

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Merkuri sebagai pemutih kulit

Perawatan kulit untuk membuat kulit lebih putih telah dikenal sejak jaman dahulu, terbukti adanya perawatan kulit tradisional dengan menggunakan buah-buahan yang diyakini akan membuat kulit lebih putih dan bersih. Dan dengan semakin majunya ilmu pengetahuan maka mulailah digunakan bahan-bahan kimia sebagai alat kosmetik untuk membuat kulit lebih putih antara lain krim pemutih kulit yang mengandung merkuri sebagai bahan aktifnya.

Merkuri sebagai pemutih kulit telah dikenal luas karena dipercaya mampu menghambat pigmentasi kulit melalui mekanisme reaksi yang rumit sehingga kulit menjadi lebih putih. dalam penelitian ini bahan aktif yang diperkirakan terkandung dalam krim pemutih kulit adalah Merkuri teramoniasi $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ atau Raksa(II)amidoklorida suatu senyawa berupa bubuk berwarna putih yang tidak larut dalam air dan alkohol dan relatif mempunyai kestabilan kimia.⁽⁶⁾ Pembuktian senyawa ini sebagai pemutih kulit telah diterangkan oleh Nealon pada tahun 1942, dia melaporkan bahwa sekelompok sukarelawan yang menggunakan krim kosmetik yang mengandung 3% Merkuri teramoniasi dan sedikit persentase dari Bismuth nitrat dan Seng Oksida digunakan pada kulit 1 - 1,5 jam perhari selama 6 minggu, diperoleh bukti bahwa kulit para sukarelawan tersebut menjadi lebih terang atau lebih putih sebesar 15,71 % dari .⁽⁵⁾

Mekanisme yang terlibat dalam proses depigmentasi yang berakibat kulit menjadi lebih terang atau lebih putih akan lebih dimengerti jika pertama-tama kita

mempertimbangkan beberapa teori kemungkinan prosesnya. Kemungkinan agen depigmentasi berperan dalam proses ini dengan beberapa jalan, antara lain :

1. Dengan mengganggu pada proses awal biosintesis melanin, sehingga pembentukan melanin akan gagal.
2. Dengan menonaktifkan atau mencegah biosintesis dari enzim tirokinase. Agen pemutih kulit ini dapat bereaksi dengan pusat aktif dari enzim ini, atau dengan gugus tetangganya yang sebenarnya sangat diperlukan untuk aktifitas enzim tersebut.
3. Dengan merubah keberadaan melanin dalam melanosom dari berwarna gelap, mengoksidasinya menjadi warna yang lebih terang, atau mereduksinya. Sebab agen pemutih kulit juga punya kemampuan untuk mereduksi melanin menjadi pigmen tak berwarna.⁽⁵⁾

Penjelasan dari mekanisme yang membuat senyawa yang mengandung merkuri dapat membuat kulit lebih putih diterangkan oleh Bidstrup⁽⁵⁾ yang menjelaskan mekanisme ini melalui gangguan merkuri dengan Dopa enzim (dihidroksi phenilalanin) yang ditemukan dalam kulit dan sangat penting untuk pembentukan pigmen kulit yaitu melanin, suatu pigmen kulit utama yang mengakibatkan kulit berwarna coklat.

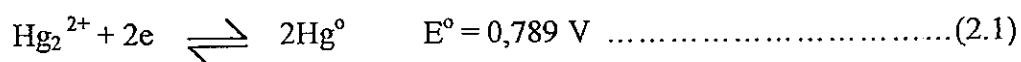
Sedangkan gangguan merkuri terhadap kerja enzim dijelaskan oleh Jones⁽⁵⁾ yang menjelaskan mekanisme peracunan merkuri terjadi dengan cara reaksinya dengan struktur protein dari enzim. Sebelumnya memang banyak ahli menduga bahwa salah satu mekanisme peracunan merkuri adalah melalui gangguan terhadap fungsi enzim, terutam enzim yang mengandung belerang atau sulfur karena merkuri mempunyai afinitas yang besar dengan belerang.⁽⁷⁾

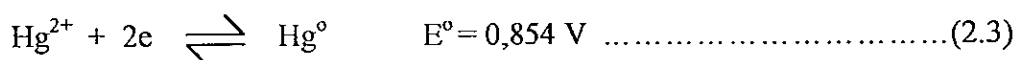
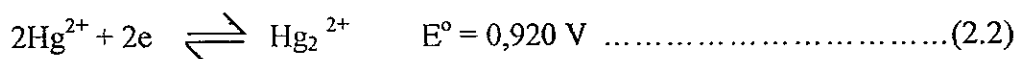
Bidstrup⁽⁵⁾ menyimpulkan bahwa proses-proses di atas merupakan bukti bahwa efek toksid oleh merkuri dan senyawa merkuri lainnya pada pokoknya karena kemampuan merkuri untuk menghambat kerja enzim, tetapi dia juga mengakui bahwa pada tahap ini kita tidak mengetahui secara pasti enzim-enzim apa saja yang dapat dipengaruhi oleh merkuri atau secara lebih luasnya dengan cara bagaimana enzim-enzim itu terlibat sehingga menimbulkan akibat yang berbeda dari sifat racun merkuri.

2.2. Sifat-sifat Merkuri

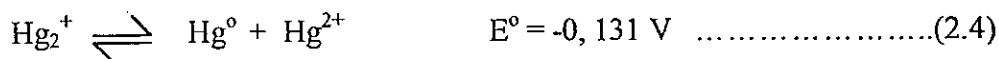
Merkuri (Hg) dengan nomer atom 80, disebut juga air raksa adalah logam berat berwarna putih keperakan yang berbentuk cair pada temperatur kamar. Di bawah titik lelehnya merkuri adalah padatan putih dan di atas titik didihnya merupakan gas tak berwarna. Simbol Hg berasal dari bahasa latin Hydrargyrum yang berarti perak cair.⁽¹⁾ Merkuri merupakan salah satu logam golongan IIB atau golongan transisi yang mempunyai ciri-ciri umum yaitu bahwa baik atom maupun beberapa ion penting yang dibentuknya memiliki kemiripan dengan golongan IIA. Perbedaannya adalah bahwa golongan IIB ini memiliki set elektron f yang diduga kurang dapat melindungi elektron-elektron di lapisan dalamnya sehingga mempengaruhi sifat fisik dan kimianya.⁽⁸⁾

Ion merkuri berbentuk Hg^+ dan Hg^{2+} , Hg_2^{2+} dibentuk dengan reduksi garam air raksa dalam larutan air, dan dari difraksi sinar x diketahui bahwa jarak Hg-Hg berada antara 2,50 angstrom sampai 2,70 angstrom bergantung kepada anion yang bergabung. Jarak terpendek ditemukan dengan anion yang terikat secara kovalen paling lemah, misalnya dengan NO_3^- . Potensial standar elektroda dari merkuri adalah sebagai berikut,⁽⁸⁾





untuk kesetimbangan disproporsionasi



dengan tetapan kesetimbangannya

$$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^+]} = 6,0 \times 10^{-3} \dots\dots\dots(2.5)$$

Kenyataan tidak langsung dari potensial standar adalah jelas bahwa hanya zat pengoksidasi dengan potensial standar $-0,79 \text{ V}$ sampai $-0,85 \text{ V}$ yang dapat mengoksidasi merkuri menjadi Hg^+ namun tidak menjadi Hg^{2+} , karena zat pengoksidasi tidak biasa menjumpai persyaratan seperti ini, ditemukan bahwa bilamana merkuri direaksikan dengan zat pengoksidasi berlebih seluruhnya akan berubah menjadi Hg^{2+} . Meskipun demikian bilamana merkuri paling sedikit 50% berlebih maka hanya Hg^+ yang diperoleh, karena menurut persamaan (2.4) Hg° mudah mereduksi Hg^{2+} menjadi Hg^+ .⁽⁸⁾ Dalam penelitian ini digunakan KMnO_4 sebagai pengoksidasi dengan harga potensial oksidasi-reduksi standar $\text{MnO}_4^- \quad E^{\circ} = 0,56 \text{ V}$ ⁽⁹⁾, tetapi penggunaan KMnO_4 dilakukan secara berlebih untuk selanjutnya kelebihan ini dihilangkan dengan NH_2OHCl . Sehingga diharapkan semua merkuri dalam sampel dapat dioksidasi dengan sempurna.

Walaupun mekanisme peracunan merkuri di dalam tubuh belum diketahui dengan jelas, tetapi beberapa hal mengenai daya racun merkuri dapat dijelaskan sebagai berikut :

1. Semua komponen merkuri dalam jumlah kecil, cukup beracun terhadap tubuh.
2. Masing-masing komponen merkuri mempunyai perbedaan karakteristik dalam daya racun, distribusi, akumulasi, dan waktu retensinya dalam tubuh.

3. Transformasi biologi dapat terjadi di dalam lingkungan dimana komponen merkuri diubah dari satu bentuk menjadi bentuk lainnya.
4. Pengaruh merkuri di dalam tubuh diduga karena dapat menghambat kerja enzim dan menyebabkan kerusakan sel disebabkan kemampuan merkuri untuk terikat dengan grup yang mengandung sulfur didalam molekul. Keadaan ini mengakibatkan penghambatan aktifitas enzim dan reaksi kimia yang dikatalisis enzim tersebut di dalam tubuh. Kerusakan tubuh yang disebabkan oleh merkuri biasanya bersifat permanen, dan sampai saat ini belum dapat disembuhkan.⁽³⁾

Tabel 2.1. Sifat fisik dan kimia merkuri.⁽¹⁾

Sifat	Nilai
Berat atom,	200,59
Titik leleh, °C	-38,87
Titik didih, °C	356,9
Titik tripel, °C	-38,84168
Berat jenis pada 20°C, g/cm ³	13,546
Potensial ionisasi, V	
• Elektron pertama	10,43
• Elektron kedua	18,75
• Elektron ketiga	34,20
Tekanan internal, atm	13,0346
Kelarutan dalam air, µg/L	20-30

Dalam kasus keracunan merkuri di teluk Minamata, Jepang, merkuri sulfat yang digunakan sebagai katalis dalam industri vinilklorida di buang ke laut di teluk Minamata. Komponen merkuri tersebut di dasar laut akan diubah oleh mikroorganisme anaerobik menjadi CH_3Hg atau $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Komponen merkuri yang terakhir ini bersifat sangat volatil dan di lepaskan dari lumpur atau pasir dasar laut ke air di sekitarnya. $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ merupakan komponen yang stabil di dalam larutan alkali tetapi pada kondisi asam akan berubah menjadi CH_3Hg . Ion tersebut bersifat larut di dalam air dan mengumpul di dalam organisme hidup, terutama di dalam jaringan lemak, dan selanjutnya dapat terikat pada grup sulfur pada molekul di dalam enzim dan dinding sel sehingga merusak sistem enzim dan membran dinding sel.⁽³⁾

2.3 Destruksi krim pemutih kulit

Kesulitan yang timbul pada penentuan merkuri dalam contoh organik maupun anorganik adalah dalam pelarutan contohnya, dimana pelarutan ini mengharuskan agar semua merkuri yang terkandung dalam contoh harus dapat dilarutkan dengan sempurna. Ada banyak cara pelarutan contoh organik ataupun anorganik yang mengandung merkuri, yaitu dengan melarutkan dalam asam-asam kuat misalnya dengan asam klorida, asam sulfat, asam nitrat atau dengan campuran asam sulfat-nitrat bahkan ada yang menggunakan campuran ketiga asam tersebut⁽¹⁰⁾. Jon C. Van Loon merekomendasikan penggunaan asam klorida sebagai pelarut untuk analisa merkuri dalam bahan-bahan farmasi, digabung dengan pemanasan sampel dalam suatu penangas air, walaupun kehilangan merkuri dilaporkan untuk sampel selain bahan farmasi tetapi Van loon melakukan prosedur ini dengan recoveri yang cukup baik.⁽¹³⁾

Penggunaan campuran asam sulfat-nitrat yang digabung dengan pemanasan sampel bahkan kadang-kadang dengan penambahan asam klorida telah lazim digunakan untuk destruksi bahan-bahan geologi, dengan hasil yang cukup akurat. Dalam penelitian ini pelarutan sampel krim pemutih kulit juga menggunakan campuran asam sulfat-nitrat dengan perbandingan 1:1 dan dikombinasikan dengan pemanasan contoh dalam penangas air, sebagai oksidatornya digunakan kalium permanganat dan sebagai reduktornya digunakan stano klorida.

2.4. Analisa merkuri dengan AAS uap dingin

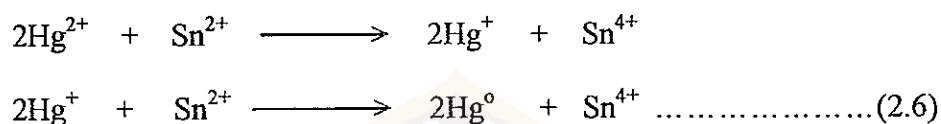
Spektrofotometri Serapan Atom (AAS) nyala adalah metoda analisis yang cukup cepat dan tepat. Penetapan konsentrasi analit dalam batas konsentrasi mg/L (ppm) kerap dilakukan untuk hampir semua elemen. Tetapi tehnik analisis pada tingkat $\mu\text{g/L}$ yang diperlukan untuk penentuan logam pencemar atau limbah membutuhkan sensitivitas yang lebih tinggi.

Yang terjadi pada AAS nyala adalah bahwa, atom-atom bebas dalam keadaan dasar harus berada dalam daerah paparan cahaya yang panjang gelombang nya bersesuaian dengan panjang gelombang yang menyebabkan transisi atom dari analit. Karenanya beberapa proses sampling harus ditunjukkan untuk membuat analit berada dalam keadaan dasar dan mengaturnya agar berada pada jalur cahaya dari spektrometer.⁽¹²⁾

Hampir semua elemen yang dianalisa dengan AAS nyala atom-atomnya tidak berada pada keadaan dasar pada temperatur kamar, karenanya digunakan pemanasan untuk memutuskan ikatan atom-atomnya dalam molekul. Yang perlu dicatat disini

bahwa merkuri merupakan perkecualian. Karena atom-atom bebas merkuri dapat berada pada temperatur kamar, maka merkuri dapat dianalisa dengan AAS tanpa suatu sel pemanas sampel.⁽¹²⁾

Prinsip dasar analisa merkuri dengan AAS uap dingin adalah proses atomisasi atau proses pembentukan atom-atom bebas merkuri dilakukan tanpa menggunakan pemanasan, tapi proses atomisasi dilakukan secara kimiawi yaitu dengan mereaksikan larutan sampel yang mengandung merkuri dengan suatu pereduksi kuat, misalnya SnCl_2 sehingga terjadi reaksi sebagai berikut :



Uap merkuri ini kemudian dialirkan ke dalam sel absorpsi menggunakan udara atau argon dalam suatu sistem tertutup.⁽¹³⁾

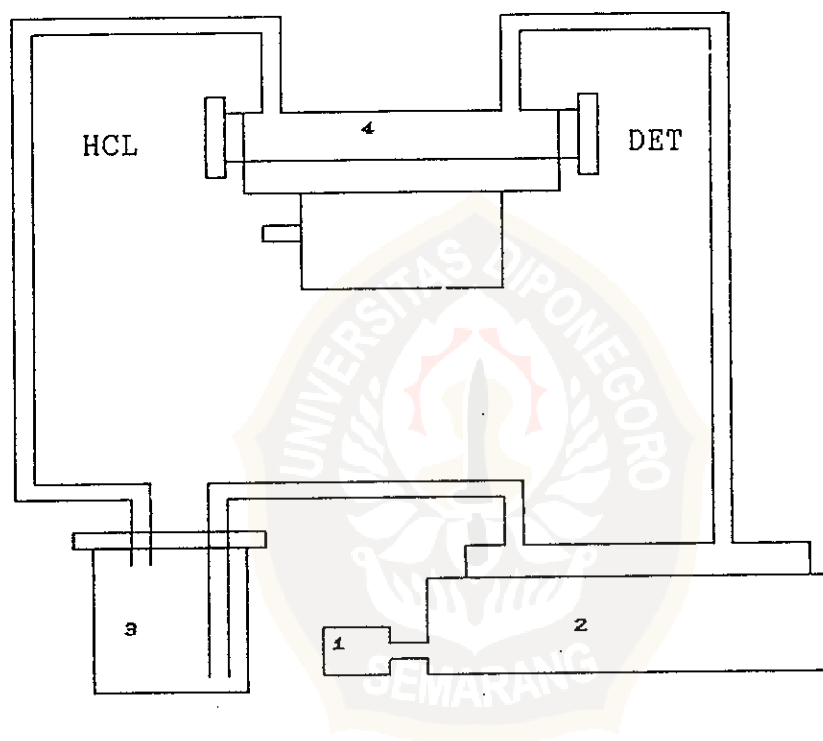
Setelah atom-atom ini melalui sel sampel, kenaikan pengukuran absorbansi menandakan meningkatnya konsentrasi atom-atom merkuri dalam jalur cahaya. Beberapa sistem membolehkan uap merkuri menuju saluran pembuangan setelah melewati tabung absorpsi, dalam kasus ini puncak absorbansi akan turun jika atom-atom merkuri telah berkurang konsentrasinya. Absorbansi tertinggi yang diamati selama pengukuran akan diambil sebagai sinyal analit. Dalam sistem lain, uap merkuri akan kembali ke dalam larutan atau tabung reaksi dalam suatu putaran tertutup. Absorbansi akan meningkat sampai kesetimbangan konsentrasi dalam sistem tersebut dicapai. Absorbansi yang linear ini merupakan kesetimbangan absorbansi dan digunakan untuk kuantisasi.⁽¹³⁾

Sensitivitas dari teknik uap dingin jauh lebih besar dibandingkan yang bisa diperoleh oleh AAS nyala. Kemajuan sensitivitas ini dicapai karena efisiensi sampel mencapai 100%, sebab semua merkuri sampel dalam tabung reaksi teratomisasi secara kimia akan dialirkan menuju sel sampel atau sel analisa untuk diukur.⁽¹³⁾

Peningkatan sensitivitas juga dicapai karena penggunaan volume sampel dalam jumlah besar, sebab semua merkuri yang terkandung dalam sampel akan dibebaskan untuk diukur. Peningkatan volume sample berarti makin banyak atom-atom merkuri yang tersedia untuk dialirkan ke dalam sel analisis dan diukur. Deteksi limit untuk merkuri dengan tehnik uap dingin ini mendekati 0,02 $\mu\text{g/L}$ dalam hal ini meskipun teknik injeksi alir menggunakan volume sampel yang lebih sedikit tehnik ini mampu memberikan penampilan yang sama karena sinyal maksimum merkuri dapat dihasilkan dalam waktu yang singkat dibandingkan dengan prosedur manual.⁽¹²⁾

Masalah utama analisis sampel dengan AAS nyala adalah bahwa AAS nyala mensyaratkan laju aliran sampel yang tinggi ketika melalui nyala. Meskipun atom-atom bebas dari sampel secara terus menerus terbentuk dalam nyala tetapi atom-atom tersebut juga cepat sekali hilang, sehingga mereka keluar dari daerah observasi yaitu daerah paparan cahaya lampu katoda karena begitu cepatnya aliran gas yang menuju nyala. Jika kita mengetahui laju aliran gas untuk membuat nyala maka kita dapat menghitung berapa lama atom-atom bebas yang terbentuk berada pada daerah pengamatan, misalnya kita menggunakan campuran udara - asetilen dengan kecepatan aliran 200 cm/detik dengan lebar daerah pengamatan 0,2 cm, maka atom-atom bebas itu menurut perhitungan akan berada pada daerah pengamatan selama 0,2 cm dibagi 200 cm/detik

atau 0,0001 detik⁽¹³⁾, sehingga waktu tinggal atom-atom bebas pada daerah pengamatan yang begitu singkat menyebabkan berkurangnya sensitivitas AAS nyala.



Gambar 2.1 Bagan alat AAS uap dingin

Keterangan gambar :1. Pompa, 2. Tabung udara / argon, 3. Labu sampel,

4. Sel absorbansi, HCL = Lampu katoda, DET = Detektor

Pada penelitian ini digunakan AAS uap dingin merk philip tipe PYE Unicam Sp 9 dengan panjang gelombang (λ) 253,7 nm, lebar celah 0,4-0,5 nm dan arus lampu katoda 6 mA. Panjang gelombang 253,7 nm lebih umum digunakan untuk AAS uap

dingin walupun sensitivitasnya lebih rendah dibanding dengan menggunakan panjang gelombang 184,9 nm, sebab dalam AAS uap dingin waktu tinggal atom-atom bebas merkuri dalam sel absorpsi dapat diperbesar 100 kali lipat dibandingkan dengan AAS nyala. Juga disebabkan sulitnya analisa suatu unsur dengan panjang gelombang dibawah 200 nm, karena lampu yang dioperasikan pada λ dibawah 200 nm cenderung mempunyai intensitas keluaran yang rendah, sehingga intensitas cahaya saat diabsorpsi oleh atom-atom bebas sampel menjadi rendah pula. Panjang gelombang dibawah 200 nm juga merupakan daerah pengamatan yang sulit karena hampir semua molekul menyerap pada daerah ini.⁽¹³⁾

Dari semua pilihan analisis merkuri yang digunakan, sistem uap dingin masih merupakan teknik yang paling sensitif dan dapat diandalkan untuk penentuan konsentrasi merkuri yang sangat rendah dengan AAS. Teknik uap dingin ini terbatas hanya untuk penentuan merkuri, karenanya tidak dapat digunakan untuk elemen lain, karena tidak ada elemen lain yang dapat direduksi secara kimiawi untuk menghasilkan atom-atom bebasnya pada temperatur kamar.⁽¹²⁾