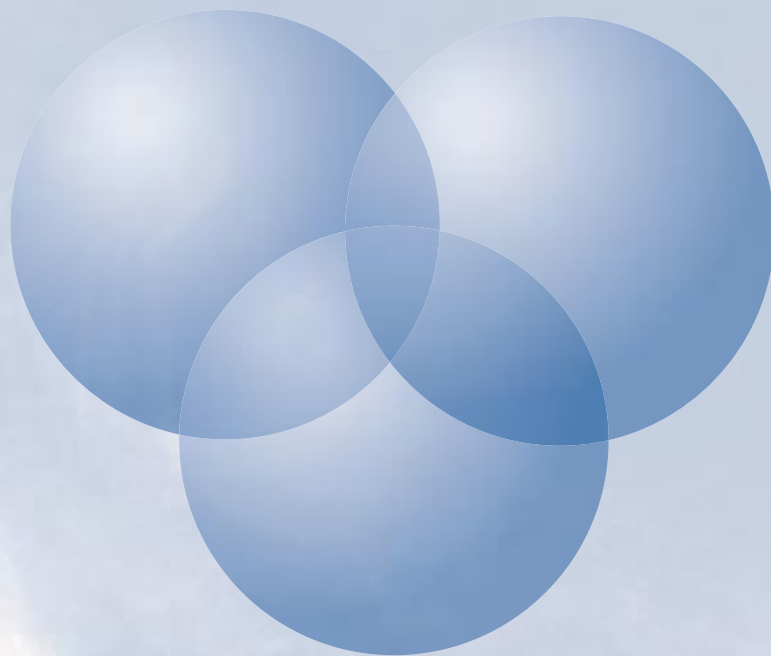


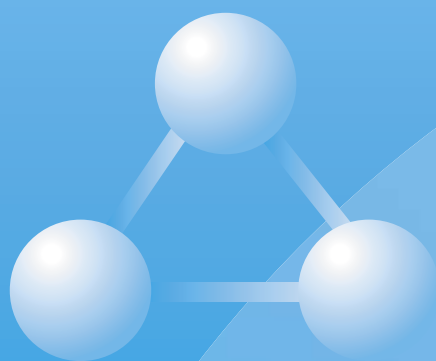


OCHRANA OZONOVÉ VRSTVY V ČESKÉ REPUBLICE

**20 let od podepsání
Montrealského
protokolu**



OCHRANA OZONOVÉ VRSTVY V ČESKÉ REPUBLICE



**20 let od podepsání
Montrealského protokolu**



Ochrana ozonové vrstvy v České republice
20 let od podepsání Montrealského protokolu

Editor:

Ing. Jakub Achrer

Autoři:

Ing. Jakub Achrer

Doc. MUDr. Karel Ettler, CSc.

JUDr. Jiří Hlaváček

Ing. Roman Hrdý, Ph.D.

RNDr. Michal Janouch, Ph.D.

Ing. Jitka Ledvinová

Prof. Ing. Jiří Petrák, CSc.

Ing. Miroslav Petrák, Ph.D.

MVDr. Jan Plachý

RNDr. Pavla Skřivánková

Dr. Ing. Václav Stejskal

Dr. Karel Vaníček, CSc.

Vydalo:

© Ministerstvo životního prostředí

Vršovická 65, 100 10 Praha 10

www.env.cz

Grafická úprava a tisk:

Informica, s.r.o.

ISBN: 978-80-7212-471-8



Obsah

Úvod do problematiky ochrany ozonové vrstvy	4
Historie a vývoj Montrealského protokolu o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu	13
Vývoj ozonové vrstvy od podepsání Montrealského protokolu a současný trend	27
Zdravotní a ekologická rizika poškozování ozonové vrstvy (s ohledem na stav v České republice)	46
Chladicí média v České republice	59
Vývoj a zajištění recyklace výrobků chlazení a zneškodnění regulovaných látek v České republice.	74
Náhrada hasiv a halonový management	80
Halogenderiváty uhlovodíků v hasební technice	102
Historický vývoj vyřazení methylbromidu a implementace alternativ.....	111



Úvod do problematiky ochrany ozonové vrstvy

Jakub Achrer

Úvod

Přelom tisíciletí je dobou, kdy si lidstvo začíná plně uvědomovat důsledky svého počínání a jeho vlivu na biosféru. Zaznamenává změny ve všech složkách životního prostředí způsobené rozvojem technologií a uvědomuje si svou roli nedílné součásti globálního ekosystému, který je protkán složitou sítí příčin a následků. Člověk se dostává do situace, kdy je nezbytně nutné přestat zavírat oči před vztahy antropogenních vlivů s planetou jako celkem, poznávat a reflektovat tyto vztahy a vyvozovat z nich velice konkrétní závěry a aktivity.

Existuje celá řada dílčích oblastí problematiky udržitelnosti života na Zemi, přičemž žádnou z nich nelze vnímat nezávisle a odděleně, ať už se jedná o dimenzi ekonomickou, sociální, ekologickou či jejich jednotlivé složky. Existují velice těsné vazby například mezi problematikou populační exploze a chudoby v rozvojových zemích, problematikou změny klimatu, dezertifikace a podobně. Podle posledních aktuálních studií souvisí změny klimatu velice těsně také s poškozováním ozonové vrstvy, která chrání Zemi před ničivými složkami slunečního záření v ultrafialové (UV) oblasti. Oba tyto jevy se navzájem ovlivňují různými způsoby a opatření přijímaná k jejich potlačení jsou z hlediska účinků v rovněž v nemenší míře provázána.

Ochrana životního prostředí je jedním ze základních aspektů otázky udržitelného života a zahrnuje v sobě celou škálu složek od snižování biodiverzity až po úniky toxických či jinak nebezpečných látek do ovzduší, vody či půdy. Ozonová vrstva a snaha o zamezení jejího poškozování je jedním z důležitých aspektů ochrany životního prostředí, který významně souvisí s mnoha dalšími složkami a jeho důsledky mají globální působnost. Jedná se o velmi aktuální problém, jehož opomíjení může přinést následky v krátkém čase a celosvětovém rozsahu.

Dnes je již všeobecně známo, že význam ozonové vrstvy tkví v její schopnosti absorbovat nebezpečné krátkovlnné sluneční záření v ultrafialové oblasti. Vzhledem ke schopnosti některých typů UV záření poškozovat molekuly DNA a vyvolávat nežádoucí reakce u celé řady organismů, je zřejmé, že život na Zemi je existencí ozonové vrstvy podmíněn a její zničení může znamenat konec života na této planetě v té podobě, v jaké jej známe. Je tedy zřejmé, že význam ozonové vrstvy je pro trvale udržitelný rozvoj kritický a že existuje zcela zřejmá souvislost mezi ochranou ozonové vrstvy a některými dalšími aspekty ochrany životního prostředí.



O knize

Tato kniha osvětluje základy problematiky ochrany ozonové vrstvy z různých hledisek a soustředí se zejména na průběh a aktuální situaci v České republice. Shrnuje dosavadní kroky, které byly v ochraně ozonové vrstvy učiněny jak na světové, tak i národní úrovni, a poskytuje některá konkrétní data, která lze na tomto poli využít. Poskytuje informace o různých odvětvích lidské činnosti, které jsou s poškozováním ozonové vrstvy a její ochranou nejtěsněji spojeny.

Doposud je ochrana ozonové vrstvy považována za kapitolu, kterou se daří úspěšně řešit, a tato publikace si mimo jiné klade za úkol ukázat důvody tohoto, sice dílčího, ale přesto velkého úspěchu. Zároveň se dotýká budoucích kroků, které bude třeba učinit, a naznačuje směr, kterým se bude ochrana ozonové vrstvy ubírat v České republice i na celosvětové úrovni.

UV záření a jeho působení

Máme-li se věnovat potřebám chránit ozonovou vrstvu, musíme nutně ozřejmit její úlohu a význam. Jak již bylo naznačeno v úvodu, klíčovým důvodem k ochraně ozonové vrstvy je ultrafialové sluneční záření, které dopadá na zemský povrch.

Pod pojmem ultrafialové záření rozumíme elektromagnetické vlnění o vlnové délce 400 až 10 nm, které lze nadále rozdělit s ohledem na účinky na živé organismy. Z tohoto hlediska rozeznáváme záření UV-A (400–315 nm), UV-B (315–280 nm) a UV-C (pod 280 nm).

Oproti poměrně málo škodlivému záření typu UV-A, které způsobuje pouze stárnutí kůže, jsou ostatní frekvenční pásma nebezpečná pro velkou část živých organismů. Zatímco smrtící záření typu UV-C je zcela pohlcováno ozonem a ve vlnových délkách pod 180 nm také kyslíkem v atmosféře, záření UV-B je pohlcováno téměř výhradně stratosférickým ozonem. S jeho úbytkem ve stratosféře dopadá na zemský povrch úměrně vyšší množství tohoto záření.

Zásadní důležitost stratosférického ozonu pro život na Zemi proto spočívá v jeho schopnosti pohlcovat nebezpečné sluneční ultrafialové záření typu UV-B. Důsledky ubývání ozonu mají za následek zvýšené pronikání nebezpečného ultrafialového záření na zemský povrch, což má celou řadu vážných negativních důsledků.

Mezi největší rizika pro zdraví člověka patří zvýšení výskytu nádorových onemocnění kůže, narušení imunitního systému a v neposlední řadě také poškození zraku.

K častému poškození pokožky patří tzv. spálení kůže při opalování, které je všeobecně známé a jehož rizika nejsou nijak zvlášť vysoká. Zvýšená expozice vůči ultrafialovému záření má dále za následek zrychlené stárnutí kůže, čemuž mnohem snáze napomáhá právě zmiňované záření typu B. Tento typ ultrafialového záření však především způsobuje mnohem vážnější narušení zdraví a tím jsou kožní nádorová onemocnění, z nichž některé mohou vést i ke vzniku smrtelných rakovinných nádorů.

Je rovněž prokázáno, že ultrafialové záření typu B negativně ovlivňuje imunitní systém člověka. Jeho působení může mít za následek jak dlouhodobé oslabení imunitního systému, tak naopak jeho hypersenzitivní reakce. UV-B záření má navíc schopnost aktivovat některé druhy virů, mezi jinými např. HIV, viry tuberkulózy nebo Lymfské boreliózy.

K poškozením očí patří obdobný jev k popálení kůže, které známe pod názvem sněžná slepota. Jedná se o reakci rohovky na zvýšenou expozici záření typu UV-B, které způsobuje zarudnutí očí, přecitlivělost na světlo, bolesti a může v některých případech rovněž vést ke vzniku nádorových onemocnění. K dalším onemocněním patří často se vyskytující šedý zákal, který se projevuje především sníženou průhledností očních čoček. Toto onemocnění je možno odstranit pouze chirurgickým zákrokem a může vést až k úplnému oslepnutí. V roce 1989 publikoval Program OSN pro životní prostředí (UNEP) informaci, že každé snížení koncentrace stratosférického ozonu o jedno procento povede ke vzniku 100 000 až 150 000 případů šedého zákalu ročně.

Vzhledem k tomu, že většina onemocnění spojených s působením záření typu UV-B vzniká schopností tohoto záření poškozovat strukturu molekul DNA, je zřejmé, že obdobnými onemocněními trpí ve značné míře nejen domácí a divoká zvířata, ale i další druhy organismů.

Živočichové od bakterií až po člověka jsou vystaveni zejména nebezpečí poškozování DNA, zatímco zelené rostliny jsou ohrožovány především inhibicí fotosyntézy a snížením odolnosti, což je rovněž zapříčiněno působením UV-B záření. Všechny tyto skutečnosti se promítají do globální zemědělské produkce a samozřejmě



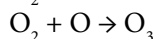
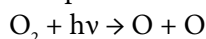
i do soustavně narušované rovnováhy ekosystémů na celé planetě. Přes vysoký výskyt poplašných zpráv a pesimismu, který zaznívá z různých stran, je však třeba konstatovat, že globální ochrana ozonové vrstvy patří zatím mezi nejúspěšnější mechanismy při snaze o zachování této planety.

Ozon ve stratosféře

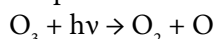
Pod označením „ozon“ rozumíme ne příliš stabilní tříatomovou modifikaci kyslíku O_3 . Bod varu ozonu je $-111,9^\circ C$. K jeho nejdůležitějším vlastnostem patří tendence k samovolnému rozkladu, která je do značné závislosti na teplotě a také na tlaku. Obecně lze říci, že s rostoucí teplotou a klesajícím tlakem roste reakční rychlost.

Rozkladem ozonu se uvolňují kyslíkové radikály, což činí ozon neobyčejně silným oxidačním činidlem. Těto vlastnosti se kromě chemie využívá především v oblasti úpravy pitné vody, kde se uplatňují jeho dezinfekční vlastnosti.

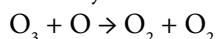
Ozon vzniká působením elektrických výbojů nebo krátkovlnného ultrafialového záření (UV-C do 242 nm) dvoustupňovou radikálovou reakcí.



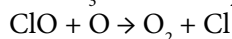
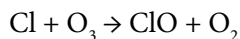
Tento mechanismus se uplatňuje zejména u stratosférického ozonu, přičemž současně probíhá rozkladná reakce působením slunečního záření o vlnových délkách do 1140 nm.



Vznikající atomární kyslík může následně rozložit další molekulu ozonu následující reakcí.



Kromě těchto reakcí je ozon ve stratosféře rozkládán také za přispění celé řady dalších volných radikálů, zejména hydroxylového radikálu OH, oxidu dusnatého NO a atomů halogenů Cl a Br. Reakce probíhá katalytickým mechanismem, takže volné radikály se v ní nespotřebovávají. Zjednodušeně lze celou reakci napsat takto:



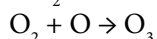
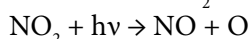
Právě tato reakce je zodpovědná za rozsáhlé snížení tloušťky ozonové vrstvy okolo naší planety. Uplatňuje se zejména ve vyšších vrstvách stratosféry, kde je větší koncentrace volných kyslíkových radikálů vznikajících fotodisociací ozonu. V nižších vrstvách se uplatňují složitější reakční mechanismy. Poškození ozonové vrstvy jako celek je však nesmírně složitý a komplexní proces, v němž fungují také změny ročních dob, výskyt tuhých částic ve stratosféře, globální oteplování a podobně.

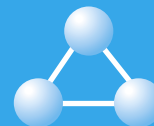
Stratosférický ozon, o kterém pojednává tato kapitola, pohlcuje nebezpečné záření typu UV-B a UV-C. Mluvíme-li o ochraně ozonové vrstvy, máme na mysli právě ozon nalézající se ve stratosféře přibližně ve výšce 15 až 40 km nad zemským povrchem. Koncentrace ozonu v atmosféře je právě v této oblasti nejvyšší, představuje 90 % veškerého ozonu a pohybuje se v rozmezí 2 až 8 ppm.

Množství stratosférického ozonu se vyjadřuje v D.U. (Dobsonových jednotkách). Jedna D.U. představuje množství ozonu, které by při teplotě $15^\circ C$ a tlaku 101,3 kPa utvořilo vrstvu 0,01 mm (10 μm) silnou. Zároveň D.U. představuje 2,16.10¹⁶ molekul ozonu na cm čtvereční.

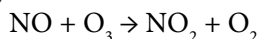
Ozon v troposféře

V polohách blíže zemskému povrchu (troposféra) probíhají zcela jiné reakce, při nichž vzniká atomární kyslík fotodisociací NO_2 . Tento mechanismus je iniciován ultrafialovým zářením UV-A o vlnové délce 400 nm.





Tento mechanismus je rovnovážnou reakcí, v níž současně probíhá proces rozpadu ozonu reakcí se vznikajícím NO takto:



Reakční rovnováha je ovlivněna především intenzitou slunečního záření a množstvím kyslíkatých organických látek v atmosféře, které reakcí s NO poskytují NO_2 , čímž jednak podporují mechanismus vzniku kyslíkového radikálu a jednak zpomalují zpětnou reakci rozkladu ozonu.

Látky poškozující ozonovou vrstvu

V období let 1960 až 1985 začala prudce narůstat spotřeba látek, které poškozují ozonovou vrstvu, a to zejména chlorfluoruhlovdíků (CFC). Protože přímá souvislost mezi vzrůstající spotřebou CFC a úbytkem stratosférického ozonu byla objevena až v polovině sedmdesátých let, tyto látky, pro své velmi dobré technické vlastnosti, ve velkém měřítku pronikly do mnoha odvětví lidské činnosti a objem jejich spotřeby nadále vzrůstal. Teprve po vzniku rozsáhlého poškození ozonové vrstvy, tzv. „ozonové díry“ nad Antarktidou a po prudkém nárůstu výskytu kožních nádorových onemocnění, se vědcům podařilo přesvědčit představitele významných států o nebezpečích spojených s používáním některých halogenovaných uhlovdíků. Přímý důsledek masového používání těchto látek a jejich úniků je totiž jejich zvýšený výskyt v atmosféře. Ta se tak stává obrovským „chemickým reaktorem“ produkujícím nové sloučeniny a volné radikály, jejichž následné účinky můžeme skutečně pocítovat „na vlastní kůži“.

Ochrana ozonové vrstvy se díky úsilí mnoha odborníků stala významným celosvětovým úkolem v oblasti ochrany životního prostředí¹. V této souvislosti je třeba zmínit dlouholetou práci prof. Mario Moliny a F. Sherwooda Rollanda, kteří popsali mechanismus poškozování ozonové vrstvy již v roce 1974. Za jejich vědeckou práci na poli ozonové vrstvy jim byla v roce 1995 udělena Nobelova cena za chemii. Na úrovni OSN byla k zajištění ochrany ozonové vrstvy přijata mezinárodní mnohostranná úmluva – Vídeňská úmluva o ochraně ozonové vrstvy (r. 1985) a její prováděcí Montrealský protokol o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu (r. 1987). K těmto mezinárodním smlouvám postupně přistoupila naprostá většina států světa, včetně České republiky.

Stratosférický ozon, který nás chrání před ničivými paprsky typu UV-B, je rozkládán zejména reakcemi, které jsou katalyzovány halogenovými radikály, které vznikají rozkladem organických halogenovaných sloučenin. Rozeznáváme několik typů těchto sloučenin, které se liší nejen chemickou strukturou, ale velmi často také oblastí použití a mírou, v níž přispívají k poškozování ozonové vrstvy. Toto členění vychází ze způsobu, kterým jsou látky tříděny v Montrealském protokolu o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu.

Halony

Nejnebezpečnějšími látkami pro ozonovou vrstvu jsou halony. Jedná se o skupinu látek, jejichž molekuly obsahují kromě chloru a fluoru také brom, a které mají nejvyšší potenciál poškozovat ozonovou vrstvu (tzv. ODP potenciál, v případě halonů se pohybuje od 3 do 10). Halony jsou využívány především v požární technice. Dovoz halonů do České republiky byl ukončen v roce 1995 a nadále jsou halony využívány pouze pro tzv. „kritická použití“, která zahrnují požární ochranu v letectví a vojenské technice.

Toto je přehled halonů zakázaných Montrealským protokolem:

Skupina	Látka		Potenciál poškozování ozonu
Skupina III	CF_2BrCl	(halon-1211)	3,0
	CF_3Br	(halon-1301)	10,0
	$\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	(halon-2402)	6,0



CFC

CFC (chlorfluoruhlovodíky, tzv. tvrdé freony) jsou látky s ODP potenciálem okolo jedné, tudíž jsou méně nebezpečné než halony. Zákaz jejich dovozu platí od roku 1995 a veškeré jejich použití včetně recyklovaných CFC bylo zakázáno v roce 2004. CFC byly využívány zejména v chladicí technice a také jako rozpouštědla pro celou řadu aplikací. V současné době jsou CFC nahrazeny jinými látkami, které nepoškozují ozonovou vrstvu.

Skupina látek CFC zahrnuje následující:

Skupina	Látka		Potenciál poškozování ozonu
Skupina I	CFCl_3	(CFC-11)	1,0
	CF_2Cl_2	(CFC-12)	1,0
	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	(CFC-113)	0,8
	$\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$	(CFC-114)	1,0
	$\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$	(CFC-115)	0,6
Skupina II	CF_3Cl	(CFC-13)	1,0
	C_2FCl_5	(CFC-111)	1,0
	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_4$	(CFC-112)	1,0
	C_3FCl_7	(CFC-211)	1,0
	$\text{C}_3\text{F}_2\text{Cl}_6$	(CFC-212)	1,0
	$\text{C}_3\text{F}_3\text{Cl}_5$	(CFC-213)	1,0
	$\text{C}_3\text{F}_4\text{Cl}_4$	(CFC-214)	1,0
	$\text{C}_3\text{F}_5\text{Cl}_3$	(CFC-215)	1,0
	$\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}_2$	(CFC-216)	1,0
	$\text{C}_3\text{F}_7\text{Cl}$	(CFC-217)	1,0

HCFC

Látky HCFC (tzv. měkké freony) mají ODP potenciál menší než 0,1 a patří k nejméně nebezpečným látkám s potenciálem poškození ozonové vrstvy. Používají se pro podobné účely jako CFC a dosud je možno je používat v některých typech starších chladicích zařízeních. Úplný zákaz použití HCFC vstoupí v platnost v roce 2015.

Skupina	Látka		Potenciál poškozování ozonu
Skupina VIII	CHFC_2	(HCFC-21) ³	0,04
	CHF_2Cl	(HCFC-22) ³	0,06
	CH_2FCl	(HCFC-31)	0,02
	C_2HFCl_4	(HCFC-121)	0,04
	$\text{C}_2\text{HF}_2\text{Cl}_3$	(HCFC-122)	0,08
	$\text{C}_2\text{HF}_3\text{Cl}_2$	(HCFC-123) ³	0,02
	$\text{C}_2\text{HF}_4\text{Cl}$	(HCFC-124) ³	0,02
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{FCl}_3$	(HCFC-131)	0,05
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$	(HCFC-132)	0,05
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{Cl}$	(HCFC-133)	0,06
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{FCl}_2$	(HCFC-141)	0,07
	CH_3CFCl_2	(HCFC-141b) ³	0,11
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}$	(HCFC-142)	0,07
	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$	(HCFC-142b) ³	0,07
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{FCl}$	(HCFC-151)	0,01
	C_3HFCl_6	(HCFC-221)	0,07
	$\text{C}_3\text{HF}_2\text{Cl}_5$	(HCFC-222)	0,09
	$\text{C}_3\text{HF}_3\text{Cl}_4$	(HCFC-223)	0,08
	$\text{C}_3\text{HF}_4\text{Cl}_3$	(HCFC-224)	0,09
	$\text{C}_3\text{HF}_5\text{Cl}_2$	(HCFC-225)	0,07



Skupina	Látka		Potenciál poškozování ozonu
	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$	(HCFC-225ca) ³	0,03
	$\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CHClF}$	(HCFC-225cb) ³	0,03
	$\text{C}_3\text{HF}_6\text{Cl}$	(HCFC-226)	0,1
	$\text{C}_3\text{H}_2\text{FCl}_5$	(HCFC-231)	0,09
	$\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_2\text{Cl}_4$	(HCFC-232)	0,1
	$\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	(HCFC-233)	0,23
	$\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$	(HCFC-234)	0,28
	$\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5\text{Cl}$	(HCFC-235)	0,52
	$\text{C}_3\text{H}_3\text{FCl}_4$	(HCFC-241)	0,09
	$\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}_3$	(HCFC-242)	0,13
	$\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3\text{Cl}_2$	(HCFC-243)	0,12
	$\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_4\text{Cl}$	(HCFC-244)	0,14
	$\text{C}_3\text{H}_4\text{FCl}_3$	(HCFC-251)	0,01
	$\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_2\text{Cl}_2$	(HCFC-252)	0,04
	$\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3\text{Cl}$	(HCFC-253)	0,03
	$\text{C}_3\text{H}_5\text{FCl}_2$	(HCFC-261)	0,02
	$\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_2\text{Cl}$	(HCFC-262)	0,02
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{FCl}$	(HCFC-271)	0,03

Methylbromid

Methylbromid je látka srovnatelná svou nebezpečností s CFC (ODP potenciál 0,6) a využívá se především jako pesticid v zemědělství a pro ošetřování zboží před dálkovou přepravou. Česká republika již nahradila methylbromid alternativními technologiemi a zastavila jeho používání v roce 2002.

Skupina	Látka		Potenciál poškozování ozonu
Skupina VI	CH_3Br	(methylbromid)	0,6

Ostatní regulované látky

K ostatním regulovaným látkám patří zejména tetrachlormethan, který se často využívá v organických syntézách nebo jako rozpouštědlo, dále pak 1,1,1-trichlorethan, skupina látek HBFC a bromchlormethan.

Skupina	Látka		Potenciál poškozování ozonu
Skupina IV	CCl_4	(tetrachlormethan)	1,1
Skupina V	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ ²	(1,1,1-trichlorethan)	0,1
Skupina VII	CHFBr_2		1
	CHF_2Br		0,74
	CH_2FBr		0,73
	C_2HFBr_4		0,8
	$\text{C}_2\text{HF}_2\text{Br}_3$		1,8
	$\text{C}_2\text{HF}_3\text{Br}_2$		1,6
	$\text{C}_2\text{HF}_4\text{Br}$		1,2
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{FBr}_3$		1,1
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{Br}_2$		1,5
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{Br}$		1,6
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{FBr}_2$		1,7
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2\text{Br}$		1,1
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{FBr}$		0,1
	C_3HFBBr_6		1,5
	$\text{C}_3\text{HF}_2\text{Br}_5$		1,9
	$\text{C}_3\text{HF}_3\text{Br}_4$		1,8



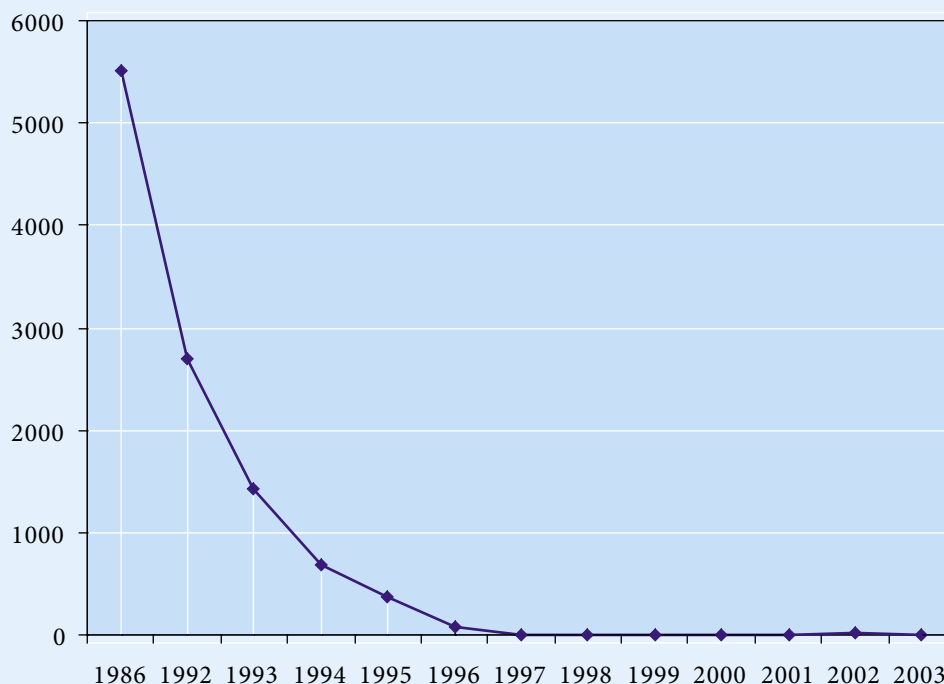
Skupina	Látka	Potenciál poškození ozonu
	$C_3HF_4Br_3$	2,2
	$C_3HF_5Br_2$	2
	C_3HF_6Br	3,3
	$C_3H_2FBr_5$	1,9
	$C_3H_2F_2Br_4$	2,1
	$C_3H_2F_3Br_3$	5,6
	$C_3H_2F_4Br_2$	7,5
	$C_3H_2F_5Br$	1,4
	$C_3H_3FBr_4$	1,9
	$C_3H_3F_2Br_3$	3,1
	$C_3H_3F_3Br_2$	2,5
	$C_3H_3F_4Br$	4,4
	$C_3H_4FBr_3$	0,3
	$C_3H_4F_2Br_2$	1
	$C_3H_4F_3Br$	0,8
	$C_3H_5FBr_2$	0,4
	$C_3H_5F_2Br$	0,8
	C_3H_6FBr	0,7
Skupina IX	CH_2BrCl Halon 1011	0,12

Výroba a dovoz látek do ČR

Podle Montrealského protokolu je spotřeba vypočítávána z výroby a spotřeby látek. Na následujících grafech je znázorněn průběh snižování spotřeby regulovaných látek v České republice až do roku 2003. Od následujícího roku je spotřeba regulovaných látek zaznamenávána pouze na úrovni celé Evropské unie. Můžeme si všimnout, že pro běžná použití se již CFC ani halony nepoužívají. Látky HCFC se již používají pouze v některých chladicích zařízeních starších typů a ve výjimečných případech také jako náhrada za halony ve vymezených aplikacích v požární technice.

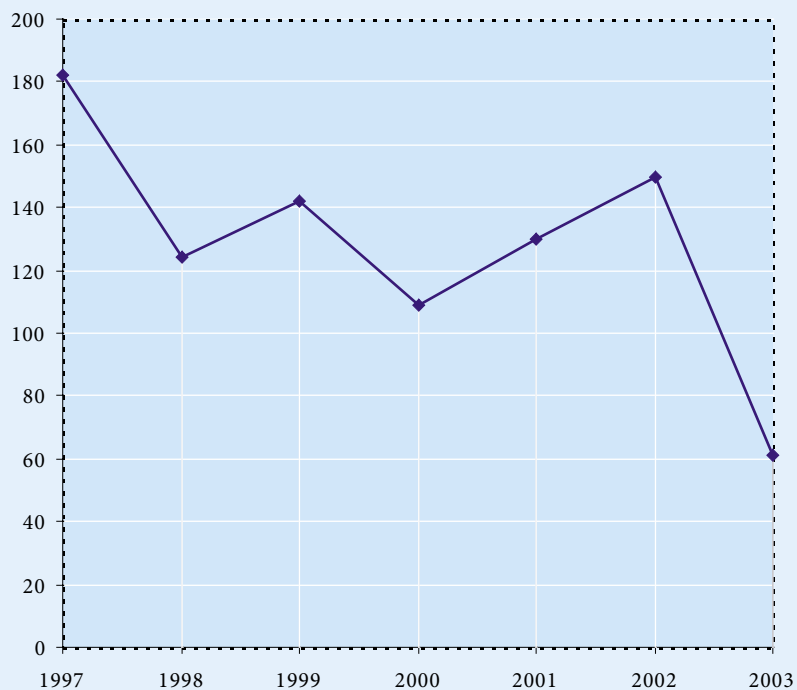
Výroba a dovoz látek CFC v České republice

rok	1986	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
tuny	5510	2700	1430	680	380	73	7	4	5	4	6	10	7

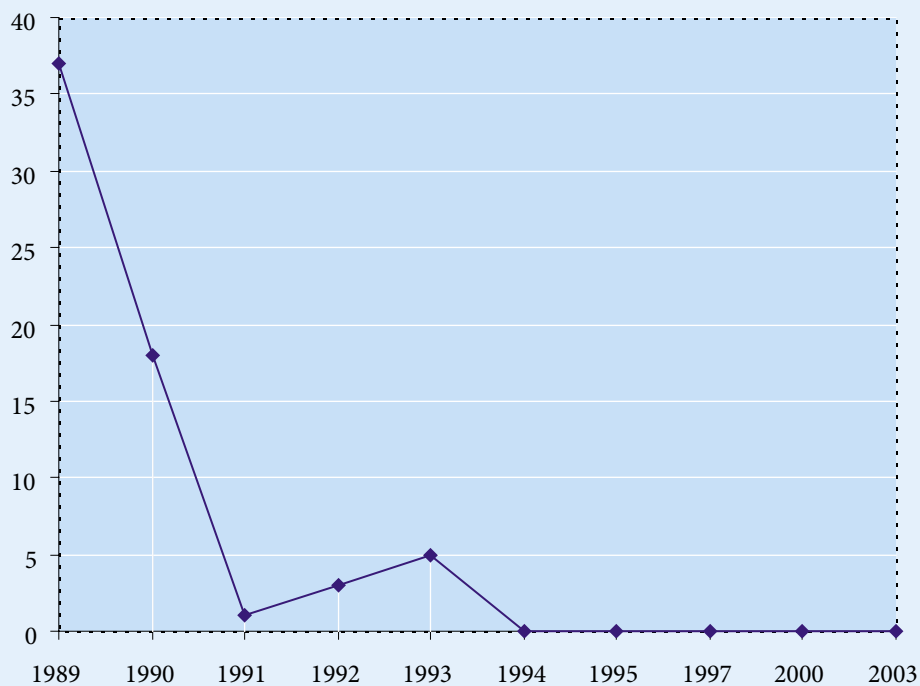


**Dovoz HCFC do ČR**

rok	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
tuny	182	124	142	109	130	150	61

**Dovoz halonů do ČR**

rok	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1997	2000	2003
tuny	37	18	1	3	5	0	0	0	0	0



Náhrada látek v ČR

Problematika látek poškozujících ozonovou vrstvu zasahuje do několika důležitých odvětví. Díky investicím a technologickému pokroku však nyní existuje celá řada náhradních řešení. Tato publikace na následujících stranách ukazuje mimo jiné také celkovou situaci v oblasti náhrad regulovaných látek a do jisté míry se věnuje také historickému souhrnu jednotlivých odvětví právě z hlediska ochrany ozonové vrstvy. Jedná se především o oblast chlazení (látky CFC a HCFC), požární ochrany (halony) a pesticidů (methylbromid). Ve všech třech odvětvích se již do značné míry podařilo nalézt uspokojivá řešení problému odstranění látek poškozujících ozonovou vrstvu, které České republice umožňují plnit veškeré požadavky, které klade Montrealský protokol.

Synopsis

Jakub Achrer, National Focal Point for the Montreal Protocol (The Ministry of the Environment, www.env.cz), author of this article has been involved in the technical implementation of the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer for three years, including the preparation of the national legislation. He is a regular and active member of the delegations of the Czech Republic in most of the negotiations under the Montreal Protocol.

The article **“Introduction to the Protection of the Ozone Layer”** gives basic information about the Ozone Layer and its depletion, including basic scientific data, brief description of the depleting mechanism and the associated risks. The article contains lists of the ozone depleting substances and some data about their phase-out in the Czech Republic. The lists are sorted according to the type of the substances and the most frequent uses (which are described in detail in subsequent chapters) are named as well. The article also briefly touches upon the history of the ozone protection.



Historie a vývoj Montrealského protokolu o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu

Jiří Hlaváček

Den 16. září je každoročně připomínán jako Mezinárodní den ochrany ozonové vrstvy. V tento den byla přijata v kanadském Montrealu v r. 1987 významná mezinárodní smlouva v oblasti ochrany životního prostředí a zdraví obyvatel – Montrealský protokol o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu, jako prováděcí protokol k rámcové Vídeňské úmluvě na ochranu ozonové vrstvy, přijaté již 22. března 1985 na mezinárodní konferenci pořádané Programem OSN pro životní prostředí (UNEP) ve Vídni. Den 16. září se stal příležitostí ke zhodnocení dosavadního úsilí o ochranu ozonové vrstvy, ale i k zamyšlení nad možnostmi dalšího zintenzivnění mezinárodního úsilí dosáhnout cílů Montrealského protokolu.

Ozon byl vědecky objeven v r. 1840, v r. 1864 byl identifikován jako nestabilní forma kyslíku složená ze tří atomů. V průměru z každých deseti milionů molekul v atmosféře jsou pouze tři molekuly ozonu. Okolo 90 % ozonu se nachází ve stratosféře, tj. přibližně v pásmu 20 až 40 km nad povrchem Země, a vytváří ozonovou vrstvu, ochranný štít proti ultrafialovému záření. Kdyby došlo ke stlačení všeho ozonu v atmosféře podle tlaku hladiny moře, vytvořila by se vrstva tenká pouhé 3 mm.

V letech 1880–1881 byly zjištěny vlastnosti ozonu, a dále pak potvrzeny vědeckým zkoumáním a systematickým monitorováním, jako filtru ultrafialového záření, zachycujícího cele záření typu C a 90 % nebezpečného záření typu B. Téměř všechno záření typu A prostupuje atmosférou. Nejvíce škodí člověku záření typu B (rakovina kůže, šedý zákal, záněty očí, oslabení imunitního systému) a dalším formám života na souši i ve vodě (např. úbytek planktonu jako jednoho ze základních potravinových řetězců v mořích).

Na počátku 20. století v souvislosti s rozvojem chladírenského průmyslu včetně postupně narůstající výroby klimatizační techniky, potřeby protipožární ochrany, boje proti škůdcům a chorobám půdy a plodin v zemědělství, později pak při výrobě kosmetických přípravků (hnací plyny), aplikaci nátěrových hmot (rozpouštědla), v elektronice (čištění mikroskopických součástek a spojů), zdravotnických přípravků (hnací plyny inhalátorů) apod. byly patentovány v USA a v dalších zemích první chemické látky na základě chlóru a bró-



mu, které se ukázaly jako škodlivé pro ozonovou vrstvu Země a následně pro zdraví obyvatelstva a životní prostředí.

V r. 1928 byl vydán v USA první patent na plně halogenované chlor-fluor deriváty nižších uhlovodíků – CFC-11 a CFC-12, tzv. tvrdé freony, na bázi chloru a fluoru, v r. 1936 první patent v USA na neplně halogenované chlor-fluor deriváty nižších uhlovodíků – HCFC-22, tzv. měkké freony. Další výzkum těchto látek dokázal jejich značnou chemickou stálost, jejich hromadění v atmosféře po dlouhou dobu (např. CFC-12 používaného pro chlazení a klimatizaci je potenciál setrvání až 102 let) a jejich negativní vliv na stav ozonové vrstvy. Tyto látky unikající do atmosféry jsou ultrafialovým zářením rozkládány na atomy chloru a bromu, které ničí tepelnou reakcí strukturu ozonu a tak zpětně oslabují filtrační schopnosti ozonové vrstvy.

Problém ochrany horní části atmosféry – ozonové vrstvy se stala již v 70. letech 20. století uznanou aktuální otázkou v zájmu ochrany lidského zdraví a celých ekosystémů v různých částech planety. Monitorovacími zařízeními (např. již od r. 1957 v rámci činnosti Světové meteorologické organizace a také následně i národních pozorovacích laboratoří a ústavů zvláště USA, Velké Británie, Nizozemí) a vědeckým výzkumem (viz výsledky prací nositelů Nobelovy ceny za chemii za rok 1995 Paula Crutzena, Mario Moliny a Sherwooda Rolanda) bylo se značným stupněm vědecké jistoty prokázáno, že řada chemických látek, a především chlor-fluoruhlovodíky (CFC), mají takové vlastnosti, které poškozují ozonovou vrstvu.¹



Prof. Mario Molina, nositel Nobelovy ceny za chemii

problému poškozování ozonové vrstvy. Cesta mohla vést jedině omezením používání nebo dokonce vyřazením látek poškozujících ozonovou vrstvu a jejich postupným nahrazením látkami, které nemají vliv na ozonovou vrstvu Země.

Iniciativy koordinátora mezinárodních jednání o této problematice se ujal Program OSN pro životní prostředí (UNEP), ustavený Valným shromážděním OSN v prosinci 1972 na základě doporučení Stockholmské konference OSN o lidském životním prostředí (UNCHE). Vrcholný orgán UNEP – Řídící rada na svém zasedání v dubnu 1976 rozhodla sezt na březen 1977 do Washingtonu expertní zasedání za účasti zástupců 32 států. Toto zasedání přijalo Pracovní plán akcí na ochranu ozonové vrstvy. Vytvořilo koordinační výbor pro ozonovou vrstvu (CCOL) k přípravě dalšího postupu při řešení tohoto globálního problému. Koordinační výbor pracoval v letech 1977–1986. Tehdejší východoevropské státy včetně Československa, které patřily k vý-

Na území dnešní České republiky již v lednu 1962 začalo systematické dlouhodobé měření ozonové vrstvy v Solární a ozonové observatoři, pobočce Českého hydrometeorologického ústavu v Hradci Králové.²

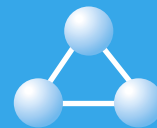
Vznik rozsáhlé ozonové díry nad Antarktidou, která v r. 1985 dosáhla téměř 29 mil. km², ztenčení vrstvy nad severní polokoulí – tím následně oteplování v těchto oblastech a ovlivnění ekosystémů, především tvorby planktonu, nárůst zdravotních problémů obyvatelstva (např. dvojnásobný nárůst výskytu rakoviny kůže v letech 1985–95), donutily mezinárodní společenství přistoupit k ochraně ozonové vrstvy.

Mezinárodní společenství, reprezentované nejen vládami, ale i podnikatelskou sférou, akademickou obcí a také pod tlakem a značnou pozorností ekologických nevládních organizací³, přistoupilo k řešení

¹ Stephen O. Andersen and K. Madhava Sarma: *Protecting the Ozone Layer, The United Nations History, Earthcan Publications Ltd., London, 2002, str. 6–7*

² Karel Vaníček: *The Ozone Layer – the Science and the Public in the Czech Republic*, in „*The Czech Republic and the Protection of the Ozone Layer*“, editor Jiří Hlaváček, Praha, 2004, str. 10

³ o úloze nevládních ekologických organizací podrobněji viz Daniel Vondrouš: „Mezinárodní ekologické aktivity proti freonovému průmyslu“, „Aktivita ekologických organizací v ČR“, ve sborníku „Ozonová vrstva Země. Vznik, funkce, poškozování a jeho důsledky, možnosti nápravy“, editor Erich Lippert, Nakladatelství Vesmír a Ministerstvo životního prostředí, 1995, str. 84–87



znamným výrobcům a spotřebitelům látek poškozujících ozonovou vrstvu, ve Výboru zastupoval Sovětský svaz.

Na základě doporučení CCOL přijala Řídící rada UNEP v květnu 1981 rozhodnutí o zahájení mezinárodních jednání o přijetí nejdříve rámcové globální smlouvy na ochranu ozonové vrstvy. Proto byla ustavena pracovní skupina technických expertů složená ze zástupců 24 států, která začala intenzivní jednání. Na setkání skupiny v uruguayském Montevideu v říjnu 1981 předložilo Finsko, podpořené Švédskem, vůbec první návrh této smlouvy. V dalších čtyřech letech proběhla řada jednání skupiny. Zasedání Řídící rady UNEP věnovala značnou pozornost dosažení politických a odborných kompromisů při sjednávání celkového konceptu (včetně přesné definice ozonové vrstvy) a jednotlivých částí této první rámcové smlouvy. Ty měly zohlednit základní mezinárodně odsouhlasené principy (princip suverénního práva států využívat své vlastní zdroje v souvislosti s opatřeními na ochranu svého vlastního životního prostředí a zároveň zodpovědnosti za to, že činnosti v jejich pravomoci a svrchovanosti nezpůsobují poškození životního prostředí jiných států ani oblastí za hranicemi státní svrchovanosti, princip prevence, princip předběžné opatrnosti, princip rovnoprávné mezinárodní spolupráce, výměna informací, princip „znečišťovatel platí“ apod.). Předmětem diskusí byla i konkretizace závazků budoucích smluvních stran.⁴

Docházelo k polarizaci názorů. Některé státy byly pro zachování všeobecného charakteru rámcové smlouvy (úmluvy) a ponechat na jednotlivých státech stanovení si konkrétních závazků (Austrálie, Japonsko). Řada jiných států (Finsko, Švédsko, Norsko, Dánsko) byla pro přijetí konkrétních závazků (časově a objemově kvantifikovaných) snižování výroby a spotřeby a případně úplné vyřazení látek poškozujících ozonovou vrstvu formou přílohy úmluvy nebo samostatného protokolu. Velká Británie a Evropské hospodářské společenství byly pouze pro dočasná opatření a nepociťovaly nutnost sjednání zvláštního zavazujícího protokolu. USA naopak byly pro samostatný protokol se závazky.

Po několika kolech složitých jednání, vyžadujících pružný přístup hlavních hráčů vyjednávání, byla 22. března 1985 přijata v rakouském hlavním městě Vídni na mezivládní konferenci Vídeňská úmluva na ochranu ozonové vrstvy. Tato rámcová globální úmluva stvrdila nutnost mezinárodní spolupráce při monitorování a výzkumu ozonové vrstvy a také při výměně informací a dat v zájmu ochrany ozonové vrstvy.

Úmluva však nestanovila konkrétní závazky při snižování výroby a spotřeby látek poškozujících ozonovou vrstvu ani konkrétněji nespecifikovala vlastnosti látek, které toto poškození způsobují. Úmluva zatím jen vyjmenovala ve své „Příloze I – Výzkum a systematická pozorování“ chemické látky přirozeného či umělého původu, které je možné pokládat za potencionálně schopné ovlivňovat chemické a fyzikální vlastnosti ozonové vrstvy (uhlíkaté látky, dusíkaté látky, sloučeniny chlóru, sloučeniny bromu, sloučeniny vodíku).

Článek 1 Úmluvy obsahoval vyjasnění definic důležitých pro další činnost Úmluvy. Definoval „ozonovou vrstvu“ jako vrstvu atmosférického ozonu nad mezní vrstvou naší planety. Zároveň charakterizoval „nepříznivé vlivy“ jako změny fyzikálního prostředí biotů, včetně změn klimatu, které mají výrazné záporné vlivy na lidské zdraví a na složení, pružnost a produktivitu přírodních a řízených ekosystémů nebo na materiály užitečné lidstvu.

Článek 2 stanovil všeobecné závazky smluvních stran s cílem chránit lidské zdraví a životní prostředí proti nepříznivým vlivům ve vztahu k ozonové vrstvě, a sice:

- spolupracovat pomocí systematických pozorování, výzkumů a výměny informací, aby bylo zajištěno lepší vyhodnocení vlivů lidských činností na ozonovou vrstvu a účinků jejích změn na lidské zdraví a životní prostředí,
- podnikat vhodná legislativní a administrativní opatření a spolupracovat při harmonizaci opatření pro kontrolu, omezování, snižování či zabraňování lidským činnostem, majícím nepříznivé účinky na ozonovou vrstvu,
- spolupracovat při formulaci opatření, procedur a norem pro uplatňování úmluvy včetně možnosti přijetí potřebných protokolů či příloh,
- úmluva nebrání přijetí radikálnějších opatření na národní úrovni ke splnění svých cílů za podmínky respektování mezinárodního práva.

⁴ Gilbert M. Bankobeza: „Ozone protection: the international legal regime“, Eleven Publishing, Utrecht, 2005, str. 30 - 91



V článku 4 se smluvní strany zavázaly spolupracovat v právních, vědeckých a technických oborech. Modalita této spolupráce pak upřesnila „Příloha II – Výměna informací“, která m.j. předpokládá spolupráci při výměně informací o emisích látek poškozujících ozonovou vrstvu, o jejich výrobě, používání a obchodování s nimi.

Z hlediska dalšího vývoje byly důležitými články 8, 9 a 10, které umožňovaly přijímání protokolů, doplňků a příloh k úmluvě nebo změn, doplňků a příloh k budoucím protokolům vrcholným jednáním smluvních stran – konferencí, které by dále rozpracovávaly a konkretizovaly závazky smluvních stran v úsilí o snižování spotřeby či úplného vyřazování z výroby a používání látek poškozujících ozonovou vrstvu.⁵ Vídeňská konference zároveň přijala rozhodnutí o zahájení jednání o protokolu, který by pokrýval problematiku chlorfluoruhlovodíků.

Vídeňská úmluva vstoupila v platnost 22. září 1988, kdy ji ratifikoval potřebný minimální počet států nutný pro její vstup v platnost – tj. 20 států. Jako první ratifikovala úmluvu Kanada již v červnu 1986, zatím jako poslední 191. stát Černá Hora v říjnu 2006. Československo, které v 80. letech minulého století patřilo k významným výrobcům a spotřebitelům látek poškozujících ozonovou vrstvu, avšak aktivně neparticipovalo na vyjednávání mezinárodně závazného nástroje, přistoupilo k Vídeňské úmluvě teprve 1. října 1990. Úmluva vstoupila v platnost pro Československo až po uplynutí 90. dne od odevzdání listin o přístupu, tj. 30. prosince 1990. Česká republika jako jeden z nástupnických států České a Slovenské Federativní Republiky sukcedovala do Vídeňské úmluvy s účinností od 1. ledna 1993.⁶

Sjednání a přijetí Vídeňské úmluvy otevřela cestu k dalším kolům jednání o protokolu, který by konkretizoval opatření smluvních stran ve vztahu k látkám, které poškozují ozonovou vrstvu a navrhl časové a objemové rámce závazků hospodářsky vyspělých států a rozvojových zemí. Zasedání Řídící rady UNEP v květnu 1985 uložilo výkonnému řediteli svolat pracovní skupinu, která by se věnovala vypracování návrhu protokolu a předložení ke schválení mezinárodní konferenci v r. 1987. Posunu mezinárodního jednání napomohlo uveřejnění prvního uceleného vědeckého hodnocení stavu ozonové vrstvy na konci r. 1985 včetně alarmující zprávy o objevení ozonové díry na Antarktidou. To konstatovalo, že pokračování ve vypouštění emisí CFC-11 a CFC-12 na úrovni počátku 80. let bude nadále poškozovat ozonovou vrstvu o 40 %.



Dr. Stephen O. Andersen, významná osobnost v historii Montrealského protokolu, blízký spolupracovník bývalého výkonného ředitele Programu OSN pro životní prostředí M. Tolby

Koordinační výbor pro ozonovou vrstvu (CCOL) vedl v dalších měsících intenzivní jednání, která se snažila najít kompromisní variantu mezi řadou návrhů, jak snižovat výrobu a spotřebu látek poškozujících ozonovou vrstvu, a tak i jejich emise. Pozitivní úlohu v mezinárodních jednáních sehrál tehdejší výkonný ředitel UNEP Mustafa Tolba a jeho tým spolupracovníků sdružujících významné osobnosti z oblasti vědy, podnikatelské i správní oblasti. Jednání byla završena na mezinárodní konferenci v Montrealu, kde byl 16. září 1987 přijat Montrealský protokol o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu. Den 16. září byl pak v r. 1994 vyhlášen 49. zasedáním Valného shromáždění OSN za Mezinárodní den ochrany ozonové vrstvy.

Protokol v článku 1 definoval pojmy, jako „regulovaná látka“, „výroba“ a „spotřeba“ a další pojmy důležité pro fungování Protokolu.

Smluvní strany Montrealského protokolu uznaly potřebu regulovat výrobu a spotřebu CFC v hospodářsky vyspělých státech (tj. ve smluvních stranách nespádajících pod článek 5 Protokolu, majících tak roční spotřebu regulovaných látek vyšší než 0,3 kg na obyvatele

⁵ Plný text Vídeňské úmluvy viz *Mnohostranné environmentální úmluvy*, Díl 2. Ovzduší, Ministerstvo životního prostředí, Praha 1996, str. 4 - 51

⁶ Viz č. 108/2003 Sb.m.s. – Sdělení Ministerstva zahraničních věcí o Vídeňské úmluvě na ochranu ozonové vrstvy přijaté ve Vídni dne 22. března 1985 (částka 51/2003 Sb.m.s.)



k datu vstupu Protokolu v platnost). Hospodářsky vyspělé státy se zavázaly snížit výrobu a spotřebu CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114 a CFC-115 (látky skupiny I. Přílohy A) o 50 % do r. 1999 ve srovnání s rokem 1986 a zmrazit výrobu a spotřebu halonu-1211, halonu-1301, halonu-2402 (látky skupiny II. Přílohy A) na úrovni r. 1986. V zájmu uspokojení požadavků Evropských společenství bylo odsouhlaseno, že kontrolní opatření na spotřebu v členských státech EHS budou realizována společně pod vedením Evropské komise, avšak kontrolní opatření na výrobu budou uplatňována členskými státy EHS individuálně (článek 2, paragraf 8).

Rozvojové státy dostaly možnost desetiletého odkladu. Což jim umožnilo zvýšit používání látek poškozujících ozonovou vrstvu (avšak maximálně do výše 0,3 kg ročně na obyvatele) předtím, než i ony vzaly na sebe závazky snižovat spotřebu a výrobu těchto látek ve vztahu k průměru spotřeby pak let 1995–1997 (článek 5).⁷

V souladu se svým článkem 16 vstoupil Montrealský protokol v platnost 1. ledna 1989 po jeho ratifikaci 11 státy, představujícími alespoň dvě třetiny odhadované globální spotřeby regulovaných látek v r. 1986. Jako první ratifikovaly Montrealský protokol USA v dubnu 1988, tehdy největší výrobce a spotřebitel látek poškozujících ozonovou vrstvu. Do konce prosince 1988 ratifikovalo protokol 29 států (z toho ale pouze 6 rozvojových států) a EHS, které představovaly 83 % celosvětové spotřeby regulovaných látek. Regulační opatření se tak mohla začít uplatňovat v hospodářsky vyspělých státech s účinností od 1. července 1989 a návazně pak v rozvojových státech od 1. července 1999.

Objemová podmínka vstupu v platnost Montrealského protokolu se v budoucnu stala inspirací pro vstup v platnost Kjótského protokolu k Rámcové úmluvě OSN o změně klimatu, kdy byla rovněž uplatněna podmínka vstupu ratifikace státy, které produkovaly minimálně 55 % objemu skleníkových plynů v r. 1990.

Doposud Montrealský protokol ratifikovalo 191 států, jako poslední zatím Černá Hora v říjnu 2006. Československo přistoupilo k Montrealskému protokolu teprve 1. října 1990. Ten vstoupil v platnost pro Československo až po uplynutí 90. dne od odevzdání listin o přístupu, tj. 30. prosince 1990. Česká republika sukcedovala do Montrealského protokolu s účinností od 1. ledna 1993.⁸

Pro další vývoj Montrealského protokolu měl značný význam článek 6, který zaváděl počínaje rokem 1990 minimálně jednou za čtyři pravidelné vyhodnocování regulačních opatření na základě dostupných vědeckých, technických a ekonomických informací. Tento článek tak umožňoval v kombinaci s článkem 11 reagovat relativně pružně na nová poznání a zkušenosti a provádět nezbytné změny, úpravy či vylepšení jednotlivých regulačních ustanovení Montrealského protokolu.

První zasedání smluvních stran, které se konalo v květnu 1989 v Helsinkách, schválilo pravidla činnosti a procedury jednání jednotlivých orgánů protokolu včetně jeho sekretariátu a rozpočtu. Za sídlo sekretariátu byla vybrána úřadovna OSN se sídlem v keňském hlavním městě Nairobi, kde byl zřízen společný sekretariát Vídeňské úmluvy a Montrealského protokolu – tzv. Ozonový sekretariát. Na prvním zasedání byla přijata tzv. Helsinská deklarace, která požadovala radikálnější opatření v omezování látek CFC.

Další vývoj, včetně vědeckého výzkumu, ukázal nutnost sjednání mnohem přísnějších regulačních opatření v rámci Montrealského protokolu. Celosvětová výroba freonů na konci osmdesátých let minulého století překročila milion tun ročně, které přecházely v převážné míře do ovzduší. V důsledku toho v letech 1970–1990 poklesla koncentrace ozonu např.



K. Madhava Sarma (vlevo), bývalý výkonný tajemník Ozonového sekretariátu v letech 1991–2000, na prezentaci aktivit Programu OSN pro životní prostředí v oblasti ochrany ozonové vrstvy v Praze v listopadu 2004

⁷ Plný text Montrealského protokolu o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu, viz *Mnohostranné environmentální úmluvy*, Díl 2. *Ovzduší*, Ministerstvo životního prostředí, Praha 1996, str. 52–85

⁸ Viz č. 109/2003 Sb.m.s. – *Sdělení Ministerstva zahraničních věcí o Montrealském protokolu o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu, přijatém v Montrealu dne 16. září března 1987 (částka 51/2003 Sb.m.s.)*



nad Antarktidou o 70 %. Rovněž na severní polokouli byla zaregistrovány obdobné jevy. To přesvědčilo státy o potřebě zahájit jednání o změnách a úpravách protokolu s cílem urychlit vyřazování látek poškozujících ozonovou vrstvu z výroby a spotřeby.

Na 2. zasedání smluvních stran dne 29. června 1990 v Londýně byla přijata tzv. Londýnská změna. Do seznamu látek poškozujících ozonovou vrstvu bylo přidáno dalších 10 látek CFC, tetrachlormethan a 1,1,1-trichlorethan (methylchloroform). Bylo odsouhlaseno, aby tyto látky byly vyřazeny hospodářsky vyspělými státy do 1. ledna 2000 a rozvojovými státy do 1. ledna 2005.⁹

Londýnské zasedání smluvních stran zároveň uznalo ekonomickou a finanční náročnost vyřazování látek poškozujících ozonovou vrstvu v rozvojových státech a i ve státech s přechodnou ekonomikou. To byl původně i důvod pro rozvojové státy včetně významných výrobců, jako byly Čína a Indie, a pro řadu států s přechodnou ekonomikou, aby nespěchaly s ratifikací Montrealského protokolu. Proto bylo odsouhlaseno vytvoření Mnohostranného fondu pro plnění Montrealského protokolu (článek 10 Londýnské změny) jako vůbec prvního finančního nástroje k implementaci mezinárodní environmentální smlouvy. Fond dostal za úkol zajišťovat finanční a technickou spolupráci, včetně převodu technologií, k realizaci regulačních opatření v rozvojových státech. Příspěvateli do Mnohostranného fondu, který nejdříve v závislosti na budoucí ratifikaci Londýnské změny operoval se 160 mil. USD, později pak s 240 mil. USD v prvním tříletém rozpočtovém období USD, se staly hospodářsky vyspělé státy včetně později i České republiky. Od r. 1991 bylo prostřednictvím Mnohostranného fondu realizováno okolo 5 500 projektů v rozvojových zemích v objemu téměř 2,2 mld. USD. Česká republika na ně přispěla téměř 6,4 mil. USD. Projekty napomohly vyloučit ze spotřeby přes 200 000 tun a z výroby přes 170 000 tun látek poškozujících ozonovou vrstvu.

Finančním mechanismem pro státy s přechodnou ekonomikou v oblasti ochrany ozonové vrstvy, včetně v budoucnu pro Českou republiku, se počínaje rokem 1994 stal Globální fond životního prostředí (Global Environment Facility – GEF) se sídlem v centrále Světové banky ve Washingtonu, založený následující rok – v říjnu 1991 v rámci systému Organizace spojených národů z iniciativy Programu OSN pro životní prostředí. Ten alokoval pro tyto státy zhruba 70 mil. USD v tříletých rozpočtových obdobích.

Zároveň přijatá úprava protokolu uložila hospodářsky vyspělým státům vyřadit látky CFC a halony do 1. ledna 2000. Úpravy Montrealského protokolu nepodléhají ratifikačnímu nebo vnitrostátnímu schvalovacímu řízením ve smluvních stranách Montrealského protokolu, jsou pouze schvalovány rozhodnutími zasedání smluvních stran a jako takové nabývají ihned platnost.

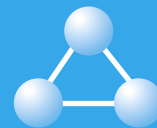
Londýnská změna vstoupila v platnost 10. srpna 1992. Jako první ji ratifikovala Kanada v červenci 1990, která také nabídla své město Montreal za sídlo sekretariátu Mnohostranného fondu a také spoluúčast na financování jeho chodu. Mnohostranný fond začal plně svou činnost v lednu 1991. Londýnskou změnu doposud ratifikovalo 185 států, jako poslední Černá Hora v říjnu 2006. Česká republika přistoupila k Londýnské změně až 18. prosince 1996. Ta pro ni vstoupila v platnost 18. března 1997.

Historickým momentem byl přístup Číny v červnu 1991 a Indie v červnu 1992 k Montrealskému protokolu a k jeho Londýnské změně. Tyto státy, patřící mezi největší výrobce a zároveň i spotřebitele látek poškozujících ozonovou vrstvu, se staly příkladem i pro další rozvojové státy, jak na sebe brát závazky v oblasti ochrany životního prostředí a lidského zdraví a zároveň jak napomoci transformaci stávajících technologií směrem k méně škodlivým ve vztahu k ozonové vrstvě.

Postupné očekávané vyřazování chemických látek poškozujících ozonovou vrstvu znamenalo také řešení problémů, co s přebytečnými a již vyřazenými látkami, které se tak stávají nebezpečnými odpady. Proto vstala potřeba úzké spolupráce Montrealského protokolu s Basilejskou úmluvou o kontrole pohybu nebezpečných odpadů přes hranice států a jejich zneškodňování, která byla sjednána dne 22. března 1989 a vstoupila v platnost v květnu 1992. Proto 5. zasedání smluvních stran Montrealského protokolu přijalo v listopadu 1993 v Bangkoku rozhodnutí o nutnosti harmonizovat navzájem opatření s Basilejskou úmluvou.¹⁰

⁹ Úplný text Londýnské změny Montrealského protokolu o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu, viz *Sbírka mezinárodních smluv*, č. 110/2003 Sb. m.s. (částka 51/2003 Sb.m.s.)

¹⁰ Viz rozhodnutí 5. zasedání smluvních stran Montrealského protokolu č. V/24, v „*Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer*“, Seventh Edition (2006), Ozone Secretariat, UNEP, 2006, str. 92



Světová konference OSN o životním prostředí a rozvoji (UNCED) v červnu 1992 diskutovala řadu environmentálních problémů v rámci udržitelného rozvoje včetně otázek souvisejících s ochranou ozonové vrstvy, s uplatňováním principu společně sdílené, ale diferencované zodpovědnosti za stav životního prostředí, s přístupem k moderním technologiím, s rozvojovou pomocí. Nově přijaté globální environmentální smlouvy – Rámcová úmluva OSN o změně klimatu a Úmluva o biologické rozmanitosti se v mnoha směrech inspirovaly pozitivními zkušenostmi Vídeňské úmluvy a Montrealského protokolu. Konstruktivní duch a výstupy UNCED měly pozitivní vliv na další jednání smluvních stran Montrealského protokolu směrem k prosazování účinnějších opatření na vyřazování látek poškozujících ozonovou vrstvu.

Na 4. zasedání smluvních stran Montrealského protokolu byla dne 25. listopadu 1992 přijata tzv. Kodaňská změna a úprava protokolu. Těmi byl zkrácen termín pro vyloučení výroby a spotřeby látek CFC, tetrachlormethanu a 1,1,1-trichloroethanu pro hospodářsky vyspělé země na 1. ledna 1996 a halonů na 1. ledna 1994. Zároveň byly přidány hydrochlorfluoruhlovdíky (HCFC – tzv. měkké freony), methylbromid a hydrobromfluoruhlovdíky (HBFC) mezi regulované látky. Hospodářsky vyspělé státy se zavázaly zmrazit výrobu a spotřebu methylbromidu na úrovni roku 1991 k 1. lednu 1995, vyřadit HBFC k 1. lednu 1996. Byl určen termín 1. ledna 2030 pro vyloučení výroby a spotřeby látek HCFC v hospodářsky vyspělých zemích a 1. ledna 2040 pro rozvojové země. Kodaňská změna také zavedla přísnější vývozní a dovozní kontrolu pro obchodování s látkami poškozujícími ozonovou vrstvu.¹¹

Kodaňská změna vstoupila v platnost 14. června 1994. Jako první stát ji přijaly Marshallovy ostrovy v květnu 1993. Dnes ji ratifikovalo nebo přijalo 177 států, jako zatím poslední opět Černá Hora v říjnu 2006.

České republice usnadnila přijetí jak Londýnské, tak i Kodaňské změny dne 18. prosince 1996, realizace projektu financovaného v období říjen 1994 – červen 1996 GEFem nákladem 2,3 mil. USD a Českou republikou ve výši 1,9 mil. USD. Projekt pomohl českému podnikatelskému sektoru při ukončení výroby regulovaných látek a při vybudování kapacit pro přepracování freonových chladiv s cílem vyřadit používání CFC.¹² Kodaňská změna vstoupila podobně jako i Londýnská změna v platnost pro Českou republiku 18. března 1997.

Během svého vývoje se Montrealský protokol díky iniciativě vědeckého a technologického výzkumu (hledání náhradních chemických látek či nových technologií ne na bázi látek CFC) a řady smluvních stran stal velmi pružným nástrojem pro prosazování ochrany ozonové vrstvy. V r. 1994 proběhla revize plnění Montrealského protokolu odbornými panely včetně účinnosti využívání Mnohostranného fondu k plnění přijatých závazků ve vztahu k rozvojovým státům. Smluvním stranám byla pak v prosinci 1994 předložena syntetizující zpráva, která měla pozitivní vliv na výsledky 7. zasedání smluvních stran v prosinci 1995 ve Vídni. Toto zasedání přijalo řadu úprav protokolu. Rozvojové státy souhlasily s vyřazením látek HBFC k 1. lednu 1996, se zmrazením výroby a spotřeby methylbromidu na jejich území k 1. lednu 2002 na průměru let 1995–1998 a se zmrazením jejich spotřeby látek HCFC k 1. lednu 2016 vedoucím pak k úplnému vyřazení k 1. lednu 2040. Vídeňské úpravy také vedly ke zpřísnění závazků hospodářsky vyspělých států úpravou výchozího roku pro stanovení cílů pro vyřazování látek HCFC a pro stanovení data vyřazení methylbromidu k 1. lednu 2010.¹³

9. zasedání smluvních stran, které se konalo u příležitosti 10. výročí přijetí Montrealského protokolu opět v kanadském Montrealu v září 1997, reagovalo na nové jevy v oblasti chemických látek a také na negativní trendy, jakým se stal nelegální obchod s látkami poškozujícími ozonovou vrstvu. Jen v letech 1994–1995 se dostalo do USA nelegálně téměř 20 000 tun látek CFC. Proto smluvní strany přijaly dne 17. září 1997 tzv. Montrealskou změnu a další úpravy. Změna uložila smluvním stranám zavést licenční systém pro kontrolu dovozu a vývozu látek poškozujících ozonovou vrstvu do 1. ledna 2000, ve smluvních stranách – rozvojových státech nejpozději do 1. ledna 2005.¹⁴ Úprava zkrátila termín postupného omezení methylbromidu s termínem úplného vyloučení jeho běžné spotřeby k 1. lednu 2005 v hospodářsky vyspělých zemích a k 1. lednu 2015 v rozvojových zemích.¹⁵

¹¹ Úplný text Kodaňské změny Montrealského protokolu o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu, viz *Sbírka mezinárodních smluv*, č. 111/2003 Sb. m.s. (částka 51/2003 Sb.m.s.)

¹² viz Ing. Ivan Zahradka: „Zapojení soukromého sektoru do mezinárodních a národních snah o ochranu ozonové vrstvy“ ve „Česká republika a ochrana ozonové vrstvy. Czech Republic and the preservation of the ozone layer“, editor Jiří Hlaváček, edice Planeta č. 4/2002, str. 10–11

¹³ Plné znění závěrů 7. zasedání smluvních stran Montrealského protokolu k úpravám viz „Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer“, Seventh Edition (2006), Ozone Secretariat, UNEP, 2006, str. 94–95

¹⁴ Úplný text Montrealské změny Montrealského protokolu o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu, viz *Sbírka mezinárodních smluv*, č. 112/2003 Sb. m.s. (částka 51/2003 Sb.m.s.)



Montrealská změna vstoupila v platnost 10. listopadu 1999. Jako první stát ji ratifikovala Kanada v březnu 1998. Dodnes ji ratifikovalo nebo přijalo 154 států, jako poslední Ukrajina v květnu 2007. Česká republika přijala tuto změnu 5. listopadu 1999 a vstoupila pro ni v platnost 3. února 2000.

Bezprostředně po přijetí Montrealské změny došlo v mezinárodních environmentálních vztazích a v jejich smluvním základně k významným událostem. Takovou bylo především ukončení mezinárodních jednání o přijetí konkrétních závazků v první fázi ze strany hospodářsky vyspělých států při snižování emisí skleníkových plynů. Dne 10. prosince 1997 byl na 3. konferenci smluvních stran Rámcové úmluvy o změně klimatu (UNFCCC) přijat Kjótský protokol, který zahrnul pod svůj režim dvě skupiny chemických látek – fluorované uhlovodíky (HFC) a perfluoruhlovodíky (PFC), které byly uváděny na trh jako náhrady za tzv. tvrdé freony (CFC), protože měly nulový potenciál poškození ozonové vrstvy. Naopak však mají potenciál zvyšování skleníkového efektu. Proto vyvstala větší potřeba vzájemného propojení aktivit Montrealského protokolu a Kjótského protokolu s cílem řešit problémy ochrany ozonové vrstvy a klimatu Země integrovaným způsobem. Proto začala mnohem intenzivnější spolupráce mezi odbornými panely Montrealského protokolu (Technologický a ekonomický hodnotící panel – TEAP, Vědecký hodnotící panel – SAP, Panel hodnotící účinky na životní prostředí – EAP) a Mezivládního panelu o změně klimatu (IPCC).¹⁶

Dne 10. září 1998 byla sjednána v Rotterdamu Úmluva o postupu předchozího souhlasu pro určité nebezpečné chemické látky a pesticidy v mezinárodním obchodu (vstoupila v platnost až v únoru 2004) a bylo započato vyjednávání další chemicky orientované smlouvy, mající vliv na mezinárodní obchod, a to Stockholmské úmluvy o persistentních organických polutantech. Ta pak byla přijata dne 22. května 2001 (vstoupila v platnost až v květnu 2004). Tyto nové mezinárodní smluvní nástroje se v mnohém inspirovaly zkušenostmi z činnosti Montrealského protokolu. Od poloviny první dekády 21. století nastalo období, vyžadující těsnou spolupráci Montrealského protokolu, Basilejské úmluvy, Rotterdamské úmluvy a Stockholmské úmluvy v zájmu zajištění šetrného zacházení s chemickými látkami, včetně obchodování s nimi a jejich zneškodňování, a návazně pak implementace Strategického přístupu k mezinárodnímu nakládání s chemickými látkami (SA-ICM), přijatého v únoru 2006 pod patronací Programu OSN pro životní prostředí (UNEP).

V prosinci 1998 byly uveřejněny čtvrté zprávy hodnotících panelů Montrealského protokolu, které potvrdily trendy zpomalení poškození ozonové vrstvy. Na základě těchto zpráv vystoupily členské státy Evropské unie na 11. zasedání smluvních stran v listopadu a v prosinci 1999 v čínském Pekingu s návrhem na změnu protokolu. Po náročných jednáních byla dne 3. prosince 1999 přijata tzv. Pekingská změna, která stanovila opatření k urychlení snižování výroby a spotřeby látek HCFC (tzv. měkkých freonů) zmrazením výroby k 1. lednu 2004 v hospodářsky vyspělých zemích a k 1. lednu 2016 v rozvojových zemích. Zároveň zařadila bromchlormethan mezi regulované látky s termínem vyloučení jeho běžné spotřeby k 1. lednu 2002. Zakázala obchodovat s nesmluvními stranami s látkami HCFC od 1. ledna 2004. Zavedla podávání zpráv o roční spotřebě methylbromidu při použití na dezinfekci při přepravě zboží.¹⁷

Byly přijaty i úpravy protokolu ve vztahu k ukončování výroby látek CFC, halonů a methylbromidu v hospodářsky vyspělých státech pro uspokojení základních potřeb rozvojových států nepřesahujících 15 % limit výroby v r. 1991 (tato úprava pak byla opravena na 12. zasedání smluvních stran v Ouagadougou v prosinci 2000 na 10 %).¹⁸

Pekingská změna vstoupila celosvětově v platnost a zároveň i pro Českou republiku 25. února 2002. Doposud tyto změny ratifikovalo nebo k ní přistoupilo 126 států. Jako první stát k ní přistoupilo Chile v květnu 2000, Česká republika ji přijala 9. května 2001. Jako zatím poslední ji ratifikovala Ukrajina v květnu 2007.

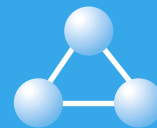
Následující období činnosti Montrealského protokolu je charakterizováno snahou o co nejúčinnější implementaci závazků jednotlivými smluvními stranami a také snahami o vytvoření optimálních podmínek pro

¹⁵ Plné znění závěrů 9. zasedání smluvních stran Montrealského protokolu k úpravám viz „Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer“, Seventh Edition (2006), Ozone Secretariat, UNEP, 2006, str. 95–96

¹⁶ Viz rozhodnutí 10. zasedání smluvních stran Montrealského protokolu č. X/16, v „Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer“, Seventh Edition (2006), Ozone Secretariat, UNEP, 2006, str. 372–373 a Deklarace 40 států, včetně České republiky, a ES k této problematice na 10. zasedání smluvních stran Montrealského protokolu ze dne 24. listopadu 1998, tamtéž, str. 447

¹⁷ Úplný text Pekingské změny Montrealského protokolu o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu, viz Sběrka mezinárodních smluv, č. 113/2003 Sb. m.s. (částka 51/2003 Sb.m.s.)

¹⁸ Viz rozhodnutí 12. zasedání smluvních stran Montrealského protokolu č. XII/1, v „Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer“, Seventh Edition (2006), Ozone Secretariat, UNEP, 2006, str. 126



splnění závazků ve střednědobé a dlouhodobé perspektivě rozvojovými strany posílením finanční pomoci ze strany Mnohostranného fondu.

Hodnocení implementace ukázalo, že jak řada hospodářsky vyspělých, tak i rozvojových států má určité problémy nejen v oblasti institucionálního zabezpečení povinností vyplývajících z ustanovení Montrealského protokolu (např. sběr dat o výrobě a spotřebě, jejich zpracování, zajištění prosazování národní legislativy včetně nezávadného chodu licenčního systému a výměny informací), tak i v oblasti transferu moderních technologií, recyklace a likvidace vyřazených regulovaných látek. Proto téměř každé následné vrcholné jednání smluvních stran řešilo ve větší či menší míře jak prosadit efektivní naplňování ducha protokolu.

Citlivými otázkami je např. ukončování používání léčivých přípravků pro astmatická a chronická plicní onemocnění, používajících látky CFC jako hnací plyny. Rozvojové státy se značným výskytem těchto onemocnění a nedostatečným přístupem k cenově dostupným náhradám za CFC hnací plyny jsou odkázány na dovozy těchto přípravků z hospodářsky vyspělých států. Ty je zatím pro potřeby rozvojových států vyrábějí na základě přísně sledovaných kvót (ty poklesly z více než 3.300 tun v r. 2005 na necelých 1.800 tun v r. 2007).

Další ožehavou otázkou je neschopnost zemědělství řady hospodářsky vyspělých států zvláště subtropického pásma (zvláště USA, Itálie, Španělska, Izraele, Japonska a Francie) splnit závazky ve vztahu k výrobě a spotřebě methylbromidu k 1. lednu 2005. Methylbromid se používá jako dezinfekční prostředek na ochranu půd a rostlin především v tropických a subtropických klimatických pásmech před hmyzem, houbami, bakteriemi, půdními viry, roztoči, má dosti vysokou účinnost proti plevelu. Výroba a spotřeba methylbromidu kulminovala v r. 1991 (77.000 tun, resp. 65.000 tun, jen v USA se spotřebovalo přes 30.000 tun). Především z iniciativy USA (druhý největší výrobce a také největší spotřebitel) byl v r. 1992 zařazen mezi regulované chemické látky a stanoven ambiciózní harmonogram jeho vyřazování z výroby a spotřeby v hospodářsky vyspělých zemích. Do roku 2003 se podařilo spotřebu methylbromidu snížit na 30.000 tun, z toho podíl hospodářsky vyspělých zemí byl necelých 19.000 tun. Od 1. ledna 2005 může methylbromid být použit v hospodářsky vyspělých státech pouze na základě výjimky pro kritické použití schválené smluvními stranami Montrealského protokolu. Methylbromid je však k výrobě a spotřebě povolen pro použití jako dezinfekční prostředek pro ošetření ovoce, potravin a přepravních palet před dálkovou přepravou v zemích tropického a subtropického pásu (ročně se tak spotřebuje asi 12.000 tun).

Neochota dosáhnout konsensu ohledně výjimek pro tuto oblast po 1. lednu 2005 na 15. zasedání smluvních stran v Nairobi v listopadu 2004, kterému předsedal tehdejší ministr životního prostředí České republiky Libor Ambrozek, vedla poprvé v historii Montrealského protokolu ke svolání 1. mimořádného zasedání smluvních stran. Tomu předsedal v březnu 2004 v Montrealu za představitel České republiky Jiří Hlaváček. Tam se podařilo přijmout množstevní a technická kritéria pro výjimky pro výrobu s používání methylbromidu v několika hospodářsky vyspělých státech. Bohužel ani na dalším 16. zasedání smluvních stran, které se konalo v listopadu 2004 v Praze, se nepodařilo najít kompromisní řešení, kterého dosáhlo teprve 2. mimořádné zasedání v červnu 2005 v Montrealu. Problém výjimek pro používání methylbromidu v hospodářsky vyspělých státech (stále dosahujících téměř 6.000 tun) zpochybnil v očích rozvojových států schopnost vyspělé části světa nekompromisně postupovat při plnění svých smluvních závazků. Žádosti hospodářsky vyspělých států o výjimky jsou vnímány mezinárodním společenstvím jako neschopnost či spíše politická neochota (vlivem zemědělské lobby především v USA, v Itálii, Francii a Španělsku) vyvíjet tlak na vědu, výzkum a výrobní sektory zavádět nové alternativní látky a technologické postupy.

Velmi aktuální otázkou je zajištění řádného obchodování s regulovanými látkami a prevence ilegálního obchodování s nimi včetně nezodpovědného zacházení s nimi. To vyžaduje spolupráci nejen mezinárodních smluv v oblasti chemických látek, ale spolupráci národních kontaktních míst, orgánů inspekce životního prostředí a obchodních inspekcí,



Tehdejší ministr životního prostředí České republiky Libor Ambrozek (třetí zleva) předsedal 15. zasedání smluvních stran Montrealského protokolu v listopadu 2004 v Nairobi



celní správy, policie a justice. V tomto směru sehrálo pozitivní úlohu 16. zasedání smluvních stran, které se uskutečnilo ve dnech 22.–26. listopadu 2004 v Praze.

Pražské zasedání smluvních stran Montrealského protokolu o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu, bylo vůbec první konferencí smluvních stran takové významné mnohostranné globální environmentální smlouvy v historii ČR i v bývalého Československa. Zároveň bylo i prvním zasedáním smluvních stran v dějinách Montrealského protokolu, které se uskutečnilo v zemi východoevropské regionální skupiny OSN.

V předvečer zasedání se uskutečnilo 19. listopadu 2004 v Černínském paláci v Praze mezinárodní vědecké sympozium „Výzvy a perspektivy – ochrana ozonové vrstvy“ z iniciativy České republiky, Mexika a Programu OSN pro životní prostředí, které moderoval nositel Nobelovy ceny prof. Mario José Molina, profesor Massachusettského technologického institutu v americkém Cambridge. Představitelé české vědecké obce v oblasti ochrany ozonové vrstvy na sympoziu vedli tehdejší předsedkyně Akademie věd České republiky prof. Helena Illnerová, rektor Univerzity Karlovy prof. Ivan Wilhelm a ředitel Českého hydrometeorologického ústavu Ivan Obrušník.

Pražské sympozium potvrdilo trend zastavení poškozování ozonové vrstvy za podmínky dodržení závazků, vyplývajících z Montrealského protokolu. Ozonová vrstva však zůstává zranitelná, protože látky poškozující ozonovou vrstvu zůstávají ve stratosféře dlouhou dobu. Proto je stále nutné hledat náhrady za tyto látky.



Pražskému mezinárodní sympoziu „Výzvy a perspektivy – ochrana ozonové vrstvy“ předsedal prof. Mario Molina (uprostřed)

Vývoj nových chemických látek nebo nových technologií a postupů, které již nejsou na základě chlóru a brómu, potřebují pečlivé hodnocení nejen z pohledu ochrany ozonové vrstvy, ale i celého komplexu souvisejících problémů, především změny klimatu. Zde musí sehrát důležitou úlohu vědci při vypracování atmosférických modelů mnohem přesnějších předpovědí, jak se bude měnit ozonová vrstva. Klíčovou zůstává otázka zajištění kvalitního monitoringu a odborníků především v rozvojových zemích a spolupráce v mezinárodním a regionálním kontextu.

Pražské vědecké sympozium, které bylo jedinečnou příležitostí k setkání vědců v oboru ochrany ozonové vrstvy, vypracovalo pro 16. zasedání smluvních

stran několik hlavních doporučení a výzev. Vědci upozornili na nebezpečnost pokračování v praxi poskytování výjimek pro používání a výrobu regulovaných látek včetně výjimek pro laboratorní a analytické účely. I když se jedná o menší množství látek v porovnání s původní úrovní, ve svém celkovém objemu jde stále o významné množství, které může negativně ovlivňovat stav ozonové vrstvy. Urychlení plnění požadavků Montrealského protokolu a ochrany ozonové vrstvy může být dosaženo intenzivnějším a účinnějším sběrem a likvidací použitých tvrdých freonů a halonů v zařízeních a v tepelných izolačních materiálech, snížením používání regulovaných látek pro karanténní a přepravní účely a urychlením harmonogramu vyřazování měkkých freonů.

16. zasedání projednalo nominace pro udělení výjimek na spotřebu látek CFC pro výrobu léčivých přípravků na léčbu chronických plicních onemocnění ve formě dávkovacích inhalerů (MDI) obsahujících jako hnací plyny CFC pro smluvní strany – hospodářsky vyspělé země dodatečně pro rok 2005 a řádně pro rok 2006. Po intenzivním vyjednávání zasedání schválilo výjimky pro zdravotnictví hospodářsky vyspělých států na rok 2006 v celkové výši 2.450 tun (USA 1.900 tun, ES 550 tun), což byl výrazný pokles ve srovnání s rokem 2005 (3.321,1 tun), ale bohužel téměř na stejné úrovni jako v r. 2004 (2.583 tun). Značná část inhalerů vyrobených v těchto státech jde však na vývoz do rozvojových zemích.

Otázka udělování výjimek pro spotřebu tzv. tvrdých freonů – CFC je spojena se schopností zajistit za ně sociálně a ekonomicky dostupné náhrady související s vývojem nových hnacích plynů a také pro jejich vývoz do rozvojových zemí. V r. 1997 byla v ČR úplně zastavena výroba léčivých přípravků ve formě aerosolů pro léčbu astmatu a chronických plicních onemocnění s látkami CFC (dříve se vyráběly v podnicích Galena Opaava a Dental Praha o celkovém objemu CFC přes 700 tun na konci 80. let 20. století).

Na pražském zasedání proběhlo velmi dramatické jednání o konečných výjimkách pro hospodářsky vyspělé státy pro kritické použití methylobromidu na rok 2005. Jednání o této politicky a ekonomicky citlivé otázce



ce již předtím vedlo ke svolání v historii Montrealského protokolu Prvního mimořádného zasedání smluvních stran v březnu 2004. To schválilo výjimky pro rok 2005 ve výši 12.153 tun pro 11 států (nejvíce pro USA 7.659 tun) za podmínky využití stávajících nevyužitých zásob methylbromidu z uplynulých let a dodržení konkrétního určení kategorií použití této látky a také množstevního objemu (např. USA 2.865 tun na pěstování rajčat, 1.833 tun na pěstování jahod, 1.187 tun pro pěstování lilku, Itálie 871 tun na ochranu rajčat před plísněmi).

V Praze byly projednány dodatečné nominace na výjimky na rok 2005 a nové na rok 2006. Nakonec smluvní strany schválily 1.981,5 tuny nově vyrobených a spotřebovaných (z toho nejvíce Izrael 1.074 tuny) a pro USA spotřebu 610 tun s využitím stávajících zásob. Celkem tak smluvní strany z hospodářsky vyspělých států dostaly pro rok 2005 výjimky ve výši 14.745 tun místo původně požadovaných 19.804 tuny (nejvíce USA 8.270 tun).

Pro rok 2006 byly požadovány výjimky v objemu 15.292 tuny (nejvíce USA 9.379 tun). Pražské jednání po složitých jednáních nakonec schválilo prozatímně výjimky v objemu 11.703 tuny, z toho nejvíce USA 6.898 tun, ES 3.225 tun. Pozitivním bylo, že se podařilo dosáhnout citelného poklesu. Bohužel se však ke konečnému schválení výjimek pro rok 2006 muselo sejít v pořadí již 2. mimořádné zasedání smluvních stran v červnu 2005 v Montrealu.

V ČR se methylbromid nevyrábí od 1. ledna 2002 (ten se vyrábí pouze v Izraeli – 44 %, USA – 37 %, Francii, Číně, Indii, Japonsku a Rumunsku) a jeho dovoz je od 1. ledna 2005 zastaven v souladu s požadavky Montrealského protokolu a legislativy ES. V ČR se methylbromid v zemědělství vzhledem ke klimatickým podmínkám pro ochranu půdy nepoužívá.

V rozvojových státech je proces vyloučení látek CFC, halonů a především methylbromidu naplánován na delší časové období. Vzhledem k objemu výjimek pro hospodářsky vyspělé smluvní strany na pražském zasedání smluvních stran Evropská unie opětovně neuspěla v Praze ani potom na dalších 17. zasedání smluvních stran v Dakaru (v prosinci 2005) ani na 18. zasedání v Dillí (listopad 2006) s návrhem úprav Montrealského protokolu, spočívajícím v doplnění (případně urychlení) časového harmonogramu redukce spotřeby methylbromidu v rozvojových státech. V těchto zemích bylo v r. 2003 použito okolo 11.000 tun methylbromidu, což je o 25 % méně než jejich průměrná spotřeba za období 1995–98, které je považováno za základní pro stávající redukční harmonogram. Zatímco datum pro vyloučení spotřeby methylbromidu v rozvojových státech je pevně stanoveno na 1. ledna 2015, protokol zatím stanovil pouze dvě etapy, jak rychle a v jakých množstvích má být spotřeba do uvedeného roku omezována a to zmrazení na průměrnou úroveň let 1995–98 k 1. lednu 2002 (ta činila téměř 16.000 tun ročně) a snížení o 20 % k 1. lednu 2005.

Pražské zasedání se podobně věnovalo plnění závazků smluvními stranami v kontextu jednání Implementačního výboru (povinnost poskytovat údaje a informace o plnění, dodržování časových a objemových závazků snižování a vyřazování výroby a spotřeby). Byla potvrzena nutnost zavádění licenčního systému pro dovozy a vývozy regulovaných látek v souladu s Montrealskou změnou. Bylo přijato rozhodnutí o zpracování vyhodnocení globálních emisí tetrachlormethanu a jejich vlivu na ozonovou vrstvu a o technologických možnostech jeho likvidace.

Přes původní očekávání nenašly v rozhodnutí stran odraz obavy týkající se zajišťování dostupnosti látek HCFC, tzv. měkkých freonů, v rozvojových státech z důvodu snížení spotřeby o 35 % a především zmrazení výroby látek HCFC v hospodářsky vyspělých státech od 1. ledna 2004 ve srovnání s r. 1989. Hospodářsky vyspělé státy mají podle Montrealského protokolu vyloučit spotřebu látek HCFC k 1. lednu 2030. ČR od r. 1997 nevyrábí látky HCFC, podobně jako je již v rámci EU nevyrábí Belgie, Dánsko, Estonsko, Finsko, Irsko, Litva, Lucembursko, Maďarsko, Polsko, Portugalsko, Slovensko, Slovinsko a Švédsko. Na území dnešní ČR se v r. 1989 vyrobilo téměř 108 tun a spotřebovalo necelých 156 tun látek HCFC. ČR zastaví jejich dovoz k 1. lednu 2010 podobně jako všechny členské státy EU. V r. 2003 se v ČR spotřebovaly pouze 3,2 tuny, v rámci celé EU při započtení



16. zasedání smluvních stran Montrealského protokolu v Praze v listopadu 2004 zahájili tehdejší předseda vlády Stanislav Gross (vlevo) a tehdejší výkonný ředitel Programu OSN pro životní prostředí Klaus Töpfer (uprostřed)



nových členských států se spotřebovalo téměř 3.000 tun při výrobě necelých 13.000 tun (především pro potřeby rozvojových zemí).

Rozvojové státy v rámci Montrealského protokolu teprve k 1. lednu 2016 zmrazí spotřebu i výrobu HCFC na úrovni roku 1989 a vyřadí je úplně ze spotřeby k 1. lednu 2040. Měkké freony, včetně dovážených z hospodářsky vyspělých států, zatím zůstávají pro rozvojové státy důležitými přechodnými látkami při zavádění náhrad za tzv. tvrdé freony – CFC, které by měly vyřadit z užívání k 1. lednu 2010. Postupné snížení výroby látek HCFC v EU by proto nemělo mít zásadní negativní vliv na dostupnost těchto látek v rozvojových státech a naopak vést postupně k uplatňování dalších alternativních látek, např. halogenovaných chladiv bez obsahu chlóru – HFC. Výjimku představuje látka HCFC-22, jejíž spotřeba by se mohla v následujících letech podstatně zvýšit v důsledku širokého nárůstu používání chladicích a klimatizačních zařízení v rozvojových státech, zejména v Číně. Otázce řešení problematiky i postupného snižování a zastavení výroby látek HCFC bylo věnována řada jednání v rámci 17. a 18. zasedání smluvních stran a mělo by pokračovat na jednáních 19. zasedání smluvních stran Montrealského protokolu v září 2007 v Montrealu.

Pražské zasedání přijalo rozhodnutí o vyhlášení roku 2007 – roku 20. výročí sjednání Montrealského protokolu „Mezinárodním rokem ozonové vrstvy“, kdy hlavní oslavy proběhnou v kanadském Montrealu při zahájení 19. zasedání smluvních stran.

V rámci 16. zasedání se uskutečnil z iniciativy ČR a UNEP kulatý stůl o mezinárodním nakládání s chemickými látkami s důrazem na boj proti ilegálnímu obchodování s nimi. Výsledkem kulatého stolu se stala Pražská deklarace, k níž se na zasedání připojilo přes 60 států. Deklarace vyzvala k úzké účinné spolupráci mezi příbuznými environmentálními smlouvami především v oblasti klimatických změn, bezpečného nakládání s chemickými látkami na globální, regionální a národní úrovni v zájmu ošetření celého cyklu těchto látek v duchu závěrů Světového summitu o udržitelném rozvoji.²⁰

Zatím poslední 18. zasedání smluvních stran Montrealského protokolu o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu, se uskutečnilo ve dnech 30. října až 3. listopadu 2006 v hlavním indickém městě Dillí. Vědecký hodnotící panel a Panel pro dopady na životní prostředí ve zprávě za rok 2006 zdůraznil vzájemnou interakci poškozování ozonové vrstvy s klimatickými změnami.

18. zasedání projednalo nominace pro udělení výjimek na spotřebu látek CFC pro výrobu léčivých přípravků na léčbu chronických plicních onemocnění ve formě dávkovacích inhalerů (MDI) obsahujících jako hnací plyny CFC pro smluvní strany – hospodářsky vyspělé země pro roky 2007 a 2008. Pro r. 2007 bylo schváleno pro Evropská společenství (ES) 535 tun a pro r. 2008 pro USA 385 tun. Otázka udělování výjimek pro spotřebu tzv. tvrdých freonů – CFC je spojena se schopností zajistit za ně sociálně a ekonomicky dostupné náhrady související s vývojem nových hnacích plynů a také pro jejich vývoz do rozvojových zemí. ČR se vedle Německa řadí ke státům s nejvyšším rozsahem pokrytí distribuční sítě náhradními přípravky za látky CFC. Tyto dvě země jsou zatím jedinými členskými státy Evropské unie, které již deklarovaly veškeré typy MDI přípravků jako plně nahraditelné lékovými formami na bázi fluorovaných plynů. Tudíž není potřeba na trh dodávat přípravky s hnacími plyny na bázi CFC. 18. zasedání přijalo rozhodnutí, kterým se požaduje po Mnohostranném fondu pro plnění Montrealského protokolu, v jehož vedení je zastoupena za východoevropskou regionální skupinu Česká republika, podpora projektům zaměřeným na MDI. Po Implementačním výboru požadovalo věnovat zvláštní pozornost případům, v nichž hrají tyto přípravky zásadní úlohu. Toto rozhodnutí vychází ze skutečnosti, že v některých rozvojových zemích dochází k problémům při dodržování harmonogramu vyloučení spotřeby právě z důvodu produkce MDI, na níž se zatím nevztahují výjimky pro základní použití (tyto se zatím stále vztahují pouze na hospodářsky vyspělé státy).

18. zasedání projednalo problematiku výjimek pro kritické používání methylbromidu v hospodářsky vyspělých zemích na roky 2007 a 2008. Schválilo dodatečné výjimky pro výrobu a spotřebu methylbromidu v celkovém objemu 1.694,65 tuny a na r. 2008 výjimky pro výrobu a spotřebu v rozsahu 5.123,38 tuny. V celkovém objemu výjimek pro r. 2008 nebyly započteny nominace ES, které budou navrženy až v r. 2007 na 19. zasedání smluvních stran v Montrealu. Za velký úspěch vyjednávání lze považovat skutečnost, že nebude

²⁰ podrobněji viz Jiří Hlaváček: „Šestnácté zasedání smluvních stran Montrealského protokolu o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu“, Zpravodaj MŽP č. 1/2005, str. 3–9



třeba svolávat další mimořádné zasedání (jak tomu bylo v r. 2004 a v r. 2005), neboť všechny otázky týkající se aktuálních nominací na výjimky pro kritické použití byly vyřešeny. Na druhou stranu je třeba konstatovat, že 18. zasedání je precedentsním případem, kdy výše udělených výjimek přesáhla doporučení TEAP. Na tuto skutečnost ČR opakovaně upozorňuje a s politováním konstatuje, že politické „výměny“ v ústupcích začínají hrát v důležitých otázkách Montrealského protokolu větší úlohu, než argumenty založené na technickém základě.

Zasedání dále projednalo velmi důležitou otázku použití methylbromidu pro základní použití v laboratořích. Přijalo rozhodnutí, které vymezuje globální výjimku pro nezbytná laboratorní použití (např. kalibrace přístrojů, toxikologické studie, laboratorní činidlo atd.).

Bylo přijato rozhodnutí, které požaduje, aby smluvní strany v plné míře implementovaly licenční systém, jak opětovně urgovalo 17. dakarské zasedání smluvních stran (viz jeho XVII/12 a XVII/16).²¹ Smluvní strany mají zejména zlepšit opatření v oblasti prevence ilegálního přeshraničního pohybu regulovaných látek a výměny informací.²²

V současné době probíhají intenzivní jednání o budoucnosti Montrealského protokolu v kontextu aktuálních a dlouhodobých procesů v oblasti ochrany ozonové vrstvy a celkově v životním prostředí. Tuto diskusi by mělo shrnout 19. zasedání smluvních stran v Montrealu ve dnech 17.–21. září 2007 u příležitosti připomenutí si 20. výročí jeho přijetí.

ČR díky vlastnímu intenzivnímu úsilí (zákony č. 211/1993 Sb., o zákazu výroby, dovozu a užívání látek poškozujících nebo ohrožujících ozonovou vrstvu Země, č. 86/1995 Sb., o ochraně ozonové vrstvy Země, a č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší a o změně některých zákonů, státní program vyřazování látek poškozujících ozonovou vrstvu a ochrany ozonové vrstvy z let 1992 a 1994, vytvoření potřebných monitorovacích a kontrolních institucí, aktivní zapojení podnikatelské sféry) a také mezinárodní pomoci v letech 1994–1996 z Globálního fondu životního prostředí dobře plní závazky vyplývající z Montrealského protokolu. ČR se aktivně prezentovala ve volených orgánech Montrealského protokolu. V letech 1999–2001 byla členkou Implementačního výboru, v letech 2000–2002 zastával představitel ČR funkci viceprezidenta 12. a 13. zasedání smluvních stran Montrealského protokolu za východoevropskou regionální skupinu (Jiří Hlaváček), v letech 2002–2005 je viceprezidentem Vídeňské úmluvy o ochraně ozonové vrstvy (Jiří Hlaváček), v listopadu 2003 byl ministr životního prostředí ČR Libor Ambrozek zvolen prezidentem 15. zasedání smluvních stran Montrealského protokolu a představitel ČR Jiří Hlaváček předsedal 1. mimořádnému zasedání smluvních stran v březnu 2004.

Česká republika je v letech 2005–2007 členkou výkonného výboru Mnohostranného fondu pro plnění Montrealského protokolu, do kterého po celou dobu jeho existence přispěla téměř 6 mil. USD na realizaci projektů v rozvojových zemích. Česká republika navíc poskytovala a poskytuje v rámci své zahraniční rozvojové spolupráce pomoc např. Ukrajině při vyřazování látek poškozujících ozonovou vrstvu v letech 1998–2000 nákladem 9,6 mil. Kč ve spolupráci s UNIDO, podobně i Bělorusku v r. 2001 (2,3 mil. Kč) a Litvě v letech 1998–2001 (8 mil. Kč). V letech 2004–06 byl v rámci projektů zahraniční rozvojové spolupráce realizován projekt zaměřený na vyloučení látek poškozujících ozonovou vrstvu na Ukrajině s celkovým rozpočtem 7,3 mil. Kč. Projekty napomáhají získání trhů pro vývoz technologií průmyslu ČR, které nepoškozují ozonovou vrstvu. Český hydrometeorologický ústav také pomáhal vyškolit několik desítek odborníků z rozvojových států v oblasti pozorování a měření ozonové vrstvy a monitorování klimatických změn.



Marco Antonio Gonzalez Salazar, současný výkonný tajemník Ozonového sekretariátu

²¹ Viz rozhodnutí 17. zasedání smluvních stran Montrealského protokolu č. Ex.I/1-Ex.I/5, v „Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer“, Seventh Edition (2006), Ozone Secretariat, UNEP, 2006, str. 169–170, 182–183

²² podrobněji viz Jiří Hlaváček a Jakub Achrer: „Osmnácté zasedání smluvních stran Montrealského protokolu o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu“, Zpravodaj MŽP č. 1/2007, str. 8–10

Nejdůležitější požadavek Montrealského protokolu (co nejdříve omezit spotřebu regulovaných látek) zajišťuje Česká republika bez problémů. Spotřeba látek CFC, tzv. tvrdých freonů, v České republice (výroba a dovoz) činila v roce 1986, který je brán za základ omezování spotřeby, 5.512 tun. Od 1. ledna 1996 jsou jejich výroba a dovoz pro běžná použití, kde existují vhodné náhrady, zakázány zákonem č. 86/1995 Sb., o ochraně ozonové vrstvy Země a nově zákonem č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší a o změně některých zákonů. Současná spotřeba se pohybuje okolo 5 tun pro analytické účely v souladu s celosvětovou výjimkou, udělenou ustanoveními Montrealského protokolu.

Spotřeba látek HCFC, tzv. měkkých freonů, je v České republice již nízká. Od 1. ledna 1997 je výroba látek HCFC zakázána a jejich potřeba je kryta pouze dovozem, ke kterému je třeba povolení Ministerstva životního prostředí. Limit spotřeby látek HCFC v České republice byl do vstupu do EU regulován vyhláškami Ministerstva životního prostředí a byl nižší než limit spotřeby těchto látek vyplývající pro ČR z Montrealského protokolu. Česká republika tak plní se značnou rezervou požadavky Montrealského protokolu, týkající se této v současné době nejdůležitější skupiny regulovaných látek. Termín vyloučení spotřeby látek HCFC byl oproti termínu stanovenému v Kodaňském dodatku (rok 2030) v České republice zpřísněn na rok 2015 zákonem č. 86/1995 Sb., o ochraně ozonové vrstvy Země, a v souladu s postupem členských států EU (nařízení (ES) č. 2037/2000 Evropského parlamentu a Rady, o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu, ze dne 29. června 2000) a zákonem č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší a o změně některých zákonů na rok 2010.

Montrealský protokol patří i nadále k nejlépe fungujícím mezinárodním environmentálním smlouvám. Je to díky jak propracovanému finančnímu mechanismu podpory snižování spotřeby a vyřazování regulovaných látek (Mnohostranný fond pro plnění Montrealského protokolu a Globální fond životního prostředí), tak i kontrolnímu mechanismu plnění závazků (Implementační výbor), široké odborné základně získávání a hodnocení vědeckých poznatků a vývoji nových technologií bez použití látek, které poškozují ozonovou vrstvu.

Tuto skutečnost ocenil i prezident České republiky Václav Klaus ve svém poselství účastníkům pražského 16. zasedání smluvních stran: „Pro mě původním povoláním ekonoma, je Montrealský protokol výborným příkladem toho, jak je možné najít spojení mezi posledním vědeckým výzkumem stavu ozonové vrstvy a politickým rozhodováním, kdy se berou na zřetel sociální a ekonomické dopady na výrobní a spotřebitelské sektory v hospodářsky rozvinutých a v rozvojových zemích. Tento druh spolupráce vyústil ve stabilizaci ozonové díry a v nastartování obnovy ozonové vrstvy. Montrealský protokol se svým prosazovacím, implementačním a finančním mechanismem může sloužit jako inspirace pro ostatní globální úmluvy a protokoly v oblasti životního prostředí.“²³

Synopsis

Jiří Hlaváček, Director of the Department of Multilateral Relations of the Ministry of Environment of the Czech Republic, author of the article, is involved in agenda of the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer for many years. He served as the Vice-President of the 12th and 13th Meeting of the Parties to the Montreal Protocol in 2000–2002, President of the 1st Extraordinary Meeting of the Parties in March 2004 and Vice-President of the 6th Conference of the Parties to the Vienna Convention on the Protection of the Ozone Layer in 2002–2005. He was Executive Secretary of the Organizing Committee for the preparation of 16th Meeting of the Parties to the Montreal Protocol in Prague, Czech Republic in November 2004.

The article “History and Development of the Montreal Protocol, on Substances that Deplete the Ozone Layer” describes the process of negotiating the adoption of the Montreal Protocol and its next development marked by elaboration of implementation, compliance and financial mechanisms and by adoption of its amendments and adjustments in order to achieve the goals of the protection of the ozone layer. Special attention is paid to the results of the latest meetings of the Parties to the Montreal Protocol and to the Czech Republic commitments to meet the targets of the Protocol.

²³ „The Czech Republic and the Protection of the Ozone Layer“, editor Jiří Hlaváček, Praha, 2004, str. 3



Vývoj ozonové vrstvy od podepsání Montrealského protokolu a současný trend

Karel Vaníček
Pavla Skřivánková

1. Způsoby měření stratosférického ozonu

1.1. Ozon a jeho působení v atmosféře

Ozon je nestabilní tříatomová molekula kyslíku (O_3), která vzniká hlavně ve vysokých vrstvách atmosféry (stratosféře) fotodisociací běžného dvouatomového kyslíku působením ultrafialového (UV) slunečního záření s vlnovými délkami pod 342 nm. V menší míře vzniká ozon v přízemní vrstvě (troposféře) fotodisociací i jiných plynů, především NO_2 . Ozon je proto přirozenou součástí zemské atmosféry, ve které se začal vyskytovat souběžně s rostoucí koncentrací O_2 zhruba před 3 miliardami let. Jeho důležitou vlastností je absorpce UV záření, především v oblasti UV-C (100–280 nm) a UV-B (280–320 nm), při které se ozon rozkládá a vytváří opět dvouatomovou molekulu O_2 . Za normálních podmínek je proces vzniku a rozkladu ozonu v atmosféře v globálním měřítku v rovnováze a vede k celkové absorpci vlnových délek slunečního spektra pod cca 293 nm, které tak nepronikají na zemský povrch. V tomto ohledu hraje rozhodující úlohu právě ozon ve stratosféře, který zde vytváří tzv. „ozonovou vrstvu“.

Ozonová vrstva není v zemské atmosféře ostře vymezena. Geografické a výškové rozložení koncentrace O_3 je vlivem atmosférické cirkulace a rozdílné insolace značně odlišné. Množství ozonu se kontinuálně výrazně mění s nadmořskou výškou a se zeměpisnou šířkou. Do ozonové vrstvy lze zahrnout zhruba 90% celkového množství tohoto plynu v atmosféře, který se nachází mezi 10 až 50 km. Zde ozon vzniká a zaniká již zmíněnými fotochemickými procesy. Nejvíce se ozon v atmosféře vyskytuje, vyjádřeno jeho parciálním tlakem, ve výškách 18 km (polární oblasti) až 24 km (tropy), které jsou obvykle označovány jako reprezentativní poloha ozonové vrstvy. Podrobnější údaje o vzniku a vlastnostech ozonové vrstvy lze v domácí literatuře nalézt v publikaci [1].



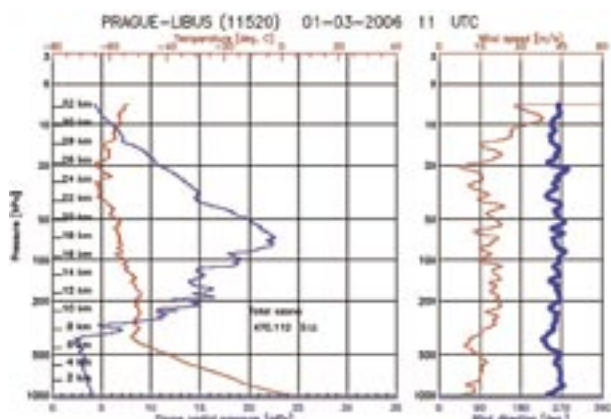
1.2. Základní parametry ozonové vrstvy

Fyzikální stav ozonové vrstvy charakterizují především dva základní parametry. Jsou to vertikální rozložení koncentrace ozonu v atmosféře (**ozonový profil**) a celkový obsah ozonu v atmosféře (**celkový ozon**).

Ozonový profil charakterizuje množství (koncentraci) ozonu ve směsi atmosférických plynů v různých výškách nad zemským povrchem. Vzhledem k tomu, že se chemické složení a fyzikální parametry vzduchu také mění s výškou, má ozonový profil rozdílný tvar podle toho, v jakých jednotkách se koncentrace ozonu vyjádří. Vertikální struktura ozonové vrstvy se obvykle popisuje profilem parciálního tlaku ozonu v milipascalích (mPa) – viz. obr. 1. Měření vertikálních profilů je důležité především ke studiu vlivu regionálních cirkulačních podmínek a termodynamických procesů na změny v ozonové vrstvě ve spodní stratosféře. Příkladem je studium vzniku tzv. „ozonové díry“ v návaznosti na vývoji a stabilitě antarktického cirkumpolárního víru (vortexu) nebo vznik a pohyb tzv. „ozonových miniděr“ v subpolárních a středních šířkách.

Celkový ozon vyjadřuje obsah ozonu ve sloupci atmosféry s jednotkovou plochou základny mezi zemským povrchem a vnější hranicí atmosféry. Nejčastěji se vyjadřuje jako geometrická tloušťka vrstvy, kterou by ozon vytvořil, pokud by byl v tomto sloupci stlačen při teplotě 0 °C na tlak 1013 hPa (standardní tlak atmosféry na hladině moře). Pro celkový ozon se tloušťka této vrstvy udává v tisícinách atmosférických centimetrů (m-atm-cm), které se také nazývají „Dobsonovy jednotky“ (DU). 1 DU tak reprezentuje vrstvu ozonu vysokou 0,01

milimetru (při 0 °C a 1013 hPa). Například celkový ozon 300 DU představuje ozonovou vrstvu tlustou pouze 3 mm. DU je sice odvozená jednotka nazvaná podle Prof. Dobsona, konstruktéra ozonového spektrofotometru, ale odbornou veřejností je nejvíce používána. Měření celkového ozonu slouží hlavně k popisu geografického rozložení tloušťky ozonové vrstvy a ke sledování jejích dlouhodobých změn v různých zeměpisných šířkách.



Obr. 1. Vertikální struktura ozonové vrstvy – profily parciálního tlaku ozonu, teploty vzduchu, směru a rychlosti větru naměřené pomocí ozonové sondy v Praze-Libuši dne 01.03.2006

Skopie. Vycházeli přitom ze známé absorpce slunečního záření na selektivních vlnových délkách v ultrafialové (UV) části spektra. Nicméně, od objevení ozonu Ch. Schonbeinem v r. 1840 trvalo více než 80 let než v roce 1924 G. Dobson zkonstruoval první spolehlivý přístroj na měření celkového ozonu – **Dobsonův spektrofotometr**.

Tento přístroj (obr. 2) pomocí svého optického systému rozkládá sluneční záření dopadající na zemský povrch a z ultrafialové části jeho spektra vybírá fixní dvojice vlnových délek se silnou a slabou absorpcí ozonem. Elektrický signál generovaný na fotonásobiči odpovídá intenzitám záření přenášeného na obou vlnových délkách. Jejich porovnáním v matematickém modelu, který popisuje přenos záření v atmosféře, lze určit celkové množství ozonu ve vertikálním sloupci atmosféry mezi zemským povrchem a vnější hranicí atmosféry – celkový ozon. Tato metoda se obecně nazývá DAT (Differential Optical Technique). Dobsonův spektrofotometr se postupně stal nejrozšířenějším přístrojem na měření celkového ozonu, který je po modernizaci elektronického systému celosvětově používán až do dnešní doby. Jeho přesnost dosahuje 1% při měření na přímé sluneční záření a 2–3% při použití rozptýleného záření z oblačnosti. [2]. V současnosti je v Globálním ozonovém monitorovacím systému GO3OS (Global Ozone Observing System) programu GAW (Global Atmosphere Watch) Světové meteorologické organizace (SMO) v provozu zhruba 90 těchto přístrojů <http://www.chmi.cz/meteo/ozon/dobsonweb/welcome.htm>

1.2. Pozemní měření celkového ozonu

Skutečnost, že se ozonová vrstva nachází v těžko dostupných výškách, dlouho neumožňovala spolehlivé měření jejích vlastností. Dříve, než mohli vědci přímo analyzovat vzorky vzduchu z vysokých vrstev atmosféry, byli nuceni provádět dálkovou detekci ozonové vrstvy pomocí metod atmosférické spektroskopie.



V posledních letech je v GO3OS **Dobsonův spektrofotometr** postupně nahrazován modernějším Brewerovým spektrofotometrem (obr. 3), který má stejnou třídu přesnosti, je také založen na principu DAT měření pomocí pasivní atmosférické spektroskopie, ale k určení celkového ozonu používá většího množství vlnových délek získaných skenováním spektrální intenzity v UV části slunečního spektra. Přístroj je plně automatizovaný, řízený počítačem a navíc umožňuje přesná spektrální měření slunečního záření v UV-B oblasti – viz kapitolu X. Určitou překážkou v širším použití přístroje především v rozvojových zemích je technologicky náročný a drahý servis těchto spektrofotometrů. Na úrovni r. 2005 bylo v globální síti k pravidelným měřením nasazeno přibližně 100 Brewerových spektrofotometrů. Na řadě stanic jsou oba typy spektrofotometrů používány souběžně z důvodu zajištění homogenity datových řad celkového ozonu po výměně přístrojů.



Obr. 2. Dobsonův spektrofotometr č.D074 používaný na SOO v Hradci Králové



Obr. 3. Brewerův spektrofotometr č.B184 (MK-III) používaný na SOO v Hradci Králové

Důležitým předpokladem přesného měření celkového ozonu je pravidelná kalibrace přístrojů používaných v síti GO3OS. Za tímto účelem byla zřízena světová kalibrační centra vybavená referenčními přístroji – pro Dobsonovy spektrofotometry v Boulderu (USA) a pro Brewerovy v Torontu (Kanada). Vůči těmto standardům, které jsou nositeli kalibračních škál, se srovnávají přístroje ze stanic globální sítě. Tím je celosvětově zaručena kontinuita a stabilita přesnosti a srovnatelnosti měření stavu ozonové vrstvy a spolehlivost určování dlouhodobých trendů. Klíčovou roli při vytváření a udržování tohoto kalibračního systému hraje Světová meteorologická organizace (SMO), která v rámci programu GAW koordinuje příslušné expertní skupiny definující jednotné technologické normy.

Mimo uvedených dvou základních typů spektrofotometrů používaných na většině stanic GO3OS bylo zkonstruováno ještě několik dalších přístrojů na měření celkového ozonu. Jejich praktické použití však zůstalo jen velmi omezené nebo pro ně nebyly definovány standardní provozní a kalibrační normy. Proto nejsou v této kapitole zmíněny.

1.3. Pozemní distanční měření vertikálních profilů ozonu

Snaha o měření vertikálního rozložení ozonu ve stratosféře vedla v 50. letech minulého století k vývoji speciální technologie použití Dobsonových a později i Brewerových ozonových spektrofotometrů založené na tzv. **Umkehr metodě**. Ta vychází z fyzikálního jevu, kdy při východu resp. západu slunce ozonem rozptýlené UV sluneční záření přicházející na zemský povrch ze zenitu mění svoji intenzitu v závislosti na optické dráze paprsků procházejících různými hladinami ozonové vrstvy. Změny intenzity měřené v přesných časových intervalech nutných k výpočtu polohy slunce nad obzorem a relativní dráhy paprsků atmosférou umožňují stanovit pomocí speciálního fyzikálního modelu vertikální rozložení ozonu od zemského povrchu až do výšky 50 km ve vrstvách s rozlišovacím krokem cca 5 km. I když je přesnost těchto měření ve spodní stratosféře poměrně nízká, ve výškách nad 30 km jsou Umkehrůva měření zatím jediným dostupným zdrojem informací o dlouhodobých změnách ozonové vrstvy v horní stratosféře. Tento typ měření byl zaveden na přelomu 50. a 60. let. Do dnešní doby se provozně provádí na cca 20 stanicích GO3OS.

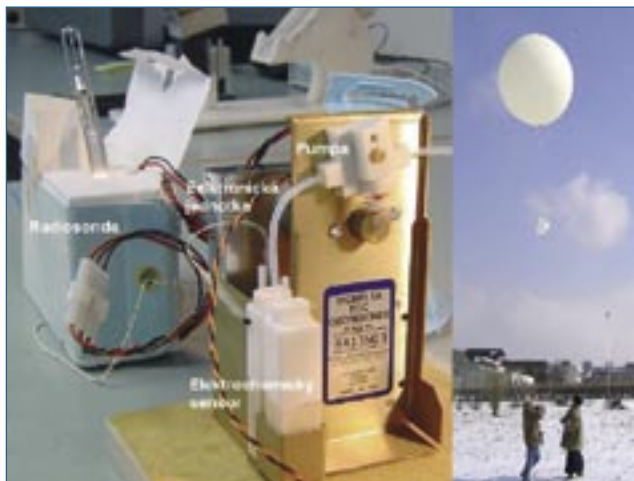


Moderní a technologicky náročnější profilová měření ozonu umožnil vývoj přístrojů založených na aktivní atmosférické spektroskopii. Jedná se především o **lidary** používající DIAL (Differential Absorption Laser) technologii. Tyto pulzní lasery emitují do atmosféry monochromatické paprsky s vlnovými délkami odlišně rozptylovanými ozonem. Analýza intenzity a časového posunu detekovaného zpětného signálu umožňuje stanovit vertikální rozložení koncentrace ozonu v jednotlivých hladinách ozonové vrstvy do výšky 50 km s rozlišovací přesností několik set metrů. Lidar se úspěšně používají k měření profilů ozonu od výšek cca 20 km. V nižších hladinách je jejich přesnost podstatně ovlivněna atmosférickým aerosolem.

Ve velmi pokročilém stavu je rovněž vývoj zařízení měřících vertikální profil ozonu pomocí **mikrovlnných technologií**. Tyto přístroje jsou založené na pasivní spektroskopii. Rozložení koncentrace ozonu s výškou určují detekcí tepelného záření emitovaného molekulami ozonu na typických vlnových délkách (GHz). Vzhledem k technické náročnosti a nákladnosti se lidarová a mikrovlnná měření provádějí zatím jen na omezeném počtu observatoří „Sítě detekce změn složení atmosféry“ (NDACC) <http://www.ndsc.ncep.noaa.gov/>.

1.4. In-situ měření vertikálních profilů

Tento typ určování vertikálního rozložení ozonu v atmosféře je založen na chemické analýze obsahu ozonu ve vzorcích vzduchu odebíraných přímo v různých výškách nad zemským povrchem. Nejrozšířenějším typem měření jsou **ozonové sondáže**, při kterých jsou analyzátory (ozonové sondy) vynášeny pomocí balónů až do výšek nad 30 km. Během výstupu nasávají okolní vzduch a měří koncentraci ozonu. Naměřené hodnoty vysílá sonda radiovým signálem do pozemního radiosondážního zařízení, které zpracovává přijaté ozonové údaje spolu s informacemi o geografické a výškové poloze radiosondy. Po prasknutí balónu se sonda snese na padáčku zpět na zemský povrch a v řadě případů může být po renovaci znovu použita. V současné době se ozonové sondáže provádějí pravidelně zhruba na 35 stanicích GO3OS a na další cca 10 stanicích příležitostně. Nejrozšířenějším typem je ozonová sonda ECC (Electrochemical Cell) (obr.4), která používá k měření reakci rozkladu jodidu draselného ozonem. Analyzátor během kontinuální reakce měří množství uvolněných iontů



Obr. 4. Elektrochemická ozonová sonda typ ECC a její start pomocí balónu na OA v Praze-Libuši

jódu, ze kterých je možno určit změny koncentrace nasávaného ozonu. Tento způsob měření ozonového profilu je zatím nejpreciznější a provádí se standardizovanou technologií zavedenou v rámci programu GAW. Výška výstupů však jen vzácně přesáhne 35 km. Proto balonové sondáže neumožňují provozní měření ozonových profilů v horní stratosféře. Jejich většímu rozšíření brání především velmi nákladné provozní prostředky.

Dalším způsobem určování koncentrace ozonu v různých výškách atmosféry, především v troposféře a ve spodní stratosféře (0–12 km), jsou letecká měření. V minulosti byla uskutečněna řada leteckých experimentů tohoto typu. K jejich výraznému rozšíření došlo až v posledním desetiletí, především při řešení projektu MOZAIC (Measurement of ozone, water vapour, carbon monoxide and nitrogen oxides aboard

Airbus in-service aircraft). V rámci projektu byly na vybrané stroje dálkových linek komerčních leteckých společností instalovány automatické chemické analyzátory a UV fotometry, které umožňují během letu provádět chemický a spektrometrický rozbor okolního vzduchu. Tímto způsobem je každoročně využito kolem 2.500 letů, především v oblasti Atlantického oceánu. Získané údaje umožnily odborníkům zásadní pokrok ve studiu cirkulačního přenosu ozonu mezi stratosférou a troposférou.

Informace o rozložení ozonu v horní stratosféře byly získány také pomocí experimentálních **raketových měření**. Tento způsob měření ale není používán provozně.



1.5. Družicová měření celkového ozonu a ozonových profilů

Monitoring ozonové vrstvy z pozemních stanic vedl k získání dlouhodobých datových řad, které jsou cenné především k hodnocení změn stratosférického ozonu a jejich trendů. Pozemní měření však jsou soustředěna jen na pevnině a na několika ostrovech s velmi odlišnou geografickou hustotou sítě. Nad rozsáhlými oceány a z nepřístupných oblastí kontinentů ozonová měření prakticky nejsou k dispozici. Zde při měření ozonu hrají nezastupitelnou úlohu distanční družicová měření.

Při měření celkového ozonu i jeho vertikálních profilů se na družicích používají **spektrální radiometry**, které měří vybrané vlnové délky v různých oblastech slunečního spektra nebo mikrovlnného vyzařování molekul vzduchu, na kterých dochází k odlišné absorpci a rozptylu ozonem. Některé radiometry skenují rozptýlené záření z nadiru, tj. z vrstev atmosféry pod satelitem (backscatter ultraviolet BUV), jiné naopak přímé záření ze slunečního kotouče v blízkosti okraje zemského disku v době západu nebo východu slunce (solar occultation SO). Kombinací takto získaných spektrálních intenzit je pomocí fyzikálních modelů určována jak tloušťka ozonové vrstvy, tak i vertikální rozložení koncentrace ozonu. Radiometry jsou většinou umístěny na družicích s polárními dráhami letu synchronizovanými s polohou Slunce.

Od r. 1978, kdy byla zahájena první systematická družicová měření ozonové vrstvy, byla do vesmíru vypuštěna řada dalších měřících zařízení, která postupně zvyšovala své technické parametry a rozšiřovala měření i na další chemické komponenty atmosféry. Jejich výčet a popis měřících programů lze nalézt například v publikaci [4]. Mezi nejdůležitější družicová měření používaná k hodnocení dlouhodobých trendů i k operativnímu mapování ozonové vrstvy patří především databáze získané těmito systémy:

- TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer), NASA, 1978–2002
- SAGE (Stratospheric Aerosol and Gas Experiment), NASA, 1979–2010
- SBUV (Solar Backscatter Ultraviolet), NASA, 1979–2010
- GOME I, II (Global Ozone Monitoring Experiment), ESA/EUMETSAT, 1996–2016
- OMI (Ozone Monitoring Instrument), NASA/ESA, 2004–2009

Ozonové údaje jsou většinou volně dostupné pro odborné studie prostřednictvím www stránek příslušných projektů.

Celkově lze konstatovat, že družicová měření stále ještě nedosahují přesnost měření z pozemních stanic. Nejnovější systémy se již ale v měření celkového ozonu mimo polární oblasti blíží hranici 1 %. Prostorové rozlišení a přesnost měření vertikálních profilů ve spodní stratosféře (10–30 km) zatím neumožňují konkurovat ozonovým sondám. V horní stratosféře však již jsou nezastupitelným zdrojem profilových informací. Další nevýhodou monitoringu ozonové vrstvy z družic je obtížná oprava nebo seřízení měřících přístrojů umístěných na oběžné dráze v případě technických problémů. V minulosti se takovéto případy již vyskytly a byly zjištěny právě pomocí souběžných měření z pozemních stanic. V důsledku toho se odborníkům podařilo nepřesná měření identifikovat a v značném rozsahu opravit. Tím se včas zabránilo nesprávným závěrům o vývoji stavu ozonové vrstvy.

1.6. Asimilace pozemních a družicových měření ozonové vrstvy

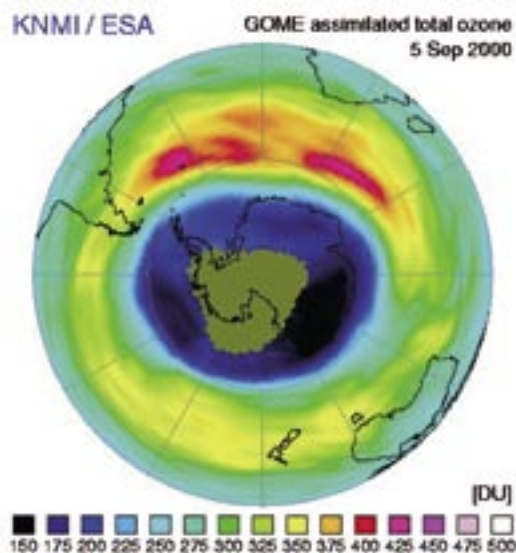
Jak již bylo zmíněno, pozemní měření stratosférického ozonu jsou sice přesnější, ale geograficky nerovnoměrně rozložená. Naopak, družicová měření jsou méně přesná, ale pokrývají ozonovou vrstvu globálně. Pro vědecké analýzy dlouhodobého vývoje stavu ozonové vrstvy i pro operativní zpravodajství proto vznikla potřeba využít předností obou typů měření a získat časově i geograficky sjednocené a komplexní databáze. Tento proces se průběžně realizuje již od počátku 90. let minulého století a je založen na několika etapách.

- Většina pozemních měření celkového ozonu i vertikálních profilů z pozemních stanic se průběžně soustřeďuje ve Světovém ozonovém a UV datovém centru SMO (WOUDC) v Torontu, Kanada. Ozonové stanice (většinou ze sítě GAW/GO3OS) svá měření zasílají do WOUDC zcela dobrovolně a v naprosté většině jako informačně otevřené a bezplatné datové soubory. Prostřednictvím internetového serveru jsou tato data volně k dispozici vědecké veřejnosti na adrese: <http://www.woudc.org/>.
- Každý nový družicový systém je po úspěšném umístění na oběžnou dráhu nejprve oficiálně zaregistrován jako funkční (commissioning phase) a následně prochází tzv. ověřovací etapou (validation phase). Během tohoto období je speciálně ustaveným týmem odborníků pomocí pozemních měření testována jeho



přesnost. Jedná se o velmi důležitou etapu trvající zhruba 1 rok, během které musí expertní skupina rozhodnout, zda přístroj splňuje všechny požadované technické a provozní parametry. Musí rovněž stanovit, s jakou přesností jsou měření prováděna.

- V případě úspěšného ověření je již systém dále považován za provozní a většinou jsou jeho měření odborníkům volně k dispozici – operativně prostřednictvím internetu. I nadále je ale kvalita družicových dat sledovaná jak vysílající vesmírnou agenturou tak i analyticky pozemních měření.
- V konečné fázi jsou pozemní lokální i družicová velkoprostorová měření pomocí matematických modelů zpracována tak, že pro zvolené plošné elementy zemského povrchu (gridy) jsou vypočítané buď hodnoty celkového ozonu nebo koncentrace (parciální tlak) ozonu ve standardních výškových (tlakových) hladinách atmosféry. Tento proces se nazývá asimilací dat. Jeho výsledkem jsou nové databázové soubory, které je možno použít pro každodenní mapování aktuálního stavu ozonové vrstvy – viz. <http://exp-studies.tor.ec.gc.ca/cgi-bin/selectMap>, jako vstupy do prognózních modelů počasí nebo pro studium regionálních změn ozonové vrstvy za různá časová období. Příkladem použití asimilace pozemních a družicových měření je počítačové znázornění vývoje ozonové anomálie nad Antarktidou, která je všeobecně známá jako „ozonová díra“ (obr. 5).



1.7. Měření ozonu a Integrované globální pozorování chemických procesů v atmosféře (IGACO)

Aktuální stav i dlouhodobé změny ozonové vrstvy jsou výsledkem vzájemného působení velkého množství fotochemických a termodynamických procesů, do kterých vstupují stovky různých chemických látek přirozeného i umělého původu. Jejich popsání a použití k popisu současného stavu a k prognózám budoucího vývoje ozonové vrstvy vyžaduje komplexní a koordinovaná měření chemického složení atmosféry prováděná všemi typy monitorovacích systémů. Za tímto účelem byla zahájena realizace programu Integrovaného pozorování chemických procesů v atmosféře IGACO (Integrated Global Atmospheric Chemistry Observation), který bude součástí Systémů globálního sledování Země GOS (Global Observing Systems). Vedoucí úlohu při budování programu IGACO hraje SMO, která do monitorovacího systému přispívá pozemní technickou a expertní infrastrukturou programu GAW. Ta zahrnuje především měřicí síť, datová a kalibrační centra a specializované expertní skupiny. Rostoucí význam ale budou stále více získávat především měření ze satelitů hlavních družicových agentur NASA a ESA [5].

Obr. 5. Počítačové znázornění „ozonové díry“ nad Antarktidou – asimilace pozemních a družicových měření.

2. Historie měření ozonu v ČR

2.1. Historický vývoj

Měření stavu ozonové vrstvy nad územím naší republiky je součástí systematického monitoringu atmosféry, který provádí Český hydrometeorologický ústav jako pověřená instituce státní správy ČR. Hlavním impulsem k zavedení pravidelného sledování ozonové vrstvy v ČHMÚ bylo doporučení přijaté v rámci Mezinárodního geofyzikálního roku (1957–1959), kterého se čeští odborníci aktivně účastnili. Tímto úkolem bylo v rámci ústavu pověřeno specializované oddělení – dnešní Solární a ozonová observatoř ČHMÚ v Hradci Králové (SOO). Jeho realizace však narazila na zásadní problémy spojené s nákupem potřebné měřicí tech-



niky a s velmi omezenou možností komunikace se zahraničními experty vyplývající z tehdejších politických poměrů. Určitou překážkou rovněž bylo i nejednotné stanovisko řady domácích odborníků a vedení ČHMÚ. Ti tehdy ještě považovali stratosférický ozon za stabilní součást atmosféry, která neovlivňuje procesy ve spodních vrstvách (troposféře) a tím i formování počasí a klimatu.

Přes výše uvedené problémy se však vedoucímu SOO koncem 50. let podařilo přístrojové vybavení postupně nakoupit a zkompletovat a v r.1961 pravidelná měření celkového ozonu zahájit. Neocenitelnou metodologickou pomoc v přípravě a zavedení měření poskytli SOO němečtí odborníci z observatoře v Potsdamu. Dlouhodobá spolupráce s tímto pracovištěm vyústila v r. 1978 v zavedení prvních měření vertikálního profilu ozonu pomocí balónových sond na Aerologickém oddělení (OA) Odboru distančních měření a informací ČHMÚ v Praze-Libuši, která mají od r.1982 pravidelný charakter. Obě uvedená česká pracoviště se okamžitě zapojila do GO3OS a později do GAW mezinárodního systému pozemního monitoringu stratosférického ozonu v rámci již zmíněného programu GAW s identifikačními čísly 096 a 242. Jejich měření se postupně stala součástí řešení četných domácích i mezinárodních výzkumných projektů. Řady měření z SOO a OA svoji délkou, kontinuitou a kvalitou patří k nejspolehlivějším v evropském regionu. Jsou proto pravidelně používány pro studie dlouhodobých trendů (WMO Ozone Assessments) i operativních analýz – například validací satelitních měření. Z tohoto důvodu je vhodné popsat alespoň v základních rysech způsob měření prováděných na obou observatořích.

2.2. Měření celkového ozonu na SOO v Hradci Králové

Měření celkového ozonu byla v Hradci Králové zahájena v r. 1961 pomocí Dobsonova spektrofotometru č. D074 (obr. 2), který se po několika modernizacích používá dodnes. Jak již bylo uvedeno, spektrofotometr pomocí svého optického systému rozkládá sluneční záření dopadající na zemský povrch a z ultrafialové části jeho spektra vybírá stále dvojice vlnových délek se silnou a slabou absorpcí ozonem. Z hodnot elektrického signálu měřeného na fotonásobiči je standardizovanou metodou DOAS vypočítána hodnota celkového ozonu [3]. Přístroj je ručně ovládaný vyškoleným operátorem. Denně se v závislosti na povětrnostních podmínkách provádí 3–6 měření, která se okamžitě vyhodnocují a ukládají pomocí PC a standardního programového vybavení do databáze SOO. Od r. 1979 je D074 navázán na kalibrační stupnici světového standardu D083 (NOAA, USA) a je v pravidelných intervalech kalibrován na mezinárodních srovnávacích měřeních organizovaných SMO v rámci programu GAW. Kalibrační stav přístroje je průběžně každý měsíc kontrolován pomocí lampových testů. Výsledky mezinárodních kalibrací a těchto lampových testů [2] byly použity ke komplexní homogenizaci datové řady celkového ozonu vytvořené na SOO pomocí spektrofotometru D074 [3]. Dlouhodobá přístrojová stabilita (přesnost) řady nyní dosahuje 2% pro období 1961–1979 a 1% pro následující roky. Vzhledem k spolehlivým a stálým technickým parametrům je spektrofotometr D074 od r. 1999 používán jako sekundární referenční přístroj pro potřeby Evropského regionálního kalibračního centra Dobsonových spektrofotometrů, které společně zabezpečují observatoře Hohenpeissenberg, SRN a SOO.

Od r.1994 se k měření celkového ozonu používá v Hradci Králové také plně automatizovaný Brewerův spektrofotometr (jednoduchý monochromátor) MK-IV č.B098. Přístroj měří během celého dne za jakéhokoli počasí pro stabilně definované zenitové úhly slunce. Tímto způsobem je denně získáno až několik desítek hodnot celkového ozonu. Za deštivého počasí nebo při výskytu silné oblačnosti sice přesnost měření klesá na úroveň 3–5%, ale její dlouhodobá stabilita je plně srovnatelná s úrovní řady přístroje D074 [3]. Podstatnou výhodou měření pomocí B098 je nejen úspora pracovních kapacit, ale hlavně možnost lepšího sledování krátkodobého kolísání celkového ozonu během celého dne a zachycení jeho výrazných změn nad naším územím spojených s přechodem atmosférických front. Přístroj také provádí okamžitý výpočet celkového ozonu, záznam všech údajů do databáze a automatický přenos dat do vnějšího telekomunikačního systému.

Pořízením spektrofotometru B098 došlo v r.1994 na SOO k zásadní modernizaci ozonových měření. Po deseti letech jeho úspěšného používání byla v r.2004 přístrojová infrastruktura pracoviště inovovaná instalací Brewerova spektrofotometru MK-III (dvojitý monochromátor) č. B184 (obr. 3). Tento přístroj sice podstatně nezvyšuje parametry měření celkového ozonu, ale umožňuje výrazně přesnější souběžná měření UV spektrálního záření v rozšířené oblasti 286–363 nm. Ta jsou velmi důležitá pro studium vazby mezi změnami stavu ozonové vrstvy a biologicky aktivního UV záření dopadajícího na zemský povrch. Pořízením spektrofotometru MK-III se SOO zařadila mezi nejlépe vybavené ozonové observatoře sítě GAW. Oba přístroje mají velmi stabilní a navzá-



jem plně srovnatelnou přesnost měření celkového ozonu, která je ověřovaná pravidelnými kalibracemi pomocí referenčních přístrojů – nositelů kalibrační škály světového standardu SMO udržovaného v Torontu, Kanada. Tuto skutečnost potvrdily i výsledky homogenizace datové řady celkového ozonu vytvořené Brewerovými spektrofotometry na SOO [3]. Od r.2004 se v Hradci Králové spektrofotometr B098 používá také k Umkehr měření vertikálního rozložení ozonu v atmosféře. Tato data se ale zatím používají pouze k experimentálním účelům.

2.3. Měření vertikálních profilů ozonu na OA v Praze-Libuši

V ČR byla experimentální a nepravidelná měření vertikálního profilu obsahu ozonu v atmosféře pomocí balónových sond zahájena v r.1978 na OA Praha-Libuš.. Od r.1982 jsou sondáže prováděny pravidelně – každé pondělí, středu a pátek v měsících leden až duben. V tomto období totiž dochází ve středních zeměpisných šířkách k nejvýraznějším změnám ve struktuře ozonové vrstvy v důsledku cirkulačních změn. Ve zbylé části roku se měření neprovádí z důvodu vysokých finančních nákladů.

V prvním desetiletí se k měření používaly elektrochemické sondy typu Brewer-Mast vyráběné v tehdejší NDR. Jejich kvalita však nebyla dostatečně stabilní. Proto v r.1992 došlo k přechodu na sondy ECC (Electrochemical Concentration Cell, USA), které se používají ve spojení s novým radiosondážním zařízením Vaisala – DigiCORA dodnes. Pro tento typ sond byly v rámci GAW definovány standardní operační procedury (SOPs), které zahrnují mimo jiné i přesně definované technologické postupy předstartovní přípravy, kalibrace, realizace letu a vyhodnocení měření [6]. Hlavními komponentami sondy znázorněné na obrázku 4 jsou:

- motorová pumpa s konstantním průtokem nasávající během letu vzduch z okolí sondy
- elektrochemický senzor (cela), ve kterém dochází k chemickému rozkladu roztoku jodidu draselného ozonem obsaženým v nasávaném vzduchu
- převodník signálů mezi senzorem a radiosondou
- bateriový zdroj napájení sondy.

Ozonová sonda je spolu s meteorologickou sondou (obsahující vysílač a čidla pro měření tlaku, teploty a vlhkosti vzduchu) upevněná pod speciální balón plněný vodíkem, který vynáší přístroje do výšky cca 30 km, kde se balón vnitřním přetlakem roztrhne a měření končí.

Hlavním výsledkem sondáže jsou profily výškového rozložení parciálního tlaku ozonu, teploty a vlhkosti vzduchu, směru a rychlosti větru ve standardních výškových a tlakových hladinách, které jsou v digitální podobě ukládány do databáze na OA. Po zakódování jsou tato data předávána k operativnímu použití partnerským institucím (například NILU pro projekt THESEO MATCH) a do světového datového centra WOUDC. Kvalita měření koncentrace ozonu je závislá na řadě faktorů – technických i atmosférických. Ročně se tímto způsobem v OA realizuje 50–55 ozonosondážních výstupů. Při správném dodržení SOPs se přesnost měření pohybuje v rozmezí 3–5 %.

2.4. Ozonová měření v ČR v kontextu mezinárodního vývoje a jejich perspektiva

Mezinárodní geofyzikální rok (IGY) byl důležitým mezníkem v budování globálního systému monitoringu ozonové vrstvy. Výsledky dosažené v rámci IGY potvrdily, že stratosférický ozon není geograficky a výškově stejnoměrně rozložen. Naopak, ukázaly, že v důsledku atmosférické (Dobson-Brewerovy) cirkulace dochází k jeho přenosu z tropů (oblast minima) do polárních šířek (oblast maxima). Dále se zjistilo, že intenzita tohoto transportu ozonu má výrazný roční chod a je ovlivňovaná cirkulací ve středních šířkách vedoucí i k závislosti rozložení ozonu na zeměpisné délce. Tato a další zjištění vedla k potřebě podstatného rozšíření ozonových měření. K tomu došlo v průběhu 60. let, kdy vznikla řada nových ozonových stanic včetně stanice GO3OS v Hradci Králové. V 70. letech byla na několika desítkách stanic včetně Prahy postupně zaváděna i balónová ozonosondážní měření. V tomto období bylo podstatné, že převážná většina výsledků ozonových měření již byla ukládána do WOUDC v Torontu a metodické řízení vznikající sítě koordinovala pod záštitou SMO Mezinárodní ozonová komise (IOC) (International Ozone Commission of the International Association of Meteorology and Atmospheric Sciences).

I přes pokračující budování struktur GO3OS byl monitoring a studium ozonové vrstvy v 60.–70. letech stále pokládán především za geofyzikální téma a většina meteorologických služeb váhala s jeho podporou.



Situace se ale zásadně změnila počátkem 80. let, kdy byla zjištěna antarktická ozonová anomálie („ozonová díra“), jako předpokládaný důsledek antropogenních emisí ozon ničících látek. Zájem o spolehlivé informace o stavu ozonové vrstvy prudce vzrostl. Pod vlivem požadavků Vídeňské úmluvy a Montrealského protokolu byly na ozonový výzkum věnovány daleko větší prostředky a technologický rozvoj i rozsah ozonových měření se rychle rozšířily. Došlo k větší standardizaci měření, rozvoji družicových měření a k operativní výměně naměřených dat. Pod vlivem rostoucích důkazů o vzájemné provázanosti změn stratosférického ozonu a klimatického systému svůj postoj změnily i meteorologické služby, které dnes udržují většinu pozemních stanic GO3OS. Stratosférický ozon se tak stal jedním ze standardních parametrů popisujících stav atmosféry.

V kontextu výše uvedeného vývoje probíhal i vývoj ozonových měření, uplatnění naměřených dat a zapojení do mezinárodní spolupráce v ČR, který je možno popsat následujícími etapami:

- 1961 zahájení zkušebních měření celkového ozonu v Hradci Králové pomocí Dobsonova spektrofotometru D74
- 1962 zahájení pravidelných měření celkového ozonu v Hradci Králové pomocí Dobsonova spektrofotometru D74, začlenění SOO do sítě GO3OS a ukládání dat do WOUDC
- 1978 zavedení ozonových balónových sondážích v Praze-Libuši pomocí Brewer-Mast sond, začlenění OA do sítě GO3OS a ukládání dat do WOUDC
- 1979 modernizace a navázání přístroje D074 světový standard SMO, pravidelné 4-leté kalibrace D074 na mezinárodních srovnáních SMO
- 1989 začlenění ozonových měření v ČHMÚ do programu GAW
- 1992 jmenování vedoucího SOO členem Mezinárodní ozonové komise IOC (1992–1998)
- 1992 modernizace ozonosondážních měření pomocí systému VAISALA-DigiCORA a nových sond ECC
- 1994 zahájení měření celkového ozonu pomocí Brewerova spektrofotometru B098
- 1995 poskytování ozonových měření pro operativní mapování globálního rozložení ozonu v mapových centrech WOUDC Toronto a University Thessaloniki
- 1998 zahájení operativního ozonového a UV zpravodajství pro veřejnost prostřednictvím medií a www stránek ČHMÚ
- 1999 zahájení účasti SOO na funkci Evropského regionálního kalibračního centra Dobsonových spektrofotometrů
- 2001 řešení projektu „Vývoj a aplikace technologií pro Evropské ozonové kalibrační centrum“
- 2002 jmenování vedoucího SOO členem Vědecké poradní skupiny SMO pro ozon (SAG-O3)
- 2003 účast SOO na řešení projektu EC CANDIDOZ
- 2004 zahájení měření celkového ozonu na SOO pomocí Brewerova spektrofotometru B184
- 2004 řešení projektu rozvojové pomoci MŽP „Udržování sítě monitoringu ozonové vrstvy v rozvojových zemích“
- 2004 zařazení ozonosondážních měření z OA Praha do referenční sítě NDACC

Mimo uvedených hlavních aktivit, z nichž řada stále pokračuje, byla ozonová měření z pracovišť ČHMÚ v minulých desetiletích využita v řadě dalších projektů. Jednalo se především o analýzy dlouhodobých trendů vývoje ozonové vrstvy v „Ozone Assessments“ a validace družicových měření (TOMS, GOME, OMI a SCIAMACHY), pro které řešitelské skupiny používaly česká měření volně dostupná prostřednictvím WOUDC nebo data poskytovaná z ČHMÚ na základě dvoustranných dohod.

Ozonová měření z observatoří SOO Hradec Králové a OA Praha patří v současné době k nejkvalitnějším datovým řadám získaným v globální síti GAW a NDACC. Současné špičkové technické a personální zabezpečení monitoringu ozonové vrstvy na obou pracovištích vytváří dobré předpoklady k tomu, aby si tuto pozici udržela. K tomu je nutno úspěšně zabezpečit tyto hlavní úkoly:

- Udržet dosavadní vysokou kvalitu ozonových měření i při začlenění GAW do IGACO
 - Plně zajistit informační potřeby státních orgánů, výzkumných institucí a veřejnosti ve vztahu k vývoji a dopadům změn ozonové vrstvy v regionu střední Evropy
 - Poskytovat ozonová měření z území ČR pro potřeby mezinárodních předpovědních center
 - Nadále se aktivně podílet na udržování infrastruktury pozemních měření celkového ozonu v rámci expertních skupin SMO
 - Rozvíjet mezinárodní spolupráci při validacích družicových měřících systémů.
- Řada aspektů těchto úkolů je blíže uvedena v dalších částech této kapitoly.



3. Stav ozonové vrstvy nad Českou republikou – souhrn za posledních 20 let

3.1. Aktuální stav stratosférického ozonu v globálním měřítku

Současný stav vědeckých poznatků o stavu stratosférického ozonu lze shrnout následujícími hlavními závěry [7]

Od konce 90. let již v globálním měřítku nepokračuje úbytek stratosférického ozonu. Jedná se zjevně o důsledek působení Montrealského protokolu a jeho změn na postupné snižování emisí ozon ničících látek (ONL). Tento závěr podporují měření chemického složení atmosféry z referenčních oblastí, která v posledních letech potvrdila zastavení a postupné snižování koncentrací hlavních ONL v ovzduší. Celkový obsah ozonu v atmosféře však zůstává v globálním měřítku snížený oproti normálnímu stavu (před r.1980) zhruba o 3 %.

Vliv sopečné činnosti na stav ozonové vrstvy má pouze krátkodobý charakter. Působení sluneční aktivity se projevuje zejména ve středních a nižších šířkách s amplitudou 2–3%, ale k dlouhodobým trendům významně nepřispívá. Podstatně větší vliv mají změny v cirkulaci atmosféry.

Úbytek stratosférického ozonu je v různých zeměpisných oblastech velmi odlišný. Zatímco v rovníkovém pásmu i nadále zůstává stav ozonové vrstvy nezměněn, největší poklesy obsahu ozonu v důsledku chemických procesů přetrvávají v polárních oblastech, zejména nad Antarktidou. Plošný rozsah a intenzita (míra redukce ozonu) ozonové díry je zde sice meziročně ovlivňovaná rozsahem a dobou trvání polárního vortexu, ale všeobecně zatím nesevředly o jejím zmenšování vlivem úbytku ONL. Nad Arktidou se podobná anomálie dosud nevytvořila. V situacích silného podchlazení spodní stratosféry (například zima 2004–2005) zde ale byly pozorovány stejně intenzivní procesy rozkladu ozonu, jak nad Antarktidou.

Střední šířky (35°–60°) jsou ovlivněny hlavně sezónními vlivy cirkulace – meridionálním přesunem vzduchových hmot s různým obsahem ozonu. Vliv chemického rozkladu působením ONL je zde relativně malý. Stále existuje výrazný rozdíl mezi severní a jižní polokoulí. Zatímco v severních středních šířkách přetrvává průměrný úbytek ozonu cca 3 % s maximem na jaře, na jižní polokouli to je v průměru 6 % po celý rok.

Hlavní změny ve vertikální struktuře ozonové vrstvy byly v uplynulých desetiletích zjištěny především ve výškách 40–50 km (redukce o 10–15 %) vlivem ryze chemických procesů. Významný úbytek ozonu (cca 10 %) byl zaznamenán také ve střední stratosféře ve výškách 20–25 km.

3.2. Změny ozonové vrstvy nad územím České republiky

Vzhledem k tomu, že se Česká republika nachází ve středních zeměpisných šířkách, je stav ozonové vrstvy nad jejím územím ovlivňován v rozhodující míře cirkulačními podmínkami ve spodní a střední stratosféře (10–30 km). Koncem zimy a v jarním období, po rozpadu arktického cirkumpolárního víru, vpády studených a na ozon bohatých vzduchových hmot ze severu zvyšují nad střední Evropou množství ozonu a vytvářejí tak jeho sezónní maximum (únor – duben). Naopak, v letním období teplý vzduch z jižních šířek vede ke snižování tloušťky ozonové vrstvy a následně k jejímu podzimnímu minimu (září – listopad). Tato sezónní oscilace je dokumentovaná na obr. 6 průměrnou křivkou ročního chodu celkového ozonu naměřenou v Hradci Králové v letech 1962–1980 (období normálního stavu ozonové vrstvy) doplněnou o meze standardních odchylek 1 STD. V grafu je rovněž křivka pro roky 1981–2005 (období zeslabení vrstvy – vznik „ozonové díry“). Z obrázku je zřejmé, že k poklesu stratosférického ozonu došlo nad územím ČR v uplynulých desetiletích během celého roku s výjimkou podzimu (září až listopad). Tento úbytek představoval přibližně hodnotu 1 STD, tj. 3–6 % původního stavu.

Z grafu průměrných ročních sum celkového ozonu na obr. 7 vyplývá, že zeslabování ozonové vrstvy nad územím naší republiky v celoročním měřítku započalo v první polovině 80. let. To je v plném souladu s počátkem statisticky významného ubývání stratosférického ozonu v severních zeměpisných šířkách prokázaných v globálních studiích. Srovnání průměrné tloušťky vrstvy před a po r.1980 (obecně používané časové rozhraní mezi obdobími přirozené a zeslabené ozonové vrstvy), ukazuje že celoroční průměrný úbytek celkového ozonu během 80. let dosáhl 5–6 %. Koncová část křivky potvrzuje stabilizovaný stav v posledním desetiletí.



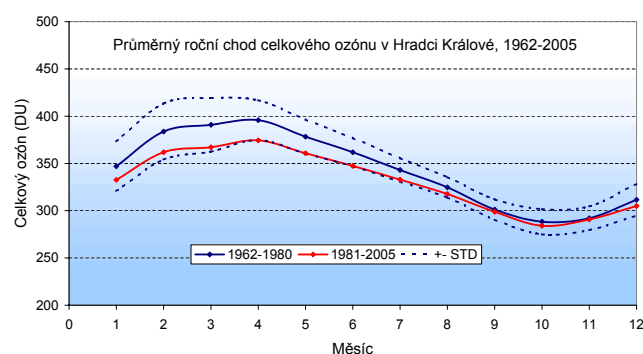
Současné hodnoty ale zatím nesvědčí o nárůstu ozonu spojeném s očekávaným obnovováním vrstvy.

Na obr. 8 jsou znázorněny relativní odchylky průměrů celkového ozonu v zimní/jarní (LÚBD) a letní (KČČS) části roku v jednotlivých letech 1962–2005. Odchylky jsou vypočítány vůči referenčním průměrům za období 1962–1980, pro které byl stav stratosférického ozonu považován za normální. Z grafu vyplývá, že postupné zeslabování ozonové vrstvy započalo v polovině 80. let a v obou sledovaných ročních obdobích téměř současně. V zimních a jarních měsících však byl úbytek ozonu podstatně výraznější a dosáhl svého maxima (-17 %) v r.1993. V letních měsících došlo sice k relativně menšímu úbytku, ale s výjimkou r.1991 přetrvává zeslabení ozonové vrstvy v obou sezónách s určitým meziročním kolísáním nepřetržitě až do dnešní doby na průměrné úrovni -7 % resp. -5 %.

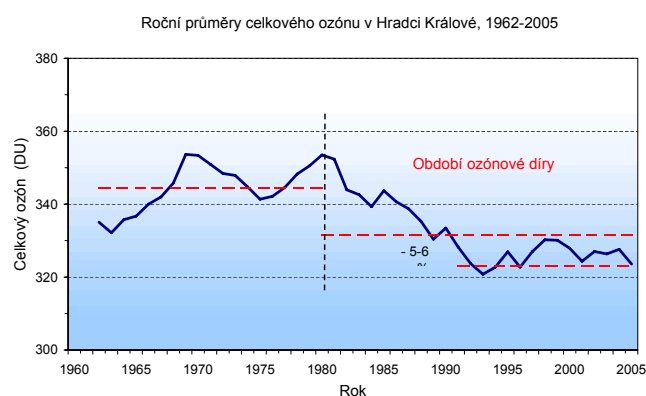
Jak již bylo uvedeno, celkové množství atmosférického ozonu je v oblasti střední Evropy ovlivněné hlavně stratosférickou cirkulací. Úbytky ozonu v zimních a jarních měsících jsou proto připisovány především sníženému obsahu ozonu v subarktických vzduchových hmotách v důsledku chemického působení ONL. Analýzy asimilovaných družicových a pozemních měření celkového ozonu ukazují, že se na snížení obsahu ozonu v těchto oblastech významně podílejí tzv. „ozonové minidíry“. Jsou to geograficky ostře vymezené oblasti významného zeslabení ozonové vrstvy o rozměrech 104 km², které mají životnost několik dnů, mohou se vyskytovat ve skupinách a poměrně rychle se přemísťují ve směru převládajícího proudění ve spodní stratosféře. Příkladem je skupina miniděr, které se vytvořily dne 28. 4. 2002 znázorněná na obr. 9. Původ „miniděr“ je ale ryze termodynamický resp. cirkulační. Podle některých studií se četnost jejich výskytu v posledním desetiletí v oblasti severních středních šířek zvýšila.

Poněkud překvapivou informaci přináší graf na obr. 8 pro letní měsíce. V tomto období je stálý a statisticky významný úbytek ozonu možno vysvětlit pouze dlouhodobou změnou cirkulace v horní troposféře a spodní stratosféře. Jinými slovy řečeno, pokles celkového ozonu přetrvávající od počátku 90. let signalizuje dlouhodobou změnu atmosférické cirkulace. Tento jev nelze spojovat s chemickým narušením ozonové vrstvy. Může být ale indikátorem procesů ovlivňujících dlouhodobé změny klimatu v oblasti střední Evropy.

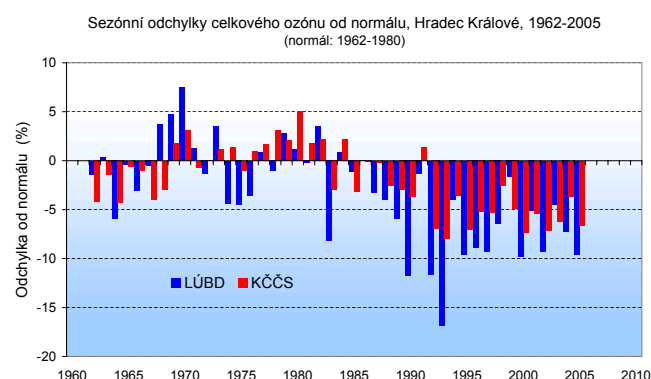
Měření výškového rozložení koncentrace ozonu z Prahy-Libuše umožňuje popsat změny vertikální struktury ozonové vrstvy nad územím ČR pouze v zimním/jarním období. Analýzy profilů ve shodě s měřením celkového množství ozonu ukazují (obr. 10), že dlouhodobý pokles koncentrací O₃ ve spodní stratosféře zapo-



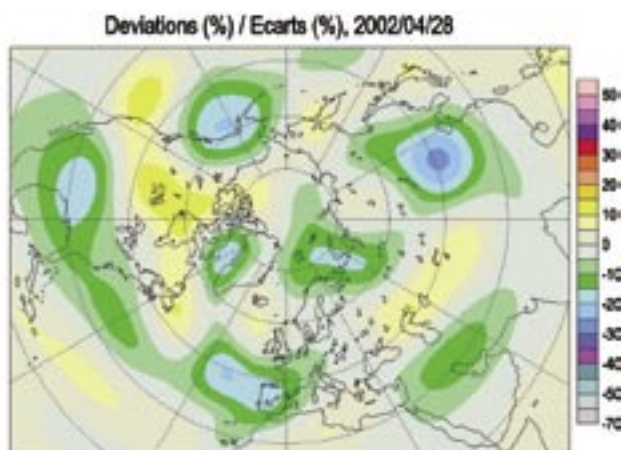
Obr. 6. Průměrné roční chody celkového ozonu nad územím ČR určené z dlouhodobých měření v Hradci Králové za období 1962–1980 a 1981–2005



Obr. 7. Dlouhodobé změny ročních průměrů celkového ozonu v Hradci Králové za období 1962–2005



Obr. 8. Relativní odchylky průměrů celkového ozonu v zimním/jarním (LÚBD) a letním (KČČS) období od normálu (1962–1980) v Hradci Králové v jednotlivých letech období 1962–2005



Obr. 9. Skupina „ozonových miniděr“ nad severní polokoulí dne 28. 4. 2002 znázorněná počítačovou asimilací pozemních a družicových měření.

čatý v osmdesátých letech dosáhl maxima v roce 1993, kdy byly naměřeny nejnižší hodnoty parciálních tlaků ozonu mezi 10 a 22 km.

Ve spodní troposféře naopak dochází k dlouhodobě pozorovanému nárůstu koncentrací O_3 v zimním/jarním období, který je s nejvyšší pravděpodobností spojen jak se změnami atmosférické cirkulace, tak se znečištěním ovzduší. Celkově vykazují měření vertikálního rozložení ozonu ve spodní stratosféře nad ČR v posledních letech jistou tendenci k „návratu“ k hodnotám z 80.let, pozorovanou i na dalších ozonosondažních stanicích severní polokoule. Všeobecně se za určitý „bod obratu“ pokládá rok 1996 [7]. Zda se jedná o trvalý proces vedoucí k návratu do stavu před rokem 1980 však nelze zatím bez pokračování v měření kvalifikovaně předpovědět.

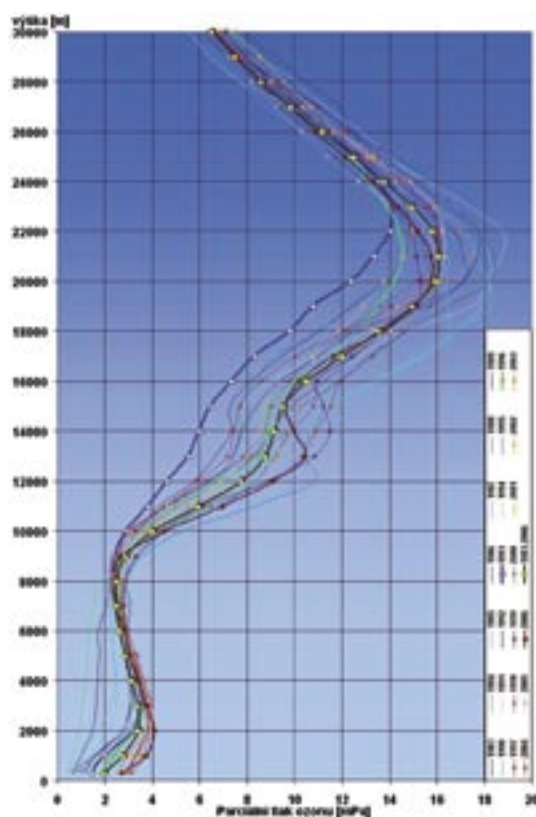
3.3. Předpokládaný vývoj v příštích desetiletích

Od poloviny 90. let se již zeslabování ozonové vrstvy v globálním měřítku nezvětšuje. Tato skutečnost je všeobecně připisovaná úspěšnému působení Montrealského protokolu a jeho změn. V případě pokračování jejich dalšího plnění všemi signatářskými zeměmi bude ale přirozená obnova ozonové vrstvy do jejího původního stavu (před r.1980) trvat několik desetiletí. Samotnou obnovu vrstvy předpokládají odborníci ve třech etapách:

1. etapa – postupné zpomalování úbytku ozonu souběžně s omezováním emisí ONL
2. etapa – změna trendu úbytku ozonu a identifikace jeho statisticky významného nárůstu po dosažení minimálních hodnot za souběžného pokračování snižování emisí ONL
3. etapa – plná obnova ozonu – okamžiku, kdy atmosférické koncentrace ONL dosáhnou svých původních hodnot v r.1980.

V současné době lze konstatovat, že první etapa obnovy již v globálním měřítku začala. Modelové výpočty simulující další vývoj ukazují, že 2. etapa obnovy stratosférického ozonu by měla začít nejprve ve středních šířkách obou polokoulí s ukončením na úrovni r.2020. Konec 3. etapy je předpokládán v dekadě 2040–2050. V polárních oblastech bude počátek 2. etapy opožděn o cca 10–15 let s nástupem do r. 2020. Ukončení 3. etapy se očekává v Arktidě v letech 2040–2050 a v Antarktidě o 20 let později – v dekadě 2060–2070. Vývoj ozonové vrstvy v dalším bude ovlivněn především obsahem skleníkových plynů v atmosféře.

V souvislosti se změnami ozonové vrstvy je třeba zdůraznit, že dnes již její obnova není chápána pouze jako návrat obsahu stratosférického ozonu do původních hodnot z období před r.1980. Do původního stavu se musí dostat i další parametry významně ovlivňující tvorbu a rozklad ozonu v atmosféře. Jedná se nejen o emi-



Obr. 10 Průměrné profily parciálního tlaku ozonu naměřené pomocí ozonové sondy v Praze-Libuši v letech 1983–2006



se ONL, ale i o koncentrace dalších stopových plynů a aerosolu, o teplotu stratosféry nebo atmosférickou cirkulaci. S ohledem na dlouhodobé změny složení zemské atmosféry vlivem lidské činnosti proto vzniká otázka, zda se vrstva může ještě vrátit do zcela původního stavu před r.1980. Řada odborníků o tom vážně pochybuje. Příčinou jejich pochyb je skutečnost, že i v případě důsledného naplnění ochranných opatření vycházejících z Montrealského protokolu a požadovaného snížení emisí ONL budou v následujících desetiletích při nesplnění cílů Kjótského protokolu zjevně pokračovat emise skleníkových plynů s možností následných globálních změn klimatu. V polovině 21. století tak může nastat situace, kdy budou ONL sice dostatečně omezeny, ale celkové klima již bude ve výrazně odlišném stavu než před r.1980, který plnou obnovu stratosférického ozonu neumožní. V tom případě již bude i ochrana ozonové vrstvy součástí komplexní ochrany globálního klimatu.

Výše uvedený vývoj si odborná veřejnost uvědomuje již dnes. Proto se současný výzkum změn ozonové vrstvy v posledním desetiletí stále více zabývá i studiem a modelováním oboustranné vazby mezi změnami stratosférického ozonu a jejich vlivu na klima. Mezi hlavní rizikové faktory které tuto vazbu ovlivňují patří tyto procesy:

- Pozorované globální ochlazování spodní stratosféry podporuje v těchto hladinách úbytek ozonu, mimo jiné i v důsledku rostoucího výskytu polárních stratosférických oblaků (PSC).
- Budoucí nárůst koncentrací skleníkových plynů povede k intenzivnějšímu ochlazování stratosféry s negativním vlivem na ozonovou vrstvu – viz. předchozí bod.
- Intenzita chemických reakcí rozkladu ozonu je závislá na teplotě vzduchu. Při ochlazování stratosféry bude úbytek ozonu v polárních oblastech větší, ale v ostatních zeměpisných šířkách může vést dokonce i k růstu koncentrací ozonu.
- Očekávané globální změny klimatu budou spojené s přestavbou cirkulačních systému v atmosféře a tím ovlivní i distribuci ozonu z rovníkových oblastí do vyšších zeměpisných šířek.
- Ačkoliv budou hlavní vazby mezi ozonovou vrstvou a změnami cirkulace atmosféry ovlivněny především ve stratosféře, projeví se následně i na cirkulaci v troposféře a tím i na počasí a na regionálním klimatických podmínkách.

Zmíněné procesy a jejich zpětné vazby ukazují, že dosavadní úspěšná implementace Montrealského protokolu při ochraně ozonové vrstvy je vlastně i první úspěšnou etapou globální ochrany klimatu, na které by měly navazovat další, již zakotvené v Kjótském protokolu.

4. Příspěvky ČR do programu GAW a dalších mezinárodních ozonových projektů

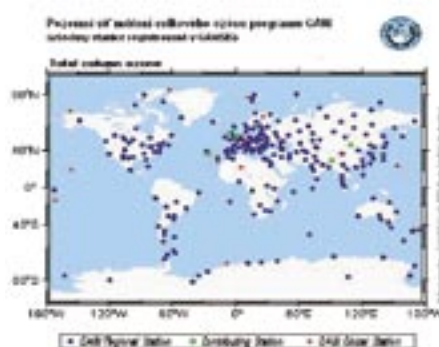
4.1. Program GAW

Vytvořením pozemního monitorovacího systému ozonu GO3OS a zřízením centrální ozonové databáze ve WOUDC se počátkem 60. let byly položeny základy globálního, dlouhodobého a koordinovaného monitoringu ozonové vrstvy. Postupně však vznikla potřeba podobného sledování i jiných složek atmosféry, které nebyly zahrnuty do běžných meteorologických měření. Jednalo se například o přízemní ozon, kyselost srážek, atmosférický aerosol, skleníkové plyny a další. Proto SMO zřídila v r.1989 dlouhodobý program nazvaný „Globální sledování atmosféry“ GAW. Jeho základními komponentami jsou:

- staniční síť dobrovolně udržovaná členskými i nečlenskými institucemi SMO
- světová/regionální kalibrační centra pro základní typy doporučených přístrojů
- světová datová centra pro jednotlivé měřené prvky
- regionální centra pro kontrolu kvality měření a dat
- vědecké poradní skupiny (SAGs).



Podrobné informace o současném stavu a dalším vývoji programu GAW lze získat z jeho [www stránek](http://www.wmo.ch/web/arep/gaw/gaw_home.html): http://www.wmo.ch/web/arep/gaw/gaw_home.html. Komplexní popis sítě stanic GAW, programu jejich měření a řídicích útvarů poskytuje GAW Information System (GAW-SIS): <http://www.empa.ch/gaw/gawsis/>. V současné době zahrnuje síť GAW několik set stanic s různou kombinací měřených prvků. Pro ilustraci je na obr. 11 znázorněná síť stanic, na kterých byla nebo jsou prováděna měření celkového ozonu.



4.2. Příspěvek ČR do programu GAW

Ozonová měření

SOO v Hradec Králové (1961) a OA v Praze-Libuši (1978) se staly po zahájení ozonových měření součástí GO3OS a pravidelně ukládají výsledky svých měření do centrální datové báze ve WOUDC. Obě pracoviště proto byla začleněna do sítě GAW okamžitě při jejím vzniku v r.1989 – SOO s identifikačním číslem 096 a OA s číslem 242. V r. 2004 byla do WOUDC uložena i homogenizovaná řada měření celkového ozonu z SOO, která byla vytvořena v rámci řešení projektu CANDIDOZ [3].

Obr. 11. Celosvětová pozemní síť ozonových stanic programu GAW (zdroj GAW-SIS, 2006)

Nové technologie

Po r. 1989 nové podmínky umožnily českým odborníkům navázat přímé kontakty se zahraničními pracovišti a uplatnit některé technologie, které byly vyvinuty v ČHMÚ a které představovaly významný příspěvek ke zlepšení funkce ozonové části GAW. Jednalo se především o:

- unifikovaný software pro zpracování, kontrolu a telekomunikační přenos měření celkového ozonu
- poloautomatický systém měření a registrace dat pro Dobsonovy spektrofotometry
- vývoj a testování nového systému kódování ozonových měření pro jejich přenos a ukládání do WOUDC
- vybudování a udržování informačního portálu pro síť ozonových spektrofotometrů na serveru ČHMÚ <http://www.chmi.cz/meteo/ozon/dobsonweb/welcome.htm>

Tyto technologie ČHMÚ bezplatně poskytl jako příspěvek do programu GAW.

Expertní činnost

Kvalitní měření a intenzivní zapojení do budování infrastruktury GO3OS bylo na mezinárodní úrovni oceněno jmenováním odborníků ČHMÚ do řady expertních skupin. Mezi nejdůležitější patří:

- Mezinárodní ozonová komise (1992–1998)
- Evropské regionální kalibrační centrum pro ozonové spektrofotometry (1999 – dosud)
- Vědecká poradní skupina SMO pro ozon (2002 – dosud)

Hlavní odborní partneři

Při realizaci výše uvedených aktivit souvisejících se zapojením do programu GAW ozonová pracoviště z ČR spolupracují především s těmito mezinárodními partnerskými institucemi:

- Oddělení pro životní prostředí ENV, SMO, Ženeva, Švýcarsko
- Světové kalibrační středisko Dobsonových spektrofotometrů, NOAA, Boulder, USA
- Světové kalibrační středisko Brewerových spektrofotometrů, MSC, Toronto, Kanada
- Evropské kalibrační středisko Dobsonových spektrofotometrů, Hohenpeissenberg, SRN
- Evropské kalibrační středisko Brewerových spektrofotometrů, Izana, Španělsko
- WOUDC, Toronto, Kanada
- Norský ústav pro výzkum ovzduší NILU, Kjeller, Norsko
- Síť pro detekci změn složení atmosféry NDACC
- Středoevropské stanice GAW Belsk (Polsko), Poprad (Slovensko), Budapešť (Maďarsko)



4.3. Navazující výzkumné a rozvojové projekty

Ozonová měření z českých stanic GAW nacházejí přímé uplatnění v řadě tuzemských i mezinárodních výzkumných a rozvojových projektů. Na některých se odborníci z ČR přímo podíleli jako institucionální řešitelé a mohly tak čerpat externí dotace. Mezi nejdůležitější patřily tyto projekty:

- Third European Stratospheric Experiment on Ozone (THESEO MATCH) 1998–1999
- Ozone Loss and Validation Experiment THESEO SOLVE (2000), VINTERSOL (2001) a QUOBI (2002–2004) – pokračování THESEO MATCH kampaně
- Vývoj a aplikace technologií pro Evropské ozonové kalibrační centrum, GAŘ, 2001–2003
- Chemical and Dynamical Influences on Decadal Ozone Change (CANDIDOZ), FP5, EC, 2003–2005
- Udržování sítě monitoringu ozonové vrstvy v rozvojových zemích, MŽP, RV/32/2004, 2004–2006

5. Rozvojová pomoc

5.1. Ozonové stanice GAW v rozvojových zemích

Důležitou součástí sítě GO3OS programu GAW (cca 30 %), tvoří ozonové stanice umístěné v rozvojových zemích, které se často nacházejí v odlehlých regionech tropů a subtropů s nedostatečnou technickou infrastrukturou, nízkou kvalifikací personálu a omezenou podporou místních institucí. Ačkoliv zatím nejsou dlouhodobé změny ozonové vrstvy v důsledku lidské činnosti v těchto geografických oblastech významné, ozonová měření jsou velmi důležitá pro studium globálního transportu stratosférického ozonu a k validaci družicových systémů. Tyto stanice potřebují k udržení své činnosti a k dalšímu rozvoji různou míru asistence od centrálních složek programu GAW nebo pomoc od vyspělých observatoří GO3OS založenou na dvoustranné spolupráci. Všeobecně se v GAW uvedená aktivity označují termínem „budování kapacit“. Typickým příkladem je asistence poskytovaná stanicím formou bezplatných kalibrací a servisu jejich přístrojů v rámci regionálních srovnání organizovaných a finančně podporovaných z fondů SMO a UNEP.

Přibližně v druhé polovině 90. let prošly stanice v rozvojových zemích etapou důležitých technologických inovací, která spočívaly především v zavádění personálních počítačů pro zpracování měření a v jejich postupném připojování na Internet. Aby tyto změny negativně neovlivnily kvalitu měření a přenosu dat bylo potřeba koordinovaně zavádět jednotné programové vybavení, technicky přizpůsobit měřicí přístroje a zvýšit kvalifikaci personálu stanic. Do těchto aktivit významným způsobem přispívají i odborníci z ČHMÚ.

5.2. Oblasti rozvojové pomoci ČR

Úspěšné nadstandardní zapojení SOO do programu GAW a některé nové technologie vypracované na této observatoři iniciovaly žádost Oddělení životního prostředí SMO (ENV) adresovanou vedení ČHMÚ, aby specialisté SOO prováděli pravidelný výcvik operátorů ozonových spektrofotometrů z vybraných ozonových stanic. Tato každoroční školení byla zahájena v r.1996 a postupně se rozšířila i o další aktivity směřované do oblasti budování kapacit GO3OS, které v konečné fázi zahrnovaly následující formy rozvojové pomoci.

Školení personálu

Od r. 1996 byly na SOO každoročně pro operátory ozonových spektrofotometrů z vybraných stanic GO3OS pořádány dvoutýdenní kurzy věnované technologii měření, obsluze přístrojů, zpracování měření, kontrole kvality dat a jejich předávání do WOUDC.

Programové vybavení

Pracovníci SOO vytvořili unifikovaný software pro jednotné zpracování měření celkového ozonu pomocí PC, instalovaného na stanici. Program umožňuje rovněž archivaci dat, jejich kontrolu a přenos formou stan-



dardně kódované zprávy do WOUDC prostřednictvím internetu. Tento programový balík byl bezplatně poskytnut prostřednictvím SMO jako příspěvek ČHMÚ do programu GAW. Jeho instalace a použití byly rovněž součástí školení operátorů.

Hardware

Některým klíčovým stanicím bylo poskytnuto a instalováno zařízení na poloautomatické čtení, registraci a vyhodnocení měření celkového ozonu pomocí Dobsonových spektrofotometrů a nové optické komponenty.

Kalibrace přístrojů

Specialisté SOO se podíleli na servisu, seřízení a kalibraci ozonových spektrofotometrů v rámci mezinárodních regionálních srovnání organizovaných SMO.

Hodnocení kvality měření

V rámci školení operátorů a kalibrací přístrojů byla provedena analýza aktuálního stavu měření na účastnických stanicích a dat ukládaných do WOUDC. Zároveň byla přijata doporučení nutná k zlepšení kvality měření, která jsou součástí příslušných zpráv pro SMO.

Speciální mise

Rozvojová pomoc zahrnovala i několik misí, které uskutečnili pracovníci SOO samostatně nebo ve spolupráci se specialisty dalších pracovišť GAW. Většinou se jednalo o instalaci, opravy nebo modernizaci provozních přístrojů na stanicích.



Obr. 12. Výcvik operátorů operátorů z ozonových stanic v rozvojových zemích na SOO





5.3. Výsledky rozvojové pomoci

V období 1996–2006 byla některá z výše uvedených forem rozvojové pomoci poskytnuta celkem 27 stanicím GO3OS z 18 zemí. Jejich seznam je uveden v tab. 1. Do r.2003 byla rozvojová pomoc plně hrazena z prostředků ČHMÚ a částečně z fondů SMO a UNEP (letenky). V období 2004–2006 byla tato činnost zahrnuta do realizace projektu rozvojové pomoci RP/32/2004 „Udržování sítě monitoringu ozonové vrstvy v rozvojových zemích“, který byl financován prostřednictvím MŽP a personálně zajištěn pracovníky ČHMÚ.



Obr. 13. Kalibrace přístrojů na monitoring ozonové vrstvy z regionu Afrika, Sahan, Egypt, 2004

Tabulka 1. Seznam ozonových stanic a typ rozvojové pomoci poskytnuté ČR v období 1996–2006

Země	Stanice	Školení	Software	Hardware	Kalibrace	Mise
Alžírsko	Tamanrasset	×	×		×	
Argentina	Buenos Aires	×	×		×	×
	Ushuaia	×	×		×	×
Arménie	Amberd	×	×	×		×
Botswana	Maun	×	×		×	×
Brazílie	Cachoeira Paul	×	×	×		×
	Natal	×	×	×		×
	San Jose	×	×			×
Čína	Kunming	×	×			
	Xianghe	×	×			
Egypt	Aswan	×	×	×	×	
	Cairo	×	×	×	×	×
	Hurghada	×	×	×	×	
Filipíny	Manila				×	
Indie	New Delhi		×		×	
Írán	Esfahan	×	×			
	Tehran		×		×	
JAR	Irene	×	×	×	×	×
	Springbok	×	×	×	×	
Keňa	Nairobi	×	×		×	×
Nigérie	Lagos	×			×	
Pákistán	Quetta		×		×	
Peru	Marcapomac.	×	×			
Rumunsko	Bucharest	×	×		×	
Seychely	Mahé	×	×		×	
Thajsko	Bangkok		×		×	
Uruguay	Salto	×	×		×	×



Reference

- [1] MŽP, Ozonová vrstva Země – editor E. Lippert. Nakladatelství Vesmír, Praha 1995
- [2] Vaníček K.(2003), Calibration History of the Dobson 074 and Brewer 098 ozone spectrophotometers, Publication of the Czech Hydrometeorological Institute, Prague, 2003, ISBN:80-86690-08-3
- [3] Vaníček., Dubrovský M. and Staněk M., Evaluation of Dobson and Brewer total ozone observations from Hradec Králové, Czech Republic, 1961-2002 (2003), Publication of the Czech Hydrometeorological Institute, Prague, 2003, ISBN: 80-86690-10-5
- [4] WMO/CEOS Report on a Strategy for Integrating Satellite and Ground-Based Observations of Ozone, WMO/GAW Report No.140 (WMO TD No.1046),
- [5] WMO/ESA, An Integrated Global Atmospheric Chemistry Observation Theme for the IGOS Partnership, WMO/GAW Report No.159 (WMO TD No.1235), ESA SP-1282, September 2004.
- [6] Návod – ozonosondážní měření, Metodický návod OA č.j.: OA – 2/06, ČHMÚ, 2006
- [7] WMO/UNEP Scientific Assessment of Ozone Depletion:2006 – Executive Summary, WMO, Geneva, August 18, 2006

Hlavní zkratky

B098	Brewerův spektrofotometr č.098
B184	Brewerův spektrofotometr č.184
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
ČR	Česká republika
D074	Dobson spektrofotometr č. 074
ESA	European Space Agency
GAW	Global Atmosphere Watch Programme
GOME	Global Ozone Measurement Experiment – družicový systém ESA
GOS	Global Observing Systems
GO3OS	Global Ozone Observing System
IGACO	Integrated Global Atmospheric Chemistry Observation
IGY	International Geophysical Year
IOC	International Ozone Commission
MATCH	Third European Stratospheric Experiment on Ozone
MŽP	Ministerstvo životního prostředí ČR
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NDACC	Network for the Detection of Atmospheric Composition Change
NILU	Norwegian Institute of Air Research
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
OA	Oddělení aerologie
OMI	Ozone Monitoring Instrument – družicový systém
ONL	Ozon ničící látky
SAG-O3	Scientific Advisory Group for Ozone
SCIAMACHY	Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Cartography – družicový systém ESA
SMO	Světová meteorologická organizace
SOO	Solární a ozonová observatoř Hradec Králové
TOMS	Total Ozone Maliny Spectrometer – družicový systém NASA
UNEP	Program OSN pro životní prostředí
WOUDC	World Ozone and UV Data Centre, Toronto



Synopsis

Karel Vaníček, Senior Scientific Officer, Head of the Solar and Ozone Observatory of the Czech Hydrometeorological Institute in Hradec Králové, co-author of the article, is engaged in monitoring of the ozone layer over the Czech Republic for more than 30 years. In recent years he managed or contributed to several national and international research and development projects devoted to this topic. As the member of the International Ozone Commission (1992–1998) and the Scientific Advisory Group for Ozone of the World Meteorological Organization (2002 onwards) he has been involved in maintenance of the ozone monitoring network of the Global Atmosphere Watch Programme of WMO.

Pavla Skřivánková, Scientific Officer, Head of the Remote Sensing Section of the Czech Hydrometeorological Institute, co-author of the article, deals with aerological observations and research of the atmospheric components including the ozone sounding programme of the CHMI for about 20 years. She contributed to several international ozone monitoring and research projects – the International Polar Year 2007–2008 is the most recent of them.

The article “**Changes in the Ozone Layer since the Implementation of the Montreal Protocol and Current Trends**” gives information about ground and satellite ozone monitoring technologies and systems including history of measurement of stratospheric ozone in the Czech Republic. Long-term changes of the ozone layer over the territory of CR, its current condition and estimation of future trends with respect to global changes are also presented. Contribution of Czech experts to the GAW Programme and to recent ozone research projects is described. Finally, outputs of the development project supported by the Czech Government on assistance to ozone stations in developing countries are summarized.



Zdravotní a ekologická rizika poškození ozonové vrstvy (s ohledem na stav v České republice)

Michal Janouch
Karel Ettler

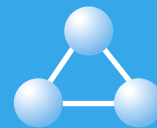
Ultrafialové (UV) sluneční záření

1. Základní vlastnosti

Sluneční záření je elektromagnetické vlnění, které se skládá ze tří spektrálních složek – ultrafialové (UV), viditelné (světlo) a infračervené (IR). Tyto složky jsou vymezené jejich vlnovou délkou. Ultrafialová část zahrnuje vlnové délky 100–400 nanometrů ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) a obsahuje pouze 8 % z celkové energie sluneční radiace. Sluneční ultrafialové spektrum se dále dělí na tři části – UV-C (100–280 nm), UV-B (280–315 nm) a UV-A (315–400 nm). UV záření je možno měřit jako intenzitu toku energie na jednotkovou plochu ve W/m^2 nebo jako dávky energie za určité časové období v J/m^2 . Hlavní faktory, které ovlivňují příkon UV záření na zemský povrch, jsou:

- Atmosférický ozon

UV sluneční záření je v atmosféře pohlcováno a rozptylováno. UV-C záření je při průchodu atmosférou zcela absorbováno fotodisociací kyslíku, při které vzniká atmosférický ozon. Značné množství UV-B radiace je silně pohlcováno ozonovou vrstvou, a proto na zemský povrch pronikají vlnové délky až od 293 nm. V důsledku toho je celková energie UV záření dopadajícího na zemský povrch tvořena především UV-A radiací. UV-B záření je na rozdíl od UV-A známé svojí vysokou biologickou aktivitou až škodlivostí. Jeho intenzita je silně závislá na množství ozonu v atmosféře, tj. na tloušťce ozonové vrstvy. Faktor, který vyjadřuje vztah mezi změnami UV-B a množstvím ozonu, se nazývá „Radiální zesilující faktor“ (Radiation amplification factor – RAF). RAF vyjadřuje, o kolik procent vzroste intenzita UV-B při změně celkového



ozonu o 1 %. RAF je velmi závislý na vlnové délce. Pro celkovou biologicky aktivní oblast UV je jeho hodnota přibližně 1.2.

- **Výška Slunce**
„Výška Slunce“ nad obzorem je úhel mezi horizontem a spojnici místa pozorovatele s polohou Slunce na obloze. Místo výšky Slunce se často používá také tzv. „zenitový úhel“ Slunce, což je úhel mezi zenitem a spojnici ke Slunci. Zenitový úhel je tedy doplněk výšky Slunce do 90°. Pro velké výšky Slunce (malé zenitové úhly) má UV záření na zemském povrchu větší intenzitu, protože dráha slunečních paprsků v atmosféře je kratší a jejich absorpce je menší. Naopak, pro polohy Slunce v blízkosti obzoru musí paprsky projít několikanásobně delší dráhu atmosférou a jsou tak více zeslabeny. Poloha Slunce na obloze se mění nejen v průběhu dne a roku, ale i v závislosti na zeměpisné šířce. Proto UV záření dosahuje největší intenzitu v poledních hodinách, v létě a v tropických oblastech.
- **Nadmořská výška**
Intenzita UV záření roste s nadmořskou výškou, protože množství absorbujících látek v atmosféře s výškou klesá. Měření ukazují, že se v čisté atmosféře UV záření zvyšuje v průměru o 6–8 % na každých 1000 m nadmořské výšky.
- **Rozptyl v atmosféře**
Na zemský povrch dopadá UV záření v podobě přímých paprsků ze Slunce a jako rozptýlená radiace z jednotlivých částí oblohy. Sluneční záření je v atmosféře rozptylováno molekulami plynů a na pevných částicích (aerosoly, vodní kapky a krystalky). Tento rozptyl může být i mnohonásobný a velmi závisí na vlnové délce radiace. Bezoblačná obloha má modrou barvu proto, že modrá část slunečního spektra je ze všech viditelných vlnových oblastí nejvíce rozptylována. UV záření, které ale lidské oko nevnímá, je rozptylováno ještě více. Na zemském povrchu je poměr přímé a rozptýlené složky UV záření přibližně 1:1.
- **Oblačnost a zákal**
UV záření dosahuje nejvyšší intenzity za jasné oblohy. Oblačnost všeobecně UV záření zeslabuje. Toto zeslabení ale velmi závisí na typu a velikosti oblaků. Tenká nebo ojedinělá oblaka jen málo ovlivňují UV radiaci – v některých případech ji mohou dokonce bočním odrazem v daném místě krátkodobě i zvýšit. UV záření zeslabují i prachové a kouřové částičky a vodní kapky ve vzduchu (atmosférický zákal). Proto v silně znečištěných oblastech je příkon UV záření na zemský povrch nižší než v místech s čistou atmosférou.
- **Odraz na zemském povrchu**
Část UV záření je po průchodu atmosférou na zemském povrchu absorbována a zbytek se odráží zpět do atmosféry. Množství odrazení radiace závisí na optických vlastnostech povrchu. Většina přirozených látek jako tráva, zemina nebo voda odráží méně než 10 % dopadajícího UV záření. Na druhé straně čerstvý sníh odráží až 80 % UV radiace. Na jaře za bezoblačné oblohy na sněhové pokrývce proto může v důsledku odrazu dosáhnout ozáření šikmých ploch až maximálních letních hodnot. To je velmi důležitý jev především v horských oblastech. Písek odráží až 25 % UV záření a může tak podstatně zvýšit UV ozáření například na plážích a hřištích. Přibližně 95 % UV radiace prochází vodní hladinou a 50 % záření proniká až do hloubky 3 m.

2. Definice UV-Indexu a jeho fyzikální význam

Spektrální citlivost určité látky vyjadřuje, jaká je účinnost působení UV záření s danou vlnovou délkou na vytvoření určitého biologického efektu. Tímto efektem může být jakákoliv biologická reakce na UV ozáření, kterou lze pozorovat u přírodních subjektů, včetně rostlin, živočichů a člověka. Spektrální citlivost je pro určitý biologický efekt matematicky vyjádřena jako váhová funkce spektrální intenzity UV záření definovaná pro vlnové délky 280–400 nm. Integrací součinu spektrální citlivosti a spektrální intenzity UV přes celou UV vlnovou oblast je možno získat efektivní UV ozáření (ve W/m^2), které po absorpci subjektem vyvolalo daný biologický efekt. Celkovou efektivní dávku UV záření (v J/m^2) vztaženou k tomuto efektu lze pak získat součtem (integrací) za zvolené časové období. Pokud se týká působení UV radiace na lidské tělo, mezi nejdůležitější patří její spektrální účinnost erytémová, karcinogenní a působení na DNA.



2.1. UV-Index – zdravotní ukazatel pro veřejnost

UV-Index byl definován a zaveden mezinárodními institucemi (WHO, WMO, UNEP, ICNRP) jako standardizovaný parametr, který má sloužit veřejnosti pro jednoduché hodnocení zdravotního rizika vyplývajícího z oslnění UV zářením a k upozornění na nutnost použití ochranných prostředků. V případě, že je UV-Index určen pro jasnou oblohu, je nutné jeho hodnotu při výskytu oblačnosti opravit pomocí tzv. „Opravného faktoru oblačnosti.“ UV-Index je za normálních okolností uváděn pro horizontální rovinu. V případě jeho výpočtu pro různě nakloněné povrchy (například části lidského těla) je nutno tuto skutečnost při použití uvést.

UV-Index je měřítkem působení UV záření na lidskou kůži při tvorbě erytému (zrudnutí – zánětu kůže) a vyjadřuje efektivní sluneční záření získané integrací UV záření váženého spektrální citlivostí lidské pokožky CIE (1987) v oblasti 290–400 nm a normalizovaného na hodnotu 1.0 na vlnové délce 297 nm. UV-Index je číselně vyjádřený jako hodnota efektivního erytemového záření ve W/m^2 vynásobená 40.

3. Měření slunečního ultrafialového záření na území ČR

Množství biologicky aktivního ultrafialového slunečního záření dopadající na zemský povrch je důležitým klimatickým prvkem. Jeho charakteristiky jsou však dosud k dispozici jen ojediněle, protože měření tohoto radiačního prvku je technicky nesnadné a finančně náročné. Na území České republiky pravidelná měření slunečního ultrafialového záření realizují na Solární a ozonové observatoři ČHMÚ v Hradci Králové (SOO) od roku 1994. Měření se provádí pomocí speciálních radiometrů, které jsou schopny přesně měřit intenzitu radiačního toku v rozmezí šesti řádů.

Použití klasických filtrových radiometrů pro měření UV-záření naráží na určité nesnáze, související s časovou stabilitou filtrů a dalších částí přístroje. Do kategorie filtrových přístrojů patří i tzv. UV-Biometry, které slouží k měření erytemového záření EUV. Jejich optický systém je řešen tak, aby se spektrální citlivost přístroje co nejvíce blížila tvaru normované křivky erytemové citlivosti pokožky CIE. Potom celková UV radiace odpovídá EUV záření absorbované lidskou kůží. Příkladem takovýchto přístrojů je velmi rozšířený Robertson-Bergerův UV-Biometr (obr. 2), vyráběný firmou Solar Light (USA). Tento typ UV-Biometru je od konce roku 1995 používán pro provozní měření na observatořích ČHMÚ v Hradci Králové a Košeticích. Zatímco filtrové radiometry měří celkovou energii dopadající v daném vlnovém pásmu, spektrofotometry umožňují proměřovat UV-záření na jednotlivých vlnových délkách a tím určovat spektrální intenzitu toku přímo ve fyzikálních jednotkách. Pro působení UV-záření na biosféru jsou tato měření velmi důležitá, protože umožňují určovat efektivní UV-záření pro libovolný fotobiologický proces, nejen pro erytemové UV-záření. V současné době je nejrozšířenějším typem tzv. Brewerův spektrofotometr kanadské firmy SCI-TEC (obr. 1), který je v ČR instalován na SOO v Hradci Králové od roku 1993.



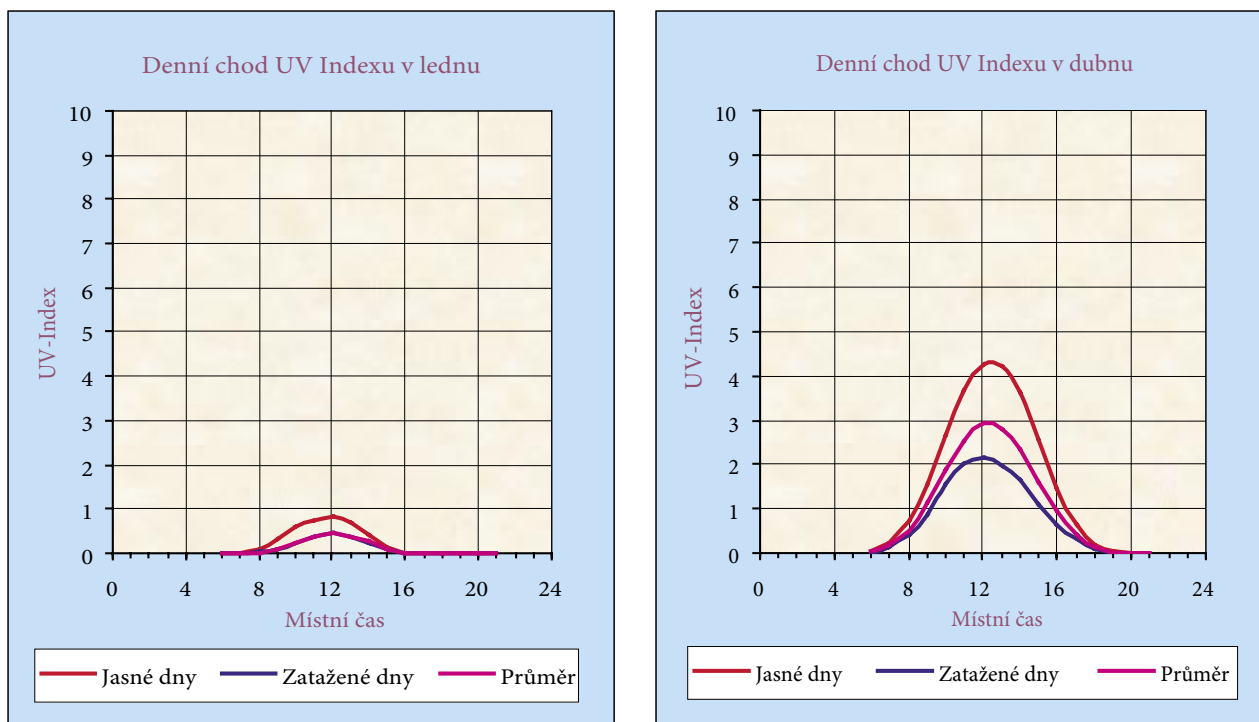
Obr. 1: Brewerův spektrofotometr na SOO Hradec Králové

4. UV-Index na území České republiky

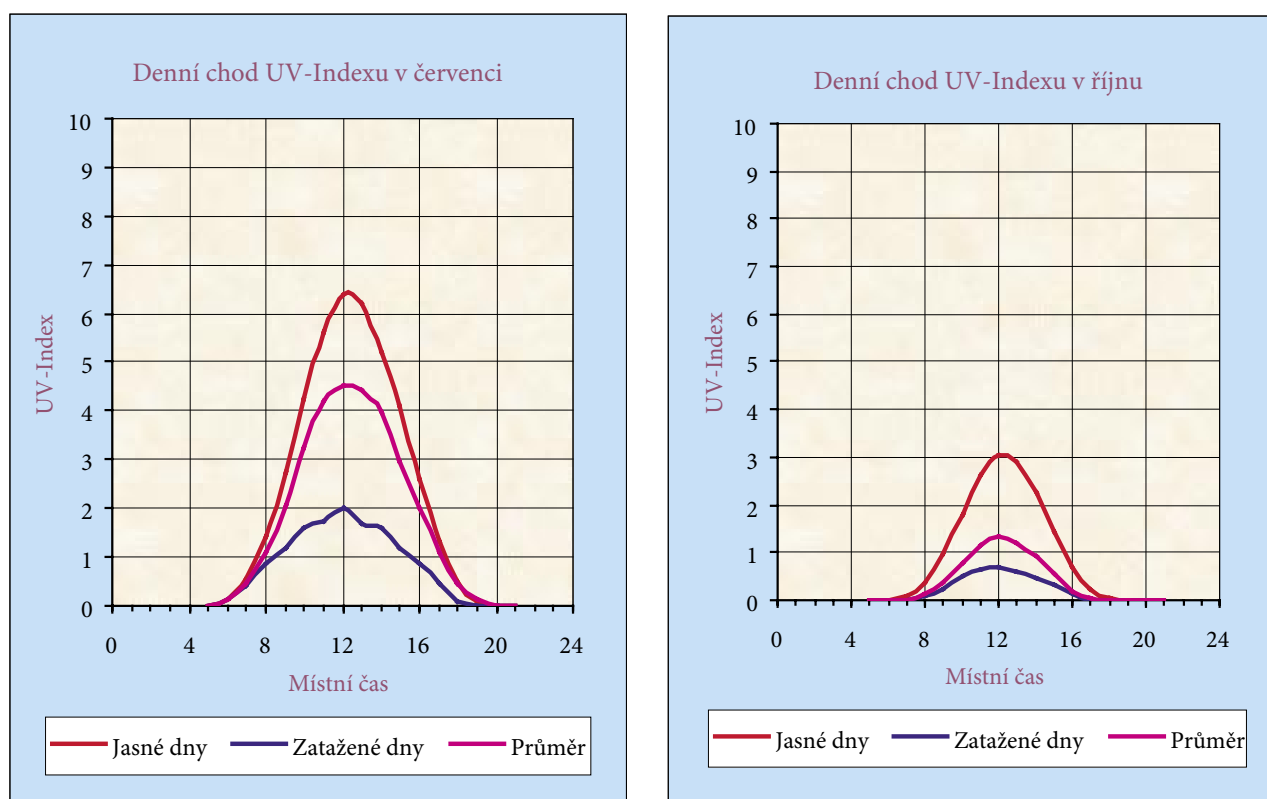
Ačkoliv jsou výše zmíněná měření UV-Indexu na území ČR zatím krátkodobá, umožňují již provést předběžné vyhodnocení sezónních a denních charakteristik. Jako příklad jsou na obrázcích 3 a 4 znázorněny křivky denních chodů UV-Indexu pro měsíce leden, duben, červenec a říjen, vyhodnocené za období 1995–1999. Z těchto grafů je zřejmé, že UV-Index nabývá maximálních hodnot v letních měsících a je minimální v průběhu zimního období. V jednotlivých obrázcích jsou uvedeny grafy nejen průměrných hodnot UV-Indexu, ale také jeho hodnoty pro jasné a zatažené dny. Na obrázku 5 jsou znázorněny hodnoty pro letní období (květen–srpen) a také pro jeden vybraný den (7. 7. 1995), kdy byla ozonová vrstva nad ČR zesla-



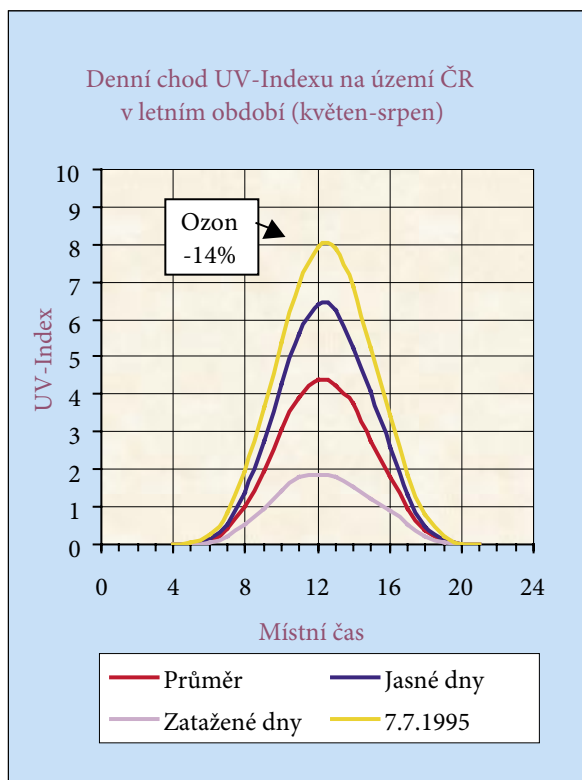
Obr. 2: UV-Biometr na SOO Hradec Králové



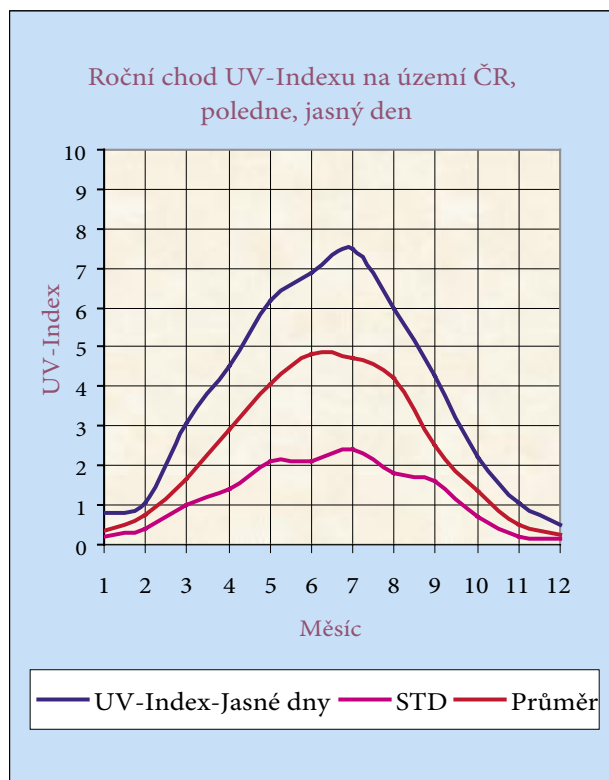
Obr. 3: Denní chody UV-Indexu pro území České republiky v měsících lednu a dubnu



Obr. 4: Denní chody UV-Indexu pro území České republiky v měsících červenci a říjnu



Obr. 5: Denní chod UV-Indexu na území ČR v průběhu letního období (květen–srpen)



Obr. 6: Roční chod UV-Indexu za jasných dnů, průměrné hodnoty a jejich STD

beny o 15 %. Roční chod UV-Indexu za jasných dnů, průměrné hodnoty a jejich standardní odchylka jsou uvedeny na obrázku 6.

5. Dlouhodobé změny UV záření nad územím ČR

Sluneční záření je přirozeným činitelem vytvářejícím zemské klima a má významný vliv na životní prostředí. Jako důležitý prvek energetické bilance je ale také přirozeně obnovitelným energetickým zdrojem.

Jestliže množství UV-záření překročí hranice přirozených ochranných možností některých biologických látek, může je závažně až nevratně poškodit. Nežádoucí účinek UV-záření nejen na lidskou kůži, ale také na přírodní ekosystémy byl již mnohokrát vědecky potvrzen. V současné době byl již prokázán nárůst UV-záření nejen na území ČR, střední Evropy, ale také v jiných částech světa (projekt 5. RP Evropské Komise EDUCE, ČHMÚ byl jedním z řešitelů). Objevují se stále nové údaje nejen o UVB oblasti, ale také o UVA (320–400 nm), které bylo donedávna pokládáno za neškodné. Nejen akutní popálení, ale vznik a vývoj některých kožních zhoubných nádorů ohrožují zdraví obyvatelstva. Změny pole UV-záření na území ČR úzce souvisí s dalším vývojem stavu ozonové vrstvy ve střední Evropě. Současná i budoucí úroveň UV-záření v typických oblastech ČR souvisí i s vývojem stavu ozonové vrstvy nad střední Evropou, zejména s nástupem její přirozené obnovy. ČHMÚ



Obr. 7: Dlouhodobý chod UV-záření v Hradci králové



disponuje dlouhodobou řadou vysoce kvalitních měření celkového ozonu, kterou lze k identifikaci obnovy vrstvy v severních a středních zeměpisných šířkách použít. Výsledky takovéto analýzy proto slouží nejen pro popis dalšího vývoje UV-záření v ČR, ale jsou i cenným přínosem pro mezinárodní identifikaci pozitivních dopadů Montrealského Protokolu (obr.7).

Zdravotní rizika

1.0. Úvod

Sluneční záření je životodárná síla, která od nepaměti podporuje a udržuje život na Zemi. Na jeho přítomnosti závisí současná forma života, ať již přímo či nepřímo. Infračervená část slunečního záření dodává zeměna tepelnou energii, ohřívá Zemský povrch a nastavuje tak teplotní podmínky důležité pro většinu živých organismů, rostlin i živočichů. Viditelné záření mimo jiné je energetickým zdrojem pro fotosyntézu zelených rostlin (nejen suchozemských pralesů, ale i obrovských ploch mořského planktonu), které tak obnovují zásobu kyslíku v atmosféře. To jsou základní podmínky života, který se vyvinul na bázi uhlovodíkových sloučenin na Zemi.

Pro lidský rod k tomu přistupuje ještě další nutnost slunečního světla. Hlavním lidským smyslem je zrak, který bez světla neumožní orientaci v prostředí. Navíc podvědomé vnímání světla má pozitivní vliv na lidskou psychiku – při jeho nedostatku za dlouhých polárních nocí dochází ke vzniku depresí.

Sluneční záření však obsahuje i další část spektra – ultrafialové záření (UV). To má nejkratší vlnové délky, je energeticky nejbohatší a může mít tak na kůži a oči nejsilnější nežádoucí vliv. Nadměrná expozice ultrafialovému záření vyvolá zánět kůže (zarudnutí – erytém, někdy otok nebo až puchýře), ale také zapojí obranný mechanismus – pigmentaci. To bylo možná jednou z příčin vývoje lidských ras: např. černochů v rovníkové Africe. Dlouhodobá expozice UV pak vede k narušení funkcí imunitního systému (fotoimunosupresi), poškození funkce (chorobná citlivost na UV záření – fotodermatózy) i struktury kožních buněk vyvolá soubor změn, které jsme si zvykli nazývat aktinickým stárnutím kůže („photoaging“) a nakonec i nejhorší změnu – nádorové bujení kožních buněk (fotokarcinogeneze). Na druhou stranu určitá expozice kůže UV záření je nutná pro přirozenou přeměnu vitamínu D v jeho biologicky aktivní formu.

Dnešní medicína (především dermatologie) disponuje řadou metod, jak o zdraví kůže pečovat, v neposlední řadě i korektivními postupy, jak případné poruchy (nádory) odstranit. Výhodnější a úspornější je však o rizicích nadměrné expozice UV záření dobře informovat, zavést fotoprotektivní opatření u každého jedince a předejít tak závažnému poškození zdraví. Přírodní systémy však podobná vědomě cílená opatření dělat nemohou, a tak je svědomím lidstva připojit se k mezinárodní aktivitě na ochranu ozonové vrstvy a umožnit tak zachovat život na Zemi v celé jeho rozmanitosti pro příští generace.

2.0. Účinky UV záření na lidské zdraví

2.1. Interakce slunečního záření s kůží

K tomu, aby došlo k nějakému biologickému účinku záření, musí být energie absorbována. To je jeden ze základních zákonů fotobiologie (Grothus-Draperův). Energie je v tkáni absorbována chemickou látkou, která se pak nazývá chromofor. Chromoforem mohou být bílkoviny, DNA, ale také poměrně jednoduché látky. Atomy této látky se v klidu nacházejí v základním stavu, po absorpci energie přecházejí do excitovaného stavu. Energii předávají dalším látkám, vytvářejí se reaktivní radikály, které vstupují do chemických reakcí. Od těchto fotochemických dějů se potom odvíjejí veškeré fotobiologické děje.

Fotobiologické odpovědi kůže jsou částečně určeny průnikem a absorbcí vlnových délek, na které jsou citlivé živé buňky. V oblasti UV a viditelného záření platí, že s narůstající vlnovou délkou roste hloubka průniku do kůže.



2.1.1. Fotosyntéza vitamínu D

Po ozáření UVB dochází k produkci vitamínu D₃ v kůži. K přeměně 7-dehydrocholesterolu jsou potřeba 2 kroky. V prvním kroku 7-dehydrocholesterol absorbuje záření o vlnových délkách kratších než 320 nm a přemění se na previtamin D₃. Tato reakce se objevuje v epidermis, ale bazální vrstva má nejvyšší koncentrace provitaminu D₃. Ve druhém kroku dochází k termální izomerizaci na formu vitamínu D₃, který je přednostně navázán na protein vážící vit. D v kapilárách. Previtamin D₃ může také po absorpci UV záření dát vzniknout 2 fotoproduktům – humisterolu a tachysterolu. Tato cesta by mohla být důležitá v prevenci toxicity vitamínu D, která by mohla teoreticky vzniknout po excesivní UV-B expozici.

Dalším zdrojem vitamínu D je strava – zejména maso, játra, mouka, obohacené šťávy. V rozvinutých zemích je denní přísun vitamínu D v potravě dostatečný (Stumpf, 1989). K fyziologické přeměně vitamínu D v kůži stačí jen krátká expozice (asi 1 hodinu do týdne na plochu odpovídající obličejí) při dostatečném příjmu potravy. Ohrožení jsou spíše staří lidé, kteří vůbec nevycházejí ven na sluneční světlo a navíc mají nedostatečný příjem v potravě. Teoreticky podobně mohou být ohroženi černoši (velmi účinná přirozená fotoprotekce melaninem) s karenní stravou.

2.1.2. Erytémová reakce

Zánětlivý erytém je nejnápadnější akutní kožní odpověď na UV ozáření u bílé populace a je spojena s jinými klasickými známkami zánětu, jako je zvýšená teplota, bolest a otok. Erytém se objeví, když se zvýší objem krve v povrchových a hlubokých pleteních koria v průměru o 38 % nad normální úroveň. Protože se dá vcelku dobře zaznamenávat, je erytém dobrým měřítkem fotobiologických dějů v kůži. Např. tzv. minimální erytémová dávka (MED) je definovaná jako minimální jednotlivá dávka UV záření, která vyvolá jasně ohraničený erytém na ozářené kůži.

Časový průběh erytému se mění podle vlnové délky. Krátkovlnné UVC záření vyvolává erytém dříve než UVB – vrchol bývá za 8 hodin po ozáření a mizí do 24 hodin. Dlouhovlnné UVA záření obvykle vyvolá bezprostřední erytém, s maximem již ke konci ozáření. Pozdní erytémová odpověď po expozici UVB normálně začíná za několik hodin a dosahuje vrcholu mezi 12 – 24 hod. Větší expoziční dávky, např. 4 – 8 MED způsobí rychlejší a trvanlivější odpověď. Pozdní erytém zmizí v několika dnech (při vynechání další expozice), často je doprovázen jinými viditelnými změnami, jako je olupování a ztmavnutí. U některých bělochů může erytém trvat řadu týdnů. S nárůstem dávky dochází k i k většímu poškození kůže, což se projeví vznikem otoku a dokonce puchýři.

2.1.3. Pigmentace

UV záření způsobuje zvýšení pigmentace kůže jako výraz mobilizace přirozené ochrany kůže. Obvykle probíhá ve dvou fázích. Časné pigmentační ztmavnutí (IPD) je rychlé ztmavnutí kůže, které začíná během UV ozáření a je maximální bezprostředně po něm. Je to výsledek přeměny melaninu již v kůži přítomného, nápadný zvláště ve výrazněji pigmentované kůži a má šedý odstín. Objevuje se po expozici dlouhovlnnému UVB, UVA a viditelnému světlu. IPD po slabé expozici mizí za několik minut, po velkých dávkách záření může přetrvávat několik dnů a smísit se s již vytvářenou pozdní pigmentací.

Pozdní pigmentace vyvolaná UVB expozicí je výsledkem zvýšené novotvorby epidermálního melaninu a je patrná asi za 72 hodin. U lidí se světlou kůží je akční spektrum pro pozdní pigmentaci přesně stejné jako pro erytém s maximem v oblasti UVC a UVB. V delších vlnových délkách je akční spektrum pro erytém a pigmentaci také identické, u tmavých jedinců, kteří jsou geneticky lépe disponovaní pro ztmavnutí, bývá pigmentace výraznější.

2.1.4. Změny kožní tloušťky

UVB expozice způsobují ztlustění epidermis, což vyvolá odolnost vůči následujícím ozářením. Tato odpověď je výsledkem zvýšené mitotické aktivity v epidermis. Klinicky se pak může projevit nadměrným šupením a suchostí pokožky.



2.2. Subakutní změny kůže po UV ozáření

UV záření dále působí změny v kůži, které se mohou projevit v časově blízkém horizontu. Patologické zvýšení citlivosti kůže na UV expozici nazýváme fotosenzitivitou. Kožní reakce spojené s fotosenzitivitou, které pak přetrvávají dlouhodoběji, řadíme již do tzv. fotodermatóz.

UV záření také ovlivňuje funkce imunitního systému. Zejména stav oslabení imunitně zprostředkovaných reakcí v kůži takto způsobených charakterizujeme jako fotoimunosupresi. To ve svých důsledcích podporuje rozvoj **fotokarcinogeneze**.

2.2.1. Fotodermatózy

Spektrum kožních obtíží, které mohou nastat po expozici, je velmi široké: od prostého erytému kůže, přes vznik papulek, puchýřků, edému až po kopřivkové pomfy. Reakce může nastupovat ihned po ozáření (příkladem může být solární kopřivka), nezdá se však interval mezi expozicí a klinickými projevy mnohem delší (chronická aktinická dermatitida).

Je pochopitelné, že do podmínek vzniku fotodermatózy vstupuje i individuální citlivost kůže každého jedince na UV záření, zejména ve smyslu náhle nebo postupně porušované přirozené fotoprotekce. Reakce kůže na působení světla je při svém fototoxickém typu striktně omezena na exponované kožní plochy na tzv. heliotropní lokalizaci. Ušetřena zůstávají místa tzv. přirozeného stínu, tj. horní víčka, kůže horního rtu, krajina pod bradou, trojúhelník za ušima, pod náramkem hodinek, kožní záhyby (šíje, postranní části krku, břišní záhyby), apod. Při fotoalergickém mechanismu vzniku obtíží klinické projevy (např. akutní fotoalergické ale i chronické) navíc postihují plochy, které bezprostředně slunci exponované nejsou (Ettler, 2000, LIM, 1993).

2.2.2. Fotoimunosuprese

Kůže má svůj vlastní imunitní systém. Jeho součástí jsou keratinocyty (schopné syntézy řady cytokinů), Langerhansovy buňky (LC) jako hlavní antigen prezentující buňky v kůži, dále speciální typ T-lymfocytů domovských v kůži a endoteliální buňky vystavující adhezivní molekuly, které umožňují aktivovaným lymfocytům přestup z krve do kůže. Do systému jsou začleněny i spádové lymfatické uzliny, do kterých migrují LC po lokální antigenní stimulaci v epidermis. Zde, v parakortikální oblasti uzlin, stimulují T-lymfocyty. Některé z těchto aktivovaných T-lymfocytů cestují do zánětlivé oblasti kůže, kde jsou dále stimulovány mediátory lokálně produkovanými hlavně keratinocyty a žírnými buňkami. Cytokinový profil T-lymfocytů pak určuje typ imunitní odpovědi.

Po expozici kůže UV záření je zahájen proces o mnoha krocích. Jestliže průnik UV záření je špatný (jako v případě UVB), chromofory, které jsou v zevních vrstvách kůže absorbují energii, změny svou strukturu a nastartují kaskádu. Dochází k poškození DNA (cyclobutanové pyrimidinové dimery), izomeraci kyseliny urokanové (z trans-UCA na cis-UCA), aktivují se transkripční faktory v cytoplazmě a membránové spouštěcí receptory – objevují se již do 5 minut po UV expozici. Relativní důležitost každého z nich závisí na dávce a vlnové délce UV záření.

Je také uvolňováno množství mediátorů jak lokálně v kůži, tak někdy i systémově. Jsou to pro- i protizánětlivé cytokiny, histamin a prostanoidy (PGE₂). Objevuje se také množství neuropeptidů a neurohormonů. Zřejmě následkem množství mediátorů dochází do 24 hodin po akutní UV expozici ke změnám antigen prezentujících buněk: k dramatickému mizení LC z epidermis – do lymfatických uzlin, jiné podléhají apoptóze. Hlavními cytokiny zodpovědnými za tento abnormální děj jsou TNF α a IL-1 β . LC, které za těchto okolností dorazí do lymfatických uzlin, mohou stimulovat T-lymfocyty, aby secernovaly cytokiny Th2 odpovědi – IL-4 a IL-10. Th2 cytokiny pak potlačují buněčnou imunitní odpověď. Navíc po 2–3 dnech UV expozice (v erytemogenních dávkách) dochází k aktivaci nové antigen prezentující populace v kůži – makrofágů. Jsou schopny produkovat vysoké hladiny IL-10 a nízké hladiny IL-12, a tak podporují potlačení imunitních odpovědí v kůži.

U člověka se z klinického pohledu osvědčilo sledování kontaktní přecitlivělosti. Testování UV senzitivity nebo rezistence na potlačení kontaktní přecitlivělosti se může stát v budoucnosti vyšetřovacím postupem k předpovědi míry rizika pro vznik kožní rakoviny.



2.3. Chronické změny kůže po UV ozáření

Mimo akutních reakcí vyvolává expozice slunečnímu záření i chronické změny, které většinou vznikají po opakovaných, léta trvajících expozicích. Jejich vznik jistě souvisí s akutními poškozeními kůže, fotoimunosuprese dovolí snazší vývoj světlem indukovaných novotvarů. K hlavním dlouhodobým účinkům světla patří stárnutí kůže (photoaging) a fotokarcinogeneze.

2.3.1. Aktinické stárnutí kůže (*photoaging, heliodermatitis*)

„Photoaging“ znamená hrubé i mikroskopické kožní změny, které jsou v souvislosti s chronickým slunečním zářením. „Photoaging“ není prosté urychlení na věku závislých a ke stárnutí vedoucích poruch. U velmi starých (90-ti letých) lidí, kteří se celý život vyhýbali oslunění, je kůže hladká, beze skvrn, která má jen ztenčení, ztrátu elasticity a prohloubení normálních ohybových rýh. Naproti tomu u padesátiletých lidí s fototypem I, kteří se celý život vystavovali slunci, se vyskytuje záplava vrásek, žlutavá, suchá, „kožená“ (zbytnělá) kůže s různými benigními, premaligními a maligními novotvary (Oikarinen, 1990).

UV záření přitom také poškozuje DNA, což může vést k mutacím. Jaderná oblast genetické informace je však vybavena reparačním systémem, který nemalou část změn DNA opraví. Další DNA je uložena v mitochondriích (asi 2%), která však možnost opravy nemá (Rabe, 2006). Poškození mitochondriální DNA pak postupně vede k narušování metabolických schopností buňky a také přispívá k aktinickému stárnutí.

Na slunci exponovaných místech se vyvíjejí aktinické keratózy, keratoakanthomy, basaliomy, spinaliomy, také lentiginózní typ melanomu. Navíc řada benigních útvarů jako jsou seborrhoické keratózy a solární lentiga mají výraznou tendenci k lokalizaci na sluncem poškozené kůži. Senilní hemangiomy jsou naopak výrazem stárnutí věkem.

2.3.2. Fotokarcinogeneze

Výzkumy vlnových délek záření zodpovědných za fotokarcinogenezi se datují od 60. let 20. století s experimenty na lysých myších. Z nich vyplynulo, že nejefektivnějším se jeví oblast UVB, UVA působí také fotokarcinogenně, i když s 1000x nižší účinností. Akční spektrum pro fotokarcinogenezi pak opisuje křivku podobnou erytérmové účinnosti UV záření. Fotokarcinogeneze přitom může být akcelerována navíc kombinací s fototoxicky působícími látkami (dehet, psoraleny, apod.).

2.3.2.1. Vybrané kožní nádory související s UV expozicí

Expozice kůže UV záření často vede ke vzniku kožních novotvarů, které mohou nakonec ohrozit svého hostitele na životě. Po chronické celoživotní (kumulativní) dávce vznikají aktinické keratózy (považované ještě za prekancerózu), dále basaliomy a spinaliom (vzácně i jiné nádory). Maligní melanom je spíše závislý na akutním popálení až do puchýřků, možná s větším rizikem v dětském věku.

Aktinická keratóza

Vzniká na kůži chronicky exponované slunečnímu záření, u osob starších 45 let se světlou, málo pigmentovanou kůží. Někdy je vázáno i na povolání, jako jsou zemědělci, zahradníci, stavební dělníci. Dnes se razí pojem „spinalioma in situ“, protože aktinické keratózy mohou přejít do spinaliomu.

Klinicky nacházíme lehce zarudlá ložiska do 1–2 cm, často s teleangiektáziemi, s rohovitým povrchem, který může přecházet až v mohutnější zrohovělé nánosy hnědožlutavé barvy. Jsou lokalizovány často v oblčejí, hřbetech rukou, zádech a ve svém okolí mívají většinou i jiné známky aktinického stárnutí kůže. Léčba zahrnuje lokální keratolytika, retinoidy, dále kryoterapii, snesení ostrou lžičkou, fotodynamickou léčbu, ve sporných případech i chirurgickou excizi a histologické vyšetření.

Basaliom

Bazocelulární karcinom vyrůstá opět většinou u starších lidí v oblastech kůže s chronickou expozicí slunečnímu záření (Moan, 1993). Ve slunných krajích (Austrálie, jižní státy USA) přesahuje incidence 100 případů na 100 000 obyvatel. Další rizikové faktory se přidávají ve formě expozice arzenu a ionizujícímu záření (rtg).

Klinicky začíná často nenápadně a pomalu. Čočkovitá šedobělavá indurace s drobnými teleangiektáziemi se může lehce poranit, častá je drobná krustička až postupně prominující uzlík, může docházet k vředovatění.



Rozlišuje se několik vyhraněných forem. Nádor většinou lokálně destruktivně roste, naštěstí jsou metastázy velmi vzácné. Léčebné možnosti jsou četné – od chirurgického vytětí, chemochirurgie, kryotáže, kryoterapie, aktinoterapie, fotodynamickou léčbu až po retinoidy u osob s mnohočetným výskytem nádoru.

Spinaliom

Spinocelulární karcinom je co do výskytu mnohem řidší než basaliom (1:10), na rozdíl od basaliomu se může vyskytnout i na sliznici. Často vzniká v místech chronické degenerace kůže, opět u starých osob. Předchozí aktinické zatížení kůže je také rizikovým faktorem (aktinické keratózy, fotochemoterapie PUVA).

Klinicky nádor začíná jako tuhá papule s verukózní keratózou, rychle se zvětšuje a po odloučení povrchové rohoviny zvředovatí. Má tendenci metastazovat (asi 50%), proto není vhodné s léčbou otálet: nejlépe chirurgicky, méně často i jiným způsobem.

Maligní melanom

Tento nádor vychází z melanocytů (buněk produkujících pigment melanin), v méně než polovině případů i z névocytů, buněk pigmentových névů. Zejména velké névy a dysplastické névy představují rizikovou prekancerózu a je proto vhodné osvětově působit na obyvatele, aby nechali podezřelé kožní útvary s pigmentem zkontrolovat lékařem. UV záření je totiž stimulujícím faktorem pro melanogenezi, zřejmě stimuluje i již zvrhlé melanomové buňky. Rozlišujeme 4 klinicko-patologické typy nádoru: povrchové se šířící (70%), nodulární, akrolentiginózní (na rukou a nohou) a lentiginózní. Posledně jmenovaný vzniká z prekancerózy lentigo maligna, velké pigmentové skvrny časté v obličeji velmi starých lidí. Zde je souvislost s chronickou UV expozicí zjevná, u předchozích typů melanomů stále diskutovaná.

Tloušťka primárního nádoru určuje prognózu nemocného: velmi záhy dochází k metastazování a posléze ke smrti nositele. Úspěch léčby značně závisí na včasné detekci a odstranění primárního tumoru. Léčba rozvinutého metastatického procesu zahrnuje řadu (převážně imunologických) postupů, zatím žádného s výrazným úspěchem.

2.3.2.2. Demografie

Počty kožních nádorů neustále stoupají a dnes rakovina kůže představuje nejčastější lokalizaci zhoubného onemocnění. Většinou je postiženo více mužů než žen, i když tento poměr v různých zemích světa kolísá: je ovlivněn měnícími se trendy v expozici slunci, rekreačními zvyklostmi, profesionální a sociální zátěží (Elwood, 1992).

Asi 90% kožních nádorů vzniká v heliotropních místech a více u lidí s povoláním ve venkovním prostředí (Rameš, 1993). U bílé populace je riziko vzniku kožního nádoru mnohem vyšší než u tmavé populace (Tucker, 1985). Rtg ozařování, požívání arzenu, jizvy po spáleninách a chronické kožní ulcerace jsou přídatnými faktory, které mají vliv na zvýšení incidence kožní rakoviny u lidí.

2.4. Ochrana kůže před účinky UV záření – fotoprotekce

Lidská kůže je vybavena určitými přirozenými obrannými prostředky proti poškození UV zářením. Je to zejména úroveň pigmentace, tloušťka pokožky, ale také kapacita antioxidačních dějů a reparačních enzymů. Tento komplex určuje reaktivitu jedince na UV ozáření. V praxi se vžilo rozdělení populace podle tzv. kožních fototypů (tab. 1).

Tab. 1 Rozdělení kožních fototypů

FOTOTYP	REAKCE KŮŽE
I	Vždy zrudne, nepigmentuje
II	Zrudne, pigmentuje jen mírně
III	Zrudne zřídka, pigmentuje
IV	Nerudne, pigmentuje dobře
V	Arabové
VI	Černoši



Přirozené schopnosti kůže každého jedince lze navíc podpořit tzv. fotoprotektivní adaptací – lékařsky řízenou fototerapií před slunnou sezónou. K základním fotoprotektivním opatřením však patří úprava svého chování (život ve stínu), používání oděvu (včetně klobouku), na nekrytá místa ochranné krémy (sunscreeny), popř. pod lékařským dohledem systémové fotoprotektivní léky (zatím s malou účinností). K posílení reparace solárních traumat slouží antioxidanty.

2.5. Sluneční záření a oči

Lidské oko jako nenahraditelný orgán vidění může být poškozován slunečním zářením. Čím vyšší intenzita, tím větší nebezpečí poškození. Aby došlo k poškození, musí být světlo absorbováno některou oční tkání. Lidská rohovka odcloní světlo o kratší vlnové délce než je 295 nm. U dospělých osob zbývající část UVB a UVA (295–400 nm) odcloní čočka s výjimkou velmi malých dětí, kde je malé „okénko“ propustnosti kolem 320 nm. Stará čočka pak ještě odfiltruje část krátkého viditelného (modrého) světla 400–500 nm.

Poškození čočky mladého a dospělého člověka UV zářením je bráněno účinným antioxidačním systémem. Ochranné pigmenty (kynureniny v čočce, melanin v duhovce a sítnici) absorbují dopadající záření a odvádějí energii bez poškození. Ve středním věku dochází k poklesu produkce antioxidantů a antioxidačních enzymů. Situace může být ještě zhoršována vychytáváním dalších fotosenzibilizujících substancí v očích jako jsou některé léky, rostlinné přípravky a diagnostická barviva (porfyriny, psoraleny, apod.)

2.5.1. Poškození očí v souvislosti s expozicí slunečnímu záření

UV-C se na zemský povrch díky ochraně atmosférou obvykle nedostane: snad jen v extrémních vysokohorských podmínkách a z umělých zdrojů (germucidní zářivky) vyvolá bolestivý zánět rohovky. Hlavní účinek připadá na vrub spíše UV-B.

2.5.2. Rohovka

Fotokeratitida představuje bolestivý zánět vnější vrstvy rohovky po intenzivní expozici slunečnímu světlu, zejména při odrazu od písku nebo sněhu.

Pingueculae je nárůst nasální bulbární spojivky a je zřejmě počátečním stádiem pterygia, kdy bulbární spojivka přerůstá až přes rohovku. Vyskytuje se převážně u lidí vystavených intenzivnímu slunečnímu světlu.

2.5.3. Duhovka

Nejčastějším zhoubným nádorem duhovky je maligní melanom. Podle epidemiologických údajů je asi nejdůležitějším faktorem expozice slunečnímu a UV záření: to zřejmě souvisí i s fotoprotekcí duhovky melaninem (Tucker, 1985). Lidé s modrými očima mají totiž melanom duhovky třikrát častěji než hnědoocí.

2.5.4. Čočka

Pravidelné uspořádání bílkovinných vláken čočky umožňuje její velmi dobrou průhlednost. Při poškození dochází k zakalení, které brání ve vidění – šedý zákal (katarakta). Stárí znamená rizikový faktor (pokles antioxidační aktivity), expozice slunečnímu záření spolu s fotosenzibilizující medikací prudce akceleruje zákal. Ochrana slunečními brýlemi spolu se suplementací vitaminu E a luteinu může proces zpomalit.

2.5.5. Sítnice

Hlavní příčinou stařecké slepoty bývá makulární degenerace. Znamená odumrtí světločivných buněk v centrální části (žluté skvrně) sítnice, zůstává zbytek periferního vidění. Pokles antioxidačních látek, expozice modré části viditelného světla a poruchy výživy světločivných buněk ve stáří urychlují degenerativní proces.

2.5.6. Fotoprotekce očí

Hlavním ochranným opatřením je používání ochranných slunečních brýlí. Mimo estetického vzhledu brýlí je dnes většinou garantována stoprocentní UV fotoprotekce. Limitujícím místem poškození zraku je sítnice a výzkumy ukazují, že viditelná (modrá) část spektra s vyšší energií (HEV) je zodpovědná za změny, které



nakonec vedou k makulární degeneraci sítnice. Proto moderní sluneční ochranné brýle by měly poskytovat ochranu i v krátkovlnné (do 500 nm) části viditelného světla.

3.0. Zdravotní komplikace a prevence

3.1. Trendy ve výskytu kožní rakoviny

O škodlivých účincích UV záření na kůži snad dnes již nikdo nepochybuje (s výjimkou některých provozatelů a uživatelů solárií). Předčasné (aktinické) stárnutí kůže a neustále se zvyšující výskyt kožních nádorů jsou toho jasným dokladem. Vždyť diagnóza kožní rakoviny tvoří nejčastější typ zhoubného nádoru v České republice od r. 1994 (je to více jak 20% ze všech hlášených případů rakoviny) a stále narůstá. U žen předstihla nyní druhý nejčastější typ rakoviny prsu a u mužů je také častější než na druhém místě uváděná rakovina plic. Zejména znepokojující je nárůst incidence maligního melanomu: zatímco v ČR v r. 1985 to bylo 6 nových případů na 100 tis. obyvatel, do r. 1997 došlo ke zdvojnásobení na 12 nových případů za rok. Tedy 100%-ní nárůst za pouhých 12 let a dnes činí 16–17 nových případů melanomu na 100 tis. obyvatel za rok. Bílá populace trpí tímto velmi zhoubným nádorem s vysokou tendencí k metastazování silně především po přesídlení do tropických a subtropických oblastí. Pověstné jsou oblasti Austrálie a Kalifornie, kde incidence činí 40–50 nových onemocnění na 100 tis. bílých obyvatel za rok (Katsambas, 1996). Na rozdíl od ČR však tato incidence již dále nestoupá. Je možné, že masivní osvětová kampaň o fotoprotekci v těchto zemích již konečně přinesla své ovoce.

Nepříznivý trend ve výskytu kožních zhoubných nádorů nemusí být způsoben pouze vyšší expozicí kůže ultrafialovému záření. Nicméně úloha tohoto faktoru byla již dokladována. Matematické modely (Coldiron, 1992) např. předpovídají při zeslabení ozonové vrstvy o 1% nárůst incidence kožní rakoviny o více jak 2%.

3.2. Osvětová činnost a preventivní programy

Největší důraz se klade pochopitelně na prevenci. Rozlišujeme 3 fáze: a) primární prevence znamená vůbec zabránit poškození kůže a vzniku nádoru; b) sekundární prevence představuje včasné odhalení onemocnění a jeho léčbu ještě před plným rozvinutím a konečně c) terciární prevence vyústí ve sledování řádně odléčeného nemocného a zabránění nové recidivě onemocnění.

Primární prevence zahrnuje zejména vzdělávací pořady a reportáže ve sdělovacích prostředcích, které upozorňují na škodlivost UV záření a informace o možnostech fotoprotekce. Tímto způsobem by se také měl potlačovat módní trend opalování. Kontrola solárií a uvážlivé indikování fototerapie omezí expozici umělým zdrojům UV záření. Ekologická opatření směřující k ochraně stratosferické ozonové vrstvy jsou další nutnou aktivitou v tomto procesu. Prosazení solárního a ozonového zpravodajství ve spolupráci s Českým hydrometeorologickým ústavem do hlavních vysílacích relací rozhodně upozorní obyvatelstvo na existující problém – nutnost fotoprotekce (aktuální informace jsou na www.chmi.cz/meteo/ozon/hk.html). Dotazníková šetření mezi obyvatelstvem bohužel prokázala, že obecné povědomí o škodlivosti UV záření existuje, nicméně je velmi povrchní a mlhavé. Potřeba další osvěty a vzdělávání v tomto směru je tedy nasnadě (Boyd, 2006).

V sekundární prevenci bylo největší úsilí vyvinuto zejména v časnou detekci maligního melanomu. Tento nádor téměř v 50% případů vzniká z pigmentových névů (tzv. mateřských znamének). Proto je nutné informovat běžného občana o zásadách samovyšetřování těchto kožních afekcí a včasné návštěvě lékaře (Fikrle, 2001). Konkrétní rozpoznání podezřelých tmavých útvarů na kůži je pak plně v rukou dermatologa (vybaveného dlouholetou zkušeností i dermatoskopem). Ke zviditelnění této včasné diagnostiky byla v 14 evropských zemích (vždy v květnu) vyhlášena akce Euro-Melanoma Day, ve které se ČR účastní již od r. 2001. V konkrétní májový den se otevírají ambulance zúčastněných dermatovenerologických pracovišť pro každého občana, který je znepokojen tmavým útvarům na své kůži. V r. 2001 bylo tak v ČR vyšetřeno 1200 osob a diagnostikováno 26 melanomů. V r. 2006 bylo vyšetřeno již 5897 osob a vysloveno podezření na 54 melanomů (histologicky pak potvrzeno 14). Tato čísla jsou velmi povzbudivá pro pořádání podobných akcí i nadále. Předchází tomu mohutná informační kampaň ve sdělovacích prostředcích, tiskové konference, jsou zřizovány informační telefonické linky (kde operátorky zdarma navedou konkrétního zájemce do nejbližší dermatologické ambulance). Speciálně zřízené internetové stránky mohou poskytnout informace o této akci v celé šíři. Naváděcí



systém k nejbližšímu dermatologovi bylo možné najít na adrese www.melanoma-day.cz, další informace na www.melanoma.cz a celoevropský přehled o zúčastněných zemích na www.euromelanoma.org.

Věříme, že soustředěným úsilím všech zapojených složek se podaří zvrátit nepříznivý trend ve výskytu kožní rakoviny a že každý jedinec přistoupí zcela samozřejmě k odpovědnosti za své zdraví.

4.0. Literatura

1. Boyd, A.S.: UV light exposure counseling and reality. *J.Am.Acad.Dermatol.*, 55 (3), 2006, p.503–5.
2. Coldiron, B.M. et al.: Thinning of the Ozone Layer Facts and Consequences. *J.Amer.Acad.Dermatol.*, 27, 1992, p.653–666.
3. Elwood, J.M.: Melanoma and Ultraviolet Radiation. *Clin. Dermatol.*, 10, 1992, p.41–50.
4. Ettler, K.: Příčiny vzniku fotodermátóz, jejich klasifikace a terapie. *Lékařské listy, Příloha ZdN č.12*, 24.3.2000, s.5–6.
5. Fikrle, T., Resl, V.: Etiologie a prevence maligního melanomu a karcinomu kůže. *Praktický lékař*, 81 (2), 2001, s.62–65.
6. Katsambas, A., Nicolaidou, E.: Cutaneous Malignant Melanoma and Sun Exposure. *Arch. Dermatol.*, 132, 1996, p.444–450.
7. Lim, W.H., Soter, N.A.: *Clinical Photomedicine*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1993, p.1–415.
8. Moan J., Dahlback A.: Ultraviolet radiation and skin cancer: Epidemiological data from Scandinavia. *Environmental UV Photobiology*, edited by Antony R. Young et al. Plenum Press, New York, 1993, p.255–293.
9. Oikarinen, A.: The aging of skin: chronoaging versus photoaging. *Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.*, 7, 1990, p.3–4.
10. Rabe, J.H. et al.: Photoaging: Mechanisms and repair. *J.Am.Acad.Dermatol.*, 55 (1), 2006, p.1–19.
11. Rameš, J., Bencko, V.: Ultrafialové záření a jeho biologické účinky. *Čas.Lék.čes.*, 132, 1993, s.129–133.
12. Stumpf, W.E.: Light, vitamin D and psychiatry. *Psychopharmacology*, 97, 1989, p.285–294.
13. Tucker, M.A.: Sunlight exposure as a risk factor for intraocular malignant melanoma. *New.Engl.J.Med.*, 313, 1985, p.789–805.

Použité zkratky

AP – aktinické prurigo
ČR – Česká republika
ČHMÚ – Český hydrometeorologický ústav
DNA – desoxyribonukleová kyselina
HEV – vysokoenergetická část viditelného světla (400 – 500 nm)
IL-1, IL-1a, IL-1β, IL-4, IL-10, IL12 - interleukiny
IPD – immediate pigment darkening (časné pigmentační ztmavnutí)
IR – infračervené záření
LC – Langerhansovy buňky
MED – minimální erytémová dávka (záření)
PGD₂, PGE₂, PGF₂ – prostaglandiny D₂, E₂, F₂
PLE – polymorfní světelná erupce
PUVA – fotochemoterapie: Psoralen + ultrafialové záření A (UVA)
RNA – ribonukleová kyselina
ROS – reactive oxygen species (reaktivní kyslíkaté radikály)
Th2 – T-lymfocyty, pomahačské, 2. typu
TNFα – tumor nekrotizující faktor alfa
UCA – kyselina urokanová
UV – ultrafialové záření
UVA – ultrafialové záření pásma A (320–400 nm)



UVB – ultrafialové záření pásma B (290–320 nm)

UVC – ultrafialové záření pásma C (100–290 nm)

Synopsis

Michal Janouch, research scientist of the Solar and Ozone Observatory of the Czech Hydrometeorological Institute in Hradec Králové (CHMI) and co-author of the article. Professional specialisation – monitoring and analysis of solar radiation and atmospheric ozone. Co-ordinator of the Czech Hydrometeorological Institute in national and international projects on UV and ozone (e.g. COST-726 “Long-term changes of UV-radiation over Europe, 2004–2009” and SCOUT-O3 “Stratospheric-Climate Links with Emphasis on the Upper Troposphere and Lower Stratosphere, scientific knowledge for global assessments on ozone depletion and climate change for the Montreal and Kyoto Protocols”, 6th FP EU, 2004–2009). He is also the head of the Polar Section of the Czech Geographical Society.

Karel Ettler, head of the Dept. of Dermatology, Charles University, Hradec Králové. Since 2002 vice-president of the Czech Dermatological Society and president of its Photobiological section and co-author of the article. A member of the Board of Directors of the European Academy of Dermatology and Venereology. A member of the committee of the COST 726 (“Long-term changes of UV-radiation over Europe, 2004–2009”). His main topic of interest is photobiology of the skin, especially photoprotection, UV phototherapy and the influence of UV radiation in skin cancer incidence.

The article “**Health and Ecological Risks from Damage to the Ozone Layer**” gives information about potential health and ecological risks of UV-radiation. The measurements show that long-term changes of the stratospheric ozone layer may modify the UV radiation. An expected recovery of the ozone layer in the middle of the 21st century should also allow for a stabilization of the UV radiation. The negative impact on human health can be eliminated for example by UV Index information. In any case, this century will need a more active and individual control of UV exposure, at least for the large photosensitive part of the population.



Chladicí média v České republice

Jiří Petrák
Miroslav Petrák

1. Úvod

Jednou z významných oblastí použití látek poškozujících ozonovou vrstvu a látek ovlivňujících klimatický systém Země, je chladicí technika. Současně využívaná chladiva se používají řádově několik let. Nejdéle z nich je užíváno chladivo R 134a, a to cca 11 let. Jejich vývoj byl iniciován vyřazováním halogenovaných chladiv typu CFC a HCFC obsahujících chlór a v době jejich vývoje před deseti lety byly vnímány jako trvalá náhrada těchto chladiv.

Fluorovaná chladiva HFC ovšem při úniku do atmosféry přispívají ke globálnímu oteplování Země a jejich účinek je řádově tisícinásobný oproti oxidu uhličitému. V souladu se snahou snížit emise skleníkových plynů danou řadou mezinárodních dohod, naposledy Kjótským protokolem, se tak fluorovaná chladiva ocitla v centru pozornosti podobně jako chlorovaná chladiva před deseti lety. Rozdíl je ale v tom, že chladiva typu CFC a HCFC byla nepřijatelná zejména pro své působení na ozonovou vrstvu Země, zatímco chladiva typu HFC přispívají „pouze“ ke globálnímu oteplování.

Ačkoliv Kjótský protokol dosud nevstoupil v platnost a mezi signatáři chybí podpis významných „znečišťovatelů“ ovzduší, jako jsou USA a Rusko, lze očekávat, že Evropská unie dostojí svým závazkům bez ohledu na politiku ostatních států světa. Protože v současné době nejsou známy žádné vhodné univerzální alternativy k fluorovaným uhlovodíkům, je cílem současné legislativy alespoň zajistit opatření při hospodaření s chladivy vedoucí k minimalizaci jejich úniků do ovzduší během a po skončení životnosti chladicího zařízení. Mezi tato opatření patří vedle recyklace a regenerace chladiva odsátého ze zařízení při opravách a likvidaci zařízení i pravidelné kontroly jeho těsnosti.



2. Současný stav chladicí techniky (včetně tepelných čerpadel) v České republice z pohledu potřeby společnosti a vlivu tohoto oboru na životní prostředí

2.1 Význam chladicí techniky pro společnost

Chladicí technika je komplexní obor, který dnes zasahuje téměř do všech oborů lidské činnosti tím, že ovlivňuje řadu průmyslových a hospodářských odvětví a některé z nich přímo podmiňuje. Jedná se především o potravinářský a chemický průmysl, klimatizaci, zdravotnictví, kulturu a sport.

V potravinářském průmyslu se chladicí technika uplatňuje především pro úchovu a distribuci potravin. Bez chladicího zařízení neexistuje prakticky žádný závod na zpracování masa, drůbeže, ryb, mléka a výrobu piva. V potravinářství je používán termín „chladicí řetěz“, který představuje trvalé chlazení potravin od sklizně nebo porážky přes zpracování, skladování u výrobce, dopravu, skladování v obchodní síti a následně u spotřebitelů, a to jak v domácnostech, tak i restauracích a dalších podnicích veřejného stravování. Termín „chladicí řetěz“ se používá proto, protože jako u skutečného řetězu i zde kvalita potravin závisí na kvalitě („pevnosti“) každého článku, kterým potravin na své cestě od výrobce ke konečnému spotřebiteli prochází.

V chemickém průmyslu se chladicí zařízení uplatňuje v závodech na výrobu plastických hmot, kaučuku, hnojiv, filmů, produktů nafty, paliv, výbušnin apod. Naopak chemický průmysl výrobou nových chladiv, izolačních materiálů a konstrukčních materiálů umožňuje další rozvoj chladicí techniky.

Klimatizace, jejíž nezbytnou součástí je strojní chladicí zařízení, umožňuje nejen vytvoření optimálních pracovních podmínek na exponovaných a horkých pracovištích a při vysokých teplotách venkovního vzduchu, ale i reprodukování podmínek arktických a stratosférických pro výzkum chování organismů, hmot i průmyslových výrobků. Význam tzv. komfortní klimatizace se zvyšuje s rostoucí teplotou vnějšího vzduchu v letních měsících a její instalace se stává nutností nejen v luxusních hotelech, ale i na všech místech se zvýšenou koncentrací lidí, jako jsou divadla, kina, koncertní sály, obchodní domy apod. a všude tam, kde je nutné vytvořit klima pro odpovědnou duševní práci jako jsou administrativní budovy a banky.

Ve zdravotnictví umožňuje chladicí technika výrobu léčiv, provoz transfúzní služby, zavedení řady pokrokových léčebných metod a nahrazování živé tkáně. Zvláštní nároky jsou kladeny na klimatizační zařízení v nemocnicích, zejména u operačních sálů.

V oblasti sportu se s chladicími zařízeními setkáváme nejen na klasických zimních stadionech, ale i u přenosných ledových ploch, bobových a sánkařských drah a drah rychlobruslařských. V posledních letech se na trhu objevila i zařízení na výrobu umělého sněhu pro zasněžování svahů při nadnulových teplotách okolního vzduchu.

Chladicí technika našla uplatnění i ve stavebnictví a strojírenství. V prvním případě se jedná o průraz otvorů v tzv. vodonosných vrstvách a o výstavbu masivních betonových stěn např. u vodních přehrad. V druhém případě jde o chlazení rezných kapalin, chlazení lisů na výrobky z plastických hmot apod.

Toto, dnes již široké použití strojního chlazení jasně ukazuje jeho stálou potřebu v budoucnosti. Lze očekávat, že bude také narůstat význam tepelných čerpadel, a to jak s uplatněním v bytové výstavbě, tak zejména při využití odpadních tepel v průmyslu. Tepelná čerpadla, a to opět zejména v průmyslu, mohou významnou měrou přispět k naplnění snahy o snížení emisí CO₂.

Různorodost aplikací chladicí techniky vede k širokému spektru látek používaných jako chladiva. Významným rysem chladicích zařízení je jejich dlouhá životnost dosahující běžně 20 až 30 let. U provozovaných zařízení je tak možné se setkat s chladivy, která už nelze řadu let použít u nových zařízení. Proto jsou v tab. 1 vedle dnes používaných chladiv zahrnuta i chladiva CFC a HCFC.

Tab. 1: Ekologické faktory chladiv¹

Název	Složení	ODP	GWP (100 let, CO ₂ =1)	Poznámky
Plně halogenová chladiva CFC				
R 11	CCl ₃ F	1	4600	
R 12	CCl ₂ F ₂	1	8500	
R 12B1	CClF ₂ Br	5,1	1300	
R 13	CClF ₃	1	14000	
R 13B1	CF ₃ Br	12	6900	
R 113	C ₂ Cl ₃ F ₃	0,9	6000	
R 114	C ₂ Cl ₂ F ₄	0,85	9800	
R 500	R12/R152a 73,8/26,2%	0,61	7900	
R 502	R22/R115 48,8/51,2%	0,22	4500	
R 503	R13/R23 59,9/40,1%	0,6	13000	
Částečně halogenovaná chladiva s atomy chlóru HCFC				
R 22	CHClF	0,06	1700	
R 123	C ₂ HCl ₃ F ₂	0,02	480	
R 124	C ₂ HCl ₂ F ₃	0,02	480	
R 142b	C ₂ H ₃ ClF ₃	0,06	2000	
Servisní směsi HCFC				
R 401A	R22/R152a/R124 53/13/34%	0,04	1082	
R 401B	R22/R152a/R124 61/11/28%	0,04	1186	
R 402A	R22/R125/R290 38/60/2%	0,02	1816	
R 402B	R22/R125/R290 60/38/2%	0,03	2084	
R 403A	R22/R218/R290	0,04	2670	
R 403B	R22/R218/R290 56/39/5%	0,03	3685	
R 408A	R22/R143a/R125 47/46/7%	0,02	2743	
R 409A	R22/R142b/R124 60/15/25%	0,05	1440	
R 409B	R22/R142b/R124	0,05	1425	
Halogenovaná chladiva bez chlóru HFC a jejich směsi				
R 23	CHF ₃	0	11700	
R 32	CH ₂ F ₂	0	650	hořlavé
R 125	C ₂ HF ₅	0	2800	
R 134a	C ₂ H ₂ F ₄	0	1300	
R 143a	C ₂ H ₃ F ₃	0	3800	
R 152a	C ₂ H ₄ F ₂	0	140	hořlavé
R 227ea	C ₃ HF ₇	0	2900	
R 236fa	C ₃ H ₂ F ₆	0	6300	
R 404A	R125/R134a/R143a 44/4/52%	0	3260	
R 407A	R32/R125/R134a 20/40/40%	0	1770	
R 407B	R32/R125/R134a 10/70/20%	0	2285	
R 407C	R32/R125/R134a 23/25/52%	0	1530	
R 410A	R32/R125 50/50%	0	1730	
R 413A	R218/R134a/R600a 9/88/3%	0	1774	
R 417A	R125/R134a/R600 46,5/50/3,5%	0	1950	
R 507	R125/R143a 50/50%	0	3300	
R 508A	R23/R116	0		
R 508B	R23/R116	0	12300	
Nehalogenovaná chladiva (přírodní chladiva)				
R 170	Etan	0	3	hořlavé, výbušné
RC 270	Cyklopropan	0	3	hořlavé
R 290	Propan	0	3	hořlavé, výbušné
R 600a	Isobutan	0	3	hořlavé, výbušné
R 717	NH ₃	0	0	výbušné, jedovaté
R 744	CO ₂	0	1	
R 1150	Etylén	0		hořlavé
R 1270	Propylén	0	3	hořlavé

¹ Sestaveno podle materiálů firmy Bock GmbH & Co. Kältemaschinenfabrik, firmy Bitzer Kältemaschinenbau GmbH a z článku Calm M.J., Hourahan G.C.: Refrigerant Data Summary, Engineered Systems, 18(11):74–88, USA 2001



2.2 Situace v České republice

Před rokem 1989 bylo v České republice z halogenovaných uhlovodíků nejčastěji používáno chladivo R 12 se širokou oblastí uplatnění od domácích chladniček přes živnostenské chlazení (chladicí nábytek a chladírny), transportní chlazení až po zařízení pro klimatizaci velkých výkonů. Jako doplňková chladiva se z halogenovaných uhlovodíků používalo chladivo R 502, v zařízeních s turbokompresory R 11 a ve speciálních nízkoteplotních aplikacích (např. pro lyofilizační zařízení) se používala chladiva R 13, R13B1 a R 503 v kaskádním zapojení s vyšším teplotním stupněm opět obvykle s chladivem R 12. Chladicí zařízení v průmyslu (potravinářský průmysl, mrazírenské sklady, zimní stadiony, chemický průmysl apod.) používala téměř výhradně čpavek. V západní Evropě tehdy běžné chladivo pro průmyslové aplikace a zařízení větších výkonů R 22 se v České republice (tehdy Československu) běžně nepoužívalo, protože se zde nevyrábělo a pro nedostatek devizových prostředků se dováželo pouze omezeně.

Po roce 1989, kdy se otevřel trh okolnímu světu, se situace v chladicí technice přizpůsobila stavu v západní Evropě, což se projevilo zvýšenou nabídkou chladicích zařízení s chladivem R 22. Současně je počátek devadesátých let ve znamení zákazu používání plně halogenovaných chladiv (CFC) z důvodu ochrany ozonové vrstvy Země. Na trhu se objevila chladiva umožňující náhradu původních halogenovaných chladiv metodou Drop-In nebo Retrofit bez nutnosti výměny zařízení. Jedná se o chladiva označená v tab. 1 jako servisní směsi a chladivo R 134a. Značná část tehdejších chladicích zařízení v České republice byla ovšem poměrně stará, mnoho provozů zaniklo nebo v rámci privatizace změnilo majitele a noví majitelé většinou řešili tento problém dožitím stávajícího zařízení s původním chladivem a posléze koupí nového zařízení.

Chladiva HCFC také narušují ozonovou vrstvu Země, i když jejich vliv je řádově menší než u chladiva CFC, a proto chladivo R 22 nepředstavovalo dlouhodobou alternativu a byla snaha nalézt vhodnější chladiva z hlediska ochrany životního prostředí. Vývoj v této oblasti směřoval k částečně halogenovaným látkám pouze s molekulami fluoru. Jako první se na trhu objevilo chladivo R 134a zpočátku používané v malých zařízeních, jako jsou domácí chladničky, chlazené prodejní pulty, automobilová klimatizace apod. Postupně proniklo i do klimatizace a do zařízení větších výkonů.

Protože široký rozsah výkonů a teplot běžný v chladicí technice nebylo možno pokrýt jedním chladivem, vývoj pokračoval dál. Díky absenci atomů chlóru mají ovšem fluorované uhlovodíky větší sklon k hořlavosti a najít tedy jednu nehořlavou látku s vhodným teplotním rozsahem a termodynamickými vlastnostmi se ukázalo jako obtížné. Proto se tyto látky nevyužívají samostatně, ale vzájemně se míchají a používají se jako směsi. Na trhu se objevily v druhé polovině devadesátých let a jejich uvedení umožnilo urychlit konec používání chladiva R 22 a dalších částečně halogenovaných chladiv HCFC. Významné firmy v oboru vyřadily ze svého výrobního programu chladivo R 22 už ke konci roku 2000 a od roku 2001 prodávaly zařízení výhradně s chladivy bez chlóru.

Přes ojedinělé snahy po roce 1989 nahradit v průmyslu čpavek nehořlavým, nevýbušným a nejedovatým chladivem R 22 zůstal v průmyslu v drtivé většině čpavek. Tomu napomohl nedostatek finančních prostředků v průmyslové sféře, nutnost investovat v první řadě do modernizace výrobních technologií a úvahy o rychlejším vyřazování přechodných chladiv HCFC v polovině devadesátých let.

2.3 Oblasti použití jednotlivých chladiv v ČR

V současné době se nejčastěji používají následující halogenovaná chladiva:

- R 134a v zařízeních s velmi malým výkonem, jako jsou domácí chladničky, v živnostenském chlazení pro chlazený nábytek pro prodej potravin, v klimatizaci automobilů, v transportním chlazení; v klimatizačních zařízeních s velkým výkonem se šroubovými kompresory a turbokompresory; v tepelných čerpadlech při požadavku na ohřev látky nad cca 50 až 55 °C;
- R 404A v zařízeních s podnulovými vypařovacími teplotami v širokém výkonovém rozsahu, tj. v živnostenském chlazení v chladírnách a chlazeném nábytku pro prodej potravin, v supermarketech, v distribučních skladech potravin, ovoce a zeleniny, v distribučních mrazírenských skladech, v transportním chlazení, v tepelných čerpadlech zejména systému vzduch – voda;
- R 407C v zařízeních s nadnulovými vypařovacími teplotami, zejména v klimatizačních zařízeních menšího a středního výkonu a v tepelných čerpadlech;



- R 410A v klimatizačních zařízeních menšího a středního výkonu; jedná se o poměrně nové chladivo, jehož rozšíření bránily vysoké kondenzační tlaky, pro něž nebyly k dispozici komponenty, takže počet instalovaných zařízení je zatím velmi omezený, chladivo se komerčně používá přibližně od roku 2002;
- R 507 v supermarketech, kde představuje alternativu k chladivu R 404A;

Dále se v současné době v omezené míře používají pro speciální účely následující chladiva:

- R 227ea v klimatizačních zařízeních pro horké provozy (např. hutě) s okolní teplotou do 90 °C;
- R 23 v zařízeních s velmi nízkými vypařovacími teplotami (až do -80 °C) v kaskádním zapojení. Jedná se o velmi malý počet speciálních zařízení s malou náplní chladiva, která proto nejsou v kap. 5 uvedena.
- U provozovaných chladicích zařízení se lze dále setkat s následujícími halogenovanými chladivy, která již v dnešní době nejsou používána v nových zařízeních:
- R 22 v zařízeních v široké výkonové a teplotní oblasti, tam, kde se nyní používají chladiva R 404A, R 407C, R 410A a R 507, tj. v živnostenském chlazení v chladírnách a chlazeném nábytku pro prodej potravin, v supermarketech, v distribučních skladech potravin, ovoce a zeleniny, v distribučních mrazírenských skladech, v klimatizačních zařízeních v transportním chlazení, v tepelných čerpadlech;
- R 124 v klimatizačních zařízeních pro horké provozy (např. hutě) místo dříve používaného halonu R 12 B1.

Z přírodních chladiv se v České republice používají:

- R 717 (čpavek) dominantní chladivo pro velká chladicí zařízení používaná zejména v průmyslu (potravinářský a chemický průmysl, zimní stadiony apod.);
- R 718 (voda) v absorpčních chladicích zařízeních pro klimatizaci;
- R 600a v domácích chladničkách a malém množství tepelných čerpadel pro rodinné domy.

3. Přírodní chladiva a možnosti jejich uplatnění ve stávajících a nových zařízeních

Mezi přírodní chladiva patří čpavek, oxid uhličitý, uhlovodíky, voda a vzduch.

3.1 Čpavek

Čpavek patří mezi nejstarší chladiva a je používán nepřetržitě od vzniku prvních strojních chladicích zařízení v druhé polovině 19. století. Je vhodným chladivem pro rozsah teplot od mínus 40°C do plus 50°C a to zejména pro zařízení větších výkonů, protože ze všech chladiv (s výjimkou chladiva R 410A) má největší objemovou chladivost. To znamená, že v porovnání s ostatními chladivy při stejném chladicím výkonu má čpavkové zařízení nejmenší objem par v sání kompresoru. Čpavek se vyznačuje plochým průběhem izoentrop v oblasti přehřáté páry a tedy vysokou výtlačnou teplotou par chladiva za kompresorem.

Je jedovatý, ve směsi se vzduchem hořlavý a výbušný. Jeho výhodou je ale štiplavý zápach, který upozorní na jeho únik ze zařízení a přítomnost v ovzduší dříve, než je jeho koncentrace ve vzduchu nebezpečná. Uniklý čpavek ze zařízení je lehčí než vzduch, stoupá vzhůru a jeho koncentrace je největší u stropu místnosti, kam se též instalují čidla reagující na jeho přítomnost v ovzduší. V prostorech, v nichž by mohlo dojít k úniku čpavku, musí být větrání řešeno s přívodem čerstvého vzduchu u podlahy a odvodem vzduchu u stropu. Havarijní větrání a osvětlení musí být v nevýbušném provedení.

Z důvodu rozdílných termodynamických a fyzikálních vlastností čpavku vyžaduje čpavkové chladicí zařízení zcela jinou konstrukci než zařízení s halogenovanými chladivy, a čpavek u stávajících zařízení tedy nemůže tvořit jejich náhradu.

Výhodou České republiky je, že u zařízení používaných v průmyslu a na zimních stadionech nikdy nebylo toto chladivo opuštěno. Aby se mohl čpavek rozšiřovat i do dalších oblastí, jsou dnes používána zařízení se zmenšenou náplní, v kompaktním provedení a tam, kde je to z bezpečnostních hledisek nutné, používá se chlazení nepřímé.



U nepřímého chlazení je mezi oběh čpavku a chlazenou látku (např. vodu nebo vzduch) vložen oběh teplotně látky. Náplň čpavku se tak minimalizuje a soustřeďuje pouze do strojovny (zařízení s průtočným kondenzátorem) respektive též do jejího nejbližšího vnějšího prostoru, kde je umístěn odpařovací nebo vzduchem chlazený kondenzátor. Zařízení s chlazením nepřímým je ale investičně náročnější a při provozu má větší spotřebu elektrické energie ve srovnání s chlazením přímým, u něhož je chlazená látka přímo ochlazována vypařujícím se chladivem.

3.2 Oxid uhličitý

Oxid uhličitý je jako chladivo používán od druhé poloviny 19. století. Od počátku 30. let minulého století byl postupně vytlačován halogenovanými uhlovodíky a po druhé světové válce se prakticky přestal používat. Jeho nevýhodou je nízká hodnota kritické teploty, pouhých 31,05 °C. Jestliže u ostatních chladiv se za provozu výtlačný tlak z kompresoru pohybuje většinou v rozmezí 1 až 2,5 MPa, u tohoto chladiva se jedná o tlaky v rozmezí 7 až 12 MPa. To klade velké nároky na konstrukci a chladicí zařízení se prodražuje. Další zvláštností tohoto chladiva je skutečnost, že komprese probíhá na tlak větší než kritický. Chladivo tedy v chladiči za kompresorem nekondenzuje, pouze se ochladí a ke kondenzaci dochází až při redukci jeho tlaku na tlak vypařovací.

Jak je z uvedeného patrné, realizace chladicího zařízení není technicky jednoduchá. Ve srovnání s halogenovanými uhlovodíky má ale toto chladivo zanedbatelný vliv na oteplování Země. Proto nastalo období jeho renesance, je zmiňováno na všech konferencích a všechny renomované firmy s ním počítají.

Praktické uplatnění již CO_2 našel jako chladivo v nízkoteplotních stupních chladicích zařízení pracujících většinou s vypařovacími teplotami pod -30°C nebo jako teplotně látky při chlazení na teploty pod 0°C, např. na zimních stadionech. Ve stádiu studií a zkoušek je jeho použití v klimatizaci a chlazení mobilních prostředků. Lze předpokládat, že význam tohoto chladiva poroste.

3.3 Uhlovodíky

Uhlovodíky metanové a etylénové řady patří mezi chladiva dříve používaná výhradně v petrochemickém průmyslu, a to zejména pro svoji hořlavost a nebezpečí výbuchu. Tato nebezpečí se zvyšují tím, že uhlovodíky jsou bez výraznějšího zápachu a tedy jejich přítomnost je těžko čichem identifikovatelná.

Vzhledem k příznivým environmentálním vlastnostem se ale tyto látky začaly ve větší míře uplatňovat v zařízeních s velmi malou náplní, jako jsou domácí chladničky a mrazničky a u některých malých tepelných čerpadel většinou instalovaných na volném prostranství.

3.4 Voda

Voda je jako chladivo použitelná pouze pro nadnulové teploty, které se vyskytují většinou pouze v klimatizaci. Význačnou vlastností vody jako chladiva jsou velmi nízké tlaky v zařízení pohybující se v rozmezí 0,8 až 8 kPa (absolutně), což odpovídá podtlaku 0,992 až 0,92 bar. Udržení těchto nízkých tlaků za provozu vyžaduje mimořádně těsné zařízení. Přitom páry chladiva mají mimořádně velký měrný objem, cca 170 m³/kg.

Tyto extrémní vlastnosti chladiva vyžadují i speciální chladicí zařízení. Dnes se tato zařízení běžně vyrábí jako absorpční, u nichž je chladivem voda a absorbentem vodní roztok soli LiBr. Protože u těchto zařízení je pohonnou energií energie tepelná (voda 85 až 120 °C, nízkotlaká pára), jsou tato zařízení vhodným doplňkem kogeneračních jednotek s pístovými motory. Dále jsou používána pro klimatizaci hotelů, obchodních domů a administrativních budov, kde zrovnoměňují požadavky na dodávku tepla během roku.

V poslední době se objevilo v zahraničí i několik chladicích zařízení pracujících s parním oběhem (lidově označovaných jako zařízení kompresorová). Jedná se většinou o zcela hermetická zařízení s turbokompresory bez rozvodu chladiva potrubím. Jednalo se vždy o experimentální zařízení, jehož výstavba byla dotována.

3.5 Vzduch

Chladicí zařízení pracující se vzduchem jako chladivem pracují vždy na základě tzv. oběhu plynového s konáním vnější práce. Chladicího účinku se dosahuje studeným vzduchem, jehož teplota byla snížena expanzí v de-



tanderu za současného konání vnější práce. Studený plyn odnímá teplo chlazené látky a sám se postupně ohřívá. Ohřátý je nasát kompresorem, stlačen, ochlazen odvodem tepla do okolí a opět přiveden na vstup do detanderu.

Přestože se pro pohon kompresoru využívá i práce získaná v detanderu, spotřeba elektrické energie pro pohon kompresoru několikanásobně převyšuje spotřebu elektřiny pro pohon běžného chladicího zařízení stejného výkonu. Chladicí zařízení pracuje sice s ekologickým chladivem, má ale neúměrně velkou spotřebu „neekologické“ elektrické energie.

Zařízení tohoto typu se uplatňují tam, kde vyniknou výhody bezpečného vzduchu jako chladiva a kde spotřeba pohonné energie není rozhodující. Jedná se zejména o klimatizaci letadel, v některých státech v hlubinných dolech a ve zkušebnictví, zejména pro zkoušení motorů a dopravních prostředků pro provoz v extrémních podmínkách. V ojedinělých případech byla tato zařízení použita i v potravinářském průmyslu při požadavku velké rychlosti zmrazení v proudu vzduchu s teplotou pod -50°C .

3.6 Závěr k přírodním chladivům a náhrady halogenovaných uhlovodíků

Z předchozího vyplývá, že v budoucnu poroste především význam čpavku a ten bude v kombinaci s nepřímým chlazením pronikat i do dalších oblastí, např. supermarketů, skladů a dokonce i do klimatizace. Voda si bude nadále udržovat své postavení v absorpčních zařízeních a je možné, že se objeví jako chladivo ve vysokoteplotních tepelných čerpadlech. Použití ostatních přírodních chladiv bude zachováno pro oblasti uvedené u jednotlivých chladiv.

Žádné z přírodních chladiv nenabízí možnost použití jako náhrada za halogenované uhlovodíky ve stávajících zařízeních. Přírodní uhlovodíky se ale nově objevily jako jedna ze složek směsí, které mají nahradit chladiva HCFC ve stávajících zařízeních, kde přidání přírodních uhlovodíků zajišťují cirkulaci oleje. Jejich podíl ve směsi je ovšem řádově v procentech, základ směsi tvoří chladiva HFC. Za chladiva HFC ale dosud neexistuje náhrada.

Z předchozích odstavců je patrné, že i přes pravděpodobný nárůst instalací s přírodními chladivy zůstanou fluorovaná chladiva ve výhledu nejméně 20 let v mnoha oblastech chladicí techniky nepostradatelná. Vývoj chladiv neustále pokračuje, na trhu se objevují stále nová chladiva, jako např. R 410A, které se začalo používat v roce 2002. Zatím se ale vždy jedná o chladiva na bázi fluorovaných uhlovodíků.

4. Možnosti oboru při řešení požadavku na snižování emisí CO_2

Každé chladicí zařízení působí na životní prostředí jak lokálně (např. hluk, vibrace, úlet kapek vody z kondenzátoru, apod.), tak globálně např. přispíváním ke globálnímu oteplování Země. Tento účinek se rozděluje na přímý skleníkový efekt působením chladiva v atmosféře, kdy chladivo při úniku z chladicího zařízení se chová jako skleníkový plyn, a na nepřímý skleníkový efekt daný produkcí skleníkových plynů při výrobě pohonné energie potřebné k chodu chladicího zařízení. Obě tyto části zohledňuje koncepce faktoru TEWI (z anglického Total Equivalent Warming Impact), který vyjadřuje celkovou ekvivalentní produkci oxidu uhličitého během životnosti zařízení.

$TEWI = \text{přímý skleníkový efekt} + \text{nepřímý skleníkový efekt} \text{ (kg CO}_2\text{)}$

kde $\text{přímý skleníkový efekt} = GWP \text{ chladiva} * \text{únik chladiva (kg.rok}^{-1}\text{)} * \text{životnost zařízení (rok)} + GWP \text{ chladiva} * \text{náplň chladiva (kg)} * (1 - \text{faktor recyklace}) \text{ (kg CO}_2\text{)}$

a $\text{nepřímý skleníkový efekt} = \text{životnost zařízení (rok)} * \text{roční spotřeba energie (kWh.rok}^{-1}\text{)} * \text{měrná emise CO}_2 \text{ (kg CO}_2\text{.kWh}^{-1}\text{)} \text{ (kg CO}_2\text{)}$

Faktor recyklace (1) je zpětné využití chladiva při recyklaci.

Vliv chladicího zařízení na oteplování Země je tedy dán na jedné straně vlastnostmi konkrétního použitého chladiva (potenciál GWP) a množstvím chladiva uniklého do atmosféry při jeho provozu, servisu a konečné likvidaci, jednak produkcí CO_2 při výrobě elektrické energie potřebné pro jeho provoz. Jestliže



první hodnota (GWP) je nezávislá na místě instalace a pro všechny státy je stejná, druhá hodnota (emise CO_2 vztažená na kWh elektrické energie spotřebované konečným odběratelem při uvažování účinnosti výroby i přenosových ztrát) se mění stát od státu v závislosti na energetických zdrojích zásobujících veřejnou síť (parní, jaderné a vodní elektrárny, palivo v parních elektrárnách pevné, kapalné a plyné resp. elektřina z obnovitelných zdrojů). V důsledku toho se mohou v různých zemích faktory TEWI stejného zařízení lišit, resp. v různých zemích mohou mít přímý a nepřímý skleníkový efekt různou váhu.

Jednotlivé státy uvádějí následující hodnoty produkce CO_2 při spotřebě elektrické energie²:

Norsko (1996)	0,004 $\text{kgCO}_2/\text{kWhe}$
Švédsko (2000)	0,062 $\text{kgCO}_2/\text{kWhe}$
Francie (1997)	0,076 $\text{kgCO}_2/\text{kWhe}$
Japonsko (1996)	0,486 $\text{kgCO}_2/\text{kWhe}$
Španělsko (1995)	0,572 $\text{kgCO}_2/\text{kWhe}$
Velká Británie (1995)	0,616 $\text{kgCO}_2/\text{kWhe}$
Itálie (1995)	0,641 $\text{kgCO}_2/\text{kWhe}$
Německo (1997)	0,691 $\text{kgCO}_2/\text{kWhe}$
USA (1999)	0,788 $\text{kgCO}_2/\text{kWhe}$
Dánsko (1996)	0,792 $\text{kgCO}_2/\text{kWhe}$

V této souvislosti je otázkou, zda hodnoty pro Českou republiku např. 1,11 $\text{kgCO}_2/\text{kWhe}$ užívanou Českou energetickou agenturou³ nebo 1,17 $\text{kgCO}_2/\text{kWhe}$ uvedenou v inovované příloze č. 8 novelizované vyhlášky č. 213/2001 Sb. o energetickém auditu není nesprávnou hodnotou tradovanou spíše z minulosti. Autoři této kapitoly při hodnocení výroby elektrické energie v roce 2000 dospěli k hodnotě 0,90 $\text{kgCO}_2/\text{kWhe}$ a tuto spolu se způsobem výpočtu publikovali v článku „Ekologické hodnocení energetických auditů“ (časopis Vytápění, větrání, instalace 3/2002). Pro rok 2001 byl proveden zjednodušený propočet s výslednou hodnotou 0,84 $\text{kgCO}_2/\text{kWhe}$. Domníváme se, že dnes používané a uváděné hodnoty staví zbytečně Českou republiku do pozice většího znečišťovatele životního prostředí, než ve skutečnosti je. Dle našeho názoru by bylo užitečné se touto problematikou dále zabývat a to nejen ve vazbě na chladicí zařízení, ale i na obchodování s emisemi.

Čpavková chladicí zařízení nemají žádný přímý vliv na oteplování Země, protože $\text{GWP}=0$, mají pouze nepřímý vliv daný spotřebou pohonné energie. Obdobně chladicí zařízení s přírodními uhlovodíky mají rovněž zanedbatelný přímý vliv. Chladicí zařízení s halogenovanými chladivými typy CFC, HCFC nebo HFC mají jak přímý, tak i nepřímý vliv. Váha obou vlivů je pro každé zařízení individuální, průměrné hodnoty jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 2: Podíl přímého a nepřímého vlivu provozu chladicích zařízení na globální oteplování Země⁴

Druh zařízení	Přímý / nepřímý vliv na globální oteplování Země (%)
Domácí chladničky	4 / 96
Klimatizační zařízení a tepelná čerpadla	10 / 90
Distribuční chlazený nábytek	56 / 44
Automobilová klimatizace	30 / 70

Protože nepřímý vliv na globální oteplování Země daný provozem chladicího zařízení je ve většině případů výrazně větší než přímý vliv úniky chladiva, je pro snížení vlivu chladicího zařízení na životní prostředí důležité se zaměřit na jeho maximálně možný hospodárny provoz, tj. udržovat malé teplotní spády na výměnících, používat komponenty s vysokou účinností apod.

² Převzato z referátů na konferenci Zero Leakage – Minimum Charge – Efficient Systems for Refrigeration, Air Conditioning And Heat Pumps, Stockholm 26.–28.8.2002

³ Seminář Snižování emisí skleníkových plynů energetickou efektivností, Praha 27.11.2003

⁴ Převzato z článku Kruse H.: Zukunft der Kältetechnik unter umwelttechnischen Herausforderungen, KI Luft- und Kältetechnik 3/2002, str. 116–125, SRN, 2003

⁵ Tyto hodnoty potvrzuje i příklad zveřejněný na konferenci ve Stockholmu (viz pozn. 2): Zařízení chladicího výkonu 100 kW má příkon 27 kW a náplň 30 kg chladiva R 134a. Při provozu 1000 hodin/rok, což odpovídá klimatizačnímu zařízení, je jeho spotřeba elektrické energie 27 MWh/rok. To při výrobě a distribuci elektrické energie s měrnými emisemi 0,69 $\text{kgCO}_2/\text{kWhe}$ představuje produkci 18 630 kgCO_2/rok . Úniky cca. 5% náplně ročně představují ztrátu 1,5 kg/rok chladiva R 134a, což při $\text{GWP}=1300$ pro toto chladivo odpovídá ekvivalentní emisi 1 950 kgCO_2/rok . Tedy poměr přímých a nepřímých emisí činí 9,5/90,5%.



Zavedením nařízení o pravidelných kontrolách těsnosti chladicích zařízení se pravděpodobně objeví tlak provozovatelů snížit náplň chladiva tak, aby zařízení přešlo do kategorie s méně častými kontrolami. Jednou z možností, jak snížit náplň, je např. nepřímé chlazení. Tím se současně sníží přímý vliv v rámci faktoru TEWI, ale vlivem vyšší energetické náročnosti provozu vzroste nepřímý vliv (a to až o cca. 25% v absolutních číslech).

Vedle hledání chladiva s nízkým potenciálem GWP a vedle hledání komponent s vysokou účinností existuje ještě třetí cesta, jak snížit vliv provozu chladicího zařízení na životní prostředí, a tou je větší integrace chladicího zařízení do energetického systému provozovatele prostřednictvím využití odpadního tepla.

Každé chladicí zařízení produkuje na kondenzační straně teplo, které je z hlediska technologie chlazení odpadní. Využitím tohoto tepla nebo jeho části se sníží energetická náročnost výrobního procesu nebo budovy v případě klimatizace, což přináší nejen snížení zátěže životního prostředí, ale může přinést i nemalé finanční úspory. Relativně nízká teplotní úroveň odpadního tepla v řadě aplikací postačuje (např. pro předehřev teplé vody, rozpouštění ledu ve sněžné jámě na zimních stadionech, při temperování pracovních prostor v masokombinátech na požadovaných 10 °C apod.) nebo ji lze vhodnými metodami zvýšit (zvýšení a stabilizace kondenzační teploty nebo použití odpadního tepla z chladicího zařízení jako zdroj nízkopotenciálního tepla pro tepelná čerpadla).

Pro tuto integraci jsou vhodná zejména čpavková průmyslová chladicí zařízení a to z následujících důvodů:

- U čpavku je vyšší výtlaková teplota par chladiva na výstupu z kompresoru než halogenovaných uhlovodíků a pohybuje se většinou v rozmezí 80 až 110 °C. Parami o takovéto teplotě lze bez problému ohřívat teplou vodu na teplotu cca 60 až 65 °C požadovanou z hlediska ochrany před legionelou.
- Čpavková průmyslová chladicí jsou během roku provozována většinou po delší dobu než je tomu u zařízení s halogenovanými uhlovodíky, s výjimkou supermarketů a skladů.
- Čpavková chladicí zařízení jsou kromě jiného provozována v masokombinátech, drůbežářských závodech, mlékárnách a podobně, kde je zvýšená spotřeba teplé vody využívané jak zaměstnanci, tak zejména pro mytí prostor a technologického zařízení.
- Čpavková chladicí zařízení se montují na místě u jejich uživatele a zásah do oběhu chladiva při montáži nebo během provozní přestávky není problematický.

Jako dva zajímavé realizované případy lze uvést:

- Masokombinát se spotřebou cca 600 m³/den vody o teplotě 60 °C. Odpadní teplo z chladicího zařízení je transformováno tepelným čerpadlem na teplotní hladinu cca 67 °C a použito pro ohřev vody na požadovanou teplotu. Ohřev je prováděn pomocí vloženého vodního okruhu a tím je vyloučena možnost kontaminace ohřívané vody při případné havárii spojené s únikem chladiva. Po roce provozu byla prokázána úspora 982 tis.m³/rok zemního plynu a 13 tis.m³/rok chladicí vody při nárůstu spotřeby elektrické energie o 726 MWh/rok. Prostá návratnost investice do tepelného čerpadla byla cca 3 roky.
- V zahraničí bylo použito tepelné čerpadlo pro využití odpadního tepla z chladicího zařízení v pivovaru. Odpadní teplo bylo opět transformováno na teplotní hladinu cca 60 °C a v zimních měsících použito pro vytápění v rámci pivovaru, v letních měsících zajišťovalo dodávku teplé vody do sídliště vzdáleného cca 2 km s tím, že zde mohla být po tuto dobu zcela odstavena plynová kotelná, sloužící jinak k vytápění sídliště.

Předchozí příklady uvedené pro čpavek nevyklučují využití odpadního tepla z chladicích zařízení pracujících s halogenovanými uhlovodíky. Pouze realizace je poněkud obtížnější, protože tato zařízení se většinou kompletují ve výrobním závodě, na stavbu přicházejí jako kompletní jednotka (technicky správně „úplná chladicí jednotka“) a zde se pouze připojí na rozvod elektrické energie, chlazené a chladicí látky. Veškeré úpravy je proto zapotřebí dohodnout s výrobcem. Výjimkou jsou pouze jednotky s vodou chlazeným kondenzátorem, u nichž je pouze na vůli projektanta, zda ohřátou vodu chladí na věži nebo ji využije, např. jako zdroj nízkopotenciálního tepla pro tepelné čerpadlo.

Má-li obor chladicí techniky přispět ke snižování emisí CO₂ a oteplování Země, musí se tak dít nejen výměnou chladiva, minimalizací jeho náplně v zařízení a zamezením jeho úniku do atmosféry, ale zejména cestou jeho integrace do energetických systémů a tím i využití dnes odpadního tepla bez užitku odváděného do okolí. Z tohoto důvodu je nutné věnovat se též (možná dokonce zejména) čpavkovým chladicím zařízením, která dosud stojí stranou pozornosti, protože čpavek sám představuje chladivo nenarušující ozonovou vrstvu a nezpůsobuje oteplování Země.



5. Předběžné stanovení počtu chladicích zařízení v České republice a velikosti jejich náplně

5.1 Chladiva HCFC a HFC

Chladicí zařízení jsou pro účel klasifikace rozdělena do následujících kategorií:

- živnostenské chlazení + průmysl
- supermarkety
- distribuční sklady (vč. mrazírenských)
- klimatizace
- přesná klimatizace
- vysokoteplotní klimatizace
- tepelná čerpadla v domácnostech
- klimatizace mobilních prostředků
- transportní chlazení

Jednotlivé kategorie zahrnují:

Živnostenské chlazení + průmysl – jednotky do náplně 3 kg představují především chlazený nábytek u „malých“ prodejců potravin (živnostníků, např. řezníků apod.), výčepní pulty v restauračních zařízeních apod. Jsou v provedení úplných blokových jednotek, tzn. kondenzační teplo je odváděno do prostoru prodejny. Jednotky s náplní 3 až 30 kg jsou v provedení úplných blokových jednotek nebo kondenzačních jednotek a slouží nejčastěji k chlazení chladicích a mrazicích boxů „malých“ prodejců potravin a v restauracích, k rychlochlazení a zmrazování jídel v restauracích apod.

Jednotky s náplní 30 až 300 kg jsou obvykle v provedení kondenzačních jednotek a nacházejí uplatnění v potravinářském průmyslu u drobných zpracovatelů masa a ostatních potravin, v ostatním průmyslu k chlazení technologie, na mobilních zimních stadiónech apod. Chladicí zařízení v této a předcházejících kategoriích nebývají umístěny v jedné centrální strojovně, ale jsou zpravidla dislokovány přímo u místa potřeby, takže v jednom podniku se může vyskytovat řada jednotek. Používají se i v podnicích s centrálním chladicím zařízením, často čpavkovým, k autonomnímu chlazení vybrané technologie.

Jednotky nad 300 kg náplně představují velká průmyslová chladicí zařízení s centrální strojovnou.

Supermarkety – jedná se o prodejny obchodních řetězců. V nich je chlazen prodejní nábytek a boxy pro úschovu potravin, které jsou obvykle napojeny na centrální chladicí zařízení umístěné ve strojovně. Protože prodejny v České republice používají v současné době výhradně přímé chlazení, představují největší část náplně chladiva rozsáhlé rozvody po prodejně.

Chladicí zařízení se zpravidla skládá ze dvou zařízení: jedno pro chladicí nábytek a boxy, druhé pro mrazicí nábytek a boxy. U menších prodejen typu Penny market, Plus Discount apod. je na centrální chladicí zařízení s rozvody po prodejně napojen pouze chladicí nábytek a boxy, zatímco mrazicí nábytek je vybaven samostatnými úplnými blokovými jednotkami.

Pro příjemné vnitřní prostředí v letních měsících je řada prodejen vybavena rovněž klimatizací. Počty jednotek a náplně jsou zahrnuty v kategorii klimatizace.

Distribuční sklady (vč. mrazírenských) – jedná se o sklady ovoce a zeleniny a potravin, logistické sklady obchodních řetězců a logistické mrazírenské sklady zajišťující úschovu potravin mezi výrobcem a prodejcem. Používá se přímé chlazení s centrálním chladicím zařízením umístěným ve strojovně a s rozvody chladiva k jednotlivým chladičům vzduchu.

Klimatizace – údaje zahrnují klimatizaci vnitřních prostor administrativních objektů (i v průmyslu), supermarketů, obytných domů a bytů, vzduchotechnické jednotky s tepelnými čerpadly, klimatizaci bazénů apod.

Pro klimatizaci jedné nebo více místností se používá přímé chlazení s kondenzační jednotkou umístěnou ve venkovním prostředí (venkovní jednotka), na níž jsou napojeny jedna nebo více výparníků umístěných v klimatizovaném prostoru (vnitřní jednotky). Přímé chlazení se používá i u centrální úpravy vzduchu s následným rozvodem vzduchotechnickým potrubím v případě menší potřeby chladicího výkonu, kdy je k výparníku umístěném ve vzduchotechnické jednotce napojena kondenzační jednotka.



Pro větší výkony se používá nepřímé chlazení, kdy centrální chladicí zařízení chladí vodu, která se rozvádí po objektu ke klimatizovaným místům. Chladicí jednotky se vyrábějí buď jako kompaktní (tj. úplné chladicí jednotky) a umísťují se ve venkovním prostředí, nejčastěji na střechu klimatizovaného objektu, nebo z hlukových důvodů s odděleným kondenzátorem (výparníkové jednotky) umístěné ve strojovně. Ve venkovním prostředí se potom umístí kondenzátor splňující požadované hlukové limity.

Kompaktní jednotky pro chlazení vody vyráběné klimatizačními firmami se nevyužívají pouze pro klimatizaci, ale studená voda, popř. nemrznoucí kapalina může být použita i pro chlazení technologie (např. lisů při výrobě plastových výlisků).

Přesná klimatizace – zahrnuje klimatizaci s požadavkem na přesné udržení nejen teploty vzduchu, ale i jeho vlhkosti (např. klimatizace počítačových sálů, telekomunikační apod.).

Používá se přímé chlazení a jednotky jsou umístěny přímo v klimatizovaném prostoru. Kondenzační teplo se odvádí okruhem nemrznoucí směsi s venkovním chladičem nebo se používají jednotky s odděleným kondenzátorem.

Vysokoteplotní klimatizace – představuje klimatizaci v prostorách s velmi vysokou teplotou okolí (např. klimatizace jeřábových kabin v hutích, klimatizace velinů apod.). Oproti běžným klimatizačním jednotkám musejí často pracovat v agresivním, korozivním a/nebo prašném prostředí a za vibrací. Těmito požadavky je dán nejen výběr specifických chladiv, ale i konstrukční provedení (např. použití otevřených kompresorů).

Tepelná čerpadla v rodinných domech – slouží k vytápění rodinných domů a částečně nebo plně pokrývají přípravu teplé užitkové vody. Jako zdroj tepla se využívá vzduch, země nebo voda. Tepelná čerpadla používaná v průmyslu, na zimních stadiónech, v aquaparcích jsou zahrnuta v kategorii „životnostenské chlazení + průmysl“.

Klimatizace mobilních prostředků – komfortní klimatizace osobních automobilů, kabin nákladních automobilů a autobusů.

Transportní chlazení – chladicí jednotky v chladírenském a mrazírenském provedení pro chlazení mobilních prostředků pro přepravu potravin.

Pro předběžné stanovení počtu chladicích zařízení a celkového množství chladiva byla v každé kategorii oslovena převážná většina jejich dovozců a tuzemských výrobců. Z poskytnutých údajů a z odhadnutého podílu na trhu jsou sestaveny předběžné počty (tab. 3) a náplně (tab. 4) chladicích zařízení provozovaných v České republice.

Osloveni byli výrobci a dovozci a nikoliv provozovatelé chladicích zařízení. Nelze proto vždy přesně určit místo a účel použití, protože výrobci a dovozci nejsou ve většině případů přímými dodavateli konečných uživatelů. Tak např. se ukázalo jako nemožné oddělit průmysl od životnostenského chlazení, aniž by nedošlo ke zkreslení jedné nebo druhé kategorie, protože celá řada kondenzačních jednotek běžně vyráběných pro životnostenské chlazení se používá v průmyslu. Obdobně jsou v kategorii klimatizace zahrnuty i jednotky výrobců klimatizace pro chlazení vody, které se používají pro technologické chlazení, ačkoliv by tedy měly být správně zařazeny pod průmysl.

V každé kategorii jsou chladicí zařízení dále rozdělena podle náplně chladiva do čtyř podkategorii:

- náplň chladiva do 3 kg
- náplň chladiva v rozmezí 3–30 kg
- náplň chladiva v rozmezí 30–300 kg
- náplň chladiva nad 300 kg

Tab. 3: Počet chladicích zařízení v České republice (ks), údaje z roku 2004

Oblast použití	Velikost náplně (kg)	R 22	R 124	R 134a	R 227ea	R 404A	R 407C	R 410A	R 507	Celkem
Životnostenské chlazení + průmysl	do 3	98600		72400		53200				224200
	3 – 30	18250		1400		11460				31110
	30 – 300	923		10		462				1395
	nad 300	1				2				3
Supermarkety	do 3	1090				3510				4600
	3 – 30	4				3				7
	30 – 300	531				781			76	1388
	nad 300	81				131				212



Oblast použití	Velikost náplně (kg)	R 22	R 124	R 134a	R 227ea	R 404A	R 407C	R 410A	R 507	Celkem
Distribuční sklady (vč. mrazírenských)	do 3									
	3 – 30									
	30 – 300	21				20			11	52
	nad 300					13			1	14
Klimatizace	do 3	21860		6220		1420	8400	3950		41850
	3 – 30	6210		1640		272	2680	249		11051
	30 – 300	1390		878		132	908			3308
	nad 300	14		63						77
Přesná klimatizace	do 3	399					223			622
	3 – 30	735					196			931
	30 – 300						2			2
	nad 300						6			6
Vysokoteplotní klimatizace	do 3		10	50	12					72
	3 – 30		35	340	31					406
	30 – 300									
	nad 300									
Tepelná čerpadla v rodinných domech	do 3									
	3 – 30	213		194		1096	924	21		2448
	30 – 300									
	nad 300									
Klimatizace mobilních prostředků	do 3			105500						105500
	3 – 30	390		360			230			980
	30 – 300									
	nad 300									
Transportní chlazení	do 3	1590		3210		4310				9110
	3 – 30	684		708		1010				2402
	30 – 300									
	nad 300									
Celkem		152986	45	192973	43	77822	13569	4220	88	441746

Tab. 4: Náplně chladiv v chladicích zařízeních v České republice (kg), údaje z roku 2004

Oblast použití	Velikost náplně (kg)	R 22	R 124	R 134a	R 227ea	R 404A	R 407C	R 410A	R 507	Celkem
Živnostenské chlazení + průmysl	do 3	211060		99900		106270				417230
	3 – 30	325200		17190		158710				501100
	30 – 300	68120		550		34930				103600
	nad 300	500				1550				2050
Supermarkety	do 3	1930				6670				8600
	3 – 30	110				80				190
	30 – 300	81150				112430			13300	206880
	nad 300	31700				76950				108650
Distribuční sklady (vč. mrazíren- ských)	do 3									
	3 – 30									
	30 – 300	3630				3710			1770	9110
	nad 300					9500			800	10300
Klimatizace	do 3	38910		9020		2290	16750	4890		71860
	3 – 30	108650		26570		3920	43210	4480		186830
	30 – 300	112820		100390		7080	61780			282070
	nad 300	4780		23270						28050
Přesná klima- tizace	do 3	1030					540			1570
	3 – 30	6250					3270			9520
	30 – 300						400			400
	nad 300						2400			2400
Vysokoteplot- ní klimatizace	do 3		20	110	30					160
	3 – 30		180	3230	130					3540
	30 – 300									
	nad 300									

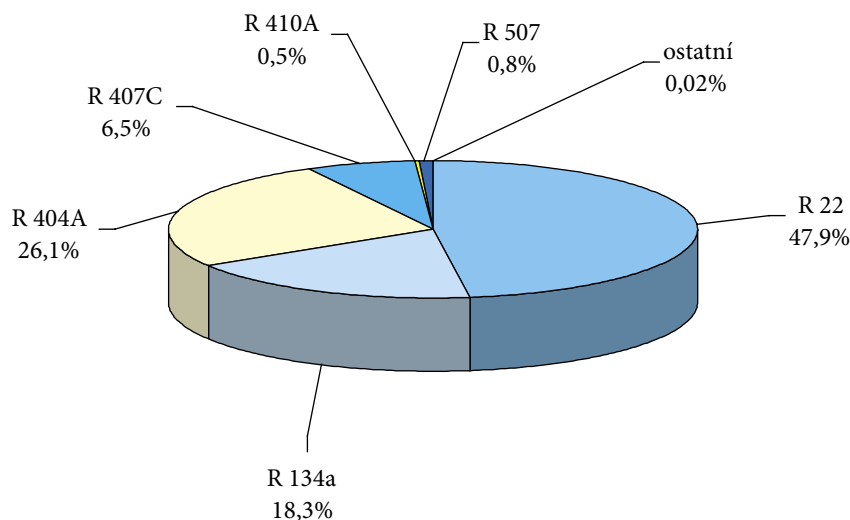


Oblast použití	Velikost náplně (kg)	R 22	R 124	R 134a	R 227ea	R 404A	R 407C	R 410A	R 507	Celkem
Tepelná čerpadla v rodinných domech	do 3									
	3 – 30	1470		1340		8220	6280	140		17450
	30 – 300									
	nad 300									
Klimatizace mobilních prostředků	do 3			91270						91270
	3 – 30	2540		2520			1510			6570
	30 – 300									
	nad 300									
Transportní chlazení	do 3	3810		5080		10450				19340
	3 – 30	4550		4250		6630				15430
	30 – 300									
	nad 300									
Celkem		1008210	200	384690	160	549390	136140	9510	15870	2104170

Rozdělení odpovídá návrhu směrnice Evropské unie 2003/0189 (COD) z hlediska četnosti kontrol těsnosti a umožňuje získat představu kolika zařízení se jak časté kontroly týkají. Je proveden i odhad zařízení s náplní do 3 kg, a to jednak pro samotnou představu, jak významná je tato oblast z hlediska množství chladiva, a jednak z důvodu, že lze v budoucnosti očekávat posunutí hranice povinné kontroly těsnosti směrem k nižší náplni. Chladicí zařízení jsou sledována podle celkové náplně, tj. u chladicích zařízení s více okruhy, která jsou např. běžná v klimatizaci, jsou sečteny náplně v jednotlivých okruzích a podle této celkové náplně je chladicí zařízení zařazeno.

V České republice lze odhadnout celkovou náplň chladiva ve sledovaných kategoriích chladicích zařízení podle tab. 4 na cca. 2 104 tun. Zastoupení jednotlivých chladiv podle celkové náplně ukazuje graf na obr. 1. V tab. 5 je uveden přehled náplní podle oblasti použití chladicího zařízení a údaje jsou graficky znázorněny na obr. 2.

Obr. 1 Podíl jednotlivých chladiv na celkové náplni v chladicích zařízeních v České republice (bez přírodních chladiv a domácích chladniček), údaje z roku 2004



Pravidelné kontroly těsnosti podléhají stacionární chladicí zařízení (tedy v tab. 3 a 4 kategorie: živnostenské chlazení + průmysl, supermarket, distribuční sklady, klimatizace, přesná klimatizace, vysokoteplotní klimatizace a tepelná čerpadla v domácnostech) s náplní nad 3 kg. Počty těchto zařízení, jejich náplně a podíl na celkové náplni udává tab. 6 a obr. 3.

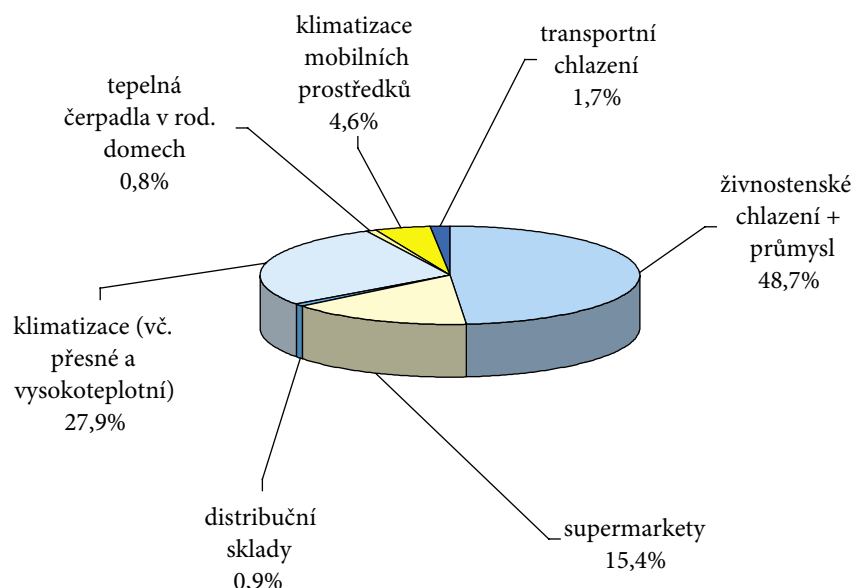
Z tab. 6 je patrné, že pravidelným kontrolám těsnosti by v současné době podléhalo přibližně 52,4 tisíc chladicích zařízení. Z toho je přibližně 2,5 tisíce zařízení v podobě tepelných čerpadel v rodinných domech v majetku fyzických osob.



Tab. 5 Rozdělení náplně chladicích zařízení podle oblasti použití chladicího zařízení (bez přírodních chladiv a domácích chladniček), údaje z roku 2004

Oblast použití	Celková náplň chladiva	
	(kg)	(%)
Živnostenské chlazení + průmysl	1023980	48,66
Supermarkety	324320	15,41
Distribuční sklady	19410	0,92
Klimatizace (vč. přesné a vysokoteplotní)	586400	27,87
Tepelná čerpadla v rodinných domech	17450	0,83
Klimatizace mobilních prostředků	97840	4,65
Transportní chlazení	34770	1,65
Celkem	2104170	100

Obr. 2 Podíl jednotlivých oblastí použití chladicích zařízení na celkovém množství chladiva v České republice (bez přírodních chladiv a domácích chladniček), údaje z roku 2004

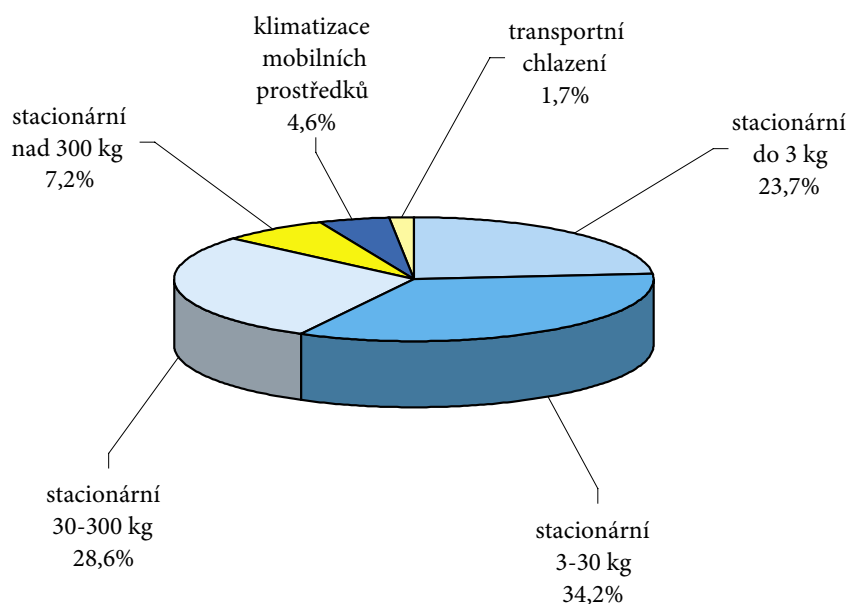


Tab. 6 Rozdělení chladicích zařízení (bez přírodních chladiv a domácích chladniček) podle druhu (zařízení podléhající pravidelným kontrolám těsnosti červeně), údaje z roku 2004

Typ zařízení	Náplň chladiva v zařízení (kg)	Počet zařízení	Celková náplň chladiva	
			(kg)	(%)
Stacionární zařízení	do 3	271344	499420	23,73
	3 – 30	45953	718630	34,15
	30 – 300	6145	602060	28,61
	nad 300	312	151450	7,2
Klimatizace mobilních prostředků		106480	97840	4,65
Transportní chlazení		11512	34770	1,65
Celkem		441746	2104170	100



Obr. 3 Podíl jednotlivých druhů chladicích zařízení na celkovém množství chladiva v České republice (bez přírodních chladiv a domácích chladniček), údaje z roku 2004



5.2 Výskyt plně halogenovaných chladiv CFC v České republice (rok 2004).

Při průzkumu provozovaných chladicích zařízení byly v České republice odhaleny následující zařízení s plně halogenovanými chladivy CFC:

- Fakultní nemocnice Motol: 2 turbokompresorové chladicí jednotky pro klimatizaci s chladivem R 12 à 372 kg, tj. celková náplň 744 kg;
- Státní opera Praha: 2 turbokompresorové chladicí jednotky pro klimatizaci s chladivem R 11 à 300 kg, tj. celková náplň 600 kg;
- Pražský hrad: turbokompresorové chladicí zařízení pro klimatizaci s chladivem R 11. Chladicí zařízení nebylo pravděpodobně nikdy v provozu a nepodařilo se zjistit, zda není rozebráno nebo přeplněno jiným chladivem.

Lze předpokládat, že ve velkých chladicích zařízeních v klimatizaci nebo průmyslu se plně halogenovaná chladiva budou vyskytovat pouze řádově v kusech, maximálně několika desítkách kusů. Lze ale očekávat, že malých zařízení určených pro živnostenské chlazení s náplní kolem 3 kg (např. prodejní nábytek s úplnými chladicími jednotkami) s těmito chladivy jsou v provozu řádově tisíce. Počty provozovaných domácích chladniček jdou pravděpodobně do milionů.

Synopsis

Prof. Jiří Petrák is a member of the department of compressors, refrigeration and hydraulic machinery on the Machine Faculty of the Czech Technical University.

The article “**Refrigerants in the Czech Republic**” describes the situation in the distribution of refrigerants in the Czech Republic in various types of appliances. It also contains information on the properties of various refrigerants and their uses, their use in history and number of statistics related to the temporary use.



Vývoj a zajištění recyklace výrobků chlazení a zneškodnění regulovaných látek v České republice

Jitka Ledvinová

Nejvýznamnějším odvětvím používání regulovaných látek, které poškozují ozonovou vrstvu Země, je chladicí a klimatizační technika. Jedná se o komplexní obor, který v současnosti zasahuje téměř do všech oblastí lidské činnosti tím, že ovlivňuje řadu průmyslových a hospodářských odvětví a některé z nich přímo podmiňuje. Týká se to zejména chemického a potravinářského průmyslu, obchodu, zdravotnictví, kultury a sportu.

V odvětví chladicí a klimatizační techniky byly a stále ještě jsou používány jako chladicí média dvě skupiny látek, které významným způsobem poškozují ozonovou vrstvu Země. První skupinou jsou chlorfluoruhlovodíky (CFC – tvrdé freony), které se řadí k nejnebezpečnějším látkám z hlediska potenciálu poškozování stratosférického ozonu. Druhou skupinou jsou hydrochlorfluoruhlovodíky (HCFC – měkké freony), které jsou relativně méně rizikové a jejichž potenciál poškozování ozonu je řádově nižší (pětkrát až padesátkrát, podle druhu látky).

Globální omezování spotřeby těchto látek v oboru chladicí a klimatizační techniky a jejich postupné nahrazování ekologicky přijatelnějšími alternativami patří k největším výzvám, které plynou ze smluvních závazků Montrealského protokolu.

Vzhledem k tomu, že výroba, dovoz a vývoz CFC a výrobků, které je obsahují, jsou v České republice od roku 1996 pro běžné účely zákonem zakázány, je pozornost věnována především znovuzískávání CFC z vyřazených chladicích zařízení za účelem jejich zneškodnění (chladicí zařízení vyřazená z používání jsou nebezpečným odpadem a podléhají působnosti zákona o odpadech).

V případě látek HCFC je jejich výroba zakázána od roku 1997 a jejich dovoz je limitován vyhláškou. Zde je pozornost zaměřena kromě znovuzískávání a zneškodňování těchto látek také na snížení jejich emisí při provozu stávajících zařízení.

Co se týká halonů, musely být dle zákona č. 86/2002 Sb., systémy požární ochrany a hasicí přístroje obsahující halony vyřazeny z provozu nejpozději do 31. prosince 2003. Zde je věnována pozornost opatřením v oblasti halonové banky.



Právní úprava ochrany ozonové vrstvy je obsažena v Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 2037/2000 o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu, ve znění pozdějších předpisů, které na území ČR vstoupilo v plnou účinnost dne 1. května 2004 a dále v zákonu č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší ve znění pozdějších předpisů.

Pro zajištění znovuzískávání CFC a HCFC a jejich následné zneškodnění při recyklaci vyřazených výrobků domácího chlazení je vhodné použít nejlepší dostupné technologie z hlediska ochrany životního prostředí. Musí být zajištěno bezúnikové odstranění látek CFC a HCFC z chladících systémů a z izolačních hmot, a to na úrovni standardů používaných ve vyspělých státech EU. Závaznou technologii pro znovuzískávání regulovaných látek při recyklaci výrobků stanovuje Nařízení vlády č. 117/2005 Sb., „Závazná technologie znovuzískávání regulovaných látek z chladících zařízení, postup a způsob kontroly a evidence těchto látek“. Tato technologie vychází ze základních principů standardu Německého ústavu pro zabezpečení jakosti a značení E.V. (RAL-GZ 728/1998) a dalších obecně uznávaných evropských standardů.

V současné době jsou na území ČR používány dvě technologie pro recyklaci vyřazených chladících zařízení, a to technologie stacionární a mobilní. Obě tyto technologie disponují dvěma stupni úpravy. V I. stupni úpravy je odstraňován freon R-12 z chladícího okruhu, ve II. stupni úpravy je odstraňován freon R-11 z PUR pěny, která tvoří tepelnou izolaci. Likvidaci vyřazených chladících zařízení v obou těchto stupních zajišťují v současné době na území ČR společnosti Rumpold, Sita a Praktik. Společnost Rumpold, s.r.o. a SITA a.s. používají k recyklaci vyřazených chladících zařízení technologii mobilní „Systém SEG“ a společnost Praktik Liberec, s.r.o. používá k recyklaci chladících zařízení technologii stacionární.

Pro názornost je dále uveden podrobný popis technologie a technologického postupu zpracování vyřazených chladících zařízení společností SITA CZ a.s. a společností Praktik Liberec, s.r.o.

- **Zpracování vyřazených chladících zařízení – SITA CZ a.s. (mobilní technologie)**

Odpadní chladící zařízení je přistaveno do pracovního prostoru ručně, nebo s pomocí ručního vozíku. Ze skříně chladničky jsou vyjmuty úložné regály (kovové rošty, skleněné desky), plastové přihrádky a vložky a ostatní vybava, případně jiný odpad ponechaný ve skříně primárním původcem. Jednotlivé kusy materiálu jsou vytríděny podle druhu odpadu a uloženy do odpovídajících nádob, ve kterých jsou shromažďovány po dobu stání zařízení v místě úpravy. Nádoby jsou označeny štítky s číslem odpadu dle vyhlášky č. 381/2001 Sb., Katalog odpadů, v platném znění, názvem druhu odpadu, kategorií odpadu a jménem osoby odpovědné za nakládání s odpadem.

V I. stupni likvidace se provádějí následující úkony:

- *přečerpání chladícího média z chladícího okruhu odpadních zařízení*

K odsátí chladiva se používá homologované odsávací zařízení. Po ustavení chladícího zařízení do optimální polohy je speciálními kleštěmi naražena trubka chladícího okruhu a přístrojem je odsáto chladící médium (CFC, HFC, čpavek) společně s chladícím a mazacím olejem. Olej je oddělován v odlučovači, odkud je odpouštěn do nádoby a přeléván do ocelového sudu a chladící médium je odsávacím zařízením dopraveno do speciální tlakové lahve. Obsluha během odsávání sleduje ukazatel tlaku v chladícím okruhu odpadního zařízení, po ustálení hodnoty podtlaku je nutné zvýšit tlak v chladícím okruhu poklepáním na nádobu kompresoru. Tím dojde k uvolnění chladiva vázaného v olejové náplni. Postup je opakován do doby úplného ustálení tlaku v chladícím okruhu. Odsávané médium je přístrojem přečerpáváno přímo do tlakové lahve dodané výrobcem zařízení, která je určena ke skladování a přepravě chladiv. Lahve umožňují bezpečnou přepravu média a jeho odčerpání v místě konečného odstranění obsahu. Po naplnění kapacity tlakové lahve jsou uzavřeny ventily a nádoba je odpojena od přístroje pro odčerpávání chladiva. Do doby odvozu k odstranění je shromažďována na vyhrazeném označeném místě v hale. V blízkosti odpadu je vyvěšen identifikační list nebezpečného odpadu. Při práci s odsávačem chladiva se obsluha dále řídí návodem k obsluze (dokumentace dodavatele zařízení).

- *odstranění olejové náplně a demontáž kompresoru*

Po odsátí chladiva a převážného množství oleje následuje vymontování kompresoru z odpadního zařízení, do kompresorové nádoby je vyvrtán otvor a nádoba je přemístěna na rošt výlevky, olej je vylit do barelu. V případě potřeby je olejovým čerpadlem přečerpáván do jiných nádob. Po naplnění je každá nádoba uzavřena šroubovacím uzávěrem a je uložena na vyhrazeném a zabezpečeném místě v hale. Umístění nádoby je



řádně označeno. V hale je dostupný identifikační list nebezpečného odpadu. Vlastní kompresor je rozebrán a po vytření zbytků oleje je dále shromažďován jako železný šrot. Cívky rotoru a statoru pohonné jednotky čerpadla jsou ukládány do kovových beden a odváženy k dalšímu zpracování, neboť obsahují velké procento barevného kovu – mědi. Zpracování kompresoru je prováděno v kontejneru na montážním stole. Kovový skelet kompresoru je vyčištěn savým materiálem a je uložen do nádoby určené ke shromažďování železného odpadu.

- *demontáž chladicího okruhu*

Dalším krokem je demontáž zbytků chladicího okruhu, který zůstává ve skeletu lednice po demontáži kompresoru a demontáž ostatního příslušenství. Odstraní se měděné a hliníkové trubky, v nichž je vedeno chladivo, dále chladič a výparník. Jednotlivé kusy materiálu jsou vytríděny podle druhu odpadu a uloženy do odpovídajících nádob. Nádobka nebo umístění nádoby je řádně označeno.

- *demontáž korpusu*

Po demontáži chladicího okruhu zůstává korpus zařízení, který je tvořen kovovou skříní, izolační hmotou a plastovou vanou vnitřního prostoru lednice. Před dalším zpracováním ověří obsluha přítomnost freonů v izolaci pomocí detekčního přístroje. Do izolace lednice je ostrým hrotem proražen otvor, ke kterému obsluha přiloží čidlo detektoru. Detektor akusticky oznámí přítomnost HCFC případně potvrdí jeho absenci. U každé lednice se kontroluje izolace korpusu lednice a izolace dveří lednice. V případě nepřítomnosti freonů může být skelet dále demontován.

Podle charakteru izolace je dále postupováno následujícím způsobem:

a) izolaci tvoří PUR pěna s obsahem freonu (II. stupeň likvidace)

Polyuretanová pěna s obsahem freonu není z korpusu odstraňována, protože by při jejím rozlámání došlo k úniku v ní obsaženého freonu do ovzduší. Z lednice jsou odstraněny dveře. Korpus lednice a demontované dveře nepředstavují do doby dalšího zpracování nebezpečí pro okolí. Freony v plynném skupenství jsou mechanicky pevně vázány v dutinách PUR pěny. Uvolnění freonů je možné pouze dezintegrací (mletím, drcením) PUR. Korpus neobsahuje jiné nebezpečné, nebo závadné látky. Korpusy lednic společně s dveřmi, pokud obsahují regulované látky, jsou shromážděny na vyhrazeném označeném místě, nebo v kontejneru. Po nashromáždění množství vhodného k využití dopravních prostředků jsou korpusy předány k odstranění do jiné provozovny společnosti SITA CZ a.s., popř. jiné oprávněné osobě.

b) izolaci tvoří PUR pěna bez obsahu freonu

Z lednice jsou odstraněny dveře, je vyjmuta plastová vana vnitřního prostoru a vnitřní kryt dveří, je odstraněna izolace a kovový rám lednice je rozebrán na pláty. Korpus může být rovněž předán k dalšímu zpracování jiné oprávněné osobě bez demontáže na jednotlivé díly.

c) izolaci tvoří pěnový polystyren

Z lednice jsou odstraněny dveře, je vyjmuta plastová vana vnitřního prostoru a vnitřní kryt dveří, je odstraněna izolace a kovový rám lednice je rozebrán na pláty. Jednotlivé kusy materiálu jsou vytríděny podle druhu odpadu a uloženy do odpovídajících nádob. Nádobka, nebo umístění nádoby je řádně označeno. Korpus může být rovněž předán k dalšímu zpracování jiné oprávněné osobě bez demontáže na jednotlivé díly.

d) izolaci tvoří skelná vata

Chladničky s tímto druhem izolace se vyskytují minimálně. Jejich zpracování, které vyžaduje opatrnost, probíhá v cyklech, vždy po nashromáždění většího počtu (min. 10 ks). Po skončení práce s tímto druhem izolace je pracoviště vždy důkladně uklizeno průmyslovým vysavačem. Z lednice jsou odstraněny dveře, je vyjmuta plastová vana vnitřního prostoru a vnitřní kryt dveří. Skelná vata je opatrně ručně vybírána tak, aby nedocházelo k nadměrnému lámání vláken, nebo rozptýlu odpadu do okolí. Izolace je ukládána do PĚT vaků, které jsou po naplnění bandážovány a uloženy do uzavřené nádoby. Kovový rám lednice je rozebrán na pláty. Při vybírání izolace musí být obsluha chráněna pracovním oděvem na celém povrchu těla, respirátorem, obličejovým štítem, nebo brýlemi a pokrývkou hlavy. Jednotlivé kusy materiálu jsou vytríděny podle druhu odpadu a uloženy do odpovídajících nádob. Nádobka, nebo umístění nádoby je řádně



označeno. Korpus může být bez demontáže na jednotlivé díly předán k dalšímu zpracování jiné oprávněné osobě.

Znovuzískaných regulované látky CFC a HCFC se likvidují termicky ve spalovně Spovo, s.r.o., Ostrava, která je vybavena systémem dvoustupňového spalování při teplotě 1 100 – 1 200 °C, čtyřstupňovým odlučováním a požadovanou úrovní měření emisí.

- *Zpracování vyřazených chladicích zařízení – PRAKTIK LIBEREC, s.r.o. (stacionární technologie)*

Společnost PRAKTIK LIBEREC používá ke zpracování vyřazených chladicích zařízení dvoustupňovou technologii, která umožní znovuzískávat regulované látky (převážně freony) jak z chladicího okruhu, tak i z tepelně izolačního materiálu, kde plnily dříve při výrobě chladicích zařízení při vypěňování pláště funkci nadouvadla.

Pracovníci logistiky zajišťují rovnoměrný příjem dodávek chladicích zařízení. Příjem začíná na mostové váze, kde jsou dopravní prostředky nejprve zváženy. Potom pokračuje příjem na příjmové rampě. Zde jsou z dopravních prostředků (nákladních kamionů, nebo kontejnerových přepravníků) opatrně vykládána chladicí zařízení s cílem zabránit možnému poškození chladicích okruhů.

Při příjmu dochází k evidenci podle platné legislativy. Chladicí zařízení jsou dále rozdělena podle druhu chladicích agregátů a druhu tepelné izolace.

Následuje zakládání a posun po válečkové trati do 1. stupně zpracování. Zde je z chladicích zařízení odsáto chladivo a kompresorový olej. Kompresorový olej prochází termickou separací k oddělení regulovaných látek – chladiva. Chladivo je jímáno v tlakových nádobách a předáváno oprávněným osobám ke zneškodnění.

Dále jsou na válečkové trati vyjímány kompresory a demontovány součásti, které musí být podle popisu technologie zpracování demontovány (např. kondenzátory, spínače apod.) nebo které jsou nežádoucí v dalším procesu zpracování (skleněné police, drátěné klece apod.).

Skříň chladicích zařízení, které obsahují v tepelně izolační pěně regulovanou látku (nejčastěji freon R11) jsou po šikmém dopravníku přemístěny do vstupní části 2. stupně, kde přes dvojitou přechodovou komoru jsou vkládány do vícenásobného drtícího zařízení. Vstupní komora má za úkol oddělit vnitřek zařízení od okolní atmosféry. Drtící zařízení je permanentně odsáváno a pracuje tak v podtlaku, který zabraňuje úniku regulované látky do okolního prostředí.

Materiál z rozdrčených skříní je dále veden do separačního zařízení, kde je oddělena prachová frakce. Kovové části a plastové zlomky jsou vynášeny na pás přes trojitý klapkový systém, který odděluje výstupní část zařízení od okolní atmosféry. Celý separační systém je rovněž odsáván a udržován v podtlaku pro zamezení úniku regulovaných látek.

Směs kovových a plastových materiálů je vedena k magnetické separaci a k zásobníkům výstupních materiálů. Prachová část pokračuje vzduchotěsným transportérem do separátorů. Zde je pomocí stripovacího procesu horkým plynem vynášen zbytek regulované látky. Teplotou stripovacího prostředí a dobou zdržení je dosaženo plnění předepsaného limitu zbytkového obsahu regulované látky v prachové frakci.

Vzdušina, která je v průběhu zpracování odsávána z popisovaných částí technologie prochází do kryokondenzační jednotky. V této jednotce je za teploty okolo minus 120 stupňů Celsia znovuzískávána regulovaná látka a následně, již v kapalné formě, je dávkově přečerpávána do speciálních tlakových sudů a předávána oprávněné osobě ke zneškodnění.

Celé zařízení je řízeno pomocí počítačového systému pro nastavení optimálních provozních parametrů a pro dosažení maximální spolehlivosti.

Regulované látky (CFC, HCFC), znovuzískané při likvidaci vyřazených chladicích zařízení, jsou odváženy do speciálního chemického závodu v Německu, kde dochází k jejich rozkladu za účelem materiálového využití.

V České republice jsou výrobci a dovozci regulovaných látek a výrobků, které tyto látky obsahují od roku 1993 povinni platit zákonný poplatek za každý kilogram vyrobené, nebo dovezené regulované látky. Výše tohoto poplatku podle zákona 86/2002 Sb., činí 400 Kč. Poplatek je příjmem Státního fondu životního prostředí a je účelově vázán pro použití k ochraně ozonové vrstvy Země. Příjem z poplatků však klesá v závislosti na poklesu spotřeby regulovaných látek. Poskytování finančních podpor na realizaci projektů v oblasti ochrany ozonové vrstvy Země se řídí pravidly Státního fondu životního prostředí (dále jen Fond).



V roce 1999 byl na Fondu připraven „Program ochrany ozonové vrstvy Země“ pod označením 2.6. Program se podařilo zahájit i s nedostatečnou legislativou, která byla v té době k dispozici a kterou musel Fond částečně suplovat pomocí vlastních vnitřních předpisů, projednaných a schválených v Radě Fondu. Program byl poprvé uveřejněn v Příloze č. I ke Směrnici MŽP o poskytování finančních prostředků ze Státního fondu životního prostředí ČR, platné od 1.1.1999. Výše uvedený program je na Fondu administrován od roku 2000 s tím, že v počátku jeho platnosti byly zaregistrovány žádosti, týkající se komplexní likvidace chladících zařízení na území katastru jednotlivých měst (např. město Tábor), později se pak tyto žádosti rozšířily na větší územní celky (např. Plzeňský kraj).

Od svého vzniku však procházel program 2.6 dílčími změnami, mezi něž patří především snížení maximální výše podpory z původních 100 % (dotace) na současných 60 % (dotace) a 20 % (půjčka) celkových nákladů akce. To mělo za následek výrazný pokles počtu žadatelů o podporu na realizaci opatření v rámci tohoto programu. Další významná změna nastala v souvislosti s měnící se legislativou, především v souvislosti s novelou zákona č. 185/2001 Sb., která stanovila od 13. 8. 2005 nový systém zpětného odběru elektrošrotu pocházejícího z domácností. V důsledku toho nemohla být předmětem podpory komplexní likvidace výrobků vyřazených z používání s obsahem regulovaných látek, u nichž má být povinnou osobou zajištěn zpětný odběr dle § 38 zákona č. 185/2001 Sb. V praxi znamenala tato právní úprava ukončení financování akcí administrovaných v rámci programu 2.6 týkajících se komplexní likvidace chladících zařízení.

V současné době má výše uvedený program dle Přílohy I „Směrnice Ministerstva životního prostředí o poskytování finančních prostředků ze Státního fondu životního prostředí ČR“ platné od 1. 3. 2006 následující podobu:

2.6. Program ochrany ozonové vrstvy Země

Cílem programu je komplexní zabezpečení zneškodnění regulovaných látek a výrobků vyřazených z používání s obsahem regulovaných látek poškozujících nebo ohrožujících ozonovou vrstvu Země. Jedná se o látky uvedené v příloze zákona č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší, v platném znění.

Program je určen pro územní samosprávné celky, svazky územních samosprávných celků, příspěvkové organizace, nebo organizační složky zřizované územními samosprávnými celky.

Příjemce podpory může realizovat opatření sám, nebo prostřednictvím organizace v souladu se zákonem č. 40/2004 Sb., o zadávání veřejných zakázek, v platném znění.

Předmětem podpory je komplexní zajištění zneškodnění výrobků, především domácích chladících zařízení a hasicích přístrojů, vyřazených z používání s obsahem regulovaných látek poškozujících nebo ohrožujících ozonovou vrstvu Země.

Předmětem podpory není zneškodnění výrobků vyřazených z používání s obsahem regulovaných látek poškozujících nebo ohrožujících ozonovou vrstvu Země, u nichž má být povinnou osobou zajištěn zpětný odběr dle § 38 zákona č. 185/2001 Sb., v platném znění.

Pojem komplexní zajištění obsahuje:

1. svoz výrobků vyřazených z používání s obsahem regulovaných látek poškozujících nebo ohrožujících ozonovou vrstvu Země do sběrného místa (sběrné dvory, plochy, budovy, kontejnery zabezpečené proti zneužití)
2. roztrídění a skladování výrobků vyřazených z používání s obsahem regulovaných látek poškozujících nebo ohrožujících ozonovou vrstvu Země zajišťující minimální únik regulovaných látek
3. odsátí regulovaných látek
4. odvoz odpadů neobsahujících regulované látky k sešrotování
5. ekologické zneškodnění látek a výrobků vyřazených z používání včetně jejich komponentů obsahujících regulované látky poškozující nebo ohrožující ozonovou vrstvu Země.

Kritéria pro výběr akcí k podpoře v rámci programu ochrany ozonové vrstvy Země jsou stanovena takto:

- a) celkové zneškodnění výrobků vyřazených z používání s obsahem regulovaných látek poškozujících nebo ohrožujících ozonovou vrstvu Země, tj.
 - sběr a svoz výrobků vyřazených z používání obsahujících regulované látky
 - sběr regulovaných látek
 - zneškodňování regulovaných látek



- b) technické řešení z hlediska ochrany ovzduší a ochrany ozonové vrstvy Země,
- c) množství zneškodněných látek a výrobků vyřazených z používání obsahujících regulované látky,
- d) finanční náročnost vypočítaná z celkových nákladů a požadované podpory z Fondu
- e) splnění kvalifikačních požadavků pro sběr regulovaných látek a výrobků vyřazených z používání a jejich zneškodnění.

Žadatelé o podporu musí před uzavřením smlouvy s Fondem doložit počet výrobků vyřazených z používání s obsahem regulovaných látek poškozujících nebo ohrožujících ozonovou vrstvu Země určených k zneškodnění. Technické a organizační zabezpečení bude provedeno v souladu se zákonem č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší, v platném znění a prováděcími předpisy, zejména vyhláškou MŽP č. 358/2002 Sb., kterou se stanoví podmínky ochrany ozonové vrstvy Země, v platném znění, zákonem č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých zákonů, v platném znění, případně s právní úpravou platnou v členských zemích Evropské unie.

Podpora v rámci programu ochrany ozonové vrstvy Země je poskytována formou:

1. dotace na úhradu nákladů spojených s komplexním řešením zneškodnění výrobků vyřazených z používání s obsahem regulovaných látek poškozujících nebo ohrožujících ozonovou vrstvu Země,
2. dotace na technické řešení pro komplexní zajištění zneškodnění vyřazených chladících zařízení obsahujících regulované látky poškozující nebo ohrožující ozonovou vrstvu Země.

Celkem bylo na SFŽP v programu 2.6 „Program ochrany ozonové vrstvy Země“ podpořeno 22 akcí, převážná většina z nich byla do dnešního dne ukončena Protokolem o definitivním přiznání podpory. Celkové náklady na výše uvedené akce představují částku 137 569 000 Kč, z toho dotace poskytnutá Fondem je ve výši 135 215 000 Kč. V rámci 21 akcí, které řešily komplexní likvidaci vyřazených chladících zařízení, bylo zlikvidováno 211 676 kusů domácích chladniček, z nichž bylo vytěženo a následně ekologickým způsobem zlikvidováno 26 337 kg freonů. V rámci opatření halonové banky, které se týkalo komplexní likvidace hasicích přístrojů, jich bylo zlikvidováno 24 000 kusů a bylo získáno 24 000 kg halonů (9 000 kg halonů tvoří strategickou zásobu státu pro potřeby kritického použití).

Saldo freonového účtu k datu 31. 12. 2006 představuje částka 255 275 tis. Kč.

Uplatnění programu 2.6 v nejbližších letech závisí především na změnách relevantních legislativních předpisů.

Synopsis

The article „**Development and operation of the recycling of the refrigeration appliances and destruction of ozone depleting substances**“ describes the system of recovery and subsequent destruction of ozone depleting substances that come from the domestic refrigeration. The article includes description of used technologies and the financial system operated by the Czech Environmental Fund.

Jitka Ledvinová, author of this article is a project manager of the department of the air protection and renewable energetic sources of the Czech Environmental Fund. She has participated on the creation of the Program of the ozone protection and administered it until the year 2007. Her temporary job is assessment and evaluation of national support projects, projects in the framework of the Infrastructure program and the Operational Program for the Environment, which are oriented towards usage of the renewable sources of energy.



Náhrada hasiv a halonový management

Roman Hrdý

1. Úvod

Téma halogenderivátů uhlovodíků má poněkud zvláštní charakter, neboť se týká jedněch z nejúčinnějších hasiv – halonů. Tyto byly pod tlakem stále se zpříšňujících podmínek ochrany životního prostředí donuceny ustoupit modernějším, i když většinou méně účinným hasicím látkám.

Problematickou halonů a halonových alternativ se v ČR zabývá jen úzký okruh specialistů. Navíc některými problematikami – např. oblastí likvidace (zneškodňováním) hasiv již zakázaných, ale i nových halonových alternativ se v ČR málokdo uceleně věnoval.

Dalším cílem příspěvku je hodnocení halonových alternativ dle nejnovějších dostupných pramenů a rozbor problematiky chodu Halonové banky ČR v návaznosti na stávající legislativu.

Téma pojednává i o reakci společnosti na ekologické a zdravotní důsledky globálního charakteru, kde možné následky poškození ozonové vrstvy Země a globálního oteplování jsou součástí tohoto problému. Reakce lidské společnosti na tuto nepříjemná poznání závisí na vzájemné interakci skupin, které uvedenou problematiku mají na starosti – jsou to zejména vědecká obec, politicky odpovědní činitelé, státní správa, hromadné sdělovací prostředky a průmyslové kruhy. Obecně žádoucí pak je, aby společným cílem byly především změny v hodnotové orientaci společnosti.

2. Vývoj a zavádění alternativních technologií v jednotlivých oblastech požární ochrany

Výroba hasebních látek v posledních letech zaznamenala velmi dynamický rozvoj. Objevují se stále nové a modernější druhy hasebních médií, která jsou často určena pro velmi úzké použití. Z hlediska efektivního využití těchto hasebních látek je nutné, aby ten, kdo hasiva využívá, je dovedl vhodně aplikovat.



Halony jsou hasiva, která patří mezi tzv. hasiva plynná. Jejich samotný fyzikální stav při +20° C je buď kapalný nebo plynný. Jsou to rovněž hasiva bezezbytková, to znamená, že nezneškodňují hašený předmět a nezanechávají při hašení zbytky (rezidua.) Tato hasiva sebou ovšem přinášejí i některé negativní jevy, mezi které zejména patří poškozování ozonové vrstvy Země a podíl na globálním oteplování Země.

Přesto, že jde o oblast hasiv poměrně mladou, lze předpokládat, že této skupině látek patří budoucnost právě v souvislosti s používáním stále dražší a citlivější techniky.

EPA a NFPA 2001 definovala poprvé pojem „čistá hasiva“ následovně:

Jsou to elektricky nevodivé, prchavé nebo plynné hasicí látky, které nezanechávají rezidua po svém vypaření.

Způsob hašení čistým hasivem je vyjádřen na následujícím obrázku č 1. Autor podotýká, že testy z fotografií byly prováděny podle amerických norem NFPA a na rozdíl od evropských zvyklostí (kulatých pánví podle EN) je používáno pánví čtvercových resp. obdélníkových.



Z historického hlediska je halon zkrácený název pro širokou skupinu halogenovaných uhlovodíků, odvozený z anglosaské terminologie – **halogenated hydrocarbon**.

V současnosti pod pojem halon zařazujeme užší skupinu halogenderivátů uhlovodíků, tzn. pouze takové halogenderiváty, které mají ve své molekule brom. Ostatní sloučeniny, obsahující v molekule z halových prvků chlór, fluór, případně pak jód nazýváme *halonové alternativy*.

První zprávy o hasicích vlastnostech halogenderivátů se objevují v roce 1881 v souvislosti s hašením chlóroformem. Ve stejném roce se pro účely hašení začíná používat tetrachlormethan. Pyrolýzou obou těchto látek (především tetrachlormethanu) vzniká prudce jedovatý fosgen. Proto se uvedený halogenderivát v hasební technice již nepoužívá nebo není jeho použití veřejně známo.

Velký rozvoj halogenderivátů uhlovodíků a jejich zavedení v hasební technice je možno pozorovat v letech 1930–1950. Rozvoj používání těchto látek, kterému bránila hlavně vysoká cena, je spjat s rozvojem elektronického a elektrotechnického průmyslu, kdy se v praxi potvrdilo, že tyto látky mohou chránit zařízení vysoké hodnoty.

V 80. letech 20. století se začínají objevovat první signály o negativním působení halonů na životní prostředí. Tak péče o životní prostředí na jedné straně a vynikající hasební vlastnosti halonů na straně druhé vytvářejí problém, který je třeba urychleně řešit.

Halogenderiváty uhlovodíků hasí požár na principu chemického zásahu do průběhu procesu hoření. Řetězovou reakci požáru přivedou halony do 3. fáze reakce (terminace) tak, že se jejich molekuly teplem požáru rozloží na nestálé útvary – radikály – které se spojí s radikály vzniklé z hořlaviny a požár zlikvidují.

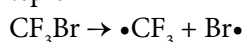
Fáze terminace je tou fází, kdy dochází k zániku radikálů, které různou formou buď zbavíme energie nebo vyčerpáme koncentraci reagujících látek. V chemickém průmyslu v této fázi reakce vznikají chemické produkty, u požáru fáze terminace odpovídá hašení.

Při požáru likvidujeme volné radikály hořlaviny:

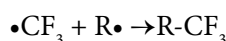
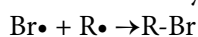
A. jejich reakcí s radikály vzniklými z hasiva jeho rozkladem vlivem teploty požáru.

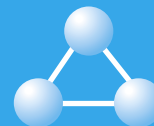
Tento způsob hašení se provádí halony nebo v současné době halonovými alternativami, např. halon 1301 teplem požáru poskytuje radikály:

teplo



Vzniklé radikály hasiva reagují s radikály hořícího uhlovodíku a požár terminují:





B. odevzdáváním energie radikálů drobným částicím hasiva. Tato reakce probíhá nejčastěji na povrchu částic hasiva a její rychlost a účinnost je ovlivněna velikostí částic použitého hasiva. Tento způsob hašení se provádí pomocí hasicích prášků nebo nověji tzv. aerosolovým způsobem hašení.

Společným znakem obou způsobů terminace radikálů hořlaviny je rychlost hasebního zásahu.

Oblasti nasazení halonů při hasebním zásahu jsou velice rozmanité. Spolehlivě hasí pevné, kapalné a plyné látky jakož i látky pod elektrickým napětím. Jsou přímo předurčeny pro užití v místech s vysokým nebezpečím požáru, jako jsou např. letecká, pozemní a námořní doprava, raketová technika, transformátorové stanice, spojovací a výpočetní technika, archivy, muzea, laboratoře, nemocnice, výrobní procesy s nebezpečím výbuchu, dále pak jaderná energetika, dobývání ropy, zemního plynu, chemický průmysl, potravinářský průmysl, telekomunikace, bankovníctví, vojenská zařízení, zařízení se speciální ostrahou atd. V posledním období byly tyto látky nasazovány k vytvoření inertní atmosféry v oblastech použití IT.

Vzhledem k příznivým hasebním vlastnostem halonů a omezováním případně zastavováním jejich výroby je patrná snaha o jejich nahrazování halonovými alternativami, které již budou vyhovovat zásadám přijatých mezinárodními konvencemi a to zejména požadavku na co nejmenší resp. nulové ODP, v rámci zemí EU na co nejmenší GWP. Ekonomicky tvrdé podmínky požadavků na náklady, výzkum, vývoj a udržování technologie dávají možnost zejména vyspělým firmám v oblasti chemického průmyslu z USA etablovat se na světovém trhu s hasivy. V současné době lze konstatovat, že oblast hasiv typu halogenderiváty uhlovodíků se stala přehlídkou vyspělých amerických technologií.

Při popisu vlastností chemických sloučenin a prvků se pravidelně uvádějí (obvykle tabulkovou formou) takové vlastnosti, jako jsou: molekulová skladba sloučeniny, molekulová hmotnost, skupenský stav, hustota, teploty tání, varu, u hořlavin dále teploty vznícení a samovznícení, hranice výbušnosti a některé další vlastnosti. Halogenderiváty uhlovodíků se na konci 20. století hodnotí navíc podle jejich vztahu k životnímu prostředí a k životu na Zemi vůbec. K diskutovaným ukazatelům vlastností halogenderivátů uhlovodíků patří:

ODP

Jak již bylo uvedeno, reagují halové prvky s ozonem s klesající intenzitou v řadě brom-chlor-fluor-jód. Hodnota ODP je relativní číslo, které udává, kolikrát je větší nebo menší odčerpání ozonu stejným množstvím zkoumané látky než je tomu u CFC-11 (trichlorfluormethan) Pro tuto látku byla stanovena základní srovnávací hodnota $ODP = 1,0$. Hodnoty ODP jsou v současné době pro halonová hasiva nejdůležitějším údajem, podle kterého je udáváno omezení nebo zastavení výroby na základě mezinárodně platných konvencí. Uvádět hodnotu ODP je povinností každého výrobce těchto látek.

GWP

Hodnoty GWP v tabulkách vycházejí z různých zdrojů, většinou z údajů výrobců z USA. Změny GWP se ukázaly jako důsledek změny náhledu na význam produkce CO_2 pro klima, změn v předpokládané životnosti HFC a PFC v atmosféře a změn náhledu na význam produkce pro změnu klimatu většiny dalších plynů. Jednou z potíží ve výkladu potenciálu globálního oteplování pro plyny s extrémně dlouhou dobou životnosti v atmosféře jako jsou např. C_3F_8 (FC2-1-8), C_4F_{10} (FC3-1-10) a dalších je, že GWP pro 100-letou a 500-letou integrační dobu nedemonstruje odpovídacím způsobem kumulativní účinky těchto dlouhověkých plynů. V podstatě lze říci, že standardní integrační doby neberou v úvahu extrémně dlouhý čas, po který tyto plyny setrvávají v atmosféře. To je problém, který je spojen s existujícími GWP stanovenými pro perfluorokarbonové sloučeniny. Pokud by měla probíhat integrace některé z nich po delší dobu, GWP těchto sloučenin se dramaticky zvyšuje ve srovnání s jinými náhradami. Proto jsou v některých souhrnných tabulkách zohledněny u látek hodnoty GWP vztaženy k CO_2 , jak pro 100-letou, tak i pro 500-letou integrační dobu.

AL

Je to čas, po který může daná látka uplatňovat svůj vliv na ozonovou vrstvu Země a na růst tzv. skleníkového efektu. Doba životnosti látky končí tím, že se tato látka rozloží jednak vlivem slunečního záření, jednak vlivem chemických reakcí s jinými látkami. Všechny tyto reakce již byly popsány v předcházejících kapitolách.



Doba životnosti halogenderivátů uhlovodíků je zpravidla značná a obvykle ji nelze stanovit přímým měřením. Určuje se proto zejména výpočtem, který je často založen na výsledcích dílčích laboratorních experimentů.

Ve srovnávacích tabulkách je možno odečíst skutečnost, že látky s vysokým GWP mají i vysokou hodnotu AL.

Do kapitoly o vlastnostech a použitelnosti halogenderivátů uhlovodíků patří i ukazatelé jejich toxicity. Toxicitu těchto látek lze vyjádřit buď v % nebo častěji v jednotkách ppm (1 ppm = 10⁻⁴ %). Nejčastěji tabelovanou hodnotou je:

LC 50

Je to taková koncentrace určité látky (halogenderivátu), při níž uhynie polovina zkoumaného vzorku živočichů.

K údajům o koncentraci v ppm se obvykle do závorky uvede doba působení (např. 1 nebo 4 hodiny), způsob aplikace (např. inhalace) a druh použitého vzorku (mouchy, mšice apod.) Se stoupající číselnou hodnotou LC50 klesá toxicita zkoumané látky.

NOAEL

Je to nejvyšší koncentrace látky v ovzduší, při níž nebyly pozorovány nepříznivé účinky látky na lidský organismus. Snahou výrobců je, aby hodnota NOAEL byla větší než hodnota hasební koncentrace. Uvádí se v procentech se značkou menší než.

LOAEL

Je to hladina nejnižší koncentrace látky v ovzduší, při níž byly pozorovány nepříznivé účinky na lidský organismus. Uvádá se v procentech objemu.

Práh kardiologické senzibilace

Je to nejnižší koncentrace hodnocené látky v ovzduší, při jejímž vdechování dojde ke změně činnosti lidského srdce. Tato změna se zpravidla projeví zpomalením nebo zrychlením tepu. Práh kardiologické senzibilace se uvádí v procentech objemu.

3. Typy aplikací regulovaných látek v požární ochraně

Halony a halonové alternativy většinou používaných v ČR v oblasti PO lze všeobecně rozdělit do několika oblastí – zde jsou rozděleny do 6 skupin:

1. tzv. tvrdé halony s vysokým ODP, které se dnes již nevyrábí a jejich užívání je povoleno v rámci ČR i EU dle nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 2037/2000 příloha VII (kritické použití).

Jejich některé vlastnosti popisuje tabulka číslo 1.

2. další halony s ODP větším než 0, které se vyráběly pro různé účely aplikací v PO v ČR (ČSSR). Závěry Montrealského protokolu a jeho dodatků platí i pro jejich výrobu, případně užívání, některé z nich však nejsou v Montrealském protokolu obsaženy vůbec.

Jedná se např. o halony:

- dibrommethan – CH₂Br₂
- 1,2-dibromethan – C₂H₄Br₂
- 2-brom – 1,1,1-trifluorethan – C₂H₂F₃Br
- 1,2-dibrom – 1,1difluorethan – C₂H₂F₂Br₂
- 2-brom – 2-chlor – 1,1,1-trifluorethan – C₂HF₃ClBr
- 1,2-dibrom – 1-chlor – 1,2,2-trifluorethan – C₂F₃ClBr₂



- 1,2-dibrom – 1,1,2,2-tetrafluorethan – $C_2F_4Br_2$
 - bromdifluormethan – CHF_2Br
 - bromethan (ethylobromid) – C_2H_5Br
3. **halonové alternativy na bázi tzv. měkkých halonů, zejména pak na bázi HBFC a HCFC s ODP větším než 0.** U látek HBFC byla nejznámější používaná aplikace v PO látka FM-100, u látek na bázi HCFC látka Halotron I. V současné době je používání látek na bázi HBFC zakázáno v ČR úplně, u látky HCFC – Halotron I je v řízení žádost o výjimku pro výrobu a údržbu v oblasti hasicích zařízení užívaných v oblasti vojenského a civilního letectví. Podle posledních informací je žádost posouzena s kladným výsledkem.
4. **halonové alternativy s nulovým ODP a extrémně vysokým GWP** – tzv. F-plyny – plně fluorované (PFC). Jejich používání resp. zavádění nových aplikací v požární ochraně je upraveno resp. omezeno direktivou ES 842/2006 z května 2006, příloha č. 2. Nejznámější alternativou v této oblasti je látka nazývaná Deugen (C_4F_{10}). Tyto látky mají extrémně vysoké GWP a extrémně dlouhou dobu životnosti v atmosféře. Problémem v používání těchto látek je, že zatímco u látek poškozujících ozonovou vrstvu Země – halonů – je možnost použití v rámci přílohy VII nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 2037/2000, u látek na bázi PFC není direktivou ES 842/2006 stanovena žádná výjimka.
5. **halonové alternativy s nulovým ODP a vysokým GWP** – F plyny dle přílohy 1 Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 842/2006 – tyto látky nejsou podle dosavadní legislativy regulované, ale vztahuje se na užívání s nimi povinnosti školení a následné certifikace.
V současné době je ve stadiu výstavby Školící středisko pro ČR ke školení v zacházení s látkami poškozujícími ozonovou vrstvu a ovlivňujícími klimatický systém Země. Výstavba střediska a jeho vybavení je podporováno i v rámci dotačních programů EU (Operační program podpory podnikání OPPI). Zahájení provozu tohoto školícího střediska je plánováno na měsíc červen 2007.
V této souvislosti navrhuje zpracovatel práce doplnit resp. rozšířit legislativu ČR o povinnost absolvování školení a následné certifikace uživatelů a servisních organizací (organizací provádějících údržbu hasicích aplikací) i na zacházení s látkami poškozujícími ozonovou vrstvu Země. Jinak podle současné legislativy ČR s látkami, které ovlivňují klimatický systém a poškozují ozonovou vrstvu Země je možno zacházet podle přílohy VIII nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 2037/2000 bez nutnosti jakéhokoliv školení na rozdíl od látek, které „pouze“ ovlivňují klimatický systém Země a pro zacházení s nimi je nutno absolvovat školení a následnou certifikaci podle nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 842/2006.
6. **halonové alternativy s nulovým ODP a nízkým GWP** – jsou látky, jejichž využívání v hasicí technice není t.č. omezeno žádnými předpisy, nařízení a zákony – v současné době je pro použití v PO vhodná pouze látka NOVEC 1230. O možnosti nasazení této látky se však mezi odborníky v oblasti PO vedou spory v souvislosti s jejím poměrně snadným rozkladem za vzniku člověku a citlivým zařízením škodlivých fluorovaných sloučenin, zejména pak HF a COF_2 .



Tabulka číslo 1: Vybrané vlastnosti halonů využívaných v hasební technice používaných dle přílohy VII direktivy ES 2027/2000 (kromě halonu 1001) – body 1,2 výše uvedeného rozdělení halonů a halonových alternativ

Vlastnost	Druh halonu			
	Halon 1301	Halon 1211	Halon 1001	Halon 2402
Obchodní značka	BTM	–	–	–
Chemické složení	CF ₃ Br	CF ₃ ClBr	CH ₃ Br	C ₂ F ₄ Br ₂
Doba výroby do v Rusku do r. 2000	01.01.1994	01.01.1994	01.01.1994	01.01.1994
Molekulová hmotnost g/mol	148,9	165,37	94,95	259,82
Elektrická vodivost	Nevodivý	Nevodivý	Nevodivý	Nevodivý
Bod varu °C	-57,75	-3,9	+4	+47,5
Bod tání °C	-168	-160,5	-94	-112
Tenze par barr při 20°C	14,5	2,5	0,9	38,36
Hustota par (vzduch=1)	1:5	1:3	1:3,27	1:2,18
Mísitelnost s vodou %	0,03	0	1,75	–
Teplota vzplanutí °C	Nehořlavý	Nehořlavý	+194	Nehořlavý
Teplota vznícení °C	Nehořlavý	Nehořlavý	+538	Nehořlavý
Meze výbušnosti % obj.	Nehořlavý	Nehořlavý	8,6–20 13,5–14,5	Nehořlavý
Kritická teplota °C	+67	–	+194	–
Tenze par barr 60 °C	34,5	–	–	–
Hasební koncentrace % obj.	3,5	3,8	–	–
Projektovaná konc. na třídu požáru B % obj.	5,0	–	–	–
Projektovaná konc. na třídu požáru C % obj.	4,9	–	–	–
ODP	10–14	2,4–3,0	–	–
GWP vztaženo na CFC-11	80	–	–	–
GWP vztaženo na CO ₂ (100 roků)	6900	–	–	–
GWP vztaženo na CO ₂ (500 roků)	2700	–	–	–
AL roky	80–150	20–40	–	–
NOAEL	5	–	–	–
LOAEL	7,5	–	–	–
LC 50	800 000	131 000	–	–
Práh kardiologické senzibilace	–	–	–	–
Doporučené využití	SHZ	PHP	PHP	PHP
Projektovaná hmotnost hasiva na 1m ³ při 0°C v kg	0,4319	–	–	–
Maximální hustota plnění kg m ⁻³	1,082	–	–	–
Uvedeno v seznamech				
IMO	Jako ISO 14520	–	–	–
Uvedeno v seznamech NFPA 2001	Ano	Ano	Ne	Ne
Tlak par při 20° C v barr	12,9	–	–	–
Hustota par při 20°C kgm ⁻³	6,283	–	–	–
Hustota kapaliny při 20°C kgm ⁻³	1572	–	1460	–

Do výše uvedené tabulky byly zařazeny takové halony, které se v největší míře využívaly jednak v zemích EU, USA a Japonsku (H1301 a H1211), na druhé straně pak v zemích bývalé RVHP (H1301, H1001 a H2402).

Halon 2402 byl zařazen také proto, že Ruská federace měla povoleno vyrábět tento halon do roku 2000. Zásoby v bývalých zemích RVHP u Halonu 2402 byly v roce 1990 cca 2450 tun a např. v roce 1996 byl v Ruské federaci ještě vyrobeno větší množství Halonu 1211, 1301, a 2402. Konkrétní

Z následující tabulky číslo 2 lze vyčíst základní vlastnosti halonových alternativ, povolenou dobu jejich produkce, omezování jejich použitelnosti atp.


Tabulka číslo 2: Vybrané vlastnosti halonových alternativ – bodu 3,4, 5 rozdělení halonů a halonových alternativ

Vlastnost	Halonové alternativy ve formě směsi			Halonové alternativy ve formě chemických jedinců					
	HALOTRON I	HALOTRON II	NAF S III	FM 200	CEA 308	FE-13	FE-25	FE-36	TRIODIDE
Generické jméno	HCFC blend B		HCFC blend A	HFC – 227fa	FC-2-1-8	HFC-23	HFC-125	HFC-236fa	FIC-13/1
Chemické složení %	CF ₃ CHCl ₂	CF ₃ CH ₂ F							
	CHClF ₂	CF ₃ CHFCF ₃	CF ₃ CF ₂ CF ₃	CHF ₃	CF ₃ CHF ₂	C ₃ H ₂ F ₆	CF ₃ J		
	CF ₄	SF ₆	CHClFCF ₃						
	Ar	CO ₂	CHCl ₂ CF ₃						
			C ₁₀ H ₁₆						
Molekulová hmotnost kgmol ⁻¹	150,60	99,49	92,90	170,00	188,00	70,02	120,02	152	196
Elektrická vodivost	Nevodivý	Nevodivý	Nevodivý	Nevodivý	Nevodivý	Nevodivý	Nevodivý	Nevodivý	Nevodivý
Bod varu °C	+27	-78,5	-38	-16,4	–	-82,03	-48,3	-1,4	–
Hasební konc. % obj.	6–7	9	10	6,6	7,3	12,5	8,1	6,1	3,0
Projektovaná konc. třídy B % obj.	7,2–8,4	10	12	7,9	8,8	18,0	9,7	7,3	3,6
Projektovaná konc. třídy C (methan) % obj.	–	12–14	20,1	8,8	9,8	22,2	–	–	7,15 (propan)
ODP	0,02	0	0,044	0	0	0	0	0	0,0001
GWP (k CFC 11)	0,04–0,24	0,85	0,1	101	8600 (k CO ₂)	14800 (k CO ₂)	3800 (k CO ₂)	9400 (k CO ₂)	Menší než 1
AL rok	3,5–11	326	7	36,5	2600	264	32,6	209	0,005
NOAEL	Menší než 2	Větší než 10	10	9	30	50	7,5	10	0,2
LOAEL	2	Větší než 12	Větší než 10	10,5	Větší než 30	Větší než 50	10	15	0,4
LC50(4hod) ppm	35 000	500 000	290 000	800 000	–	650 000	700 000	189 000	–
Doba produkce do	01.01.2030	Není omezena	01.01.2030	Není omezena	Není omezena	Není omezena	Není omezena	Není omezena	Není omezena
Doporučené využití	PHP,SHZ	SHZ	SHZ	SHZ, PHP	SHZ	SHZ	SHZ-neobydlené prostory	PHP,SHZ	SHZ
Projektovaná hmotnost hasiva na m ³ O°C kg		0,56	0,5651	0,7509	0,8446	0,6938	0,5886	0,5573	0,3282
Hustota par při 20°C kgm ⁻³	3,17		3,862	7,283	7,904	2,934	5,074	6,549	8,078
Hustota kapaliny při 20° C kgm ⁻³	1480	1190	1200	1407	1320	806	1218	1377	2096
Tlak par při 20°C barr		14,9	8,30	3,91	7,92	41,83	12,10	2,30	4,65
Uvedeno s seznámkou:									
IMO	Ne	Ne	ISO 14520-6	ISO 14520-9	ISO 14520-3	ISO 14520-10	ISO 14520-8	ISO 14520-11	ISO 14520-2
TUPO (používán v ČR)	Ano	Ano	Ne	Ano	Ano	Ano	Není prověřeno	Ano	Ne
EPA	Ano	Ano	Ano	Ano	Ano	Ano	Ano	Ano	ano

Halonové alternativy jako tzv. F-plyny mají nulovou hodnotu ODP. To znamená, že doba jejich výroby není Montrealským protokolem ani jeho dodatky omezena. K jejich použití je však nutno přistupovat za podmínky podrobných znalostí, hlavně údajů o toxicitě. Vysoká hodnota toxicity a nízké hodnoty NOAEL a LOAEL činí některé z těchto alternativ použitelné pouze v prostorách bez přítomnosti lidí.



4. Trendy ve výskytu regulovaných látek v sektoru požární ochrany za posledních 20 let

Nejvýznamnější zástupci halogenovaných uhlovodíků – halonů, používaných v oblasti hasicí techniky na území ČR v od 70. let 20. století byly:

- H 1301
- H 1211
- H 1011
- H 2402

H 1301 a 1211 byly vyráběny a dováženy ze států EU, USA a bývalého SSSR, H 1011 a H 2402 byly vyráběny většinou na území bývalého SSSR (Ruska) a na základě výjimky zde byly vyráběny i po termínu platnosti omezení a ukončení výroby, dané pro signatáře Montrealského protokolu.

A. Přenosné a pojízdné hasicí přístroje

V České republice není v současné době platný národní standard pro halogenované uhlovodíky jako hasiva pro přenosné a převozní hasicí přístroje. Východiskem pro schvalovací proces je dodržování platných zákonů a vyhlášek, vyjádření Ministerstva životního prostředí ČR a Ministerstva zdravotnictví ČR, na jejichž základě se vydává certifikát Technického ústavu požární ochrany MV ČR (TUPO). Je bráno v úvahu, je-li hasivo již certifikováno mezinárodně uznávanou organizací nebo součástí mezinárodně uznávaného standardu (VdS, LPC, UL/FM, FAA, ISO, NFPA apod.)

Následně jsou prototypy hasicích přístrojů se schváleným hasivem prověřeny dle mezinárodně převzaté normy ČSN EN-3. Po splnění podmínek daných touto normou je možno přistoupit k výrobě hasicích přístrojů. Autorizovanou osobou AO 202 je pravidelně prováděn dozor nad výrobou. Dozor nemusí být prováděn, je-li výrobce certifikován mezinárodně platnou normou standardu ISO 9000. Tento postup je v plném souladu s normami ES a ve své podstatě je mnohem přísnější k výrobcům hasicích přístrojů, než normy platné mimo ES – např. v USA. Např. pro výrobce tlakových nádob a organizace provádějící tlakové zkoušky těchto nádob platí v EU od roku 2002 direktiva č. PED/97/23/CEE, po jejímž splnění resp. certifikaci smí výrobce nádobu hasicího přístroje označit písmeny CE. V ostatních oblastech světa toto nařízení neznají.

Na druhé straně hlavně firmy z USA jsou lídry v oblasti vývoje, výroby a zavádění nových druhů halonových alternativ za látky, jejichž výroba již byla ukončena. Nehledě na vysoce rozvinutý chemický průmysl, vědecko technickou a vývojovou základnu USA je to hlavně proto, že potřeba halonových alternativ v USA přesahuje poptávku v jiných zemích. Právě průmyslová odvětví s nasazením halonových alternativ jako jediné přijatelných hasiv jsou v USA nejvíce rozvinutá. Zde hlavní roli nesehrává stát a jeho orgány a instituce, nýbrž skupina pojišťoven, které při pojištění významným způsobem zohledňují při výši pojištění standard v použitém hasivu a instalovaném hasicím zařízení. Nově vyvinuté halonové alternativy do hasicích přístrojů pro tzv. proudové hašení udává následující tabulka č. 3:

Tabulka číslo 3: hasiva pro přenosné a převozní hasicí přístroje – proudové hašení dle NFPA 2001

Základní fyzikální a chemické vlastnosti						Faktory životního prostředí				Použití v ČR
Generické jméno	Obchodní jméno	Skupina	Stav při skla- dování	Chemické složení		ODP	GWP K CO ₂ 100 let	GWP k CO ₂ 500 let	Doba životnosti – roky	
				%	Specifikace					
HCFC směs B	Halotron I	HCFC/PFC – směs	Zkapalněný stlačený plyn	> 96%	HCFC-123	0,02	120	36	1,4	Ano
				< 4%	CF ₄	0	5700	8900	50000	
				< 4%	Argon	0	–	–	–	
HCFC směs E	NAF P-IV	HCFC směs	Zkapalněný stlačený plyn a kapalina	90%	HCFC-123	0,02	120	36	1,4	Ne
				8%	HFC-125	0	3800	1200	32,6	
				2%	Isopro-penyl-1-me- thyl-cyklohexan	0	–	–	–	
HCFC-124	FE-24	HCFC	Zkapalněný stlačený plyn	CHClFCH ₃		0,022	620	190	6,1	Ne



Základní fyzikální a chemické vlastnosti						Faktory životního prostředí				Použití v ČR
Generické jméno	Obchodní jméno	Skupina	Stav při sklada- vání	Chemické složení		ODP	GWP K CO ₂ 100 let	GWP k CO ₂ 500 let	Doba životnosti – roky	
				%	Specifikace					
HFC-236fa	FE-36	HFC	Zkapalněný stlačený plyn	CF ₃ CH ₂ CF ₃		0	9400	7300	226	Ano
HFC-227fa	FM-200	HFC	Zkapalněný stlačený plyn	CF ₃ CHFCF ₃		0	3800	1300	36,5	Ano - SHZ
FC-5-1-14	CEA-614	PFC	Zkapalněný stlačený plyn	C ₆ F ₁₄		0	9000	13200	3200	Ano

Stejný orgán – NFPA 2001 – pak potvrzuje universálnost hasiv na bázi halogenovaných uhlovodíků, pro proudové hašení. Porovnání schopnosti hašení různých látek používaných v PO udává tabulka č. 4

Tabulka číslo 4: Porovnání universálnosti hasiv

Typ hasiva	Běžné zápalné látky	Hořlavé kapaliny	Elektrická nevodivost	Schopnost průniku do mezer	Rozsah střiku	Efektivní hmotnost	Druhotné nebezpečí
CO ₂	Slabá – 4	Bezvadná – 1	Ano – 1	Dobrá – 3	Bezvadná – 1	Slabá – 4	Dobrá – 3
Suchý prášek	Dobrá – 3	Dobrá – 3	Ano – 1	Bezvadná – 1	Velmi dobrá – 2	Dobrá – 3	Slabá – 4
AFFF	Dobrá – 3	Bezvadná – 1	Ne – 5	Slabá – 4	Dobrá – 3	Slabá – 4	Slabá – 4
Vodní proud	Dobrá – 3	Neefektivní – 5	Ne – 5	Slabá – 4	Dobrá – 3	Slabá – 4	Slabá – 4
Vodní mlha	Dobrá – 3	Bezvadná – 1	Ano – 1	Bezvadná – 1	Bezvadná – 1	Bezvadná – 1	Bezvadná – 1
Halokarbyony	Dobrá – 3	Dobrá – 3	Ano – 1	Dobrá – 3	Dobrá – 3	Dobrá – 3	Dobrá – 3

Použitá stupnice: 1 – bezvadná, ano; 2 – velmi dobrá; 3 – dobrá; 4 – slabá; 5 – neefektivní, ne

B. Stabilní hasicí zařízení (SHZ)

Stabilní hasicí zařízení s halogenderiváty uhlovodíků mají své nezastupitelné místo v hasební technice a ochraně zařízení vůbec. Obecně lze vystopovat, že čím vyspělejší ekonomika, tím více prostředků je investováno v oblasti výstavby a údržby náročných stabilních hasicích zařízení. Rovněž s tím souvisí i výše těchto investic na použitá hasiva. Právě nejvyspělejší ekonomiky používají halonové alternativy – hasiva s nejčistší technologií hašení, nejvyšším účinkem ale také svou cenou daleko překračující finanční nároky na běžně užívaná komerční hasiva jako je voda, CO₂ hasicí prášek apod.

Existuje několik základních charakteristických vlastností, které halonové alternativy používané ve stabilních hasicích zařízení mají nebo by měly mít:

- elektrická nevodivost
- měly by být čistá hasiva – v mezinárodním významu se toto označení používá pro hasiva, která se rychle odpaří a nezanechávají žádná rezidua
- jsou skladovány většinou jako stlačené kapaliny
- měly by být skladovány ve stabilním hasicím zařízení (hardwaru), které je podobné jako zařízení užívané pro halon 1301
- měly by užívat dusík jako hnací plyn nebo plyn pro přetlakování (expander), což splňují všechny halonové alternativy kromě hasiva FE-13, které hnací plyn nepotřebuje
- mají menší účinnost než halon 1301 a to jak v porovnání v potřebném objemu hasiva, tak i v potřebné hmotnosti hasiva. Tato vlastnost způsobuje nutnost zvýšení skladovaného množství hasiva. Toto pravidlo platí pro všechny halonové alternativy kromě triodidu.
- po vypuštění jsou všechny látky plyny nebo prchavé kapaliny, které se rychle odpaří. Toto platí pro všechny látky kromě NAF-SIII, která obsahuje 3,75% neprchavé kapaliny.
- všechny látky kromě hasiva triodidu produkují podobné látky při hašení požáru, jako halon 1301 (většinou jde o HF)
- všechny jsou podstatně dražší než halon 1301

Následující tabulka č. 5 udává seznam standardně používaných hasiv pro stabilní hasicí zařízení.

**Tabulka číslo 5: hasiva vhodná pro stabilní hasicí zařízení**

Generické jméno	Obchodní jméno
Halon 1301	BTM
HCFC Blend A	NAF S III
HCFC-124	FE-24
HFC-23	FE-13
HFC-125	FE-25
HFC-227ea	FM-200
HFC-236fa	FE-36
FC-2-1-8	CEA-308
FC-3-1-10	CEA-410
FIC-13I1	Triodide
	NOVEC 1230

Výroba resp. montáž stabilních hasicích zařízení s halony nebo jejich alternativami je odborně náročná záležitost. Tak jako v oblasti přípravy hasiv i v této oblasti hrají vedoucí roli firmy z USA nebo jejich satelity. Vliv ostatních firem mimo USA je ve světě malý, i když se postupně zvyšuje.

5. Náklady spojené s vyřazováním halonů, rozdíly v účinnosti regulovaných látek a náhradních technologií

Požadavky Montrealského protokolu, jeho dodatků jakož i vlastní potřeba některých odvětví národních hospodářství vyspělých zemí nutí tato odvětví řešit protipožární ochranu bez ohledu na národní a v některých případech i mezinárodní normy, zákony, doporučení a protokoly (např. oblast vojenství, výzkumu, jaderné energetiky, letectví, lodní dopravy apod.)

Některá důležitá odvětví vyspělých ekonomik vydávají své upřesňující požadavky na hasiva a hasicí systémy tak, aby byla zabezpečena protipožární ochrana důležitých systémů.

Následující tabulka č. 6 je srovnáním hodnot ODP, potenciálů globálního oteplování GWP a životnosti v atmosféře ALT halokarbonů, které jsou nebo byly považovány za možné alternativy za halony.

Hodnoty v této tabulce pocházejí ze zprávy Světové meteorologické organizace – WMO. Je třeba si uvědomit, že od vydání zprávy v roce 1998–1999 se hodnoty GWP pro HFC a PFC změnily ve vztahu s předchozími předpoklady. Změny GWP se ukázaly jako důsledek změny náhledu na význam vyzařování CO₂ pro klima, změn v předpokládané životnosti HFC a PFC v atmosféře a změn náhledu na význam vyzařování pro změnu klimatu většiny dalších plynů. Jednou z potíží ve výkladu potenciálu globálního oteplování pro plyny s extrémně dlouhou dobou životnosti v atmosféře jako jsou C₃F₈ (FC2-1-8) a C₄F₁₀ (FC3-1-10) je, že GWP pro 100-letou a 500-letou integrační dobu nedemonstruje odpovídajícím způsobem kumulativní účinky těchto dlouhověkých plynů. V podstatě lze říci, že standardní integrační doby neberou v úvahu extrémně dlouhý čas, po který tyto plyny setrvávají v atmosféře. To je problém který je spojen s existujícími GWP stanovenými pro perfluorokarbonové sloučeniny. Pokud by měla probíhat integrace některé z nich po delší dobu, GWP těchto sloučenin se dramaticky zvyšuje ve srovnání s jinými náhradami ze seznamu.



Tabulka číslo 6: Halokarbonová hasiva používaná v pevných hasicích systémech – porovnání ODP, GWP a AL

Generické jméno	Obchodní jméno	ODP	GWP, 100-letý horizont	GWP 500-letý horizont	ALT
Halon 1301	BTM	10	6 900	2 700	65
HCFC směs A	NAF S III	HCFC 22 = 0,05	HCFC 22=1900	HCFC 22=590	HCFC 22=11,8
		HCFC 124=0,02	HCFC 124=620	HCFC 124=190	HCFC 124=6,1
		HCFC 123=0,02	HCFC 123=120	HCFC 123=36	HCFC 123=1,4
HFC 124	FE-24	0,02	620	190	6,1
HFC-23	FE-13	0	14 800	11 900	243
HFC-125	FE-25	0	3 800	1 200	32,6
HFC -227fa	FM-200	0	3 800	1 300	36,5

Níže uvedená tabulka č. 7 ukazuje hasiva, uvedená v normě NFPA2001 a normě ISO 14520. Halon 1301 je v této normě uveden jako východisko pro srovnání dalších hasiv.

Tabulka číslo 7: Halokarbonová hasiva používaná ve stabilních hasicích zařízeních – názvosloví dle NFPA 2001

Generické jméno	Obchodní jméno	Skupina	Chemické složení	Norma ISO
Halon 1301	BTM	Halon	CF ₃ Br	
HCFC směs A	NAF S III	HCFC	82% – CHClF ₂	ISO 14520-6
			9,5% – CHClFCF ₃	
			4,75% – CHCl ₂ CF ₃	
			3,75% – C ₁₀ H ₁₆	
HCFC-124	FE-24	HCFC	CHClFCF ₃	ISO 14520-7
HFC-23	FE-13	HFC	CHF ₃	ISO 14520-10
HFC-125	FE-25	HFC	CF ₃ CHF ₂	ISO 14520-8
HFC-227ea	FM-200	HFC	CF ₃ CHFCF ₃	ISO 14520-9
HFC-236fa	FE-36	HFC	CF ₃ CH ₂ CF ₃	ISO 14520-11
FC-2-1-8	CEA-308	PFC	CF ₃ CF ₂ CF ₃	ISO 14520-3
FC-3-1-10	CEA-410	PFC	C ₆ F ₁₀	ISO 14520-4
FIC-13/1	Triodide	FIC	CF ₃ I	ISO 14520-2

Následující tabulka č. 8 je shrnutím fyzikálních vlastností halokarbonových hasiv užívaných hlavně ve stabilních hasicích zařízeních. Důležitou vlastností hasiva je tlak par. Obecně platí, že čím vyšší je tlak par, tím dříve se hasivo vypařuje a stejnoměrně míchá se vzduchem při vypouštění. Hasivo s vyšším tlakem par (např. FE-13) musí být skladováno v lahvích speciální třídy (s tlakem 41,83 baru při 20°C). Běžné lahve pak pracují s tlaky cca 24 barů při stejné teplotě 20°C.

Tabulka číslo 8: Halokarbonová hasiva užívaná ve stabilních hasicích zařízeních lodí – porovnání fyzikálních vlastností

Generické jméno	Obchodní jméno	Tlak par při 20°C (v barech)	Hustota par při 20°C v kg/m ³	Hustota kapaliny při 20°C v kg/m ³	k1 v kg/m ³ – viz vzorec pro výpočet množství hasiva	k2 v kg/m ³ viz vzorec pro výpočet množství hasiva
Halon 1301	BTM	12,90	6,283	1 572	0,1478	0,00057
HCFC směs A	NAF S III	8,30	3,862	1 200	0,2413	0,00088
HCFC-124	FE-24	3,30	5,858	1 373	0,1575	0,00066
HFC -23	FE-13	41,83	2,934	807	0,3164	0,00122
HFC-125	FE-25	12,10	5,074	1 218	0,1825	0,00073
HFC-227ea	FM-200	3,91	7,283	1 407	0,1269	0,00052
HFC-236fa	FE-36	2,30	6,549	1 377	0,1414	0,00057
FC-2-1-8	CEA-308	7,92	7,904	1 320	0,1171	0,00047
FC-3-1-10	CEA-410	2,84	9,911	1 517	0,0941	0,00034
FIC-13/1	Triodide	4,65	8,078	2 096	0,1138	0,00050

Další níže uvedená tabulka č. 9 dokládá halokarbonová hasiva, která prošla testy NFPA s následujícím komentářem:



- Přestože HCFC směs A úspěšně prošla testy, nemůže být hasivo používáno, pokud se nezvýší jeho LOAEL. To samé se týká hasiva HCFC-124
- Úspěšně prošlo hasivo HFC-23
- I když HFC-236fa má aplikace spíše v oblasti proudového hašení, prošlo úspěšně i aplikacemi pro stabilní hasicí zařízení
- Hasivo HFC-125 má hodnotu hasební koncentrace blízkou LOAEL, proto jsou jeho aplikace možné pro teploty od +8°C.
- Není pravděpodobné, že by se hasivo FIC-13/1 stalo vhodným pro stabilní hasicí zařízení vzhledem k jeho velice nízkým hodnotám NOAEL a LOAEL, které mají vztah k jeho hasební koncentraci.

Tabulka číslo 9: halonová hasiva – porovnání vlastností – rozdíly v účinnosti v porovnání s hodnotami NOAEL a LOAEL

Generické jméno	Obchodní jméno	Minimální koncentrace pro test s pohárovým hořákem (objemová %)	Minimální projektovaná koncentrace (objemová %)	NOAEL (objemová %)	LOAEL (objemová %)
Halon 1301	BTM	3,2	5,0	5	7,5
HCFC směs A	NAF S III	9,9	12,0	10	Větší 10
HCFC-124	FE-24	6,7	8,0	1	2,5
HFC-23	FE-13	12,5	18,0	50	Větší 50
HFC-125	FE-25	8,1	9,7	7,5	10
HFC-227ea	FM-200	6,6	7,9	9	10,5
HFC-236fa	FE-36	6,1	7,3	10	15
FC-2-1-8	CEA-308	7,3	8,8	30	Větší 30
FC-3-1-10	CEA-410	5,9	7,1	40	Větší 40
FIC-13/1	Triodide	3,0	3,6	0,2	0,4

Na základě výše uvedených teoretických a praktických studií a zkoušek bylo stanoveno pět základních hledisek, která rozhodují při výběru hasiva. Autor příspěvku podotýká, že tato hlediska jsou aplikovatelná při všech rozhodovacích procesech výběru vhodného hasiva pro stabilní hasicí zařízení.

OBEZNÉ PLATNÉ ZÁSADY PŘI VÝBĚRU HASIVA PRO SHZ:

1. Hledisko chráněného prostoru
2. Hledisko teploty
3. Hledisko rozkladu hasiva
4. Hledisko NOAEL versus LOAEL
5. Hledisko ceny

Závěrem této kapitoly lze konstatovat, že veškerá důležitá odvětví hospodářství různě vyspělých ekonomik se snaží připravit a provádět protipožární ochranu v rámci svých různě vhodných standardů. Většina vyspělých zemí se snaží, aby tyto standardy byly v souladu s ratifikovanými protokoly.

6. Historie halonového managementu, budování Halonové banky

6.1. Mezinárodní legislativa a doporučující dokumenty

O vytvoření národních halonových bank je pojednáváno v několika mezinárodních protokolech, ve kterých byly shrnuty závěry následných jednání signatářů Montrealského protokolu.

První ucelená doporučení o zřízení národních halonových bank se objevují na mezinárodní úrovni v červenci roku 1993 (po jednání smluvních stran Montrealského protokolu v Kodani) v souvislosti s doporučením Halonového mandátního výboru, který funguje při Montrealském protokolu – HTOC.V dokumentu, který



byl vydán a který se především zabýval stanovením životně důležitých množství a nutných použití halonů a tím i vydávaných národních výjimek pro výrobu a spotřebu halonů, se prvně objevily i ucelené názory pro management národních Halonových bank. V dokumentu byl uveden odhadovaný stav halonů ve světě v roce 1993:

60 000 tun H 1301

69 000 tun H 1211

Údaje o H 2402 nebyly k dispozici, protože Rusko jako v té době největší výrobce této látky údaje o své produkci oficiálně nevydalo.

Bylo doporučeno, aby se halonové banky jednotlivých zemí zaregistrovaly u mandátního výboru a UNEP tak, aby bylo možno monitorovat stavy recyklovaných a skladovaných halonů. Velice podstatnou informací bylo doporučení, aby se norma ISO 7201 stala závaznou pro stanovení podmínek recyklace halonů. O této normě a jejím využití pro halonovou banku ČR bude pojednáno dále. V doporučení rovněž byly zveřejněny údaje o recyklačních přístrojích a zařízeních přičemž bylo konstatováno, že většina recyklačních zařízení je schopna odejmout z halonu vlhkost, oleje, korozivní látky a další pevné částice. Kontaminace halonů jinými druhy halonů a freonů musí být řešena v destilačních kolonách. Rovněž byly publikovány údaje o hasivech, které by měly do budoucna sloužit jako halonové alternativy.

K problematice samotných národních halonových bank a jejich managementu bylo doporučeno, aby se vzhledem k ukončení výroby halonů plánovala recyklace halonů s cílem:

- Umožnit transfer halonu od jednoho uživatele k druhému
- Zabránit emisím halonů do atmosféry
- Poskytnout dostatečný časový úsek pro vývoj a zavedení náhradních hasiv a zavedení alternativních strategií protipožární ochrany prodloužením doby používání halonů a jejich uložení v halonových bankách.

Bylo konstatováno právo každé země zvolit strategii halonové banky buď na základě prostého trhu (USA, Velká Británie, Švýcarsko) nebo regulovaného systému (Nizozemí, Malajsie, Japonsko). V citovaném dokumentu byly zobecněny zkušenosti a zásady provozování národních halonových bank vybraných zemí.

Následným dokumentem, který na mezinárodní úrovni řeší některé aspekty národních halonových bank je dokument Halonového mandátního výrobu při Montrealském protokolu vydaný v prosinci 1997. Zde jsou uvedena doporučení, která by měla zamezit resp. podstatným způsobem omezit emise halonů. Jsou to např. minimalizace používání halonů při výcviku v hašení, kvalitní program údržby, výcvik personálu, stanovení pravidel přepravy a skladování halonů.

Kvalitní program údržby a z toho plynoucí omezení emisí může prodloužit životnost Halonové banky o mnoho let. Minimalizuje se tím potřeba výroby nebo nákupu halonů a prodlužuje se doba používání existujících halonových protipožárních systémů. Programy údržby systémů zahrnují modernizaci zařízení využíváním nových technologií, správný design, pravidelnou údržbu a проверки fungování systému. Modernizace systému spočívá mj. také v tom, že v některých případech může být totéž zařízení s malými úpravami použito též pro halonové alternativy (např. hasivo FE-13 může být s malými úpravami systému použito jako náhrada za H 1301). Rovněž tak může být znovu použito i detekční a poplachové zařízení. Samotné stanovení životnosti může být proto založeno na doporučeních výrobce a místních nebo mezinárodních normách. Kontroly a revize systémů by měly být prováděny vizuálně nejméně 1 x měsíčně, obsah nádob s halony by měl být kontrolován minimálně 1x za 6 měsíců. Ventily, potrubí a další zařízení by měly být kontrolovány s pomocí senzorů halonů. Nádob s hasivem by měly být vyměněny v případě, když dosáhne úbytek hasiva 5% jeho původní hmotnosti. Menší ztráty než 5% lze tolerovat. Problémy s detekčními systémy již výrobci daných zařízení většinou vyřešili. Navíc v EU podle vydané direktivy EU 89/336/EES by měly být detektory chráněny proti EMI (mobilní telefony apod.) Staré detekční systémy je zapotřebí modernizovat.

Závěrem doporučení byly vydány praktické pokyny k zacházení s halony:

- V žádném případě neprovádět testy provozuschopnosti zařízení se současným vypouštěním halonů. K zajištění kontrol provozní připravenosti systémů je připravována nová norma NFPA. Důvodem pro předcházející vypouštění systémů s halony nebyly проверки hasicí schopnosti systémů, nýbrž ověření integrity uzavřeného prostoru, distribuce hasiva a hasební koncentrace, pohyb podpěrných a nosných prvků potrubí a ověření správné fungování detektorů.
- Používání halonů omezit pouze na kritické aplikace, jinak používat halonové alternativy.



- Podpořit používání nejnovějších technologií, automatické detekce, vedení předepsané dokumentace o údržbě a integraci systémů.
- Začít používat zařízení pro recyklaci halonů, pro centrální skladování a detekci úniku halonů. Upravit veškerou legislativu.

Dalším doporučujícím dokumentem byl dokument Halonového mandátního výboru Montrealského protokolu vydaný v roce 1999 v Keni. Země s transformující se ekonomikou byly označeny jako CEITs. V tomto dokumentu bylo mimo jiné uvedeno doporučení zemím CEITs využívat recyklační stanice pro obnovu halonu v Maďarsku. V dokumentu bylo uvedeno doporučení, aby vlády zemí CEITs věnovaly více prostředků pro národní halonové banky vzhledem k tomu, že v těchto zemích není prvotní výrobce halonů. Dokument rovněž řeší nutnost započít s přípravou zařízení na likvidaci kontaminovaných halonů. Velký důraz dokument klade na vzdělávání a osvětový program, pořádání přednášek, výstav apod.

6.2. Historie budování Halonové banky v ČR

Projekt Halonové banky ČR řeší komplexní zajištění svozu, sběru, ukládání, odsávání, skladování, detekce, výdeje, monitoringu, odvozu odpadů, recyklace, regenerace a ekologické zneškodňování látek poškozujících ozonovou vrstvu Země.

Halonová banka ČR, její vznik a fungování se zaměřením na sledování, sběr, recyklaci, uskladňování, vydávání a monitoring látek poškozujících ozonovou vrstvu Země prolíná činnost společnosti ESTO Cheb s.r.o. od roku 1997. Slouží ke cti České republiky a příslušných orgánů Ministerstva životního prostředí, Státního fondu životního prostředí a dalších kompetentních orgánů státní správy, že vzápětí po ratifikaci Montrealského protokolu a vydání příslušných zákonů v ČR se myšlenka vytvoření funkční Halonové banky začala realizovat.

Již v roce 1993 byla vyhlášena veřejná soutěž na sběr, ukládání a skladování látek poškozujících ozonovou vrstvu Země a jako zvláštní kapitola této soutěže byla řešena i problematika halonů a dalších látek, které se jako hasiva používaly. Ve veřejné soutěži byla vybrána k realizaci projektu společnost Hagome s.r.o., se sídlem v Sokolově (dnes již společnost s návrhem na výmaz v obchodním rejstříku). Všechny proklamované cíle této akce zůstaly pouze na papíře a na likvidaci následků hospodaření této společnosti v oblasti látek poškozujících ozonovou vrstvu Země i ostatních látek, které podléhají zvláštnímu režimu (dle Zákona o chemických látkách) se musely podílet sanační firmy.

6.3. Současný stav sběru a skladování látek poškozujících ozonovou vrstvu Země

Po neúspěšné realizaci projektu u společnosti Hagome s.r.o. Sokolov vyvstaly úkoly, které bylo třeba řešit co nejdříve:

- Zabezpečit uskladnění halonů, používaných v ČR ve stabilních hasicích zařízeních a v hasicích přístrojích se současným zabezpečením jejich sběru a svozu



Obrázky číslo 3, 4: Nedokončená realizace Halonové banky ČR u firmy Hagome Sokolov – stav v roce 2000.



- Zabezpečit detekci látek
- Připravit látky na recyklaci a případně likvidaci
- Zabezpečit monitoring halonových alternativ pro možnost poskytování údajů, které jsou předávány mezinárodním organizacím
- Zabezpečit mezinárodní spolupráci a kooperaci

V roce 1997 byla oslovena Ministerstvem životního prostředí ČR společnost ESTO Cheb s.r.o. s tím, aby tato společnost pomohla zahájit praktickou činnost Halonové banky ČR. Bylo dohodnuto, že legislativní připomínky, případné požadavky a další časově náročné úkoly budou řešeny v průběhu procesu sběru.

V letech 2004–2006 byl realizován cestou finanční spoluúčasti SFŽP projekt, který je odrazem požadavků současné legislativy.

Základní teze Halonové banky mají zabezpečit realizaci hlavních cílů Halonové banky ČR:

- Halonová banka jako rezerva halonů
- Halonová banka jako možnost bezplatného uložení halonů (bezplatně do konce roku 2006)
- Halonová banka jako informační místo způsobů nakládání s halony včetně jejich recyklace, regenerace a zneškodňování
- Halonová banka jako garant mezinárodní spolupráce při plnění závěrů mezinárodních dohod
- Halonová banka jako monitorovací středisko uživatelů halonů a halonových alternativ
- Halonová banka jako garant plnění závěrů mezinárodních dohod, národních zákonů a vyhlášek

6.4. Základní činnosti Halonové banky ČR

A. Sběr, technické zabezpečení a ukládání látek

Problematika se týká látek používaných v oblasti požární ochrany, jejichž výroba byla dle Zákona o ochraně ozonové vrstvy Země ukončena, případně užívání zcela nebo částečně zakázáno dle nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 2037/2000. V letech 2004–2006 bylo sebráno 20 000 kg těchto látek.

Činnost HB ČR zahrnuje

- Zabezpečení vlastního svozu a sběru látek, jejichž výroba byla zákonem o ochraně ozonové vrstvy Země č. 86/95Sb. ukončena.

Na základě dostupných informací (prezentace, výstavy, Internet, informace MŽP, SFŽP, TUPO, MV ČR, referáty CO Okresních úřadů, Hasičské záchranné sbory okresů) se majitel látky spojí s pracovníkem HB ČR a obdrží informace o možnosti uložení a formě dopravy:

- Látka je přivezena uživatelem (výjimečné případy)
- Látka je přivezena cizí dopravní firmou
- Látka je přivezena provozovatelem HB

Dovezená látka se ukládá na úložišti. Úložiště je dislokováno v průmyslové zóně cca 1 km od Chebu. Od konce roku 2006 je sklad Halonové banky přemístěn do objektu Školícího střediska látek poškozujících ozonovou vrstvu a ovlivňujících klimatický systém Země, který se nalézá v průmyslové zóně města Cheb.

Po převzetí látek k uložení a jejich zvážení je vydáno potvrzení o odevzdání látek do HB ČR.

Vzhledem k vysokým nárokům na detekci látek se detekce v místě sběru neprovádí. Současný stav sběrného místa vyjadřuje obrázek číslo 14.

Jako obaly pro regulované látky slouží kontejnery a tlakové nádoby. Je nutno počítat s průběžným plněním legislativy Institutu technické inspekce v souvislosti s prováděním tlakových zkoušek těchto kontej-



Obrázek číslo 5: Stav sběrného místa Halonové banky ČR k 30. 8. 2006



nerů. Kontejnery musí splňovat legislativu EU danou nařízením PED 97/23/CEE.

Tlakové zkoušky: podle ČSN 078304, 078305 a direktivy EU č. PED 97/23/CEE se na kontejnerech i tlakových lahvích provádí tlakové zkoušky 1x za 5 let. K provádění těchto zkoušek je provozovatel Halonové banky certifikován orgány ITI. Před provedením tlakové zkoušky lahve nebo kontejneru je nutno látku přepustit pomocí čerpadla.

Při přečerpávání halonů do jiných kontejnerů ať již z důvodů skladování nebo provádění tlakových zkoušek kontejnerů je třeba dodržovat ustanovení mezinárodně platné normy ISO 7201 – 2. Tato norma podrobně stanovuje postupy přečerpávání halonů z jednoho kontejneru do druhého, plnění a vyprazdňování nádob hasicích přístrojů a kontejnerů stabilních hasicích zařízení, manipulaci s kontejnery, přečerpávání halonů z kontejnerů určených k sešrotování, vyčištění, kontrolu vnitřku nádoby, tlakové zkoušky apod. Cílem postupů je zabránit nechtěným emisím halonů do atmosféry.

Zabezpečení signalizace pro případ úniku látek:

Halogenderiváty uhlovodíků jsou látky, jejichž primární toxicita je relativně nízká. Ve směsi se vzduchem na volném prostranství je prakticky nulová. K detekci příznaků otravy, která je dána nevolností, případně únavou je nutno se pohybovat v prostoru, kde je koncentrace látek větší než 10% po dobu více než 4 hodiny. Vážnější jsou účinky anestetické, které má většina těchto látek.

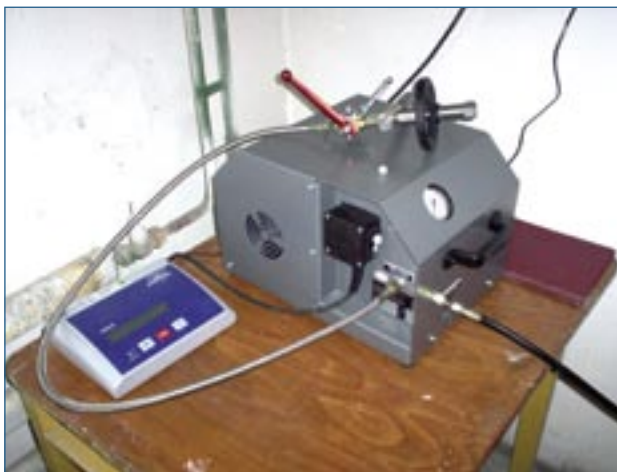
Prostor skladu je zabezpečen detektorem halogenderivátů uhlovodíků (halogen – selective detector). Tento detektor detekuje plyny obsahující brom, chlor, fluor nebo jod. Nevýhodou detektoru je jeho



Obrázek č. 6: tlakovací zařízení



Obrázek č. 7: zařízení pro tlakování nádob



Obrázek č. 8: mobilní čerpací zařízení



Obrázek č. 9: zařízení pro vytáčení ventilů tlakových nádob



neschopnost specifikovat druh uniklé látky, výhodou je schopnost detekce koncentrace látek v ovzduší od 5ppm, nenáročnost na obsluhu, údržbu a schopnost kalibrace.

Zabezpečení chodu administrativy:

K zabezpečení chodu administrativy je nutno prostory situovat odděleně od úložiště.

Prostředky pro zjišťování množství skladovaných látek a jejich přečerpávání do obalů jsou následující:

- Váhy: pro uskladnění látek většinou v tlakových lahvích nutno zajistit váhu s rozsahem 0–200 kg. Ostatní přečerpávání do kontejnerů o vyšší hmotnosti mimo rozsah váhy je zapotřebí provádět postupně za současného zapisování hmotnosti přečerpávané látky.
- Čerpadla – nízkotlaké a vysokotlaké čerpadlo pro přečerpávání halonů: při manipulaci s halony jako jsou provádění tlakových zkoušek, zjištění úniků halonů apod. je nutno tyto přečerpat do záložních kontejnerů. Je třeba počítat s tím, že neexistuje univerzální čerpadlo pro všechny druhy halonů vzhledem k jejich odlišným fyzikálně-chemickým vlastnostem, zejména bodu varu. Hodnoty odečtu čerpadla je nutno přizpůsobit evropskému standardu ISO.

Zajištění zdvihací a manipulační techniky.

Zdvihací technika slouží k manipulaci s kontejnery a tlakovými lahvemi ve vertikální poloze do výšky nutné k vyložení a naložení nákladu.

Manipulační technika slouží k manipulaci s tlakovými lahvemi v horizontální poloze a k jejich dopravě od dopravního prostředku do úložiště.

Zajištění dopravní techniky:

Pro dopravu látek je používáno uzavřené vozidlo.

Provádění evidence sebraných látek.

Při provádění sběru látek poškozujících ozonovou vrstvu Země je vydáváno potvrzení o předání těchto látek do HB ČR. Potvrzení jsou evidována a každoročně předávána MŽP ČR, odboru ochrany ovzduší. Evidence je v souladu s požadavky EU. 1 x za 6 měsíců je vydáváno hlášení pro SFŽP a MŽP ČR o sebraných látkách, 1 x za 12 měsíců pak přesný přehled sběru látek.

B. Recyklace (regenerace) látek a jejich příprava k případné likvidaci

Obsah stabilních hasicích zařízení nebo hasicích přístrojů ne vždy odpovídá deklarované látce a proto



Obrázek č. 10 Stav sběrného místa - skladu halonů v nádobách



Obrázek č. 11 – signalizační zařízení pro případ úniku látek



Obrázek č. 12: dopravní technika



po provedení sběru mezi první úkony patří analýza obsahu nádob. Teprve po provedení analýzy je možno rozhodnout v souladu s nařízením MŽP ČR, zda získanou látku recyklovat nebo likvidovat.

Pro analýzu vzorků a jejich další zpracování byla dohodnuta spolupráce s Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze, konkrétně s Ústavem energetiky VŠCHT a Ústavem ropy a petrochemie VŠCHT. Výsledkem pokusů se vzorky hasiv H 1011 (tj. CH_2ClBr), FM – 100TH (tj. CHF_2Br) a H 1301 (tj. CF_3Br) je obširný materiál, který je připojen k doktorské disertační práci formou příloh a ve vlastní práci bude pouze zkráceně komentován.

Ve zprávě výše jmenovaných ústavů VŠCHT po nutném popisu použitého zařízení pro analýzu a uvedením pracovních postupů následuje popis získaných výsledků v následujícím pořadí:

- rozbor základní suroviny (hasiva) a určení jeho složení
- likvidace hasiva v redukčním a oxidačním prostředí a analýza vzniklých plynných produktů
- vyhodnocení výsledků

Při analýze hasiva H 1011 bylo zjištěno, že ve vzorku je sice v převaze základní složka, tj. bromchlormethan, ale kromě uvedené sloučeniny bylo ve vzorku identifikováno dalších 20 složek, některé ve větším množství (např. dibrommethan), jiné pouze ve stopovém množství.

Při stanovení produktů hoření hasiva H 1011 v oxidačním prostředí byly pokusy provedeny jednak při mírném, jednak při vysokém přebytku vzduchu.

Spalováním H 1011 při mírném přebytku vzduchu vznikly následující produkty:

- brom a chlorderiváty methanu (v převaze), méně pak brom a chlorderiváty ethanu a chlorderivát benzenu
- aromatické uhlovodíky – toluen a styren
- oxidační produkty, konkrétně pak aldehydy C_6 až C_9

Spalováním H 1011 za vysokého přebytku vzduchu (300 %):

- došlo k totální likvidaci aromatických uhlovodíků a neobjevují se zde ani jejich halogenderiváty
- v převaze jsou přítomny brom a chlorderiváty methanu a ethanu a objevil se i chlorderivát ethylenu
- zvýšil se obsah aldehydů C_8 a C_9

Při spalování H 1011 v redukční atmosféře vznikají:

- v převaze brom a chlorderiváty methanu
- jsou přítomny aromatické uhlovodíky typu xylen a styren.

Při spalování hasiva FM – 100TM v oxidační atmosféře vznikají:

- v převaze fluor a bromderiváty methanu, byl zaznamenán i výskyt difluorchlormethanu a bromethanu.
- Oxidační produkty typu ethanol a diethylether.

Spalování hasiva FM – 100TM v redukční atmosféře vznikají:

- fluor a bromderiváty methanu a propanu a rovněž tak bromderiváty nenasycených uhlovodíků ethenu a propenu. Je přítomen i fluorchlorderivát methanu.
- je zapotřebí upozornit na přítomnost nebezpečného brombenzenu s hepatotoxickými a mutagenními vlastnostmi.
- z kyslíkatých sloučenin byla identifikována kyselina octová



Obrázek č. 13: recyklace a regenerace látek



Obrázek č. 14: detekce látek



Třetím typem analyzovaného hasiva byl známý a dříve často používaný H 1301. Jeho rozbor potvrdil předpoklad, že hasivo je opět směsí několika látek.

Spalováním H 1301 v redukční atmosféře vznikají:

- přednostně brom-fluorderiváty methanu, dále pak bromderiváty ethanu a ethenu
- uhlovodíky typu 1,3-butadien a benzen

Spalováním H 1301 v oxidační atmosféře vznikají:

- fluor-chlorderiváty ethanu, bromderiváty ethenu a ethanu
- brom-fluorderiváty methanu a v malém množství další halogenderiváty
- brombenzen byl nalezen pouze v malém množství

Závěrem lze konstatovat, že vzorky hasiv z hasicích přístrojů přesně neodpovídají na přístroji deklarované sloučenině a hasivo je často v podstatě směsí halogenderivátů. Například ve vzorcích z hasicích přístrojů kde měly být pouze bromfluorderiváty byla při jejich spalování určena i přítomnost chlorovaných sloučenin. Spalováním vybraných hasiv v závislosti na charakteru prostředí vzniká vždy široká sobě si podobná škála sloučenin.

Sortiment laboratorním spalováním vzniklých sloučenin je obdobný látkám vznikajícím při hašení reálného požáru pomocí halonů.

Při provádění detekčních postupů včetně odebrání vzorků je nutno se řídit normami ISO, které byly pro tento účel vydány. Jsou to:

ISO 3363 – Fluorochlorované hydrokarboný – zjišťování kyselosti – titrační metoda

ISO 3427 – Plynné halogen-hydrokarboný – odebrání vzorků

ISO 5789 – Fluorované hydrokarboný – zjišťování netěkavých reziduí

Recyklace již uložených látek je prováděna na základě zvláštního požadavku MŽP ČR za účelem získání chemicky čisté látky s možností dalšího použití (strategické zásoby hasiva apod.).

Vlastní recyklace látek musí být v plném souladu s normou ISO 7201-1, ve které jsou stanoveny požadavky mezinárodního standartu na hasiva – halogenované uhlovodíky – po provedené recyklaci. Kromě požadavků na vlastnosti halonů po recyklaci jsou v této normě uvedeny i odkazy na způsob provádění metod zjišťování vlastností halogenovaných uhlovodíků před recyklací. (odkazem na ISO normy)

Popis vlastní recyklace látek je obsažen v rozsáhlé publikaci pod názvem Recovery and conditioning for halon, vydané výrobcem recyklačního zařízení, společností Walter Kidde Aerospace, Inc., USA.

C. Výdej recyklovaných látek

Výdej recyklované látky probíhá na základě povolení MŽP ČR.

Vlastní průběh procesu se skládá z následujících kroků:

- žadatel požádá o výdej recyklované látky u MŽP ČR
- MŽP ČR posoudí a ověří nutnost potřeby recyklované látky (např. pro účely vojenských aplikací, jaderné energetiky, doplnění ztrát při servisu apod.)
- v případě kladného vyjádření orgánů MŽP ČR je látka v požadovaném množství z HB ČR vydána.

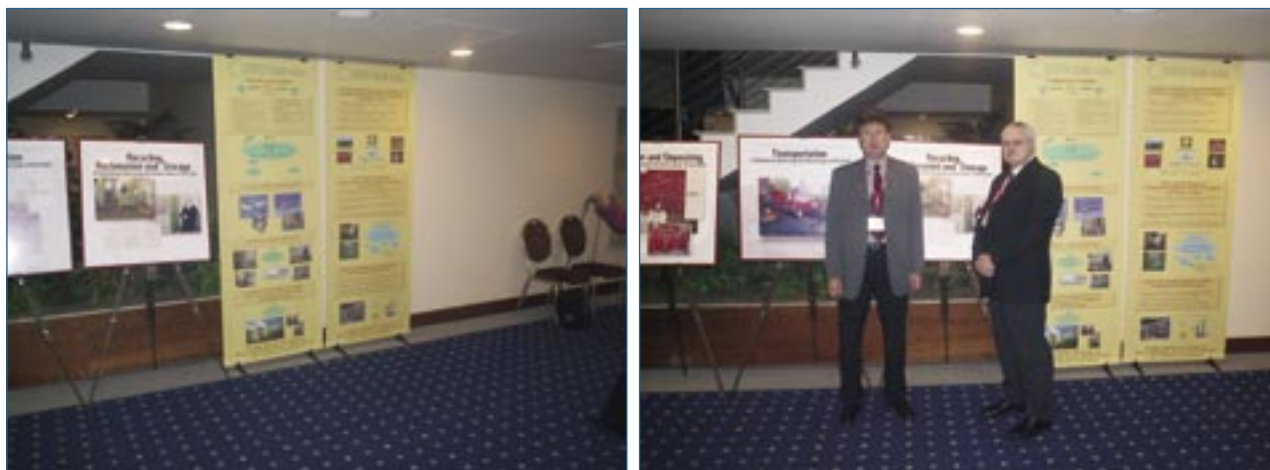
Vlastnosti látek po recyklaci musí být v plném souladu s požadavky stanovenými normou ISO 7201-1 (Fire protection – Fire extinguishing media – Halogenated hydrocarbons)

D. Monitoring látek

Odpovědný pracovník Halonové banky ČR 1 x za 6 měsíců ověřuje a dokládá stav zásob látek na území ČR. U látek, u kterých je doposud povolen vývoz, dovoz a výroba tyto informace získává spoluprací s uživateli. Potřebné informace mu jsou předávány na základě



Obrázek č. 15: technologie potřebné pro recyklaci a regeneraci



Obrázky č. 16,17: prezentace Halonové banky ČR

pověření MŽP ČR, dále díky aktivní spolupráci se SFŽP, ČIZP, TUPO, MV ČR, HK ČR, profesních komor pracujících v oblasti PO apod.

Monitorovací činnost zahrnuje:

- sledování množství dovezených látek, které dříve nebyly monitorovány a jejichž stav na území ČR lze zjistit pouze odhadem při spolupráci s uživateli. U látek skupiny I přílohy C Montrealského protokolu se monitoring provádí na základě přesného určení a monitorování činnosti dovozců evidovaných u MŽP ČR.
- s předstihem jsou rovněž monitorovány látky jejichž produkce je dosud časově neomezena, tj. látky s ODP = 0, GWP > 0

E. Mezinárodní spolupráce při ustanovení HB ČR

Jak ukazují dosavadní národní i mezinárodní zkušenosti, je ustanovení HB nutnou součástí a podmínkou správného hospodaření s halogenderiváty uhlovodíků. Při této činnosti je třeba dodržovat příslušná ustanovení EU a současně využívat dobré zkušenosti těch států, kde HB s úspěchem funguje.

Výsledky mezinárodní spolupráce je třeba zveřejňovat a informovat tak odbornou i laickou veřejnost například formou:

- odborných publikací, vystoupením na konferencích, zveřejňováním dosažených výsledků apod.
- pořádáním Dnů ozonové vrstvy Země v souladu s výše uvedenými cíli
- využitím Internetu a dalších podobných prostředků

V rámci této činnosti byla propojena internetová stránka www.esto.cz se stránkou MŽP ČR www.env.cz. Na této stránce je možno získat základní informace o činnosti Halonové banky ČR, kontaktech apod.

Prezentace Halonové banky ČR proběhla na 16. zasedání signatářů Montrealského protokolu Praha listopad 2004



7. ZÁVĚR

Halogenderiváty uhlovodíků měly a mají své určitým způsobem nezastupitelné místo v současném moderním světě. Využívají se například v chemickém průmyslu, chladírenské a klimatizační technice, lékařství, hasební technice a jinde.

Halogenderiváty uhlovodíků jsou hasiva s vynikajícími hasebními vlastnostmi, v některých oblastech života zatím nenahraditelné jinými hasivy. Při hodnocení jejich vlivu na život je nutno říci, že většina z nich je jistým způsobem více či méně toxická, což však platí o převážné většině chemikálií.

Těžiště příspěvku je kapitola šestá pojednávající o halonovém managementu a historii činnosti Halonové banky ČR. Kapitola vyjadřuje základní techniku, legislativu a metodiku sběru, ukládání, skladování, detekce, monitorování, recyklace a likvidace halogenderivátů uhlovodíků a to včetně spolupráce na mezinárodní úrovni.

Otázkou, která je doposud v pohybu jsou legislativní opatření mezinárodních společenství. To se vypořádalo beze zbytku s problematikou poškozování ozonové vrstvy Země, podle názoru autora však čeká na mezinárodní úrovni mnoho práce v oblasti snižování zatížení daného GWP (tzv. skleníkový efekt). První kroky učinilo ES směrnicí 842/2006.

Halonová banka se díky spolupráci s MŽP a SFŽP stala místem svozu, sběru, ukládání, odsávání, skladování, detekce, výdeje, monitoringu, odvozu odpadů, recyklace, regenerace, a ekologického zneškodňování halonů, mezinárodní spolupráce jako i centrem monitorování dosavadních uživatelů, monitorování množství a druhů halonových alternativ na území ČR.

Seznam použitých publikací:

1. Hrdý R.: Nové druhy halonových hasiv v ČR, Sborník semináře Ministerstva průmyslu a obchodu ČR, Jihlava, 1996
2. Hrdý R.: Vytvoření halonové a freonové banky ČR, Sborník referátů mezinárodní konference Požární ochrana 97, Ostrava, 1997
3. Orlíková K., Hrdý R.: Poznatky s použitím nových druhů hasiv, Sborník referátů mezinárodní konference Požární ochrana 99, Ostrava, 1999
4. Orlíková K., Hrdý R., Štroch P.: Nové druhy moderních hasiv a jejich technický význam, Sborník referátů mezinárodní konference Fireco 99, Trenčín, 1999
5. Orlíková K., Hrdý R., Štroch P.: Moderní hasiva použitelná v dřevařském průmyslu, Sborník referátů Wood a fire safety, 4th International Scientific Conference, Štrbské Pleso 2000
6. Hrdý R.: Výměna hasiv v bojové technice armády ČR, Sborník referátů mezinárodní konference Modernizace obrněné techniky AČR, Vyškov, 2000
7. Dzurenda J., Hrdý R., Novák M., Špaček J.: Řešení požární ochrany objektů BVP – 1/2 a T-72 při využitích stávajících stabilních hasicích systémů a nových hasiv na bázi halonových alternativ III. generace, Alternativní technický návrh pro volbu optimální varianty, Vyškov, 2001
8. Hrdý R.: Halony – kam s nimi?, časopis Hoří 150, číslo 1/98, Praha 1998
9. Hrdý R.: Přenosné hasicí přístroje a malá hasicí zařízení, Seminář Požární ochrana staveb 99, J. Seidl a kol., Brno 1999
10. Dzurenda, Joska, Novák, Hrdý, Záměna hasicí náplně u PPZ T-72 a BVP všech modifikací, Vyškov 2001
11. Dzurenda, Joska, Novák, Hrdý, Průběžná zpráva za rok 2001 o výsledcích funkčních zkoušek stabilních hasicích systémů bojového vozidla pěchoty BVP-1 a tanku T-72 naplněných náhradním hasivem FE-36



Synopsis

Mr. Roman Hrdy, ESTO Cheb ltd. company director and author, has been active in the field of halogenderivates of hydrocarbons since 1994. In 2002, he finished his doctoral study programme – specialized in the Czech Republic Halon bank – at the VŠB – Technical university of Ostrava. Since 1997, he has been working as a manager of the Czech Republic Halon bank. The Halon bank was established in cooperation with the Czech Ministry of Environment and with the contribution of the State environmental fund. Mr. Hrdy was also participant of the 16th Montreal protocol meeting, which took place in Prague in 2004 and ECA meeting in Prague and Cheb in 2006.

The article **Substitution of extinguishing agents and halon management** describes implementation of extinguishing agents based on the halogenderivates of hydrocarbons in the Czech Republic, especially halons and their alternatives in last 20 years in fire protection. In this article is also described, the history and bulding of the halon management and the Halon bank of the Czech Republic, together with showing project's actual outcomes and international cooperation in the field of Earth's ozone layer protection.



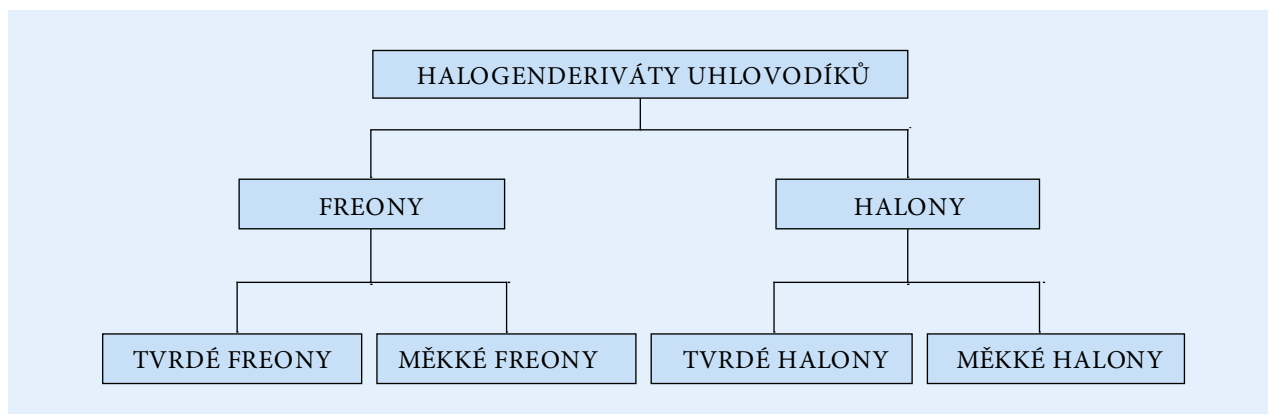
Halogenderiváty uhlovodíků v hasební technice

Roman Hrdý

Halogenderiváty uhlovodíků jsou synteticky připravené organické sloučeniny. Odvozujeme je od uhlovodíků substitucí vodíkových atomů v jejich molekule halovými prvky. V průmyslové praxi mají široké použití. Jako příklady lze uvést:

- klimatizační zařízení,
- chladicí zařízení,
- chemický průmysl,
- zdravotnictví
- aerosolové výrobky,
- hasicí zařízení a další oblasti.

V průmyslové praxi je známe pod obchodním označením freony, v hasební technice je vžitě pojmenování halony. Uvedené dvě skupiny látek se liší od sebe zastoupením halových prvků v molekule. Pro běžnou orientaci platí následující dělení:





Tvrdé halony jsou skupinou halogenderivátů, které mají následující prvkovou skladbu molekuly: uhlík, z halových prvků mohou obsahovat v molekule fluor nebo chlor a vždy obsahují brom. Mají vynikající hasební vlastnosti, ale nepříznivý vliv na životní prostředí, zejména na ozonovou vrstvu Země. Jejich výroba je podle mezinárodních smluv dnes již zastavena. Patří sem např. halony 1301, 1211 a další. Jejich použití je v ČR povoleno dle nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 2037/2000 příloha VII v řádech desítek tun.

Měkké halony označené zkratkou **HBFC** obsahují v molekule vedle uhlíku, fluoru, chloru a bromu i vodík. Látky s takovou skladbou molekuly mají podstatně kratší atmosférickou životnost, k ozonové vrstvě se chovají asi o 90 % ohleduplněji, nicméně jejich výroba, opět podle mezinárodních úmluv, skončila k 1.1. 1996. Do této skupiny patří např. hasební látka FM-100™. Jeho distribuce byla do ČR realizována firmou Pyrokontrol v řádech desítek tun.

Tvrdé freony označené zkratkou **CFC** mají v molekule uhlík, fluor a chlor. Nesmí obsahovat brom v molekule. Měly a dosud mají význam v chladírenské technice a v chemickém průmyslu. Pro svůj vliv na životní prostředí je jejich výroba omezena datem 1.1. 1996.

Měkké freony označené zkratkou **HCFC** obsahují v molekule vedle uhlíku, fluoru a chloru i vodík a k životnímu prostředí se chovají ohleduplně. Proto je jejich použití povoleno do 1.1. 2030. Poslouží v chladírenské technice, v chemickém průmyslu, ale i jako hasební látky. Do této skupiny patří např. základní složka hasební látky HALOTRON I. Tato látka se do ČR dovážela od roku 1995 v řádu desítek tun. V současné době se hasivo používá pro plnění přístrojů určených k použití v civilním a vojenském letectví.

Tabulka 5.1 uvádí regulaci a zákaz produkce halogenderivátů uhlovodíků podle Kodaňského dodatku k Montrealskému protokolu. Základem pro regulaci je spotřeba příslušné skupiny látek z roku 1986.

Tabulka 5.1 Regulace a zákaz produkce halogenderivátů dle Kodaňského dodatku k Montrealskému protokolu

Druh látky	Regulace	Zákaz
Halony	–	1.1.1994
HBFC	–	1.1.1996
CFC	od 1.1. 1994 snížit o 70% základu	1.1.1996
HCFC	od 1.1. 2004 snížit o 35% základu	
	od 1.1. 2010 snížit o 65% základu	
	od 1.1. 2015 snížit o 90% základu	
	od 1.1. 2020 snížit o 99,5% základu	1.1.2030
Tetrachlormethan	od 1.1. 1994 snížit o 85% základu	1.1.1996

Jelikož při výkladu o vlastnostech, použití a vlivu halogenderivátů na životní prostředí bude použito nových pojmů, další odstavce budou věnovány vysvětlení hodnot koeficientů, charakterizující vlastnosti halonů, halonových alternativ, ale i jiných hasebních látek.

Hasební koncentrace

Hasební koncentrace je nejmenší množství hasební látky v ovzduší požáru, kterým se uhasí hořící hořlavina. Při použití plyných hasebních látek s prostým dusivým efektem je možno tuto hodnotu poměrně snadno vypočítat s použitím experimentálních údajů o nejmenší koncentraci kyslíku potřebné k hoření hořlaviny. Tento výčet byl uveden v kapitole 4.1.2 na příkladu oxidu uhličitého jako hasební látky.

V případě hasebních látek s chemickým hasebním efektem však musíme vycházet pouze z přímých experimentálních údajů; teoretický výpočet není možný. Ponejvíce se užívá laboratorních výsledků hašení laminárního plamene n-heptanu v normalizovaném hořáku (cup burner).

V tabulce 5.2 jsou uvedeny průměrné hodnoty (se směrodatnou odchylkou) hasebních koncentrací některých plyných hasiv podle údajů následujících laboratoří: NRL (Naval Research Laboratory), 3M (Minnesota Mining and Manufacturing Co), NMERI (New Mexico Engineering Research Institute), GLCC (Great Lakes Chemical Company), Fenval a Nist.



Tabulka 5.2 Hasební koncentrace některých plyných hasiv

Hasební látka		Hasební koncentrace (% obj) $\pm$ směrodatná odchylka
Označení	Chemický vzorec	
Dusík	N_2	32
Halon 1301	CF_3Br	$3,27 \pm 0,37$
HCFC-227ea	C_3HF_7	$6,16 \pm 0,32$
HCFC-23	CHF_3	$12,26 \pm 0,36$
HCFC-125	C_2HF_5	$8,83 \pm 0,66$

Kromě pojmu hasební koncentrace se při projektování hasicích systémů používá také pojem projektovaná hasební koncentrace (design concentration). Tato projektovaná hasební koncentrace představuje obvykle 1,2 násobek hasební koncentrace, neboť zahrnuje také 20%-ní bezpečnostní faktor.

Významným způsobem aplikace plyných hasiv je také možnost jejich využití pro inertizaci výbuchu. V souvislosti s tím hovoříme o inertizační koncentraci.

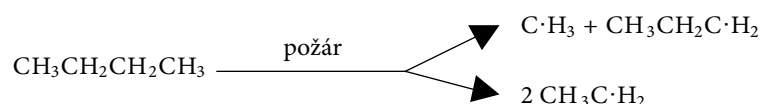
Inertizační koncentrace je nejnižší koncentrace hasební látky ve směsi „palivo – vzduch – hasební látka“, která je potřebná pro zabránění neočekávaného nárůstu tlaku této směsi vystavené iniciačnímu zdroji. Tabulka 5.3 uvádí inertizační koncentrace některých halonových alternativ pro různá paliva. (% obj.)

Tabulka 5.3 Inertizační koncentrace některých halonových alternativ

Halonová alternativa		Palivo	Inertizační koncentrace (% obj.)
Označení	Chemický vzorec		
HCFC-23	CHF_3	methan	20,2
HCFC-125	C_2HF_5	methan	14,7
HCFC-227ea	C_3HF_7	methan	8
HCFC-směs A	⁷⁾	methan	13,3
Halon 1301	CF_3Br	izobutan	6,7
HCFC-227ea	C_3HF_7	izobutan	11,3
HBFC-22B1	CHF_2Br	izobutan	11,3
Halon 1301	CF_3Br	propan	6 až 7,7
HCFC-23	CHF_3	propan	20,2
HCFC-125	C_2HF_5	propan	15,7
HCFC-227ea	C_3HF_7	propan	12
HBFC-22B1	CHF_2Br	propan	11,7
HCFC-směs A	⁷⁾	propan	18

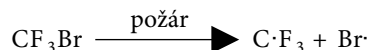
Halonové alternativy v hasební technice

Halogenid uhlovodíků, patřící do skupiny halonů, mají vynikající hasební vlastnosti. Hasí rychle, čistě a bezpečně díky chemickým reakcím probíhajícím mezi halonem a hořící látkou. Halon se v plameni rozpadá na radikály, které rychle a bezpečně přivodí terminační reakci radikálů hořlavé látky vzniklých požárem. Jako příklad lze uvést uhlovodík butan rozpadající se při teplotě požáru na následující radikály:





Všechny reakcí vzniklé radikály lze obecně označit R· nebo R· Halon, např. 1301, se v požáru rozloží následovně:



Při zásahu se radikály hasební látky spojují s radikály uhlovodíků a požár je uhašen ve velice krátké době.

Uhašení požáru je doprovázeno řadou vedlejších reakcí a vznikem takových toxických produktů, jako jsou halové prvky, halogenovodíky, halogenderiváty kyseliny uhličitě, případně další látky. Toxické produkty vzniklé rozkladem hasební látky při požáru charakterizujeme jako tzv. sekundární (pyrolytickou) toxicitu hasiva.

Halony řadu let sloužily jako čisté a účinné hasivo. Od 70. let 20. století se monitoruje jejich neblahý vliv na životní prostředí (vysoké hodnoty ODP, GWP, AL). Podle Montrealského protokolu z roku 1987 a Kodaňského dodatku k tomuto protokolu z roku 1992 platí zákaz výroby halonů od 1. 1. 1994. Přesto existují oblasti v hasební technice, kde otázka jejich náhrady není dosud vyřešena (např. raketová technika, jaderná energetika, vojenské letectví a další).

Výzkum, ve snaze nalézt za halony odpovídající náhradu, vyvinul tzv. halonové alternativy, a to ve třech kategoriích.

Halonové alternativy I. kategorie. Jsou to organické halogenderiváty, které vedle uhlíku a halových prvků včetně bromu obsahují v molekule vodík. Jejich skupinové označení je HBFC.

Tato skupina látek si zachovává výborné hasební vlastnosti díky bromu vázanému v molekule. Je ekvivalentní náhradou klasických halonů pro hašení (1 kg HA za 1 kg halonu). Stávající hasicí zařízení pro halony lze pro I. kategorii halonových alternativ použít s minimálními úpravami (např. změna těsnicího materiálu). Koncentrace potřebná pro hašení je asi 4 % obj.

Brom v molekule těchto látek zaručuje vynikající hasební vlastnosti a v kombinaci s vodíkem výrazně snižuje jejich životnost v atmosféře. Kodaňský dodatek k Montrealskému protokolu žádá pro halogenderiváty hodnotu ODP menší než 0,2. Uvedenou kombinací prvků v molekule tuto hodnotu nelze dosáhnout, a proto povolená doba produkce halonových alternativ I. kategorie ve státech, které ratifikovaly Kodaňský dodatek, končí 31. 12. 1995. Příkladem hasební látky, patřící do uvedené kategorie, je FM-100™.

Halonové alternativy II. kategorie. Obsahují v molekule uhlík, vodík a z halových prvků fluor a chlor. Molekula neobsahuje brom! Skupinové označení těchto látek je HCFC.

Tato skupina látek má rovněž velmi dobré hasební vlastnosti a tvoří podstatný podíl ve směsných hasebních látkách plynného skupenství. Žádaného hasebního efektu je dosaženo při koncentracích hasební látky 6 až 7 % obj. Kladnou vlastností halonových alternativ II. kategorie je nízká hodnota ODP v rozmezí 0,02 až 0,15 a kratší doba atmosférické životnosti kolem 10 let. Výrazné uplatnění nalézá skupina halonových alternativ II. kategorie jako náhrada za freony v chladírenské a klimatizační technice, neboť používání freonů je rovněž omezeno datem 1. 1. 1996. Příkladem hasební látky, kterou lze zařadit do této kategorie, je HALOTRON I.

Halonové alternativy III. kategorie. Obsahují v molekule uhlík, vodík a z halových prvků pouze fluor. Skupinové označení těchto látek je HFC.

U látek této kategorie se setkáváme se sníženou hasební účinností. Sloučeniny neobsahují v molekule chlor a brom a jejich hasební vlastnosti jsou založeny pouze na přítomnosti fluoru v molekule. U halonových alternativ III. kategorie je spotřeba hasicího media vyšší než u předcházejících kategorií. Při hašení je třeba použít koncentrací asi 10 % obj., doba hašení je delší a sekundární toxicita, vznikem až 10x většího množství halogenovodíku při hašení, je vyšší. ODP v této skupině látek je ideální a rovná se nule. Hasební látkou z této skupiny je FM-200™.

V závěru kapitoly o halonových alternativách je uvedena tabulka s možností srovnání ODP a toxicity halonových alternativ a klasických halonů.

Tabulka 5.9 Vlastnosti některých halonových alternativ ve srovnání s klasickými halony

Obchodní název	Chemický vzorec	Kategorie	ODP	Toxicita LC 50 (ppm)
Halon 1301	CF_3Br	–	10–14	800 000
Halon 1211	CF_2ClBr	–	3	131 000
FM-100™	CHF_2Br	I	0,7	108 000
HCFC-22	CHF_2Cl	II	0,05	220 000
HCFC-123	CF_3CHCl_2	II	0,02	32 000



Obchodní název	Chemický vzorec	Kategorie	ODP	Toxicita LC 50 (ppm)
HCFC-124	CF_3CHFCl	II	0,02	210 000
HFC-23	CHF_3	III	0	700 000
FM-200™	CF_3CHF_2	III	0	800 000

5.5 Praktické uplatnění halonových alternativ v hasební technice

Halonovou alternativou I. kategorie, kterou americká firma Great Lakes Chemical Corp. produkovala jako náhradu za zakázané halony, je hasební látka FM-100™ chemického vzorce CHF_2Cl . Srovnání jejích vlastností s klasickými halony uvádí tabulka 5.10.

Tabulka 5.10 Srovnání vlastností halonů s halonovou alternativou FM-100™

Chemická struktura		Halon 1301	Halon 1212	FM-100™
		CF ₃ Br	CF ₂ ClBr	CHF ₂ Br
Molekulová hmotnost (g/mol)		148,5	165,4	130
Teplota varu (°C)		-58	-4	-15
Elektrická vodivost		nevodivý	nevodivý	nevodivý
ODP		10–14	3	0,2–1.1
AL (roky)		80–150	20–40	5–7
LC50 (4 hodiny) (ppm)		800 000	131 000	108 000
Koncentrace při hašení (% obj.)		3,5	3,8	4
Rozklad na vedlejší produkty: velikost požáru	0,24 m ²	15 ppm HF	více než u H 1301	5 ppm HF
Rozklad na vedlejší produkty: velikost požáru	305 m ²	25 ppm HBr		<4 ppm HBr

Halonová alternativa FM-100™ má molekulu složenou z atomů uhlíku, vodíku, fluoru a bromu. Přítomnost bromu v molekule zaručuje její výborné hasicí vlastnosti, ale zvyšuje hodnotu ODP. Vodík v molekule nepříznivé účinky bromu na životní prostředí tlumí (zkracuje atmosférickou životnost této hasební látky), ale nezajistí hodnotu ODP pod 0,2. Výroba, dovoz a vývoz FM-100™ končí, podle regulí Kodaňského dodatku k Montrealskému protokolu, dnem 31. 12. 1995. Zatím je FM-100™ v ČR používanou hasební látkou, s výhledem na její sběr a uskladnění v Halonové bance.

Firma uvádějící na trh hasební látku FM-100™ je rovněž výrobcem halonové alternativy III. kategorie, vzorce C_3HF_7 , obchodního názvu FM-200™. V porovnání s předcházející hasební látkou postrádá v molekule brom, a to zhoršuje její hasební vlastnosti. Její ODP je rovno nule, primární toxicita je obdobná toxicitě halonu 1301, ale sekundární toxicita je vyšší vlivem uvolněného HF vzniklého rozkladem hasební látky na požářišti. Pro hašení požárů se používá v koncentraci 10 % obj. Koncentrace vzniklého HF je 6 až 10krát vyšší než při hašení halonem 1301.

Ve snaze zlepšit hasební efekt, snížit zejména sekundární toxicitu a zachovat nízké hodnoty ODP, byly prováděny zkoušky se směsí halonových alternativ. Publikované výsledky se směsí 27 % hm FM-100™ a 73 % hm FM-200™ svědčí o zachování dobrých hasebních vlastností a snížení množství HF a HBr vzniklého při zásahu. Výsledky zkoušek uvádí tabulka 5.11.

Tabulka 5.11 Vznik halogenovodíků při použití halonů a halonových alternativ jako hasebních látek

Hasební látka	Halon 1301	FM-100™	FM-200™	Směs FM-100™, FM-200™
Požítá koncentrace hasební látky (% obj.)	5	5	10	10
Produkce HF – malý oheň (ppm)	2,7–5,1	2,9–4,9	–	–
Produkce HF – velký oheň (ppm)	29–126	33–76	380–626	132–201
Produkce HBr – malý oheň (ppm)	1,3–3,9	1.4.2024	–	–
Produkce HBr – velký oheň (ppm)	19–31	23–41	–	53–79



Vznik halogenovodíků u hasebních látek uvedených v předchozí tabulce byl otestován při hašení požárů n-heptanu, přičemž za malý oheň byl považován oheň = 55 cm² hladiny paliva na 28 m³ prostoru a za velký oheň byl považován oheň = 550 cm² hladiny paliva na 28 m³ prostoru. Testovací zařízení bylo u všech hasicích médií stejné.

Hasební látka FM-200[™] je v prodeji i v ČR.

Technologické a vysoce náročné ekologické požadavky splňují v současnosti takové hasební látky, které vznikají smícháním několika chemických jedinců. Jsou to hasební látky směsné a jejich výsledné vlastnosti jsou obvykle lepší než vlastnosti jednotlivých komponent. Do této skupiny patří i nové hasební látky americké provenience HALOTRON I a HALOTRON II, výrobky firmy AMERICAN PACIFIC CORP.

Základní vlastnosti HALOTRONu I a HALOTRONu II, ve srovnání s vlastnostmi klasického halonu 1301 a halonové alternativy FM-100[™], uvádí tabulka 5.12.

Tabulka 5.12. Srovnání vlastností HALOTRONu I a HALOTRONu II s HALONEM 1301 a FM-100[™]

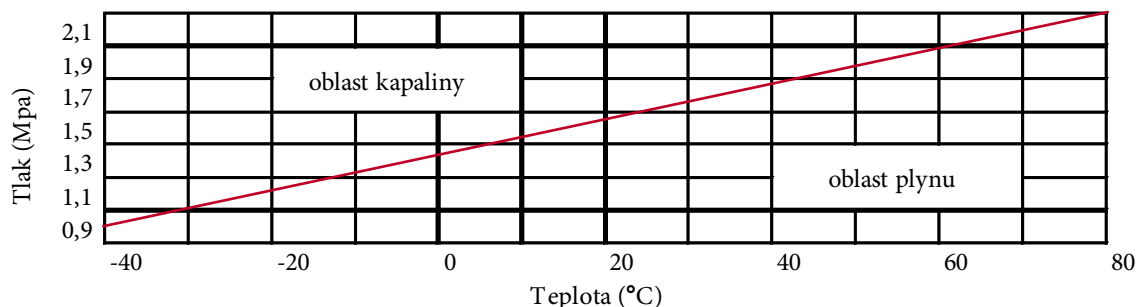
Obchodní název	HALOTRON I	FM – 100 [™]	HALON 1301	HALOTRON II
Chemická struktura	CF ₃ CHCl ₂ +CF ₄ +Ar	CHF ₂ Br	CF ₃ Br	CF ₃ CH ₂ F+SF ₆ +CO ₂
Molekulová hmotnost	150,68	130	148,5	102,16
Teplota varu (°C)	27	-15	-58	-78,5 až -26,3
Elektrická vodivost	nevodivý	nevodivý	nevodivý	nevodivý
ODP	0,02	0,19–1,1	1.10.2014	0
GWP	0,4–0,24	–	80	0,85
AL (roky)	3,5–11	5–7	80–150	326
Hasební koncentrace (% obj.)	6.7.2007	4	3,5	9.10.2007

HALOTRON I jako směsná hasební látka se skládá z následujících složek:

- Halogenderivát HCFC-123 (2,2-dichlor-1,1,1-trifluorethan vzorce CF₃CHCl₂), jehož velmi dobrý hasební efekt je založen na rychlé chemické reakci s hořícím médiem. Má i nezanedbatelný chladicí efekt. Tvoří největší podíl Halotronu I a jeho obsah ve směsi je větší než 93 % hm.
- FREON-14 (tetrafluormethan CF₄), jeho zastoupení ve směsi je menší než 4 % hm. Pracuje na principu fyzikálního mechanismu hašení, který je méně účinný než chemický. Ozonovou vrstvu nepoškozuje a jeho užívání není časově omezeno.
- Inertní plyn argon Ar, v množství menším než 3 % hm. Má hasební efekt dusivý a jeho používání není časově omezeno.

Závěrem stati o HALOTRONu I je na obr. 5.1 uveden diagram závislosti tlaku HALOTRONu I na teplotě.

Obr. 5.1 Diagram závislosti tlaku na teplotě hasební látky HALOTRON I



Dalším hasivem, skládajícím se ze směsi tří různých chemikálií, je HALOTRON II. Je to látka v plynném skupenství a na světový trh přichází jako alternativa za HALON 1301. Pracuje na principu chemického a rovněž fyzikálního způsobu hašení a poslouží zejména jako náplň zaplavovacích systémů. Jeho produkce a použití nejsou časově omezené závěry Montrealského protokolu a zákony ČR.



HALOTRON II obsahuje významnou převahu fluorovaných sloučenin. Vzniká smícháním následujících komponent:

- halogenderivát HFC-134 a, tj. 1,1,1,2-tetrafluorethan vzorce $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$. Je to nehořlavý, bezbarvý, mírně toxický plyn, v čistém stavu bez zápachu, ve vodě málo rozpustný. Je těžší než vzduch. Kapalina vytékající z tlakové nádoby má nízkou teplotu a rychle se vypařuje. Hasí na principu chemických reakcí, probíhající mezi hořící látkou a radikály hasiva. Na základě své chemické struktury patří do III. kategorie halonových alternativ a jeho výroba a použití nejsou omezené žádnou dohodou nebo zákonem. Jeho podíl v HALOTRONu II činí více než 45 % hm;
- hexafluorid síry, nebo fluorid sírový vzorce SF_6 . Je rovněž nehořlavý, bezbarvý, netoxický plyn s typickým pachem. Ve vodě je málo rozpustný, lépe se rozpouští v ethanolu. Je těžší než vzduch. Se vzdušnou vlhkostí vytváří mlhu. Kapalina vytékající z tlakové nádoby má velmi nízkou teplotu a při vypařování může tuhnout (možnost tvorby sněhu). Za běžných podmínek je chemicky velmi odolný (odolává např. kyslíku při elektrickém výboji). Reaguje pouze za extrémních podmínek. Pro jeho chemickou odolnost a vysokou dielektrickou pevnost se ho používá jako plynného izolátoru v generátorech vysokého napětí i jiných elektrických zařízeních. Vzhledem k jeho vlastnostem není používání fluoridu sírového žádným zákonem časově omezeno. Jeho podíl v HALOTRONu II činí méně než 41 % hm;
- oxid uhličitý CO_2 tvoří třetí složku HALOTRONu II. Je to nehořlavý, bezbarvý, netoxický (ale nedýchatelný) plyn s mírně kyselým zápachem, je těžší než vzduch, šíří se při zemi a shromažďuje se v prohlubních terénu. Snadno se dá zkapalnit na bezbarvou, pohyblivou kapalinu. Z tlakových nádob vytékající kapalina se mění na tuhoun, bílou, sněhu podobnou hmotu, přičemž odebírá teplo okolí. Hasí na principech fyzikálního mechanismu hašení a jeho používání není časově omezeno. Jeho podíl v HALOTRONu II činí méně než 20 % hm.

Smícháním výše popisovaných tří komponent, v určitém poměru podle patentové receptury, vzniká nová hasební látka, která slouží jako náhrada za HALON 1301.

Halotron II je hasivo málo toxické. Jeho hodnota $\text{LC}_{50} = 500\,000$ ppm. Při zásahu se účinkem požáru část hasiva rozloží na příslušný halogen, halogenvodík, případně karbonyl-halogenid. Uvedené sloučeniny přednostně poškozují dýchací cesty.

Hasivo HALOTRON II nepoškozuje plastické hmoty patřící do skupiny elastomerů. Dobře se snáší i s běžně užívanými kovy.

Při zákroku nesmí přicházet do styku:

- s čerstvě odřenými povrchy hliníku (mohlo by dojít k exotermní reakci) a
- s chemicky aktivními kovy jako jsou např. sodík, draslík, vápník, práškové formy hliníku, hořčíku a zinku.

Směsnou hasební látku pod obchodním názvem NAF S III vyrábí italská firma SAFETY Hi-TECH S.R.L.

Je to směs halogenderivátů

- HCFC 123, tj. CF_3CHCl_2 v množství 4,75 % hm,
- HCFC 22, tj. CHF_2Cl v množství 82,0 % hm,
- HCFC 124, tj. CF_3CHFCl v množství 9,5 % hm a
- uhlovodík $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ v množství 3,75 % hm.

Základní vlastnosti hasební látky NAF S III v porovnání s vlastnostmi HALOTRONu I jsou uvedeny v tabulce 5.13.

Tabulka 5.13 Přehled základních vlastností hasebních látek NAF S III a HALOTRONu I

Hasební látka	NAF S III	HALOTRON I
Střední molekulová hmotnost	92,9	150,68
Hustota kapaliny (kg.l^{-1})	1,2	1,48
Hustota plynu (kg.m^{-3})	3,2	3,17
Teplota varu ($^{\circ}\text{C}$)	-38,3	27
Elektrická vodivost	nevodivý	nevodivý
ODP	0,04	0,02
GWD	0,1	0,04 – 0,24



Hasební látka	NAF S III	HALOTRON I
AL (roky)	7	3,5 – 11
Hasební koncentrace (% obj.)	10	6.7.2007

Hasební látka NAF S III na trhu v ČR není.

Při popisování moderních hasebních látek v plynném skupenství je vždy upozorněno na relativně nízkou hasební koncentraci použitého hasiva. Účinnost hasebních látek v plynném skupenství typu halonových alternativ, případně halonů, je výrazně lepší než účinnost hasiv typu oxid uhličitý nebo i poměrně moderního INERGENu a ARGONFIRE. Vzájemné srovnání hasební koncentrace potřebné pro likvidaci požárů a některých dalších vlastností přináší tabulka 5.14.

5.6 Způsob číslování halogenderivátů uhlovodíků v hasební technice

Halogenderivátů uhlovodíků je velké množství, pravda ne všechny se využívají v hasební technice. Veliký počet sloučenin a složitost jejich chemických názvů vedlo ke vzniku číselných kódů. Při tvorbě číselných kódů

- první číslo udává počet atomů C
- druhé číslo udává počet atomů F
- třetí číslo udává počet atomů Cl a
- čtvrté číslo udává počet atomů Br

Počet vodíkových atomů v molekule halogenderivátu se číslováním neuvádí. Při tvorbě vzorců halogenderivátů z číselného kódu se počet vodíků dopočítá tak, aby byla čtyřřaznost uhlíkového atomu zachována. Příklady číslování jsou uvedeny v tabulce 5.15.

Tabulka 5.14 Číselné označení halogenderivátů uhlovodíků

Vzorec	Chemický název	Číselný kód
CF ₃ Br	bromtrifluormethan	1301
CF ₂ ClBr	bromdifluorchlormethan	1211
CHF ₂ Br	bromdifluormethan	1201
CHCl ₃	trichlormethan	1030
CCl ₄	tetrachlormethan	1040
C ₂ H ₄ Cl ₂	dichlorethan	2020
C ₂ H ₄ Br ₂	dibromethan	2002
C ₂ F ₃ Cl ₃	trichlortrifluorethan	2330
C ₂ F ₄ Cl ₂	dichlortetrafluorethan	2420

Synopsis

Mr. Roman Hrdy, ESTO Cheb ltd. company director and author, has been active in the field of halogenderivates of hydrocarbons since 1994. In 2002, he finished his doctoral study programme – specialized in the Czech Republic Halon bank – at the VŠB – Technical university of Ostrava. Since 1997, he has been working as a manager of the Czech Republic Halon bank. The Halon bank was established in cooperation with the Czech Ministry of Environment and with the contribution of the State environmental fund. Mr. Hrdy was also participant of the 16th Montreal protocol meeting, which took place in Prague in 2004 and ECA meeting in Prague and Cheb in 2006.

The article **Halogenderivates of hydrocarbons in extinguishing technics** describes common characteristics of extinguishers based on halogenderivates of hydrocarbons that are used in the Czech Republic, including their environmental impacts.



Historický vývoj vyřazení methylbromidu a implementace alternativ

Jan Plachý
Václav Stejskal

1. Charakteristika metylbromidu, typy aplikací metylbromidu a historie použití a vyřazování fumigantů v ČR

V našich podmínkách byl methylbromid používán prakticky jen v oblasti ochrany skladovaných zásob, při asanačních zásazích a při kalamitním výskytu skladištních škůdců. Díky tomu, že v plynném stavu nepoškozuje rostlinné tkáně, byl využíván i k ošetření rostlin a jejich částí. Později našel uplatnění i při ošetřování dovážených potravinářských komodit. Na rozdíl od řady evropských zemí (Francie, Itálie, Španělsko) nebyl nikdy intenzivně používán k ošetřování půdy a skleníků proti chorobám a škůdcům rostlin v půdě. Stejně tak nenašel uplatnění ani jako dezinfekční přípravek při likvidaci původců některých nebezpečných nákaz zvířat, jak tomu bylo např. v SSSR.

1.1. Charakteristika metylbromidu

Methylbromid: Methylbromid je jednoduchá chemická organická sloučenina. V nízkých koncentracích je bez zápachu; obsahuje však varovné látky (např. chlorpikrin). Některé zdroje však uvádí, že metylbromid je cítit po chloroformu (Petrлік, 2005, www.arnika.org/ozonosfera.shtml). Methylbromid je jedovatá látka, za normálního tlaku a teploty plynná, složená z uhlíku, vodíku a bromu. Akutní toxicita pro člověka je vysoká, ale nižší než u kyanovodíku. Methylbromid je možno vyrábět z metylalkoholu a bromovodíku nebo též přímou bromací metanu v plynné fázi. Distribuuje se zkapalněný. Bod varu 4,5°C, bod tuhnutí -93 °C. Při 0°C je 3,27krát těžší než vzduch. Zkapalněný metylbromid má specifickou hustotu 1,73 g/cm³. Meze výbušnosti jsou poměrně úzké a leží mezi 13,5–14,5% metylbromidu ve směsi se vzduchem. Je poměrně málo rozpustný



ve vodě (při nižších teplotách se rozpustnost zvyšuje), dobře rozpustný ve většině organických rozpouštědel a váže se na tuky. Za suchých podmínek nepatří mezi vážnější korodanty kovů, pokud se jedná o čistou technickou látku. V některých formulacích je přimícháváno 1–2 % chlorpikrinu jako varovné látky.

Metylbromid jako fumigant: Metylbromid je jeden z nejdůležitějších fumigantů na ochranu před škůdci. Co jsou to fumiganty? V češtině se vžil ve sféře DDD jak slovo fumigant (resp. fumigace), tak jedovatý plyn (plynování). Tolik k lingvistické stránce problému. Po obsahové stránce se v dezinsekční terminologii používá následující Monroovy definice: Fumiganty jsou chemické látky, které za požadované (většinou běžné) teploty a tlaku mohou existovat v plynném stavu v dostatečné koncentraci, která je smrtelná pro škodlivé organizmy. Co není fumigace? Často se používá termín fumigant resp. fumigace v nesprávném významu. Fumiganty nejsou žádné formy aerosolu, ať již tuhého (dým) či kapalného (ULV, FOG). Aerosoly jsou definovány jako malé tuhé nebo kapalné částice, jemně rozptýlené ve vzduchu. Plyny jsou rozptýleny ve vzduchu jako molekuly. Na rozdíl od aerosolů mohou proto plyny pronikat do ošetřovaných materiálů a opět z nich unikat. Aerosoly zůstávají v povrchových vrstvách substrátu a po odvětrání mohou zanechávat značná rezidua. Některé klasické reziduální insekticidy (např. DDVP) ovšem mohou uvolňovat část účinné látky ve formě výparů. Jako známá a velmi účinná formulace byly používány odpařovací pásy s účinnou látkou dichlorvos. Vzhledem k toxikologickým parametrům dichlorvosu se v současné době používá pásů s jinými látkami, např. těkavým pyreroidem, vaporthrinem nebo i jiných těkavých látek přírodního původu. Jinou metodou, jak uvolňovat výpary insekticidů do prostoru jsou termické odpařovače. Podle klasické definice se však látky používané v termických odpařovačích nedají považovat za fumiganty vzhledem k tomu, že se ve formě par či plynu nevyskytují za běžné teploty a tlaku. Souhrnně se dá říci, že se tyto formulace „chovají“ odlišně, mají jinou sféru použití, jinou účinnost a toxikologické parametry než „klasické“ fumiganty – z toho vyplývají důležité závěry a difference pro legislativu (registrace, etikety a oblast použití). Jejich působení a oblast použití je spíše blízká klasickým formulacím aerosolů.

Názvy a formulace metylobromidu: V literatuře lze pro ni nalézt několik chemických názvů: metylobromid, methylbromid, methylbromide, brometan, bromomethane, monobrometan, monobromomethane. Chemický vzorec metylobromidu je CH_3Br . Metylobromid je a byl prodáván v několika komerčních aplikacích, většinou stlačený v kovových lahvích o objemu 40–70 kg. Existují však formulace o hmotnosti 500 g (firmy Degesch) pro omezené použití ve sklenících pro aplikaci pod plachty. Naopak pro ošetřování lodí byly dostupné formulace o hmotnosti vyšší než 100 kg. Tyto byly transportovatelné na přívěsu aut. Názvy vybraných komerčních aplikací: metylobromid (technická látka a pesticid), Brom-O-Gas, M B C, M B R, Metho-O-Gas, Terr-O-Gas, DOWFUME, Elf aj.

Metylobromid a toxikologie na škůdce: V r. 1983 shrnul přehledně množství dostupných informací o toxikologii methylbromidu Alexeef a Kilgore. Přes četné studie o interakci plynu s biochemickým systémem hmyzu zůstává mechanismus účinku nejasný (Price, 1985; White, Leesch, 1996). Reakce hmyzu na metylobromid je proměnlivá – je popisováno počáteční podráždění a křeče s následným útlumem a uhynutím. Nejpravděpodobněji spočívá biochemický účinek v metylaci SH skupin enzymů, které hrají vitální roli v buněčném metabolismu.

Toxikologie metylobromidu: Metylobromid patří do skupiny jedovatých fumigantů a byl klasifikován jako „zvláště nebezpečný jed“. Proto je jeho každé jednotlivé použití vázáno souhlasem příslušného hygienika. Metylobromid proniká do organismu inhalací nebo pokožkou. Při intoxikaci dochází k poškození centrálního nervového systému, očí, plic, jater a ledvin. Těžší otravy končí smrtelně. Jeho nebezpečnost zvyšuje skutečnost, že nevaruje včas, a že se příznaky začínají dostavovat až po určité době latence; tj. po několika hodinách až dnech! Účinek otravy metylobromidem odeznívá pomalu a následky zůstávají po celý život. Při opakovaných expozicích se nebezpečí zvyšuje a otravy mají těžší průběh. V řadě prací je diskutováno i možné karcinogenní působení metylobromidu. Time weighted Average (TWA) 5 ppm ($19\text{mg}/\text{m}^3$).

Rizika při práci s metylobromidem: Metylobromid je biocid, který může popálit lidi, rozsáhlou epidemiologickou studií se prokázalo, že je příčinou rakoviny prostaty. Většinou fumigace metylobromidem začíná uvnitř budovy ručním spuštěním, které provádí dva fumigační technici v izolačních dýchacích přístrojích. Riziko expozice metylobromidu je vysoké, když dva fumigační technici musí jít znova od budovy, aby přidali další metylobromid. Plyn je bezbarvý a bez zápachu, při styku s kůží ji popálí.



Zpřístupnění objektů po fumigaci metylobromidem: Většina technologických postupů, schválených v současné době v ČR, dovoluje zpřístupnění objektu obyvatelům či zaměstnancům za 24–48 hodin. Zjišťování přítomnosti metylobromidu se provádí detekční trubičkou s rozsahem citlivosti 5–50 ppm. Nové skutečnosti publikované v minulých dvou letech v USA vedly EPA (Environmental Protection Agency) k přehodnocení předpisů. Dosud byl v USA povolený limit 5 ppm, v současné době je však uzákoněno, že hladina metylobromidu nesmí přesáhnout 3 ppm. Naměřené výsledky ukázaly, že metylobromid, který je během ošetření absorbován stěnami, stropy, pokrývkami, podlahou a nábytkem je pomalu uvolňován po dobu několika dní. Na základě tohoto zjištění byly přijaty následující legislativní úpravy:

1. Pokud je odvětrání metylobromidu po ošetření prováděno nemechanickou či jinou samovolnou cestou, objekty musí být větrány nejméně 7 dní od přerušení expozice.
2. Pokud je použito mechanického (nuceného) větrání, musí být větrák schopen přemístit 5 000 kubických stop za minutu (= cca 142 m³). V tomto případě je povolená nejkratší doba větrání 72 hodin.
3. V obou případech na konci větrání nesmí přesáhnout hladina metylobromidu 3 ppm. Na základě těchto předpisů došlo v USA v letech 1992/93 k úpravám etiket výrobců a dodavatelů metylobromidu. Detekce rezidui methylobromidu lze provádět pomocí detekčních trubiček s rozsahem 5–50 ppm za použití ručního nebo elektrického nasávacího zařízení, eventuálně novější metodou za použití analyzátoru s použitím čipových karet.

Typy aplikací metylobromidu: Fumigace metylobromidem je prováděna od třicátých let minulého století. Jeho výhodou je širokospektrý efekt: ničí nematody, plísňe, houby, plevel, hmyz a některé typy bakterií, přičemž dosud nebyla zjištěna ekonomicky závažná rezistence. Patří mezi nejvýznamnější půdní fumiganty. Půdou proniká rychle a hluboko, což umožňuje krátkou dobu expozice. Krátká ochranná lhůta umožňuje včasnou opětovnou kultivaci ošetřené půdy. Používá se jako pesticid s vícestranným využitím. Při aplikacích do půdy se používá jako fungicid, jinak také jako insekticid (proti hmyzu) či k hubení hlodavců. V průmyslu se využívá také v procesech metylace anebo jako rozpouštědlo.

Metylobromid a Haberovo pravidlo: Produkt koncentrace a času (W,Ct-produkt), Haberův zákon. Peters a Ganter v roce 1935 zkoumali mortalitu škůdců v závislosti na koncentraci fumigantu a expozičním časem fumigace. Potvrdili Haberovo tvrzení z r. 1924, že pro zhodnocení a srovnání toxicity inhalovaného plynu je nejvhodnějším kritériem tzv. produkt množství inhalovaného plynu a času, po který živočich inhaluje toxickou směs vzduch-plyn. Peters a Ganter ji definovali jako $W = C \cdot t$, kde W je koeficient účinnosti (nyní známější jako Ct produkt), C je koncentrace plynu v g/m³ a t je čas v hodinách. Tento vztah umožňuje výpočet optimální kombinace doby fumigační expozice a dávky fumigantu. Pokud je potřeba dobu fumigace zkrátit je nutné zvýšit dávku. Prodloužená doba fumigace naopak umožní snížení dávky fumigantu, což může mít příznivé bezpečnostní aspekty. Je však nutné upozornit, že tento vztah má určité limity a oba parametry se kompenzují jen do určité míry. Jeho použitelnost je rovněž odlišná i u různých preparátů. Ct produkt je dobře aplikovatelný při použití metylobromidu. Problém může nastat u preparátů uvolňujících PH₃, kde délka fumigace hraje mnohem větší roli než dávka účinné látky. Jiné omezení Haberova zákona v praxi představují netěsnosti objektů a s tím spojené úniky plynu, což značně limituje časový faktor fumigace.

1.2. Historie použití a vyřazování fumigantů ve světě a ČR

Historie moderní fumigace je poměrně krátká a její začátky spadají do třicátých let tohoto století. Podobně jako studená válka a příprava „hvězdných válek“ přinesly nebyvalý rozvoj řady vědeckých disciplín současnosti, tak i rozvoji insekticidů nejvíce „napomohly“ světové války v první polovině 20. století. Pro lidumilné vojáky nebyly toxické plyny žádnou novinkou. Historicky zdokumentované „vykuřování“ protivníků kládami naplněnými sírou je písemně doloženo již v 5. století př. n. l. z řeckých válek. Mnohem horší podobu klasických smrtících plynů však přinesla až 1. světová válka. Bojové „zkušenosti“ s jedovatými plyny se staly podkladem pro rozvoj fumigační dezinfekce v období mezi dvěma světovými válkami. Řada plynů byla chemikům známa již mnohem dříve, než se pro ně našlo uplatnění v dezinfekční praxi.



1. 1. Chronologický přehled historie CH_3B a ostatních fumigantů.

- 1) Těžko datovatelné jsou začátky prostorových ošetření pomocí **těkavých látek uvolňovaných rostlinami** (dodnes se např. užívá levandule). Ze starověkého Egypta jsou dochovány záznamy o jejich používání včetně nejrůznějších zařízení k jejich uvolňování za pomoci tepla. Používaly byly např. oleje následujících srostlin: myrhy (*Commiphora sp.*), *Boswellia sacra*, *Andropogon sp.*, *Acorus calamus*, *Cinnamomum ceylanicum*, *Anethum sp.*, *Juniperus communis* a *Juniperus berries*.
- 2) Využití skladování obilovin za pomoci **přírozené produkce oxidu uhličitého** nebo **odnímání kyslíku hořením uvnitř síla**. Zajímavé je, že se v současné době projevuje zvýšený zájem o bioprodukcii oxidu uhličitého – v Izraeli jsou zkonstruovány biogenerátory oxidu uhličitého z rostlinných odpadů.
- 3) Prostorové ošetření k odhmyzování za pomoci **oxidu siřičitého**, vznikajícího pálením síry, je známé již několik tisíciletí. Homér se o něm zmiňuje již ve 12. století př. n. l. Oxid siřičitý byl nejrozšířenějším fumigantem do konce druhé světové války. V poválečných letech se používal přímo oxid siřičitý stlačený v lahvích – např. k ošetřování koní, ovcí a psů proti svrabu. Oxid siřičitý přečkal v různých podobách až do dnešní doby (např. sirnaté knoty). Zajímavé jsou již historické názvy prvních německých komerčních výrobků – Schwefelturm, Schwefelbombe, Schwefelkerze aj.
- 4) Později se rovněž používal pro dezinfekci i **sirouhlík** (karbon bisulfid). Tato nepříjemně páchnoucí tekutina se používala k dezinfekci obilí, ne však osiva, neboť porušovala klíčivost. Používal se proti škůdcům vinné révy – mšička révokaz (*Phyloxera vastatrix*) 1869. Sirouhlík byl poprvé použit ve Francii v roce 1879 proti obilním škůdcům a později i proti škůdcům půdním. Nejúspěšnější komerční preparát „Salforkose“ byl zaveden na trh v německých mluvících oblastech v roce 1911, později následovaly preparáty „Asulin“ a „Terminal“. Při asanaci obilí se aplikovaly do misek na jeho povrchu – hromady byly překrývány navlhčenými plachtami. K dezinfekci šatů a pytlů se používaly tzv. plynovací bedny. Tyto bedny o rozměrech 150 x 75 x 50 cm byly dřevěné a uvnitř vyplechované. Plechy musely být sletované, aby plyn neunikal. Na hořejším obvodu bedny byla drážka. Sirouhlíku se rovněž používalo jako zdroje oxidu siřičitého, který vzniká hořením sirouhlíku. Největším problémem při aplikaci CS_2 byla jeho hořlavost a výbušnost (Hinds, 1911), především při vakuových fumigacích (Fleming a Baker, 1935).
- 5) Jako fumigační plyn byl využíván **plynný chlór a formalin**. Vzhledem k tomu, že se jednalo o technologii a přípravky určené především k dezinfekci, nebude se jimi text této knihy podrobněji zabývat.
- 6) **Paradichlorbenzen** byl používán od roku 1737 jako insekticid proti molům a štěncům. Širší použití našel paradichlorbenzen až po zavedení na trh v USA v roce 1912. Dalším obdobným používaným přípravkem (tj. jako sublimující fumigant) byl naftalin.
- 7) Od roku 1787 je dokumentováno použití **par terpentinu** proti škůdcům.
- 8) Nejstarším dodnes používaným fumigačním preparátem je bezpochyby **kyanovodík**. Roku 1809 byl připraven kyanovodík jako čistá chemická látka a byla rovněž odhalena jeho silně toxická povaha. Roku 1866 Coquillet úspěšně použil kyanovodík k hubení škůdců citrusů. Bell (1877) přišel s nápadem využít kyanovodík k dezinfekci škůdců sbírek USA. **Roku 1898 začíná účinnou fumigací mlýna entomologem Johnsonem éra moderní fumigační dezinfekce.** V roce 1910 bylo poprvé použito kyanovodíku k fumigační deratizaci na lodích. V Německu používá Hase kyanovodík během 1. světové války k odvěšení šatů – tato metoda pak našla širší použití na východní frontě. A v roce 1917 proběhlo zaplňování prvního velkého mlýna v Evropě (Escherich a Frickinger). Ne náhodou tato událost spadá bezprostředně do doby založení firmy Degesch. V roce 1922 se již vyrábí i nechvalně proslulý preparát „Zyklon“, jenž byl později používán jako smrtící nástroj holokaustu v německých koncentračních táborech. Již v roce 1932 se v Německu rutinně plynuje kyanovodíkem kolem 100 milionů krychlových metrů ve mlýnech a skladech. V ČR vychází v roce 1936 první vládní nařízení o práci s kyanovodíkem. Kyanovodík se nejčastěji používá napuštěný do porézních kotoučků. Dříve se aplikoval z tlakových nádob se stabilizátorem (čistota obsahu: 96–98%), ze kterých byl vytlačován za pomoci kompresoru. Tato metoda byla však příliš drahá. Navíc výrobce udával „životnost“ formulace 6 měsíců; pokud se během této doby nespotřebovala, musela být vrácena do skladu výrobce, jinak hrozila při rozkladu této formulace exploze. Kyanovodík se uvolňuje i z tuhých formulací, např. z kyanidu vápenatého, draselného nebo sodného. Z kyanidu draselného nebo sodného se uvolňoval za pomoci kyselin. Např. na ošetření 10 m^3 bylo používáno 1 litru 20–25% kyseliny sírové a 1/3 kg kyanidu draselného. Papírový obal kyanidu draselného či sodného umožňoval snadnou



aplikaci a úvodní zpomalení reakce, aby asanátor mohl v klidu opustit místnost. Kyanid vápenatý, v minulosti nejvíce známý pod komerčním názvem Cyanogas G, byl používán i k plynování obilí a to především ve Velké Británii a v USA. Při plynování obilí se aplikoval v krystalické formě do proudu obilí ze sudů (Cotton, 1945, 1956) nebo ze speciálních aplikátorů. Po reakci kyanidu vápenatého s vlhkostí se za vzniku hydroxidu vápenatého uvolnil HCN. Dávka byla 0.2 kg na jednu tunu komodity při expozici 7 dní (Stojanovič, 1972). Při vyskladňování se na aspirátoru odstranil hydroxid vápenatý a obilí bylo považováno za nezávadné. Velké krystaly $\text{Ca}(\text{CN})_2$ byly dodávány pro půdní fumigace. V současnosti je nabízen (např. jako Calcyan-Degesch) pouze pro deratizaci a půdní fumigaci ve sklenících.

Kyanovodík byl donedávna považován za standardní prostředek k fumigační prostorové (strukturální) dezinfekci některých typů potravinářských provozů. Používal se hlavně v boji proti hmyzu ve mlýnech a skladištích kvůli své vysoké účinnosti při hubení zavíječů. Vzhledem k akutní toxicitě a nejasné toxikologii reziduí v potravinách, je používání kyanidu již delší dobu zakázáno v USA a v Evropě je využití tohoto plynu omežováno.

- 9) V roce 1907 byl poprvé jako insekticid použit **chlorpikrin**. Jeho širší uplatnění jako insekticidního fumigantu se datuje do období po první světové válce. V současné době se nejvíce používá jako doprovodný varovný prostředek pro jiné a účinnější fumiganty (např. kyanovodík, sulfurylchlorid).
- 10) Od roku 1927 je k fumigaci používán **etylenoxid (ETO)**. Byl a je známý pod komerčními názvy Klop., Etox, Etoxiat (Německo), Aquinite (Francie) a PS (USA), Cartox, T-plyn, Etoxen (ČR). Širší uplatnění našel v kombinaci s CO_2 (obvykle v hmotnostním poměru 1 : 9 – ETO: CO_2), např. jako „T-Gas (Degesch), po uvedení na trh v roce 1921. Tato látka je známa od dvacátých let min. století jako insekticid proti škůdcům skladovaných zásob pro komory v silech, kde je zařízení k oběhu vzduchu. V těchto komorách se Exoten používal donedávna. Byl však stále více vytěsňován moderními dezinfestačními prostředky na bázi fosforovodíku. Po ukončení druhé světové války zažil etylenoxid nový boom jako sterilizační a dezinfekční prostředek a to na základě dobrých amerických válečných zkušeností. Dosud je v některých nemocnicích užíván jako dezinfekční a sterilizační prostředek (např. komerční formulace Etoxen).
- 11) V roce 1932 přišel Francouz Le Goupil s myšlenkou použití metylobromidu jako insekticidu a o rok později ji do praktické podoby převedl P. Vayssière. Přestože se jedná o jeden z nejvýznamnějších fumigantů je zajímavé, že o historickém a geografickém rozšiřování metylobromidu je v literatuře poměrně málo informací. Tato látka byla hodně používána jako fumigační prostředek ve třicátých letech 20. století – především v USA – a po druhé světové válce našla cestu i do Německa (SRN). Do bývalé ČSR se metylobromid jako insekticid dostává v polovině padesátých let min. století. Metylobromid je od svého zavedení nejčastěji distribuován zkapalněný v tlakových ocelových lahvích. V různých zemích byl k dostání i v menších kovových lahvích s jednoduchým uzávěrem. Méně často jsou formulace metylobromidu ve skleněných ampulích nebo v malých plechovkách; např. firma Degesch dodávala v padesátých letech malé plechovky o netto hmotnosti 0.5 nebo 1 libry. Nicméně všechny tyto formulace nepatří mezi historické záležitosti, protože jsou doposud ve specifických situacích stále využívány. V současné době patří – díky své nízké ceně a vysoké účinnosti – mezi nejrozšířenější a nejvýznamnější fumiganty na světě, též i v rozvojových státech. Mezi jeho největší spotřebitele patří země, které za pomoci metylobromidu provádějí půdní dezinfekce a dezinfekce. Dlouhou dobu platil metylobromid za všelék, nyní se však dějí pokusy o jeho odsunutí, protože byla prokázána kumulace jeho reziduí po opětovaném použití, a navíc je označován jako látka ničící ozonovou vrstvu Země.
- 12) Jiným fumigantem, zavedeným ve třicátých letech min. století, je **dichlorethan (etylendichlorid, EDC)**. Podrobně pojednává o této látce např. Gersdorf (1932). Poprvé se použil ve směsi s CO_2 v poměru 1 : 3, později se používal rovněž ve směsích s karbontetrachloridem ve stejném poměru. Dichlorethan se nasazoval především proti skladištním škůdcům, škůdcům živých rostlin a lýkožroutům (na broskvích). Nebyl doporučen pro fumigaci komodit s vysokým obsahem tuků vzhledem k tomu, že je v tucích rozpustný. Další fumigační látkou používanou ve třicátých letech min. st. byl **dichloretyleter**, prodáván pod komerčním názvem Chlorex.
- 13) **Fosforovodík**, zavedený v tehdejší Německé říši jako prostředek pro plynování obilí, nabyl povále velké důležitosti vytvořením tabletové a peletové formulace. Počáteční obtíže v první fázi užívání, kdy nepříjemnosti působila zejména jeho vysoká samovznětlivost, byly mezitím odstraněny a v současnosti prakticky



neexistuje země s významnějším skladovým hospodářstvím, která by nevyužívala na trhu dostupných preparátů uvolňujících fosforovodík. V roce 1936 byl v Německu zaregistrován sypký přípravek v papírových sáčcích, uvolňující fosforovodík. Pod obchodním označením Delicia-Kornkäfer-Begasungsverfahren se začíná v širší míře používat proti škůdcům skladovaného obilí od začátku čtyřicátých let min. st. Delicia sáčky se dostávají v roce 1938 i do ČSR. Úspěšný odšívovací přípravek na bázi fosforovodíku Delicia-Läusepräparat (*nyní se prodává preparát: Delicia Delitex N*) nacházel od r. 1943 široké uplatnění v německé armádě. V polovině padesátých let min. st. se objevují i tablety uvolňující fosforovodík; viz materiály firmy Degesch z r. 1956. Do USA se dostávají přípravky uvolňující fosforovodík poměrně pozdě, až v r. 1958. Koncem 20. st. bylo vytvořeno několik nových formulací – sáčky z materiálu Tyvek firmy DuPont s kontrolovaným uvolňováním fosforovodíku nebo velké destičky Degesch Plate Magnesiumfosfid, s rychlým uvolňováním fosforovodíku, určené pro prostorovou fumigaci.

- 14) V roce 1939 byl uveden na trh pod názvem Tritox další fumigant – **trichloracetonitril**. Je nehořlavý, velmi dráždivý. Byl používán především v Německu jako fumigant pro domácnosti při infestaci vši šatní a štěnicemi. Byl navržen i pro fumigaci obilí. Jeho nevýhodou je, že za určitých podmínek dává vznik fosgenu, který se používal jako bojový plyn (Negherbon, 1959).
- 15) V Nizozemí (petrolejové laboratoře v Amsterdamu) jsou v roce 1939 Briejerem popsány vlastnosti dalšího kandidáta na komerční fumigant – **metallylchloridu**. Byl používán (i ve směsi s dalšími plyny) v Holandsku a USA. V současné době je považován za jistou alternativu pro náhradu metylbromidu.
- 16) Pod komerčním názvem Ventox vyrábí v roce 1941 firma Degesch plyný insekticid **akrylonitril**. Jako fumigant se v praxi používal od roku 1943. V zahraničí jím byly ošetřovány silové komory, ve kterých nebylo zavedeno stabilní plynovací zařízení s cirkulací. Aplikoval se tak, že při zaplňování sila obilím se současně připouštěl akrylonitril, Množství fumigantu muselo odpovídat počtu tun naskladněného obilí. Obdobně se ošetřovaly i komory prázdné. Nejčastěji se zaplňování provádělo pasivním odpařováním ze tkanin napuštěných akrylonitrem. Akrylonitril je vysoce toxický a suspektní karcinogen, je surovinou pro výrobu syntetických vláken.
- 17) Mezi další preparáty poválečného období patří **etylendibromid** (EDB). Jako insekticid se začal aplikovat při nahromadění této látky po druhé světové válce v USA. S tetraetylolem byl přidáván k leteckým benzínům jako antidetonátor. Jeho užívání bylo zakázáno v r. 1994. Chemicky příbuzný **etylenchlorobromid** není tak účinný pesticid jako EDB. Byl navržen hlavně jako fumigant pro ovoce napadené vrtulí (Balock a Lindgren, 1951).
- 18) Ve čtyřicátých a padesátých letech min. st. bylo zavedeno několik dalších fumigačních látek. První z nich byl **hexachlorpropen**, který byl uváděn jako reprezentant tzv. **nízkotlakých fumigantů**. Byl totiž používán pro bodové a tzv. reziduální fumigace strojního zařízení ve mlýnech, zejména do míst, ve kterých docházelo ke kumulaci obilninových materiálů. Proč název reziduální fumigace? Při nízké evaporaci účinkoval hexachlorpropen v místech aplikace po delší dobu. Dalším přípravkem byl **dichlornitroctan**. Nalezl využití nejen jako půdní fumigant ale ošetřovalo se jím i obilí a jiné skladované produkty. Dráždí dýchací cesty. Naproti tomu **azobenzen** se používal k fumigačnímu ošetřování některých květin ve sklenících (Monro, 1961; Pritchard, 1949; Brown, 1951). Uvolňoval se teplem (lampa, parovodní trubky, horké podložky) z čistých krystalů. **Propylendichlorid** se zřídka používal pro fumigaci prázdných prostor. Byl navržen jako obilní fumigant v kombinaci s **karbontetrachloridem**, ale tato směs se příliš neujala (Cotton, 1956).
- 19) Nejvýznamnější zcela novou fumigační látkou poválečné éry je **sulfurylchlorid**, který byl popsán Kenagou a Stewartem (1957). Je distribuován pod komerčním názvem Vikanet a používá se pouze ke strukturální fumigaci při potírání škodlivého hmyzu nebo při fumigaci proti dřevokazným škůdcům v USA. Do Evropy se dostal teprve na začátku devadesátých let min. st. přes Německo, kde byl jako první zaregistrován k boji proti dřevokazným škůdcům na základě aktivit firmy Binder. Reichmut (1966) navrhl jeho použití jako strukturálního fumigantu do prázdných potravinářských skladů a provozů (např. mlýnů) na ochranu proti skladištním škůdcům. V současnosti není v ČR zaregistrován.
- 20) **Řízené a modifikované atmosféry**. Poslední dvě dekády jsou ve znamení hledání netradičních cest ve fumigaci. Přitom se nejedná pouze o hledání nových molekul plynů s insekticidním účinkem ale především o celé **nové technologie**. Jako velmi perspektivní se jeví právě tzv. řízené a modifikované atmosféry.



Řízené atmosféry využívají kombinace netoxických plynů – tj. zvyšování hladiny dusíku a oxidu uhličitého, popř. snižování obsahu kyslíku. Posledně jmenovaný trend je nutně svázán i s novými technologiemi skladování a hermetizace objektů.

- 21) **Perspektivní preparáty.** Ještě před rokem se zdálo, že není žádný nový kandidát na zcela novou fumigační účinnou látku. Poslední roky přinesly jistý příslib ve formě tří fumigačních novinek jimiž jsou: **metylisokyanát, metylfosfin a karbonylsulfid**. Posledně jmenovaný preparát, prezentovaný Dr. Desmarchelierem z CSIRO na VI. Mezinárodní konferenci o ochraně skladovaných produktů, je zatím ve stádiu intenzivních zkoušek. Jinou perspektivní látkou je **metylfosfin**, který je blízkým analogem fosforovodíku. Tento přípravek hubí i populace s vysokou rezistencí na fosforovodík. Jako zajímavá se jeví kombinace těchto dvou chemicky podobných látek.

1.3. Historie použití a vyřazování fumigantů v ČR

Poměrně obtížně lze sledovat historii předválečné fumigace v Československé republice. Podle literárních údajů je možné doložit, že preparát uvolňující fosforovodík (ve formě prášku v sáčkích Delicia) byl u nás známý již v roce 1936 a byl také v praxi využíván. Továrna, která ho v Německu vyráběla, byla však během války vybombardována. V této době se již široce pracovalo rovněž i s kyanovodíkem, který zůstal mezi nejvýznamnějšími fumiganty až do 90 let min. st. Kyanovodík byl a dosud je u nás vyráběn a je známý pod komerčním názvem Uragan. V šedesátých letech byl vyráběn a distribuován rovněž zkapalněný kyanovodík v lahvích, ale vzhledem k problémům s jeho stabilizátorem byla výroba zastavena. V omezené míře se pravděpodobně pracovalo i s etylenoxidem (fumigační komory a síla s nuceným oběhem).

Poválečná asanace a služby DDD jsou spojeny s firmou Desinfekta n.p., která byla centrálně řízeným podnikem s jednotlivými krajskými složkami s celkovým počtem pracovníků 600–700 (Půlpán, 1967). Od roku 1946 se tato organizace zabývala převážně DDD pro zdravotnictví a komunální hygienu. Zemědělství, potravinářský průmysl a zemědělský výkup byl pro ni zpočátku pouze okrajovým problémem. Průkopníky DDD u nás byli v těchto letech J. Pacovský a J. Borský. Tato organizace (Dezinsekta) vyškolovala pracovníky pro další organizaci, která se jmenovala Asana n.p. a byla vybudována v r. 1953 při rezortu Ministerstva výkupu. Organizace byla rovněž řízena centrálně a měla svoji laboratoř, prototypovou dílnu, hlavního inženýra a technologa a ve všech krajích (19) stálé pracovníky, tehdy jich bylo až 250. Později (1956) byla převedena do rezortu Ministerstva potravinářského průmyslu a rozšířila svou působnost na potravinářský průmysl a zemědělství: plynování školkařského materiálu, ovoce a obilních skladů, plynování potravinářských podniků, zejména mlýnů a čokoládoven. V roce 1958 byla Asana n.p. zrušena. Rozpadla se opět na jednotlivé složky podle rezortů. Pro plynování a ochranu před skladištními škůdci si vytvořila největší zemědělská organizace ZNZP (Zemědělské nákupní a zásobovací podniky) síť svých vlastních čet na celém území tehdejší ČSR. Jednotlivé čty měly své vedoucí pracovníky, avšak metodicky byly řízeny výzkumnou skupinou VÚK a Ústřední správou nákupu v Praze. V čele výzkumné skupiny a celého vývoje nových fumigačních technologií stál ing. E. Horák, který přišel z rozpadlé Asany n.p. V rozličných modifikacích vydržela struktura asanačních čet pod centrální výkupní organizací až do začátku devadesátých let, kdy došlo k privatizaci a rozpadu na jednotlivé soukromé subjekty. V polovině 90. let existuje řada soukromých firem a několik asanačních čet pod oblastními výkupními zemědělskými organizacemi. Jedná se většinou o malé skupiny o 2–6 lidech, kteří nejsou nijak specializováni na fumigační akce a nejsou schopni zajistit náročnější technologie (monitorování, hermetizace, nové směry ve fumigaci apod.). Ani v rámci Sdružení DDD nevznikají kooperující podniky.

V padesátých letech se používá v ČSR celá řada plynů a jejich směsí, řada z nich má však omezenou účinnost. Černý (1951) hodnotí některé z nich takto: „Prostředky, které se dříve k hubení škůdců nabízely, pozůstávaly většinou z tetrachloridu uhličitého (který se též používá k čištění tkanin), z formalinu, hexachlorethanu, etylendioxidu apod. Byly to preparáty velmi honosných jmen (např. Pilomor, Pilusan), avšak nevalného účinku.“ Nicméně i v roce 1956 (podle Borského, Pacovského) jsou zaregistrovány k fumigaci obilí stále ještě směsi nitrilu + trichloretylenu, dichlorethanu, směs etylformiatu a acetylchloridu, směs oxidu uhličitého a etylenoxidu a směs zvaná Pilomor. K jejich aplikaci se používaly agregáty AG 2, které v krátké době zplynovaly potřebné množství fumigační látky a pomocí sítě rozvodných trubek dopravily směs plynu se vzduchem do skladu (provozovny) a do obilí.



Jinou metodou aplikace byly obilní sondy, které měly uvnitř náplň z vaty nebo tkaniny, která pohltila zaplynovanou látku, jež se pak mohla zvolna odpařovat. Roury byly opatřeny dostatečným množstvím otvorů pro pronikání odpařené zaplynovací látky do násypu.

Další metodou bylo odpařování z pytlů a rohoží, namočených do zaplynovací látky. Namočené tkaniny se nesměly klást přímo do ošetřovaného substrátu. Jiná technologie byla spojena s látkou Ventox (akrylonitril, vinylkyanid), který se občas používal ve směsi s Tritoxem (trichloracetonitrilem). Do vaničky s Ventoxem se ponořily kotouče z buničiny (tzv. disky) o průměru asi 13 cm. Disky měly uprostřed díru, kterými se provlékla železná tyč. Po nasáknutí byly disky s tyčí zavěšeny do místnosti, která měla být zaplynována. Obvykle se upevnil provaz na obou koncích tyče a pak se zavěsila vodorovně na hák. Vznikající páry klesly k podlaze a smísily se s ostatním vzduchem.

Většina minoritních fumigantů se používala pouze lokálně nebo jejich použití mělo efemérní trvání. Po druhé světové válce a v padesátých letech však „nastupují“ i reziduální preparáty (chlorované uhlovodíky a organofosfáty), které pro své dlouhodobé působení poněkud vytlačují fumiganty ze zorného pole. Např. Černý ve své monografii o skladování obilovin (1951) již vyzdvihuje pouze preparáty typu DDT, zatímco fumigantům dává malou perspektivu. V poměrně krátké době dochází ke zklamání z účinků DDT do té doby neznámých (kumulace v živočišných tkáních, rezistence škůdců), což však bylo příčinou i jisté renesance fumigace a fumigačních preparátů.

V padesátých a šedesátých letech se používá několik sil s nuceným oběhem (např. v Lovosicích, Novém Bydžově, Měšicích u Prahy) na plynování etylenoxidem (Etox, Cartox – z bývalé NDR). Znova objevené sáčky Delicia (uvolňující fosforovodík) začaly být širěji užívány n.p. Asana v roce 1956. Fosforovodík v tabletách se začal testovat v témže podniku kolem r. 1956 a do praxe byl zaveden v letech 1957/58. Ačkoliv se metylbromid používal již dříve (podobně jako fosforovodík), v naší republice byl ve větší míře zaveden jako fumigant až v polovině padesátých let. E. Horák o tom píše v roce 1958 následující: „Zájem o metylbromid, jakožto výborný dezinfekční fumigační prostředek, se v posledních letech značně zvýšil jednak pro jeho dobré vlastnosti toxické (na škůdce) a zároveň pro jeho výborné vlastnosti chemické a fyzikální.

S metylbromidem pracoval n.p. Asana do roku 1955. První dva roky byl určen výhradně pro dezinfekci v čokoládovnách. Vzhledem k jeho výborným účinkům na hmyz, roztoče i hlodavce se uvažovalo i o jeho rozšíření na ostatní provozovny a sklady, kde nelze z různých důvodů aplikovat dosud všeobecně používané plyny. Mezi vývojové úkoly v roce 1957 bylo proto zařazeno sledování účinnosti a možnost používání metylbromidu při ošetřování obilních zásob a skladů – v některých případech i při ošetřování rostlinného materiálu (jahodníkové sazenice, ovoce apod.)“. V padesátých a šedesátých letech je snaha zavádět nebo přejímat ze SSSR (který tehdy patřil mezi největší exportéry metylbromidu) nové technologie aplikace metylbromidu do obilních sil. Dále byly podle E. Horáka (1958) pro fumigaci metylbromidem používány stávající struktury na Etoxi: „V těchto silech se zapojí pomocí redukce bomba s metylbromidem, spustí se ventilační zařízení a plyn se vhání do sila. Spotřeba 20 g metylbromidu proti 600 g Etoxenu znamená značnou úsporu. V síle stačí jen jedna cirkulace (u Etoxenu asi tři) a účinek na škůdce je 100%. U silových komor bez plynového zařízení se napustí silo shora 40 g na 1 m³ a nechá se v klidu 48–78 hodin, dokud metylbromid neprostoupí celou vrstvu. Přetažením přes aspirátory se obilí dokonale vyvětrá.“

Po vývojově-technologické stránce nejsou sedmdesátá-devadesátá léta v ČR nijak přínosná. **V podstatě v tomto období neexistuje žádný výzkumný či vývojový program, který by se inovacemi ve fumigaci zabýval.** Co se týče hermetických struktur, existuje pouze několik malých fumigačních komor při podnicích, zabývajících se zpracováním vegetabilních drog. Sila na obiloviny nejsou speciálně upravena (hermetizována) pro fumigaci. Řízené atmosféry za pomoci dusíku nebo oxidu uhličitého nejsou používány, neexistují vhodné struktury a ani se nepracuje na jejich vývoji. Od sedmdesátých až do osmdesátých let byla většina technologických postupů k fumigaci (a používání moderních formulací fumigantů) vypracována ve Výzkumném ústavu potravinářském ve spolupráci se Zemědělským zásobováním a nákupem (ZZN) a ve Výzkumném ústavu potravinářského průmyslu (VÚPP), především ing. E. Horákem a kolektivem spolupracovníků. Jejich souhrn je přehledně zdokumentován v publikaci **Horák E., Verner P.H. a kol 1987: Příručka pro dezinfekci, dezinfekci a deratizaci při ochraně skladovaných produktů a objektů zemědělsko potravinářského komplexu MZe ČR Praha**. V současné době vznikají ve Výzkumném ústavu rostlinné výroby (VÚRV), kam byl na pokyn Mze ČR výzkum skladištních škůdců v roce 1955 přesunut, nové verze všech etiket a technologických postupů



na fumiganty, především na preparáty uvolňující fosforovodík a jsou připravovány autory ing. E. Horákem a RNDr. E. Žďárkovou.

Jedny z posledních fumigačních preparátů, které byly v současné době zaregistrovány, jsou dvě komerční formulace fosforovodíku na bázi magneziumfosfidu – Degesch Plate a Degesch Strips. Tyto formulace byly uvedeny na český trh v polovině roku 1996. V současné době však chybí formulace fosforovodíku v sáčcích (např. Degesch Bags a Degesch Belts), které se aplikují přímo do substrátu

Srovnáme-li počet reziduálních (+ aerosolových) insekticidů s počtem fumigantů používaných v padesátých letech a v letech osmdesátých-devadesátých, zjistíme, že se jejich početní poměr zcela obrací v neprospěch fumigantů. Zatímco reziduálních insekticidů rychle přibývá, ze 14 fumigantů, zaregistrovaných např. v r. 1956, zbývají v registru povolených přípravků na začátku roku 1995 pouze tři – fosforovodík, kyanovodík a metylobromid. Je pravděpodobné, že posledně jmenovaný fumigant bude během relativně krátké doby zakázán. Pouze fosforovodík má oproti minulosti více komerčních formulací a je v současné době – po zavedení ekologického penále na metylobromid v r. 1986 – vzhledem ke své ceně, dominantním fumigantem v ČR.

1.4. Historie použití metylobromidu v ČR

V asanační praxi se metylobromid v Československu začal uplatňovat koncem padesátých a počátkem šedesátých let. Byl používán specializovanými plynařskými četami firmy ASANA a později asanačními četami ZZN, které působily v rámci jednotlivých krajů. Zajišťovaly především ochranu skladovaného obilí a dalších komodit v rámci SHR/státních hmotných rezerv. Zde byly skladovány např. kakaové boby, suché plody, rýže ale i textilní výrobky apod. Asanační čtyři ZZN zajišťovaly i fumigaci mlýnskopekárenského sektoru a asanci dalších provozů zpracovávajících suroviny rostlinného původu.

Vznikem středisek DDD při VAÚ (veterinární asanační ústavy) počátkem sedmdesátých let se rozšířil okruh organizací majících oprávnění pro práci s fumiganty a tím i s metylobromidem, o 14 středisek DDD VAÚ. Jejich činnost byla zaměřena především na ošetřování potravinářských a průmyslových závodů zpracovávajících suroviny živočišného původu (mlékárny, čokoládovny, kožedělné závody). Technologie použití metylobromidu proti jednotlivým skupinám skladištních škůdců ve vztahu k ošetřovanému substrátu se dlouhodobě systematicky zabývalo oddělení ochrany zásob ve Výzkumném ústavu potravinářského průmyslu. Jako výstupy jednotlivých výzkumných úkolů byly zpracovány technologické postupy pro ošetřování metylobromidem různých druhů komodit. Ty se po odsouhlasení orgány Ministerstva zdravotnictví staly závaznými pro práci s tímto přípravkem, který byl řazen mezi ZNJ (zvláště nebezpečný jed). S metylobromidem mohou pracovat jen pracovníci, kteří absolvovali kurz pro práci s toxickými plyny a úspěšně absolvovali zkoušku před komisí. Metylobromid byl v 60–80 letech dovážěn ze SSSR a byl řazen mezi bilancované položky, které byly zajišťovány prostřednictvím Ministerstva zemědělství a výživy a distribuovány vyčleněným skladem ZZN v Mratíně. V menší míře byl na našem trhu i metylobromid vyráběn v Izraeli. Později v 90. letech byl dovoz realizován z Francie (Elf). Metylobromid je pro asanační účely dodáván v kapalném stavu v ocelových lahvích s vypouštěcím ventilem. Většinou je dodáván v lahvích o váze 70–100 kg, takže manipulace s ním je při asanaci větších objektů vysoce fyzicky náročná.

Roční potřeba metylobromidu od šedesátých let postupně nevzrůstala a v 80. letech již byla cca 8–10 tun s tím, že střediska DDD VAÚ se podílela cca 4 t a střediska ZZN cca 6 t

Po privatizaci došlo v 90. letech k radikálnímu snížení spotřeby metylobromidu v ČR, a to jak v důsledku rušení celé řady starých potravinářských provozů a skladů, tak i vlivem změny struktury asanačních skupin, kdy s rozpadem větších středisek ubylo firem majících možnost pracovat s fumiganty. Nemalý vliv mělo i zavedení poplatku „za dovoz a výrobu látek poškozujících nebo ohrožujících ozonovou vrstvu Země“, které bylo zavedeno v 90. letech a finančně znevýhodnilo používání metylobromidu ve srovnání s ostatními fumiganty (HCN, fosforovodík) natolik, že spotřeba klesla ročně na cca 3 t. Metylobromid byl již skutečně používán jen v nejnútnejších případech a dovážěn jen na zvláštní povolení.

Postupně se pak začínají uplatňovat alternativní metody ochrany zásob a likvidace skladištních i jiných škůdců tak, že spotřeba metylobromidu klesla na nulu v souladu s požadavky vyplývajících ze závěrů Montrealského protokolu.



2. Metylbromid a jeho role v ochraně rostlin a biocidních aplikacích

2.1. Role fumigace

Přes všechny negativní aspekty patří plynování neboli fumigace již několik desetiletí k nejdůležitějším kurativním opatřením v ochraně před skladištními škůdci. Tato metoda má vedle rizik i celou řadu předností. Za všechny lze jmenovat např. velkou adaptabilitu fumigační techniky, rychlost působení plynů (což je velkou předností pro všechny typy karanténních opatření) a jejich vysokou účinnost na většinu živočišných škůdců. Dále pak možnost přímého použití na potravní substráty a drogy, které plyny nenarušují a zanechávají většinou mnohem méně reziduí než klasické postřikové pesticidy. Použití reziduálních pesticidů přináší i další problémy: dlouhodobý vliv na životní prostředí a poměrně rychlý vznik rezistence škůdců. Nelze ponechat stranou pozornosti i tu skutečnost, že např. při použití reziduálních postřiků na obilí dochází ke zvětšení rozsahu škod. Hubení se uskutečňuje výlučným postižením vylíhnutých dospělců, zatímco larvy uvnitř zboží mohou bez zábran pokračovat ještě nějakou dobu v pozeru. Plynování je vhodné k dezinfekci velkých, členitých a málo přístupných prostorů. Plyny pronikají rovněž do členitých podzemních hnízdních systémů škodlivých hlodavců. Nelze však přehlédnout i některé nevýhody fumigace. První a zcela klíčovou je jistě velká akutní jedovatost plynů pro člověka a ostatní teplokrevné živočichy. Druhou nevýhodou jsou nárazové kontaminace ovzduší velkými objemy cizorodých látek.

2.2. Oblasti použití a metody aplikace fumigantů a metylbromidu

Přehled jednotlivých typů fumigace z hlediska metodiky a technologie. Schéma vychází ze základního dělení na fumigaci strukturální, fumigaci půdní a fumigace komodit, materiálů. Fumigace strukturální – potravinářské provozy, obytné domy, historické objekty. Fumigace půdní – ohniskové ošetření nor hlodavců, plošná dezinfekce a dezinfekce pod plachtou. Fumigace komodit, rostlin a rostlinných materiálů – pod stanem a plachtou, komory, v silech a skladech v transportních prostředcích. Fumigace strukturální má za účel provést dezinfekci objektu z hlediska technologického a hygienického – tj. např. vyčistit dopravní cesty mlýna, zbavit hotel hygienických škůdců nebo zahubit larvy červotočů v lavicích kostela apod. Jejím společným jmenovatelem je absence potravinářských komodit a podobný způsob hermetizace a plynování, což je dáno imobilitou fumigovaných objektů. Půdní fumigace je specifické odvětví fumigace, při kterém se používá zcela specifických technologií a žádné nebo minimální hermetizace. Fumigace komodit a materiálů je charakterizována mobilitou ošetřovaných objektů, která umožňuje přepravu do vhodných podmínek pro fumigaci. U potravinářských komodit a surovin se musí po expozici stanovit rezidua pesticidů.

Toto schéma není samoučelné – vymezuje pozici fumigantu pro oblasti jeho registrace. Je dobré si uvědomit, že např. fumigace mlýna je spíše fumigace strukturální – podle TP je nutné odstranit potravinářské komodity. Jinak je nutné provádět jejich rozbor na přítomnost reziduí, který se běžně při fumigaci mlýnů neprovádí.

Škůdci v technologických zařízeních. Tato skupina se téměř výlučně vztahuje na škůdce vyskytující se v technologických linkách v potravinářském a krmivářském průmyslu. Nejčastěji se jedná o mlýny, velkoprůmysl a výrobní krmiv. V těchto provozech nejzávažněji škodí především zavíječi, jejichž housenky se vyvíjejí a vytvářejí zámoťky pavučin s potravním substrátem (moukou) uvnitř technologických cest a jednotlivých strojích. Mnohdy jsou tato zařízení obtížně přístupná pro pravidelnou sanitaci, a proto je nutná jejich periodická dezinfekce fumigantem. V USA se používala pro tyto případy bodová fumigace pomocí směsi plynů.

Škůdci potravinářských a technických surovin. Jedná se o kurativní opatření proti primárním, sekundárním škůdcům a v menší míře i proti tzv. kontaminátorům. Speciální oblast tvoří fumigace drog, koření, suchého ovoce, nepražených zrn kávy a tabáku. V největším objemu se celosvětově plynují obilniny (potravinářské i krmné) včetně rýže a kukuřice, luštěniny, nepražená zrnková káva. Nejdůležitějšími škůdci těchto komodit jsou zrnožravci brouci a motýli, vyvíjející se uvnitř zrn, např. pilous černý, pilous rýžový, korovník obilní, rušník skladištní, makadlovka



obilní, zrnokaz fazolový, zrnokaz čínský, červotoči aj. Hned na druhém místě stojí škůdci s vývojem v mezizrnovém prostotu – lesáci, červotoči, roztoči, zavíječi. Většinu potravinářských komodit rostlinného původu (převážně obilovin) je možné ošetřovat i reziduálními insekticidy – ve světě jsou často „postřiky“ chápány spíše jako profylaktické opatření. Fumigace komodit je pro řadu zemí automatická při exportu nebo importu v rámci karanténního systému. Austrálie např. vyžaduje i fumigaci (či jiné hloubkové ošetření) dřevěných obalů, ve kterých je zboží importováno.

Škůdci hotových potravin. Fumigace je vedle fyzikálních metod často jedinou metodou, kterou je možné přímo ošetřit hotové a mnohdy i zabalené potraviny. Plyny pronikají dovnitř a po vyvětrání zanechávají poměrně malá rezidua.

Škůdci ovoce a rostlin. Při exportu rostlinného materiálu nebo ovoce (subtropů a tropů) se ovoce většinou ošetřuje proti škůdcům, protože to vyžadují karanténní předpisy v řadě států. U ovoce jsou důvodem larvy malých much vrtulí velkohlavých (*Ceratitis capitata*), které jsou příbuzné naší vrtuli třešňové.

Škůdci hygieničtí. V současné době je fumigace stále méně používanou metodou v ochranné a ohniskové dezinfekci a dezinsekci. Během války a v poválečném období se používala k hromadným odvšivením textilií. Plynu se rovněž používalo k hubení švábů a hlodavců v členitých prostorách potravinářských zařízení. V USA se stále používá fumigantů proti švábům v rodinných domcích jako součást strukturální fumigace (methylbromid, Vikane[™]). Do moderní doby se v Evropě dochovala v podobě dezinfekce a sterilizace etylenoxidem (výjimečně i dezinsekce) ve speciálních fumigačních komorách.

Škůdci materiálů a uměleckých předmětů. Mezi materiální škůdce patří škůdci dřeva, papíru (červotoči, tesařici, piložravky) a textilu (moli, rušníci, kožojedi). Škůdci dřeva mohou být hubeni jak reziduálními preparáty, tak i některými jedovatými plyny, které pronikají celým napadeným dřevěným profilem. Plyny však postrádají reziduální působení a tím i dlouhodobou ochranu. Fumigace je často vyžadována u dřeva jako fyto-karanténní opatření. Napadené umělecké předměty jsou ve spolupráci s restaurátory a úřady památkové péče fumigovány jedovatými plyny. Podle posledních výzkumů mohou však některé plyny za určitých podmínek působit nevratné změny zbarvení (pigmentace) a korozi kovů (např. mědi, stříbra, zlata, hliníku). Jako vhodnější se proto jeví řízené atmosféry složené z inertních plynů. Napadené hotové obleky není většinou možné ošetřovat reziduálními insekticidy, a proto zůstává fumigace často jediným praktickým řešením.

Škůdci v kretech a norách (hlodavci). Dle schválených postupů je možné plynovat i hlodavce v norách a kretech. Hubení škodlivých hlodavců v norách musí být konzultováno s odborníky (ekology), aby nedocházelo k poškození necílových organismů. Tato metoda nesmí být používána laiky ani zemědělskými pracovníky bez příslušné kvalifikace a jedových zkoušek (tj. farmáři, zahrádkáři), jak se to občas bohužel stává.

Půdní škůdci (půdní dezinfekce). U nás nepoužívaná metoda účinné půdní dezinfekce a dezinsekce. Nejčastěji se pro tyto účely používá přípravek methylbromid, který hubí mikrobiální patogeny, plísňe, půdní nematody, roztoče i dospělce a larvy hmyzu. Z hlediska ekologického je to však neselektivní a tudíž (s výjimkou uměle připravovaných substrátů) málo přijatelná metoda.

3. Popis alternativních technologií v jednotlivých odvětvích aplikace methylbromidu, překážky a jejich překonávání, ekonomické bariéry

3.1. Alternativy k methylbromidu ve mlýnech a potravinářských provozech (tj. tzv. strukturální fumigace).

Alternativní strategie. IPM = Integrated Pest Management a biologická kontrola. IPM může být zčásti použita i v posklizňové oblasti ochrany před škůdci. Poté, co byla fumigována struktura a infestace byla potlačena blízko k nule, musí se na této úrovni udržovat kombinací všech možných postupů. Cílem je zredukovat



nebo eliminovat potřebu fumigace tím, že se škůdcům odstraní úkryty a potrava, do mlýnů se vypustí jejich biologičtí nepřátelé a používají se postřikové insekticidy, které neničí přirozené nepřátele škůdců.

Ošetření teplem ($140^{\circ}\text{F} = 5/9 \cdot (^{\circ}\text{F} - 32) = 60^{\circ}\text{C}$, kombinováno s IPM). Užíváno US společnostmi jako General Mills, Quaker Oats, Nestle Purina, Pillsbury, Lauhoff, rozličnými mlynářskými společnostmi. V USA odhadem asi 10% mlynářského a potravinářského průmyslu užívá k desinfestaci struktur.

Kombinovaná fumigační metoda (teplo, CO_2 , fosfin 24–36 hodin). Náklady jsou podobné jako u metylbromidu: \$18,00/28,3 m³ (metylbromid: \$20). Do července 2004 bylo provedeno 73 alternativních fumigací (US, Kanada, Itálie, Dánsko, Německo). Kombinovaná fumigační metoda nahradila odhadem 100 tun metylbromidu.

Alternativní fumigant. Sulfuryl fluorid, ProFume™. Registrován USEPA1/2004, registrován ve 47 státech US do července 2004. Exposice 24–48 hodin, náklady podobné jako u MB. US společnosti: Profume má schopnost nahradit metylbromid při fumigaci většiny mlýnů a struktur. Pro ilustraci uvádíme studii případu restrikce metylbromidu ve velkém mlýnu v Indianě. Před 4 roky byl tento mlýn fumigován metylbromidem 3× za rok a následně byly s úspěchem zkoumány a přijaty alternativy MB. S fosfinem ($\text{ECO}_2\text{FUME}^{\circ}$) stlačeným v láhvích se dosahuje vyšší účinnosti fumigace naskladňované pšenice. Vedení zlepšilo svůj integrovaný režim boje proti škůdcům zlepšenou hygienou v celém mlýnu. Tento krok dopomohl k tomu, že místo 3 fumigací MB se provádí jen jedna za rok. Navíc kvůli šetření ozonové vrstvy tento program ušetřil 4 dny přerušení provozu mlýna. Sanitace byla zlepšena lepšími stavebními úpravami, což také pomohlo zredukovat problémy se škůdci. Důležitou součástí programu je monitorování a inspekce. V červnu 2004 tento velký mlýn použil poprvé ProFume® (tj. účinná látka sulfurylfluorid – pro dřevokazné škůdce pod komerčním názvem Vikane®). Fumigace měla vynikající výsledky ve stejné časové potřebě jako jedna MB fumigace (22 hodin). Konečným krokem k opuštění MB bylo zaujetí managementu a „jde to“ chování všech zaměstnanců. Tento mlýn demonstroval, že alternativy k MB v USA již existují. Z hlediska ČR jsou však příliš technologicky náročné a drahé. Rovněž úroveň managementu je ve většině mlýnů asi nižší než v USA. Celkově ušetří kolem 6 000 lb = 2,72 tun MB za rok (neuvědli, zda to je za 1 nebo 3 fumigace s MB), a 4 dny, kdy mlýn kvůli fumigaci nepracoval. V USA je 220 podobných mlýnů, které mohou odstoupit od MB. Fumigation Service & Supply, Inc. provedla 18 dalších fumigací ProFumem® s podobnými výsledky. Inaktivní fáze podniku je 24–48 hodin nebo kratší. Alternativní fumigační dezinfestace dovoluje, aby se podnik rychle vrátil k práci.

Tab. 1. Srovnání toxikologických a fyzikálních vlastností metylbromidu a alternativních fumigantů v ČR

KATEGORIE – VLASTNOSTI	METYLBROMID	FOSFOROVODÍK	KYANOVODÍK
CAS	74-83-9	7803-51-2	74-90-8
Číslo ES	602-002-00-2	244-088-0	200-821-6
Klasifikace	T, Xn, N	T+, F	F+, T+, N
Výbušnost, meze výb. v %	+ 13,3 – 14,3	1,8	+ 5,6 – 40
Hořlavost	+	+++	+++
Spec. hmotnost	1,75 g / m ³	1,8 g / cm ³	697,05 g / l
Obchodní formy	Tlakové láhve	Tablety, pelety, pásy v plechové nádobě	Plechovky s plynem absorbovaným do porézních materiálů
Korozivita	Slabá (zlato, stříbro)	Silná (měď)	Slabá

Tab. 2. Srovnání technických vlastností fumigantů registrovaných nebo ve stádiu registrace ve státech EU

Klíčové rozdíly ve vlastnostech fumigantů					
Faktor	Sulfurylfluorid	Metylbromid	Oxid uhlíčitý (CO_2)	Kyanovodík (HCN)	Fosforovodík
Deplece ozonu	ne	ano	ne	ne	ne
Penetrace	rychlá	pomalá	rychlá	rychlá	rychlá
Sorbce	nízká	vysoká	nízká	vysoká	vysoká
Desorbce	rychlá	pomalá	rychlá	dle podmínek	dle podmínek
Bod varu	-55°C	+4,5°C	-56,6°C	+26°C	-87°C
Zápach v komoditě	žádný	mírný	žádný	není povolen do komodit	žádný



Tab. 3. Srovnání účinnosti metylbromidu a alternativních fumigantů

	METYLBROMID	FOSFOROVODÍK	KYANOVODÍK
Imaga hmyz	+++	+++	+++
Imaga roztoči	+++	+++	+++
Larvální stádia	+++	+++	+++
Vajíčka	+++	++	+++
Dřevokazný hmyz	+++	++	+++

3.2. Alternativy k metylbromidu pro ošetření jednotlivých zemědělských komodit.

Nové strategie. IPM a CPM, Commodity Pest Management je metoda uchovávání zrna a jiných komodit v příznivých podmínkách s cílem předejít tomu, aby se infestace škůdci stala problémem. (USA podniky: Popcorn, Seed, Bird food.)

Fosforovodík – nové formulace a aplikační technologie. ECO₂FUME™ Phospine fumigant. Tento fosfin z ocelových láhví dovoluje lepší fumigaci skladovaného zrní než MB (EPA registrován v srpnu 2000 jako „Fast track“ alternativa metylbromidu). Tato nová formulace fosfinu umožňuje nové dozování v případě úniku nebo špatného počasí. Od své registrace se tento fosfin ukázal jako výtečný fumigant pro komodity. V současné době se provádí výzkum ke zlepšení této formulace, aby byla lacinější než pevná formulace tím, že se 100% fosfin dává do láhví a mixuje se se vzduchem/CO₂.

Sulfurylfluorid, ProFume® Fumigant Gas®, Dow AgroSciences LLP registroval tento fumigant k použití pro zrní a speciální komodity včetně sušeného ovoce a ořechů.

Reziduální insekticidy. Storicide™ Tento nově registrovaný fumigant užívá Reldan™ a Tempo™ v kombinaci podobně jako to dělával malathion. Tato technika by mohla nahradit fumigaci pšenice a jiného drobného zrní. **Spinosad™**. Dow AgroSciences zkoumají užití vyzkoušeného biologického pesticidu zvaného Spinosad jako protektantu zrnin. Očekává se vyřízení registrace pro zrniny. Universitní výzkum na ukázal, že tato technika je účinná pro náhradu fumigantů. **Diacon II™** Tento IGR (Insect Growth Regulatr – regulátor vývoje hmyzu) dostal výjimku tolerancí k aplikaci na potraviny a zrnin. To dovoluje, aby registrovaný pesticid byl inkorporován do potravin požívaných spotřebiteli. IGRs budou hrát důležitou roli v budoucích IPM programech.

3.3. Alternativy metylbromidu pro půdní fumigaci

V ČR se metylbromid k půdní fumigační dezinfestaci v současné době nepoužívá. Ani v minulosti nebyl tento způsob ošetření obvyklý. Půdní fumigace metylbromidem dlouhodobě klesá i v zemích EU. V případě potřeby lze nalézt pro půdní fumigaci v EU alternativní prostředky, jak jsou uvedeny v Tab. 4.

Tab. 4. Prostředky pro půdní fumigaci ve Francii a trendy jejich spotřeby (dle údajů – P. Ducom, 1998)

Prostředek	Ha	%	Trendy spotřeby
Metyl bromid (SOBROM viz. Příloha)	1800	13,3	snížení
Dichloropropene	6500	48	zvýšení
Metam sodium	3000	22,1	stabilní
Dazomet	1500	11,1	stabilní
Pára	500	3,7	zvýšení
Solarizace	150	1,1	stabilní
Enzone	100	0,7	zvýšení
Celkem	13250	100	



4. Náklady spojené s vyřazením methylbromidu, rizika, rozdíly v účinnosti methylbromidu a náhradních technologií

Tab. 5. Náklady na metylbromid a alternativní technologie při fumigaci mlýnů

Alternativa	Cenově pro ČR	Regis-trace	Účinnost oproti CH ₃ Br	Poznámka – Další aspekty použití alternativ
PH ₃ – fosforovodík	Dostupná	ANO	Stejná	Minimální rezidua Zvýše-ná rezistence škůdců
Řízené atmosféry (CO ₂ , N ₂)	Pro obilí – luštěniny NE Pro koření ANO	NE	Stejná	Alternativa pouze pro koření a herbální čaje
Reziduální protektanty • K-obiol (ú.l. delta-methrin) • Reldan (ú.l. chlorpyrifos) • Actellic (ú.l. pirimiphosmethyl)	ANO	ANO	Stejná	Rezidua pesticidů v potravinech
Ozařování	Pro obilí – luštěniny NE Pro koření ANO	NE	Stejná	Alternativa pouze pro koření
IPM – integrovaná ochrana před škůdci	NE	?	?	Není v ČR odzkoušená
Biologická kontrola	Ne	?	?	Ve stádiu výzkumu
Fyzikální metody Mráz sušení aktivní větrání přepouštění	ANO	Není zapo-třebí	Není technicky srovnatelné, v řadě případů však plně nahradí metylbromid	

Tab. 6. Náklady na metylbromid a alternativní technologie při fumigaci komodit a dřeva

Alternativa	Cenově pro ČR	Registrace	Účinnost oproti CH ₃ Br	Poznámka – Další aspekty použití alternativ
Ozařování	Pro obilí – luštěniny NE Pro koření ANO	NE	Stejná	Alternativa pouze pro koření a herbální čaje
Fyzikální metody	ANO – dřevo; NE potraviny	Není zapo-třebí	U dřeva stejná. Pro potraviny NE	Alternativa pouze pro dřevo
PH ₃ – fosforovodík	Dostupná	ANO	Není dlouhá expozice, horší ovicidní vlastnosti	Zvýšená rezistence škůdců Rezistence z Asie a z Afriky až 100 x více než u citlivých kmenů! V praxi to znamená, že fosforovodík může být jako prostředek pro karanténu neúčinný.

4.1. Cenové alternativy CH₃Br v ČR

Ceny přípravků jsou uvedeny v Tabulce č. 7. Přípravky nelze ekonomicky srovnávat pouze podle ceny za kg, litr či dávky na objemovou jednotku. Problém je doba expozice. Expozice CH₃Br je 1 den PH₃ je minimál-



ně 3 dny. Tím se výroba zpozdí o 2 dny, což vede – v závislosti na typu výroby a velikosti objektu – k prodražení řádově o desítky tisíc Kč.

Tab. 7. Srovnání cen metylbromidu a alternativních fumigantů v ČR

	METYLBROMID	FOSFOROVODÍK	KYANOVODÍK
Cena za 1 Kg resp. 1 L	650,- Kč + DPH 250,- Kč cena materiálu + 400,- Kč „ekologická“ daň	760,- Kč + DPH	400,- Kč + DPH

4.2. Cenové alternativy v zahraničí

Orientační ceny alternativních fumigantů v zahraničí jsou uvedeny v tabulce 8.

Některé společnosti v USA nefumigují s metylbromidem více než 10 roků. Mnoho mlýnů a potravinářských podniků v USA a jiných zemích produkuje potraviny za velmi vysokých standardů kvality užíváním ekonomicky a technicky schůdných alternativ metylbromidu.

Tab. 8. Cena a expozice (dle D. Muellera, Insects Limited – USA)

Metoda	Expozice (Trvání akce v hodinách)	Odhad materiálních nákladů
Methylbromid	24–48 hodin	\$ 20,00
Teplo + CO ₂ + PH ₃	24–48	\$ 18,00
IPM po celý rok	Potenciál pro snížení nutnosti fumigace	???
Aerosoly + IGRs	1.2.2024	\$ 3,00
ECO ₂ FUME	48–96	\$ 12,00
ProFume (sulfurylfluorid)	24–48	\$ 26,00
Horký vzduch (termální dezinfestace)	24–48	\$ 20,00–40,00

5. Faktory, které přispěly k úspěšnému ukončení používání methylbromidu v ČR.

V roce 1991 byla celosvětová spotřeba metylbromidu 63800 tun. Methylbromid se nedávno dostal do středu zájmu skupiny zemí, které podepsaly Montrealský protokol, zabývající se ochranou ozonové vrstvy. Signatáři Montrealského protokolu (MP) na základě nedávných zjištění označili metylbromid jako látku, která přispívá k ničení ozonové vrstvy. Signatáři MP dělají v současné době opatření, směřující k regulaci používání metylbromidu. Restrikční politika MP rozvířila hladinu v uživatelské i produkční sféře na celém světě.

Zemědělství je jeden z největších producentů vzdušného metylbromidu produkovaného lidmi. Údaje USDA z roku 1990 uvádí, že z celkové produkce metylbromidu jde z 80% do zemědělství. Ničení ozonové sféry působením freonů je exaktně vědecky doloženo. Problém metylbromidu je natolik nový, že zde zůstává celá řada otázek nezodpovězena. Stejná data jsou interpretována různými vědci rozdílným způsobem. Objektivně rozhodnout o zakázání metylbromidu není tak jednoduché, jako je tomu např. u freonů. Důvodem je fakt, že metylbromid vzniká i neantropogenním působením – a to dokonce v mnohem větších množstvích než vytváří lidská civilizace. Na základě atmosférického obsahu odhadují odborníci z NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), že roční produkce antropogenního (tj. vzniklého v důsledku lidské činnosti) i neantropogenního metylbromidu je 100–500 milionů kilogramů. Různé prameny uvádí, že 60–90% vzdušného metylbromidu vzniká jinou cestou než jeho přímou výrobou a následnou aplikací plynováním. Jako další zdroje jsou uváděny spalovací motory, oceány a rozklad biomasy. Nicméně metylbromid vzniklý lidskou činností významně narušuje přirozenou rovnováhu.

Jaká opatření podniká lidstvo ke své záchraně? Prvním z řady kroků byl podpis řady zemí na tzv. Montrealském protokolu v roce 1987. V tomto dokumentu se členské státy zavázaly snížit používání látek ničících ozon do konce tohoto tisíciletí o polovinu. Před třemi lety však byla podepsána tzv. Londýnská dohoda, v níž



se signatářské státy zavázaly do konce roku 2000 používání těchto látek zcela zastavit. Na dalším jednání v Kodani v roce 1992 došlo k dalšímu posunu termínů. Výroba a používání metylbromidu musí být zmrazena na úrovni z roku 1991.

V České republice vešel v platnost 20. dubna 1995 zákon č. 86 „O ochraně ozonové vrstvy Země“. Tento zákon upravoval povinnosti právnických a fyzických osob oprávněných k podnikání, které zacházejí s látkami poškozujícími nebo ohrožujícími ozonovou vrstvu Země nebo s výrobky takové látky obsahující. Výrobci nebo dovozci těchto látek a výrobků jsou i nadále povinni zřetelně označit obal, ve kterém se látka skladuje nebo výrobek přepravuje, nápisem „Nebezpečné ozonu“. Podnikatel mohl zacházet s látkami a s výrobky jen na základě povolení. Povolení se nevyžadovalo, pokud celkové množství látek s nimiž podnikatel zacházel nepřesáhlo v kalendářním roce 10 kg a látek obsažených ve výrobcích 1 kg. Povolení vydávalo ministerstvo na základě žádosti podnikatele a žádost se podávala na tiskopise vydaném ministerstvem. V případě dovozu nebo vývozu bylo nutné označit i název celního přechodu. V povolení mohlo ministerstvo stanovit podmínky pro zacházení s těmito látkami. Povolení dávalo ministerstvo nejvýše na 1 rok. Výrobci a dovozci látek byli povinni platit poplatek za vyrobené, vyskladněné nebo dovezené látky nebo látky v dovezeném výrobku ve výši 200 Kč za 1 kg látek. (Povinnost poplatků nabyla účinnost pro CH_3Br dnem 1. ledna 1996.) Tento poplatek bylo třeba samostatně vypočítat a uhradit jej nejpozději do 30 dnů po transakci na účet Státního fondu životního prostředí. Do 30 dnů po uplynutí platnosti povolení bylo nutno předložit inspekci vyúčtování. Podnikatelé, kterým bylo uděleno povolení, byli povinni vést evidenci o množství látek. Do 28. února následujícího roku museli (nadále platí) předat ministerstvu údaje o evidovaných skutečnostech. Kontrolu a sankcionování provádí inspekce (již podle nové legislativy). Česká republika stejně jako ostatní státy EU vyloučila metylbromid z běžného použití na základě zákazu k 1. lednu 2005. Celosvětový zákaz metylbromidu je plánován na rok 2015.

6. Reference a webové odkazy

Arthur, F. H. 2000. Toxicity of diatomaceous earth to red flour beetles and confused flour beetles (Coleoptera: Tenebrionidae): Effects of temperature and relative humidity. J. Econ. Entomol. 93(2): 526–532.

Arthur, F. H. 1992. Cyfluthrin WP and EC formulations to control malathion-resistant red flour beetles and confused flour beetles (Coleoptera: Tenebrionidae): Effects of paint on residual activity. J. Entomol. Sci. 27(4):436–444.

Arthur, F. and T. W. Phillips. 2003. Stored-product insect pest management and control, In: Food Plant Sanitation eds: Y. H. Hui, B. L. Bruinsma, J. R. Gorham, W. Nip, P. S. Tong, and P. Ventresca. Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 341–358.

Bell, C. H. 2000. Fumigation in the 21st century. Crop Protection 19:563–569.

Cox, P.D. 2004. Potential for using semiochemicals to protect stored products from insect infestation. J. Stored Prod. Res. 40:1–25.

Dowdy, A K.& P. G. Fields. 2002. Heat combined with diatomaceous earth to control the confused flour beetle (Coleoptera: Tenebrionidae) in a flour mill. J. Stored Prod. Res. 38:11–22.

Dunkel, F. V. and L. J. Sears. 1998. Fumigant properties of physical preparations from Mountain big sagebrush, *Artemisia tridentata* Nutt. ssp. *vaseyana* (Rydb.) Beetle for stored grain insects. J. Stored Prod. Res. 34(4):307–321. Page 38



- Fields, P. and N. D. G. White. 2002. Alternatives to methyl bromide treatments for stored product and quarantine insects. *Annual Review of Entomology* 47:331–59.
- Hou, X., P. Fields, and W. Taylor. 2004. The effect of repellents on penetration into packaging by stored-product insects. *J Stored Prod. Res.* 40:47–54.
- Mahroof, R., Subramanyam, B. and Eustace, D. 2003. Temperature and relative humidity profiles during heat treatment of mills and its efficacy against *Tribolium castaneum* (Herbst) life stages. *J. Stored Prod. Res.* 39:555–569.
- Mahroof, R., B. Subramanyam, J. E. Throne, and A. Menon. 2003. Time-mortality relationships for *Tribolium castaneum* (Coleoptera: Tenebrionidae) life stages exposed to elevated temperatures. *J. Econ. Entomol.* 96(4): 1345–1351.
- Mueller, D. K. 1998. *Stored product protection...a period of transition*. Insects Limited, Inc., Indianapolis, IN. 337 pp.
- Nielsen, P. S. 1998. The effect of a diatomaceous earth formulation on the larvae of *Ephestia kuehniella* Zeller. *J Stored Prod. Res* 34:113–121.
- Oberlander, H., D. L. Silhacek, E. Shaaya, and I. Ishaaya. 1997. Current status and future perspectives of the use of insect growth regulators for the control of stored product insects. *J Stored Prod. Res.* 33:1–6.
- Skovgard, H., N. Holst, and P. S. Nielsen. 1999. Simulation model of the Mediterranean flour moth (Lepidoptera: Pyralidae) in Danish flour mills. *Environ. Entomol.* 28(6):1060–1066.
- UNEP. 1998. *Assessment of alternatives to methyl bromide*. United Nations Publication.
- UNEP. 2001. *Sourcebook of Technologies for protecting the ozone layer: alternatives to methylbromide*. United Nations Publication.
- Zettler, J. L. 1991. Pesticide resistance in *Tribolium castaneum* and *T. confusum* (Coleoptera: Tenebrionidae) from flour mills in the United States. *J. Econ. Entomol.* 84(3):763–767.
- Zettler, J. L. and F. H. Arthur. 2000. Chemical control of stored product insects with fumigants and residual treatments. *Crop Protection* 19:577–582
- <http://www.airliquide.com/en/business/products/gases/gasdata/index.asp?GasID=95> (Technická data – shrnutí, v angličtině.)
- <http://bezjedu.arnika.org/prumysl/clanek.shtml?x=300096> (Další zpřísnění Montrealského protokolu – překlad článku z *Europe environment*, 1999, č. 558, s. 1/9–10.)
- <http://www.arnika.org/ozonosfera.shtml> (Informativní stránka Arniky s dalšími odkazy na informace o Montrealském protokolu a metylbromidu)



Synopsis

Jan Plachý Director of the DDD servis Ltd. company, the first coauthor of the article, is involved in education of pest control Professional in Czech republic as well as in distribution of pest control products including fumigants. **Vaclav Stejskal** Vice-director of the Crop Research Institute and president of the Scientific Committee on phytosanitary and environment (www.phytosanitary.org), the second coauthor of the article, is a principal scientist in the field of protection of stored products against pests. He is an author of a textbook on practical use of toxic fumigants and modified and controlled atmospheres in pest control.

The article “**Evolution of replacement of methyl bromide and implementation of its alternatives**“ reviews current status and historical use of methylbromide in Czech Republic. It evaluates biological efficacy and cost-efficiency of methyl bromide alternatives (e.g. PH_3 , S_2F_3 , heat IPM etc.) for various areas of pests control that includes commodity, soil, and structural and wood phyto-quarantine fumigation.

