

IDENTIFIKASI DAN PENETAPAN KADAR MERKURI (Hg) DALAM KRIM PEMUTIH KOSMETIKA HERBAL MENGGUNAKAN SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM (SSA)

Fithriani Armin, Zulharmita, Dinda Rama Firda

Fakultas Farmasi Universitas Andalas

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian analisis kandungan merkuri dalam 3 sampel krim pemutih kosmetika herbal. Sampel diekstraksi dengan cara digesti basah selama 3 jam pada suhu $\pm 95^{\circ}\text{C}$ sampai diperoleh larutan bening. Selanjutnya merkuri ditentukan secara kualitatif dan kuantitatif dengan pereaksi warna dan menggunakan metoda spektrofotometri serapan atom. Hasil analisis kualitatif menunjukkan bahwa semua sampel mengandung merkuri. Kadar merkuri pada sampel 1, 2, 3 berturut-turut adalah sebesar 0,56%; 0,28% dan 0,45 %. Kadar Hg pada sampel tersebut melanggar Peraturan Menkes RI No.376/MenKes/Per/VIII/1990 dan PerMenKes RI No.445/MenKes/Per/V/1998 yang isinya melarang penggunaan merkuri dalam sediaan kosmetika.

Key Word : Merkuri (Hg), Spektrofotometri Serapan Atom, Kosmetik

PENDAHULUAN

Kosmetika sejak dulu dikenal sebagai penunjang penampilan agar tampak lebih menarik. Seiring dengan berkembangnya ilmu pengetahuan dan teknologi, beragam kosmetik muncul di pasaran. Namun tidak semua kosmetika itu memenuhi aturan farmasetika yaitu aman, berkhasiat, dan berkualitas (Wasitaatmadja, 1997). Banyaknya laporan mengenai kosmetika sintesis yang mengandung bahan kimia berbahaya, meningkatkan kewaspadaan banyak pihak, sehingga mulai dikembangkan dan diberdayakan kembali penggunaan kosmetika herbal (Anonim, 2009).

Kosmetika berbahan herbal dinilai lebih aman karna dibuat menggunakan bahan-bahan alami yang terbukti dari zaman dahulu dapat meningkatkan dan menjaga kecantikan alami seseorang (Tranggono, 2007). Akan tetapi ada beberapa kosmetika ini yang menggunakan bahan berbahaya yaitu merkuri pada produknya yang digunakan sebagai

pemutih wajah. Ini dinyatakan adanya produk kosmetika herbal termasuk dalam daftar kosmetika yang ditarik dari peredaran oleh BPOM tahun 2009 karena mengandung merkuri (Anonim, 2009).

Zat aktif dari krim pemutih kosmetika herbal biasanya menggunakan ekstrak tumbuh-tumbuhan seperti ekstrak bearberry, mulberry, green tea, dan lain lain. Ekstrak bearberry mengandung arbutin dan ekstrak mulberry mengandung oxyresveratrol dimana yang mekanisme kerjanya sama, yaitu menghambat aktivitas enzim tirosinase yang berperan dalam proses pembentukan melanin. Sedangkan green tea mengandung epicatechin-3-gallate (EGCG) yang berkompetisi dengan enzim L tirosinase untuk berikatan dengan sisi aktif tirosin. Akan tetapi, hasil putih yang didapat dari krim pemutih kosmetik herbal ini memerlukan waktu pemakaian yang lama (Paula, 2008), sehingga ada beberapa krim ini memakai bahan kimia merkuri. Tanda kosmetik mengandung merkuri; kalau dipakai hasilnya cepat

terlihat, dalam 2-4minggu (Andrew & Domonkos, 1983).

Merkuri pada kosmetika yang sudah umum digunakan ialah merkuri klorida, dan merkuri amido klorida (Ralph, 1982). Mekanisme kerja senyawa merkuri dalam memutihkan kulit berbeda-beda tergantung dari jenis senyawanya. Merkuri klorida di dalam kulit akan melepaskan asam klorida yang menyebabkan terjadinya pengelupasan kulit lapisan epidermis, sedangkan senyawa merkuri amido klorida memiliki aktivitas menghambat kerja enzim tirosinase yang berperan dalam proses pembentukan melanin. Melanin adalah pigmen coklat tua yang dihasilkan oleh melanosit dan disimpan dalam sel-sel epidermis kulit (Andrew & Domonkos, 1983) yang mempunyai fungsi sebagai pelindung epidermis dan dermis dari bahaya radiasi ultraviolet (Harahap, 2000).

Senyawa merkuri bersifat korosif sehingga dapat menyebabkan dermatitis, dan dapat terakumulasi dalam darah sehingga menyebabkan keracunan sistemik. Pemakaian krim pemutih mengandung merkuri secara terus menerus dalam jangka panjang mengakibatkan kerusakan ginjal, kanker kulit, dan otak (Palar, 2004). Bahan-bahan ini telah dilarang penggunaannya pada PerMenKes RI No.376 /MenKes / Per / VIII /1990 dan PerMenKes RI No.445/MenKes/PER/V/1998 (Anonim 1998).

Berdasarkan uraian di atas, maka perlu dilakukan identifikasi dan penetapan kadar merkuri pada krim pemutih kosmetik herbal. Untuk itu dibutuhkan metode menganalisa merkuri yang peka dan selektif. Salah satu metode penentuan kadar merkuri yang peka dan paling banyak digunakan adalah metoda spektrofotometri serapan atom (SSA).

Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) adalah suatu alat yang digunakan pada metode analisis untuk penentuan unsur-unsur logam dan metaloid yang berdasarkan pada penyerapan cahaya oleh atom (Rohman, 2007). Metode SSA ini mempunyai keunggulan dalam hal

selektivitas dan sensitivitas yang cukup baik untuk analisis merkuri total dalam sampel (Elmer, 1982).

Penelitian ini bertujuan untuk mengidentifikasi dan menentukan kadar merkuri dalam krim pemutih kosmetika herbal dengan metoda spektrofotometri serapan atom.

METODA PENELITIAN

Alat dan bahan

Plat tetes, *Erlenmeyer*, timbangan analitis, *beaker glass*, gelas ukur, *waterbath*, corong, labu ukur, Spektrofotometer Serapan Atom, MVU Shimadzu 1A, pipet mikro, *hot plate*, batang pengaduk, alat-alat kaca lainnya.

Sampel (produk krim pemutih kosmetika herbal), asam klorida (Merck), asam nitrat (Merck), kalium iodide (Merck), natrium hidroksida (Merck), tin klorida (Merck), aquadest, larutan merkuri 1000 µg/mL (Merck).

Prosedur Penelitian

Pengambilan sampel

Sampel berupa 3 buah krim pemutih kosmetika herbal dengan merk yang berbeda-beda yang dipilih di beberapa toko kosmetika di kota Padang.

Pengolahan sampel dengan cara digesti basah.

Ditimbang dengan saksama sampel sebanyak 0,1 g dan ditambah aquadest sebanyak 25 mL. Setelah itu ditambahkan 20 mL larutan aqua regia (HCl p : HNO₃ p = 3 : 1), dan ditempatkan pada *hot plate* selama 3 jam, didinginkan dan disaring. Kemudian didapatkan larutan sampel (Darmono, 1995)

Pembuatan larutan baku

Pembuatan larutan baku merkuri 1000 µg/mL

Ditimbang dengan saksama 0,1613 gram Hg(NO₃)₂ dilarutkan dengan 1 mL HNO₃ p, dalam labu ukur 100 mL cukupkan volume dengan aquadest sampai tanda batas.

Pembuatan larutan baku merkuri 5 µg/mL

Dipipet 0,5 mL larutan baku merkuri 1000 µg/mL ke dalam labu ukur 100 mL dan ditambah 1 mL HNO₃ p kemudian dicukupkan volume dengan aquadest sampai tanda batas.

Pembuatan kurva kalibrasi dengan berbagai konsentrasi

Dipipet 0,4 mL; 0,8 mL; 1,2 mL; 1,6 mL; 2,0 mL dari larutan baku merkuri 5 µg/mL ke dalam 5 labu ukur 500 mL dan dicukupkan volume dengan aquadest sampai tanda batas, sehingga didapat konsentrasi 4 ng; 8 ng ; 12 ng; 16 ng; 20 ng. Selanjutnya diambil 100 mL dari masing-masing konsentrasi larutan tersebut dan ditambahkan masing-masingnya dengan 2 mL SnCl₂ 10 %. Setelah itu ukur serapan masing-masing konsentrasi dengan Spektrofotometer Serapan Atom pada panjang gelombang 253,7 nm.

Selanjutnya buat kurva kalibrasi antara konsentrasi dan serapan dari data yang didapat dan tentukan persamaan garis lurusnya (Ang & Kheng, 2005).

Validasi Metoda

a. Uji Presisi

Larutan merkuri dengan konsentrasi 12 ng/mL dalam 100 mL pada labu ukur dibuat sebanyak 6 larutan. Kemudian letakkan labu di tempat sampel SSA dan atur panjang gelombang merkuri 253,7 nm. Setelah itu ukur serapan masing-masingnya dengan SSA dan catat tinggi puncak.

1. Hasil serapan yang diperoleh adalah X₁, X₂, X₃, X₄...X_i

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}}$$

2. Simpangan baku relatif (RSD) atau koefisien variasi (KV) adalah :

$$KV = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\%$$

b. Linearitas

Linearitas adalah kemampuan metode analisis memberikan respon proporsional terhadap konsentrasi merkuri dalam sampel.

rumus linearitas:

$$r = \frac{\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i / n}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

X = Konsentrasi (ng/mL)

Y = Luas Puncak

a = konstanta

b = slope

c. Penentuan Batas Deteksi (LOD) dan Batas Kuantitasi (LOQ)

Setelah diperoleh kurva kalibrasi, konsentrasi terkecil yang masih dapat dideteksi (LOD) dan terdeteksi secara kuantitatif (LOQ) dihitung secara statistik melalui garis linier dari kurva standar. Batas deteksi dan batas kuantitasi dihitung berdasarkan rumus:

$$LOD = \frac{3 \times (S_{y/x})}{b}$$

$$LOQ = \frac{10 \times (S_{y/x})}{b}$$

d. Uji Akurasi dengan Persen Perolehan Kembali

Larutan sampel dipindahkan ke dalam labu ukur 100 mL dan ditambah dengan aquadest sampai tanda batas. Selanjutnya diambil 2 mL dari larutan tersebut dan diencerkan dengan aquadest dalam labu ukur 500 mL sampai tanda batas. Setelah itu diambil 50 mL dari larutan tersebut, dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan ditambah 50 mL larutan baku merkuri konsentrasi 12 ng/mL. Kemudian ditambah 2 mL SnCl₂ 10 % Setelah itu ukur serapan dengan Spektrofotometer Serapan Atom pada panjang gelombang 253,7 nm Akurasi

dapat dihitung melalui % perolehan kembali dengan rumus:

$$\% \text{ Perolehan kembali} = \frac{\text{Hgsb} - \text{Hgsa}}{\text{Hgst}} \times 100\%$$

Keterangan

R: Persen Perolehan Kembali (%);

Hgsb : Kadar sampel ditambah larutan baku (ng/mL);

Hgsa : Kadar sampel tanpa larutan baku (ng/mL);

Hgst : Kadar standar yang diperoleh (target value) (ng/mL).

Penentuan kadar merkuri dalam sampel

Larutan sampel dipindahkan ke dalam labu ukur 100 mL dan ditambah dengan aquadest sampai tanda batas. Selanjutnya diambil 2 mL dari larutan tersebut dan diencerkan dengan aquadest dalam labu ukur 500 mL sampai tanda batas. Selanjutnya diambil 100 mL dari larutan tersebut dan ditambahkan dengan 2 mL SnCl₂ 10 %. Setelah itu ukur serapan dengan Spektrofotometer Serapan Atom pada panjang gelombang 253,7 nm (Ang & Kheng, 2005).

Analisa data

Analisa data yang dilakukan berdasarkan uji kualitatif dengan reaksi warna dan uji kuantitatif menggunakan persamaan linearitas dari serapan yang dihasilkan dengan metoda spektrofotometri serapan atom.

HASIL DAN PEMBAHASAN

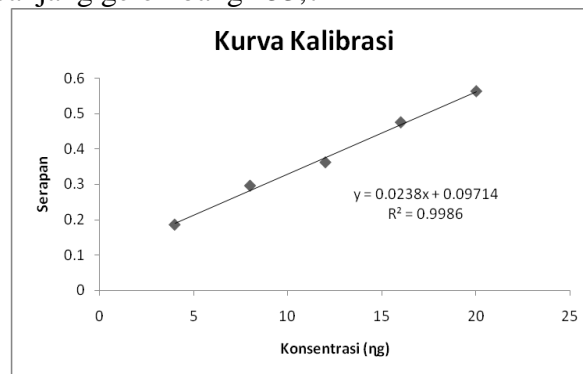
Hasil Penelitian

1. Hasil pemeriksaan kualitatif Hg dari krim pemutih kosmetika herbal positif mengandung Hg.
2. Dari hasil pengukuran absorban deretan larutan standar Hg untuk

pembuatan kurva kalibrasi dengan lampu katoda Hg dari konsentrasi 4 ng/mL – 20 ng/mL akan terlihat peningkatan dengan meningkatnya konsentrasi larutan.

No	Konsentrasi Hg (ng/mL)	Absorban
1	4	0,1864
2	8	0,2962
3	12	0,3622
4	16	0,4750
5	20	0,5627

Tabel I. Hasil pengukuran serapan beberapa konsentrasi larutan standar Hg pada panjang gelombang 253,7 nm



Gambar 1. Kurva kalibrasi antara serapan dengan beberapa konsentrasi standar Hg

3. Dari hasil perhitungan didapatkan persamaan regresi $Y = 0,09714 + 0,02328 x$.

No	X	Y	X ²	Y ²	XY
1	4	0,1864	16	0,0347	0,7456
2	8	0,2962	64	0,0877	2,3696
3	12	0,3622	144	0,1311	4,3464
4	16	0,4750	256	0,2256	7,6000
5	20	0,5627	400	0,3166	11,254
			0		0
	ΣX=60	ΣY=1,8825	ΣX ² =880	ΣY ² =0,79574	ΣXY=26,3156

Tabel II. Hasil perhitungan koefisien kolerasi dan koefisien regresi dari kurva kalibrasi

4. Uji batas deteksi dan batas kuantitasi
Dari hasil pengujian diperoleh limit deteksi Hg 4,7055 ng/mL dan limit kuantitasi Hg 15,6786 ng/mL
5. Pengujian akurasi dan presisi dengan persen perolehan kembali
Larutan standar Hg dengan konsentrasi 12 ng/mL yang ditambahkan larutan sampel memberikan nilai akurasi 98,23 % dan nilai presisi dari larutan standar Hg dengan konsentrasi 12 ng/mL (KV) 2,3513 %
6. Hasil penelitian kuantitatif Hg dalam sampel krim pemutih kosmetika herbal dengan menggunakan spektrofotometri serapan atom didapatkan kadar sampel 1 sebesar 0,56 %, sampel 2 sebesar 0,28 % dan sampel 3 sebesar 0,45 %.

PEMBAHASAN

Pada penelitian ini digunakan 3 sampel berupa krim pemutih kosmetika herbal yang beredar di pasaran. Pengambilan sampel berdasarkan kecenderungan pemakaian konsumen yang tinggi terhadap produk tersebut.

Pelaksanaan kerja dimulai dari pemeriksaan kualitatif untuk mengetahui adanya Hg di dalam krim pemutih kosmetika herbal tersebut yang kemudian dilanjutkan dengan pemeriksaan kuantitatif. Sebelum sampel diuji secara kualitatif dan kuantitatif terlebih dahulu dilakukan pengolahan sampel dengan cara digesti basah

Metoda digesti yang digunakan adalah digesti basah dengan menggunakan asam kuat yaitu HCl p dan HNO₃ p dengan perbandingan 3:1. Campuran kedua larutan diatas lebih dikenal sebagai aqua regia. Larutan aqua regia ini merupakan larutan digesti basah yang dipakai karena sifat aqua regia yang dapat melarutkan logam dan dengan proses yang lebih cepat (Van Loon,

1980). Digesti basah menggunakan aqua regia dilakukan diatas *hot plate* pada suhu $\pm 95^{\circ}\text{C}$ selama 3 jam dalam *Erlenmeyer* yang dilakukan di dalam lemari asam.

Pemilihan cara penyiapan sampel dengan digesti basah didasarkan pada sifat Hg yang mudah menguap (Connors, 1982). Jika dilakukan digesti kering pada suhu tinggi, dikhawatirkan Hg akan menguap sehingga akan habis sebelum dilakukan penentuan kadarnya.

Hasil digesti sampel dari krim pemutih kosmetika herbal selanjutnya digunakan untuk uji kualitatif dan kuantitatif. Uji kualitatif yaitu dengan reaksi warna dan pembentukan amalgam. Dari data tabel dapat disimpulkan sampel 1 memberikan reaksi positif terhadap NaOH dan pembentukan amalgam. Sampel 2 hanya memberikan reaksi positif terhadap pembentukan amalgam sedangkan sampel 3 memberikan reaksi positif terhadap pereaksi KI dan pembentukan amalgam. Beberapa logam dapat memberikan warna kuning terhadap NaOH. Larutan NaOH dalam suasana asam secara lambat laun berubah menjadi kuning coklat, sehingga terlalu dini untuk menyimpulkan adanya Hg dalam sampel 1. sedangkan reaksi pembentukan amalgam merupakan reaksi yang spesifik untuk analisis Hg sehingga sampel yang memberikan reaksi yang positif terhadap reaksi tersebut dapat dipastikan mengandung Hg (Vogel, 1985).

Pemeriksaan kuantitatif menggunakan alat spektrofotometer serapan atom. Spektrofotometer serapan atom dipilih karena lebih spesifik dan selektif untuk analisis penentuan unsur-unsur logam. Prinsip kerja alat berdasarkan pada penyerapan cahaya oleh atom logam.

Untuk mengatasi kemungkinan logam lain terukur pada larutan sampel maka digunakan sumber sinar lampu katoda berongga yang terdiri dari katoda yang terbuat dari unsur yang sama dengan unsur yang dianalisa. Lampu katoda berongga yang digunakan adalah lampu katoda berongga Hg yang memiliki sinar yang spesifik. Proses pembentukan atom-

atom dari larutan sampel yang dihisap ke dalam pipa kapiler setelah terjadi pengatoman sebagian akan tereksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi

Uji kuantitatif Hg dimulai dengan pengukuran blanko, sesudah itu diukur serapan larutan Hg standar. Kemudian didapatkan hasil pengukuran serapan larutan Hg standar dan dibuat kurva kalibrasi antara konsentrasi larutan hg standar dengan serapan, sehingga didapatkan persamaan regresi linier $Y = 0,09714 + 0,02328 x$ dengan nilai koefisien korelasinya (r) yaitu 0,9986. Koefisien korelasi ini menunjukkan hasil yang linier, karena memenuhi kriteria penerimaan yaitu $0,99 \leq r < 1$, sehingga penggunaan metode tersebut dapat digunakan untuk analisis merkuri dengan hasil yang baik (Priyambodo, 2007).

Simpangan baku dari kurva kalibrasi tersebut yaitu 0,0365 ng/mL, batas deteksi yaitu 4,7055 ng/mL dan batas kuantitasnya 15,6786 ng/mL. Batas deteksi merupakan kadar senyawa terkecil yang dapat dianalisis yang dapat memberikan respon signifikan. Sedangkan batas kuantitasi adalah jumlah senyawa terkecil yang dapat dianalisis (Buick, et al., 1990)

Setelah didapatkan kurva kalibrasi diukur kadar merkuri dalam sampel. Sampel yang diukur ialah larutan hasil destruksi dari krim pemutih kosmetika herbal. Sebelum diukur dilakukan pengenceran terhadap larutan tersebut tujuannya supaya menurunkan kadar Hg dan dapat dibaca SSA. Sebelum diukur ditambahkan SnCl₂ 10 % sebagai reduktor.

Setelah diukur oleh SSA, ditentukan kadar merkuri dari ketiga sampel tersebut menggunakan persamaan linearitas yang didapatkan dari kurva kalibrasi dari larutan standar Hg. Hasil perhitungan kadar merkuri yang didapatkan dari sampel 1 sebanyak: 0,56 %, sampel 2: 0,28 %, dan sampel 3: 0,45 %. Sehingga sediaan tersebut tidak aman digunakan pada kulit dan telah melanggar PerMenKes RI No.376 /MenKes / Per / VIII /1990 dan PerMenKes RI No.445/MenKes/PER/V/1998 yang

isinya melarang penggunaan merkuri dalam sediaan kosmetika.

KESIMPULAN

Setelah dilakukan penelitian terhadap 3 krim pemutih kosmetika herbal yang diambil dari pasaran dan dianalisis maka dapat disimpulkan:

1. Hasil analisis menunjukkan sampel 1, 2, 3 yang memberikan reaksi positif adanya merkuri dan didapatkan kadar sampel 1 sebesar 0,56%, sampel 2 sebesar 0,28% dan sampel 3 sebesar 0,45 % dengan menggunakan spektrofotometri serapan atom.
2. Penetapan kadar merkuri dalam krim pemutih kosmetik herbal dengan metoda spektrofotometri serapan atom sudah memenuhi kriteria akurasi, presisi, dan linearitas.

DAFTAR PUSTAKA

- Andrew, G.C. & Domonkos, A.N. 1983. *Disease of The Skin: For Practitioner and Student*. Philadelphia: W.B. Saunders Company.
- Ang, H.H. & Kheng L.L. 2005. Analysis of Mercury in Malaysian Herbal Preparations. *Journal of Biomedical Science*. 4, 31-36.
- Anonim. 1998. Permenkes RI No.445/Menkes/Per/V/1998 tentang Kosmetik Yang Mengandung Bahan Dan Zat Warna Yang Dilarang. Jakarta: Departemen Kesehatan RI.
- Anonim. 2009. 20 Maret 2002. *Web Kosmetik dan Budaya*. Diakses tanggal 29 Februari 2012 dari <http://www.scribd.com/doc/69588122/Kosmetik-dan-Budaya>.
- Buick, A.R., Doig, M.V., Jeal, S.C., Land, G.S., McDowall, R.D. 1990. Method

- Validation in the Bioanalytical Laboratory. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. VIII, 629-639.
- Connors, K.A. 1982. *A Textbook of Pharmaceutical Analysis*. New York: John Wiley & Sons Inc
- Darmono. 1995. *Logam Dalam Sistem Biologi Mahkluk Hidup*. Jakarta: Universitas Indonesia.
- Elmer, P. 1982. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry*. USA: Connecticut.
- Frank, C. 1995. *Toksikologi Dasar* (Edisi Kedua). Penerjemah: Edi Nugroho. Jakarta: Universitas Indonesia
- Harahap, M. 2000. *Ilmu Penyakit Kulit*. Jakarta: Hipokrates.
- Palar, H. 2004. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Jakarta: Rineka Cipta.
- Priyambodo, B. 2007. *Manajemen Farmasi Industri*. Yogyakarta: Global Pustaka Utama.
- Paula. 2008. 2 februari 2000. *Web Skin Lightening*. Diakses tanggal 29 Februari 2012 dari [http://www.paulaschoice-
indo.com/learn/skin_care_facts/view/162](http://www.paulaschoice-indo.com/learn/skin_care_facts/view/162).
- Ralph, G.H. 1982. *Harry's Cosmeticology*. New York: Chemical Publishing Company Inc.
- Rohman, A. 2007. *Kimia Farmasi Analisis*. Yogyakarta: Pustaka Pelajar.
- Tranggono. 2007. *Buku Pegangan Ilmu Pengantar Kosmetik*. Jakarta: PT. Gramedia Pustaka Utama.
- Van Loon, J.C. 1980, *Analytical Atomic Absorption Spectroscopy Selected Methods*. New York: Academic Press
- Vogel. 1985. *Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro* (Edisi Kelima). Penerjemah: L. Setiono dan A. H Pujdjaatmaka. Jakarta: PT. Kalma Media Pustaka.
- Wasitaatmadja, S.M. 1997. *Penuntun Ilmu Kosmetik Medik*. Jakarta: Universitas Indonesia.