

Z. angew. Geowiss.	Heft 10	S. 67 - 90	1991
--------------------	---------	------------	------

## Umweltverträglichkeit der Wärmeträgermedien und Kältemittel verschiedener erdgekoppelter Wärmepumpensysteme

von B. SANNER und K. KNOBLICH<sup>\*)</sup>

### Kurzfassung

Vor dem Hintergrund neuen Interesses an sparsamen (emissionsmindernden) Heizsystemen werden die möglichen Auswirkungen des Betriebs erdgekoppelter Wärmepumpen auf Boden und Grundwasser untersucht. Der Kenntnisstand zu Beginn der 90er Jahre wird zusammenfassend dargestellt und die verschiedenen Auswirkungen aus Normalbetrieb und Schadensfällen werden bewertet.

### Abstract

On the background of increasing interest in economic (and emission reducing) heating technologies, the impact of ground-coupled heat pumps on soil and ground water is investigated. The knowledge in the beginning of the 90's is summarized, and consequences of regular operation as well as of havaries are evaluated.

### Einleitung

In den vergangenen Jahren hat die erdgekoppelte Wärmepumpe nur geringe Bedeutung gehabt. Niedrige Energiepreise und zu geringes Engagement bei der Bekämpfung steigender CO<sub>2</sub>-Emissionen haben keine gute Ausgangsposition für die Verbreitung sparsamer Heizwärmeversorgung geschaffen. Nunmehr hat jedoch ein Umdenken eingesetzt, welches der begrenzten Belastbarkeit unserer Atmosphäre und Lebensumwelt

<sup>\*)</sup>Anschrift der Autoren: Dipl.-Geol. B. Sanner und Prof. Dr. K. Knoblich, Institut für Angewandte Geowissenschaften der Justus-Liebig-Universität Gießen, Diezstraße 15, D-6300 Gießen

Rechnung trägt. Erdgekoppelte Wärmepumpen werden als eine Technik unter vielen anderen ihren Platz haben, und daher muß der Umweltverträglichkeit ihres Betriebes wieder besonderes Augenmerk gewidmet werden.

Es soll nicht die Aufgabe dieser Arbeit sein, den Beitrag der erdgekoppelten Wärmepumpe zur rationellen Primärenergienutzung und Emissionsminderung (besonders CO<sub>2</sub>-Minderung) zu behandeln. Hier sei auf die Veröffentlichung von BRANDNER *et al.* (1986) und den Bericht von LAUE & LEHMANN (1991) hingewiesen. Schwerpunktthema dieser Untersuchungen ist vielmehr die Auswirkung des Wärmepumpenbetriebes auf Erdreich und Grundwasser.

Als die ersten Wärmepumpen mit der Wärmequelle Erdreich zum Ende der 40er Jahre in den USA erprobt wurden, war der Umwelteinfluß von untergeordneter Bedeutung. Wichtig war, daß mit dem Erdreich eine verlässliche Wärmequelle auch für kalte Tage gefunden war, und die Arbeiten konzentrierten sich auf eine aussagekräftige Klassifizierung der Böden und eine energetisch gute Auslegung. Das Überangebot an billigem Öl ließ die Entwicklung Mitte der 50er Jahre zum Erliegen kommen.

Erst mit dem "Ölpreisschock" im Gefolge des Jom-Kippur-Krieges 1973, der eine Vervielfachung des Ölpreises mit sich brachte, wurde die erdgekoppelte Wärmepumpe wieder interessant. Zuerst mit Grundwasserbrunnen oder horizontalen Erdreichkollektoren als Wärmequelle, ab Ende der 70er Jahre auch mit vertikalen Wärmetauschern im Erdreich (Erdsonden). Die berechtigte Sorge der Wasserbehörden für einen Schutz der Grundwasservorräte bei der konkurrierenden Nutzung Trinkwasser/Wärme veranlaßte verschiedene Verordnungen und Verwaltungsvorschriften sowie eine zusammenfassende Dokumentation (LAWA, 1980). Ein Statusseminar des BMFT befaßte sich 1980 in Berlin ebenfalls mit "Wärmepumpen und Grundwasserschutz". Vor dem erneuten Abflauen des Interesses wurden um 1985 die ersten kommerziellen Anlagen mit Direktverdampfung installiert. Dabei wird nun das Arbeitsmittel (Kältemittel), in der Regel ein Fluorchlorkohlenwasserstoff (FCKW), direkt durch die Rohrleitungen des Erdkollektors geleitet.

Während nach 1980 in Deutschland nur wenige Arbeiten die Umweltverträglichkeit der erdgekoppelten Wärmepumpen betrafen, wurden in Schweden und Dänemark die Untersuchungen fortgeführt und mit Laborarbeiten ergänzt. Mit der vorliegenden Arbeit wird versucht, den erreichten Kenntnisstand als Basis für eine mögliche neue Verbreitung erdgekoppelter Wärmepumpen im Gefolge der Klimadiskussion zusammenfassend

darzustellen und zu bewerten.

## Definitionen

**Wärmeträgermedium:** Flüssigkeit, die in einem geschlossenen Kreislauf zirkuliert und Wärme aus dem Wärmetauscher im Erdreich zum Verdampfer der Wärmepumpe transportiert; oft wegen des früheren Einsatzes von Salzen als Frostschutz auch als Sole bezeichnet.

**Arbeitsmittel:** Medium mit niedriger Verdampfungstemperatur, welches in der Wärmepumpe durch Verdichtung der gasförmigen Phase erhitzt werden kann, Wärme auf höherem Temperaturniveau abgibt (im Kondensator) und nach Entspannung auf niedrigen Druck auf niedrigerem Temperaturniveau Wärme wieder aufnimmt (im Verdampfer); oft auch als Kältemittel bezeichnet.

## Übersicht über mögliche Umweltbeeinträchtigungen

In Tab. 1 sind mögliche Umwelteinflüsse einer erdgekoppelten Wärmepumpe dargestellt.

Anlagenteil	Ereignis	Konsequenz
Installation	Bohrarbeiten, Aushub	Grundwasser/Bodenverschmutzung
Wärmeträger	Leckage	Grundwasserverschmutzung
Arbeitsmittel	Leckage	Kontamination Boden, Wasser, Luft
Erdwärmetauscher	Normalbetrieb	Abkühlung Boden, Grundwasser
Schluckbrunnen	WP-Undichtigkeiten	Grundwasserverschmutzung
Schluckbrunnen	Normalbetrieb	Abkühlung Grundwasser

Tab. 1: Mögliche negative Umweltkonsequenzen erdgekoppelter Wärmepumpen

Bereits während des Baues einer Wärmepumpenanlage sind Umweltschäden zu vermeiden. Dies gilt besonders für Bohrungen (Brunnen oder Erdsonden), die unter die

Grundwasseroberfläche reichen. Hier ist das Bohrverfahren so zu wählen, daß Grundwasserverschmutzung unterbleibt. Bei Spülbohrungen (Rotary-Verfahren) ist eine reine Wasserspülung vorzuziehen; Spülmittelzusätze auf Bentonit- oder Zellulosebasis sind meist unbedenklich, sollten aber auf das technisch notwendige beschränkt werden. Im Fels wird mit dem Imlochhammer und Luftspülung sauberes Arbeiten erreicht. Kompressor und Hammer benötigen meist ölhaltige Druckluft; der Ölgehalt sollte aber minimal sein und ein abbaubares Schmieröl eingesetzt werden.

In Gebieten mit mehreren Grundwasserstockwerken ist besonders darauf zu achten, daß die Aquifere nicht durch den Brunnen dauerhaft verbunden werden. Änderungen der Grundwasserdruckflächen und Einsickern möglicherweise kontaminierter Wässer aus einem Aquifer in den anderen könnten die Folge sein. Gegebenenfalls muß die Bohrung zwischen den wasserführenden Stockwerken abgedichtet werden. Die Brunnen bzw. die Hinterfüllung von Erdsonden müssen so abgedichtet sein, daß Oberflächenwasser nicht direkt durch das Bohrloch in den Aquifer sickern kann.

Im Normalbetrieb ist die Temperaturerniedrigung in Erdreich und Grundwasser (vor allem bei Grundwasser-Wärmepumpen mit Schluckbrunnen) die einzige Auswirkung auf die Umgebung.

- Bei der Wiedereinleitung kalten Wassers im Schluckbrunnen entstehen deutliche Kältefahnen in Strömungsrichtung. Dies kann im Abstrom befindliche weitere Grundwasserwärmepumpen beeinträchtigen, die nunmehr niedrigere Wärmequellentemperaturen haben. Inwieweit sich ein schädlicher Einfluß auf die Qualität des Grundwassers ergibt, ist noch nicht letztgültig geklärt. In Ballungsgebieten jedenfalls, wo die Grundwassertemperaturen bereits bis zu 4 K über den natürlichen Temperaturen liegen, ist die Abkühlung eher wünschenswert.
- Bei Erdsondenanlagen sind Temperaturabsenkungen bis zu 2 K in 2 m Abstand und 0,3 - 0,5 K in 5 m Abstand festzustellen. Einen negativen Einfluß auf die Grundwasserqualität kann man dabei wohl ausschließen. Unterdimensionierte Anlagen führen zu von Jahr zu Jahr fallenden Erdreichtemperaturen. Bevor hier ein schädlicher Umwelteinfluß zu befürchten ist, dürften die sinkenden Wärmequellentemperaturen und die damit einhergehende Verschlechterung im Betriebsverhalten der Anlage eine Änderung erzwingen.
- Bei horizontalen Erdkollektoren ist ebenfalls die richtige Auslegung entscheidend. Zu tiefe Temperaturen führen zur Bildung einer Frostschiicht im Boden, die wiederum

Sickerwasser stauen kann. Ein Einfluß ist weniger auf das Grundwasser, als auf die Bodenfauna und Vegetation gegeben. TROEDSSON (1983) stellte in einem Feldversuch in mittelschwedischen Lehmböden fest, daß die Aktivität der Regenwürmer (*lumbricus* sp.) im Frühjahr stark verzögert wurde und nach drei Jahren fast zum Erliegen kam (Abb. 1). Ebenso wurden, besonders in einem Versuchsfeld mit dreifach überhöhtem Wärmeentzug, Einflüsse auf Pflanzen festgestellt; Rosen blühten später und weniger stark, und Blumenzwiebeln wurden weitgehend zerstört.

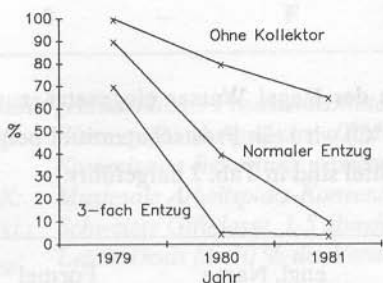


Abb. 1: Regenwurmaktivität, gemessen am Eingraben von Apfelbaumblättern (in %), jeweils Ende September (nach Werten von TROEDSSON, 1983)

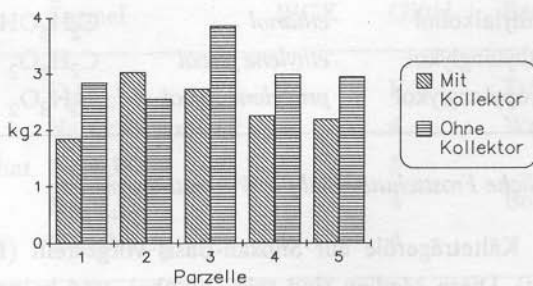


Abb. 2: Kartoffelernte (September 1982) auf Parzellen mit und ohne Erdkollektor (nach Werten von SIA, 1988)

Ein weiterer Versuch ist aus der Schweiz beschrieben (SIA, 1988); dabei wurde die Kartoffelernte auf verschiedenen Parzellen mit und ohne Erdkollektor erfaßt (Abb. 2). Insgesamt wurde über dem (unterdimensionierten) Kollektor ~21 % weniger Ern-

tegewicht erzielt. Längeres Liegenbleiben von Schnee im Frühjahr auf Erdkollektorflächen wurde wiederholt beobachtet.

Insgesamt ist der Normalbetrieb, zumindestens bei Grundwasserwärmepumpen und Erdsonden, ohne nennenswerte Auswirkung auf die Umwelt zu realisieren. Besonderes Augenmerk muß aber auf Schadensfälle gerichtet werden, bei denen Wärmeträgermedien oder Arbeitsmittel austreten und in Luft, Boden und Grundwasser gelangen können.

### Wärmeträgermedien (Sole)

Als Wärmeträgermedium wird in der Regel Wasser eingesetzt, zur Erzielung eines tieferen Gefrierpunktes (-10 bis -20 °C) wird ein Frostschutzmittel beigegeben. Die verschiedenen bekannten Frostschutzmittel sind in Tab. 2 aufgeführt.

Name	Synonym	engl. Name	Formel	Bemerkungen
Natriumchlorid	Kochsalz	<i>sodium chloride</i>	NaCl	stark korrosiv
Calciumchlorid		<i>calcium chloride</i>	CaCl <sub>2</sub>	korrosiv
Kaliumcarbonat	Pottasche	<i>potassium carbonate</i>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	korrosiv
Methanol	Methylalkohol	<i>methanol</i>	CH <sub>3</sub> OH	giftig
Ethanol	Äthylalkohol	<i>ethanol</i>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	
Ethandiol	Ethylenglykol	<i>ethylene glycol</i>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Antifrogen N <sup>1)</sup>
1,2-Propandiol	Propylenglykol	<i>propylene glycol</i>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Antifrogen L <sup>1)</sup>

Tab. 2: Gebräuchliche Frostschutzmittel für Wärmeträgermedien

Neuerdings wurden Kälteträgeröle auf Siloxan-Basis vorgestellt (Patentanmeldung Bayer AG, Leverkusen). Diese Medien sind salz-, alkohol- und halogenkohlenwasserstofffrei und besitzen eine geringe Viskosität bei niedrigen Temperaturen (bis etwa -140 °C). Einem Einsatz in Erdsonden steht vorerst der zu erwartende hohe Preis entgegen.

Tab. 3 gibt einen Überblick über die wichtigsten Umwelt- und Toxizitätsparameter der gebräuchlichen Frostschutzmittel.

<sup>1)</sup>Handelsnamen, eingetragene Warenzeichen der Hoechst AG, Frankfurt-Hoechst



Name	WGK	MAK	Giftkl.	LD <sub>50</sub> oral	Bemerkungen
Natriumchlorid	0	--	F	3000 mg/kg	
Calciumchlorid	0	--	F	1000 mg/kg	
Kaliumcarbonat	1	--	4	1870 mg/kg	
Methanol	1	200 ppm	3	5628 mg/kg	Augenschäden
Ethanol	0	1000 ppm	F	7060 mg/kg	
Ethandiol	0	--	4	4700 mg/kg	Nierenschäden
1,2-Propandiol	0	--	F	20000 mg/kg	

Tab. 3: *Toxizität gebräuchlicher Frostschutzmittel*  
 WGK: Wassergefährdungsklasse (BMI, 1985); fortgeschrieben durch die Kommission Bewertung wassergefährdender Stoffe (KBwS)  
 MAK: Maximale Arbeitsplatz-Konzentration  
 Giftkl.: Schweizer Giftklasse, 1-5 abnehmend, F: Giftklassenfrei  
 LD<sub>50</sub>: Letale Dosis für 50 % der Versuchstiere (hier: Ratten)

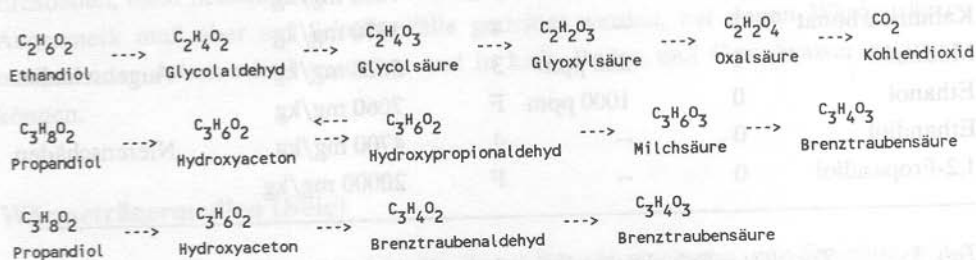
Bei Salzlösungen, in geringerem Maße auch bei Alkoholen und Glykolen, sind Korrosionsinhibitoren erforderlich. Tab. 4 gibt die wichtigsten Daten einiger dafür eingesetzter Stoffe wieder. Die Konzentration bewegt sich meist im Bereich um 1 %.

Name	Formel	WGK	Giftkl.	Bemerkungen
Glukose	$C_6H_{12}O_6$	0	F	Traubenzucker
Natriumsilikat	$Na_2O \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$	--	4	Wasserglas
Natriumbiphosphat	$NaH_2PO_4$	1	5	
Natriumborat	$Na_2B_4O_7$	--	4	Borax
Natriumbenzoat	$C_7H_5NaO_2$	1	4	

Tab. 4: *Korrosionsinhibitoren (Auswahl)*  
 WGK: Wassergefährdungsklasse (BMI, 1985); fortgeschrieben durch die Kommission Bewertung wassergefährdender Stoffe (KBwS)  
 Giftkl.: Schweizer Giftklasse, 1-5 abnehmend, F: Giftklassenfrei

In der überwiegenden Zahl der Anlagen in Deutschland, Österreich und der Schweiz ist Ethandiol (Ethylenglykol) als Frostschutzmittel eingesetzt, meist in einer Konzentra-

tion von 33 % (Frostschutz bis  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). CEDHEIM (1986) stellte fest, daß sich im Kontakt mit Metallen oder unter dem Einfluß von Sauerstoff (bei Undichtigkeit oder ungenügender Entlüftung) Frostschutzmittel auf Glykolbasis zersetzen können. Typische Reaktionswege bei der Oxidation sind:



Außerdem können  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  (Essigsäure),  $\text{CH}_2\text{O}_2$  (Ameisensäure) und  $\text{CH}_2\text{O}$  (Formaldehyd) entstehen.

In Sonnenkollektoren werden die gleichen Frostschutzmittel eingesetzt, hier fand CEDHEIM (1986) die in Tab. 5 wiedergegebenen Gehalte an Abbauprodukten (nach etwa vier Betriebsjahren). Die Temperaturen und vor allem die Temperaturänderungen in Sonnenkollektoren sind erheblich höher als in Erdkolektor- und Erdsondenanlagen, daher sind dort die zu erwartenden Zersetzungsreaktionen sicher eher langsamer.

Anlagenstandorte:	Vårgårda	Ytterby	Mölnlycke	Stommen
Verbindung	Propandiol	Propandiol	Propandiol	Ethandiol
Essigsäure	4,5 mg/l	0,4 mg/l	8,1 mg/l	--
Milchsäure	4,1 mg/l	3,1 mg/l	8,6 mg/l	--
Ameisensäure	5,9 mg/l	1,0 mg/l	3,7 mg/l	3,0 mg/l
Glycolsäure	--	--	--	3,4 mg/l
Glyoxylsäure	--	--	--	0,4 mg/l
Oxalsäure	4,5 mg/l	1,1 mg/l	2,5 mg/l	11,9 mg/l
Summe	19,0 mg/l	5,6 mg/l	22,9 mg/l	18,7 mg/l

Tab. 5: Abbauprodukte von Glykolen in Sonnenkollektoren (nach CEDHEIM, 1986)

Zwar sind die meisten Stoffe der Tab. 5 in WGK 1 eingeordnet, doch ist der Gehalt mit rund 6 - 23 mg/l so gering, daß eine Gefährdung für Wasser und Boden nicht zu



befürchten ist. Alle Stoffe sind auch biologisch weiter abbaubar.

LØKKE (1984) und SOMMER *et al.* (1986) führten Laborversuche durch, bei denen Ethanol und Ethandiol durch jeweils 20 cm eines glazialen sandigen Lehmessickertern (Abb. 3). Die Proben waren mit  $^{14}\text{C}$  markiert, dieses Isotop wurde nach dem Durchsickern gemessen und auf die Konzentration des Ausgangsstoffes (Ethanol bzw. Ethandiol) zurückgerechnet.

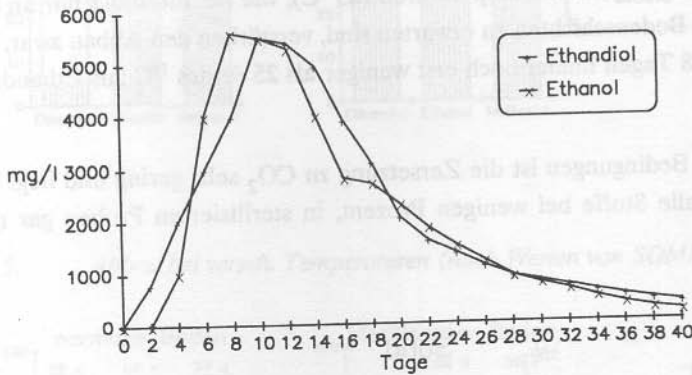


Abb. 3: Durchsickern von Ethanol und Ethandiol durch 20 cm sandigen Lehm. einmalige Zugabe von  $278 \text{ g/m}^2$ , Filtergeschwindigkeit  $3,5 \text{ mm/Tag}$ , Sickerstoffe auf Ausgangsstoff zurückgerechnet (nach SOMMER *et al.*, 1986).

Stoff	nach LANDOLT & BÖRNSTEIN (1969)	nach SOMMER <i>et al.</i> (1986)
Ethanol	$0,69 - 1,24 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ Mittel $0,96 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	$0,9 - 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ Mittel $2,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Ethandiol	$0,93 - 1,16 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ Mittel $1,05 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	$2,0 - 6,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ Mittel $4,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Tab. 6: Dispersionskoeffizienten für Ethanol und Ethandiol

Bei weiteren Versuchen von SOMMER *et al.* (1986) wurden Proben verschiedener Böden mit jeweils 1000 ppm Ethandiol, Ethanol, Methanol oder Na-Benzolat kontaminiert. Diese Stoffe waren mit  $^{14}\text{C}$  markiert; die Proben wurden ständig mit Wasser durchströmt und der Anteil des  $^{14}\text{C}$  in einzelnen Komponenten gemessen. Der Abbau unter aeroben und anaeroben Bedingungen und bei verschiedenen Temperaturen wurde erfaßt (Abb. 4, 5, 6). Damit konnte gezeigt werden, daß unter aeroben Bedingungen in tonigem Material ein fast vollständiger Abbau bis zu  $\text{CO}_2$  stattfindet.

In sandigem Material gilt dies auch für Ethanol und Methanol,  $^{14}\text{C}$  aus Ethandiol dagegen fand sich überwiegend im wässrigen Extrakt (als Ethandiol oder andere wasserlösliche Abbauprodukte). Höhere Temperaturen ( $25^\circ\text{C}$ ), wie sie allerdings nur im Sommer in den obersten Bodenschichten zu erwarten sind, verstärken den Abbau zwar, doch sind im Sand nach 28 Tagen immer noch erst weniger als 25 % des  $^{14}\text{C}$  aus Ethandiol in  $\text{CO}_2$  zu finden.

Unter anaeroben Bedingungen ist die Zersetzung zu  $\text{CO}_2$  sehr gering und liegt nach etwa 80 Tagen für alle Stoffe bei wenigen Prozent, in sterilisierten Proben gar unter 0,3 %.

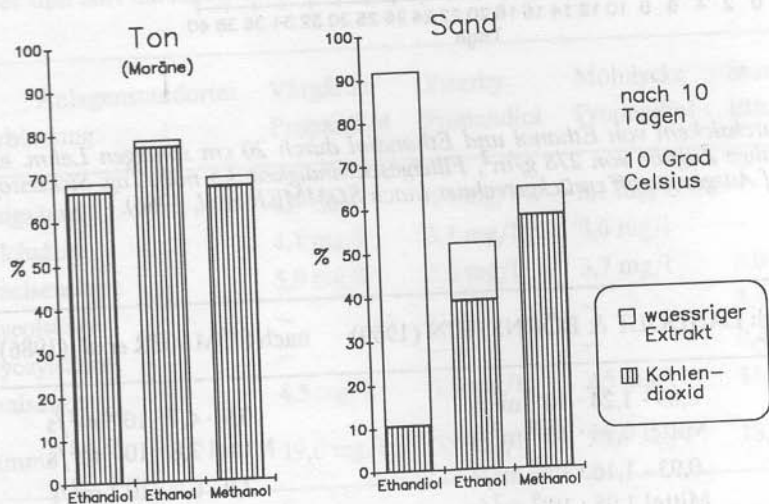


Abb. 4: Abbau von Alkoholen und Glykol (nach Werten von SOMMER *et al.*, 1986)

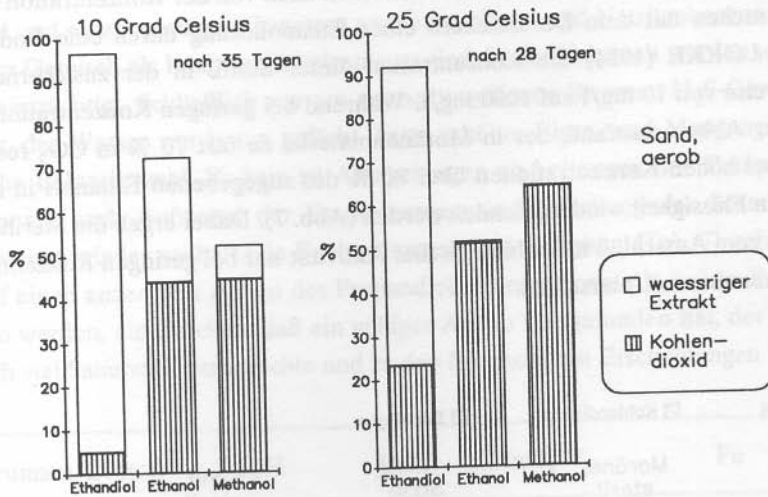


Abb. 5: Abbau bei versch. Temperaturen (nach Werten von SOMMER et al., 1986)

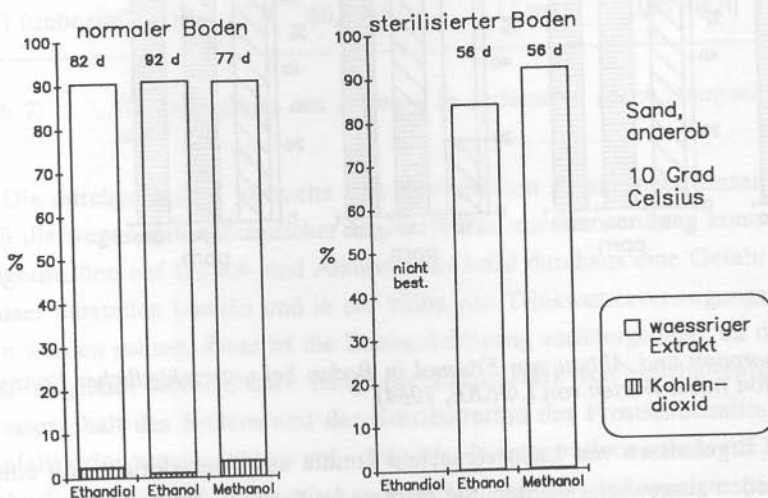


Abb. 6: Einfluß der mikrobiol. Aktivität (nach Werten von SOMMER et al., 1986)

Art und Geschwindigkeit des Abbaues sind natürlich auch von der Konzentration abhängig. In Versuchen mit dem Durchsickern einer Ethanol-Lösung durch eine Bodenprobe erhöhte LØKKE (1984) die Konzentration dieser Stoffe in der zusicckernden Lösung stufenweise von 10 mg/l auf 1000 mg/l. Während bei geringen Konzentrationen ein vollständiger Abbau stattfand, der in Moränenmaterial zu fast 70 % in CO<sub>2</sub> resultierte, konnte bei hohen Konzentrationen über 80 % des zugegebenen Ethanols in der durchgesickerten Flüssigkeit wiedergefunden werden (Abb. 7). Dabei ergab die Sterilisation des Bodens zum Ausschluß mikrobiologischer Aktivität nur bei geringen Konzentrationen einen erkennbaren Unterschied.

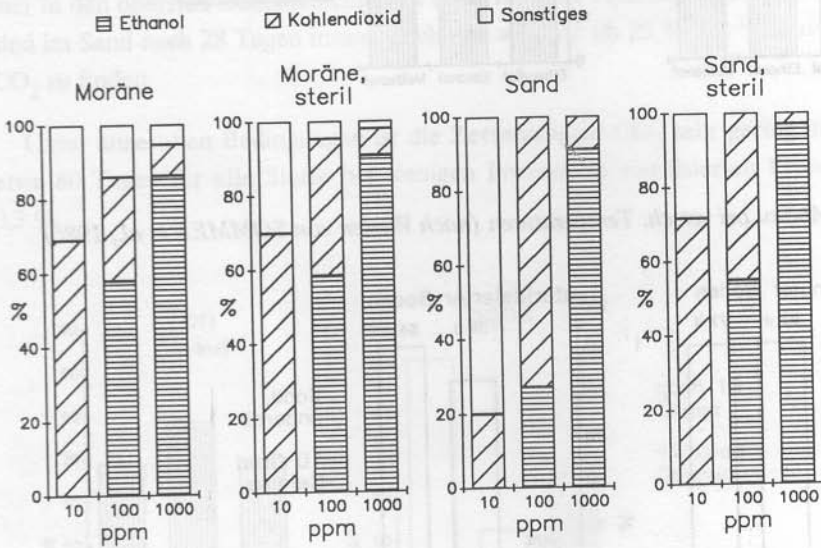


Abb. 7: Absorption und Abbau von Ethanol in Boden bei unterschiedlicher Konzentration (nach Werten von LØKKE, 1984)

Neben diesen Ergebnissen von Laborversuchen konnte auch der Bericht von einer Leckage in Schweden ausgewertet werden. Sie erfolgte im Frühjahr 1983 an einem horizontalen Erdkollector eines Wohnhauses in Vallentuna bei Stockholm. Das aus einem eigenen Brunnen stammende Trinkwasser entwickelte Schaum und starken Geruch nach Chemikalien. Einige Tage darauf konnte festgestellt werden, daß aus dem Erdkollector

etwa 150-200 l Flüssigkeit ausgetreten waren, was einem Anteil von 40-50 l 1,2-Propan-  
diol und einem geringen Quantum an Natriumborat und Natriumbenzoat entspricht, die  
dem Gemisch als Inhibitoren beigemischt sind. In der Folgezeit wurden weitere Brunnen  
beeinträchtigt. Schließlich war am zuerst betroffenen Brunnen  $H_2S$ -Geruch wahrnehm-  
bar, das Wasser war braun gefärbt, hatte erhöhte Eisen- und Mangangehalte und eine  
hohe Bakterienzahl. Es kam zu Ablagerungen an Leitungen und Pumpen. Erst rund 5  
Monate nach Auftreten der Erscheinungen und Behebung des Schadens waren alle  
Brunnen wieder sauber. Die Beobachtungen und Analysen (Tab. 7) geben den Hinweis  
auf einen anaeroben Abbau des Propandiols. Dieses konnte in keiner Probe nachgewie-  
sen werden, ein Zeichen, daß ein völliger Abbau stattgefunden hat, der aber offensicht-  
lich viel Sauerstoff verbrauchte und zu den festgestellten Erscheinungen führte.

Brunnen, Datum	pH	Leitf.	KMnO <sub>4</sub> -V.	Fe	Mn
1:7, 5.4.83	7,1	49 mS/m	350 mg/l	0,78 mg/l	0,07 mg/l
1:13, 19.4.83	6,8	49,2 mS/m	62 mg/l	2,62 mg/l	0,43 mg/l
1:13, 3.5.83	7,2	57 mS/m	14 mg/l	0,13 mg/l	0,67 mg/l
1:14, 25.5.83	7,0	62 mS/m	56 mg/l	0,65 mg/l	2,16 mg/l
1:11 (unbeeinflusst)	7,9	60,5 mS/m	11 mg/l	0,05 mg/l	0,05 mg/l

Tab. 7: *Wasseranalysen aus Brunnen in Vallentuna (nach Analysen des SLL, Upp-  
sala)*

Die durchgeführten Versuche und gesammelten Erfahrungen lassen den Schluß zu,  
daß die wegen guter technischer Eigenschaften zur Verwendung kommenden Wärme-  
trägermedien auf Glykol- und Alkoholbasis lokal durchaus eine Gefahr für das Grund-  
wasser darstellen können und in der Nähe von Trinkwasserversorgungsanlagen vermie-  
den werden sollten. Zwar ist die Beeinträchtigung vorübergehend, da die Stoffe mikro-  
biell abgebaut werden, doch hängt der Effekt stark von Beschaffenheit, Temperatur,  
Wassergehalt des Bodens und der Konzentration des Frostschutzmittels ab. Ungünsti-  
genfalls erfordert der Abbau auf erträgliche Konzentrationen mehrere Jahre. Die in der  
Tab. 2 aufgeführten anorganischen Frostschutzmittel sind weniger problematisch, so-  
lange nur unbedenkliche Korrosionsinhibitoren zugesetzt werden. Das Grundwasser  
wird eine gewisse Konzentrationssteigerung an Ionen erfahren, die ohnehin die Haupt-  
menge der gelösten Stoffe umfassen.

## Wärmepumpen-Arbeitsmittel (Kältemittel)

Seit Jahrzehnten sind Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW's) die gängigen Arbeitsmittel in der Kältetechnik (Tab. 8). Sie haben das giftige und geruchsintensive Arbeitsmittel Ammoniak weitgehend abgelöst. FCKW's werden nun aber für den Abbau von Ozon in der Atmosphäre verantwortlich gemacht und sind auch an der langfristigen Erwärmung der Atmosphäre (Treibhauseffekt) beteiligt. Diese Auswirkungen, die z.B. durch IMOS (1975) schon sehr früh dargestellt wurden, werden momentan weltweit diskutiert. Eine Einschränkung bis hin zum vollständigen Ersatz der FCKW's ist damit für die nächste Zukunft geplant (Abb. 8).

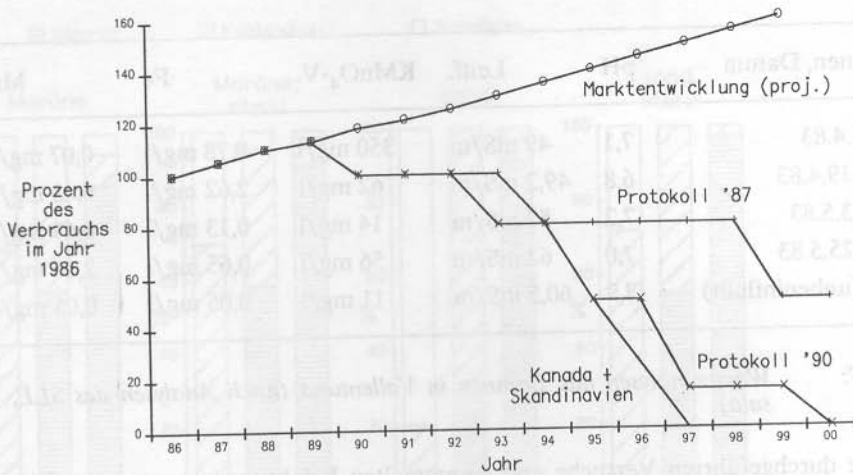


Abb. 8: Entwicklung des FCKW-Verbrauchs nach verschiedenen internationalen Festlegungen

Während Klimaanlage und Kältemaschinen überwiegend mit R 12 betrieben werden, was in Deutschland bis 1995 sukzessive verboten wird, hat sich für Wärmepumpen inzwischen das teilhalogenierte R 22 weitgehend durchgesetzt. Seine Umwelteigenschaften im Hinblick auf die Atmosphäre sind deutlich besser (s. Tab. 9). Allerdings soll die Herstellung auch von R 22 und von Geräten, die mit R 22 arbeiten, ab dem Jahre 2000 nicht mehr zulässig sein. Damit ist bei der Betrachtung von Gefahren für Grundwasser und Boden der Blick vor allem auf mögliche Ersatzstoffe zu richten, und auch mit dem Einsatz heute noch nicht auf diesem Sektor bekannter Stoffe muß gerechnet werden.



Name		Formel	Bemerkungen
R 12	Dichlordifluormethan	$\text{CCl}_2\text{F}_2$	Standard in Klimaanlage n und Kühlschränken
R 22	Monochlordifluormethan	$\text{CHClF}_2$	Standard für Wärmepum- pen
R 125	Pentafluorethan	$\text{C}_2\text{HF}_5$	langfristig als Ersatz
R 134a	Tetrafluorethan	$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$	mittelfristig als Ersatz
R 143a	Trifluorethan	$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$	langfr. Ersatz, brennbar
R 152a	Difluorethan	$\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$	kurzfr. Ersatz, brennbar
R 502	Azeotropes Gemisch	$\text{CHClF}_2/\text{C}_2\text{ClF}_5$	48,8 % R22/51,2 % R115
R 717	Ammoniak	$\text{NH}_3$	ehem. Standardkältemit- tel, Geruchsbelästigung

Tab. 8: Gebräuchliche Arbeitsmittel für Wärmepumpen und mögliche Alternativen

Beim Ersatz von FCKW's wie R 12 und R 22 sind vor allem reine Flourkohlenwasserstoffe (FKW's) auf Ethanbasis im Gespräch. Diese Substanzen sind wegen des fehlenden Chlor für das Ozon in der Stratosphäre unschädlich, haben aber ebenfalls ein, wenn auch vergleichsweise geringes, Treibhauspotential (Abb. 9).

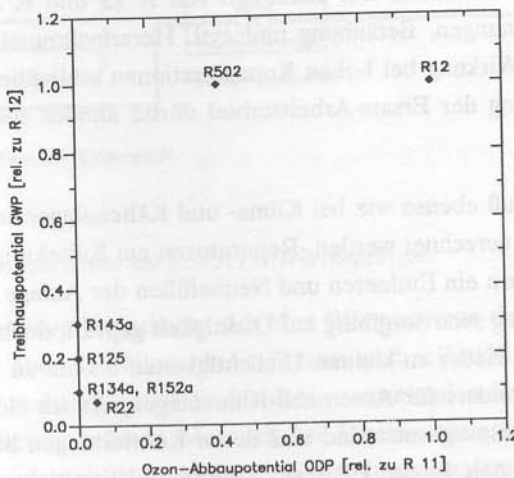


Abb. 9: Einflüsse verschiedener FCKW's und FKW's auf die Atmosphäre

Name	WGK	MAK	LC <sub>50</sub> inhalativ	Giftkl.	ODP	GWP
R 12	--	1000 ppm	80 ppm (Maus)	5	1,0	1,0
R 22	--	500 ppm	28 ppm (Ratte)	5	0,05	0,07
R 125	--	n.b.	n.b.	n.b.	0	<0,2
R 134a	--	n.b.	n.b.	n.b.	0	<0,1
R 143a	--	n.b.	n.b.	n.b.	0	<0,3
R 152a	--	n.b.	977 mg/l (Maus)	5	0	<0,1
R 502	--	n.b.	n.b.	5	<0,4	1
R 717	2	50 ppm	2000 ppm (Ratte)	2	0	n.b.

Tab. 9: *Toxizität und Umweltrelevanz gebräuchlicher Arbeitsmittel für Wärmepumpen*  
*n.b.:* Nicht bekannt  
*WGK:* Wassergefährdungsklasse (BMI, 1985); fortgeschrieben durch die  
 Kommission Bewertung wassergefährdender Stoffe (KBwS)  
*MAK:* Maximale Arbeitsplatz-Konzentration  
*LC<sub>50</sub>:* Letale Konzentration für 50 % der Versuchstiere (30 min. Inhalation)  
*Giftkl.:* Schweizer Giftklasse, 1-5 abnehmend  
*ODP:* Ozonabbaupotential (Ozon Depletion Potential); relativ, R 11 = 1,0  
*GWP:* Treibhauspotential (Global Warming Potential); relativ, R 12 = 1,0

Für den Menschen sind die FCKW- bzw. FKW-Kältemittel grundsätzlich weniger gefährlich als der giftige Ammoniak. Bei Einatmen von R 12 und R 22 kommt es zu rauschähnlichen Erscheinungen, Betäubung und evtl. Herzrhythmusstörungen, bis die sauerstoffverdrängende Wirkung bei hohen Konzentrationen schließlich zum Erstickten führen kann. Die Wirkung der Ersatz-Arbeitsmittel dürfte ähnlich sein, ist aber noch nicht letztgültig bestimmt.

Bei Wärmepumpen muß ebenso wie bei Klima- und Kälteanlagen immer mit einem Verlust an Arbeitsmittel gerechnet werden. Reparaturen am Kältekreislauf (z.B. Kompressoraustausch) erfordern ein Entleeren und Neubefüllen der Anlage. Die Maschinen werden bei der Herstellung zwar sorgfältig auf Dichtigkeit geprüft, doch kommt es nach längerem Betrieb immer wieder zu kleinen Undichtigkeiten bis hin zu Beschädigungen von außen. Dies gilt besonders für Automobil-Klimanlagen, die im Normalbetrieb erheblichen Erschütterungen ausgesetzt sind und deren Rohrleitungen bei einem Unfall leicht zerstört werden können. In den USA, wo Automobil-Klimanlagen weit verbreitet sind, rechnet man mit einem durchschnittlichen Kältemittelverbrauch von etwa dem

Zehnfachen der Erstbefüllung über die gesamte Lebensdauer des Fahrzeuges. Für Reparaturen an Klimanlagen, Kühlschränken etc. gibt es inzwischen Geräte, die das Kältemittel absaugen und es entweder dem Recycling zuführen oder direkt aufbereiten und zur Wiederbefüllung bereithalten. Diese Technik sollte auch bei Wärmepumpen zum selbstverständlichen Standard gehören.

Eine Schwachstelle bei Wärmepumpen sind grundsätzlich Verbindungen von Kältemittel-Leitungen, die erst am Standort der Anlage hergestellt werden, seien es sog. Split-Kupplungen oder Lötnahte. Dies ist bei allen Systemen mit Direktverdampfung der Fall. Besonders kritisch sind Anlagen mit Direktkondensation, da im Kondensator die Drücke ja erheblich höher liegen. Ein System mit Direktkondensation wurde durch die Firma SOFATH in Frankreich entwickelt (Abb. 10) und wird inzwischen durch Unternehmen in der Schweiz und in Deutschland vertrieben.

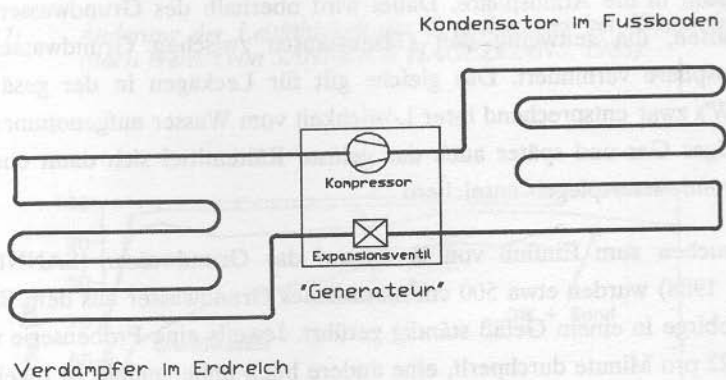


Abb. 10: Prinzipschema der SOFATH-Wärmepumpe

Bei Arbeitsmittelverlust schaltet sich eine Wärmepumpe durch den sinkenden Druck im Verdampfer über den Niederdruck-Pressostaten selbsttätig ab. Bei Wärmepumpen im Einfamilienhausbereich sind die bis dahin austretenden Gasmengen vergleichsweise gering, bei größeren Anlagen wie auch bei Direktverdampfungs-Wärmepumpen (vor allem bei Vorhandensein eines größeren Kältemittelsammlers) können jedoch beträchtliche Mengen des Arbeitsmittels austreten, bevor die Maschine abschaltet und damit die

Leckage entdeckt wird. Grundsätzlich kann ein Leck zur Außenluft oder zum Heizungswasser führen, bei Grundwasser-Wärmepumpen über den Verdampfer auch zum Grundwasser, das über den Schluckbrunnen wieder in den Aquifer eingeleitet wird. Bei Sole-Wärmepumpen würde ein Leck im Verdampfer zuerst zum Kälteübertragungsmedium führen, was sich seinerseits in einem geschlossenen Kreislauf befindet; hier ist somit eine zusätzliche Barriere vorhanden. Bei Direktverdampfungsanlagen ist, je nach Standort und eingesetztem System, ein direkter Austritt in die gesättigte oder ungesättigte Zone des Erdreichs möglich.

Alle eingesetzten Arbeitsmittel sind bei Temperaturen über 0 °C und Atmosphärendruck gasförmig, so beträgt z.B. für R 22 der Dampfdruck 4,98 bar bei 0 °C. Die FCKW's sind bei gleichem Druck durchweg schwerer als Luft, R 22 hat z.B. etwa die vierfache Dichte von Luft bei Atmosphärendruck. Bei einer Leckage reichern sie sich also am Boden an, größere Mengen können durch ihre sauerstoffverdrängende Wirkung dabei für Lebewesen gefährlich werden. Bei Leckagen in der ungesättigten Bodenzone verteilt sich das Arbeitsmittel in den Porenräumen oberhalb des Grundwasserspiegels und diffundiert langsam in die Atmosphäre. Dabei wird oberhalb des Grundwassers eine Barriere geschaffen, die zeitweilig den Gasaustausch zwischen Grundwasser und Bodenluft/Atmosphäre verhindert. Das gleiche gilt für Leckagen in der gesättigten Zone, wo FCKW's zwar entsprechend ihrer Löslichkeit vom Wasser aufgenommen werden, überschüssiges Gas und später auch das gelöste Kältemittel sich dann ebenfalls oberhalb des Grundwasserspiegels anreichern.

In Laborversuchen zum Einfluß von R 22 auf das Grundwasser (SANNER & HAGELGANS, 1988) wurden etwa 500 cm<sup>3</sup> natürliches Grundwasser aus dem Rheinischen Schiefergebirge in einem Gefäß ständig gerührt. Jeweils eine Probenserie wurde von 200 cm<sup>3</sup> R 22 pro Minute durchperlt, eine andere blieb unbehandelt. In regelmäßigen Zeitabständen wurden pH-Wert, Leitfähigkeit, Oxidationspotential etc. gemessen, ebenso wurden Proben des wässrigen Extraktes gaschromatographisch untersucht. Neben reinem Grundwasser wurden auch Suspensionen mit Ton und Sand untersucht. Die elektrische Leitfähigkeit blieb über mehrere Stunden fast unverändert (Abb. 11), nur in der Tonsuspension nahm sie ganz leicht ab.

Im wässrigen Extrakt der Sandsuspension fand sich in geringen Mengen gelöstes R 22, bei der Tonsuspension konnten nur Spuren gefunden werden (evtl. Adsorption an Tonmineralen).

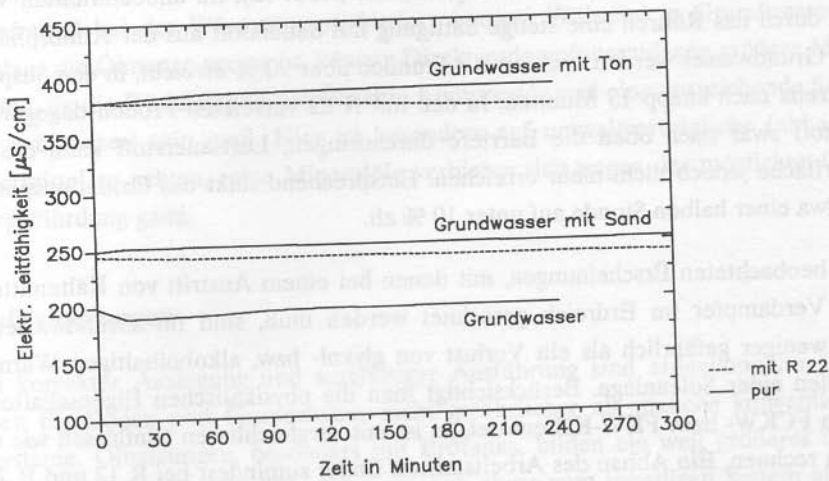


Abb. 11: Änderung der Leitfähigkeit des Grundwassers bei Kontamination mit R 22 (nach Werten von SANNER & HAGELGANS, 1988)

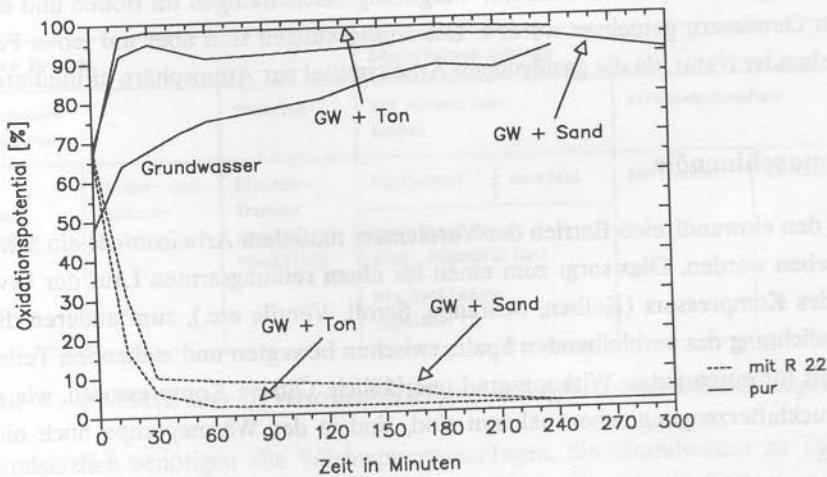


Abb. 12: Änderung des Oxidationspotentials des Grundwassers bei Kontamination mit R 22 (nach Werten von SANNER & HAGELGANS, 1988)

Über der Wasseroberfläche bildete sich recht schnell eine Barriere aus R 22, die den Gasaustausch zwischen der leichteren Luft und dem Wasser verhinderte. Dies zeigt sich drastisch in den Werten des Oxidationspotentials (Abb. 12). Im unbeeinflussten Wasser erfolgt durch das Rühren eine stetige Sättigung mit Sauerstoff aus der Atmosphäre; im reinen Grundwasser werden nach etwa 4 Stunden über 90 % erreicht, in den Suspensionen bereits nach knapp 15 Minuten. In den mit R 22 versetzten Proben dagegen kann Sauerstoff zwar nach oben die Barriere durchdringen, Luftsauerstoff kann die Wasseroberfläche jedoch nicht mehr erreichen. Entsprechend sinkt das Oxidationspotential nach etwa einer halben Stunde auf unter 10 % ab.

Die beobachteten Erscheinungen, mit denen bei einem Austritt von Kältemittel aus einem Verdampfer im Erdreich gerechnet werden muß, sind für Grundwasser und Boden weniger gefährlich als ein Verlust von glykol- bzw. alkoholhaltigen Wärmeträgermedien einer Soleanlage. Berücksichtigt man die physikalischen Eigenschaften der anderen FCKW- bzw. FKW-Kältemittel, so ist mit vergleichbaren Einflüssen wie durch R 22 zu rechnen. Ein Abbau des Arbeitsmittels findet zumindest bei R 12 und R 22 am und im Boden nicht statt, erst durch die UV-Bestrahlung in der höheren Stratosphäre werden diese Stoffe zerlegt und bewirken durch die dabei entstehenden einzelnen Chlor-Atome den Ozonabbau.

Die Fauna der oberen Bodenzone würde durch Sauerstoffmangel beeinträchtigt; bei Anwendung von Ammoniak muß mit Vergiftungserscheinungen im Boden und naheliegenden Gewässern gerechnet werden. Die Auswirkungen sind aber auf jeden Fall vorübergehender Natur, da die gasförmigen Arbeitsmittel zur Atmosphäre diffundieren.

## Kältemaschinenöle

Für den einwandfreien Betrieb des Verdichters muß dem Arbeitsmittel ein Schmieröl beigegeben werden. Dies sorgt zum einen für einen reibungsarmen Lauf der bewegten Teile des Kompressors (Kolben, Schraube, Scroll, Ventile etc.), zum anderen dient es der Abdichtung des verbleibenden Spalts zwischen bewegten und stehenden Teilen und ist damit für einen guten Wirkungsgrad unerlässlich. Ölfreie Kompressoren, wie sie bei der Druckluftherzeugung schon bekannt sind, sind in der Wärmepumpe noch nicht im Einsatz.

Nicht jedes Öl ist für Wärmepumpen und Kältemaschinen geeignet. Synthetische



Schmieröle sind teilweise recht gut umweltverträglich, doch werden für R 12 noch reine Mineralöle und für R 22 und R 502 halbsynthetische Öle empfohlen. Im Hinblick auf neue Arbeitsmittel sollte auch die Entwicklung bzw. Anwendung umweltverträglicher Schmiermittel bei der Wärmepumpe forciert werden. Während in Grundwasser- und Soleanlage die Ölmenge gering ist, können Direktverdampfungsanlagen größere Mengen enthalten, da die Rückführung des Öls zum Kompressor und eine ausreichende Schmierung gewährleistet sein muß. Hier ist besonders auf umweltverträgliche (abbaubare) Schmiermittel zu achten, reine Mineralöle verbieten sich wegen der möglichen Grundwassergefährdung ganz.

## Schlußfolgerungen

Bei korrekter Auslegung und sorgfältiger Ausführung sind erdgekoppelte Wärmepumpen für Boden und Grundwasser nicht gefährlicher als manche konventionellen Heizsysteme. Ölheizungen, besonders mit Erdtanks, bilden ein weit größeres Gefährdungspotential. Doch ist die Einschätzung auch etwas vom jeweiligen System abhängig (Tab. 10). Offene Systeme sind ein ständiger Eingriff in das Grundwasser, sie sollten nur außerhalb von Trinkwasserschutzgebieten eingesetzt werden. Zu den offenen Systemen gehören auch Brunnen mit Gewinnung und Versickerung in der gleichen, entsprechend tiefen Bohrung; in diesen Anlagen ist übrigens auch kein Einsatz von Frostschutzmitteln möglich.

Offene Systeme			Geschlossene Systeme			
Grundwasser-Wärmepumpe		Sonstige	Mit Wärmeträger (Sole)		Direktverdampfung	
Nur Förderbrunnen	Förder- und Schluckbrunnen	Einlochbrunnen (System "Geohill")	horizontal	vertikal	horizontal	vertikal
			Ohne Nachladung (nat. Regeneration)			

Tab. 10: Übersicht über die verschiedenen Systeme erdgekoppelter Wärmepumpen

Grundsätzlich benötigen alle Wärmepumpenanlagen, die Grundwasser zu Tage fördern, oder deren Wärmetauscher unter die Grundwasseroberfläche reichen, eine wasserrechtliche Erlaubnis nach § 7 WHG bzw. nach den entsprechenden Wassergesetzen

der Länder. Dabei haben einzelne Länder unterschiedliche Vorgaben, so z.B. Hessen<sup>2)</sup> und Nordrhein-Westfalen<sup>3)</sup>. Die u.U. große Ausdehnung von Trinkwasserschutzgebieten Zone IIIb, die ja das gesamte Einzugsgebiet eines Brunnens umfassen soll, läßt bei geschlossenen Anlagen eine Prüfung des Einzelfalls in dieser Zone geboten erscheinen, da die von einer erdgekoppelten Wärmepumpe ausgehenden Gefahren für das Grundwasser bei richtiger Planung doch lokal relativ begrenzt sind.

## Danksagung

Die Autoren möchten nicht versäumen, für Mithilfe durch Information und Überlassung von Unterlagen den Herren Palne Mogensen, Djursholm, Schweden, Dr. Hans Løkke, Silkeborg, Dänemark, und Dr. Robert Endres, Bergisch-Gladbach, zu danken.

## Literatur

- Anonymus (1981): Wärmepumpe und Wasserrecht. - Energiewirtschaftliche Tagesfragen 31/7, 1981, S. 547-549
- BFR, Byggeforskningsrådet (1988): CFC i kyl- och värmepump-anläggningar (*FCKW in Kühl- und Wärmepumpenanlagen*). - 24 S., SCBR T5:1988, Stockholm
- BRANDNER, R., GILLI, P.V. & SPITZER, J. (1986): Electric Heat Pumps result in a Reduction of Air Pollutants. - Newsletter IEA Heat Pump Center 4/1, S. 5-8, Karlsruhe
- CEDHEIM, L. (1986): Nedbrytning av glykoler i värmepump och solvärmesystem (*Abbau von Glykolen in Wärmepumpen und thermischen Solarsystemen*). - 35 S., SCBR R4:1986, Stockholm
- DIN (1983): DIN 8901, Wärmepumpen mit halogenierten Kohlenwasserstoffen, Schutz von Erdreich, Grund- und Oberflächenwasser. - 4 S., Beuth Verlag, Berlin
- DVGW (1975): Technische Regeln W 101, Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete, Teil 1: Schutzgebiete für Grundwasser. - 12 S., ZfGW-Verlag, Frankfurt
- FRITZMANN, J. (1980): Wasserwirtschaftlich relevante Eigenschaften von Wärmepumpen-Kältemitteln und Wärmeträgerflüssigkeiten. - Statusseminar Wärmepumpen und Grundwasserschutz, S. 113-116, Schmidt Verl., Berlin

---

<sup>2)</sup>HMUE, 1986, "Ein generelles Verbot ist nicht zu vertreten. Allerdings sollen sie in Trinkwasserschutzgebieten nicht zugelassen werden"

<sup>3)</sup>NWMEF, 1978, "In der Zone I, II, IIIa von Trinkwasserschutzgebieten sollte eine Erlaubnis nicht erteilt werden"

- GUMSCH, K. & HÄNTZSCHEL, H. (1982): Kältemittel und Umwelt. - Luft- und Kältetechnik 1982/4, S. 196-200
- HALLDIN, S., JANSSON, P.-E. & LUNDKVIST, H. (1979): Ecological Effects of Long-term Soil Heat Pump Use. - Proc. Nordic Symposium of Earth Heat Pump Systems, Supplement S. 14-23, Göteborg
- HOECHST (1985): Frigen-Fibel für die Kälte-, Klima- und Energietechnik. - 100 S., Hoechst AG, Frankfurt
- IMOS (1975): Fluorocarbons and the Environment. - Rep. Federal Task Force on Inadvertent Modification of the Stratosphere (IMOS), Federal Council Sci. Technol., Washington
- JACOBSSON, S.O., KECK, K.-E. & JACOBSON, L. (1988): Oskadliggörande av läckande CFC-köldmedier från värmepump- och kylanläggningar, Förstudie (*Unschädlichmachen von aus Wärmepumpen- und Kälteanlagen austretenden FCKW-Kältemitteln*). - 26 S., SCBR R71:1988, Stockholm
- KOLB, D.A. & HEISE, K.-D. (1980): Ökologische Auswirkungen von Wärmepumpen mit Wärmeentzug aus Wasser. - Statusseminar Wärmepumpen und Grundwasserschutz, S. 259-344, Schmidt Verl., Berlin
- LANDOLT, . & BÖRNSTEIN, . (1969): Zahlenwerte und Funktionen. - 6. Aufl., Springer Verlag, Berlin
- LAUE, H.-J. & LEHMANN, A. (eds.) (1991): Bedeutung der Wärmepumpe zur Minderung von CO<sub>2</sub>-Emissionen. - Seminar am 17.10.1990 in Mainz, Bericht Nr. IZW 1/91, FIZ, Karlsruhe.
- LAWA, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1980): Grundlagen zur Beurteilung des Einsatzes von Wärmepumpen aus wasserwirtschaftlicher Sicht. - 52 S., ZfGW-Verlag, Frankfurt
- LØKKE, H. (1984): Leaching of Ethylene Glycol and Ethanol in Subsoils. - Water, Air and Soil Pollution 22, S. 373-387
- MELINDER, Å., BERENDSON, J., GRANRYD, E. & KYRK, B. (1989): Kölbärrare för Wärmepumpstillämpningar (*Kältträgermedien för Wärmepumpenanwendungen*). - 100 S., SCBR R18:1989, Stockholm
- PARLAR, H. & KORTE, F. (1980): Ökologische Auswirkungen von Wärmepumpenbetriebsmitteln. - Statusseminar Wärmepumpen und Grundwasserschutz, S. 101-107, Schmidt Verl., Berlin
- PASCALY, P. (1980): Praktische Erfahrungen hinsichtlich der Einflüsse von Wärmepumpen auf das Grundwasser. - Statusseminar Wärmepumpen und Grundwasserschutz, S. 147-154, Schmidt Verl., Berlin
- PFLEIDERER, G. (1980): Toxikologische Eigenschaften von Fluorkohlenwasserstoffen. - Statusseminar Wärmepumpen und Grundwasserschutz, S. 109-111, Schmidt Verl., Berlin

- SANNER, B. & HAGELGANS, V. (1988): Environmental Impact of CFC in Groundwater, a Study Regarding Direct Expansion Ground-Coupled Heat Pumps. Newsletter IEA Heat Pump Center 6/2, S. 13-15, Karlsruhe
- SIA (1988): Base de dimensionnement des systèmes exploitant la chaleur du sol à basse température (*Grundlagen zur Dimensionierung von Systemen zur Erdwärmegegewinnung bei niedrigen Temperaturen*). - 106 S., SIA/OFEN, Document D 025, Zürich
- SOMMER, S., LØKKE, H. & HELWEG, A. (1986): Undersøgelse af miljømæssige Konsekvenser ved Udslip af Frosstikringsmidler fra Varmeslanger til Jordvarme (*Untersuchungen der Umweltkonsequenzen des Austretens von Frostschutzmittel aus Erdreichkollektoren*). - 72 S., Report National Environmental Research Institute of Denmark, Silkeborg
- STEIMLE, F. (1980): Die Bedeutung der Wärmepumpe für Energiewirtschaft und Technik sowie ihr Einfluß auf die Umwelt. - Statusseminar Wärmepumpen und Grundwasserschutz, S. 19-30, Schmidt Verl., Berlin
- SVENSSON, T. (1990): Miljökonsekvenser av ny Energiteknik (*Umweltauswirkungen neuer Energietechniken*). - 82 S., SCBR T21:1990, Stockholm
- TROEDSSON, T. (1983): Ecological effects of soil-heat extraction in soil and vegetation. - Proc. Int. Conf. Subs. Heat Storage, S. 685-689, Stockholm
- WILLIBALD, D. (1980): Auswirkungen von Wärmepumpen auf das Grundwasser. - Statusseminar Wärmepumpen und Grundwasserschutz, S. 129-146, Schmidt Verl., Berlin

#### Weitere Unterlagen

- BMI, Bundesminister des Inneren (1985): Katalog wassergefährdender Stoffe. - Bek. 1.3.85, U III 6 523 074/3, GMBI 11/1985, S. 175-252, Bonn
- HMUE, Hessischer Minister für Umwelt und Energie (1986): Gewässerbenutzung durch Wärmeentzug mittels Wärmepumpen. - Erl. 3.9.86, III A 4 - 79 g 18 - 3743/86, Hess. StAnz. 40/1986, S. 1891, Wiesbaden
- NWMEL, Minister für Ernährung und Landwirtschaft NRW (1978): Gewässerbenutzung durch Wärmeentzug mittels Wärmepumpen. - RdErl. 12.1.78, III A 2 - 605/1 - 24565, MBl.NW. 11/1978, S. 167-168, Düsseldorf
- Informationsblätter "Antifrogen N" und "Antifrogen L", Organische Chemikalien Hoechst, Hoechst AG, Frankfurt
- Aufzeichnungen und Analysen von L. Lundin, Hälsovårdskontoret, S-Vallentuna, 28.10.1983; K. Bergkunt, Statens Lantbrukskemiska Laboratorium, S-Uppsala, 16.6.1983; D. Ahlkrona, AGA Thermia; Zeitungsausschnitt "Wärmepumpshaveri förgiftade brunnar" (*Wärmepumpenunglück vergiftet Brunnen*)
- Offenlegungsschrift DE 38 39 333 A1, 23.5.1990, Kälteträgeröl auf Siloxanbasis, Erfinder Dr. R. Endres und Dr. H.-H. Steinbach, Bayer AG, Leverkusen; Deutsches Patentamt, München