

SORBENTY NA BÁZI HUMINOVÝCH LÁTEK A CHITOSANU

MARTINA HAVELCOVÁ^a, JIŘÍ MIZERA^b,
VLADIMÍR MACHOVIČ^c, OLDŘICH PŘIBYL^a,
LENKA BORECKÁ^a a IVANA KRAUSOVÁ^b

^a Ústav struktury a mechaniky hornin, Akademie věd České republiky, v.v.i., V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8,

^b Ústav jaderné fyziky, Akademie věd České republiky, v.v.i., 250 68 Řež 130, ^c Centrální laboratoře, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
havelcova@irms.cas.cz, mizera@ujf.cas.cz,
vladimir.machovic@vscht.cz, pribyl@irms.cas.cz,
borecka@irms.cas.cz, krausova@ujf.cas.cz

Došlo 17.3.11, přijato 4.5.11.

Klíčová slova: huminové látky, lignit, oxihumolit, chitosan, sorpce

Obsah

1. Úvod
2. Huminové látky a jejich sorpční schopnost
3. Chitosan a jeho sorpční schopnost
4. Sorpce kovů na směsných sorbentech s huminovými látkami a chitosanem
5. Závěr

1. Úvod

Produkce a spotřeba těžkých kovů vedou ke zvyšování jejich koncentrace v životním prostředí s výrazně negativním ekologickým dopadem. Současně se stále zpřísňují kritéria vymezující jejich obsah v přírodních i odpadních vodách, povrchových i podzemních, ale také v půdách či kalech. Ve snaze o bezpečnou regulaci nebezpečných škodlivin v životním prostředí jsou hledány nové postupy aplikovatelné v odpadovém hospodářství. Pro odstraňování toxických těžkých kovů existuje řada fyzikálně-chemických postupů, které jsou v praxi více či méně využívány, např. srážení, oxidačně-redukční reakce, filtrace, dialýza, iontová výměna, a sorpce na vhodných sorbentech. Při použití ve větším měřítku bývají tyto pracovní operace mimořádně drahé nebo nedostatečně účinné, případně nerealizovatelné v konkrétních provozních podmínkách. Z tohoto hlediska je výhodné použití sorbentů na bázi přírodních materiálů, jako jsou zeolity, oxidy kovů, jíly, uhlí, rašelina, příp. odpady z jejich zpracování (popílky, strusky), a dále biopolymery získávané z odpadní

rostlinné i živočišné biomasy (polysacharidy, huminové látky, chitin-chitosan)^{1,2}. Sorpce zpravidla silně závisí na podmínkách sorpčního prostředí, jako jsou např. koncentrace sledovaného kontaminantu, pH, teplota, přítomnost jiných sorbujících se látek, dále na poměru objemu sorpčního roztoku a hmotnosti sorbentu, době a způsobu jejich kontaktu (statický, dynamický). Těmto podmínkám musí být přizpůsobeny vlastnosti sorbentu, jako je velikost povrchu a jeho částic, jejich porozita, dostatečná chemická a mechanická stabilita (nerozpustnost). Velmi důležitá je také přístupnost vazebných míst sorbentu pro interakci s odstraňovanými polutanty, kterou je nezbytné při úpravě fyzikálně-chemických a mechanických vlastností nesyntetických sorbentů zachovat nebo lépe i zvýšit.

Na našem pracovišti se řadu let zabýváme použitím nízkoeenergetických uhlí jako sorbentů toxických kovů pro průmyslové a environmentální aplikace při úpravě odpadních i přírodních vod. Sorpční vlastnosti těchto materiálů jsou dány hlavně karboxylovými a fenolickými skupinami huminových látek (HL) imobilizovaných *in situ* v organicko-minerální matici uhlí. Rozpustnost HL v zásaditých roztocích a nižší mechanická stabilita oxidovaných uhlí (rozpadavost) omezují jejich operační rozsah a použitelnost jako sorbentů, zvláště pro dynamickou sorpci na kolonách. Ukázalo se, že vyloučené HL a jejich komplexy s kovy je možné stabilizovat přidávkou jiného rozšířeného biopolymerního sorbentu – chitosanu, který je díky schopnosti sorbovat jak kationty, tak anionty, perspektivním sorbentem pro těžké kovy, a to i ve formě jejich polyanionických komplexů s HL. Cílem této studie je seznámit čtenáře se sorpčními vlastnostmi obou typů přírodních sorbentů, HL a chitosanu, a dále představit převážně původní výsledky studia sorpčních vlastností sorbentů založených na kombinaci HL v nízkoeenergetických uhlích s chitosanem.

2. Huminové látky a jejich sorpční schopnost

Huminové látky jsou významnou součástí přírodních organické hmoty v půdách, rašelině, hnědém uhlí a sedimentech, ale také v povrchové a podzemní vodě. Tyto relativně stabilní komplexní sloučeniny s molekulovou hmotností v rozmezí od 10^2 do 10^5 vznikají rozkladem biomasy. Podle jejich extrahovatelnosti zásadami a kyselinami se dělí na fulvokyseliny, huminové kyseliny a humin, které se liší chemickou strukturou a molekulovou hmotností. Obsahují heteroatomy, z nichž nejdůležitější jsou kyslíky vázané v karboxylových a fenolických skupinách, dusík a síra jsou méně významné. Komplexní charakter interakce mezi HL a kationty (H^+ a kovové ionty) je dán heterogenním, polyelektrolytickým a polydisperzním charakterem HL, který je výsledkem přítomnosti různých

funkčních skupin v trojrozměrné struktuře makromolekuly HL. Kationtová (protonová) výměnná kapacita huminových látek se pohybuje od 3 do 10 mmol g⁻¹. Celkový charakter vazebné interakce je dán kombinací specifické, elektrostatické i kovalentní interakce – tvorby komplexů a chelátů s funkčními skupinami HL, a nespecifické elektrostatické interakce kovového iontu s negativním nábojem na povrchu makromolekuly HL. Při vyšším pH mohou některé hydrolyzovatelné kovy s HL vytvářet komplexy i prostřednictvím svých hydroxokomplexů. Byla navržena celá řada modelů interakce, ve kterých je chemická heterogenita funkčních skupin HL obvykle charakterizována dvěma typy skupin (karboxylovými a fenolickými), jejichž disociační/komplexační konstanty nemají diskrétní hodnoty, ale jsou popsány vhodnou distribuční funkcí^{3,4}. Uvažovány jsou též nespecifické elektrostatické efekty způsobené celkovým negativním nábojem makromolekuly HL, jehož velikost je dána stupněm disociace (deprotonizace) funkčních skupin. Funkční skupiny HL mohou vázat též organické látky antropogenního původu jako pesticidy a herbicidy, které obsahují ve své molekule heterocyklické vazby s dusíkem, polycyklické a chlorované aromatické uhlovodíky⁵.

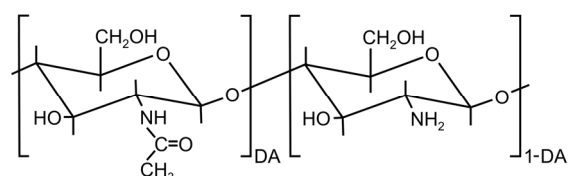
Funkční skupiny HL vykazují vysokou afinitu k nerozpustné minerální fázi, hlavně k jílovým minerálům a oxidům. Tato interakce se uplatňuje mj. při *in situ* imobilizaci HL v organominerální matici uhlí, které tak představuje jeden z nejvýznamnějších přírodních zdrojů HL. Jako sorbenty jsou z ekonomického i funkčního hlediska využitelná především postsedimentárně oxidovaná uhlí nižšího prouhelnění (domácí název *oxihumolit* či *oxyhumolit* a starší název *kapucín*, v zahraniční literatuře *leonardite*). Charakterizací oxihumolitů z ložisek v České republice (Sokolovsko, Mostecko, Teplicko) a HL z nich extrahovaných se, kromě našeho pracoviště^{6–10}, zabývali též např. Veselá a spol.¹¹. Obsah HL, které lze z těchto typů uhlí získat alkalickou extrakcí, dosahuje až 90 hm.%. Jejich karboxylové a fenolické funkční skupiny jsou obsazeny kationty, převážně makroprvků Na, K, Ca, Mg, Al a Fe, které jsou zaměnitelné za kationty těžkých kovů. Sorpční vlastnosti uhlí jsou ovlivněny řadou faktorů, jako jsou kyselost kyslíkatých funkčních skupin a jejich poloha ve struktuře uhlí, počet a rozložení pórů a schopnost nabídnutí uhelných částic, podmínkami sorpce, např. hodnotou pH, poměrem sorbent/sorbovaná látka, iontovou silou a teplotou. Sorpční schopnosti uhlí lze zvýšit jeho fyzikálně-chemickou úpravou. Kromě odblokování obsazených funkčních skupin promýváním minerálními kyselinami nebo sulfonací je nejúčinnější oxidace uhlí (např. vzdušným kyslíkem za zvýšené teploty) vedoucí ke zvýšení obsahu kyslíkatých funkčních skupin^{7–9}. Protože zásoby dostupných ložisek přirozeně oxidovaných uhlí typu oxihumolitu jsou omezené, je tato úprava vhodná pro přípravu sorbentů z mnohem dostupnějších nízkooenergetických hnědých uhlí. Sorpční vlastnosti uhlí lze modifikovat též snížením obsahu bitumenního podílu extrakcí vhodným rozpouštědlem, což zřejmě přispívá ke zvýšení otevřené pórovitosti uhelné hmoty a lepší přístupnosti funkčních skupin⁹.

3. Chitosan a jeho sorpční schopnost

Chitosan (2-amino-2-deoxy-(1→4)-β-D-glukopyranan) se připravuje z chitinu deacetylací v silně alkalickém zásaditém prostředí (koncentrovaný NaOH) nebo enzymatickou hydrolýzou (obr. 1). Chitin, který je stavebním materiálem schránek korýšů, hmyzu a mycelia hub (plísň), je druhým nejrozšířenějším biopolymerem po celulóze¹².

Na rozdíl od chitinu, který je nerozpustný ve vodě i v obvyklých rozpouštědlech, chitosan je při dostatečně vysokém stupni deacetylace rozpustný v mnoha zředěných organických (karboxylových) i minerálních kyselinách (s výjimkou kyseliny sírové), což omezuje rozsah použitelnosti sorbentu v kyselém prostředí, příp. jeho regenerace po sorpci kovových kationtů¹². Chitosan lze stabilizovat zesíťováním vhodnými činidly, např. glutaraldehydem, epichlorohydrinem nebo ethylenglykol diglycidyl etherem prostřednictvím chemických vazeb mezi methylolovými nebo aminoskupinami^{13,14}, nebo např. kyselinou sírovou či tripolyfosfátem prostřednictvím iontových vazeb mezi protonizovanými aminoskupinami a aniontem činidla¹⁵. Tato úprava obvykle sice mírně redukuje sorpční kapacitu chitosanu, ale vznikem trojrozměrné sítě se zlepšuje stabilita sorbentu v roztocích různého složení, a vzhledem k vyšší schopnosti flokulovat, i jeho separační účinnost. Zesíťování může být nahrazeno či kombinováno s imobilizací chitosanu na vhodném nosiči, jako např. povrchově modifikovaných neporézních skleněných perličkách¹⁶, keramickém materiálu na bázi oxidu hlinitého¹⁷ či polyethylentereftalátových granulích¹⁸. Používají se též kompozity chitosanu s molybdenanem¹⁹, křemičitanem²⁰, montmorilonitem²¹, se dřevěným uhlím²², nebo celulosochitosanové směsi^{23,24}.

Vedle množství aplikací chitosanu v různých odvětvích, jako je potravinářství a farmacie^{12,25}, je chitosan slibným sorbentem pro těžké kovy a radionuklidy ze znečištěných vod^{10,12–14,16,17,19–20,22–36} a perspektivním materiálem pro sorpci HL při čištění vod^{37–39}. Sorpce kovů na chitosan nebo chitin v přítomnosti HL, která je předmětem našeho zájmu, se dosud v literatuře objevuje jen zřídka^{10,33–36}. Mechanismus interakce mezi kovovými ionty, HL a sorbenty na bázi chitosanu dosud nebyl zcela jasně a jednoznačně vysvětlen. Komplexní přehled možných mechanismů uvádí např. Rangel-Mendez a spol.³³. Za hlavní reaktivní skupiny chitosanu pro kovové ionty i HL jsou pova-



Obr. 1. Strukturální vzorec chitosanu jako částečně deacetylovaného chitinu (DA – stupeň deacetylce)¹²

žovány aminové skupiny, ale interakce se zřejmě mohou účastnit i hydroxylové skupiny. Sorpce kovů i HL na chitosan je silně závislá na pH roztoku. V zásaditém a neutrálním až slabě kyselém prostředí převládají interakce kovalentní povahy mezi kovovým kationtem a aminoskupinami chitosanu s možností tvorby chelátů. HL, tj. i jejich komplexy s kovy, mohou být vázány s chitosanem prostřednictvím amidové vazby (viz obr. 2a).

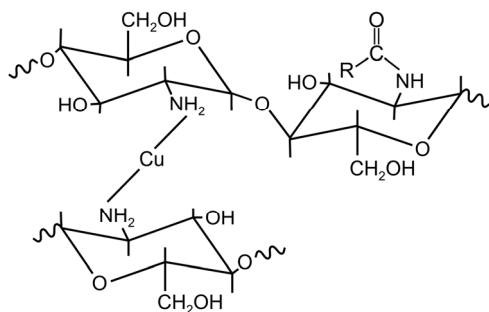
V kyselých roztocích získává polymer protonizací aminoskupin (pK_a aminoskupiny chitosanu se pohybuje kolem 6,5) charakter polykationtu a elektrostaticky váže kovy ve formě aniontů, k nimž patří kromě oxoaniontů v závislosti na pH a dalším složení roztoku též produkty hydrolyzy kovových iontů a jejich komplexace s různými ligandy včetně HL (viz obr. 2b). Disociace (deprotonizace) funkčních karboxylových skupin HL začíná v kyselém prostředí ($pH > 2$) a vzhledem k chemické heterogenitě a polyelektrolytnímu charakteru plynule postupuje do neutrální až mírně zásadité oblasti ($pH < 8$), čímž dochází k růstu záporného náboje molekuly HL jako polyaniontu. Při interakci mezi HL a chitosanem se tedy zřejmě do značné míry uplatňuje elektrostatický mechanismus, neboť funkční skupiny obou biopolymerů nesou v poměrně širokém rozmezí pH opačný náboj. Zvyšování pH vede k snižování počtu protonizovaných aminoskupin a tím ke snižování sorpční kapacity. K němu přispívá i vyšší koncentrace volných ligandů, které mohou konkurovat aniontovým formám kovů při vazbě aminoskupinou. Současně se však zřejmě uplatňuje i mechanismus založený na kovalentní vazbě mezi funkčními skupinami obou biopolymerů. Při postupné nebo současné adsorpci kovů a huminových kyselin na chitosan může dříve adsorbovaný iont či molekula obsadit volné vazebné místo či naopak vytvářet nové vazebné místo pro následnou adsorpci dalších iontů či molekul, což se projeví postupným snižováním nebo naopak zvyšováním sorpční účinnosti.

4. Sorpce kovů na směsných sorbentech s huminovými látkami a chitosanem

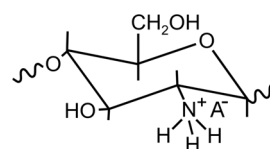
Pro ověření existence a využitelnosti synergického efektu při společném působení HL a chitosanu jsme provedli studii sorpce Cs, Co a Eu na sokolovském oxihumolitu a laboratorně oxidovaném sokolovském lignitu ve směsi s chitosanem (ve dvou různých poměrech uhlí:chitosan, 10:1 a 2:1) v závislosti na pH (cit.⁸). Distribuční koeficienty K_d se zvyšovaly v řadě $Cs < Co < Eu$, což odpovídá zvyšujícímu se náboji kationtu (Cs^+ , Co^{2+} a $Eu^{3+(2+)}$) a jeho zvyšující se schopnosti tvořit komplexy s HL. V kyselém prostředí se K_d zvyšovalo s pH díky disociaci vazebných míst HL. V neutrálním prostředí při sorpci Eu a Co na samotném oxihumolitu K_d klesalo s pH. Při sorpci na lignitu byl tento pokles nevýrazný, při sorpci Cs nebyl prakticky zaznamenán. Pokles K_d byl pravděpodobně způsoben vyloučením rozpustných huminových komplexů, indikovaných spektrofotometricky v roztoku po sorpci. V přítomnosti chitosanu byl pokles sorpční účinnosti oxihumolitu v neutrálním prostředí výrazně omezen, zřejmě fixací huminových komplexů na chitosanu prostřednictvím vazby $-NH^{3+} \cdots OOC-R$ (obr. 2b). Pozitivní efekt má zřejmě též pufovací (acidobazická) kapacita chitosanu, která se projevovala hlavně při jeho vyšším podílu v kombinovaném sorbentu a bránila růstu pH po přidávku hydroxidu, a tedy i zvýšenému vyluhování HL.

Na studium kombinovaného sorbentu tvořeného prostou směsí obou komponent navazuje studium sorbentů připravených povrchovým pokrytím či impregnací uhlí (sokolovského oxihumolitu a jihomoravského lignitu) chitosanem. Proces přípravy sorbentu vycházel z práce Nomanbhaye a spol.²², kteří testovali při sorpci těžkých kovů z odpadních vod sorbent na bázi dřevěného uhlí oxidovaného kyselinou sírovou a impregnovaného chitosanem z jeho roztoku v kyselině šťavelové. Postup byl modifikován a optimalizován pro použití s uhelnými sorbenty¹⁰.

a



b



Obr. 2. Příklady možných schémat vazby kovů a jejich komplexů s chitosanem: a) chelatace kovových kationtů (vlevo) a amidová vazba s HL (vpravo), b) elektrostatická interakce aniontů a anionických komplexů A^- (oxoanionty, hydroxokomplexy, komplexy s HL, aj.)³³

Chemickou a strukturní analýzou obou kombinovaných sorbentů a jejich vstupních komponent bylo zjištěno, že převládající složkou kombinovaného sorbentu zůstává uhelná matrice. Povrchové pokrytí uhlí chitosanem má však výrazný vliv na jeho stabilizaci v neutrálním až mírně alkalickém prostředí i na celkové acidobazické vlastnosti. Dále byly při charakterizaci kombinovaného sorbentu zjištěny ve srovnání s výchozím uhlím chemické a strukturní vlastnosti obecně příznivější z hlediska sorpční účinnosti sorbentu. Mírně se zvýšily hodnota PEC, specifický povrch, povrch a celkový objem mezo- a makropórů, průměrný poloměr pórů a pórovitost, snížil se pouze objem a povrch mikropórů. Zlepšila se stabilita sorbentů ve vodném prostředí, především u oxihumolitu, kde spektrofotometrická kontrola prokázala stabilitu od pH 3, pod níž dochází k rozpouštění chitosanu, do pH 10, nad níž prudce roste rozpouštění HL.

Sorpční účinnost kombinovaných sorbentů pro těžké kovy byla studována rovnovážnými sorpčními experimenty s Cu, Co a Cd v závislosti na pH roztoku a koncentraci kovu. Výsledky celkově potvrdily očekávané zlepšení sorpčních vlastností kombinovaného sorbentu v porovnání se samotným uhlím. Ve vztahu k výchozímu pH v roztoku adsorbátu je zvýšení sorpční účinnosti nejvýraznější v neutrální až mírně alkalické oblasti (pH 7–10). Ve vztahu k rovnovážnému pH je pozitivní vliv chitosanu mnohem výraznější, a protože pufrací kapacita chitosanu brání zvýšení pH přidavkem hydroxidu, projevuje se naopak v kyselé oblasti (pH < 6–7) a při vyšším pH rychle klesá. Výrazná deprotonizace aminoskupin chitosanu při pH > 7 vede zřejmě k přerušení vazeb $\text{-NH}^{3+}\text{...OOC-R}$ a pozitivní vliv chitosanu mizí. Mezi oběma uhelnými sorbenty jako základními komponentami směsného sorbentu byly zjištěny určité rozdíly. Lignit měl vyšší sorpční účinnost než oxihumolit, a pozitivní vliv chitosanu se pro jednotlivé kovy projevil rozdílně. U lignitu byl nejvýraznější pro Cu, u oxihumolitu pro Cd. Podobné rozdíly mezi lignitem a oxihumolitem a z nich připravených kombinovaných sorbentů s chitosanem byly zjištěny i při studiu sorpční účinnosti v závislosti na koncentraci kovu. Sorpční izotermy byly obecně dobře fitovány Langmuirovým modelem, pro sorpci Cd na oxihumolitu vyhovoval lépe heterogenní Langmuirův-Freundlichův (Sipsův) model⁴⁰, podobně jako v naší předchozí studii⁴¹ či v práci Janoše a spol.⁴²

5. Závěr

Sorpční vlastnosti huminových látek a chitosanu, které patří k nejrozšířenějším přírodním polymerům (resp. jsou jejich deriváty), jsou známy řadu let, a využívány především pro sorpci toxických těžkých kovů a radionuklidů z odpadních i kontaminovaných přírodních vod. V posledních letech je studována též možnost komplementárního a synergického působení obou sorbentů v kombinovaném sorbentu. Výzkum potvrdil pozitivní vliv povrchového pokrytí sorbentů na bázi huminových látek obsažených v nízkoenergetických uhlích chitosanem na

jejich účinnost a operační rozsah při sorpci těžkých kovů. Příznivým, především z ekonomického hlediska, je i zjištění, že zvýšení sorpční účinnosti je dosaženo jen povrchovým pokrytím uhlé matrice chitosanem, tj. při jeho relativně malé spotřebě. V České republice byla bohužel nedávno bez náhrady ukončena výroba kyseliny citronové (OMGD, s.r.o., Praha, závod Kaznějov), která jako odpadní materiál poskytovala levný domácí zdroj chitosanu – plíseň *Aspergillus Niger*.

Autoři děkují GA ČR za finanční podporu (grant GA 106/09/0735).

LITERATURA

1. Babel S., Kurniawan T. A.: J. Hazard. Mater. B97, 219 (2003).
2. Bailey S. E., Olin T. J., Bricka R. M., Adrian D. D.: Water Res. 33, 2469 (1999).
3. Mizera J.: *Doktorská disertační práce*, FJFI ČVUT, Praha 1998.
4. Koopal L. K., Saito T., Pinheiro J. P., van Riemsdijk W. H.: Colloids Surf., A 265, 40 (2005).
5. Laor Y., Zolkov C., Armon R.: Environ. Sci. Technol. 36, 1054 (2002).
6. Šebestová E., Machovič V., Pavlíková H.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi N., Miano T.M., ed.), str. 1359. Elsevier, Amsterdam 1994.
7. Machovič V., Mizera J., Sýkorová I., Borecká L.: Acta Montana IRSM AS CR, Ser. B 10, 15 (2000).
8. Mizera J., Mizerová G., Machovič V., Borecká L.: Water Res. 41, 620 (2007).
9. Masnerová G., Mizera J., Machovič V., Borecká L.: *Proceedings of PRAGUE 2003: 6th International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe and the Commonwealth of Independent States, Florida States University Symposium Series CD-ROM*, FSU-IICER, Tallahassee 2003.
10. Mizera J., Havelcová M., Machovič V., Borecká L., Krausová I.: *Proceedings of 10th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2010, Vol. II*, str. 781, STEF92 Technology Ltd., Sofia 2010.
11. Veselá L., Kubal M., Kozler J., Innemanová P.: Chem. Listy 99, 711 (2005).
12. Rinaudo M.: Prog. Polym. Sci. 31, 603 (2006).
13. Wan Ngah W. S., Hanafiah M. A. K. M., Yong S. S.: Colloids Surf., B 65, 18 (2008).
14. Varma A. J., Deshpande S. V., Kennedy J. F.: Carbohydr. Polym. 55, 77 (2004).
15. Cui Z., Xiang Y., Si J., Yang M., Zhang Q., Zhang T.: Carbohydr. Polym. 73, 111 (2008).
16. Liu D. X., Tokura S., Haruki M., Nishi A., Sakairi A.: Carbohydr. Polym. 49, 103 (2002).
17. Boddu V. M., Abburi K., Talbott J. L., Smith E. D., Haasch R.: Water Res. 42, 633 (2008).

18. Zhang X., Bai R.: *J. Colloid Interface Sci.* **264**, 30 (2003).
19. Dambies L., Vincent T., Guibal E.: *Water Res.* **36**, 3699 (2002).
20. Copello G. J., Varela F., Martínez Vivot R., Díaz L. E.: *Bioresour. Technol.* **99**, 6538 (2008).
21. Tan W., Zhang Y., Szeto Y., Liao L.: *Compos. Sci. Technol.* **68**, 2917 (2008).
22. Nomanbhay S. M., Palanisamy K.: *Electron. J. Biotechnol.* **8**, 43 (2005).
23. Rogovina S. Z., Akopova T. A., Vikhoreva G. A., Gorbacheva I. A.: *Polym. Degrad. Stab.* **73**, 557 (2001).
24. Li N., Bai R.: *Sep. Purif. Technol.* **42**, 237 (2005).
25. Ravi Kumar M. N. V.: *React. Funct. Polym.* **46**, 1 (2000).
26. Rhazi M., Desbrieres J., Tolaimate A., Rinaudo M., Vottero P., Alagui A., El Meray M.: *Eur. Polym. J.* **38**, 1523 (2002).
27. Juang R., Shao H.: *Water Res.* **36**, 2999 (2002).
28. Guibal E.: *Sep. Purif. Technol.* **38**, 43 (2004).
29. Guzman J., Saucedo I., Revilla J., Navarro R., Guibal E.: *Int. J. Biol. Macromol.* **33**, 57 (2003).
30. Miretzky P., Cirelli A. F.: *J. Hazard. Mater.* **167**, 10 (2009).
31. Lima I. S., Airoidi C.: *Thermochim. Acta* **421**, 133 (2004).
32. Vold I. M. N., Varum K. M., Guibal E., Smidsrød O.: *Carbohydr. Polym.* **54**, 471 (2003).
33. Rangel-Mendez J. R., Monroy-Zepeda R., Leyva-Ramos E., Diaz-Flores P. E., Shirai K.: *J. Hazard. Mater.* **162**, 503 (2009).
34. Lin C. F., Wu C. H., Lai H. T.: *Sep. Purif. Technol.* **60**, 292 (2008).
35. Santosa S. J., Siswanta D., Kurniawan A., Rahmanto W. H.: *Surf. Sci.* **601**, 5155 (2007).
36. Yan W. L., Bai R. B.: *Water Res.* **39**, 688 (2005).
37. Saltnes T., Eikebrokk B., Oedegaard H.: *Water Supply* **2**, 17 (2002).
38. Eikebrokk B.: *Water Sci. Technol.* **40**, 55 (1999).
39. Chang M.-Y., Juang R.-S.: *J. Colloid Interface Sci.* **278**, 18 (2004).
40. Kinniburgh D. G.: *Environ. Sci. Technol.* **20**, 895 (1986).
41. Havelcová M., Mizera J., Sýkorová I., Pekař M.: *J. Hazard. Mater.* **161**, 559 (2009).
42. Janoš P., Sypecká J., Mlčková P., Kuráš P., Pilařová V.: *Sep. Purif. Technol.* **53**, 322 (2007).

M. Havelcová^a, J. Mizera^b, V. Machovič^c, O. Příbyl^a, L. Borecká^a, and I. Krausová^b (^a *Institute of Rock Structure and Mechanics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*, ^b *Institute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež*, ^c *Central Laboratories, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Sorbents Based on Humic Substances and Chitosan**

Inexpensive regenerable natural sorbents of toxic metals and radionuclides with high capacity, good mechanical properties and stability have been developed. They are used in waste water treatment, groundwater remediation and in construction of active geochemical barriers. The review deals with sorption properties of humic substances and chitosan as sorbents, which can be used either separately or combined, with enhanced sorption capacity and operation conditions. Sorption studies on chitosan-doped lignite and oxihumolite sorbents are presented.