

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Oznaczenie stężeń żelaza i manganu w wodzie z wybranych publicznych źródeł artezyjskich na terenie Krakowa

Determination of iron and manganese concentrations in water of the selected public artesian wells in Cracow

Karolina Grabowska, Klaudia Kałuzińska

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: W niniejszej pracy dokonano analizy ilościowej żelaza i manganu w wybranych publicznych źródłach artezyjskich zlokalizowanych na terenie Krakowa. Przeprowadzone badania miały na celu sprawdzenie, czy zawartości Fe i Mn mieszczą się normach dopuszczających wody ze źródeł do spożycia przez ludzi. Do analizy ilościowej wykorzystano metodę atomowej spektrometrii absorpcyjnej, stosując technikę płomieniową. Zdatność do spożycia wód określano w oparciu o Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

ABSTRACT: In this study, quantitative analysis of iron and manganese in water of the selected public artesian wells located in Cracow was performed. The aim of the conducted tests was to check whether the Fe and Mn concentrations were within the standards allowing water from the sources for human consumption. The quantitative analysis was carried out using the atomic absorption spectroscopy method, using the flame technique. The suitability for consumption of water was determined basing on the Regulation of the Minister of Health from 7th December 2017.

Słowa kluczowe: źródła artezyjskie, uzdatnianie wody, żelazo, mangan

1. Wprowadzenie

1.1. Występowanie żelaza i manganu w wodzie pitnej i wodach głębinowych

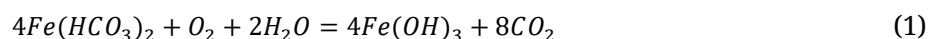
Żelazo i mangan zaliczają się do grupy pierwiastków naturalnie występujących w środowisku, w tym w wodach głębinowych, do których przedostają się m.in. na skutek procesów wietrzenia i ługowania skał [1]. Pierwiastki te mogą przedostawać się do wody pitnej w związku z czynnikami geogenicznymi i antropogenicznymi, a ich obecność może stanowić problem, o ile przekroczone zostaną odpowiednie normy określające ich dopuszczalne stężenia [2]. W Polsce jest to aktualnie regulowane przez Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, które ogranicza dopuszczalne stężenie żelaza w wodzie pitnej do 0.2 mg/dm³, natomiast manganu do 0.05 mg/dm³ [3]. Nadmiar omawianych pierwiastków ma znaczący wpływ na jakość wody i może zostać rozpoznany już organoleptycznie – woda przyjmuje metaliczny smak i zapach, wykazuje żółtawo-brunatne zabarwienie i zmętnienie będące efektem sedymentacji osadów żelaza i manganu w rurociągach dystrybucyjnych, skutkującej niejednokrotnie zatykaniem rur [4]. Szczególnie niekorzystny z praktycznego punktu widzenia jest problem odbarwiania wody, prowadzący często do powstawania żółtych plam na praniu i w zlewozmywakach.

Wpływ spożywania wody przekraczającej normy stężeń Fe i Mn na zdrowie oraz skutki odkładania tych pierwiastków w organizmie są wciąż badane. Dotychczas wykazano korelację między zwiększonymi stężeniami Mn w wodzie pitnej, a ograniczeniem funkcji intelektualnych u dzieci [5].

Ponadto, wskazano także na związek nadmiernych ilości Fe i Mn ze skłonnością do próchnicy zębów i schorzeń układu krążenia [6].

Jak już wspomniano, przedostawanie się jonów żelaza i manganu do wód podziemnych może być efektem działalności człowieka, związanej zarówno z sektorem transportu i urbanizacją, jak i z rozwojem różnych gałęzi przemysłu, m.in. górnictwa i rolnictwa [2]. Czynnikiem geogenicznym warunkującym występowanie żelaza i manganu w wodach głębinowych jest natomiast rozpuszczanie minerałów i skał, w których zachodzi przepływ wód. W skorupie ziemskiej żelazo stanowi najbardziej rozpowszechniony metal, a jego udział to ok. 45% wag. Naturalnie żelazo występuje głównie jako hematyt, magnetyt i limonit; obecne jest również w siarczankach, węglanach i krzemianach. W przypadku manganu jego zawartość w skorupie ziemskiej jest znacznie mniejsza i wynosi ok. 0.12% wag. w przeliczeniu na MnO. Żelazo i mangan zazwyczaj występują jednocześnie, tworząc z innymi pierwiastkami węglany, siarczany, czy chlorki [7,15].

Żelazo w wodach podziemnych występuje w największych ilościach na +2 stopniu utlenienia, w postaci jonów Fe^{2+} . Jest to spowodowane faktem, iż ze wzrostem głębokości maleje ilość tlenu niezbędnego do zachodzenia procesów utleniania. W związku z tym, w momencie dopływu tlenu podczas wypompowania wody ze źródła na powierzchnię, następuje utlenienie jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} , którego następstwem jest wytrącenie brunatnego osadu $Fe(OH)_3$, odpowiedzialnego za zmętnienie wody. Zachodzący proces można opisać równaniem [7] (1):



Występowanie manganu w wodzie może przejawiać się jej czarnym zabarwieniem, spowodowanym utlenianiem jonów Mn^{2+} do osadu MnO_2 [1]. Z manganem w wodach głębinowych najczęściej można się spotkać w postaci rozpuszczalnych dwuwęglanów $Mn(HCO_3)_2$ i siarczanów $MnSO_4$. Jednakże w trakcie wypływu wód na powierzchnię, tak jak w przypadku jonów Fe^{2+} , jony Mn^{2+} ulegają utlenieniu do Mn^{4+} , wytrącając się w postaci trudno rozpuszczalnego osadu MnO_2 . Osad ten z kolei stanowi zagrożenie dla drożności systemów rurociągowych, osadzając się na wewnętrznej powierzchni ścian rur [7,8].

Pełne zrozumienie przyczyn i procesów wpływających na akumulację żelaza i manganu w systemach wodociągowych jest trudne ze względu na ich złożoność i mnogość potencjalnych źródeł wprowadzających te pierwiastki w nadmiarze do wody pitnej. Czynniki sprzyjające gromadzeniu się Fe i Mn mogą mieć naturę zarówno chemiczną, jak i fizyczną oraz biologiczną. Do pierwszej grupy zaliczyć można szereg przemian chemicznych mających swój przebieg wewnątrz sieci wodociągowej. Mowa tu głównie o korodowaniu materiału rurociągów, któremu sprzyja m.in. wzrost pH i stężenia rozpuszczonego tlenu. Druga grupa, czyli czynniki fizykochemiczne, wiążą się przede wszystkim z procesami sorpcji jonów Mn^{2+} , do których przyczynia się np. obecność rozpuszczonej materii organicznej. Ostatnią, jednak niemniej ważną od poprzednich grupą czynników są czynniki biologiczne. Zaliczyć do nich można przede wszystkim tworzenie się na powierzchni rur tzw. biofilmów, czyli skupisk mikroorganizmów, np. bakterii, czy grzybów. Skupiska te powstają w skutek rozwoju drobnoustrojów i wzmagają one procesy akumulacji Fe i Mn, które później są uwalniane do wody [5].

1.2. Metody usuwania żelaza i manganu z wody

Świadomość problemu współwystępowania żelaza i manganu w wodach głębinowych w ilościach przekraczających dopuszczalne skłoniła wielu badaczy do pracy nad metodami oczyszczania wód z tych pierwiastków. Dotychczas opracowano wiele metod opartych na procesach chemicznych i fizykochemicznych. Należą do nich m.in. adsorpcja, wytrącanie, wymiana jonowa, procesy elektrochemiczne, sedymentacja, czy też utlenianie i filtracja [9]. Mimo wysokiej skuteczności metod konwencjonalnych, coraz częściej wskazuje się jednak na negatywne skutki ich stosowania. Jednym z nich jest generacja potencjalnie szkodliwych produktów ubocznych powstających w trakcie

reakcji między zanieczyszczeniami, a czynnikami stosowanymi do uzdatniania [10]. Z powodu aktualnie dużego nacisku na ochronę środowiska, a także ze względów ekonomicznych, dąży się więc do ciągłego doskonalenia i unowocześniania metod tradycyjnych oraz do wprowadzania nowych rozwiązań.

Jedną z najpopularniejszych technik oczyszczania wód podziemnych z Fe i Mn jest filtracja wglębna, którą poprzedza utlenienie jonów Fe^{2+} i Mn^{2+} . W roli utleniaczy stosuje się najczęściej tlen (napowietrzanie), chlor, podchloryn, czy dwutlenek chloru. Stałe produkty filtrowania są następnie wydzielane z wody poprzez filtrację przez ziarniste złożo [11]. Na przestrzeni lat metodę tę udoskonalano na różne sposoby. Zaproponowano m.in. wprowadzenie utleniania wstępnego i zastąpienie filtracji przez złożo procesami membranowymi, mikrofiltracją i ultrafiltracją, proponując stosowanie membran polimerowych, ceramicznych a nawet nanokompozytowych. Takie rozwiązanie umożliwiły uzyskiwanie wysokiej jakości wody, dzięki eliminacji obecności żelaza i manganu, nawet przy ich stosunkowo wysokich i/lub zmiennych stężeniach [1,9,11].

Modyfikacje metod opartych na filtracji polegają także na poszukiwaniu najefektywniejszych sposobów utleniania jonów Fe^{2+} i Mn^{2+} . W badaniach z 2018 r. zaproponowano zastosowanie nadmanganianu potasu w połączeniu z ałunem w celu utlenienia metali, a następnie przeprowadzenie procesów flokulacji, sedymentacji i filtracji. Sposób ten wykazał skuteczność oczyszczania na bardzo wysokim poziomie 95 - 100% [12]. Innym możliwym do zastosowania utleniaczem jest ozon. Jak już wspomniano, jako utleniacz w procesie oczyszczania wody z Fe i Mn stosuje się związki chloru. Badania wykazały jednak, że użycie tych substancji może prowadzić do powstawania związków kancerogennych. Wdrożenie technologii ozonowania wody wychodzi więc na przeciw nie tylko potrzebie zapewnienia wody pitnej wysokiej jakości, ale też jest przyjazne dla zdrowia i środowiska [13].

W ostatnich latach rosnącym zainteresowaniem cieszą się metody uzdatniania wody, wykorzystujące różne właściwości mikroorganizmów, będących nieodłącznym elementem mikroflory wód powierzchniowych [14]. Dotychczasowe badania dowiodły, że aktywność mikroorganizmów w procesach utleniania materii organicznej i nieorganicznej może zostać wykorzystana w technologiach oczyszczania wody. Wytworzenie biofilmu (np. bakterii rodzaju *Siderocapsa*) na medium filtracyjnym w filtrach biologicznych może znacząco poprawić skuteczność filtracji w zakresie równoczesnego usuwania żelaza i manganu [14,15]. Jedne z najnowszych badań prezentują skuteczną technikę usuwania Fe i Mn z wód podziemnych przy użyciu filtra wapiennego wspomaganego bakteriami żelazowymi. Bakterie te są mikroorganizmami występującymi naturalnie w niektórych glebach i czerpiącymi energię niezbędną do życia z reakcji utleniania Fe^{2+} do Fe^{3+} . Wyniki przeprowadzonych eksperymentów wykazały znaczny wzrost skuteczności pracy filtra wapiennego w usuwaniu żelaza i manganu po wprowadzeniu do niego bakterii żelazowych [16]. Interesującą innowacją w zakresie uzdatniania wód, opierającą się na mechanizmach biologicznych, jest też koncepcja wprowadzenia do wód gruntowych bakterii magnetotaktycznych. Bakterie te wykazują naturalną zdolność do biomineralizacji, tj. do samoistnego wytwarzania szkieletu mineralnego w celu umocnienia swoich tkanek. Przeprowadzone badania dowiodły, iż wzbogacenie wód podziemnych tego rodzaju bakteriami pozwoliło na uzyskanie zadowalającej skuteczności usuwania jonów Fe^{2+} i Mn^{2+} [10].

2. Metodyka i wyniki pomiarów

2.1. Próbkki

Badaniom poddano próbki wód głębinowych pochodzących z sześciu różnych publicznych źródeł artezyjskich zlokalizowanych na terenie Krakowa (**Tabela 1**). Pięć ze studni reprezentuje jurajskie piętro wodonośne; jedna z nich ujmuje mioceński poziom wodonośny.

Tabela 1. Zestawienie badanych źródeł artezyjskich wraz z ich lokalizacjami na terenie Krakowa.

L.p.	Nazwa źródła	Lokalizacja	Piętro wodonośne
1.	Nadzieja	ul. Podchorążych, niedaleko Stadionu klubu WKS Wawel Kraków (Krowodrza)	jurajskie
2.	Dobrego Pasterza	ul. Majora, na wysokości wylotu ul. Sudolskiej (Prądnik Czerwony)	jurajskie
3.	Solidarność	Park Ratuszowy, od strony ul. Rydza-Śmieglego (Nowa Huta)	miocenijskie
4.	Królewski	Plac Inwalidów, na granicy Parku Krakowskiego (Krowodrza)	jurajskie
5.	Jagielloński	Plac Sikorskiego, niedaleko Ośrodka Kultury Europejskiej „Europeum” (Stare Miasto)	jurajskie
6.	Lajkonik	ul. Kościuszki, u wylotu ul. Włóczków (Zwierzyniec)	jurajskie

Pobór próbek do analizy śladowej został przeprowadzony zgodnie ze standardową procedurą analityczną w dniach 17, 18 i 20.10.2020 r. Woda została pobrana do butelki wykonanej z tworzywa sztucznego o pojemności 900 ml, a następnie do czasu pomiarów przechowywana w lodówce, w stałej temperaturze, nieprzekraczającej 7°C.

Po dokonaniu poboru próbek charakteryzowano ich podstawowe właściwości: zapach, zabarwienie oraz mętność. Wszystkie próbki wody wykazywały nieprzyjemny siarkowy zapach, o różnym natężeniu, w zależności od źródła. W pobranych próbkach nie zaobserwowano obecności zawiesin/osadów i były one stosunkowo przezroczyste, za wyjątkiem źródeł Nadzieja i Solidarność, u których zaobserwowano żółtawe zabarwienie. Najintensywniejszym żółtym kolorem wyróżniała się woda pobrana ze Źródła Nadzieja.

Rysunek 1 przedstawia fotografie wykonane podczas poboru próbek do badań, obrazujące ich położenie na terenie Krakowa.



Rysunek 1. Zestawienie zdjęć przedstawiających studnie, z których próbki zostały pobrane. 1 - z. Nadzieja, 2 - z. Dobrego Pasterza, 3 - z. Solidarność, 4 - z. Królewski, 5 - z. Jagielloński, 6 - z. Lajkonik.

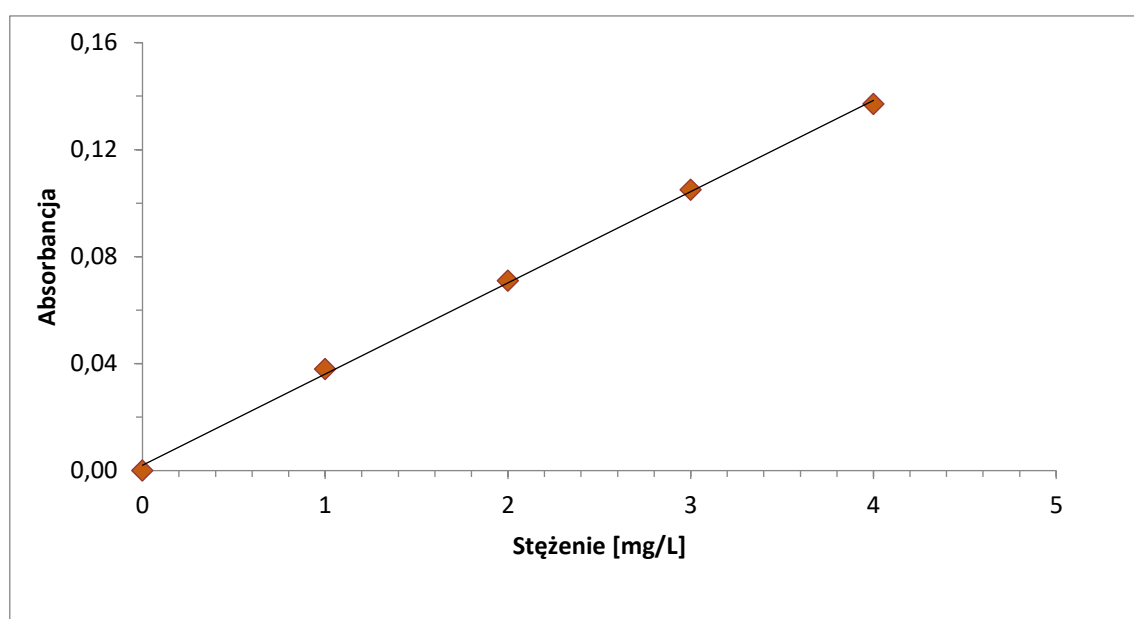
2.2. Pomiar metodą ASA

Do przeprowadzenia pomiarów stężeń żelaza i manganu w badanych próbkach wykorzystano spektrometr ASA firmy Perkin Elmer, model 3110 (prod. USA). Oznaczenie wykonano przy pomocy techniki płomieniowej, stosując palnik powietrzno-acetylenowy. Do oznaczeń wykorzystano lampy HCL, jednopierwiastkowe.

2.2.1. Żelazo

Przed przystąpieniem do badania próbek, dokonano kalibracji aparatury, wykorzystując do tego roztwory wzorcowe jonów żelaza o stężeniach: 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L oraz 4 mg/L. W oparciu o uzyskane wyniki, sporządzono krzywą kalibracji przedstawioną na **Rysunku 2**.

Do oznaczenia ilościowego Fe zastosowano długość fali promieniowania równą 248.3 nm oraz szczelinę monochromatora 0.2 nm.

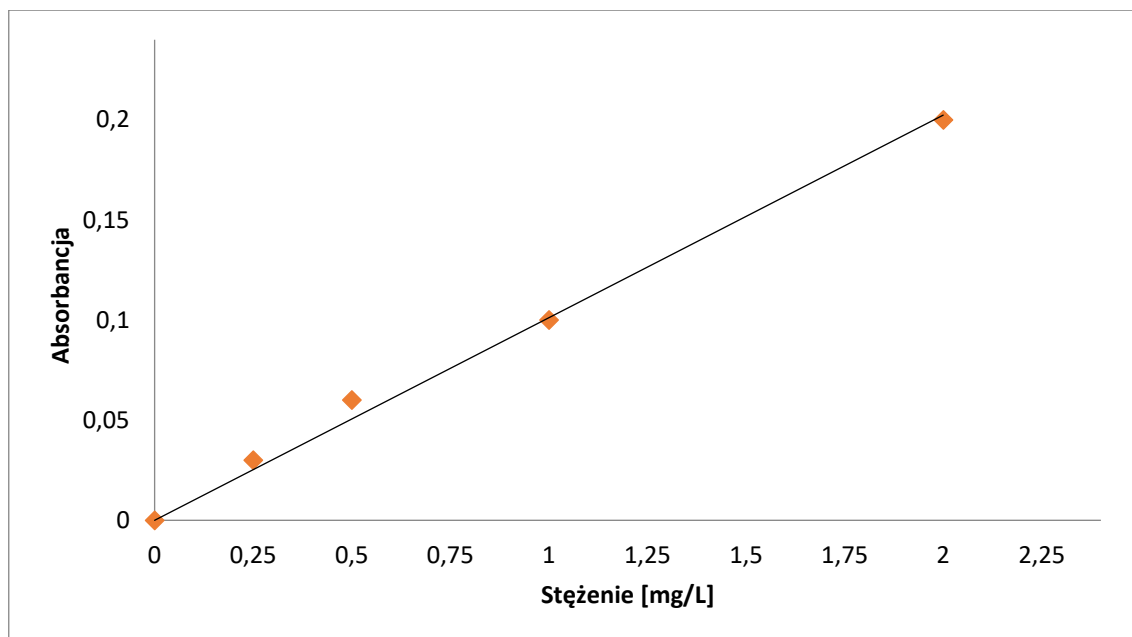


Rysunek 2. Krzywa kalibracyjna do przeprowadzenia analizy ilościowej jonów żelaza w badanych próbkach (metoda ASA, technika płomieniowa).

2.2.2. Mangan

Spektrometr z wykorzystaniem lampy do pomiaru manganu został uprzednio skalibrowany za pomocą roztworów wzorcowych jonów manganu o stężeniach: 0.25 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L oraz 2 mg/L. **Rysunek 3** przedstawia krzywą kalibracyjną.

Pomiar zawartości manganu w badanej próbce wymagał ustawienia długości fali promieniowania wynoszącej 279.5 nm oraz szczelinę monochromatora wynoszącą 0.2 nm.



Rysunek 3. Krzywa kalibracyjna do przeprowadzenia analizy ilościowej manganu w badanych próbkach (metoda ASA, technika płomieniowa).

Wyniki analizy ilościowej żelaza i manganu w badanych próbkach zestawiono w **Tabeli 2**.

Tabela 2. Zestawienie stężeń żelaza i manganu w próbkach wód z badanych źródeł artezyjskich.

L.p.	Próbka	Stężenie Fe [mg/L]	Stężenie Mn [mg/L]
1.	Zródł Nadzieja	2.96 ± 0.02	0.03 ± 0.01
2.	Zródł Dobrego Pasterza	0.75 ± 0.01	0.03 ± 0.01
3.	Zródł Solidarność	1.69 ± 0.01	0.03 ± 0.01
4.	Zródł Królewski	0.81 ± 0.02	0.02 ± 0.01
5.	Zródł Jagielloński	0.36 ± 0.01	-
6.	Zródł Lajkonik	0.91 ± 0.01	-

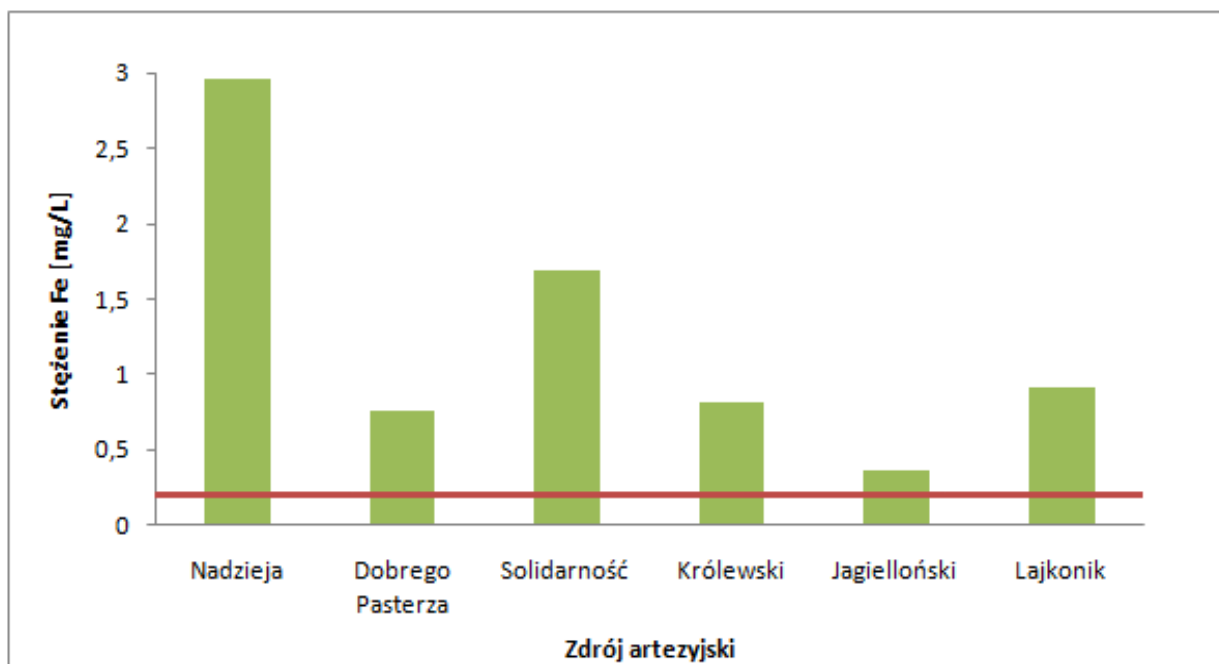
3. Analiza wyników

W przypadku ilościowego oznaczenia żelaza pomiar metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej wykazał obecność oznaczanego pierwiastka w każdej próbce pobranej wody. Największe stężenie Fe zaobserwowano w wodzie piętra wodonośnego wody jurajskiej, pobranej ze Zdroju Nadzieja. Woda ze zdroju Solidarność (piętro wodonośne mioceńskie) charakteryzuje się drugim co do stężenia żelaza publicznym źródłem artezyjskim w Krakowie. Uzyskane wyniki są zgodne ze wstępną oceną wizualną pobranych wód - wody ze źródeł, dla których odnotowano najwyższe stężenia Fe (Nadzieja i Solidarność) wykazywały żółtą barwę, charakterystyczną dla obecności związków żelaza. Odchylenie standardowe pomiarów nie przekroczyło 0.02 w żadnym z pomiarów sprawdzających zawartość żelaza.

W przypadku oznaczeń stężenia manganu w próbkach, stwierdzono niski poziom tego pierwiastka. W przypadku wody pochodzącej ze Zdroju Jagielloński oraz ze Zdroju Lajkonik analiza za pomocą spektrometru ASA nie wykazała obecności Mn, co może świadczyć, że zawartość manganu w tych

próbkach jest niższa od granicy oznaczalności zastosowanej metody. Wielkość błędu ilościowego oznaczenia manganu nie przekracza wartości 0.01.

Niewielkie stężenie manganu w pobranych próbkach mieści się w granicy jego dopuszczalnej ilości, która może się znaleźć w wodzie nadającej się do spożycia [3]. Jednak przekroczona zawartość żelaza uniemożliwia wykorzystanie tych wód do celów spożywczych, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 2017 r. **Rysunek 4** prezentuje wykres słupkowy obrazujący wielkość odstępstwa stężeń żelaza w badanych źródłach od wartości normowej (0.2 mg/L).



Rysunek 4. Stężenia żelaza w wodach z badanych źródeł artezyjskich, w odniesieniu do wartości normowej (linia czerwona) określonej w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r.

Biorąc pod uwagę powyższe dane, niezbędnym krokiem w kierunku ponownego zapewnienia mieszkańcom Krakowa możliwości korzystania z publicznych źródeł artezyjskich jest wdrożenie odpowiednich metod oczyszczania wody.

4. Podsumowanie

Publiczne studzienki znajdujące się na terenie miast są miejscami łatwo dostępnymi w celu poboru wody. Jednak nie zawsze woda znajdująca się w studniach nadaje się do wykorzystania w celach spożywczych, ponieważ zawarte w niej składniki mineralne występują w stężeniach szkodliwych. Nieczęste użytkowanie studzienek sprzyja rozwojowi bakterii, które gromadzą się w instalacjach lub na końcówkach sieci. Dodatkowo wody głębinowe w sposób naturalny są zanieczyszczone nadmierną zawartością żelaza i manganu, które pochodzą z procesów wietrzenia i ługowania skał, a także przedostających się do wody poprzez czynniki antropogeniczne.

Występuje wiele technik uzdatniania wody, które umożliwiają doprowadzenie do poziomu stężenia pierwiastków mieszczące się w granicach znajdujących się w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 7 grudnia 2017 r. Obecnie najczęściej stosowaną techniką usuwania nadmiernego stężenia żelaza i manganu jest filtracja wglębna, procesy membranowe oraz uzdatnianie wody wykorzystujące mikroorganizmy.

Usunięcie żelaza z wody ze studzienek umożliwiłoby wykorzystywanie jej do celów spożywczych. Obecnie najbardziej popularne jest zastosowanie butli ciśnieniowej do odżelaziania wody głębinowej. Element uzdatniający wodę może zostać umieszczony jako wolna konstrukcja stojąca obok instalacji,

bądź wbudowana wewnątrz niej. Urządzenie najpierw napowietrza wodę, a następnie filtruje przez umieszczone w nim złoża filtracyjne. Dzięki zastosowaniu tej techniki zatrzymane zostają nierozpuszczalne związki, które są szkodliwe. Znajdujące się złoża w butli zachowuje trwałość przez ok. 20 lat [17].

Kolejnym przykładem elementów uzdatniających wodę jest narurowy filtr odżelazniający, który dzięki swoim kompaktowym rozmiarom umieszczony jest w środku rury. Dzięki zastosowaniu takiej techniki, można uniknąć dodatkowych zmian w budowie studni. Wkład odżelazniający, tak jak butla, również ma wbudowane złoża aktywne, które usuwa nadmiar żelaza, a także niewielkie ilości manganu [18]. Redukowanie żelaza odbywa się w trakcie przepływu wody przez wkład. Minusem wykorzystanie takiego sposobu uzdatniania wody ze studni głębinowej jest żywotność złoża przez okres 6 miesięcy przy użytku w warunkach domowych, co przy ogólnej dostępności studni w obszarze miejskim mogłoby stanowić problem.

Badanie zawartości stężenia składników mineralnych znajdujących się w wodzie jest odpowiednie do zastosowania analizy śladów. Wykorzystanie atomowej spektroskopii absorpcyjnej umożliwiło wykazanie przekroczonego stężenia żelaza oraz dopuszczalnego stężenia manganu w pobranych próbkach. Badania potwierdziły, że publiczne źródła artezyjskie, które znajdują się na terenie Krakowa mają wodę niezdatną do spożycia. Wykorzystanie wody do celów spożywczych będzie możliwe, po przednim przeprowadzeniu uzdatniania.

Literatura

- [1] X. Du, W. Yang, Y. Liu et al., „Removal of manganese, ferrous and antibiotics from groundwaters imultaneously using peroxymonosulfate-assisted in-situ oxidation/coagulation integrated with ceramic membrane process”, *Journal of Separation and Purification Technology*, vol. 252, p. 117492, 2020
- [2] M. Siepak, M. Frankowski, A. Ziola, J. Przybyłek, „Metale ciężkie oraz żelazo i mangan w wodach podziemnych piętora neogeńskiego miasta Poznania”, *Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH*, s. 880, 2007
- [3] Dz. U. poz. 2294, Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Warszawa, 2017
- [4] D. Vries, C. Bertelkamp, F. Schoonenberg Kegel et al., „Iron and manganese removal: Recent advances in modeling treatment efficiency by rapid sand filtration”, *Journal of Water Research*, vol. 109, p.35-45, 2017
- [5] T. Prasad, E. Danso-Amoako, „Influence of chemical and biological parameters on iron and manganese accumulation in water distribution networks”, *Journal of Procedia Engineering*, vol. 70, p. 1353-1361, 2014
- [6] K. Pawęska, B. Malczewska, A. Bawiec et al., „Zawartość żelaza i manganu oraz wybranych metali ciężkich na przykładzie wód ze studni gospodarczych w gminie Gorzyce”, *Journal of Inżynieria Ekologiczna*, vol. 49, p. 131-135, 2016
- [7] J. Płochniewski, Z. Pich, „Żelazo i Mangan w wodach podziemnych różnych środowisk hydrogeochemicznych”, *Kwartalnik Geologiczny*, vol. 79, p. 872-883, 1986
- [8] S. Zhang, Y. Tian, Y. Guo et al., „Manganese release from corrosion products of cast iron pipes in drinking water distribution systems: Effect of water temperature, pH, alkalinity, SO_2^{4-} concentration and disinfectants”, *Journal of Chemosphere*, vol. 262, p. 127904, 2021
- [9] L. Cheng, Z. Xiong, S. Cai et al., „Aeration-manganese sand filter-ultrafiltration to remove iron and manganese from water: Oxidation effect and fouling behavior of manganese sand coated film”, *Journal of Water Process Engineering*, v. 38, p. 101621, 2020
- [10] J. Diaz-Alarcón, M. Alfonso-Pérez, I. Vergara-Gómez et al., „Removal of iron and manganese in groundwater through magnetotactic bacteria”, *Journal of Environmental Management*, vol. 239, p.109381, 2019
- [11] D. Ellis, C. Bouchard, G. Lantagne, „Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration”, *Journal of Desalination*, v. 130, p. 255-264, 2000
- [12] M. Elsheikh, H. Guirguis, A. Fathy, „Removal of iron and manganese from groundwater: a study of using potassium permanganate and sedimentation”, *MATEC Web of Conferences* 162, 05018, 2018
- [13] R. ElAraby, S. Hawash, G. El Diwani, „Treatment of iron and manganese in simulated groundwater via ozone technology”, *Journal of Desalination*, v. 239, p. 1345-1349, 2009
- [14] T. Štembal, M. Markić, N. Ribčić et al., „Removal of ammonia, iron and manganese from groundwaters in northern Croatia - Pilot plant studies”, *Journal of Process Biochemistry*, vol. 40, p. 327-335, 2005
- [15] N. Marsidi, H. Abu Hasan, S. Sheikh Abdullah, „A review of biological aerated filters for iron and manganese ions removal in water treatment”, *Journal of Water Process Engineering*, vol. 23, p. 1-12, 2018

- [16] H. Aziz, H. Alazaiza, „Iron and manganese removal from groundwater using limestone filter iron-oxidized bacteria”, *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 17, p. 2667-2680, 2020
- [17] <https://sklep.osmoza.pl/filtry-do-wody-na-caly-dom-c-9.html>
- [18] https://sklephypo.pl/filtr-wody-wklad-odzelazajacy-ustmid73.html?fbclid=IwAR3m3X_jYe6zWKLrPHw8RL3YkEJclsTtiY5KFSgltQGQMJR-lMkyuO2lmM8