

Logam Berat Mercury (Hg) dan Arsen (As) pada Hasil Tangkapan Nelayan Pesisir Semarang dan Tegal Jawa Tengah

Chrisna Adhi Suryono* dan Agus Indardjo

Departemen Ilmu Kelautan, Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Universitas Diponegoro
Jl. Prof Soedarto, SH. Kampus UNDIP Tembalang Semarang 50275
Email: chrisna_as@yahoo.com

Abstract

Mercury (Hg) and Arsenic (As) Heavy Metals in Fishermen's Catches on Semarang and Tegal Central Java Coastal

The Semarang and Tegal coastal waters are traditional fishing ground areas. However, the increasing use of coastal areas for various activities will increase pollutants in the coastal waters. Heavy metals are pollutants that always appear in waters and accumulate in marine organisms. This study aims to determine As and Hg metals contained in the tissues of several marine organisms caught on the coast of Semarang and Tegal, Central Java. The analysis of As and Hg concentrations in organismal tissues using ICPMS. The results showed that As and Hg were found in biota such as white shrimp (*P. merguensis*), blue crab (*P. pelagicus*), shellfish (*A. inaequivalvis*) and gastropods (*H. ternatanus*). Arsenic concentrations in the four biotas caught in Tegal (1.6 – 5.3 ppm) and Semarang (2.58 – 4.9 ppm). Meanwhile, Hg metal (0.02 – 0.15 ppm) in Tegal and (0.034 – 0.15 ppm) in Semarang. The concentration level of As based on the biota caught in the Tegal waters are sequentially Shellfish > White shrimp > Gastropods > Blue swimming crab. Meanwhile, the concentration of Arsenic in the biotas in Semarang waters are sequentially shellfish > white shrimp > blue crab > gastropods. However, Hg metal in the biota obtained in these two areas is very low

Keywords: Arsenic, Mercury, marine organisms, contamination

Abstrak

Pesisir Semarang dan Tegal merupakan daerah penangkapan perikanan tradisional. Namun dengan semakin meningkatnya pememanfaatan wilayah pesisir untuk berbagai kegiatan akan meningkatkan polutan dalam perairan. Logam berat merupakan polutan yang selalu muncul dalam perairan dan terakumulasi organisme laut. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui logam As dan Hg yang terdapat dalam jaringan beberapa biota yang ditangkap pesisir Semarang dan Tegal Jawa Tengah. Analisa konsentrasi As dan Hg dalam jaringan organisme menggunakan ICPMS. Hasil penelitian menunjukkan logam As dan Hg ditemukan dalam biota seperti udang putih (*P. Merguensis*), rajungan (*P. pelagicus*), kerang bulu (*A. inaequivalvis*) dan gastropoda (*H. ternatanus*). Konsentrasi Arsen di empat biota yang ditangkap di Tegal (1.6 – 5.3 ppm) dan Semarang (2.58 – 4.9 ppm). Sedangkan logam Hg (0.02 – 0.15 ppm) di Tegal dan (0.034 – 0.15 ppm) Semarang. Tingkat konsentrasi logam As berdasarkan biota yang tertangkap di perairan Tegal secara berurutan Kerang bulu > Udang putih > Gastropoda > Rajungan. Sedangkan konsentrasi Arsen dalam biota di perairan Semarang secara berurutan Kerang bulu > Udang putih > Rajungan > Gastropoda. Namun logam Hg dalam biota yang didapat di kedua daerah tersebut sangat rendah.

Kata Kunci : Arsen, Mercury, biota laut, kontaminasi

Pendahuluan

Perairan Pesisir Utara Jawa Tengah merupakan daerah penangkapan hasil laut utama bagi nelayan pantai dengan hasil utama seperti kerang, rajungan, ikan, udang maupun gastropoda (Suryono et al, 2019). Namun dengan semakin meningkatnya pemanfaatan kawasan pesisir untuk berbagai pemanfaatan seperti pemukiman, pelabuhan, industri, pariwisata, pertambakan maupun masukan buangan dari beberapa sungai. Maka diduga kawasan tersebut akan mengalami peningkatan polusi yang akhirnya tercerminkan ke kontaminasi biota yang hidup di dalamnya oleh salah satu polutan yang berupa logam berat.

Pesatnya pertumbuhan ekonomi telah memperburuk pencemaran logam berat di lingkungan perairan (Pan dan Wang, 2012). Pencemaran logam yang paling umum di perairan berasal dari kegiatan pertambangan (Yu et al., 2020). Pembuangan limbah merupakan sumber utama pencemaran pesisir di beberapa daerah termasuk di dunia. Meskipun standar pengolahan

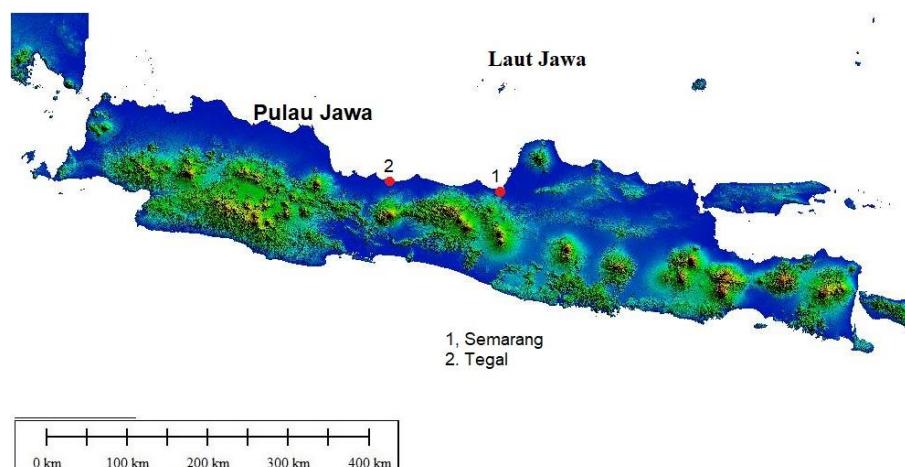
*) Corresponding author
www.ejournal2.undip.ac.id/index.php/jkt

Diterima/Received : 19-08-2022, Disetujui/Accepted : 15-11-2022
DOI: <https://doi.org/10.14710/jkt.v25i3.16279>

limbah telah diterapkan di seluruh negara di dunia (Sheppard et al., 2010), sejumlah besar limbah domestik dibuang ke lingkungan pesisir dan laut. Limbah ini dicirikan oleh padatan tersuspensi tinggi dan beban nutrisi yang tinggi seperti amonia, nitrat dan fosfat (Naser, 2011). Limbah cair umumnya diikuti oleh polutan biologis, kimia dan termasuk logam berat (Al-Muzaini et al., 1999; Shatti dan Abdullah, 1999) yang dapat menyebabkan degradasi di lingkungan pesisir, laut dan selanjutnya mempengaruhi biota yang dikonsumsi dan akhirnya akan berdampak pada kesehatan manusia (Singh et al., 2004). Limbah cair maupun padat masuk kedalam lingkungan laut dari berbagai sumber tersebut sebagian besar mengandung logam berat. Akibatnya logam berat diendapkan ke habitat perairan hal ini menyebabkan siklus biologis logam berat berbahaya (Dang et al., 2022). Selain hal tersebut biota perairan mudah menyerap logam secara langsung dari air maupun sedimen (Jiang et al., 2018). Hal ini yang menyebabkan biota perairan sering terkontaminasi logam berat. Logam berat merupakan polutan utama yang menjadi perhatian besar bagi organisme laut dan konsumen makanan dari laut karena potensi toksitas, persistensi, dan bioakumulasi (La Colla et al., 2018; Liu et al., 2019). Logam berat dalam lingkungan laut dapat terlarut, tersuspensi, terikat dalam sedimen dan terakumulasi oleh organisme (Jordao et al., 2002). Konsentrasi logam berat dalam jaringan berbagai organisme laut sangat bervariasi tidak hanya dari proses fisiologis dan metabolismenya, tetapi juga dari kondisi lingkungan hidupnya (Baki et al., 2018; Liu et al., 2018). Oleh karena itu beberapa organisme laut merupakan indikator yang sangat baik untuk pemantauan jangka panjang tingkat kontaminasi logam berat di berbagai lingkungan laut (Baki et al., 2018). Misalnya, moluska bivalvia, khususnya tiram, remis, dan kerang telah digunakan untuk memantau pencemaran logam berat di air laut dan sedimen di wilayah pesisir (Zhou et al., 2008; J. Liu et al., 2017). Kepiting, organisme bentik yang khas dapat dianggap sebagai indikator yang sangat baik untuk mengukur kontaminasi logam berat di sedimen permukaan (Liu et al., 2019). Ikan dapat digunakan sebagai biomonitor yang sangat baik untuk memperkirakan kadar logam berat dalam air (Zhou et al., 2008). Apalagi logam berat tidak dapat dirombak oleh tubuh organisme atau terurai secara alami maka logam berat cenderung menumpuk di dalam tubuh dan menyebabkan disfungsi tubuh (Dang et al., 2022). Beberapa studi menyatakan bahwa jaringan makanan merupakan tahapan penting dalam bioakumulasi beberapa logam dalam beberapa jenis bivalvia (Liu et al., 2017). Maka dari itu dalam penelitian ini bertujuan mengetahui logam As dan Hg yang terdapat dalam jaringan beberapa biota yang ditangkap di perairan Semarang dan Tegal Jawa Tengah.

MATERI DAN METODE

Materi yang digunakan dalam penelitian ini adalah biota yang ditangkap nelayan di sekitar perairan Jawa Tengah khususnya Tegal dan Semarang (Gambar 1). Sampel biota diambil dengan menggunakan dragger (garuk) (Suryono et al., 2018). Pengulangan pengambilan sampel



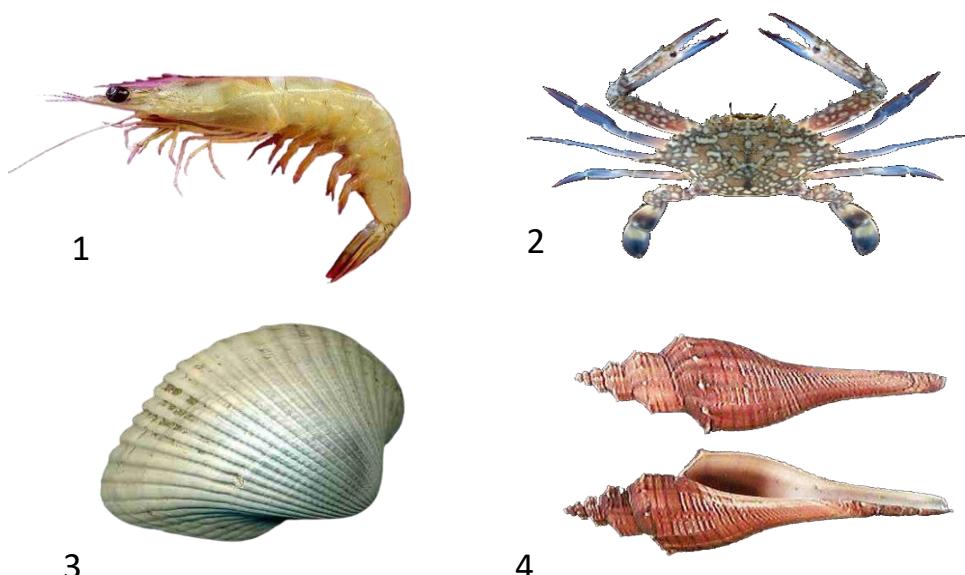
Gambar 1. Lokasi Pengambilan Sampel di Pesisir Utara Jawa Tengah

dilakukan sebanyak tiga kali. Sampel selanjutnya dipersiapkan untuk analisa kandungan logam berat Arsen (As) dan Mercury (Hg). Analisa logam berat pada sampel mengacu (Liu et al., 2013). Sampel dalam bentuk daging biota didistruksi dengan HNO₃ (Super pure, Merck, Germany) dalam tabung Teflon. Konsentrasi logam diukur dengan Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) (Elan DRC II, Perkin Elmer Company, USA).

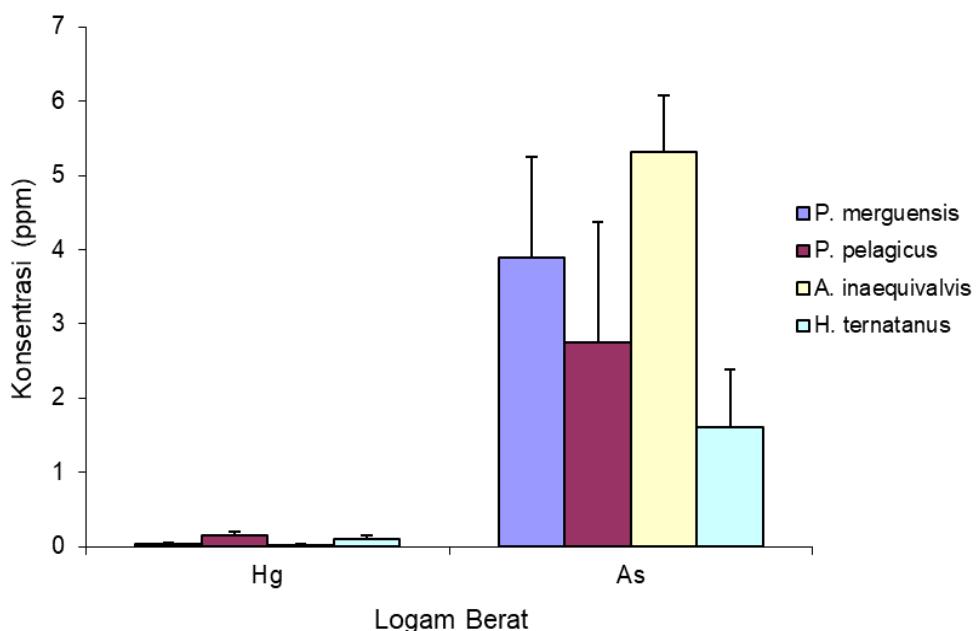
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil penelitian terhadap tangkapan nelayan di pesisir Jawa Tengah khususnya di Semarang dan Tegal didapatkan biota biota seperti Udang putih (*Penaeus merguensis*), Rajungan (*Portunus pelagicus*), Kerang bulu (*Anadara inaequivalvis*) dan Gastropoda (*Hemifusus ternatanus*) (Gambar 2).

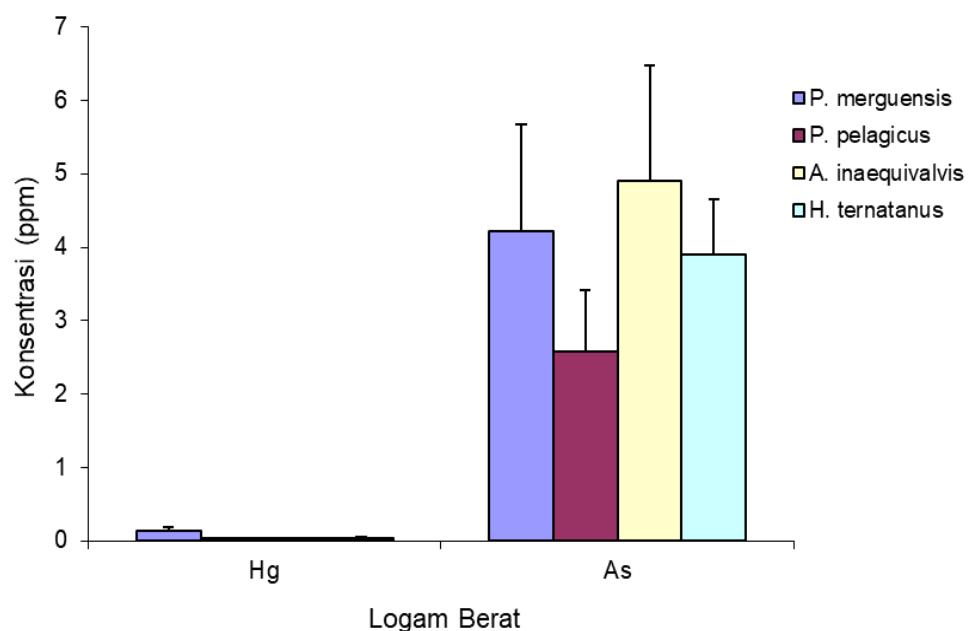
Hasil analisa logam berat Mercury (Hg) dan Arsenik (As) terhadap biota biota yang tertangkap di kedua wilayah tersebut menunjukkan bahwa biota yang didapat telah terkontaminasi oleh kedua logam berat tersebut. Logam Arsen ditemukan di kedua wilayah tersebut dan ditemukan di keempat biota dengan konsentrasi (1,6 – 5,3 ppm) di wilayah Tegal dan (2,58 – 4,9 ppm) di wilayah Semarang. Sedangkan logam Hg (0,02 – 0,15 ppm) di Wilayah Tegal dan (0,034 – 0,15 ppm) di perairan Semarang. Ditemukannya logam berat Hg dan As dalam biota di kedua daerah tersebut bukan sesuatu yang mengejutkan karena di perairan daerah tersebut juga ditemukan logam berat jenis Hg dan As. Suryono et al (2018) menginformasikan bahwa kerang bulu yang ditangkap di daerah Brebes yang perairannya dekat dengan Tegal telah terkontaminasi logam Hg dan As. Demikian juga di wilayah perairan Semarang kedua jenis logam tersebut juga ditemukan di dalam sedimen, air laut bahkan dalam air tanah (Suryono dan Rochaddi, 2017). Keberadaan logam Hg dan As pada lingkungan daerah tersebut yang diduga menjadi sumber kontaminasi terhadap biota yang ada di perairan daerah tersebut. Beberapa penelitian menginformasikan kontaminasi logam berat dalam organisme laut tentunya disebabkan oleh tercemarnya lingkungan laut oleh logam berat. Pencemaran logam berat dilingkunga laut seperti yang terjadi di muara sungai (Barletta et al., 2019), teluk (Ahumada et al., 2011; Yu et al., 2017) dan perairan pesisir (Vallius, 2015) yang akhirnya akan mengkontaminasi organisme yang ada didalamnya. Keberadaan kedua logam tersebut pada organisme yang didapatkan tentunya setelah mengalami berbagai proses sehingga terdeteksi dalam jaringan organisme (Fan et al., 2020).



Gambar 2. Udang putih *P. merguensis* (1), Rajungan *P. pelagicus* (2), Kerang bulu *A. inaequivalvis* (3), dan Keong *H. ternatanus* (4)



Gambar 3. Konsentrasi Logam Mercury (Hg) dan Arsen (As) di Biota di yang Ditangkap di Perairan Tegal



Gambar 3. Konsentrasi Logam Mercury (Hg) dan Arsen (As) di Biota di yang Ditangkap di Perairan Semarang

Bila dilihat dari kontaminasi biota yang tertangkap di perairan Tegal terhadap logam Arsen maka secara berurutan Kerang bulu > Udang putih > Gastropoda > Rajungan. Sedangkan kontaminasi Arsen di perairan Semarang secara berurutan adalah Kerang bulu > Udang putih > Rajungan > Gastropoda. Namun untuk logam Hg pada kedua wilayah yang ditemukan di keempat biota tersebut tidak begitu besar konsentrasi dan perbedaannya. Bila dilihat dari

perbedaan konsentrasi kontaminasi Arsen antar biota baik yang berasal dari Tegal maupun Semarang antar biota menunjukkan perbedaan yang sangat nyata ($p=0,001 \leq 0,01$). Demikian juga bila dilihat kontaminasi antar logam terhadap biota menunjukkan perbedaan yang sangat nyata ($p=0,001 \leq 0,01$). Kontaminasi logam Hg dan As dapat terjadi juga karena faktor-faktor seperti umur, ukuran, jenis kelamin, aktivitas makan, dan status reproduksi suatu organisme laut. Sedangkan faktor geokimiawi yang mempengaruhi bioakumulasi adalah karbon organik, kesadahan air, temperatur, pH, oksigen terlarut, ukuran sedimen, dan sistem hidrologi (Elder and Collins, 1991; Martoja et al., 1988). Logam berat seperti As, Hg, Cd, Cr, dan Pb yang sangat beracun dapat masuk secara langsung ke organisme laut dan teramplifikasi melalui rantai makanan (Jiang et al., 2018 & Yu et al., 2020). Keberadaan logam-logam tersebut di perairan laut disamping mengkontaminasi biota yang ada di perairan umum maupun biota yang dibudidayakan seperti dalam budidaya tiram dan kerang di Vietnam dengan konsentrasi secara berurutan sebagai berikut As > Cd > Pb > Hg (Dang et al., 2022). Dari informasi beberapa penelitian diketahui bahwa logam As selalu ada dan lebih tinggi konsentrasi bila dibandingkan dengan logam Hg baik dalam lingkungan seperti air, sedimen maupun biota. Hal tersebut mengindikasikan bahaya logam As dan Hg yang dapat terakumulasi dalam tubuh manusia melalui jaring makanan. Hal tersebut dikarenakan logam berat dianggap sebagai kontaminan antropogenik utama di lingkungan pesisir dan laut di seluruh dunia (Ruillian et al., 2008; Naser, 2013). Mereka menimbulkan ancaman serius bagi kesehatan manusia, organisme hidup dan ekosistem alami karena sifat toksitas, persistensi dan bioakumulasinya (DeForest et al., 2007). Ion logam berat yang diketahui bersifat toksik atau karsinogenik bagi manusia (Fu dan Wang, 2011). Karena logam berat dapat terakumulasi dalam organisme hidup melalui rantai makanan dan berkontribusi terhadap degradasi ekosistem laut dengan mengurangi keanekaragaman dan kelimpahan jenis (Hosono et al., 2011). Oleh karena itu informasi tentang keberadaan logam dalam hasil tangkapan nelayan yang ada di pantai utara Jawa Tengah sangat penting untuk menjadi informasi tentang bahan makanan dari laut yang telah terkontaminasi logam berat terutama As dan Hg.

KESIMPULAN

Kesimpulan dari penelitian ini menunjukkan sampel biota yang diambil di perairan Tegal dan Semarang telah terkontaminasi logam berat As dan Hg. Konsentrasi Arsen (1,6 – 5,3 ppm) di wilayah Tegal dan (2,58 – 4,9 ppm) di wilayah Semarang.

UCAPAN TERIMAKASIH

Artikel ini merupakan luaran dari penelitian Non APBN Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan Universitas Diponegoro No: 249/UN7.5.10.2/PP.2022, dengan judul Kontaminasi Logam Berat pada Organisme Laut Hasil Tangkapan Nelayan di Pesisir Jawa Tengah.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahumada, R., Rudolph, A., González, E., Fones, G., Saldías, G., & Ahumada-Rudolph, R. (2011). Dissolved trace metals in the water column of Reloncaví Fjord, Chile. *Latin American journal of aquatic research*, 39(3), 567-574.
- Al-Muzaini, S., Beg, M., Muslamani, K., & Al-Mutairi, M. (1999). The quality of marine water around a sewage outfall. *Water Science and Technology*, 40(7), 11-15.
- Baki, M.A., Hossain, M.M., Akter, J., Quraishi, S.B., Shojib, M.F.H., Ullah, A.A., & Khan, M.F. (2018). Concentration of heavy metals in seafood (fishes, shrimp, lobster and crabs) and human health assessment in Saint Martin Island, Bangladesh. *Ecotoxicology and environmental safety*, 159, 153-163.
- Barletta, M., Lima, A.R., & Costa, M.F. (2019). Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries. *Science of the Total environment*, 651, 1199-1218.

- Dang, T.T., Vo, T.A., Duong, M.T., Pham, T.M., Van Nguyen, Q., Nguyen, T.Q., Bui, M.Q., Syrbu, N.N. & Van Do, M. (2022). Heavy metals in cultured oysters (*Saccostrea glomerata*) and clams (*Meretrix lyrata*) from the northern coastal area of Vietnam. *Marine Pollution Bulletin*, 184, 114140. doi: 10.1016/j.marpolbul.2022.114140
- DeForest, D.K., Brix, K.V., & Adams, W.J. (2007). Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: the inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration. *Aquatic toxicology*, 84(2), 236-246.
- Elder, J.F. & Collins, J.J. (1991). Freshwater molluscs as indicators of bioavailability and toxicity of metals in surface-water systems. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 122, 37-79.
- Fan, H., Chen, S., Li, Z., Liu, P., Xu, C., & Yang, X., (2020).. Assessment of heavy metals in water, sediment and shellfish organisms in typical areas of the Yangtze River Estuary, China. *Mar. Pollut. Bull* 151, p.110864
- Fan, H., Chen, S., Li, Z., Liu, P., Xu, C., & Yang, X. (2020). Assessment of heavy metals in water, sediment and shellfish organisms in typical areas of the Yangtze River Estuary, China. *Marine pollution bulletin*, 151, 110864. doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.110864
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418.
- Hosono, T., Su, C.C., Delinom, R., Umezawa, Y., Toyota, T., Kaneko, S., & Taniguchi, M. (2011). Decline in heavy metal contamination in marine sediments in Jakarta Bay, Indonesia due to increasing environmental regulations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 92(2), 297-306.
- Jiang, Q., He, J., Ye, G., & Christakos, G. (2018). Heavy metal contamination assessment of surface sediments of the East Zhejiang coastal area during 2012–2015. *Ecotoxicology and environmental safety*, 163, 444-455. doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.07.
- Jordao, C.P., Pereira, M.G., Bellato, C.R., Pereira, J.L., & Matos, A.T. (2002). Assessment of water systems for contaminants from domestic and industrial sewages. *Environmental Monitoring and Assessment*, 79(1), 75-100.
- La Colla, N.S., Botté, S.E., & Marcovecchio, J.E. (2018). Metals in coastal zones impacted with urban and industrial wastes: Insights on the metal accumulation pattern in fish species. *Journal of marine systems*, 181, 53-62.
- Liu, J., Cao, L., & Dou, S. (2017). Bioaccumulation of heavy metals and health risk assessment in three benthic bivalves along the coast of Laizhou Bay, China. *Marine pollution bulletin*, 117(1-2), 98-110.
- Liu, J., Cao, L., Huang, W., & Dou, S. (2013). Species-and tissue-specific mercury bioaccumulation in five fish species from Laizhou Bay in the Bohai Sea of China. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 31(3), 504-513.
- Liu, Q., Liao, Y., & Shou, L. (2018). Concentration and potential health risk of heavy metals in seafoods collected from Sanmen Bay and its adjacent areas, China. *Marine Pollution Bulletin*, 131, 356-364.
- Liu, Q., Xu, X., Zeng, J., Shi, X., Liao, Y., Du, P., Tang, Y., Huang, W., Chen, Q & Shou, L. (2019). Heavy metal concentrations in commercial marine organisms from Xiangshan Bay, China, and the potential health risks. *Marine pollution bulletin*, 141, 215-226. doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.02.058
- Martoja, M., Ballan-Dufrancais, C., Jeantet, A.Y., Truchet, M., & Coulon, J. (1988). Influence of the chemical composition of the environment on the bivalve animals contaminated experimentally by an industrial effluent. In *Annales de L'Institut Oceanographique*, 64, 1-24.
- Naser, H. (2011). Human impacts on marine biodiversity: macrobenthos in Bahrain, Arabian Gulf. *The importance of biological interactions in the study of biodiversity*, pp.109-126.
- Naser, H.A. (2013). Assessment and management of heavy metal pollution in the marine environment of the Arabian Gulf: a review. *Marine pollution bulletin*, 72(1), 6-13.
- Pan, K., & Wang, W.X. (2012). Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China. *Science of the total environment*, 421, 3-16. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.03.013>.
- Raknuzzaman, M., Ahmed, M.K., Islam, M. S., Habibullah-Al-Mamun, M., Tokumura, M., Sekine, M., & Masunaga, S. (2016). Trace metal contamination in commercial fish and crustaceans collected

- from coastal area of Bangladesh and health risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(17), 17298-17310.
- Ruilian, Y.U., Xing, Y., Yuanhui, Z. H.A.O., Gongren, H.U., & Xianglin, T.U. (2008). Heavy metal pollution in intertidal sediments from Quanzhou Bay, China. *Journal of Environmental Sciences*, 20(6), 664-669.
- Shatti, J.A., & Abdullah, T.H. (1999). Marine pollution due to wastewater discharge in Kuwait. *Water science and technology*, 40(7), 33-39.
- Sheppard, C., Al-Husiani, M., Al-Jamali, F., Al-Yamani, F., Baldwin, R., Bishop, J., Benzoni, F., Dutrieux, E., Dulvy, N.K., Durvasula, S.R.V. & Jones, D.A. (2010). The Gulf: a young sea in decline. *Marine Pollution Bulletin*, 60(1), 13-38.
- Suryono, C.A., & Rochaddi, B. (2017). Kualitas perairan di daerah fishing ground nelayan kerang di pesisir timur Kota Semarang. *Jurnal Kelautan Tropis*, 20(1): 42-47
- Suryono, C.A., Sabdono, A & Subagiyo. (2019). Bioakumulasi Arsen (As) dan Merkuri (Hg) pada Bivalvia dari Pesisir Sekitar Demak dan Surabaya Indonesia. *Jurnal Kelautan Tropis*, 22(2), 157-164. doi: 10.14710/jkt.v22i2.6257
- Suryono, C.A., Widada, S., Rochadi, B., Subagiyo., Setyati, W.A. & Susilo, E.S. (2018). Kontaminasi Logam Berat Arsen (As), Mercury (Hg) dan Magnesium (Mg) pada Air Laut Sedimen dan Kerang bulu *Anadara inaequivalvis* (Mollusca: Bivalvia, Bruguiera, 1792) di Perairan Brebes Jawa Tengah Indonesia. *Jurnal Kelautan Tropis*, 21(2), 150–154. doi: 10.14710/jkt.v2 1i2.3850
- Vallius, H. (2015). Quality of the surface sediments of the northern coast of the Gulf of Finland, Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 99, 250–255.
- Yu, B., Wang, X., Dong, K.F., Gexin Xiao, G. & Ma, D. (2020). Heavy metal concentrations in aquatic organisms (fishes, shrimp and crabs) and health risk assessment in China. *Marine Pollution Bulletin*, 159, p.111505. doi: 10.1016/j.marpolbul.2020.111505
- Yu, S., Hong, B., Ma, J., Chen, Y.S., Xi, X.P., Gao, J.B., Hu, X.Q., Xu, X.R., Sun, Y.X. (2017). Surface sediment quality relative to port activities: a contaminant-spectrum assessment. *Science of the total environment*, 596, 342–350.
- Zhou, Q., Zhang, J., Fu, J., Shi, J., & Jiang, G. (2008). Biomonitoring: an appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Analytica chimica acta*, 606(2), 135-150.