

Profil Kepekatan Zn, Cd dan Pb di Pulau Perhentian, Besut, Terengganu

Khairul Nizam Mohd Ramli, Masni Mohd. Ali &
Che Abd. Rahim Mohamed

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

email: carmohd@pkrisc.cc.ukm.my

ABSTRAK

Kaedah *Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry* (DPASV) dengan elektrod *Hanging Mercury Drop Electrode* (HMDE) voltammetri digunakan untuk menentukan kandungan logam Zn, Cd dan Pb dalam turus air di Pulau Perhentian. Langkah-langkah dalam kaedah ini melibatkan proses penurasan, pengasidan dan penentuan kepekatan. Kepekatan logam Zn, Cd dan Pb masing-masing adalah 0.168 ppm, 0.304 ppb dan 12.94 ppb, di lapisan permukaan lautan. Ini adalah berdasarkan kepada purata kepekatan logam tersebut pada setiap lapisan di dalam turus air. Profil kepekatan logam secara menegak mengikut kedalaman bagi setiap stesen adalah berbeza-beza mengikut lokasi dan sifat biogeokimia air laut. Kajian ini juga mendapati wujudnya korelasi di antara kepekatan kadmium dengan kepekatan nutrien seperti fosfat dan nitrat di lokasi kajian.

ABSTRACT

Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV) with Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE) methods was used to determine the concentrations of Zn, Cd and Pb in the water column at Pulau Perhentian. This procedure included filtration, acidification and determination process. The average concentrations of Zn, Cd and Pb in surface water at Pulau Perhentian are 0.168 ppm, 0.304 ppb and 12.941 ppb, respectively. The vertical concentration profiles of each station are different from station to station based on the location and biogeochemistry cycle occurred in water the column. This study also suggest there are correlation between the concentration of cadmium and nutrien likes phosphate and nitrate in study location.

Kata kunci: DPASV, HMDE, Zn, Cd, Pb, Pulau Perhentian

Bab11.pmd



21/03/32, 10:20 '

Reagen

Terdapat dua reagen utama yang digunakan di dalam analisis ini iaitu larutan penimbal asetat dan larutan piawai.

Larutan penimbal asetat disediakan dengan melarutkan 27.95 g kalium klorida dan 17.01 g sodium acetate di dalam kelalang volumetrik 250 ml. Larutan ini digunakan sebagai penimbal dan sebagai pembantu kepada elektrod yang digunakan.

Larutan stok piawai yang telah diasid dan mengandungi 1.000 ± 0.002 g/L ion logam, dicairkan kepada kepekatan ion logam yang hampir sama dengan kepekatan ion logam yang dijangkakan di dalam sampel air laut. Ia digunakan sebagai kalibrasi dalam penentuan kepekatan ion-ion logam di dalam sampel air laut.

Pengumpulan Sampel

Air laut dikumpul dengan menggunakan *Van Dom Water Sampler* mengikut lapisan yang diperlukan. Setiap sampel air laut dari setiap kedalaman dicatat parameternya seperti pH, suhu, saliniti, dan oksigen terlarut. Sebanyak 1L sampel air laut dituras dengan menggunakan penuras membran Cellulose acetate bersaiz $0.45\mu\text{m}$ dan disimpan di dalam bekas polietilena 1L.

Analisis Voltammetri

Analisis kepekatan ion-ion logam ini dijalankan secara serentak dengan menggunakan arus *Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry* (DPASV) pada *Hanging Mercury Drop Electrode* (HMDE). Sebanyak 10 ml sampel air laut dipipetkan ke dalam sel voltammetri dan 1 ml penimbal asetat ditambahkan ke dalam larutan sel. Sebanyak 0.1 ml larutan piawai ditambahkan sebanyak dua kali ke dalam larutan sel semasa analisis dijalankan. Kaedah voltammetri dijalankan dengan had arus tertinggi 10 mA dan had arus terendah 100 nA. Saiz titisan merkuri ialah 4 dan masa bagi penyingkiran oksigen dari larutan sel voltammetri ialah 300 saat dengan menggunakan gas argon serta masa pelucutan 420 saat.

Hasil

Kandungan Kadmium

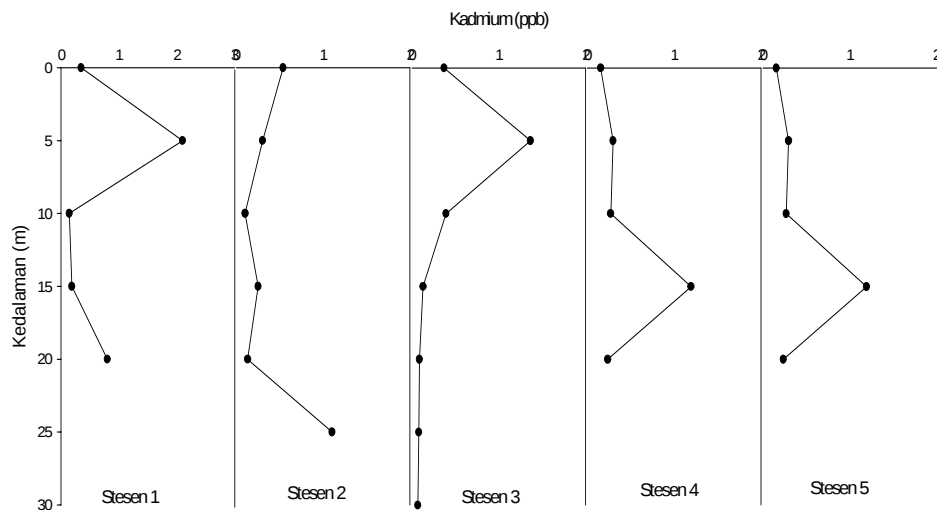
Kepekatan kadmium mengikut kedalaman bagi Stesen 1 hingga Stesen 5 di Pulau Perhentian ditunjukkan dalam Jadual 1. Kepekatan kadmium bagi Stesen 2 adalah tinggi pada lapisan permukaan air laut iaitu 0.540 ± 0.044 ppb dan pada kedalaman 5 m pula kepekataannya tinggi di Stesen 1 iaitu 2.101 ± 0.074 ppb. Didapati Stesen 1 dan Stesen 2 juga mempunyai kepekatan kadmium yang tinggi pada lapisan dasar lautan iaitu 0.801 ± 0.094 ppb dan 1.102 ± 0.081 ppb pada setiap stesen.

Profil kepekatan kadmium secara menegak mengikut kedalaman air laut ditunjukkan pada Rajah 2. Didapati Stesen 1, Stesen 3 dan Stesen 4 menunjukkan profil kepekatan yang hampir sama pada kedalaman 10 m yang pertama. Profil kepekatan yang berbeza

bagi kelima-lima stesen ini disebabkan oleh faktor-faktor tertentu yang akan dibincangkan nanti. Nilai kepekatan kadmium agak tetap bagi Stesen 2 dan Stesen 3.

JADUAL 1: Kepekatan Kadmium (ppb) Setiap Stesen Mengikut Kedalaman (m) di Pulau Perhentian

Kedalaman (m)	Stesen 1	Stesen 2	Stesen 3	Stesen 4	Stesen 5
0	0.348 ± 0.048	0.540 ± 0.044	0.370 ± 0.089	0.107 ± 0.023	0.155 ± 0.073
5	2.101 ± 0.074	0.303 ± 0.019	1.364 ± 0.083	0.351 ± 0.075	0.296 ± 0.098
10	0.142 ± 0.004	0.102 ± 0.015	0.391 ± 0.077	0.080 ± 0.030	0.270 ± 0.011
15	0.187 ± 0.053	0.252 ± 0.030	0.128 ± 0.038	0.189 ± 0.092	1.195 ± 0.096
20	0.801 ± 0.094	0.132 ± 0.016	0.086 ± 0.002	0.090 ± 0.001	0.236 ± 0.031
25		1.102 ± 0.081	0.077 ± 0.005		
30			0.067 ± 0.061		



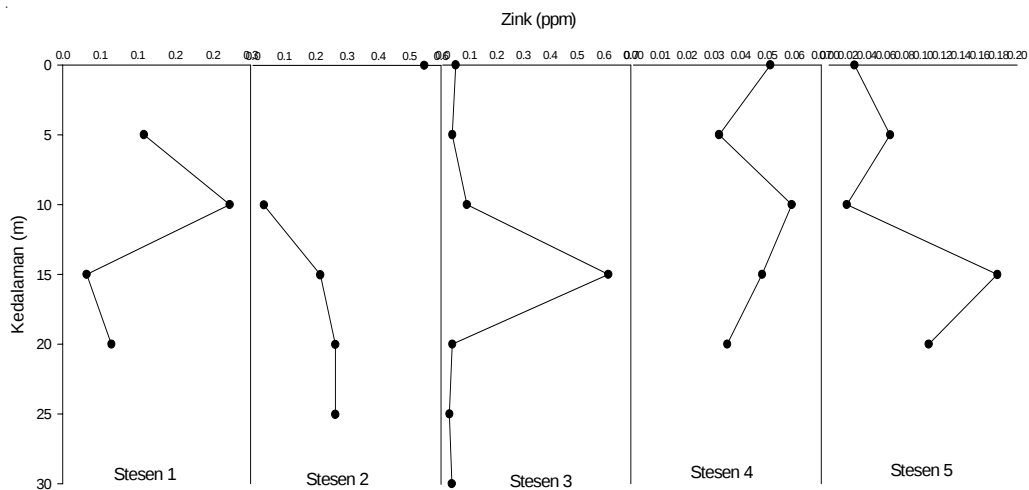
RAJAH 2: Profil Kepekatan Cd (ppb) Secara Menegak Mengikut Kedalaman (m) di Pulau Perhentian

Kepekatan zink bagi setiap stesen di Pulau Perhentian ditunjukkan pada Jadual 2. Kepekatan zink diukur dalam unit ppm (*part per million*). Kepekatan zink tinggi pada lapisan permukaan lautan di Stesen 2 iaitu 0.547 ± 0.082 ppm, tetapi kepekatan rendah di Stesen 1 pada lapisan yang sama. Ini kerana kepekatan kurang daripada had penentuan voltammetri di Stesen 1 dan keadaan yang sama berlaku pada kedalaman 5 m di Stesen 2.

Profil kepekatan zink secara menegak mengikut kedalaman pada Rajah 3 menunjukkan kepekatan zink yang konstan pada Stesen 3. Kepekatan zink di dalam turus air laut pada umumnya adalah berbeza mengikut stesen.

JADUAL 2: Kepekatan Zink (ppm) Setiap Stesen Mengikut Kedalaman (m) di Pulau Perhentian

Kedalaman (m)	Stesen 1	Stesen 2	Stesen 3	Stesen 4	Stesen 5
0	-	0.547 ± 0.082	0.048 ± 0.013	0.051 ± 0.001	0.027 ± 0.018
5	0.108 ± 0.008	-	0.036 ± 0.001	0.032 ± 0.002	0.065 ± 0.056
10	0.222 ± 0.002	0.035 ± 0.003	0.090 ± 0.013	0.059 ± 0.022	0.019 ± 0.014
15	0.032 ± 0.008	0.215 ± 0.090	0.617 ± 0.059	0.048 ± 0.012	0.179 ± 0.071
20	0.065 ± 0.003	0.263 ± 0.001	0.036 ± 0.002	0.035 ± 0.000	0.106 ± 0.027
25		0.263 ± 0.000	0.025 ± 0.002		
30			0.034 ± 0.002		



RAJAH 3: Profil Kepekatan Zn (ppm) Secara Menegak Mengikut Kedalaman (m) di Pulau Perhentian

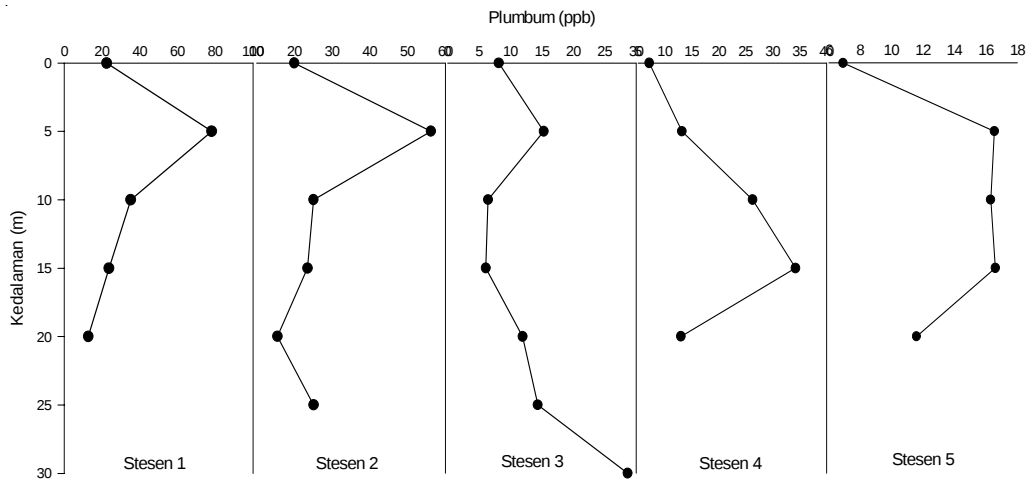
Kandungan Plumbum

Kepekatan plumbum tinggi di Stesen 1 dan Stesen 2 pada lapisan permukaan air laut (Jadual 3) iaitu 22.542 ± 0.152 ppb dan 20.009 ± 0.511 ppb. Nilai ini jauh lebih tinggi berbanding tiga stesen yang lain. Tetapi kepekataannya didapati tinggi pada lapisan dasar lautan di Stesen 3 iaitu 28.629 ± 0.678 ppb.

Profil kepekatan plumbum pada Rajah 4 menunjukkan corak yang hampir sama bagi Stesen 1, Stesen 2 dan Stesen 3 pada kedalaman 10 m yang pertama, iaitu kepekataannya bertambah pada 5 m yang pertama dan kemudiannya berkurang sehingga kedalaman 20 m. Profil kepekatan pada Stesen 4 menunjukkan peningkatan kepekatan dengan kedalaman pada kedalaman 15 m yang pertama. Didapati tiada satu stesen pun yang menunjukkan kepekatan plumbum yang konstan di dalam turus air laut.

JADUAL 3: Kepekatan Plumbum (ppb) Setiap Stesen Mengikut Kedalaman (m) di Pulau Perhentian

Kedalaman (m)	Stesen 1	Stesen 2	Stesen 3	Stesen 4	Stesen 5
0	22.542 ± 0.152	20.009 ± 0.511	8.153 ± 0.910	7.095 ± 0.345	6.906 ± 0.317
5	78.173 ± 0.124	56.241 ± 0.152	15.296 ± 0.674	13.141 ± 0.396	16.541 ± 0.282
10	35.334 ± 0.636	25.085 ± 0.071	6.440 ± 0.200	26.293 ± 0.115	16.300 ± 0.430
15	23.723 ± 0.070	23.528 ± 0.097	6.104 ± 0.281	34.217 ± 0.0186	16.593 ± 0.640
20	12.822 ± 0.015	15.574 ± 0.189	11.947 ± 0.648	12.948 ± 0.522	11.584 ± 0.905
25		25.143 ± 0.904	14.353 ± 0.209		
30			28.629 ± 0.678		



RAJAH 4: Profil Kepekatan Pb (ppb) Secara Menegak Mengikut Kedalaman (m) di Pulau Perhentian

Perbincangan

Profil Secara Menegak

Secara umumnya kepekatan ion logam kadmium, zink dan plumbum di dalam turus air laut adalah berubah-ubah dan tidak tetap di Pulau Perhentian. Profil kepekatan secara menegak mengikut kedalaman bagi semua stesen adalah tidak sama. Profil kepekatan logam di dalam turus air laut bergantung kepada kitar biogeokimia air laut yang mana dipengaruhi oleh beberapa parameter (Onella et al., 1994) iaitu:

1. Proses bioakumulasi oleh spesis tumbuhan dan haiwan seperti alga, ikan dan lain-lain.
2. Proses pereputan dan kematian organisma marin akibat daripada pengurangan penompakan spesis-spesis logam tertentu.

3. Pengkayaan di lapisan atas di dalam turus air laut oleh asid humik yang menggambarkan kewujudan ciri logam yang kompleks.
4. Input dari atmosfera.
5. Kehadiran arus yang menghasilkan putaran air laut pada keadaan suhu, densiti dan kandungan mikroelemen yang berbeza.
6. Kandungan oksigen terlarut di dalam turus air laut yang mempengaruhi proses pengoksidaan logam di dalam turus air laut.
7. Tindak balas pemelarutan dan pemendakan di dalam turus air laut.
8. Masa atau musim aktiviti pengumpulan sampel dijalankan.

Kepekatan Cd di lapisan permukaan adalah rendah di Stesen 4 (Rajah 4). Keadaan ini disebabkan oleh proses pengambilan logam tersebut oleh organisma-organisma marin ke dalam tisu badan dan diangkut ke lapisan yang lebih dalam dengan mengembalikannya semula ke dalam turus air laut sebagai detritus dan debris (Knauer & Martin, 1973). Pendapat ini sama dengan kesimpulan yang dikemukakan oleh Boyle (et al., 1975) iaitu taburan logam di dalam turus air laut melibatkan kitar biogeokimia. Kajian lepas mendapati kadmium mempunyai korelasi yang tinggi dengan nutrien tumbuhan iaitu fosfat (PO_4) dan nitrat (NO_3). Hubungan ini mengukuhkan lagi fakta yang menerangkan proses biogeokimia terhadap unsur ini (Boyle et al., 1976; Bender et al. 1976; Bruland et al., 1978).

Kepekatan zink pada Stesen 2 di Pulau Perhentian (Rajah 3) menunjukkan kepekatan yang tinggi di lapisan permukaan. Ini disebabkan oleh input logam tersebut dari atmosfera. Menurut Larsen (1983), bagi air laut pemendapan logam daripada atmosfera menjadi kadar tertinggi bagi jumlah input logam ke dalam sistem marin. Selain daripada itu, nilai kepekatan zink yang tinggi di lapisan permukaan juga disebabkan oleh kontaminasi antropogenik daripada air di pelabuhan atau pun jeti yang berdekatan.

Profil kepekatan plumbum secara menegak mengikut kedalaman pada Rajah 4 menunjukkan kepekatan yang rendah di Stesen 3, Stesen 4 dan Stesen 5 pada lapisan permukaan. Ini disebabkan oleh kesan bioakumulasi yang berlaku pada lapisan tersebut.

Input Logam ke Persekitaran Marin

Kepekatan logam Cd, Zn dan Pb yang tinggi bagi sesetengah stesen di Pulau Perhentian disebabkan oleh beberapa faktor. Faktor geologi iaitu bentuk muka bumi merupakan faktor terpenting yang menyebabkan peningkatan kandungan logam ini di Pulau Perhentian. Pulau Perhentian adalah berbukit-bukau dan batuan igneous. Menurut Fulkerson & Goeller (1973), kandungan logam berat terutamanya kadmium di dalam batuan igneous adalah di antara 0.003 hingga 0.250 ppm.

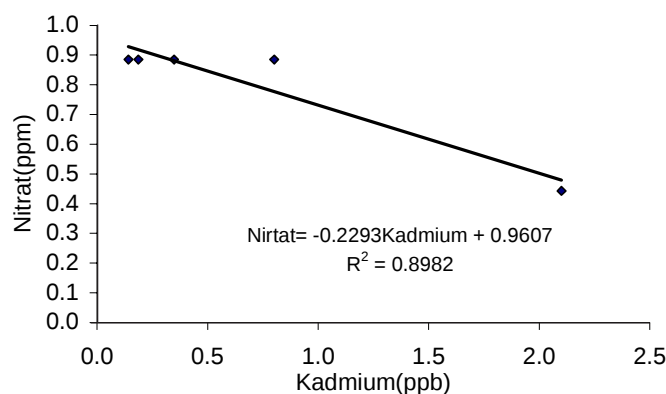
Keadaan lokasi Pulau Perhentian yang mengadap Laut China Selatan menyebabkan ia tidak terlindung daripada aktiviti hakisan semula jadi yang disebabkan oleh angin dan perubahan cuaca semasa. Aktiviti hakisan batuan oleh angin menyebabkan kandungan logam Zn, Cd dan Pb yang terdapat di dalamnya terhakis dan melarut di dalam air hujan, seterusnya diangkut oleh air ke laut. Proses pengangkutan ini dibantu oleh bentuk muka bumi pulau tersebut yang mempercepatkan lagi proses input logam Zn, Cd dan Pb. Logam Zn, Cd dan Pb yang terhakis daripada batuan igneous juga akan terbebas ke atmosfera.

Tetapi ia adalah dalam kuantiti yang agak rendah. Ia diangkut bersama-sama debu-debuan dan dimendapkan di permukaan air laut. Corak taburan dan sebarannya agak meluas dan sekata.

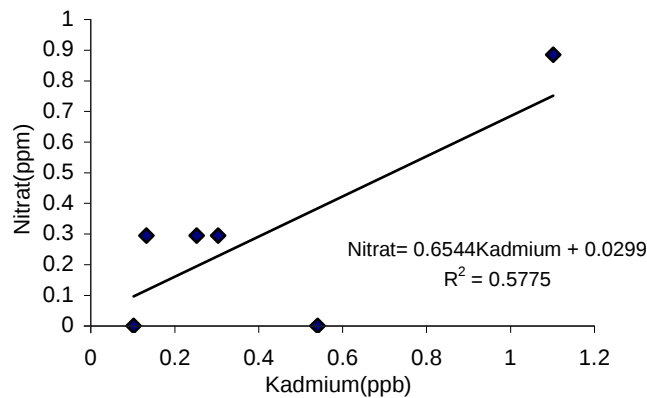
Terdapat juga faktor-faktor lain yang menjadi sumber input logam Zn, Cd dan Pb ke dalam air laut di Pulau Perhentian. Di antara faktor-faktornya ialah seperti penggunaan kenderaan pengangkutan dan sistem penapisan sampah-sarat yang tidak sempurna. Faktor-faktor ini merupakan faktor sampingan kepada faktor utama input logam Zn, Cd dan Pb di Pulau Perhentian. Penggunaan bot berenjin sebagai kenderaan pengangkutan yang utama di Pulau Perhentian merupakan salah satu daripada faktor input. Menurut Shahee (1975) dan Hopke (etal., 1980), input logam berat ke persekitaran akuatik selalunya disebabkan oleh kenderaan pengangkutan. Penggunaan bahan api petrol pada kebanyakan bot tersebut merupakan sumber utama input logam plumbum ke dalam air laut. Begitu juga dengan logam-logam lain seperti Cd, Cu, Ni dan Zn yang dibebaskan bersama-sama Pb tetapi dalam kuantiti yang kecil.

Korelasi Kepekatan Kadmium dengan Nutrien di dalam Turus Air Laut

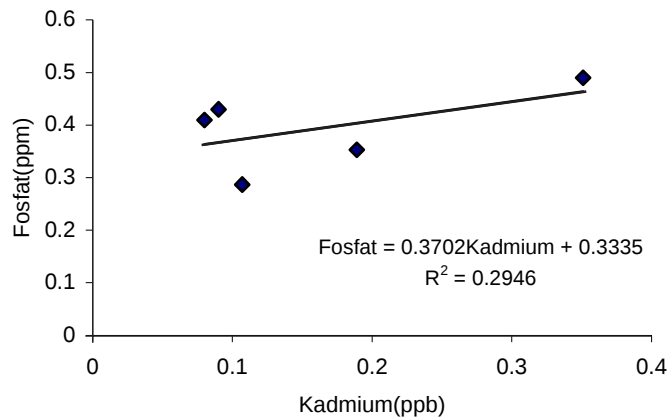
Graf regresi antara kepekatan kadmium dengan nitrat dan fosfat ditunjukkan pada Rajah 5 hingga Rajah 7. Didapati korelasi di antara kepekatan kadmium dengan nitrat wujud di Stesen 1 ($r^2 = 0.948$) dan Stesen 2 ($r^2 = 0.577$). Manakala korelasi di antara kepekatan kadmium dengan fosfat wujud di Stesen 4 ($r^2 = 0.295$). Keputusan analisis statistik ini sama dengan pendapat yang dikemukakan oleh Boyle (et al., 1976) dan Bruland (et al., 1978) iaitu terdapat korelasi antara kepekatan kadmium dengan nutrien tumbuhan seperti fosfat dan nitrat di dalam turus air laut. Perkaitan yang tinggi di antara kedua-dua parameter ini adalah disebabkan oleh pembajaan dan proses biogeokimia (Bender et al. 1976). Hutton (1982) pula menyifatkan bahawa keupayaan input kadmium yang tinggi di dalam air laut disebabkan oleh pembajaan fosfat.



RAJAH 5: Graf Regresi Antara Kepekatan Kadmium dengan Kepekatan Nitrat di Stesen 1 Pulau Perhentian



RAJAH 6: Graf Regresi Antara Kepekatan Kadmium dengan Kepekatan Nitrat di Stesen 2 Pulau Perhentian



RAJAH 7: Graf Regresi Antara Kepekatan Kadmium dengan Kepekatan Fosfat di Stesen 4 Pulau Perhentian

Kesimpulan

Di dalam kajian ini didapati kepekatan dan profil kepekatan secara menegak bagi setiap stesen adalah berbeza. Ini disebabkan oleh proses biogeokimia yang berlaku di dalam turus air laut. Pengaruhnya amat besar terhadap taburan logam terutamanya di lapisan permukaan dan dasar lautan.

Input logam dari atmosfera dan sumber kontaminasi antropogenik juga mempengaruhi kepekatan logam Zn, Cd dan Pb di dalam air laut terutamanya di kawasan persisiran pantai dan lapisan permukaan laut.

Kewujudan korelasi yang tinggi di antara kepekatan kadmium dan nitrat di dalam turus air laut memperkukuhkan lagi pengaruh proses biogeokimia terhadap kepekatan dan profil kepekatan logam di dalam air laut. Kepekatan nitrat yang tinggi berpunca

daripada sumber luar iaitu proses pembajaan, sisa daripada aktiviti pelancongan dan lokasi serta sumber dalaman iaitu daripada fitoplankton.

Penghargaan

Setinggi-tinggi ucapan terima kasih kepada penyelia saya, Dr. Che Abd. Rahim b. Mohamed di atas segala tunjuk ajar dan bimbingan. Juga kepada En. Soed dan En. Mohamad Effendi yang banyak membantu di lapangan. Ikhlas juga kepada pelajar-pelajar di bawah seliaan Dr. Che Abd. Rahim Mohamed di atas segala bantuan dan kerjasama yang diberikan.

Rujukan

- Bender, M.L. & Gagner, C. 1976. Dissolved Copper, Nickel and Cadmium in the Sargasso Sea. *J. Mar. Res.*, **34**: 327-339.
- Boyle, E. A., Sclater, F. & Edmond, J. M. 1976. On the Marine Geochemistry of Cadmium. *Nature*, **263**: 42-44.
- Boyle, E. & Edmond, J. M. 1975. Copper in the Surface Waters South of New Zealand. *Nature*, **253**: 107.
- Bruland, K. W., Knauer, G. A., & Martin, J. H. 1978. Cadmium in Northeast Pacific Water. *Limnol. Oceanogr.*, **23**: 618-625.
- Fulkerson, W. & Goeller, H. E., 1973. *Cadmium – The Dissipated Element Oak Ridge National Laboratory National Science Foundation Report. NSF – Ep – 21.*
- Hopke, P. K., Lamb, R. E. & Natusch, D. F. S. 1980. Multi-element characteriation of urban roadwaydust. *Environmental Science and Technology.*, **14**: 164-172.
- Hutton, M. 1982. *Cadmium in the European Community: a prospective assessment of sources, human exposure and environmental impact; a technical report prepared by the Monitoring and Assessment Research Center Chelsea College.* MARC report No. 26, University of London for the Commission of the European Communities.
- Knauer, R. & Martin, J. 1973. Seasonal Variations of Cadmium, Copper, Manganese, Lead and Zinc in Water and Phytoplankton in Monterey Bay, California. *Limnol. Oceanogr.*, **18**: 597-106.
- Larsen, V. J. 1983. The significance of atmospheric deposition of heavy metals in four Danish Lakes. *The Science of the Total Environment*, **30**: 111-127.
- Ornella A., Maurizio A., Giovanni S., Corrado S. & Edoardo M.. 1994. Determinatic of copper, cadmium, iron, manganese, nickel and zinc in Antarctic sea water. *Anal. Chim. Acta*, **305**: 200-206.
- Shahee, D. C. 1975. *Contributions of urban roadway usage to water pollution.* EPA 600/2-75-004, USEPA, Washington.