

# Mekanisma pembantutan tabii ke atas logam berat Pb oleh tanah formasi Kenny Hill di kawasan Air Hitam, Puchong, Selangor

WAN ZUHAIRI WAN YAACOB DAN ANNE CHONG SHIK FONG

Program Geologi, Pusat Sains Sekitaran dan Sumber Alam, Fakulti Sains dan Teknologi  
Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 Bangi, Selangor

**Abstrak:** Kajian mekanisma pembantutan tabii oleh beberapa komponen tanah formasi Kenny Hill di Air Hitam, Puchong, Selangor ke atas logam berat Pb dilakukan dengan menggunakan ujian penjerapan logam berat dan analisis ekstraksi jujukan terpilih. Ujian penjerapan logam berat Pb oleh sampel tanah Air Hitam menunjukkan peningkatan kadar penjerapan mengikut faktor masa (1, 7, 18 dan 24 jam). Hasil analisis ekstraksi jujukan terpilih secara kualitatif menunjukkan ion  $Pb^{2+}$  paling banyak dibantutan menerusi mekanisma kation tertukarganti berbanding mekanisma pemendakan dengan karbonat dan bahan amorfus (hidroksida/oksida). Mekanisma pembantutan logam berat Pb dalam komponen tanah di Air Hitam paling banyak dibantutan dalam fraksi kation tertukarganti dan didapati meningkat mengikut faktor masa penjerapan (1, 7, 18, 24 jam).

**Abstract:** Selective sequential extraction (SSE) and batch equilibrium test (BET) were used in this study to determine the natural attenuation mechanisms of clay soil components from Kenny Hill formation in Air Hitam, Puchong, Selangor. The experimental results from BET shows that the adsorption rate for  $Pb^{2+}$  in Air Hitam soil increased with time (1, 7, 18 and 24 hours). The heavy metals extraction for  $Pb^{2+}$  from selective sequential extractions indicates qualitatively that heavy metals retention via exchangeable mechanisms are more dominant and higher than heavy metals precipitated with carbonates and amorphous materials (oxides/hydroxides). The natural attenuation mechanisms of Pb in the soil components from Air Hitam which are most highly retained via exchangeable mechanisms is found to increase with time (1, 7, 18 and 24 hours).

## PENDAHULUAN

Logam berat merupakan salah satu jenis kumpulan pencemar yang dijumpai dengan meluas dalam tanah terutamanya di kawasan tapak pelupusan sisa (*landfill*). Tessier *et al.* (1979) mendapati bahawa sebahagian besar peratusan jumlah Zn di dalam tanah yang tercemar dan sedimen berasosiasi dengan oksida ferum dan mangan. Bagi nikel pula, pembantutan Ni melibatkan mekanisma penjerapan manakala bagi plumbum, tindakbalas dengan liat, fosfat, karbonat, hidroksida dan bahan organik tanah sering berlaku (EPA, 1992).

Sehingga ke hari ini, kaedah umum yang diterima ramai untuk mengkaji spesiasi kimia logam berat di dalam tanah adalah kaedah analisis ekstraksi jujukan terpilih (*selective sequential extraction*). Kaedah ini digunakan dengan meluas untuk menilai potensi penyebaran bahan pencemar logam berat dalam tanah dan untuk mengkaji penyebaran logam berat dalam fasa geokimia (Ianni *et al.*, 2001). Asas disebalik kaedah ini adalah penggunaan reagen kimia yang sesuai dan efektif dalam memutuskan ikatan antara logam berat secara selektif daripada fraksi tanah yang spesifik (Yong *et al.*, 1993, 1999a).

Terdapat lima mekanisma atau fasa pengikatan logam berat yang umum iaitu fasa tertukarganti, karbonat, oksida

dan hidroksida amorfus, organik dan fraksi lebihan (Yong, 2001).

## BAHAN DAN KAEDAH

Sampel tanah formasi Kenny Hill diperolehi dari kawasan perlupusan sisa Air Hitam di Puchong, Selangor. Persampelan secara rawak dilakukan. Tanah yang kering dihancurkan dengan agate mortar dan diayak menggunakan ayak bersaiz 63 mm. Tanah yang melepasi ayak bersaiz 63 mm digunakan untuk analisis kimia. Ujian penjerapan logam berat dilakukan terlebih dahulu dengan menggunakan kaedah *batch adsorption tests* (BET) sebelum pengestrakan dilakukan. Satu set larutan yang mempunyai kepekatan logam berat Pb 400 ppm disediakan. Empat gram tanah kering bersaiz 63 mm dimasukkan ke dalam tiub propilena yang masing-masing berisi larutan logam berat  $Pb^{2+}$  dengan nisbah tanah: larutan adalah 1:10. Larutan campuran logam berat-tanah yang terhasil dibiarkan berinteraksi dalam tiub propilena selama 24 jam untuk mencapai keseimbangan. Selepas 24 jam, larutan diemparkan dan cecair jernih dikeluarkan dengan menggunakan pipet untuk analisis logam berat menggunakan AAS. Baki tanah dibasuh dengan 8 ml air suling. Sampel tanah diempar sekali lagi dan air basuhan dibuang. Langkah yang sama diulangi dengan

menggunakan masa yang berlainan iaitu pada masa 1 jam, 7 jam, 18 jam dan 24 jam.

## ANALISIS EKSTRAKSI JUJUKAN TERPILIH

Kaedah analisis jujukan terpilih ini yang digunakan dalam kajian ini adalah berdasarkan kepada kaedah yang telah digunakan oleh beberapa pengkaji terdahulu diantaranya ialah oleh Tessier *et al.* (1979); Yanful *et al.* (1988) dan Yong *et al.* (1993, 1999a, b).

### Fraksi kation tukarganti

Dua gram baki tanah yang setiap satunya mengandungi kandungan logam berat  $Pb^{2+}$  dimasukkan ke dalam tiub pengempar plastik. Kemudian, 8 ml larutan 1.0 M larutan pengekstrak  $KNO_3$  ditambah ke dalam tiub berisi tanah. Larutan dibiarkan bertindakbalas selama 1 jam dengan penggoncangan secara mekanikal dari masa ke masa. Selepas pengekstrakan, larutan logam berat tanah-pengekstrak diemparkan pada 10,000 rpm selama 10 minit. Cecair jernih supernatant yang terhasil dipipet dan disimpan untuk analisis logam berat. Baki tanah dibasuh dengan air suling, air basuhan dibuang dan tanah diguna semula untuk pengekstrakan selanjutnya. Langkah pembasuhan ini diulangi di akhir setiap langkah pengekstrakan.

### Fraksi karbonat

Pengekstrakan baki tanah dengan 8 ml 1.0 M natrium asetat ( $NaOAc$ ) yang diselaraskan ke pH 5.0 oleh asid asetik ( $HOAc$ ) selama 5 jam. Selepas itu, larutan diemparkan pada 10,000 rpm selama 10 minit. Cecair jernih supernatant yang terhasil dipipet dan disimpan untuk analisis logam berat.

### Fraksi oksida dan hidroksida amorfus

Baki tanah diekstrak dengan 20 ml 0.04 M  $NH_2OH.HCl$  dalam 25% asid asetik ( $HOAc$ ) pada suhu  $96 \pm 3^\circ C$  dalam kukus air dengan goncangan tangan dari masa ke masa selama 6 jam. Selepas itu, larutan diemparkan pada 10,000 rpm selama 10 minit. Cecair jernih supernatant yang terhasil dipipet dan disimpan untuk analisis logam berat.

### Fraksi oksidasi organik

Baki tanah ditambah dengan 3 ml 0.02 M  $HNO_3$ , dan 5 ml 30% hidrogen peroksida yang diselaraskan pada pH 2 menggunakan asid nitrik dan dipanaskan dalam kukus air pada suhu  $85 \pm 2^\circ C$  selama 2 jam dengan goncangan tangan dari masa ke masa. Kemudian, baki tanah diekstrak dengan 3 ml 30% hidrogen peroksida pada pH 2 pada suhu  $85 \pm 2^\circ C$  selama 3 jam dalam kukus air dan digoncang dengan menggunakan penggoncang magnetik. Selepas itu, larutan pengekstrak dan tanah dibiarkan sejuk. Kemudian, 5 ml 3.2 M ammonium asetat dalam 20% (v/v)  $HNO_3$  ditambahkan ke dalam tiub dan dicairkan pada 20 ml pada suhu bilik dengan goncangan tangan selama 30 minit.

Selesai itu, larutan diemparkan pada 10,000 rpm selama 10 minit. Cecair jernih supernatant yang terhasil dipipet dan disimpan untuk analisis logam berat.

### Fraksi residu

Baki tanah dipindahkan ke dalam bikar Teflon. Tanah diekstrak dengan campuran asid hidroflik dan asid perklorik dalam nisbah 5:1. Pengekstrakan dilakukan dalam kebek wasap dan diletak atas hotplate. Baki yang tertinggal dilarutkan dengan menggunakan larutan 12 M asid hidroklorik dan dicairkan ke 25 ml. Selepas itu, larutan dimasukkan ke dalam tiub pengempar dan diemparkan pada 10,000 rpm selama 10 minit. Kesemua larutan jernih supernatant yang terhasil di setiap fraksi dianalisis menggunakan AAS (Spektroskopi Serapan Atom).

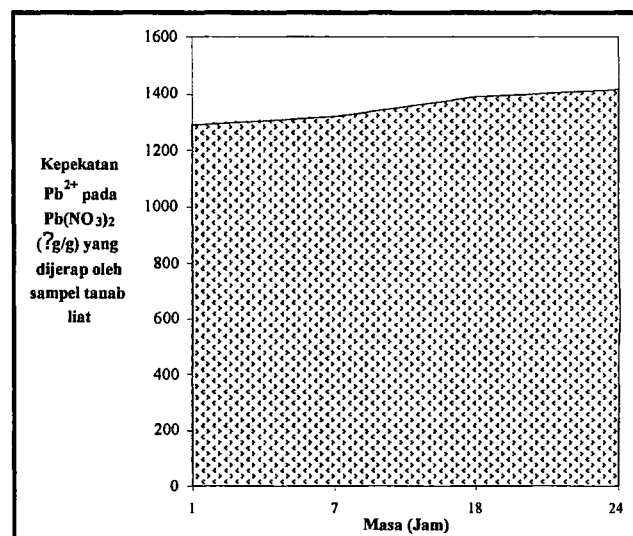
## HASIL DAN PERBINCANGAN

### Ujian penjerapan

Ujian penjerapan logam berat plumbum yang dilakukan ke atas sampel tanah didapati menunjukkan trend peningkatan dengan pertambahan masa penjerapan dari 1 jam ke 24 jam seperti yang ditunjukkan di dalam Jadual 1 dan Rajah 1.

Jadual 1. Jumlah logam berat (Pb) yang dijerap oleh sampel tanah mengikut masa 1 hingga 24 jam.

Logam Berat	Masa (Jam)	Kepekatan awal, Co (mg/l)	Kepekatan keseimbangan, C (mg/l)	Jisim tanah, M (g)	Jumlah logam berat dijerap ( $\mu g/g$ )
Pb	1	397.10	268.15	4	1289.50
	7	397.10	265.05	4	1320.50
	18	397.10	257.95	4	1391.50
	24	397.10	255.50	4	1416.00



Rajah 1. Kepekatan  $Pb^{2+}$  yang dijerap oleh sampel tanah liat mengikut masa.

Merujuk kepada Rajah 1, keupayaan sampel untuk menyerap ion logam berat  $Pb^{2+}$  meningkat dengan pertambahan masa. Jerapan maksimum ion Pb berlaku pada masa ke 24 jam. Ini menunjukkan faktor masa mempengaruhi keupayaan sampel tanah liat untuk menyerap logam berat. Anggapan bahawa sistem tanah mencapai keseimbangan dalam masa 24 jam adalah berdasarkan prosedur ASTM (1992) yang digunakan untuk mencirikan afiniti sesuatu jenis tanah untuk larutan penyerap selepas 24 jam. Prosedur ini mengandaikan bahawa proses pertukaran ion berlaku dengan cepat di dalam tanah dan masa percampuran 24 jam yang digunakan dalam ujian penyerapan adalah mencukupi.

### Analisis Ekstraksi Jujukan Terpilih Mengikut Masa

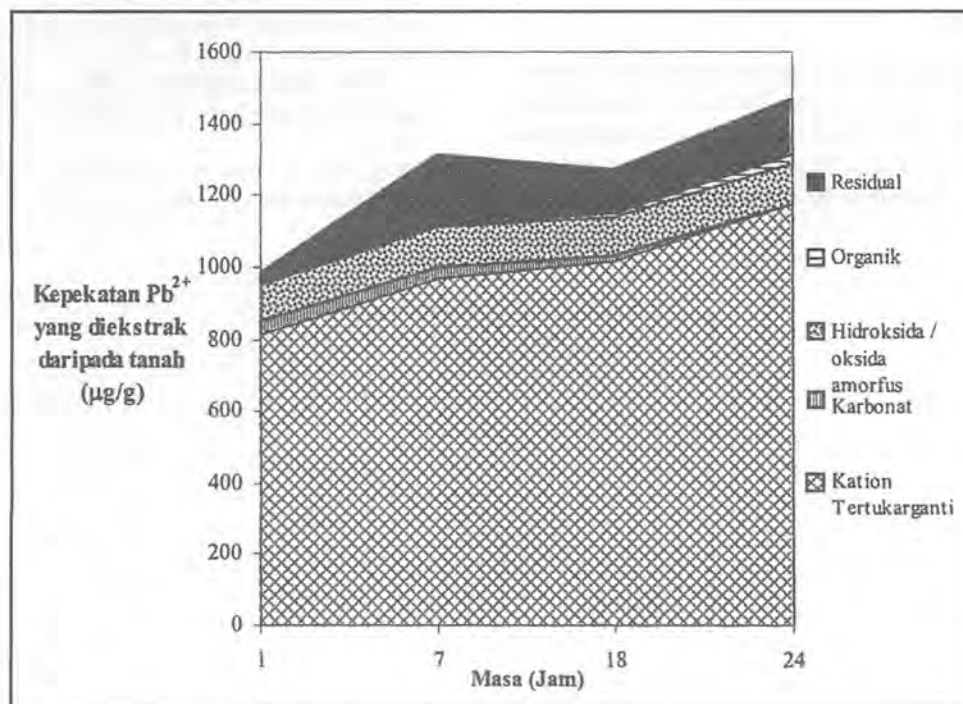
Jumlah kepekatan logam berat yang diekstrak mengikut fraksi daripada baki tanah ujian penyerapan logam berat dapat dilihat daripada Jadual 2. Logam berat Pb paling banyak dibantutkan dalam fraksi kation tertukarganti

berbanding fraksi – fraksi yang lain di sepanjang masa penyerapan. Jadual 2 dan Rajah 2 menunjukkan bahawa pada jam yang pertama, mekanisme pembantutan logam berat  $Pb^{2+}$  yang utama adalah dalam bentuk kation tertukarganti diikuti dengan pembentukkan spesies hidroksil ( $PbOH^+$ ) dan karbonat di mana kehadiran fraksi karbonat adalah kecil di dalam sampel tanah liat disebabkan oleh nilai pH tanah yang kecil. Logam berat Pb juga dijumpai dalam fraksi residual di sepanjang masa penyerapan.

Keadaan yang sama diperhatikan selepas 7 jam dan pada jam ke-18 penyerapan logam Pb, di dapati pembantutan ion  $Pb^{2+}$  dalam fraksi karbonat berkurangan dan ion  $Pb^{2+}$  mula terikat dengan bahan organik di dalam tanah. Namun demikian, kuantiti yang dibantut dalam fraksi organik, seperti juga fraksi karbonat adalah amat minima. Keadaan ini dipercayai adalah disebabkan oleh kandungan bahan organik yang rendah di dalam sampel tanah liat. Sampel tanah kajian menunjukkan peningkatan mekanisme pembantutan logam berat dalam fraksi kation tertukarganti apabila masa penyerapan bertambah.

Jadual 2. Kepekatan logam berat yang diekstrak menerusi kaedah ekstraksi jujukan terpilih mengikut masa dan fraksi.

Logam Berat	Masa (Jam)	Fraksi (mg/g)					Jumlah pengekstrakan (mg/g)
		Kation Tertukarganti	Karbonat	Hidroksida/ oksida amorfus	Organik	Residual	
Pb	1	815.76	34.25	100.96	2.40	28.50	981.87
	7	969.20	32.69	111.20	3.61	195.00	1311.70
	18	1013.60	14.99	111.49	8.95	120.50	1269.53
	24	1176.40	0.00	111.20	25.12	155.00	1467.72



Rajah 2. Kepekatan  $Pb^{2+}$  di dalam sampel tanah liat mengikut fraksi dan masa.

Mekanisma pembantuan logam  $Pb^{2+}$  yang utama oleh sampel tanah sepanjang masa penjerapan adalah di dalam bentuk kation tertukarganti. Ini kerana pH larutan tanah-logam berat selepas penjerapan dengan ion  $Pb^{2+}$  dalam bentuk garam nitrat adalah berasid seperti yang ditunjukkan dalam Lampiran B dengan nilai pH antara 3.61–4.19. Kajian oleh Yong & Phadungchewit (1993) juga mendapati bahawa pada pH larutan kurang daripada 4.5, mekanisma pembantuan logam  $Pb^{2+}$  yang utama adalah dalam bentuk kation tertukarganti dan mobiliti ion  $Pb^{2+}$  dalam keadaan berasid adalah tinggi. Mobiliti ion menurun apabila pH meningkat dan lazimnya mekanisma pemendakan atau pengikatan ion logam berat dengan hidroksida/oksida amorfus dan bahan organik akan menjadi mekanisma pembantuan logam berat yang lebih dominan (Yong & Phadungchewit, 1993).

Jumlah logam Pb yang boleh dibantutkan oleh sampel tanah dalam bentuk kation tertukarganti juga memberi satu implikasi bahawa CEC (Kapasiti Pertukaran Kation) sampel tanah adalah tinggi disebabkan oleh kandungan lempungnya yang tinggi ataupun jenis mineral lempung yang hadir dalam sampel tanah berkemungkinan besar terdiri daripada montmorilonit ataupun vermikulit.

## KESIMPULAN

Keputusan dari ujian penjerapan secara umumnya menunjukkan terdapat hubungan jelas diantara masa dan jumlah logam Pb yang dijerap, di mana penjerapan logam Pb bertambah terhadap faktor masa (1, 7, 18 dan 24 jam). Masa 24 jam dianggap sebagai masa keseimbangan di mana penjerapan berlaku pada kadar yang paling maksimum/optimum.

Ujian ekstrak terpilih menunjukkan yang hasil analisis ekstraksi jujukan terpilih secara kualitatif menunjukkan ion  $Pb^{2+}$  paling banyak dibantutkan menerusi mekanisma kation tertukarganti berbanding mekanisma pemendakan dengan karbonat dan bahan amorfus (hidroksida/oksida).

## PENGHARGAAN

Terima kasih di atas bantuan teknikal dari En Yaakob Othman dari Makmal Geokimia, Program Geologi, UKM. Kajian ini dibuat dengan menggunakan peruntukan jangka pendek Universiti Kebangsaan Malaysia S/27/2000.

## RUJUKAN

- ASTM, 1992. 24-h Batch Type Measurement for Contaminant Sorption by Soils and Sediments D4646-87 *ASTM Annual Book of Standards*, Vol. 11.04, *Water and Environmental Technology*, 126-129.
- EPA, 1992. Batch-Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals, EPA/530/SW-87/006-F. Washington, D.C.: *Environmental Protection Agency*.
- IANNI, C., RUGGERI, N., RIVARO, P. AND FRACHE, R., 2001. Evaluation and comparison of two selective extraction procedures for heavy metals speciation in sediments. *Analytical Sciences* 17, 1273-1278.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C. AND BISSON, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844-851.
- Yanful, E.K., Quigley, R.M. and Nesbitt, H.W., 1988. Heavy Metal Migration at a Landfill site, Sarnia, Ontario, Canada-2: Metal Partitioning and Geotechnical Implications. *Applied Geochemistry*, 3, 623-629.
- YONG, R.N., GALVEZ-COULTIER, R. AND PHADUNGCHEWIT, Y., 1993. Selective sequential extraction analysis of heavy metal retention in soil. *Canadian Geotechnical Journal*. 30, 834-847.
- YONG, R.N., AND PHADUNGCHEWIT, Y., 1993. pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils. *Canadian Geotechnical Journal*, 30, 821-833.
- YONG, R.N., BENTLEY, S.P., HARRIS, C. AND W.Z.W. YAACOB, 1999a. Selective Sequential Extraction on Estuarine Alluvium Soils. In: Yong, R.N and Thomas, H.R. (Eds.), *Geoenvironmental Engineering Ground Contamination: Pollutant Management and Remediation*. Thomas Telford London, 118-126.
- YONG, R.N., W.Z.W. YAACOB, BENTLEY, S.P., TAN, B.K. AND HARRIS, C., 1999b. Partitioning of Heavy Metals on Soil Samples from Leaching Column Tests. *Engineering Geology*, 60(1-4), 307-322.
- YONG, R.N., 2001. *Geo-environmental Engineering: Contaminated Soils, Pollutant Fate & Migration*. USA, CRC Press LLC.