

Pengolahan dan Penspesiesan Logam Berat Di Dalam Kolam

Penstabilan Air Buangan Domestik

LIM BOON TIK

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

NOVEMBER 2002

ABSTRAK

Sistem kolam penstabilan yang dikaji bertempat di Taman Kota Permai, Seberang Perai Tengah, Pulau Pinang. Ia terdiri daripada dua kolam fakultatif yang disusun selari dan satu lagi kolam maturasi yang disusun bersiri kepada dua kolam pertama itu. Sistem kolam ini mengolah air buangan domestik dari taman-taman perumahan berdekatan. Kajian ini mengkaji keberkesanan sistem itu untuk menyingkirkan logam berat (Zn, Cu, Pb & Cd) dalam air buangan domestik dan juga meninjau penspesiesan logam berat itu dalam sistem ini.

Peratusan bagi penyingkiran logam berat yang terlarut daripada influen kepada efluen akhir pada keseluruhan peringkat pengolahan ialah: Zn, (79%); Cu, (63%); Pb, (73%) dan Cd (65%). Keberkesanan penyingkiran bagi logam-logam berat didapati lebih nyata di dalam kolam fakultatif dengan peratusan purata untuk menyingkirkan logam-logam berat dalam kolam ini ialah: Zn, (64%); Cu, (51%); Pb, (64%) dan Cd, (49%).

Spesies logam berat surih tersebut dibezakan dengan menggunakan voltammetri pelucutan anod (ASV) dan kelabilannya terhadap resin chelex bentuk ammonium dalam tatacara berkelompok dan kolam berturutan. Spesies diklasifikasikan sebagai labil ASV, labil sederhana, labil lemah dan lengai. Keputusan yang diperolehi menunjukkan bahawa terdapat sedikit kekurangan dalam peratusan spesies labil ASV dan juga labil sederhana di sepanjang lintasan pengolahan. Bagaimana pun, terdapat pertambahan dalam peratusan bagi dua spesies yang lain. Fenomena ini disebabkan oleh pembentukan kompleks dengan ligan organik dan tak organik yang hadir dengan banyaknya dalam air buangan domestik.

Peratusan kecekapan penyingkiran logam berat surih dalam zarah di sepanjang lintasan pengolahan masing-masing ialah 69% untuk Zn, 68% untuk Cu, 58% untuk Pb, 88% untuk Cd dan 23% untuk Fe. Penspesiesan logam berat dalam zarah dijalankan mengikut prosedur yang membahagikan logam berat zarah kepada 5 pecahan: (a) boleh disalingtukarkan, (b) terikat kepada karbonat, (c) terikat kepada oksida hidrus Fe-Mn (d) terikat kepada jirim organik dan (e) residu. Keputusan yang diperolehi menunjukkan sebahagian besar Cd, Pb dan Zn berada dalam pecahan terikat kepada oksida hidrus Fe-Mn. Peratusan taburan bagi Cd, Pb dan Zn dalam pecahan ini di dalam zarah efluen air buangan masing-masing ialah 58%, 69% dan 74%. Sebaliknya, kebanyakan Cu dalam pecahan terikat kepada jirim organik dan peratusan taburannya ialah 64%.

Di antara logam berat toksik yang dikaji, Zn dan Pb merupakan logam yang paling senang diremobilisasikan apabila berlaku perubahan di alam persekitaran, diikuti oleh Cd. Cu merupakan logam berat yang kurang diremobilisasikan dalam kajian ini.

Treatment and Speciation of Heavy Metals In Domestic Wastewater Stabilization

Ponds

ABSTRACT

The wastewater stabilization pond system in Taman Kota Permai, Seberang Perai Tengah, Penang consisting of two facultative ponds in parallel and a maturation pond connected to each of them in series is being used to treat domestic sewage. This study investigates the removal efficiency of trace metals (Zn, Cu, Pb and Cd) and their speciation in this stabilization pond system.

The percentage of the removal of the dissolved heavy metal concentrations throughout the treatment path from the raw sewage to the final effluent were: Zn, (79%); Cu, (63%); Pb, (73%) and Cd (65%). Most of the removal of these heavy metals was found to occur obvious in the facultative ponds with the mean percentages of the removal of these heavy metal concentrations as follows: Zn, (64%); Cu, (51%); Pb, (64%) and Cd (49%).

Dissolved trace metals species are differentiated utilizing anodic stripping voltammetry (ASV) and their labilities towards ammonium form chelex resin in successive column and batch procedures. Species are classified as being ASV-labile, moderately labile, slowly labile and inert. It was observed that there was some reduction in the percentage of ASV-labile species and moderately labile species along the treatment path. However, there was an increase in the percentage of other two species. This phenomenon could be due to formation of complexes with inorganic and organic ligands that were abundant in the sewage.

The percentages of removal efficiencies of trace particulate heavy metals along the treatment path were 69% for Zn, 68% for Cu, 58% for Pb, 88% for Cd and 23% for ferum. The speciation of particulate heavy metals was carried out according to the procedure which partitions particulate trace metals into five fractions, namely (a) exchangeable, (b) bound to carbonates, (c) bound to Fe-Mn oxides, (d) bound to organic matter and (e) residual. The results showed that Cd, Pb and Zn appeared mainly in the bound to Fe-Mn oxides fraction. The percentages of distribution of Cd, Pb and Zn in the particulates of the final effluents were 58, 69 and 74%, respectively. However, Cu was mainly found in the bound to organic matter fraction and its percentage of distribution was 64%.

Among the toxic metals studied, Zn and Pb are most easily remobilized when there are changes in the environmental conditions, followed by Cd. Cu is the element that is least affected by environmental changes.

ABSTRAK

Sistem kolam penstabilan yang dikaji bertempat di Taman Kota Permai, Seberang Perai Tengah, Penang. Ia terdiri daripada dua kolam fakultatif yang disusun selari dan satu lagi kolam maturasi yang disusun bersiri kepada dua kolam pertama itu. Sistem kolam ini mengolah air buangan domestik dari taman-taman perumahan yang dekat. Kajian ini mengkaji keberkesanan sistem itu untuk menyingkirkan logam berat (Zn, Cu, Pb & Cd) dalam air buangan domestik dan juga meninjau penspesiesan logam berat itu dalam sistem ini.

Peratusan bagi penyingkiran kepekatan logam berat yang berlarut daripada influen kepada efluen akhir pada keseluruhan peringkat-peringkat pengolahan ialah: Zn, (79%); Cu, (63%); Pb, (73%) dan Cd (65%). Keberkesanan penyingkiran bagi logam-logam berat didapati lebih nyata di dalam kolam fakultatif. Peratusan purata untuk menyingkirkan kepekatan logam-logam berat dalam kolam ini ialah: Zn, (64%); Cu, (51%); Pb, (64%) dan Cd, (49%).

Spesies logam berat surih tersebut dibezakan dengan menggunakan voltametri pelucutan anodik (ASV) dan labilitinya terhadap resin chelex berbentuk ammonium dalam prosedur kolum berturut-turutan dan berkelompok. Spesies diklasifikasikan sebagai labil ASV, labil sederhana, labil lemah dan lengai. Keputusan yang diperolehi menunjukkan bahawa terdapat sedikit kekurangan dalam peratusan spesies labil ASV dan juga labil sederhana sepanjang lintasan pengolahan. Namun demikian, terdapat pertambahan dalam peratusan bagi dua spesies yang lain. Fenomena ini disebabkan oleh pembentukan kompleks dengan bahan organik dan bahan inorganik yang hadir dengan banyaknya dalam dalam air buangan domestik.

Peratusan keberkesanan penyingkiran logam berat surih dalam partikulat di sepanjang lintasan pengolahan masing-masing ialah 69 % untuk Zn, 68 % untuk Cu, 58 % untuk Pb, 88 % untuk Cd dan 23 % untuk Fe. Penspesiesan logam berat dalam partikulat dijalankan mengikut prosedur yang membahagikan logam berat partikulat kepada 5 pecahan: (a) boleh disalingtukarkan, (b) terikat pada karbonat, (c) terikat kepada Oksida Fe-Mn (d) terikat kepada jirim organik dan (e) residu. Keputusan yang diperolehi menunjukkan sebahagian besar Cd, Pb dan Zn berada dalam pecahan terikat kepada oksida Fe-Mn. Peratusan taburan bagi Cd, Pb dan Zn dalam pecahan ini di dalam partikulat efluen air buangan masing-masing ialah 58 %, 69 % dan 74 %. Sebaliknya, kebanyakan Cu dalam pecahan terikat kepada jirim organik dan peratusan taburannya ialah 64 %.

Di antara logam berat toksik yang dikaji, Zn dan Pb merupakan logam yang paling senang diremobilisasikan apabila berlaku perubahan di alam persekitaran, diikuti oleh Cd. Cu merupakan logam berat yang kurang diremobilisasikan dalam kajian ini.

Treatment and Speciation of Heavy Metals In Wastewater Stabilization Ponds

ABSTRACT

The wastewater stabilization pond system in Taman Kota Permai, Seberang Perai Tengah, Penang consisting of two facultative ponds in parallel and a maturation pond connected to each of them in series is being used to treat domestic sewage. This study investigates the removal efficiency of trace metals (Zn, Cu, Pb and Cd) and their speciation in this stabilization pond system.

The percentage of the removal of the dissolved heavy metal concentrations throughout the treatment path from the raw sewage to the final effluent were: Zn, (79%); Cu, (63%); Pb, (73%) and Cd (65%). Most of the removal of these heavy metals was found to occur obvious in the facultative ponds with the mean percentages of the removal of these heavy metal concentrations as follows: Zn, (64%); Cu, (51%); Pb, (64%) and Cd (49%).

Dissolved trace metals species are differentiated utilizing anodic stripping voltammetry (ASV) and their labilities towards ammonium form chelex resin in successive column and batch procedures. Species are classified as being ASV-labile, moderately labile, slowly labile and inert. It was observed that there was some reduction in the percentage of ASV-labile species and moderately labile species along the treatment path. However, there was an increase in the percentage of other two species. This phenomenon could be due to formation of complexes with inorganic and organic ligands that were abundant in the sewage.

The percentages of removal efficiencies of trace particulate heavy metals along the treatment path were 69 % for Zn, 68 % for Cu, 58 % for Pb, 88 % for Cd and 23 % for ferum. The speciation of particulate heavy metals was carried out according to the procedure which partitions particulate trace metals into five fractions, namely (a) exchangeable, (b) bound to

carbonates, (c) bound to Fe-Mn oxides, (d) bound to organic matter and (e) residual. The results showed that Cd, Pb and Zn appeared mainly in the bound to Fe-Mn oxides fraction. The percentages of distribution of Cd, Pb and Zn in the particulates of the final effluents were 58, 69 and 74 %, respectively. However, Cu was mainly found in the bound to organic matter fraction and its percentage of distribution was 64 %.

Among the toxic metals studied, Zn and Pb are most easily remobilized when there are changes in the environmental conditions, followed by Cd. Cu is the element that is least affected by environmental changes.

1.0 PENGENALAN

1.1 Latar Belakang

Air buangan domestik amat mencemarkan kerana ia mengandungi bahan-bahan seperti enapan, minyak, najis, skum, bakteria yang patogenik, virus, garam dan logam berat. Maka air buangan domestik perlu diolahkan sebelum ia dibuangkan ke dalam sungai atau laut. Sistem kolam ialah satu cara yang biasanya digunakan untuk mengolahkan air buangan domestik. Sistem pengolahan ini telah digunakan secara luas di semua negara terutamanya di negara-negara tropika seperti Malaysia yang mempunyai cuaca panas yang lebih sesuai serta terdapat tanah luas untuk proses-proses operasi kolam jenis ini.

Secara amnya, pengolahan air buangan melibatkan tiga proses, iaitu pengolahan primer, sekunder dan tersier (Manahan, 1994). Pengolahan primer melibatkan proses fizik seperti mengeluarkan jirim tak terlarutkan, mengurangkan saiz pepejal besar dalam air buangan dan mengeluarkan pepejal terampai. Pengolahan sekunder melibatkan proses biologi. Mikroorganisma dibenarkan untuk menguraikan bahan organik dalam larutan atau dalam ampaiian dengan kehadiran oksigen sehingga tuntutan oksigen biokimia (BOD) air buangan dikurangkan kepada tahap yang dibenarkan oleh Jabatan Alam Sekitar. Air buangan dioksidakan secara biologi di bawah keadaan terkawal demi pertumbuhan bakteria yang optima dan pertumbuhan ini tidak akan mempengaruhi persekitaran.

Jenis-jenis pengolahan sekunder yang biasanya digunakan ialah:

- i) Kolam penstabilan
- ii) Proses penuras leleh, dan
- iii) Proses slaj yang diaktifkan.

Pengolahan tersier melibatkan pelbagai proses yang dilakukan ke atas efluen daripada pengolahan air buangan sekunder. Ini termasuk pengeluaran pepejal terampai, sebatian organik terlarut, sebatian tak organik terlarut dan patogen supaya dapat menghasilkan air yang bersih.

1.1.1 Kolam Penstabilan

Kolam penstabilan dalam proses pengolahan sekunder ialah kolam cetek yang besar dan dikelilingi oleh benteng di mana air buangan mentah diolah dengan proses semulajadi yang melibatkan alga dan bakteria. Kolam ini boleh berfungsi dalam keadaan cuaca yang berbeza. Kolam penstabilan merupakan kolam pengolahan biologi yang lebih popular berbanding dengan loji penuras leleh dan slaj yang diaktifkan kerana faedah-faedah berikut (Ellis, 1983; Hosetti & Frost, 1998):

- (i) Kolam ini dapat mencapai sebarang darjah penulenan pada kos yang rendah dan dengan penyelenggaraan yang minima oleh pekerja kurang mahir.
- (ii) Kolam ini dapat menahan muatan organik dan hidraulik yang berlebihan.
- (iii) Penyingkiran patogen lebih cekap berbanding dengan kaedah lain.
- (iv) Kolam ini berkesan untuk mengolah berbagai-bagai buangan industri dan pertanian.
- (v) Rekabentuk kolam mudah diubahsuaikan mengikut keperluan.
- (vi) Pembinaannya membolehkan tanah pengolahan senang dipulihkan semula untuk tujuan lain.
- (vii) Alga yang tumbuh merupakan sumber makanan protein untuk hidupan akuatik..

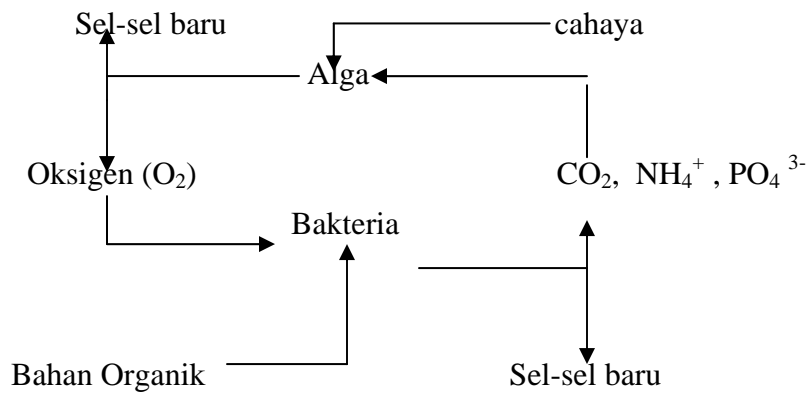
Faktor utama yang mempengaruhi kecekapan kolam penstabilan adalah radiasi sinaran, suhu air, produktiviti alga, dimensi, keluasan dan kedalaman kolam serta masa retensinya (Azov & Shelef, 1982).

1.1.1.1 Jenis Kolam Penstabilan

Terdapat tiga jenis kolam penstabilan, iaitu kolam anaerobik, kolam fakultatif dan kolam maturasi (Mara, 1976).

Kolam anaerobik direkakan untuk menerima air buangan yang mengandungi kandungan organik yang tidak mempunyai oksigen terlarut langsung. Biasanya kolam anaerobik digunakan untuk prapengolahan air buangan yang berkandungan pepejal tinggi. Pepejal akan termendap ke bahagian bawah dan dihadamkan dengan proses anaerobik. Cecair supernatan yang separa tulen disalurkan ke dalam kolam fakultatif untuk pengolahan selanjutnya.

Kolam fakultatif merupakan campuran proses anaerobik dan aerobik. Keadaan aerobik berada di lapisan atas manakala keadaan anaerobik berada di lapisan bawah. Kolam fakultatif digunakan untuk mengolah efluen daripada tangki septik atau kolam prapengolahan anaerobik. Oksigen yang diperlukan untuk mengekalkan keadaan aerobik di lapisan atas diperolehi daripada proses pengudaraan melalui permukaan air dan juga aktiviti fotosintesis alga yang tumbuh semulajadi di dalam kolam di mana terdapat nutrien dan tenaga cahaya yang mencukupi. Bakteria dalam kolam pula menggunakan oksigen untuk mengoksidakan bahan buangan organik dan menghasilkan karbon dioksida dan sel-sel yang baru. Dengan itu, terdapat perkaitan dua hala yang dapat dimanfaatkan bersama (simbiosis) antara alga dan bakteria di dalam kolam (Rajah 1.1).



Rajah 1.1: Simbiosis Antara Alga dan Bakteria Dalam Kolam Penstabilan (Mara, 1976).

Kolam maturasi digunakan sebagai kolam peringkat kedua selepas kolam fakultatif. Fungsi utamanya ialah untuk memusnahkan patogen. Virus dan bacteria najis mati agak cepat kerana persekitaran yang tidak sesuai. Kolam maturasi berkeadaan aerobik pada keseluruhannya.

1.1.1.2 Susunan Kolam Penstabilan

Sistem kolam penstabilan boleh digunakan secara individu atau gabungan beberapa kolam. Untuk keadaan spesifik yang berbeza, reka bentuk sistem yang berbeza digunakan. Terdapat dua jenis susunan sistem kolam penstabilan iaitu bentuk susunan bersiri atau selari. Susunatur dan mod operasi bergantung kepada objektif dan darjah fleksibiliti yang diperlukan.

Susunan kolam bersiri selalunya digunakan untuk muatan organik yang besar. Prestasinya didapati lebih baik jika dibandingkan dengan kolam individu kerana prestasi keseluruhan sistem kolam bersiri hampir sama dengan prestasi satu reaktor aliran plug (Mara,

1976). Bagi sistem kolam selari, ia hanya membenarkan taburan maksima dan muatan organik yang besar tetapi kualiti efluen yang sama dengan sistem kolam tunggal. Bagi tujuan pengolahaan, reka bentuk sistem kolam bersiri selalu digunakan.

1.1.1.3 Kajian Lepas

Penilaian tentang keberkesanan sistem pengolahaan kolam penstabilan (Asairinachan, 1979; John, 1984) telah menunjukkan bahawa sistem ini secara amnya berkesan untuk mengurangkan pencemar seperti BOD dan pepejal terampai di dalam air buangan. Walau bagaimanapun, sehingga kini tidak banyak kajian dibuat di peringkat tempatan atau antarabangsa tentang keberkesanan sistem kolam penstabilan untuk mengurangkan logam berat dalam air buangan.

Kaplan *et al.* (1987) mengkaji satu sistem kolam penstabilan yang mengolahaan air buangan domestik dan mendapati kepekatan logam berat berkurangan sedikit di pelbagai peringkat pengolahaan yang berbeza. Lim *et al.* (1991) mengkaji taburan logam berat di sepanjang lintasan pengolahaan sesuatu kolam penstabilan yang mengolahaan air buangan campuran domestik dan penternakan khinzir. Keputusan yang diperolehi menunjukkan bahawa kolam penstabilan berjaya mengurangkan kepekatan purata Zn dan Cu. Peratusan kekurangan bagi Zn dan Cu masing-masing ialah 87 % dan 96 % dalam efluen akhir air buangan. Kekurangan ini mungkin disebabkan oleh pemendakan partikulat dan penjerapan logam berat pada permukaannya.

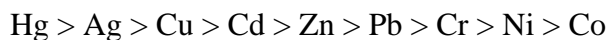
Memandangkan kolam penstabilan semakin popular digunakan untuk mengolahaan air buangan domestik dan industri, maka lebih banyak kajian patut dijalankan tentang nasib serta taburan logam berat dalam air buangan tersebut di atas. Ini kerana logam berat mempunyai pengaruh ekologi yang ketara disebabkan oleh ketoksikan dan sifat logam terkumpul yang

berkekalan di alam sekitar. Ia tidak boleh disingkirkan melalui sebarang proses kimia yang biasa dan hanya bertukar bentuk ataupun ciri-ciri kimianya apabila bergabung dengan unsur yang lain secara kimia (Florence & Batley, 1980). Ini menjadikan logam berat kekal dalam alam sekitar dan mengalami bioakumulasi dalam rantai makanan dan tidak mengalami kitaran biologi (Pardo *et al.* 1990).

1.2 Kepentingan Logam Berat Terhadap Kesihatan Manusia

Sejak tahun ke-70an, penggunaan logam berat dalam kehidupan harian kian bertambah dan telah menghasilkan bahan buangan yang mengandungi kepekatan logam berat yang tinggi. Bahan buangan yang tidak diberikan perhatian telah membawa kesan bahaya kepada haiwan dan tumbuhan di persekitaran. Bukti yang kukuh telah diperolehi daripada kajian yang dijalankan oleh ahli sains bila mereka menganalisisan enapan sungai yang berdekatan dengan bandar dan dibandingkan dengan kawasan yang bebas daripada aktiviti manusia (Chester & Voutsinou, 1981; Modak *et al.*, 1992; Seng *et al.*, 1995; Lopez-Sanchez *et al.* 1996; Lim & Hoi, 1997). Masalah yang dihadapi daripada ketidakseimbangan ini ialah keracunan sistem biologi yang tidak dapat bersesuaian dengan kuantiti logam berat yang tinggi. Dengan kesedaran yang ada pada manusia tentang bahayanya aktiviti ini terhadap alam sekitar kita, undang yang ketat serta kegiatan pengekstrakan semula logam berat telah diperkenalkan. Banyak logam berat terekstrak semula daripada air buangan sebelum didiscaj. Bahan buangan tertentu dikawal dan dielakkan daripada terbuang ke dalam alam sekitar secara terus (Harrison & Laxen, 1981)

Mengikuti Bryan (1976), ketoksikan logam berat terhadap organisma akuatik secara amnya menurun mengikut skala berikut:



Walaupun ketoksikan logam-logam ini kurang berbanding dengan raksa, tetapi kesan terhadap organisma akuatik tidak boleh diabaikan terutamanya bagi kadmium dan plumbum. Selain daripada kadmium dan plumbum, logam-logam lain merupakan logam yang diperlukan untuk kesihatan tubuh. Kadmium dan plumbum sebaliknya merupakan pencemar yang merbahaya yang boleh menyebabkan pelbagai penyakit dan membawa maut. Berikut dibincangkan kesan setiap logam berat terhadap kesihatan manusia dan alam persekitarannya.

1.2.1 Kadmium

Secara semulajadi, logam ini jarang wujud di dalam persekitaran ataupun hadir dalam kuantiti yang surih sahaja. Hanya kebelakangan ini, kadmium semakin banyak wujud di persekitaran kerana penggunaan kadmium semakin tambah. Sumber-sumber utama kadmium ialah bateri Ni-Cd, aloi, kegiatan pengelektrosaduran dan pembuat polivinil plastik.

Kadmium tidak mustahak untuk kesihatan manusia. Ia mengumpul di dalam tubuh sepanjang usia dan membawa maut apabila sebanyak 100-1200 mg Cd hadir dalam tubuh (Hodges, 1977). Antara penyakit yang biasa di bawa oleh keracunan kadmium ialah tekanan darah tinggi, kerosakan ginjal, pemusnahan tisu testikular dan sel-sel darah merah dan juga penyakit itai-itai. Sifat kimia bagi kadmium adalah sama dengan zink di mana kedua-dua unsur logam ini sering mengalami proses geokimia bersama. Kedua-dua logam ini wujud dalam keadaan pengoksidaan +2 di dalam air. Oleh kerana sifat kadmium yang sama dengan

zink, maka kadmium boleh menggantikan tapak pengaktifan zink bagi molekul enzim. Menurut Manahan (1994), kadmium akan mengubah stereokimia enzim dan seterusnya mengganggu aktiviti-aktiviti pemangkinannya. Manakala Gudzovsky (1993) mengatakan bahawa kadmium juga akan menggantikan zink dan terikat dengan kumpulan karbonil, amina dan sulfida dalam protein dan seterusnya mengganggu metabolisme biasa dalam enzim.

1.2.2 Kuprum

Kuprum merupakan unsur surih yang diperlukan dalam tubuh manusia kerana ia menolong dalam sintesis hemoglobin. Mengikut Hodges (1977), keperluan seorang dewasa setiap hari ialah 1-2 mg. Jika sebanyak 5-50 mg kuprum dimakan sekali gus, ia mengakibatkan keracunan. Kuprum yang berlebihan ini akan terkumpul dalam hati dan limpa ("Environmental Mutagen Society", 1978). Kandungan Cu yang tinggi akan menyebabkan ia terikat kepada kumpulan sulfidril dalam protein dan merencatkan aktiviti enzim. Dalam sesuatu sistem air, kepekatan Cu sebanyak 1 mg/L akan bertoksik kepada tumbuhan dan haiwan (Davis *et al.*, 1974). Bagaimanapun, garam kuprum yang terlarut dalam air seperti CuCl_2 dan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ adalah sangat bertoksik pada kepekatan diantara 0.01-0.02 mg/L (Rusin, 1993). Asid humik, asid glutamik dan EDTA didapati berkesan mengurangkan ketoksikan kuprum kepada organisma akuatik dengan membentuk kompleks dengannya (Florence & Batley, 1980). Punca pencemaran kuprum dalam air adalah akibat daripada penggunaan racun alga atau racun perosak. Selain itu, pembakaran bahan api hidrokarbon dalam industri, kilang peleburan dan pembuatan bahan kuprum, gas ekzos kenderaan dan bahan buangan najis juga akan membawa kepada pencemaran kuprum.

1.2.3 Ferum

Ferum ialah unsur yang paling banyak dijumpai di dalam kerak bumi. Ia merupakan bahan pembina asas untuk tanah dan juga bahan organik. Ferum merupakan logam yang penting dalam semua sistem air semulajadi. Ini kerana ia ialah nutrien untuk alga, tumbuhan peringkat tinggi, dan juga untuk organisme akuatik yang lain. Ia memainkan peranan yang penting dalam sistem biologi kerana ferum sendiri ialah sebahagian daripada molekul porfirin dan protein yang bertindak sebagai pembawa oksigen dan mengambil bahagian dalam tindak-tindak balas pengoksidaan-penurunan biokimia. Ferum heme merupakan bentuk ferum yang paling senang diserap oleh manusia. Seorang dewasa memerlukan 10-15 mg Fe setiap hari dan dos maksima yang boleh ditanggung oleh seseorang dewasa ialah 3 g/hari (Hodges, 1977). Kanak-kanak pula hanya memerlukan 5-10 mg Fe setiap hari.

Selain daripada menjadi nutrien, ferum berperanan sebagai pembersih logam berat di kawasan campuran antara air sungai dan air laut. Air sungai mengandungi kepekatan ferum yang tinggi yang terdiri daripada koloid oksida ferum dan bahan organik yang caj negatif (Benes & Giessing, 1974; Benes *et al.* 1976). Apabila koloid oksida bertemu dengan air laut, caj yang ada pada koloid akan dineutralkan dan sebatian ini kemudian terflokulat dan akhirnya termendak. Apabila proses pemendakan berlaku, ia akan membawa bersamanya kebanyakan logam berat lain yang larut dalam air, serta sedikit bahan humik dari sungai. Logam-logam yang terlepas dalam proses ini akan memasuki ke dalam laut sebagai satu spesies terserap pada partikel koloid asid humik, oksida ferum terhidrat atau campuran humik dan oksida ferum yang berjisim rendah.

1.2.4 Mangan

Mangan berperanan sama seperti ferum dari segi bahan bina untuk tanah. Sebanyak 0.1% kerak bumi terdiri daripada mangan. Ia boleh dijumpa dalam air sungai, tasik dan air laut. Kewujudan mangan dalam persekitaran berasal daripada dua punca. Punca pertama ialah melalui hakisan tanah dan kemudiannya pengangkutan spesies-spesies logam dalam partikulat. Punca kedua ialah melalui proses-proses kimia dan biologi terhadap tanah.

Dalam air, mangan biasanya wujud dalam 2 keadaan pengoksidaan iaitu Mn(II) dan Mn(IV). Dalam keadaan teroksida, Mn(II) tidak stabil dan akan ditukarkan kepada Mn(IV) sebagai mangan oksida yang tak larut dalam air, ia kemudian termendak ke dasar sungai sebagai enapan.

Mangan diperlukan untuk kesihatan tubuh dalam kuantiti yang kecil sahaja. Mengikut nilai piawai WHO, kepekatan Mn dalam air minuman yang dibenarkan ialah 0.1 mg/L (Klein, 1969). Tahap maksima kepekatan Mn dalam perairan ialah 50 mg/L. (Laws, 1993). Mangan yang berlebihan dalam tubuh boleh mengakibatkan kerosakan limpa. Kelebihan Mn dalam air akan menjadikan air kelihatan keruh.

Kitaran hidup mangan dan ferum dalam persekitaran air telah dikaji dengan luasnya oleh ahli sains. Proses pemendakan dan pelarutan mangan terhidrat dan oksida ferum kerana perubahan pH merupakan satu mekanisma tampan yang penting untuk mengawal kepekatan fosforus dan logam-logam berat dalam air. Oksida mangan (nombor pengoksidaan, +4) lebih senang diturunkan daripada oksida ferum dalam keadaan pembekalan oksigen yang semakin berkurangan, pelarutan mangan (nombor pengoksidaan +2) daripada enapan sungai dan tasik akan berlaku berbanding dengan ferum.

1.2.5 Plumbum

Plumbum bukan sebagai bahan yang mustahak kepada metabolisme tubuh manusia. Ia ialah logam berat yang amat toksik. Plumbum ialah perencat enzim dan ia senang digabungkan dalam struktur enzim dengan utamanya kumpulan sulfidril (-SH). Ia juga merencatkan pembinaan heme dan penggunaan ferum di dalam badan (Hodges, 1977). Plumbum diserap oleh manusia melalui dua saluran, iaitu melalui saluran penghadaman dan melalui paru-paru. Sebanyak 5-10 % plumbum yang di makan diserapkan ke dalam tubuh manakala 30-50 % plumbum yang dihidu diserapkan oleh tubuh manusia.

Tahap kepekatan plumbum dalam darah manusia yang dikatakan melebihi takat optimum dan bertoksik adalah 40 µg/100 g untuk kanak-kanak dan 80 µg/100g untuk orang dewasa (Hammond, 1978). Pendedahan plumbum kepada kanak-kanak pada jangka masa yang panjang akan merencatkan akal pada kanak-kanak tersebut. Manakala keracunan plumbum yang ringan akan menyebabkan penyakit anaemia. Selain daripada itu, kepekatan plumbum melebihi had keselamatan akan membawa kerosakan otak, masalah perlakuan, penyakit buah pinggang, kehilangan deria pendengaran.

1.2.6 Zink

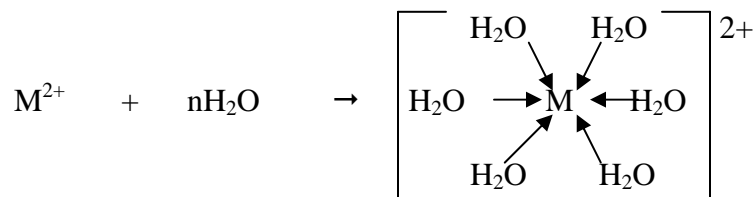
Zink ialah unsur yang diperlukan oleh tubuh manusia dan haiwan. Zink ialah komponen untuk banyak jenis enzim. It terlibat dalam proses sintesis RNA dan DNA. Zink juga bertindak untuk mengurangkan ketoksikan yang dibawa oleh kadmium dan kuprum. Kekurangan Zn akan membantut pertumbuhan, kehilangan rambut dan memberi kesan buruk kepada kelenjar kelamin. Mengikut Hodges (1977), manusia memerlukan 10-15 mg/hari untuk kesihatan tubuh. Walaupun zink kurang toksik kepada manusia, ia adalah toksik kepada ikan dan lain-lain haiwan akuatik dalam kuantiti yang kecil. Didapati kepekatan Zn^{2+}

sebanyak 0.3 mg/L dalam air pun sudah toksik kepada sesetengah ikan dan siput air. Ketoksikan zink berkurangan apabila pHnya bertambah (Solbe, 1974).

1.3 Penspesiesan Logam Berat Dalam Air.

Penspesiesan logam berat ialah penentuan kepekatan logam berat dalam berbagai bentuk fizik kimianya, yang menyumbang kepada kepekatan total logam tersebut dalam sampel air (Florence & Batley, 1977). Sejak kebelakangan ini, penspesiesan logam menjadi semakin penting dalam kajian kimia persekitaran kerana penyukatan kepekatan total tanpa mengambil kira bentuk fizik kimianya tidak memberi gambaran sebenar tentang ketoksikan serta pengangkutan logam berat dalam sesuatu sistem akuatik. Maka, untuk memahami dan seterusnya mencegah pencemaran alam sekitar oleh logam berat, adalah penting untuk menentukan bentuk fizik kimianya serta interaksi di antara bentuk-bentuk ini.

Spesies-spesies logam yang mungkin wujud dalam sesuatu sistem air adalah seperti di Jadual 1.1. Bentuk yang paling ringkas bagi logam dalam air ialah ion logam terhidrat (satu ion logam dikelilingi oleh molekul air), biasanya ia membawa caj positif dengan nilainya +2 untuk kebanyakan logam (M^{2+})



Ion-ion logam berat juga akan membentuk gabungan lemah (secara elektrostatik) dengan anion untuk menjadi pasangan ion seperti berikut.

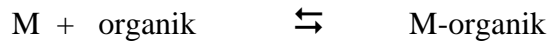


Jadual 1.1: Spesies-spesies Logam Berat Dalam Sesuatu Fasa Aqueus (Florence & Batley, 1977; Laxen, 1981).

Bentuk kimia fizik	Contoh	Garis pusat (nm)
Partikulat	Ditahan oleh kertas turas membran 0.45 μm	> 450
Ion logam terhidrat ringkas	$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	0.8
Kompleks tak organik	CdCl^+ , PbCO_3	1
Komplek organik	Cu^+ & asid fulvik	2 - 4
Terserap pada koloid tak organik	Pb^{2+} / Fe_2O_3	10 - 500
Terserap pada koloid organik	Cu^{2+} / asid humik	10- 500
Terserap pada campuran koloid organik / tak organik	Cu^{2+} / asid humik / Fe_2O_3	10 - 500

Cas yang dibawa oleh pasangan ion juga boleh wujud dalam bentuk neutral atau negatif selain daripada caj positif yang dipamerkan di atas.

Berbeza dengan pasangan ion, logam membentuk ikatan yang lebih kuat dengan molekul organik untuk membentuk kompleks.



Kompleks ini mungkin kompleks ringkas hasil gabungan bersama asid amino atau kompleks yang lebih besar apabila ia bergabung bersama asid humik yang hadir dalam kuantiti yang banyak dalam air semulajadi. Jisim molekulnya dalam lingkungan dari 300 sehingga gandaan 1000.

Logam yang wujud sebagai ion bebas, pasangan ion atau molekul organik berjisim rendah diambilkira sebagai bahagian terlarut. Bentuk logam yang tak larut dalam air dianggap sebagai koloid (saiznya dalam lingkungan 0.001- 1.0 μm) atau partikulat ($> 1.0 \mu\text{m}$). Biasanya ahli kimia menganggap spesies logam yang melalui kertas turas membran (0.45 μm) sebagai spesies-spesies terlarut dalam air.

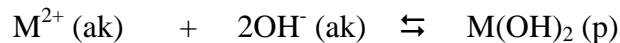
Logam mungkin bergabung dengan partikel yang terdiri daripada bahan organik, tak organik atau campuran kedua-duanya. Logam bergabung dengan partikel hasil daripada proses-proses yang berbeza. Logam mungkin membentuk sebahagian daripada partikel. Sebagai contoh, tanah liat dan mineral dengan semulajadi mengandungi logam dalam kekisi hablurnya. Logam juga membentuk mendakan apabila keterlarutannya melebihi had keterlarutannya. Organisma seperti alga dan bakteria juga menyerap logam dan seterusnya membentuk satu bentuk partikel. Barangkali proses paling biasa berlaku di antara logam dan partikel ialah penjerapan.

1.4 Proses-Proses dan Interaksi di antara Spesies-Spesies Logam

Proses seperti kawalan keterlarutan, penjerapan, pengkompleksan, tindak balas redoks dan pemetilan (methylation) dapat mengawal interaksi di antara spesies logam yang berbeza. Setiap logam mempunyai tindak balas yang berbeza terhadap proses yang berbeza, maka satu kesimpulan am tidak dapat dibuat untuk kesemua logam berat sebagai pencemar di dalam air.

1.4.1 Kawalan Keterlarutan

Keterlarutan ditakrifkan sebagai kebolehan sesuatu logam kekal dalam larutan. Garam sesuatu logam akan melarut dalam larutan sehingga ia menjadi tepu dan membentuk mendakan seperti yang ditunjukkan di bawah:



Biasanya, keterlarutan dikawal oleh kepekatan ion-ion OH^{-} . Selain daripada itu, kepekatan ion karbonat juga ialah salah satu pengawal keterlarutan yang penting.

Adalah penting diingatkan bahawa logam juga bergabung bersama ion atau kompleks dalam larutan. Tindak balas - tindak balas ini telah meningkatkan keterlarutan logam dalam air kerana masing-masing bersaing untuk merebut ion logam M^{2+} . Maka, nilai keterlarutan logam terukur biasanya didapati lebih tinggi daripada nilai teorinya secara pengiraan. Biasanya kepekatan logam dalam air jarang melebihi had keterlarutannya dan menyebabkan pemendakan kecuali air yang mengandungi kepekatan sulfida yang tinggi hasil penurunan sulfat kepada sulfida oleh bahan organik dalam keadaan tanpa oksigen.

1.4.2 Pengkompleksan

Logam berat bergabung dengan kuat bersama sebatian organik kerana banyak sebatian organik mempunyai pasangan elektron bebas yang boleh didermakan kepada ion logam untuk membentuk ikatan datif. Gabungan ini berlaku dengan pembentukan kompleks.

Logam masing-masing menunjukkan kekuatan yang berbeza apabila membentuk kompleks dengan bahan organik. Kuprum dan raksa membentuk kompleks organik yang sangat stabil berbanding dengan logam seperti Zn, Mn, Cd, Fe dan Pb. Pengkompleksan logam oleh bahan organik dalam air boleh menambahkan keterlarutan logam dalam air sekiranya kompleks yang terbentuk ialah bahan terlarut. Kesan keterlarutan yang dibawa oleh pengkelatan telah diperhatikan untuk banyak jenis unsur (Koshy *et al.*, 1969a, 1969b). Setengah pengkelat tidak berlarut dalam air, maka pengkelatan dengan logam akan memendakan logam yang larut itu. Dalam sistem air semulajadi, banyak bahan partikulat mengandungi sebatian organik yang boleh mengkelatkan logam yang terlarut, dengan ini ia akan mengeluarkannya daripada larutan. Pengkelatan oleh sebatian organik juga boleh menstabilkan keadaan pengoksidaan sesuatu logam. Sebagai contoh, pengkelatan yang dibawa oleh bahan organik semulajadi boleh menstabilkan ferum(II) dalam air semulajadi yang terdedah(aerated) dan seterusnya membantut proses pengoksidaannya ke ferum(III) (Thesis & Singer, 1974).

Pengkelat di dalam persekitaran boleh diklasifikasikan kepada dua jenis, pengkelat 'labil' dan pengkelat 'tak-labil'. Pengkelat yang labil seperti kompleks EDTA-logam akan berubah kestabilannya walaupun terdapat sedikit perubahan pH dalam larutannya, dan kompleks ion logam bersedia bertukar dengan ion logam yang sama yang belum membentuk kompleks. Pengkelat tak labil mempunyai pemalar kestabilan yang tinggi dan juga biasanya mempunyai molekul besar untuk membentuk satu kurungan di sekeliling ion logam pusat supaya ia tidak senang bertukar dengan ion logam yang lain dalam larutan. Contohnya ialah vitamin B₁₂ (Kobalamin).

1.4.3 Penjerapan

Logam terikat pada permukaan partikel dalam air hasil daripada kedua-dua interaksi fizik (elektrostatik) atau kimia, dalam tindak balas berbalik:



Secara amnya, ion ringkas (M^{2+}) dan juga pasangan ion (MOH^+) ialah spesies-spesies yang akan terjerap. Bagaimanapun, ada bukti telah menunjukkan sesetengah spesies kompleks organo-logam juga terjerap.

Proses penjerapan logam berlaku pada banyak jenis permukaan semulajadi seperti tanah liat dan partikel humik. Permukaan penjerapan semulajadi yang paling penting ialah mendakan hidroksida pada ferum dan mangan. Proses penjerapan banyak bergantung kepada pH larutan. Secara amnya, $\sigma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mempamerkan kapasiti yang paling kecil. Penjerapan bagi logam, Pb, Cu, Cd, dan Zn pada permukaan bahan-bahan berikut mengikut turutan menurun ialah:

Asid humik > asid nitriltriasetik (NTA) > glisin = tartrat > fosfat

Kecenderungan sesuatu permukaan menjerap logam mengikut turutan menurun berikut:

Hg > Pb > Cu > Zn > Cd > Ni > Co.

Bahan organik koloid yang hadir dalam air semulajadi mungkin berjaya menjerap logam-logam surihan apabila ia bersaing dengan oksida logam hidrus Fe-Mn. Florence & Batley (1977) dalam satu kajian tentang air lembut pada pH di antara 6.0 dan 6.1 menunjukkan bahawa lebih daripada 50% Cu terserap pada koloid organik, tetapi peratusan Cu terserap pada koloid tak organik tidak dapat diukur walaupun sebahagian daripadanya

sepatutnya terjerap pada permukaan bahan tak organik pada pH ini. Di dalam air buangan domestik, kompleks organo-logam mungkin membentuk satu spesies yang penting juga.

1.4.4 Tindak Balas Redoks

Banyak jenis logam boleh menukarkan keadaan pengoksidaan di dalam alam sekitar. Ini berlaku oleh proses pemindahan elektron seperti yang ditunjukkan dibawah



Ferum dan mangan ialah dua jenis logam penting yang mengambil bahagian dalam tindak balas redoks. Bentuk terturunnya, Fe(II) dan Mn(II), terlarut dalam air dan enapan di mana oksigen tidak hadir. Bagaimanapun, bentuk teroksidanya, Fe(III) dan Mn(IV), ialah sebatian yang tak terlarut. Kedua-dua ion logam termendak sebagai hidroksida logam masing-masing di dalam air yang kaya dengan oksigen. Mendakan-mendakan ini menghasilkan permukaan baru untuk menjerap ion-ion logam dalam air.

Sesetengah logam menunjukkan ciri-ciri berlainan bila keadaan pengoksidaannya berubah. Sebagai contoh, spesies logam Cr(VI) sangat bertoksik, tetapi dalam keadaan terturun, spesies Cr(III), merupakan sejenis nutrien yang penting

1.4.5 Pemetilan

Sesetengah pencemar logam boleh dimetilkan dalam air atau enapan. Logam-logam ini termasuk raksa, timah dan plumbum. Pemetilan logam biasanya dibawa oleh bakteria. Tetrametil ialah spesies plumbum yang tak terion dalam air, tetapi ia ialah bahan yang senang meruap, dan boleh memindah dari persekitaran akuatik ke udara.

1.5 Penspesiesan Logam dan Kesan-kesan Biologinya Terhadap Organisma-organisma Akuatik

Prinsip utama dalam strategi kawalan pencemaran ialah mengelakkan sesuatu sistem biologi daripada kesan buruk kerana pencemaran oleh logam. Maka adalah penting untuk mengetahui tindak balas sesuatu sistem terhadap spesies-spesies sesuatu logam dalam air.

Pengambilan logam oleh organisma akuatik ringkas seperti fitoplankton ialah penyerapan melalui membran biologinya. Ikan juga mengambil logam melalui membran insangnya. Hanya spesies-spesies tertentu sesuatu logam boleh melalui membran ini dan dikatakan spesies yang bioterserap. Bagaimanapun, penyuap turas seperti kerang dan tilam memperoleh nutrien dengan memproses partikulat dari enapan. Organisma ini tinggal dipermukaan enapan dan memperoleh logamnya dengan menghadamkan partikel enapan yang termakan. Dalam kes ini, bioterserap sesuatu logam bergantung kepada gabungan logam ini dengan partikel enapan.

Logam yang diserap oleh fitoplankton boleh membawa dua kesan buruk kepada rantai makanan dimana fitoplankton menjadi pembekal primer. Kesan pertama ialah logam yang diserap oleh fitoplankton memasuki rantai makanan kerana fitoplankton di makan oleh organisma akuatik seperti ikan dan lain. Kesan kedua ialah kepekatan logam mungkin sampai ke tahap toksik dan tidak sesuai di makan oleh organisma yang lebih tinggi. Dengan ini ia telah mempunyai kesan teruk kepadanya sebagai punca makanan yang penting dan seterusnya kepada ekosistem akuatik.

Laxen (1981) dalam usaha merumuskan kesan biologi logam terhadap organisma akuatik mendapati ketoksikan kebanyakan logam terhadap fitoplankton dalam satu tasik dapat dikurangkan kalau ditambahkan bahan-bahan seperti asid humik, enapan atau agen

pengkompleksan yang kuat, seperti asid nitriloasetik (NTA). Enapan yang berkepekatan 7.6 mg/L didapati mengurangkan bioterserap sesuatu logam kepada organisma akuatik. Beliau juga mengatakan bahawa fitoplakton mempunyai mekanisma untuk mempertahankan diri tentang ketoksikan logam dengan menguculkan bahan organik yang berdaya membentuk kompleks di persekitaran akuatik, maka penyerapan olehnya akan berkurangan.

1.6 Kaedah Penspesiesan

Pada dasarnya dua pendekatan telah digunakan. Pertamanya ialah kaedah pengiraan dengan program komputer. Pendekatan kedua ialah penyukatan secara eksperimen.

1.6.1 Kaedah pengiraan

Dengan perkembangan yang pesat dalam teknologi maklumat, kaedah ini semakin popular di kalangan ahli kimia yang mengkaji pentaburan spesies logam surih dalam air. Ini kerana kaedah ini tidak menghadapi masalah seperti pengumpulan sampel, pencemaran sampel serta cara penyimpanannya (Florence & Batley, 1980). Biasanya, penyedidik menggunakan pemalar penstabilan yang diterbitkan secara individu atau berpasangan untuk mengira kepekatan penstabilan sesuatu spesies logam – ligan. Cara ini tidak sesuai kerana sebarang sistem air semulajadi mempunyai banyak jenis logam berupaya bertindak balas dengan satu jenis ligan; dan banyak jenis ligan berupaya bertindak balas dengan satu jenis logam. Kepekatan pemalar penstabilan sebarang spesies hanya dapat diperolehi dengan betul jikalau semua ekulibria yang bersaing dalam larutan dapat diambil kira. Maka pengiraan ini menjadi sangat kompleks dan hanya dapat dikira dengan menggunakan program komputer.

Pengiraan penspesiesan logam dengan menggunakan model program komputer mungkin sesuai untuk logam seperti kalsium dan magnesium kerana kekekatannya dalam air

semulajadi agak tinggi, tetapi susah mendapat keputusan yang tepat bagi penspesiesan logam berat kerana kepekatannya dalam sistem air semulajadi rendah dan penggunaan data pemalar penstabilan yang tidak tepat. Kekurangan maklumat tentang penjerapan partikel dan keadaan yang tidak stabil yang wujud dalam kebanyakan sistem air juga ada masalahnya.

Halangan utama kepada kaedah penggunaan model program komputer dengan berjaya ialah kekurangan data termodinamik yang tepat tentang penspesiesan logam dalam air. Tiada data tepat yang boleh diperolehi untuk interaksi di antara ion-logam dengan ligan semulajadi, terutamanya partikel koloid yang hadir dalam air semulajadi. Sebenarnya, sifat dan kepekatan ligan ini biasanya tidak diketahui. Tambahan pula, masih banyak pertikaian tentang nilai kebanyakan kompleks tak organik ringkas dalam air. Sebagai contoh pemalar pembentukan spesies kuprum, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, masih dalam pertikaian. Oleh yang demikian, keputusan penspesiesan yang menggunakan kaedah pengiraan model program komputer masih jauh berbeza daripada nilai yang sebenarnya.

Kaedah pengiraan dengan program komputer ialah satu kaedah yang maju, ia akan memberi sumbangan yang besar tentang penspesiesan logam dalam air sekiranya data termodinamik yang tepat dapat dikumpulkan. Maka, usaha patut dijalankan untuk mengenalpastikan ligan-ligan penting dalam air semulajadi serta nilai-nilai pemalar penstabilannya dengan menggunakan alatan yang maju dan sensitif.