

# HAVETS pH-BALANCE

– påvirkning fra klima og næringsstoffer

Videnskabelig rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 429

2021



AARHUS  
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

*[Tom side]*

# HAVETS pH-BALANCE

- påvirkning fra klima og næringsstoffer

---

Videnskabelig rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 429

2021

Jacob Carstensen  
Nikolaj Reducha Andersen  
Jesper Christensen  
Christian Mohn

Aarhus Universitet, Institut for Bioscience



AARHUS  
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

# Datablad

Serietitel og nummer:	Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 429
Kategori:	Rådgivningsrapport
Titel:	Havets pH-balance
Undertitel:	- påvirkning fra klima og næringsstoffer
Forfattere:	Jacob Carstensen, Nikolaj Reducha Andersen, Jesper Christensen & Christian Mohn
Institution:	Aarhus Universitet, Institut for Bioscience
Udgiver:	Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi ©
URL:	<a href="http://dce.au.dk">http://dce.au.dk</a>
Udgivesesår:	Februar 2021
Redaktion afsluttet:	Februar 2021
Faglig kommentering:	Christian Lønborg, DCE
Kvalitetsikring, DCE:	Anja Skjoldborg Hansen
Sproglig kvalitetssikring:	Anne Mette Poulsen
Finansiel støtte:	VELUX Fondene
Bedes citeret:	Carstensen, J., Reducha Andersen, N., Christensen, J. & Mohn, C. 2021. Havets pH balance - påvirkning fra klima og næringsstoffer. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 76 s. - Videnskabelig rapport nr. 429 <a href="http://dce2.au.dk/pub/SR429.pdf">http://dce2.au.dk/pub/SR429.pdf</a>
Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse	
Sammenfatning:	Stigende udledninger af CO <sub>2</sub> medfører en forsuring af havmiljøet, men en række andre processer har også betydning for havets karbonatsystem og dets påvirkning af de marine organismer. I fjorde og kystområder varierer pH kraftigt hen over døgnet, året og længere tid, men med stigende atmosfærisk CO <sub>2</sub> falder det naturlige variationsområde, og perioderne med lav pH og høj pCO <sub>2</sub> bliver længere og hyppigere. Indtil videre har det ikke væsentligt påvirket de danske marine organismer. Det danske havmiljø har en høj alkalinitet, som delvist modvirker forsuringen, men en stigende forsuring mod slutningen af dette århundrede vil formentlig betydeligt ændre både den kemiske og biologiske sammensætning i det danske havmiljø.
Emneord:	Alkalinitet, FlexSem, forsuring, karbonatsystem, kuldioxid, sæsonvariation, trend
Layout:	Karin Balle Madsen
Illustrationer:	Forfatterne
Foto forside:	Jens Würgler Hansen, Aarhus Universitet
ISBN:	978-87-7156- 568-3
ISSN (elektronisk):	2244-9981
Sideantal:	76
Internetversion:	Rapporten er tilgængelig i elektronisk format (pdf) som <a href="http://dce2.au.dk/pub/SR429.pdf">http://dce2.au.dk/pub/SR429.pdf</a>

# Indhold

<b>Forord</b>	<b>5</b>
<b>Sammenfatning</b>	<b>6</b>
<b>Summary</b>	<b>7</b>
<b>1 Introduktion</b>	<b>8</b>
<b>2 pH og karbonatsystemet</b>	<b>10</b>
2.1 Karbonatsystemets ligninger	10
2.2 Alkalinitet	13
<b>3 Forsuring i danske farvande</b>	<b>15</b>
3.1 Målinger af parametre i karbonatsystemet	15
3.2 Overvågningsdata	15
3.3 Tidslige variationer i karbonatsystemet	16
3.4 Forsuring og iltsvind	31
<b>4 Karbonatsystemet i forvaltningsmodeller</b>	<b>35</b>
4.1 FlexSem modellen	35
4.2 Karbonatsystemets processer	35
4.3 Simuleringer af Horsens Fjord	36
<b>5 Biologiske effekter af forsuring</b>	<b>47</b>
5.1 Anvendte eksperimentelle metoder	47
5.2 Potentiel påvirkning af danske marine arter	49
5.3 Diskussion	54
<b>6 Konklusion</b>	<b>59</b>
<b>7 Referencer</b>	<b>61</b>
<b>Appendix A</b>	<b>74</b>
<b>Appendix B</b>	<b>75</b>

*[Tom side]*

## Forord

Nærværende rapport beskriver resultaterne af projektet 'Havets pH balance', som er udført på Aarhus Universitet i perioden fra 1. juli 2019 til 31. december 2020. Projektet er støttet af en bevilling fra VELUX Fondene og bidrager til øget forståelse af forsuring af det danske havmiljø og konsekvenser for marine organismer. Projektet bidrager dermed med viden, som kan forbedre den nationale rapportering om tilstanden og forvaltningen af vores marine områder.

Projektet har desuden bidraget til udvikling af en standardrapportering for forsuring i Østersøområdet, som vil kunne indgå i Østersøkonventionens (HELCOM) arbejde. Østersøens generelt lavere indhold af karbonat medfører en større følsomhed over for forsuring.

Endvidere har projektet bidraget til en videnskabelig oversigtsartikel (Carstensen & Duarte 2019), som beskriver forsuring og de bagvedliggende mekanismer i et stort udvalg af verdens kystsystemer.

I rapporten er der anvendt data fra det nationale overvågningsprogram NO-VANA samt data indsamlet på et togt med forskningsskibet Aurora i det sydlige Lillebælt i september 2019. Aurora-togtet blev gennemført i samarbejde med VELUX-projektet 'Iltsvind – en joker i forvaltningen af det danske havmiljø'. I forbindelse med togtet blev der afholdt et formidlingsarrangement for to skoleklasser og journalister.

## Sammenfatning

I denne rapport har vi beskrevet det marine karbonatsystem, og hvordan det er påvirket af udveksling af CO<sub>2</sub> med atmosfæren, tilførsler af næringsstoffer og alkalinitet, metaboliske processer, temperatur og salinitet. I modsætning til oceanerne, hvor udveksling af CO<sub>2</sub> med atmosfæren er den dominerende proces, og hvor pH falder forudsigtigt, så er variationerne i pH og de andre variable i karbonatsystemet langt mere dynamiske i danske fjorde og kystområder på grund af det komplekse samspil mellem mange processer.

Med baggrund i data fra forskningsprojekter og det danske nationale overvågningsprogram for vandmiljø og natur (NOVANA) viser vi, at pH kan variere kraftigt på døgnbasis i lavvandede systemer hen over sæsonen i produktive fjordsystemer og over år som følge af ændringer i tilførslen af næringsstoffer. Selvom disse variationer i en vis udstrækning er naturlige og styret af metaboliske processer (produktion og respiration), så vil den stigende mængde CO<sub>2</sub> i atmosfæren resultere i en gradvis forsuring af havmiljøet og langsomt forskyde det naturlige variationsområde mod et lavere pH-niveau. I denne rapport har vi vist, at de fleste danske fjorde og kystområder har oplevet en stigende forsuring i de seneste to-tre årtier, hvilket hovedsageligt skyldes tre faktorer: 1) stigende CO<sub>2</sub> i atmosfæren, 2) stigende temperatur og 3) faldende tilførsel af næringsstoffer. Heldigvis er alkaliniteten i de danske havområder, sammenlignet med f.eks. Østersøen, forholdsvis høj og desuden stigende over tid, hvilket giver en øget buffervirkning mod forsuringen.

Forsuring ændrer den kemiske sammensætning i havmiljøet og påvirker derfor potentielt de marine organismer. Lavere pH vil gøre det sværere eller mere energikrævende for visse organismer at danne deres kalkskeletter, da større mængder af kalciumkarbonat vil dissociere og dermed ikke være tilgængelig for de kalkdannende organismer. På nuværende tidspunkt er dette dog ikke et større problem for de danske marine arter, da alkaliniteten og koncentrationen af kalciumkarbonat generelt er høj, men en stigende forsuring kan potentielt udgøre et problem for de kalkdannende organismer i fremtiden. Stigende pCO<sub>2</sub> i havmiljøet udgør også et potentielt problem for heterotrofe marine arter, idet det bliver sværere for organismerne at udskille CO<sub>2</sub> fra deres respiration. De nuværende niveauer af pCO<sub>2</sub> i overfladen vurderes ikke at være letalt kritiske, men det kan potentielt ændre sig inden udgangen af dette århundrede. Kritiske niveauer med lav ilt og høj pCO<sub>2</sub> ses dog allerede i ilt-svindsramte områder, og med et forventet stigende niveau af CO<sub>2</sub> i atmosfæren er det vigtigt at betragte kombinationen af lave iltkoncentrationer og høje pCO<sub>2</sub>-niveauer i bundvandet. Selvom stigningen i pCO<sub>2</sub> alene ikke har forårsaget nogen påviselige kritiske effekter på de marine organismer i det danske havmiljø, så har stigningen formentlig allerede ændret konkurrenceforholdene mellem arter og dermed påvirket de biologiske samfund. Forsuring af det danske havmiljø forventes at fortsætte, hvilket vil ændre havets kemiske sammensætning på en måde, som er ukendt for de nulevende marine organismer. Det er derfor uvist, om de nulevende marine organismer kan tilpasse sig de ændrede kemiske forhold med samme hastighed, hvormed forsuringen vil foregå.

## Summary

In this report, we have described the marine carbonate system and how it is influenced by atmospheric exchange of CO<sub>2</sub>, inputs of nutrients and alkalinity, metabolic processes, temperature and salinity. In contrast to the oceans, where CO<sub>2</sub> exchange with the atmosphere is the dominant process and pH decline can be reliably predicted, variations in pH and other components of the carbonate system are substantially more dynamic in Danish estuaries and coastal areas due to the complex interplay among many different processes.

Using data from research projects and the Danish national monitoring program for the aquatic environment and nature (NOVANA), we show large variations in pH on diurnal basis in shallow macrophyte-dominated systems, on seasonal scale in productive estuaries and on multi-annual scale in the response to changes in nutrient inputs. These variations are, to some degree, natural and controlled by metabolic processes (production and respiration), but increasing CO<sub>2</sub> in the atmosphere will gradually lower the baseline and the range of variation in pH, causing coastal acidification. In this report, we have shown that the majority of Danish estuaries and coastal areas have experienced increasing acidification over the last 2-3 decades, which is primarily due to three factors: 1) increasing CO<sub>2</sub> in the atmosphere, 2) increasing temperature and 3) decreasing nutrient inputs. Fortunately, the alkalinity of Danish marine waters is relatively high, compared to e.g. the Baltic Sea, and increasing over time, which has improved the buffer against acidification.

Acidification changes the marine chemical composition, which may potentially affect marine organisms. Lower pH will make it difficult or more energy demanding for certain organisms to form their skeletons and shells because calcium carbonate is more prone to dissociate and thereby reduce the availability to calcifying organisms. At present, this is not an imminent problem to Danish marine species due to high alkalinity and availability of calcium carbonate, but further acidification could potentially pose a problem to calcifiers in the future. Increasing pCO<sub>2</sub> in marine waters poses another potential problem for heterotrophic marine species that will experience increasing difficulty with exuding CO<sub>2</sub> as a byproduct from their respiration. Current pCO<sub>2</sub> levels in surface waters are not considered lethal or critical, but this may potentially change towards the end of this century. Critical levels of low oxygen and high pCO<sub>2</sub> are already observed in deeper hypoxic waters, and it is important to monitor the combination of these two parameters with the expected increasing CO<sub>2</sub> in the atmosphere. Although there is no evidence of current pCO<sub>2</sub> increases affecting marine organisms in Danish waters, it is possible that the existing acidification has already altered the competition among species and, therefore, the biological communities. Acidification of Danish coastal waters will increase and this will change the marine chemistry to new levels that the present marine organisms have not experienced before. It is unknown if the present marine organisms can adapt to such changes with the same speed as acidification is progressing.

# 1 Introduktion

Den stigende emission af drivhusgasser har medført store klimaforandringer på global og regional skala. Den globale temperatur er steget med omkring 1 °C, og mængden af kuldioxid i atmosfæren er steget fra et niveau omkring 280 ppm (parts per million) før industrialiseringen til over 400 ppm i de senere år. En stor del af den øgede mængde kuldioxid ( $\text{CO}_2$ ) i atmosfæren optages af havet (ca. 25 %), hvilket egentligt er positivt, da havet er med til at fjerne  $\text{CO}_2$  fra atmosfæren og dermed reducere drivhuseffekten. Desværre er der også en sideeffekt af det store optag af  $\text{CO}_2$  fra atmosfæren, da den kulsyre, som dannes, når  $\text{CO}_2$  optages i havet, bevirket, at havet bliver mere surt. Således er pH i oceanerne faldet med omkring 0,1 enhed i løbet af det sidste århundrede, og pH forudsiges at falde med yderligere 0,3-0,4 enheder inden 2100, hvis mængden af  $\text{CO}_2$  i atmosfæren som forventet stiger til omkring 1000 ppm uden større emissionsreduktioner.

Den øgede mængde  $\text{CO}_2$  i atmosfæren påvirker havets kemi, og det kan potentielt have konsekvenser for det marine liv, i form af arter som får reduceret deres udbredelse og i værste fald uddør, hvis de ikke kan tilpasse sig hurtigt nok til en øget havforsuring, og ændringer i de biologiske samfund, fordi nogle arter er bedre til at tilpasse sig en øget havforsuring end andre. Derfor er havforsuringen også på FN's liste over Verdensmålene For Bæredygtig Udvikling, hvor delmål 14.3 lyder således: *"Indvirkningen af forsuringen af havene skal minimieres og håndteres, bl.a. gennem øget videnskabeligt samarbejde på alle niveauer"*.

Udviklingen i  $\text{CO}_2$  og pH i oceanerne kan forudsiges med stor nøjagtighed ud fra en forventet stigning af  $\text{CO}_2$  i atmosfæren og temperaturen. Kystområder er derimod i langt større grad påvirket af tilførsler fra land såvel som opblanding af dybere og næringsrige vandmasser, hvilket kan medføre store tidslige ændringer i pH. Døgn-, sæson- og langtidsændringer i pH kan overstige 1 pH-enhed (Carstensen & Duarte 2019), hvilket langt overstiger variationerne i de åbne oceaner. Ekstreme iltsvind og kraftige algeoplomstringer kan medføre endnu større ændringer i pH (typisk over 1 pH-enhed). De kemiske reaktioner, som medfører udsving i pH, er komplekse, men skyldes hovedsageligt metaboliske processer. Det er primært ændringer i balancen mellem algeproduktion ( $\text{CO}_2$  optag) og respiration ( $\text{CO}_2$  produktion), som skaber udsving, og denne balance styres i stor udstrækning af tilførslen af næringsstoffer fra land.

En forøget mængde næringsstoffer betyder øget produktion af alger, som reducerer  $\text{CO}_2$ , men  $\text{CO}_2$  frigives igen, når algerne nedbrydes ved respiration. Derfor har de metaboliske processer samlet set ingen effekt på pH, når der er balance mellem produktion og respiration. Men de danske havområder er karakteriseret ved store sæsonmæssige skift i balancen mellem produktion og respiration. Større optag af  $\text{CO}_2$  i løbet af forår og sommer får pH til at stige, hvorimod respirationen typisk overstiger produktion i efterår og vinter, hvilket fører til faldende pH. Ydermere optræder der ofte en dybdemæssig ubalance mellem produktion og respiration i de lagdelte farvande, hvilket giver forhøjet pH i overfladen og reduceret pH i bundvandet. Dette betyder, at danske reduktioner i mængden af kvælstof og fosfor fra land, som generelt har forbedret havmiljøet med færre algeoplomstringer og bedre lysforhold for algræs, samtidig har forstærket forsuringen, idet der optages mindre  $\text{CO}_2$  i

overfladevandet. Til gengæld vil reduceret tilførsel af næringsstoffer kunne modvirke forsureringen af bundvandet.

Endvidere medfører stigende temperatur 1) en ligevægtsforskydning i karbonatsystemet fra bikarbonat mod CO<sub>2</sub>, som reducerer pH, og 2) en lavere opløselighed af CO<sub>2</sub>, som øger pH. Ydermere er pH også afhængig af saltholdigheden (salinitet) i vores farvande. Overordnet set, så er pH og CO<sub>2</sub> i de danske havområder styret af et kompleks samspil mellem CO<sub>2</sub> i atmosfæren, temperatur, salinitet og næringsstoffer, men der er store regionale forskelle, idet indholdet af kalciumkarbonat (kalk) i ferskvandstilførslen modvirker forsuringen. Dette betyder eksempelvis, at fjorde i Vestjylland, hvor jorden er sandet, er mere følsomme over for ændringer i temperatur og tilførsel af næringsstoffer end fjorde i det kalkholdige Sjælland. Det komplekse samspil mellem disse forskellige processer i det kystnære hav gør det derfor betydeligt sværere at vurdere effekterne af den menneskeskabte forsurering.

De fysiske, kemiske og biologiske processer, der styrer pH i havet, er velbeskrevne, hvilket betyder, at det er muligt at adskille effekten af de styrende faktorer ud fra målinger af pH og alkalinitet. Sådanne analyser har dog ikke været udført endnu, idet overvågningen og forvaltningen af de danske havområder hovedsageligt har fokuseret på næringsstoffer og deres økologiske effekter. Heldigvis findes et historisk datamateriale for mange danske havområder, som kan belyse ændringer i pH og CO<sub>2</sub> over tid. Dermed er det også muligt at vurdere potentielle effekter for marine organismer af høje næringsstofniveauer, lave pH-værdier og høje CO<sub>2</sub>-niveauer.

Formålet med denne rapport er at beskrive de historiske og nuværende niveauer for pH og CO<sub>2</sub> i de forskellige danske havområder, hvor overvågningsdata er tilgængelige. Ydermere analyseres data fra et forskningstogt med Aurora, som med høj oplosning beskriver de rumlige variationer i det sydlige Lillebælt, og data fra en pH-sensor monteret på en bøje i Roskilde Fjord, som beskriver tidslige variationer med høj oplosning. Kombinationen af dette store datamateriale giver en bedre forståelse af tidslige og rumlige variationer i de processer, som styrer pH og CO<sub>2</sub> i danske farvande. Endelig er viden om disse processer indbygget i en forvaltningsmodel (FlexSem), således at fremtidige forsuringsforhold kan bestemmes ud fra forskellige scenerier for tilførsler af næringsstoffer, temperatur og CO<sub>2</sub> i atmosfæren.

## 2 pH og karbonatsystemet

Dette kapitel beskriver teorien omkring pH og det marine karbonatsystem og henvender sig dermed til den teknisk interesserede læser. Læsere, som er mest interesseret i havmiljøets tilstand og potentielle effekter, kan med fordel springe dette kapitel over.

Vandets surhedsgrad angives ved pH, som er et mål for mængden af H<sup>+</sup> ioner, eller rettere protoner, i opløsningen (hovedsageligt bundet til vand som H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)

$$\text{pH} = -\log([\text{H}^+]) \quad (2.1)$$

og følger en skala fra 0 til 14, hvor rent vand har pH=7 ved temperaturen 25 °C. Det vil sige, at koncentrationen af H<sup>+</sup> er 10<sup>-7</sup> M. Koncentrationen af H<sup>+</sup> er ikke umiddelbart interessant i sig selv, men den har betydning for balancen mellem en række andre vigtige ioner (syre-base reaktioner).

Definitionen af pH som mængden af 'frie' H<sup>+</sup> ioner er anvendelig i de fleste vandige opløsninger med undtagelse af saltvand, hvor koncentrationen af andre ioner påvirker tilgængeligheden af protoner. Derfor anvendes følgende definition inden for den marine kemi (Dickson, 2007)

$$\text{pH}_{\text{TOT}} = -\log([\text{H}^+]_{\text{F}} \cdot (1 + S_T/K_S)) \quad (2.2)$$

hvor [H<sup>+</sup>]<sub>F</sub> er koncentrationen af 'frie' H<sup>+</sup> ioner, S<sub>T</sub> er koncentrationen af sulfat ([SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] + [HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]), og K<sub>S</sub> er ligevægtskonstanten for dissociering af HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Det sidste led i (2.2) udtrykker derfor et protonbidrag fra dissocieringen af HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> på samme måde, som H<sup>+</sup> er bundet til vand som H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. I praksis er

$$\text{pH}_{\text{TOT}} = -\log([\text{H}^+]_{\text{F}} + [\text{HSO}_4^-]) \quad (2.3)$$

### 2.1 Karbonatsystemets ligninger

Karbonatsystemet udgør de vigtigste syre-base reaktioner, som styrer pH i havmiljøet. Det udgøres af følgende reaktioner



hvor (g) og (aq) udtrykker henholdsvis gas- og vandfase. Hydrogenkarbonationen HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> og karbonationen CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> kan desuden indgå i andre mineraldannende reaktioner. Den vigtigste af disse er dannelsen af kalciumkarbonat, som mange marine organismer derefter bruger til at danne kalkskeletter.



Som det ses af reaktionsligningerne (2.4-2.7), så vil tilførsel af CO<sub>2</sub> give en forskydning mod højre, således at der produceres H<sup>+</sup> ioner. Tilsvarende vil et

optag af  $\text{CO}_2$  give en forskydning mod venstre, så der forbruges  $\text{H}^+$  ioner. Kort sagt, pH falder med tilførsel af  $\text{CO}_2$ , og pH stiger med reduktion i  $\text{CO}_2$ .

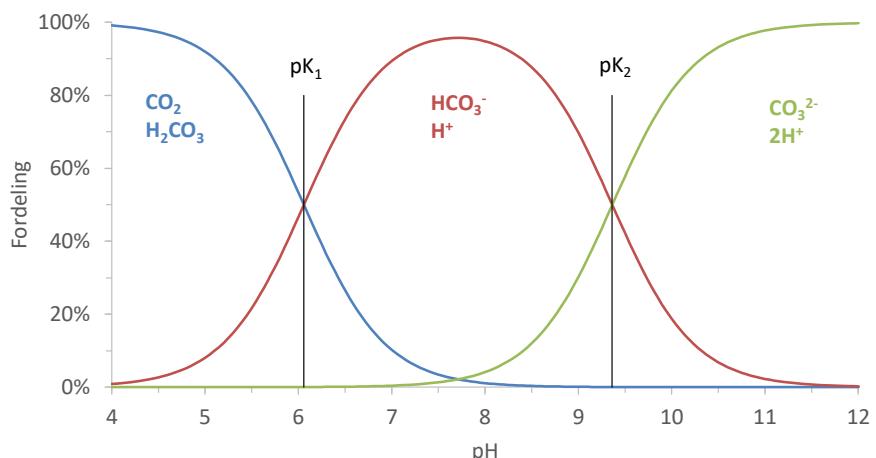
Karbonatsystemets reaktioner (2.6-2.7) er bestemt af følgende ligevægte, som afhænger af  $[\text{H}^+]$ , og dermed pH, foruden to ligevægtskonstanter,  $K_1$  og  $K_2$ .

$$[\text{CO}_2^*] = C_T \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (2.9)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_T \frac{K_1[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (2.10)$$

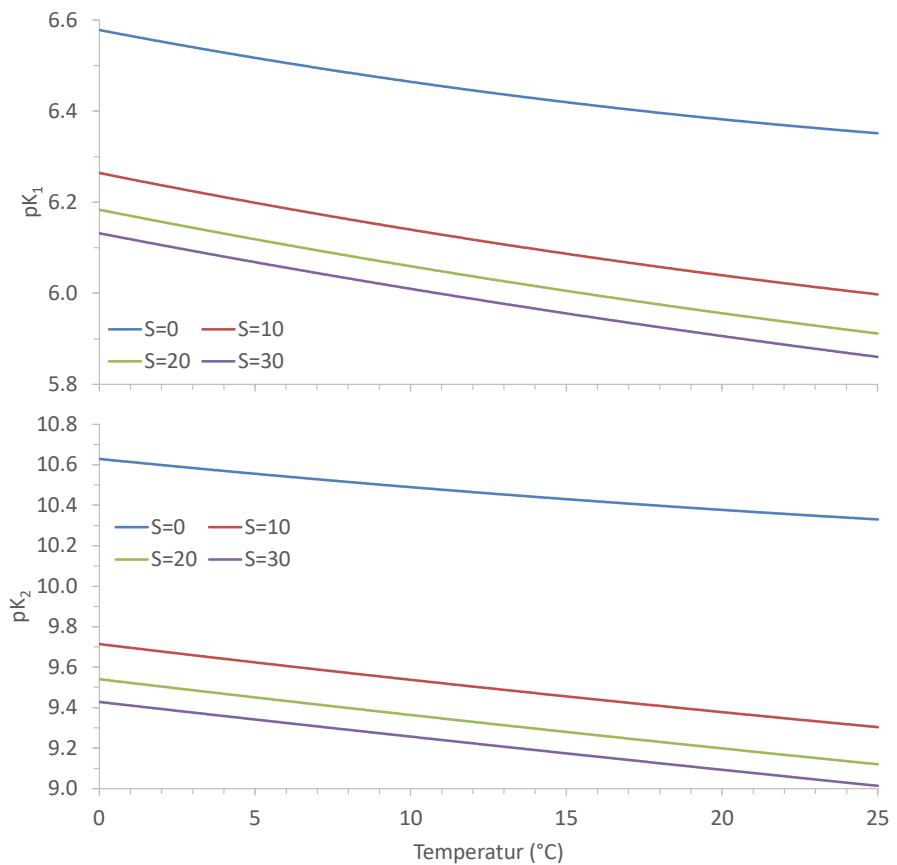
$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_T \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (2.11)$$

hvor  $C_T$  er summen af karbonationer, altså den total mængde uorganisk kulstof (DIC). Ved lav pH udgøres størstedelen af DIC af  $[\text{CO}_2^*]$ , som er summen af  $\text{CO}_2(\text{aq})$  og  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ , og ved høje pH-værdier udgøres størstedelen af DIC af  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , men ved normale pH-værdier findes størstedelen af DIC som hydrogenkarbonat  $[\text{HCO}_3^-]$ , også kaldet bikarbonat (Figur 2.1).



**Figur 2.1.** Bjerrum-plot, som viser fordelingen af forskellige karbonationer (specieringen) som funktion af pH. Fordelingen er vist for en reference-temperatur  $T=10^\circ\text{C}$  og salinitet  $S=20$ .

Ligevægtskonstanterne  $K_1$  og  $K_2$  (og deres aflede  $\text{p}K_1$  og  $\text{p}K_2$ , dvs.  $-\log(K_1)$  og  $-\log(K_2)$ ) er imidlertid ikke universelle konstanter, men varierer i relation til temperatur ( $T$ ) og salinitet ( $S$ ). Både  $\text{p}K_1$  og  $\text{p}K_2$  aftager med stigende temperatur og salinitet (Figur 2.2), hvilket medfører en øget dissociering af DIC og dermed øget koncentration af  $[\text{H}^+]$ . Med andre ord, stigende temperatur og salinitet øger pH i vandet. Tilsvarende gælder for ligevægtskonstanten for dissociering af vand ( $K_W$ ), som også falder med stigende temperatur og salinitet.

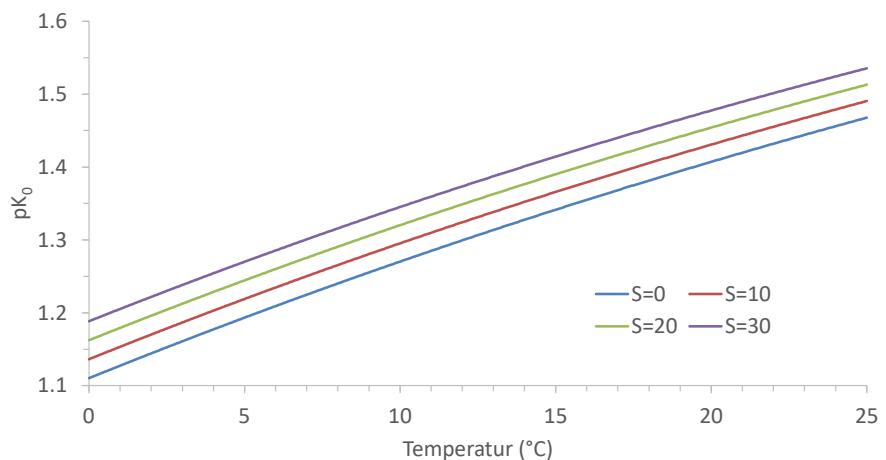


**Figur 2.2.** Karbonatsystemets ligevægtskonstanter  $pK_1$  og  $pK_2$  som funktion af temperatur (T) og salinitet (S). Ligevægtskonstanterne er beregnet ud fra Millero et al. (2006).

Ligevægtstilstanden for de sidste af karbonatsystemets reaktionsligninger (2.4-2.5) findes ved at bestemme fugaciteten for  $\text{CO}_2$ , som er et udtryk for det effektive partialtryk

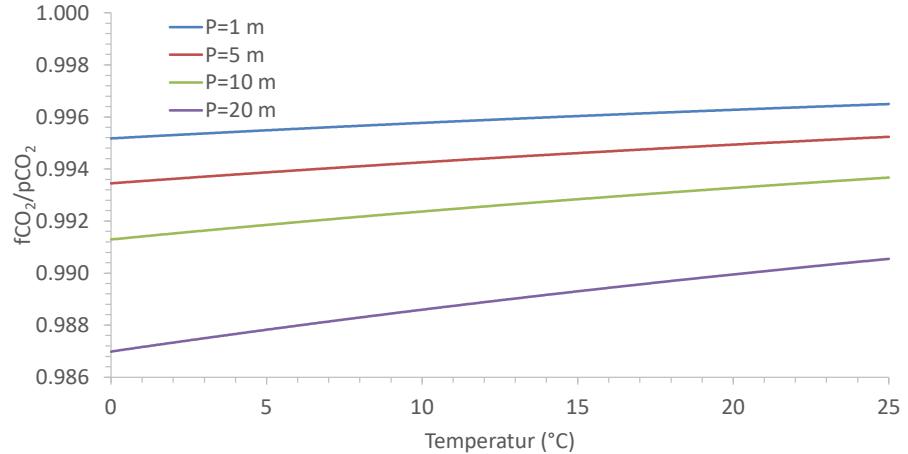
$$f(\text{CO}_2) = \frac{[\text{CO}_2^*]}{K_0} \quad (2.12)$$

hvor  $K_0$  er opløselighedskoefficienten. Opløseligheden af  $\text{CO}_2$  falder med stigende temperatur, hvorfor  $pK_0$  stiger med temperaturen (Figur 2.3).



**Figur 2.3.** Opløselighedskoefficienten for  $\text{CO}_2$  som funktion af temperatur (T) og salinitet (S). Ligevægtskonstanten er beregnet ud fra Weiss (1974).

Dernæst omregnes fugaciteten til et partialtryk for CO<sub>2</sub> ud fra temperaturen og trykket givet ved dybden (Figur 2.4). Det ses, at det effektive partialtryk (fCO<sub>2</sub>) er en smule mindre end det reelle partialtryk for CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>).



**Figur 2.4.** Forholdet mellem fugacity og partialtryk for CO<sub>2</sub> beregnet på basis af Dickson et al., (2007).

Endelig er der behov for at definere opløseligheden af kalciumkarbonat ud fra ligevægten af ligning (2.8). Kalciumkarbonat findes hovedsageligt i to mineralske former (aragonit og calcit), som har lidt forskellige ligevægte med hensyn til opløselighed. Aragonit er den foretrukne mineralske form for kalkdannende organismer.

$$K_{sp, \text{aragonit}/\text{calcite}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]} \quad (2.13)$$

Ligesom andre ligevægtskonstanter, så varierer  $K_{sp, \text{aragonit}/\text{calcite}}$  med temperatur og salinitet (ikke vist). Ligevægtskonstanten benyttes til at beregne en  $\Omega$ -værdi til at vurdere, om koncentrationen af aragonit og calcit er undermættet ( $\Omega < 1$ ) eller overmættet ( $\Omega > 1$ ).

$$\Omega_{\text{aragonit}/\text{calcite}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{sp, \text{aragonit}/\text{calcite}}} \quad (2.14)$$

Når kalciumkarbonat er undermættet ( $\Omega < 1$ ), kan det være svært eller energikrævende for organismer at danne kalkskeletter, og  $\Omega$ -værdien benyttes derfor ofte som indikator for, om kalcificering kan finde sted.

## 2.2 Alkalinitet

Vandets alkalinitet har stor betydning for, hvor meget pH ændrer sig under påvirkning af forskellige processer, hvilket betyder, at påvirkninger af pH bliver dæmpet under høje niveauer af alkalinitet. Alkalinitet er defineret som vandets evne til at neutralisere syre, og mere specifikt som koncentrationen af  $[\text{OH}^-]$  og andre base-ækvivalenter, som modtager protoner ved titrering til en pH på 4,5 ved en temperatur på 25 °C. I havvand består alkalinitet hovedsagligt af nedenstående ion-bidrag.

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO(OH)}_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] \quad (2.15)$$

Alkalinitet udtrykker derfor vandets bufferkapacitet mod en forsuring. I havvand udgør  $[HCO_3^-]$  det vigtigste bidrag til  $A_T$ . Derudover udgør borat ( $[B(OH)_4^-]$ ) et vigtigt bidrag. Alkaliniteten ændres ikke ved fotosyntese eller respiration, da  $[CO_2]$  ikke indgår, og fordi opløsning af  $CO_2$  i vand bidrager med både  $[HCO_3^-]$  og  $[H^+]$  (jvnf. 2.5-2.6), som udligner hinanden.

### **3 Forsuring i danske farvande**

Det danske havmiljø oplever også forandringer i karbonatsystemet som følge af stigende CO<sub>2</sub> i atmosfæren, stigende temperaturer og ændring i tilførslen af næringsstoffer. Carstensen et al. (2018) estimerede for tre danske fjorde (Ringkøbing, Skive og Roskilde Fjord), at faldet i pH og stigningen i pCO<sub>2</sub> over de seneste 2-3 årtier er ca. 2,5 gange højere end for oceanerne. Den øgede forsuring, som følge af reduktioner i tilførslerne med næringsstoffer, er af samme størrelsesorden som havforsuringen forårsaget af atmosfærisk CO<sub>2</sub>. Samtidig er havtemperaturen i de danske farvande steget med 1,5-2 °C siden 1980'erne, hvilket er ca. 4 gange hurtigere end opvarmningen i oceanerne (Rhein et al., 2013; Krause-Jensen et al., 2020). Den stigende temperatur har øget dissocieringen af karbonatsystemet, hvilket har medført en forsuring svarende til ca. det halve af effekten fra øget CO<sub>2</sub> i atmosfæren (Carstensen et al., 2018). I dette kapitel vil vi beskrive forholdene i pH og alkalinitet på tværs af de danske havområder med fokus på de tidslige variationer.

#### **3.1 Målinger af parametre i karbonatsystemet**

Under Danmarks nationale overvågningsprogram for vandmiljø og natur (NOVANA) bliver der målt pH og alkalinitet fra en række stationer beliggende i de danske havområder. Alle målinger er gennem tiden blevet udført efter Dansk Standard 2. udgave fra 1978. Fra 2020 bliver målingerne udført efter Dansk Standard ISO 10523:2008.

pH bliver målt med en 848 Titrino Plus med glaselektrode fra Metrohm, kalibreret efter tre pH buffere (4,01, 7,00 og 9,18) og kontrolleret ved pH 6,865. Alle kalibreringer og målinger foregår ved 25 °C. Vandprøverne, som der bliver målt pH på, bliver taget i forbindelse med overvågningsprogrammets målinger af primærproduktion og måles inden for få timer efter prøvetagningen.

Alkalinitet bliver målt via en titrering med 0,02M saltsyre (HCl). Titreringen foregår efter Dansk Standard DS/EN ISO 9963-1; dog bliver der brugt indkøbt certificeret 0,02M saltsyre frem for at producere den i laboratoriet, som DS/EN ISO 9963-1 foreskriver.

Målingerne af pH og A<sub>T</sub> er naturligvis behæftet med en vis usikkerhed, hvilket har betydning, når andre variable i karbonatsystemet udregnes på basis af de to målinger. Derfor bør karbonatsystemets variable vurderes med forsigtighed, når de beregnes på enkelprøver. Men usikkerheden på karbonatsystemets beregnede variable reduceres, når der anvendes middelværdier.

#### **3.2 Overvågningsdata**

I NOVANA-databasen findes der regelmæssige og udbredte pH-målinger fra danske farvande tilbage fra slutningen af 1970'erne. Disse data giver et unikt indblik i, hvordan pH i de danske kystnære systemer har responderet på forøget atmosfærisk CO<sub>2</sub>, forøget temperatur og ændringer i næringsstofudledning gennem de sidste ca. 50 år.

Der er ca. 38.000 pH-målinger fra over 300 stationer i NOVANA-databasen. Der er dog stor forskel på, hvor mange gange hver station er besøgt, og hvor lange tidserier der findes fra hver station. Det er derfor ikke alle stationer, der

er lige egnede til tidserieanalyser af pH. Der er dog ca. 50 stationer, som er besøgt over 100 gange, og for de stationer, der er besøgt flest gange, er der taget over 2000 prøver over en årrække på ca. 40 år. Derfor findes der stationer, som giver et rigtigt godt indblik i udviklingen af pH i danske farvande.

### 3.3 Tidslige variationer i karbonatsystemet

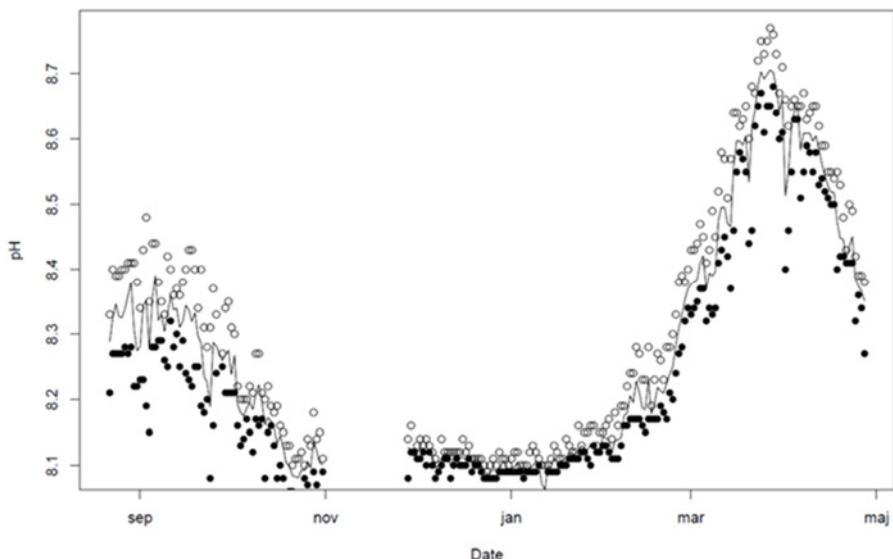
Der er mange processer, som påvirker karbonatsystemets variable, og disse processer opererer på forskellige tidsskalaer. Metaboliske processer påvirker pH på døgnbasis og hen over sæsonen, tilførsler af næringsstoffer, organisk materiale og alkalinitet fra land ændrer sig over år, og ændringer i atmosfærisk CO<sub>2</sub> foregår over årtier eller århundreder (Duarte et al., 2013). Her vil vi vise eksempler på døgnvariationer, sæsonvariationer og langtidsændringer (typisk 10-40 år) i forskellige komponenter af karbonatsystemet.

#### 3.3.1 Døgnvariationer

På en kortere tidskala (timer til dage) kan pH ændre sig grundet f.eks. ændret afstrømning, vandudskiftning med andre vandmasser foruden forbrug og produktion af DIC (primært som CO<sub>2</sub> og HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) grundet primærproduktion og respiration. I lavvandede produktive områder kan organismers optag af DIC om dagen (net produktion) og frigivelse om natten (respiration) give anledning til døgnvariationer i pH. Disse forholdsvis hurtige variationer i pH er stort set aldrig behandlet i forsuringseffektstudier (Wahl et al., 2015).

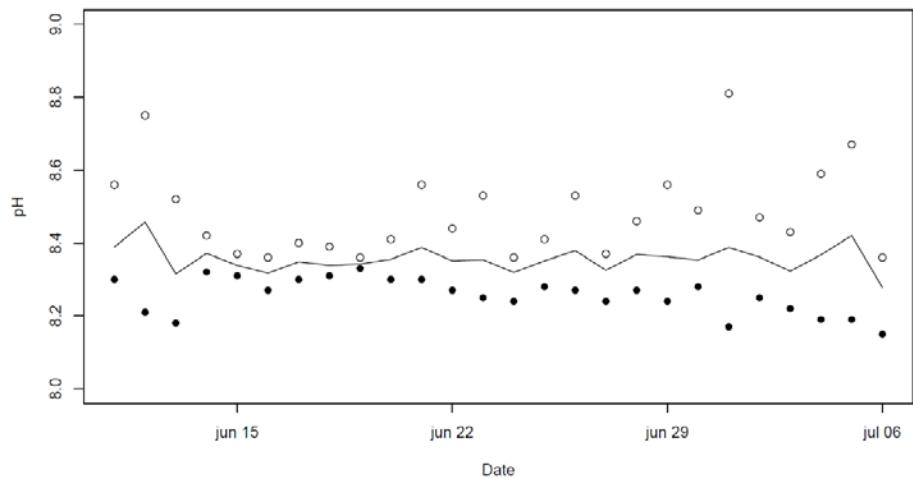
På to stationer i Roskilde Fjord har der i perioder været udlagt automatiske målebøjer, som kan måle og logge pH med høj frekvens hen over døgnet. Derudover er der blevet lavet kortere studier med tilsvarende målinger i ålegræsbede. Således er det muligt både at estimere produktion og respiration og følge den naturlige variation i pH i løbet af døgnet og hen over en sæson. Sådanne data afslører, at pH har en døgnvariation med op til 0,1 enhed i Roskilde Fjord, og under forårsopblomstringen og efterårsopblomstringen er der målt stigninger i pH på 0,4 enheder i løbet af mindre end en måned (Figur 3.1). Samlet er der observeret en forskel på op til 0,6 enheder i den målte periode. Disse målinger er foretaget på ca. 5 meter vand centralt i hhv. den sydlige bredning i fjorden og centralt tæt på fjordens udmunding til Isefjord.

Kraftige udsving i pH er ikke usædvanlige i kystnære og relativt næringsrige områder og er i høj grad styret af alkalinitet og næringsforhold. Et studie fra et kystområde i North Carolina viser også daglige udsving på op til 0,1 pH-enhed og ca. 0,3 enheder i sæsonvariation (Johnson et al., 2013). Tilsvarende har Carstensen og Duarte (2019) vist, at sæsonvariationen i en række kystnære systemer flere steder var over 1 pH-enhed (op til 1,4). Systemer med høj alkalinitet oplever generelt de laveste udsving, men i meget højproduktive systemer som f.eks. Mariager Fjord kan pH i overfladen hen over sæsonen variere med en hel enhed, selvom alkaliniteten ligger på ca. 2,2 mmol kg<sup>-1</sup>.



**Figur 3.1.** pH-målinger fra Roskilde Fjords udmunding i perioden 22. august 2017 til 27. april 2018. De åbne cirkler markerer den daglige maksimale pH, og de sorte cirkler er den daglige laveste værdi. Linjen viser daglige gennemsnitsværdier.

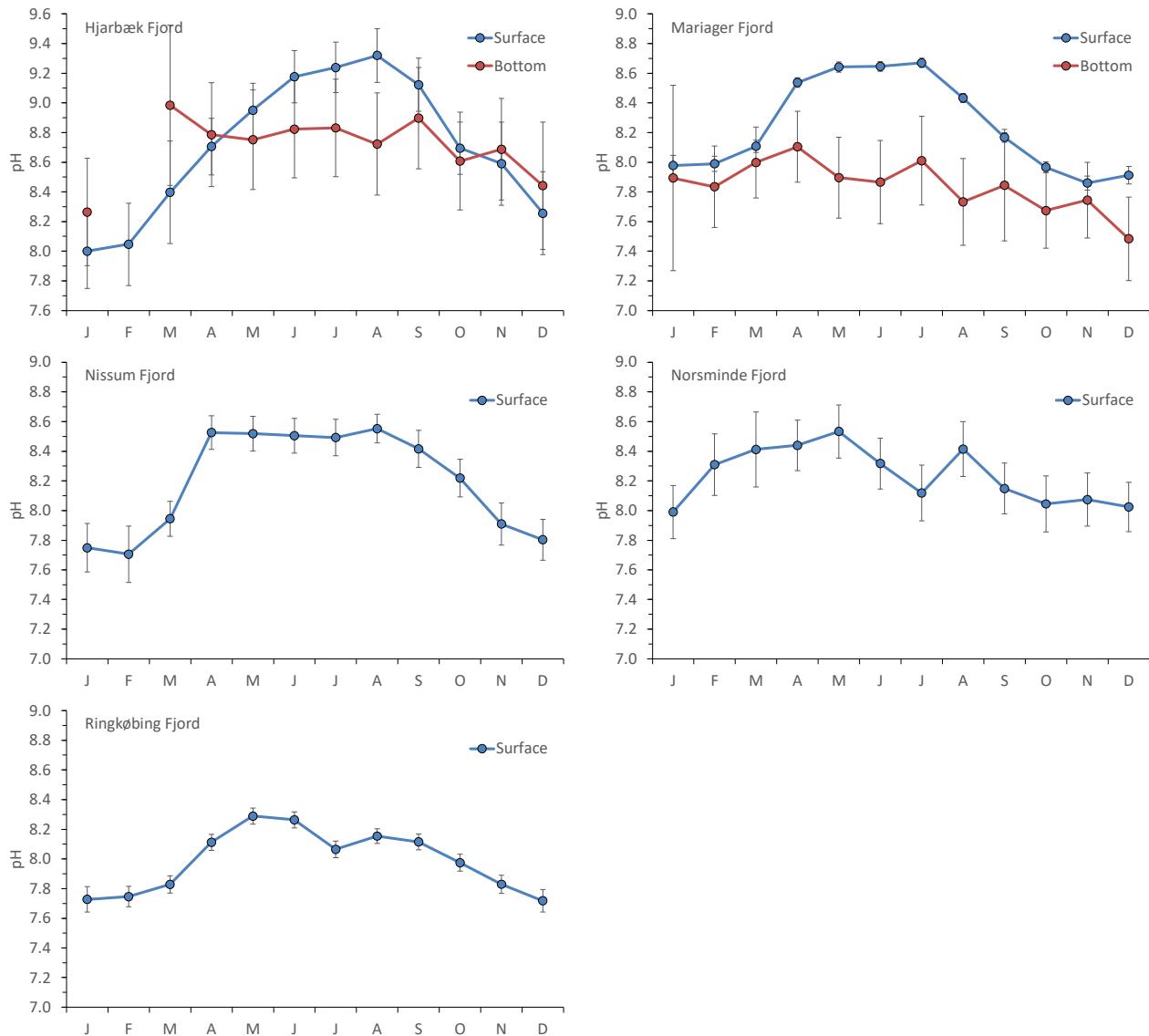
I ålegræsbede på lavere vand kan primærproduktionen og respirationen drive en kraftigere pH-døgnvariation end ude i de dybere, åbne områder, hvor man typisk placerer målestationer. I ålegræsbede i Roskilde Fjord er der blevet målt døgnvariation i pH på op til 0,4 enheder (Figur 3.2), og i lavvandede laguner med udbredt dækning af makrofytter vil døgnvariationerne formentlig være endnu højere. Baumann et al. (2015) viste, at pH-døgnvariation var omkring 0,6 enhed i en saltmarsk på Long Island, og Middelboe og Hansen (2007) observerede døgnvariationer i pH på omkring 1 enhed i et meget lavvandedet kystområde (<1 m) med kraftig vækst af makroalger.



**Figur 3.2.** Variationer i pH i et ålegræsbed i Roskilde Fjord målt i sommeren 2015. De åbne cirkler markerer den daglige maksimale pH, og de sorte cirkler er den laveste værdi. Linjen viser daglige gennemsnitsværdier.

### 3.3.2 Sæsonvariationer

Ændringer i pH i overfladevandet hen over året skyldes hovedsageligt ændringer i balancen mellem produktion, som typisk er størst i løbet af forår og sommer, og respiration, som typisk er størst i løbet af efterår og vinter. Ændringer i temperaturen hen over året har også betydning, selvom den er mindre, idet højere temperaturer øger dissocieringen af karbonationer (Figur 2.2), samtidig med at de reducerer opløseligheden af CO<sub>2</sub> i vand (Figur 2.3). Da udvekslingen af CO<sub>2</sub> med atmosfæren er langsom, vil ændringer i pH hovedsageligt være koblet til ændringer i balancen mellem produktion og respiration.



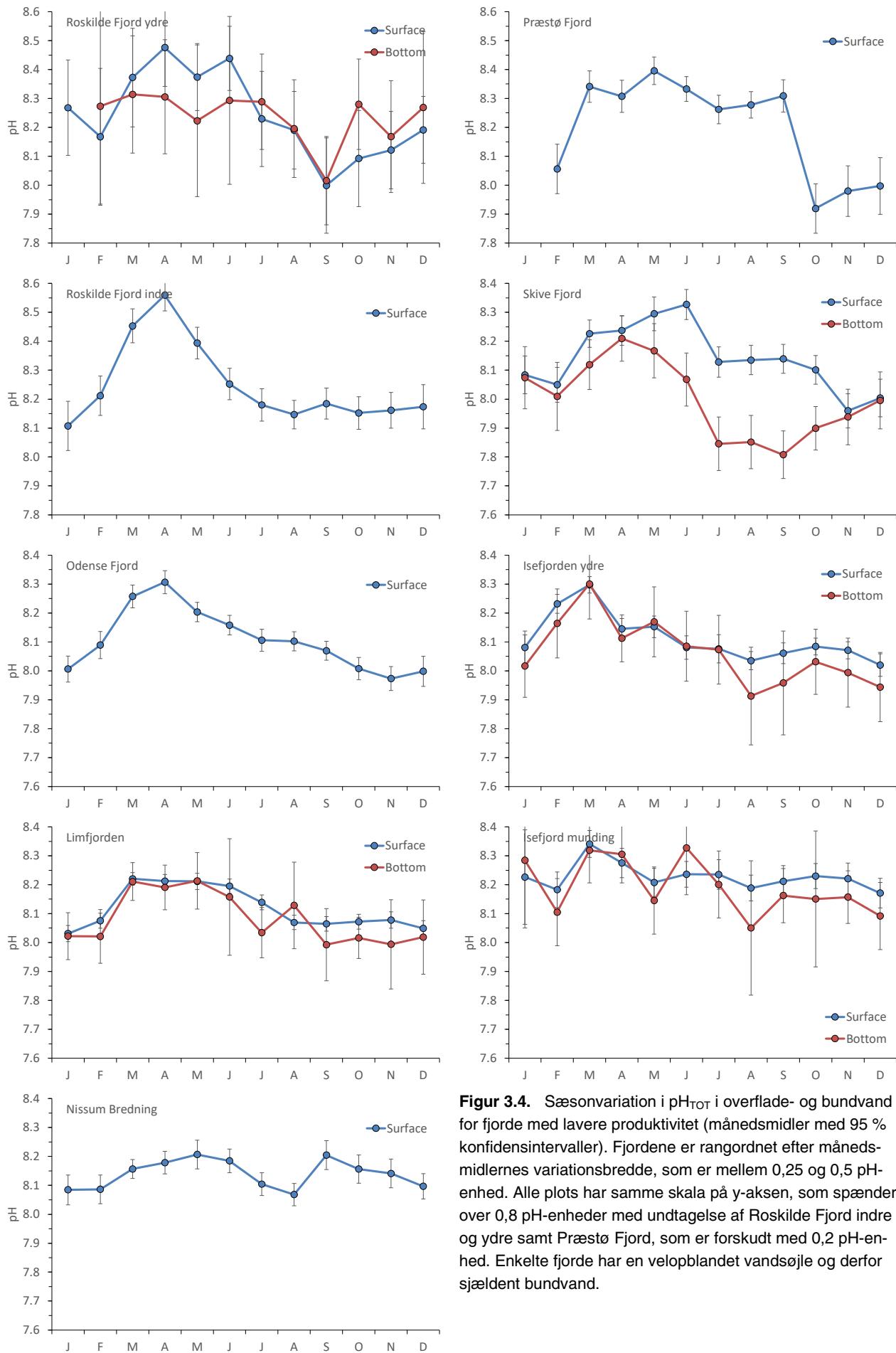
**Figur 3.3.** Sæsonvariation i pH<sub>TOT</sub> i overflade- og bundvand for de fem mest produktive fjorde (månedsmidler med 95 % konfidensintervaller). Fjordene er rangordnet efter månedsmidernes variationsbredde (forskel mellem største og mindste månedsmiddel), som er over 0,5 pH-enhed for alle fjorde. Alle plots har samme skala på y-aksen, som spænder over 2 pH-enheder, med undtagelse af Hjorbæk Fjord, som er forskudt med 0,6 pH-enhed. Flere fjorde har en velop blandet vandsøje og derfor sjældent bundvand.

Analyse af overvågningsdata fra områder med tilstrækkelig data til at bestemme en sæsonvariation viser store variationer i pH mellem områder og mellem overflade- og bundvand. Der skelnes mellem overflade- og bundvand, hvis densitetsforskellen i vandsøjen overstiger  $0,5 \text{ kg m}^{-3}$ , og springlaget er defineret som den dybde, hvor halvdelen af densitetsforskellen mellem top og bund observeres. Fjorde karakteriseret ved høj produktion har typisk en forskel i pH på over 0,5 enhed i overfladenvandet hen over året (**Figur 3.3**) med laveste pH i november-februar og højeste pH i juni-august. I nogle fjorde kan forårsopblomstringen være så kraftig, at pH er højest i maj (Ringkøbing Fjord og Norsminde Fjord). Af de fem mest produktive fjorde, har Hjarbæk Fjord den største sæsonvariation i pH med en stigning på 1,3 enhed fra januar til august. I Nissum Fjord og Mariager Fjord er sæsonvariation i pH over 0,8 enhed, hvorimod sæsonvariationen i Norsminde Fjord og Ringkøbing Fjord er omkring 0,55 enhed.

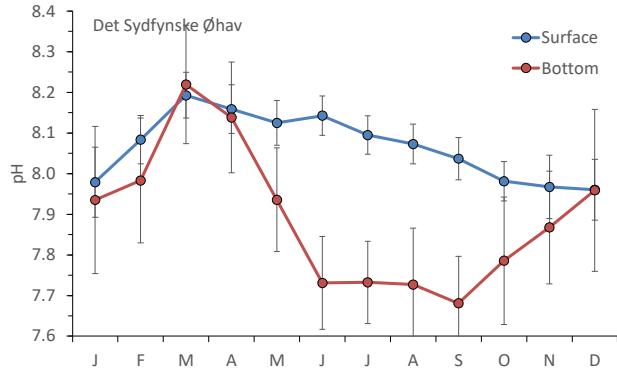
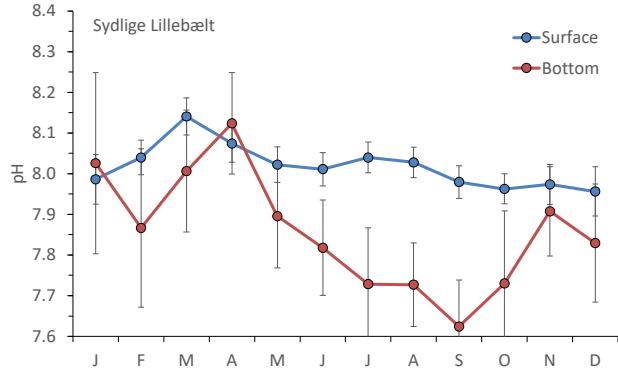
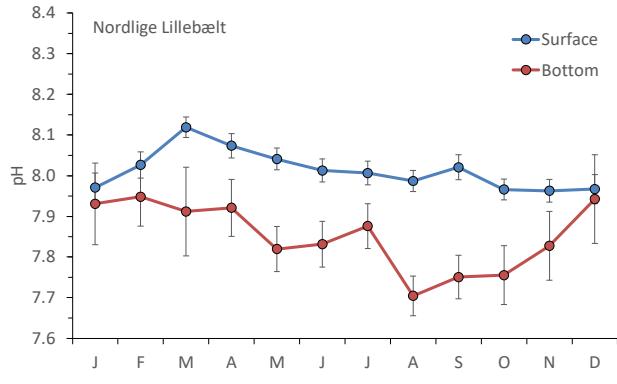
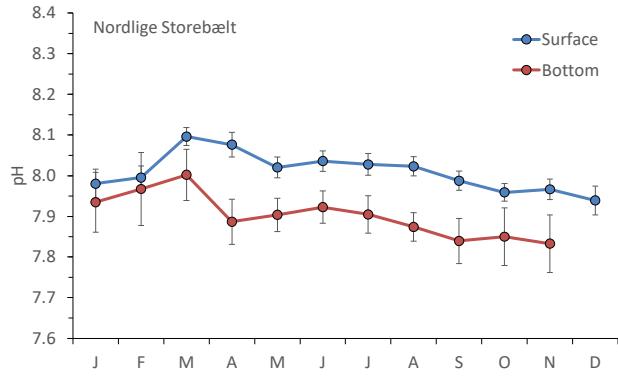
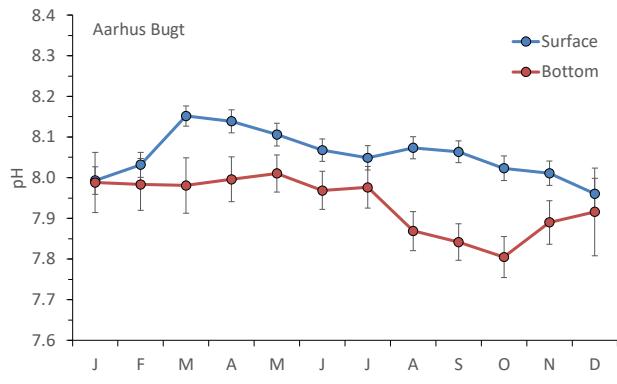
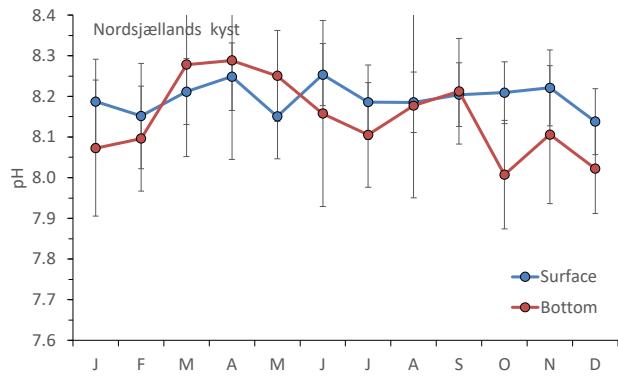
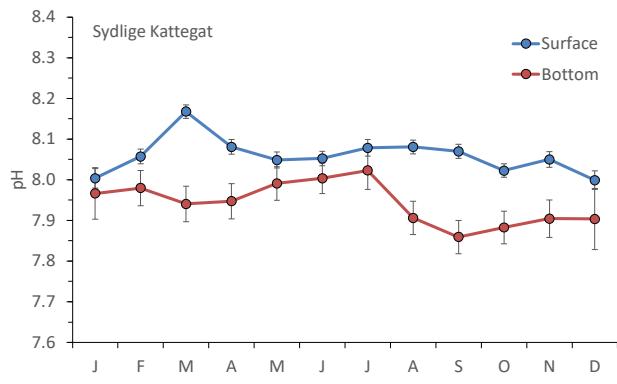
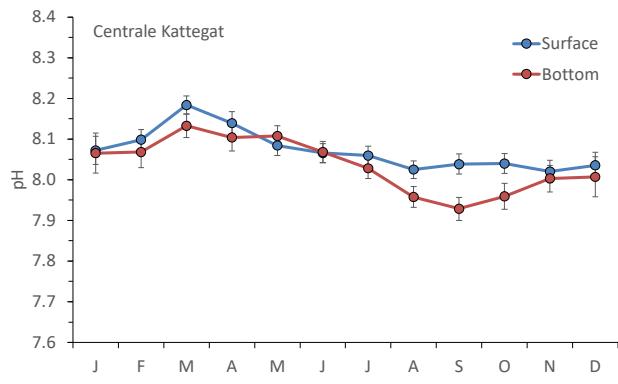
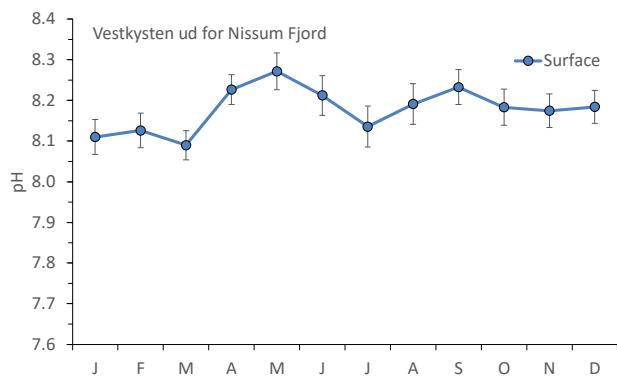
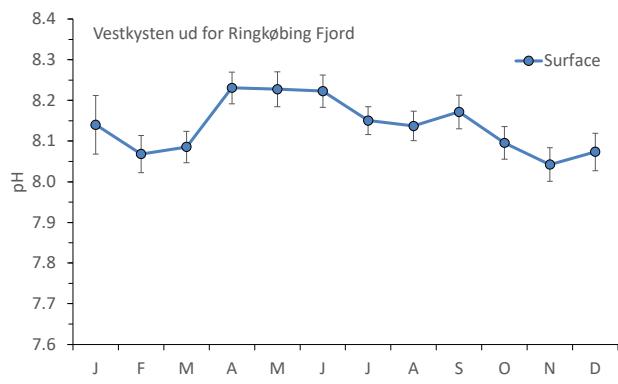
I løbet af sommeren sker der også en lagdeling, som afkobler overfladenvand og bundvand, idet forskellen i pH kan vokse op til 0,6-0,8 i Hjarbæk Fjord og Mariager Fjord. Den svage sæsonvariation i bundvandet bekræfter, at balancen mellem produktion og respiration er afgørende for pH variationen i disse fjorde.

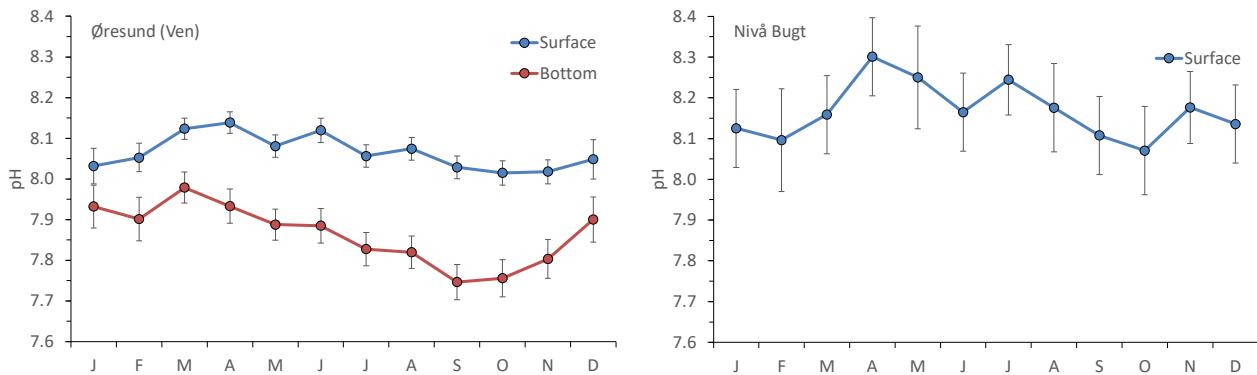
Fjorde karakteriseret ved lavere produktion har typisk en forskel i pH på mellem 0,2 og 0,5 enhed i overfladenvandet hen over året (**Figur 3.4**) med laveste pH i november-februar og højeste pH i maj-august. I nogle fjorde kan forårsopblomstringen være så kraftig, at pH stiger voldsomt – eksempelvis Præstø Fjord, Roskilde Fjord, Skive Fjord og Odense Fjord, hvor pH stiger med 0,2-0,3 pH-enhed i løbet af marts. Roskilde Fjord har lidt højere pH-niveauer end de andre fjorde, hvilket skyldes en høj alkalinitet (se nedenfor). De fleste af disse fjorde med relativt lavere produktion har kun en mindre forskel i pH mellem overfladenvand og bundvand, hvilket skyldes, at de ikke er permanent lagdelte. Derimod er Skive Fjord ofte lagdelt om sommeren med udbredt iltsvind, hvilket også ses på en kraftig afkobling i pH (omkring 0,3 pH-enhed i juli-september) mellem overfladen og bundvandet.

Kystområder og åbne farvande har også markante sæsonsvingninger i pH med en variationsbredde fra 0,12 i området nord for Sjælland til 0,23 i Det Sydfynske Øhav (**Figur 3.5**). Generelt stiger pH relativt kraftigt under forårsopblomstringen og falder derefter gradvist resten af året. Sæsonvariationerne for pH i overfladen for disse kystområder og åbne farvande afviger fra fjordene (**Figur 3.3** og **Figur 3.4**), hvor pH er højest i løbet af sommeren. Dette skyldes formentlig en større næringssaltsbegrensning af produktionen i de åbne farvande efter forårsopblomstringen, hvor produktionen i fjordene forbliver relativt høj i sommerperioden som følge af en stor intern belastning. Dybere områder med permanent lagdeling har også en markant afkobling mellem pH i overfladen og bundvandet, som er mindst for det centrale Kattegat (omkring 0,1 pH-enhed) og størst i Det Sydfynske Øhav (omkring 0,4 pH-enhed). De to områder på Vestkysten oplever ikke lagdeling, og Nivå Bugt er forholdsvis lavvandet og ikke permanent lagdelt som de dybere områder i de indre danske farvande.



**Figur 3.4.** Sæsonvariation i  $\text{pH}_{\text{TOT}}$  i overflade- og bundvand for fjorde med lavere produktivitet (månedsmidler med 95 % konfidensintervaller). Fjordene er rangordnet efter månedsmidlers variationsbredde, som er mellem 0,25 og 0,5 pH-enhed. Alle plots har samme skala på y-aksen, som spænder over 0,8 pH-enheder med undtagelse af Roskilde Fjord indre og ydre samt Præstø Fjord, som er forskudt med 0,2 pH-enhed. Enkelte fjorde har en velopblandet vandsøje og derfor sjældent bundvand.

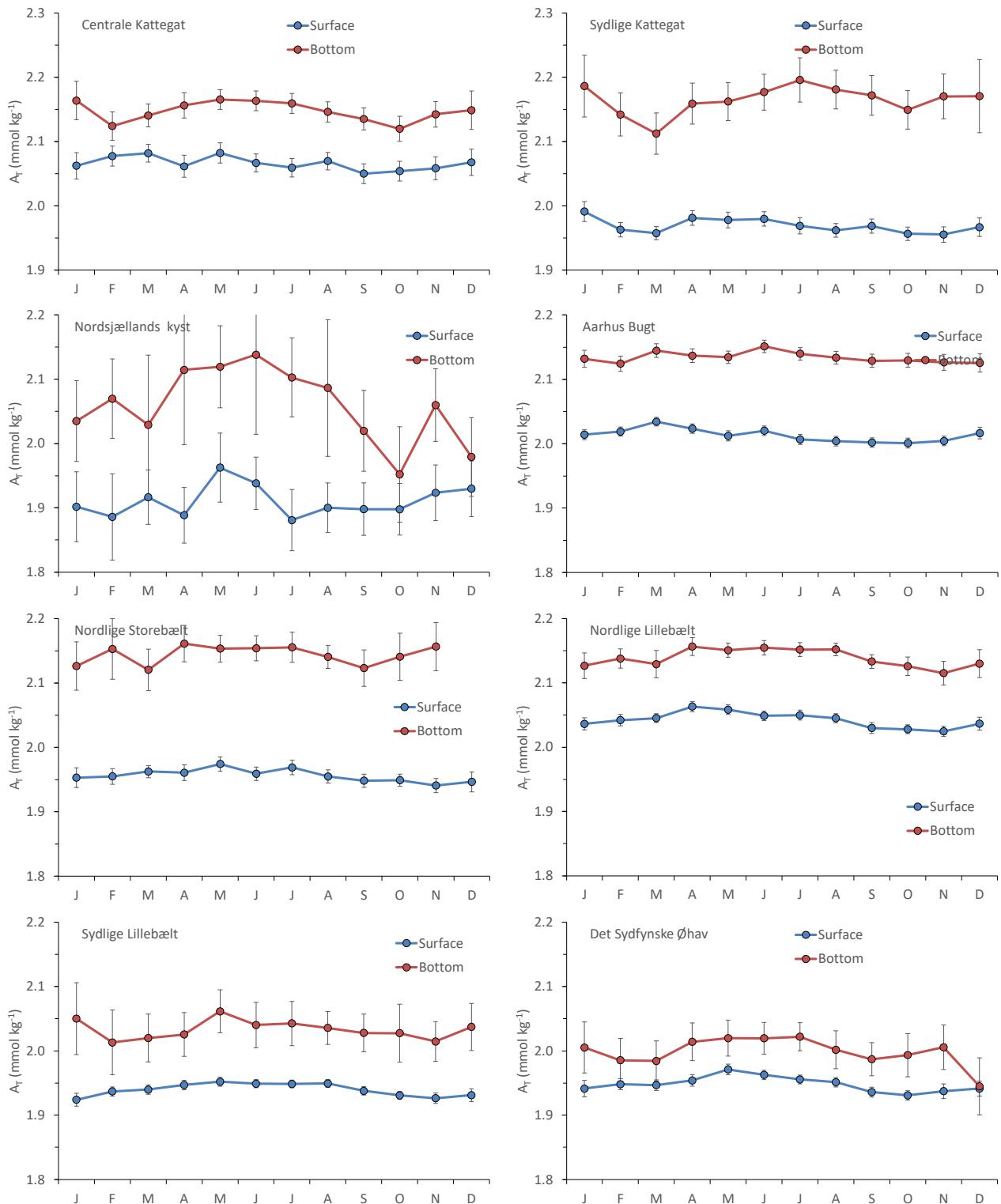


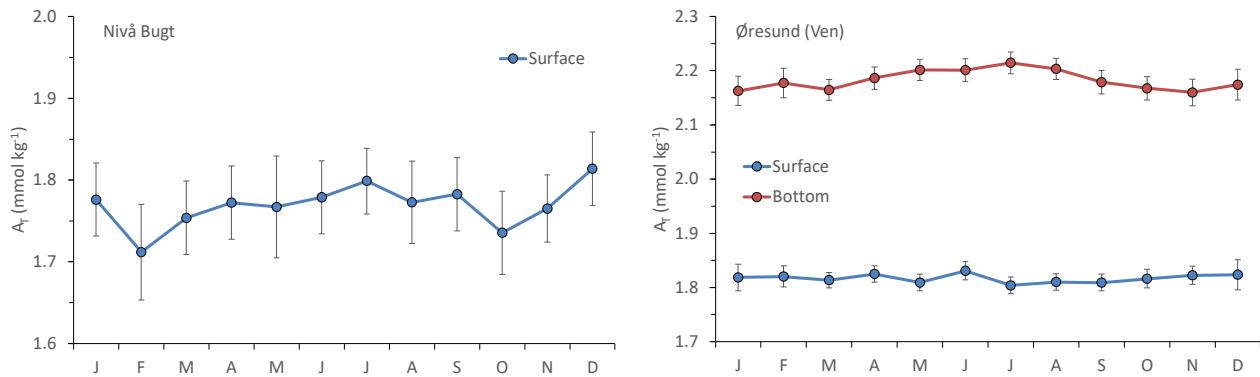


**Figur 3.5.** Sæsonvariation i  $\text{pH}_{\text{TOT}}$  i overflade- og bundvand for kystområder og åbne farvande (månedsmidler med 95 % konfidensintervaller). Alle plots har samme skala på y-aksen, som spænder over 0,8 pH-enheder (samme som Figur 3.4). Kyststrækningen langs Vestkysten har en velopblandet vandsøjle og derfor ikke bundvand, hvilket også gør sig gældende for den lavvandede Nivå Bugt. Områderne er vist i rækkefølge fra Vestkysten ned gennem Kattegat og Bælthavet med Øresund til sidst.

Der er færre målinger af alkalinitet end pH, og ikke alle områder med målinger af pH har tilsvarende målinger af  $A_{\text{T}}$ . Derfor er der enkelte områder, hvor sæsonvariation for  $A_{\text{T}}$  ikke kan bestemmes (Vestkysten) eller bestemmes med tilstrækkelig præcision (Roskilde Fjord ydre). Da  $A_{\text{T}}$  opfører sig næsten konservativt, er der i bestemmelsen af sæsonvariation for  $A_{\text{T}}$  taget højde for ændringer i salinitet ved hjælp af lineær regression (GLM-model med måned og salinitet som forklarende variable).  $A_{\text{T}}$  er påvirket af optag fra kalcificerende organismer og af frigivelse, når deres kalkskeletter igen går i opløsning. Derudover påvirkes  $A_{\text{T}}$  i en vis grad af en række biogeokemiske processer (Wold-Gladrow et al., 2007), men effekten af disse er lille med undtagelse af sulfatreduktion, som kan være betydelig under anoxiske forhold.

Alkaliniteten i de åbne kystområder og farvande har derfor en lav sæsonvariation, da disse områder er domineret af processer i vandsøjen (Figur 3.6). Forskellen i  $A_{\text{T}}$  i løbet af året var under  $0,1 \text{ mmol kg}^{-1}$  og i de fleste tilfælde omkring  $0,02\text{-}0,04 \text{ mmol kg}^{-1}$  med en tendens til stigende  $A_{\text{T}}$  i løbet af forår og sommer og faldende  $A_{\text{T}}$  i løbet af efterår og vinter. Disse variationer kan skyldes optag af nitrat for primærproduktion, som øger  $A_{\text{T}}$  i forholdet 1:1 for hvert nitratmolekyle, der optages (Wolf-Gladrow et al., 2007). Tilsvarende reduceres  $A_{\text{T}}$  ved remineralisering og efterfølgende af nitrifikation af ammonium til nitrat (Wolf-Gladrow et al., 2007). Tilsvarende vil et optag af fosfat øge  $A_{\text{T}}$  i forholdet 1:1, og remineralisering vil reducere  $A_{\text{T}}$ . Da nitrat og fosfat typisk optages i forholdet 16:1 (Redfield), er optaget af nitrat mere vigtigt for  $A_{\text{T}}$ . Optag og frigivelse af silikat fra kiselalger har ingen betydning for  $A_{\text{T}}$ . Optag af sulfat vil også øge  $A_{\text{T}}$ , men behovet for sulfat varierer mellem planktongrupper og er typisk omkring 2,4:1 i forhold til fosfat, hvilket betyder, at optag af sulfat bidrager med 4,8 mere  $A_{\text{T}}$  end optag af fosfat, om end stadig mindre end optag af nitrat. Nitratkoncentrationen når typisk  $5\text{-}10 \mu\text{mol kg}^{-1}$  i overfladevandet for de åbne kyster og farvande i februar, men det anslæede optag ud fra  $A_{\text{T}}$  indikerer, at der optages ca. 3-4 gange mere nitrat, end der er til rådighed sidst på vinteren. Dette "ekstra" nitrat bliver tilført overfladen ved opblanding af bundvand.

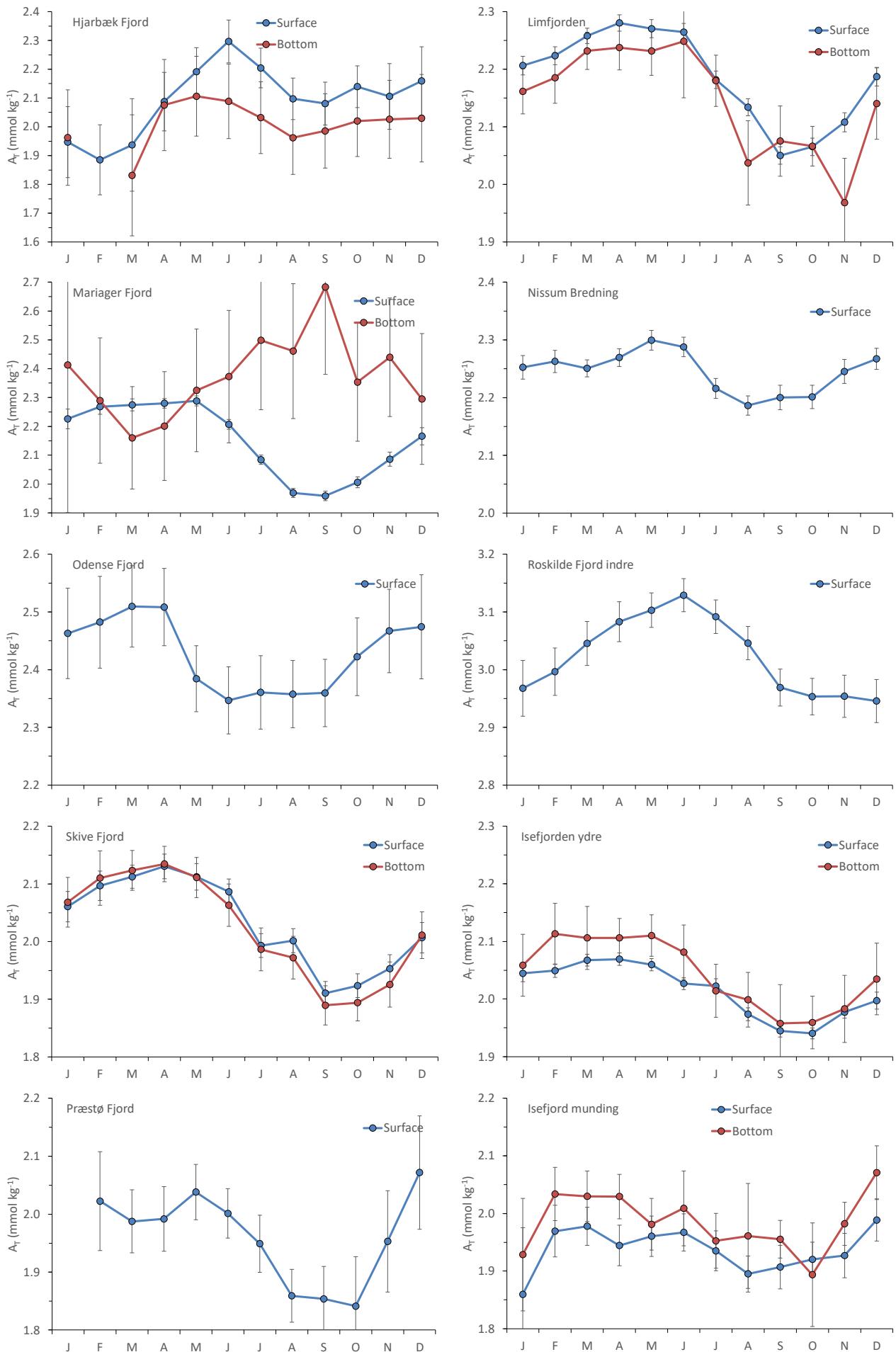


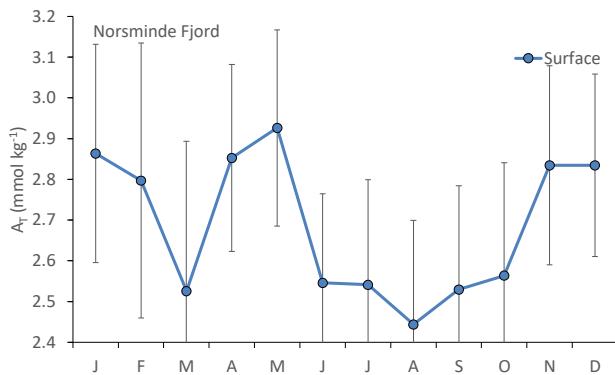


**Figur 3.6.** Sæsonvariation i  $A_T$  i overflade- og bundvand for kystområder og åbne farvande (månedsmidler med 95 % konfidensintervaller). Alle plots har samme variationsbredde på y-aksen ( $0,4 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) med undtagelse af Øresund ( $0,6 \text{ mmol kg}^{-1}$ ), hvor der er stor forskel imellem overflade- og bundvand. Områderne er vist i rækkefølge fra Kattegat gennem Bælthavet med Øresund til sidst.

Det sydlige Lillebælt og Det Sydfynske Øhav har problemer med iltsvind hvert år, og der observeres svovlbrinte i bundvandet ved enkelte lejligheder. Selvom tilstedeværelsen af svovlbrinte i overvågningsdata viser, at sulfatreduktion har fundet sted, så er hyppigheden af denne og mængden af sulfat-reduktion ikke tilstrækkelig til, at der i bundvandet for disse to områder observeres en generel stigning i  $A_T$  i sensommeren. Det bemærkes yderligere, at  $A_T$  er højere i bundvandet end overfladen, hvilket skyldes, at  $A_T$  generelt er højere i vand fra Nordsøen, som danner bundlaget, end i vand fra Østersøen, som danner overfladelaget. I Øresund er denne forskel meget markant.

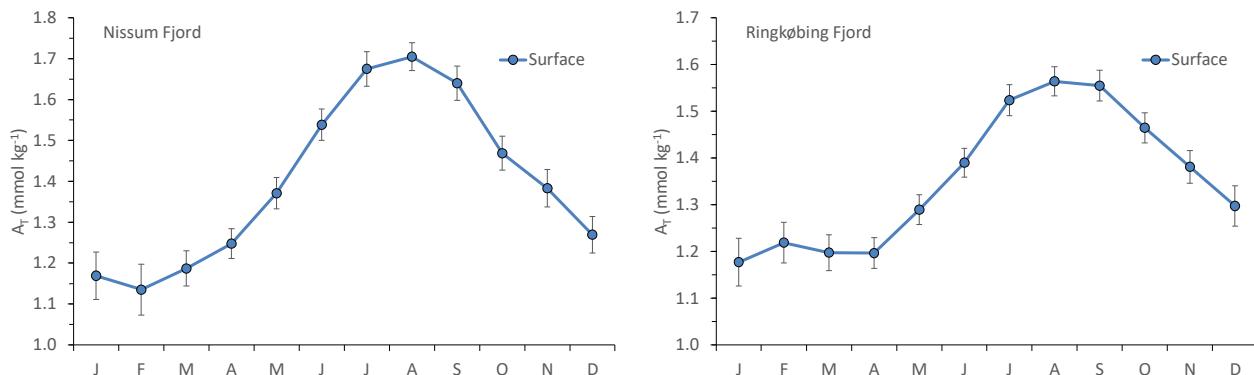
De danske fjorde har større variation i  $A_T$  ( $0,1\text{--}0,5 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) hen over året end de åbne kystområder og farvande med stigende  $A_T$  i årets første halvdel og derpå faldende  $A_T$  (Figur 3.7). De største stigninger ses i fjorde med stor påvirkning af næringsstoffer fra land (Hjarbæk Fjord, Odense Fjord, Roskilde Fjord indre og Skive Fjord). I de fleste fjorde er  $A_T$  højest omkring maj-juni, hvorefter  $A_T$  begynder at falde, inden niveauet stiger igen sidst på året. Dette sæsonforløb er resultatet af en række processer, som virker i modsat retning. Algernes optag af nitrat får  $A_T$  til at stige, hvorimod remineralisering med efterfølgende nitrifikation får  $A_T$  til at falde. Disse to modsatrettede processer vil normalt medføre stigende  $A_T$  frem til midt på sommeren, hvor remineraliseringen typisk overstiger produktionen. Tilsvarende vil kalciumkarbonat blive optaget af kalkdannende organismer i sommerhalvåret, hvilket reducerer  $A_T$ , mens der sker en øget frigivelse af  $A_T$  i løbet af vinteren, hvor der typisk optræder undermætning af kalciumkarbonat. Endelig ses en stigning i  $A_T$  i bundvandet i Mariager Fjord fra foråret frem til september, hvilket formentlig skyldes sulfat-reduktion i de iltfrie vandmasser under springlaget. For de andre områder, hvor der optræder bundvand, svarer variationerne i  $A_T$  i bundlaget til overfladen, hvilket skyldes, at lagdelingen ikke er lige så permanent som i Mariager Fjord.





**Figur 3.7.** Sæsonvariation i  $A_T$  i overflade- og bundvand for fjorde med høj alkalinitet (månedsmidler med 95 % konfidensintervaller). Alle plots har samme variationsbredde på y-aksen ( $0,4 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) med undtagelse af Hjarbæk Fjord, Mariager Fjord og Norsminde Fjord ( $0,8 \text{ mmol kg}^{-1}$ ).

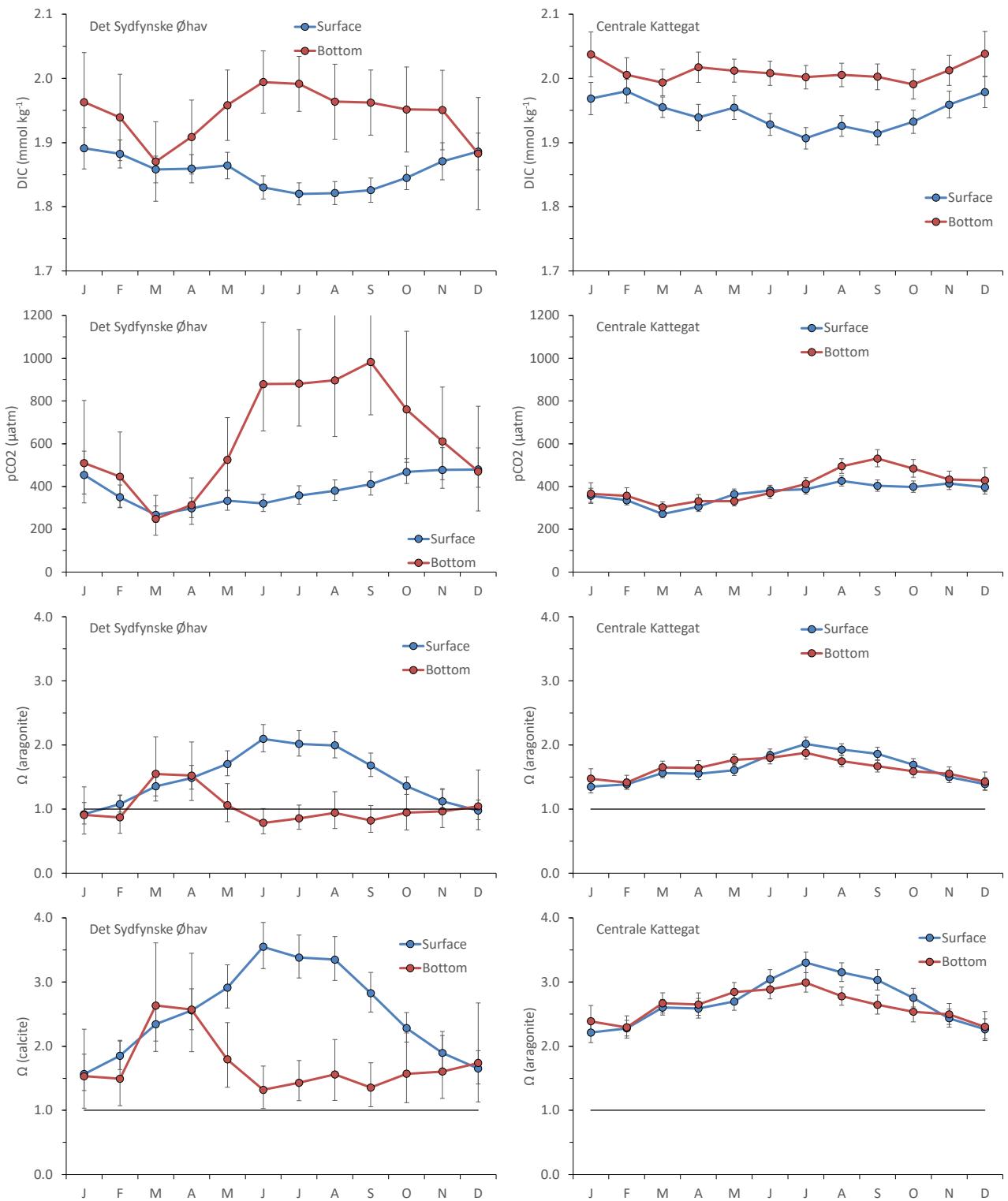
De største sæsonvariationer i  $A_T$  ses i Nissum Fjord og Ringkøbing Fjord, som begge er slusefjorde på Vestkysten med stor ferskvandspåvirkning (Figur 3.8). Oplandet til disse to fjorde ligger vest for istsidsranden, og  $A_T$  i ferskvandstilførslen er lav (Carstensen et al., 2018), hvilket medfører en markant korrektion for salinitet i begge fjorde ( $A_T$  ændrer sig  $0,032 \text{ mmol kg}^{-1}$  for hver salinitetsenhed). Sæsonvariationen i disse to fjorde adskiller sig også væsentlig fra de andre fjorde, idet  $A_T$  er lavest om vinteren og højest om sommeren. I Ringkøbing Fjord var denne sæsonvariation mest markant før regimeskiftet i 1996 (Petersen et al., 2008), hvorefter fjorden opførte sig mere som andre danske fjorde (Carstensen et al., 2018). Den kraftige sæsonvariation skyldes en tidslig forskydning mellem processer, som producerer og forbruger  $A_T$ . Både Nissum Fjord og Ringkøbing Fjord er meget produktive med store opblomstringer af blågrønalger i sommerperioden (i Ringkøbing Fjord før regimeskiftet). Stigningen i  $A_T$  skyldes formentlig en kombination af nitratoptag i foråret og denitrifikation og sulfatreduktion i sommerperioden, hvorimod faldet i  $A_T$  skyldes en øget remineralisering, nitrifikation og oxidation af sulfid (Brenner et al., 2016; Carstensen et al., 2018).



**Figur 3.8.** Sæsonvariation i  $A_T$  i overflade- og bundvand for fjorde med lav alkalinitet (månedsmidler med 95 % konfidensintervaller). Begge plots har samme y-akse med en variationsbredde på  $0,8 \text{ mmol kg}^{-1}$ .

Ud fra målingerne af pH og  $A_T$  kan man beregne en række afledte variable (Kapitel 2), som beskriver andre komponenter af karbonatsystemet. For at vise sæsonvariationen i disse er udvalgt to områder, Det Sydfynske Øhav og det centrale Kattegat som repræsentanter for henholdsvis store og små sæsonvariationer (Figur 3.9). Mængden af uorganisk kulstof (DIC) falder i overfladen fra januar-februar frem til omkring august som følge af en netto produktion, hvorefter DIC stiger igen, fordi respirationen overstiger produktionen. I

begge områder er faldet omkring  $0.07 \text{ mmol kg}^{-1}$  eller  $70 \mu\text{mol kg}^{-1}$ , hvilket er et estimat for nettoproduktionen i denne periode, såfremt der ses bort fra udvekslingen med atmosfæren.

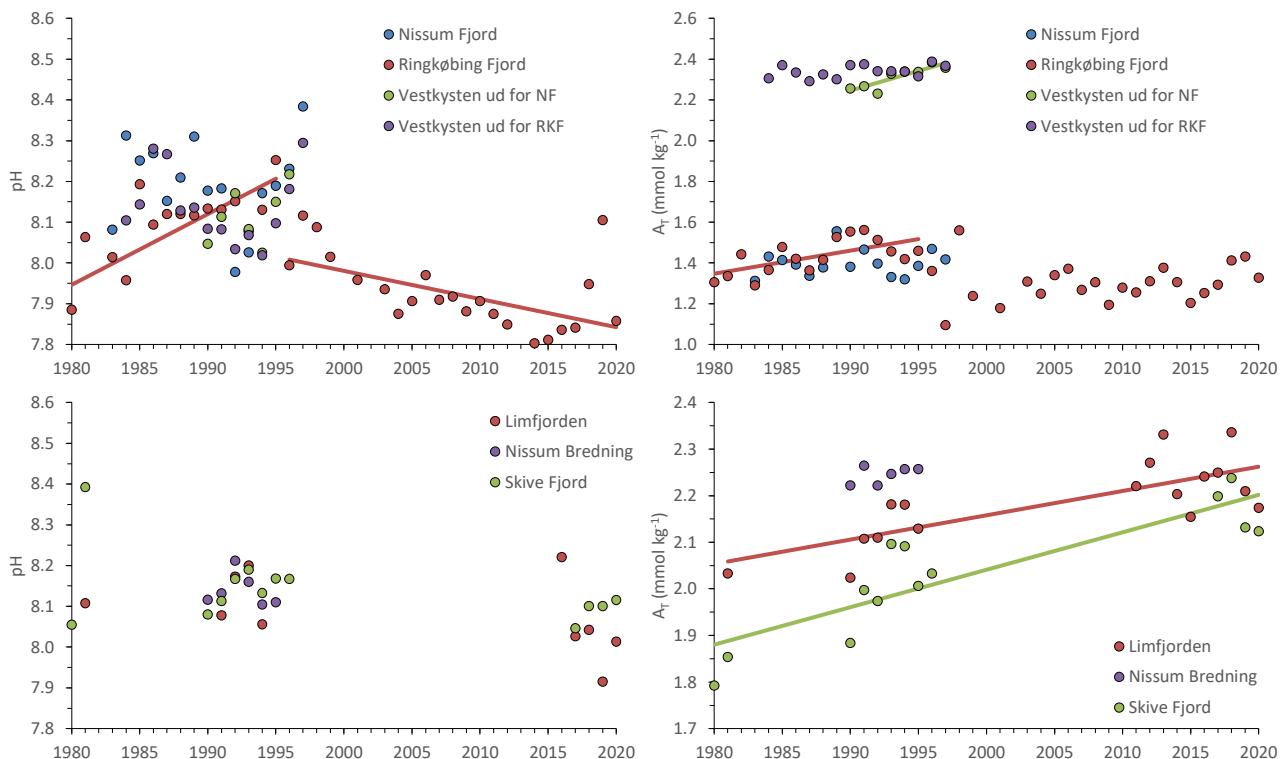


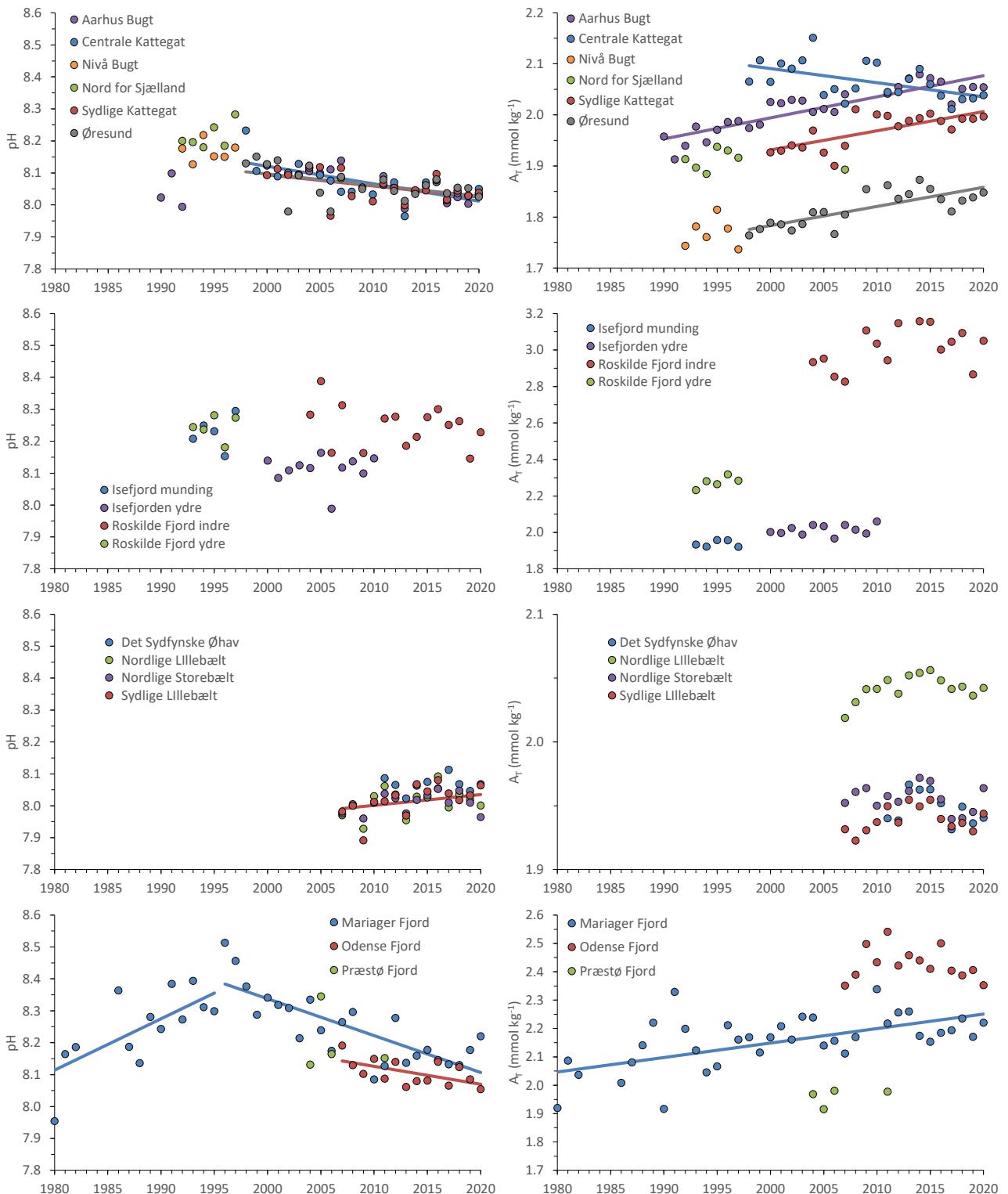
**Figur 3.9.** Sæsonvariation i overflade- og bundvand for DIC,  $p\text{CO}_2$  og  $\Omega$  for aragonit og calcit. For  $\Omega$  angiver den sorte streg, om der er over- eller undermætning.

Ved anvendelse af Redfield-forholdet svarer dette til et optag på omkring 10  $\mu\text{mol N kg}^{-1}$  eller 0,7  $\mu\text{mol P kg}^{-1}$ , såfremt der ses bort fra udvekslingen med atmosfæren. Disse estimerede optag af N og P svarer stort set til vinterkoncentrationerne af DIN og DIP (~6  $\mu\text{mol N kg}^{-1}$  og 0,5  $\mu\text{mol P kg}^{-1}$ ; Hansen & Høglund 2019). I Det Sydfynske Øhav stiger DIC kraftigt i bundvandet i løbet af foråret med ca. 0,1 mmol  $\text{kg}^{-1}$ , hvilket skyldes en øget respiration. Dette ses ligeledes tydeligt for  $p\text{CO}_2$ , som stiger til omkring 1000  $\mu\text{atm}$  (eller ppm) hen over sommeren. Samme markante udsving ses kun i mindre grad i bundvandet i det centrale Kattegat. For overfladevandet varierer  $p\text{CO}_2$  omkring 400  $\mu\text{atm}$ , hvilket svarer til partialtrykket i atmosfæren (atmosfærens partialtryk har små regionale og sæsonmæssige variationer). Dette betyder, at overfladen over længere tid (år) er i næsten balance med atmosfæren, men de sæsonmæssige udsving indikerer, at der udgasses  $\text{CO}_2$  om vinteren og optages  $\text{CO}_2$  fra atmosfæren om foråret og sommer. For begge områder er både overflade- og bundvand stort set mættet for kalciumkarbonat hen over året.

### 3.3.3 Langtidsændringer

Udviklingen over tid i pH og alkalinitet er undersøgt ved at beregne ársmidler for de enkelte områder, idet observationerne sæsonkorrigeres ud fra de ovenfor beskrevne månedsmidler (Figur 3.10). Enkelte områder har kun data fra få år og er ikke vist. Trends i pH sammenlignes med udviklingen i oceanerne, hvor påvirkningen af tilførsler fra land er minimal, og pH falder med omtrent  $0,0019 \text{ yr}^{-1}$ .





**Figur 3.10.** Udvikling over tid i danske fjorde og kystvande for pH (venstre) og alkalinitet (højre). Områderne er grupperet efter vestkysten, Limfjorden, Kattegat og Øresund, Isefjorden og Roskilde Fjord, Storebælt og Lillebælt og andre fjorde. Alle pH plots har samme skala på y-aksen, hvorimod forskellige akseinddelinger er valgt for  $A_T$  for bedre at vise udviklingen. Signifikante udviklinger over tid er vist med linjer ( $P < 0.05$ ).

Ringkøbing Fjord har en lang tidsserie med 40 års data, som viser en signifikant stigende pH frem til 1996, hvorefter pH falder signifikant. Tilsvarende ses en signifikant stigning i  $A_T$  frem til 1996, hvor der sker en niveauskifte, og derpå en ny stigende tendens, som er på grænsen til at være signifikant. Den kraftige stigning i pH ( $0,017 \text{ yr}^{-1}$ ) før 1996 skyldes en stigende algevækst i denne periode. Ändringen i 1996 hænger sammen med en ændring af slusepraksis, som medførte et regimeskift i fjorden (Petersen et al., 2008). Faldet i pH ( $0,007 \text{ yr}^{-1}$ ) er næsten fire gange større end forsuringen af oceanerne som følge af stigende  $\text{CO}_2$  i atmosfæren. Det skal dog også bemærkes, at pH var høj i 2019, hvor fjorden var ved at vende tilbage til den tidligere tilstand med masser af algeopblomstringer. Faldet i  $A_T$  omkring 1996 kan hænge sammen med den kraftige kolonisering af sandmuslinger (*Mya arenaria*), som kunne etablere sig ved en højere salinitet (Petersen et al., 2008).  $A_T$  stiger også signifikant på Vestkysten ud for Nissum Fjord, men det skal bemærkes, at trendanalysen er baseret på en ganske kort tidsserie. Derudover er der ikke markante ændringer i Nissum Fjord eller områderne på Vestkysten ud for de to fjorde.

I Limfjordens områder er der ikke kontinuerte tidsserier, idet data er begrænset til tre perioder. I modsætning til Carstensen et al. (2018) er der ikke signifikante fald i pH, hvilket skyldes, at data i denne rapport er opdelt på flere områder (Skive Fjord, Lovns Bredning, Riisgaarde Bredning og Hjarbæk Fjord var slæt sammen i Carstensen et al. (2018)), hvilket har svækket styrken i den statistiske trendanalyse. Faldet i pH i Limfjorden og Skive Fjord ligger dog lidt over forsuringen af oceanerne. Der er en signifikant stigning i  $A_T$ , hvilket hovedsageligt skyldes tilsvarende stigende  $A_T$  i ferskvandstilstrømningen (Carstensen et al., 2018).

I Kattegat og Øresund-området er der ligeledes en tendens til faldende pH siden midten af 1990'erne med signifikante trends for Øresund og det centrale og sydlige Kattegat. Faldet i pH for disse områder er ca. 2-3 gange over forsuring i oceanerne, hvilket skyldes en kombination af faldende primærproduktion og stigende temperatur og  $\text{CO}_2$  i atmosfæren. Alkaliniteten er også stigende i disse åbne farvande med undtagelse af centrale Kattegat (Ålborg Bugt), hvor  $A_T$  falder næsten lige så meget, som  $A_T$  stiger i de andre områder. Årsagen til dette fald er uklar, men for de andre områder skyldes den øgede  $A_T$  hovedsageligt en stigende tilførsel fra Østersøen (Müller et al., 2016), hvor øget nedbør og stigende temperaturer har medført en øget eksport af  $A_T$  fra land.

I Roskilde Fjord og Isefjorden er der ingen signifikante udviklinger for hverken pH eller  $A_T$ . Dog er der i indre Roskilde Fjord en faldende tendens for pH, som er dobbelt så stor som forsuringen af oceanerne, men pga. den store variation i data og den forholdsvis kort tidsserie er udviklingen ikke signifikant. Der er ingen udvikling i  $A_T$  for hverken Roskilde Fjord eller Isefjorden, men tidsserierne er desværre forholdsvis korte for en trendanalyse. Meget markant er de høje niveauer for  $A_T$  i den indre del af Roskilde Fjord, hvilket skyldes afstrømning fra et meget kalkholdigt opland.

I modsætning til forventningen og den generelle udvikling i de andre områder er der ikke nogen faldende tendens for pH i Storebælt, Lillebælt og Det Sydfynske Øhav. På trods af stigende temperatur og  $\text{CO}_2$  i atmosfæren, så stiger pH signifikant i det sydlige Lillebælt ( $0,003 \text{ yr}^{-1}$ ), og samme tendens ses i det nordlige Lillebælt og Storebælt samt Det Sydfynske Øhav, selvom udviklingen i disse tre områder ikke er signifikant. Dette indikerer en stigende produktion i disse områder, som mere end kompenserer for det forventede fald i pH som følge af stigende temperatur og  $\text{CO}_2$  i atmosfæren.

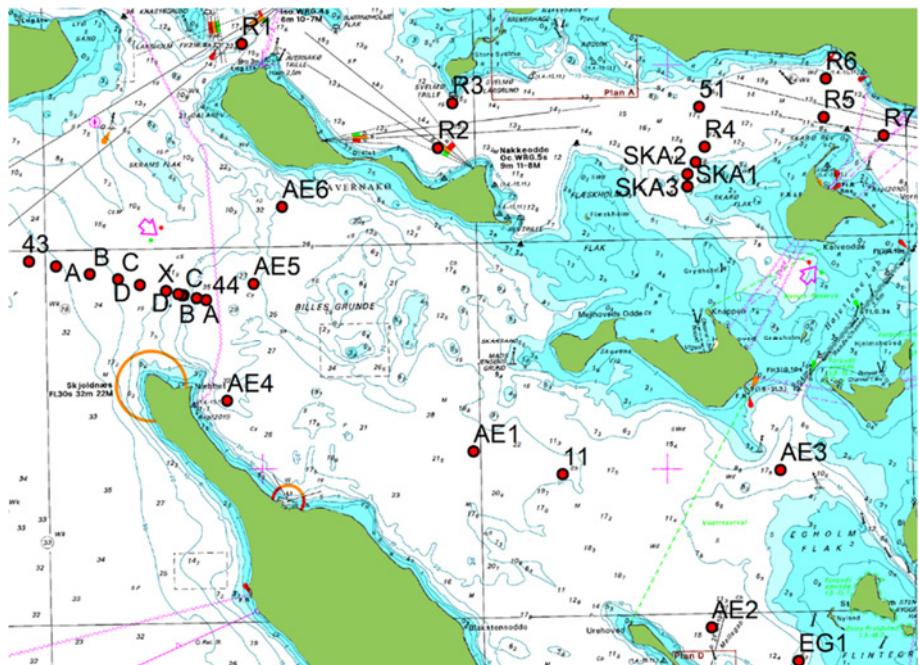
I Mariager Fjord steg pH signifikant frem til midten af 1990'erne ( $0,016 \text{ yr}^{-1}$ ), hvorefter pH faldt signifikant ( $0,012 \text{ yr}^{-1}$ ). Disse trends kan forklares med en kraftigt stigende produktion fra 1980 og frem til midten af 1990'erne efterfulgt af en faldende produktion. I Odense Fjord udviser pH et fald ca. 3 gange over forsuringen i oceanerne, hvilket betyder, at faldende tilførsler af næringsstoffer og stigende temperaturer også har bidraget til ændringen i pH (Carstensen et al., 2018).

Samlet set falder pH i de seneste to årtier som forventet i de fleste danske fjorde og kystområder med undtagelse af området omkring Storebælt og Lillebælt. Specielt det sydlige Lillebælt og Det Sydfynske Øhav er plaget af udbredt iltsvind med en tendens til øget iltsvind i de senere år (Hansen & Høgslund 2020). Disse resultater indikerer, at eutrofiering stadig er et stort problem i dette område (se nedenfor). Alkaliniteten stiger i de danske havområder, hvilket hovedsageligt skyldes øget  $\text{A}_T$  i Østersøen og større tilførsler fra de danske oplande. Den øgede eksport af  $\text{A}_T$  fra land skyldes større nedbør uden kalkning af landbrugsjorde. Stigende  $\text{A}_T$  i de danske fjorde og kystområder vil derfor delvist kunne afbøde den stigende forsuring.

### 3.4 Forsuring og iltsvind

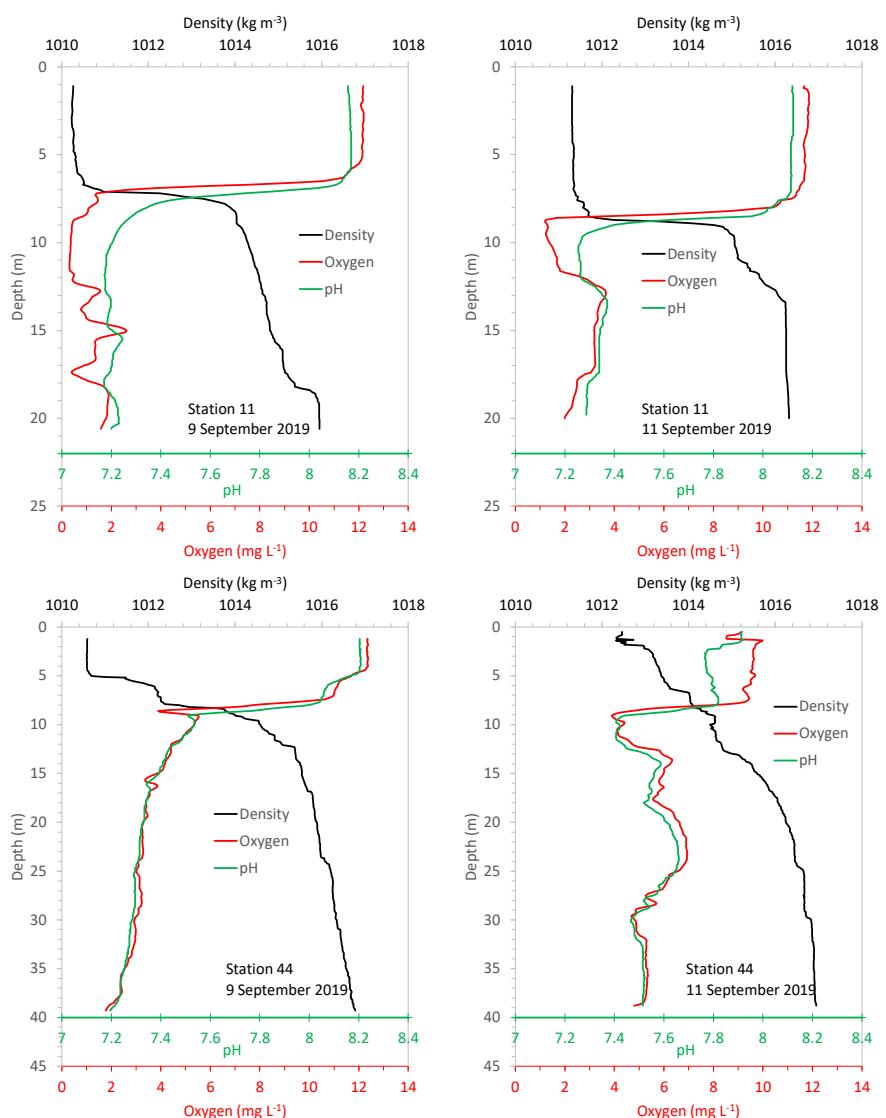
Målinger af pH og  $\text{A}_T$  i NOVANA-overvågningsprogrammet indsamles oftest i forbindelse med primærproduktionsmålinger, hvor der tages prøver i overfladen og omkring springlaget. Målingerne under springlaget er ikke nødvendigvis repræsentative for hele bundlaget. Derfor er der indsamlet data for karbonatsystemet i forbindelse med et tog med forskningsskibet Aurora i september 2019 for at få et bedre indblik i forsuringen af de dybere vandlag.

Der blev indsamlet 54 CTD-profiler i området mellem Ringsgaardbassinet, Ærøbassinet og det sydlige Lillebælt (Figur 3.11). På CTD'en var der ud over salinitet og temperatur ligeledes sensorer for pH og ilt. Derudover blev der på enkelte af disse stationer (7 i alt) udtaget diskrete vandprøver, hvor der blev målt  $\text{A}_T$  og DIC.



**Figur 3.11.** Stationer med profilmålinger i forbindelse med Auroratogt i september 2019. Nogle af stationerne blev besøgt to gange.

Enkelte stationer blev besøgt flere gange inden for få dage, hvilket giver mulighed for at undersøge ændringer over kort tid. På station 11 i Ærøbassinet var der en lagdeling omkring 7-8 m, som tydeligt adskilte overfladen fra bundvandet (**Figur 3.12**). Iltkoncentrationen og pH var henholdsvis omkring 12 mg/l og 8,1 pH-enhed i overfladen, men faldt begge kraftigt over springlaget til omkring 2 mg/l og 7,2-7,3 pH-enhed i bundvandet. Det skal bemærkes, at der d. 11. september var trængt en vandmasse ind på dybder mellem 12 og 18 m, som havde lidt højere iltkoncentrationer og pH. Dette ses også på station 44, hvor bundvand fra det sydlige Lillebælt flyder ind over tærsklen fra det sydlige Lillebælt til Ærøbassinet. Her ses vandmasser med lidt højere iltkoncentration og pH på dybder mellem 15 og 30 m. Overfladevandet ændrer også karakter på begge stationer med skift i salinitet fra 15-15,5 d. 9. september til 16,5-17 d. 11. september. Iltkoncentrationen og pH ved bunden steg også over de to dage fra 2 mg/l og 7,2 pH-enhed til 5 mg/l og 7,5 pH-enhed. Disse forholdsvis store variationer inden for få dage viser en dynamisk transport af vandmasser i området.

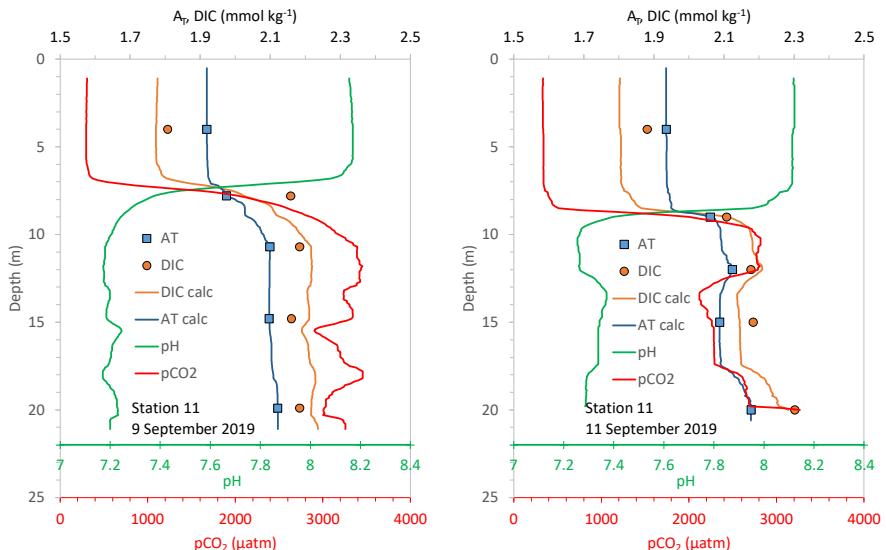


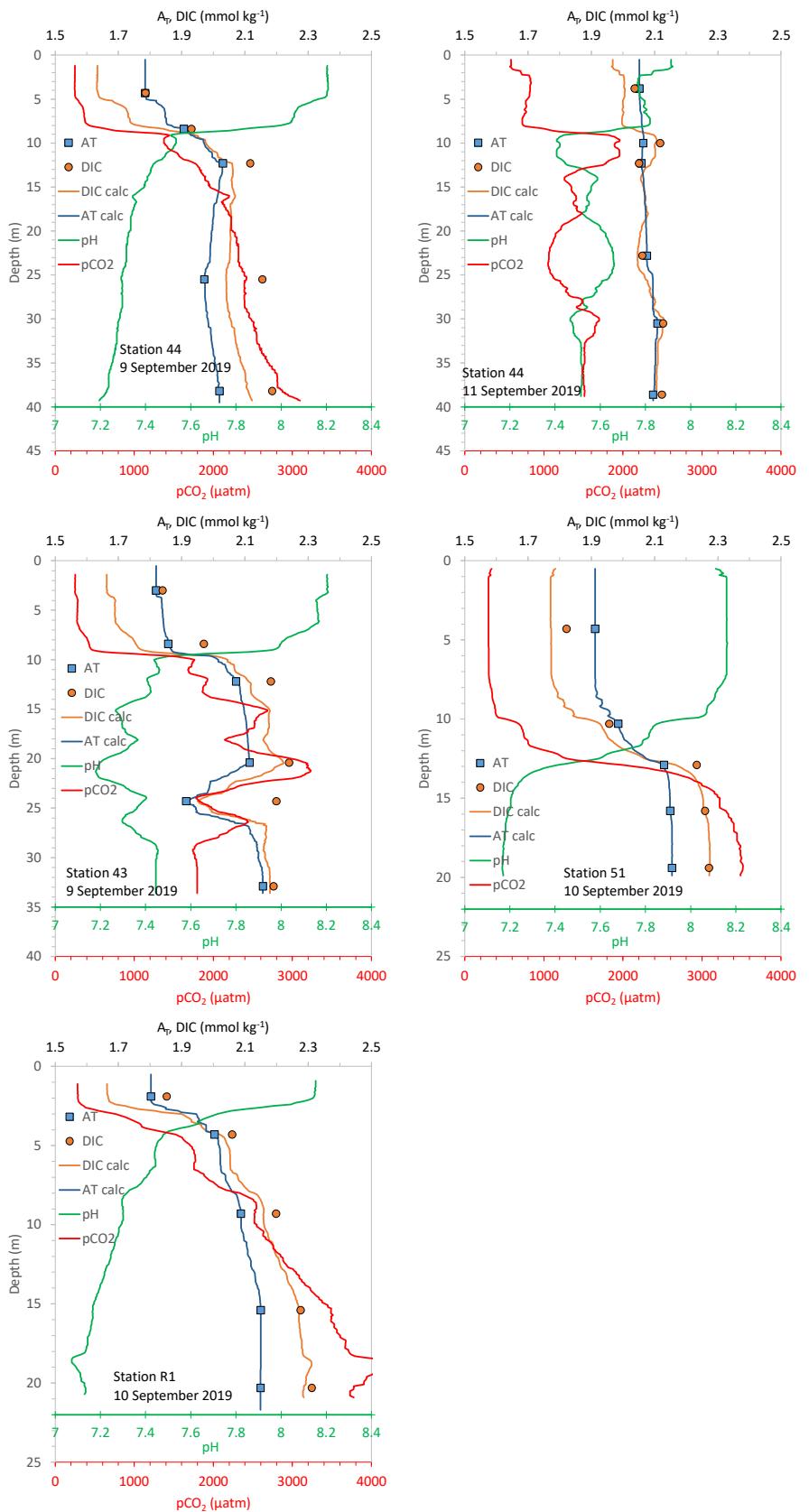
**Figur 3.12.** CTD-profiler med densitet (udregnet fra salinitet og temperatur), ilt og pH<sub>TOT</sub> på en station i den centrale (Station 11) og vestlige (Station 44) del af Ærøbassinet. Profilerne er målt på den samme station med to dages mellemrum.

Der er en tydelig kobling mellem ilt og pH, da de begge er styret af balancen mellem produktion og respiration, men det ses også, at der er en forsinkelse på pH-sensoren, som viser sig ved, at dynamikken i pH er forskudt med ca. 0,3-0,5 m i profilen.

På de 7 stationer med diskrete vandprøver er  $A_T$  interpoleret over dybden ved at lade  $A_T$  følge variationerne i densitet mellem de diskrete observationer (**Figur 3.13**). På basis af profiler for pH og  $A_T$  er profiler for resten af karbonatsystemet ligeledes beregnet (se Kapitel 2). Det ses, at DIC og  $A_T$  er tæt koblede, idet bikarbonat udgør størstedelen af både  $A_T$  og DIC. De højere DIC-niveauer under springlaget skyldes en højere respiration end optag i forbindelse med primærproduktion. Faldet i pH over springlaget medfører en drastisk stigning i  $pCO_2$ , idet lavere pH forskyder specieringen af DIC mod højere koncentrationer af  $CO_2$  (**Figur 2.1**). Bundvandet har typisk  $pCO_2$  omkring 3000  $\mu\text{atm}$  (eller ppm), men der er også værdier over 4000  $\mu\text{atm}$ . Disse  $pCO_2$ -niveauer i bundvandet er noget højere end middelniveauerne i overvågningsdata, som typisk repræsenterer springlaget (**Figur 3.9**).

DIC er både målt (diskrete prøver) og beregnet ud fra kombinationen af pH og  $A_T$  (profiler) (**Figur 3.13**). Der er en forskel på over 0,1 mmol kg<sup>-1</sup> mellem den målte og den beregnede DIC-koncentration, specielt omkring springlaget, hvilket skyldes måleusikkerheder på alle tre variable (DIC,  $A_T$  og pH), og at dybdeangivelserne for profiler og diskrete vandprøver ikke nødvendigvis matcher. Der er dog en tendens til, at målt DIC i overfladen er højere end den beregnede værdi, hvilket ikke kan forklares på nuværende tidspunkt.





**Figur 3.13.** Profiler af karbonatsystemets variable fra Ærøbassinet (Station 11 og 43), det sydlige Lillebælt (Station 43) og Ringsgaardbassinet (Station 51 og R1) (Figur 3.11). Profilerne på station 11 og 44 er målt på den samme station med to dages mellemrum. Discrete vandprøver for  $A_T$  og DIC er markeret med symboler.

## 4 Karbonatsystemet i forvaltningsmodeller

Modeller indgår som en vigtig komponent i de danske vandplaner for forvaltning af havmiljøet. Fokus har hidtil været på at modellere koblingen mellem tilførsler af næringsstoffer og tilstanden for en række økologiske indikatorer (f.eks. klorofyl). Modellerne kan simulere udviklingen af disse indikatorer ud fra valgte scenarier for både tilførslen af næringsstoffer og udviklingen i klimaet. Dermed kan de øvre talegrænser for tilførslen af næringsstoffer bestemmes, hvis en række fastlagte grænseværdier for de økologiske indikatorer skal overholdes.

Forsuring er en nyere potentiel trussel mod havmiljøet, og derfor indgår processerne omkring forsuring ikke i de nuværende forvaltningsmodeller i Danmark. Men stigende udledning af CO<sub>2</sub> og temperaturer vil gradvist øge forsuringen, hvilket potentielt kan påvirke organismer og ændre samfundsstrukturerne i havmiljøet og dermed den økologiske tilstand. Derfor har vi implementeret karbonatsystemet og dets processer i en eksisterende forvaltningsmodel for at kunne simulere den kombinerede effekt af øget CO<sub>2</sub> i atmosfæren, stigende temperaturer og ændrede tilførsler af næringsstoffer.

For at vise mulighederne for at implementere karbonatsystemet i forvaltningsmodeller har vi anvendt FlexSem-modellen, som er et fleksibelt værktøj baseret på en generel underliggende platform for beskrivelse af hydrodynamikken. Som udgangspunkt bruges en etableret hydrodynamisk opsætning for Horsens Fjord. Formålet er at demonstrere mulighederne for at inkludere forsuring i eksisterende forvaltningsmodeller.

### 4.1 FlexSem-modellen

FlexSem har været anvendt til modellering af forskellige miljøer fra Arktis til tempererede og tropiske farvande (Larsen et al., 2020a). FlexSem-modellen er velegnet til idealiserede eller mere komplekse studier i kystnære områder (fjorde, udløb fra ferskvandskilder) og åbne farvande. Derudover tilbyder FlexSem forskellige moduler, herunder hydrodynamik, sedimentdynamik, økologiske moduler og agentbaserede modeller (ABM). Den modulære opbygning af FlexSem-systemet giver brugeren mulighed for at køre de forskellige moduler separat. Disse funktioner er nyttige til specifikt at teste nye moduler, før de kobles med de andre modelkomponenter. Derudover kan brugerne udvikle deres egne tilpassede ligningssystemer til implementering af specifikke processer ved hjælp af et brugerinterface.

FlexSem anvender ustrukturerede masker i den horizontale dimension (se **Figur 4.1**) og en vertikal diskretisering af dybdeniveauer. Dermed kan FlexSem simulere både 0-D (kun en beregningscelle), 1-D, 2-D og 3-D modeller, hvilket giver mulighed for en meget bred vifte af applikationer fra simple boksmodeller til komplekse 3D-modeller med høj rumlig oplosning. Kildekoden er frit tilgængelig under GNU-licensen (<https://marweb.bios.au.dk/flexsem/> og Larsen et al., 2020b).

### 4.2 Karbonatsystemets processer

De vigtigste variable for beskrivelse af det marine karbonatsystem er opløst uorganisk kulstof (DIC, som også benævnes C<sub>T</sub>), total alkalinitet (A<sub>T</sub>), CO<sub>2</sub>-

partialtryk ( $p\text{CO}_2$ ), pH, temperatur (T) og saltholdighed (S). Procesligningerne for disse variable er beskrevet mere detaljeret i Gustafsson (2013). Ligesom Gustafsson (2013) benyttes DIC,  $A_T$ , T og S som tilstandsvariable, og andre variable i karbonatsystemet som pH og  $p\text{CO}_2$  kan derefter beregnes ud fra ligningerne i karbonatsystemet (2.10-2.11 og Appendix A) og definitionen af alkalinitet (2.15).

Alkalinitet påvirkes af en række forskellige biogeokemiske processer: udfældning og oplosning af kalciumkarbonat, nitrat- og ammoniumbaseret primær produktion, mineralisering, nitrifikation, denitrifikation, sulfatreduktion og sulfidoxidation (Wolf-Gladrow et al., 2007). Tilsvarende påvirkes DIC af optag af  $\text{CO}_2$  eller  $\text{HCO}_3^-$  ved produktion og tilsvarende frigivelse under respiration, foruden frigivelse af  $\text{CO}_2$  ved denitrifikation og sulfatreduktion (Wolf-Gladrow et al., 2007). Som et første skridt til beregning af pH og  $p\text{CO}_2$  fra  $A_T$  og DIC udtrykkes alle bidrag til alkalinitet i (2.15) som funktioner for  $[\text{H}^+]$  (Appendix A). Derefter løses ligningen (2.15) for  $[\text{H}^+]$  for hvert beregningspunkt i modellen. Den ikke-lineære ligning ( $f([\text{H}^+])$ ) kan ikke løses eksakt, og derfor anvendes en iterativ algoritme (Newton-Raphson) for at opnå en numerisk tilnærmet værdi. Algoritmen starter med et første 'best guess' af løsningen ( $x_0$ ) for  $[\text{H}^+]$ , og metoden beregner derefter iterativt nye løsninger for  $x_{i+1} = [\text{H}^+]$  på basis af alkalinitetsfunktionen ( $f(x_i)$ ) og dens afledte ( $f'(x_i)$ ), indtil et fastsat præcisionsmål er nået, som indikerer, at algoritmen er konvergeret.

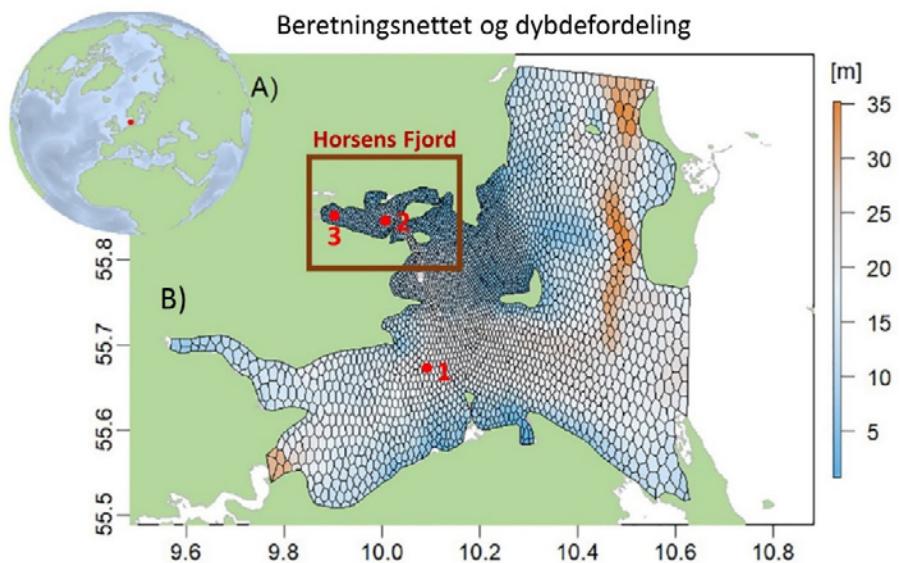
$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \quad (4.1)$$

På grund af designet af FlexSem var antallet af iterationer begrænset til fem pr. tidskridt, hvilket sikrer en tilpas præcision i løsningen for  $[\text{H}^+]$  og dermed pH (2.1). Koncentrationen af  $[\text{CO}_2^*]$ ,  $f\text{CO}_2$  og  $p\text{CO}_2$  beregnes derefter ud fra (2.9) og (2.12).

### 4.3 Simuleringer af Horsens Fjord

Hovedformålet var at teste implementeringen af karbonatsystemets ligninger i forvaltningsmodellen FlexSem, og til det formål benyttes en eksisterende 3-D koblet hydrodynamisk-biogeokemisk model af Horsens Fjord og nærliggende områder (Figur 4.1). Beregningsnettet består af sekskanter varierende fra 130 op til 1800 m i horisontal oplosning med de mindste gitterceller i Horsens Fjord. Den vertikale oplosning ændrer sig gradvist fra 1 m i de øverste 4 m af vandsøjen til 10 m i det dybeste lag (26–36 m).

FlexSem-hydrodynamikken er koblet til den biogeokemiske ERGOM-model (Ecological Regional Ocean Model; [www.ergom.net](http://www.ergom.net); Maar et al., 2018). ERGOM-modellen beskriver næringsstoffers omsætning ved optag fra tre ftoplanktongrupper, græsning af to zooplanktongrupper, produktion og remineralisering af detritus samt iltodynamik. Modelområdet er relativt lavvandet (< 36 m dybt) og udviser stor variation i salinitet og næringsstofkoncentrationer på grund af indstrømninger af både brakvand fra Østersøen og vand med høj salinitet fra Nordsøen såvel som tilførsler fra lokale vandløb (Maar et al., 2011). Horsens Fjord har en gennemsnitlig dybde på 2,9 m og to store lokale ferskvandskilder, Hansted og Bygholm-vandløb (Markager et al. 2011).



**Figur 4.1.** 3-D modelopsætningen af FlexSem for Horsens Fjord. Røde fyldte cirkler angiver placeringer af overvågningsstationer anvendt til analyse af modeldata og modelvalidering (nordlige Lillebælt). Station 1: Nordlige Lillebælt, station 2: ydre Horsens Fjord, station 3: indre Horsens Fjord.

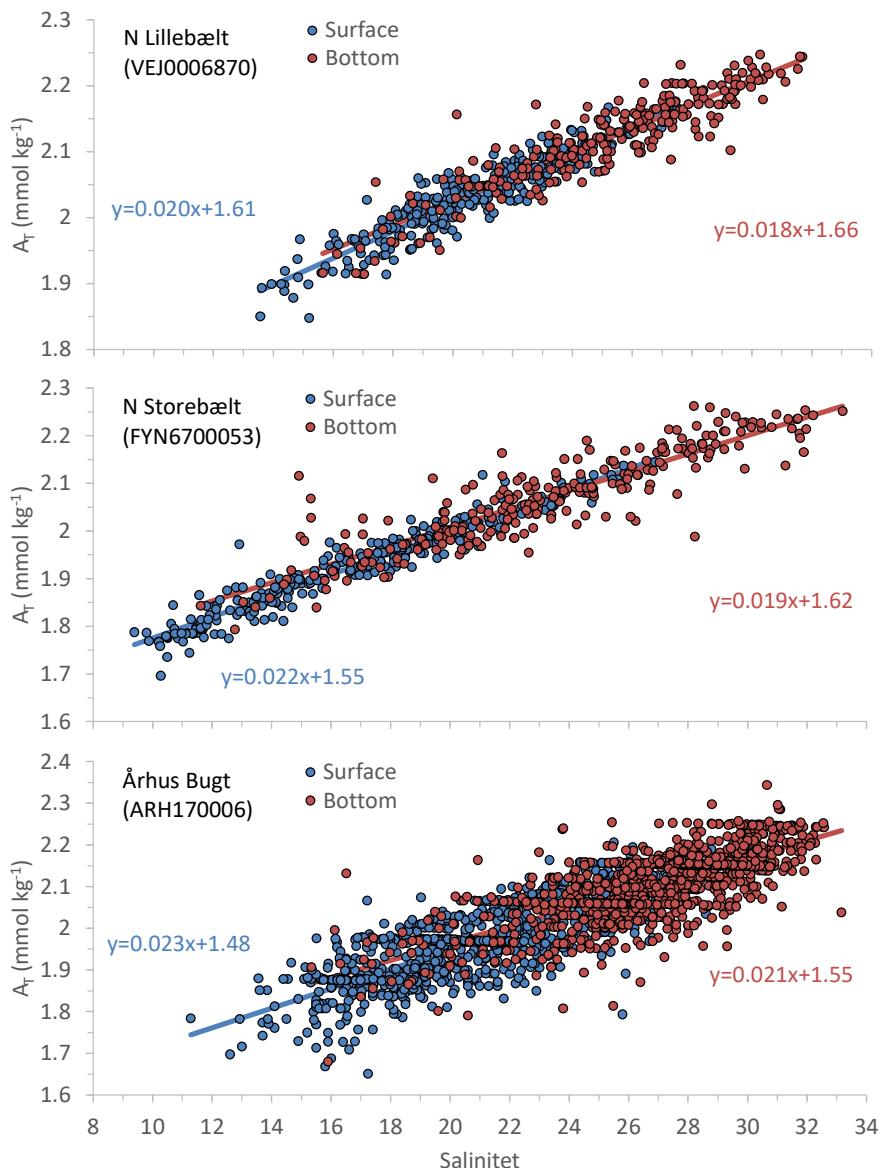
#### 4.3.1 Inputdata

Den hydrodynamiske del af FlexSem benytter vandniveau, hastigheder, temperatur (T) og saltholdighed (S) fra CMEMS ([marine.copernicus.eu](http://marine.copernicus.eu)) for de ydre grænsesnit. CMEMS T og S data benyttes ligeledes som startværdier for simulationen. For den økologiske model benyttes interpolerede værdier af næringsstoffer fra repræsentative NOVANA-overvågningsstationer.

Næringsstoftilførsel og afstrømning fra 13 oplandskilder i hele modelområdet er beregnet med DK-QNP-modellen (Thodsen et al., 2019). Derudover er karbonatsystemets processer drevet af tidsserier for tilstandsvariablerne DIC (opløst uorganisk karbon) og  $A_T$  (alkalinitet), der repræsenterer gennemsnitlige koncentrationer i ferskvandafstrømningen til Horsens Fjord og omegn i overfladen, beregnet ud fra de tilgængelige målinger i oplandets vandløb.

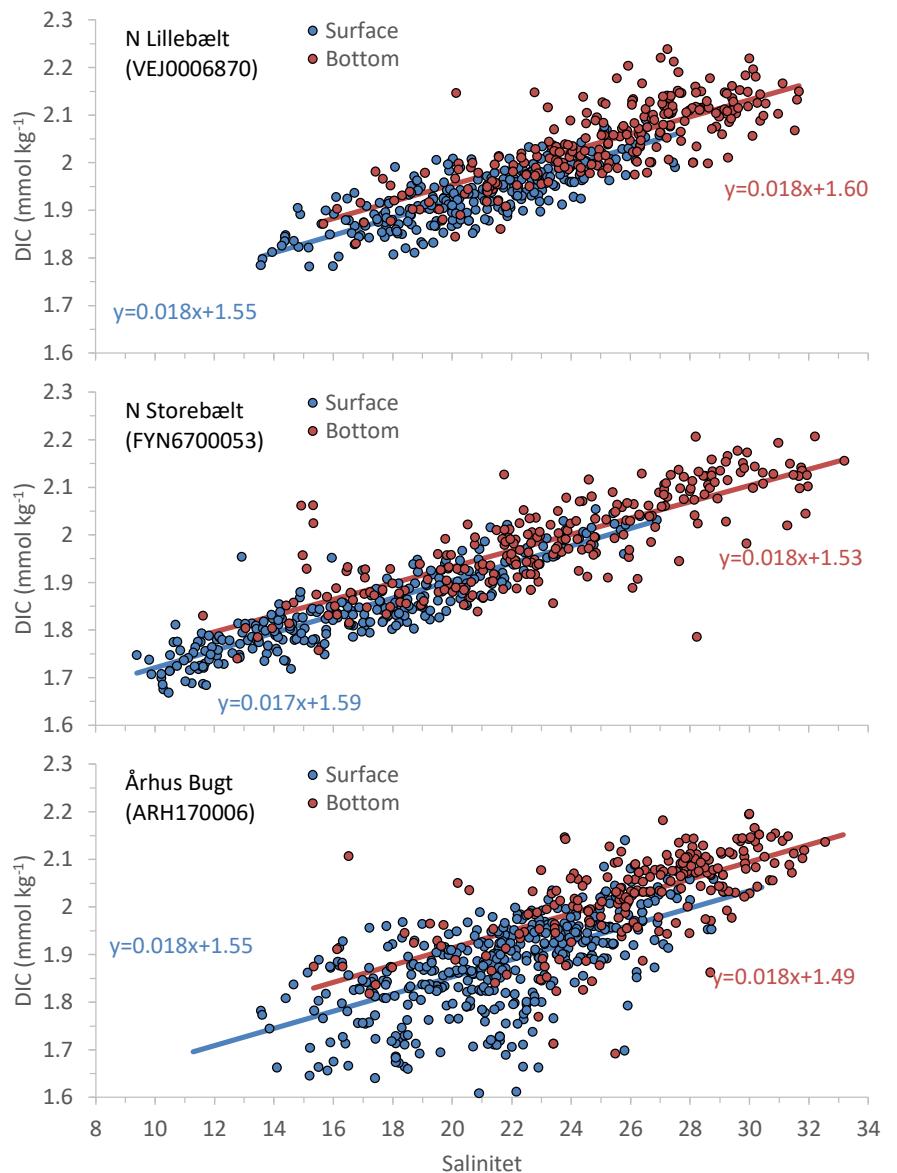
For tilstandsvariablene  $A_T$  og DIC er de tre grænsesnit beskrevet ud fra overvågningsdata på stationerne N Lillebælt, Storebælt og Århus Bugt. Disse tre stationer har alle et rimeligt datagrundlag til at kunne beregne inputdata for  $A_T$  og DIC.

$A_T$  er en quasi-konservativ variabel, idet produktion og respiration ikke ændrer på  $A_T$ . De eneste væsentlige processer, som påvirker  $A_T$  ud over opblanding af vandmasser med forskellig  $A_T$ , er bidrag fra sulfat-reduktion under iltfrie forhold, optag fra kalkdannende organismer samt et tilsvarende bidrag, når disse kalkskeletter går i opløsning. Selvom iltsvind kan optræde i bundvandet på de tre stationer, har der ikke været registreret iltfrie forhold, som kan påvirke  $A_T$ . Ydermere er vandsøjen på de tre stationer forholdsvis dyb uden store forekomster af muslinger (eller andre kalkdannende organismer), som kan påvirke  $A_T$ . Derfor er der en forholdsvis entydig relation mellem  $A_T$  og salinitet, som dog er svagt forskellig mellem overfladevandet og bundvandet (Figur 4.2). Det er derfor muligt at beregne grænseværdier for  $A_T$  ud fra grænseværdierne for salinitet.



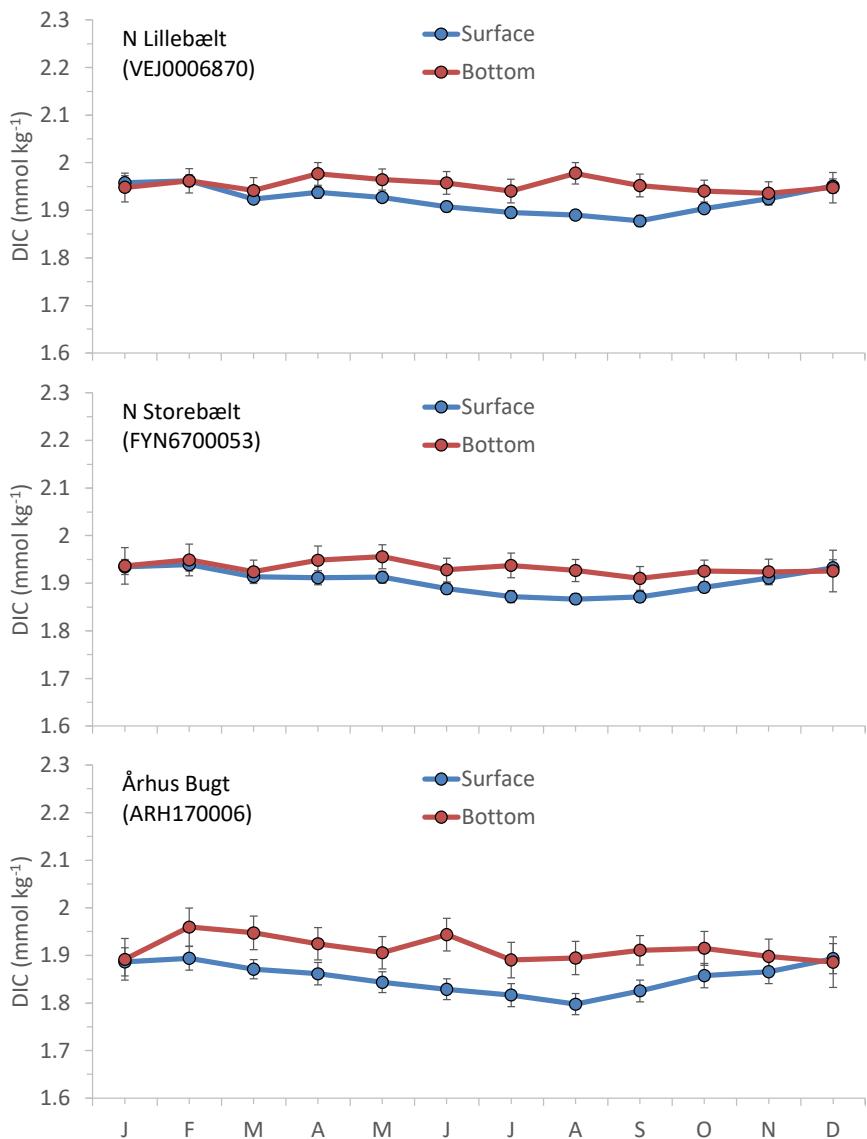
**Figur 4.2.** Relationer mellem  $A_T$  og salinitet for de tre stationer, som repræsenterer de ydre grænzesnit for modelopsætningen.

Størstedelen af  $A_T$  udgøres af hydrogenkarbonationen og karbonationen, og derfor varierer DIC også i relation til salinitet. Men DIC er ikke quasi-konservativ som  $A_T$ , idet produktion og respiration ændrer på mængden af DIC. Derfor forventes DIC desuden at variere hen over året og med dybden. Følgelig beskrives DIC ud fra salinitet og et sæsonafhængigt skæringspunkt. Relationen mellem DIC og salinitet (Figur 4.3) er sammenlignelig med relationen for  $A_T$  og viser, at salinitet er en afgørende faktor for DIC-koncentrationen.



**Figur 4.3.** Relation mellem DIC og salinitet for de tre stationer, som repræsenterer de ydre grænser for modelopsætningen. Skæringspunktet er vist som gennemsnit af 12 månedsværdier.

Der er ligeledes en markant sæsonvariation i DIC ud over relationen til salinitet (**Figur 4.4**). DIC-middelværdier for overflade- og bundvand er sammenlignelige i vintermånederne, men større produktion i overfladen i forår- og somtermånederne resulterer i et kraftigere fald i DIC sammenlignet med bundvandet. Større opblanding af overflade- og bundvand i løbet af efteråret betyder, at DIC i de to vandlag bliver mere sammenlignelige.

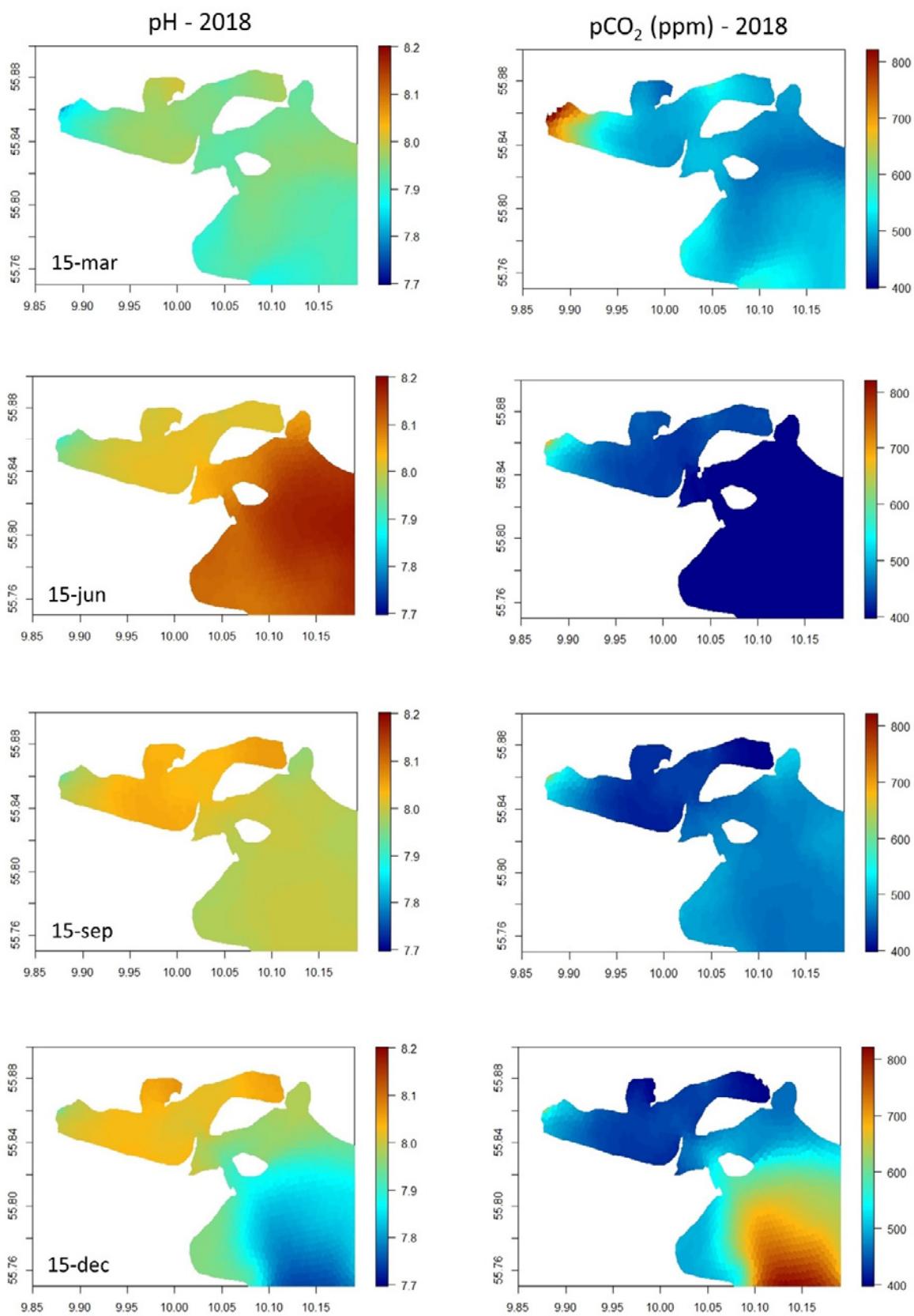


**Figur 4.4.** DIC-månedsmidler bestemt for salinitet på 20 af de tre stationer, som repræsenterer de ydre grænser for modelopsætningen.

### 4.3.2 Resultater

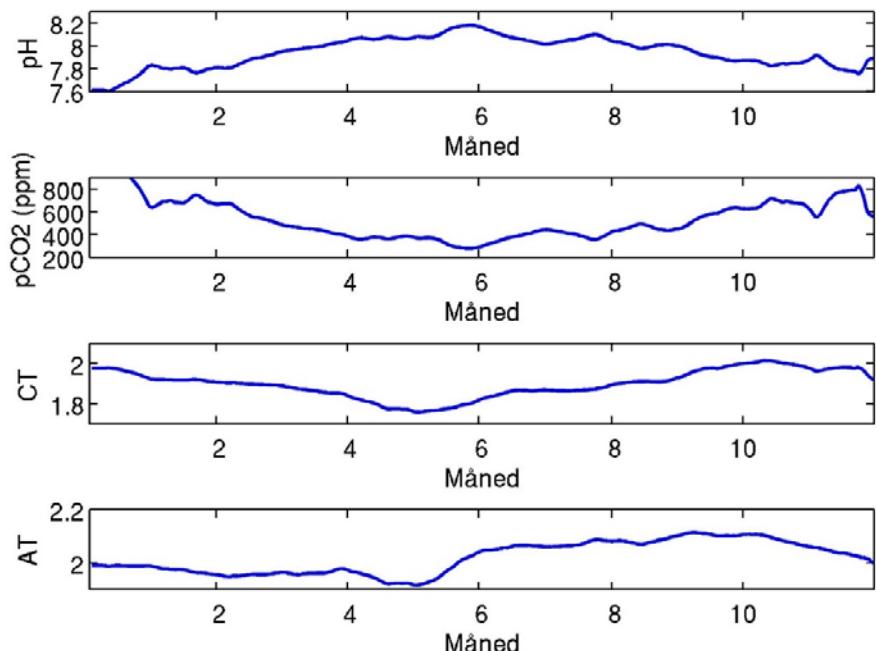
#### Referenceeksperiment

Dette afsnit beskriver modelresultaterne fra en simulering af et helt år (2018) for variablerne pH og  $p\text{CO}_2$ . Den koblede fysisk-biogeokemiske model er kørt med et tidsskridt på fem minutter. pH viser en udpræget sæsonbetinget cyklus med lavere værdier i foråret (marts) og vinteren (december) og de højeste værdier om sommeren (juni) (Figur 4.5). Modelsimuleringerne viser også en udpræget forskel i den årlige pH-variation mellem indre Horsens Fjord (7,9 til 8,1) og de åbne farvande (7,8 til 8,2). Modelresultater giver de højeste  $p\text{CO}_2$ -værdier (og laveste pH) i marts i den vestlige del af Horsens Fjord. Disse høje værdier skyldes formentlig de relativt høje ferskvandstilførsler, som har høj DIC og lav pH. Laveste  $p\text{CO}_2$ -værdier ses om sommeren, hvor optag fra primærproduktion har trukket niveauet ned. Forskellene mellem forhøjet vinter og lavere sommer  $p\text{CO}_2$ -niveauer er igen højest i det åbne farvand øst for Horsens Fjord.



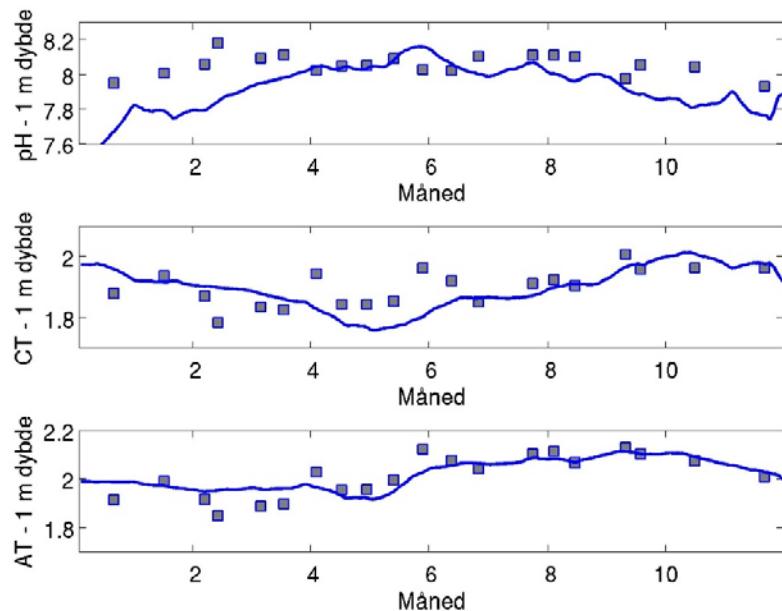
**Figur 4.5.** Modelleret pH og  $p\text{CO}_2$  (ppm) i 0,5 m's dybde i Horsens Fjord og omliggende områder for fire udvalgte datoer, som repræsenterer forskellige årstider.

Tidsserier af pH,  $p\text{CO}_2$  og DIC for referencestation 1 (**Figur 4.1**) fremhæver sæsonvariationen i modelresultaterne (**Figur 4.6**). pH stiger markant fra minimumsværdier på 7,6 til 7,8 om vinteren til maksimale værdier mellem 8,0 og 8,15 mellem april og september. Denne stigning i pH-værdier modsvares af fald i  $p\text{CO}_2$  og DIC.



**Figur 4.6.** Tidsserier af modelleret pH,  $p\text{CO}_2$ , DIC ( $C_T$ ,  $\text{mmol kg}^{-1}$ ) og  $A_T$  ( $\text{mmol kg}^{-1}$ ) i overfladen ( $0,5 \text{ m}$ ) i 2018 ved NOVANA-station 1 (Figur 4.1) i 2018. Tidsserierne er udglattet med et 10-dages glidende gennemsnit.

Det er svært at vurdere, om modellen passer ud fra overvågningsdata, da der ikke måles hverken  $p\text{CO}_2$  eller DIC som en del af overvågningen, og da der ikke er målt pH og  $A_T$  i Horsens Fjord igennem en hel sæson. Derfor er modelresultaterne sammenlignet med NOVANA-station 1 i det Nordlige Lillebælt, hvor der er målt pH og  $A_T$  henover hele året i 2018 (Figur 4.7). Generelt er der en god overensstemmelse mellem modeldata fra FlexSem og pH målt på overvågningsstationen med undtagelse af pH-værdier i januar 2018, som er betydeligt lavere i modellen end i overvågningsdata.

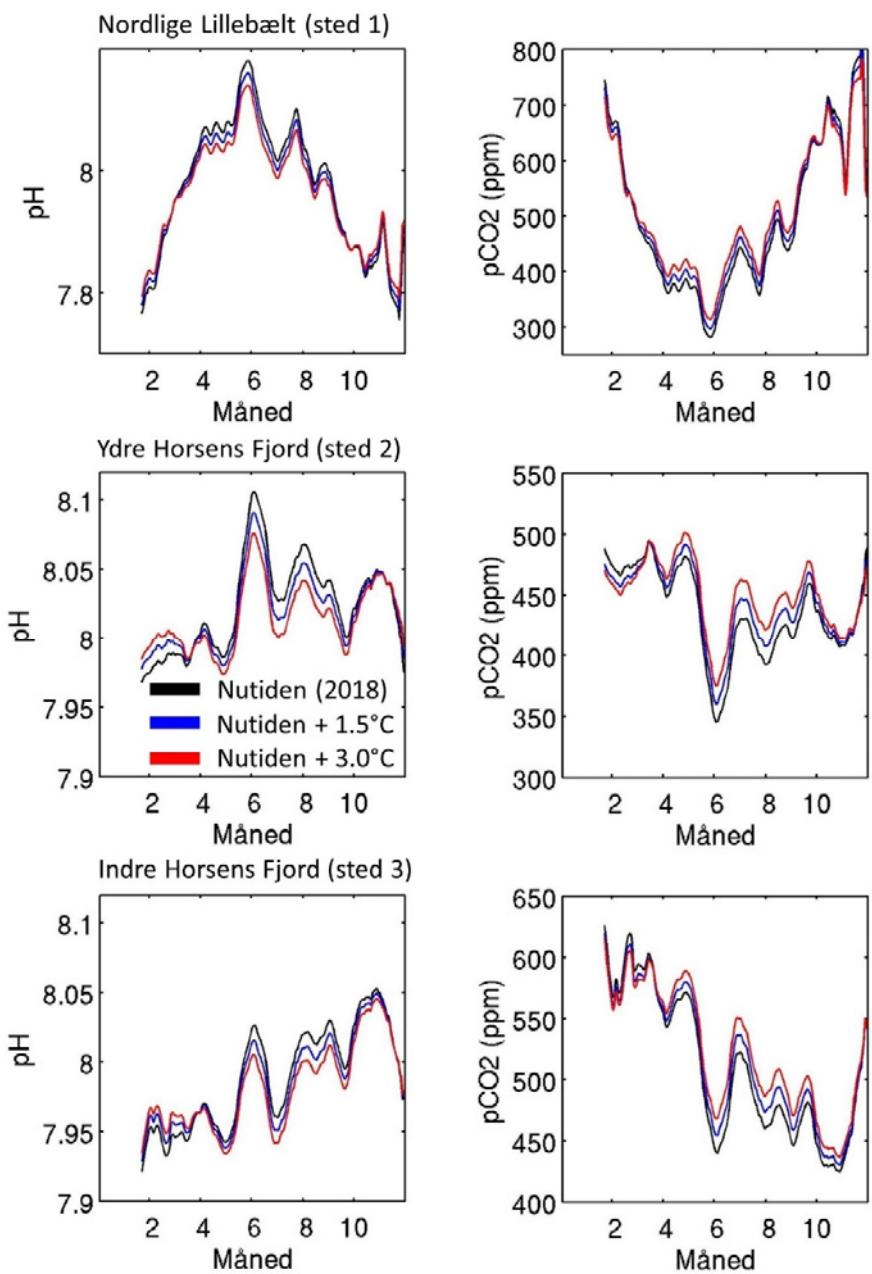


**Figur 4.7.** Tidsserier af målte (korrigeret for in-situ temperatur) og modelleret (FlexSem) pH, DIC ( $C_T$ ) og  $A_T$  i overfladen (1,0 m) ved NOVANA-station 1 (Figur 4.1).

### Scenarier

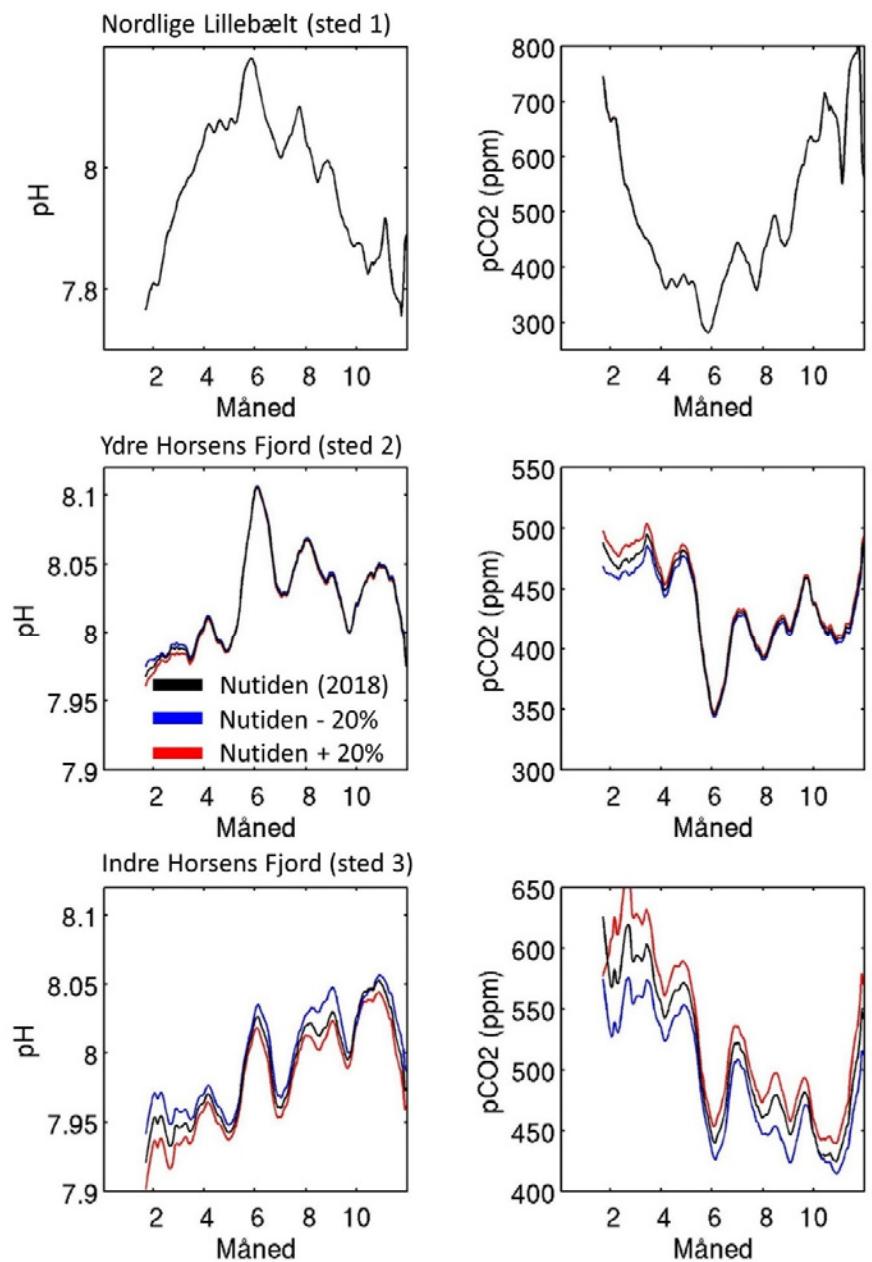
Karbonatsystemets variable, herunder pH og  $pCO_2$ , ændrer sig med blandt andet temperatur, næringsstoftilførsler og ferskvandsafstrømning. Derfor er følsomheden i pH og  $pCO_2$  undersøgt ud fra fremtidige scenarier for temperaturstigninger (nuværende,  $+1.5^{\circ}C$  og  $+3.0^{\circ}C$ ) og afstrømning fra land (nuværende, -20 % og +20 %) ved at ændre på disse inputdata til FlexSem-modellen. Disse simulationer køres enkeltvis, således at alle andre input og randbetingelser er uændrede. Ændringer i tilførslen af næringsstoffer er ikke vist, da det ikke er lykkedes at opnå en passende kalibrering i forhold til ERGOM-modellen.

En temperaturstigning på  $3^{\circ}C$  medfører et fald i pH på op til 0.03 enhed i forhold til den nuværende forsuringstilstand med de største ændringer mellem maj og september (Figur 4.8). Tilsvarende bevirkede temperaturstigningerne en øget  $pCO_2$  med op til 40 ppm. Som forventet var effekten af temperaturstigninger generel over hele modelområdet med ubetydelige forskelle i pH og  $pCO_2$  mellem de tre lokaliteter.



**Figur 4.8.** Tidsserier af modelleret pH og  $p\text{CO}_2$  i overfladen (0,5 m) ved tre forskellige stationer (Figur 4.1). Blå og røde linjer repræsenterer scenarier for temperaturstigninger i forhold til 2018 (sort linje). De første 30 dage (model spin-up) er ikke vist. Modelresultaterne er udgjort med et 10-dages glidende gennemsnit.

Ændringer i ferskvandstilførslen påvirker karbonatsystemets variable lidt forskelligt (Figur 4.9). De største ændringer er for pH og  $p\text{CO}_2$  i den indre del af Horsens Fjord, hvor en 20 % højere ferskvandsafstrømning giver et fald i pH på op til 0,02 enhed og en stigning i  $p\text{CO}_2$  på op til 40 ppm. Tilsvarende stigninger i pH og fald i  $p\text{CO}_2$  ses ved faldende ferskvandsafstrømning. De største ændringer er mellem slutningen af januar og april, hvor ferskvandsafstrømningen er størst. Effekten af ferskvandstilførslen falder ud mod de mere åbne dele af modelområdet. Kystområder tæt på ferskvandskilder er mest påvirket af temperatur og ferskvandstilførsler.



**Figur 4.9.** Tidsserier af modelleret pH og  $p\text{CO}_2$  i overfladen (0,5 m) ved tre forskellige stationer (Figur 4.1). Blå og røde linjer repræsenterer scenarier for ændringer i ferskvandsafstrømningen i forhold til 2018 (sort linje). De første 30 dage (model spin-up) er ikke vist. Modelresultaterne er udgjættet med et 10-dages glidende gennemsnit.

Simuleringerne blev udført i et år (2018) og viste, at pH kun var moderat påvirket af temperaturændringer. En stigning i in-situ temperaturen på op til 3 °C reducerede pH i undersøgelsesområdet med op til 0,03 pH-enheder. Disse ændringer varierer hen over sæsonen, men er konsistente hen over modelområdet som helhed. Simulationer af  $\text{A}_T$  og DIC-tilførsler med ændret ferskvandstilførsel fra oplandet forårsagede de største ændringer i kystområderne tæt på ferskvandskilder. Derfor blev de største pH-ændringer fundet i indre Horsens Fjord. Omstedt et al. (2010) har vist, at stigende næringsstofbelastninger fra oplandske kilder kan øge sæsonvariationen i pH og tilmed øge forsurering om vinteren.

#### **4.3.3 Begrænsninger i modellen**

Karbonatsystemet i vores model er hovedsageligt drevet af DIC og  $A_T$  i ferskvandsafstrømningen og randbetingelser. Den koblede fysisk-biogeokemiske model giver realistiske laterale og vertikale fordelinger af T, S og næringsstofkoncentrationer. Lokal produktion og forbrug af CO<sub>2</sub> under algeopblomstringer og andre biogeokemiske processer er dog endnu ikke inkluderet i den nuværende version af modellen.

En vigtig faktor for pH-balancen er optagelsen af atmosfærisk CO<sub>2</sub>. Omstedt et al. (2010) har vist, at en kombination af øgede CO<sub>2</sub>-niveauer i atmosfæren og nedsat alkalinitet kan medføre store reduktioner i pH. Denne effekt er endnu ikke inkluderet i denne version af modellen, men kan implementeres i fremtidige versioner for en mere nøjagtig beskrivelse af det marine karbonatsystem. Det er derfor sandsynligt, at modellen ikke estimerer CO<sub>2</sub>-niveauerne korrekt og dermed de tilhørende parametre (pH, pCO<sub>2</sub>). Dog har simuleringerne vist, at karbonatsystemet kan implementeres i de eksisterende forvaltningsmodeller, og at det vil være muligt på sigt at kunne vurdere potentielle forsuringseffekter fra stigende CO<sub>2</sub> i atmosfæren, stigende temperatur og ændrede tilførsler af næringsstoffer.

## 5 Biologiske effekter af forsuring

Biologiske effekter af havforsuringen er et forholdsvis nyt forskningsområde i det internationale forskningsmiljø, som i høj grad er blevet drevet af et samarbejde mellem kemikere og biologer (Hurd et al., 2020). Det var i slutningen af 1990'erne og starten af 2000'erne, at forskningen i, hvad havforsuringen betyder for det marine liv, rigtigt begynde at tage fart. Forskningsområdet har siden dengang været et af de hurtigst voksende områder inden for den marine forskning (Riebesell & Gattuso, 2015). Langt de fleste af de udførte eksperimenter i den forbindelse har rapporteret forskningsresultater fra en forsimplert og stærkt kontrolleret eksperimentel opsætning, hvor der er målt på korttidsfysiologiske parametre hos de undersøgte organismer (Wahl et al., 2016). De fleste undersøgelse af biologiske effekter er samtidig lavet på enkeltarter, selvom det er langtidseffekterne på marine samfund, der burde have den største interesse (Riebesell & Gattuso, 2015). Inden for de sidste ca. 5-7 år er det blevet tydeligt, at dynamikkerne omkring havforsuringen er meget komplekse (Hurd et al., 2020), og der er blevet stillet spørgsmål om, om resultaterne fra forsimplerede forsøgsopsætninger har den fornødne biologiske relevans til at kunne forudsige de biologiske effekter i det marine miljø (Cornwall & Hurd, 2016; Riebesell & Gattuso, 2015; Wahl et al., 2016). I nærværende kapitel præsenterer vi et stort udsnit af de forsøg, der er lavet på danske marine arter, og hvordan forsuringen har påvirket dem. Derudover belyser vi de metoder, der er anvendt til at måle biologiske effekter, og afslutter kapitlet med en diskussion af, hvordan havforsuringen påvirker de forskellige organismer og fysiologisk funktionelle grupper.

### 5.1 Anvendte eksperimentelle metoder

At designe et forsøg til vurdering af de biologiske effekter af havforsuring er ikke en simpel proces. Hvis det eneste, man skulle måle effekter af, var en forøgelse af  $H^+$ -koncentrationen, ville det være mere enkelt. Men når man sænker vandets pH (forøger  $H^+$ -koncentrationen), ændrer vandets kemi sig samtidig. En af de vigtigste ændringer, som har betydning for de biologiske processer, er specieringen (artsdannelsen) af karbonationerne, som ændrer sig med pH (**Figur 2.1**). Specieringen har betydning for nogle af de parametre, som man kan måle negative eller positive biologiske effekter på, f.eks. fotosyntese, respiration og kalcificering. Det kan derfor sløre effekterne, hvis f.eks. en forøget  $H^+$ -koncentration påvirker en given organisme i negativ grad, mens den forøgede mængde bikarbonat forårsager forøget vækst hos f.eks. en alge. Ydermere har de biologiske processer som fotosyntese, respiration og kalcificering i sig selv en påvirkning på pH og specieringen af karbonationer, som der også skal tages højde for.

Måden, hvorpå man vælger at sænke pH, er heller ikke uden betydning. Man sænker typisk pH enten ved at 1) boble med  $CO_2$  eller 2) justere med saltsyre (HCl) og natriumhydroxid (NaOH). Af disse to metoder er bobling med  $CO_2$  den mest anvendte (Hurd et al., 2009). Men selv om vandets pH bliver sænket til samme niveau via de to metoder, kan metoden have indflydelse på de observerede biologiske effekter (Xu et al., 2020). Grunden til dette er, at ved brug af  $CO_2$ -boblemetoden øges DIC, og reaktionerne (2.4-2.7) forskydes mod højre, men den totale alkalinitet ( $A_T$ ) (2.15) ændres ikke. Ved brug af HCl-metoden ændres DIC ikke, hvorimod alkaliniteten ( $A_T$ ) sænkes (Cornwall & Hurd, 2016; Langdon, 2000). Helt præcist betyder det, at ved sænkning af pH

fra 8,1 til 7,5, via de to metoder, er koncentrationen af  $p\text{CO}_2$  og  $\text{HCO}_3^-$  henholdsvis 23 % og 22 % lavere ved HCl-metoden, hvilket kan have betydning for de marine organismer (Hurd et al., 2009).

Derfor er der flere ting, man skal tage højde for i det eksperimentelle design:

- Direkte påvirkning fra pH (forøget mængde  $\text{H}^+$ -ioner)
- Speciering af karbonationer ved sænkning af pH
- Specieringen af karbonationer fra organismerne selv (fotosyntese, respiration og kalcificering)
- Forskellig speciering af karbonationer forårsaget af den valgte metode til at sænke pH.

I dette afsnit belyser vi det sidste punkt, da dette afhænger af den valgte eksperimentelle metode.

Alt efter om man mäter effekter på fotosyntetiserende, respirerende eller kalcificerende organismer, har specieringen af karbonationer forskellig indvirkning. Boblemetoden med  $\text{CO}_2$  efterligner utvivlsomt den havforsuringsmekanisme, vi oplever i dag, bedst, men metoden har også sine ulemper, og andre metoder er foreslægt i litteraturen. For følgende organismegrupper gælder det overordnet:

*Fotosyntetiserende marine alger* har behov for kulstof, og langt de fleste optager det aktivt som  $\text{CO}_2$  eller  $\text{HCO}_3^-$  på nær nogle få, som optager  $\text{CO}_2$  via diffusion. De alger, som kan udnytte  $\text{HCO}_3^-$ , konverterer det efterfølgende til  $\text{CO}_2$  via kulsyre anhydrase til brug i fotosyntesen. Konverteringen kan foregå ekstra- eller intracellulært. Da alger har brug for  $\text{CO}_2$  og  $\text{HCO}_3^-$ , kan en ændring i disse føre til forskellige scenarier:

- Alger, som får  $\text{CO}_2$  via diffusion, kan udvise forøget vækst ved  $\text{CO}_2$ -boblemetoden i forhold til HCl-metoden, da partialtrykket af  $\text{CO}_2$  stiger (Hurd et al., 2009).
- Alger, som optager  $\text{CO}_2$  aktivt, kan nedregulere energien til dette optag og allokerere den til f.eks. vækst (Hurd et al., 2009).
- For de alger, som optager  $\text{HCO}_3^-$ , burde det ikke have nogen betydning, hvilken af de to nævnte metoder man anvender, da disse alger meget sjældent er begrænset af mængden af  $\text{HCO}_3^-$  (Giordano et al., 2005; Hurd et al., 2009).

*Respirerende organismer* i det marine miljø forbruger  $\text{O}_2$  og udleder  $\text{CO}_2$ . For mange organismer sker denne udveksling via gællerne. Hvis man anvender  $\text{CO}_2$ -boblemetoden til at nedbringe pH, forøger man samtidig koncentrationen af  $\text{CO}_2$ . Det medfører, at  $\text{CO}_2$ -gradienten over gællerne mindskes, og  $\text{CO}_2$  produceret fra metabolismen får sværere ved at diffundere væk fra organismen med interne hyperkapniske tilstande til følge (Stumpp et al., 2011). I et af de få forsøg i litteraturen, som sammenligner effekter fra  $\text{CO}_2$ -boblemetoden med effekter fra HCl-metoden, vises det, at fødeindtaget hos blåmuslinger bliver hämmet af det højere  $\text{CO}_2$ -indhold i vandet ved  $\text{CO}_2$ -boblemetoden i forhold til samme pH ved HCl-metoden (Xu et al., 2020).

*Kalcificerende organismer* i det marine miljø har behov for  $\text{CaCO}_3$  til at danne deres kalkskeletter. Det er endnu ikke fuldt ud belyst, om en forøgelse af  $\text{CO}_2$  og  $\text{HCO}_3^-$ , ved brug af  $\text{CO}_2$ -boblemetoden i forhold til HCl-metoden, har indflydelse på muligheden for kalcificering hos alger (Hurd et al., 2009).

### 5.1.1 Hvilken metode er bedst til at måle biologiske effekter af havforsuring?

Dette spørgsmål skal og bliver normalt besvaret med, at det kommer an på den forskningsmæssige hypotese stillet. Hvis man vil undersøge den naturlige havforsuringseffekt på marine organismer, så vil CO<sub>2</sub>-boblemetoden efterligne de naturlige processer bedst, da havforsuringen forårsages af en højre koncentration af CO<sub>2</sub> i atmosfæren. Ulemperne ved CO<sub>2</sub>-bublemetoden kan være ved brug i stor-skala forsøg, hvor pH skal sænkes i store mængder vand (Hurd et al., 2009). Derudover er der nogle mikroalger, som bliver skadet af turbulensen forårsaget af CO<sub>2</sub>-boblingen, og derfor kan metoden ikke altid anvendes (Thomas & Gibson, 1990). Dette problem er dog reduceret betragteligt i nyere eksperimenter (McGraw et al., 2010) Derimod kan HCl-metoden anvendes, hvis man vil måle direkte pH-effekter uden at skabe en forøgelse af DIC-koncentrationen.

## 5.2 Potentiel påvirkning af danske marine arter

I dette afsnit har vi gennemgået litteraturen og udvalgt publikationer, som har undersøgt havforsuringseffekter på økonomisk og økologiske vigtige arter i danske farvande (Tabel 5.1). Alle arter præsenteret her findes i danske farvande, men ikke alle undersøgelser er udført på organismer fra danske farvande. De undersøgte arter er inddelt i følgende taksonomiske grupper: cyanobakterier, fytoplankton, makroalger, havgræsser, foraminiferer, mosdyr, havbørsteorme, muslinger, havsnegle, krebsdyr og fisk.

Vi har for hver art kort beskrevet forsøgets påvirkning for at danne et overblik over, hvilke danske arter havforsuringens effekter er undersøgt på (Tabel 5.1). Tabellen skal derfor ses som et opslagsværk over, hvilke danske marine organismer der er undersøgt for havforsuringseffekter, og det anbefales at læse kildehenvisningen for mere detaljerede oplysninger om undersøgelserne.

**Tabel 5.1.** Oversigt over studier af den potentielle effekt af forsuring for danske arter. Påvirkning er en forkortet fortolkning af konklusionen fra studiet, og for flere detaljer henvises til kilden.

Marin organisme undersøgt	Påvirkning	Kilde
<b>Muslinger</b>		
Sandmusling ( <i>Mya Arenaria</i> )	Nedsat kalcificering med øget pCO <sub>2</sub> (440 til 2856 ppm) samt opløsning af muslingskal ved højeste pCO <sub>2</sub> .	(Ries et al., 2009)
	Signifikant nedsættelse af skalvækst med forøget pCO <sub>2</sub> , dog uændrede rater ved 1500 og 2900 µatm, hvilket indikerer tilpasning til lav pH.	(Zhao et al., 2018)
Molboøsters ( <i>Arctica islandica</i> )	Forøgelse af pCO <sub>2</sub> fra 380 til 1120 µatm ændrer ikke skalvækst eller skalstruktur.	(Stemmer et al., 2013)
Østersømuslingen ( <i>Limecola balthica</i> , tidligere <i>Macoma balthica</i> )	Ved en reduktion i pH fra 8,1 til 7,7 blev larvernes overlevelse og vækst påvirket negativt. Dette blev yderligere forstærket ved pH 7,4 og 7,2. "Settling" af larver blev forsinket med lavere pH.	(Jansson et al., 2013) (Jansson et al., 2016)
	Ved sænkning af pH (7,7, 7,0 og 6,3) ændrede muslingerne adfærd ved at søge mod sedimentoverfladen og forøge respiration. Derudover blev skalvækst og -vægt reduceret samt vævsvægt forøget.	(Sokołowski et al., 2018)
	En pH-reduktion fra 7,85 til 7,35 havde ingen effekt på vækstraten.	(Jansson et al., 2015)

Stillehavssøsters ( <i>Crassostrea gigas</i> )	Ved en reduktion i pH fra 8,15 til 7,82 måltes ingen effekt på spermatozoers svømmehastighed, bevægelighed eller befrugtningsevne.	(Havenhand & Schlegel, 2009)
	Lineært fald i kalcificering med øget $p\text{CO}_2$ (pH fra 8,13 til 7,46).	(Frédéric Gazeau et al., 2007)
	Ved en reduktion i pH fra 8,07 til 7,68 faldt pH i hæmolymfen fra 7,60 til 7,09.	(Lannig et al., 2010)
Blåmusling ( <i>Mytilus edulis</i> )	En pH på 7,16 er under den fysiologiske grænseværdi og tillader ikke muslingerne at overleve.	(Ventura et al., 2016)
	Signifikant nedsat vækst (skallernes længde) ved en pH under 7,4 i forhold til en kontrol-pH på 8,1.	(Berge et al., 2006)
	Overordnet kan muslingerne tolerere store udsving i $p\text{CO}_2$ fra hhv. 391, 869 til 1357 $\mu\text{atm}$ . Skalvækst dog påvirket ved højeste $p\text{CO}_2$ .	(Hiebenthal et al., 2013)
	Nedsat skallængde og skalvægt ved reduceret pH (8,03 til 7,14). Ingen effekt på somatisk vækst (muslingens vægt uden skal). Metabolisk rate steg ved nedsat pH til 7,38, yderligere pH sænkning resulterede i nedsat metabolisk rate.	(Thomsen & Melzner, 2010)
	Ændret genrespons på forøget $p\text{CO}_2$ (385, 1120, 2400 and 4000 $\mu\text{atm}$ ).	(Hüning et al., 2013)
	Ingen respons på kalcificering af forøget $p\text{CO}_2$ (440 til 2856 ppm).	(Ries et al., 2009)
	Reduceret skalvækst ved en sænkning af pH fra 8,05 til ~7,20. Lav pH påvirker den indvendige skal.	(Melzner et al., 2011)
	Ved en reduktion i pH fra 8,1 til 7,8 måltes nedsat skallængde og tykkelse efter 15 dage. Dette blev yderligere forstærket ved pH 7,6.	(Gazeau et al., 2010)
	Lineær nedsat kalcificering med øget $p\text{CO}_2$ .	(Gazeau et al., 2007)
	( <i>Mytilus edulis trossulus</i> ). Ingen effekt på basalstofskifte og aktivitetsniveau ved pH 7,5 og 7,0 (kontrol 8,1).	(Jakubowska & Normant, 2015)
	Reduktion på 28 % i muslingelarvernes størrelse efter 2 måneder ved en pH på 7,6 i forhold til en kontrol pH på 8,1.	(Bechmann et al., 2011)

#### Makroalger

Koralalge ( <i>Corallina officinalis</i> )	Signifikant nedsat vækstrate fra pH 8,3 til pH 7,7.	(Hofmann et al., 2012)
	Ingen forskel i fotosyntese mellem pH 7,5 ( $p\text{CO}_2$ og HCl) og pH 7,9 (kontrol).	(Cornwall et al., 2012)
Sukkertang ( <i>Saccharina latissima</i> )	Positiv vækst ved nuværende $p\text{CO}_2$ -niveauer ift. præindustrielle værdier, men nedsat vækst ved yderligere forøgelse (fremtidsscenario).	(Swanson & Fox, 2007)
Tarmrørhinde ( <i>Ulva intestinalis</i> )	Øget fotosyntese med forøget $p\text{CO}_2$ .	(Pajusalu et al., 2013)
Blæretang ( <i>Fucus vesiculosus</i> )	Reproduktive cyklus begyndte to uger tidligere i foråret ved lavere pH.	(Graiff et al., 2017)
	Ingen øget fotosyntese med forøget $p\text{CO}_2$ .	(Pajusalu et al., 2013)
	Forøget vækst hos kimplanter ved forøget havforuring.	(Al-Janabi et al., 2016)
Gaffeltang ( <i>Furcellaria lumbricalis</i> )	Øget fotosyntese med forøget $p\text{CO}_2$ .	(Pajusalu et al., 2013)
Leddelt rosenrør ( <i>Lomentaria Articulata</i> )	52 % forøgelse af vækstrate ved en fordobling af den naturlige koncentration af $p\text{CO}_2$ (1999-værdier).	(Kübler et al., 1999)
<b>Havgræs</b>		
Almindelig bændeltang "Ålegræs" ( <i>Zostera marina</i> )	Ved en pH-reduktion fra 8,2 til 6,2 steg fotosynteseraten med 3 gange.	(Zimmerman et al., 1997)

<b>Havsnegle</b>		
Almindelig strandsnegl ( <i>Littorina littorea</i> )	Nedsat kalcificering med øget $p\text{CO}_2$ (440 til 2856 ppm) samt oplosning af skal ved højeste $p\text{CO}_2$ .	(Ries et al., 2009)
Søhare ( <i>Aplysia punctata</i> )	Ved en reduktion i pH fra 8,1 til 7,3 blev respirationen nedsat med 30 %. Kalcificering blev ikke påvirket.	(Carey et al., 2016)
Butspiret Strandsnegl ( <i>Littorina obtusata</i> )	Ved en reduktion i pH fra 8,1 til 7,6 observeredes en lang række negative effekter på adfærd og fysiologi.	(Ellis et al., 2009)
Koralskorpealge ( <i>Lithothamnion glaciale</i> )	Net-kalcificeringsraten ændrede sig fra positiv ved pH 8,06 til negativ ved pH 7,52.	(Büdenbender et al., 2011)
Albueskæl ( <i>Patella vulgata</i> )	Overlevelse på 100 % ved en nedgang i pH fra 7,93 til 7,63.	(Findlay et al., 2008)
<b>Fytoplankton</b>		
Samlet fytoplankton samfund (Gullmarsfjorden, Sverige)	Sæsonbestemt forøgelse af primærproduktion.	(Eberlein et al., 2017)
<i>Karlodinium veneficum</i>	Ingen signifikant forskel i vækst- og produktionsrater ved pH (~7,0, ~7,5, ~8,0 og ~8,5).	(T. Berge et al., 2010)
	Ved en reduktion i pH fra 8,37 til 7,94 måltes en forøget vækstrate og toksinproduktion.	(Fu et al., 2010)
<i>Emiliania huxleyi</i>	Forøget cellekoncentration ved forøget $p\text{CO}_2$ (pH fra 8,29 til 7,86).	(Borchard et al., 2011)
	Ved en reduktion i pH fra 8,04 til 7,80: Forøget vækstrate og kalcificering.	(Fiorini et al., 2011)
	Reduktion i vækstrate og fotosyntese ved lavere pH (høj $f\text{CO}_2$ range).	(Bach et al., 2011)
<i>Heterocapsa triquetra</i>	Signifikant reduceret vækstrate ved pH 6,4-6,5.	(Berge et al., 2010)
<i>Prorocentrum minimum</i>	Ingen signifikant forskel i vækst- og produktionsrater ved pH (~7,0, ~7,5, ~8,0 og ~8,5)..	(Berge et al., 2010)
<i>Prorocentrum micans</i>	Ingen signifikant forskel i vækst- og produktionsrater ved pH (~7,0, ~7,5, ~8,0 og ~8,5).	(Berge et al., 2010)
<i>Coscinodiscus granii</i>	Ingen signifikant forskel i vækst- og produktionsrater ved pH (~7,0, ~7,5, ~8,0 og ~8,5).	(Berge et al., 2010)
<i>Prymnesium parvum</i>	Ingen signifikant forskel i vækst- og produktionsrater ved pH (~7,0, ~7,5, ~8,0 og ~8,5).	(Berge et al., 2010)
<i>Rhodomonas marina</i>	Ingen signifikant forskel i vækst- og produktionsrater ved pH (~7,0, ~7,5, ~8,0 og ~8,5).	(Berge et al., 2010)
<i>Thalassiosira pseudonana</i>	Ingen effekt på fotosyntesen ved en pH på 7,8 i forhold til kontrol pH på 8,1.	(Crawfurd et al., 2011)
<i>Teleaulax amphioxiae</i>	Signifikant reduceret vækstrate ved pH 6,4-6,5.	(Berge et al., 2010)
<b>Cyanobakterier (blå-grønalger)</b>		
<i>Nodularia spumigena</i>	Nedsat pH gav reduceret celledelingsrate og nitrogenifikseringsrate (pH mellem 7,9 og 8,6).	(Czerny et al., 2009)
<i>Dolichospermum</i> spp.	Højere biovolume ved forhøjet $p\text{CO}_2$ (380 til 960 $\mu\text{atm}$ ).	(Wulff et al., 2018)
<b>Krebsdyr</b>		
Hummer ( <i>Homarus gammarus</i> )	Reduktion i hummerlarvers carapax-vægt ved en pH-ændring fra 8,39 til 8,10.	(Arnold et al., 2009)
Jomfruhummer ( <i>Nephrops norvegicus</i> )	Signifikant immunsuppression ved små pH-ændringer (pH 8,1-7,9).	(Hernroth et al., 2012)
	Nedsat bakteriostatisk respons ved en pH-ændring fra pH 8,1 til 7,6.	(Hernroth et al., 2015)
Dybvandsreje ( <i>Pandalus borealis</i> )	Forsinkelse på to dage i larvernes udviklingstid ved en pH på 7,6 i forhold til en kontrol-pH på 8,1.	(Bechmann et al., 2011)

Brakvandsrur ( <i>Amphibalanus improvisus</i> )	De overlevende individer ved pH 7,5 (kontrol 8,1) var ikke i stand til at producere levedygtigt afkom.	(Pansch et al., 2018)
	Blandede resultater for larvers overlevelse, tid på larvestadiet og "settlement". Generelt høj tolerance for 1250 $\mu\text{atm}$ $p\text{CO}_2$ .	(Pansch et al., 2012)
	Ingen effekt på udviklingstid, larvestørrelse eller overlevelse hos larver ved en reduktion i pH fra 8,1 til 7,8 og 7,6.	(Pansch et al., 2013)
Firepladet rur ( <i>Elminius modestus</i> )	Signifikant nedsat vækstrate fra kontrol pH 8,0 til pH 7,7. Ingen påvirkning af overlevelse eller skal-mineraler.	(Findlay et al., 2010b)
	Ikke signifikant nedgang i overlevelse fra 80 % til 76 % ved en pH på henholdsvis 7,96 og 7,73.	(Findlay et al., 2008)
Almindelig tanglokke ( <i>Gammarus locusta</i> )	Ved en reduktion i pH fra 8,1 til 7,6 er vækst og overlevelse ikke påvirket.	(Hauton et al., 2009)
Almindelig tanglus ( <i>Idotea balthica</i> )	Nedsat immunkompetence ved en forøgelse af $p\text{CO}_2$ fra 400 ppm til 950 ppm	(Wood et al., 2014)
Østersøtanglus ( <i>Saduria entomon</i> )	Ved en pH reduktion fra 8,2 til hhv. 7,5, 7,0 og 6,5 måltes ingen effekt på overlevelse og adfærd. Dog steg pH i hæmolymfen.	(Jakubowska et al., 2013)
<i>Eurytemora affinis</i>	Ingen effekt på produktionen af nauplier (afkom) ved pH 8,24 til 7,52.	(Almén et al., 2016)
Strandkrabbe ( <i>Carcinus maenas</i> )	Ændringer i genekspression ved reduktion i pH fra 8,06 til 7,36.	(Fehsenfeld et al., 2011)
<i>Pseudocalanus acuspis</i>	Ingen effekt på svømmeaktivitet og længde af cephalothorax (hoved og krop, uden hale) ved pH 7,9 til 7,7.	(Almén et al., 2017)
	Ved høj fødekoncentration var fødeindtagelse lavere ved pH 7,47 og 7,70 end ved 7,95.	(Thor & Oliva, 2015)
	Transgenerationelle effekter øger modstandsdygtigheden over for lav pH.	(Thor & Dupont, 2015)
<i>Acartia</i> sp.	Negativ effekt på voksne hunners størrelse ved forøget $p\text{CO}_2$ .	(Vehmaa et al., 2016)
	Forøget "antioxidant defense mechanism activation" ved naturlige variationer i pH, ilt og temperatur i vandsøjlen. Dette indikerer god tolerance over for fremtidige klimaforandringer.	(Glippa et al., 2018)
Sandkrabbe ( <i>Hyas araneus</i> )	Forøget $p\text{CO}_2$ (pH 8,1 til ~7,3) medførte nedsat udviklingstid for larverne, nedsat vækst (tørvægt) og nedsat fitness (C/N-ratio som et mål for lipidindhold).	(Walther et al., 2010)
	Forøgede $p\text{CO}_2$ -koncentrationer (pH 8,1 til ~7,3) reducerede larvernes calciumindhold ved 3 og 9 grader	(Walther et al., 2011)
Lavvandsrur ( <i>Semibalanus balanoides</i> )	Nedgang i overlevelse af voksne individer på 22 % fra pH 8,07 til 7,70. Signifikante ændringer af mineralstrukturen i de voksne individers skal. Embryonernes udvikling signifikant langsommere.	(Findlay et al., 2009)
	Ikke-signifikant nedgang i overlevelse fra 97 % til 89 % ved en pH på henholdsvis 8,05 og 7,72 (temp. ~14,5).	(Findlay et al., 2008)
	Signifikant nedsat vækstrate for juvenile fra kontrol pH 8,1 til 7,7 og yderligere nedsat vækst ved pH 7,3.	(Findlay et al., 2010a)

<b>Pighuder</b>		
Pigget søsol ( <i>Crossaster papposus</i> )	Ved en reduktion i pH fra 8,1 (kontrol) til 7,7 forøgedes larvernes vækstrate med 2,8 gange.	(Dupont et al., 2010)
Grønt søpindsvin ( <i>Strongylocentrotus droebachiensis</i> )	Resultater tyder på præ-adaptation til $p\text{CO}_2 > 2000 \mu\text{atm}$ .	(Stumpp et al., 2012)
Almindelig søstjerne ( <i>Asterias rubens</i> )	Reduceret immunrespons ved en reduktion i pH fra 8,1 til 7,7.	(Hernroth et al., 2011)
	Nedsat fordøjelse hos larver ved en reduktion i pH (pH-gradient 8,1 - 7,2).	(Stumpp et al., 2013)
	pH under den i det naturlige habitat (f.eks. 7,2) påvirkede larvestørrelse og udvikling negativt.	(Hu et al., 2018)
	Overlevelse og kalcificering påvirkede ikke juvenile individer ved en forøgelse af $p\text{CO}_2$ (650 – 3500 $\mu\text{atm}$ ). Derimod faldt føderaten kraftigt og derved også vækstraten.	(Appelhans et al., 2014)
	Ingen effekt på metabolisme ved en reduktion i pH fra 8,0 til 7,5.	(Carey et al., 2014)
Skør slangestjerne ( <i>Ophiothrix fragilis</i> )	Ved en reduktion i pH fra 8,1 (kontrol) til hhv. 7,9 og 7,7 var larvernes mortalitet på 100 % (30 % i kontrollen).	(Dupont et al., 2008)
	Ingen effekt på metabolisme ved en reduktion i pH fra 8,0 til 7,5.	(Carey et al., 2014)
<b>Foraminiferer</b>		
<i>Ammonia aomoriensis</i>	Reduceret vækst og kalcificering fra pH 7,9 til 7,2.	(Haynert et al., 2011)
<b>Havbørsteorme</b>		
Posthornsnorm ( <i>Spirorbis spirorbis</i> )	Højeste $p\text{CO}_2$ på $3150 \pm 446 \mu\text{atm}$ forårsagede signifikant reduktion i vækstrate og "settlement".	(Saderne & Wahl, 2013)
	Ingen signifikant forskel i vækstrate mellem naturlig $p\text{CO}_2$ og en $p\text{CO}_2$ på $1100 \mu\text{atm}$ .	(Ni et al., 2018)
<b>Mosdyr</b>		
Pigget Hindemosdyr ( <i>Electra pilosa</i> )	Forøget vækstrate ved $p\text{CO}_2$ $1193 \mu\text{atm}$ , men ingen respons ved højeste $p\text{CO}_2$ på $3150 \pm 446$ .	(Saderne & Wahl, 2013)
Låddent Lædermosdyr ( <i>Alcyonium hirsutum</i> )	Ingen effekt af havforsuring på vækstrate.	(Saderne & Wahl, 2013)
<b>Fisk</b>		
Sild ( <i>Clupea harengus</i> )	Ved en reduktion i pH fra 8,08 til 7,05 måltes en nedsat RNA-koncentration i nyklækkede larver. Ingen effekt på embryoners udvikling og klækkerate. Ingen effekt på længde, tørvægt, blommesæk- og otolitareal på nyklækkede larver.	(Franke & Clemmesen, 2011)
Trepigget hundestejle ( <i>Gasterosteus aculeatus</i> )	Ændret adfærd ved en forøgelse af $p\text{CO}_2$ fra 400 til $1000 \mu\text{atm}$ .	(Näslund et al., 2015)
Havkarusse ( <i>Ctenolabrus rupestris</i> )	Ved en forøgelse af $p\text{CO}_2$ fra 370 til 995 $\mu\text{atm}$ ændredes de fleste adfærdsparametre sig ikke.	(Sundin & Jutfelt, 2016)
Laks ( <i>Salmo salar</i> )	Kontrol pH 7,88, forsøgsperiode 43 dage. Ved pH 7,00 ingen effekt på blodparametre eller vækst. Ved pH 6,62 kloridkoncentration i plasma reduceret, ingen signifikant effekt på vægt og kondition. Ved pH 6,37 signifikant effekt på blodparametre og længde-vægt.	(Fivelstad et al., 1998)

Torsk ( <i>Gadus morhua</i> )	Vækstrate og konditionsfaktor reduceret med forøget $p\text{CO}_2$ .	(Moran & Støttrup, 2011)
	Ændring i genekspression ved forøgelse af $p\text{CO}_2$ op til 2200 $\mu\text{atm}$ .	(Hu et al., 2016)
	Ændring i genekspression ved forøgelse af $p\text{CO}_2$ op til 2200 $\mu\text{atm}$ .	(Michael et al., 2016)
	Sædcellers svømmeevne forblev uændret ved en reduktion i pH fra 8,08 til 7,56	(Frommel et al., 2010)
	Ved en reduktion i pH fra kontrol 8,0 til hhv. 7,3 og 7,0 måltes ingen effekt på aerobic scope (tyder på evne til akklimatisering).	(Melzner et al., 2009)
	Ingen effekt på klækningsrate, overlevelse, udvikling og otolitstørrelse af embryoer og larver ved forøget $p\text{CO}_2$ op til 3.200 $\mu\text{atm}$ .	(Frommel et al., 2013)
	Juvenile individer undgik vand med forøget $p\text{CO}_2$ (1170 $\mu\text{atm}$ ) i forhold til kontrolvand (550 $\mu\text{atm}$ ).	(Jutfelt & Hedgårde, 2013)

### 5.3 Diskussion

Vi har i forrige afsnit samlet størstedelen af de undersøgelser, der er lavet på danske marine arter, med henblik på at undersøge havforsuringens biologiske effekter (Tabel 5.1). De biologiske effekter af havforsuringen, der gennem de sidste ca. 15 år er målt på danske marine arter, indeholder stor variation og er ikke entydige. En af grundene til dette er det meget komplekse samspil mellem flere "drivers" som f.eks. temperatur, iltkoncentration og eutrofiering (Hurd et al., 2020). Sammen med havforsuringen interagerer disse "drivers" som "multiple drivers" på måder, som kan være meget svære at forudsige (Boyd et al., 2018; Crain et al., 2018). Havforsuringen kan i sig selv også beskrives som en "multiple driver", da flere elementer ændrer sig samtidig, såsom DIC,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$  og kalciumkarbonats mætningstilstand ( $\Omega$ ) (Hurd et al., 2020). En anden grund til, at forsøgene kan være svære at fortolke, er de typisk meget forsimplede forsøgsopsætninger, hvorved resultaterne kan være svære at overføre til naturlige biologiske systemer (Cornwall et al., 2013; Cornwall & Hurd, 2016; Hurd et al., 2009, 2020; Riebesell & Gattuso, 2015; Wahl et al., 2016). I denne diskussion vil vi belyse emnet omkring forsøgsdesign og fortolkning, da vi mener, at der i forskningsmiljøet inden for de sidste 5-7 år er sket et skift med hensyn til design af forsøg, der skal måle biologiske effekter af havforsuring. Da det som nævnt kan være svært at fortolke på mange af de tidligere undersøgelser, vil vi ikke kun belyse emnet omkring biologiske effekter af danske marine arter ud fra undersøgelserne i Tabel 5.1, men også i forhold til trends inden for de taksonomiske grupper og generelle perspektiver omkring havforsuring for derigenem at prøve at få en forståelse for, hvordan havforsuringen påvirker danske marine arter.

#### 5.3.1 Forsøgsdesign

Skal forsøgsresultater fra havforsuringsexperimenter, der mäter biologiske effekter på arter, have den fornødne biologiske fortolkningsrelevans, skal forsøget strække sig ud over en simpel forsøgsopsætning og tage højde for "multiple drivers". Wahl et al. (2016) opstiller 8 punkter at tage hensyn til i forsøgsdesign og fortolkning: 1) havforsuringens interaktion med andre abiotiske faktorer i systemet, 2) dens indvirkning på vigtige udviklingshistoriske træk hos en art, 3) sensitiviteten af havforsuringen på alle artens udviklingsstadier, 4) overførslen af effekter mellem fortløbende livsstadier, 5) havforsuringens effekter på andre arter, der interagerer med fokusarten (parasitter, patogener,

prædatorer, konkurrenter), 6) variabiliteten i havforsuringens effekt på arten over tid, 7) effekter på populationsniveau, og 8) om havforsuringseffekten er konstant eller fluktuerende. Det er langt fra alle eksperimenter, der har undersøgt biologiske effekter af havforsuringen, som har taget disse elementer i betragtning. Men det betyder ikke, at undersøgelserne ikke kan anvendes. Disse undersøgelser har været med til at opbygge viden om havforsuringens biologiske effekter, men der er stadig lang vej til en fuld forståelse af, hvad havforsuringen kommer til at betyde for havmiljøet, biologiske samfund og enkeltarter (Cornwall & Hurd, 2016).

En faktor vedrørende forsøgsdesign, som anerkendes som den måske vigtigste faktor, når biologiske effekter af havforsuringen skal måles, er de naturlige fluktuerende niveauer af pH over tid (Wahl et al., 2016) og deres betydning for marine arter. Der er mange "drivers", der styrer temporale fluktuationer af  $pCO_2$  og pH (Waldbusser & Salisbury, 2014). For eksempel kan fotosyntese og respiration ændre pH i det marine miljø på en tidsskala helt ned på sekunder (Hofmann et al., 2011). Der sker altså hyppige ændringer i pH i det marine miljø, og de er sjældent medtaget i de forsimplede forsøgsopsætninger, som har til formål at undersøge havforsuringens effekt på marine organismer. Af de 84 undersøgelser af danske arter (Tabel 5.1) har ingen medtaget fluktuerende pH i deres forsøgsdesign.

Fluktuerende pH-niveauer, i modsætning til et konstant lavt eller gennemsnitlig niveau, er vigtige at medtage i forsøgsdesignet, da marine organismer i naturen kun vil opleve dette niveau i korte perioder af deres liv. Størstedelen af tiden vil organismen opleve konstant varierende pH mellem en minimums- og maksimumsværdi. Derfor vil en arts relative "performance" hele tiden forøges og formindskes under pH-fluktuationerne (Wahl et al., 2016). Variationerne i pH giver ligeledes arten mulighed for at opbygge "reserver" mod forsurings, når pH er relativt høj.

Det er meget få undersøgelser, der har testet forskellen mellem en konstant og en fluktuerende pH-værdi på marine organismer. En af de første undersøgelser, der indeholder fluktuerende pH, er udført af Cornwall et al. (2013), hvor resultaterne indikerer, at den kalcificerende makroalge *Arthrocardia corymbosa* har formindsket vækstrate ved både høje og lave pH-værdier i et fluktuerende pH-regime. Derudover er det vist, at både koraller (Comeau et al., 2014) og muslinger (Frieder et al., 2014) klarer sig bedre under en fluktuerende pH. Fluktuerende pH-niveauer foregår naturligt i havmiljøet og er en faktor, som skal medtages, når eksperimenter skal vurdere de biologiske effekter af havforsuringen.

### 5.3.2 Havforsuringens påvirkning af danske arter

Historisk set har forskningen i havforsuring fokuseret på kalcificerende arter, da mængden af  $CO_3^{2-}$  bliver mindre, når pH falder (**Figur 2.1**), og mætningsstilstanden ( $\Omega$ ) for  $CaCO_3$  falder. Det har dog vist sig, at  $CO_3^{2-}$  sjældent bliver brugt af marine organismer til kalcificering, men i stedet metaboliseret fra  $HCO_3^-$  og  $CO_2$  (Hofmann & Todgham, 2010), og selve  $CO_3^{2-}$ -mængden er derfor i sig selv ikke et stort problem (Hurd et al., 2020). Den faldende mætningsstilstand ( $\Omega$ ) af aragonit og calcit gør det dog stadig sværere for kalcificerende organismer at opbygge  $CaCO_3$ . Fokus har i de senere år flyttet sig til alle marine organismer, både kalcificerende og ikke-kalcificerende. Overordnet set er det de enkelte organismers mulighed for at udnytte de enkelte komponenter

i karbonatsystemet, og i hvor stor udstrækning  $H^+$  påvirker cellulær homeostase, det bestemmer, hvor godt de enkelte arter vil klare havforsuringen (van der Loos et al., 2019).

### Muslinger

Muslinger er mere utsat for havforsuringen end andre grupper af organismer. I næsten alle de medtagede studier måles der nedsat brutto-kalcificering eller en øget brutto-opløsning ved lavere pH (Tabel 5.1). Brutto-kalcificering er den mængde  $CaCO_3$ , som bliver udfældet til skallen indefra, og brutto-opløsning af skallen kan ske bådeude- og indefra. Årsagen bliver dog stadig debatteret og skyldes, at det kræver mere energi at kalcificere ved lavere  $\Omega$ , og/eller at processen er styret af forholdet mellem  $HCO_3^-$  og  $H^+$  (Hurd et al., 2020).

### Fisk

Vi har medtaget 11 undersøgelser af fisk fordelt på fem arter: sild, trepigget hundestejle, havkarusse, laks og torsk, hvoraf torsken er den mest undersøgte og indgår i syv af undersøgelserne. Havforsuringens påvirkning af fisk er hovedsageligt forårsaget af det højere indhold af  $CO_2$  i vandet. Forhøjet  $pCO_2$  i vandet forøger  $pCO_2$  i fiskens blod, og pH falder dermed. Marine fisk kan kompensere for dette ved at udskille  $H^+$  over gællerne og bruge  $HCO_3^-$  som en buffer via indtag af vand over gællerne (Heuer & Grosell, 2014). De negative effekter, der er målt på ovennævnte fisk, er adfærdsmæssige, ændrede blodplasmaparametre, længde-vægt forhold, vækstrate og genekspression (Tabel 5.1). Men undersøgelserne viser samtidig, at der også er mange parametre som aerobic scope, ægklækningsrater og sædcellers svømmeevne, som ikke bliver påvirket.

### Cyanobakterier

Meget få studier har kigget på potentielle påvirkninger af cyanobakterier forårsaget af havforsuringen (Tabel 5.1), og det er derfor meget svært at vurdere effekterne. Den forøgede biovolume af *Dolichospermum* spp., som bliver rapporteret af Wulff et al. (2018), kan ikke adskilles fra en salinitetseffekt, og det vides derfor ikke med sikkerhed, om havforsuringen har forårsaget dette. Czerny et al. (2009) rapporterer om generel reduceret metabolisme ved lavere celledelingsrate og nitrogenfikseringsrate ved nedsat pH for en heterocyst-bærende cyanobakterie og nævner, at disse effekter kan være anderledes (positive) for cyanobakterier, som ikke er heterocyst-bærende.

### Fytoplankton

Fytoplankton er en meget divers gruppe af organismer, som indeholder både kalcificerende og ikke-kalcificerende arter, og dette kan være udslagsgivende for, hvordan en art klarer sig. De fleste studier viser, at de fotosyntetiserende arter har gavn af en forøget  $CO_2$  inden for de i fremtiden forventede koncentrationer, og nogle få ekstreme forsøg viser, at pH skal helt ned under 7, før man kan påvise en effekt på f.eks. vækstraten.

### Makroalger

Ligesom fytoplankton er makroalger en meget divers gruppe, som indeholder både kalcificerende og ikke-kalcificerende arter, og denne egenskab kan være afgørende for, hvordan de enkelte arter vil klare sig. Studierne i Tabel 5.1 viser, at det er vækstrate og fotosynteserate, der hovedsagligt bliver brugt til at bedømme havforsuringseffekterne på makroalger, og når man mäter på disse parametre, er det svært at fremstille makroalger som en samlet gruppe, da det er de underliggende artsspecifikke fysiologiske egenskaber, såsom optag af

$\text{CO}_2$  og  $\text{HCO}_3^-$ , der vil gøre sig gældende for, hvordan en art kommer til at klare sig i fremtiden (Hurd et al., 2020).

#### Havgræsser

I gruppen havgræsser har vi kun medtaget Almindelig bændeltang "Ålegræs" (*Zostera marina*) fra et ældre studie. Dette studie viser, at ålegræs højest sandsynligt vil klare sig godt under fremtidens  $\text{CO}_2$ -niveauer og tilmeld kan klare meget lave pH-værdier.

#### Foraminiferer

Foraminiferer er en gruppe af små encellede organismer, som lever både bentisk og planktonisk. De opbygger kalkskeletter, og det enkelte studie, vi har medtaget, viser både reduceret vækst og kalcificering forarten *Ammonia aomoriensis*.

#### Mosdyr

De to mosdyrarter, vi har med i dette review, Pigget Hindemosdyr (*Electra pilosa*) og Låddent Lædermosdyr (*Alcyonium hirsutum*), er undersøgt i samme studie. Låddent Lædermosdyr kalcificerer ikke, og der var heller ingen effekt på dette mosdyr i studiet. Pigget Hindemosdyr kalcificerer derimod, og man ville forvente en effekt af havforsuring. Grunden til, at dette ikke observeres, er højest sandsynligt, at mosdyr er små organismer, som (i det nævnte studie) lever på bladene af makroalger og drager fordel af et grænselag med forhøjet pH grundet makroalgens fotosyntese.

#### Havbørsteorme

Vi har inkluderet to studier af havbørsteorme i dette review, hvor begge studier lavet på den samme art, Posthornsnorm (*Spirorbis spirorbis*). Posthornsnorm er en kalcificerende art, og man ville forvente negative effekter af havforsuringen. Undersøgelserne viser dog, at man skal ud over de fremtidige forventede  $\text{pCO}_2$ -niveauer, før man ser en effekt. Dette skyldes formentlig, at de ligesom mosdyrene lever på bladene af makroalger og drager fordel af et grænselag med forhøjet pH grundet makroalgens fotosyntese.

#### Havsnegle

Havsnegle er en kalcificerende gruppe, som forventes at blive påvirket af lav pH. Resultaterne fra de inkluderede studier tyder dog på, at pH skal forholdsvis langt ned, før der ses en effekt. Det tyder ikke på, at der er en effekt på overlevelse, men at kalcificeringsraten vil gå ned ved forholdsvis lave pH-niveauer, som dog er uden for den forventede pH-nedgang i dette århundrede.

#### Pighuder

Pighuder er hvirvelløse dyr med et indre skelet og er dermed kalcificerende. Studierne i Tabel 5.1 tyder på, at havforsuringen skal længere ned i pH end det forventede for dette århundrede, før pighuder bliver påvirket. Der findes en del undersøgelser af pighuder, som både kigger på forskellige livsstadier som larver og på immunrespons. Der rapporteres både om positive og negative effekter, og som hos de andre grupper vil påvirkningerne af havforsuringen sandsynligvis være artsspecifikke.

#### Krebsdyr

Krebsdyr er en kalcificerende gruppe, som der er lavet en del undersøgelser på. Vi har inkluderet 14 arter fordelt på 24 undersøgelser. Undersøgelserne tyder på, at formering, overlevelse og ikke mindst kalcificering ikke bliver påvirket negativt inden for den forventede nedgang i pH i dette århundrede.

Derimod kan der ses en lille nedgang i vækstrate, og i to tilfælde bliver der rapporteret om nedsat immunrespons ved en relativt lille nedgang i pH, som ligger inden for den forventede nedgang for dette århundrede.

#### Afsluttende kommentar

Vurderingen af havforsuringens effekter på danske marine arter har vist sig at være alt andet end entydig. Gennemgangen af studierne har vist meget varierende resultater studierne imellem, som har gjort det vanskeligt at beskrive konsekvenserne med overbevisning. Vi har i beskrivelsen af de enkelte grupper fremhævet de overordnede tendenser for den enkelte gruppe. En af de vigtigste ting at bemærke er, at en stor del af undersøgelserne tester pH-niveauer, der er meget lavere, end hvad der forventes i danske farvande i fremtiden, men samtidig pH-niveauer, som de enkelte arter godt kan opleve i kortere tid – men som de ikke er konstant utsat for, som i studierne. Som vi reddegør for i afsnit 5.3.1 og 5.3.2, er de manglende fluktueringer i forsøgsdesignet noget, som vanskeliggør fortolkningen af resultaterne.

En anden stor ubekendt faktor, som ikke er undersøgt tilstrækkeligt, er adaptionsevnen til havforsuringen for de enkelte arter. Det adaptive potentiale til havforsuring er proportional med populationsstørrelsen og generationstiden. F.eks. for fytoplankton, med store populationsstørrelser og korte generastions-tider, er det vist, at de kan adaptere til havforsuringen og undgå negative effekter (Lohbeck et al., 2012; Schaum et al., 2013). Så spørgsmålet er måske ikke, om marine organismer har evnen til at adaptere til havforsuringen, men om de kan adaptere hurtigt nok (Riebesell & Gattuso, 2015).

## 6 Konklusion

Havets pH er styret af en masse processer, som påvirker karbonatsystemet i forskellige retninger. Stigende udledning af CO<sub>2</sub> til atmosfæren har medført et fald på omkring 0,1 pH-enhed i oceanerne over de senere årtier, og denne forsuringen forventes at fortsætte lang tid fremover, således at pH kan være faldet med 0,3-0,4 pH-enhed ved udgangen af dette århundrede. Men i fjorde og kystområder er ændringer i næringsstoftilførslen og temperatur lige så vigtige som stigende CO<sub>2</sub> i atmosfæren for den generelle udvikling i pH. Forsuringen vil dog være forskellig på tværs af fjorde og kystområder, både som følge af forskelle i næringsstoftilførsler, men også på grund af forskelle mellem områder til at absorbere disse påvirkninger af karbonatsystemet. Fjorde på øerne og i det østlige Jylland har højere alkalinitet, som yder en buffer mod de processer, som ændrer pH. Derimod er alkaliniteten lav i de vestjyske fjorde, hvilket viser sig i større udsving i pH over tid. Omvendt forholder det sig for de åbne kystområder, som er påvirket af vandudvekslingen mellem Østersøen, som har en lavere alkalinitet, og Nordsøen, som har en høj alkalinitet. Dette betyder, at kystområder langs Nordsøen, Skagerrak og Kattegat har en større buffer mod forsuring end kystområder ud mod Østersøen.

I størstedelen af de danske fjorde og kystområder er pH faldet i de seneste årtier som følge af stigende CO<sub>2</sub> i atmosfæren, faldende tilførsler af næringsstoffer og stigende temperatur. Dog er der ikke observeret noget fald i pH i det sydlige Lillebælt og Det Sydfynske Øhav, hvilket indikerer, at eutrofiering stadig er et problem i disse områder. Samtidig bliver forsuring modvirket af en stigende alkalinitet i de danske havområder, som skyldes en stigende tilførsel fra Østersøen og en øget eksport fra land, hvilket formentlig skyldes højere nedbør og stigende kalkning af landbrugsjorde. Forsuringen i de danske farvande forventes at blive større end forsuringen i de åbne oceaner som følge af faldende næringsstoftilførsler og temperaturstigninger, som er højere end i oceanerne. Modelsimuleringer under forskellige scenarier vil kunne bruges til at forudsige den fremtidige forsuring af det danske havmiljø og dermed vurdere potentielle konsekvenser for de nuværende arter og samfund.

Ud over den generelle forsuring med indtil videre svage fald i pH (omkring 0,1), så varierer pH meget kraftigere hen over sæsonen og i lavvandede områder også hen over døgnet. Ændringen i pH ligger derfor gennemsnitlig stadig inden for det naturlige variationsområde, men den gradvise sækning af pH kan udsætte organismerne i havmiljøet for længere perioder med suboptimalt miljø. På arts niveau har forsuring mindst to potentielle effekter: 1) et højt pCO<sub>2</sub>-niveau i det omgivende miljø kan gøre det svært for større organismer at udskille CO<sub>2</sub> fra deres respiration, hvilket potentielt kan påvirke det intracellulære pH-niveau og 2) lav pH kan medføre undermættede forhold for kalciumkarbonat, hvilket gør det svært eller energikrævende for kalcifinerende organismer at opbygge deres kalkskeletter. Derudover vil forsuring formentlig påvirke de artspezifikke konkurrenceforhold, hvilket vil medføre ændringer i de biologiske samfund.

Generelt er alkaliniteten i de danske fjorde og kystområder høj, og kalciumkarbonat er overmættet, hvilket betyder, at kalcificerende organismer ikke oplever problemer med at danne kalkskeletter under de nuværende forhold. Undermættede forhold for kalciumkarbonat forekommer hovedsageligt i bundvand med lave iltkoncentrationer og om vinteren i enkelte fjorde, typisk når

pH er under 7,8. Lave iltkoncentrationer udgør dog et større og mere akut problem for organismerne i bundvandet end reduceret/manglende kalcificering, og en potentiel undermætning af kalciumkarbonat i vintermåneder, hvor væksten er lav, udgør heller ikke noget større problem. Det vurderes derfor, at den nuværende forsuringstilstand ikke har en kritisk påvirkning af kalcificerende organismer i danske farvande. Derimod kan der opstå problemer med kalcificering mod slutningen af det nuværende århundrede, såfremt pH falder med yderligere 0,3 pH-enhed, hvilket er forventet under "worst case" scenariet. Dette vil i de danske farvande specielt påvirke muslinger, som ifølge de eksperimentelle studier måske er mest følsomme over for undermætning af kalciumkarbonat.

De eksperimentelle studier indikerer også, at artsspecifikke effekter af høj  $p\text{CO}_2$  først optræder ved niveauer over 1000  $\mu\text{atm}$ . Sådanne niveauer observeres kun i bundvand med iltsvind i dag, og kombinationen af lav ilt og høj  $p\text{CO}_2$  kan have en synergistisk effekt (forstærkende effekt) på mange organismer. Alle højere organismer har brug for at indtage ilt og samtidig udskille  $\text{CO}_2$ , og derfor bør disse to faktorer betragtes samlet. Der er store forskelle i de enkelte organismers tolerance over for lave iltkoncentrationer og høj  $p\text{CO}_2$ , hvilket i stor udstrækning skyldes tilpasning. Nogle bunddyr kan overleve længere perioder med iltsvind og deraf høj  $p\text{CO}_2$ , hvorimod andre organismer er mere følsomme og vil typisk forsøge at bevæge sig væk, hvis de kan, eller dø. Med stigende  $\text{CO}_2$  i atmosfæren vil der ske en større afkobling af  $\text{O}_2$ - $\text{CO}_2$ -dynamikken, således at der potentielt vil være et  $p\text{CO}_2$ -niveau omkring 1000  $\mu\text{atm}$  i overfladen ved udgangen af dette århundrede. Sådanne niveauer vil potentielt være kritiske for arter, som ikke kan nå at tilpasse sig. Stigende  $\text{CO}_2$  i bundvandet og faldende iltkoncentrationer i bundvandet vil medføre større udbredelse af "døde områder", hvor kun bakterier kan overleve.

Stigningen i atmosfærisk  $p\text{CO}_2$  fra omkring 280  $\mu\text{atm}$  til over 400  $\mu\text{atm}$  i de senere år, og dermed en tilsvarende stigning for overfladevand i balance med atmosfæren, har formentlig ikke haft nogen større effekter på arterne, som lever der. Men det er sandsynligt, at det allerede har forskubbet konkurrenceforholdene mellem arter og dermed ændret de biologiske samfund, selvom det ikke vides, hvor store disse ændringer er, og hvilke konsekvenser de har for økosystemets funktioner. Karbonatsystemet i det danske havmiljø har været relativt stabilt siden istidens ophør, men stigende  $\text{CO}_2$  i atmosfæren betyder, at variationsområdet for pH og  $p\text{CO}_2$  ændrer sig og når nye niveauer, som ikke er set i mange millioner år, og hvor mange af de nuværende marine arter formentlig ikke eksisterede.

## 7 Referencer

Al-Janabi, B., Kruse, I., Graiff, A., Karsten, U., & Wahl, M. (2016). Genotypic variation influences tolerance to warming and acidification of early life-stage *Fucus vesiculosus* L. (Phaeophyceae) in a seasonally fluctuating environment. *Marine Biology*, 163(1), 1–15. <https://doi.org/10.1007/s00227-015-2804-8>

Almén, A. K., Brutemark, A., Jutfelt, F., Riebesell, U., & Engström-Öst, J. (2017). Ocean acidification causes no detectable effect on swimming activity and body size in a common copepod. *Hydrobiologia*, 802(1), 235–243. <https://doi.org/10.1007/s10750-017-3273-5>

Almén, A. K., Vehmaa, A., Brutemark, A., Bach, L., Lischka, S., Stuhr, A., Furuhamen, S., Paul, A., Rafael Bermúdez, J., Riebesell, U., & Engström-Öst, J. (2016). Negligible effects of ocean acidification on *Eurytemora affinis* (Copepoda) offspring production. *Biogeosciences*, 13(4), 1037–1048. <https://doi.org/10.5194/bg-13-1037-2016>

Appelhans, Y., Thomsen, J., Opitz, S., Pansch, C., Melzner, F., & Wahl, M. (2014). Juvenile sea stars exposed to acidification decrease feeding and growth with no acclimation potential. *Marine Ecology Progress Series*, 509, 227–239. <https://doi.org/10.3354/meps10884>

Arnold, K. E., Findlay, H. S., Spicer, J. I., Daniels, C. L., & Boothroyd, D. (2009). Effect of CO<sub>2</sub>-related acidification on aspects of the larval development of the European lobster, *Homarus gammarus* (L.). *Biogeosciences*, 6(8), 1747–1754. <https://doi.org/10.5194/bg-6-1747-2009>

Bach, L. T., Riebesell, U., & Schulz, K. G. (2011). Distinguishing between the effects of ocean acidification and ocean carbonation in the coccolithophore *Emiliana huxleyi*. *Limnology and Oceanography*, 56(6), 2040–2050. <https://doi.org/10.4319/lo.2011.56.6.2040>

Baumann, H., Wallace, R. B., Tagliaferri, T., & Gobler, C. J. (2015). Large natural pH, CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> fluctuations in a temperate tidal salt marsh on diel, seasonal, and interannual time scales. *Estuaries and Coasts*, 38, 220–231. <https://doi.org/10.1007/s12237-014-9800-y>

Bechmann, R. K., Taban, I. C., Westerlund, S., Godal, B. F., Arnberg, M., Vingen, S., Ingvarsdotter, A., & Baussant, T. (2011). Effects of ocean acidification on early life stages of shrimp (*Pandalus borealis*) and mussel (*Mytilus edulis*). *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues*, 74(7–9), 424–438. <https://doi.org/10.1080/15287394.2011.550460>

Berge, J. A., Bjerkeng, B., Pettersen, O., Schaanning, M. T., & Øxnevad, S. (2006). Effects of increased sea water concentrations of CO<sub>2</sub> on growth of the bivalve *Mytilus edulis* L. *Chemosphere*, 62(4), 681–687. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.111>

Berge, T., Daugbjerg, N., Andersen, B. B., & Hansen, P. J. (2010). Effect of lowered pH on marine phytoplankton growth rates. *Marine Ecology Progress Series*, 416, 79–91. <https://doi.org/10.3354/meps08780>

Borchard, C., Borges, A. V., Händel, N., & Engel, A. (2011). Biogeochemical response of *Emiliania huxleyi* (PML B92/11) to elevated CO<sub>2</sub> and temperature under phosphorous limitation: A chemostat study. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 410, 61–71.

<https://doi.org/10.1016/j.jembe.2011.10.004>

Boyd, P. W., Collins, S., Dupont, S., Fabricius, K., Gattuso, J. P., Havenhand, J., Hutchins, D. A., Riebesell, U., Rintoul, M. S., Vichi, M., Biswas, H., Ciotti, A., Gao, K., Gehlen, M., Hurd, C. L., Kurihara, H., McGraw, C. M., Navarro, J. M., Nilsson, G. E., ... Pörtner, H. O. (2018). Experimental strategies to assess the biological ramifications of multiple drivers of global ocean change—A review. In *Global Change Biology* (Vol. 24, Issue 6, pp. 2239–2261). Blackwell Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1111/gcb.14102>

Brenner, H., Braeckman, U., Le Guittion, M., & Meysman, F. J. R. (2016). The impact of sedimentary alkalinity release on the water column CO<sub>2</sub> system in the North Sea. *Biogeosciences*, 13(3), 841–863. <https://doi.org/10.5194/bg-13-841-2016>

Büdenbender, J., Riebesell, U., & Form, A. (2011). Calcification of the Arctic coralline red algae *Lithothamnion glaciale* in response to elevated CO<sub>2</sub>. *Marine Ecology Progress Series*, 441, 79–87. <https://doi.org/10.3354/meps09405>

Carey, N., Dupont, S., Lundve, B., & Sigwart, J. D. (2014). One size fits all: Stability of metabolic scaling under warming and ocean acidification in echinoderms. *Marine Biology*, 161(9), 2131–2142.

<https://doi.org/10.1007/s00227-014-2493-8>

Carey, N., Dupont, S., & Sigwart, J. D. (2016). Sea hare *Aplysia punctata* (Mollusca: Gastropoda) can maintain shell calcification under extreme ocean acidification. *Biological Bulletin*, 231(2), 142–151. <https://doi.org/10.1086/690094>

Carstensen, J., Chierici, M., Gustafsson, B. G., & Gustafsson, E. (2018) Long-term and seasonal trends in estuarine and coastal carbonate systems. *Global Biogeochemical Cycles*, 32, 497–513. <https://doi.org/10.1002/2017GB005781>

Carstensen, J., & Duarte, C. M. (2019) Drivers of pH variability in coastal ecosystems. *Environmental Science & Technology* 53: 4020–4029.

<https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03655>

Comeau, S., Edmunds, P., Spindel, N., & Carpenter, R. (2014). Diel pCO<sub>2</sub> oscillations modulate the response of the coral *Acropora hyacinthus* to ocean acidification. *Marine Ecology Progress Series*, 501, 99–111.

<https://doi.org/10.3354/meps10690>

Cornwall, C. E., Hepburn, C. D., McGraw, C. M., Currie, K. I., Pilditch, C. A., Hunter, K. A., Boyd, P. W., & Hurd, C. L. (2013). Diurnal fluctuations in seawater pH influence the response of a calcifying macroalgae to ocean acidification. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 280(1772), 20132201. <https://doi.org/10.1098/rspb.2013.2201>

Cornwall, C. E., Hepburn, C. D., Pritchard, D., Currie, K. I., McGraw, C. M., Hunter, K. A., & Hurd, C. L. (2012). Carbon-use strategies in macroalgae: Differential responses to lowered pH and implications for ocean acidification. *Journal of Phycology*, 48(1), 137–144. <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2011.01085.x>

Cornwall, C. E., & Hurd, C. L. (2016). Experimental design in ocean acidification research: Problems and solutions. *ICES Journal of Marine Science*, 73(3), 572–581. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsv118>

Crain, C. M., Kroeker, K., & Halpern, B. S. (2018). Interactive and cumulative effects of multiple human stressors in marine systems. *Ecology Letters*, 11(12), 1304–1315. <https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2008.01253.x>

Crawfurd, K. J., Raven, J. A., Wheeler, G. L., Baxter, E. J., & Joint, I. (2011). The response of *Thalassiosira pseudonana* to long-term exposure to increased CO<sub>2</sub> and decreased pH. *PLoS ONE*, 6(10), e26695. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0026695>

Czerny, J., Ramos, J. B., & Riebesell, U. (2009). Influence of elevated CO<sub>2</sub> concentrations on cell division and nitrogen fixation rates in the bloom-forming cyanobacterium *Nodularia spumigena*. *Biogeosciences*, 6(9), 1865–1875. <https://doi.org/10.5194/bg-6-1865-2009>

Dickson, A. G., Sabine, C. L., & Christian, J. R. (2007). Guide to best practices for ocean CO<sub>2</sub> measurements, PICES Spec. Publ. 3, 191 pp., Carbon Dioxide Inf. Anal. Cent., Oak Ridge, Tenn. Available at [https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/ftp/oceans/Handbook\\_2007/Guide\\_all\\_in\\_one.pdf](https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/ftp/oceans/Handbook_2007/Guide_all_in_one.pdf)

Duarte, C. M., Hendricks, I. E., Moore, T. S., Olsen, Y. S., Steckbauer, A., Ramajo, L., Carstensen, J., Trotter, J. A., McCulloch, M. (2013). Is ocean acidification an open-ocean syndrome? Understanding anthropogenic impacts on seawater pH. *Estuaries and Coasts*, 36, 221–236. <https://doi.org/10.1007/s12237-013-9594-3>

Dupont, S., Havenhand, J., Thorndyke, W., Peck, L., & Thorndyke, M. (2008). Near-future level of CO<sub>2</sub>-driven ocean acidification radically affects larval survival and development in the brittlestar *Ophiothrix fragilis*. *Marine Ecology Progress Series*, 373, 285–294. <https://doi.org/10.3354/meps07800>

Dupont, S., Lundve, B., & Thorndyke, M. (2010). Near future ocean acidification increases growth rate of the lecithotrophic larvae and juveniles of the sea star *Crossaster papposus*. *Journal of Experimental Zoology Part B: Molecular and Developmental Evolution*, 314 B(5), 382–389. <https://doi.org/10.1002/jez.b.21342>

Eberlein, T., Wohlrab, S., Rost, B., John, U., Bach, L. T., Riebesell, U., & Van De Waal, D. B. (2017). Effects of ocean acidification on primary production in a coastal North Sea phytoplankton community. *PLoS ONE*, 12(3), e0172594. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0172594>

Eichner, M., Rost, B., & Kranz, S. A. (2014). Diversity of ocean acidification effects on marine N<sub>2</sub> fixers. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 457, 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2014.04.015>

Ellis, R. P., Bersey, J., Rundle, S. D., Hall-Spencer, J. M., & Spicer, J. I. (2009).

Subtle but significant effects of CO<sub>2</sub> acidified seawater on embryos of the intertidal snail, *Littorina obtusata*. *Aquatic Biology*, 5(1), 41–48.

<https://doi.org/10.3354/ab00118>

Fehsenfeld, S., Kiko, R., Appelhans, Y., Towle, D. W., Zimmer, M., & Melzner, F. (2011). Effects of elevated seawater pCO<sub>2</sub> on gene expression patterns

in the gills of the green crab, *Carcinus maenas*. *BMC Genomics*, 12(1), 1–17.

<https://doi.org/10.1186/1471-2164-12-488>

Findlay, H. S., Kendall, M. A., Spicer, J. I., Turley, C., & Widdicombe, S. (2008).

Novel microcosm system for investigating the effects of elevated carbon dioxide and temperature on intertidal organisms. *Aquatic Biology*, 3(1), 51–62.

<https://doi.org/10.3354/ab00061>

Findlay, H. S., Kendall, M. A., Spicer, J. I., & Widdicombe, S. (2009). Future

high CO<sub>2</sub> in the intertidal may compromise adult barnacle *Semibalanus balanoides* survival and embryonic development rate. *Marine Ecology Progress Series*, 389, 193–202. <https://doi.org/10.3354/meps08141>

Findlay, H. S., Kendall, M. A., Spicer, J. I., & Widdicombe, S. (2010a). Relative influences of ocean acidification and temperature on intertidal barnacle post-

larvae at the northern edge of their geographic distribution. *Estuarine, Coastal*

*and Shelf Science*, 86(4), 675–682. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2009.11.036>

Findlay, H. S., Kendall, M. A., Spicer, J. I., & Widdicombe, S. (2010b). Post-

larval development of two intertidal barnacles at elevated CO<sub>2</sub> and temperature.

*Marine Biology*, 157(4), 725–735. <https://doi.org/10.1007/s00227-009-1356-1>

Fiorini, S., Middelburg, J. J., & Gattuso, J. P. (2011). Testing the effects of ele-

vated pCO<sub>2</sub> on coccolithophores (prymnesiophyceae): Comparison between

haploid and diploid life stages. *Journal of Phycology*, 47(6), 1281–1291.

<https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2011.01080.x>

Fivelstad, S., Haavik, H., Løvik, G., & Olsen, A. B. (1998). Sublethal effects and

safe levels of carbon dioxide in seawater for Atlantic salmon postsmolts

(*Salmo salar* L.): Ion regulation and growth. *Aquaculture*, 160(3–4), 305–316.

[https://doi.org/10.1016/S0044-8486\(97\)00166-X](https://doi.org/10.1016/S0044-8486(97)00166-X)

Franke, A., & Clemmesen, C. (2011). Effect of ocean acidification on early life

stages of Atlantic herring (*Clupea harengus* L.). *Biogeosciences*, 8(12), 3697–

3707. <https://doi.org/10.5194/bg-8-3697-2011>

Frieder, C. A., Gonzalez, J. P., Bockmon, E. E., Navarro, M. O., & Levin, L. A.

(2014). Can variable pH and low oxygen moderate ocean acidification out-

comes for mussel larvae? *Global Change Biology*, 20(3), 754–764.

<https://doi.org/10.1111/gcb.12485>

Frommel, A. Y., Stiebens, V., Clemmesen, C., & Havenhand, J. (2010). Effect

of ocean acidification on marine fish sperm (Baltic cod: *Gadus morhua*). *Bioge-*

*osciences*, 7(12), 3915–3919. <https://doi.org/10.5194/bg-7-3915-2010>

Frommel, Andrea Y., Schubert, A., Piatkowski, U., & Clemmesen, C. (2013).

Egg and early larval stages of Baltic cod, *Gadus morhua*, are robust to high levels of ocean acidification. *Marine Biology*, 160(8), 1825–1834.

<https://doi.org/10.1007/s00227-011-1876-3>

Fu, F. X., Place, A. R., Garcia, N. S., & Hutchins, D. A. (2010). CO<sub>2</sub> and phos-

phate availability control the toxicity of the harmful bloom dinoflagellate *Kar-*

*lodinium* *veneficum*. *Aquatic Microbial Ecology*, 59(1), 55–65.

<https://doi.org/10.3354/ame01396>

Gazeau, F., Gattuso, J. P., Dawber, C., Pronker, A. E., Peene, F., Peene, J., Heip,

C. H. R., & Middelburg, J. J. (2010). Effect of ocean acidification on the early

life stages of the blue mussel *Mytilus edulis*. *Biogeosciences*, 7(7), 2051–2060.

<https://doi.org/10.5194/bg-7-2051-2010>

Gazeau, Frédéric, Quiblier, C., Jansen, J. M., Gattuso, J. P., Middelburg, J. J., &

Heip, C. H. R. (2007). Impact of elevated CO<sub>2</sub> on shellfish calcification. *Geo-*

*physical Research Letters*, 34(7). <https://doi.org/10.1029/2006GL028554>

Giordano, M., Beardall, J., & Raven, J. A. (2005). CO<sub>2</sub> concentrating mecha-

nisms in algae: Mechanisms, environmental modulation, and evolution. In

Annual Review of Plant Biology (Vol. 56, Issue 1, pp. 99–131). Annual Re-

views. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.56.032604.144052>

Glippa, O., Engström-Öst, J., Kanerva, M., Rein, A., & Vuori, K. (2018). Oxida-

tive stress and antioxidant defense responses in acartia copepods in relation

to environmental factors. *PLoS ONE*, 13(4), e0195981.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0195981>

Graiff, A., Dankworth, M., Wahl, M., Karsten, U., & Bartsch, I. (2017). Sea-

sonal variations of *Fucus vesiculosus* fertility under ocean acidification and

warming in the western Baltic Sea. *Botanica Marina*, 60(3), 239–255.

<https://doi.org/10.1515/bot-2016-0081>

Gustafsson, E. (2013). Modelling the marine CO<sub>2</sub> system in BALTSEM. Baltic

Nest Institute. Technical report No. 9, 26 pp. Available at <https://www.su.se>.

Gustafsson, K. E., & Bendtsen, J. (2007). Elucidating the dynamics and mixing

agents of a shallow fjord through age tracer modelling. *Estuarine, Coastal and*

*Shelf Science* 74, 703–716. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.05.023>

Hansen J. W. & Høgslund S. (red.) (2019). Marine områder 2018. NOVANA.

Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 156 s. - Vi-

denskabelig rapport fra DCE nr. 355. <http://dce2.au.dk/pub/SR355.pdf>

Hauton, C., Tyrrell, T., & Williams, J. (2009). The subtle effects of sea water

acidification on the amphipod *Gammarus locusta*. *Biogeosciences*, 6(8), 1479–

1489. <https://doi.org/10.5194/bg-6-1479-2009>

Havenhand, J. N., & Schlegel, P. (2009). Near-future levels of ocean acidifica-

tion do not affect sperm motility and fertilization kinetics in the oyster

*Crassostrea gigas*. *Biogeosciences*, 6(12), 3009–3015.

<https://doi.org/10.5194/bg-6-3009-2009>

Haynert, K., Schönfeld, J., Riebesell, U., & Polovodova, I. (2011). Biometry and dissolution features of the benthic foraminifer Ammonia aomoriensis at high pCO<sub>2</sub>. *Marine Ecology Progress Series*, 432, 53–67.  
<https://doi.org/10.3354/meps09138>

Hernroth, B., Baden, S., Thorndyke, M., & Dupont, S. (2011). Immune suppression of the echinoderm *Asterias rubens* (L.) following long-term ocean acidification. *Aquatic Toxicology*, 103(3–4), 222–224.  
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2011.03.001>

Hernroth, B., Krång, A. S., & Baden, S. (2015). Bacteriostatic suppression in Norway lobster (*Nephrops norvegicus*) exposed to manganese or hypoxia under pressure of ocean acidification. *Aquatic Toxicology*, 159, 217–224.  
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.11.025>

Hernroth, B., Sköld, H. N., Wiklander, K., Jutfelt, F., & Baden, S. (2012). Simulated climate change causes immune suppression and protein damage in the crustacean *Nephrops norvegicus*. *Fish and Shellfish Immunology*, 33(5), 1095–1101. <https://doi.org/10.1016/j.fsi.2012.08.011>

Heuer, R. M., & Grosell, M. (2014). Physiological impacts of elevated carbon dioxide and ocean acidification on fish. *American Journal of Physiology - Regulatory Integrative and Comparative Physiology*, 307(9), R1061–R1084.  
<https://doi.org/10.1152/ajpregu.00064.2014>

Hiebenthal, C., Philipp, E. E. R., Eisenhauer, A., & Wahl, M. (2013). Effects of seawater pCO<sub>2</sub> and temperature on shell growth, shell stability, condition and cellular stress of Western Baltic Sea *Mytilus edulis* (L.) and *Arctica islandica* (L.). *Marine Biology*, 160(8), 2073–2087. <https://doi.org/10.1007/s00227-012-2080-9>

Hofmann, G. E., Smith, J. E., Johnson, K. S., Send, U., Levin, L. A., Micheli, F., Paytan, A., Price, N. N., Peterson, B., Takeshita, Y., Matson, P. G., Crook, E. D., Kroeker, K. J., Gambi, M. C., Rivest, E. B., Frieder, C. A., Yu, P. C., & Martz, T. R. (2011). High-Frequency dynamics of ocean pH: A Multi-ecosystem comparison. *PLoS ONE*, 6(12), e28983. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0028983>

Hofmann, L. C., Yildiz, G., Hanelt, D., & Bischof, K. (2012). Physiological responses of the calcifying rhodophyte, *Corallina officinalis* (L.), to future CO<sub>2</sub> levels. *Marine Biology*, 159(4), 783–792. <https://doi.org/10.1007/s00227-011-1854-9>

Hofmann, L. C., & Todgham, A. (2010). Living in the now: Physiological mechanisms to tolerate a rapidly changing environment. *Annual Review of Physiology*, 72(1), 127–145. <https://doi.org/10.1146/annurev-physiol-021909-135900>

Hu, M. Y., Lein, E., Bleich, M., Melzner, F., & Stumpp, M. (2018). Trans-life cycle acclimation to experimental ocean acidification affects gastric pH homeostasis and larval recruitment in the sea star *Asterias rubens*. *Acta Physiologica*, 224(2), e13075. <https://doi.org/10.1111/apha.13075>

Hu, Marian Y., Michael, K., Kreiss, C. M., Stumpp, M., Dupont, S., Tseng, Y. C., & Lucassen, M. (2016). Temperature modulates the effects of ocean acidification on intestinal ion transport in Atlantic cod, *Gadus morhua*. *Frontiers in Physiology*, 7, 198. <https://doi.org/10.3389/fphys.2016.00198>

Hüning, A. K., Melzner, F., Thomsen, J., Gutowska, M. A., Krämer, L., Frickenhäus, S., Rosenstiel, P., Pörtner, H. O., Philipp, E. E. R., & Lucassen, M. (2013). Impacts of seawater acidification on mantle gene expression patterns of the Baltic Sea blue mussel: Implications for shell formation and energy metabolism. *Marine Biology*, 160(8), 1845–1861. <https://doi.org/10.1007/s00227-012-1930-9>

Hurd, C. L., Beardall, J., Comeau, S., Cornwall, C. E., Havenhand, J. N., Munday, P. L., Parker, L. M., Raven, J. A., & McGraw, C. M. (2020). Ocean acidification as a multiple driver: How interactions between changing seawater carbonate parameters affect marine life. *Marine and Freshwater Research*, 71(3), 263–274. <https://doi.org/10.1071/MF19267>

Hurd, C. L., Hepburn, C. D., Currie, K. I., Raven, J. A., & Hunter, K. A. (2009). Testing the effects of ocean acidification on algal metabolism: Considerations for experimental designs. In *Journal of Phycology* (Vol. 45, Issue 6, pp. 1236–1251). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2009.00768.x>

Jakubowska, M., Jerzak, M., Normant, M., Burska, D., & Drzazgowski, J. (2013). Effect of carbon dioxide-induced water acidification on the physiological processes of the Baltic isopod *Saduria entomon*. *Journal of Shellfish Research*, 32(3), 825–834. <https://doi.org/10.2983/035.032.0326>

Jakubowska, M., & Normant, M. (2015). Metabolic rate and activity of blue mussel *Mytilus edulis trossulus* under short-term exposure to carbon dioxide-induced water acidification and oxygen deficiency. *Marine and Freshwater Behaviour and Physiology*, 48(1), 25–39. <https://doi.org/10.1080/10236244.2014.986865>

Jansson, A., Lischka, S., Boxhammer, T., Schulz, K. G., & Norkko, J. (2016). Survival and settling of larval *Macoma balthica* in a large-scale mesocosm experiment at different fCO<sub>2</sub> levels. *Biogeosciences*, 13(11), 3377–3385. <https://doi.org/10.5194/bg-13-3377-2016>

Jansson, A., Norkko, J., Dupont, S., & Norkko, A. (2015). Growth and survival in a changing environment: Combined effects of moderate hypoxia and low pH on juvenile bivalve *Macoma balthica*. *Journal of Sea Research*, 102, 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2015.04.006>

Jansson, A., Norkko, J., & Norkko, A. (2013). Effects of reduced pH on *Macoma balthica* larvae from a system with naturally fluctuating pH-dynamics. *PLoS ONE*, 8(6), e68198. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0068198>

Johnson, Z. I., Wheeler, B. J., Blinebry, S. K., Carlson, C. M., Ward, C. S., & Hunt, D. E. (2013). Dramatic variability of the carbonate system at a temperate coastal ocean site (Beaufort, North Carolina, USA) is regulated by physical and biogeochemical processes on multiple timescales. *PLoS ONE* 8(12): e85117. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0085117>

Josefson, A. B., & Rasmussen, B. (2000). Nutrient retention by benthic macrofaunal biomass of Danish estuaries: importance of nutrient load and residence time. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 50, 205-216. <https://doi.org/10.1006/ecss.1999.0562>

Jutfelt, F., & Hedgärde, M. (2013). Atlantic cod actively avoid CO<sub>2</sub> and predator odour, even after long-term CO<sub>2</sub> exposure. *Frontiers in Zoology*, 10(1), 1–8. <https://doi.org/10.1186/1742-9994-10-81>

Krause-Jensen, D., Duarte, C. M., Sand-Jensen, K., & Carstensen, J. (2020) Century-long records reveal shifting challenges to seagrass recovery. *Global Change Biology*. <https://doi.org/10.1111/gcb.15440>

Kübler, J. E., Johnston, A. M., & Raven, J. A. (1999). The effects of reduced and elevated CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on the seaweed *Lomentaria articulata*. *Plant, Cell and Environment*, 22(10), 1303–1310. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3040.1999.00492.x>

Langdon, C. (2000). Review of experimental evidence for effects of CO<sub>2</sub> on calcification of reef builders. *Proceedings of the 9th International Coral Reef Symposium*, 2, 1091–1098.

Lannig, G., Eilers, S., Pörtner, H. O., Sokolova, I. M., & Bock, C. (2010). Impact of ocean acidification on energy metabolism of oyster, *Crassostrea gigas* - Changes in metabolic pathways and thermal response. *Marine Drugs*, 8(8), 2318–2339. <https://doi.org/10.3390/md8082318>

Larsen, J., Mohn, C., Pastor, A., & Maar, M. (2020). A versatile marine modelling tool applied to arctic, temperate and tropical waters. *PLOS ONE* 15(4): e0231193. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0231193>

Larsen, J. (2020). FlexSem code 2020-08-06 (Version version 2020-08-06). Zenodo. <http://doi.org/10.5281/zenodo.4056787>

Lohbeck, K. T., Riebesell, U., & Reusch, T. B. H. (2012). Adaptive evolution of a key phytoplankton species to ocean acidification. *Nature Geoscience*, 5(5), 346–351. <https://doi.org/10.1038/ngeo1441>

Maar, M., Larsen, J., Dahl, K., & Riemann, B. (2018). Modelling the environmental impacts of future offshore fish farms in the inner Danish waters. *Aquaculture Environment Interactions* 10, 115-133. <https://doi.org/10.3354/aei00259>

Markager, S., Stedmon, C.A., & Søndergaard, M. (2011). Seasonal dynamics and conservative mixing of dissolved organic matter in the temperate eutrophic estuary Horsens Fjord. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 92 (3), 376-388. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2011.01.014>

McGraw, C. M., Cornwall, C. E., Reid, M. R., Currie, K. I., Hepburn, C. D., Boyd, P., Hurd, C. L., & Hunter, K. A. (2010) An automated pH-controlled culture system for laboratory-based ocean acidification experiments. *Limnology and Oceanography: Methods*, 8, 686- 694. <https://doi.org/10.4319/lom.2010.8.0686>

Melzner, F., Göbel, S., Langenbuch, M., Gutowska, M. A., Pörtner, H. O., & Lucassen, M. (2009). Swimming performance in Atlantic Cod (*Gadus morhua*) following long-term (4–12 months) acclimation to elevated seawater PC O<sub>2</sub>. *Aquatic Toxicology*, 92(1), 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2008.12.011>

Melzner, F., Stange, P., Trübenbach, K., Thomsen, J., Casties, I., Panknin, U., Gorb, S. N., & Gutowska, M. A. (2011). Food supply and seawater pCO<sub>2</sub> impact calcification and internal shell dissolution in the blue mussel *Mytilus edulis*. *PLoS ONE*, 6(9), e24223. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0024223>

Michael, K., Kreiss, C. M., Hu, M. Y., Koschnick, N., Bickmeyer, U., Dupont, S., Pörtner, H. O., & Lucassen, M. (2016). Adjustments of molecular key components of branchial ion and pH regulation in Atlantic cod (*Gadus morhua*) in response to ocean acidification and warming. *Comparative Biochemistry and Physiology Part - B: Biochemistry and Molecular Biology*, 193, 33–46. <https://doi.org/10.1016/j.cbpb.2015.12.006>

Middelboe, A.L., & Hansen, P.J. (2007). High pH in shallow-water macroalgal habitats. *Marine Ecology Progress Series* 338, 107–117. <https://doi.org/10.3354/meps338107>

Millero, F. J., Graham, T. B., Huang, F., Bustos-Serrano, H., & Pierrot, D. (2006). Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Marine Chemistry*, 100, 80–94. <https://doi.org/10.1016/J.MARCHEM.2005.12.001>

Moran, D., & Støttrup, J. G. (2011). The effect of carbon dioxide on growth of juvenile Atlantic cod *Gadus morhua* L. *Aquatic Toxicology*, 102(1–2), 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2010.12.014>

Müller, J. D., Schneider, B., & Rehder, G. (2016). Long-term alkalinity trends in the Baltic Sea and their implications for CO<sub>2</sub>-induced acidification. *Limnology and Oceanography*, 61(6), 1984–2002. <https://doi.org/10.1002/lno.10349>

Näslund, J., Lindström, E., Lai, F., & Jutfelt, F. (2015). Behavioural responses to simulated bird attacks in marine three-spined sticklebacks after exposure to high CO<sub>2</sub> levels. *Marine and Freshwater Research*, 66(10), 877–885. <https://doi.org/10.1071/MF14144>

Ni, S., Taubner, I., Böhm, F., Winde, V., & Böttcher, M. E. (2018). Effect of temperature rise and ocean acidification on growth of calcifying tubeworm shells (*Spirorbis spirorbis*): An in situ benthocosm approach. *Biogeosciences*, 15(5), 1425–1445. <https://doi.org/10.5194/bg-15-1425-2018>

Omstedt, A., Edman, M., Andersson, L., & Laudon, H. (2010) Factors influencing the acid–base (pH) balance in the Baltic Sea: a sensitivity analysis. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 62(4), 280–295. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2010.00463.x>

Pajusalu, L., Martin, G., Põllumäe, A., & Paalme, T. (2013). Laborija välikatsete tulemused: Kasvava CO<sub>2</sub> kontsentratsiooni mõju makrovetikate netoprimaarproduktsoonile riimveelistes tingimustes. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 62(2), 148–154. <https://doi.org/10.3176/proc.2013.2.09>

Pansch, C., Hattich, G. S. I., Heinrichs, M. E., Pansch, A., Zagrodzka, Z., & Havenhand, J. N. (2018). Long-term exposure to acidification disrupts reproduction in a marine invertebrate. PLoS ONE, 13(2), e0192036. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0192036>

Pansch, C., Nasrolahi, A., Appelhans, Y. S., & Wahl, M. (2012). Impacts of ocean warming and acidification on the larval development of the barnacle *Amphibalanus improvisus*. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 420–421, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2012.03.023>

Pansch, C., Schlegel, P., & Havenhand, J. (2013). Larval development of the barnacle *Amphibalanus improvisus* responds variably but robustly to near-future ocean acidification. ICES Journal of Marine Science, 70(4), 805–811. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fst092>

Petersen, J. K., Hansen, J. W., Laursen, M. B., Clausen, P., Carstensen, J., & Conley, D. J. (2008). Regime shift in a coastal marine ecosystem. Ecological Applications, 18(2), 497–510. <https://doi.org/10.1890/07-0752.1>

Rhein, M., Rintoul, S., Aoki, S., Campos, E., Chambers, D., Feely, R. A., Gulev, S., Johnson, G. C., Josey, S. A., Kostianoy, A., Mauritzen, C., Roemmich, D., Talley, L. D., & Wang, F. (2013). Observations: Ocean. In T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, & P. M. Midgley (Eds.), Climate change 2013: The physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge University Press.

Riebesell, U., & Gattuso, J. P. (2015). Lessons learned from ocean acidification research. In Nature Climate Change (Vol. 5, Issue 1, pp. 12–14). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/nclimate2456>

Ries, J. B., Cohen, A. L., & McCorkle, D. C. (2009). Marine calcifiers exhibit mixed responses to CO<sub>2</sub>-induced ocean acidification. Geology, 37(12), 1131–1134. <https://doi.org/10.1130/G30210A.1>

Saderne, V., & Wahl, M. (2013). Differential responses of calcifying and non-calcifying epibionts of a brown macroalgae to present-day and future upwelling pCO<sub>2</sub>. PLoS ONE, 8(7), e70455. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0070455>

Schaum, E., Rost, B., Millar, A. J., & Collins, S. (2013). Variation in plastic responses of a globally distributed picoplankton species to ocean acidification. Nature Climate Change, 3(3), 298–302. <https://doi.org/10.1038/nclimate1774>

Sokolowski, A., Brulińska, D., Mirny, Z., Burska, D., & Pryputniewicz-Flis, D. (2018). Differing responses of the estuarine bivalve *Limecola balthica* to lowered water pH caused by potential CO<sub>2</sub> leaks from a sub-seabed storage site in the Baltic Sea: An experimental study. Marine Pollution Bulletin, 127, 761–773. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.09.037>

Stemmer, K., Nehrk, G., & Brey, T. (2013). Elevated CO<sub>2</sub> Levels do not affect the shell structure of the bivalve *Arctica islandica* from the Western Baltic. PLoS ONE, 8(7), e70106. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0070106>

Stumpp, M., Trübenbach, K., Brennecke, D., Hu, M. Y., & Melzner, F. (2012).

Resource allocation and extracellular acid-base status in the sea urchin *Strongylocentrotus droebachiensis* in response to CO<sub>2</sub> induced seawater acidification. Aquatic Toxicology, 110–111, 194–207. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2011.12.020>

Stumpp, M., Wren, J., Melzner, F., Thorndyke, M. C., & Dupont, S. T. (2011). CO<sub>2</sub> induced seawater acidification impacts sea urchin larval development I: Elevated metabolic rates decrease scope for growth and induce developmental delay. Comparative Biochemistry and Physiology - A Molecular and Integrative Physiology, 160(3), 331–340.

<https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2011.06.022>

Stumpp, Meike, Hu, M., Casties, I., Saborowski, R., Bleich, M., Melzner, F., & Dupont, S. (2013). Digestion in sea urchin larvae impaired under ocean acidification. Nature Climate Change, 3(12), 1044–1049.

<https://doi.org/10.1038/nclimate2028>

Sundin, J., & Jutfelt, F. (2016). 9–28 d of exposure to elevated pCO<sub>2</sub> reduces avoidance of predator odour but had no effect on behavioural lateralization or swimming activity in a temperate wrasse (*Ctenolabrus rupestris*). ICES Journal of Marine Science, 73(3), 620–632.

<https://doi.org/10.1093/icesjms/fsv101>

Swanson, A. K., & Fox, C. H. (2007). Altered kelp (*Laminariales*) phlorotannins and growth under elevated carbon dioxide and ultraviolet-B treatments can influence associated intertidal food webs. Global Change Biology, 13(8), 1696–1709. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2007.01384.x>

Thomas, W. H., & Gibson, C. H. (1990). Effects of small-scale turbulence on microalgae. Journal of Applied Phycology, 2(1), 71–77.

<https://doi.org/10.1007/BF02179771>

Thomsen, J., & Melzner, F. (2010). Moderate seawater acidification does not elicit long-term metabolic depression in the blue mussel *Mytilus edulis*. Marine Biology, 157(12), 2667–2676. <https://doi.org/10.1007/s00227-010-1527-0>

Thor, P., & Dupont, S. (2015). Transgenerational effects alleviate severe fecundity loss during ocean acidification in a ubiquitous planktonic copepod. Global Change Biology, 21(6), 2261–2271. <https://doi.org/10.1111/gcb.12815>

Thor, P., & Oliva, E. O. (2015). Ocean acidification elicits different energetic responses in an Arctic and a boreal population of the copepod *Pseudocalanus acuspes*. Marine Biology, 162(4), 799–807. <https://doi.org/10.1007/s00227-015-2625-9>

van der Loos, L. M., Schmid, M., Leal, P. P., McGraw, C. M., Britton, D., Revill, A. T., Virtue, P., Nichols, P. D., & Hurd, C. L. (2019). Responses of macroalgae to CO<sub>2</sub> enrichment cannot be inferred solely from their inorganic carbon uptake strategy. Ecology and Evolution, 9(1), 125–140. <https://doi.org/10.1002/ece3.4679>

Vehmaa, A., Almén, A. K., Brutemark, A., Paul, A., Riebesell, U., Furuhagen, S., & Engström-Öst, J. (2016). Ocean acidification challenges copepod phenotypic plasticity. *Biogeosciences*, 13(22), 6171–6182.  
<https://doi.org/10.5194/bg-13-6171-2016>

Ventura, A., Schulz, S., & Dupont, S. (2016). Maintained larval growth in mussel larvae exposed to acidified under-saturated seawater. *Scientific Reports*, 6(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep23728>

Wahl, M., Saderne, V., & Sawall, Y. (2016). How good are we at assessing the impact of ocean acidification in coastal systems? Limitations, omissions and strengths of commonly used experimental approaches with special emphasis on the neglected role of fluctuations. *Marine and Freshwater Research*, 67(1), 25. <https://doi.org/10.1071/MF14154>

Waldbusser, G. G., & Salisbury, J. E. (2014). Ocean acidification in the coastal zone from an organism's perspective: Multiple system parameters, frequency domains, and habitats. *Annual Review of Marine Science*, 6(1), 221–247. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-121211-172238>

Walther, K., Anger, K., & Pörtner, H. O. (2010). Effects of ocean acidification and warming on the larval development of the spider crab *Hyas araneus* from different latitudes (54° vs. 79° N). *Marine Ecology Progress Series*, 417, 159–170. <https://doi.org/10.3354/meps08807>

Walther, K., Sartoris, F. J., & Pörtner, H. O. (2011). Impacts of temperature and acidification on larval calcium incorporation of the spider crab *Hyas araneus* from different latitudes (54° vs. 79°N). *Marine Biology*, 158(9), 2043–2053. <https://doi.org/10.1007/s00227-011-1711-x>

Weiss, R. F. (1974). Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 2, 203–215. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(74\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2)

Wolf-Gladrow, D. A., Zeebe, R. E., Klaas, C., Körtzinger, A., & Dickson, A. G. (2007). Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. *Marine Chemistry*, 106(1-2), 287–300. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.01.006>

Wood, H. L., Sköld, H. N., & Eriksson, S. P. (2014). Health and population-dependent effects of ocean acidification on the marine isopod *Idotea balthica*. *Marine Biology*, 161(10), 2423–2431. <https://doi.org/10.1007/s00227-014-2518-3>

Wulff, A., Karlberg, M., Olofsson, M., Torstensson, A., Riemann, L., Stein-hoff, F. S., Mohlin, M., Ekstrand, N., & Chierici, M. (2018). Ocean acidification and desalination: climate-driven change in a Baltic Sea summer microplanktonic community. *Marine Biology*, 165(4), 63. <https://doi.org/10.1007/s00227-018-3321-3>

Xu, M., Sun, T., Tang, X., Lu, K., Jiang, Y., Cao, S., & Wang, Y. (2020). Title: CO<sub>2</sub> and HCl-induced seawater acidification impair the ingestion and digestion of blue mussel *Mytilus edulis*. *Chemosphere*, 240, 124821. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124821>

Zhao, L., Milano, S., Walliser, E. O., & Schöne, B. R. (2018). Bivalve shell formation in a naturally CO<sub>2</sub>-enriched habitat: Unraveling the resilience mechanisms from elemental signatures. *Chemosphere*, 203, 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.180>

Zimmerman, R. C., Kohrs, D. G., Steller, D. L., & Alberte, R. S. (1997). Impacts of CO<sub>2</sub> enrichment on productivity and light requirements of eelgrass. *Plant Physiology*, 115(2), 599–607. <https://doi.org/10.1104/pp.115.2.599>

# Appendix A

Kemiske forbindelser, som indgår i  $A_T$ , udtrykt som funktion af  $[H^+]$ :

Tabel A.1. Karbonatsystemets ligevægtsligninger.

$[HCO_3^-] = CT \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$	A.1
$[CO_3^{2-}] = CT \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$	A.2
$[B(OH)_4^-] = \frac{K_B B_T}{K_B + [H^+]}$	A.3
$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]}$	A.4
$[HPO_4^{2-}] = P_T \frac{K_{1P}K_{2P}[H^+]}{[H^+]^3 + K_{1P}[H^+]^2 + K_{1P}K_{2P}[H^+] + K_{1P}K_{2P}K_{3P}}$	A.5
$2[PO_4^{3-}] = 2P_T \frac{K_{1P}K_{2P}K_{3P}}{[H^+]^3 + K_{1P}[H^+]^2 + K_{1P}K_{2P}[H^+] + K_{1P}K_{2P}K_{3P}}$	A.6
$[SiO(OH)_3^-] = \frac{K_{Si}S_i_T}{K_{Si} + [H^+]}$	A.7
$[NH_3] = \frac{K_{NH3}(NH_4)_T}{K_{NH3} + [H^+]}$	A.8
$[HS^-] = \frac{K_{H2S}(H_2S)_T}{K_{H2S} + [H^+]}$	A.9
$[HF] = \frac{F_T[H^+]}{[H^+] + K_F}$	A.10
$[H_3PO_4] = \frac{P_T[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_{1P}[H^+]^2 + K_{1P}K_{2P}[H^+] + K_{1P}K_{2P}K_{3P}}$	A.11

## Appendix B

Temperatur- og saltholdighedsafhængige dissociationskonstanter anvendt i FlexSem-modellen. Detaljer beskrevet i Gustafsson (2013) og referencer deri.

Tabel B.1. Liste af T/S afhængige dissociationskonstanter

Parameter	Navn
$K_1, K_2$	Dissociation constants of carbonic acid
$K_0$	$\text{CO}_2$ solubility constant
$K_W$	Auto-dissociation constant of water
$K_F$	Fluoride equilibrium constant
$K_B$	Borate equilibrium constant
$K_{NH3}$	Dissociation constant of ammonia
$K_{Si}$	Dissociation constant of silicic acid
$K_{1P}, K_{2P}, K_{3P}$	Dissociation constant of phosphoric acid
$K_{H2S}$	Dissociation constant of hydrogen sulphide

*[Tom side]*

## HAVETS pH-BALANCE

- påvirkning fra klima og næringsstoffer

Stigende udledninger af CO<sub>2</sub> medfører en forsuring af havmiljøet, men en række andre processer har også betydning for havets karbonatsystem og dets påvirkning af de marine organismer. I fjorde og kystområder varierer pH kraftigt hen over døgnet, året og længere tid, men med stigende atmosfærisk CO<sub>2</sub> falder det naturlige variationsområde, og perioderne med lav pH og høj pCO<sub>2</sub> bliver længere og hyppigere. Indtil videre har det ikke væsentligt påvirket de danske marine organismer. Det danske havmiljø har en høj alkalinitet, som delvist modvirker forsuringen, men en stigende forsuring mod slutningen af dette århundrede vil formentlig betydeligt ændre både den kemiske og biologiske sammensætning i det danske havmiljø.