

Određivanje aromatskih ugljikovodika u vodi

I. Munjko, D. Hegedušić i V. Pavičić

UVOD

Problem određivanja aromatskih ugljikovodika (u daljem tekstu ArCH) u vodi, tlu, zraku i biološkom materijalu ne postoji samo kod nas nego i u svijetu (Hellmann i Holeczek, 1973), pa se na tom problemu mnogo radi.

Nekadašnje metode određivanja ulja u vodi temeljile su se na gravimetrijskom i volumetrijskim postupcima uz prethodnu ekstrakciju ili destilaciju uzorka. Tim metodama mogle su se odrediti količine »ekstraktibilnih tvari« ili »ulja« veće od 1 mg/l.

Pomoću IR-spektrometrijske metode osjetljivost ide do 0,1 mg/l, kod starijih tipova spektrofotometara, dok najnoviji tipovi spektrofotometara imaju osjetljivost za određivanje ugljikovodika (u daljnjem tekstu CH) do 0,01 mg CH/l. Prema JUS-ovoj metodi H.Z. 1-151 (IR-spektrometrijska metoda za određivanje ulja, Službeni list br. 33/72) određivali smo ukupne CH a da pri tome nismo znali kolika je prisutnost ArCH.

Zašto nam je važno određivati sadržaj ArCH? Poznato je da u nafti postoje ArCH (benzpiren, metilholantren, dibenzantracen i dr.), koji pokazuju izrazita kancerogena svojstva (Vranjican, 1972), uz njih u vodu dolazi perilen iz mlaznih aviona. Koliko CH i ArCH odlazi u zrak iz raznih izvora) rafinerije, automobila, aviona i dr.) i završava u vodi teško je odgovoriti, jer nemamo izračunati ukupni instalirani kapacitet energetskih izvora, pa ne možemo procijeniti interakcije okoline s produktima izgaranja. Stoga nije iznenađujuće da u suvremenoj ekološkoj literaturi nedostaju globalne energetske usporedbe i pokazatelji. Prema nekim kalkulacijama (Kolin, 1975) proizlazi ukupno onečišćenje okoline sa CH, (kao kg CxHx po stanovniku svijeta), od: zrakoplova 0,05; brodova — 4,0; lokomotiva — 8,0 i automobila — 9,0 kg CxHx. Prema tome sve količine CxHx iz raznih izvora nađu se na tlu i u vodi.

Poznato je, da su frakcije nafte otrovi za vodene organizme. Uz to se CH i ArCH apsorbiraju u mnoge organe i tkiva, te ga čine neupotreblijivim za prehranu. Također CH i ArCH u malim količinama mogu oštetiti bitne mehanizme, koji služe razmnožavanju vodenih vrsta biljaka i životinja. Dovoljno je spomenuti da količine od 5 do 14 mg smola asfaltnog katrana/kg mulja onemogućuju svako naseljavanje fito i zooplanktona (Mann, 1953).

O rezultatima ispitivanja štetnog djelovanja CH i ArCH na vodene organizme u našoj literaturi ima malo podataka (Munjko i sur., 1976, 1977. i 1979, Erben i Munjko, 1979). Također nemamo mnogo

podataka o izvorima zagađenja voda sa CH i ArCH u okolici Zagreba (Munjko i Mikličan, 1973, 1974. i 1980) i području SR Hrvatske (Munjko i sur. 1972, 1973, 1974, 1976, 1977, 1978, 1979. i 1981). U posljednjih deset godina često čitamo u dnevnom tisku (Vjesnik, Politika, Borba i Večernji list) o onečišćenju naših rijeka (Dunava, Tise, Save, Mrežnice i dr.) naftom i mazutom u količinama do 100 t. Koliko biljnih i životinjskih vrsta (a da ne govorimo o broju jedinki) nestane iz vodotoka, nakon masovnih onečišćenja to nikad točno ne saznamo, a rijetko, da se sazna tko je počinitelj onečišćenja.

METODIKA RADA

Ovdje nećemo ulaziti u tumačenje izbora i principa pojedinih metoda koji su detaljno dati u Pravilniku o vrstama i načinu promatranja i ispitivanja kvantitativnih i kvalitativnih promjena vode (Službeni list SFRJ br. 42/66).

— Mjerenje pH-vrijednosti određivano je po JUS-u H.Z.1-111. VI — 1970. (Sl. list SFRJ br. 25/70).

— Fenol smo određivali pomoću dvije metode; pomoću 4-aminoantipirinske metode JUS H.Z.1-144. XI 1971. (Sl. list SFRJ br. 49/71), te alkalnom UV-metodom za vrijednost fenola iznad 20 mg/l JUS H.Z.1-147. XI — 1971. (Sl. list SFRJ br. 49/71). (Sl. 1).

— Za određivanje »ulja« ili ekstraktibilnih tvari u CC₄ koristili smo IR-spektrofotometrijsku metodu JUS H.Z.1-151. VII — 1972. (Sl. list SFRJ br. 33/72).

— Kemijsku potrošnju kisika (KPK) određivali smo metodom sa K₂Cr₂O₇ JUS H.Z.1-165. VI — 1970. (Sl. list SFRJ br. 25/70).

Upravo kod IR-spektrofotometrijske metode u praksi i eksperimentalnom radu dobivamo osim karakterističnih apsorpcionih vrpca i nestandardne vrpce koje pripadaju CH i ArCH. Možda je baš u tim nespecifičnim CH-vrpcama razlika u vrijednosti sadržaja CH i ArCH koje odredimo pomoću IR-spektrofotometrijske metode i plinske kromatografije za isti uzorak. Kompariranjem dobivenih rezultata CH i ArCH iz otpadnih voda uljne kanalizacije pomoću IR-metode dobili smo 53,9 mg/l, a pomoću plinske kromatografije 70,4 mg/l, uz to smo još odredili sastav CH-komponenta (toluen 3,4 mg/l, etilbenzen 3,2 mg/l, kumen 2,5 mg/l, stiren 24,8 mg/l, alfa-metilstiren 15,5 mg/l, C₆ 5,8 mg/l i C₈ 15,2 mg/l).

Usavršavanjem instrumentalne IR-tehnike, došli smo u mogućnost identifikacije ArCH vrpca (benzen, stiren, toluen, etilbenzen, kumen, acetofenon, alfa-metilstiren i dr.) u petrokemijskoj industriji Zagreb.

Time se pruža mogućnost ne samo davanja objektivnijih rezultata sadržaja ArCH u vodi, već se može odrediti izvor zagađenja vode određenom komponentom ArCH, te incidentne situacije u pojedinim

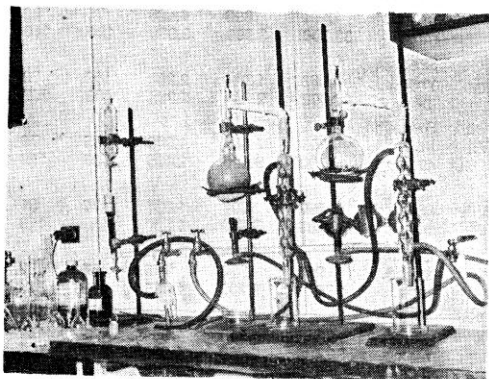
Dr Ignac Munjko, viši znanstveni suradnik, CDO — Zavod Birotehnika, Zagreb. — Dr Damir Hegedić, Institut INA-OKI, Zagreb. — Dr Vicko Pavičić, Biološki odjel Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

sekcijama rafinerijskog dijela tvornice, funkcioniranje uljnog separatora, te manje uspješno vođenje polimerizacije stirena, akrilonitrila i drugih monomera u pogonu polistirena.

Treba naglasiti da se uzorci otpadnih voda uzimaju svaka dva sata (na mjestima prije i nakon separatora uljne kanalizacije, te prije ulaska u glavni odvodni kanal) kroz sve tri smjene se dostavljaju u Laboratorij za kontrolu voda INA-OKI, gdje se analiziraju po standardnim metodama, uz povremenu kontrolu od strane Škole narodnog zdravlja »A. Štampar« i Republičkog zavoda za zaštitu zdravlja SRH u Zagrebu.

REZULTATI I DISKUSIJA

U diskusiji oko dobivenih rezultata ne možemo mišići fenol, radi njegove aromatske strukture, te njegove prisutnosti u površinskim vodama rijeke Save, radi nedovoljnog funkcioniranja uređaja za defenolizaciju u OKI-u, te nepostojanja bilo kakvog uređaja na glavnom odvodnom kanalu Zagreb (sl. 2).



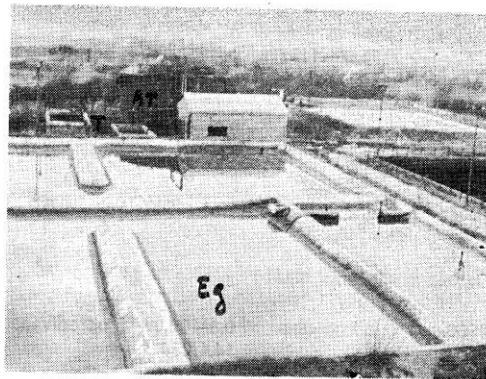
Sl. 1. Aparatura za određivanje fenola u vodi i biološkom materijalu



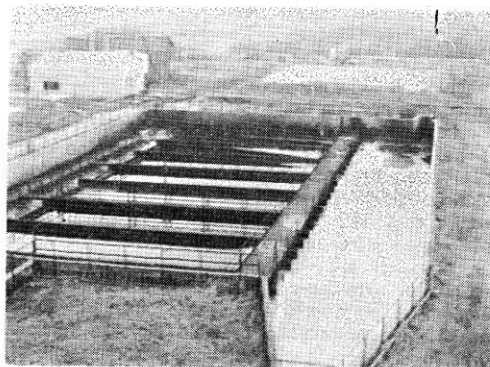
Sl. 2. Lateralni kanal sa industrijske zone — sadrži velike količine ulja

U tablici 1 vidimo dobivene rezultate za neke parametre tijekom 1966. i 1967. godine, koji nam jasno govore koliku su opasnost u sebi krije otpadne vode iz pogona Aceton-fenol na Žitnjaku. U to vrijeme postojao je »Pravilnik o opasnim materijama koje se ne smiju unositi u vodu,« (Sl. list SFRJ br. 13/65). Međutim interni propis dozvoljavao je 100 mg fenola/l i 100 mg ulja/l otpadne vode (Priručnik o postrojenju za obradu otpadnih voda OKI, 1965). Kako je uređaj za kondicioniranje otpadnih voda bio »privjesak« pogonu Aceton-fenol, nije mu se pridavao potreban značaj i od tuda brojne ekscesne situacije na uređaju za defenolizaciju i na rijeci Savi.

Dovoljno je letimično pogledati maksimalne vrijednosti za fenol u tabeli 1, pa da se zapaze enormna osciliranja svih parametara prije i nakon biološkog tretmana otpadnih voda. A, da ne govorimo da su količine fenola iznad 1000 mg/l u aeracionom tanku (sl. 3) imale bakteriostatsko i baktericidno djelovanje. Također se zapažaju povremene veće količine fenola u izlaznom kanalu (preko 3000 mg/l), što je bila posljedica ispuštanja otpadnih voda iz egalizacionog bazena izravno u izlazni kanal bez biološkog tretmana.



Sl. 3. Uređaj za defenolizaciju vode AT — aeracioni tank; EG — egalizacioni bazen; T — taložnica za mulj



Sl. 4. Anorganski mulj u uljnom separatoru

Tablica 1. Pregled minimalnih, maksimalnih i srednjih vrijednosti fenola, pH-vrijednosti, BPK₅, KPK i dinamičke taloženja aktivnog mulja na uređenju za defenolizaciju otpadnih voda u prvim godinama rada pogona Aceton-fenola u Zagrebu (1966. i 1967. god., Munjko, 1968).

	Egalizacioni bazen	Aeracioni tank	Izlaz u kanalizaciju
Fenol mg/l	142—30806	7,4—5350	0,1—3350
1966.	3290/221	296/225	283/216
1967.	998—29400	7,0—1140	11,3—3000
Prosjeck/br. analiza	3498/309	180/321	136/293
pH-vrijednost	2,1—12,0	6,8—9,0	6,1—9,0
1966.	8,54/226	7,97/236	7,76/225
1967.	4,0—10,2	5,8—9,3	5,7—9,7
	8,7/247	7,4/227	7,2/248
BPK ₅ mg/l	20—22388	nije određivana	8,4—10800
1966.	4594/225		446,1/219
1967.	2927—11271	nije određivana	nije određivana
	5693/119		
	nije određivana		nije određivana
KPK mg/l	760—38832	71—13536	46—20520
1966.	8445/232	1201/239	834/230
1967.	712—27450	197—5850	58—6272
	9149/240	1194/244	695/214
Dnamika taloženja %			
1966.	nije određivana	0,8—92,0	nije određivana
		14,4/250	
1967.	nije određivana	0,0—97,5	nije određivana
		22/249	

x / y — prosječna vrijednost / broj analiza u godini

Ništa povoljnija situacija nije u 1968. godini, vidi tabelu 2, u kojoj po prvi puta dajemo maksimalne vrijednosti acetona i ulja (tabela 3) u otpadnim vodama koje su odlazile preko glavnog odvodnog kanala u rijeku Savu. Treba naglasiti, da je kontrolno analitički laboratorij radio u sve tri smjene i samo konstatirao sadržaj pojedinih otpadnih tvari u otpadnoj vodi, a da su vrlo rijetko poduzimale akcije sprečavanja »šok« udara na aktivnu mikrofloru u tanku za aeraciju; (koncentracije fenola do 3020 mg/l — tab. 2) uz gubitak aktivnog mulja (tab. 1), ili znatnim povišenjem temperature u aeracionom tanku (do 50°C), nakon čega je potpuno prestala biološka funkcija uređaja za defenolizaciju. Biološku defenolizaciju otpadnih voda znatno su ometali prisutni ugljikovodici (acetofenon, kumen, mezitiloksid, kumenhidroperok-

Tablica 2. Pregled srednjih i maksimalnih vrijednosti fenola prije (mali uljni separator) i nakon uređaja za defenolizaciju (egalizacioni bazen i aeracioni tank) tijekom 1968. godine, te acetona prije biološkog tretmana.

	Mali uljni separator pogona Fenol-aceton		Egalizacioni bazen fenol mg/l	Tank za aeraciju fenol mg/l	Izlaz u kanaliz. OKI-a fenol mg/l	
	fenol mg/l	aceton mg/l				
I	Srednja vrijed. max.	3.083 107.000	2.560 40.200	2.335 3.560	115 300	108 225
II	Srednja vrijed. max.	2.750 48.000	2.853 9.600	3.303 4.400	143 347	129 160
III	Srednja vrijed. max.	2.507 73.300	2.278 8.980	2.545 5.120	110 461	94 265
IV	Srednja vrijed. max.	891 46.666	1.082 9.620	1.435 2.705	47 147	46 93
V	Srednja vrijed. max.	1.101 33.700	896 3.900	1.466 3.055	75 100	62 110
VI	Srednja vrijed. max.	2.038 36.300	1.504 9.760	2.260 2.833	102 403	79 297
VII	Srednja vrijed. max.	701 7.200	1.009 9.620	1.342 2.185	95 500	76 118
VIII	Srednja vrijed. max.	887 36.200	607 3.500	1.037 1.950	77 128	81 129
IX	Srednja vrijed. max.	910 14.078	956 5.700	796 1.435	68 439	57 334
X	Srednja vrijed. max.	1.540 60.400	610 6.800	1.394 1.980	89 578	101 695
XI	Srednja vrijed. max.	1.336 66.500	837 7.400	1.320 3.182	81 370	64 318
XII	Srednja vrijed. max.	4.866 80.000	2.593 12.200	5.266 23.800	490 3.020	254 966

sid, alfa-metilstiren, stiren i dr.) u količinama do 2075 mg/l (tab. 3) i aceton do 40200 mg/l (tab. 2).

Što je bio uzrok čestim ekscesnim situacijama na uređaju za defenolizaciju?

— Uvoz zastarjele strane tehnologije za uređaj za defenolizaciju, koji uza sva dodatna ulaganja nije u stanju da zadovolji zahtjevima koje je postavio »Pravilnik o sastavu otpadnih voda koje se upuštaju u javnu kanalizaciju« (Službeni glasnik grada Zagreba broj 24/1977).

— Pomanjkanje stručnog kadra za rješavanje problema defenolizacije otpadnih voda. Na uređaju za defenolizaciju otpadnih voda radili su od početka rada pogona Aceton-fenol priučeni radnici, koji nisu pozna-

vali opasnosti što u sebi krije neobrađena otpadna fenolna i zauljena voda.

Tablica 3.

Pregled srednjih i maksimalnih vrijednosti ulja iz rafinerijskog dijela tvornice i netretiranog fenola iz otpadnih voda pogona (peta kolona — preliv iz egalizacionog bazena u uljni separator) tijekom 1968. godine.

	Ulaz u uljni separator OKI-a		Izlaz iz uljnog separatora OKI-a		Preliv iz egaliz. u uljni sep. fenol mg/l
	fenol mg/l	ulje mg/l	fenol mg/l	ulje mg/l	
I	Srednja vrijed. 76	368	139	198	1.273
	max. 448	1.850	338	510	3.595
II	Srednja vrijed. 11	186	61	221	1.603
	max. 35	1.775	154	2.075	3.500
III	Srednja vrijed. 36	103	65	129	919
	max. 230	350	147	1.200	2.280
IV	Srednja vrijed. 39	42	74	77	325
	max. 292	140	428	487	778
V	Srednja vrijed. 23	68	43	39	196
	max. 142	211	396	95	855
VI	Srednja vrijed. 41	66	78	41	625
	max. 271	159	172	97	1.629
VII	Srednja vrijed. 36	56	56	53	295
	max. 193	247	247	370	1.292
VIII	Srednja vrijed. 48	90	53	42	120
	max. 200	336	187	155	781
IX	Srednja vrijed. 73	36	88	38	260
	max. 506	125	535	100	609
X	Srednja vrijed. 98	141	97	24	325
	max. 659	750	697	187	1.233
XI	Srednja vrijed. 68	119	99	44	374
	max. 197	825	170	287	1.030
XII	Srednja vrijed. 39	29	126	29	980
	max. 219	103	200	103	3.160

— Problem je bio u organizaciji rada, jer se do 1976. godine, uređaj za defenolizaciju otpadnih voda nalazio u sklopu pogona Aceton-fenol, a uljni separator u nadležnosti Rezervoarske službe. Od 1976. god., uređaj za defenolizaciju i uljni separator su objedinjeni u Pogon za kondicioniranje otpadnih voda, sa djelomično educiranim kadrom, te nije više posljednja briga svih pogona, službe održavanja i rukovodećih struktura.

— Također se osjećalo pomanjkanje stručnog kadra u stručnim i inspekcijskim službama, te propisa iz oblasti zaštite voda do 1970. god., koji uglavnom

dolaze nešto kasnije; vidi Sl. list SFRJ br. 3/70, 2/74, 9/74, 14/76, 53/76, 33/77, 6/78, 8/78, te Narodne novine br. 2/69, 33/69, 41/69, 27/72, 14/73, 8/74, 53/74. i 14/76, zatim Službeni glasnik grada Zagreba br. 16/71, 18/77. i 24/77.

Svi ti pozitivni propisi doveli su (uz povremene intervencije inspekcijskih službi) do vrlo ozbiljnog stručnog i znanstvenog rješavanja pojedinih segmenata, a zatim cijelog problema obrade otpadnih voda rafinerijskog dijela petrokemijske industrije, kako u Zagrebu tako i u SR Hrvatskoj.

Detaljno su utvrđeni izvori CH i ArCH koji odlaze u uljnu i sanitarno-oborinsku kanalizaciju, a preko odvodnog kanala u Savu. To su iz pogona **Stirena**: etilbenzen, stiren, toluen, polietilbenzen (flaks ulje sa 10% sumpora i sp. težine od 0,92), pogona **Alkilacije**: benzen, etilbenzen, cikloheksan, butilbenzen, dietilbenzen, trietilbenzen, monoetilamin, dietilamin, kumen i tetrapropilen, pogona **Aceton-fenol**: aceton, fenol, freon, alfametilstiren, acetofenon, kumenhidroperoksid i kumen, iz pogona **Olefini**: u vode dolazi dauterm, izopropilbenzen, laki CH, teška ulja sa specifičnom težinom preko 1,0 koja predstavljaju poseban problem, jer njih bude oko 1000 tona godišnje. U separatoru uljne kanalizacije teška pirolitička ulja padaju na dno, teško se odvajaju iz vode, a sa anorganskim muljem čine smjesu, koja je posebni problem kod čišćenja uljnog separatora. Problem odvajanja teških pirolitičkih ulja treba riješiti u samom pogonu olefina. Težak smrad vodi daje plinsko ulje iz sekcija 200 i 700. Zatim izvori onečišćenja voda sa para-terc-butil kateholom i para-nitrozofenolom je pogon stirena, dok Institut Radione, Transport servis i Istovarna stanica svoje vode sa CH izravno šalju preko sanitarno-oborinske kanalizacije u glavni odvodni kanal.

O kretanju sadržaja CH i fenola u otpadnim i površinskim vodama Save nalazimo rezultate u citiranim radovima (M u n j k o, 1976).

Tablica 4. Sadržaj ukupnih CH i ArCH u otpadnim vodama INA-OKI na izlazu u glavni odvodni kanal — Zagreb, na Žitnjaku od 1. do 12. mjeseca tijekom god.

mjesec	mg CH/l			mg ArCH/l		
	minimum	prosjeck	maksimum	minimum	prosjeck	maksimum
I	3,70	16,20	31,50	7,80	25,20	41,60
II	5,90	12,00	41,60	9,10	22,20	79,30
III	7,80	95,70	1.350,00	0,90	56,90	643,50
IV	5,90	18,90	74,00	14,30	29,70	68,90
V	6,70	52,00	648,00	11,70	30,60	72,80
VI	12,00	29,00	147,00	7,80	55,10	135,50
VII	8,00	26,40	61,00	7,80	66,90	152,00
VIII	3,10	23,20	144,00	1,00	53,10	306,00
IX	7,40	28,00	204,00	1,00	53,40	263,00
X	3,60	60,00	317,00	9,80	194,00	800,00
XI	11,00	42,20	401,00	34,50	120,40	255,10

Usavršavanjem instrumentalne laboratorijske tehnike možemo pomoću IR-metode odrediti ukupni sadržaj CH i ArCH otopljenih i emulgiranih u vodi, ali ne možemo odrediti sa točnošću o kojim se ArCH radi, što je jako važno radi određivanja izvora onečišćenja ili kvara u pojedinom pogonu, da se na vrijeme spriječe gubici u CH i ArCH.

Funkcioniranje rada Pogona za kondicioniranje otpadnih voda (sa zastarjelom tehnologijom) možemo vidjeti iz dobivenih rezultata određivanja CH i ArCH kroz sve tri smjene u tabelama 4. i 5.

Tablica 5. Kretanje minimalnih i maksimalnih vrijednosti sadržaja CH i ArCH u otpadnim vodama INA-OKI na izlazu u glavni odvodni kanal — Zagreb, na Žitnjaku tijekom 1980. god.

Mjesec	minimum mg ArCH/l	maksimum mg ArCH/l	minimum mg CH/l	maksimum mg CH/l
I	32,2	229,4	13,0	52,9
II	42,7	287,3	11,1	71,8
III	58,0	570,0	13,7	48,5
IV	42,9	437,4	8,1	62,2
V	45,0	229,4	14,8	98,8
VI	4,3	121,0	nemamo rezultata	
VII	14,8	158,7	—	—
VIII	38,6	175,8	—	—
IX	51,5	113,6	—	—
X	37,9	238,0	—	—
XI	60,0	643,0	—	—
XII	34,3	452,4	—	—

Odmah zapažamo, da su količine CH (do 1350 mg/l) i ArCH (do 800 mg/l) dosta često iznad dozvoljenog MDK, što pokazuje slabo funkcioniranje uljnog separatora, uz često čišćenje od mulja.

ZAKLJUČAK

Pomoću postojeće IR-metode i suvremene spektrofotometrijske aparature možemo odrediti sadržaj ukupnih CH i ArCH u vodi, ali problem brzog određivanja pojedinih komponenata ArCH ostaje i dalje.

— Raditi valja i dalje na usavršavanju tehnologije određivanja CH i ArCH, te njihove separacije iz otpadnih pogonskih voda, radi zaštite vodotoka, te smanjenja gubitaka ugljikovodika po pogonima, kojih se godišnje gubi oko 100 tona.

— Problem odvajanja teških pirolitičkih ulja treba riješiti u samom pogonu i time spriječiti njihovo dolazanje u uljni separator, a time u vodotok Save.

— Riješiti problem lakšeg odjeljivanja lakih CH u separatoru.

— Predvidjeti lakše uključivanje pumpi na osnovi niske i visoke razine vode u uljnom separatoru.

— Spriječiti dolazak većih količina CH i ArCH u tank za aeraciju radi zaštite aktivnosti mikroflora u aktivnom mulju.

— Laboratorijski odabrati i pripremiti mješovite kulture mikroorganizama za što bolju biološku razgradnju visokih i niskih opterećenja otpadnih voda fenolom, CH i ArCH, uz podešavanje optimalnih odnosa BPKK:N:P (primijeniti N:P:K-gnojiva sa mikroelementima), temperature, prirasta aktivnog mulja, povrata mulja, te pravokutnu taložnicu za mulj (sl. 4) zamijeniti kružnom.

— Također riješiti problem stvaranja anorganskog mulja u separatoru uljne kanalizacije (sl. 4).

SUMMARY

In the paper is treated the problem of determination of aromatic hydrocarbons in the waste waters of city and industry (table 1), as well as and the consequences of their presence on the surface waters of the river Sava at the low water levels.

It is also emphasized problem of the professional staff concerning the technology of treating waste waters from staff concerning the technology of treating waste waters from petrochemical industry.

LITERATURA

- Hellmann, H., Holczek, M. (1973): Determination of mineral oil hydrocarbons in water and soil samples as an analytical and hydrological problem. *Tenside Deterg.* 10 (7), 7—11.
- Munjko, I. (1968): Bakteriološka analiza otpadnih fenolnih voda pogona Aceton-fenol poduzeća OKI — Zagreb. mscr. Biol. odjel. PMF-a Sveučilišta u Zagrebu.
- Kolin, I. (1975): Ekološki aspekti svjetske energetike. I jugoslavenski simpozij »Kemija i energetika«, Zagreb. S-2, 598—599.
- Munjko, I., Petljak, Lj., Mikličan, R. (1972): Kvantitativno određivanje pojedinih komponenata mineralnih ulja u vodi metodom plinske kromatografije. 3. kongres za čisto i uporabno kemiju. Ljubljana. IX-32.
- Munjko, I. (1972): Utjecaj nekih ugljikovodika na fiziološku aktivnost aktivnog mulja. *Voda i san. teh.* 2 (4), 34—40.
- Munjko, I. (1972): O pomoru ribe u rijeci Savi. *Priroda*, 61 (7), 205—206.
- Munjko, I., Mikličan, R. (1973): Defenolizacija otpadnih voda Organsko-kemijske industrije. Prvi jugoslavenski simpozij »Kemija i okoliš«. S-3, 472—473, Zagreb.
- Munjko, I., Jardas, I. (1974): Akumulacija fenola iz morske vode u morskim mekušcima. *Priroda*, 63 (8), 234—237.
- Munjko, I. (1974): Ispitivanje otpadnih voda kolektora Zagreb — Ivanja Rijeka. Zbornik referata »Evakuacija i pročišćavanje otpadnih voda naselja i industrije. UTV. Stubičke toplice. 53—95.
- Munjko, I., Grbić, D., Pavletić, Z. (1974): Utjecaj na karakteristike streptomyceta iz vode i tla. *Ekologija*, 8 (1), 91—115.
- Munjko, I., Gazivoda, V., Putz, L. (1975): Zagadivanje rijeke Save i posljedice. *Vodoprivreda*, 7 (36—37), 71—78.
- Munjko, I. (1976): Određivanje ulja i fenola u vodama SR Hrvatske, te njihov ekološki utjecaj na kopnene i vodene organizme. Disertacija. Prirodno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
- Munjko, I., Meštrović, B. (1976): Neka ispitivanja stanja zagađenosti vodotoka rijeke Kupe i njenih pritoka. *Ribarstvo Jugoslavije*, 31 (3), 56—61.

- Munjko, I., Grbić, D. (1977):** Influence of styrene and alpha-methylstyrene upon algae and moulds. *Biologia (Bratislava)*, 32 (3), 173—177.
- Munjko, I., Mikličan, R. (1978):** Važnost određivanja fiziološke aktivnosti aktivnog mulja u procesima pročišćavanja otpadnih voda. IX savetovanje »Otpadne vode«, Jugoengetik — Beograd. Zbornik referata, 154—179, Bled.
- Munjko, I. (1978):** Važnost ispitivanja površinskih voda rijeke Lonje. *Ribarstvo Jugoslavije*, 33 (2), 30—37.
- Munjko, I., Pavletić, Z., Matoničkin, I. (1978):** Öle und Phenole in den Ökosystemen der linken Nebenflüsse des Flyses Sawa. XX I.A.D. Kiew. (in Druck).
- Munjko, I., Erben, R. (1979):** Ispitivanje utjecaja nekih petrokemijskih tvari na rotatoriju (*Dicranophorus forcipatus* o.f. Müller) pod laboratorijskim uvjetima. *Voda i san. teh.*, 9 (2), 35—40.
- Munjko, I., Mikličan, R. (1980):** Zagađivanje voda rijeke Save kod Zagreba organskim tvarima i cijanidima. *Voda i san. teh.*, 10 (1), 61—62.
- Munjko, I., Jardas, I., Dragojević, D. (1981):** Doprinos poznavanju zagađenosti mora CCl₄-ekstraktibilnim tvarima. *Vodoprivreda*, 13 (73), 403—406.
- Vranjican, D. (1972):** Karcinogene kemijske supstancije u nafti. *INA — Vjesnik*, god. IX, (272—273), 10.