

محور مقاله: آلودگی زیست بوم، سلامت انسان و زیست بالایی

احیای کروم شش ظرفیتی توسط اسید هیومیک استخراج شده از بیوجار و لئوناردیت در شرایط نوری مختلف

پریسا مرادخانی^۱، شاهین اوستان^۲، عادل ریحانی تبار^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

^۲ استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

^۳ دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

چکیده

احیای Cr^{VI} به Cr^{III} یک روش متداول برای رفع آلودگی Cr^{VI} از آب و خاک است. اسید هیومیک می‌تواند به عنوان یک اهداء کننده الکترون برای تبدیل کروم شش ظرفیتی به سه ظرفیتی به کار رود. در این تحقیق اثر اسید هیومیک (استخراج شده از بیوجار و لئوناردیت) بر احیای کروم در شرایط نوری مختلف (نور فلورسنت، نور آبی و تاریکی) به صورت یک آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار مطالعه شد. نتایج نشان داد که اثرهای اصلی و متقابل اسید هیومیک و نور بر ظرفیت احیاء کنندگی نمونه‌ها معنی‌دار بود ($p < 0.01$). برای اندازه‌گیری ظرفیت احیاء کنندگی نمونه‌های اسید هیومیک از غلظت ۰/۱ میلی‌مولار Cr^{VI} از منبع دی کرومات پتاسیم در محلول زمینه نیترات سدیم (۰/۰۳ مولار) و pH ۲ در حضور غلظت ۰/۰۱ گرم اسید هیومیک در لیتر در حضور سه منبع نوری یاد شده استفاده شد. نتایج نشان داد که اسید هیومیک بیوجار در هر سه وضعیت نوری بیشترین ظرفیت احیاء کنندگی را داشت. برای اسید هیومیک لئوناردیت، میزان احیای Cr^{VI} در حضور نور آبی حداکثر بوده و بعد از آن نور فلورسنت و سپس تاریکی قرار داشتند. می‌توان نتیجه‌گیری کرد که نور آبی با دارا بودن انرژی زیاد توانایی بالایی برای احیای Cr^{VI} دارد.

کلمات کلیدی: ظرفیت احیاء کنندگی، بیوجار، لئوناردیت، نور

مقدمه

آلودگی محیط زیست یکی از ره‌آوردهای صنعتی شدن جوامع بشری است. این آلودگی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر تنزل کیفیت بیوسفر و اجزای آن محسوب می‌شود و در این میان فلزات سنگین از نقطه نظرهای بیولوژیک، اکولوژیک و سلامتی بشر حائز اهمیت ویژه‌ای هستند (Ali و همکاران ۲۰۱۳). برخلاف آلاینده‌های آلی، آلاینده‌های فلزات سنگین توسط ریزجانداران قابل تجزیه نبوده و اغلب برای مدت‌های طولانی بدون تغییر در محیط باقی می‌مانند. کروم از جمله فلزات سنگین است که در حالت‌های اکسایشی -۲ تا +۶ وجود دارد ولی Cr^{VI} و Cr^{III} پایدارترین آن‌ها می‌باشند (Ashraf و همکاران ۲۰۱۷). این فلز طی ۱۵ سال گذشته همواره در فهرست ۲۰ آلاینده خطرناک قرار داشته است (Chrysochoou and Johnston ۲۰۱۲). کروم مصارف زیادی در صنعت دارد و از طریق دفع نامناسب پسماندهای صناعی همچون آبکاری، معدنکاری، تولید آهن و فولاد، چرم‌سازی، رنگ و مواد نسوز وارد محیط زیست شده و آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی را منجر می‌شود (Miretzky and Cirelli ۲۰۱۰). دفع نامناسب هرزآب صنایع آبکاری کروم و نیز رواناب حاصل از معادن کرومیت منجر به ورود غلظت‌های بالایی از این فلز سمی به محیط زیست شده است که اثرات زیان‌باری را برای انسان و سایر موجودات زنده در پی خواهد داشت. روش‌های مختلفی برای حذف Cr^{VI} از محیط زیست پیشنهاد شده است که در بین آن‌ها روش‌های مبتنی بر احیای Cr^{VI} به Cr^{III} متداول‌تر می‌باشند (Madhavi و همکاران ۲۰۱۳). معمولاً الکترون‌های مورد نیاز برای واکنش احیاء از ترکیبات شیمیایی و کانی‌های حاوی آهن دو ظرفیتی یا سولفید و نیز مواد آلی تأمین می‌شود (Palmer and Wittbrodt ۱۹۹۱). محققان برای حذف Cr^{VI} به‌طور فزاینده‌ای توجه خود را به سمت استفاده از گزینه‌های دوست‌دار محیط زیست، مانند ریزجانداران (Park و همکاران ۲۰۰۵)، زایدات آلی شهری و کشاورزی (Salati و همکاران ۲۰۱۰) و مواد هیومیک (Wittbrodt and Palmer ۱۹۹۶) متمرکز کرده‌اند.

احیای Cr^{VI} به‌وسیله مواد هیومیک به‌طور گسترده‌ای گزارش شده است و از آن به عنوان یکی از عوامل پاک‌سازی محیط زیست از این فلز یاد می‌شود (Janos و همکاران ۲۰۰۹). حذف کروم به وسیله اسید هیومیک فرآیندی کند بوده و نیمه عمر آن از روز تا هفته متغیر است (Zhilin و همکاران ۲۰۰۴). از منابع مختلفی مانند لئوناردیت، زغال سنگ (Zhilin و همکاران ۲۰۰۴)، پیت (Huang و همکاران ۲۰۱۲)، کمپوست

* ایمیل نویسنده مسئول: p_moradkhani@yahoo.com

Haddad و همکاران (۲۰۱۵)، لجن فاضلاب (Amir و همکاران ۲۰۰۳)، خاک (Palmer and Wittbrodt ۱۹۹۴) و غیره برای استخراج مواد هیومیک استفاده شده است. یکی از عوامل مؤثر بر انتخاب نوع منبع مواد هیومیک عملکرد استخراج آن است. Salati و همکاران (۲۰۱۰) نشان دادند که عملکرد استخراج مواد هیومیک از پسماندهای آلی شهری تا ۱۰ برابر بیشتر از عملکرد استخراج مواد هیومیک از منابع طبیعی بود. مواد هیومیک دارای گروه‌های عاملی حساس به نور (نواحی کروموفور^۱) هستند که مسئول احیای Cr^{VI} در حضور نور می‌باشند. گزارش شده است که تشکیل استر کروماتی (C-O-Cr) نخستین مرحله در احیای Cr^{VI} می‌باشد (Huang و همکاران ۲۰۱۲). در واقع الکترون‌ها از طریق استر کروماتی از مواد هیومیک به کرومات انتقال یافته و منجر به تبدیل Cr^{VI} به Cr^{III} می‌شوند. سازوکارهایی مانند تولید گونه‌های اکسیژن فعال، تولید رادیکال سوپراکسید در حضور Fe^{III} ، تولید مواد هیومیک نور برانگیخته، و تولید رادیکال سوپراکسید با دخالت مولکول اکسیژن (Huang و همکاران ۲۰۱۲) مسئول احیای نوری Cr^{VI} شناخته شده‌اند. این پژوهش با هدف احیای کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی توسط اسید هیومیک استخراج شده از منابع مختلف در محلول‌های آبی، تعیین کارآمدترین اسید هیومیک و بررسی اثر ویژگی‌های ساختمانی اسید هیومیک بر کارایی احیاء در حضور نور به انجام رسید.

مواد و روش‌ها

پژوهش حاضر به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با دو فاکتور اسید هیومیک (دو سطح بیوپار و لئوناردیت) و منبع نوری (سه سطح نور فلورسنت، نور آبی و تاریکی) انجام شد. رسم نمودارها با نرم افزار Excel و تجزیه آماری با نرم افزار SPSS و مقایسه میانگین‌ها با آزمون LSD در سطح احتمال ۵ درصد انجام گردید.

استخراج، جداسازی و خالص سازی اسید هیومیک

نمونه‌های مواد آلی ابتدا هوا خشک و نرم شده و از غربال ۱۰۰ مش عبور داده شدند. سپس، با نسبت ۱:۱۰ (مایع: جامد) با NaOH نیم مولار مخلوط و به مدت ۲۴ ساعت در ۱۲۰ دور در دقیقه تکان داده شدند. بعد از این مدت، سوسپانسیون سانتیفریوژ شده (۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه) و روشناور جمع‌آوری گردید. سپس، با افزودن HCl شش مولار pH آن به ۲ رسانده شد و به مدت ۲۴ ساعت در یخچال نگه‌داری گردید تا اسید هیومیک ته‌نشین شود. برای خالص‌سازی، به قسمت ته‌نشین شده بعد از سانتیفریوژ کردن (۲۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه)، محلول HCl/HF (۰/۲ مولار HCl و ۰/۶ مولار HF) با نسبت ۱:۱۰ (مایع: جامد) افزوده شده و به مدت ۲۴ ساعت تکان داده شد. بعد از خالص‌سازی، pH سوسپانسیون‌ها با KOH ۰/۱ مولار به ۱۰ رسانده شده و در تاریکی در یخچال نگهداری شدند. در این سوسپانسیون‌ها شاخص‌های اسپکتروفوتومتری و حداکثر ظرفیت احیاء‌کنندگی اندازه‌گیری شدند. متأسفانه، به دلیل رقت بالای سوسپانسیون‌های تهیه شده، اندازه‌گیری گروه‌های عاملی در این نمونه‌ها میسر نشد.

شناسایی ساختار اسید هیومیک به روش اسپکتروفوتومتری

برای اندازه‌گیری‌های اسپکتروفوتومتری ابتدا ۵ میلی‌گرم اسید هیومیک در ۱۰ میلی‌لیتر بی‌کربنات سدیم ۰/۰۵ مولار حل شده و سپس برای تعیین نسبت‌های E_2/E_3 و E_4/E_6 میزان جذب در طول موج‌های ۴۶۵ و ۶۶۵ نانومتر (E_4/E_6) و ۲۵۰ و ۳۵۰ نانومتر (E_2/E_3) با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر قرائت شد.

اندازه‌گیری حداکثر ظرفیت احیاء‌کنندگی اسید هیومیک

به ۱۰ میلی‌گرم از نمونه اسید هیومیک در یک ارلن ۱۲۵ میلی‌لیتری دقیقاً ۵ میلی‌لیتر $K_2Cr_2O_7$ ۰/۵ نرمال و ۲۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ اضافه شد. سپس، به مدت یک ساعت در حمام آب داغ ۹۰ درجه سلسیوس قرار داده شد و پس از خارج کردن و خنک شدن نمونه‌ها با فرو آمونیوم سولفات ۰/۱ نرمال تیتیر گردید. حداکثر ظرفیت احیاء‌کنندگی از فرمول زیر به دست آمد (Wittbrodt and Palmer ۱۹۹۵):

$$\text{Maximum Reducing Capacity (meq Cr/g HA)} = [(N_a \times V_a) - (N_b \times V_b)] M$$

که در آن: N_a نرمالیتی $K_2Cr_2O_7$ ، V_a حجم $K_2Cr_2O_7$ افزوده شده، N_b نرمالیتی فرو آمونیوم سولفات، V_b حجم مصرفی فرو آمونیوم سولفات و M وزن اسید هیومیک بر حسب گرم است.

¹ -Chromophore

اندازه‌گیری ظرفیت احیاء‌کنندگی اسید هیومیک

در یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری، به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم حاوی Cr^{VI} با غلظت ۰/۱ میلی‌مولار از منبع $K_2Cr_2O_7$ ، مقادیر صفر و ۱۰۰ میلی‌گرم اسید هیومیک از ۲ منبع مختلف افزوده شده و pH با استفاده از HNO_3 در ۲ تنظیم گردید. ارلن‌ها در دمای اتاق و زیر نور فلورسنت، نور آبی انکوباتور و تاریکی به مدت ۷۲ ساعت نگهداری شده و روزانه به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده شدند. سپس، به سوسپانسیون‌ها ۵ میلی‌لیتر بافر فسفاتی K_2HPO_4/KH_2PO_4 ۲ مولار (pH=۷) افزوده شده و به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده شد. به ۲ میلی‌لیتر از این عصاره ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده شده و اندازه‌گیری غلظت Cr^{VI} به روش دی‌فنیل کاربازاید انجام شد. ظرفیت احیاء‌کنندگی اسید هیومیک از فرمول زیر ۱ به‌دست آمد:

$$Cr(VI)\text{-reducing capacity}(\%) = [(C_b - C_s) / C_b] \times 100$$

که در آن: C_b غلظت Cr^{VI} در شاهد و C_s غلظت Cr^{VI} در نمونه است.

اندازه‌گیری غلظت Cr^{VI} به روش دی‌فنیل کاربازاید

غلظت Cr^{VI} در محلول به روش رنگ‌سنجی تعیین گردید. برای این کار به عصاره سوسپانسیون و استانداردها ۰/۵ میلی‌لیتر محلول دی‌فنیل-کاربازاید^۱ (۲۵۰ میلی‌گرم پودر ۵۱ دی‌فنیل‌کاربازاید حل شده در ۵۰ میلی‌لیتر استون خالص) اضافه شده و pH آن‌ها با اسید سولفوریک ۱۰ درصد در حدود ۲ تنظیم گردید. میزان جذب پس از ۱۰ دقیقه با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (APPEL, TD-303) در طول موج ۵۴۰ نانومتر قرائت شد.

نتایج و بحث

ویژگی اسیدهای هیومیک استفاده شده

عملکرد استخراج اسید هیومیک به ماهیت ماده آلی، درجه هوموسی شدن و شرایط استخراج (غلظت NaOH، غلظت سوسپانسیون و مدت زمان تماس) بستگی دارد (Tao و همکاران ۲۰۱۱). میانگین این عملکرد برای زیتوده‌های گیاهی (۵۰) $9 \pm 3/8$ درصد و برای خاک‌ها (۳۰) $0/4 \pm 0/3$ (n=۳۰) درصد گزارش شده است (Salati و همکاران ۲۰۱۰). نتایج عملکرد استخراج نمونه‌های اسیدهیومیک در جدول ۱ ارائه شده است. نسبت‌های E_2/E_3 و E_4/E_6 نیز مقادیر $\Delta \log K$ برای اسید هیومیک‌های مختلف در جدول ۱ نشان داده شده است. مقدار نسبت E_4/E_6 اسید هیومیک لئوناردیت و بیوچار بالا بود علت این امر ممکن است عدم شستشوی کامل پروتئین‌ها و پلی‌ساکاریدها و حتی آلودگی اسیدفولویک ضمن استخراج اسید هیومیک باشد (Chen و همکاران ۱۹۷۷). تغییرات نسبت E_2/E_3 از ۲/۴ برای بیوچار تا ۳/۳ برای لئوناردیت بود. کوچک بودن این نسبت برای بیوچار نشان دهنده وزن مولکولی زیاد اسید هیومیک استخراج شده از این ماده بوده و بزرگ بودن آن برای لئوناردیت حاکی از وزن مولکولی کم این نوع اسید هیومیک است حداکثر ظرفیت احیاء‌کنندگی نمونه‌ها در جدول ۱ برآورد شده، البته روشی که برای این اندازه‌گیری استفاده شد، مقدار مطلق ظرفیت احیاء‌کنندگی نمونه‌های اسید هیومیک را به‌دست نمی‌دهد و صرفاً برای مقایسه نمونه‌ها ارائه شده است (Scaglia و همکاران ۲۰۱۳). برای حصول این مقدار مطلق باید کربن آلی کل (TOC) مورد اندازه‌گیری قرار گیرد. Scaglia و همکاران (۲۰۱۳) حداکثر ظرفیت احیاء‌کنندگی را برای اسید هیومیک استخراج شده از کمپوست و اسید هیومیک استخراج شده از لئوناردیت به ترتیب ۷۷/۱ و ۷۱/۵ میلی‌اکی‌والان بر گرم گزارش کردند که کمتر از مقادیر به‌دست آمده در این تحقیق بود.

جدول ۱. ویژگی‌های نمونه‌های اسید هیومیک مورد مطالعه

نمونه‌ها	عملکرد (%)	E_2/E_3	E_4/E_6	$\Delta \log K$	حداکثر ظرفیت احیاء‌کنندگی (meq Cr g ⁻¹ HA)
بیوچار	۲/۱	۲/۴	۵/۶	۰/۷۴۷	۱۳۳۱
لئوناردیت	۹/۳	۳/۳	۸/۹	۰/۵۹۱	۱۳۴۷

^۱ - Diphenylcarbazid

^۲ - Total organic carbon

تأثیر نور بر احیای کروم توسط اسید هیومیک‌ها

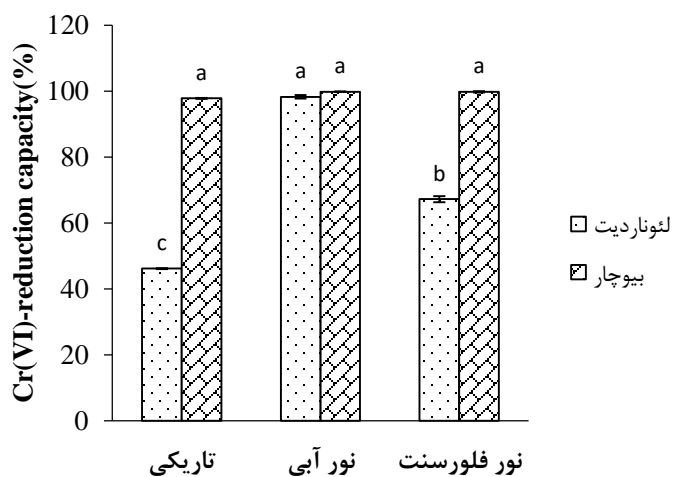
اثرهای اصلی و متقابل اسید هیومیک (استخراج شده از بیوچار و لئوناردیت) و نور (دو منبع نوری شامل فلورسنت و نور آبی و نیز تاریکی) بر ظرفیت احیاء‌کنندگی نمونه‌ها در سطح احتمال یک درصد معنادار بود (جدول ۲). مقایسه میانگین اثر متقابل اسید هیومیک و نور بر ظرفیت احیاء‌کنندگی نمونه‌های خشک نشده اسید هیومیک در شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۲. نتایج تجزیه واریانس اثر اسید هیومیک و نور بر ظرفیت احیاء‌کنندگی نمونه‌های اسید هیومیک

منبع	درجه آزادی	میانگین مربعات
اسید هیومیک	۱	۳۶۷۷/۳۳۵**
نور	۲	۱۱۰۶/۹۴۴**
اسید هیومیک × نور	۲	۹۵۸/۲۴۳**
خطا	۱۰	۱/۵۳۴
CV	-	۲۵/۲

** معنادار در سطح احتمال یک درصد

بیشترین ظرفیت احیاء‌کنندگی مربوط به بیوچار در هر سه وضعیت نوری بود و تفاوت معنی‌دار در ظرفیت احیاء‌کنندگی در حضور سه منبع نوری مشاهده نشد. بیوچار حتی در تاریکی توانست بخش اعظم Cr^{VI} را از محلول حذف نماید. مواد هیومیک با وزن مولکولی زیاد مانند آنچه از بیوچار استخراج شده است فقط در زمان‌های طولانی قادر به احیاء کردن Cr^{VI} هستند (Chen و همکاران ۲۰۱۱). به عبارت دیگر، این احتمال وجود دارد که Cr^{VI} در ساختار لایه‌ای بیوچار به نحوی به دام افتاده باشد که بافر فسفاتی قادر به رهاسازی آن نباشد. میزان احیاء Cr^{VI} توسط لئوناردیت در نور فلورسنت و به‌ویژه در تاریکی به‌طور معناداری کمتر از بیوچار بود و دارای تفاوت معنی‌دار با بیوچار بود. با این حال، در حضور نور آبی هر دو احیاء‌کننده توان احیاء‌کنندگی تقریباً یکسانی را نشان دادند و تفاوت معنی‌دار بین آن‌ها مشاهده نشد.



شکل ۱. مقایسه میانگین اثر متقابل اسید هیومیک و نور بر ظرفیت احیاء‌کنندگی نمونه‌های خشک نشده اسید هیومیک (HA= ۰/۰۱ mg L⁻¹ ، Cr^{VI}= ۰/۱ mM ، pH=۲)

لذا، بر مبنای نتایج به دست آمده از اسید هیومیک استخراج شده از لئوناردیت می توان نتیجه گیری کرد که میزان احیای Cr^{VI} در حضور نور آبی حداکثر بوده و بعد از آن نور فلورسنت و سپس تاریکی قرار داشتند. با توجه اینکه نور آبی دارای انرژی بیشتری نسبت به نور فلورسنت است، بنابراین دارای توانایی بیشتری نیز در انجام واکنش احیای Cr^{VI} خواهد بود. نور لامپ فلورسنت در دامنه طول موج نور مرئی یعنی ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر قرار داشته، در حالی که نور آبی در دامنه ۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر قرار دارد. اسید هیومیک حاوی جایگاههایی به نام کروموفور است، به این خاطر احیای Cr^{VI} حضور نور با شتاب بیشتری انجام می گیرد (Gaberell و همکاران ۲۰۰۳). نور موجب انتقال سریع تر الکترون به استر کروماتی شده (Chen و همکاران ۲۰۱۱) و نیز تشکیل رادیکال پراکسید یا H_2O_2 از گروه های فعال مواد هیومیک را سبب می شود (Polewski و همکاران ۲۰۰۵).

نتیجه گیری

این پژوهش نشان داد که اسید هیومیک بیوچار در هر سه وضعیت نوری بیشترین ظرفیت احیاء کنندگی را داشت. برای اسید هیومیک لئوناردیت، میزان احیای Cr^{VI} در حضور نور آبی حداکثر بوده و بعد از آن نور فلورسنت و سپس تاریکی قرار داشتند. نتایج نشان داد که بیوچار مناسب ترین احیاء کننده برای Cr^{VI} در حضور منابع نوری مختلف به ویژه نور آبی بود. اسید هیومیک حاوی جایگاههایی به نام کروموفور است، به این خاطر احیای Cr^{VI} در حضور نور با شتاب بیشتری انجام می گیرد. نور موجب انتقال سریع تر الکترون به استر کروماتی شده و نیز تشکیل رادیکال پراکسید یا H_2O_2 از گروه های فعال مواد هیومیک را سبب می شود. به نظر می رسد که به منظور کاهش آلودگی و سمیت حاصل از کروم شش ظرفیتی در آب و خاک می توان از احیاء کننده های دوستدار محیط زیست مانند اسید هیومیک که واکنش های آن در حضور نور با شتاب بیشتری انجام می پذیرد، استفاده کرد.

منابع

- Ali, H., Khan, E., Sajad, M. A. 2013. Phytoremediation of heavy metals-concepts and applications. *Chemosphere*, 91, 869-881.
- Amir, S., Hadi, M., Bailly, J. R., Revel, J. C. 2003. Characterization of humic acids extracted from sewage sludge during composting and of their Sephadex® gel fractions. *Agronomie*, 23, 269-275.
- Ashraf, A., Bibi, I., Niazi, N. K., Ok, Y. S., Murtaza, G., Shahid, M., Kunhikrishnan, A., Mahmood, T. 2017. Chromium (VI) sorption efficiency of acid-activated banana peel over organo-montmorillonite in aqueous solutions. *International Journal of Phytoremediation*, 19, 605-613.
- Chen, Y., Senesi, N., Schnitzer, M. 1977. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Science Society of America Journal*, 41, 352-358.
- Chen, S. Y., Huang, S. W., Chiang, P. N., Liu, J. C., Kuan, W. H., Huang, J. H., Hung, J. T., Tzou, Y. M., Chen, C. C., Wang, M. K. 2011. Influence of chemical compositions and molecular weights of humic acids on Cr (VI) photo-reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 197, 337-344.
- Chrysochoou, M., Johnston, C. P. 2012. Reduction of chromium (VI) in saturated zone sediments by calcium polysulfide and nanoscale zerovalent iron derived from green tea extract, In: R.D. Hryciw, A. Athanasopoulos-Zekkos, N. Yesiller (Eds.), *GeoCongress: State of the Art and Practice in Geotechnical Engineering*, pp. 3959-3967.
- Haddad, G., El-Ali, F., Mouneimne, A. H. 2015. Humic Matter of Compost: Determination of humic spectroscopic ratio (E4/E6). *Current Science International*, 4, 56-72.
- Huang, S. W., Chiang, P. N., Liu, J. C., Hung, J. T., Kuan, W. H., Tzou, Y. M., Wang, S. L., Huang, J. H., Chen, C. C., Wang, M. K., Loeppert, R. H. 2012. Chromate reduction on humic acid derived from a peat soil- exploration of the activated sites on HAs for chromate removal. *Chemosphere*, 87, 587-594.
- Madhavi, V., Vijay Bhaskar Reddy, A., Gangadhara Reddy, K., Madhavi, G., Prasad, T. 2013. An overview on research trends in remediation of chromium. *Research Journal of Recent Science*, 2, 71-83.



- Miretzky, P., Cirelli, A. F. 2010. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 1-19.
- Palmer, C. D., Wittbrodt, P. R. 1991. Processes affecting the remediation of chromium - contaminated sites. *Environmental Health Perspectives*, 25, 92-99.
- Park, D., Yun, Y. S., Jo, J. H., Park, J. M., 2005. Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*. *Water Research*, 39(4), 533-540.
- Polewski, K., Slawinska, D., Slawinski, J., Pawlak, A. 2005. The effect of UV and visible light radiation on natural humic acid EPR spectral and kinetic studies, *Geoderma* 126, 291-299.
- Salati, S., Papa, G., Adani, F. 2010. Perspective on the use of humic acids from biomass as natural surfactants for industrial. *Biotechnology Advances*, 29, 913-922.
- Scaglia, B., Tambone, F., Adani, F. 2013. Cr(VI) reduction capability of humic acid extracted from the organic component of municipal solid waste. *Journal of Environmental Science*, 25, 487-494.
- Wang, L., Wang, N., Zhu, L., Yu, H., Tang, H., 2008. Photocatalytic reduction of Cr (VI) over different TiO₂ photocatalysts and the effects of dissolved organic species. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 93-99.
- Wittbrodt, P. R., Palmer, C. D. 1995. Reduction of Cr (VI) in the presence of excess soil fulvic acid. *Environmental Science and Technology*, 29(1), 255-263.
- Wittbrodt, P. R., Palmer, C. D., 1996. Reduction of Cr (VI) by soil humic acids. *European Journal of Soil Science*, 48(1), 151-162.
- Zhilin, D .M., Schmitt -Kopplin, P., Perminova, I. V. 2004. Reduction of Cr (VI) by peat and coal humic substances. *Environmental Chemistry Letters*, 2(3), 141-145.



16th Iranian Soil Science Congress

University of Zanjan, Iran, August 27-29, 2019



Topic for submission: Ecosystem Pollution, Human Health and Bioremediation

Reduction of hexavalent chromium by humic acids derived from biochar and leonardite under various light conditions

Moradkhani^{1*}, P., Oustan², S., Reyhanitabar³, A.

¹ M. Sc. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Tabriz, Iran

² Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Tabriz, Iran

³ Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Tabriz, Iran

Abstract

Reducing Cr^{VI} to Cr^{III} is a common method for removal of Cr^{VI} from contaminated soil and water. Humic acid can be used as electron donor to convert Cr^{VI} into Cr^{III}. In this research, the effect of humic acid (extracted from biochar and leonardite) on chromium reduction under different light conditions (fluorescent light, blue light and darkness) as a factorial experiment based on a completely randomized design with three replications was investigated. The results showed that the main and interaction effects of humic acid and light on the reducing capacity of the samples were significant ($p < 0.01$). To measure the reducing capacity of humic acid samples, a concentration of 0.1mM Cr^{VI} from the source of potassium dichromate in sodium nitrate background solution (0.03 M) at pH 2 in the presence of 0.01g of humic acid in liters under three aforementioned light sources were used. The results showed that biochar humic acid had the highest reduction capacity in all three light sources. For Leonardite humic acid, Cr^{VI} reduction was maximum in the presence of blue light, followed by fluorescence and then darkness. It can be concluded that the blue light with high energy has a great performance for reducing Cr^{VI}.

Keywords: Biochar, Leonardite, Light, Reducing capacity

* Corresponding author, Email: p_moradkhani@yahoo.com