

Warning and Alarm Plan Rhine Reports 2012



Internationale
Kommission zum
Schutz des Rheins

Commission
Internationale
pour la Protection
du Rhin

Internationale
Commissie ter
Bescherming
van de Rijn

Report No. 205



Imprint

Publisher:

International Commission for the Protection of the Rhine (ICPR)

Kaiserin-Augusta-Anlagen 15, D 56068 Koblenz

P.O. box 20 02 53, D 56002 Koblenz

Telephone +49-(0)261-94252-0, Fax +49-(0)261-94252-52

E-mail: sekretariat@iksr.de

www.iksr.org

ISBN-Nr 978-3-941994-34-8

© IKSr-CIPR-ICBR 2013



Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
Commission Internationale pour la Protection du Rhin
Internationale Commissie ter Bescherming van de Rijn

Warning and Alarm Plan Rhine – Reports 2012

1. Introduction

WAP objectives

The objective of the Warning and Alarm Plan (WAP) is, to pass on reports on sudden pollution with substances noxious to water in the Rhine catchment if the amount and concentration may detrimentally impact the water quality and/or biocoenosis of the Rhine and to warn the authorities in charge of fighting accidents.

The WAP distinguishes between warnings, information and search reports.

The International Main Alert Centres (IHWZ) (see annex 1) issue **warnings** in cases of water pollution incidents implying substances noxious to water, if the amounts or concentrations concerned may detrimentally impact the water quality of the Rhine or drinking water supply along the Rhine.

An **information** is issued in order to give the IHWZ objective, factual and reliable information independent of the media. Furthermore, the IHWZ inform all Rhine bordering countries in cases of excesses of guidance values. As a precautionary measure, information is also passed on to the drinking water works.

Search reports are issued, in order find the polluter of the Rhine in cases not located within the area of responsibility of an IHWZ.

2. Summary of the reports in 2012

Table 1: Summary of the reports in 2012 (number)

		Oil	Chemical substances	Thereof MTBE/ETBE
Total	24	4	19	4
Warnings	3	0	2¹	0
Information	21	4	17	4
Search reports ²	4	0	3	1

Findings are that the number of reports (24) has considerably fallen compared to the last year (31) and has again reached the level of 2003 (22). In 2012, there were three **warnings** (see chapter 5), two of which were issued due to fish death, one was caused by a

¹ For one of the warnings it has not been possible to determine the reason for the fish death.

² Since search reports were also passed on as information reports, they are not included in the total number of reports issued.

breakdown at the InfraServ plant in Frankfurt, while, before 2010, warnings were normally issued after oil pollution incidents.

Compared to 2007/2009 and 2010/2012, a distinct fall in the number of reports due to water pollution events triggered by navigation is to be stated. This fall in the number of reports is caused by the particular sensitization of inland navigation, producers of chemicals and the public for this issue. In cooperation with authorities and drinking water production, the umbrella association of ether producers (EFOA) has drafted guidelines for responsible handling of chemicals transported and cargo residues.

At the same time, the river police in NRW operated intensive controls of tankers in 2010, and conducted information campaigns. During the period of these intensive controls, the number of Rhine pollution incidents due to navigation fell to a minimum. In addition, for some water pollution incidents caused by navigation, the polluters were determined. At the time being, after each pollutant wave caused by navigation, controls of the river police are intensified for several weeks.

Origin of reports

While, in 2012 as in previous years, the majority of reports (14) was issued by the International Main Warning Centre (IHWZ) R6 in Düsseldorf, 4 reports were issued by the IHWZ R3 in Karlsruhe, and 3 each by the IHWZ R4 in Wiesbaden and the IHWZ R5 in Koblenz (or Mainz, see chapter 5). In 2012, half of the 24 reports were due to measurements at the monitoring stations and were not reported by the polluting companies or ships. Most reports were issued by the international monitoring station Bimmen-Lobith jointly operated by the Netherlands and Germany. 4 reports were issued by industrial plants while no reports were issued by navigation. In 2012, 3 reports were due to accidents in navigation, but did not lead to any deterioration of the Rhine water quality. Potentially detrimental effects for the Rhine water quality were avoided by timely and appropriate measures (see annex 4).

For 2012 it must also be underlined that in spite of the considerable efforts of the river police, the possibilities to find the polluter of discharges from navigation remain limited.

Type of pollution waves

Table 2: Type, date and location of pollutant waves

Number and type of pollutant waves	Peak concentrations (µg/l)	Location, river or reach of river	Date	
			Event	Report
Four oil films	-	Rhine km 518 to 533 Cologne	16/02/2012	16/02/2012
	-		30/04/12 or 01/05/12	01/05/2012
	-	Düsseldorf	02/08/2012	02/08/2012
	-	Nagold (tributary of R. Enz)	15/12/2012	15/12/2012
4 waves of MTBE/ETBE	7 ³	Bad Honnef	17/01/2012	18/01/2012
	3.1	Bimmen-Lobith	15/07/2012	15/07/2012
	3.5	Düsseldorf	04/08/2012	04/08/2012
	8 ⁴	Bad-Honnef	02/11/2012	02/11/2012
	25 ⁵	Bad-Honnef	02/11/12 to 04/11/2012	04/11/2012

³ Following the WAP report, a concentration of up to 10 µg/l was found

⁴ Following the WAP report, a concentration of up to 18 µg/l was found

⁵ Following the WAP report, a concentration of up to 18 µg/l was found

Number and type of pollutant waves	Peak concentrations (µg/l)	Location, river or reach of river	Date	
			Event	Report
Two benzene ⁶ waves	3.0 3.4	Bimmen-Lobith Düsseldorf	04/08/2012 20/08/2012	05/08/2012 21/08/2012
One each:				
Styrene wave	8	Dormagen	29/02/2012	01/03/2012
Wave of tri-isobutyl phosphate	8.5	Rhine km 360 to 443	15/02/2012	17/02/2012
Wave of 1.2 dichloroethane	3.7	Bimmen-Lobith	22/05/2012	23/05/2012
Wave of metolachlor	0.67	Karlsruhe - Worms	24/05/2012	24/05/2012
Wave of aminoterphthalic acid	1.6	Frankfurt	17/07/2012 20/07/2012	20/07/2012
Wave of iopamidole	1.8	Karlsruhe	23/08/2012	24/08/2012
Wave of cyclodecanone	-	Ludwigshafen	12/09/2012	13/09/2012
Fire-fighting water and fertilizers	-	Krefeld	25/09/2012	25/09/2012
Wave of isoproturone	0.13	Bimmen-Lobith	13/11/2012	14/11/2012
Wave of o-Xylene	4.4	Bimmen	11/11/2012	11/11/2012
Wave of isophorone	6.1	Lobith	03/12/2012	05/12/2012

As represented in Table 2, in 2012, the number of pollutant waves consisted of 4 oil films, 4 waves of MTBE/ETBE and 2 waves of benzene. The other 11 pollutant waves concerned one substance each. It must however be mentioned that, in 2012, and compared to previous years, several oil films were observed, which are most probably caused by navigation.

A final report on the wave of metolachlor between 22 and 31 May 2012 (see report no. 9 in annex 4) has been issued and is enclosed as annex 4 to the WAP compendium. Its major conclusions are:

"Presumably, metolachlor has been applied to the great corn cultures in the Südpfalz region and even more in northern Alsace, up to 50 kg of which have been eroded from a larger area following heavy rainfall and transported into the Rhine via tributary brooks. Further heavy rainfall in the eastern Rheinhessen region with intensive agriculture may have led to an additional export of up to 15 kg."

Raw water extraction for drinking water production

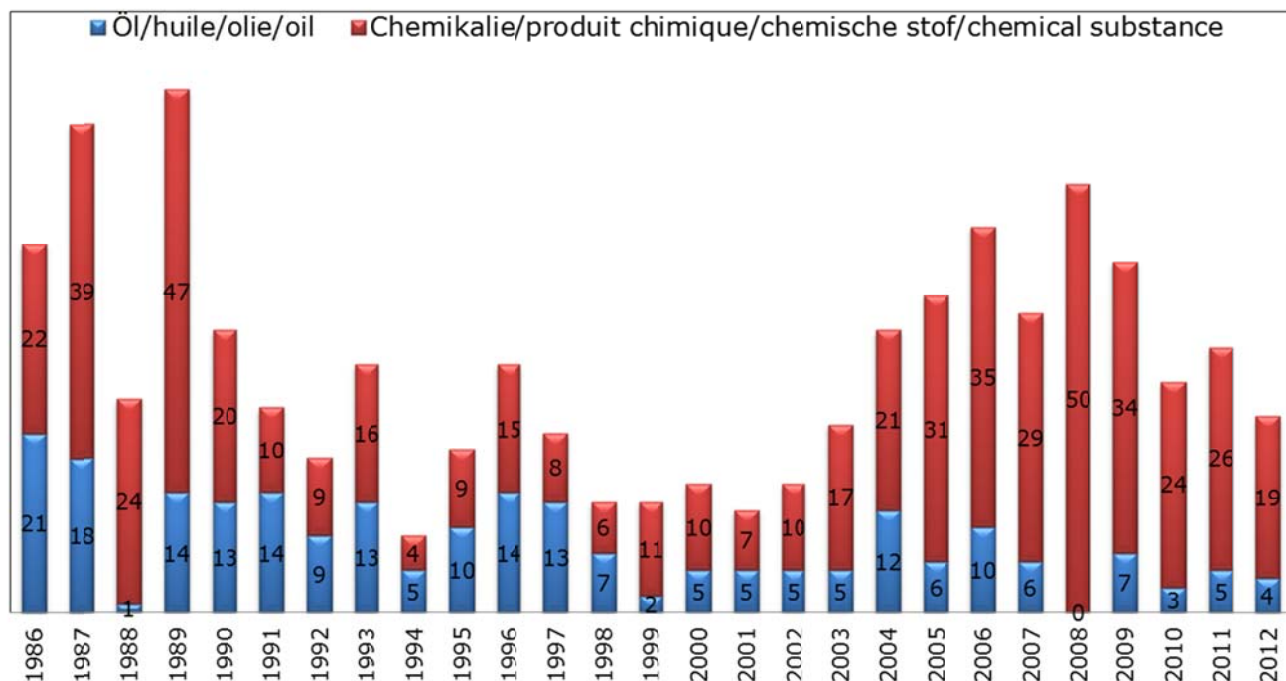
The drinking water works are informed of water pollution within the Warning and Alarm Plan, but act on their own behalf when the raw water intake must be stopped. Following the IAWR information, the Amsterdam drinking water works reduced their intake of raw water from the Rhine from 31 May to 3 June 2012 while the metolachlor wave passed (see Table 2 and report 9 in annex 4) and added groundwater instead. During the year under report, no other drinking water works in the Rhine catchment reduced or stopped drinking water intake.⁷

⁶ Mostly, benzene is measured as component of a mixture of substances and is here mentioned in place of the mixture of substances. Further components of the mixture of substances depend on the polluter and might be cyclohexanone, toluene, xylene, styrene or naphthalene.

⁷ IAWR email of 18/01/13

3. Long-term development of WAP reports

Graph 1: Development of WAP reports 1986 to 2012



The overall number of WAP-reports (reports on chemicals and oil; diagram 1) has fallen from the end of the 1980s to the end of the 1990s. Until 2002, its number was constant: 12 reports (annually on average one warning). Since 2003, the number of reports, particularly of reports concerning chemical substances, is again increasing and reached a peak with 50 reports in 2008. In 2012, the number fell to 24 reports. The introduction of the "information exchange" which relieved the WAP of reports concerning concentrations under the guidance values has most certainly also had an effect on the reduced number of reports.

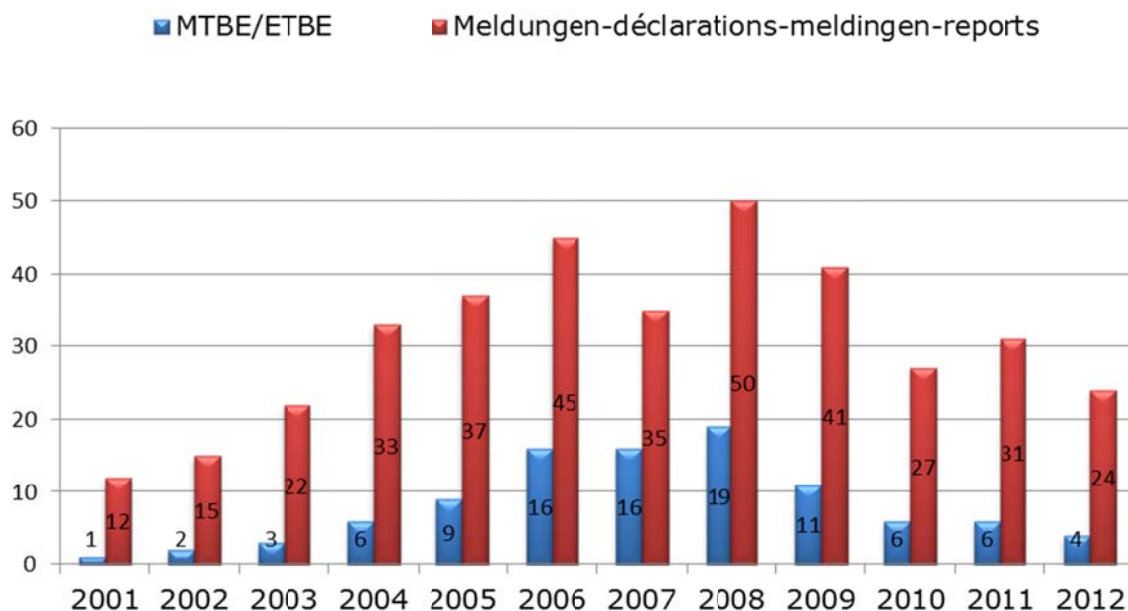
4. Development of MTBE/ETBE reports

Table 3: Development of MTBE/ETBE reports (number)

Year	MTBE/ETBE	Total number of WAP-reports
2001	1	12
2002	2	15
2003	3	22
2004	6	33
2005	9	37
2006	16	45
2007	16	36
2008	19	50
2009	11	41
2010	6	28

Year	MTBE/ETBE	Total number of WAP-reports
2011	6	31
2012	4	24

Graph 2: Development of MTBE/ETBE reports and of the sum of WAP reports during 2001 to 2012



Development of MTBE/ETBE WAP reports

The first time MTBE (guidance value 3µg/l) was reported within the Warning and Alarm Plan was in 2001. Until 2005, the number of reports rose continuously and experienced a sharp rise in 2006. In 2008, a maximum of 19 reports was registered, by 2012, the number of reports had again fallen to 4.

Experts generally believe **peak discharges** to originate from **tankers**.

Based on available data on transportation and navigation, the contribution of individual factors to the presently observed reduction of Rhine pollution with MTBE/ETBE from navigation cannot be identified unambiguously. Further details on MTBE are listed in the compendium of WAP reports 2010 on the ICPR website (ICPR report no. 191). In 2012, no ETBE values in excess of the information threshold was detected, the maximum value found was 2.5 µg/l (18 March Düsseldorf region).

5. Organisational changes

In the year under review, the responsibility for the International Main Warning Centre R5 in Koblenz of which the river police Koblenz had been in charge since the official introduction of the WAP in 1986, was transferred to the Contact Point of the Ministry of Interior, Sport and Infrastructure in Mainz. The IHWZ R5 "Koblenz" was officially renamed IHWZ R5 "Mainz" on 1st October 2012. Monitoring and evaluation of pollutant waves continue to be carried out by the Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Palatinat.

6. Warnings

6.1 First warning on fish death

On 8 March 2012 at 12.30 hours, a large number of dead fish was observed near the intake structure of a major company (refinery) near Karlsruhe (Rhine km 366). Nothing conspicuous was found in the water samples at the monitoring station Karlsruhe right upstream. On 9 March 2012 it was found that the fish death was limited to the right bank discharge location. Presumably, the cause of the fish death was that, due to the low water levels, there was little flow between the groynes, so that entering wastewater was insufficiently mixed and locally, toxic concentrations occurred. Investigations into the macrozoobenthos did not reveal any conspicuities in the settlement structure (mussels, crustaceans, insect larvae). Examinations of the refinery wastewater and of its split streams, onsite inspections and an intensive monitoring of the downstream monitoring station Worms (Rhine km 443) did not reveal any other causes for the fish death.

6.2 Warning on aminoterephthalic acid

Aminoterephthalic acid is a by-product when producing an intermediate product for the pigments production of the company Clariant in the industrial park Hoechst near Frankfurt. No toxicological or ecotoxicological data are available on the acid which, in direct contact, causes an irritation of the eyes, the skin and respiratory organs. On 20 July 2012, the IHWZ R4 Wiesbaden released a warning concerning this substance. When releasing the alarm, it was at first presumed that, due to disorders of the filtration in the production plant, 1.6 tons of aminoterephthalic acid had flowed into the Main on 17 July 2012 and 0.5 tons on 20 July 2012, each time passing by the wastewater treatment plant. Since there was no information available on the degree of degradation of this substance in the wastewater treatment plant, it was assumed that the entire amount had flowed into R. Main. The warning was issued as a matter of precaution.

Later on, closer analysis revealed that, at maximum, 10 kg of the acid might have reached the Main. Presuming that the substance is not degraded and considering the discharge of the Rhine at that time, the maximum concentration to be expected for the Rhine was 0.7 µg/l, which is below the guidance value.

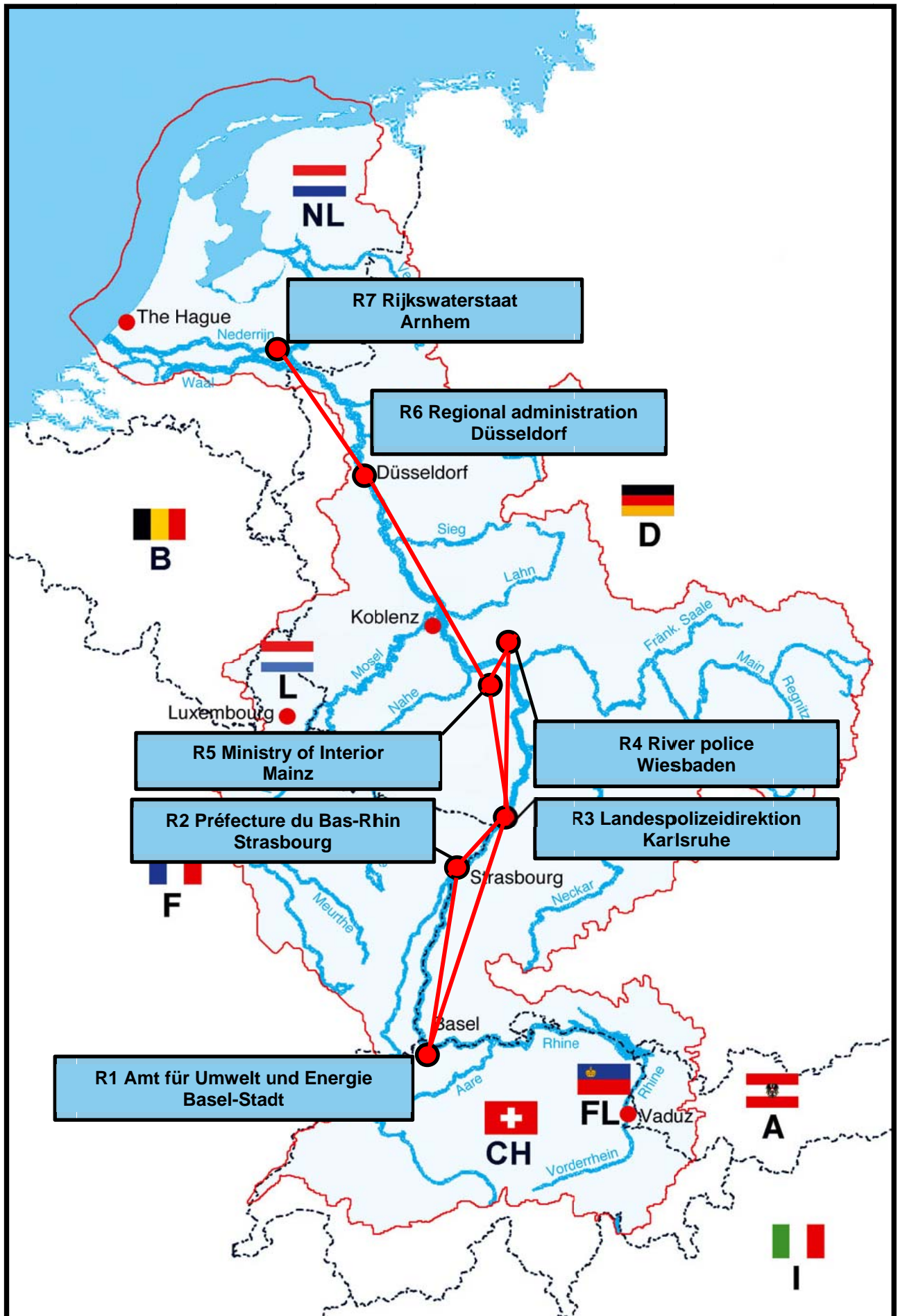
No environmental damage caused by the substance was detected.

6.3 Second warning on fish death

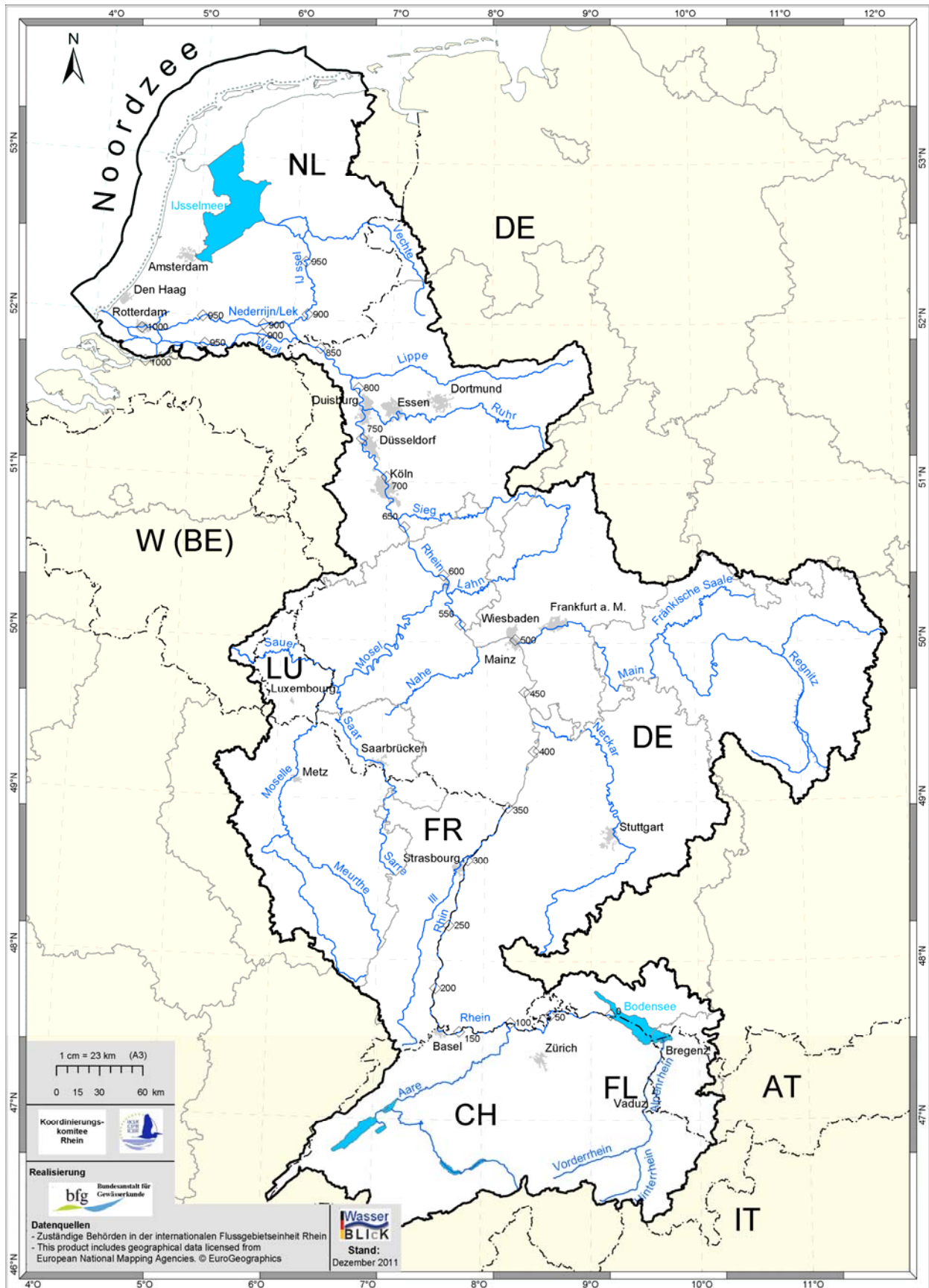
On 8 September 2012, the IHWZ R3 Karlsruhe issued a second warning concerning fish death. Along a reach of the Rhine of about 90 km, the river police had detected 200 to 300 dead eel. On the Rhine section between km 261 and 351 (Iffezheim), eel death was particularly observed around the sluices and an acute danger for the aquatic organisms of the Rhine was presumed.

On 13 September 2012 the IHWZ R3 gave the all clear signal and informed that no substance was found which could have caused the fish death. Due to the advanced stage of decay, no definite statement on the cause of mortality was possible. Since only one fish species was concerned and the death of eel concerned a 90 km river section, a natural cause (stress, illness) was presumed to have caused the eel death.

Map of the international main warning centres



Map with Rhine kilometre indications



Final report on metolachlor

1. First findings

On 22 May 2012, within close and intensive monitoring, elevated concentrations of the weed-killer metolachlor were first detected in Karlsruhe, later on also in Worms, Bad Honnef and Bimmen. Monitoring values in Worms were in excess of the guidance values agreed, so that an "information" and "search message" were triggered within the Warning and Alarm Plan Rhine.

Monitoring data gained from online surveillance carried out in parallel to the screening results indicated that there must have been strong effects of storm events (in particular increased turbidity and increased UV extinction).

2. Metolachlor characteristics

Metolachlor is a weed-killer which, during May and June, is above all used in corn growing. In the EU, there is a ban on the racemate mixture composed of (R) and (S) metolachlor which used to be on the market. Products essentially containing the (S) form are however authorized until the end of 2015.

Annex 3.1 gives further detailed information on metolachlor.

3. Results from feedback on WAP information

Within the exchange of information on WAP level (reply to search message, etc.) it was reported that

1. Upstream of Karlsruhe there were no conspicuous results;
2. No accidental discharges were known;
3. Within close and intensive monitoring, the metolachlor wave could be traced along the entire Rhine down to the Netherlands;
4. Concentrations measured in Mainz, Bad Honnef and Kleve-Bimmen were comparable to the order of magnitude in Worms. These findings contradicted the forecast which had often proved to be true that the wave should dilute on its way downstream.

4. Results of residue analysis

Retain samples (among others daily composite samples, 6 h, 4 h composite samples, random samples) from the stations in Karlsruhe, Worms, Mainz, Bad Honnef and Bimmen were analysed in the laboratories of the respective Land. On the whole, screening results were confirmed, but it appeared that, during screening, the "true" concentrations had permanently been overestimated by about a factor 2.

It was particularly conspicuous that the results from Mainz represented a measurement graph with two peaks. That indicated a further metolachlor discharge in Rheinhessen downstream of Worms.

The graphs in Annex 3.2 document the most important monitoring results.

An analysis newly developed and carried through at the Technologiezentrum Wasser (TWZ) concerning three samples with racemate separation showed that the product concerned was beyond any doubt the commercial product containing (S) metolachlor as main component.

5. Research on meteorological conditions

The German Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht (LUWG) provided extensive data sets on precipitation in the Südpfalz and northern Alsace as well as Rheinhessen and regions on the right bank of the Rhine in Nordbaden and Südhessen. These data showed that, within the period concerned, there had been heavy rainfall events in particular around the middle section of R. Wieslauter (Franco-German border river, outlet near Lauterbourg) as well as in the eastern parts of Rheinhessen, with a precipitation amounting to more than 5 % of the annual precipitation within few hours. The diagrams in annex 3.2 give further details on the precipitation events.

6. Model calculation

Given the results of analysis and the meteorological data, the Rhine water quality monitoring station calculated different scenarios applying the flow time model. The following parameters were changed:

- discharge location
- discharge quantity
- duration of discharge

Since the flow time model does not permit to calculate two discharges of the same substance at different locations, these scenarios were recalculated with Excel in order to be able to generate the model graphs.

Among the large number of results, annex 2 only lists those which best coincide with the measurement results. No further attempts were made to calculate more suitable scenarios, as the results presented seem to be sufficiently plausible.

7. Interpretation

The measurement results are explained by the following combination of scenarios (details see annex 3.2):

1. It is assumed that metolachlor is applied to the large corn cultures in the Südpfalz. In the night between May 21 and May 22 2012, storms with heavy rainfall occurred in the Südpfalz on the left bank of the Rhine, as in northern Alsace, with precipitations of 30 to 40 mm within one hour. This might have caused elutriation of up to 50 kg metolachlor from a larger area with agricultural surfaces which, during 24 to 36 hours may have been transported into the Rhine via R. Wieslauter and/or other tributary brooks. At the Karlsruhe monitoring station on the right bank of the Rhine the pollutant film had not yet spread over the cross-section of the Rhine, so that, at this location, monitoring values were comparably low. In Worms, the film had regularly spread.
2. Further heavy rainfalls on surfaces used for intensive agriculture in eastern Rheinhessen on May 24 (up to 20 mm within one hour) might have resulted in further export of up to 15 kg metolachlor. This would explain the second peak of the measurement graph in Mainz which was also predicted by the flow time model. The curve measured in Bad Honnef and Bimmen also corresponds to the model predictions for two separate discharging events.

The slight deviations concerning the order of magnitude stated between model forecasting and factual measurements may easily be explained by the fact that metolachlor was partly degraded on its way downstream. A fine tuning of scenarios, in particular concerning the discharge amounts and periods, would presumably show more similar results.

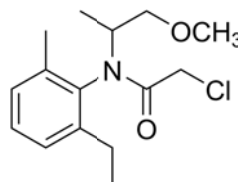
Substance data for metolachlor

Substance characteristics for metolachlor

Metolachlor exists in two enantiomer forms: (R) or (S) metolachlor, the latter being the more effective. Therefore, for some time production procedures have been preferred producing in particular the (S) form. It is sold as (S) Metolachlor with a share of more than 80 % of the (S) form.

CAS-Numbers:

- 51218-45-2 (racemate mixture)
- 87392-12-9 (S)-Metolachlor
IUPAC: (S)-2-chloro-N-(2-ethyl-6-methyl-phenyl)-N-(2-methoxy-1-methyl-ethyl)-acetamide
- 178961-20-1 (R)-metolachlor



Metolachlor is applied as weed-killer to fight weeds, among others in corn cultures and is often also combined with other weed-control agents.

In Germany and Switzerland, (RS)-metolachlor is not contained in any authorized plant protection agent. (S)-metolachlor is still authorized as weed-killer until end 2015 and is contained in several plant protection agents.

Remark: According to information given by IHWZ R2 this also applies to France

Data source for substance characteristics of metolachlor:

<http://de.wikipedia.org/wiki/Metolachlor>

ECOTOXICOLOGICAL DATA

LC50 fish (96 hours)

Min. value: 3.9 mg/l

Max. value: 13 mg/l

Median: 8.5 mg/l

Number of studies: 12

LC50 crustaceans (48 hours)

Min. value: 13 mg/l

Max. value: 13 mg/l

Median: 13 mg/l

Number of studies: 1

EC50 crustaceans (48 hours)

Min. value: 1.1 mg/l

Max. value: 26 mg/l

Median: 15.4 mg/l

Number of studies: 7

EC50 crustaceans (96 hours)

Min. value: 0.05 mg/l

Max. value: 18.9 mg/l

Median: 0.27 mg/l

Number of studies: 22

Scenarios for the metolachlor discharge end of May 2012

1. Rhine km 340 (Seltz), left, 50 kg, starting 22.05., 12 o'clock, 36 hours discharge

Figure 1:
Precipitation in Hirschtal
(Middle section Wieslauter)

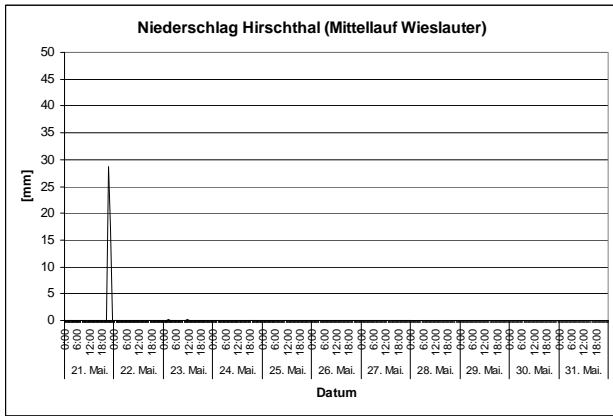


Figure 2:
Precipitation in Bundenthal
(Middle section Wieslauter)

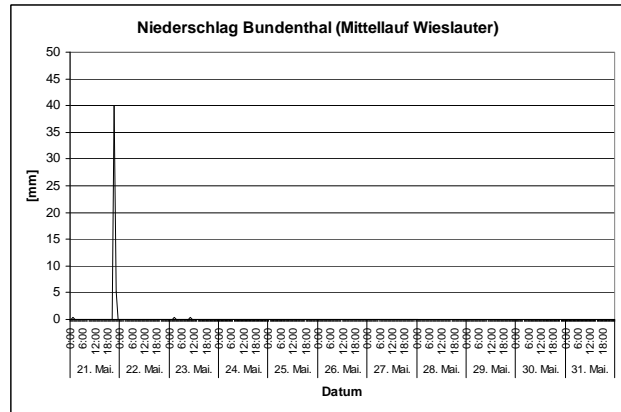


Figure 3: Development of concentration calculated by the flow time model for the Karlsruhe monitoring station

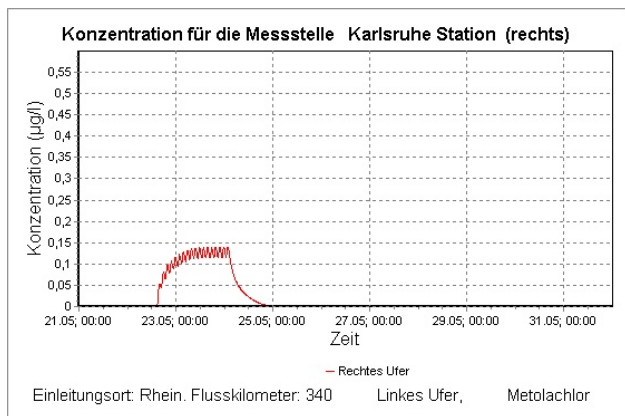


Figure 4: Concentrations measured at the Karlsruhe monitoring station

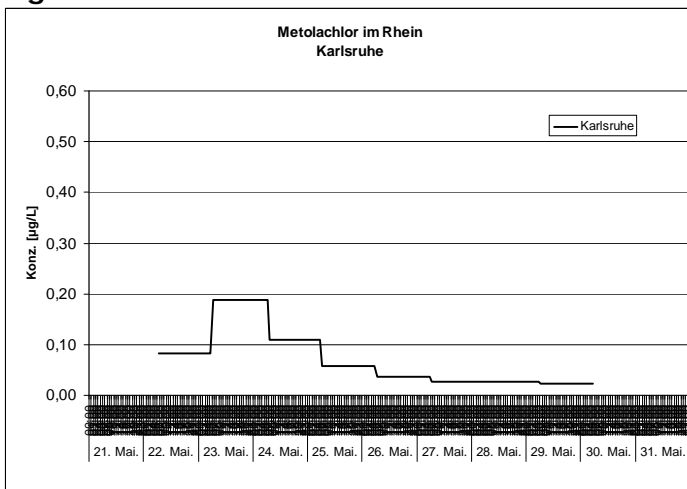


Figure 5:
Calculated conc. development
Worms (left)

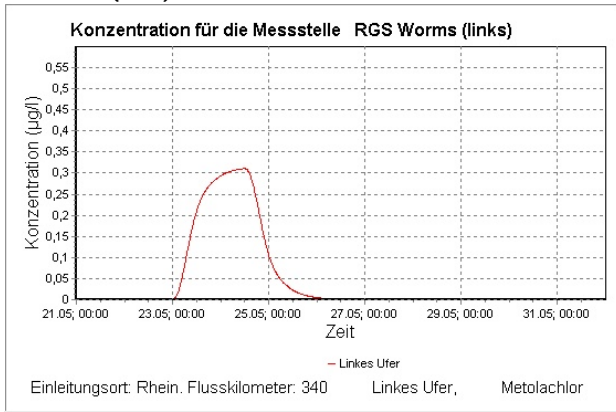


Figure 6:
Calculated conc. development
Worms (right)

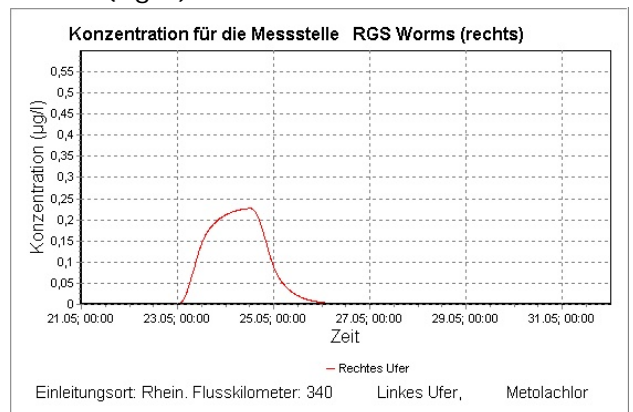


Figure 7: Measured concentration development, Worms

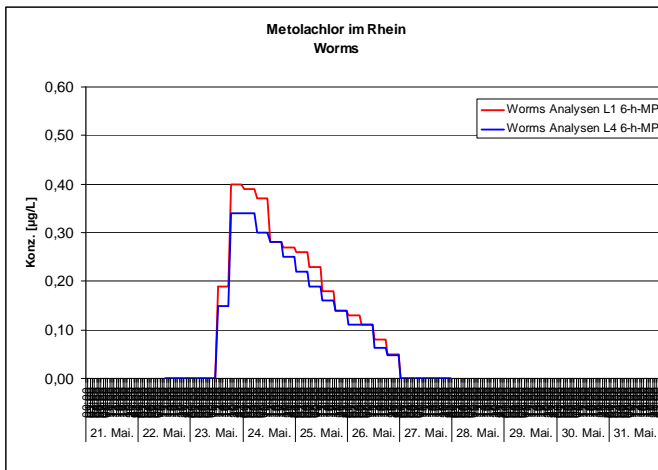
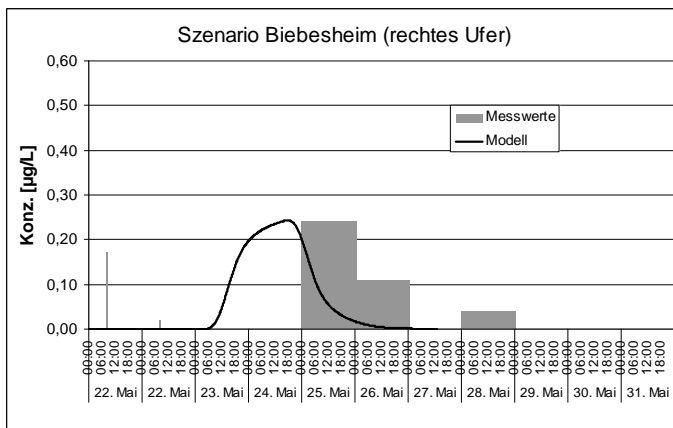


Figure 8: Values calculated for Biebesheim (line) and values measured (grey)



➔ The scenario suits the Karlsruhe region until downstream of Worms.

Figure 9:
Calculated conc. development
Mainz

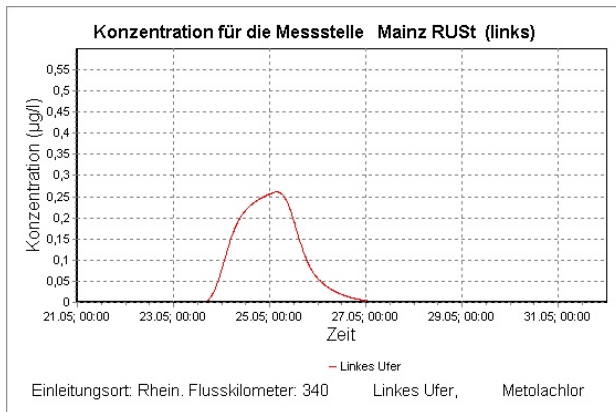
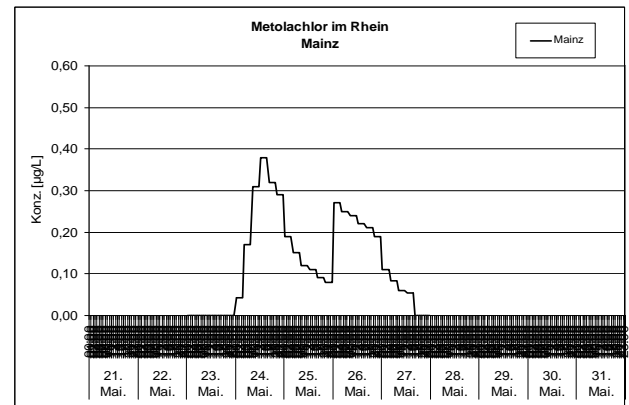


Figure 10:
Measured conc. development
Mainz



→ There must have been a second emission wave

2. Second wave Rhine km 460 (Hamm), left, 15 kg, starting 25/05 at 3 p.m., 12 hours, overlapping the first wave

Figure 11:
Precipitation east of Alzey

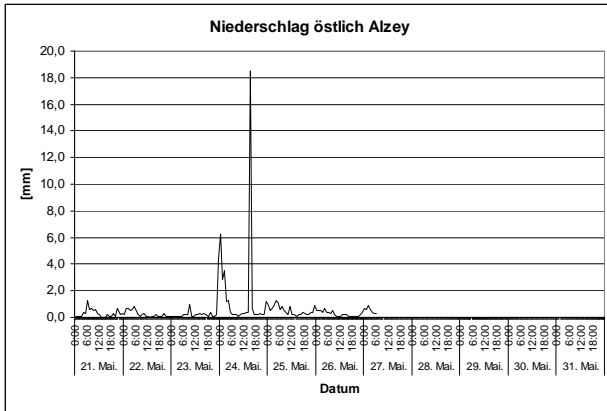


Figure 12:
Precipitation in Eich

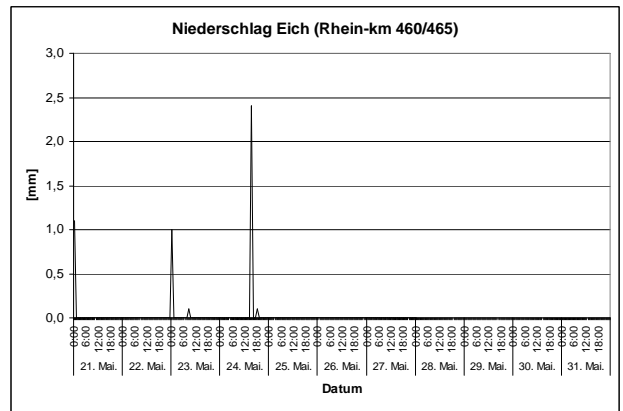


Figure 13: Calculated concentration development Mainz

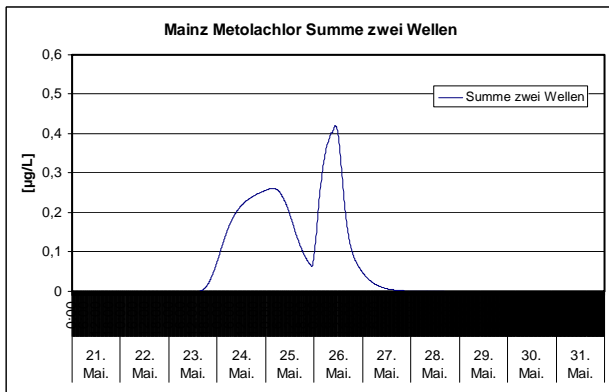


Figure 14: Measured concentration development Mainz

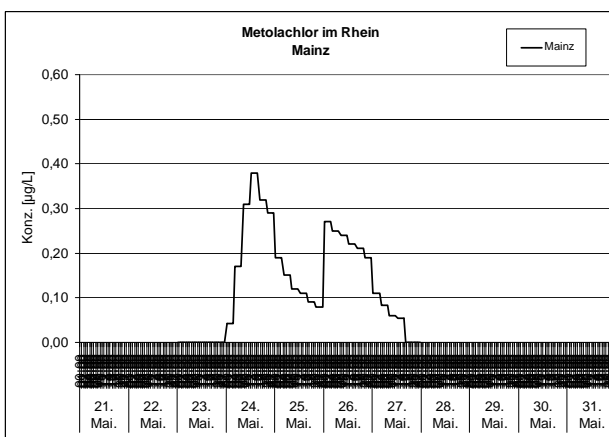


Figure 15:
Calculated conc. development
Bad Honnef

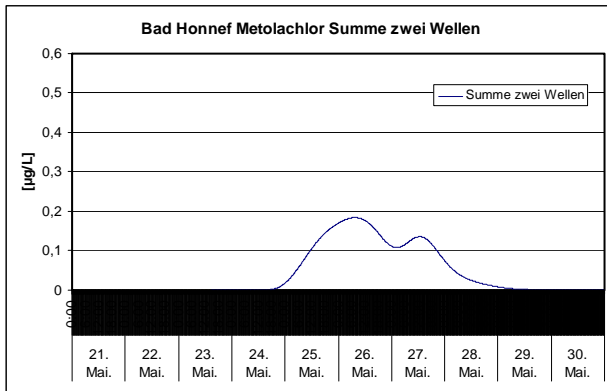


Figure 16:
Calculated conc. development
Bimmen

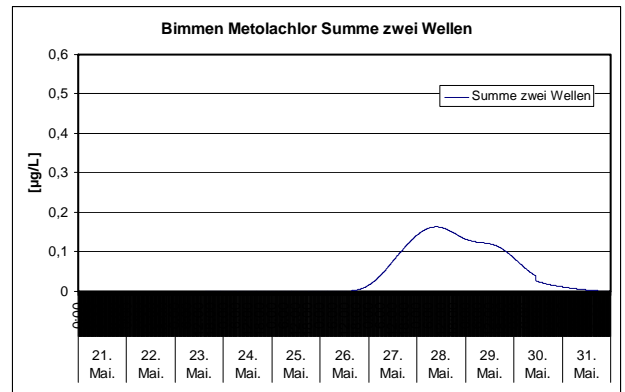


Figure 17:
Measured conc. development
Bad Honnef

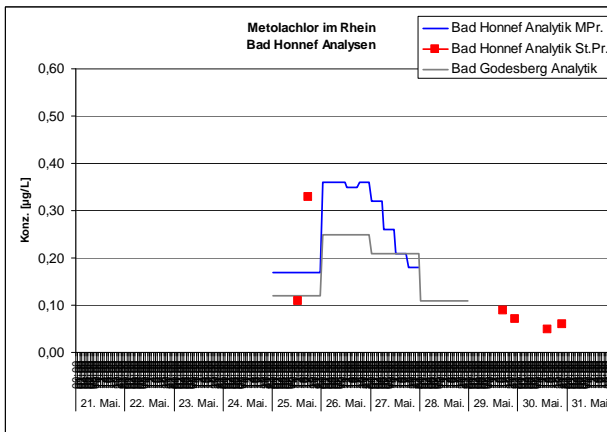
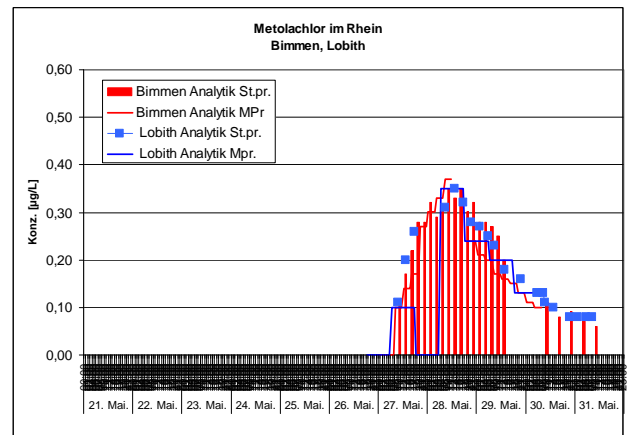


Figure 18:
Measured conc. development
Bimmen/Lobith



Conclusion

➔ Presumably, heavy rainfall caused two separate metolachlor discharges:

1. Discharge of up to 50 kg around Seltz/Lauterbourg, possibly passing by R. Wieslauter, after heavy rainfall in the Südpfalz, possibly in northern Alsace.
2. Discharge of up to 15 kg in Rheinhessen following heavy rainfall in the region Alzey/Eich.

Zusammenstellung aller Meldungen für das Jahr 2012

Warnung	Information	Suchmeldung	IHWZ	Ereignisdatum	Melddatum	Flusskilometer	Ort	Stoff	CAS Nr.	Spitzenkonzentrationen in µg/l	Eingeleitete Menge	Inhalt der Meldung
	1		R6	10.01.12	11.01.12	756	Kaiserswerth					Ein mit 1.700 Tonnen Benzin beladenes Tankschiff lief bei Düsseldorf Kaiserswerth (Rh-km 756) auf Grund. Nach dem Umpumpen (ca. 3 Stunden) von ca. 400 m ³ Benzin auf einen Leichter wurde der Tanker in die Fahrrinne gezogen und setzte seine Fahrt fort.
	2	1	R6	17.01.12	18.01.12	640	Bad Honnef	MTBE	1634-04-4	7		Im Rahmen der zeitnahen Gewässerüberwachung wurde eine Spitzenkonzentration von ca. 7 ⁸ µg/l MTBE bei Bad Honnef gemessen.
	3		R4	16.02.12	16.02.12	518 - 533	Oestrich-Winkel	Diesel	68476-34-6			Eine ca. 15 km lange und ca. 80 m breite Dieseldieselkraftstofffahne wurde zwischen km 518 und 533 entdeckt.
	4		R6	29.02.12	01.03.12	725,9	Dormagen	Styrol	100-42-5	8		Durch die zeitnahe Gewässerüberwachung wurde bei Dormagen-Stürzelberg eine Spitzenkonzentration von 8 µg/l Styrol gemessen. Eine akute Schädigung der Biozönose des Rheins war bei den gemessenen Styrol-Konzentrationen nicht zu erwarten.

⁸ Im Nachgang zur WAP-Meldung wurde eine Konzentration bis zu 10 µg/l gefunden

Warnung	Information	Suchmeldung IHWZ	Ereignisdatum	Melddatum	Flusskilometer	Ort	Stoff	CAS Nr.	Spitzenkonzentrationen in µg/l	Eingeleitete Menge	Inhalt der Meldung
	5	R4	15.02.12	17.02.12	360 - 443	Zwischen Worms und Karlsruhe	Tri-Iso-butylphosphat	126-71-6	8,5		Das an der Rheingütestation Worms mit einer Spitzenkonzentration von 8,5 µg/l gemessene Tri-Iso-butylphosphat ist von geringer akuter Toxizität.
		R6	18.02.12	20.02.12	640	Bad Honnef			3,29		Bei Bad-Honnef wurde eine Spitzenkonzentration von 3,29 µg/l Tri-iso-butylphosphat gemessen. Da diese Substanz von geringer Toxizität ist, war keine Schädigung der Biozönose zu erwarten. Vermutlich handelte es sich um eine illegale Einleitung.
1		R3	08.03.12	08.03.12	366	Karlsruhe	unbekannt				In der Nähe eines Einlaufbauwerks eines Großbetriebes (Raffinerie) wurde eine große Anzahl toter Fische beobachtet. An der wenig oberhalb gelegenen Messstation Karlsruhe konnten keine Auffälligkeiten in den Tagesmischproben gefunden werden.
				09.03.12							Die Ursachen des Fischsterbens konnten nicht ermittelt werden und das Fischsterben war auf den unmittelbaren Einleitungsbereich der Raffinerie begrenzt.
				18.03.12							Teilstreckenentwarnung von R3
	6	R3	17.04.12	17.04.12	339	Elchesheim-Illingen					Das niederländische Fahrgastschiff „Bel Riva“ kollidierte bei der Talfahrt von Basel nach Köln mit einer Buhne und schlug leck. Obwohl es zu einem Wassereinbruch kam, konnte das Schiff den Rheinhafen bei Karlsruhe erreichen und konnten alle Fahrgäste und Besatzungsmitglieder das Schiff unversehrt verlassen.

Warnung	Information	Suchmeldung	IHWZ	Ereignisdatum	Melddatum	Flusskilometer	Ort	Stoff	CAS Nr.	Spitzenkonzentrationen in µg/l	Eingeleitete Menge	Inhalt der Meldung
	7		R6	30.04.12 oder 01.05.12	01.05.12	640	Grenze- RLP-NRW	Mineralöl	64742- 52-5			Die Wasserschutzpolizei hat am 01.05.12 in der Nähe von Köln eine stark zerfahrene Mineralölfahne gesichtet und diese bis Rhein aufwärts bis Remagen verfolgt. Die Schlieren erstreckten sich über 60 bis 70 km.
	8		R6	22.05.12	23.05.12	863	Bimmen- Lobith	1,2- Dichlo- rethan	107-06- 2	3,7		Aufgrund des schnellen Abfalls des 1,2-Dichlorethan-peaks wurde von einer punktuellen und nur kurze Zeit andauernden Einleitung ausgegangen. Wahrscheinlich wurde die Schadstoffwelle von einer illegalen Einleitung eines Schiffes verursacht.
	9	2	R5	23.05.12 - 24.05.12	25.05.12	443	Worms	Metola- chlor	51218- 45-2	0,67		Die Einleitung lag vermutlich flussaufwärts von Rheinland-Pfalz.
			R6		25.05.12							Eine Auswirkung auf die Biozönose des Rheins wurde nicht festgestellt.
			R1		25.05.12							Der Einleitungsort liegt unterhalb des Rhein-km 171,5.
			R2		25.05.12							R2 hat nicht die Möglichkeiten, in ihrem Zuständigkeitsbereich nach Metolachlor zu suchen. Es liegen keine Informationen über tote Fische vor.
			R3		25.05.12	359,2	Karlsruhe			1,19		Aufgrund der vorliegenden Ökotoxizitätsdaten kann eine akute Gefährdung der aquatischen Lebensgemeinschaft im Rhein ausgeschlossen werden. Punktuelle Einleitungen im Zuständigkeitsbereich von R3 sind unwahrscheinlich. Ein Eintrag durch Schiffe ist nicht auszuschließen.

Warnung	Information	Suchmeldung	IHWZ	Ereignisdatum	Melddatum	Flusskilometer	Ort	Stoff	CAS Nr.	Spitzenkonzentrationen in µg/l	Eingeleitete Menge	Inhalt der Meldung
			R6		26.05.12	640	Bad-Honnef			1,2		Eine akute Gefährdung der Trinkwassergewinnung kann ausgeschlossen werden.
			R5		26.05.12							Die Unplausibilitäten der Konzentrationen der Messergebnisse der Messstationen von Karlsruhe und Worms lassen sich möglicherweise auf Unterschiede in der Aufarbeitung der Wasserproben zurückführen.
			R6	Zwischen 27.05.12 und 28.05.12	28.05.12	865	Bimmen-Lobith			0,35		
			R5		29.05.12							Eine Freisetzung von Metolachlor im Bereich der französischen Rheinseite wird für wahrscheinlich gehalten.
			R5		30.05.12	359,2	Karlsruhe					Alle Messwerte liegen unter den Orientierungswerten.
			R2		04.06.12							Da Metolachlor in Frankreich seit 2003 verboten ist und im französischen Rhein-Uferbereich nicht hergestellt wird, ist der französische Ursprung der Verschmutzung unwahrscheinlich.
	10		R6	15.07.12	15.07.12	862	Bimmen-Lobith	MTBE	1634-04-4	3,1		

Warnung	Information	Suchmeldung	IHWZ	Ereignisdatum	Melddatum	Flusskilometer	Ort	Stoff	CAS Nr.	Spitzenkonzentrationen in µg/l	Eingeleitete Menge	Inhalt der Meldung
2			R4	17.07.12 und 20.07.12	20.07.12	22,1	Frankfurt	Amino- terephthal- säure	10312- 55-7		1,6	Durch die Störung der Filtration gelangten vermutlich am 17.07.12 1,6 und am 20.07.12 0,5 Tonnen Aminoterephthalsäure in den Main. Da nicht bekannt war, wie stark diese Substanz in der Kläranlage abgebaut wird, wurde davon ausgegangen, dass die gesamte Menge in den Main geflossen ist.
			R6		20.07.12							Bei dem einleitenden Betrieb handelt es sich um die Firma Infraser-Hoechst die auch eine Presseerklärung herausgeben wird. Für den Stoff sind keine öko- sowie toxikologischen Daten verfügbar und es sind maximal 100 kg in den Main gelangt.
			R6		23.07.12							Durch Verfeinerung der Analysen stellte sich heraus, dass höchstens 10 kg Säure in den Main hätten gelangen können. Unter der Annahme, dass die Substanz nicht abgebaut wird, und der Berücksichtigung des aktuellen Abflusses des Rheins wäre im Rhein höchstens eine Konzentration von 0,7 µg/l zu erwarten gewesen, was unter dem Orientierungswert liegt.
			R4		23.08.12							Teilstreckenentwarnung für den Verantwortungsbereich von R4.
	11		R6	02.08.12	02.08.12	645	Düsseldorf	Gasöl	68476- 34-6			Ein Hubschrauber der Wasserschutzpolizei hat einen Ölfilm von ca. 60 km auf dem Rhein gesichtet, der vermutlich auf Bilgenöl zurückzuführen war. Der Verursacher konnte nicht ermittelt werden.

Warnung	Information	Suchmeldung	IHWZ	Ereignisdatum	Melddatum	Flusskilometer	Ort	Stoff	CAS Nr.	Spitzenkonzentrationen in µg/l	Eingeleitete Menge	Inhalt der Meldung
	12		R6	03.08.12	04.08.12	835 bis 863	Bimmen Lobith	Benzol Cyclohexanon	71-43-2 108-94-1	3,0 14		Eine akute Schädigung der Biozönose des Rheins ist bei den gemessenen Konzentrationen nicht zu erwarten.
				03.08.12	06.08.12	778,8	Duisburg	Cyclohexanon	108-94-1	2,9		Die Substanzen sind wahrscheinlich flussaufwärts von Duisburg in den Rhein eingeleitet worden.
	13		R6	20.08.12	21.08.12	732	Düsseldorf	Benzen	71-43-2	3,4		Auf Grund der zeitlich scharf begrenzten Welle wird ein Eintrag durch die Binnenschifffahrt vermutet. Das Stoffgemisch von Toluol, Xylol, Styrol und Naphthalin könnte auf die Entsorgung eines Slop tanks hinweisen.
	14		R3	23.08.12	24.08.12	30 ?	Singen	Iopamidol	60166-93-0		0,3 t	Durch eine Fehleinleitung einer Firma in Singen wurden versehentlich ca. 300 kg Iopamidol in die Kläranlage und 10 Stunden später, in den Rhein über einen Zeitraum von 10 Stunden eingeleitet.
			R2		24.08.12							Empfangsbestätigung
			R3	29.08.12	06.09.12		Karlsruhe			1,8		Im Vergleich zur Berechnung mit dem Fließzeitmodell wurden die Maximalkonzentrationen ca. 12 Stunden vor dem berechneten Zeitraum erreicht.
			R6	31.08.12 bis 01.09.12	07.09.12	640	Bad Honnef			1,1		Im Vergleich zur Berechnung mit dem Fließzeitmodell wurden die Maximalkonzentrationen vor dem berechneten Zeitraum erreicht.

Warnung	Information	Suchmeldung	IHWZ	Ereignisdatum	Melddatum	Flusskilometer	Ort	Stoff	CAS Nr.	Spitzenkonzentrationen in µg/l	Eingeleitete Menge	Inhalt der Meldung
2		3	R3	07.09.12	08.09.12	261 bis 351	Iffezheim					Auf einer Rheinstrecke von 90 km wurden von der Wasserschutzpolizei ca. 200 bis 300 tote Aale entdeckt. Eine akute Gefährdung der aquatischen Lebensgemeinschaft des Rheins wird vermutet. Es liegen keine Kenntnisse über mögliche, stoffliche Ursachen vor.
			R1									Antwort der IHWZ R1 auf die Suchmeldung.
			R2									Antwort der IHWZ R2 auf die Suchmeldung. Auf dem französischen Zuständigkeitsbereich wurde keine Verschmutzung festgestellt.
			R6									Ob für den Zuständigkeitsbereich der IHWZ R6 eine Warnung erfolgt, soll nach der Vorlage von Messergebnissen entschieden werden.
			R3		13.09.12							Entwarnung für die R3 Rheinstrecke. Es können keine stofflichen Ursachen für das Fischsterben gefunden werden. Aufgrund der stark fortgeschrittenen Verwesung sind keine gesicherten Aussagen über die Todesursache möglich. Da nur eine Fischart betroffen ist und sich das Aalsterben auf eine Strecke von 90 km erstreckt, liegt jedoch vermutlich eine natürliche Todesursache (Stress, Krankheit) vor.

Warnung	Information	Suchmeldung	IHWZ	Ereignisdatum	Meldedatum	Flusskilometer	Ort	Stoff	CAS Nr.	Spitzenkonzentrationen in µg/l	Eingeleitete Menge	Inhalt der Meldung
	15		R5	12.09.12	13.09.12	433,2	Ludwigshafen	Cyclododecanon	830-13-7		Ca. 500 kg	Über die Dauer von ca. 18 Stunden wurden infolge einer Betriebsstörung ca. 500 kg Cyclododecanon in den Rhein bei Ludwigshafen eingeleitet. Da die Biotest der Rheingütestation Worms keine Auffälligkeiten zeigen, wurde davon ausgegangen, dass die Wasserorganismen nicht akut gefährdet sind. Die Einleitung von Cyclododecanon in die Kanalisation wurde gestoppt.
	16		R6	25.09.12	25.09.12	755	Krefeld	Löschwasser und Düngemittel				Durch einen Großbrand in einer Lagerhalle der Firma Compo-GmbH & Co gelangt eine unbekannte Menge Löschwasser und Düngemittel in den Hafen von Krefeld.
	17	4	R6	02.11.12	02.11.12	640	Bad-Honnef	MTBE	1634-04-4	8 ⁹		
			R3		02.11.12							Antwort auf Suchmeldung. Es wurden keine Auffälligkeiten im Screening festgestellt.
			R1		03.11.12							Antwort auf Suchmeldung MTBE konnte an der Messstation Weil am Rhein nicht gemessen werden. Der Einleitungsort ist außerhalb des Zuständigkeitsbereichs von R1.
			R6		04.11.12							Ende der Suchmeldung
			R6	02.11.12 bis 04.11.12	04.11.12	640	Bad Honnef	MTBE	1634-04-4	25 ¹⁰		

⁹ Im Nachgang zur Meldung wurde eine Konzentration von 18 µg/l gefunden.

¹⁰ Im Nachgang zur Meldung wurde eine Konzentration von 18 µg/l gefunden.

Warnung	Information	Suchmeldung	IHWZ	Ereignisdatum	Melddatum	Flusskilometer	Ort	Stoff	CAS Nr.	Spitzenkonzentrationen in µg/l	Eingeleitete Menge	Inhalt der Meldung
	18		R6	13.11.12	14.11.12	640	Bad Honnef	Chlortoluron	15545-48-9	0,12		Die für die Saison typische Chlortoluron-Belastung wird im Wesentlichen über die Mosel in den Rhein eingetragen und stammt vor allem aus Frankreich. In Deutschland, wo es mehrere Jahre nicht zugelassen war, ist es in der Zwischenzeit wieder zugelassen.
						865	Bimmen-Lobith	Iso-proturon	34123-59-6	0,13		Es ist zu erwarten, dass die Herbizidwelle je nach Witterungsverhältnissen mehrere Tage bis Wochen anhalten kann.
	19		R6	11.11.12	11.11.12	865	Bimmen	o-Xylol	95-47-6	4,4		
	20		R6	03.12.12	05.12.12	863	Lobith	Isophoron	78-59-1	6,1		
	21		R3	15.12.12	15.12.12			Heizöl	68476-30-2		4.500 L	An der Nagold flossen bei der Betankung eines Tanklastzugs ca. 9.500 Liter Heizöl durch einen Schacht in die Kanalisation. Von dem in die Kanalisation eingeflossenem Heizöl konnten ca. 4.500 Liter durch ein Rückhaltebecken und weitere 10 % durch Ölsperren zurückgehalten werden, so dass maximal 4.000 bis 4.500 Liter in die Nagold gelangten und ein Eintrag in den Rhein über die Enz und den Neckar nicht ausgeschlossen werden konnten.
					19.12.12							Da von den lokalen Behörden Enz und Neckar und von der Rheingütestelle Worms keine Auffälligkeiten am Rhein gemeldet wurden, wurde davon ausgegangen, dass sich die Gewässerverunreinigung der Nagold nicht auf den Rhein auswirkte.

Legende:

IHWZ = Internationale Hauptwarnzentrale

R1 = IHWZ **Basel**

R2 = IHWZ **Straßburg**

R3 = IHWZ **Karlsruhe**

R4 = IHWZ **Wiesbaden**

R5 = Bis zum 30.09.12 IHWZ **Koblenz** und ab dem 01.10.12 IHWZ **Mainz**

R6 = IHWZ **Düsseldorf**

R7 = IHWZ **Arnheim**

CAS. Nr = (CAS = Chemical Abstracts Service). Eindeutige international gültige Nummer für jeden bekannten chemischen Stoff.

Meldedatum = Datum, an dem die Meldung im Rahmen des Warn- und Alarmplan Rhein weitergeleitet wurde.

Ereignisdatum = In den meisten Fällen Datum, an dem ein verunreinigender Stoff gemessen, beobachtet oder in den Rhein oder seine Nebenflüsse eingeleitet wurde. Des Weiteren das Datum, an dem ein Organismensterben beobachtet wurde oder an dem ein Betriebsunfall stattfand.