



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Tajana Horvat

**RASPODJELA HLAPLJIVIH ORGANSKIH
SPOJEVA U UNUTARNJEM I VANJSKOM
ZRAKU KUĆANSTAVA KONTINENTALNE
REPUBLIKE HRVATSKE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2026.

SAŽETAK

Svjetska zdravstvena organizacija ističe kako je onečišćen zrak jedan od vodećih okolišnih čimbenika koji utječu na zdravlje ljudi. Među najznačajnijim onečišćujućim tvarima zraka ističu se hlapljivi organski spojevi (HOS). Oni predstavljaju stotine plinovitih organskih spojeva u tragovima, koje izravno emitiraju biogeni i antropogeni izvori te se razvijaju u atmosferi. Aktivnosti u zatvorenom prostoru poput spremanja hrane, korištenja proizvoda za osobnu njegu, sredstava za čišćenje te građevinskih materijala i namještaja mogu dovesti do emisija spojeva iz skupine HOS, a ako se one događaju u slabo prozračenim prostorima, mogu dovesti do znatno povišenih koncentracija u zatvorenom prostoru. Za hlapljive organske spojeve je poznato kako negativno utječu na ljudsko zdravlje te mnogi od njih imaju potencijalni mutageni i kancerogeni učinak. Pritom se izdvaja benzen, koji je Svjetska zdravstvena organizacija klasificirala kao kancerogeni spoj. U Republici Hrvatskoj do sada su mjerene koncentracije benzena, toluena i izomera ksilena u vanjskom zraku, dok su u posljednjih trideset godina u unutarnjem zraku provedena mjerenja samo za formaldehid, CO₂ i NO₂ te u novije vrijeme za benzen u školama.

U prvom dijelu eksperimentalnih istraživanja razvijena je i optimizirana analitička metoda za određivanje sljedećih devetnaest spojeva skupine HOS: metilen-klorid, 2-metilpentan, metilciklopentan, kloroform, 2-metilheksan, cikloheksan, benzen, heptan, trikloretilen, metilciklopentan, toluen, tetrakloretilen, etilbenzen, *meta*-, *para*- i *orto*-ksilen, stiren, 1,3,5-trimetilbenzen i 1,4-diklorobenzen. Analize su se provodile veznim sustavom termičke desorpcije s plinskom kromatografijom sa spektrometrijom masa. Uzorkovanje vanjskog i unutarnjeg zraka provodilo se tijekom 2024. i 2025. godine u više od 170 kućanstava ravnomjerno raspoređenih na području Grada Zagreba i Zagrebačke županije. U 60 kućanstva sakupljeni su uzorci tijekom ljeta i zime s ciljem ispitivanja sezonske raspodjele spojeva iz skupine HOS. U okviru istraživanja prostorne raspodjele hlapljivih organskih spojeva ispitana je razlika između urbanog (Grad Zagreb i Zagrebačka županija) i ruralnog (Virovitičko-podravska županija) područja, pri čemu su na 9 urbanih i 8 ruralnih lokacija uzorci uzimani svaki mjesec tijekom godinu dana.

Rezultati pokazuju da su koncentracije hlapljivih organskih spojeva u vanjskom zraku izrazito varijabilne te ovise o meteorološkim uvjetima i lokalnim izvorima onečišćenja. Najzastupljeniji spojevi bili su toluen i benzen. Ponašanje spojeva iz skupine HOS u unutarnjem zraku pokazuju izraženu asimetričnu raspodjelu s velikom varijabilnošću pri čemu rijetke, ali intenzivne epizode emisija značajno doprinose varijabilnosti što je posebno vidljivo za metilen-klorid. Uporaba otapala, sredstava za čišćenje, građevinski i dekorativni materijali pokazali su važnu ulogu kao unutarnji izvori, rezultirajući visokim i promjenjivim koncentracijama spojeva poput toluena, metilen-klorida i drugih kloriranih ugljikovodika. Rezultati omjera unutarnjih i vanjskih koncentracija pokazuju da aromatski spojevi dominantni potječu iz unutarnjih izvora ($I/O > 1$), alifatski održavaju kombinirani utjecaj, dok klorirani spojevi pokazuju mješovito podrijetlo s izraženim epizodama u unutarnjem prostoru. Također, koncentracije spojeva iz skupine HOS pokazuju sezonsku raspodjelu s višim vrijednostima tijekom zime i nižim vrijednostima tijekom ljetnog razdoblja. Rezultati procjene izloženosti pokazuju vrijednosti cjeloživotnog rizika od razvoja raka reda veličine 10^{-5} – 10^{-4} , koje u zimskim i urbanim uvjetima mogu doseći ili premašiti referentnu granicu 10^{-4} . Razina izloženosti veća je u urbanim sredinama tijekom zimskog razdoblja. Nekancerogeni rizik nije se pokazao značajan ($HQ < 1$ za sve spojeve).

Ključne riječi: onečišćenje zraka, hlapljivi organski spojevi, unutarnji i vanjski zrak, sezona i prostorna raspodjela, procjena rizika, utjecaj na ljudsko zdravlje

ABSTRACT

The World Health Organisation emphasises that polluted air is one of the leading environmental factors affecting human health. Among the most significant air pollutants are volatile organic compounds (VOCs), which comprise hundreds of trace gaseous organic compounds emitted directly by biogenic and anthropogenic sources and develop in the atmosphere. Indoor activities such as food preparation, use of personal care products, cleaning products, and use of construction materials and furniture can lead to emissions of compounds from the VOC group, and if they occur in poorly ventilated spaces, they can result in significantly elevated indoor concentrations. Volatile organic compounds are known to negatively affect human health, and many have the potential to be mutagenic and carcinogenic. Among them, benzene, which the World Health Organisation has classified as a carcinogenic compound, stands out. In the Republic of Croatia, concentrations of benzene, toluene and xylene isomers have thus far been measured in outdoor air, whereas in the last 30 years, measurements in indoor air have been carried out only for formaldehyde, CO₂ and NO₂, and only more recently for benzene in schools. In the first part of the experimental research, an analytical method was developed and optimised for the determination of the following 19 compounds of the VOC group: methylene chloride, 2-methylpentane, methylcyclopentane, chloroform, 2-methylhexane, cyclohexane, benzene, heptane, trichloroethylene, methylcyclopentane, toluene, tetrachloroethylene, ethylbenzene, meta-, para- and ortho-xylene, styrene, 1,3,5-trimethylbenzene and 1,4-dichlorobenzene. The analyses were carried out using a coupled thermal desorption system with gas chromatography and mass spectrometry. Outdoor and indoor air sampling was carried out in 2024 and 2025 in more than 170 households, evenly distributed across the city of Zagreb and Zagreb County. Samples were collected from 60 households during summer and winter to examine the seasonal distribution of compounds in the VOC group. As part of the study of the spatial distribution of volatile organic compounds, the differences between urban (Zagreb and Zagreb County) and rural (Virovitičko-Podravska County) areas were examined, with samples collected monthly over one year at nine urban and eight rural locations.

The results show that concentrations of volatile organic compounds in outdoor air are highly variable and depend on meteorological conditions and local pollution sources. The most abundant compounds were toluene and benzene. The behaviour of compounds from the VOC group in indoor air showed a pronounced asymmetric distribution with high variability, with rare but intense emission episodes contributing significantly to this variability, especially for methylene chloride. The use of solvents, cleaning agents, and construction and decorative materials played an important role as indoor sources, resulting in high and variable concentrations of compounds such as toluene, methylene chloride, and other chlorinated hydrocarbons. The results of the ratio of indoor and outdoor concentrations show that aromatic compounds predominantly originated from indoor sources ($I/O > 1$), aliphatics maintained a combined influence, while chlorinated compounds showed a mixed origin with pronounced episodes in indoor space. Also, the concentrations of compounds from the VOC group showed a seasonal distribution with higher values during winter and lower values during the summer period. The results of the exposure assessment showed lifetime cancer risk values of the order of 10^{-5} – 10^{-4} , which in winter and urban conditions can reach or exceed the reference limit of 10^{-4} . Exposure levels were higher in urban areas during the winter. The non-carcinogenic risk was not significant ($HQ < 1$ for all compounds).

Key words: air pollution, volatile organic compounds, indoor and ambient air, seasonal and spatial distribution, risk assessment, impact on human health