.8 pH units by year 2300, a scenario for which there is no obvious precedent over the last hundreds of millions of years. In the specific case of the Mediterranean Sea, it is still not clear how rapidly it is absorbing anthropogenic CO<sub>2</sub> and thus lowering its pH but, owing to its smaller size, there is the possibility that the lowering of pH may be more severe and abrupt than in the world oceans. In the context of a recently started PhD, we aim to tackle this environmental issue by means of manipulative experiments in aquaria, targeting representative species of the Mediterranean coralligenous concretions such as the aragonitic corals *Leptosammia pruvoti*, *Astroides calcycularis* and *Cladocora caespitosa* and by the characterization of the modern temporal variability of pH in different environments by deploying a SAMI-pH that provides unattended measurements of pH. In this presentation, we will outline the aims of this project and show the very first preliminary data.

**Key words:** Ocean acidification, Mediterranean Sea, corals, time-series pH, global change.

## 1. INTRODUCCIÓN

La concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera viene aumentando progresivamente desde la Revolución Industrial debido a la quema de combustibles fósiles, provocando un calentamiento global. Parte del CO<sub>2</sub> antropogénico queda distribuido entre los reservorios más accesibles de nuestro planeta, siendo los océanos el sumidero mayoritario (SABINE, *et al.*, 2004). Si bien la absorción de CO<sub>2</sub> por parte del océano tiene el efecto positivo de minimizar el efecto invernadero asociado al CO<sub>2</sub>, también tiene consecuencias que pueden suponer el fin de muchos organismos: a medida que el CO<sub>2</sub> se disuelve en el agua de mar, interviene en una serie de reacciones químicas que resultan en un aumento de la concentración de iones bicarbonato y de protones ([H<sup>+</sup>]) y, por tanto, en un aumento de la acidez marina. Estimaciones basadas en balances de masa indican que, en el año 2000, los océanos deberían haberse acidificado ya en 0.1 unidades de pH respecto a épocas preindustriales (Fig. 1; WOLF-GLADROW, *et al.*, 1999; CALDEIRA y WICKETT, 2003). Las predicciones apuntan hacia una acidificación global de entre 0.3 y 0.5 unidades de pH para el año 2100 (Fig. 1) y de casi 0.8 unidades de pH para el año 2300 (CALDEIRA y WICKETT, 2003), una situación sin precedentes claros en los últimos cientos de millones de años (RIDGWELL y ZEEBE, 2005).

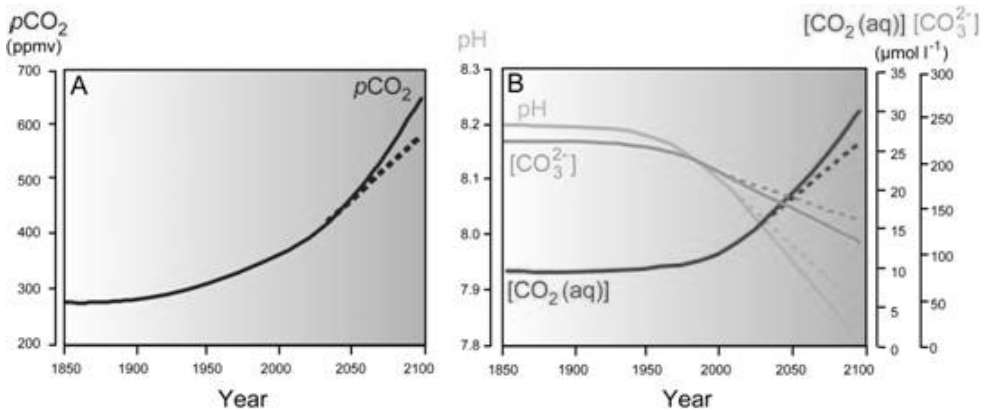


Fig. 1. Cambios presentes y futuros de (A) pCO<sub>2</sub> atmosférico (según distintos escenarios, la curva continua corresponde a un escenario 'business as usual' IS92a del informe del IPCC del 1995) y (B) los parámetros del sistema del CO<sub>2</sub> en las aguas superficiales marinas derivados del aumento de pCO<sub>2</sub> (WOLF-GLADROW, *et al.*, 1999).

Muchos aspectos relacionados con los ecosistemas marinos podrían verse afectados debido a este cambio en la química marina hacia condiciones más corrosivas. Los organismos calcificadores tendrán más dificultades para calcificar (debido fundamentalmente a la disminución de la concentración de ión carbonato, Fig. 1B), la química de los nutrientes y toxinas se verá alterada, con efectos sobre la fisiología y reproducción de los animales marinos,

y los parámetros de intercambio de gases entre el océano y la atmósfera cambiarán, con posibles repercusiones en procesos del ‘Sistema Tierra’ y sus mecanismos de retroalimentación relacionados con el clima.

## 2. OBJETIVOS

En el contexto de una tesis doctoral recién iniciada pretendemos cuantificar los efectos de la progresiva acidificación sobre los ecosistemas marinos, abordando el problema medioambiental desde dos enfoques diferentes: en primer lugar, a través de series temporales de pH en lugares clave del Mediterráneo Noroccidental como la Reserva Marina de las Illes Medes (Noroeste del Mar Mediterráneo), una área protegida bien conservada y donde las concreciones de coralígeno son muy abundantes. Para ello utilizamos un SAMI-pH de Sunburst (SEIDEL, *et al.*, 2008), que proporciona medidas continuas de pH. Tratamos con esto de determinar las oscilaciones naturales de pH y caracterizar la variabilidad espacial y temporal de este parámetro. En segundo lugar, pretendemos poner a punto las técnicas para la manipulación de pH en acuarios y exponer diferentes especies de corales Mediterráneos como *Leptosammia pruvoti*, *Astroides calycularis* y *Cladocora caespitosa* a diferentes niveles de pH con el fin de evaluar los efectos de la acidificación en estos organismos.

## 3. MÉTODOS

### 3. 1. Series temporales de pH

Nuestro primer objetivo para abordar el problema de la acidificación del océano se centra en caracterizar la variabilidad temporal moderna de pH en determinados ambientes clave. Para contribuir a comprender los efectos de la acidificación futura en los ecosistemas marinos, es necesario caracterizar los patrones actuales de variabilidad espacial y temporal del pH. Esto contribuirá a determinar que áreas pueden verse más afectadas por la futura acidificación, así como los rangos de pH en los que los organismos están viviendo en la actualidad. La existencia de ciclos naturales interdecadales de hasta 0.3 unidades de pH en zonas de arrecife (PELEJERO, *et al.*, 2005), probablemente relacionados con respiración y procesos de calcificación, pero sobretodo con la ventilación de las aguas que bañan el arrecife, podrían indicar una cierta adaptación de estos organismos a las fluctuaciones de pH.

Desafortunadamente, debido a dificultades técnicas, la medida autónoma *in situ* del pH sólo es posible desde hace unos pocos años, siendo ésta la causa de la casi total ausencia de datos en la mayor parte de las áreas oceánicas. El SAMI-pH de Sunburst (MARTZ, *et al.*, 2003), cuyo diseño deriva de un sensor de pCO<sub>2</sub> bastante contrastado (SAMI-pCO<sub>2</sub>; DEGRANDPRE, *et al.*, 1995), es uno de los dispositivos más prometedores que permiten la medida automática de pH con una alta precisión (~0.0007 unidades de pH; SEIDEL, *et al.*, 2008). En lugar del típico funcionamiento basado en electrodos, que presenta claras desventajas tales como la susceptibilidad a interferencias electromagnéticas o las derivas de los electrodos, el SAMI-pH utiliza colorantes específicos y espectrofotometría, una técnica más robusta que proporciona mayor exactitud.

Para contribuir a entender la velocidad de absorción de CO<sub>2</sub> antropogénico y la consecuente reducción del pH estamos iniciando una serie de medidas temporales utilizando este sistema. En el caso del Mediterráneo, debido a su reducida extensión, cabría esperar un efecto más

severo en comparación con otras áreas del planeta. Esto podría alterar el balance entre calcificación y erosión de la formación calcárea de la comunidad del coralígeno, la cual proporciona uno de los hábitats más ricos desde el punto de vista de la biodiversidad en el mar Mediterráneo (BALLESTEROS, 2006). La elección de la Reserva Marina de las Illes Medes (Noroeste del Mar Mediterráneo) se justifica por la abundancia de comunidades coralinas con presencia de especies aragoníticas como *L. pruvoti*, *A. calcycularis* y *C. caespitosa*. Así mismo, esta serie temporal complementará una de las series de temperatura a diferentes profundidades más largas recogidas en el Mar Mediterráneo, iniciada por el Sr. Josep Pascual en 1969 en este área.

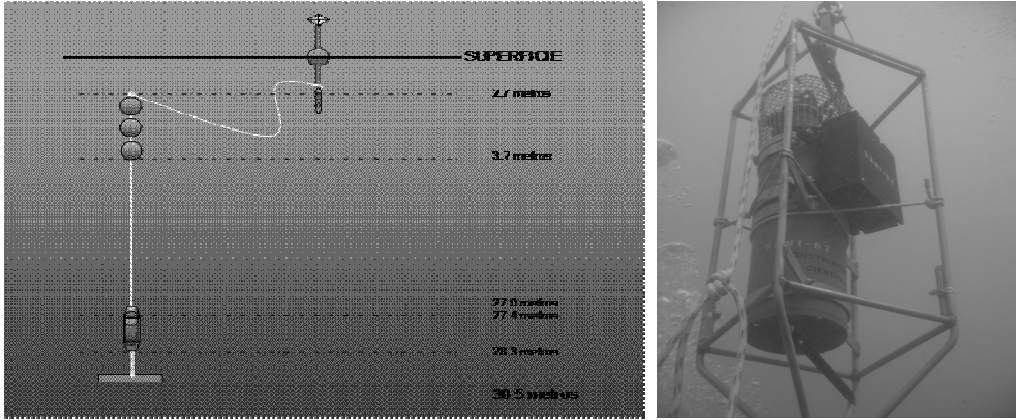


Fig. 2. Izquierda, esquema del fondeo del SAMI-pH en la zona de las Illes Medes, L'Estartit; derecha, SAMI-pH una vez fondeado.

### 3. 2. Experimentación en acuario con corales

Una manera de investigar las consecuencias de la acidificación para los organismos marinos es exponerlos a estas nuevas condiciones ambientales en acuarios o mesocosmos. Los experimentos realizados hasta el momento demuestran que la calcificación de corales y algas coralinas podría verse reducida como consecuencia de la acidificación de los océanos (GATTUSO, *et al.*, 1999; LANGDON y ATKINSON 2005; REYNAUD, *et al.*, 2003). Esto se debe a que al aumentar la acidez de los océanos, la concentración de iones carbonato disminuye, reduciéndose el horizonte de saturación ( $\Omega$ ) del carbonato cálcico, regulador físico-químico de la calcificación en corales. Hasta ahora, sólo un experimento de manipulación de pH se ha llevado a cabo con especies de corales Mediterráneos (FINE y TCHERNOV, 2007) utilizándose especies hermatípicas como *Oculina patagonica* y *Madracis pharencisand*. Nuestro objetivo es llevar a cabo una serie de experimentos sometiendo a los organismos a diferentes condiciones de pH diseñadas para determinar el efecto que una reducción en el pH del agua podría tener en la calcificación de organismos característicos de las comunidades del coralígeno Mediterráneo.

Continuando con los experimentos que se han llevado a cabo en el Centre Scientifique de Monaco y el Laboratoire d'Océanographie de Villefranche-sur-mer (LECLERQ, *et al.*, 2000; REYNAUD, *et al.*, 2003), se ajusta el pH del agua de mar en dos tanques de 150 litros, en uno

simulando el pH pre-industrial  $\sim 8.2$  y en otro el equivalente a las condiciones futuras  $\sim 7.9$  (Fig. 3). Para ello se burbujea  $\text{CO}_2$  puro (para reducir el pH) o aire libre de  $\text{CO}_2$  (para aumentarlo) en los dos tanques grandes.

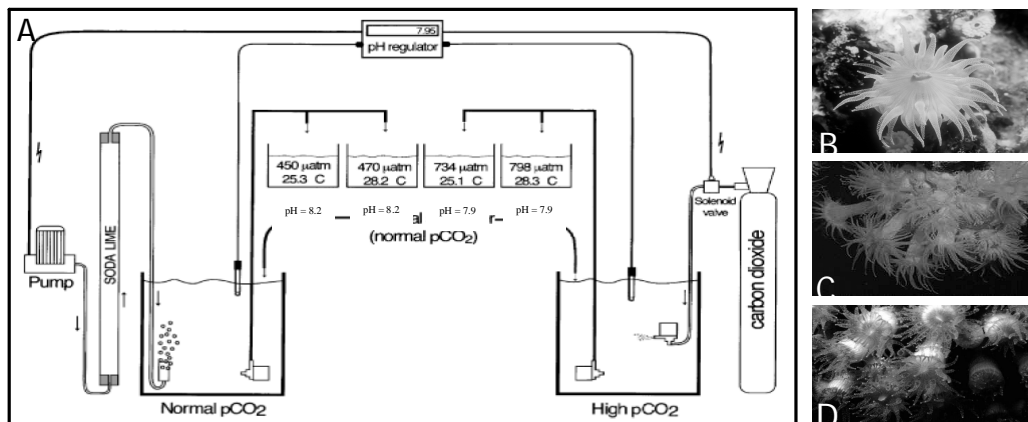


Fig. 3. A) Diseño experimental para controlar el pH de los acuarios. B), C) y D) son ejemplos de corales aragoníticos del Mediterráneo con los que experimentaremos (*L. pruvoti*, *A. calycularis* y *C. caespitosa*, respectivamente).

Una vez el agua ha alcanzado el pH deseado, circula hacia los tanques pequeños de incubación (25 litros) donde están dispuestos los corales. El pH se monitoriza continuamente mediante electrodos de vidrio conectados a un controlador de pH, que abre automáticamente las válvulas solenoides de  $\text{CO}_2$  o aire libre de  $\text{CO}_2$  cuando los valores de pH sobrepasen los valores prefijados. Pequeños volúmenes del agua de los tanques de incubación son periódicamente muestreados para el análisis más preciso de pH y alcalinidad en el laboratorio.

En cuanto a las especies que se utilizan para los experimentos, nos hemos centrado en representantes de las especies aragoníticas del Mediterráneo como *C. caespitosa*, *A. calycularis* and *L. pruvoti* (Fig. 3). La mayor sensibilidad a la disolución del esqueleto de aragonito frente al de calcita hace previsible que estas especies sean las primeras en verse afectados sus procesos de calcificación.

La monitorización de las variaciones en el crecimiento de los organismos se realizará mediante la técnica de "buoyant weight" (DAVIES 1989; JOKIEL, *et al.*, 1978). A diferencia del peso en seco, esta técnica permite pesar los organismos vivos sumergidos en agua y calcular el incremento de peso en función de la densidad del aragonito.

Estos experimentos, junto con la serie temporal que iniciaremos en breve en las Illes Medes, y que iremos ampliando a otras zonas nos permitirán caracterizar la variabilidad espacio-temporal del pH del Mediterráneo Noroccidental, así como las consecuencias de la progresiva acidificación sobre especies del coralígeno Mediterráneo.

#### 4. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto ROMIAT (CTM2006-01957/MAR), financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia, y es una de las actividades del Grup de Recerca en Biogeoquímica Marina i Canvi Global (2005SGR00021), financiado por la Generalitat de Catalunya. Juancho Movilla está financiado mediante una beca FPI (BES-2007-16537) del Ministerio de Educación y Ciencia.

#### 5. REFERENCIAS

- BALLESTEROS, E. (2006). "Mediterranean coralligenous assemblages: A synthesis of present knowledge". *Oceanography and Marine Biology* 44, pp. 123-195.
- CALDEIRA, K. y WICKETT, M.E. (2003). "Anthropogenic carbon and ocean pH". *Nature* 425, pp. 365.
- DAVIES, P. S. (1989). "Short-term growth measurements of corals using an accurate buoyant weighing technique". *Marine Biology* 101, pp. 389-395.
- DEGRANDPRE, M. D. *et al.*, (1995). "In-Situ Measurements of Seawater pCO<sub>2</sub>". *Limnology and Oceanography* 40, pp. 969-975.
- FINE, M. y TCHERNOV, D. (2007). "Scleractinian coral species survive and recover from decalcification." *Science* 315, pp. 1811-1811.
- GATTUSO, J.P. (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, pp. 160-183.
- JOKIEL, P. L. *et al.* (1978). "Coral growth: buoyant weight technique." *Monographs on Oceanographic Methodology*, pp. 529-541.
- LANGDON, C. y ATKINSON, M. J. (2005). "Effect of elevated pCO<sub>2</sub> on photosynthesis and calcification of corals and interactions with seasonal change in temperature/irradiance and nutrient enrichment." *Journal of Geophysical Research-Oceans* 110. doi:10.1029/2004JC002576.
- LECLERQ (2000). "CO<sub>2</sub> partial pressure controls the calcification rate of a coral community". *Global Change Biology* 6, pp. 593-593.
- MARTZ, T. R. *et al.* (2003). "A submersible autonomous sensor for spectrophotometric pH measurements of natural waters." *Analytical Chemistry* 75, pp. 1844-1850.
- PELEJERO, C. *et al.* (2005). "Preindustrial to modern interdecadal variability in coral reef pH." *Science* 309; pp. 2204-2207.
- REYNAUD, S. *et al.* (2003). "Interacting effects of CO<sub>2</sub> partial pressure and temperature on photosynthesis and calcification in a scleractinian coral." *Global Change Biology* 9; pp. 1660-1668.
- RIDGWELL, A. y ZEEBE, R. E. (2005). "The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system." *Earth and Planetary Science Letters* 234; pp. 299-315.
- SABINE, C. L. *et al.* (2004). "The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub>." *Science* 305; pp. 367-371.
- SEIDEL, M. P. *et al.* (2008). "A sensor for in situ indicator-based measurements of seawater pH." *Marine Chemistry* 109; pp. 18-28.
- WOLF-GLADROW, D. A. *et al.* (1999). "Direct effects of CO<sub>2</sub> concentration on growth and isotopic composition of marine plankton." *Tellus B* 51; pp. 461-476.