

Utjecaj zakiseljavanja mora na morske organizme

Škegro, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:122837>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO – MATEMATIČKI FAKULTET
BIOLOŠKI ODSJEK

Utjecaj zakiseljavanja mora na morske organizme

The effect of marine acidification on marine organisms

SEMINARSKI RAD

Ivan Škegro

Preddiplomski studij biologije

(Undergraduated Study of Biology)

Mentor: izv. prof. dr. sc. Petar Kružić

Zagreb, 2020.

Sadržaj

1. Uvod.....	2
1.1. Oceanski anorganski sustav ugljika: trenutne i buduće promjene	3
1.2. Sadašnje i buduće promjene u zasićenju karbonata	4
2. Učinci povišenog pCO ₂ na kalcifikaciju.....	8
2.1. Holoplankton.....	8
2.2. Ostale neskeletne, kalcificirane sekrecije morske faune.....	10
2.3. Mehanizmi za borbu s hiperkapnijom.....	11
2.4. Ionski transport.....	11
2.5. Smrtnost	12
2.6. Vezivanje kisika	13
3. Predviđanje odgovora populacije i ekosustava.....	14
3.1. Distribucija vrsta.....	16
3.2. Tropska dinamika i drugi procesi u ekosustavu.....	18
4. Zaključak i buduće potrebe istraživanja	19
5. Literatura	20
6. Sažetak	34
7. Summary.....	34

1. Uvod

Povećanje koncentracije atmosferskog ugljikova dioksida (CO_2) uzrokuje globalno zatopljenje i zakiseljavanje (acidifikaciju) oceana (Caldeira i Wickett, 2003, 2005; Feely i sur., 2004; Orr i sur., 2005), koji su prepoznati kao važan uzročnik promjene u biološkim sustavima (Lovejoy i Hannah, 2005). Najmanje 650 000 godina prije industrijske revolucije, atmosferska koncentracija CO_2 je varirala između 180 i 300 ppmv (dijelovi po milijunu po volumenu); (Siegenthaler i sur., 2005). Kao rezultat ljudske djelatnosti, današnja atmosferska koncentracija CO_2 iznosi 380 ppmv i trenutno raste po stopi od $\sim 0.5\%$ po godini (Forster i sur., 2007), što je ~ 100 puta brže nego ikakva promjena tijekom prošlih 650 000 godina (Royal Society, 2005; Siegenthaler i sur., 2005).

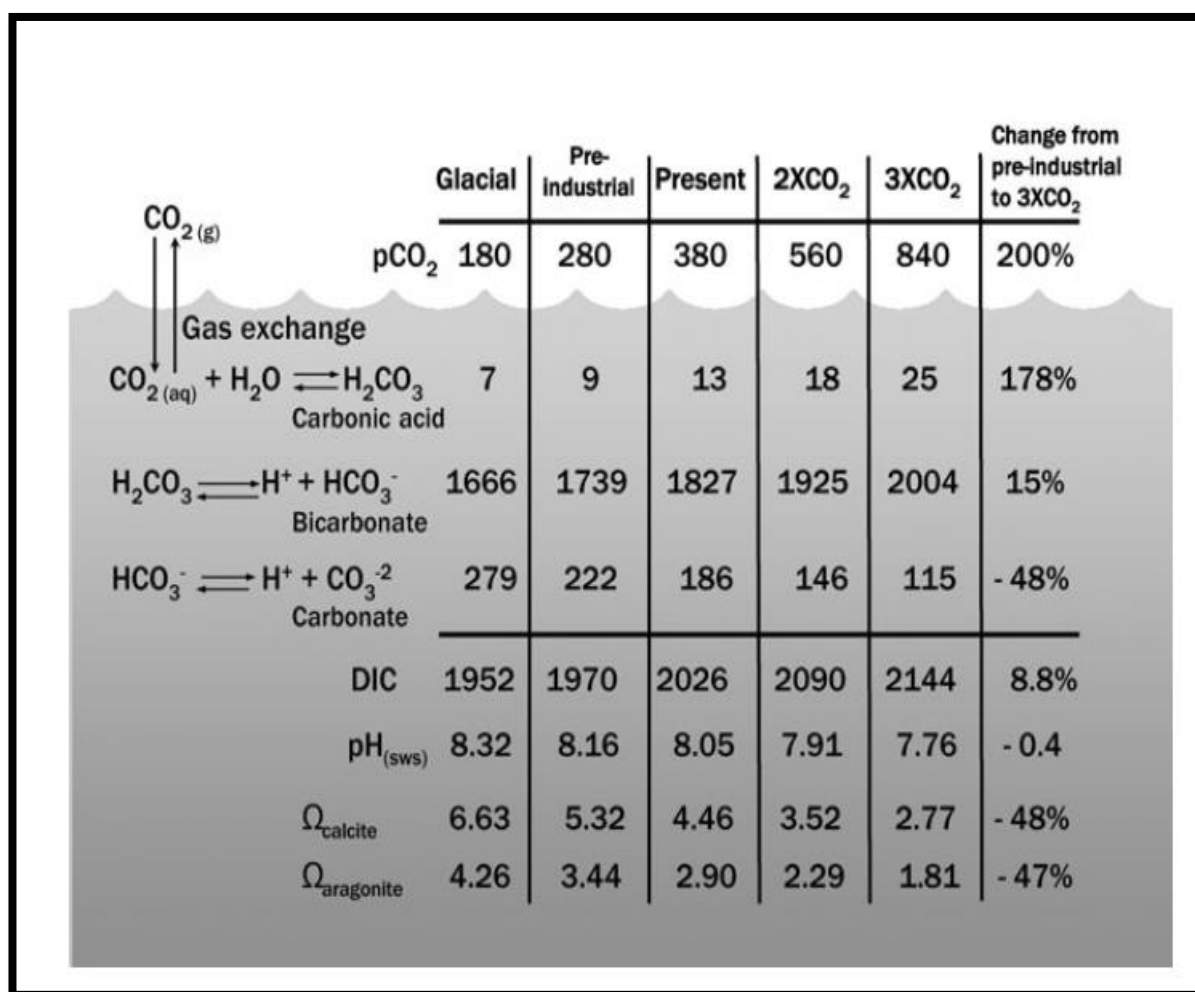
Aproksimativno jednu trećinu ljudskom rukom proizvedenog CO_2 u prošlih 200 godina je „upio“ ocean (Sabine i sur., 2004). Globalni oceanski udio antropogenog ugljika je $118 \pm 19 \text{ Pg C}$ (jedan bilijun metričkih tona) u 2004-toj godini (Sabine i sur., 2004), koji se može usporediti sa 140 Pg C u 2005-toj godini. Bez oceanskog primanja CO_2 , ljudsko ispuštanje ugljikova dioksida u atmosferi bi bilo 55% više nego što je utvrđena promjena od 280 do 380 ppmv 2004-te godine (Sabine i sur., 2004). Iako će oceansko primanje antropogeno proizvedenog CO_2 smanjiti utjecaj na globalno zatopljenje, direktan učinak CO_2 na biokemiju oceana bi mogao utjecati na morski život.

Povišeni parcijalni tlak CO_2 (pCO_2) u morskoj vodi (također poznato kao „hiperkapnija“) može djelovati na morske organizme putem smanjenje saturacije (zasićenja) kalcijeva karbonata (CaCO_3), koji utječe na stupanj kalcifikacije i putem narušavanja kiselo-bazne (metaboličke) fiziologije.

Nedavni radovi ukazuju da oceanski unos antropogeno proizvedenog CO_2 i prateće promjene u morskoj vodenoj kemiji imaju štetne posljedice za mnoge kalcificirajuće organizme i mogu rezultirati promjenama bioraznolikosti, trofičkim interakcijama i drugim procesima na ekosustav (Royal Society, 2005; Kleypas i sur., 2006). Najviše istraživanja se fokusiralo na tropske koraljne grebene i planktonske kokolitoforide. Malo je podataka dostupno za ostale važne svojte, za procese koji nisu proces kalcifikacije ili potencijalne posljedice na razini ekosustava koje proizlaze iz oceanske razine pCO_2 za koju se predviđa da će se dogoditi u sljedećih 100 godina.

1.1. Oceanski anorganski sustav ugljika: trenutne i buduće promjene

Anorganski sustav ugljika jedna je od najvažnijih kemijskih ravnoteža u oceanu i u velikoj mjeri je odgovoran za kontrolu pH morske vode. Otopljeni anorganski ugljik (DIC – dissolved inorganic carbon) postoji u morskoj vodi u tri glavna oblika: bikarbonatni ion (HCO_3^-), karbonatni ion (CO_3^{2-}) i vodeni ugljikov dioksid ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$), koji ovdje uključuje i ugljičnu kiselinu (H_2CO_3). Pri pH od 8.2, ~ 88% ugljika je u obliku HCO_3^- , 11% u obliku CO_3^{2-} , a samo je ~ 0,5% ugljika je u obliku otopljenog CO_2 . Kad se CO_2 otopi u morskoj vodi, nastaje H_2CO_3 (Slika 1.).



Slika 1. Koncentracije vrsta ugljika (u jedinicama $\mu\text{mol kg}^{-1}$), pH vrijednosti, te stanja zasićenja aragonita i kalcita prosječne površinske morske vode za koncentracije pCO₂ (ppmv) tijekom glacijalnih, predindustrijskih, današnjih, dvostrukih predindustrijskih CO₂ i trostrukih predindustrijskih CO₂. Promjene u anorganskom sustavu ugljika izračunate su pretpostavljanjem ravnoteže s atmosferskim CO₂, pretpostavljajući PO₄ = 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ i Si = 4,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$, te korištenjem konstanti otapanja ugljične kiseline od strane Mehrbach i sur. (1973), kako su to

preradili Dickson i Millero (1987). pH se temelji na skali morske vode. Posljednji stupac prikazuje promjene od predindustrijske razine do trostrukog atmosferskog CO₂ (modificirano od Feely i sur. (2004) i Kleypas i sur. (2006)).

Većina H₂CO₃ brzo disocira u vodikov ion (H⁺) i HCO₃⁻. Vodikov ion tada može reagirati s CO₃²⁻ te formira bikarbonat. Stoga, neto učinak dodavanja CO₂ u morsku vodu povećava koncentracije H₂CO₃, HCO₃⁻ i H⁺, smanjuje koncentraciju CO₃²⁻ i snižava pH (pH = -log [H⁺]). Te su reakcije reverzibilne, a osnovna termodinamika ovih reakcija u morskoj vodi dobro je poznata (Millero i sur., 2002). Atmosferska vrijednost CO₂ danas je ~100 ppmv veća od predindustrijske vrijednosti (280 ppmv), a prosječni pH površinskog oceana opao je za 0,1 jedinicu, što je oko 30% porasta [H⁺]. Prema IPCC (Međuvladin panel o klimatskim promjenama), emisija (Houghton i sur., 2001), prosječnog pH površinskog oceana mogao bi se spustiti na 0,3–0,4 pH jedinica od predindustrijskih vrijednosti do kraja ovog stoljeća (Caldeira i Wickett, 2005).

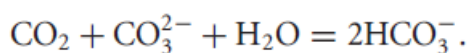
1.2. Sadašnje i buduće promjene u zasićenju karbonata

Reakcijom CO₂ s morskom vodom smanjuje se dostupnost karbonatnih iona koji su potrebni morskim kalcificirajućim organizmima, kao što su koralji, mekušci, bodljikaši i rakovi, kako bi (oni) proizveli svoje oklope i skelete bazirane na CaCO₃. Stupanj utjecaja na takve organizme u velikoj mjeri ovisi o stanju zasićenosti CaCO₃ (Ω), koji je produkt koncentracija Ca²⁺ i CO₃²⁻, podijeljen sa stehiometrijskim produktom topljivosti (K_{sp}*), bilo za aragonit ili kalcit (dvije vrste CaCO₃) koje obično izlučuju morski organizmi:

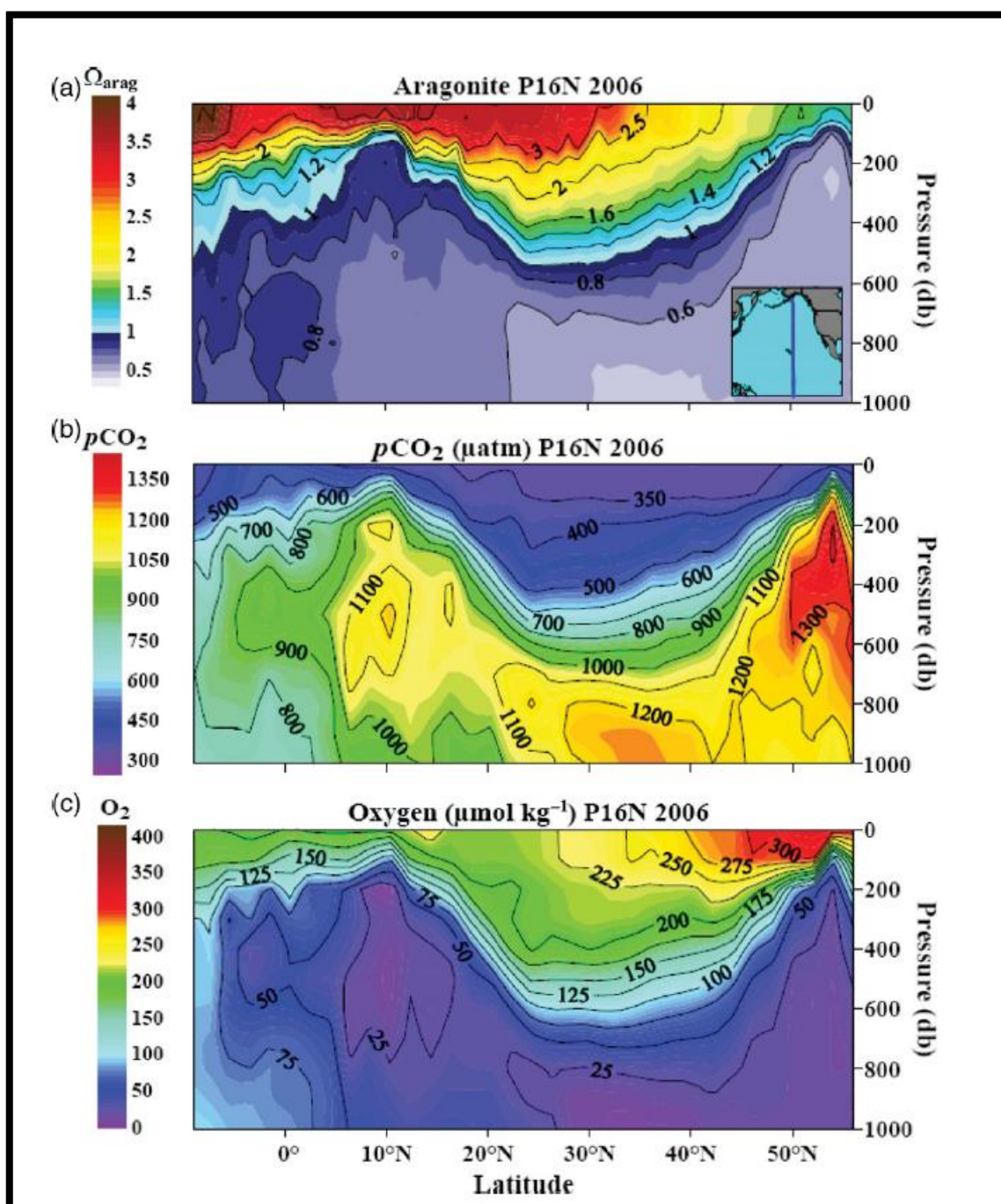
$$\Omega = [\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{2-}]/K_{\text{sp}}^*,$$

pri čemu se koncentracija kalcija procjenjuje iz slanosti, a [CO₃²⁻] izračunava iz mjerenja DIC-a i ukupne alkalnosti (TA – total alkalinity) (Feely i sur., 2004).

Povećanje koncentracije CO₂ u atmosferi, a samim time i u površinskom dijelu oceana, nastavit će smanjivati [CO₃²⁻] u gornjim slojevima oceana, smanjujući tako razinu zasićenosti CaCO₃, što opisuje reakcija:



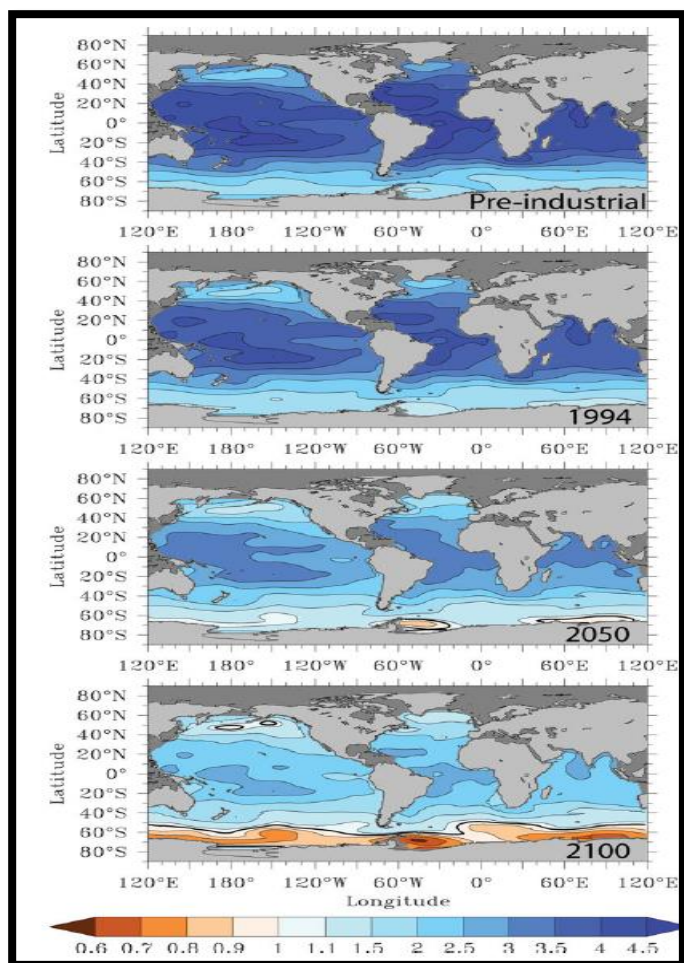
U regijama u kojima je $\Omega(\text{arag})$ ili $\Omega(\text{cal}) > 1.0$, ide se u korist stvaranju oklopa i skeleta. Za vrijednosti < 1.0 , morska voda je korozivna za CaCO_3 i, u nedostatku zaštitnih mehanizama (npr. Corliss and Honjo, 198; Isaji, 1995), započet će njegovo otapanje. Stanja zasićenja su uglavnom najveća u tropima, a najniža na visokim geografskim širinama, jer se topljivost CaCO_3 povećava s padom temperature i porastom tlaka. Posljedično, u Pacifiku, sjeverno od $\sim 40^\circ\text{S}$, na ekvatoru, i 10°S , posebno prema istoku, značajan je porast zasićenja aragonita zbog većih koncentracija DIC-a u odnosu na TA na manjim dubinama. Ovi obrasci proizlaze iz pojačanog uzdizanja dubokomorske vode koja dovodi hranjive tvari i DIC u gornje slojeve oceana (Slika 2.)



Slika 2. Distribucija (a) zasićenja aragonitom; (b) parcijalni tlak CO_2 (pCO_2); i (c) otopljeni kisik tijekom ožujka 2006-te godine u sjevernom Pacifiku.

i podržava visoku animalnu biomasu. Kako se čovjek kreće prema sjeveru, dubina zasićenja aragonita kreće se od ~1000 m u blizini 30 °S do 300 m na području ekvatora. Pomičući se još dalje prema sjeveru, produbljuje se na 550 m blizu 30 °S, a zatim se spušta na ~100 m sjeverno od 50 °S (**Slika 2.**).

U sjevernom Pacifiku, trenutno zasićenje aragonitom iz antropogenog unosa CO_2 trenutno je ~1–2m po godini (Feely i sur., 2006). Orr i sur. (2005) razvili su modele budućih promjena u kemiji karbonata na površinskom dijelu oceana kao funkciju promjene atmosferskog CO_2 , koristeći „the IPCC IS92a “business-as-usual”“, sa srednjom vrijednosti promjena DIC-a od 13 oceanskih modela koji su sudjelovali u projektu OCMIP-2 (Projekt usporedbe modela kruženja ugljika u oceanu). Na temelju njihovih rezultata i globalnih mrežnih podataka (Key i sur., 2004) nacrtano je stanje zasićenja aragonita površinskih oceana za godine 1765., 1994., 2050., i 2100. (**Slika 3.**).



Slika 3. Stanje zasićenja površinskom vodom aragonita za predindustrijski ocean (nominalna godina 1765.), i godine 1994., 2050., i 2100. Vrijednosti za godine 1765., i 1994. izračunate su iz globalne vrijednosti umreženih podatkovnih proizvoda (GLODAP) (Key i sur., 2004), a stanje zasićenja za godine 2050., i 2100. korištena je srednja vrijednost 13 oceana putem „generalnog cirkulacijskog modela“ koristeći „IPCC’s IS92a “business-as-usual”“ emisije CO₂ (Orr i sur., 2005).

Rezultati modela ukazuju da kada atmosferski CO₂ dosegne 780 ppmv krajem ovog stoljeća, prema „IPCC’s IS92a “business-as-usual”“ emisije CO₂, dijelovi subarktičkog sjevernog Pacifika i cijelog Južnog Oceana južno od 60°S postat će pod-zasićeni u odnosu na aragonit (Orr i sur., 2005). U tom će trenutku globalna prosječna koncentracija CO₃²⁻ u površinskoj vodi te stanje zasićenosti aragonita i kalcita biti gotovo polovina onoga što jesu danas. Zasićenja aragonita također bi „otplivali“ sa svoje sadašnje prosječne dubine od 730 m na površini na južnom dijelu oceana, od 2600 m do 115 m u sjevernom Atlantiku, a do 140 m na površini u dijelovima sjevernog Tihog oceana (Orr i sur., 2005). U hladnim, površinskim vodama tipičnim za polarna i subpolarna područja Južnog oceana, aragonitna i kalcitna pod-zasićenost pojavit će se kada vrijednosti pCO₂ u morskoj vodi dosegnu ~560 i 900 ppmv. U malo toplijim površinskim vodama subpolarnog sjevernog Pacifika pod-zasićenje aragonita i kalcita pojavit će se kasnije, kada pCO₂ dosegne 740, odnosno 1040 ppmv. Hladne vode Arktika također imaju nisku koncentraciju CO₃²⁻.

Kontinuirano istraživanje procjenjuje kako će se promjene Arktičkog oceana u kemiji karbonata tijekom 21. stoljeća razlikovati od onih u Južnom oceanu (Orr i sur., 2006). Tople površinske vode u tropima i suptropima neće postati zasićene s obzirom na aragonit ili kalcit unutar raspona ovih projiciranih uvjeta. Stoga su prioritetna područja istraživanja zakiseljavanja oceana regije široke zemljopisne širine, za koje se predviđa da će doživjeti najveće promjene u kemiji karbonata tijekom vremenskih razmjera desetljeća do stoljeća. Štoviše, obalne regije, koje mogu biti pod jakim utjecajem zakiseljavanja mora (Doney et al., 2007), kao i eutrofikacije koja može voditi do niskih regija s kisikom, nisu dobro prezentirane u globalnom smislu modela „ocean-atmosfera“, zbog nedostatka u podacima, kompleksnosti u cirkulacijskim procesima u blizini obala i drugih parametara. S obzirom na važnost obalnih područja za ribarstvo i ostale morske resurse i usluge, obalni ekosustavi predstavljaju još jedno ciljno područje gdje su hitno potrebna istraživanja.

2. Učinci povišenog $p\text{CO}_2$ na kalcifikaciju

Izlučivanje CaCO_3 skeletnih struktura rasprostranjeno je širom životinjskog carstva i razvijalo se neovisno i opetovano kroz geološko vrijeme od kasnog pretkambrijskog razdoblja (Knoll, 2003). Zaštita je jedna od prednosti posjedovanja skeleta na bazi kalcijeva karbonata. Uz to, razni drugi biotički i abiotički čimbenici vjerojatno su doprinijeli odabiru tvrdih dijelova CaCO_3 u raznolike skupine faune u različitim vremenima evolucijske povijesti.

U današnjim vremenima se vidi rezultat većine kalcificirajućih organizama kao njihova smanjena kalcifikacija zbog povećanog $p\text{CO}_2$ i smanjene $[\text{CO}_3^{2-}]$, te i stanje zasićenja CaCO_3 i pH (npr. Gattuso i sur., 1998; Langdon i sur., 2000, 2003; Riebesell i sur., 2000). Većina radova je bazirana na testiranju tropskih koralja i kokolitoforidnih algi (Royal Society, 2005; Kleypas i sur., 2006). Dokazi sugeriraju da brzina kalcifikacije u koraljima kontrolira stanje zasićenja CaCO_3 (Gattuso i sur., 1998.; Langdon i sur., 2000, 2003; Marubini i sur., 2001, 2003; Leclercq i sur., 2002; Ohde I Hossain, 2004.; Langdon i Atkinson, 2005.; Schneider I Erez, 2006.; Silverman i sur., 2007), umjesto pH ili nekog drugog parametra morske vode.

$[\text{Ca}^{2+}]$ u oceanu je danas približno konstantna (pretežno ovisi o slanosti); promjene u $[\text{CO}_3^{2-}]$ odražavaju se izravno kao promjene u stanju zasićenja CaCO_3 . Suprotno tome, visoki $[\text{Ca}^{2+}]$ u kredi (Horita i sur., 2002) dopuštali su “planktonskim kalcifikatorima” da “cvjetaju” i skupljaju u velike naslage krede (Bown i sur., 2004), usprkos koncentraciji CO_3^{2-} koja je bila samo 25% trenutne vrijednost (Tyrrell i Zeebe, 2004; Ridgwell i Zeebe, 2005). Ovo promatranje podupire ideju da je stanje zasićenja CaCO_3 proporcionalno proizvodu koncentracije Ca^{2+} i koncentracije CO_3^{2-} prikazane u prvotnoj jednadžbi ključna komponenta sustava karbonata morske vode koja kontrolira stope kalcifikacije.

2.1. Holoplankton

Glavni proizvođači planktonskog CaCO_3 su kokolitoforidi, foraminifere i pteropodi. Ove tri grupe kalcifikatora čine gotovo sav izvozni tok CaCO_3 , od površinskog sloja do dubokog mora. Planktonski foraminifera i kokolitoforida rade skelete od kalcita, dok pteropoda čine skelete od aragonita.

Na globalnoj skali, kokolitoforida i foraminifera se smatraju da proizvode većinu pelagičkih

CaCO_3 (Schiebel, 2002), dok labilne aragonitske strukture, načinjene od pteropoda čine manji dio ukupnog CaCO_3 proizvedenog od strane planktonskih organizama. I planktonski foraminifera i pteropoda široko su rasprostranjeni u gornjem oceanu, a najviše vrsta i raznolikosti imaju u tropskim i suptropskim regijama. Pteropoda s oklopom mogu doseći gustoću od 1000 do >10 000 jedinki po kubičnom metru u područjima visoke geografske širine (npr. Bathmann i sur., 1991; Pane i sur., 2004) i važne su komponente polarnih i subpolarnih ekosustava.

U laboratorijskim eksperimentima s planktonskim simbiontom (foraminifera) *Orbulina universa* i *Globigerinoides sacculifer*, masa oklopa se smanjila kao odgovor na smanjenu koncentraciju CO_3^{2-} i stanje zasićenosti kalcitom, iako je morska voda bila prezasićena s obzirom na kalcit (Spero i sur., 1997; Bijma i sur., 1999, 2002). Kada se uzgaja u kemiji morske vode, ekvivalent pCO_2 od 560 i 740 ppmv, masa oklopa u tim se vrstama smanjila za 4–8 odnosno 6–14%, u usporedbi s predindustrijskom pCO_2 vrijednosti. Dokazi iz pokusa s mikroelektrodom i uzgoju u kulturi sugerira da povišena pH i koncentracija CO_3^{2-} u mikro-okruženju koje se nalazi neposredno uz oklop je kritična u promicanju rasta oklopa (Spero i Lea, 1993.; Rink i sur., 1998; Köhler-Rink i Köhl, 2005). Kad se *O. universa* uzgaja pod svjetlom visoke valne duljine, pH mikro-okoliša koje ga okružuje može se povećati do 8,8 (0,5 jedinica iznad morske vode u okolini), kao rezultat uklanjanja CO_2 tijekom fotosinteze simbionata. Suprotno tome, *O. universa* koja se uzgaja u mraku ima mikro-okoliš oko oklopa u pH vrijednosti od 7.9, zbog respiratornog oslobađanja CO_2 (Köhler-Rink i Köhl, 2005). Zbog velikog učinka simbiotske fotosinteze na kemiju CO_2 u morskoj vodi na površinu oklopa, možda je utjecaj zakiseljavanja oceana na odraslu jedinku planktonskog simbionta s foraminiferom najveći tokom noćne kalcifikacije.

Iako se čini da se eksperimenti s kulturom (organizama) mogu podcijeniti odgovor foraminifera na promijenjenu $[\text{CO}_3^{2-}]$, u usporedbi s promjenama uočenih u paleo-rekonstrukcijama s obzirom od glacijalnih do među-glacijalnih vremenskih razmjera, temperatura i opskrba hranom također snažno utječu na kalcifikaciju foraminifera (usp. Barker i Elderfield, 2002; Bijma i sur., 2002). Dakle, buduća porast temperature morske površine mogla bi dovesti do većih stopa rasta foraminifera.

Kako pCO_2 raste i stanje zasićenja CaCO_3 površinskog oceana opada, mnogi pteropoda i foraminifera izdvajaju manje kalcificirane ili tanje strukture (Bijma i sur., 1999). Ako se stanište

tih organizama približi pod-zasićenju CaCO_3 , prvo s obzirom na aragonit, zatim s obzirom na kalcit, pitanje je može li neto stopa kalcifikacije još uvijek biti veća od njenog otapanja, a to će vjerojatno ovisiti o stupnju pod-zasićenosti CaCO_3 i trajanje kojem su životinje izložene pod-zasićenim vodama.

Ako emisija CO_2 ne bude smanjenja, i površinske vode Južnog oceana i dijelova subarktičkog Tihog oceana postaju pod-zasićeni u odnosu na aragonit, do 2100. kako je predviđeno (Orr i sur., 2005), oklopni pteropoda u tim bi regijama imali svega ~50-150 generacija da se adaptiraju prema korozivnoj morskoj vodi, s obzirom na to da (se smatra da) pteropoda visokih geografskih širina imaju generacijsko vrijeme od 0,6-1,5 godina (Kobayashi, 1974; Bathmann i sur., 1991; Dadon i de Cidre, 1992; Gannefors i sur., 2005).

Pored pteropoda i foraminifera, i drugi holoplankton mogu kalcificirati tijekom dijela ili svih svojih životnih ciklusa. To uključuju heteropoda, vizualne predatore koji se nalaze u epipelagičkoj zoni svih tropskih i suptropskih oceana, ali koji su odsutni s visokih geografskih širina. Dvije od tri heteropodne obitelji posjeduju aragonitske oklope kao spolno zrele jedinke, a vrste u trećoj obitelji odbacuju svoje ljuskaste oklope pri metamorfozi. Gymnosomi, visoko specijalizirani predatori pteropoda posjeduju veliki oklop oko veligera, za koji se pretpostavlja da je aragonit, što se također odbacuje pri metamorfozi. Slično tome, pteropoda posjeduju oklop oko veligera koji se odbacuje kod metamorfoze u zamjenu za “želatinozan” oblik odrasle jedinke.

2.2. Ostale neskeletne, kalcificirane sekrecije morske faune

Uz upotrebu CaCO_3 za jačanje skeletnih struktura, upotreba minerala kalcija u gravitacijskim osjetilnim organima rasprostranjena je među oceanskom faunom. U mnogim zooplanktonskim i bentoskim beskralježnjacima koji posjeduju statolit, statocist ili statokoniju, mineralologija je neodređena ili se navodi da je amorfna smjesa $\text{Ca} - \text{Mg} - \text{fosfata}$ ili gipsa (Lowenstam i Weiner, 1989). Međutim, u lignji i riba građeni su (statoliti i otoliti) od aragonita.

Ostale karbonatne sekrecije morske faune uključuju gastrolite, mineralizirane strukture formirane u sluznici kardijačkog dijela želudca nekih dekapodnih rakova koji služe kao mjesta za pohranu kalcija u intervalima njihova “presvlačenja”; gastroliti mogu biti kalciti, amorfni CaCO_3 ili

kalcijski fosfat (usp. Lowenstam i Weiner, 1989). Široko rasprostranjeno među morskom ribom je crijevno izlučivanje karbonatnih kompleksa bogatih kalcijem i magnezijem, koji se potom izlučuju kroz rektum; čini se da se taj postupak igra kritičnu ulogu u osmoregulaciji (Walsh i sur., 1991; Grosell, 2006; Taylor i Grosell, 2006).

2.3. Mehanizmi za borbu s hiperkapnijom

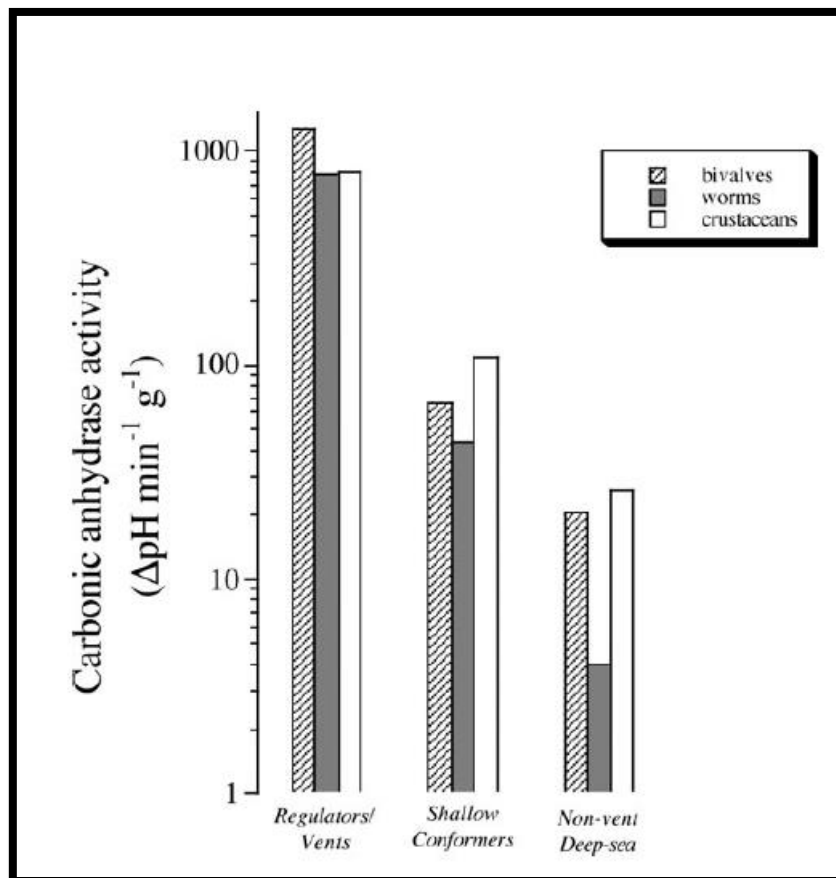
Kad se razina $p\text{CO}_2$ poveća u morskoj vodi, otopljeni CO_2 lakše difundira po površini životinja i uravnotežuje se u njihovim unutarnjim i vanstaničnim prostorima.

Kao i u morskoj vodi, CO_2 reagira s unutarnjim tjelesnim tekućinama koje uzrokuju porast H^+ , a samim time i pH. Mehanizmi za suzbijanje ovog zakiseljenja su ograničeni i relativno očuvani u cijelom životinjskom carstvu. Mehanizmi su jednaki onima koji su se razvijali radi metabolički proizvedenih iona, CO_2 , i vodika. Uključuju (i) pasivno puferiranje unutar- i izvanstanične tekućine; (ii) prijevoz i razmjena relevantnih iona; (iii) transport CO_2 u krvi vrsta koje imaju respiratorne pigmente; (iv) metaboličko suzbijanje kojim se čeka smanjenje povišenog razdoblja CO_2 (npr. Somero, 1985; Truchot, 1987; Cameron, 1989.; Walsh i Milligan, 1989.; Ruka, 1991.; Heisler, 1993; Guppy i Withers, 1999.; Clairborne i sur., 2002; Seibel i Walsh, 2003.; Pörtner i sur., 2004).

2.4. Ionski transport

Dugoročno mjerena (satima do danima) kompenzacija kiselo-bazne ravnoteže se oslanja na sposobnost transporta ekvivalenta kiselnih i bazičnih iona preko staničnih membrana. CO_2 koji se proizvodi u stanicama tijekom rutinskog metabolizma obično se hidrira da bi se formirali bikarbonat i H^+ , reakcija je katalizirana enzimom karboanhidrazom. Ti se vodikovi ioni puferiraju u unutarstaničnom prostoru, kao što je već diskutirano, dok se bikarbonat transportira van stanice u zamjenu za Cl^- posredstvom proteina ionskog transporta.

Vrste koje nisu izložene fluktuaciji CO_2 u okolini mogu biti loše pripremljeni za podnošenje zakiseljavanja oceana. Na primjer, vrste iz hidrotermalnih izvora imaju visoku aktivnost ugljične anhidraze u odnosu na vrste iz plićeg okruženja. Čak niže su još uvijek aktivnosti ugljične anhidraze iz dna dubokog morskih vrsta, daleko udaljene od "ventilacijske" vode, koje imaju vrlo malo fluktuacija u okolišnom CO_2 (**Slika 4.**).



Slika 3. Aktivnost ugljične anhidraze ($\Delta\text{pH min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ po vodenoj masi) u tkivima za izmjenu plinova bentoske makrofaune u staništima s velikim fluktuacijama okolišnog pCO_2 . Školjkaši (šipkasti pravokutnik), crvi (sivi pravokutnik) i rakovi (bijeli pravokutnik). Svaka traka predstavlja srednju vrijednost nekoliko vrsta (os x je na logaritamskoj skali). Vrste su grupirane kao ionski regulatori (eurihaline vrste uključujući one iz hidrotermalni izvora), plitki ionski konformerer (oni iz stabilnih plitkih staništa) i konformerer dubokomorskih staništa. Podaci za crve i školjke su iz Kochevar i Childress (1996). Podaci za rakove su iz Henryja (1984) i neobjavljenih zapažanja (J. Company, pers. Com.).

2.5. Smrtnost

Smrtnost se dogodila kod tri testirane vrste riba, uključujući *Seriola lalandi* i porodice Pleuronectoidei, samo na vrlo visokim razinama CO_2 ($>50\,000$ ppmv), nakon izloženosti od 24-sata, a autori su zaključili da se smrtnost riba uzrokovana antropogenim CO_2 nikad se ne očekuje u morskim uvjetima (Hayashi i sur., 2004).

Relativna tolerancija riba i drugih organizama može se pripisati visokom kapacitetu zadržavanja unutarnjih iona nastalih metabolizmom i kiselo-baznih regulacija putem direktnog izlučivanja

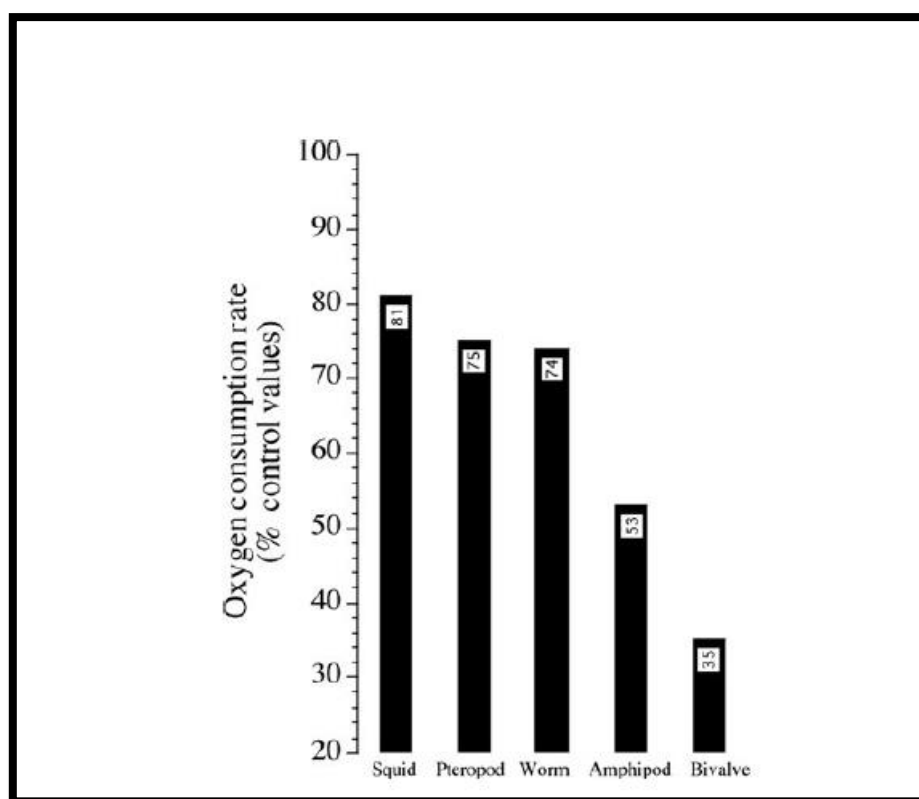
protona (Ishimatsu i sur., 2004), te intracelularnog respiratornog proteina koji rezultira velikom sposobnosti provođenja kisika i zamjetne rezerve venskog kisika. Kada kompenzacija pH ne uspijeva, smrtnost svih morskih životinja se povećava sa razinom CO₂ i vremenu izlaganja (Yamada i Ikeda, 1999.; Hayashi i sur., 2004; Watanabe i sur., 2006).

2.6. Vezivanje kisika

Mnoge morske životinje oslanjaju se na specijalizirane respiratorne proteine koji vežu kisik na respiratornim površinama (npr. škrge) i dostavljaju ga u tkiva potrebna za stanični metabolizam. CO₂ proizveden staničnim metabolizmom u interakciji s tjelesnim tekućinama stvara proizvode poput vodikovih iona koji se vežu na respiratorne proteine, mijenjajući njihov afinitet prema kisiku. Proizvodnja CO₂ uzrokuje acidozu koja potiče oslobađanje kisika u tkivima, dok izlučivanje CO₂ povišuje pH i potiče vezanje kisika na škrge. Osjetljivost vezanja kisika na pH se izražava kao Bohrov koeficijent. Veća pH osjetljivost može omogućiti potpunije oslobađanje kisika u slučaju velike potrebe za kisikom ili od respiratornih proteina visokog afiniteta, poput onih prilagođenih vrsta u hipoksičnim okruženjima (Childress i Seibel, 1998; Hourdez i Weber, 2005).

Pörtner i Reipschläger (1996) predviđjeli su za vrstu sa velikom metaboličkom aktivnošću da bi bili pod jakim utjecajem na visoke stope zakiseljavanja oceana, jer je vezanje kisika u njihovoj krvi više pH osjetljivo. Za epipelagične lignje (npr. Ommastrephidae, Gonatidae, Loliginidae) smatra se da na njih najteže utječe interferencija CO₂ s vezanjem kisika u škrge, jer je njihova metabolička stopa veća od ostalih vodenih životinja (Seibel, 2007; Seibel i Dražen, 2007).

Nedavni rad pokazuje da povišeni pCO₂ (~1000 ppmv) može stvoriti mjerljivo smanjenje potrošnje kisika i opseg aktivnosti druge vrste lignje *Dosidicus gigas* (R. Rosa i B. Seibel, neobjavljeni podaci). Međutim, lignje mogu biti iznimne i metabolički u njihovoj osjetljivosti na niski pH.



Slika 3. Stope potrošnje kisika pod povišenim CO₂ za morske životinje kao postotak kontrolnih stopa (zasićenja zrakom). Smanje u rutinskom metabolizmu, prilagodljiva strategija kratkotrajnoj hiperkapniji, lignja *Dosidicus gigas* ~1000 ppmv (0,1% pri 20°C), pteropodni mekušac *Limacina helicina antarctica* ispod 789 ppmv (21.86°C), crv *Sipunculus nudus* i rak *Phronima sedentaris* ispod 10 000 ppm (1,0%) te školjkaš *Mytilus edulis* ispod 5000 ppmv (0,5%, pH 7,3, 18°C) ugljičnog dioksida. (R. Rosa, i B. Seibel, neobjavljeni podaci; Pörtner i Reipschläger (1996); Michaelidis i sur. (2005)).

3. Predviđanje odgovora populacije i ekosustava

Tablica 1. prikazuje reakcije raznih životinja na uvjete niski pH - visoki pCO₂. Podaci govore da foraminifera, mekušci, i bodljikaši pokazuju smanjenu kalcifikaciju, a ponekad i otapanje skeletnih struktura (CaCO₃) kada su izloženi povišenom pCO₂ i smanjenjem pH te određenom koncentracijom CO₃²⁻. Stope gnojidbe i rani razvoj također su negativni pod utjecajem visokih koncentracija CO₂ u velikom broju grupa kao što su morski ježevi, mekušci i kopepodni rakovi.

Tablica 1. Primjeri reakcija morske faune na acidifikaciju oceana (i nastavak na idućoj strani)

Table 1. Examples of the response of marine fauna to ocean acidification.

Species	Description	CO ₂ system parameters	Sensitivity	Reference
Planktonic foraminifera				
<i>Orbulina universa</i>	Symbiont-bearing	pCO ₂ 560–780 ppmv	8–14% reduction in shell mass	Spero et al. (1997); Bijma et al. (1999, 2002)
<i>Globigerinoides sacculifer</i>	Symbiont-bearing	pCO ₂ 560–780 ppmv	4–8% reduction in shell mass	Bijma et al. (1999, 2002)
Cnidaria				
Scyphozoa Hydrozoa	Jellyfish	North Sea seawater pH drop from 8.3 to 8.1	Increase in frequency as measured by CPR from 1958 to 2000	Attrill et al. (2007)
Mollusca				
<i>Clio pyramidata</i>	Shelled pteropod	$\Omega_{\text{arag}} < 1$	Shell dissolution	Feely et al. (2004); Orr et al. (2005); this work
<i>Haliotis laevis</i>	Greenlip abalone	pH 7.78; pH 7.39	5% and 50% growth reductions	Harris et al. (1999).
<i>Haliotis rubra</i>	Blacklip abalone	pH 7.93; pH 7.37	5% and 50% growth reductions	
<i>Mytilus edulis</i>	Mussel	pH 7.1 / 10 000 ppmv pCO ₂ 740 ppmv	Shell dissolution 25% decrease in calcification rate	Lindinger et al. (1984) Gazeau et al. (2007)
<i>Crassostrea gigas</i>	Oyster	pCO ₂ 740 ppmv	10% decrease in calcification rate	
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mediterranean mussel	pH 7.3, ~5000 ppmv	Reduced metabolism, growth rate	Michaelidis et al. (2005)
<i>Placopecten magellanicus</i>	Giant scallop	pH < 8.0	Decrease in fertilization and embryo development	Desrosiers et al. (1996)
<i>Tivela stultorum</i>	Pismo clam	pH < 8.5	Decrease in fertilization rates	Alvarado-Alvarez et al. (1996)
<i>Pinctada fucada</i>	Japanese pearl oyster	pH 7.7	Shell dissolution, reduced growth	Reviewed in Knutzen (1981)
<i>mercenaria</i>	Clam	pH > 7.4	Increasing mortality	
<i>Mercenaria mercenaria</i>	Clam	$\Omega_{\text{arag}} = 0.3$	Juvenile shell dissolution leading to increased mortality	Green et al. (2004)
<i>Illex illecebrosus</i>	Epipelagic squid	2000 ppmv	Impaired oxygen transport	Pörtner and Reipschläger (1996)
<i>Dosidicus gigas</i>	Epipelagic squid	0.1% CO ₂ , ~1000 ppmv	Reduced metabolism/scope for activity	Rosa and Seibel (unpublished)
Arthropoda				
<i>Acartia steueri</i>	Copepod	0.2–1% CO ₂	Decrease in egg hatching success	Kunihara et al. (2004)
<i>Acartia erythraea</i>	Copepod	~2000–10 000 ppmv	increase in nauplius mortality rate	
Copepods	Pacific, deep vs. shallow	860–22 000 ppmv CO ₂	Increasing mortality with increasing CO ₂ concentration and duration of exposure	Watanabe et al. (2006)
<i>Euphausia pacifica</i>	Krill	pH < 7.6	Mortality increased with increasing exposure time and decreasing pH	Yamada and Ikeda (1999)
<i>Paraeuchaeta elongata</i>	Mesopelagic copepod			
<i>Conchoecia</i> sp.	Ostracod			
<i>Cancer pagurus</i>	Crab	1% CO ₂ , ~10 000 ppmv	Reduced thermal tolerance, aerobic scope	Metzger et al. (2007)
Chaetognatha				
<i>Sagitta elegans</i>	Chaetognath	pH < 7.6	Mortality increased with increasing exposure time and decreasing pH	Yamada and Ikeda (1999)
Echinodermata				
<i>Strongylocentrotus purpuratus</i>	Sea urchin	pH ~6.2–7.3	High sensitivity inferred from lack of pH regulation and passive buffering via test dissolution during emersion	cf. Bumett et al. (2002)
<i>Psammechinus miliaris</i>	Sea urchin			Spicer (1995); Miles et al. (2007)
<i>Hemicentrotus pulcherrimus</i>	Sea urchin	~500–10 000 ppmv	Decreased fertilization rates, impacts larval development	Kunihara and Shirayama (2004)
<i>Echinometra mathaei</i>	Sea urchin			
<i>Cystechinus</i> sp.	Deep-sea urchin	pH 7.8	80% mortality under simulated CO ₂ sequestration	Barry et al. (2002)

Continued

Table 1. Continued

Species	Description	CO ₂ system parameters	Sensitivity	Reference
Sipuncula				
<i>Sipunculus nudus</i>	Peanut worm	1% CO ₂ , 10 000 ppmv	Metabolic suppression Pronounced mortality in 7-week exposure	Pörtner and Reipschläger (1996) Langenbuch and Pörtner (2004)
Vertebrata				
<i>Scyliorhinus canicula</i>	Dogfish	pH 7.7 / 0.13%CO ₂ 7% CO ₂ , ~70 000 ppmv	Increased ventilation 100% mortality after 72 h	Reviewed in Truchot (1987) Hayashi <i>et al.</i> (2004)
<i>Sillago japonica</i>	Japanese whiting	7% CO ₂ , ~70 000 ppmv	Rapid mortality in 1-step exposure	Kikkawa <i>et al.</i> (2006)
<i>Paralichthys olivaceus</i>	Japanese flounder	5% CO ₂ , ~50 000 ppmv	100% mortality within 48 h	Hayashi <i>et al.</i> (2004)
<i>Euthynnus affinis</i>	Eastern little tuna	15%CO ₂ , ~150 000 ppmv	100% mortality of eggs after 24 h	Kikkawa <i>et al.</i> (2003)
<i>Pagrus major</i>	Red sea bream	5%CO ₂ , ~50 000 ppmv	>60% larval mortality after 24 h	Ishimatsu <i>et al.</i> (2005)
<i>Seriola quinqueradiata</i>	Yellowtail/amberjack	5% CO ₂ , 50 000 ppmv	Reduced cardiac output; 100% mortality after 8 h	Ishimatsu <i>et al.</i> (2004)
<i>Sparus aurata</i>	Mediterranean fish	pH 7.3, ~5000 ppmv	Reduced metabolic capacity	Michaelidis <i>et al.</i> (2007)
<i>Dicentrarchus labrax</i>	Sea bass	pH 7.25, 24 mg l ⁻¹ CO ₂	Reduced feed intake	Cecchini <i>et al.</i> (2001)

Većina empirijskih dokaza dolazi iz kratkoročnih pokusa, te se zna malo ili gotovo ništa o animalnim reakcijama, ili se zna malo ili gotovo ništa o odgovoru morskog života pri kontinuiranoj, i dugotrajno povišenoj razini pCO₂ ili sposobnost ovih organizama da se prilagode biotopu. Štoviše, podaci iz **Tablice 1.** jasno pokazuju da povišeni pCO₂ može nepovoljno utjecati na morsku faunu i putem smanjene zasićenosti stanja karbonata, koja izravno utječe na stope kalcifikacije i disbalansa kiselo-bazne fiziologije.

3.1. Distribucija vrsta

Iako buduća ljudska inducirana redukcija u stanju zasićenja kalcita neće biti tako oštra kao stanje kod aragonita, vrste kalcitnih foraminifera mogu promijeniti svoju geografsku distribuciju kao odgovor na smanjenu zasićenost kalcita. Kako se predviđa da bi se podzasićenje kalcita moglo dogoditi ~50–100 godina nakon aragonita (Orr i sur., 2005), foraminifera bi mogli biti “premješteni” sa širih geografskih širina, tamo gdje mogu biti u izobilju. Promjene u sastavu vrsta mogu se također dogoditi, kao što je otkriveno u Kalifornijskoj struji kao odgovor na antropogeno zagrijavanje (Field i sur., 2006).

Vrste sa niskom stopom metabolizma, uključujući možda “želatinozni zooplankton” i one koje preživljavaju male prirodne razlike u CO_2 pokazuju manju toleranciju na CO_2 . Dakle, na prvi pogled, zooplankton koji naseljava otvoreni ocean može se činiti vrlo podložnim zakiseljavanju oceana, s obzirom na postojanost pelagičnog okruženja u odnosu na hidrotermalno-ventilacijske otvore ili plimskih zona (Truchot i Duhamel-Jouve, 1980). Međutim, veliki vertikalni gradijenti u varijablama okoliša, uključujući kisik, CO_2 i pH postoje u gornjih 1000 m (**Slika 2.**), a većina vrsta zooplanktona svakodnevno migrira iz podzemnih voda do dubine od 200–700 m. U ekspanzivnim regijama s naglašenim minimalnim slojevima kisika (**Slika 2(c).**), te migracije izlažu zooplankton širokim varijacijama pCO_2 ; vrijednosti (**Slika 2(b).**) veće su od očekivanih za prosjek površinske vode kao rezultat antropogenog zakiseljavanja oceana tijekom sljedećih 100 godina (**Slika 1.**). Stoga, iako je okoliš otvorenog oceana povijesno fluktuirao samo tijekom tisućljetne vremenske ljestvice (Kennett i Ingram, 1995), pružajući vrstama dovoljno vremena da se prilagode (Childress i Seibel, 1998), efektivni okoliš mnogih vrsta u otvorenom oceanu nije konstantan.

Mnoge vrste koje migriraju u minimalne koncentracije kisika mogu to činiti suzbijanjem metabolizma i nadopunjavanjem preostale energetske potrebe anaerobnim metaboličkim putovima (Childress i Seibel, 1998.; Hunt i Seibel, 2000). Anaerobni metabolizam sam po sebi može pogoršati unutarnju ravnotežu kiseline i baze (Hochachka i Somero, 2002). Stoga neke vrste vertikalno migriraju, poput onih koje žive na granici plime i oseke ili u blizini hidrotermalnih izvora, te proživljavaju oscilirajuće periode hipoksije i visokog pCO_2 koje zahtijevaju posebne prilagodbe za toleranciju (Childress i Seibel, 1998). Te prilagodbe mogu učiniti zooplankton u hipoksičnim regijama tolerantnijim na povišeni pCO_2 , barem u kratkim vremenskim razmacima, od onih koji obitavaju u regijama dobro zasićenim kisikom.

Trenutno ne postoje dokazi da adaptacija na varijabilno hiperkapnična uvjete promiče toleranciju na kronično zakiseljavanje oceana poput onog koji se očekuje tokom sljedećeg stoljeća. Nadalje, kako zagrijavanje mijenja slojevitost oceana, vertikalni i vodoravni opseg minimalne koncentracije kisika će se vjerojatno promijeniti, a zakiseljavanje oceana će povisiti pCO_2 razine ka podzemnim dubinama.

Različiti autori sugeriraju da će se učestalost meduza u Sjevernom moru povećavati tijekom sljedećeg stoljeća kako će se snižavati pH površinske morske vode. Za sada, nema uzročno-posljedičnog mehanizma koji povezuje obilje meduza sa zakiseljavanjem oceana.

Uspjeh gnojidbe i rani razvojni stadiji mnogih skupina morske faune čine se osobito osjetljive na povišene razine $p\text{CO}_2$ (**Tablica 1.**).

3.2. Tropska dinamika i drugi procesi u ekosustavu

Relativna brzina promjene površinske koncentracije karbonatnog iona u morskoj vodi najveći je u regijama široke geografske širine (Orr i sur., 2005). U polarnim i subpolarnim područjima progresivno taloženje i saturacija aragonita te padajućeg zasićenja kalcita, kao i stanje eufotičke zone tijekom budućih desetljeća će utjecati na trofičku dinamiku i ostale procese ekosustava, uključujući kruženje CaCO_3 i organske materije. Pteropodi su funkcionalno važne komponente ekosustava visokih geografskih širina s potencijalom utjecaja na zalihe fitoplanktona (Hopkins, 1987), tokove ugljika (Noji i sur., 1997; Collier i sur., 2000; Honjo i sur., 2000) i razinu dimetil sulfida (Levasseur i sur., 1994) koji zauzvrat utječu na globalnu klimu kroz sponu između oceana i atmosfere.

Ako se gustoća foraminifera smanji u nekim širokim geografskim širinama, gdje su trenutno obilne (npr. subarktički Pacifik), izvoz CaCO_3 u oceansku unutrašnjost bit će smanjena, što će u nastavku smanjiti njihov potencijal da djeluju kao balast u transportu organskog ugljika do dubokog mora.

U studiji modela koja povezuje oceanske hranidbene mreže do proizvodnje i stope rasta ružičastog lososa, Aydin i sur. (2005) utvrdili su da smanjeni energetske troškovi hrane za juvenilne hranioce zooplanktivornog lososa i ontogenetska promjena hrane od zooplanktona ka lignjama su dva ključna faktora koji su snažno utjecali na biomasu zrelog ružičastog lososa. Pteropoda mogu dostići gustoću “rojeva” u podzemnim vodama tijekom dana, bilo koncentracijom vodene mase (Tsurumi i sur., 2005) ili putem osobina koje su stekli egzistiranjem (Bathmann i sur., 1991.; Gannefors i sur., 2005). Vizualni grabežljivci poput juvenilnog ružičastog lososa mogu biti u mogućnosti smanjiti energetske troškove hranjenja hraneći se “unutar pteropodnih skupina”.

Tijekom ontogenetskog prijelaza u prehrani juvenilnog lososa, lignje *Berrytheuthis anonimus* važne su kontrole biomase u adultnih lososa; dostupnost ove vrsta plijena bogate lipidima znatno ubrzava rast ružičastog lososa u bioenergetskim modelima (Aydin i sur., 2005). Slično tome, *Gonatus fabricii*, među najobilnijim lignjama u sjevernom Atlantiku, najvažniji su plijen mnogim morskim sisavcima i mogu biti odgovorni na njihove sezonske pojave u nekim regijama (Bjorke, 2001; Hooker i sur., 2001).

Zakiseljavanje oceana moglo bi utjecati i na hranidbenu mrežu i ciklus kruženja ugljika preko kontrola “odozdo prema gore”, uključujući pH-ovisnu specifikaciju hranjivih tvari i metala (Huesemann i sur., 2002), koji zauzvrat, mogu promijeniti sastav vrsta i stope primarne produktivnosti. Interaktivni učinci i povratne informacije o promjeni morske vode, eutrofikacija kemije CO₂ s drugim stresorima, kao što su zagrijavanje, eutrofikacija, novih vrsta i prekomjerni ribolov mogu djelovati na promjenu ekosustava, koji bi inače rezultirali od samo jednog od navedenih stresora (Schippers i sur., 2004; Hutchins i sur., 2007).

4. Zaključak i buduće potrebe istraživanja

Većina eksperimentalnih radova o utjecajima zakiseljavanja oceana na morski život s obzirom na klimatske vrijednosti pCO₂ istraživala je reakcije kalcifikacije koralja i kokolitoforida (usp. Kleypas i sur., 2006). Postoji kritična potreba za informacijama o kalcifikaciji i energetskim odgovorima raznolikog skupa zooplanktona i mikronektona. Na nekoliko frotova dalje se mora krenuti paralelno.

U osjetljivim regijama i za kritične vrste potrebno je pratiti pojave rasprostranjenosti i dubine vapnenih i nekalificirajućih dubina faune, izmjeriti stope kalcifikacije i metaboličke rate tih grupa i povezati te podatke s promjenama kemije CO₂ vodenog stupca.

Korištenjem razine pCO₂ za koje se predviđa da će se pojaviti u sljedećem stoljeću, za istraživanje su potrebni manipulativni laboratorijski eksperimenti reakcije kalcifikacije i otapanja koji identificiraju fiziološke indekse korisne za predviđanje tolerancije na CO₂, određivanje troškova regulacije kiseline i baze, te kvantificirati osjetljive energetske procese, poput rasta kostiju i tkiva, reprodukcije, i metabolizma u kritičnim životnim fazama ključnih vrsta.

Mezokozmotski i terenski eksperimenti potrebni su za kvantificiranje ekosustava utjecaja od zakiseljavanja oceana koji mogu uključivati promjene u strukturi hranidbene mreže, biogeokemijsko kruženje elemenata i povratne mehanizme.

Područja s visokim prioritetom za istraživanje uključuju regije široke geografske širine, koja može postati pod-zasićena u odnosu na aragonit već do 2050-te godine te regije s izraženom minimalnom koncentracijom kisika ili obalne hipoksije, koji su već karakterizirani visokim $p\text{CO}_2$ i mogu biti posebno u opasnosti zbog kombiniranog djelovanja niskog kisika s povišenim $p\text{CO}_2$, zagrijavanjem i eutrofikacijom.

Ciljne vrste za istraživanje u gore spomenutim regijama uključuju pteropoda, foraminifera, epipelagičke lignje, te ličinke i adultne oblike komercijalno i ekološki važnih bentoskih beskralježnjaka, poput školjkaša, morskih ježeva, rakova i jastoga.

Iako su promjene u kemiji morske vode nastale kao rezultat oceanskog unosa antropogenog CO_2 , dobro je okarakteriziran veći dio oceana. Biološki učinci zakiseljavanja oceana na morsku faunu tek se počinju shvaćati. Nove tehnologije i napretke, kao i integrirani, multidisciplinarni naponi biologa i kemičara, i ostalih znanstvenika biti će potrebni da se kvantificiraju učinci zakiseljavanja oceana o morskoj fauni i promjenama u strukturi i funkciji ekosustava. Ipak, postoji dovoljno informacija koje bi se sa sigurnošću mogle reći da su štetni utjecaji na neke morske vrste neizbježni, i da je bitna promjena morskih ekosustava vjerojatno neizbježna kroz iduće stoljeće.

5. Literatura

Accornero, A., Manno, C., Esposito, F., and Gambi, M. C. 2003. The vertical flux of particulate matter in the polynya of Terra Nova Bay. Part II. Biological components. *Antarctic Science*, 15:175–188.

Alvarado-Alvarez, R., Gould, M. C., and Stephano, J. L. 1996. Spawning, in vitro maturation, and changes in oocyte electrophysiology induced serotonin in *Tivela stultorum*. *Biological Bulletin*, 190: 322–328.

Armstrong, J. L., Boldt, J. L., Cross, A. D., Moss, J. H., Davis, N. D., Myers, K. W., Walker, R. V., et al. 2005. Distribution, size, and interannual, seasonal and diel food habits of northern Gulf of Alaska juvenile pink salmon, *Oncorhynchus gorbuscha*. *Deep Sea Research II*, 52: 247–265.

- Arp, A. J., and Childress, J. J. 1985. Oxygen binding properties of the blood of the deep-sea shrimp, *Glyphocrangon vicaria*. *Physiological Zoology*, 58: 38–45.
- Attrill, M. J., Wright, J., and Edwards, M. 2007. Climate-related increases in jellyfish frequency suggest a more gelatinous future for the North Sea. *Limnology and Oceanography*, 52: 480–485.
- Aydin, K. Y., McFarlane, G. A., King, J. R., Megrey, B. A., and Myer, K. W. 2005. Linking oceanic foodwebs to coastal production and growth rates of Pacific salmon (*Oncorhynchus* spp.), using models on three scales. *Deep Sea Research II*, 52: 757–780.
- Barker, S., and Elderfield, H. 2002. Foraminiferal calcification response to glacial–interglacial changes in atmospheric CO₂. *Science*, 297: 833–836.
- Barry, J., Seibel, B. A., Drazen, J., Tamburri, M., Lovera, C., and Brewer, P. 2002. Field experiments on direct ocean CO₂ sequestration: the response of deep-sea faunal assemblages to CO₂ injection at 3200 m off central California. *EOS Transactions of the American Geophysical Union*, 83: OS51F-02.
- Bathmann, U. V., Noji, T. T., and von Bodungen, B. 1991. Sedimentation of pteropods in the Norwegian Sea in autumn. *Deep Sea Research*, 38: 1341–1360.
- Bé, A. W. H., and Gilmer, R. W. 1977. A zoogeographic and taxonomic review of euthecosomatous Pteropoda. In *Oceanic Micropaleontology*, Vol. 1, pp. 733–808. Ed. by A. T. S. Ramsey. Academic Press, London.
- Beniash, E., Aizenber, J., Addai, L., and Weiner, S. 1997. Amorphous calcium carbonate transforms into calcite during sea urchin larval spicule growth. *Proceedings of the Royal Society of London, Series B*, 264: 461–465.
- Bijma, J., Honisch, B., and Zeebe, R. E. 2002. Impact of the ocean carbonate chemistry on living foraminiferal shell weight: comment on “Carbonate ion concentration in glacial-age deepwaters of the Caribbean Sea” by W. S. Broecker and E. Clark. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 3: 1064. doi:10.1029/2002GC000388.
- Bijma, J., Spero, H. J., and Lea, D. W. 1999. Reassessing foraminiferal stable isotope geochemistry: impact of the oceanic carbonate systems (experimental results). In *Use of Proxies in Paleooceanography: Examples from the South Atlantic*, pp. 489–512. Ed. by G. Fisher, and G. Wefer. Springer-Verlag, New York.
- Bischoff, W. W., Mackenzie, F. T., and Bishop, F. C. 1987. Stabilities of synthetic magnesian calcites in aqueous solution: comparison with biogenic materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 1413–1424.
- Bjorke, H. 2001. Predators of the squid *Gonatus fabricii* (Lichtenstein) in the Norwegian Sea. *Fisheries Science*, 52: 113–120.
- Boldt, J., and Haldorson, L. J. 2003. Seasonal and geographic variation in juvenile pink salmon diets in the northern Gulf of Alaska and Prince William Sound. *Transactions of the American Fisheries Society*, 132: 1035–1052.

- Boltovskoy, D., Alder, V. A., and Abelmann, A. 1993. Annual flux of Radiolaria and other shelled plankters in the eastern Atlantic at 853 m: seasonal variations and polycystine species-specific responses. *Deep Sea Research*, 40: 1863–1895.
- Bown, P. R., Lees, J. A., and Young, J. R. 2004. Calcareous nanoplankton evolution and diversity through time. In *From Molecular Processes to Global Impact*, pp. 481–508. Ed. by H. R. Thierstein, and J. R. Young. Springer-Verlag, Berlin.
- Bridges, C. R. 1994. Bohr and Root effects in cephalopod haemocyanins — paradox or pressure in *Sepia officinalis*? In *Physiology of Cephalopod Molluscs: Lifestyle and Performance Adaptations*, pp. 121–130. Ed. by H. O. Portner, R. K. O’Dor, and D. L. MacMillan Gordon and Breach, London.
- Brummer, G-J. A., Hemleben, C., and Spindler, M. 1987. Ontogeny of extant spinose planktonic foraminifera (Globigerinidae): a concept exemplified by *Globigerinoides sacculifer* (Brady) and *G. Ruber* (d’Orbigny). *Marine Micropaleontology*, 12: 357–381.
- Burnett, L., Terwilliger, N., Carroll, A., Jorgensen, D., and Scholnick, D. 2002. Respiratory and acid-base physiology of the purple sea urchin, *Strongylocentrotus purpuratus*, during air exposure: presence and function of a facultative lung. *Biological Bulletin*, 203: 42–50.
- Caldeira, K., and Wickett, M. E. 2003. Anthropogenic carbon and ocean pH. *Science*, 425: 365.
- Caldeira, K., and Wickett, M. E. 2005. Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emissions to the atmosphere and ocean. *Journal of Geophysical Research*, 110: C09S04. doi:10.1029/JC002671.
- Cameron, J. N. 1989. *The Respiratory Physiology of Animals*. Oxford University Press, New York. 353 pp.
- Cameron, J. N., and Iwama, G. K. 1987. Compensation of progressive hypercapnia in channel catfish and blue crabs. *Journal of Experimental Biology*, 133: 183–197.
- Castellini, M. A., and Somero, G. N. 1981. Buffering capacity of vertebrate muscle: correlations with potentials for anaerobic function. *Journal of Comparative Physiology*, 143: 191–198.
- Cecchini, S., Saroglia, M., Caricato, G., Terrova, G., and Sileo, L. 2001. Effects of graded environmental hypercapnia on sea bass (*Dicentrarchus labrax* L.) feed intake and acid-base balance. *Aquaculture Research*, 32: 499–502.
- Childress, J. J. 1995. Are there physiological and biochemical adaptations of metabolism in deep-sea animals? *Trends in Ecology and Evolution*, 10: 30–36.
- Childress, J. J., and Seibel, B. A. 1998. Life at stable low oxygen levels: adaptations of animals to oceanic oxygen minimum layers. *Journal of Experimental Biology*, 201: 1223–1232.
- Clairborne, J. B., Edwards, S. L., and Morrison-Shetlar, A. I. 2002. Acid-base regulation in fishes: cellular and molecular mechanisms. *Journal of Experimental Zoology*, 293: 302–319.

Clarke, M. R. 1996. The role of cephalopods in the world's oceans: general conclusions and the future. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B—Biological Sciences*, 351: 1105–1112.

Collier, R., Dymond, J., Honjo, S., Manganini, S., Francois, R., and Dunbar, R. 2000. The vertical flux of biogenic and lithogenic material in the Ross Sea: moored sediment trap observations 1996–1998. *Deep Sea Research*, 47: 3491–3520.

Corliss, B. H., and Honjo, S. 1981. Dissolution of deep-sea benthonic foraminifera. *Micropaleontology*, 27: 356–378.

Dadon, J. R., and de Cidre, L. L. 1992. The reproductive cycle of the Thecosomatous pteropod *Limacina retroversa* in the western South Atlantic. *Marine Biology*, 114: 439–442.

Denman, K. L., et al. 2007. Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry. In *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, pp. 500–556. Ed. by S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, H. L. Miller, et al. Cambridge University Press, Cambridge.

Desrosiers, R. R., Désilets, J., and Dubé, F. 1996. Early developmental events following fertilization in the giant scallop *Placopecten magellanicus*. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 53: 1382–1392.

Dickson, A. G., and Millero, F. J. 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep Sea Research*, 34: 1734–1743.

Doney, S. C., Mahowald, N., Lima, I., Feely, R. A., Mackenzie, F. T., and Lamarque, F. 2007. The impacts of anthropogenic nitrogen and sulfur deposition on ocean acidification and the inorganic carbon system. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 104: 14 580–14 585.

Eastman, J. T. 1993. *Antarctic Fish Biology: Evolution in a Unique Environment*. Academic Press, New York. 322 pp.

Fabry, V. J. 1990. Shell growth rates of pteropod and heteropod mollusks and aragonite production in the open ocean: implications for the marine carbonate system. *Journal of Marine Research*, 48: 209–222.

Field, D. B., Baumgartner, T. R., Charles, C. D., Ferreira-Bartrina, V., and Ohman, M. 2006. Planktonic foraminifera of the California Current reflect 20th-century warming. *Science*, 311: 63–66.

Feely, R. A., Sabine, C. L., Byrne, R. H., and Greeley, D. 2006. Direct evidence for ocean acidification of the North Pacific Ocean. *EOS Transactions of the American Geophysical Union*, 87(52), Fall Meeting Supplement, Abstract OS12B-04.

Feely, R. A., Sabine, C. L., Lee, K., Berelson, W., Kleypas, J., Fabry, V. J., and Millero, F. J. 2004. Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans. *Science*, 305: 362–366.

- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., et al. 2007. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. In *Climate Change 2007: the Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, pp. 129–234. Ed. by S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, et al. Cambridge University Press, Cambridge.
- Gannefors, C., Böer, M., Kattner, G., Graeve, M., Eiane, K., Gulliksen, B., Hop, H., et al. 2005. The Arctic sea butterfly *Limacina helicina*: lipids and life strategy. *Marine Biology*, 147: 169–177.
- Gardner, W. D., Richardson, M. J., and Smith, W. O. 2000. Seasonal patterns of water column particulate organic carbon and fluxes in the Ross Sea, Antarctica. *Deep Sea Research*, 47: 3423–3449.
- Gattuso, J-P., Frankignoulle, M., Bourge, I., Romaine, S., and Buddemeier, R. W. 1998. Effect of calcium carbonate saturation of seawater on coral calcification. *Global and Planetary Change*, 18: 37–46.
- Gazeau, F., Quibler, C., Jansen, J. M., Gattuso, J-P., Middelburg, J. J., and Heip, C. H. R. 2007. Impact of elevated CO₂ on shellfish calcification. *Geophysical Research Letters*, 34: L07603. doi 10.1029/ 2006GL028554.
- Gibbs, A. H., and Somero, G. N. 1990. Na⁺-K⁺ adenosine triphosphatase activities in gills of marine teleost fishes, changes with depth, size and locomotory activity level. *Marine Biology*, 106: 315–321.
- Green, M. A., Jones, M. E., Boudreau, C. L., Moore, R. L., and Westman, B. A. 2004. Dissolution mortality of juvenile bivalves in coastal marine deposits. *Limnology and Oceanography*, 49: 727–734.
- Grigg, G. C. 1967. Some respiratory properties of the blood of four species of Antarctic fishes. *Comparative Biochemistry and Physiology*, 23: 139–148.
- Grosell, M. 2006. Intestinal anion exchange in marine fish osmoregulation. *Journal of Experimental Biology*, 209: 2813–2827.
- Guinotte, J. M., Orr, J., Cairns, S., Freiwald, A., Morgan, L., and George, R. 2006. Will human-induced changes in seawater chemistry alter the distribution of deep-sea scleractinian corals? *Frontiers in Ecology and the Environment*, 4: 141–146.
- Guppy, M., and Withers, P. 1999. Metabolic depression in animals: physiological perspectives and biochemical generalizations. *Biological Reviews*, 74: 1–40.
- Gutiérrez, J. L., Jones, C. G., Strayer, D. L., and Iribarne, O. O. 2003. Mollusks as ecosystem engineers: the role of shell production in aquatic habitats. *Oikos*, 101: 79–90.
- Hand, S. C. 1991. Metabolic dormancy in aquatic invertebrates. In *Advances in Comparative and Environmental Physiology*, Vol. 8, pp. 1–50. Ed. by R. Gilles. Springer-Verlag, Heidelberg.

Harris, J. O., Maguire, G. B., Edwards, S. J., and Hindrum, S. M. 1999. Effect of pH on growth rate, oxygen consumption rate, and histopathology of gill and kidney tissue for juvenile greenlip abalone, *Halitosis laevigata* and blacklip abalone, *Halitosis rubra* leach. *Journal of Shellfish Research*, 18: 611–619.

Hayashi, M., Kita, J., and Ishimatsu, A. 2004. Acid-base responses to lethal aquatic hypercapnia in three marine fishes. *Marine Biology*, 144: 153–160.

Heisler, N. 1989. Interactions between gas exchange, metabolism, and ion transport in animals: an overview. *Canadian Journal of Zoology*, 67: 2923–2935.

Heisler, N. 1993. Acid-base regulation. In *The Physiology of Fishes*, pp. 343–377. Ed. by D. H. Evans. CRC Press, Boca Raton, FL.

Hemleben, C., Spindler, M., and Anderson, O. R. 1989. *Modern Planktonic Foraminifera*. Springer-Verlag, New York. 363 pp.

Henry, R. P. 1984. The role of carbonic anhydrase in blood ion and acid-base regulation. *American Zoologist*, 24: 241–251.

Hitchcock, G. L., Lane, P., Smith, S., Luo, J., and Ortner, P. B. 2002. Zooplankton spatial distributions in coastal waters of the northern Arabian Sea, August, 1995. *Deep Sea Research*, 49: 2403–2423.

Hochachka, P. W., and Somero, G. N. 2002. *Biochemical Adaptation*. Princeton University Press, Princeton, NJ. 466 pp.

Honjo, S., Francois, R., Manganini, S., Dymond, J., and Collier, R. 2000. Particle fluxes to the interior of the Southern Ocean in the Western Pacific sector along 1708W. *Deep Sea Research II*, 47: 3521–3548.

Hooker, S. K., Iverson, S. J., Ostrom, P., and Smith, S. C. 2001. Diet of northern bottlenose whales inferred from fatty-acid and stable isotope analyses of biopsy samples. *Canadian Journal of Zoology*, 79: 1442–1454.

Hopkins, T. L. 1987. Midwater food web in McMurdo Sound, Ross Sea, Antarctica. *Marine Biology*, 96: 93–106.

Horita, J., Zimmerman, H., and Holland, H. D. 2002. Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: implications from the recode of marine evaporates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 3733–3756.

Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguer, M., van der Linden, P. J., and Xiaosu, D. 2001. *Climate change 2001: the scientific basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge. 944 pp.

Hourdez, S., and Weber, R. E. 2005. Molecular and functional adaptations in deep-sea hemoglobins. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99: 130–141.

- Huesemann, M. H., Skillman, A. D., and Crecelius, E. A. 2002. The inhibition of marine nitrification by disposal of carbon dioxide. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 142–148.
- Hunt, J. C., and Seibel, B. A. 2000. Life history of *Gonatus onyx* (Teuthoidea: Cephalopoda): ontogenetic changes in habitat, behavior and physiology. *Marine Biology*, 136: 543–552.
- Hutchins, D. A., Fu, F-X., Zhang, Y., Warner, M. E., Feng, Y., Portune, K., Berhardt, P. W., et al. 2007. CO₂ control of *Trichodesmium* N₂ fixation, photosynthesis, growth rates, and elemental ratios: implications for past, present, and future ocean biogeochemistry. *Limnology and Oceanography*, 52: 1293–1304.
- Isaji, S. 1995. Defensive strategies against shell dissolution in bivalves inhabiting acidic environments: the case of *Geloina* (Corbiculidae) in mangrove swamps. *The Veliger*, 38: 235–246.
- Ishimatsu, A., Kikkawa, T., Hayashi, M., Lee, K., and Kita, J. 2004. Effects of CO₂ on marine fish: larvae and adults. *Journal of Oceanography*, 60: 731–741.
- Ishimatsu, A., Hayashi, M., and Lee, S. 2005. Physiological effects on fishes in a high-CO₂ world. *Journal of the American Geophysical Union*, 110: C09S09.
- Ito, J. 1964. Food and feeding habit of Pacific salmon (genus *Oncorhynchus*) in their oceanic life. *Bulletin of the Hokkaido Regional Fisheries Research Laboratory*, 29: 85–97.
- Kalberer, M., Fischer, G., Patzold, J., Donner, B., Segl, M., and Wefer, G. 1993. Seasonal sedimentation and stable isotope records of pteropods off Cap Blanc. *Marine Geology*, 113: 305–320.
- Kennett, J. P., and Ingram, B. L. 1995. A 20 000-year record of ocean circulation and climate change from the Santa Barbara basin. *Nature*, 377: 510–514.
- Key, R. M. A., Kozyr, A., Sabine, C. L., Lee, K., Wanninkhof, R., Bullister, J. L., Feely, R. A., et al. 2004. A global ocean carbon climatology: results from Global Data Analysis Project (GLODAP). *Global Biogeochemical Cycles*, 18: 4031. doi:10.1029/2004GB002247.
- Kikkawa, T., Ishimatsu, A., and Kita, J. 2003. Acute CO₂ tolerance during the early developmental stages of four marine teleosts. *Environmental Toxicology*, 18: 375–382.
- Kikkawa, T., Sata, T., Kita, J., and Ishimatsu, A. 2006. Acute toxicity of temporally varying seawater CO₂ conditions on juveniles of Japanese sillago (*Sillago japonica*). *Marine Pollution Bulletin*, 52: 621–625.
- Kikkawa, T., Kita, J., and Ishimatsu, A. 2004. Comparison of the lethal effect of CO₂ and acidification on red sea bream (*Pagrus major*) during the early development stages. *Marine Pollution Bulletin*, 48: 108–110.
- Kleypas, J. A., Feely, R. A., Fabry, V. J., Langdon, C., Sabine, C. L., and Robbins, L. L. 2006. Impacts of ocean acidification on coral reefs and other marine calcifiers: a guide for future research. Report of a workshop held 18–20 April 2005, St Petersburg, FL, sponsored by NSF, NOAA, and the US Geological Survey. 88 pp.

Kleypas, J. A., and Langdon, C. 2006. Coral reefs and changing seawater chemistry. In *Coral Reefs and Climate Change: Science and Management*, pp. 73–110. Ed. by J. T. Phinney, O. Hoegh-Guldberg, J. Kleypas, W. Skirving, and A. Strong, AGU Monograph Series Coastal Estuarine Studies 61. American Geophysical Union, Washington, DC.

Knoll, A. H. 2003. Biomineralization and evolutionary history. In *Biomineralization*, Vol. 54, pp. 329–350. Ed. by P. Dove, J. J. De Young, and S. Weiner. The Mineralogical Society of America, Washington, DC. 381 pp.

Knutzen, J. 1981. Effects of decreased pH on marine organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 12: 25–29.

Kobayashi, H. A. 1974. Growth cycle and related vertical distribution of the thecosomatous pteropod *Spiratella* (*Limacina*) *helicina* in the central Arctic Ocean. *Marine Biology*, 26: 295–301.

Kochevar, R. E., and Childress, J. J. 1996. Carbonic anhydrase in deep-sea chemoautotrophic symbioses. *Marine Biology*, 125: 375–383.

Köhler-Rink, S., and Kühl, M. 2005. The chemical microenvironment of the symbiotic planktonic foraminifer *Orbulina universa*. *Marine Biology Research*, 1: 68–78.

Kuffner, I. B., Andersson, A. J., Jokiel, P. L., Rodgers, K., and Mackenzie, F. T. 2008. Decreased abundance of crustose coralline algae due to ocean acidification. *Nature Geoscience*, 1: 114.

Kurihara, H., and Shirayama, Y. 2004. Effects of increased atmospheric CO₂ on sea urchin early development. *Marine Ecological Progress Series*, 274: 161–169.

Kurihara, H., Shinji, S., and Shirayama, Y. 2004. Effects of raised CO₂ on the egg production rate and early development of two marine copepods (*Acartia steuri* and *Acartia erythraea*). *Marine Pollution Bulletin*, 49: 721–727.

Lalli, C. M., and Gilmer, R. W. 1989. *Pelagic Snails: The Biology of Holoplanktonic Gastropod Mollusks*. Stanford University Press, Stanford, CA.

Lallier, F., and Truchot, J. P. 1989. Modulation of haemocyanin oxygen-affinity by L-Lactate and urate in the prawn, *Penaeus japonicus*. *Journal of Experimental Biology*, 147: 133–146.

Langdon, C., and Atkinson, M. J. 2005. Effect of elevated pCO₂ on photosynthesis and calcification of corals and interactions with seasonal change in temperature/irradiance and nutrient enrichment. *Journal of Geophysical Research, Oceans*, 110: C09S07. doi:10.1029/2004JC002576.

Langdon, C., Broecker, W. S., Hammond, D. E., Glenn, E., Fitzsimmons, K., Nelson, S. G., Pend, T-H., et al. 2003. Effect of elevated CO₂ on the community metabolism of an experimental coral reef. *Global Biogeochemical Cycles*, 17: 1011. doi:10.1029/2002GB00.

- Langdon, C., Takahashi, T., Sweeney, C., Chipman, D., Goddard, J., Marubini, F., Aceves, H., et al. 2000. Effect of calcium carbonate saturation state on the calcification rate of an experimental coral reef. *Global Biogeochemical Cycles*, 14: 639–654.
- Langenbuch, M., and Pörtner, H. O. 2004. High sensitivity to chronically elevated CO₂ levels in a eurybathic marine sipunculid. *Aquatic Toxicology*, 70: 55–61.
- Langer, G., Geisen, M., Baumann, K-H., Kläs, J., Riebesell, U., Thoms, S., and Young, J. R. 2006. Species-specific responses of calcifying algae to changing seawater carbonate chemistry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, Volume 7, Q09006, doi:10.1029/2005GC001127.
- LeBrasseur, R. J. 1966. Stomach contents of salmon and steelhead trout in the northeastern Pacific Ocean. *Journal of Fisheries Research Board Canada*, 23: 85–100.
- Leclercq, N., Gattuso, J-P., and Jaubert, J. 2002. Primary production, respiration, and calcification of a coral reef mesocosm under increased CO₂ partial pressure. *Limnology and Oceanography*, 47: 558–564.
- Levasseur, M., Keller, M. D., Bonneau, E., D'Amours, D., and Bellows, W. K. 1994. Oceanographic basis of a DMS-related Atlantic cod (*Gadus morhua*) fishery problem: blackberry feed. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 51: 881–889.
- Levi, R., Varona, P., Arshavsky, Y. I., Rabinovich, M. I., and Selverston, A. I. 2004. Dual sensory-motor function for a molluscan statocyst network. *Journal of Neurophysiology*, 91: 336–345.
- Lindinger, M. I., Lauren, D. J., and McDonald, D. G. 1984. Acid-base balance in the sea mussel, *Mytilus edulis*. III. Effects of environmental hypercapnia on intra- and extracellular acid-base balance. *Marine Biology Letters*, 5: 371–381.
- Lovejoy, T. E., and Hannah, L. 2005. *Climate Change and Biodiversity*. Yale University Press, New Haven, CT. 418 pp.
- Lowe, T. E., Brill, R. W., and Cousins, K. L. 2000. Blood oxygenbinding characteristics of bigeye tuna (*Thunnus obesus*), a high-energy-demand teleost that is tolerant of low ambient oxygen. *Marine Biology*, 136: 1087–1098.
- Lowenstam, H. A., and Weiner, S. 1989. *On Biomineralization*. Oxford University Press, Oxford.
- Mackas, D. L., and Galbraith, M. D. 2002. Zooplankton distribution and dynamics in a North Pacific eddy of coastal origin: I. Transport and loss of continental margin species. *Journal of Oceanography*, 58: 725–738.
- Mangum, C. P. 1991. Salt sensitivity of the hemocyanin of eury- and stenohaline squids. *Comparative Biochemistry and Physiology*, 99A, 159–161.
- Marubini, F., Barnett, H., Langdon, C., and Atkinson, M. J. 2001. Dependence of calcification on light and carbonate ion concentration for the hermatypic coral *Porites compressa*. *Marine Ecology Progress Series*, 220: 153–162.

- Marubini, F., Ferrier-Pages, C., and Cuif, J. P. 2003. Suppression of skeletal growth in scleractinian corals by decreasing ambient carbonate-ion concentration: a cross-family comparison. *Proceedings of the Royal Society of London, Series B*, 270: 179–184.
- Meehl, G. A., Stocker, T. F., Collins, W. D., Friedlingstein, P., Gaye, A. T., Gregory, J. M., Kitoh, A., et al. 2007. Global climate projections. In *Climate Change 2007: the Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. pp.747–846. Ed. by S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, et al. Cambridge University Press, Cambridge.
- Metzger, R., Sartoris, F. J., Langebuch, M., and Pörtner, H. O. 2007. Influence of elevated CO₂ concentrations on thermal tolerance of the edible crab, *Cancer pagurus*. *Journal of Thermal Biology*, 32: 144–151.
- Michaelidis, B., Ouzounis, C., Paleras, A., and 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.
- Michaelidis, B., Spring, A., and Pörtner, H. O. 2007. Effects of longterm acclimation to environmental hypercapnia on extracellular acid-base status and metabolic capacity in Mediterranean fish *Sparus aurata*. *Marine Biology*, 150: 1417–1429.
- Miles, H., Widdicombe, S., Spicer, J. I., and Hall-Spencer, J. 2007. Effects of anthropogenic seawater acidification on acid-base balance in the sea urchin *Psammechinus miliaris*. *Marine Pollution Bulletin*, 54: 89–96.
- Millero, F. J., Pierrot, D., Lee, K., Wanninkhof, R., Feely, R. A., Sabine, C. L., Key, R. M., et al. 2002. Dissociation constants for carbonic acid determined from field measurements. *Deep Sea Research I*, 49: 1705–1723.
- Mohan, R., Verma, K., Mergulhao, L. P., Sinha, D. K., Shanvas, S., and Guptha, V. S. 2006. Seasonal variation of pteropods from the Western Arabian Sea sediment trap. *Geo-Marine Letters*, 26: 265–273.
- Mucci, A. 1983. The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures and 1 atmosphere total pressure. *American Journal of Science*, 238: 780–799.
- Nigmatullin, C. M., Nesis, K. N., and Arkhipkin, A. I. 2001. A review of the biology of the jumbo squid *Dosidicus gigas* (Cephalopoda: Ommastrephidae). *Fisheries Research*, 54: 9–19.
- Noble, R. W., Kwiatkowski, L. D., deYoung, A., Davis, B. J., Haedrich, R. L., Tam, L. T., and Riggs, F. A. 1986. Functional properties of hemoglobins from deep-sea fish: correlations with depth distribution and presence of a swimbladder. *Biochimica et Biophysica Acta*, 870: 552–563.
- Noji, T. T., Bathmann, U. V., von Bodungen, B., Voss, M., Antia, A., Krumbholz, M., Klein, B., et al. 1997. Clearance of picoplankton-sized particles and formation of rapidly sinking aggregates by the pteropod, *Limacina retroversa*. *Journal of Plankton Research*, 19: 863–875.

Ohde, S., and Hossain, M. M. M. 2004. Effect of CaCO₃ (aragonite) saturation state of seawater on calcification of *Porites* coral. *Geochemical Journal*, 38: 613–621.

Orr, J. C., Anderson, L. G., Bates, N. R., Bopp, L., Fabry, V. J., Jones, E., and Swingedouw, D. 2006. Arctic Ocean acidification. *EOS Transactions of the American Geophysical Union*, 87(36), Ocean Sciences Meeting Supplement, Abstract OS14B-01.

Orr, J. C., Fabry, V. J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S. C., Feely, R. A., Gnanadesikan, A., et al. 2005. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, 437: 681–686.

Pane, E. F., and Barry, J. P. 2007. Extracellular acid-base regulation during short-term hypercapnia is effective in a shallow-water crab, but ineffective in a deep-sea crab. *Marine Ecology Progress Series*, 334: 1–9.

Pane, L., Feletti, M., Francomacaro, B., and Mariottini, G. L. 2004. Summer coastal zooplankton biomass and copepod community structure near the Italian Terra Nova Base (Terra Nova Bay, Ross Sea, Antarctica). *Journal of Plankton Research*, 26: 1479–1488.

Pörtner, H. O. 1990. Determination of intracellular buffer values after metabolic inhibition by fluoride and nitrilotriacetic acid. *Respiration Physiology*, 81: 275–288.

Pörtner, H. O. 1994. Coordination of metabolism acid-base regulation and haemocyanin function in cephalopods. In *Physiology of Cephalopod Molluscs: Lifestyle and Performance Adaptations*, pp. 131–148. Ed. by H. O. Portner, R. K. O'Dor, and D. L. MacMillan. Gordon and Breach, London.

Pörtner, H. O., and Reipschläger, A. 1996. Ocean disposal of anthropogenic CO₂: physiological effects on tolerant and intolerant animals. In *Ocean Storage of Carbon Dioxide. Workshop 2—Environmental Impact*, pp. 57–81. Ed. by B. Ormerod, and M. V. Angel. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, UK.

Pörtner, H. O., Langebuch, M., and Reipschläger, A. 2004. Biological impact of elevated ocean CO₂ concentration: lessons from animal physiology and Earth history. *Journal of Oceanography*, 60: 705–718.

Raz, S., Hamilton, P. C., Wilt, F. H., Weiner, S., and Addadi, L. 2003. The transient phase of amorphous calcium carbonate in sea urchin larval spicules: the involvement of proteins and magnesium ions in its formation and stabilization. *Advanced Functional Materials*, 13: 480–486.

Ridgwell, A., and 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: 299–315.

Riebesell, U., Zondervan, I., Rost, B., Tortell, P. D., Zeebe, R. E., and Morel, F. M. M. 2000. Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO₂. *Nature*, 407: 364–367.

Rink, S., Kühl, M., Bijma, J., and Spero, H. J. 1998. Microsensor studies of photosynthesis and respiration in the symbiotic foraminifera *Orbulina universa*. *Marine Biology*, 131: 583–595.

Rodhouse, P. G., and White, M. G. 1995. Cephalopods occupy the ecological niche of epipelagic fish in the Antarctic Polar Frontal Zone. *Biological Bulletin*, 189: 77–80.

Royal Society. 2005. Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide. Policy Document 12/05, The Royal Society, London. 60 pp.

Rutherford, L. D., and Thuesen, E. V. 2005. Metabolic performance and survival of medusae in estuarine hypoxia. *Marine Ecology Progress Series*, 294: 189–200.

Sabine, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M., Lee, K., Bullister, J. L., et al. 2004. The oceanic sink for CO₂. *Science*, 305: 367–371.

Sanders, N. K., and Childress, J. J. 1990. Adaptations to the deep-sea oxygen minimum layer: oxygen binding by the hemocyanin of the bathypelagic mysid, *Gnathophausia ingens* Dohrn. *Biological Bulletin*, 178: 286–294.

Schiebel, R. 2002. Planktonic foraminiferal sedimentation and the marine calcite budget. *Global Biogeochemical Cycles*, 16: doi: 10.1029/2001GB1459.

Schippers, P., Lürting, M., and Scheffer, M. 2004. Increase of atmospheric CO₂ promotes phytoplankton productivity. *Ecology Letters*, 7: 446–451.

Schneider, K., and Erez, J. 2006. The effect of carbonate chemistry on calcification and photosynthesis in the hermatype coral *Acropora eurystroma*. *Limnology and Oceanography*, 51: 1284–1293.

Seibel, B. A. 2007. On the depth and scale of metabolic rate variation: scaling of oxygen consumption and enzymatic activity in the Class Cephalopoda (Mollusca). *Journal of Experimental Biology*, 210: 1–11.

Seibel, B. A., Chausson, F., Lallier, F., Childress, J. J., and Zal, F. 1999. Vampire blood: respiratory physiology of the vampire squid (Vampyromorpha: Cephalopoda) in relation to the oxygen minimum layer. *Experimental Biology Online*, 4(1): 1–10. ISSN:1430-3418.

Seibel, B. A., and Drazen, J. C. 2007. The rates of metabolism in marine animals: environmental constraints, ecological demands and energetic opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society, Series B – Biological Sciences*, 362: 2061–2071.

Seibel, B. A., Dymowska, A., and Rosenthal, J. 2007. Metabolic temperature compensation and coevolution of locomotory performance in pteropod molluscs. *Integrative and Comparative Biology*, 46: 880–891.

Seibel, B. A., and Walsh, P. J. 2001. Potential impacts of CO₂ injection on deep-sea biota. *Science*, 294: 319–320.

Seibel, B. A., and Walsh, P. J. 2003. Biological impacts of deep-sea carbon dioxide injection inferred from indices of physiological performance. *Journal of Experimental Biology*, 206: 641–650.

- Seibel, B. A., Thuesen, E. V., Childress, J. J., and Gorodezky, L. A. 1997. Decline in pelagic cephalopod metabolism with habitat depth reflects differences in locomotory efficiency. *Biological Bulletin*, 192: 262–278.
- Shiryama, Y., and Thorton, H. 2005. Effect of increased atmospheric CO₂ on shallow water marine benthos. *Journal of Geophysical Research*, 110: C09S08. doi: 10.1029/2004JC002618.
- Siegenthaler, U., Stocker, T. F., Monnin, E., Luethi, D., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D., et al. 2005. Stable carbon cycle-climate relationship during the late Pleistocene. *Science*, 310: 1313–1317.
- Silverman, J., Lazar, B., and Erez, J. 2007. Effect of aragonite saturation, temperature, and nutrients on the community calcification rate of a coral reef. *Journal of Geophysical Research*, 112: C05004. doi:10.1029/2006JC003770.
- Smith, K. L., and Teal, J. M. 1973. Temperature and pressure effects on respiration of thecosomatous pteropods. *Deep Sea Research*, 20: 853–858.
- Somero, G. N. 1985. Intracellular pH, buffering substances and proteins: imidazole protonation and the conservation of protein structure and function. In *Transport Processes, Iono- and Osmoregulation*, pp. 454–468. Ed. by R. Gilles, and M. Gilles-Baillien. Springer-Verlag, Berlin.
- Somero, G. N. 2005. Linking biogeography to physiology: evolutionary and acclimatory adjustments of thermal limits. *Frontiers in Zoology*, 2: 1. doi:10.1186/1742-9994-2-1.
- Spero, H. J., Bijma, J., Lea, D. W., and Bemis, B. E. 1997. Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature*, 390: 497–500.
- Spero, H. J., and Lea, D. W. 1993. Intraspecific stable isotope variability in the planktic foraminifera *Globigerinoides sacculifer*: results from laboratory experiments. *Marine Micropaleontology*, 22: 221–234.
- Spicer, J. I. 1995. Oxygen and acid-base status of the sea urchin *Psammechinus miliaris* during environmental hypoxia. *Marine Biology*, 124: 71–76.
- Spicer, J. I., Raffo, A., and Widdicombe, S. 2007. Influence of CO₂-related seawater acidification on extracellular acid-base balance in the velvet swimming crab, *Necora puber*. *Marine Biology*, 151: 1117–1125.
- Stillman, J. H. 2003. Acclimation capacity underlies susceptibility to climate change. *Science*, 301: 65.
- Tamburrini, M., Romano, M., Carratore, V., Kunzmann, A., Coletta, M., and di Prisco, G. 1998. The hemoglobins of the Antarctic fishes *Artedidraco orianae* and *Pogonophryne scotti*. *Journal of Biological Chemistry*, 273: 32 452–32 459.
- Taylor, J. R., and Grosell, M. 2006. Evolutionary aspects of intestinal bicarbonate secretion in fish. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part A*, 143: 423–529.

- Thibault, D., Roy, S., Wong, C. S., and Bishop, J. K. 1999. The downward flux of biogenic material in the NE subarctic Pacific: importance of algal sinking and mesozooplankton herbivory. *Deep Sea Research*, 46: 2669–2697.
- Thuesen, E. V., McCullough, K. D., and Childress, J. J. 2005a. Metabolic enzyme activities in swimming muscle of medusae: is the scaling of glycolytic activity related to oxygen availability? *Journal of the Marine Biological Association of the UK*, 85: 603–611.
- Thuesen, E. V., Rutherford, L. D., Brommer, P. L., Garrison, K., Gutowska, M. A., and Towanda, T. 2005b. Intragel oxygen promotes hypoxia tolerance of scyphomedusae. *Journal of Experimental Biology*, 208: 2475–2482.
- Truchot, J. P. 1987. Comparative aspects of extracellular acid-base balance. Springer-Verlag, Berlin. Truchot, J. P., and Duhamel-Jouve, A. 1980. Oxygen and carbon dioxide in the marine intertidal environment: diurnal and tidal changes in rockpools. *Respiration Physiology*, 39: 241–254.
- Tsurumi, M., Mackas, D. L., Whitney, E. A., Dibacco, C., Galbraith, M. D., and Wong, C. S. 2005. Pteropods, eddies, carbon flux and climate variability in the Alaska Gyre. *Deep Sea Research II*, 52: 1037–1053.
- Tyrrell, T., and Zeebe, R. E. 2004. History of carbonate ion concentration over the last 100 million years. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 3521–3530.
- Walsh, P. J., Blackwelder, P., Gill, K. A., Danulat, E., and Mommsen, T. P. 1991. Carbonate deposits in marine fish intestines: a new source of biomineralization. *Limnology and Oceanography*, 36: 1227–1232.
- Walsh, P. J., and Milligan, C. L. 1989. Coordination of metabolism and intracellular acid-base status: ionic regulation and metabolic consequences. *Canadian Journal of Zoology*, 67: 2994–3004.
- Walter, L. M., and Morse, J. W. 1985. Magnesian calcite stabilities: a reevaluation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 1503–1513.
- Watanabe, H., Kawaguchi, K., and Hayashi, A. 2002. Feeding habits of juvenile surface-migratory myctophid fishes (family Myctophidae) in the Kuroshio region of the western North Pacific. *Marine Ecology Progress Series*, 236: 263–272.
- Watanabe, Y., Yamaguchi, A., Ishida, H., Harimoto, T., Suzuki, S., Sekido, Y., Ikeda, T., et al. 2006. Lethality of increasing CO₂ levels on deep-sea copepods in the western North Pacific. *Journal of Oceanography*, 62: 185–196.
- Weiss, I. M., Tuross, N., Addadi, L., and Weiner, S. 2002. Mollusc larval shell formation: amorphous calcium carbonate is the precursor phase for aragonite. *Journal of Experimental Biology*, 293: 478–491.
- Willette, T.M., Cooney, R. T., Patrick, V., Mason, D.M., Thomas, G. L., and Scheel, D. 2001. *Fisheries Oceanography*. 10: 14–41.

Yamada, Y., and Ikeda, T. 1999. Acute toxicity of lowered pH to some oceanic zooplankton. *Plankton Biology and Ecology*, 46: 62–67.

Zielinski, S., Sartoris, F. J., and Pörtner, H. O. 2001. Temperature effects on hemocyanin oxygen binding in an Antarctic cephalopod. *Biological Bulletin*, 200: 67–76.

6. Sažetak

Oceanski unos antropogenog ugljičnog dioksida (CO_2) mijenja kemiju morskih voda u svjetskim oceanima s posljedicama na morski život. Povišeni parcijalni tlak CO_2 (pCO_2) uzrokuje gomilanje zasićenja kalcijevim karbonatom u mnogim regijama, osobito u visokim geografskim širinama i regijama koje se presijecaju s izraženim hipoksičkim zonama.

Sposobnost morskih životinja, što je najvažnije kod pteropodnih mekušaca, foraminifera i nekih bentoskih beskralješnjaka, da bi stvorili skeletne strukture od CaCO_3 izravno su pod utjecajem kemije CO_2 morskih voda. CO_2 utječe i na fiziologiju morskih organizama, zbog kiselo-bazne (ne)ravnoteže i smanjenog transportnog kapaciteta kisika.

Nekoliko studija trenutačnih razina pCO_2 ometaju buduću sposobnost predviđanja utjecaja na dinamiku hranidbene mreže i ostalih procesa ekosustava. Ovdje su predstavljena nova zapažanja, pregled dostupnih podataka i identifikacija prioriteta za buduća istraživanja, zasnovanih na regijama, ekosustavima, svojstima i fiziološkim procesima za koje se vjeruje da su najosjetljiviji na zakiseljavanje oceana. Acidifikacija oceana i sinergistički utjecaji drugih antropogenih utjecaja pružaju veliki potencijal za širenje (negativnih) promjena u morskim ekosustavima.

6. Summary

Oceanic uptake of anthropogenic carbon dioxide (CO_2) is altering the seawater chemistry of the world's oceans with consequences for marine biota. The elevated partial pressure of CO_2 (pCO_2) is causing the calcium carbonate saturation horizon to shoal in many regions, particularly in high latitudes and regions that intersect with pronounced hypoxic zones.

The ability of marine animals, most importantly pteropod mollusks, foraminifera, and some benthic invertebrates, to produce calcareous skeletal structures is directly affected by seawater

CO₂ chemistry. CO₂ influences the physiology of marine organisms as well through acid-base (im)balance and reduced oxygen transport capacity.

The few studies at relevant pCO₂ levels impede our ability to predict future impacts on food-web dynamics and other ecosystem processes. Here we present new observations, review available data, and identify priorities for future research, based on regions, ecosystems, taxa, and physiological processes believed to be most vulnerable to ocean acidification. Ocean acidification and the synergistic impacts of other anthropogenic stressors provide great potential for widespread (of negative) changes to marine ecosystems.