

ZÜRCHER HOCHSCHULE FÜR ANGEWANDTE WISSENSCHAFTEN
DEPARTEMENT LIFE SCIENCES UND FACILITY MANAGEMENT
INSTITUT FÜR UMWELT UND NATÜRLICHE RESSOURCEN

VERIFIZIERUNG SATELLITENGESTÜTZTER CHLOROPHYLL-A MESSUNGEN IM WESTLICHEN MITTELMEER

SEMESTERARBEIT 2

VON
JAN NIKOLAS LANDOLT

B.SC. UMWELTINGENIEURWESEN
STUDIENRICHTUNG: NATURMANAGEMENT

ABGABEDATUM: 28. NOVEMBER 2025

Fachkorrektor:
Dr. Johann Junghardt
ZHAW Life Sciences und Facility Management
Institut für Umwelt und Natürliche Ressourcen
Grüntalstrasse 14
8820 Wädenswil

Abstract

Die zuverlässige Erfassung von Chlorophyll-a ist zentral für das Verständnis mariner Ökosysteme, da das Pigment als etablierter Indikator für Phytoplanktonbiomasse und damit für die Primärproduktion gilt. Satellitengestützte Chlorophyll-a-Produkte werden weltweit eingesetzt, ihre Genauigkeit variiert jedoch je nach Sensor, Algorithmus, atmosphärischer Korrektur und regionalen optischen Bedingungen. Ziel dieser Arbeit war es, die Übereinstimmung verschiedener Copernicus-Marine-Produkte (Level 3 und Level 4) mit in-situ-Messungen im westlichen Mittelmeer während der oligotrophen Sommermonate 2025 zu untersuchen. Dazu wurden entlang einer rund 2'000 km langen Route vierzehn Proben an Bord eines Segelschiffs photometrisch analysiert und mit sechs Satellitenmodellen verglichen.

Die in-situ-Messungen bestätigen die erwarteten sehr niedrigen Chlorophyll-a-Konzentrationen ($0.03\text{--}0.16\text{ }\mu\text{g/L}$) sowie einen steigenden Ost-West-Gradienten in Richtung Alboran-Meer. Die Modellbewertung zeigt deutliche Unterschiede: Die OLCI-basierten Level-3-Produkte mit 300 m Auflösung erzielen die geringsten Abweichungen (RMSE $\sim 0.11\text{ }\mu\text{g/L}$) und erfassen lokale produktive Strukturen am besten. Die gap-free Level-4-Produkte liefern zwar vollständige räumliche Abdeckung, weisen jedoch deutlich höhere Fehler (RMSE $\sim 0.41\text{ }\mu\text{g/L}$, APD $\sim 100\%$) und eine potenziell starke Glättung kleinräumiger Muster auf.

Die Ergebnisse unterstreichen, dass für punktuelle Validierungsaufgaben und dynamische Küstenregionen hochauflösende Level-3-Produkte deutlich verlässlicher sind als interpolierte Level-4-Daten. Die Studie liefert damit eine praxisorientierte Grundlage für die Auswahl geeigneter Satellitenprodukte zur Erfassung oligotropher Meeresgebiete und zeigt zugleich die Herausforderungen auf, die mit Probenahme und Analyse auf hoher See verbunden sind.

Reliable quantification of chlorophyll-a is essential for understanding marine ecosystems, as this pigment is an established indicator of phytoplankton biomass and thus primary production. Satellite-derived chlorophyll-a products are used worldwide, but their accuracy varies depending on sensor, algorithm, atmospheric correction and regional optical conditions. The aim of this semester thesis was to assess the agreement of different Copernicus Marine products (Level 3 and Level 4) with in-situ measurements in the western Mediterranean during the oligotrophic summer months of 2025. To this end, fourteen water samples were collected and analysed photometrically on board a sailing vessel along a route of approximately 2'000 km and compared with six satellite models.

The in-situ measurements confirm the expected very low chlorophyll-a concentrations ($0.03\text{--}0.16\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) as well as an increasing east-west gradient towards the Alboran Sea. The model evaluation reveals clear differences: OLCI-based Level-3 products with a spatial resolution of 300 m show the smallest deviations (RMSE $\sim 0.11\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) and capture local productive structures most effectively. In contrast, the gap-free Level-4 products provide complete spatial coverage but exhibit substantially higher errors (RMSE $\sim 0.41\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, APD $\sim 100\%$) and a potentially strong smoothing of small-scale patterns.

Overall, the results highlight that high-resolution Level-3 products are considerably more reliable than interpolated Level-4 data for point-based validation tasks and dynamically structured coastal regions. The study thus provides a practice-oriented basis for selecting suitable satellite products to characterise oligotrophic marine areas and, at the same time, illustrates the challenges associated with sampling and analysis at sea.

Dank

Ich danke dem kantonalen Labor des Kantons Zürich, speziell der Abteilung Gewässerschutz und Oberflächenschutz. Namentlich möchte ich mich bei Herrn Dr. Christian Götz und Herrn Rudolf von Wartburg bedanken. Von Ihnen wurde ich eingeladen, im kantonalen Labor direkt einen Vorversuch zu machen. Ihre Bereitschaft und die unkomplizierte Kommunikation haben mir sehr geholfen.

Ausserdem wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen ohne eine Segelyacht und die Unterstützung meines Vaters, Jürg Landolt, Eigner und Skipper der Segelyacht Adora (Vgl. Abbildung 27 auf der Seite 25), der die Probenahme in einem enormen Rahmen erst möglich gemacht hat.

Des Weiteren möchte ich Frau Sophia Egloff und Herrn Mathias Sigrist sowie Herrn Luca Regazzoni der Forschungsgruppe Aquakultursysteme sowie Herrn Dr. Lukas Muri der Fachgruppe Biologie des ICBT für ihre tatkräftige Unterstützung danken. Durch sie erhielt ich das für den Versuch notwendige Material und alle wichtigen Informationen, welche diese Arbeit schliesslich ermöglichten.

Abschliessend danke ich der Forschungsgruppe Geoinformatik, namentlich Herrn Dr. Johann Junghardt, der diese Arbeit Betreute und mich bei dieser, sowie auch früheren Arbeiten stets unterstützte.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Notwendigkeit der Validierung der Satellitenmodellen.....	1
1.2.	Relevanz und Nutzen von satellitengestützten Chlorophyll-a Daten	1
1.3.	Zielsetzung und Forschungsfrage	2
2.	Material und Methoden	3
2.1.	In-situ Daten	3
2.1.1.	Beschreibung des Untersuchungsgebietes und dessen Dynamik	4
2.1.2.	Vorversuch	5
2.1.3.	Negativprobe und Wiederfindungsprobe	5
2.1.4.	Probenahme-Strategie und Messung der Chlorophyll-a Konzentration.....	5
2.1.5.	Material	10
2.1.6.	Software	10
2.2.	In-silico Daten	11
2.2.1.	Auswertung der R_{rs} -Werten und Errechnung der Chlorophyll-a Daten.....	13
2.2.2.	Bezug der Satellitenprodukte	14
2.2.3.	Vergleich und Bewertung der Satellitenprodukte.....	15
3.	Ergebnisse	16
3.1.	Vorversuch, Negativprobe Wiederfindungsrate	16
3.2.	Methodenvalidierung durch Wiederholungsmessung.....	16
3.2.1.	Ansäuerung mit HCL	16
3.2.2.	Berechnungsmethoden	17
3.3.	Übersicht der in-situ-Chlorophyll-a-Konzentrationen	18
3.4.	Datenverfügbarkeit der Satellitenprodukte	19
3.5.	Vergleich und Bewertung der Satellitenmodelle	19
3.5.1.	Vergleich Level-3 und Level-4-Produkte.....	21
4.	Diskussion	22
4.1.	Negativprobe und Wiederfindungsrate	22
4.2.	Methodenvalidierungs-Probe	22
4.3.	In-situ Messungen	22
4.4.	Analyse der Satelliten-Modelle	23
4.5.	Mögliche weiterführende Untersuchungen	24
4.6.	Probenahme auf hoher See	24
5.	Quellenverzeichnis	26

1. Einleitung

1.1. Notwendigkeit der Validierung der Satellitenmodellen

Satellitengestützte Chlorophyll-a-Produkte beruhen auf komplexen Verarbeitungsschritten wie atmosphärischen Korrekturen, spektralen Algorithmen und sensorabhängigen Annahmen. Diese Faktoren führen je nach Region, optischen Bedingungen und Sensor zu systematischen Abweichungen. Da Satelliten nur die oberste Wasserschicht erfassen und unterschiedliche Modelle verschiedene Bandkombinationen und Bias-Korrekturen verwenden, ist unklar, wie genau die resultierenden Chl-a-Werte die realen Konzentrationen widerspiegeln. (Colella, Brando, et al., 2025; Frolov et al., 2012)

Eine Validierung mit unabhängigen in-situ-Messungen ist deshalb notwendig, um die Modellgenauigkeit zu bewerten, Fehlertendenzen zu identifizieren und das geeignetste Produkt für das Untersuchungsgebiet auszuwählen. (Harvey et al., 2015)

1.2. Relevanz und Nutzen von satellitengestützten Chlorophyll-a Daten

Chlorophyll-a (Chl-a) ist ein etablierter Indikator für das Vorkommen von Phytoplankton. Das photosynthetische Pigment kommt in allen Phytoplanktonarten vor und dient daher als zuverlässiger Proxy-Parameter für die Phytoplankton-Biomasse sowie die daraus resultierende Primärproduktion. Die Bestimmung von Mikroplankton anhand von Chlorophyll-a bietet zudem den Vorteil, dass auch Piko- und Nanoplankton in die Messungen einbezogen werden – im Gegensatz zur herkömmlichen Zählung mittels Lichtmikroskop. Diese Planktonformen bestimmen in der Regel mehr als 70 % der gesamten Chlorophyll-a Biomasse aus. Die hier verwendete photometrische Methode ist darüber hinaus sehr kosteneffizient. (Davies et al., 2018)

Chlorophyll-a ist jedoch nicht nur methodisch relevant, sondern auch ökologisch zentral: Als Mass für die Primärproduktion spiegelt es den trophischen Zustand eines Gewässers wider und erlaubt Rückschlüsse auf Nährstoffverfügbarkeit, Produktivität und ökologische Veränderungen. Veränderungen in der Chl-a-Konzentration gelten als Frühindikator für Prozesse wie Eutrophierung, Algenblüten oder klimabedingte Veränderungen der Planktondynamik. Entsprechend liefert die präzise Erfassung von Chlorophyll-a grundlegende Informationen für das Verständnis mariner Ökosysteme und deren zeitlichen Entwicklung. (Boyce et al., 2010; Ferreira et al., 2011)

Aufgrund der spezifischen Reflexionseigenschaften von blauem und grünem Licht lässt sich Chlorophyll-a und die damit verbundene Biomasse-Produktion auch mittels Satelliten quantifizieren. Diese Technik liefert wertvolle zeitliche Informationen über das Ökosystem. Die Vorteile solcher Zeitreihen sind zweifach. Einerseits ermöglichen sie eine quantitative Erfassung der zeitlichen Entwicklung ökologischer Prozesse, andererseits erlauben sie den systematischen Vergleich von Umweltbedingungen und Ökosystemdynamiken über verschiedene Jahre hinweg. Beide Aspekte sind grundlegend für ein vertieftes Verständnis funktionaler Zusammenhänge in aquatischen Systemen. (Platt & Sathyendranath, 2008)

In der Abbildung 1 wird die Wichtigkeit von Phytoplankton im Ökosystem Meer aufgezeigt, sowie auch die Interaktionen und Wechselwirkungen mit verschiedenen ökologischen Kompartimenten.

«(...)Ein ausgewogenes marines Ökosystem zeichnet sich aus durch: (1) eine pelagische Nahrungskette (Phytoplankton → Zooplankton/Zoobenthos → Fische), die Produktion und Verbrauch effektiv miteinander verbindet und das Potenzial für übermässige Zersetzung minimiert, (2) eine natürliche Artenzusammensetzung von Plankton und benthischen Organismen und (3) gegebenenfalls eine natürliche Verteilung der untergetauchten aquatischen Vegetation. Die Anreicherung von Nährstoffen führt zu Veränderungen in der Struktur und Funktion mariner Ökosysteme, wie durch die fettgedruckten Linien dargestellt. (...)»(Ferreira et al., 2011, Kapitel 2. Interpretation and definition of eutrophication, übersetzt aus dem englischen mit DeepL)

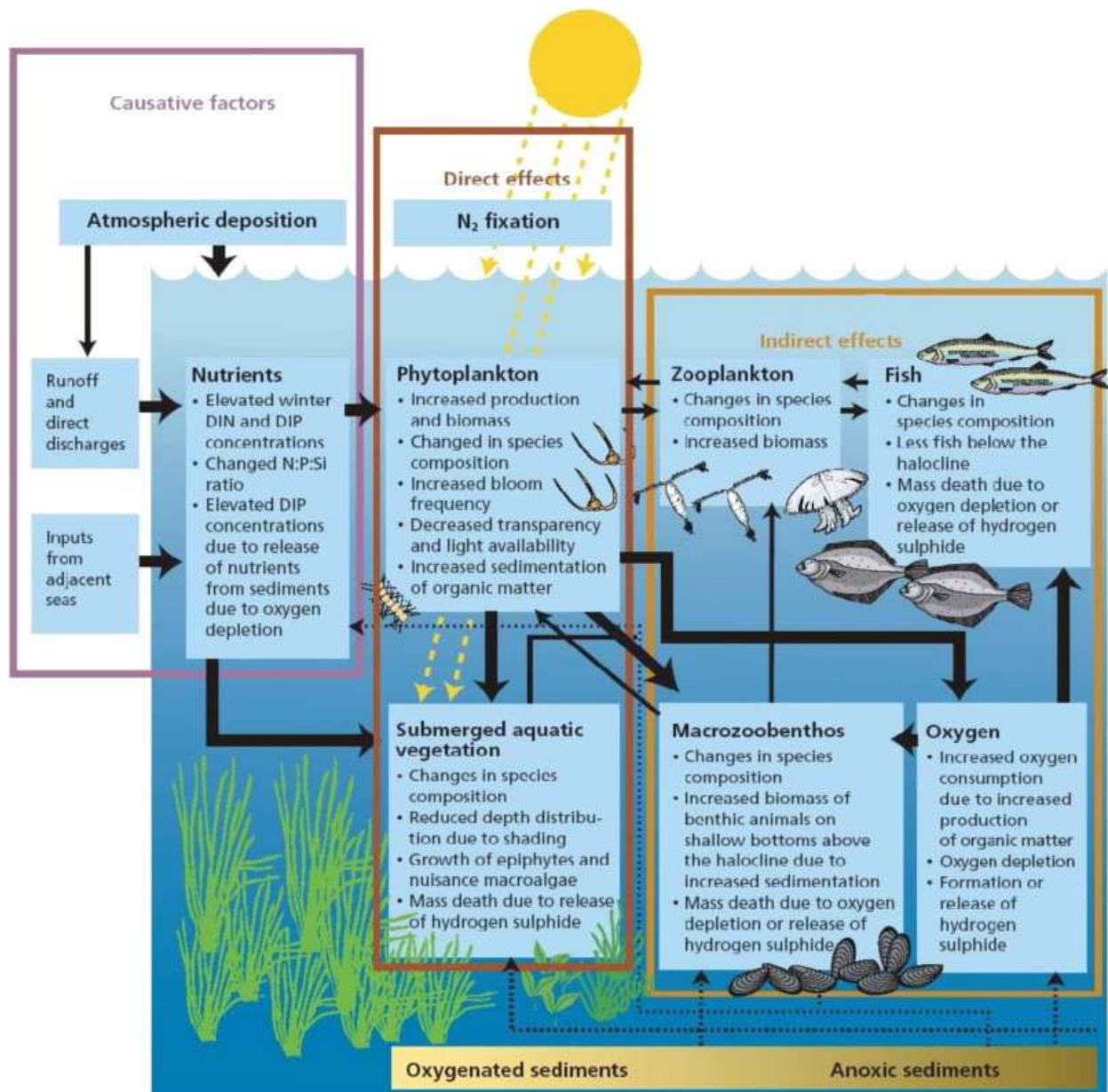


Abbildung 1 Konzeptionelles Modell der Eutrophierung im Meer (Ferreira et al., 2011)

1.3. Zielsetzung und Forschungsfrage

Ziel dieser Arbeit ist es, die Abweichungen zwischen in-situ gemessenen Chlorophyll-a-Konzentrationen im Oberflächenwasser und sechs Copernicus-Marine-Produkten (L3/L4) im westlichen Mittelmeer während der oligotrophen Sommerperiode 2025 zu bestimmen. Insbesondere soll die Genauigkeit satellitengestützter Chlorophyll-a-Produkte in der Sommerperiode, in der sehr niedrige Konzentrationen zu erwarten sind, beurteilt werden. Dabei wird untersucht, wie stark die von Satelliten abgeleiteten Werte von den vor Ort gemessenen Konzentrationen abweichen, um das Produkt mit der höchsten Übereinstimmung zu identifizieren.

Es wird angenommen, dass die satellitengestützten Modelle grundsätzlich eine nachvollziehbare Annäherung an die gemessenen Konzentrationen liefern, jedoch Abweichungen auftreten können, deren Ausmass im Rahmen dieser Untersuchung quantifiziert wird.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurden über einen Zeitraum von rund eineinhalb Monaten im Ligurischen und Balearischen Meer Wasserproben entnommen und direkt an Bord eines Segelschiffs photometrisch analysiert. Die so erhobenen in-situ Daten werden anschliessend mit mehreren satellitengestützten Chlorophyll-a-Produkten verglichen, um die Grösse der Abweichungen zu bestimmen und das Modell mit der höchsten Übereinstimmung zu identifizieren.

2. Material und Methoden

2.1. In-situ Daten

Insgesamt wurden vierzehn Proben gesammelt. Die Probestandorte befinden sich an den, in Abbildung 2 und Abbildung 3, respektive in der Tabelle 1 ersichtlichen Standorten.

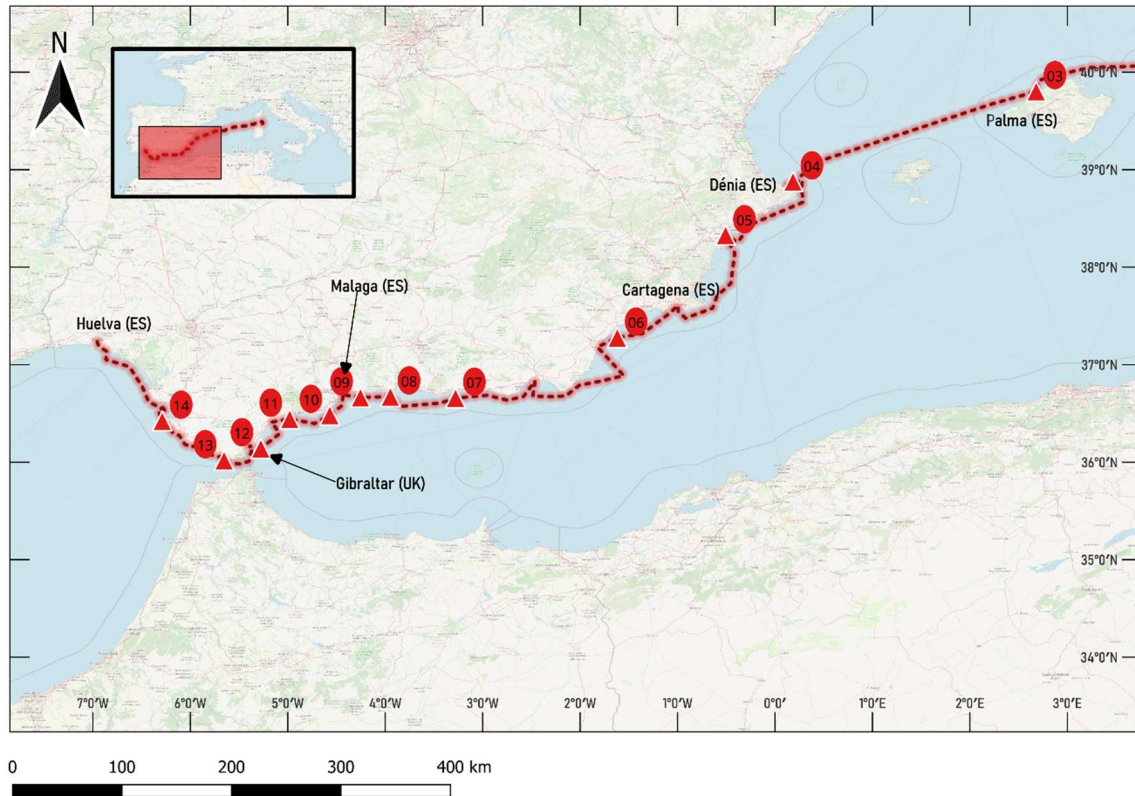


Abbildung 2 Überblick über die Probenstandorte 3–14 mit eingezeichneter, approximativer Expeditionsroute in Rot, eigene Abbildung erstellt mit QGIS.

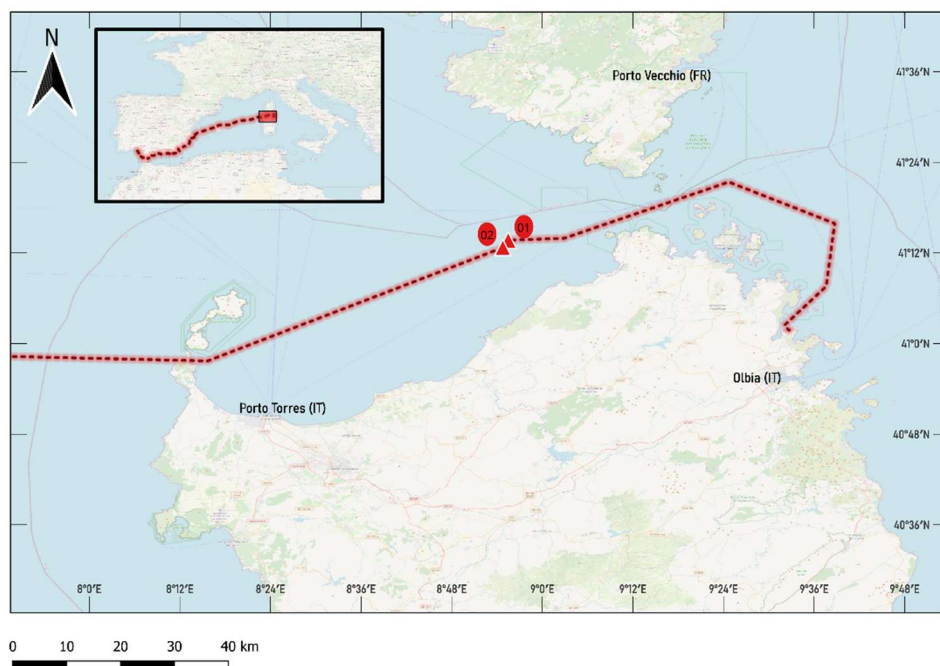


Abbildung 3 Überblick über die Probenstandorte 1 und 2 mit eingezeichneter, approximativer Expeditionsroute in Rot, erstellt mit QGIS.

Tabelle 1 Ausführung der Probenstandorte und dem Datum der Probenahme

Sample-Nummer	Datum [dd/mm/yyyy]	GPS-N [DDM]	GPS-E [DDM]	GPS-W [DDM]
01	10.07.2025	41°13.678'	008°55.497'	
02	10.07.2025	41°12.703'	008°54.780'	
03	17.07.2025	39°48.202'	002° 40.854'	
04	22.07.2025	38°52.643'		000°11.132'
05	26.07.2025	38°19.632'		000°30.404'
06	28.07.2025	37°16.633'		001°37.084'
07	02.08.2025	36°39.488'		003°16.706'
08	05.08.2025	36°40.308'		003°56.803'
09	05.08.2025	36°39.801'		004°15.235'
10	06.08.2025	36°28.967'		004°34.097'
11	06.08.2025	36°26.576'		004°58.794'
12	07.08.2025	36°08.440'		005°16.574'
13	17.08.2025	36°01.076'		005°39.186'
14	18.08.2025	36°25.324'		006°17.248'

2.1.1. Beschreibung des Untersuchungsgebietes und dessen Dynamik

Das Hauptuntersuchungsgebiet erstreckt sich entlang der spanischen Südküste von Dénia bis zur Meerenge von Gibraltar und umfasst damit den westlichsten Abschnitt des Mittelmeers. Die Passage von Sardinien nach Spanien, über Menorca, Mallorca und südlich von Ibiza vorbei konnte einerseits aufgrund des Seeganges und des Schichtbetriebes auf dem Boot nicht vollständig untersucht werden. Siehe dazu Kapitel 4.6 Probenahme auf hoher See. Die gesamte Strecke, welche im Laufe dieser Arbeit zurückgelegt wurde, ist auf der Karte in der Abbildung 2 und Abbildung 3, sowie auf dem Titelbild zu sehen.

Eine Untersuchung der östlichen, mediterranen See zeigt, dass die Oberflächenwassertemperatur (SST) eine der wichtigsten Einflussgrößen auf den Chlorophyll-a Gehalt an der Wasseroberfläche darstellt und dabei eine überwiegend negative Korrelation aufweist. Im Winter- und Hochproduktionszeitraum (November–April) erreichen diese negativen Zusammenhänge teils Korrelationskoeffizienten von bis zu -0.7 . Die Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe korreliert im Winter (Dezember–Februar) deutlich positiv mit dem Chlorophyll-a-Gehalt (bis zu $+0.8$), während im Sommer die Zusammenhänge weitgehend schwach oder sogar negativ sind. Die Wellenhöhe zeigt überwiegend starke positive Korrelationen mit Chlorophyll-a, insbesondere im Winter, Frühjahr und Herbst. Im Sommer treten dagegen in Teilen des südlichen östlichen Mittelmeers vereinzelt negative Zusammenhänge auf. Auch der Niederschlag korreliert meist positiv mit Chlorophyll-a; die Stärke dieser Beziehung variiert jedoch saisonal und ist im Sommer am deutlichsten erkennbar. (Kotta & Kitsiou, 2019)

In den Sommermonaten in welchen die Untersuchungen erstellt wurden (10. Juli 2025 bis 18. August 2025) erreichen die Oberflächenwassertemperaturen (Sea Surface Temperature, SST) in diesem Gebiet hohe Werte, was zu starker Wassersäulenschichtung und Nährstoffverarmung der Oberflächenschichten führt. Demzufolge sind tiefe Chlorophyll-a-Konzentrationen im Oberflächenwasser zu erwarten (oligotroph), welche grundsätzlich relativ homogen verteilt sind. Richtung Westen nimmt jedoch der Einfluss des Atlantiks zu: Durch die Meerenge von Gibraltar strömt atlantisches Oberflächenwasser ein, das im Alborán-Meer eine dynamische Zirkulation mit zwei antizyklonalen Wirbeln (Westlicher- und Östlicher-Alboranwirbel, vgl.) bildet. Diese eingeströmten Wassermassen fördern im Zusammenwirken mit den Windfelder die vertikale Durchmischung und den Küstenauftrieb. Dies erhöht lokal die Nährstoffverfügbarkeit und damit die biologische Produktivität. Folglich geht auch die Chlorophyll-a-Verteilung von Ost nach West von relativ gleichmässig-niedrig zu räumlich heterogen, in der Meeresenge von Gibraltar, über: Insgesamt gilt das Alborán-Meer als eine der produktivsten Regionen des Mittelmeers. (D'Ortenzio & Ribera d'Alcalà, 2009; Kotta & Kitsiou, 2019; López-Parages et al., 2022)

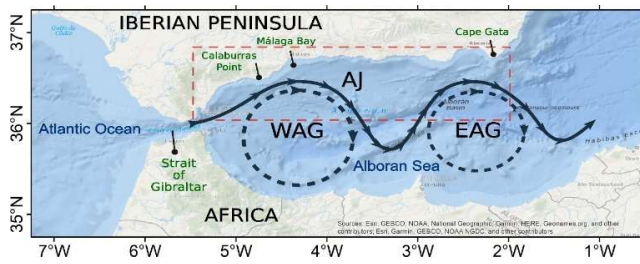


Abbildung 4 «(...) Vereinfachte Skizze (...) der Meeresdynamik im Alboran-Meer. Der Bereich innerhalb des roten Kastens stellt das sogenannte nördliche Alboran-Meer (nAS) dar. WAG und EAG beziehen sich auf den sogenannten westlichen bzw. östlichen Alboran-Wirbel, und AJ bezeichnet den einströmenden Atlantikwasserstrom.», übersetzt aus dem englischen mit DeepL von (López-Parages et al., 2022)

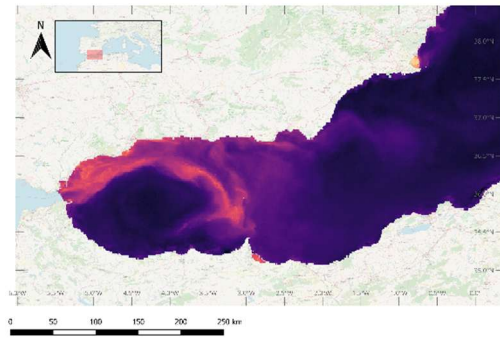


Abbildung 5 Ergänzend zu der Abbildung 4 das Satellitenbild des Modells A (vgl. Tabelle 3) mit logarithmierten Chlorophyll-a Werten (dunkel= geringe hell=hohe Konzentration) in welchem der Alboran-Wirbel zusehen ist. Vor allem der westliche Alboran-Wirbel ist gut sichtbar mit einer hohen Konzentration im Norden des Alboran-Meeres. (Eigene Abbildung erstellt mit GIS)

2.1.2. Vorversuch

Zur Verifizierung und Bestätigung der an der ZHAW verwendeten Methode führte ich in Zusammenarbeit mit dem Kantonalen Labor Zürich einen Vorversuch durch. Ziel war es, das Standard Operating Procedure (SOP) Nr. N-HM-UI1523 „Bestimmung von Chlorophyll“ (ZHAW, Version 3.0.0, Stand: 08.12.2020) zu überprüfen und gegebenenfalls zu optimieren. Dafür analysierte ich im Kantonalen Labor Zürich (akkreditiert nach ISO/IEC 17025, STS 0204) mehrere Wasserproben aus dem Türlensee (Kanton Zürich, Schweiz) auf ihren Chlorophyll-a-Gehalt. Anhand der Methode und der gängigen Praxis des Kantonalen Labors wurde das SOP der ZHAW entsprechend angepasst. Im nachfolgenden Kapitel 2.1.4 werden die Abweichungen gegenüber dem SOP der ZHAW dargelegt.

Zur Verifizierung der angepassten Methode, die in diesem Versuch angewandt wird, wurde zudem eine ebenfalls Referenzprobe durch das Kantonale Labor Zürich getestet und mit dem Resultat der Methode abgeglichen.

2.1.3. Negativprobe und Wiederfindungsprobe

Zur Kontrolle möglicher falsch-positiver Ergebnisse wurde nach der vierten Probe eine Negativprobe verarbeitet. Diese wurde unter identischen Bedingungen wie die regulären Proben erstellt, einschliesslich Handhabung, Verweildauer und Verarbeitung. Als einziger Unterschied wurde anstelle von Meerwasser 2 L destilliertes Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit $< 10 \mu\text{S}/\text{cm}$ verwendet. Ausserdem wurde nach der Probe 13, am 17.08.2025 das gefilterte Meerwasser erneut beprobt, um zu sehen, wieviel Chlorophyll potenziell nicht herausgefiltert wurde.

2.1.4. Probenahme-Strategie und Messung der Chlorophyll-a Konzentration

Die Proben weisen jeweils ein Volumen von 4 bis 5 L auf, basierend auf den zu erwartenden Konzentrationen. In ähnlichen Untersuchungen im Jahr 2018 wird bei mehr als doppelt so hohen Konzentrationen ein Probenvolumen von 2 L verwendet. Die Flaschen werden nach vorherigem Ausspülen mit Meerwasser vor Ort in einer Tiefe von $30 \text{ cm} \pm 20 \text{ cm}$ entnommen. Anschliessend erfolgt die Auswertung gemäss SOP, ZHAW. (Gufler, 2020; Lacava et al., 2018)

Gemäss dem SOP wird die Wasserprobe unter Vakuum filtriert. Anschliessend wird der Filter in ein mit Ethanol gefüllten Probenbehälter gegeben, welcher nach der Methode des Kantonalen Labors raumtemperiert ist. Dieser wird anschliessend für fünf Minuten in das auf 75°C temperierte Wärmebad (Vgl. Tabelle 2) gegeben. Danach wird die Probe zusätzlich für weitere fünf Minuten im noch heissen Ultraschallbad behandelt. Somit wird es gemäss dem SOP der ZHAW 10min erhitzt und für 5min mit Ultraschall behandelt. (Gufler, 2020)

Nach mindestens 12h wird der Filter im Probenbehälter mit einem Metallstab ausgepresst und die gewonnene Chlorophyll-Lösung nach dem Umfüllen in ein Becherglas mit einem Spritzenfilter in die Küvette filtriert. Zur photometrischen Analyse wurde die Lösung in Küvetten überführt. Nach dem Nullsetzen bei 665 nm und 750 nm wurden die Extinktionswerte der Probe aufgenommen. Anschliessend wurden beide Küvetten mit Salzsäure versetzt (vgl. Kapitel «Ansäuerung mit Salzsäure (Hydrogenchlorid HCL)»), homogenisiert und nach 10 Minuten erneut bei denselben Wellenlängen vermessen. (Gufler, 2020)



Abbildung 6 Vorbereitung des Filters zum Filtrieren (Landolt, 2025)

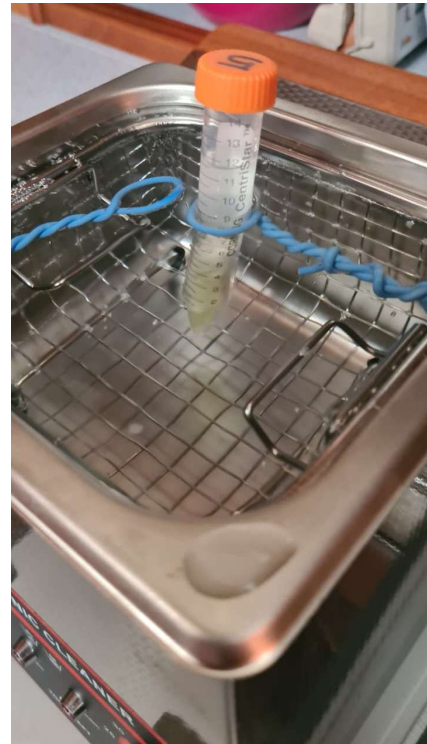


Abbildung 7 Probe Nr. 5: Filter im Testtube im beheizten Ultraschallbad mit, im Ethanol eingelegtem Filter mit sichtbarer grüner Färbung. Eigene Abbildung vom 08.08.2025



Abbildung 8 Aufbau der Saugflasche mit aufgesetztem Büchner-Trichter und der Vakuum-Maschine im Hintergrund. Eigene Aufnahme vom 02.08.2025

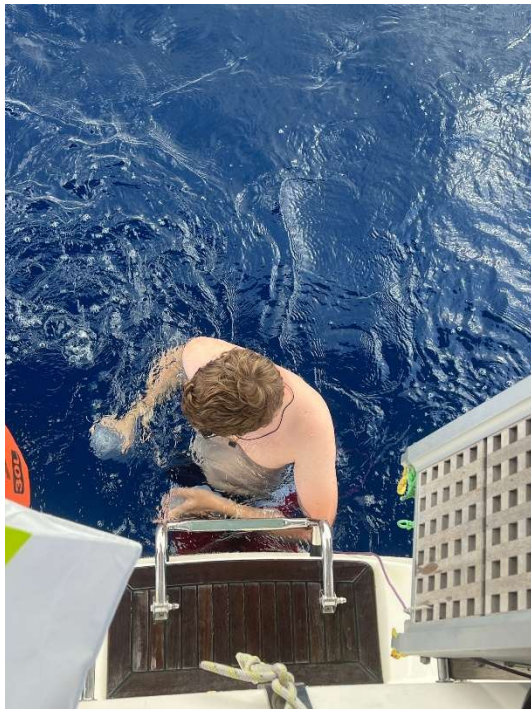


Abbildung 9 Probenahme bei schönem Wetter und keinem bis wenig Wellengang. Eigene Aufnahme vom 02.08.2025



Abbildung 10 Probenahme bei niedrigen Wassertemperaturen des Atlantiks und starkem Wellengang (>1m) im Dinghi im Schlepp zwischen Tarifa (SP) und Barbate (SP). Eigene Aufnahme vom 17.08.2025

Ansäuerung mit Salzsäure (Hydrogenchlorid HCL)

Die Bestimmung von Chlorophyll-a mittels Photogrammetrie erfolgt, indem man nach der ersten Messung eine definierte Menge HCl zur Probe gibt. Die Säure entfernt das Magnesium-Ion aus dem Chlorophyll-a-Molekül und wandelt es chemisch in Pheophytin-a um (vgl. Abbildung 11 und Abbildung 18, S. 16). Dadurch verschiebt sich das Absorptionsmaximum. Bei der zweiten Messung nach der Säuerung sinkt deshalb die Absorption am ursprünglichen Chl-a-Peak. Die Grösse dieses Absorptionsverlustes (vgl. Gleichung 1: « $A_v - A_n$ » und Gleichung 2: « $(E_{v665} - E_{n665})$ ») ist proportional zur tatsächlichen Chl-a-Konzentration und bildet die Grundlage der Berechnung. (Parker et al., 2016)

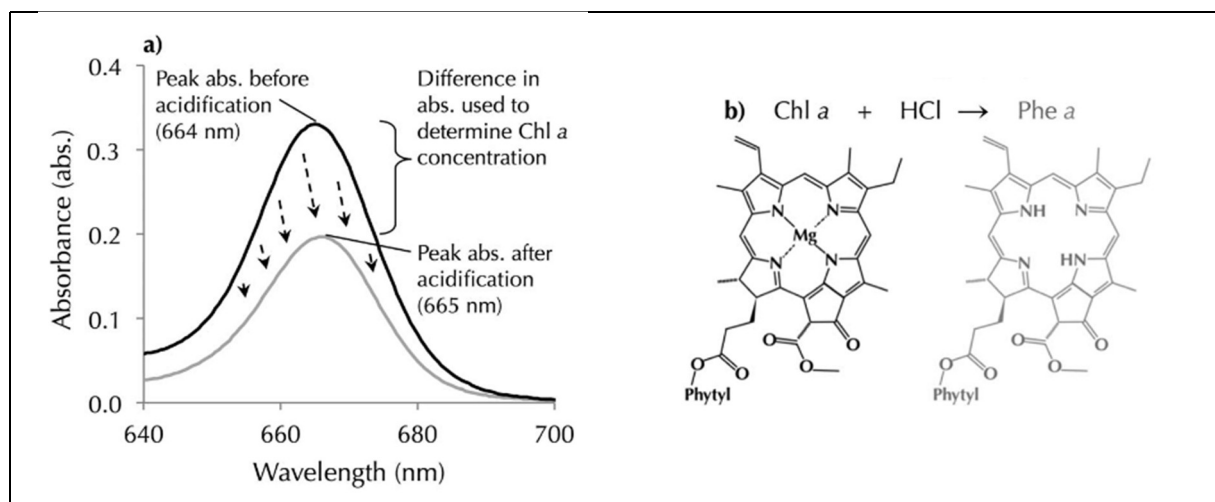


Abbildung 11 "Konzeptdiagramm, das (a) die Verschiebung des roten Absorptionsspektrums von Chl a (schwarze Linie) zu Phe a (graue Linie) nach Zugabe von verdünnter Salzsäure und (b) die chemische Reaktion zeigt, bei der Protonen das Magnesiumion im Zentrum des Porphyrinrings ersetzen, um Chl a (schwarzes Molekül) in Phe a (graues Molekül) umzuwandeln.", übersetzt aus dem englischen mit DeepL aus (Parker et al., 2016)

Berechnungsmethoden

Für die Berechnung wurde jeweils der Mittelwert der Berechnungsmethode der EAWAG (Vgl. Gleichung 1) und jener der University of Michigan (Vgl. Gleichung 2), gemäss Anhang D, Kapitel 3.3 genommen. (Gufler, 2020)

Die Berechnungsmethode des Kantonalen Labors Zürich, welche für den Quotienten R den Wert 1.7 verwendet, entspricht den Berechnungsmethoden der University of Michigan (Vgl. Gleichung 2). Diese Methode wurde auch zur Auswertung des Vorversuchs verwendet. (von Wartburg, 2023)

$$(EAWAG) \quad \beta_C = (A_v - A_n) * \left(\frac{R}{R-1} \right) * \frac{V_E}{V_P * d} * \frac{10^3}{a} \quad [1]$$

$$(University of Michiga)) \quad \beta_C = 29.6 * (E_{v665} - E_{n665}) * \frac{V_E}{V_P * d} \quad [2]$$

Wobei:

- β_C Chlorophyll a [$\mu\text{g/l}$]
- E_{v665} Extinktion des Extraktes vor Ansäuerung, gemessen bei 665 nm
- E_{v750} Extinktion der Trübung des Extraktes vor Ansäuerung, gemessen bei 750 nm
- E_{n665} Extinktion des Extraktes nach Ansäuerung, gemessen bei 665 nm
- E_{n750} Extinktion der Trübung des Extraktes nach Ansäuerung, gemessen bei 750 nm
- A_v $E_{v665} - E_{v750}$
- A_n $E_{n665} - E_{n750}$
- R Verhältnis $\frac{A_v}{A_n}$ für reines Chlorophyll-a
- V_E Volumen des Ethanol-Extraktes [ml]
- V_P Volumen der filtrierten Wasserprobe [L]
- d Schichtdicke der Küvette [cm]
- a Spezifischer Absorptionskoeffizient für Chlorophyll a [$\text{L}/(\mu\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$] in Ethanol 90% = 82 (Gufler, 2020; von Wartburg, 2023)

Die Berechnungsmethoden unterscheiden sich darin, dass die Gleichung 2 mit dem Faktor 29.6 den Teil $\left(\frac{R}{R-1} \right) * \frac{10^3}{a}$ aus Gleichung 1 zusammenfasst und für R 1.7 als empirischen Wert annimmt. Ausserdem wird in der Gleichung 2 der Trübung des Extraktes keine Beachtung geschenkt, im Gegensatz zur Gleichung 1 (Methode EAWAG). (Gollor, 2021)

Die Korrektur bei 750nm wird standardmässig angewendet, um die Absorption anderer Komponenten als Chlorophylle zu korrigieren. (Holm-Hansen & Riemann, 1978)

Anwendung

Die Berechnung erfolgte mit R (Version 4.5.2 (2025-10-31 ucrt)). Folgende Funktionen wurden verwendet (Vgl. Anhang):

```
1. chl_a_EAWAG = function(Ev665, Ev750, En665, En750, Vp_1,
2.                        VE_ml = 10, d_cm = 2.5, a = 82) {
3.   Av = Ev665 - Ev750
4.   An = En665 - En750
5.   R = Av / An
6.   #Gleichung 1
7.   chl_a = (Av - An) * (R/(R - 1)) * (VE_ml / (Vp_1 * d_cm)) * (10^3/a)
8.
9.   return(chl_a)}
```

```
1. chl_a_UoM = function(Ev665, En665, Vp_1,
2.                      VE_ml = 10, d_cm = 2.5) {
3.   #Gleichung 2
4.   chl_a = 29.6*(Ev665 - En665)*(VE_ml / (Vp_1 * d_cm))
5.
6.   return(chl_a)}
```

Validierung

Da die Methode von der zugrunde liegenden Labormethode der ZHAW abweicht, wurde eine ausführliche Methodenvalidierungs-Messreihe erstellt. Diese wurde an einem einigermassen eutrophierten Standort in der Bucht von Cádiz (Spanien) durchgeführt. (N:36°30.761', W:006°15.779', vgl. Abbildung 12 auf Seite 9). Es wurden an diesem Ort neun verschiedene Proben (A-I) genommen, welche alle dreifach gemessen wurden. Somit wurden diesbezüglich 27 Datenpunkte erhoben.

Ausschlaggebend für den Probestandort war das Kriterium, dass sicher genügend Chlorophyll-a im Gewässer vorhanden ist. Zur Validierung wurde einerseits kontrolliert, ob sich die Messungen innerhalb des gemessenen Absorptionsspektrums nicht unterscheiden und andererseits, ob sich die Messung vor und nach Zugabe von Salzsäure (10%ige HCl) unterscheiden.



Abbildung 12 Position der Methodenvalidierungs-Probe, erstellt mit QGIS (Google LLC, o. J.; OpenStreetMap Foundation, o. J.)

2.1.5. Material

Im Zuge dieser Arbeit wurden folgende Materialien verwendet:

Tabelle 2. *Aufführung der benutzten Materialien und Messgeräte*

Beschreibung	Hersteller	Typ
Photometer	HACH LANGE GmbH	DR 2800
Küvetten	HACH LANGE GmbH	Glass sample cell, 25 mm round, 10-20-25 mL marks, pk/6 (Product Number: 2401906)
Filterpapier	MACHEREY-NAGEL	MN 85/70 BF Ø 70 mm (REF 404007 / LOT CF073004)
Spritzenfilter, 0.45µm	BGB	SF2503-2 (Chrage 305061090)
Wärme-/Ultraschallbad	Toolcraft	2901763
Vakuum-Pumpe	Solis	Typ 572, Model VS5300
Mikropipette 2–20 µl	SOCOREX	ACURA 825 (29091919)
Mikropipette 500 µl – 5 ml	RAINI	PIPET LITE XLS (L5000)
Probenbehälter (15 mL Centrifuge Tube)	CORNING	REF 430791 (LOT 06124019)
Multisensor (Temp. und Tiefe)	SIMRAD LOWRANCE	DST810 TRIDUCER
GPS-Antenne	SIMRAD B&G	GPS-500

Analog zu Chlorophyll-a wurden folgenden Messwerte erhoben:

- Wassertiefe
- Wassertemperatur (70 cm; unterhalb der Wasseroberfläche am Schiffsrumpf)
- GPS-Position
- Luftdruck
- Lufttemperatur
- Taupunkt-Temperatur
- Relative Luftfeuchtigkeit
- Windgeschwindigkeit (TWS)
- Wellengang

2.1.6. Software

Die Datenerfassung erfolgte in Microsoft Excel® für Microsoft 365 (Version 2510, Build 16.0.19328.20144, 64-Bit).

Für sämtliche Berechnungen, statistischen Auswertungen und Visualisierungen kam R (Version 4.5.2, The R Foundation for Statistical Computing) zum Einsatz. Eingesetzte Pakete für die Analyse und Visualisierung der Daten waren: tidyverse, ggplot2, sf, raster, ncdf4, lubridate, rnatruearth, leaflet, copernicusR u. A. Diese dienen der Datenbereinigung, statistischen Auswertung und Verarbeitung von NetCDF-Satellitendaten.

Für den Download der Satellitendaten wurde Python 3.12.9 mit dem Paket copernicusmarine verwendet. Alle Analysen erfolgten anschliessend in R. Die Skripte wurden in Positron (Version 2025.11.0) entwickelt, das eine kombinierte R- und Python-Umgebung bietet. (Posit PBC, 2025)

Karten und räumliche Darstellungen wurden in QGIS 3.44.1 (Solothurn) erstellt, unter Verwendung der Bibliotheken GDAL 3.11.3, PROJ 9.6.2 und GEOS 3.13.1. Aktive Plugins: QuickOSM, Quick Map Services, NetCDF2QGIS, swissgeodownload, HCMGIS u. A. Als Hintergrundkarte wurde die OpenStreetMap verwendet.

2.2. In-silico Daten

In der Tabelle 3 sind die Modelle aufgelistet, welche verifiziert wurden. Alle stammen aus dem Katalog des Copernicus Marine Services.

Tabelle 3: Auflistung der berücksichtigten Satelliten-Produkte im Zuge dieser Arbeit, bereitgestellt von Copernicus Marine Service, Stand 22.11.25.

Modellname / Produkt-ID: cmems_obs-oc_med_bgc-plankton_...	Satelliten	Räumliche Auflösung	Zeitliche Auflösung	Zeitraum	Produk- televel	Alias	Quelle
...my_l4-gapfree-multi-1km_P1D	SeaWiFS, MODIS, MERIS, VIIRS-SNPP & JPSS1, OLCI-S3A & S3B	1 km	täglich	1.9.1997 bis 10.11.2025	4	Modell A	... 2023d
...nrt_l4-gapfree-multi-1km_P1D	SeaWiFS, MODIS, MERIS, VIIRS-SNPP & JPSS1, OLCI-S3A & S3B	1 km	täglich	1.1.2022 bis 21.11.2025	4	Modell B	... 2023c
...my_l3-multi-1km_P1D	SeaWiFS, MODIS, MERIS, VIIRS-SNPP & JPSS1, OLCI-S3A & S3B	1 km	täglich	16.9.1997 bis 14.11.2025	3	Modell C	... 2023a
...my_l3-olci-300m_P1D	OLCI-S3A & S3B	300 m	täglich	16.9.1997 bis 14.11.2025	3	Modell D	... 2023a
...nrt_l3-multi-1km_P1D	SeaWiFS, MODIS, MERIS, VIIRS-SNPP & JPSS1, OLCI-S3A & S3B	1 km	täglich	29.4.2023 bis 21.11.2025	3	Modell E	... 2023b
...nrt_l3-olci-300m_P1D	OLCI-S3A & S3B	300 m	täglich	29.4.2023 bis 21.11.2025	3	Modell F	... 2023b

Dabei kann grundsätzlich zwischen Level 4 und Level 3 Produkten unterscheiden werden. Im Falle der Level 3 Produkten können generell die Modelle C/D und E/F (vgl. Tabelle 3, Spalte «Alias») unterschieden werden. Die Modelle C/D), sowie auch die Modelle E/F unterscheiden sich jeweils in der räumlichen Auflösung (1km und 300m). (E.U. Copernicus Marine Service Information (CMEMS), 2023b, 2023a, 2023d, 2023c)

Wie die Grundlage der Modelle zustande kommen, ist in der Abbildung 13 ersichtlich. Die Berechnung der Chlorophyll-a Daten wird im Kapitel 2.2.1 beschrieben.

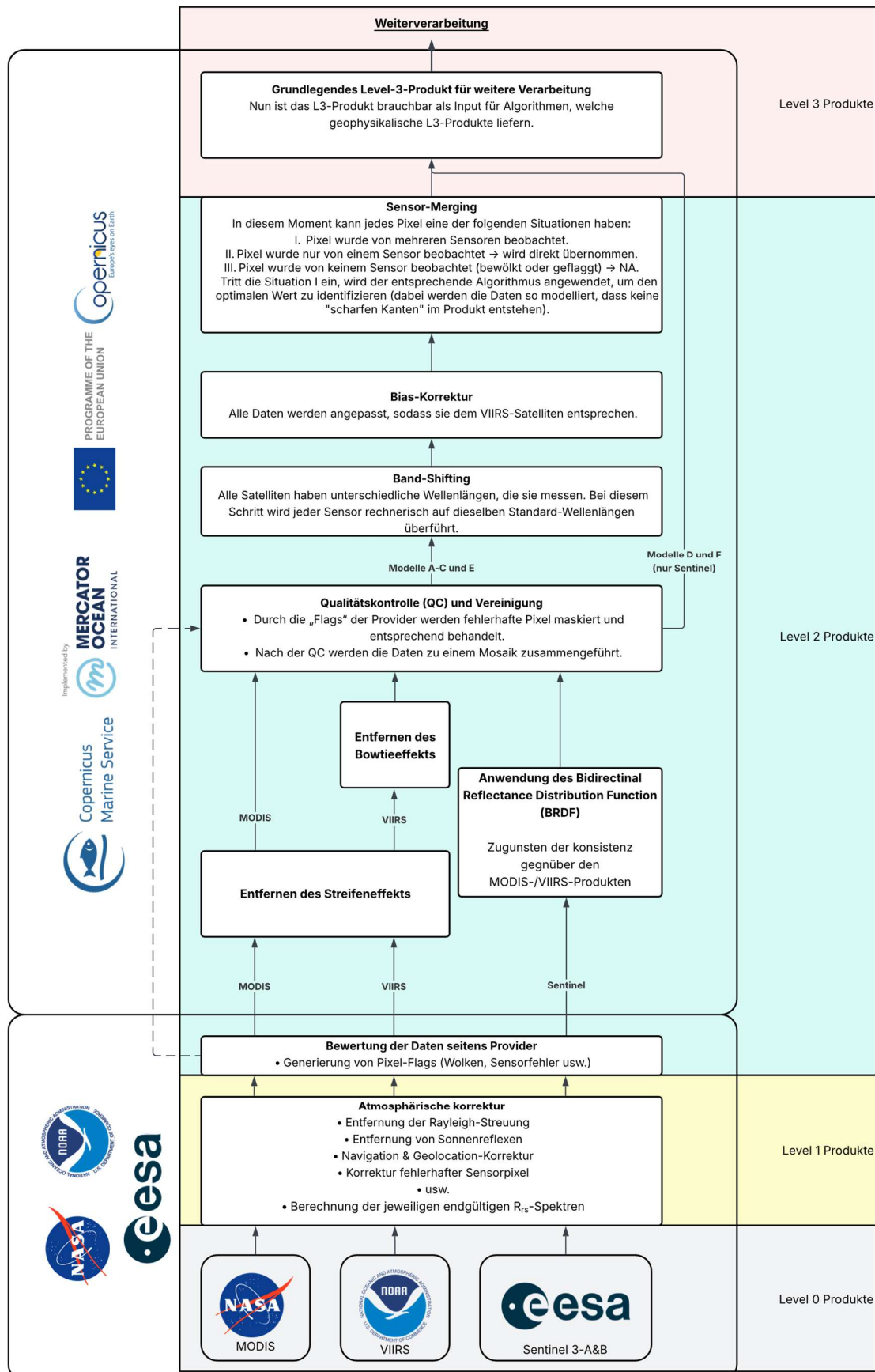


Abbildung 13 Prozessschema vom Datenbezug bis zum Modell welches verwendet wurde. Eigene Abbildung gemäss (Colella, Brando, et al., 2025; Colella, Cicco, et al., 2025; Colella et al., 2024) mit (Copernicus Marine Service, o. J.-a, o. J.-b; European Space Agency, 2022; NASA, 2013; National Oceanic and Atmospheric Administration, 2007)

2.2.1. Auswertung der R_{rs} -Werten und Errechnung der Chlorophyll-a Daten

Die Ableitung der Chlorophyll-a-Konzentration (CHL) sowie der darauf basierenden Phytoplankton-Produkte erfolgt vollständig aus dem multisensorisch harmonisierten R_{rs} -Spektrum, sowie in Abbildung 13 dargestellt. Für das Mittelmeer wird jeder Tagesdatensatz zweimal berechnet. Einerseits mit einem Case-I-Algorithmus (MedOC4.2020) und andererseits mit einem Case-II-Algorithmus (AD4). (Colella, Brando, et al., 2025)

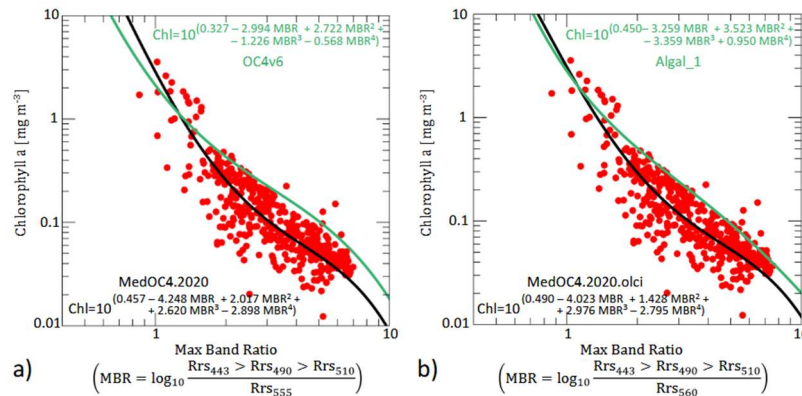


Abbildung 14 «Algorithmen zur Chlorophyll-Wiedergewinnung über dem MED-Gebiet für Multisensor- (a) und OLCI-Sentinel3-Produkte (b). Die roten Punkte stehen für MedBiOp-Daten vor Ort, die zur Berechnung der operativen Algorithmen (schwarze Linien) verwendet wurden. Zum Vergleich ist auch die Funktionsform der globalen Algorithmen (OC4v6 und Algal_1) überlagert (grüne Linien).», übersetzt aus dem englischen mit DeepL von (Colella, Brando, et al., 2025)

Für den Case-II- Algorithmus wird folgende Formel verwendet:

$$Chl = 10^{0.091 - 2.620 \cdot \log_{10}(R_{35}) - 1.148 \cdot [\log_{10}(R_{35})]^2 - 4.949 \cdot [\log_{10}(R_{35})]^3}$$

Wobei R_{35} das einzelne Reflexionsverhältnis (R_{rs490}/R_{rs555}) ist.

Die Zuordnung der Wasserkategorie erfolgt mittels spektraler Absorption: Die Satelliten- R_{rs} -Spektren (443–670 nm) werden mittels k-means-Clustering der in-situ-Spektren des «MedBiOp»-Datensatzes in sechs Klassen überführt. Die Klassifikation einzelner Pixel basiert anschliessend auf der Mahalanobis-Distanz der normalisierten Spektren sowie einem zusätzlichen euklidischen Distanzmass der unnormalisierten Spektren (vgl. Abbildung 15), um Blüengebiete zuverlässig von komplexen Küstengewässern zu unterscheiden. Das resultierende Case-I/II-Maskenfeld wird mit beiden Chl-Schätzungen kombiniert, sodass ein gemischtes regionales Chl-Produkt entsteht. (Colella, Brando, et al., 2025)

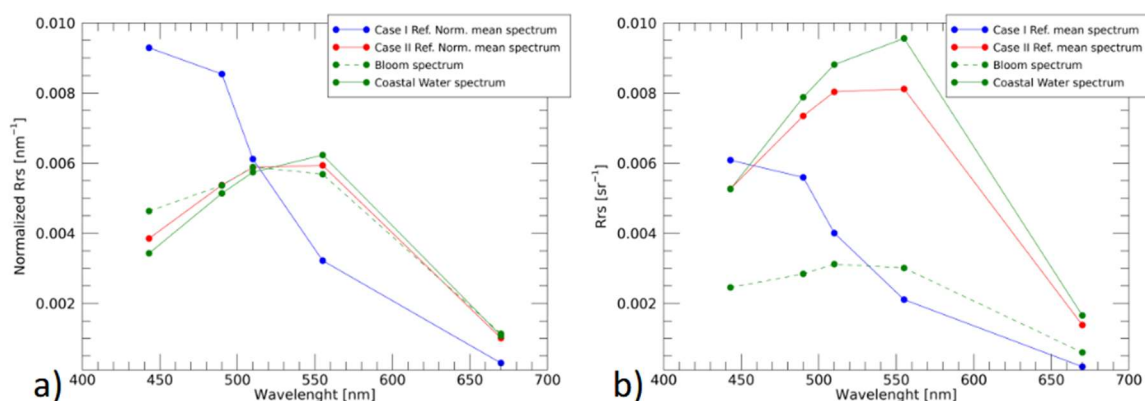


Abbildung 15 «Referenz-Normalisierte mittlere Spektren für Fall I (blau) und Fall II (rot) im Vergleich zu den vor Ort normalisierten Beobachtungen des Blüengebiets (gestrichelte grüne Linie) und komplexer Küstengewässer (durchgezogene grüne Linie). b) Referenz-Mittelspektren für Fall I (blau) und Fall II (rot) im Vergleich zu den vor Ort gemachten Beobachtungen des Blüengebiets (gestrichelte grüne Linie) und komplexer Küstengewässer (durchgezogene grüne Linie).» übersetzt aus dem englischen mit DeepL aus (Colella, Brando, et al., 2025)

Auf Basis dieser CHL-Felder werden des Weiteren auch Phytoplankton-Grössenklassen (Micro, Nano, Pico) sowie die funktionellen Gruppen (Diat, Dino, Crypto, Hapto, Green, Prokar) abgeleitet. Diese sind aber nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Level 4 Produkte

Für die tägliche, wolkenfreie Rekonstruktion der Level-4-Produkte wird ein iteratives EOF-Verfahren nach Beckers & Rixen (2003) verwendet. Dazu wird aus den vorhergehenden zehn Tagen eine Datenmatrix aus, zusammengesetzten Level 3 Chlorophyll-Daten (wie z.B. Model C), wobei fehlende Werte initial durch tagesgenaue «SeaWiFS-Climatologien» ersetzt werden. Die iterative SVD-Rekonstruktion ersetzt fehlende Pixel schrittweise durch Schätzungen, welche

aus statistisch abgeleiteten Mustern stammen. Dabei bleiben die Beobachtungswerte unverändert. Dies führt zu vollständig, räumlich konsistenten, wolkenfreien Chlorophyll-a-Produkten.

2.2.2. Bezug der Satellitenprodukte

Da für jede Probe ein spezieller Ausschnitt eines Satellitenbildes eines speziellen Tages benötigt wird, war es naheliegend, diese über eine API mithilfe von Python zu beziehen. Der Code automatisiert die räumliche Extraktion, den Download und die Auswertung von Chlorophyll-a-Satellitendaten von der Plattform von Copernicus Marine für definierte Probenstandorte. Insgesamt wurden 72 Dateien heruntergeladen und verarbeitet.

Die Probenstandorte (Vgl. Abbildung 16, rotes Dreieck) sowie andere Attribute, wie unter anderem das Datum der Probenahme, wurden mithilfe von QGIS, Version 3.44.1, in ein GeoPackage (GPKG) konvertiert. Anschliessend wurde in Python (Version 3.12.9) für jede Probe ein quadratischer Ausschnitt von 3 km Kantenlänge erstellt (Vgl. Abbildung 16, rot schraffierte Fläche). Die Punkte werden dazu nach EPSG:3035 (metrisch, damit die Kantenlänge in Metern eingegeben werden kann) reprojiziert. Danach wurde mit Geopandas eine Box erzeugt, welche als Mittelpunkt den Standort der Probe aufweist. Anschliessend wurden die Koordinaten wieder in das verwendete Koordinatensystem WGS84 transformiert. Die resultierenden Bounding-Boxes werden als Datei zur visuellen Kontrolle in QGIS exportiert und innerhalb von Python in einer Liste gespeichert, die aus Tupeln besteht, um diese dann im Rahmen der API-Abfrage aufzurufen.

Im nächsten Schritt wurden die entsprechenden Zeitpunkte der Probenahme aus der GPKG-Datei exportiert und verarbeitet. Die Probandaten werden zeitlich ins ISO-Format konvertiert, um den Konventionen der API zu entsprechen. Ausserdem werden auch die Probenamen extrahiert, welche dann für die Dateibenennung der Satellitenbilder verwendet werden. Abschliessend wird ein Konsistenztest ausgeführt, der überprüft, ob alle Listen (Proben, Bounding-Boxes, Datumswerte, Namen) gleich lang sind und somit gleich viele Elemente enthalten.

Für sechs Copernicus-Marine-Produkte wird danach für jede Probe ein zeitlich tagesgenauer und räumlich lokaler Ausschnitt der CHL-Variable heruntergeladen (Vgl. Abbildung 16). Die Download-Dateien werden als NetCDF im definierten Verzeichnis gespeichert, wobei fehlerhafte oder bereits existierende Dateien übersprungen werden. Die verschachtelte For-Schleife iteriert sequenziell über alle Proben, sodass jede Box für jede Probe nacheinander verarbeitet und heruntergeladen wird.

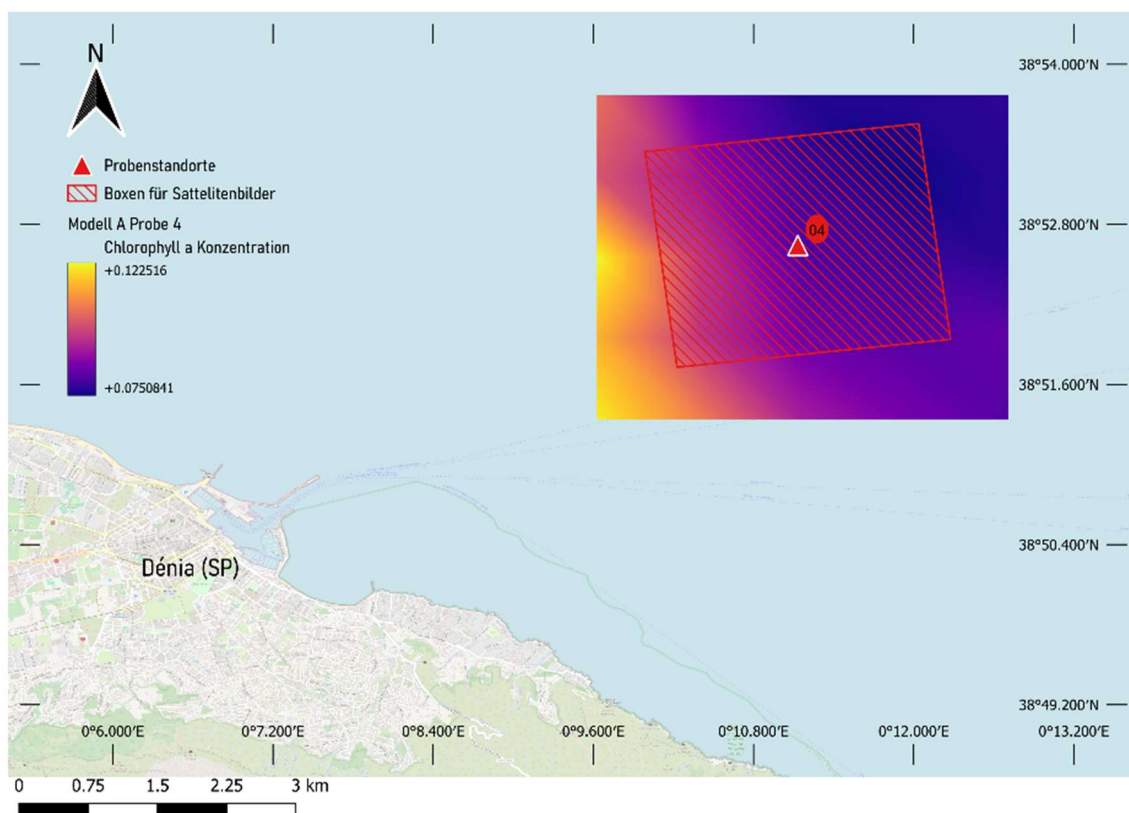


Abbildung 16 Darstellung der Satelliten-Datei des Modells A, sowie dem Probestandort 4 und dessen Begrenzungsbox, eigene Abbildung erstellt mit QGIS

Im letzten Schritt werden alle heruntergeladenen NetCDF-Dateien eingelesen und statistisch ausgewertet. Falls die CHL-Variable vorhanden ist, werden Median, Mittelwert, Standardabweichung sowie Minimum und Maximum berechnet. Alle Resultate werden in einem DataFrame gesammelt und als CSV exportiert.

Damit entsteht ein vollständiger Workflow von den Probenpunkten über die räumliche Extraktion bis zur quantitativen Auswertung der Satellitendaten, so wie in der nachfolgenden Abbildung 17 zu sehen ist.

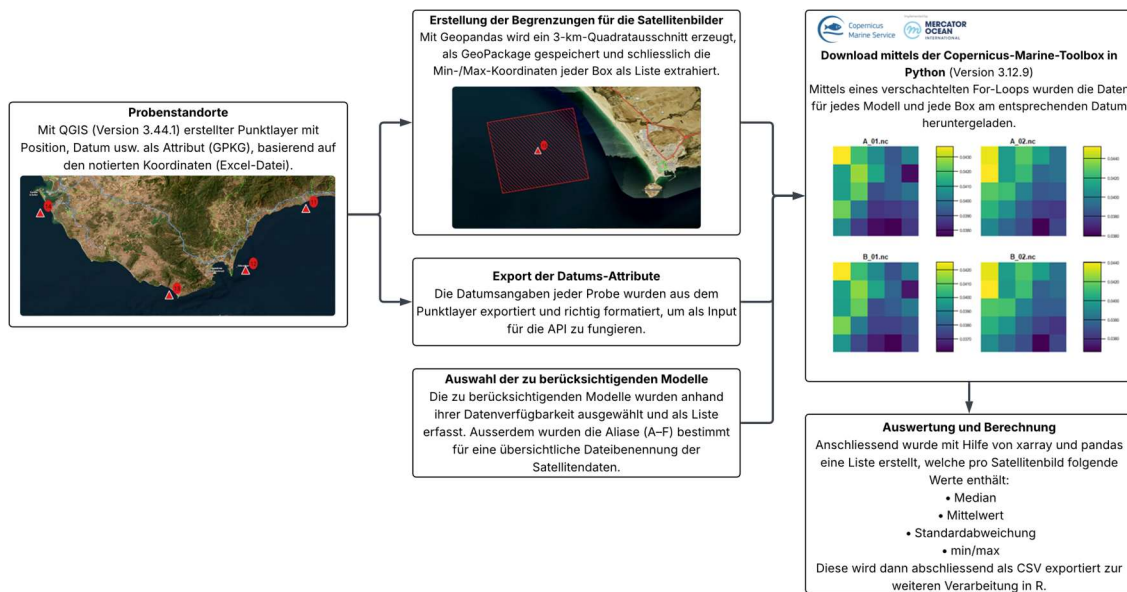


Abbildung 17 Schematische Darstellung des erstellten Pythonskripts, Eigene Abbildung mit beispielhaften Ausschnitten aus QGIS und R, mit (Copernicus Marine Service, o. J.-a)

2.2.3. Vergleich und Bewertung der Satellitenprodukte

Für die Beurteilung der Modelle werden diverse Regressionsindizes und statistische Indikatoren herangezogen. Einerseits wird pro Satellitenprodukt ein Regressionsmodell gerechnet und andererseits den quadratischen Mittelwertfehler (RMSE, vgl. Gleichung 3). Des Weiteren wird die durchschnittliche absolute prozentuale Differenz (APD, vgl. Gleichung 4) berechnet, wobei x_i der i-te aus Satellitendaten abgeleitete Wert, y_i der i-te In-situ-Datenwert und N die Anzahl der ausgewählten Proben ist. (Lacava et al., 2018)

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - y_i)^2} \quad [3]$$

$$APD = 100 \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|x_i - y_i|}{y_i} \right) \quad [4]$$

3. Ergebnisse

3.1. Vorversuch, Negativprobe Wiederfindungsrate

Die Analyse des Kantonalen Labors Zürich sowie die eigene Messung ergaben übereinstimmend keinen nachweisbaren Chlorophyll-a-Gehalt in der untersuchten Negativprobe. Die Messwerte beider Analysen liegen unterhalb der Nachweisgrenze.

Zusätzlich wurde eine Negativprobe auf dem Segelschiff analysiert, in der ebenfalls kein Chlorophyll-a nachgewiesen werden konnte. Die Resultate zeigen eine vollständige Übereinstimmung hinsichtlich der Abwesenheit von messbarem Chlorophyll-a.

Die Wiederfindungsprobe ergab, dass von den ursprünglich durchschnittlichen $0.5441 \mu\text{g/L}$ noch maximal $0.1184 \mu\text{g/L}$ im Falle der Berechnungsmethode der University of Michigan übrig geblieben sind. Gemäss der Berechnung der EAWAG konnte kein Wert generiert werden.

3.2. Methodenvalidierung durch Wiederholungsmessung

Am 19.08.2025 um 20:00 UTC wurde die Probe bei einer Wassertiefe von 2 m genommen. Vor Ort (Vgl. Abbildung 12) wurden 23.3°C Wassertemperatur und 28.6°C Lufttemperatur gemessen. Der Taupunkt betrug 21.2°C , die relative Luftfeuchtigkeit lag folglich bei 64 %. Die Windgeschwindigkeit lag bei 13.5 kn, der Luftdruck bei 1014.9 hPa. In den vorangegangenen 24 h wurde kein Niederschlag registriert. Die Auswertung erfolgte am selben Tag.

3.2.1. Ansäuerung mit HCL

Die Wiederholungsmessungen innerhalb der beiden Messreihen zeigten eine ausreichende interne Konsistenz. Der Mittelwert der Absorption betrug vor der Ansäuerung $0.0466 (\pm 0.00133 \text{ SD}, n = 27)$ und sank nach der Zugabe der 10%igen Salzsäure auf $0.00288 (\pm 0.0102 \text{ SD}, n = 27)$.

Da beide Datensätze nicht normalverteilt waren (Shapiro-Test, $n=27$, $\text{Alpha}=0.05$, p-Wert vor HCL = 2.637×10^{-6} , p-Wert nach HCL = 3.659×10^{-6}), wurde für den Vergleich der Messreihen ein Wilcoxon-Test verwendet. Dieser zeigte einen hochsignifikanten Unterschied zwischen den Absorptionswerten vor und nach der Ansäuerung (Wilcoxon-Test, $\text{Alpha}=0.01$, p-Wert = 5.787×10^{-6}). Die Veränderung der Absorptionswerte ist in der Abbildung 18, sowie der Abbildung 19 ersichtlich.

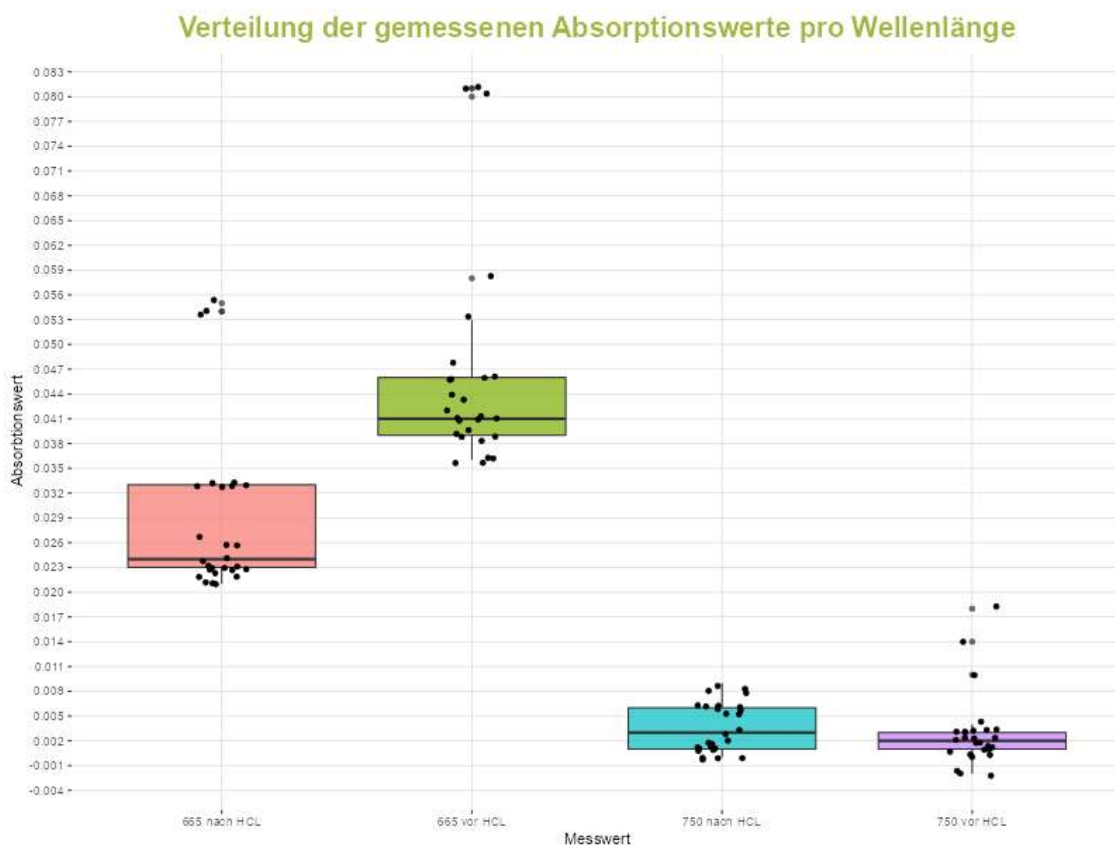


Abbildung 18 Verteilung der gemessenen Absorptionswerte pro Wellenlänge, eigene Abbildung, erstellt in R



Abbildung 19 Absorptionsmessungen je Probe: 665/750nm, vor und nach Zugabe HCL, eigene Abbildung, erstellt in R

3.2.2. Berechnungsmethoden

Der Vergleich der beiden verwendeten Berechnungsmethoden (vgl. Gleichung 1 und 2 in Kapitel 2.1.4) hat ergeben, dass sich diese im Rahmen der Methodenvvalidierung ($n=27$, je Methode) nicht signifikant unterscheiden (U-Test, paired=TRUE, $\alpha=0.05$, p-Wert=0.4208). Der Mittelwert bei beiden Methoden liegt bei 1.92(EAWAG und 1.93(UoM). Auffällig war dass die Ergebnisse der EAWAG-Methode normalverteilt waren (Shapiro-Test, $\alpha=0.05$, p-Wert = 0.1694) sind und jene der UoM-Methode nicht (Shapiro-Test, $\alpha=0.05$, p-Wert = 0.0002177). Visualisiert sind die Daten in der Abbildung 20.

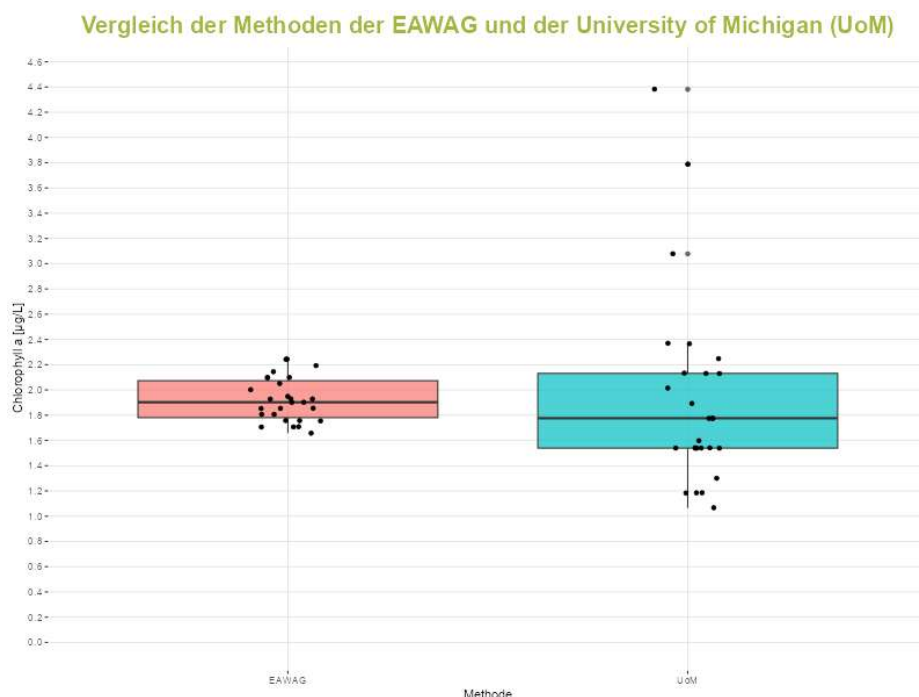


Abbildung 20 Vergleich der Methoden der EAWAG und der University of Michigan (UoM), eigene Abbildung, erstellt in R

3.3. Übersicht der in-situ-Chlorophyll-a-Konzentrationen

Grundsätzlich ist zu erwähnen, dass die Probe 1 aufgrund von Materialversagen, der Plexiglasküvette keine Daten geliefert hat, da diese nicht photogrammetrisch ausgewertet werden konnte.

Weiter ist in der Abbildung 21 eine qualitative Zunahme der Chl-a-Konzentration ersichtlich. Für eine adäquate statistische Auswertung ist die Datengrundlage (Vgl. Tabelle 4) zu klein.

Tabelle 4 Ergebnisse der in-vitro-Messungen der Proben 2-14, in welchem der Wert der Probe Nummer 5 zu hinterfragen ist aufgrund eines möglichen Fehlers in der Umsetzung der Methode (Vgl. 4.3)

Probe Nr.	Chl-a nach EAWAG [µg/L]	Chl-a nach UoM [µg/L]	Mittelwert Chl-a [µg/L]
01	NA	NA	NA
02	0.0041	0.1875	0.0958
03	0	0.0710	0.0355
04	0.0423	NA	0.0423
05	2.9702	0	1.4851
06	NA	0.0710	0.0710
07	NA	0.0632	0.0631
08	0.0390	0.0158	0.0274
09	0.2602	0.2052	0.2327
10	0.1041	0.0868	0.0954
11	0.0455	0.1421	0.0938
12	0.1756	0.0789	0.1273
13	0.6146	0.4736	0.5441
14	0.1659	0.1579	0.1619

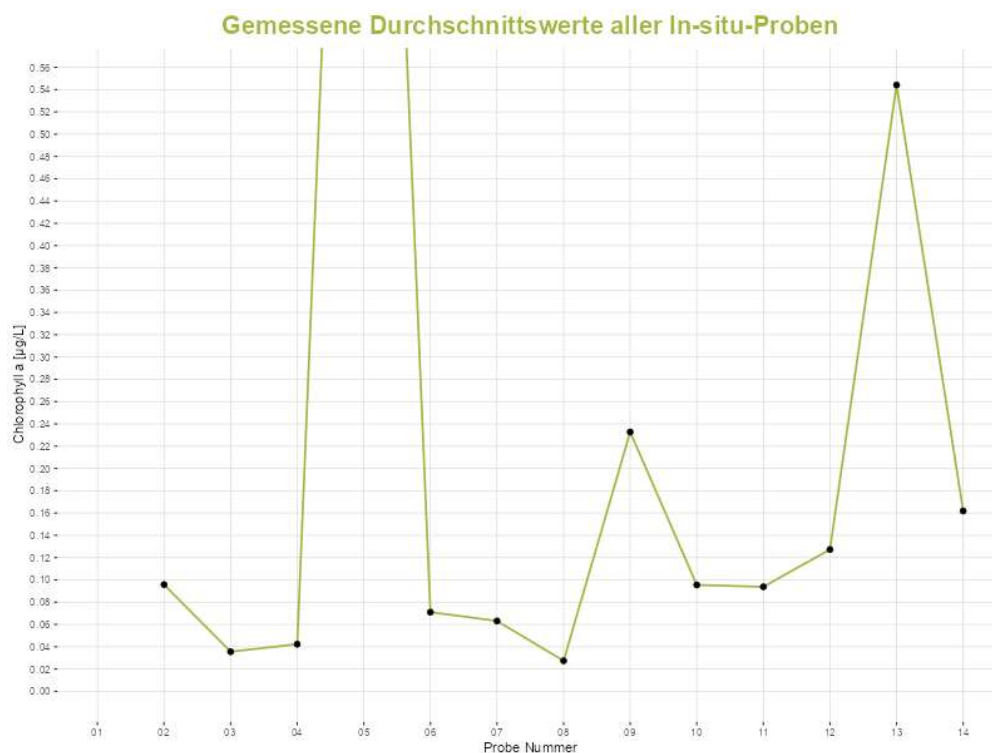


Abbildung 21 Gemessene Durchschnittswerte aller In-situ-Proben mit einem Ausreisser von Probe 5 mit einem Durchschnittswert von 1.5 µg/L, eigene Abbildung erstellt mit R

3.4. Datenverfügbarkeit der Satellitenprodukte

In der Abbildung 22 ist zu sehen, dass die Level 4 durch ihre Interpolation immer Daten liefern, auch wenn dies bei den Level-3-Produkten nicht der Fall ist. Die Daten weisen in sich konstante Daten auf mit einer Streuung zwischen $0.004 \mu\text{g/L}$ und maximal $0.373 \mu\text{g/L}$. Nebst dem Satellitenbild der Probe 5 sind alle Satellitenbilder homogen, so wie in der Abbildung 23 dargestellt ist.

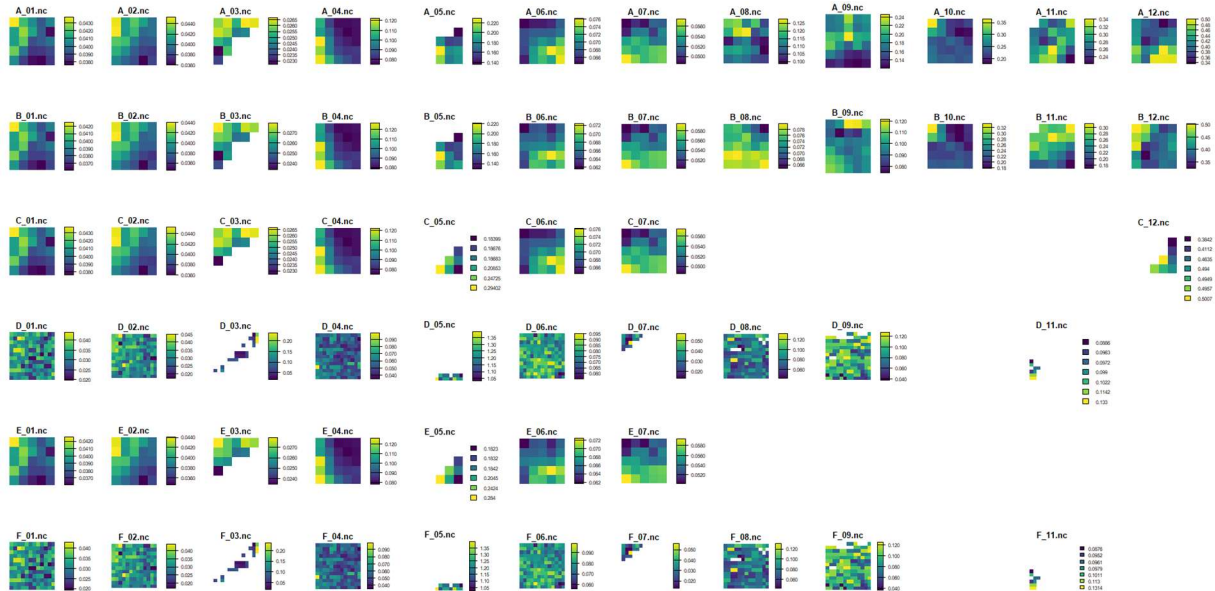


Abbildung 22 Übersicht der einzelnen Satellitenbilder. In der ersten Linie sind v. l. n. r. alle Satellitenbilder des Modells A zu sehen und darunter jene des Modells B usw., eigene Abbildung erstellt mit R/Python

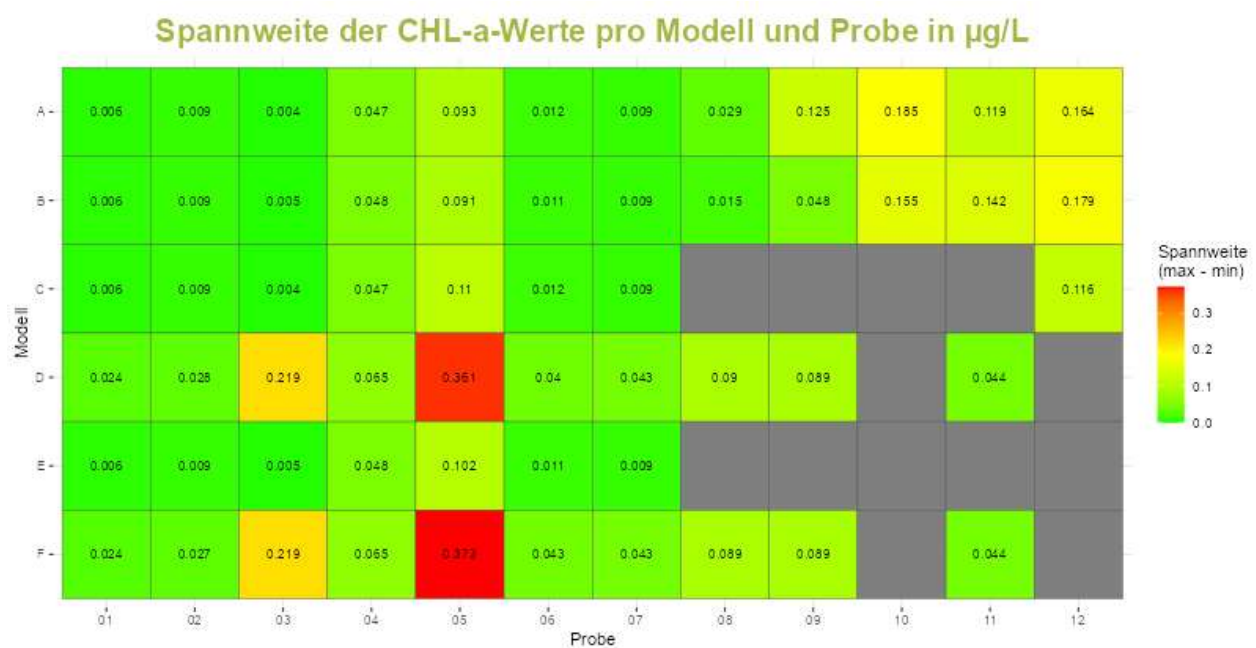


Abbildung 23 Spannweite der Chl-a-Werte pro Modell und Probe, eigene Abbildung erstellt mit R

3.5. Vergleich und Bewertung der Satellitenmodelle

Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass sich der mittlere Fehler in der Regel zwischen $\pm 0.2 \mu\text{g/L}$ bewegt. (vgl. Abbildung 25). Die Stichprobengrößen liegen je nach Modell zwischen $n = 6$ (Level 3-) und $n = 11$ (Level-4-Produkte) und ergeben sich aus der modellabhängigen Datenverfügbarkeit an den jeweiligen Probestagen sowie jenen Proben, die aufgrund von verfahrenstechnischen Gründen oder auch deren Lage nicht in die Analyse eingebracht sind.

Die berechneten Gütemasse (RMSE und APD) zeigen deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Produkten (Vgl. Tabelle 5):

- Die OLCI-basierten Level-3-Produkte mit 300 m Auflösung (Modelle D und F) weisen die niedrigsten RMSE-Werte auf (0.1098 bzw. 0.1086 $\mu\text{g L}^{-1}$).
- Die multi-sensorischen Level-4-Produkte (Modelle A und B) erreichen RMSE-Werte von 0.411–0.413 $\mu\text{g L}^{-1}$ und APD-Werte zwischen 96.5 % und 110.3 %.
- Die multi-sensorischen Level-3-Produkte (Modelle C und E) zeigen die grösste Spannweite der Abweichungen; Modell C weist einen RMSE von 0.496 $\mu\text{g L}^{-1}$ und ein APD von 81.1 % auf, Modell E einen RMSE von 0.520 $\mu\text{g L}^{-1}$ sowie den niedrigsten APD aller Produkte (51.9 %).

Da RMSE und APD unterschiedliche, aber sich ergänzende Aspekte der Abweichung beschreiben – RMSE als Mass für die absoluten Differenzen in $\mu\text{g L}^{-1}$ und APD als Indikator für die relativen Fehler im Verhältnis zu den in-situ-Konzentrationen – werden beide Grössen gleichwertig ausgewertet. Dies ist insbesondere bei niedrigen Chlorophyll-a-Konzentrationen relevant, da bereits kleine absolute Unterschiede zu hohen relativen Abweichungen führen können.

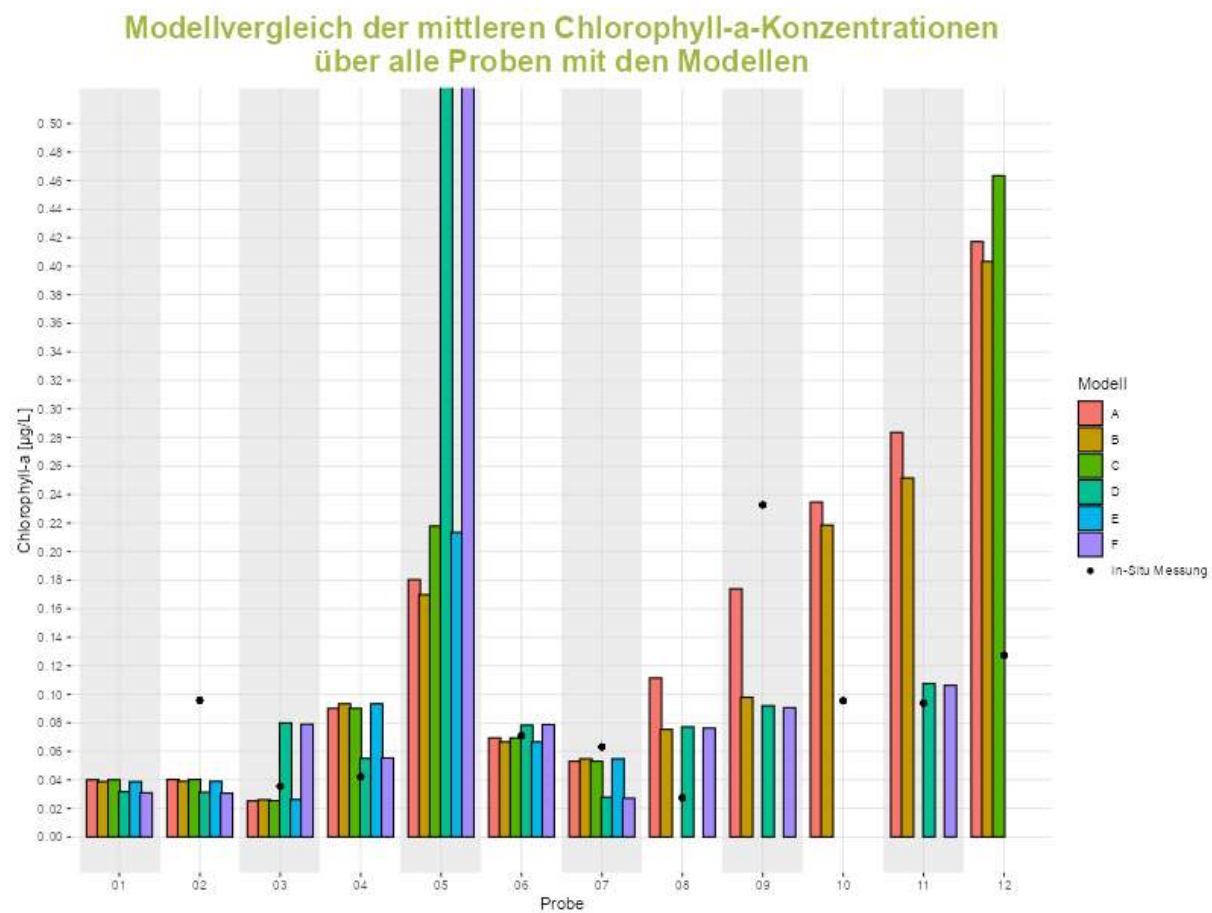


Abbildung 24 Modellvergleich der mittleren Chlorophyll-a-Konzentrationen über alle Proben mit den Modellen. Bei der Probe 5 ist ein Ausreisser mit einer Konzentration von 1.2 $\mu\text{g/L}$ für Modell D und F und einem gemessenen in-situ-Wert von 1.5 $\mu\text{g/L}$, eigene Abbildung erstellt mit R

Tabelle 5 RMSE und APD der Satellitenmodelle A–F im Vergleich zu den in-situ-Daten

Modell Alias	n	RMSE	APD
A	11	0.4110	110.3418
B	11	0.4126	96.5424
C	7	0.4963	81.0609
D	9	0.1098	62.6941
E	6	0.5201	51.9090
F	9	0.1086	62.2733

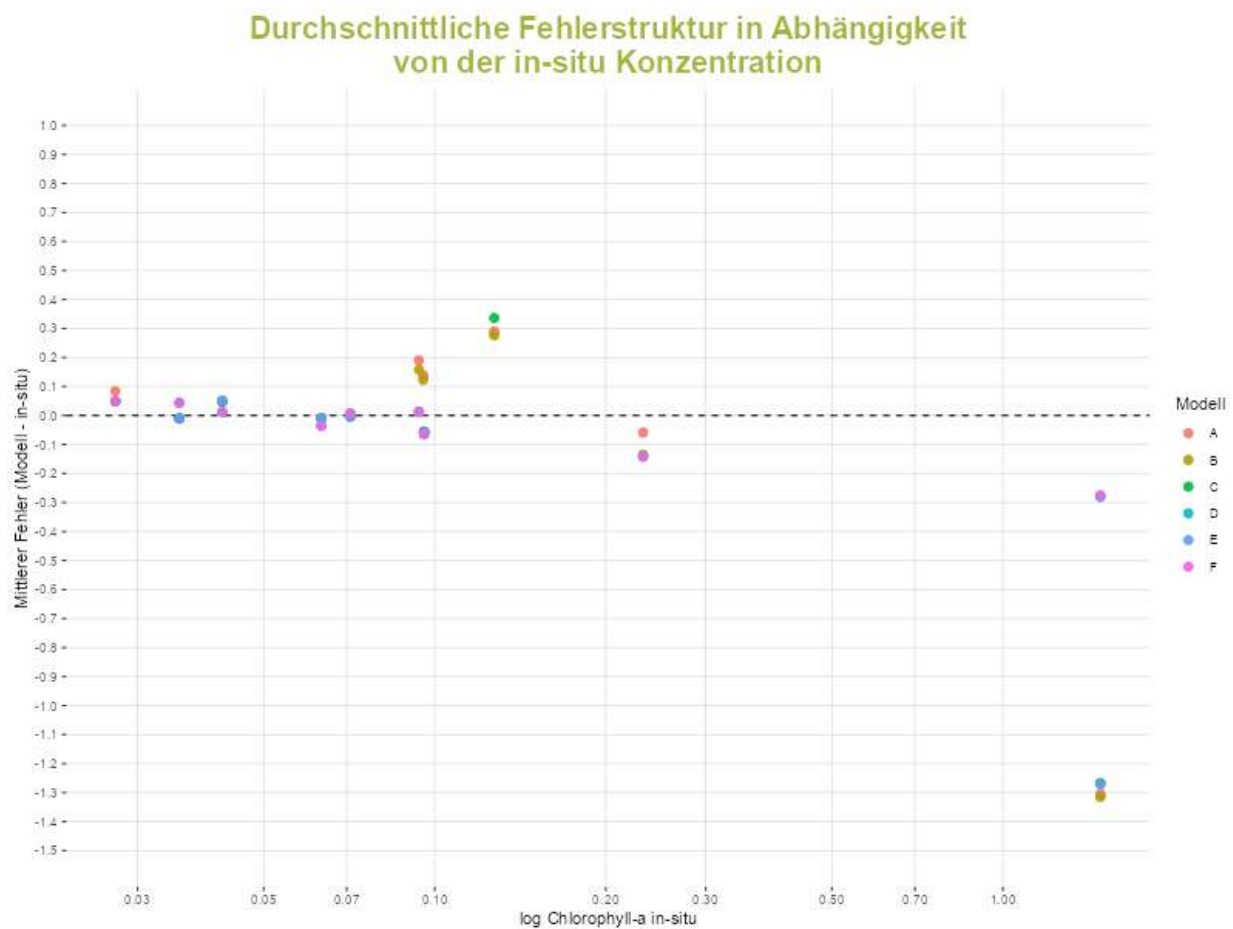


Abbildung 25 Durchschnittliche Fehlerstruktur in Abhängigkeit von der in-situ Konzentration, eigene Abbildung

3.5.1. Vergleich Level-3 und Level-4-Produkte

Ein Vergleich der Produktelevel zeigt Unterschiede zwischen den gap-free Level-4-Produkten und den sensor- bzw. multi-sensorbasierten Level-3-Produkten:

Level-4 (Modelle A und B)

- RMSE: 0.411–0.413 $\mu\text{g L}^{-1}$
- APD: 96.5–110.3 %
- n = 11 je Modell

Level-3 (Modelle C–F)

- RMSE: 0.1086–0.5201 $\mu\text{g L}^{-1}$
- APD: 51.9–81.1 % (multi-sensor) bzw. 62.3–62.7 % (OLCI)
- n = 6–9 je Modell

Die Level-3-Produkte zeigen insgesamt geringere absolute und relative Abweichungen von den in-situ-Messungen als die Level-4-Produkte.

4. Diskussion

4.1. Negativprobe und Wiederfindungsrate

Da auf hoher See nur eingeschränkt unter laborähnlichen Bedingungen gearbeitet werden kann, stellt sich die Frage, ob dies die Messergebnisse beeinflussen könnte. Die nach mehreren realen Proben durchgeführte Negativprobe zeigt jedoch keinen nachweisbaren Chlorophyll-a Gehalt. Daraus ergibt sich kein Hinweis auf eine Kontamination durch verschlepptes chlorophyllhaltiges Material. Die speziellen Arbeitsbedingungen an Bord hatten demnach keinen messbaren Einfluss auf die Chlorophyllkonzentrationen der untersuchten Proben.

Der Befund der Wiederfindungsprobe deutet zumindest für Probe 13 darauf hin, dass rund ein Fünftel des chlorophyll-a-haltigen Materials nicht erfasst wurde. Diese Schätzung ist jedoch kritisch zu beurteilen, da die Absorptionswerte so niedrig waren, dass die Methode der EAWAG keinen Wert mehr liefern konnte. Für eine statistisch tragfähige Aussage, die sich auch auf andere Proben übertragen lässt, wären daher deutlich mehr Wiederfindungsmessungen notwendig, welche aber in diesem beschränkten Rahmen nicht möglich waren.

4.2. Methodenvalidierungs-Probe

Bei der Auswertung der Absorptionsmessungen zeigte sich bei der Wellenlänge von 665 nm, dem charakteristischen Maximum von Chlorophyll a, eine deutliche Absorption sowohl vor- als auch nach der Zugabe von 10%iger Salzsäure (HCL). Auch konnte einen hochsignifikanten Unterschied der Messwerte vor der Zugabe von HCL gegenüber den Werten nach der Zugabe von HCL beobachtet werden. Damit reduzierte sich die Absorption nach der HCL-Zugabe, was das typische Verhalten von Chlorophyll a widerspiegelt, das unter Säureeinfluss zu Phaeophytin umgewandelt wird (Vgl. Abbildung 11 und dadurch seine Absorptionsfähigkeit bei 665 nm teilweise verliert. Dieses signifikante Absinken der Absorption unterstützt die Behauptung, dass der Grossteil des ursprünglich vorhandenen Pigments tatsächlich Chlorophyll a war. Die geringe Absorption bei 750 nm (vor Zugabe HCL) mit einem Durchschnittswert von 0.00278 (± 0.00448 SD, $n=27$) diene als Referenzwert zur Korrektur des optischen Untergrunds und hat keinen Einfluss auf die Interpretation des Chlorophyllsignals an sich, sondern dient der Trübungskorrektur. Insgesamt bestätigen die statistisch hochsignifikanten Ergebnisse bei 665 nm eindeutig, dass ein deutliches Chlorophyll-a-typisches Absorptionsverhalten vorliegt und dass die HCL-Behandlung, wie erwartet, zu einer messbaren Reduktion der spezifischen Absorption führt und die Berechnungsmethoden Anwendung finden können. (Odermatt et al., 2012; Parker et al., 2016)

Trotz der klaren Wiederholbarkeit der Messwerte und des eindeutig chlorophylltypischen Absorptionsverhaltens ist abschliessend festzuhalten, dass diese Validierung nur Aussagen zur internen Konsistenz der Methode zulässt. Eine umfassende Beurteilung der methodischen Genauigkeit erfordert den Abgleich mit einer unabhängigen, analytisch höher aufgelösten Referenzmethode wie beispielsweise der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC). Erst durch einen solchen externen Vergleich könnte der systematische Bias der photometrischen Bestimmung zuverlässig quantifiziert werden. Ohne diesen Schritt bleibt offen, ob die Methode zwar reproduzierbare, aber möglicherweise leicht verschobene absolute Werte liefert.

4.3. In-situ Messungen

Die in-situ-basierten Chlorophyll-a-Messungen liefern trotz der kleinen Stichprobe wertvolle Hinweise zur trophischen Situation entlang der untersuchten Strecke. Zunächst ist festzuhalten, dass Probe 1 aufgrund von Materialversagen nicht ausgewertet werden konnte und damit für alle weiteren Auswertungen entfällt. Die verbleibenden 13 Proben (2–14) weisen mit Ausnahme von Probe 5 durchgehend sehr tiefe Oberflächenkonzentrationen auf. Die gemittelten Werte liegen überwiegend im Bereich von rund 0.03–0.16 $\mu\text{g/L}$ (vgl. Tabelle 4), also klar im oligotrophen Bereich, wie er zu erwarten ist zu dieser Jahreszeit. Dies stützt die Annahme, dass die starke sommerliche Stratifikation und Nährstoffverarmung der Oberflächenschicht während des Untersuchungszeitraums (10. Juli bis 18. August 2025) tatsächlich zu einer insgesamt geringen Phytoplanktonbiomasse in der Oberflächenschicht führt. (Kotta & Kitsiou, 2019)

In Abbildung 21 ist zudem qualitativ erkennbar, dass die Chlorophyll-a-Konzentrationen entlang des Transekts von Osten nach Westen tendenziell zunehmen. Während die nördlicheren Stationen im Bereich Sardinien/Balearen (z. B. Proben 2–4) sehr niedrige bis niedrige Werte zeigen, nehmen die Konzentrationen entlang der algerischen Küste und insbesondere im Bereich des Alboran-Meers (Proben 9–14) deutlich zu, inklusive einzelner höherer Werte (z. B. Probe 13). Diese räumliche Entwicklung ist konsistent mit der in der Literatur beschriebenen Dynamik. Der zunehmende Einfluss des einströmenden Atlantikwassers, die Ausbildung der Alboran-Wirbel und verstärkte vertikale Durchmischung bzw. Küstenauftrieb führen im Alboran-Meer und in der Meerenge von Gibraltar zu lokal erhöhter Nährstoffverfügbarkeit und damit zu erhöhten Chlorophyll-a-Konzentrationen sowie räumlich stärker heterogenen Mustern. Die In-situ-Daten spiegeln diese Ost-West-Gradienten zumindest qualitativ wider, auch wenn die Anzahl Proben für eine robuste, statistisch abgesicherte Analyse klar zu gering ist. (D'Ortenzio & Ribera d'Alcalá, 2009; Kotta & Kitsiou, 2019; López-Parages et al., 2022)

Aufgrund der sehr niedrigen Chlorophyll-a-Konzentrationen wurde am 26. Juli 2025 eine gezielte Positivprobe in einem vermutlich stark eutrophierten Küstenabschnitt bei Alicante genommen, wobei die stark getrübbte, grünliche Färbung bereits visuell auf erhöhte Werte hinwies. Die photometrischen Messungen ergaben jedoch einen Chlorophyll-a-Wert von $0 \mu\text{g/L}$ nach der UoM-Methode, da keine Differenz zwischen den Messungen vor und nach der HCl-Zugabe festgestellt wurde, was auf eine fehlerhafte oder ungeeignete Ansäuerung hindeutet. Damit ist der Nullwert als methodisch fehlerhaft einzustufen, wodurch auch der mittels Eawag-Formel berechnete Wert von $2.9702 \mu\text{g/L}$ sowie der daraus resultierende Mittelwert von $1.4851 \mu\text{g/L}$ kritisch zu beurteilen sind. Obwohl die Modellprodukte D und F an dieser Stelle ein lokales Maximum andeuten, kann dieses aufgrund der fehlerhaften Probe 5 nicht validiert werden.

Für die Bewertung von Probe 5 ist somit zu prüfen, ob es sich tatsächlich um eine lokal erhöhte Chlorophyll-a-Konzentration handelt oder ob der Wert als methodisch bedingter Ausreisser zu interpretieren ist – insbesondere im Hinblick auf den späteren Abgleich mit den satellitenbasierten Modellprodukten (vgl. dazu Kapitel 4.4.)

Die grundsätzlich gute Übereinstimmung der beiden Berechnungsverfahren bei den tiefen Konzentrationen – trotz ihrer konzeptionellen Unterschiede hinsichtlich Trübungskorrektur bei 750 nm und Verwendung eines festen R-Werts, spricht dafür, dass die angepasste Labor- und Auswertungsmethodik im oligotrophen Bereich prinzipiell konsistente Ergebnisse liefert.

Insgesamt bestätigen die In-situ-Messungen die erwartete oligotrophe Grundsituation im westlichen Mittelmeer während der Sommermonate und deuten gleichzeitig auf eine räumliche Zunahme der Chlorophyll-a-Konzentrationen in Richtung Alboran-Meer und Gibraltar hin, wie sie aus der Literatur bekannt ist. Aufgrund der geringen Stichprobengrösse ($n=13$), sowie der logistischen Einschränkungen der Probenahme (einzelne Punkt-Proben, nur Oberflächenwasser, teils starker Wellengang), kann jedoch keine formale und stichhaltige statistische Auswertung durchgeführt werden. Die vorliegenden Daten sind vielmehr als explorative Momentaufnahme entlang einer konkreten Fahrtstrecke zu verstehen, die einerseits als Plausibilitätsprüfung für die angewandte Labor- und Berechnungsmethodik dient und andererseits einen qualitativen Referenzrahmen für die Interpretation und Validierung der satellitengestützten Chlorophyll-a-Produkte liefert.

4.4. Analyse der Satelliten-Modelle

Auch wenn die Chlorophyll-a-Werte von Probe 5 kritisch hinterfragt werden müssen, weisen die Extinktionswerte ($E_{v665} \text{ } \varnothing = 0.27$) klar auf eine höhere Konzentration hin, im Gegensatz zu allen übrigen Proben (Mittelwert = 0.0155 ; Median = 0.0085). Unter den Satellitenmodellen bestätigen nur die OLCI-basierten L3-Produkte D und F diese Hypothese eines lokal erhöhten Chlorophyll-a-Signals. Beide besitzen eine räumliche Auflösung von 300 m , was in diesem Fall offenbar ausreicht, um das kleinskalige Maximum zumindest teilweise abzubilden. Auch die übrigen Modelle zeigen an der Position von Probe 5 eine erhöhte Spannweite (vgl. Abbildung 23), jedoch deutlich stärker geglättet. Besonders die Level-4-Produkte dämpfen lokale Strukturen aufgrund ihrer Interpolation und geringeren Auflösung so stark, dass die heterogenen Muster – insbesondere im dynamischen Bereich des Alboran-Meeres – nur unzureichend wiedergegeben werden.

Der Modellvergleich bestätigt, dass die Level-3-Produkte insgesamt die beste Übereinstimmung mit den in-situ-Daten aufweisen. Die OLCI-Modelle D und F zeigen mit RMSE-Werten von rund $0.11 \mu\text{g/L}$ die niedrigsten absoluten Fehler. Die Level-4-Produkte erreichen trotz hoher Datenverfügbarkeit deutlich höhere RMSE-Werte ($0.41 \mu\text{g/L}$) und relative Fehler nahe 100% . Die multisensorischen Level-3-Modelle C und E weisen die breiteste Fehlerstreuung auf: C zeigt moderate relative, aber hohe absolute Abweichungen, während E zwar den tiefsten APD, jedoch den höchsten RMSE aller Modelle liefert.

Die Modelle reagieren unterschiedlich auf produktive Strukturen: Während die OLCI-Produkte bei Probe 5 einen Peak von etwa $1.2 \mu\text{g/L}$ erfassen und damit die erhöhte Produktivität teilweise abbilden, verfehlen die Level-4-Produkte dieses Maximum deutlich. Auch an den übrigen Stationen bleibt deren Variabilität stark unterdrückt. Das erklärt, weshalb Level-4-Produkte trotz lückenloser Abdeckung grössere Abweichungen gegenüber punktuellen in-situ-Messungen aufweisen.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass Level-3-Produkte – insbesondere die OLCI-Varianten – die gemessenen Konzentrationen deutlich besser widerspiegeln als gap-free Level-4-Produkte. Für die Bewertung kleinskaliger oder dynamischer Strukturen sind Level-4-Produkte nur eingeschränkt geeignet, da ihre Interpolation räumliche Muster glättet und deren Amplitude reduziert. Für Fragestellungen mit hoher räumlicher Sensitivität oder punktbezogenen Vergleichen sind daher sensorbasierte Level-3-Produkte vorzuziehen. Level-4-Produkte bleiben zwar für Anwendungen mit vollständiger zeitlicher Abdeckung wertvoll, stellen jedoch keine verlässliche Referenz für die Validierung punktueller in-situ-Messungen in oligotrophen Systemen dar.

Auch wenn die OLCI-basierten Level-3-Produkte für Validierungsaufgaben grundsätzlich am geeignetsten sind, erfordert eine robuste Quantifizierung ihrer Genauigkeit eine deutlich grössere Zahl an Vergleichspunkten unter variierenden Wetter- und Umweltbedingungen. Für eine statistisch aussagekräftige Validierung wären räumlich und zeitlich wiederholte in-situ-Messungen notwendig, am besten zu verschiedenen Jahreszeiten, die im Rahmen einer einmaligen Expedition nicht realisierbar sind.

4.5. Mögliche weiterführende Untersuchungen

Für eine Abschliessende Kontrolle und Validierung müssten ferner auch bei den Modellen A-C und E eine Analyse der Sensor-Masken gemacht werden. Dies um nachzuvollziehen, ob es sich dabei um effektive Messungen der Satelliten handelt, oder ob es sich um «Modellparameter» handelt, welche aufgrund der Zusammenführung der einzelnen Sensoren zustande gekommen sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde lediglich der Output auf Produktelevel 3 und 4 analysiert. Würde man tiefer in die Grundlagendaten eintauchen, wäre die Identifizierung von Schwächen möglich.

Für eine weitere Messkampagne wäre das Ägäische Meer gut geeignet, da dort keine Validierungsmessungen resp. Kalibrierungsmessungen erstellt wurden, wie in der Abbildung 26 zu sehen ist.

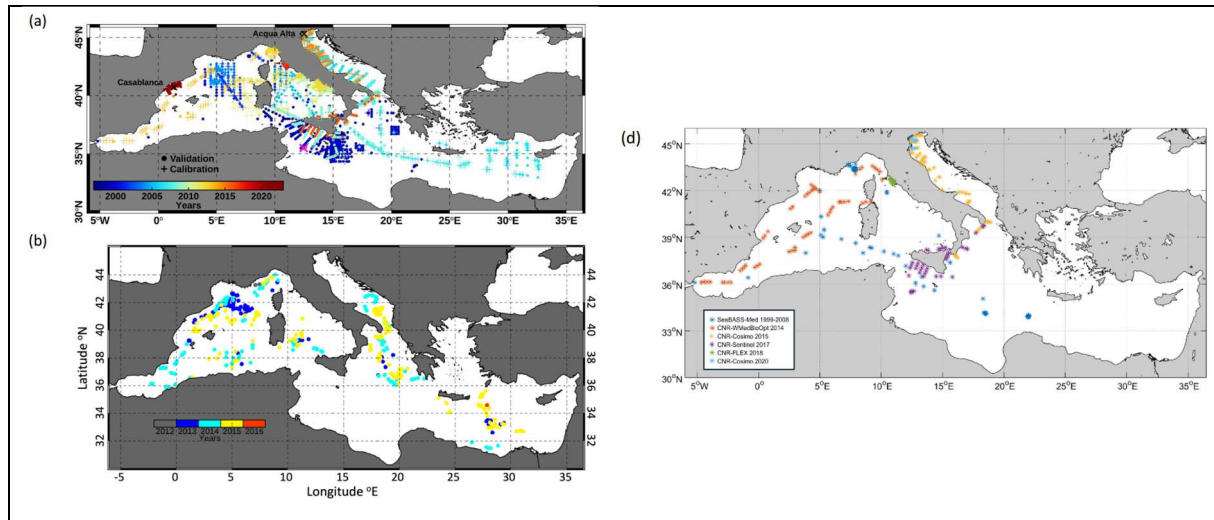


Abbildung 26 Ausschnitt der Standorte des für die Offline-Validierung verwendeten In-situ-Datensätze, (a) MedBiOp Datensatz, (b) Raum-Zeit-Verteilung der aus dem BGC-Argo-Float-Datensatz mit extrahierten Matchups, (...), (d) HPLC-Pigmente aus dem Italian National Research Council (CNR)-In-situ-Datensatz und einer mediterranen Teilmenge aus SeaBASS, Ausschnitt aus (Colella, Brando, et al., 2025)

4.6. Probenahme auf hoher See

Das Sammeln und Auswerten von Wasserproben auf einem Segelschiff (Hallberg-Rassy 37, vgl. Abbildung 27) ist gut realisierbar. Aufgrund des speziellen Umfelds erfordert es jedoch eine umfassende Vorbereitung, da Nachschub an Material und Ausrüstung nur sehr eingeschränkt beschafft werden kann. Es ist notwendig, alle Arbeitsschritte sowie die entsprechenden Standardarbeitsanweisungen (SOP) so anzupassen, dass sie auch auf hoher See zuverlässig durchgeführt werden können. Dabei müssen insbesondere jene Arbeitsschritte identifiziert werden, die unnötig viel Material und Zeit beanspruchen oder ruhiges Arbeiten voraussetzen, um diese gegebenenfalls zu modifizieren.

So sollte beispielsweise der Einsatz von Messbechern vermieden werden, da das genaue Abmessen auf einem sich bewegenden Schiff sehr schwierig ist. Eine Alternative stellt der Messkolben dar, der durch seinen schmalen Hals eine präzise Volumenmessung ermöglicht – auch bei stärkerem Seegang. Von Vorteil ist zudem der Einsatz von Kolbenhubpipetten. Sie sind wesentlich robuster als klassische Glas- oder Plastikpipetten und lassen sich insbesondere bei rauen Bedingungen gut bedienen. Grundsätzlich ist auch darauf zu achten, dass nach Möglichkeit Kunststoffbehälter und -geräte verwendet werden, da diese besser verstaут werden können und weniger zerbrechlich sind.

Bezüglich des Seegangs hat sich gezeigt, dass bereits moderate Wellenhöhen von etwa 0,5 m bei einem Schiff mit 11,3 m Länge, 3,55 m Breite und einem Gewicht von 10,5 Tonnen eine Grenze darstellen. Höhere Wellen erschweren oder verunmöglichen insbesondere die Probenahme und das Filtrieren. Der physische Aufwand vergrössert sich durch die ständige Notwendigkeit, sich gegen das Rollen und Stampfen des Schiffes abzustützen, deutlich an. Gleichzeitig wirkt sich der instabile Untergrund mental belastend aus, da Konzentration, Gleichgewichtssinn und Reaktionsvermögen dauerhaft gefordert sind. Die sichere Durchführung wissenschaftlicher Arbeiten unter solchen Bedingungen ist dadurch stark eingeschränkt und erfordert Erfahrung, körperliche Fitness sowie eine flexible Anpassung der Arbeitsweise an die vorherrschenden Umweltbedingungen. Personen, die mit den Bedingungen auf See wenig vertraut und an diese Gegebenheiten nicht gewöhnt sind, haben geringe Erfolgsaussichten, solche Untersuchungen sicher und erfolgreich durchzuführen.

Besondere Aufmerksamkeit wurde der Entwicklung einer angepassten Probenahme-Strategie gewidmet, in die viel Zeit und Mühe investiert wurde. Diese Konzepte gewährleiten, dass die Arbeiten unter den schwierigen Bedingungen an Bord sicher und methodisch korrekt durchgeführt werden können.

Da man in hohem Masse vom Wetter abhängig ist, bestimmen Witterungsverhältnisse, wann, wo, wie und wie viele Proben entnommen werden können. Aus diesem Grund ist ein grosszügiges Zeitfenster einzuplanen, um mögliche

Schlechtwetterphasen zu überbrücken. Ausserdem ist auch die Crewgrösse entscheidend. Es ist zu beachten, dass bei längeren Überfahrten ein Schichtbetrieb nötig ist, da das Boot immer unter Aufsicht gesteuert werden muss und auch die Segelstellung regelmässig zu adjustieren ist. Dies macht eine Probenahme in dieser Zeit unmöglich. Auch dieser Umstand ist in der Planung zu berücksichtigen.

Abschliessend kann gesagt werden, dass trotz sorgfältiger Vorbereitung die Probenahme auf See von erheblichen Unsicherheiten geprägt ist. Dies vor allem auf längeren Expeditionen wie es bei der vorliegenden Arbeit der Fall war. Wetter, Seegang, Crewkapazitäten und eingeschränkte Arbeitsbedingungen können geplante Abläufe jederzeit verunmöglichen. Dadurch wird eine verlässliche Vorausplanung im grossen Rahmen kaum realisierbar. Erfolgreiches Arbeiten erfordert deshalb ein hohes Mass an Flexibilität, robuste Methoden sowie die Fähigkeit, Prozesse laufend an die tatsächlichen Bedingungen anzupassen.



Abbildung 27 Das Segelboot (Marke Hallberg Rassy, Typ 37) auf dem die Proben gesammelt und analysiert wurden, Aufnahme z.V.g. vom 8.9.25, aufgenommen südlich von Olhão, Portugal von Jürg Landolt (Skipper und Eigner)

5. Quellenverzeichnis

- Boyce, D. G., Lewis, M. R., & Worm, B. (2010). Global phytoplankton decline over the past century. *Nature*, 466(7306), 591–596. <https://doi.org/10.1038/nature09268>
- Colella, S., Böhm, E., Cesarini, C., Jutard, Q., & Brando, V. E. (2024). *Copernicus Marine Product User Manual for Ocean Colour Products*. Copernicus Marine Service. <https://documentation.marine.copernicus.eu/PUM/CMEMS-OC-PUM.pdf>
- Colella, S., Brando, V. E., Cicco, A. D., D’Alimonte, D., Forneris, V., & Bracaglia, M. (2025, September 30). *Quality Information Document for the OCTAC Products Ocean Colour Mediterranean and Black Sea Observation Product*. Copernicus Marine Service. <https://documentation.marine.copernicus.eu/QUID/CMEMS-OC-QUID-009-141to144-151to154.pdf>
- Colella, S., Cicco, A. D., Brando, V. E., & Gonzalez Vilas, L. (2025, September 30). *Synthesis quality overview documnet*. Copernicus Marine Service. <https://documentation.marine.copernicus.eu/SQO/CMEMS-OC-SQO-009-141to144-151to154.pdf>
- Copernicus Marine Service. (o. J.-a). *Cartouche CMEMS poisson MOi* [Logo]. Abgerufen 22. November 2025, von <https://marine.copernicus.eu/download-marine-logos>
- Copernicus Marine Service. (o. J.-b). *New Copernicus Logo Blue* [Logo]. Abgerufen 22. November 2025, von <https://marine.copernicus.eu/download-marine-logos>
- Davies, C. H., Ajani, P., Armbrrecht, L., Atkins, N., Baird, M. E., Beard, J., Bonham, P., Burford, M., Clementson, L., Coad, P., Crawford, C., Dela-Cruz, J., Doblin, M. A., Edgar, S., Eriksen, R., Everett, J. D., Furnas, M., Harrison, D. P., Hassler, C., ... Richardson, A. J. (2018). A database of chlorophyll a in Australian waters. *Scientific Data*, 5(180018). <https://doi.org/10.1038/sdata.2018.18>
- D’Ortenzio, F., & Ribera d’Alcalà, M. (2009). On the trophic regimes of the Mediterranean Sea: A satellite analysis. *Biogeosciences*, 6(2), 139–148. <https://doi.org/10.5194/bg-6-139-2009>
- E.U. Copernicus Marine Service Information (CMEMS). (2023a). *Mediterranean Sea, Bio-Geo-Chemical, L3, daily Satellite Observations (1997-ongoing)* (OCEANCOLOUR_MED_BGC_L3_MY_009_143; Version 202311) [Satellite-product; NetCDF-4]. <https://doi.org/10.48670/moi-00299>
- E.U. Copernicus Marine Service Information (CMEMS). (2023b). *Mediterranean Sea, Bio-Geo-Chemical, L3, daily Satellite Observations (Near Real Time)* (OCEANCOLOUR_MED_BGC_L3_NRT_009_141; Version 202311) [Satellite-product; NetCDF-4]. <https://doi.org/10.48670/moi-00297>
- E.U. Copernicus Marine Service Information (CMEMS). (2023c). *Mediterranean Sea, Bio-Geo-Chemical, L4, monthly means, daily gapfree and climatology Satellite Observations (1997-ongoing)* (OCEANCOLOUR_MED_BGC_L4_NRT_009_142; Version 202311) [Satellite-product; NetCDF-4]. <https://doi.org/10.48670/moi-00300>
- E.U. Copernicus Marine Service Information (CMEMS). (2023d). *Mediterranean Sea, Bio-Geo-Chemical, L4, monthly means, daily gapfree and climatology Satellite Observations (Near Real Time)* (OCEANCOLOUR_MED_BGC_L4_MY_009_144; Version 202311) [Satellite-product; NetCDF-4]. <https://doi.org/10.48670/moi-00298>
- European Space Agency. (2022). *ESA Logo* [Logo]. <https://brand.esa.int/assets/logo/>
- Ferreira, J. G., Andersen, J. H., Borja, A., Bricker, S. B., Camp, J., Cardoso da Silva, M., Garcés, E., Heiskanen, A.-S., Humborg, C., Ignatiades, L., Lancelot, C., Menesguen, A., Tett, P., Hoepffner, N., & Claussen, U. (2011). Overview of eutrophication indicators to assess environmental status within the European Marine Strategy Framework Directive. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 93(2), 117–131. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2011.03.014>
- Frolov, S., Ryan, J. P., & Chavez, F. P. (2012). Predicting euphotic-depth-integrated chlorophyll-a from discrete-depth and satellite-observable chlorophyll-a off central California. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 117(C5). <https://doi.org/10.1029/2011JC007322>
- Gollor, S. (2021, Juni 19). *Photometric determination of the Chlorophyll a concentration in surface water* [Blog]. Xylem Analytics Blog. https://www.xylemanalytics.com/en/company/blog/blog/2021/06/photometric-determination-of-the-chlorophyll-a-concentration-in-surface-water?utm_source=chatgpt.com
- Google LLC. (o. J.). *Google Satellite* [WMS-Layer]. <https://mt1.google.com/vt/lyrs=s&cx={x}&y={y}&z={z}>
- Gufler, C. (2020). *Bestimmung von Chlorophyll a* (Labormethode No. N-HM-UI1523; Version 3.0.0).
- Harvey, E. T., Kratzer, S., & Philipson, P. (2015). Satellite-based water quality monitoring for improved spatial and temporal retrieval of chlorophyll-a in coastal waters. *Remote Sensing of Environment*, 158, 417–430. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2014.11.017>
- Holm-Hansen, O., & Riemann, B. (1978). Chlorophyll a Determination: Improvements in Methodology. *Oikos*, 30(3), 438–447. <https://doi.org/10.2307/3543338>
- Kotta, D., & Kitsiou, D. (2019). Chlorophyll in the Eastern Mediterranean Sea: Correlations with Environmental Factors and Trends. *Environments*, 6(8), Article 8. <https://doi.org/10.3390/environments6080098>
- Lacava, T., Ciancia, E., Di Polito, C., Madonia, A., Pascucci, S., Pergola, N., Piermattei, V., Satriano, V., & Tramutoli, V. (2018). Evaluation of MODIS—Aqua Chlorophyll-a Algorithms in the Basilicata Ionian Coastal Waters. *Remote Sensing*, 10(7), Article 7. <https://doi.org/10.3390/rs10070987>

- Landolt, J. (2025, Juli 29). Verifizierung satellitengestützter Chlorophyll-A Messungen im westlichen Mittelmeer – ADORA [Blog]. *Foto-Logbuch ADORA*. <https://syadora.ch/verifizierung-satellitengestuetzter-chlorophyll-a-messungen-im-westlichen-mittelmeer/>
- López-Parages, J., Gómara, I., Rodríguez-Fonseca, B., & García-Lafuente, J. (2022). Potential SST drivers for Chlorophyll-a variability in the Alboran Sea: A source for seasonal predictability? *Frontiers in Marine Science*, 9. <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.931832>
- NASA. (2013). *NASA Logo* [Logo]. https://de.wikipedia.org/wiki/NASA#/media/Datei:NASA_logo.svg
- National Oceanic and Atmospheric Administration. (2007). *NOAA Logo* [Logo]. https://de.wikipedia.org/wiki/JPSS-1#/media/Datei:NOAA_logo.svg
- Odermatt, D., Gitelson, A., Brando, V. E., & Schaepman, M. (2012). Review of constituent retrieval in optically deep and complex waters from satellite imagery. *Remote Sensing of Environment*, 118, 116–126. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2011.11.013>
- OpenStreetMap Foundation. (o. J.). *OpenStreetMap* (_3b1697e4_ad20_4f20_bdfc_df82fbeca632) [WMF-Layer]. <https://tile.openstreetmap.org/{z}/{x}/{y}.png>
- Parker, S. P., Bowden, W. B., & Flinn, M. B. (2016). The effect of acid strength and postacidification reaction time on the determination of chlorophyll a in ethanol extracts of aquatic periphyton. *Limnology and Oceanography: Methods*, 14(12), 839–852. <https://doi.org/10.1002/lom3.10130>
- Platt, T., & Sathyendranath, S. (2008). Ecological indicators for the pelagic zone of the ocean from remote sensing. *Remote Sensing of Environment*, 112(8), 3426–3436. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2007.10.016>
- Posit PBC. (2025). *Positron: A next-generation data science IDE* (Version 025.11.0 (system setup) build 234 Code) [TypeScript, Python, JavaScript, CSS, Rust, HTML; Windows_NT x64 10.0.26200]. Posit. <https://github.com/posit-dev/positron?tab=readme-ov-file>
- von Wartburg, R. (2023). *Chlorophyll-a-Gehalt von Oberflächenwasser* (Standard-Arbeitsanweisung Labor No. LI 605/4; Version 4).

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildungen

Titelbild: Abbildung des logarithmierten Chlorophyll-a-gehalts vom 21. Juli 2025 des Modell-A im mediterranen Meer mit dem Satellitenbild von ESRI, dunkle Bereiche entsprechen einer hohen Konzentration und helle, gelbliche Bereiche entsprechen einer tiefen Konzentration, die weisse Linie der Route, welche im Rahmen dieser Arbeit, mit einem Segelschiff, mehrheitlich mit Windkraft, abgefahren wurde, eigene Abbildung erstellt mit QGIS.

Abbildung 1 Konzeptionelles Modell der Eutrophierung im Meer (Ferreira et al., 2011) 2

Abbildung 2 Überblick über die Probenstandorte 3–14 mit eingezeichneter, approximativer Expeditionsroute in Rot, eigene Abbildung erstellt mit QGIS. 3

Abbildung 3 Überblick über die Probenstandorte 1 und 2 mit eingezeichneter, approximativer Expeditionsroute in Rot, erstellt mit QGIS. 3

Abbildung 4 «(...) Vereinfachte Skizze (..) der Meeresdynamik im Alboran-Meer. Der Bereich innerhalb des roten Kastens stellt das sogenannte nördliche Alboran-Meer (nAS) dar. WAG und EAG beziehen sich auf den sogenannten westlichen bzw. östlichen Alboran-Wirbel, und AJ bezeichnet den einströmenden Atlantikwasserstrom», übersetzt aus dem englischen mit DeepL von (López-Parages et al., 2022) 5

Abbildung 5 Ergänzend zu der Abbildung 4 das Satellitenbild des Modells A (vgl. Tabelle 3) mit logarithmierten Chlorophyll-a Werten (dunkel= geringe hell=hohe Konzentration) in welchem der Alboran-Wirbel zusehen ist. Vor allem der westliche Alboran-Wirbel ist gut sichtbar mit einer hohen Konzentration im Norden des Alboran-Meeres. (Eigene Abbildung erstellt mit GIS) 5

Abbildung 6 Vorbereitung des Filters zum Filtrieren (Landolt, 2025) 6

Abbildung 7 Probe Nr. 5: Filter im Testtube im beheizten Ultraschallbad mit, im Ethanol eingelegtem Filter mit sichtbarer grüner Färbung. Eigene Abbildung vom 08.08.2025 6

Abbildung 8 Aufbau der Saugflasche mit aufgesetztem Büchner-Trichter und der Vakuum-Maschine im Hintergrund. Eigene Aufnahme vom 02.08.2025 6

Abbildung 9 Probenahme bei schönem Wetter und keinem bis wenig Wellengang. Eigene Aufnahme vom 02.08.2025 7

Abbildung 10 Probenahme bei niedrigen Wassertemperaturen des Atlantiks und starkem Wellengang (>1m) im Dinghi im Schlepp zwischen Tarifa (SP und Barbate (SP). Eigene Aufnahme vom 17.08.2025 7

Abbildung 11 " Konzeptdiagramm, das (a) die Verschiebung des roten Absorptionsspektrums von Chl a (schwarze Linie) zu Phe a (graue Linie) nach Zugabe von verdünnter Salzsäure und (b) die chemische Reaktion zeigt, bei der Protonen das Magnesiumion im Zentrum des Porphyrinrings ersetzen, um Chl a (schwarzes Molekül) in Phe a (graues Molekül) umzuwandeln», übersetzt aus dem englischen mit DeepL aus (Parker et al., 2016) 7

Abbildung 12 Position der Methodenvalidierungs-Probe, erstellt mit QGIS (Google LLC, o. J.; OpenStreetMap Foundation, o. J.) 9

Abbildung 13 Prozessschema vom Datenbezug bis zum Modell welches verwendet wurde. Eigene Abbildung gemäss (Colella, Brando, et al., 2025; Colella, Cicco, et al., 2025; Colella et al., 2024) mit (Copernicus Marine Service, o. J.-a, o. J.-b; European Space Agency, 2022; NASA, 2013; National Oceanic and Atmospheric Administration, 2007) 12

Abbildung 14 «Algorithmen zur Chlorophyll-Wiedergewinnung über dem MED-Gebiet für Multisensor- (a) und OLCI-Sentinel3-Produkte (b). Die roten Punkte stehen für MedBiOp-Daten vor Ort, die zur Berechnung der operativen Algorithmen (schwarze Linien) verwendet wurden. Zum Vergleich ist auch die Funktionsform der globalen Algorithmen (OC4v6 und Algal_1) überlagert (grüne Linien)», übersetzt aus dem englischen mit DeepL von (Colella, Brando, et al., 2025) 13

Abbildung 15 «Referenz-Normalisierte mittlere Spektren für Fall I (blau) und Fall II (rot) im Vergleich zu den vor Ort normalisierten Beobachtungen des Blütengebiets (gestrichelte grüne Linie) und komplexer Küstengewässer (durchgezogene grüne Linie). b) Referenz-Mittelspektren für Fall I (blau) und Fall II (rot) im Vergleich zu den vor Ort gemachten Beobachtungen des Blütengebiets (gestrichelte grüne Linie) und komplexer Küstengewässer (durchgezogene grüne Linie).» übersetzt aus dem englischen mit DeepL aus (Colella, Brando, et al., 2025).....	13
Abbildung 16 Darstellung der Satelliten-Datei des Modells A, sowie dem Probestandort 4 und dessen Begrenzungsbox, eigene Abbildung erstellt mit QGIS	14
Abbildung 17 Schematische Darstellung des erstellten Pythonscriptes, Eigene Abbildung mit beispielhaften Ausschnitten aus QGIS und R, mit (Copernicus Marine Service, o. J.-a).....	15
Abbildung 18 Verteilung der gemessenen Absorptionswerte pro Wellenlänge, eigene Abbildung, erstellt in R.....	16
Abbildung 19 Absorptionsmessungen je Probe: 665/750nm, vor und nach Zugabe HCL, eigene Abbildung, erstellt in R	17
Abbildung 20 Vergleich der Methoden der EAWAG und der University of Michigan (UoM), eigene Abbildung, erstellt in R.....	17
Abbildung 21 Gemessene Durchschnittswerte aller In-situ-Proben mit einem Ausreisser von Probe 5 mit einem Durchschnittswert von 1.5 µg/L, eigene Abbildung erstellt mit R.....	18
Abbildung 22 Übersicht der einzelnen Satellitenbilder. In der ersten Linie sind v. l. n. r. alle Satellitenbilder des Modells A zu sehen und darunter jene des Modells B usw., eigenen Abbildung erstellt mit R/Python	19
Abbildung 23 Spannweite der Chl-a-Werte pro Modell und Probe, eigene Abbildung erstellt mit R	19
Abbildung 24 Modellvergleich der mittleren Chlorophyll-a-Konzentrationen über alle Proben mit den Modellen. Bei der Probe 5 ist ein Ausreisser mit einer Konzentration von 1.2 µg/L für Modell D und F und einem gemessenen in-situ-Wert von 1.5 µg/L, eigene Abbildung erstellt mit R	20
Abbildung 25 Durchschnittliche Fehlerstruktur in Abhängigkeit von der in-situ Konzentration, eigene Abbildung ..	21
Abbildung 26 Ausschnitt der Standorte des für die Offline-Validierung verwendeten In-situ-Datensätze, (a) MedBiOp Datensatz, (b) Raum-Zeit-Verteilung der aus dem BGC-Argo-Float-Datensatz mit extrahierten Matchups, (...), (d) HPLC-Pigmente aus dem Italian National Research Council (CNR)-In-situ-Datensatz und einer mediterranen Teilmenge aus SeaBASS, Ausschnitt aus (Colella, Brando, et al., 2025)	24
Abbildung 27 Das Segelboot (Marke Hallberg Rassy, Typ 37) auf dem die Proben gesammelt und analysiert wurden, eigene Aufnahme vom 8.9.25, aufgenommen südlich von Olhão, Portugal von Jürg Landolt (Skipper und Eigner).....	25

Tabellen

Tabelle 1 Aufführung der Probenstandorte und dem Datum der Probenahme	4
Tabelle 2. Aufführung der benutzten Materialien und Messgeräte.....	10
Tabelle 3: Auflistung der berücksichtigten Satelliten-Produkte im Zuge dieser Arbeit, bereitgestellt von Copernicus Marine Service, Stand 22.11.25.	11
Tabelle 4 Ergebnisse der in-vitro- Messungen der Proben 2-14, in welchem der Wert der Probe Nummer 5 zu hinterfragen ist aufgrund eines möglichen Fehlers in der Umsetzung der Methode (Vgl. 4.3)	18
Tabelle 5 RMSE und APD der Satellitenmodelle A–F im Vergleich zu den in-situ-Daten.....	21

Verzeichnis der eingesetzten KI-Tools

DeepL Translator (kostenlose (Desktop)Version)

<https://www.deepl.com/translator>

- Übersetzen von Textpassagen aus Quellen

LanguageTool GmbH, LanguageTool (Desktop-App Version 0.14.0.0)

<https://languagetool.org/de>

- Rechtschreibung und Grammatik

OpenAI, ChatGPT (Version 5.1).

<https://chat.openai.com/chat>

- Hilfestellung bei der Formulierung und Strukturierung von Absätzen
- Übersetzen von Textpassagen aus Quellen
- Zusammenfassung von langen Texten zur Beurteilung, ob diese potenziell nützlichen Informationen enthalten.
- Erklärung von Aussagen aus Quellen und Hilfe bei deren Interpretation und Anwendung auf diese Arbeit
- Hilfe bei der Literaturrecherche (Deep Research) und Verknüpfung von diversen Dokumenten oder Textpassagen

Elsevier B.V., Scopus AI

<https://consensus.app/search/>

- Hilfe bei der Literaturrecherche

Semantic Scholar, Consensus

<https://consensus.app/search/>

- Hilfe bei der Literaturrecherche

Anhang

Dieser Arbeit werden die nachfolgenden Anhänge beigelegt:

- Anhang A: Python-Script für den Datenbezug der Satellitenbilder
- Anhang B: R-Skript der Datenauswertung
- Anhang C: Probenahme-Protokoll mit den Gemessenen werten und den erfassten Umweltparameter