

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. Kosmetik

Kosmetik merupakan sediaan atau bahan yang digunakan pada bagian luar tubuh manusia, gigi dan membran mukosa mulut yang berfungsi untuk membersihkan tubuh, mengubah penampilan, memperbaiki bau badan, serta dapat memelihara tubuh pada kondisi baik (BPOM, 2011). Kosmetik yang kita gunakan saat ini mempunyai banyak ragam dan kegunaan, menurut Tranggono dan Latifah (2007) terdapat beberapa penggolongan kosmetik berdasarkan sifat serta cara pembuatannya:

1. Kosmetik modern, dibuat dari bahan–bahan kimia yang diolah secara modern yang termasuk diantaranya yaitu kosmetik.
2. Kosmetik tradisional:
 - a. Tradisional, contohnya adalah manir yang terbuat dari bahan–bahan alam serta pengolahannya berdasarkan turun-menurun.
 - b. Semi tradisional, pengolahannya dengan cara modern serta menggunakan bahan pengawet untuk membuat sediaan tersebut lebih awet.
 - c. Hanya namanya saja yang tradisional, namun tidak menggunakan bahan tradisional pada pembuatannya serta diberikan pewarna agar serupa dengan bahan tradisional.

Selain itu terdapat penggolongan kosmetik menurut kegunaanya untuk kulit, diantaranya :

1. Kosmetik untuk perawatan kulit

Kosmetik ini digunakan untuk menjaga kebersihan kulit, contohnya adalah :

- a. Kosmetik yang digunakan sebagai pembersih kulit (*cleanser*): penyegar kulit, sabun, *cleansing milk*, dan *cleansing cream*.
- b. Kosmetik yang digunakan untuk melembabkan kulit, misalnya krim pelembab, krim malam, krim anti penuaan.
- c. Kosmetik yang digunakan untuk melindungi kulit, misalnya krim tabir surya dan dasar tabir surya.
- d. Kosmetik yang digunakan untuk menipiskan kulit (*peeling*), misalnya *scrub cream*.

2. Kosmetik riasan

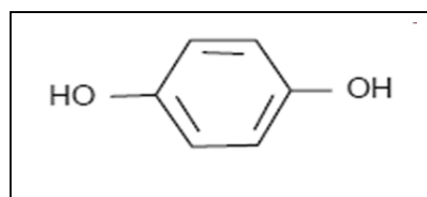
Kosmetik jenis ini diperlukan untuk merias dan menutupi cacat pada kulit sehingga dapat menghasilkan penampilan yang lebih menarik dan dapat menimbulkan kepercayaan diri (Tranggono dan Latifah, 2007).

B. Hidrokinon

1. Identitas

Rumus kimia : $C_6H_6O_2$ (DepKes, 1995)

Rumus bangun : (DepKes, 1995)



Gambar 1.Struktur Senyawa Hidrokinon

Pemerian : berbentuk jarum halus, berwarna putih, mudah berubah menjadi gelap dengan adanya paparan udara dan cahaya (DepKes, 1995).

Jarak lebur : 172-174°C (DepKes, 1995)

Titik didih : 285°C-287°C (DHHS, 2009)

Kelarutan : mudah larut dalam air, eter serta alkohol (Depkes, 1995)

Stabilitas : tetap stabil pada tekanan dan suhu normal stabil, tidak menyatu dengan oksidator kuat, O₂, Fe, dan basa kuat. Sensitif cahaya dan udara (BPOM, 2011).

C. Penggunaan hidrokinon dalam kosmetik

Hidrokinon merupakan zat tambahan yang masih sering digunakan saat ini sebagai pemutih/pencerah kulit, pelembab wajah dan produk pelapis kuku pada jari. Hidrokinon sendiri masih sering digunakan sebagai pemutih wajah karena mampu mengelupas kulit bagian luar dan mampu menghambat pembentukan melanin yang dapat membuat kulit tampak hitam. (BPOM, 2011).

Pada penelitian awal, zat aktif yang terdapat produk pemutih kulit sering digunakan karena efektif dapat menghilangkan warna tak merata dan flek hitam pada wajah. Senyawa hidrokinon bekerja dengan cara menghalangi pengeluaran melanin oleh melanosit serta dapat menembus lapisan kulit dan menyebabkan penebalan pada lapisan kolagen. Manusia memiliki warna kulit yang tidak terbentuk seragam, hal ini disebabkan oleh peran kombinasi dari berbagai pigmen seperti oksihemoglobin yang memberikan warna merah, karoten memberikan

warna kuning, hemoglobin yang tereduksi memberikan warna biru, dan melanin yang memberikan warna cokelat. Perbedaan warna kulit dapat disebabkan karena berbagai macam hal, diantaranya karena kemampuan produksi untuk membentuk pigmen yang dapat berubah akibat dari beberapa faktor seperti genetik, paparan sinar matahari, obat, penyakit, makanan yang di konsumsi, dan penggunaan kosmetik (Ningsih, 2009).

Selain itu, warna kulit juga ditentukan dari pigmen melanin dalam kulit yang dibuat oleh sel melanosit di sekitar folikel rambut dan di bagian bawah lapisan epidermis kulit yang kemudian ditransfer ke lapisan atas kulit. Orang kulit putih dan kulit hitam memiliki jumlah sel melanosit yang tidak berbeda, namun yang membedakan adalah aktivitas pembuatan pada sel-sel tersebut yang berbeda. Pada orang albino, sel melanin terdapat dalam jumlah normal, namun sel melanin tersebut tidak berfungsi (Tsai dan Hantash, 2008).

Sedangkan, orang berkulit gelap memiliki jumlah melanin lebih banyak dibandingkan dengan orang yang mempunyai kulit terang. Selain berguna sebagai pembentuk warna, melanin dibutuhkan sebagai pertahanan kulit dari pengaruh panas. Ini menjadikan cara kerja hidrokinon menjadi langkah instan untuk membuat kulit cerah/putih. Namun, pada penggunaannya hidrokinon dapat menjadi kontraindikasi terhadap pertahanan kulit, dimana pada pembentukan melanin yang seharusnya tidak secara signifikan dihambat karena dapat menghilangkan protektor atau *barrier* pada organ dibawah kulit seperti pembuluh darah yang dapat melebar saat terpapar panas berlebihan (Ningsih, 2009).

D. Efek Samping Hidrokinon Terhadap Kesehatan

Hidrokinon memiliki efek samping umum seperti iritasi, rasa terbakar, dan kulit menjadi merah setelah penggunaan hidrokinon dalam kadar yang tinggi. Selain itu hidrokinon juga dapat menyebabkan leukoderma kontak dan okronosis eksogen pada penggunaan hidrokinon secara terus menerus dan dalam jangka waktu yang lama. BPOM sendiri telah menjelaskan dampak penggunaan hidrokinon, yaitu:

1. Leukoderma kontak

Leukoderma kontak merupakan suatu penyakit kulit dimana penyakit tersebut ditandai dengan hilangnya pigmen pada kulit diakibatkan tidak berfungsinya melanosit. Penyebab terjadinya leukoderma adalah kulit yang terpapar senyawa kimia dengan struktur mirip tirosin dan biasanya penyakit tersebut sering terjadi akibat bersentuhan dengan cairan cuci cetak foto. Penggunaan krim untuk memutihkan kulit dapat mengakibatkan hilangnya pigmen secara keseluruhan di daerah yang dioleskan krim pemutih, kondisi tersebut dapat mengakibatkan depigmentasi dengan area hiperpigmentasi berupa bintik-bintik hitam (BPOM, 2011).

2. Okronosis eksogen

Okronosis eksogen adalah penyakit yang ditandai dengan perubahan warna pada kulit sehingga kulit berwarna biru kehitaman yang umumnya disebabkan oleh penyakit alkaptonuria. Alkaptonuria berkaitan dengan efek sistemik lainnya seperti gejala osteoarthritis dini dan urin yang

berwarna gelap. Paparan hidrokinon secara terus menerus dan dalam jangka waktu yang lama dapat menyebabkan terjadinya okronosis eksogen. Selain itu, pasien dapat mengalami okronosis setelah menggunakan hidrokinon dalam kadar yang tinggi selama 10 hingga 20 tahun. Hal tersebut terjadi disebabkan hidrokinon dapat menyerap sinar ultraviolet serta adanya paparan sinar matahari dapat mempercepat dan memperburuk terjadinya okronosis eksogen (BPOM, 2011).

E. Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

1. Definisi Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Kromatografi lapis tipis (KLT) adalah suatu proses pemisahan dimana fase diam berbentuk zat padat dan fase geraknya berbentuk zat cair. KLT merupakan metode kromatografi paling sederhana yang banyak digunakan. Bahan serta alat-alat yang diperlukan untuk melakukan pemisahan dan analisis sampel dengan metode kromatografi lapis tipis cukup sederhana yakni sebuah bejana tertutup yang berisi lempeng dan pelarut. Dengan menggunakan instrumen komersial yang tersedia dan melakukan optimasi mode, pemisahan yang efisien dan yang akurat dapat didapatkan (Wulandari, 2011).

Pada Kromatografi Lapis Tipis, identifikasi awal dari suatu senyawa didasarkan pada perbandingan nilai *R_f* yang dibandingkan dengan *R_f* standar. Pada umumnya nilai *R_f* dari laboratorium ke laboratorium berbeda, bahkan pada waktu analisis yang berbeda dalam laboratorium yang sama, sehingga pada analisis menggunakan kromatografi

lapis tipis perlu dipertimbangkan penggunaan Rf relatif yaitu nilai Rf noda senyawa dibandingkan noda senyawa lain dalam lempeng yang sama. Faktor-faktor yang dapat menyebabkan nilai Rf bervariasi adalah jenis ruang, dimensi, arah aliran fase gerak, sifat dan ukuran lempeng, dan metode persiapan kromatografi lapis tipis sebelumnya. Konfirmasi identifikasi dapat diperoleh dengan mengerok noda lempeng kemudian analit dalam lempeng tersebut dielusi dan dilakukan deteksi menggunakan spektrofotometri inframerah, spektrofotometri massa atau *Nuclear magnetic resonance* (Wulandari, 2011).

Penggunaan KLT sendiri secara luas digunakan untuk analisis solut-solut organik terutama dalam bidang biokimia, farmasi, forensik, klinis, baik digunakan untuk analisis kualitatif. Selain itu, KLT secara umum dapat digunakan untuk menentukan banyaknya komponen dalam campuran, menentukan efektifitas pemurnian, menentukan efektifitas pemurnian, dapat melakukan *screening* sampel untuk obat, identifikasi senyawa, serta menentukan kondisi yang sesuai untuk kromatografi kolom (Gandjar dan Rohman, 2007).

2. Preparasi pada KLT (Wulandari, 2011)

Sebelum melaksanakan preparasi pada sampel terlebih dahulu ditentukan jenis sampel yang akan diteliti serta sifat fisika kimia analit yang akan dianalisis, jenis sampel sendiri terbagi 4 yaitu :

a. Sampel larutan jernih

Pada preparasi sampel larutan jernih yaitu dilakukan dengan mengencerkan sampel dengan pelarut yang sesuai, yaitu yang mudah menguap yang dapat melarutkan sampel dan dapat melarutkan matrik.

b. Sampel larutan keruh

Pada preparasi sampel larutan keruh yaitu dilakukan dengan mengekstraksi analit dengan pelarut yang dapat melarutkan analit dengan menggunakan virteks atau dengan cara manual. Penarikan analit dengan cara ekstraksi harus dipastikan bahwa analit tersebut sudah terekstraksi sempurna yaitu dengan cara ekstraksi berulang atau dilakukan dengan menganalisa sisa hasil ekstraksi.

c. Sampel semisolid

Pada preparasi sampel semisolid yaitu dilakukan dengan cara penghancuran sampel dengan cara ditumbuk. Kemudian sampel yang telah hancur diekstraksi dengan pelarut yang dapat melarutkan analit dengan cara manual. Pemisahan sisa (ampas) dengan larutan pengekstrak sebaiknya dilakukan sebelum dingin karena dikhawatirkan analit terjebak kembali ke dalam sampel semisolid.

d. Sampel padat

Pada preparasi sampel padat yaitu dilakukan dengan cara menyerbuk sampel dengan cara diblender atau ditumbuk. Kemudian serbuk yang telah dihancurkan diekstraksi dengan

pelarut untuk melarutkan analit dengan cara manual atau dapat menggunakan vorteks.

Sifat fisika kimia yang perlu diketahui sebelum melaksanakan preparasi sampel yaitu stabilitas analit dan kelarutan analit. Stabilitas analit dapat menentukan cara preparasi sampel, sedangkan kelarutan analit dapat dipilih pelarut untuk preparasi sampel.

3. Penjerap/Fase Diam KLT

Fase diam dalam Kromatografi Lapis Tipis adalah penjerap yang mempunyai ukuran kecil dengan diameter partikel dari penjerap tersebut adalah 10–30 μ m. Semakin sempit kisaran ukuran fase diam dan semakin kecil ukuran rata-rata partikel dari fase diam tersebut, maka kinerja KLT sendiri semakin baik dalam hal resolusi dan efisiensinya (Gandjar dan Rohman, 2007).

Penjerap yang sering digunakan dalam KLT adalah serbuk selulosa dan silika, sementara mekanisme sorpsi-desorpsi yang utama pada KLT adalah partisi dan adsorpsi. Lapisan tipis yang digunakan sebagai penjerap dapat dibuat dari silika yang sudah mengalami modifikasi, gel eksklusi, resin penukar ion, dan siklodekstrin yang digunakan sebagai pemisahan kiral (Gandjar dan Rohman, 2007).

Tabel 1. Penjerap pada fase diam yang digunakan dalam KLT

Penjerap	Mekanisme sorpsi	penggunaan
Silika yang dimodifikasi dengan hidrokarbon	Partisi termodifikasi	Senyawa – senyawa non polar
Silika gel	Adsorpsi	Hidrokarbon, asam amino, alkaloid, dan vitamin
Serbuk selulosa	Partisi	Asam amino, nukleotida, karbohidrat.
Kieselguhr (tanah diatomae)	Partisi	Asam – asam lemak dan gula
β -siklodekstrin	Interaksi adsorpsi stereospesifik	Campuran enansiomer
Alumina	Adsorpsi	Ion logam, alkaloid, pewarna makanan, dan hidrokarbon
Gel sephadex	Eksklusi	Kompleks logam, protein dan polimer
Selulosa penukar ion	Pertukaran ion	Halida, asam nukleat, nukleotida, dan ion – ion logam

(Sumber : Kealey and Haines, 2002)

4. Fase Gerak pada KLT

Pemisahan pada KLT dikendalikan oleh rasio distribusi komponen dalam eluen tertentu dan fase diam. Profil pemisahan pada KLT dapat dimodifikasi dengan mengubah komposisi pada fase gerak dengan memperhatikan kekuatan elusi dan polaritasnya. Berikut ini merupakan penduan untuk mengoptimasi serta memilih fase gerak :

- a. Fase gerak yang digunakan wajib memiliki kemurnian sangat tinggi karena Kromatografi Lapis Tipis merupakan teknik yang sensitif.

- b. Daya elusi pada fase gerak wajib diatur sedemikian rupa sehingga nilai R_f dapat terlatak antara 0,2–0,8 agar pemisahan tersebut dapat berjalan maksimal.
- c. Pada pemisahan menggunakan fase diam polar seperti silika gel, polaritas fase gerak akan menentukan kecepatan migrasi solut yang berarti dapat menentukan nilai R_f tersebut.
- d. Solut–solut polar dan solut–solut ionik lebih baik gunakan sebagai pelarut fase geraknya seperti campuran metanol dan air dengan menggunakan perbandingan tertentu. Penambahan sedikit amonia atau asam etanoat dapat meningkatkan solut–solut yang bersifat asam dan basa (Gandjar dan Rohman, 2013).

5. Penempatan Cuplikan pada KLT

Sampel harus ditotolkan pada lempeng KLT dengan hati–hati dan mempertimbangkan gangguan yang mungkin timbul pda lempeng KLT dapat dikendalikan sekecil mungkin. Sampel secara manual ditotolkan melalui mikropipet, pipa kapiler atau melalui penyuntik mikro kaca yang sudah terkalibrasi sehingga tetesan yang datang tepat menyentuh pada permukaan lempeng, sementara itu ujung alat penotol masih tetap diatas penjerap lempeng KLT (Gandjar dan Rohman, 2013).

6. Pengembangan pada KLT

Bila sampel telah ditotolkan pada lempeng KLT, tahap selanjutnya adalah mengembangkan sampel tersebut dalam bejana kromatografi yang telah dijenuhi dengan uap fase gerak. Tujuan penjenuhan kromatografi

adalah untuk dapat memperoleh homogenitas atmosferik dalam bejana, maka akan meminimalkan penguapan pelarut dari lempeng KLT selama pengembangan.

Pada tepi bagian bawah lempeng lapis tipis yang telah ditotoli sampel kemudian dicelupkan ke dalam fase gerak kurang lebih 0,5–1 cm. Tinggi fase gerak yang ada di dalam bejana wajib berada dibawah lempeng pada sampel yang sudah ditotolkan. Bejana kromatografi diharuskan tertutup rapat serta sedapat mungkin volume fase gerak sedikit mungkin. Untuk dapat melaksanakan penjenuhan fase gerak, bejana tersebut dilapisi dengan kertas saring. Jika fase gerak tersebut sudah mencapai ujung atas kertas saring, maka fase gerak tersebut dikatakan telah jenuh (Gandjar dan Rohman, 2013).

7. Deteksi Bercak

Bercak pemisahan pada Kromatografi Lapis Tipis pada umumnya adalah bercak yang tidak berwarna. Penentuannya dilakukan secara fisika, kimia atau biologi. Untuk cara fisika dapat digunakan untuk menampakkan bercak adalah dengan cara fluoresensi sinar ultraviolet dan pencacahan radioaktif. Untuk cara kimia yaitu dapat dilakukan dengan mereaksikan bercak dengan suatu pereaksi dengan penyemprotan sehingga bercak dapat menjadi jelas. Berikut adalah cara kimiawi untuk mendeteksi bercak:

- a. Lempeng pada KLT disemprot dengan reagen kromogenik yang akan bereaksi secara kimia dengan solut yang mengandung gugus

fungsional tertentu sehingga bercak pada lempeng KLT menjadi berwarna.

- b. Lempeng KLT diamati dibawah lampu UV yang dipasang pada panjang gelombang emisi 254 atau 366 untuk menampakkan solut sebagai bercak gelap.
- c. Lempeng pada KLT disemprot dengan asam nitrat pekat atau asam sulfat pekat kemudian dipanaskan untuk mengoksidasi solut-solut organik yang nampak sebagai bercak hitam.
- d. Lempeng KLT dipaparkan dengan uap iodium dalam bejana tertutup.
- e. Kemudian melakukan scanning pada permukaan lempeng KLT dengan densitometer. Densitometer adalah suatu instrumen yang dapat mengukur intensitas radiasi yang kemudian direfleksikan dari permukaan lempeng ketika disinari lampu sinar tampak atau sinar ultra violet (Gandjar dan Rohman, 2007).

8. Pengembangan Nilai Rf

Faktor retardasi (*Retardation faktor*=Rf) merupakan faktor yang digunakan untuk dapat menggambarkan migrasi senyawa dalam KLT. Sedangkan nilai Rf adalah suatu parameter yang menyatakan posisi noda pada fase diam setelah mengalami elusi.

Penentuan harga Rf analit yaitu dengan membandingkan jarak migrasi analit dengan jarak migrasi fase gerak. Retardasi faktor dapat dihitung dengan persamaan (1) sebagai berikut (Gandjar dan Abdul Rohman, 2012).

$$R_f = \frac{\text{jarak yang ditempuh zat terlarut}}{\text{jarak yang ditempuh fase gerak}} \quad (1)$$

Keterangan:

R_f = *Reteradation factor*

Nilai R_f sendiri berkisar antara 0 dan 1, untuk nilai R_f terbaik yaitu antara 0,2–0,8 untuk deteksi UV dan 0,2–0,9 untuk deteksi visibel serta 20–80 untuk nilai R_f relatif pada deteksi UV. Nilai R_f yang kurang dari 0,2 berarti belum terjadi kesetimbangan antara komponen senyawa dengan fase gerak dan fase diam sehingga bentuk noda kurang simetris. Sedangkan pada nilai R_f diatas 0,8 maka noda analit dapat diganggu oleh absorbansi pengotor lempeng fase diam yang teramati pada visualisasi lampu UV. Pada deteksi visibel nilai R_f dapat lebih tinggi dari deteksi UV disebabkan pengotor pada fase diam tidak bereaksi dengan penampak noda sehingga noda yang berada pada R_f 0,2–0,9 masih dapat teramati dengan baik. Dengan mengontrol kondisi pengembangan seperti komposisi campuran pelarut konstan dan kejenuhan chamber maka akan didapat nilai R_f yang reproduisibel (Wulandari, 2011).

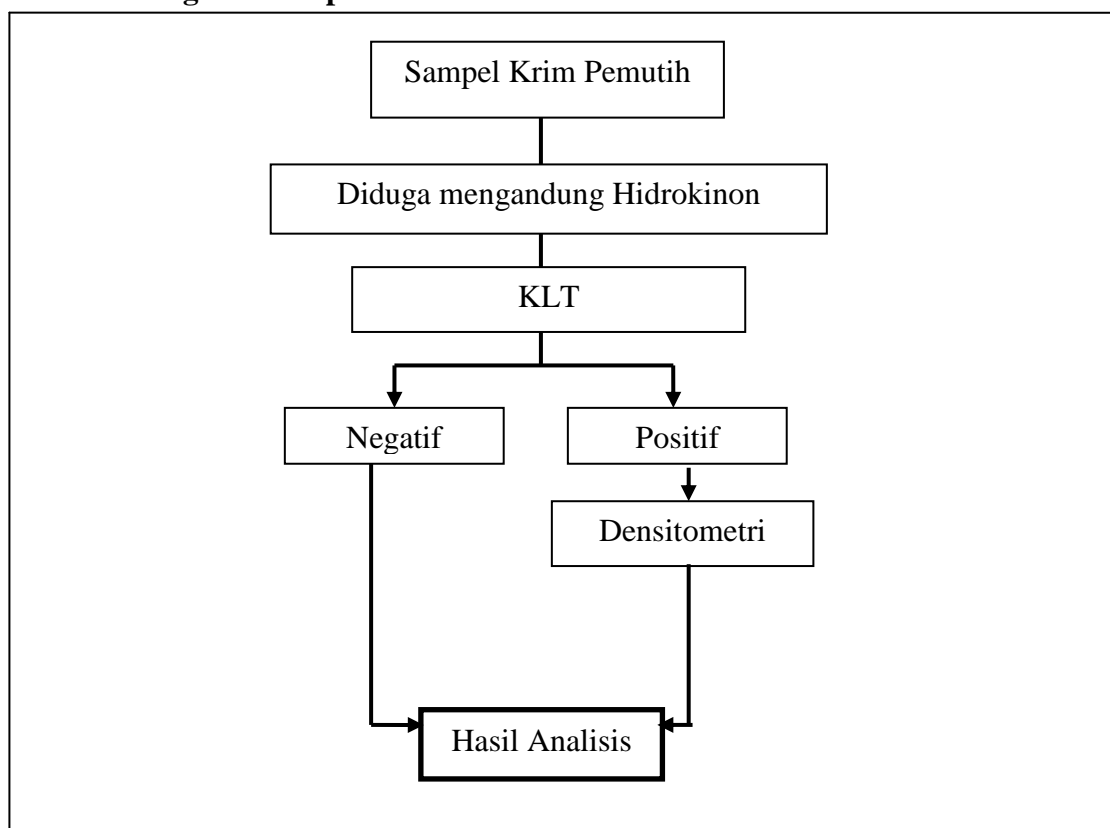
F. Densitometer

Densitometri adalah suatu metode analisis instrumental dimana cara kerjanya berdasarkan interaksi radiasi elektromagnetik dengan analit yang merupakan noda pada Kromatografi Lapis Tipis (KLT). Penggunaan densitometri dititik beratkan untuk analisis kuantitatif analit dengan kadar kecil dimana telah dilakukan pemisahan dengan menggunakan metode Kromatografi Lapis

Tipis(Rohman, 2009). Pada penentuan kuantitatif analit KLT–Densitometri dilakukan dengan cara membandingkan luas area noda standart pada fase diam yang diketahui konsentrasinya dan membandingkannya dengan densitas noda standart, sedangkan penentuan kuantitatif dilakukan dengan cara membandingkan nilai Rf analit dan standart (Wulandari, 2011).

Densitometer mempunyai dua mode, yaitu mode reflektan dan transmitan. Mode reflektan sendiri digunakan pada rentang spektral UV/Vis, fluoresensi dan peredaman fluoresensi. Pada spektral UV (190–400) menggunakan lampu xenon dan deuterium, sedangkan pada spektral visual (400–800) dapat menggunakan lampu tungsten dan halogen.

G. Kerangka Konsep



Gambar 2. Kerangka Konsep

H. Hipotesis

Dalam 12 sampel krim pemutih wajah yang diteliti beberapa sampel mengandung senyawa hidrokinon. Senyawa hidrokinon tersebut dapat dianalisis dengan menggunakan metode kromatografi lapis tipis dan densitometri.