



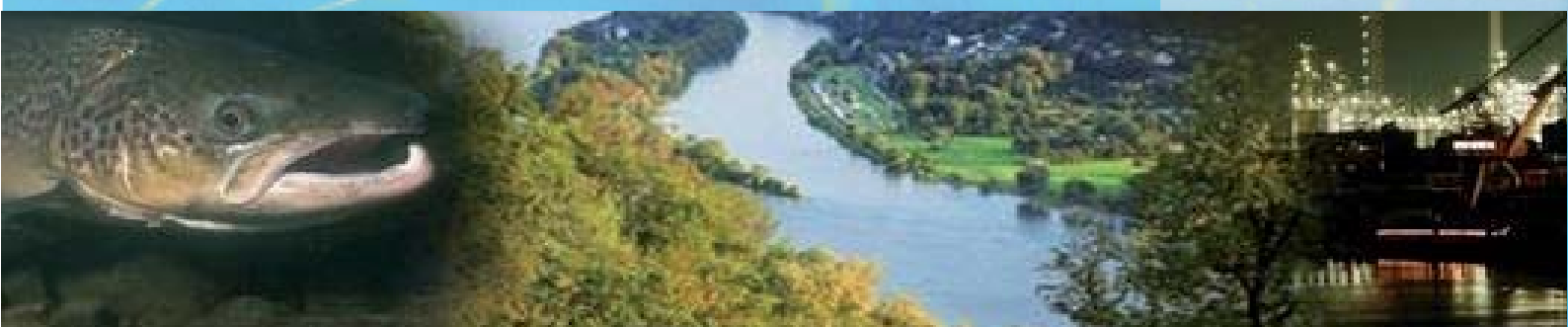
Warn- und Alarmplan Rhein -Meldungen 2012

Internationale
Kommission zum
Schutz des Rheins

Commission
Internationale
pour la Protection
du Rhin

Internationale
Commissie ter
Bescherming
van de Rijn

Bericht Nr. 205



Impressum

Herausgeberin:

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR)
Kaiserin-Augusta-Anlagen 15, D 56068 Koblenz
Postfach 20 02 53, D 56002 Koblenz
Telefon +49-(0)261-94252-0, Fax +49-(0)261-94252-52
E-mail: sekretariat@iksr.de
www.iksr.org

© IKSR-CIPR-ICBR 2013
ISBN-Nr.: 3-941994-33-6

Warn- und Alarmplan Rhein - Meldungen 2012

1. Einführung

Ziele des WAP

Ziel des Warn- und Alarmplans (WAP) ist, plötzlich im Rheineinzugsgebiet auftretende Verunreinigungen mit wassergefährdenden Stoffen, die in Menge und Konzentration die Gewässergüte und/oder die Biozönose des Rheins nachteilig beeinflussen könnten, weiterzumelden und die zur Bekämpfung von Schadensereignissen zuständigen Behörden und Stellen weitestgehend zu warnen.

Der WAP unterscheidet zwischen Warnungen, Informationen und Suchmeldungen.

Warnungen werden von den Internationalen Hauptwarnzentralen (IHWZ) (siehe Anlage 1) bei Gewässerverschmutzungen mit wassergefährdenden Stoffen ausgelöst, die in Menge oder Konzentration die Gewässergüte des Rheins oder die Trinkwasserversorgung am Rhein nachteilig beeinflussen können.

Informationen werden herausgegeben, um u. A. die IHWZ unabhängig von den Medien objektiv, fachlich und zuverlässig zu informieren. Sie werden außerdem z. B. bei Überschreitungen der Orientierungswerte über die IHWZ an die Rheinanlieger gemeldet. Die Information dient u. A. auch der vorsorglichen Benachrichtigung der Trinkwasserversorgungswerke.

Suchmeldungen werden herausgegeben, um bei Befunden, die nicht innerhalb des Zuständigkeitsbereichs der jeweiligen IHWZ geklärt werden können, den Verantwortlichen für die Verunreinigung des Rheins zu finden.

2. Zusammenfassung der Meldungen 2012

Tabelle 1: Zusammenfassung der Meldungen 2012 (Anzahl)

		Öl	Chemikalien	Davon MTBE/ETBE
Gesamt	24	4	19	4
Warnungen	3	0	2¹	0
Informationen	21	4	17	4
Suchmeldungen ²	4	0	3	1

Es ist festzustellen, dass die Zahl der Meldungen (24) gegenüber dem Vorjahr (31) stark zurückgegangen ist und damit wieder auf dem Niveau von 2003 (22) liegt. 2012 gab es drei **Warnungen** (siehe Kapitel 5), die in zwei Fällen durch ein Fischsterben und in einem Fall durch eine Betriebsstörung bei der Firma InfraServ bei Frankfurt verursacht wurden, während vor 2010 Warnungen in der Regel durch Ölverschmutzungen bedingt waren.

Im Vergleich der Jahre 2007/2009 und 2010/2012 ist ein deutlicher Rückgang der Meldungen von schiffsbedingten Gewässerverunreinigungen zu verzeichnen. Dieser Rückgang ist auf die besondere Sensibilisierung von Binnenschifffahrt, Chemikalienproduzenten und auch der Öffentlichkeit für dieses Thema zurückzuführen. In Zusammenarbeit mit Behörden und Trinkwassergewinnung hat der Dachverband der Etherproduzenten

¹ Bei einer der Warnungen konnte nicht ermittelt werden, worauf das Fischsterben zurückzuführen war.

² Da die Suchmeldungen auch als Information gemeldet wurden, werden diese bei der Gesamtzahl der Meldungen nicht berücksichtigt.

(EFOA) einen Leitfaden zum verantwortungsbewussten Umgang mit Chemikalienladungen und Ladungsrückständen entwickelt.

Gleichzeitig erfolgte vor allem in NRW eine intensive Kontroll- und Aufklärungstätigkeit der Wasserschutzpolizei, die vor allem in 2010 sehr umfangreiche Kontrollen von Tank-schiffen durchführte. Zu Zeiten dieser Intensivkontrollen waren die schiffsbedingten Rheinverschmutzungen auf ein Minimum gesunken. Zudem konnten für einige schiffsbedingte Gewässerverunreinigungen die Verursacher ermittelt werden. Derzeit wird nach schiffsbedingten Schadstoffwellen jeweils die Kontrolltätigkeit der Wasserschutzpolizei für mehrere Wochen erhöht.

Urheber der Meldungen

Während die Mehrzahl der Meldungen (14) auch 2012 von der Internationalen Hauptwarnzentrale (IHWZ) R6 in Düsseldorf ausging, wurden 4 Meldungen von der IHWZ R3 in Karlsruhe, jeweils 3 Meldungen von der IHWZ R4 in Wiesbaden und der IHWZ R5 in Koblenz (bzw. Mainz siehe Kapitel 5) initiiert. Die Hälfte der 24 Meldungen wurde 2012 durch Messungen von Messstationen veranlasst und nicht durch die verursachenden Betriebe bzw. Schiffe gemeldet. Von den Messstationen wiederum hat die internationale Messstation Bimmen-Lobith, die gemeinsam von den Niederlanden und Deutschland betrieben wird, die meisten Meldungen initiiert. Während 4 Meldungen auf die Initiative von Industriebetrieben zurückzuführen sind, hat die Schifffahrt keine Verunreinigung gemeldet. 2012 gab es 3 Meldungen, die zwar auf Schifffahrtshavarien zurückzuführen waren, aber zu keiner Beeinträchtigung der Wasserqualität des Rheins geführt haben. Potenziell negative Auswirkungen auf die Rheinwasserqualität konnten durch die rechtzeitige Durchführung von geeigneten Maßnahmen vermieden werden (siehe Anlage 4).

Es sollte auch für 2012 betont werden, dass die Möglichkeiten der Verursachermittlung bei Einträgen durch Schiffe trotz des großen Engagements der Wasserschutzpolizei weiterhin eingeschränkt sind.

Art der Schadstoffwellen

Tabelle 2: Art, Datum und Ort der Schadstoffwellen

Anzahl und Art der Schadstoffwellen	Spitzenkonzentration (µg/l)	Ort, Fluss bzw. Flusstrecke	Datum	
			Ereignis	Meldung
Vier Ölfahnen	-	Rhein-km 518 bis 533 Köln	16.02.12	16.02.12
	-		30.04.12	01.05.12
	-	Düsseldorf Nagold (Nebenfluss der Enz)	01.05.12	
	-		02.08.12	02.08.12
Vier MTBE/ETBE-Wellen	7 ³	Bad Honnef	17.01.12	18.01.12
	3,1	Bimmen-Lobith	15.07.12	15.07.12
	3,5	Düsseldorf	04.08.12	04.08.12
	8 ⁴	Bad-Honnef	02.11.12	02.11.12
	25 ⁵	Bad-Honnef	02.11.12	04.11.12
			bis 04.11.12	
Zwei Benzol ⁶ -Wellen	3,0	Bimmen-Lobith	04.08.12	05.08.12

³ Im Nachgang zur WAP-Meldung wurde eine Konzentration bis zu 10 µg/l gefunden

⁴ Im Nachgang zur WAP-Meldung wurde eine Konzentration bis zu 18 µg/l gefunden

⁵ Im Nachgang zur WAP-Meldung wurde eine Konzentration bis zu 18 µg/l gefunden

Anzahl und Art der Schadstoffwellen	Spitzenkonzentration (µg/l)	Ort, Fluss bzw. Flusstrecke	Datum	
			Ereignis	Meldung
	3,4	Düsseldorf	20.08.12	21.08.12
Jeweils eine:				
Styrol-Welle	8	Dormagen	29.02.12	01.03.12
Tri-Isobutylphosphat-Welle	8,5	Rhein-Km 360 bis 443	15.02.12	17.02.12
1,2-Dichlorethan-Welle	3,7	Bimmen-Lobith	22.05.12	23.05.12
Metolachlor-Welle	0,67	Karlsruhe - Worms	24.05.12	24.05.12
Aminoterephthalsäure-Welle	1,6	Frankfurt	17.07.12 20.07.12	20.07.12
Iopamidol-Welle	1,8	Karlsruhe	23.08.12	24.08.12
Cyclododecanon-Welle	-	Ludwigshafen	12.09.12	13.09.12
Löschwasser und Düngemittel	-	Krefeld	25.09.12	25.09.12
Isoproturon-Welle	0,13	Bimmen-Lobith	13.11.12	14.11.12
o-Xylol-Welle	4,4	Bimmen	11.11.12	11.11.12
Isophoron-Welle	6,1	Lobith	03.12.12	05.12.12

Wie Tabelle 2 zeigt, verteilte sich die Anzahl der Schadstoffwellen 2012 auf 4 Ölfahnen, 4 MTBE/ETBE- und 2-Benzolwellen. Die anderen 11 Schadstoffwellen bezogen sich jeweils auf eine Substanz. Zu erwähnen bleibt, dass 2012 im Verhältnis zu den Vorjahren wieder mehrere Ölfahnen, die mit großer Wahrscheinlichkeit alle auf die Schifffahrt zurückzuführen waren, beobachtet werden konnten.

Zur Metolachlorwelle vom 22. bis zum 31.05.12 (siehe Meldung 9 in Anlage 4) liegt ein Abschlussbericht vor, der dem WAP-Kompodium als Anlage 4 beigefügt ist und im Wesentlichen zu folgenden Schlussfolgerungen kommt:

„Die großen Maisanbauflächen in der Südpfalz und mehr noch im Nordelsass lassen einen Metolachloreinsatz vermuten, von dem durch Starkregen aus einem größeren Gebiet bis zu 50 kg ausgeschwemmt und über Nebenbäche in den Rhein transportiert wurden. Weitere Starkregen im landwirtschaftlich intensiv genutzten östlichen Rheinhessen könnten zu einem weiteren Austrag von bis zu 15 kg geführt haben.“

Rohwasserentnahme zur Trinkwassergewinnung

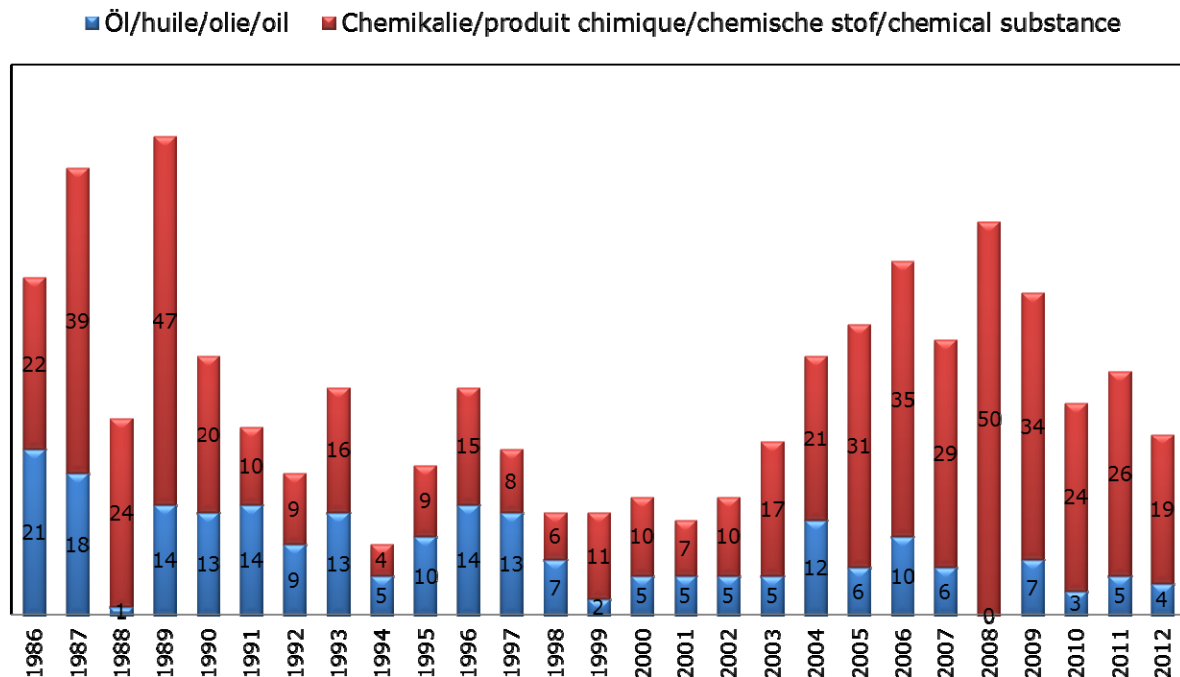
Die Trinkwasserversorgungsbetriebe werden über den Warn- und Alarmplan über Gewässerverunreinigungen informiert, handeln aber bei der Einstellung der Rohwasserentnahme in Eigenverantwortung. Der Mitteilung der IAWR entsprechend hat das Trinkwasserwerk Amsterdam vom 31.05. bis zum 03.06.2012 während der Metolachlorwelle (siehe Tabelle 2 und Meldung 9 in Anlage 4) die Entnahme von Rohwasser aus dem Rhein eingeschränkt und statt dessen Grundwasser beigemischt. Im Berichtsjahr hat kein anderes Trinkwasserwerk im Rheineizugsgebiet die Entnahme von Rohwasser eingeschränkt oder eingestellt.⁷

⁶ Benzol, das meistens als eine Komponente eines Stoffgemisches gemessen wird, wird hier stellvertretend für das Stoffgemisch aufgeführt. Weitere Komponenten des Stoffgemisches können je nach Verursacher, Cyclohexanon, Toluol, Xylol, Styrol oder Naphtalin sein.

⁷ E-Mail der IAWR vom 18.01.13

3. Langfristige Entwicklung der WAP-Meldungen

Diagramm 1: Entwicklung der WAP-Meldungen von 1986 bis 2012



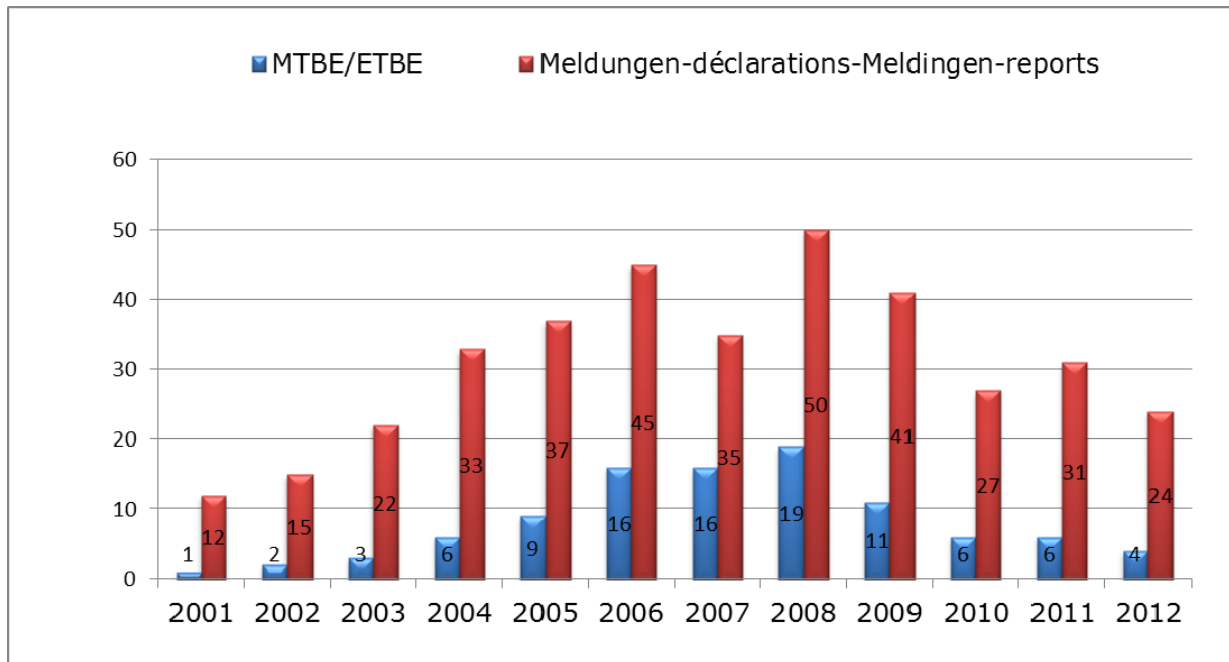
Die Zahl der WAP-Meldungen (Chemikalien- und Ölmeldungen; Diagramm 1) hat insgesamt im Zeitraum Ende der 80er Jahre bis Ende der 90er Jahre abgenommen und lag dann bis 2002 in etwa konstant bei 12 Meldungen (davon im Durchschnitt eine Warnung pro Jahr). Seit 2003 ist eine Zunahme der Meldungen, insbesondere der Chemikalienmeldungen zu verzeichnen, deren bisheriger Höhepunkt 2008 mit 50 Meldungen erreicht wurde, um dann 2012 wieder auf 24 zu fallen. Einen gewissen Einfluss auf den Rückgang der Meldungen hat mit Sicherheit auch die Einführung des „Informations-Austauschs“, die den WAP von Meldungen, bei denen die detektierten Konzentrationen unterhalb der Orientierungswerte liegen, entlastet hat.

4. Entwicklung der MTBE/ETBE Meldungen

Tabelle 3: Entwicklung der MTBE/ETBE Meldungen (Anzahl)

Jahr	MTBE/ETBE	WAP-Meldungen insgesamt
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
2011	6	31
2012	4	24

Diagramm 2: Entwicklung der MTBE/ETBE-Meldungen und der gesamten WAP-Meldungen von 2001 bis 2012.



Entwicklung der MTBE/ETBE-WAP-Meldungen

Im Rahmen des Warn- und Alarmplans wurde MTBE (Orientierungswert 3 µg/l) erstmalig 2001 gemeldet. Die Meldungen nahmen bis 2005 kontinuierlich zu, um dann 2006 sprunghaft anzusteigen. Das Maximum wurde 2008 mit 19 Meldungen erreicht, anschließend nahm die Zahl der Meldungen bis 2012 auf 4 ab.

Die **Spitzenbelastungen** werden von den Fachleuten durchweg auf Einträge von **Tank-schiffen** zurückgeführt.

Der Beitrag einzelner Faktoren zum derzeit beobachteten Rückgang schifffahrtsbedingter Verunreinigungen des Rheins mit MTBE-/ETBE lässt sich mit der heutigen Datenlage über Transporte und Schiffsbewegungen nicht eindeutig klären. Weitere Erläuterungen zu MTBE finden sich im Kompendium der WAP-Meldungen 2010 auf der IKSR-Internet-Seite (IKSR-Bericht Nr. 191). In 2012 wurden für ETBE keine Überschreitungen der Informationsschwelle festgestellt, das Maximum lag bei 2,5 µg/l (am 18.03. bei Düsseldorf).

5. Organisatorische Änderungen

Im Berichtsjahr ist die Verantwortung für die Internationale Hauptwarnzentrale R5 in Koblenz, die seit der offiziellen Einführung des WAP im Jahre 1986 bei der Wasserschutzpolizei Koblenz lag, an das Lagezentrum des Ministeriums des Innern, für Sport und Infrastruktur in Mainz übergegangen. Die offizielle Umbenennung der IHWZ R5 „Koblenz“ in die IHWZ R5 „Mainz“ erfolgte am 01. Oktober 2012. Die Messungen und Bewertungen der Schadstoffwellen werden weiterhin vom Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz, durchgeführt.

6. Warnungen

6.1 Erste Warnung zu einem Fischsterben

In der Nähe des Einlaufbauwerks eines Großbetriebes (Raffinerie) wurde am 08.03.12 um 12.30 Uhr in der Nähe von Karlsruhe (Rhein-Km 366) eine große Anzahl toter Fische beobachtet. An der wenig oberhalb gelegenen Messstation Karlsruhe konnten keine Auffälligkeiten in den Wasserproben gefunden werden. Am 09.03.12 wurde festgestellt, dass das Fischsterben auf den unmittelbaren rechtsrheinischen Einleitungsbereich beschränkt war. Die Ursache des Fischsterbens war wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass infolge des niedrigen Wasserstandes der Buhnenzwischenbereich wenig durchströmt war und somit durch die unvollständige Durchmischung des Abwassers, lokal akut giftige Konzentrationen, erreicht wurden. Bei den durchgeführten Makrozoobenthos-Untersuchungen konnten keine Auffälligkeiten im Besiedlungsbild (Muscheln, Krebse, Insektenlarven) festgestellt werden. Auch die Untersuchungen des Abwassers der Raffinerie und der Teilströme, die Begehung vor Ort und die Intensivüberwachung des Rheins der weiter Flussabwärts gelegenen Messstation bei Worms (Rhein-Km 443) ergaben keine anderweitigen Ursachen für das Fischsterben.

6.2 Warnung zu Aminoterephthalsäure

Aminoterephthalsäure ist ein Nebenprodukt bei der Herstellung eines Vorproduktes für die Produktion von Pigmenten, die von der Firma Clariant im Industriepark Höchst bei Frankfurt produziert werden. Über die Säure, die bei direktem Kontakt Reizungen der Augen, der Haut und der Atemorgane hervorruft, gibt es keine toxikologischen oder ökotoxikologischen Daten. Am 20.07.12 hat die IHWZ R4 Wiesbaden eine Warnung zu dieser Substanz ausgelöst. Bei der Auslösung des Alarms wurde zunächst angenommen, dass durch die Störung der Filtration in der Produktionsanlage am 17.07.12 1,6 Tonnen und am 20.07.12 0,5 Tonnen Aminoterephthalsäure über die Kläranlage in den Main gelangten. Da nicht bekannt war, wie stark diese Substanz in der Kläranlage abgebaut wird, wurde davon ausgegangen, dass die gesamte Menge in den Main geflossen sei. Die Warnung erfolgte vorsorglich.

Durch Verfeinerung der Analysen stellte sich im Nachhinein 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.

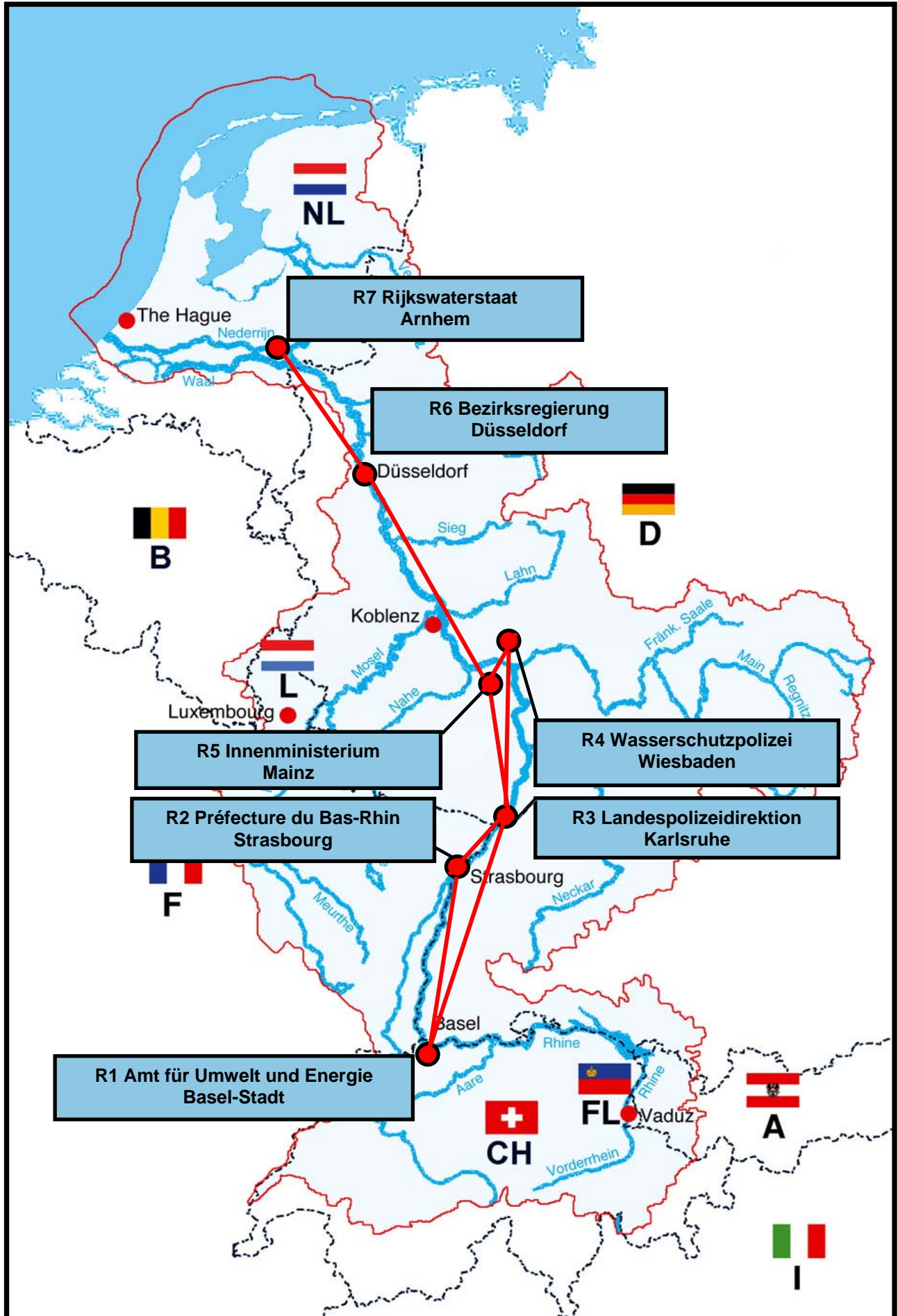
Es konnten keine durch die Substanz ausgelösten Schäden in der Umwelt festgestellt werden.

6.3 Zweite Warnung zu einem Fischsterben

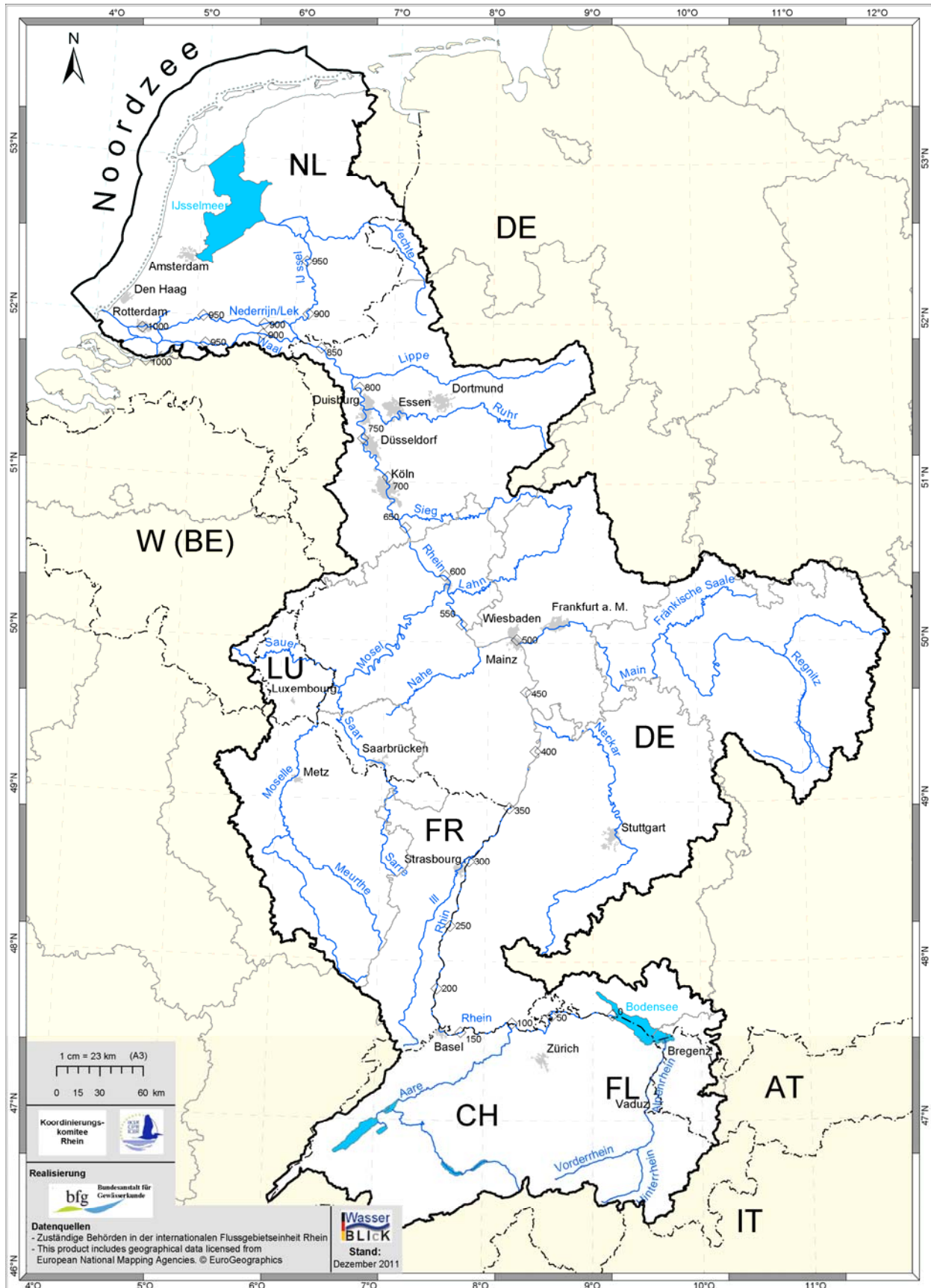
Die IHWZ R3 Karlsruhe hat am 8. September 2012 eine zweite Warnung zu einem Fischsterben ausgelöst. Die Wasserschutzpolizei hatte auf einer Rheinstrecke von 90 km ca. 200 bis 300 tote Aale entdeckt. Das Aalsterben wurde auf der Rheinstrecke zwischen Rhein km 261 bis 351 (Iffezheim), insbesondere im Schleusenbereich beobachtet und es wurde eine akute Gefährdung der aquatischen Lebensgemeinschaft des Rheins vermutet.

Die IHWZ R3 hat am 13. September 2012 entwarnt und mitgeteilt, dass keine stofflichen Ursachen für das Fischsterben gefunden werden konnten. Aufgrund der stark fortgeschrittenen Verwesung waren keine gesicherten Aussagen über die Todesursache möglich. Da nur eine Fischart betroffen war und sich das Aalsterben auf eine Strecke von 90 km erstreckte, wurde eine natürliche Todesursache (Stress, Krankheit) vermutet.

Karte der internationalen Hauptwarnzentralen (IHWZ)



Karte mit Rheinkilometrierung



Abschlussbericht zu Metolachlor

1. Erstbefund

Im Rahmen der zeitnahen Intensivüberwachung wurden zunächst in Karlsruhe, in der Folge dann auch in Worms, Bad Honnef und Bimmen am 22.05.12 erhöhte Konzentrationen des Herbizids Metolachlor festgestellt. Die Messwerte in Worms überstiegen die vereinbarten Orientierungswerte, weshalb im Rahmen des Warn- und Alarmplans Rhein (WAP) eine „Information“ und eine „Suchmeldung“ auf den Weg gebracht wurden. Die parallel zu den Screening-Befunden in Worms gewonnenen Messdaten aus der Online-Überwachung wiesen darauf hin, dass es starke Effekte von Starkregenereignissen gegeben haben musste (insbes. erhöhte Trübung und erhöhte UV-Extinktion).

2. Eigenschaften von Metolachlor

Metolachlor ist ein Herbizid, das im Mai und im Juni vor allem im Maisanbau eingesetzt wird. Das früher auf dem Markt befindliche Razematgemisch aus (R)- und (S)-Metolachlor ist in der EU verboten. Bis Ende 2015 zugelassen sind dagegen Produkte, die überwiegend die (S)-Form enthalten.

Weitere Details zu Metolachlor finden sich in der Anlage 3.1.

3. Ergebnisse aus Rückmeldungen zur WAP-Information

Im Rahmen des Informationsaustauschs auf der Ebene des WAP (Antwort auf Suchmeldung usw.) wurde gemeldet, dass

1. oberhalb von Karlsruhe keine auffälligen Befunde zu registrieren waren;
2. keine unfallbedingten Einleitungen bekannt waren;
3. die Metolachlorwelle im Rahmen der zeitnahen Intensivüberwachung entlang des gesamten Rheins bis in die Niederlande zu verfolgen war;
4. die Konzentrationen in Mainz, Bad Honnef und Kleve-Bimmen in ähnlicher Größenordnung lagen wie in Worms. Dieser Befund widersprach der vielfach bewährten Voraussage, dass sich die Welle in Fließrichtung eigentlich verdünnen sollte.

4. Ergebnisse aus Rückstandsanalysen

Rückstellproben (Tagesmischproben, 6-h-, 4-h-Mischproben, Stichproben u. a.) aus den Stationen Karlsruhe, Worms, Mainz, Bad Honnef und Bimmen wurden in den jeweiligen Landeslabors auf Metolachlor untersucht. Im Wesentlichen bestätigten sich die Screening-Ergebnisse, allerdings wurde deutlich, dass im Screening die „wahren“ Konzentrationen durchweg um etwa den Faktor 2 überschätzt worden waren.

Besonders auffällig war, dass die Ergebnisse in Mainz zu einer zweigipfligen Messkurve führten. Dies deutete auf einen weiteren Eintrag von Metolachlor in Rheinhessen unterhalb von Worms hin.

Die Diagramme in Anlage 3.2 dokumentieren die wichtigsten Messergebnisse.

Eine beim Technologiezentrum-Wasser (TZW) neu entwickelte und dort durchgeführte Analyse von drei Proben mit Racemat-Trennung ergab, dass es sich eindeutig um das handelsübliche Produkt mit dem Hauptanteil (S)-Metolachlor handelte.

5. Recherchen zu den Wetterverhältnissen

Das Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht (LUWG) stellte umfangreiche Datensätze zu den Niederschlagsverhältnissen in der Südpfalz bzw. im Nordelsass sowie in Rheinhessen, aber auch aus rechtsrheinischen Gebieten in Nordbaden und Südhessen zur Verfügung. Daraus wurde erkennbar, dass es in der betreffenden Zeit insbesondere im Mittellauf der Wieslauter (Grenzfluss D/F, Mündung bei Lauterbourg) sowie in östlichen Rheinhessen Starkregenereignisse gegeben hatte, die teilweise innerhalb weniger Stunden mehr als 5 % der Jahresniederschlagsmenge brachten. Weitere Details zu den Niederschlagsverhältnissen sind den Diagrammen in Anlage 3.2 zu entnehmen.

6. Modellrechnungen

In der Rheingütestation wurden vor dem Hintergrund der Analysenbefunde und der meteorologischen Daten verschiedene Szenarien mit Hilfe des Fließzeitmodells gerechnet. Folgende Parameter wurden variiert:

- Ort der Einleitung
- Menge der Einleitung
- Dauer der Einleitung

Da das Fließzeitmodell nicht die Berechnung von zwei räumlich getrennten Einleitungen des gleichen Stoffs ermöglicht, wurden diese Szenarien mit Excel nachberechnet, um die entsprechenden Modellkurven zu generieren.

Aus der Fülle der Ergebnisse werden in Anlage 2 nur diejenigen dokumentiert, die mit den Messergebnissen am besten übereinstimmen. Es wurden keine Versuche mehr unternommen, noch besser passende Szenarien zu rechnen, da die hier dargestellten Resultate hinreichend plausibel erscheinen.

7. Interpretation

Die Messergebnisse werden durch folgende Szenarienkombination (Details siehe Anlage 3.2) erklärt:

1. Die großen Maisanbauflächen in der Südpfalz und im Nordelsass lassen vermuten, dass dort im Mai Metolachlor eingesetzt wurde.
In der Nacht 21./22.05.12 gab es linksrheinisch in der Südpfalz und auch im Nordelsass heftige Unwetter mit Starkregen (30-40 mm innerhalb einer Stunde!). Diese könnten dazu geführt haben, dass aus einem größeren Gebiet landwirtschaftlicher Flächen bis zu 50 kg Metolachlor ausgeschwemmt und über die Wieslauter und/oder andere Nebenbäche 24-36 Stunden lang in den Rhein transportiert wurden. Bis zur rechtsrheinisch gelegenen Messstation Karlsruhe war die Schadstoff-fahne noch nicht über den Rheinquerschnitt verteilt, weshalb die Messwerte dort noch relativ niedrig waren. Bis Worms war die Fahne gleichmäßig verteilt.
2. Weitere Starkregen im landwirtschaftlich intensiv genutzten östlichen Rheinhessen am 24.05. (bis zu 20 mm innerhalb einer Stunde) könnten zu einem weiteren Aus-trag von Metolachlor bis zu 15 kg geführt haben. Das würde den zweiten Gipfel der Messkurve in Mainz erklären, den auch das Fließzeitmodell vorhersagt.
Der gemessene Kurvenverlauf in Bad Honnef und Bimmen deckt sich ebenfalls mit den Modellvorhersagen für zwei getrennte Einträge.

Die leichten Abweichungen in der Größenordnung zwischen Modellvorhersage und den tatsächlichen Messungen lassen sich zwanglos dadurch erklären, dass Metolachlor auf der Fließstrecke z.T. abgebaut wurde. Außerdem würde wahrscheinlich ein Feintuning in den Szenarien, insbesondere bei den Eintragsmengen und -zeiten zu größerer Annäherung führen.

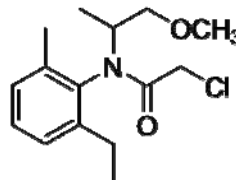
Stoffdaten Metolachlor

Stoffeigenschaften Metolachlor

Metolachlor kommt in zwei enantiomeren Formen vor (*R*)- bzw. (*S*)-Metolachlor, wobei die (*S*)-Form die wirksamere ist. Deshalb werden seit einiger Zeit Herstellungsverfahren bevorzugt, bei denen vermehrt die (*S*)-Form erzeugt wird. Diese Form wird als (*S*)-Metolachlor mit mehr als 80 % Anteil der (*S*)-Form verkauft.

CAS-Nummern:

- 51218-45-2 (Racemat-Gemisch)
- 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 wird als Herbizid (häufig auch in Kombination mit anderen Herbiziden) gegen Gräser u. a. im Maisanbau eingesetzt.

In DE und CH ist (*RS*)-Metolachlor in keinem zugelassenen Pflanzenschutzmittel enthalten. (*S*)-Metolachlor ist noch bis Ende 2015 als Herbizid zugelassen und in mehreren Pflanzenschutzmitteln enthalten.

Anmerkung: Laut Auskunft der IHWZ R2 gilt dies auch für FR

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

ÖKOTOXIKOLOGISCHE DATEN

LC50 Fisch (96 Stunden)

Minimalwert: 3,9 mg/l

Maximalwert: 13 mg/l

Medianwert: 8,5 mg/l

Studienanzahl: 12

LC50 Krustentiere (48 Stunden)

Minimalwert: 13 mg/l

Maximalwert: 13 mg/l

Medianwert: 13 mg/l

Studienanzahl: 1

EC50 Krustentiere (48 Stunden)

Minimalwert: 1,1 mg/l

Maximalwert: 26 mg/l

Medianwert: 15,4 mg/l

Studienanzahl: 7

EC50 Algen (96 Stunden)

Minimalwert: 0,05 mg/l

Maximalwert: 18,9 mg/l

Medianwert: 0,27 mg/l

Studienanzahl: 22

Szenarien für Metolachlor-Eintrag Ende Mai 2012

1. Rhein-km 340 (Seltz), links, 50 kg, ab 22.05., 12:00 Uhr, Einleitung über 36 Stunden

Abb. 1:
Niederschläge in Hirschthal
(Mittellauf Wieslauter)

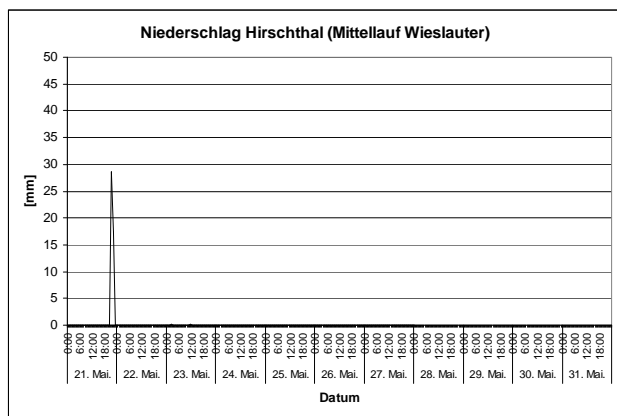


Abb. 2:
Niederschläge in Bundenthal
(Mittellauf Wieslauter)

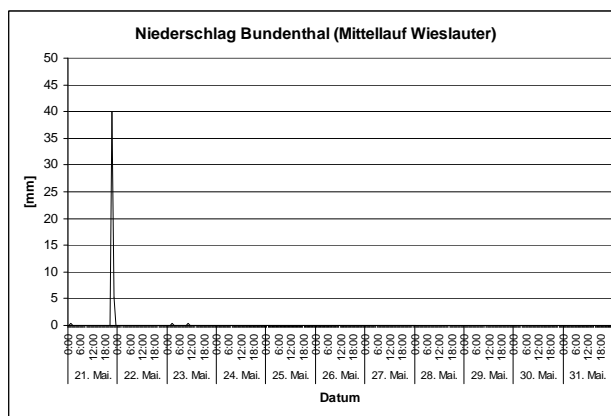


Abb. 3: Mit dem Fließzeitmodell für die Messstelle Karlsruhe errechneter Konzentrationsverlauf

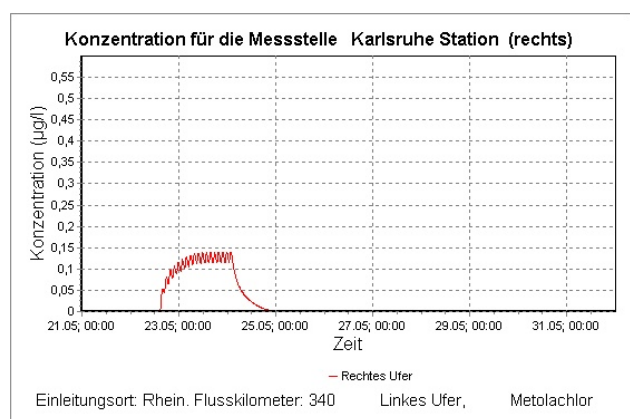


Abb. 4: An der Messstelle Karlsruhe gemessene Konzentrationen

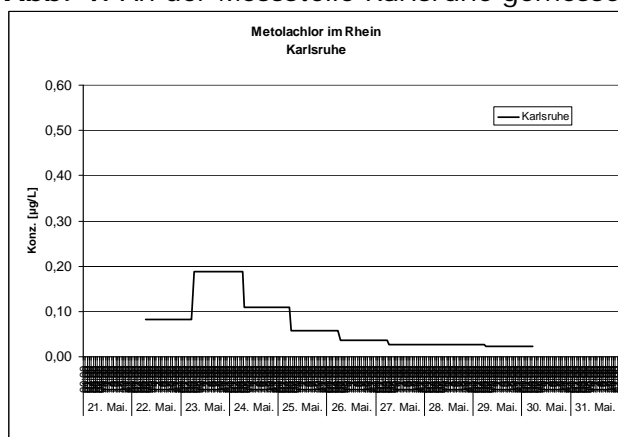


Abb. 5:
Errechneter Konzentrationsverlauf
Worms (links)

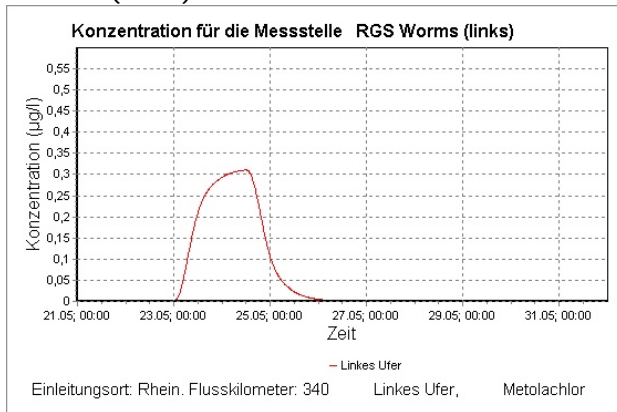


Abb. 6:
Errechneter Konzentrationsverlauf
Worms (rechts)

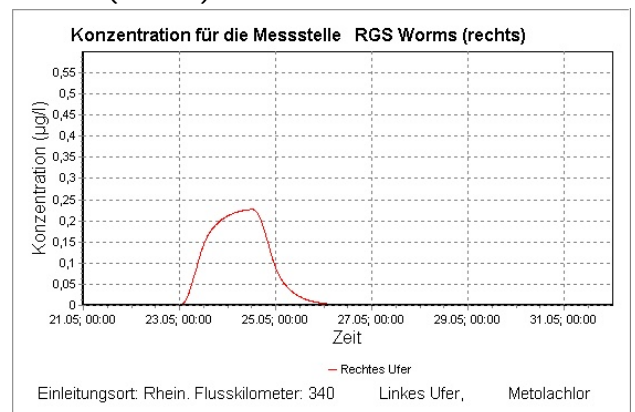


Abb. 7: Gemessener Konzentrationsverlauf Worms

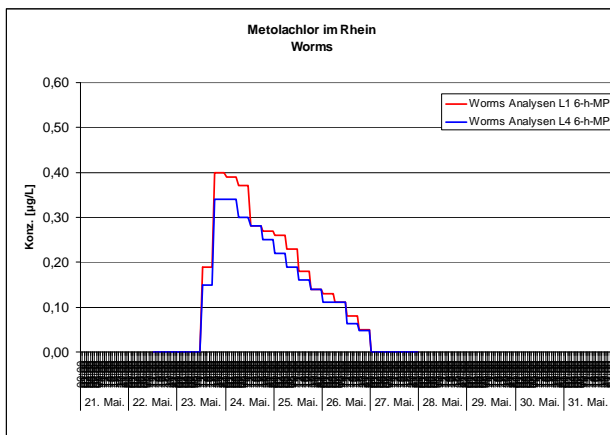
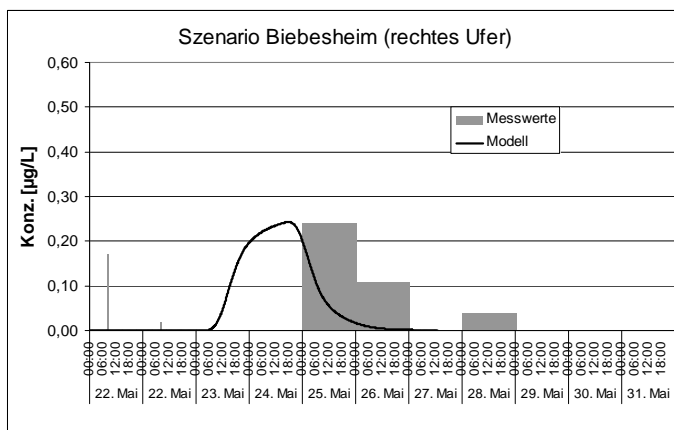


Abb. 8: Für Biebesheim errechneten (Linie) und gemessenen (graue Fläche) Werte



➔ Szenario passt für den Raum von Karlsruhe bis unterhalb Worms.

Abb. 9:
Errechneter Konzentrationsverlauf
Mainz

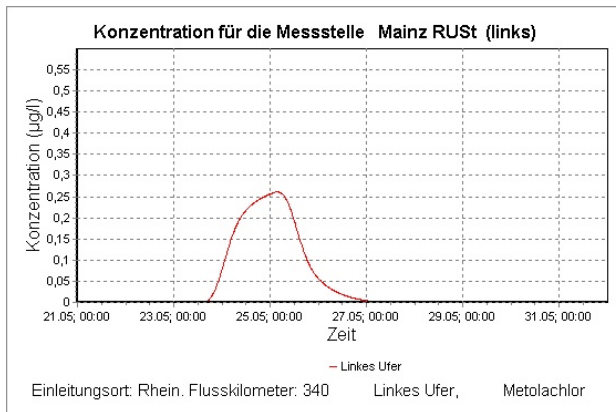
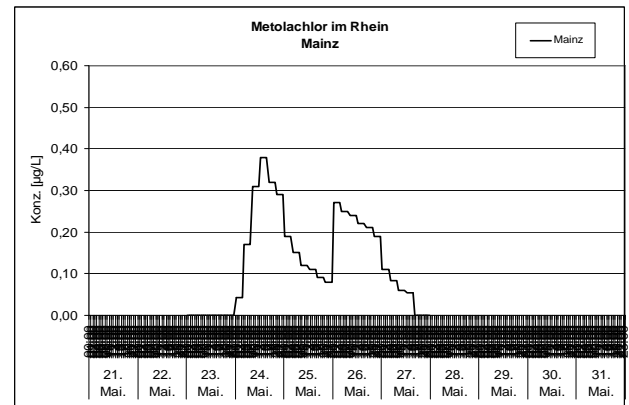


Abb. 10:
Gemessener Konzentrationsverlauf
Mainz



→ es muss eine zweite Emissionswelle gegeben haben

2. Zweite Welle Rhein-km 460 (Hamm), links, 15 kg, ab 25.05., 15:00 Uhr, 12 Stunden, überlagert die erste Welle

Abb. 11:
Niederschläge östlich von Alzey

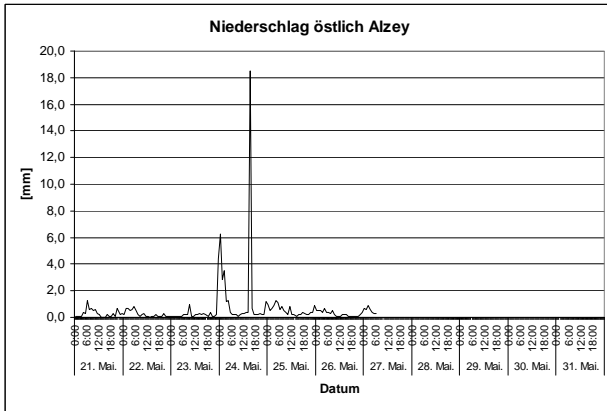


Abb. 12:
Niederschläge in Eich

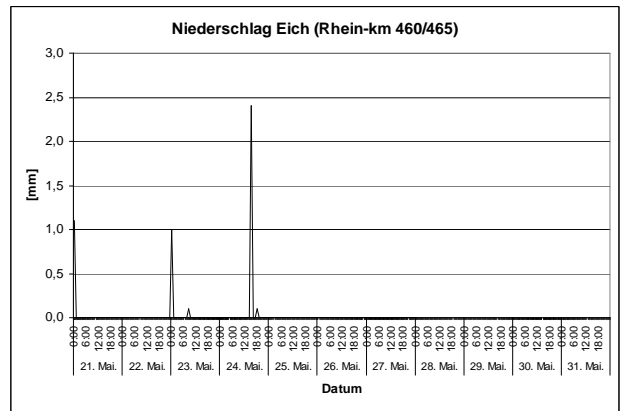


Abb. 13: Errechneter Konzentrationsverlauf Mainz

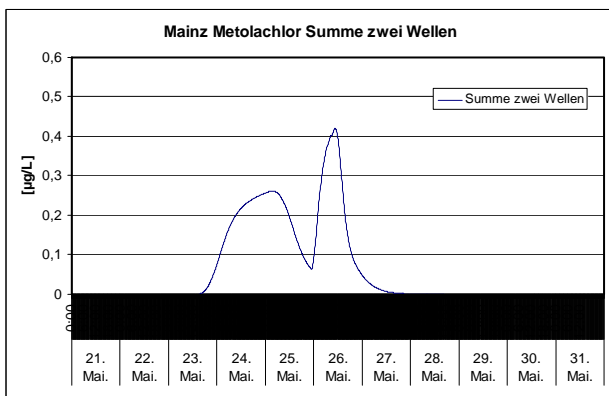


Abb. 14: Gemessener Konzentrationsverlauf Mainz

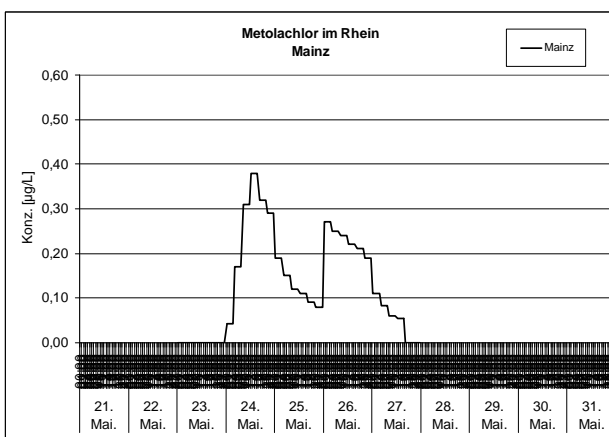


Abb. 15:
Errechneter Konzentrationsverlauf
Bad Honnef

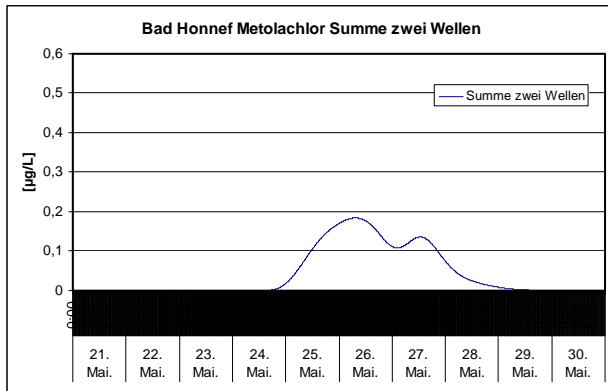


Abb. 16:
Errechneter Konzentrationsverlauf
Bimmen

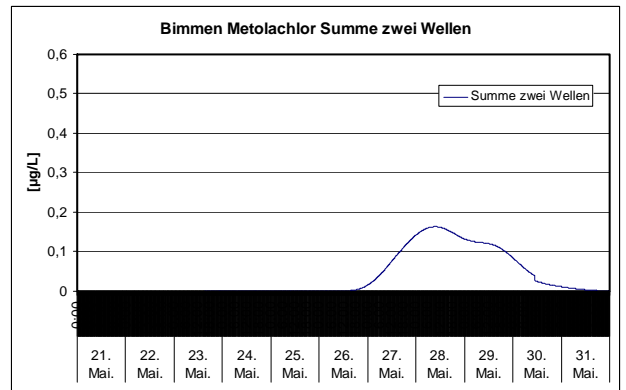


Abb. 17:
Gemessener Konzentrationsverlauf
Bad Honnef

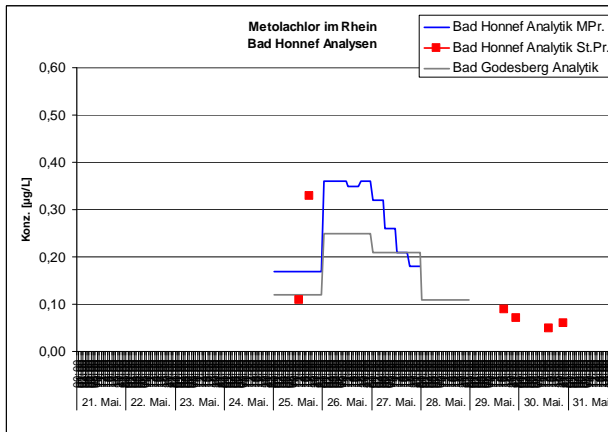
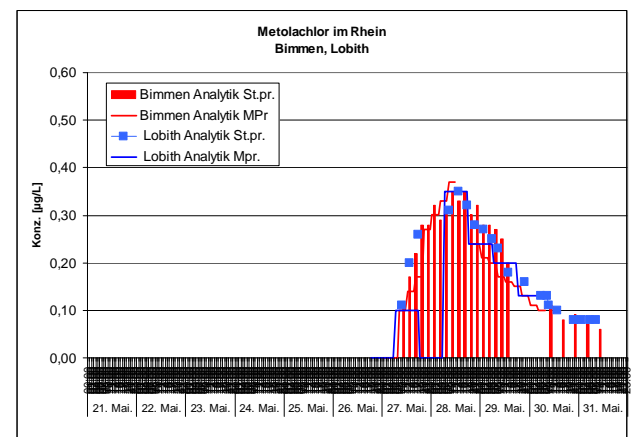


Abb. 18:
Gemessener Konzentrationsverlauf
Bimmen/Lobith



Fazit

➔ **Wahrscheinlich hat es durch Starkregenereignisse zwei getrennte Metholachlor-Einträge gegeben:**

1. Eintrag von bis zu 50 kg im Raum Seltz/Lauterbourg, möglicherweise über die Wieslauter, nach Starkregen in der Südpfalz, ggf. auch im Nordelsass.
2. Eintrag von bis zu 15 kg in Rheinhessen nach Starkregen im Raum 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	Meldedatum	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-Dichlorethanpeaks 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	Aminoterephthalsäure	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	71-43-2	3,0		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	14		
				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.