

INTERPRETASI KEMASUKAN SUMBER ANTROPOGENIK DI DALAM SEDIMEN SUNGAI TERENGGANU DENGAN MENGGUNAKAN AL DAN LI SEBAGAI ELEMEN RUJUKAN.

Kamaruzzaman Yunus^{1*}, Jamil Tajam¹, Hasrizal Saari¹, Willison Kung Yee See¹ dan Ong Meng Chuan¹

¹*Institut Oseanografi, Kolej Universiti Sains dan Teknologi Malaysia, Mengabang Telipot, 21030, Kuala Terengganu, Terengganu.*

**Correspondence author e-mail:kama@kustem.edu.my*

Abstrak : Kepekatan logam Pb, Zn dan Co di dalam sedimen dasar muara Sungai Terengganu didapati secara keseluruhannya menunjukkan terdapat sedikit kemasukkan logam antropogenik. Daripada kaedah graf normalisasi Li, kebanyakan sumber-sumber logam yang dikaji adalah didapati wujud secara semulajadi. Walau bagaimanapun terdapat sedikit tanda-tanda kemasukkan sumber-sumber antropogenik. Kenyataan ini dapat dibuktikan dengan menggunakan kaedah faktor pengkayaan (EF). Di dalam kajian ini, Zn dan Co didapati menghampiri nilai uniti, dimana sumber logam adalah banyak dipengaruhi oleh proses semulajadi. Walau bagaimanapun, Pb didapati menunjukkan nilai EF yang lebih tinggi dan menandakan terdapat pengaruh kemasukkan sumber antropogenik.

Kata Kunci : Normalisasi, faktor pengkayaan, sedimen dan muara.

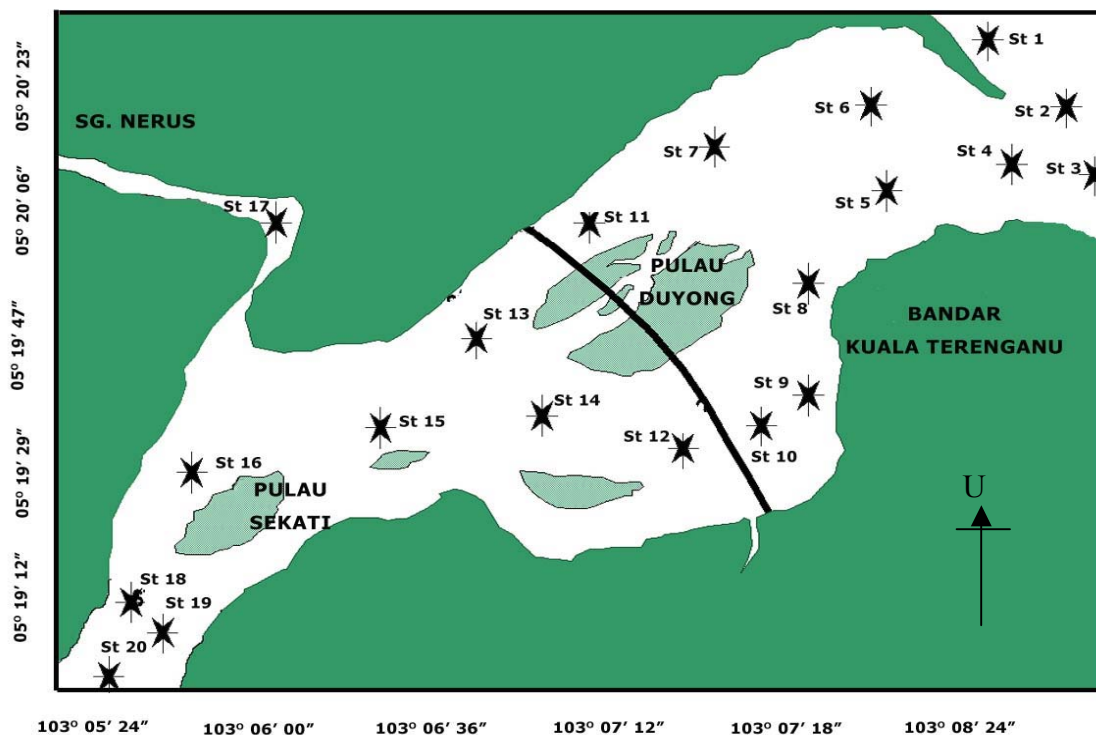
Abstract: The concentration levels of Pb, Zn and Co in the surface sediment of Terengganu River estuary indicates some input of anthropogenic metal was occurred. From the Li normalization method, the source of most metals in the study area were from the natural sources, although, some stations were relatively higher when compared to the average crust value. This finding was proven by using the enrichment factor (EF) method. In this study, Zn and Co have EF values close to unity and may therefore be considered to be predominantly terrigenous in origin. However, Pb showed higher EF values and indicated that they could be some influenced of anthropogenic input.

Keywords: Normalization, enrichment factor, sediment and estuary.

PENGENALAN.

Menurut Ippen [1] dan Lauff [2] muara adalah satu persekitaran yang amat kompleks di mana ia berfungsi sebagai tempat tadahan yang menerima berbagai-bagai aliran masuk akibat daripada proses fizikal, kimia dan juga biologi. Selain daripada itu, muara juga menjadi tempat takungan kepada logam-logam berat yang mendak bersama sedimen-sedimen yang di bawa masuk melalui ketiga-tiga proses tersebut. Secara umumnya, kepekatan kandungan logam dalam sedimen adalah lebih tinggi jika dibandingkan dengan kepekatan logam di dalam air. Oleh itu analisa logam dalam sampel sedimen adalah lebih mudah dijalankan dan tahap kecenderungan terhadap kontaminasi adalah rendah berbanding dengan sampel air.

Walaupun bagaimanapun, bagi mengenal pasti punca sumber logam, satu kaedah telah diperkenalkan dan telah diperakui oleh ramai saintis. Antara kaedah yang digunapakai adalah normalisasi dengan menggunakan indeks geoakumulasi [3], perbandingan nisbah tak-calcareous dalam sedimen kalkareus [4], normalisasi dengan menggunakan unsur rujukan [5] dan kaedah faktor pengkayaan [6]. Di dalam kajian ini, kaedah normalisasi dengan Li sebagai unsur rujukan telah digunakan. Li digunakan kerana kekekatannya yang tinggi pada keadaan semulajadi dan ianya tidak mudah bergabung dengan logam-logam daripada sumber antropogenik. Kaedah lain yang juga digunakan dalam kajian ini ialah kaedah faktor pengkayaan (EF). Kaedah ini biasa digunakan di kawasan yang berlainan di seluruh dunia bagi membuat perbandingan kandungan kepekatan logam surih di dalam sedimen. Faktor pengkayaan (EF) boleh digunakan untuk mentaksirkan sumber yang dominan bagi sesetengah sedimen dan ia juga digunakan sebagai penunjuk kepada pencemaran.



Rajah 1 : Lokasi kajian di muara Sungai Terengganu, Terengganu, Malaysia

METODOLOGI

Kawasan kajian

Kajian ini dijalankan di sekitar muara Sungai Terengganu, Kuala Terengganu (Rajah 1). Sungai Terengganu merupakan pusat kegiatan ekonomi utama bagi Kuala Terengganu. Secara amnya, muara Sungai Terengganu mempunyai keluasan kira-kira 8 km² dan purata kedalaman kira-kira 3.4 meter. Daripada kajian selama 20 tahun (1980 hingga 2000) daripada Jabatan Pehidmatan Kajicucua Malaysia, Kuala

Terengganu menerima hujan paling banyak di antara bulan September dan November. Purata isipadu hujan yang paling tinggi ialah pada bulan November (658.4mm), manakala purata isipadu hujan yang paling sedikit ialah pada bulan Februari iaitu sebanyak 72 mm.

Penyampelan

Sejumlah 20 stesen sedimen permukaan diperolehi daripada kajian ini. Sampel sedimen diperolehi dengan menggunakan penyampel pencekau "Van Veen". Bagi mengelak berlaku pencemaran semasa penyampelan, sedimen bagi kajian logam diambil dengan menggunakan spatula plastik, disimpan dalam beg plastik dan disejuk bekuan. Kemudian, sampel dikeringkan di dalam ketuhar dan ditapis di atas pengayak yang bersaiz 63µm sebelum analisis.

Kaedah Analisis

Sampel sedimen dihadamkan dan dianalisa bagi mendapatkan Co, Pb, dan Zn dengan menggunakan kaedah yang disyorkan [7, 8 dan 9] dengan sedikit pengubahsuaian. Alat ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass - Spectrometer) yang sensitif digunakan bagi mengukur kepekatan logam dengan lebih tepat. Secara ringkasnya, kaedah penghadaman ini melibatkan pemanasan 50mg sampel tanah (63 µm) di dalam bikar teflon dengan campuran asid HF, HNO₃ dan HCl sebanyak 2.0 ml. Kemudian campuran asid ini dimasukkan ke dalam jaket keluli dan dipanaskan pada suhu 150°C selama 5 jam. Selepas penyejukan, larutan campuran asid borik dan EDTA (3 ml) dimasukkan dan dipanaskan semula pada suhu 150°C selama 5 jam. Setelah disejukan pada suhu bilik, larutan jernih yang diperolehi dalam bikar teflon ini akan di masukkan ke dalam tabung uji polipropilena sebelum dicairkan kepada 10 ml dengan air suling. Larutan jernih yang tidak berkeladak adalah sepatutnya diperolehi pada peringkat ini. Proses penghadaman bagi sedimen piawai paya bakau serta pengkosong adalah juga mengikut prosedur yang sama. Nilai relatif bagi

replikasi sampel didapati kurang daripada 3 % dan nilai terakru bagi sedimen piawai adalah juga di dalam lingkungan $\pm 3\%$.

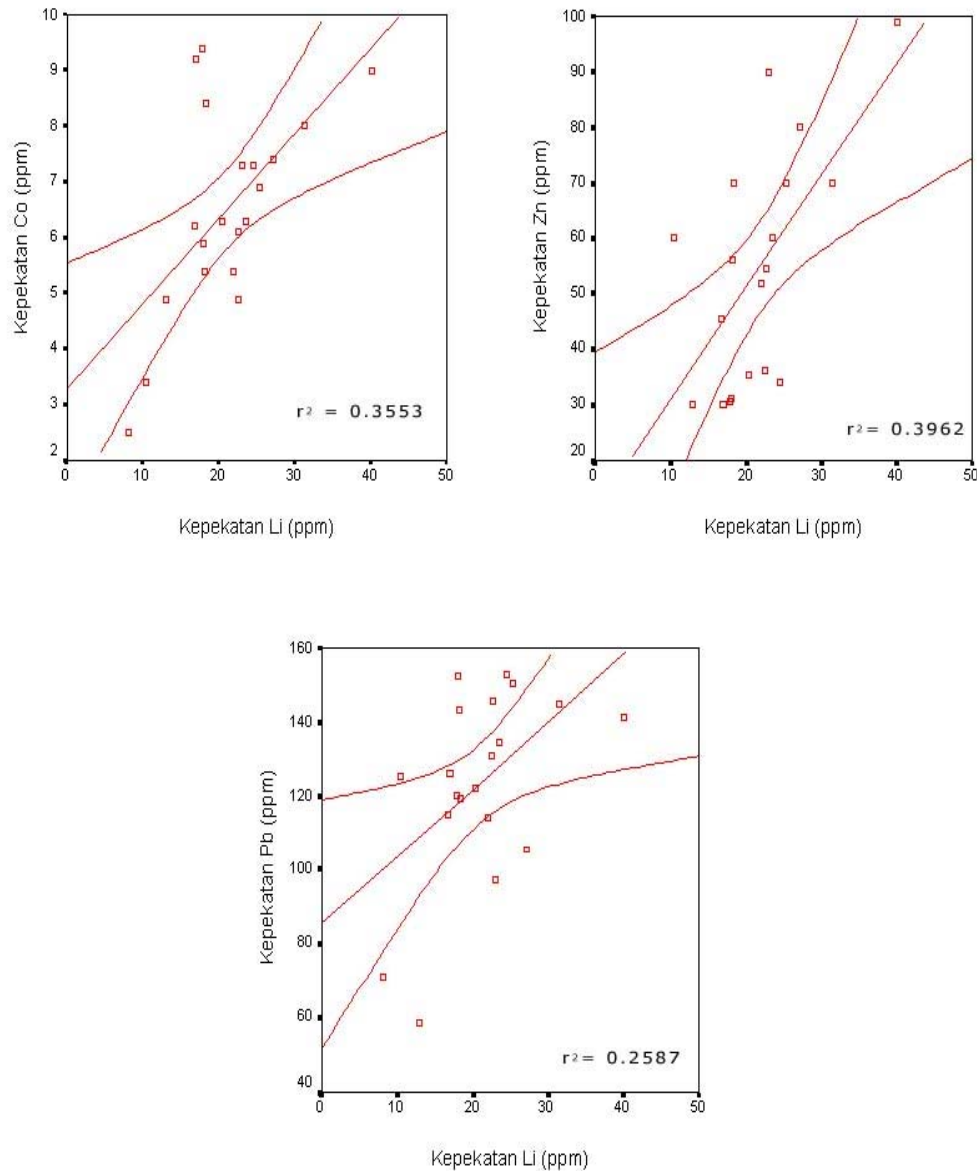
KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Nilai kepekatan bagi setiap unsur kimia (Co, Zn dan Pb) dapat ditunjukkan pada Jadual 1. Daripada jadual ini didapati bahawa julat kepekatan Co adalah di antara 2.5 hingga 9.4 $\mu\text{g/g}$ berat kering dengan purata kepekatan $6.5 \pm 1.836 \mu\text{g/g}$ berat kering. Manakala nilai purata kepekatan Zn adalah $52.8 \pm 39.10 \mu\text{g/g}$ berat kering dengan julat kepekatan di antara 30.9 hingga 135 $\mu\text{g/g}$ berat kering. Kepekatan Zn yang tinggi diperolehi dari stesen 1, 2 dan 3, dan dipercayai berpunca daripada aktiviti membaik pulih bot-bot nelayan dan pembuangan sisa daripada kawasan penempatan yang tidak dirawat secara terus ke dalam sungai. Sementara itu nilai kepekatan Pb yang terendah dicatat di stesen 15 ($58.9 \mu\text{g/g}$ berat kering), manakala nilai kepekatan Pb tertinggi dicatatkan di stesen 8 ($152.9 \mu\text{g/g}$ berat kering) dengan purata kepekatan $123.63 \pm 25.52 \mu\text{g/g}$ berat kering. Dalam kajian ini, analisis regresi bagi semua logam dibuat dengan menggunakan

Jadual 1: Nilai kepekatan unsur ($\mu\text{g/g}$ berat kering) bagi setiap stesen penyampelan

Stesen Penyampelan	Kepekatan Unsur		
	Co	Zn	Pb
1	2.5	84.5	71.0
2	7.4	100.5	105.6
3	7.3	135.7	97.4
4	3.4	39.8	125.3
5	5.4	72.0	143.2
6	9.0	78.3	141.3
7	8.0	69.6	145.0
8	7.3	59.3	152.9
9	6.9	58.8	150.4
10	6.3	47.5	134.6
11	5.9	47.6	152.4
12	6.2	46.7	122.4
13	6.0	49.3	130.7
14	5.4	58.5	114.3
15	4.9	45.8	58.9
16	8.4	45.9	119.4
17	4.7	37.0	145.8
18	9.2	44.0	126.8
19	9.4	36.9	120.3
20	6.2	30.9	115.3

Li sebagai logam penormal. Logam ini telah ditunjukkan sesuai sebagai logam penormal oleh Din [10] dan Green-Ruiz *et. al* [11]. Daripada ujian ini didapati terdapat beberapa nilai yang melebihi atau berkurangan daripada garisan 95 % had keyakinan telah diabaikan. Menurut Kamaruzzaman [12], nilai kepekatan yang melebihi garisan 95% had keyakinan di percayai bahawa logam ini telah di pengaruhi oleh sumber antropogenik. Sementara itu, data-data yang berada di bawah garisan 95 % had keyakinan adalah juga diabaikan kerana ianya dipercayai tidak normal ataupun ralat. Pengabaian data-data yang seumpamanya juga dilakukan oleh Schropp *et al* [13], Loring [14] dan Din [10]. Secara keseluruhannya, kebanyakan logam di kawasan kajian telah menunjukkan satu korelasi yang positif dengan Li. Rajah 2 menunjukkan taburan plot Co, Pb dan Zn melawan Li dengan garisan regresi dan had keyakinan 95%. Logam Co dan Zn didapati menunjukkan perhubungan korelasi agak kukuh dengan r^2 masing-masing 0.355 dan 0.396. Manakala logam Pb pula menunjukkan perhubungan korelasi yang lemah dengan nilai r^2 ialah 0.259. Menurut Kamaruzzaman [12], Loring [14] dan Windom *et al* [5], perhubungan korelasi yang lemah ini menunjukkan bahawa sebahagian logam dipengaruhi oleh proses semulajadi manakala sebahagian lagi adalah dipengaruhi oleh kemasukan sumber antropogenik. Merujuk kepada perhubungan korelasi yang diperolehi, secara keseluruhannya, Co dan Zn adalah banyak dipengaruhi oleh proses semulajadi. Walau bagaimanapun, Pb didapati tinggi di setiap stesen, dipercayai berpunca dari aktiviti manusia seperti di kawasan penempatan (stn 8, 9 dan 10) dan kawasan limbungan kapal (stn 7).



Rajah 2. Graf kepekatan Co, Pb dan Zn melawan kepekatan Li dengan garis korelasi lurus dan lengkung 95% had kenyakinan.

Kaedah penormal terhadap Al juga digunakan bagi membuktikan ketepatan kaedah yang pertama. Kaedah ini telah digunakan secara meluas untuk menggantikan kaedah min saiz butiran dan kandungan karbonat di dalam sedimen. Kaedah ini digunakan untuk membuat perbandingan kandungan logam surih yang terdapat di dalam sedimen di sesuatu kawasan dan ia juga dapat menentukan nilai faktor pengkayaan (EF). Jadual 2 menunjukkan nilai EF yang diperolehi daripada formula di bawah [11; 15].

$$EF = (M/Al \text{ atau } Li)_{\text{sampel}} / (M/Al \text{ atau } Li)_{\text{kerak}}$$

Menurut Leong [16], faktor pengkayaan yang menghampiri 1 menunjukkan logam ini wujud daripada sumber semulajadi. Manakala nilai faktor pengkayaan yang lebih daripada 10, boleh diandaikan logam yang wujud secara antropogenik. Daripada jadual 2, Co dan Zn didapati mempunyai nilai yang hampir kepada 1 dan boleh diandaikan sebagai wujud secara semulajadi. Manakala logam Pb pula mencatatkan nilai faktor pengkayaan yang agak tinggi boleh dianggap diperkaya dari sumber antropogenik. Walau bagaimanapun, tahap kepekatan logam Pb di kawasan ini masih dalam keadaan rendah

Jadual 2 : Nilai faktor pengkayaan (EF) bagi logam Co, Pb dan Zn.

Logam	Nilai EF
Co	0.3390
Pb	6.1257
Zn	0.5512

KESIMPULAN.

Secara keseluruhannya, kepekatan logam (Co, Pb dan Zn) di dalam sedimen kebanyakannya dipengaruhi oleh sumber semulajadi dan hanya sedikit dipengaruhi oleh sumber-sumber antropogenik. Di dalam kajian ini didapati bahawa, sektor perkapalan dan industri perikanan dipercayai penyumbang utama kepada kehadiran sumber antropogenik di kawasan kajian ini. Walau bagaimanapun, daripada keputusan yang diperolehi didapati bahawa muara Sungai Terengganu masih boleh dianggap berada dalam tahap yang terkawal.

PENGHARGAAN.

Kajian ini dilakukan dengan bantuan kewangan daripada Kementerian Sains & Teknologi Malaysia dibawah IRPA (NO. Projek 55016). Penulis juga ingin merakamkan jutaan terima kasih kepada semua kakitangan Makmal Oseanografi di atas segala kerjasama yang di berikan semasa penyempelan ini dijalankan.

RUJUKAN

- [1] Ippen D. S. (1966). Estuary and coastline hydrodynamics. Mc Graw Hill, N. York.
- [2] Lauff, G. H. (1967). Estuaries. Pub. 83, *Amer. Assoc. Advance Sci.*
- [3] Stoffers, P. H., S. Nixon, M. Pilson and C. Hunt, 1984. Accumulation of sediment, trace metal, and total hydrocarbons in Narragansett Bay, Rhode Island. *Estuarine Coastal and Shelf* 20:427-449.
- [4] Jickells, T. D., dan Knap, 1984. The distribution and geochemistry of some trace metals in the Bermuda Coastal environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 18: 245-262
- [5] Windom, H. L., S. Silpipat, A. Chanponson, R. G. Smith and M. Hunspreugs (1984). Trace metal composition and accumulation rates of sediment in the upper Gulf of Thailand. *Estuarine and Shelf* 19: 133-142.
- [6] Molinari, E., Guerzoni, S., Rampazzo, G., 1993. Contribution of Saharan dust to the central Mediterranean Basin. *Geological Society of America, special paper* 284, 303-312.
- [7] Noriki, S., K. Nakanishi, T. Fukawa, M. Uematsu, T. Uchida and S. Tsunogai (1980). Use of a teflon vessel for the decomposition followed by the determination of chemical constituents of various marine samples. *Bull. Fac. Fish, Hokkaido Univ.*, 31, 354-465.
- [8] Sen Gupta, J. G. and N. B., Bertrand, 1995. Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven, Quantitation of Y, Th, U and the lanthanides. *Talanta.*, 42, 1595-1607.
- [9] Kamaruzzaman, Y., 1999. Geochemistry of the marine sediments. Its paleoceanographic significance. A dissertation submitted in partial fulfillment of requirements for the degree of Doctors of Science. Submitted to Hokkaido University,
- [10] Din, Z. B., (1992). Use of Aluminium to normalize heavy metal data from estuarine and coastal sediments of straits of Melaka. *Mar. Poll. Bull.*, Vol 24, No. 10, : 484-491.
- [11] Green-Ruiz C. and F. Paez-Osuna, (2000). Heavy metal anomalies in lagoon sediments related to intensive agriculture in Altata-Ensenada del Pabellon coastal system (SE Gulf California). *Envi. Int.* 26: 265-273.
- [12] Kamaruzzaman, Y., 1994, A Study some physico-chemical parameters in the estuarine system of Chukai-Kemaman rivers, Terengganu. A dissertation submitted in partial fulfillment of requirements for the degree of Master of Science. Universiti Pertanian Malaysia, 222.
- [13] Schropp, S. J. and Windom, H. L., (1988), A guide to the interpretation of metal concentration in estuarine sediment. Florida Department of Environmental regulation.
- [14] Loring, D. H., (1991). Normalization of heavy metal data form estuarine and coastal sediment. *ICES J. Max Sci.* 48 : 101-115.
- [15] Alias, M. Y., A. Khalik dan Hastimah, M. H., (1990). Penilaian alam sekitar daripada sediment di semenanjung perairan Johor Selatan menerusi Kaedah penisbahan unur. *Prosiding Simp.Kim. Analisis Kebangsaan Ke- 4.* 4-6 sep. U.P.M. Serdang, Selangor.

- [16] Leong H. F., Kamaruzzaman B. Y. and Zaleha, K., (2003). Interpretation of antropogenic input of metals in mangrove sediments using aluminium and lithium as reference elements. Kustem second annual Seminar on sustainability science and management 2003: *Natural Resources Management*: 82-87. ↵