



Royal Netherlands
Institute for
Sea Research

2025

Rapportage Monitoring Verzuring Noordzee

Matthew Humphreys, Sharyn Ossebaar, Margaux Brandon, Naniek Scherpenzeel,
Cuun Koek, Karel Bakker, Lennart de Nooijer en Gert-Jan Reichart

Texel, oktober 2025

Inhoudsopgave

Overzicht	2
Inleiding	3
Methoden	4
Monsternamen en preservatie	4
Metingen	4
pH op de totale schaal	4
Totale alkaliniteit (TA)	4
Opgeloste anorganische koolstof (DIC)	5
Kwaliteitscontrole	5
Resultaten en discussie	6
De bijgewerkte dataset	6
Onderzoekshighlights	8
Blanco-correcties voor DIC-metingen	8
Ontwikkeling van voorspellende algoritmen	8
Gegevenscompilatie NWESDAP	9
Referenties	10

Overzicht

Er is een nieuwe versie (v2025.06) van de dataset van het Rijkswaterstaat (RWS)-NIOZ-monitoringsprogramma voor oceaanzuuriging uitgebracht, ingediend bij IOC-UNESCO en gearchiveerd op Zenodo ([doi:10.5281/zenodo.17422432](https://doi.org/10.5281/zenodo.17422432)). De bijgewerkte versie bestaat uit 1.336 pH metingen (26 meer dan in de vorige versie, v2024.08), 1.491 metingen van totale alkaliniteit (TA; 184 meer) en 1.492 van opgeloste anorganische koolstof (dissolved inorganic carbon, DIC; 184 meer), aan monsters die zijn verzameld tussen 22 januari 2018 en 30 april 2025. Er zijn minder nieuwe pH-metingen gedaan dan verwacht vanwege een vertraging in de gegevensverwerking door softwareproblemen, maar de overige gegevens zullen in de komende maanden alsnog worden verwerkt en toegevoegd aan een volgende versie van de dataset. Daarnaast zijn er enkele recentere metingen gedaan door het NIOZ die nog niet helemaal verwerkt zijn omdat de aanvullende gegevens van RWS nog niet beschikbaar zijn. In dit rapport presenteren we de bijgewerkte dataset en lichten we drie onderzoeksactiviteiten uit waaraan de dataset het afgelopen jaar heeft bijgedragen.

Inleiding

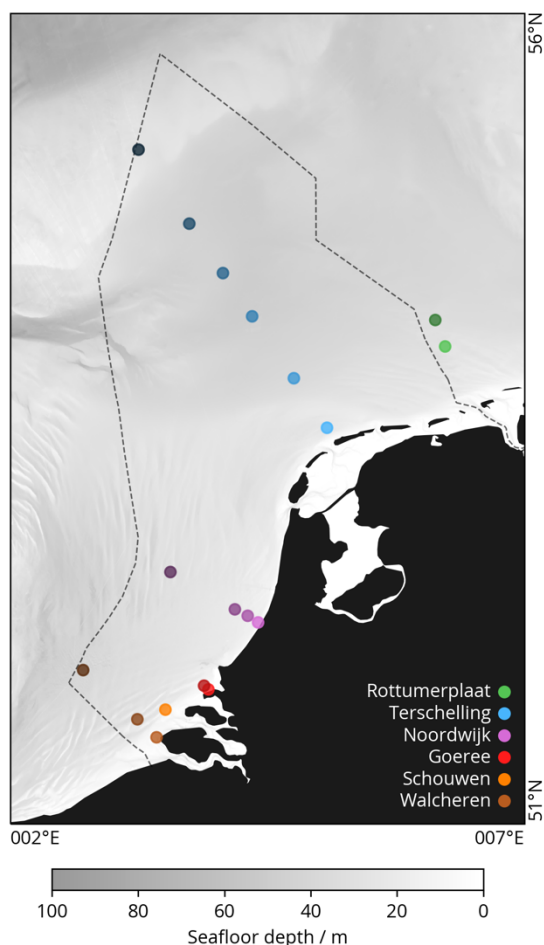
De oceaan absorbeert jaarlijks ongeveer een kwart van de antropogene CO₂-uitstoot, wat weliswaar de opwarming van de aarde vertraagd,¹ maar ook de chemische samenstelling van het zeewater verandert. Dit uit zich met name in een daling van de pH, ook wel bekend als oceaanzuur, wat schadelijk kan zijn voor sommige mariene organismen.² Duurzame Ontwikkelingsdoelstelling 14 van de VN (Leven in het Water) stelt elke lidstaat verplicht om de gevolgen van oceaanzuur te minimaliseren, wat begint met een robuuste analyse van de gemiddelde zuurgraad (pH) van het zeewater,

zowel ruimtelijk als in de tijd. Het RWS-NIOZ-programma voor monitoring van oceaanzuur vormt sinds 2018 een Nederlandse nationale bijdrage aan deze doelstelling.

In de Noordzee verandert pH door het jaar heen, zodat een representatief beeld enkel kan worden bepaald als metingen een voldoende hoge resolutie hebben (d.w.z. maandelijks). De variatie door het jaar heen moet ook worden vastgesteld om eventuele meerjarige trends te kunnen isoleren. Bovendien moeten de metingen nauwkeurig genoeg zijn om (subtiele) trends door het jaar heen te kunnen detecteren.³ In de Noordzee is er sprake van aanzienlijke ruimtelijke variabiliteit in zeewaterchemie, waardoor monsters moeten worden genomen op meerdere stations, verspreid over natuurlijke milieugradiënten (bijvoorbeeld van de kust tot het midden van de Noordzee). Deze ruimtelijke dekking van de metingen kan daarnaast ook helpen om de oorzaken van de veranderingen in de koolstofchemie te identificeren.

Vanwege die laatste reden, is het noodzakelijk om de evenwichtschemie van het zeewatersysteem in zijn totaliteit

te bepalen. Dit vereist gelijktijdige metingen van de nauw verwante eigenschappen opgelost anorganische koolstof (dissolved inorganic carbon, DIC; de totale hoeveelheid opgeloste CO₂ in zeewater plus de bicarbonaat- en carbonaationen waarmee het reageert) en totale alkaliniteit (TA; een maat voor de chemische buffercapaciteit). Monsters voor deze drie parameters (pH, DIC en TA) worden ongeveer maandelijks door RWS verzameld op 18 stations in de Nederlandse Noordzee (Fig. 1) en gemeten bij het NIOZ. Samen vormen ze de dataset van het Nederlandse programma voor monitoring van oceaanzuur.



Figuur 1. De locaties van de 18 bemonsteringsstations, ingedeeld in 6 transecten. De stippellijn geeft de omvang van de Nederlandse exclusieve economische zone weer. De stations op het Rottumerplaat-transect liggen in de Duitse EEZ.

Methoden

Sinds de start van het monitoringsprogramma in 2018 worden consequent dezelfde methoden gebruikt. Voor meer details kunnen eerdere versies van dit rapport worden geraadpleegd. De methoden volgen internationaal vastgestelde protocollen voor de beste werkwijzen (zogenaamde 'standard operating procedures' of SOP's).⁴

Monsternamen en preservatie

Zeewatermonsters worden verzameld volgens een internationaal vastgesteld protocol.⁵ Dit gebeurt in borosilicaatglazen flessen van 250 ml met geslepen glazen stoppen. De flessen worden voorgespoeld met een beetje monster en vervolgens gevuld nadat één flesvolume is overgelopen en een luchtruimte van 2,5 ml wordt gecreëerd ten behoeve van eventuele thermische uitzetting. Ze worden chemisch gepreserveerd met toevoeging van 250 μ l 50% verzadigde (40 g L⁻¹) kwikchlorideoplossing. De stoppen worden gesmeerd met vet (Apiezon L) en afgesloten met plastic clips. Tot aan de analyses worden de monsters in het donker bewaard.

Metingen

pH op de totale schaal

De pH van zeewater op de zogenaamde 'totale schaal' wordt spectrofotometrisch gemeten met behulp van gezuiverde meta-cresolpaars (mCP) kleurstof volgens SOP 6b.⁶ De monsters worden verwarmd tot 25,0 °C door de cellen minimaal een uur vóór de meting in een thermostaatcompartiment te plaatsen. De achtergrondabsorpties worden gemeten bij drie golflengten: een achtergrondabsorptie (niet-absorberende golflengte 730 nm voor mCP) en bij de golflengten die overeenkomen met de absorptiemaxima van respectievelijk de base (I²⁻) en de zuurvorm (HI⁻) van de kleurstof (578 en 434 nm, respectievelijk). Hierna wordt 10 μ l van 10 mM mCP-kleurstof (~ 2 mmol L⁻¹) aan het monster toegevoegd en homogeen gemengd. Vervolgens wordt het monster opnieuw gemeten. De uiteindelijke absorptiewaarden, gecorrigeerd voor achtergrondabsorpties, worden vervolgens gebruikt om de pH op de totale schaal te berekenen, waarbij wordt gecorrigeerd voor het effect van de toevoeging van de kleurstof. De meetnauwkeurigheid voldoet aan de klimaatkwaliteitsdoelstelling van 0,003.

Totale alkaliniteit (TA)

TA wordt gemeten met een VINDTA 3C (Marianda, Duitsland) door middel van open-cel potentiometrische titratie volgens SOP 3b,⁷ maar zonder volledige verwijdering van CO₂. (In eerdere versies van dit rapport werd ten onrechte vermeld dat SOP 3a, met gesloten cel, werd gevolgd.) TA wordt gedefinieerd als het aantal mol waterstofionen dat overeenkomt met het overschot aan protonacceptoren ten opzichte van protonendonoren. Ongeveer 100 ml zeewater wordt getitreerd met een oplossing van 0,1 M zoutzuur, die wordt samengesteld in een 0,6 M natriumchloride-achtergrond om de ionsterkte van zeewater te benaderen. TA wordt berekend op basis van de titratiegegevens met behulp van de softwaretool Calkulate. De metingen worden gekalibreerd met behulp van gecertificeerd referentiemateriaal (CRM) verkregen van

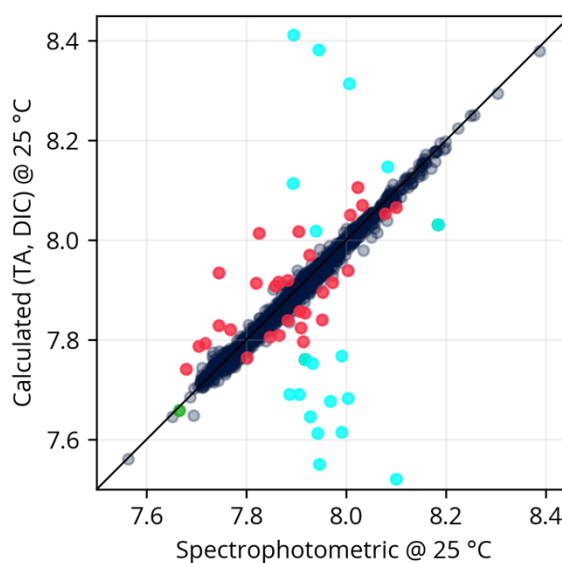
prof. A.G. Dickson (Scripps Institution of Oceanography, VS).⁸ De meetnauwkeurigheid voldoet aan de klimaatkwaliteitsdoelstelling van $2 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Opgeloste anorganische koolstof (DIC)

DIC wordt gemeten met een VINDTA 3C (Marianda, Duitsland) en coulometer volgens SOP 2.⁹ Ongeveer 20 ml zeewater wordt in een stripkamer gebracht, waar het wordt aangezuurd en gespoeld met een inert gas (N_2). De hoeveelheid CO_2 in de resulterende gasstroom wordt bepaald door de CO_2 op te vangen in een absorptiemiddel dat ethanolamine bevat en door coulometrische titratie van het gevormde hydroxyethylcarbaminezuur. De pH van de oplossing wordt gecontroleerd door de transmissie van thymolftaleïne-indicator bij ongeveer 610 nm te meten. Hydroxide-ionen worden gegenereerd door het coulometrische circuit om de transmissie van de oplossing op een constante waarde te houden. De systeemblanco wordt gecorrigeerd voor variabiliteit van de metingen in de tijd¹⁰. Alle metingen worden gekalibreerd met behulp van CRM verkregen van prof. A.G. Dickson (Scripps Institution of Oceanography, VS) en de meetnauwkeurigheid voldoet aan de klimaatkwaliteitsdoelstelling van $2 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Kwaliteitscontrole

De pH-, TA- en DIC-gegevens worden gecontroleerd op hun kwaliteit in drie stappen. Eerst worden mogelijk afwijkende gegevenspunten geïdentificeerd op basis van afwijkende waarden ten opzichte van de typische statistieken voor elke parameter op het betreffende station en in de betreffende tijd van het jaar. Vervolgens worden de gemeten parameters tegen elkaar en tegen andere metingen van RWS (bijv. zoutgehalte of nutriëntenconcentraties) uitgezet om te zien of er punten zijn die afwijken van de gebruikelijke verhoudingen. Ten derde wordt de pH berekend op basis van TA en DIC en wordt deze vergeleken met de spectrofotometrische meting, waarbij discrepanties wijzen op een probleem met ten minste één van de drie parameters (Fig. 2). Als een specifieke analytische of andere fout als oorzaak wordt geïdentificeerd, worden afwijkende metingen uit de dataset verwijderd. Wanneer dit niet het geval is, blijven ze in de dataset staan en worden ze gemarkeerd als verdacht. In totaal zijn 32 pH-metingen (2,4% van de dataset), 14 TA-metingen (0,9%) en 11 DIC-metingen (0,7%) als verdacht gemarkeerd.



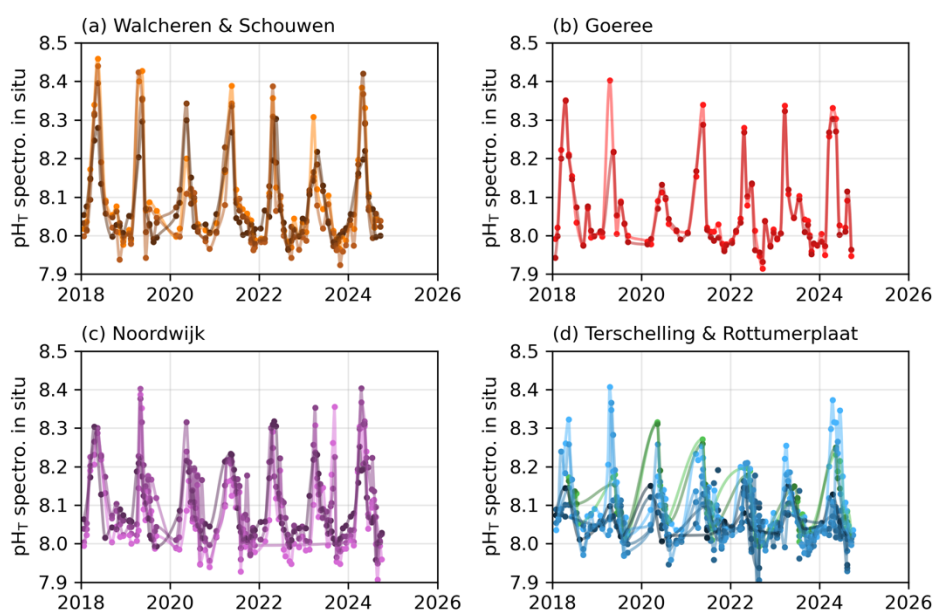
Figuur 2. Vergelijking tussen de gemeten pH en de pH berekend op basis van TA en DIC. Punten in cyaan, groen of rood zijn gemarkeerd als verdacht, terwijl de overige donkerblauwe punten als betrouwbaar worden beschouwd.

Resultaten en discussie

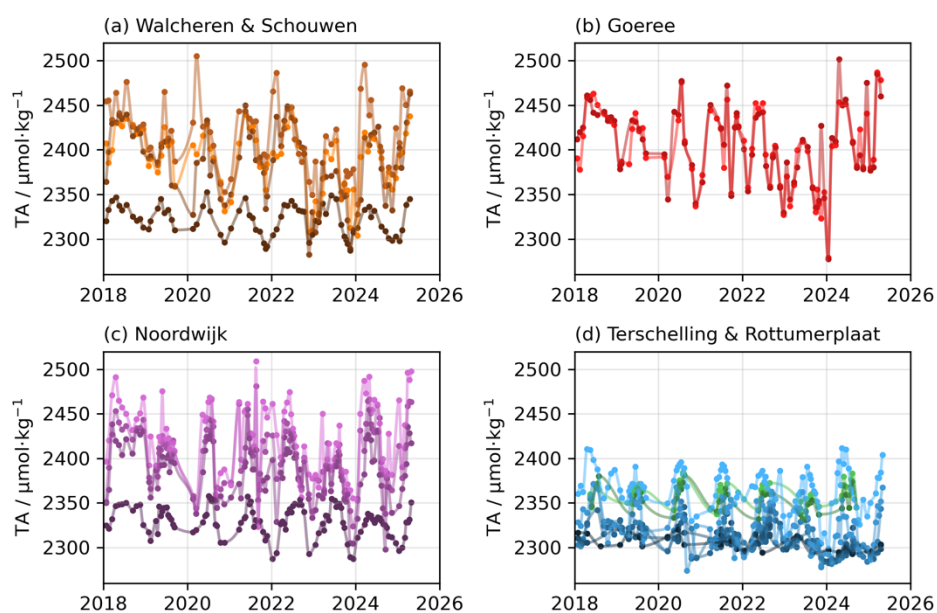
De bijgewerkte dataset

De nieuwe datasetversie 2025.06 is ingediend bij IOC-UNESCO (<https://oa.iode.org/>) en gearchiveerd op Zenodo ([doi:10.5281/zenodo.17422432](https://doi.org/10.5281/zenodo.17422432)). Bijgewerkte tijdreeksen van pH, TA en DIC worden respectievelijk weergegeven in Fig. 3-5.

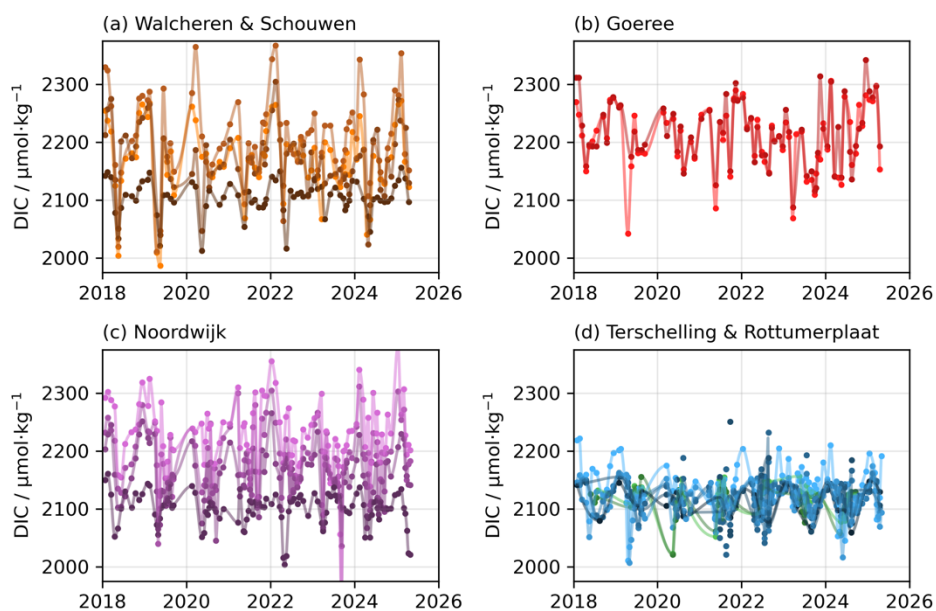
Alle drie de parameters vertonen een sterke variabiliteit door het jaar heen, waardoor het moeilijk is om zonder een langere tijdreeks betrouwbare trends te identificeren die met klimaatverandering samenhangen. De pH heeft een zeer duidelijke en regelmatige seizoenscyclus, omdat deze voornamelijk wordt bepaald door biologische activiteit, die in de Noordzee sterk seizoensgebonden is. Andere, minder sterk seizoensgebonden processen, zoals watercirculatie en rivierafvoer, vooral zichtbaar zijn in schommelingen in TA en DIC. Over het algemeen is de variabiliteit groter in ondiepere wateren, in stations dicht bij de kust.



Figuur 3. Tijdreeksen van de pH op de totale schaal bij elk station, gegroepeerd per transect (Fig. 1): (a) Walcheren (oranje) en Schouwen (bruin), (b) Goeree (rood), (c) Noordwijk (paars), (d) Terschelling (blauw) en Rottumerplaat (groen). De kleuren voor elk station zijn dezelfde als in Fig. 1, waarbij lichtere tinten worden gebruikt voor stations die dicht bij de kust liggen.



Figuur 4. Tijdreeks van de totale alkaliniteit (TA) bij elk station, gegroepeerd per transect (Fig. 1): (a) Walcheren (oranje) en Schouwen (bruin), (b) Goeree (rood), (c) Noordwijk (paars), (d) Terschelling (blauw) en Rottumerplaat (groen). De kleuren voor elk station zijn dezelfde als in Fig. 1, waarbij lichtere tinten worden gebruikt voor stations die dicht bij de kust liggen.



Figuur 5. Tijdreeks van de opgeloste anorganische koolstof (dissolved inorganic carbon, DIC) bij elk station, gegroepeerd per transect (Fig. 1): (a) Walcheren (oranje) en Schouwen (bruin), (b) Goeree (rood), (c) Noordwijk (paars), (d) Terschelling (blauw) en Rottumerplaat (groen). De kleuren voor elk station zijn dezelfde als in Fig. 1, waarbij lichtere tinten worden gebruikt voor stations die dicht bij de kust liggen.

Onderzoekshighlights

Blanco-correcties voor DIC-metingen

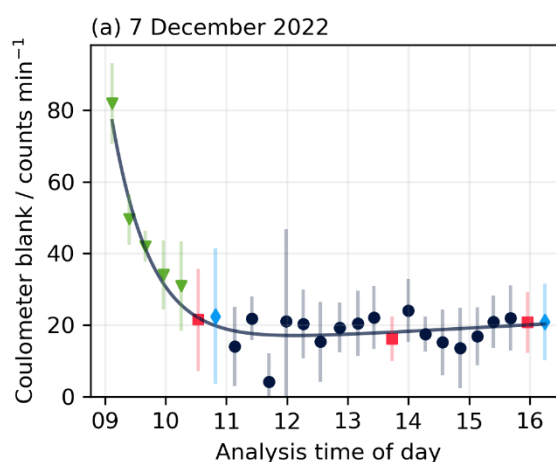
Het coulometersysteem dat wordt gebruikt om DIC te meten, registreert achtergrondruis, ook wel de blanco genoemd. Voor het deel van het signaal dat wordt veroorzaakt door deze ruis moeten de metingen worden gecorrigeerd. De standaardaanpak hiervoor is om voor alle metingen dezelfde waarde voor de blanco te gebruiken.⁹ Bij het afzonderlijk beoordelen van de blanco voor elk monster blijkt echter dat de blanco in de loop van de tijd kan veranderen (Fig. 6). Als er geen rekening wordt gehouden met de veranderende blanco, zullen de DIC-metingen te veel of te weinig worden gecorrigeerd dan zou moeten.

We hebben een nieuwe methode ontwikkeld voor het kwantificeren en corrigeren van de veranderende coulometerblanco. Aan de hand van de DIC-metingen die zijn uitgevoerd voor deze RWS-NIOZ-dataset voor monitoring van oceaanzuriging, konden we aantonen dat onze nieuwe methode een belangrijke en statistisch significante verbetering oplevert voor de nauwkeurigheid van onze DIC-metingen. Ons rapport over deze aanpak wordt momenteel beoordeeld door vakgenoten, maar er is een openbare versie van deze publicatie beschikbaar.¹⁰

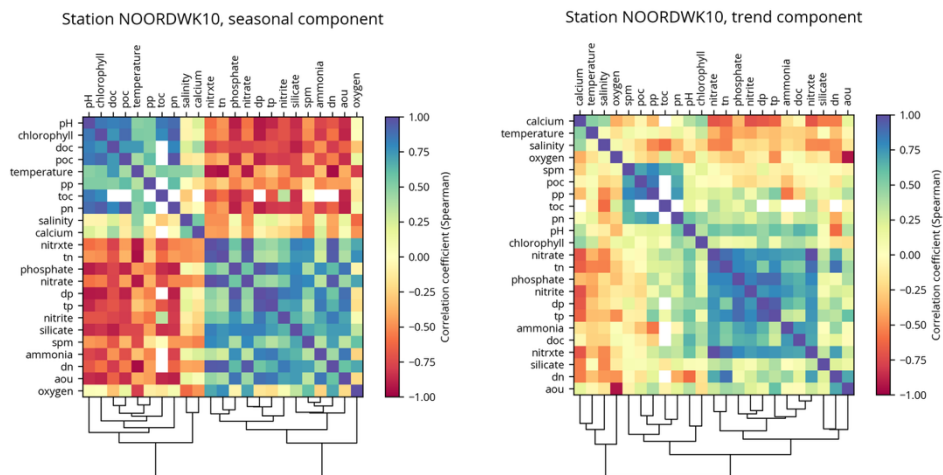
Ontwikkeling van voorspellende algoritmen

Voor sommige toepassingen, zoals het berekenen van de netto CO₂-uitwisseling tussen lucht en zee of de totale koolstofopslag in de Nederlandse Noordzee, is het noodzakelijk om voorspellende algoritmen te ontwikkelen die parameters tussen de bemonsteringsstations kunnen interpoleren. Dit werk stond centraal in verschillende onderzoeksprojecten van masterstudenten van diverse Nederlandse universiteiten gedurende het hele monitoringprogramma en is ook dit jaar voortgezet. Het monitoringprogramma draagt op deze manier bij aan het wetenschappelijk onderwijs in Nederland.

We hebben geconstateerd dat het opsplitsen van de tijdreeksgegevens in componenten op verschillende tijdschalen (langetermijntrend, seizoensgebonden en onregelmatig) een andere reeks correlaties tussen parameters op elke tijdschaal laat zien (Fig. 7). In het meest recente project (dat nog loopt) onderzoekt een masterstudent van de VU of het maken van afzonderlijke voorspellingen op elke tijdschaal daarom kan leiden tot een nauwkeurigere totale voorspelling.



Figuur 6. Veranderingen in de coulometer-blanco gemeten tijdens één voorbeeldanalyse sessie. Zie de tekst voor een meer gedetailleerde uitleg.¹⁰

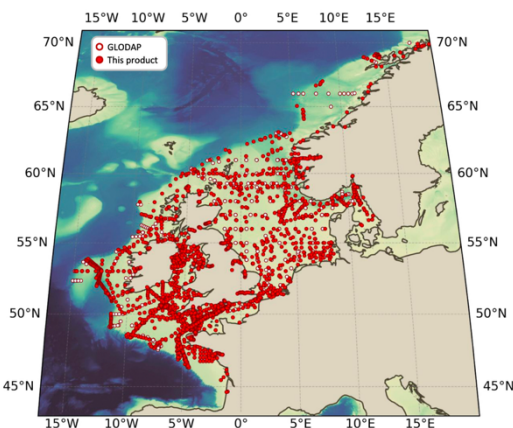


Figuur 7. Correlatiematrixes voor parameters gemeten door RWS bij station NOORDWK10 (Noordwijk transect, 10 km van de kust). De kleur van elk vierkant geeft de aard van de correlatie tussen de overeenkomstige parameters weer, van positief (rood) tot negatief (blauw). De patronen verschillen sterk voor de seizoensgebonden variabiliteit (links) en voor de langetermijntrend (rechts).

Gegevenscompilatie NWESDAP

Voor veel analyses van de mariene koolstofcyclus moeten meerdere datasets worden gecombineerd. Er bestaat een gerenommeerd wereldwijd gegevensproduct (GLODAP),¹¹ maar daarin zijn veel metingen in de ondiepe continentaalplateauzeeën (zoals de Noordzee is) niet opgenomen, omdat de kwaliteitscontrole methode voor de diepe oceaan hierop niet kan worden toegepast.

Via het door NWO gefinancierde onderzoeksproject NoSE (North Sea-Atlantic Exchange) heeft een postdoc van het NIOZ leiding gegeven aan de ontwikkeling van NWESDAP, een CO₂-systeemgegevenscompilatie voor de noordwestelijke Europese plateauzeeën (Fig. 8). Veel van de opgenomen datasets zijn afkomstig van eenmalige cruises of tijdreeksen van één punt. De RWS-NIOZ-dataset is dus een unieke en zeer waardevolle bijdrage, omdat deze langdurige observaties over vele jaren bevat en ook een groot gebied in het zuiden van de Noordzee bestrijkt. We zijn van plan om de eerste openbare versie van NWESDAP uit te brengen tijdens de internationale Ocean Sciences Meeting-conferentie in Glasgow in februari 2026.



Figuur 8. Voorlopige kaart van de volledige NWESDAP-dataset.

Referenties

1. Friedlingstein, P. *et al.* Global Carbon Budget 2024. *Earth Syst. Sci. Data* **17**, 965–1039 (2025).
2. Doney, S. C., Fabry, V. J., Feely, R. A. & Kleypas, J. A. Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem. *Annu. Rev. Marine Sci.* **1**, 169–192 (2009).
3. Newton, J. A., Feely, R. A., Jewett, E. B., Williamson, P. & Mathis, J. *Global Ocean Acidification Observing Network: Requirements and Governance Plan (2nd Edition)*. (https://www.goa-on.org/documents/general/GOA-ON_2nd_edition_final.pdf, 2015).
4. *Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements*. (PICES Special Publication 3, 2007).
5. SOP 1: Water sampling for the parameters of the oceanic carbon dioxide system. in *Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements, PICES Special Publication 3* (eds Dickson, A. G., Sabine, C. L. & Christian, J. R.) 1–6 (North Pacific Marine Science Organization, Sidney, BC, Canada, 2007).
6. SOP 6b: Determination of the pH of sea water using the indicator dye *m*-cresol purple. in *Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements, PICES Special Publication 3* (eds Dickson, A. G., Sabine, C. L. & Christian, J. R.) 1–7 (North Pacific Marine Science Organization, Sidney, BC, Canada, 2007).
7. SOP 3b: Determination of total alkalinity in sea water using an open-cell titration. in *Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements, PICES Special Publication 3* (eds Dickson, A. G., Sabine, C. L. & Christian, J. R.) 1–15 (North Pacific Marine Science Organization, Sidney, BC, Canada, 2007).
8. Dickson, A. G., Afghan, J. D. & Anderson, G. C. Reference materials for oceanic CO₂ analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Mar. Chem.* **80**, 185–197 (2003).
9. SOP 2: Determination of total dissolved inorganic carbon in sea water. in *Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements, PICES Special Publication 3* (eds Dickson, A. G., Sabine, C. L. & Christian, J. R.) 1–14 (North Pacific Marine Science Organization, Sidney, BC, Canada, 2007).
10. Humphreys, M. P. & Ossebaar, S. Blank variability in coulometric measurements of dissolved inorganic carbon. *EGUsphere* 1–10 (2025) doi:10.5194/egusphere-2025-3644.
11. Lauvset, S. K. *et al.* The annual update GLODAPv2.2023: the global interior ocean biogeochemical data product. *Earth Syst. Sci. Data* **16**, 2047–2072 (2024).