

Penetapan Kadar Metilparaben dalam Sediaan Krim Wajah yang Beredar di Kabupaten Pekalongan dengan Metode *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC)

Mujtahida Rokhaitun Nikmah¹, Khusna Santika Rahmasari^{2*}, W Wirasti³,
S Slamet⁴

^{1,2,3,4}Program Studi Sarjana Farmasi, Universitas Muhammadiyah Pekajangan Pekalongan, Indonesia.

*email:khusnasantika@gmail.com

Abstract

Methylparaben is a preservative that is often added in cosmetic preparations. The addition of methylparaben in cosmetics aims to protect the preparation from fungus so that cosmetic preparations are not easily damaged. The side effects of using methylparaben in the long term are irritation, allergic reactions, inflammation, and skin dermatitis. The purpose of this research was to analyze the content of methylparaben and determine the concentration of metil paraben in the face cream samples. The qualitative test used Thin Layer Chromatography (TLC) method, mobile phases used were chloroform and methanol (9:1). Quantitative test used High Performance Liquid Chromatography (HPLC) method with methanol and aquabides as mobile phases (6:4). The results obtained in TLC are the sample Rf value is not much different from the standard Rf value, the standard Rf value is 0.60. Of the 10 samples analyzed, 8 spots appeared on samples 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, and 10 with an Rf value of 0.58, respectively; 0.57; 0.58; 0.57; 0.57; 0.57; 0.58; and 0.60. In the HPLC analysis, it was obtained that the sample levels in samples 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, and 10 were 0.33%, respectively; 0.30%; 1.21%; 0.29%; 0.52%; 0.44%; 0.41% and 1.14%. Samples 3 and 10 are not safe to use.

Keywords: determination; face cream; preservative; methylparaben; HPLC.

Abstrak

Metilparaben adalah zat pengawet yang sering ditambahkan dalam sediaan kosmetik. Penambahan metilparaben dalam kosmetik bertujuan untuk menjaga sediaan agar terhindar dari jamur sehingga sediaan kosmetik tidak cepat rusak. Efek samping penggunaan metilparaben dalam jangka panjang yaitu dapat menimbulkan iritasi, reaksi alergi, inflamasi, dan dermatitis kulit. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menganalisis kandungan metilparaben dan mengetahui kadar metil paraben dalam sampel krim wajah. Pengujian secara kualitatif menggunakan metode Kromatografi Lapis Tipis (KLT), fase gerak yang digunakan yaitu kloroform dan metanol (9:1). Pengujian secara kuantitatif menggunakan metode *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) dengan fase gerak metanol dan aquabides (6:4). Hasil yang diperoleh pada KLT yaitu nilai Rf sampel tidak jauh berbeda dengan nilai Rf standar, nilai Rf standar sebesar 0,60. Dari 10 sampel yang dianalisis yaitu muncul 8 bercak pada sampel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, dan 10 dengan nilai Rf berturut-turut yaitu sebesar 0,58; 0,57; 0,58; 0,57; 0,57; 0,57; 0,58; dan 0,60. Pada analisis HPLC diperoleh kadar sampel yaitu pada sampel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, dan 10 secara berturut-turut sebesar 0,33%; 0,30%; 1,21%; 0,29%; 0,52%; 0,44%; 0,41% dan 1,14%. Sampel 3 dan 10 tidak aman untuk digunakan.

Kata kunci: penetapan; krim wajah; pengawet; metilparaben; HPLC.

1. Pendahuluan

Kosmetik merupakan bahan atau sediaan yang dimaksudkan untuk digunakan pada bagian luar tubuh manusia [1]. Salah satu bentuk sediaan kosmetik yang banyak diminati adalah krim wajah. Krim merupakan produk kosmetik yang mudah dan praktis dalam penggunaannya. Krim adalah sediaan setengah padat yang mengandung satu bahan obat atau lebih yang terdispersi dalam bahan dasar yang sesuai [9].

Formula yang digunakan untuk pembuatan krim wajah tidak lepas dari bahan pengawet. Penambahan bahan pengawet bertujuan untuk mencegah terjadinya kerusakan pada krim yang disebabkan adanya mikroorganisme. Pengawet yang banyak ditambahkan dalam formulasi krim adalah pengawet jenis paraben yang salah satu turunannya adalah metil paraben, metil paraben memiliki fungsi sebagai antibakteri dan antifungi yang efektif [2].

Metilparaben merupakan ester asam-parahidroksibenzoat yang memiliki fungsi sebagai bahan antibakteri yang ditambahkan dalam produk kosmetik untuk mencegah kontaminasi bakteri. Pengawet metilparaben banyak ditemukan dalam produk kosmetik seperti sabun, pasta gigi, deodorant, dan krim wajah [6]. Pengujian terhadap kadar metil paraben dalam kosmetik perlu dilakukan karena pengawet jenis metil paraben ini dapat menimbulkan reaksi alergi terhadap kulit [8].

Efek samping yang terjadi karena penggunaan pengawet metilparaben dalam jangka panjang antara lain iritasi, dapat menimbulkan reaksi alergi dan inflamasi, menimbulkan lesi kulit hingga dermatitis. Penggunaan pengawet metilparaben juga dapat menyebabkan terjadinya kanker. Penggunaan metilparaben diatur oleh BPOM yaitu sebesar 0,4-0,8% [3].

Terdapat beberapa metode yang dapat digunakan untuk menetapkan kadar metil paraben, antara lain volumetri, spektrofotometri dan *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC). Metode HPLC memiliki sensitivitas dan selektivitas yang baik dibanding metode volumetri dan spektrofotometri. Selain itu metode HPLC juga dapat digunakan pada analisis multikomponen karena mampu melakukan pemisahan sekaligus identifikasi sampel yang berupa campuran [2].

Berdasarkan penelitian sebelumnya yang menyatakan bahwa pengawet metilparaben dalam kosmetik *hand and body lotion* dengan metode HPLC, Sampel yang digunakan yaitu 3 *hand and body lotion*, dari ketiga sampel *hand and body lotion* didapatkan kadar metilparaben yaitu sebesar: sampel A (0,24 %), sampel B (0,19 %), dan sampel C (0,08 %) [2]. Penelitian kadar metilparaben dalam sediaan sabun mandi cair dengan metode Spektrofotometri Uv-Vis, Penelitian ini menggunakan 3 sediaan sabun mandi cair. Ketiga sampel sabun mandi cair didapatkan kadar metilparaben sebesar sampel A (0,17 %), sampel B (0,19 %) dan sampel C (0,15 %) [7].

Berdasarkan uraian diatas maka perlu diadakan penelitian lebih lanjut untuk menentukan kadar pengawet metilparaben pada sediaan krim wajah. Sehingga penelitian ini bertujuan menganalisis kandungan metilparaben dan mengetahui kadar metil paraben dalam sampel krim wajah. Metode yang digunakan pada penelitian ini adalah metode HPLC.

2. Metode

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya adalah seperangkat alat HPLC fase terbalik (*Shimadzu LC20A*) dengan detector UV, kolom C18 dimensi 250 × 4,6 mm dan ukuran pori 5 µm (*Shimadzu SPD20A*), ultrasonic (*biobase*), spektrofotometer UV-Vis (*shimadzu UV-Vis 1280*), timbangan analitik (*ohaus*), kertas saring whattman no. 41, mikro filter 0,45µm dan 0,22µm, mikro pipet, bejana elusi, lempeng silika gel 60 F254 (*merck*). Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: metilparaben p.a, metanol p.a, HCl teknis, kloroform p.a, aquabides, dan 10 sampel krim wajah yang beredar di Kabupaten Pekalongan.

Cara Kerja

A. Analisis Kualitatif Metode Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Pembuatan larutan sampel

Timbang seksama sebanyak 1 gram sampel, larutkan dengan etanol 96%, diaduk hingga homogen, setelah homogen dimasukkan dalam labu ukur 10mL dan ditambahkan dengan etanol 96% sampai tanda batas.

Pembuatan larutan standar

Timbang seksama sebanyak 10mg metil paraben, larutkan dengan etanol 96%, setelah homogen dimasukkan dalam labu ukur 10mL dan ditambahkan dengan etanol 96% sampai tanda batas.

Penyiapan Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Fase diam yang digunakan dalam penelitian ini adalah lempeng silika gel 60 GF254 dan fase gerak yang di gunakan adalah metanol dan kloroform dengan perbandingan 9:1. Fase gerak dijenuhkan terlebih dahulu dalam bejana elusi (*chamber*) dengan menggunakan kertas saring.

Penotolan pada lempeng KLT

Lempeng silika gel 60 F254 yang digunakan diberi garis batas atas 1 cm dan garis batas bawah 1 cm. Pada garis batas bawah diberi identitas sampel yang akan ditotolkan dengan jarak titik totolan 2cm pada masing-masing sampel dan larutan standar. Lempeng KLT yang telah diberi identitas ditotolkan dengan larutan sampel dan larutan standar. Setelah semua sampel dan larutan standar di totolkan pada lempeng KLT, kemudian dimasukkan dalam bejana elusi yang berisi fase gerak dan sudah dijenuhkan. Lempeng KLT dikeluarkan jika jarak rambat fase gerak telah mencapai batas garis atas dan dikeringkan. Setelah kering, bercak diamati pada lampu UV 254 nm.

B. Analisis Kuantitatif Metode *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC)

Penyiapan sampel

Timbang seksama sebanyak 1 gram sampel, kemudian ditambah HCl 5N 1mL, aduk hingga homogen. Setelah homogen tambahkan metanol kemudian saring menggunakan kertas saring whatmann No. 41, masukkan dalam labu ukur 10mL dan ditambahkan dengan metanol sampai tanda batas.

Pembuatan fase gerak

Fase gerak dibuat dari campuran metanol dan aquabides dengan perbandingan 6:4. Larutan fase gerak disaring menggunakan mikro filter 0,22 μ m, dan disonikator selama 20 menit.

Pembuatan larutan standar metilparaben

Timbang seksama 10mg metilparaben, larutkan dengan metanol, setelah larut dimasukkan kedalam labu ukur 10mL dan ditambahkan dengan metanol hingga tanda batas.

Penentuan panjang gelombang maksimum

Penentuan panjang gelombang maksimum dilakukan dengan cara scanning serapan larutan standar metilparaben dengan konsentrasi 5 μ g/mL pada panjang gelombang 200-400 nm.

Pengamatan waktu retensi

Pengamatan waktu retensi dilakukan dengan cara menginjeksikan 20 μ L larutan standar metilparaben dengan kecepatan laju alir 1,2 mL/menit.

Pembuatan kurva standar

Pembuatan kurva standar dilakukan dengan membuat seri konsentrasi 10, 25, 50, 100, 150 μ g/mL dalam metanol. Sebelumnya larutan tersebut disaring dengan mikro filter 0,22 μ m, dan disonikator selama 20 menit. Setelah disaring, diinjeksikan sebanyak 20 μ L dengan kecepatan alir fase gerak 1,2 mL/menit.

Penetapan kadar

Memipet larutan hasil penyiapan sampel yang sebelumnya disaring menggunakan mikro filter 0,22 μ m, dan disonikator selama 20 menit. Diinjeksikan dalam sistem HPLC dengan volume injeksi 20 μ L dan laju alir 1,2 mL/menit.

3. Hasil dan Pembahasan

Hasil

A. Hasil Uji KLT

Pengujian sampel secara Kromatografi Lapis Tipis (KLT) dilakukan untuk mengetahui ada atau tidaknya kandungan pengawet metilparaben dalam sampel krim wajah. Hasil uji KLT berupa nilai Rf pada masing-masing sampel yang ditampilkan dalam Tabel1.

Tabel 3.1 Hasil nilai Rf metil paraben dan sampel

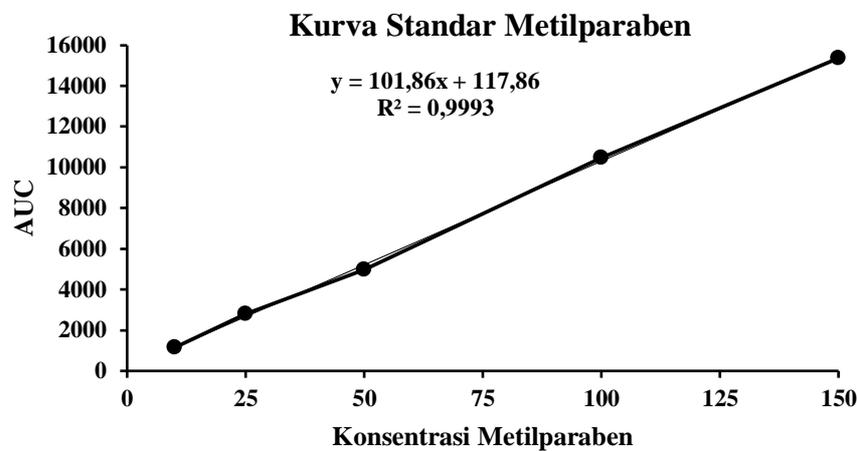
Sampel	Jarak bercak (cm)	Nilai Rf
Metilparaben	4,8	0,60
1	4,7	0,58
2	4,6	0,57
3	4,7	0,58
4	4,6	0,57
5	4,6	0,57
6	4,6	0,57
7	2,3	0,28
8	4,7	0,58
9	0	0
10	4,8	0,60

B. Hasil Uji HPLC

Pengujian sampel dengan metode HPLC dilakukan untuk mengetahui berapakah kadar pengawet metilparaben yang terdapat dalam sampel yang positif mengandung pengawet metilparaben. Pengujian terdiri dari data kurva standar metilparaben (Tabel 2.), gambar kurva standar metilparaben (Gambar 1.), dan data % kadar metilparaben (Tabel 3).

Tabel 3.2 Data kurva standar metilparaben

Konsentrasi standar metilparaben µg/mL	AUC
10	1137
25	2791
50	4971
100	1046
150	1538



Gambar 3.1 Kurva standar metilparaben

Tabel 3.3 Kadar metilparaben dalam sampel

Sampel	Replikasi	Kadar Sediaan (% b/b)	Rata-rata bobot total ± SD
1	1	0,32	0,33 ± 0,0008
	2	0,33	
	3	0,33	
2	1	0,29	0,30 ± 0,001
	2	0,31	
	3	0,30	
3	1	1,22	1,21 ± 0,001
	2	1,22	
	3	1,20	
4	1	0,30	0,29 ± 0,03
	2	0,29	
	3	0,29	
5	1	0,52	0,52 ± 0,052
	2	0,51	
	3	0,53	

Sampel	Replikasi	Kadar Sediaan (% b/b)	Rata-rata bobot total ± SD
6	1	0,45	0,44 ± 0,002
	2	0,42	
	3	0,45	
8	1	0,44	0,41 ± 0,002
	2	0,37	
	3	0,42	
10	1	1,16	1,14 ± 0,006
	2	1,15	
	3	1,11	

Pembahasan

A. Analisis Kualitatif Metode Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Sampel yang digunakan dalam penelitian ini adalah produk krim wajah yang beredar di Kabupaten Pekalongan. Pelarut yang digunakan yaitu etanol 96%, penggunaan etanol 96% bertujuan untuk menarik kandungan pengawet metilparaben yang terdapat dalam sampel krim wajah. Fase diam yang digunakan adalah lempeng silika gel 60F254, dan fase gerak yang digunakan adalah kloroform dan metanol dengan perbandingan 9:1 [4].

Berdasarkan hasil deteksi dengan menggunakan sinar UV254 nm, dari 10 sampel yang dianalisis, muncul bercak pada 8 sampel. Hasil nilai Rf yang diperoleh pada analisis KLT memberikan hasil selisih yang tidak terlalu jauh dengan hasil nilai Rf standar. Hasil nilai Rf standar metilparaben dan nilai Rf sampel dapat dilihat pada tabel 1. Sampel yang positif mengandung pengawet paraben adalah sampel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, dan 10 dengan nilai Rf berturut-turut sebesar 0,58; 0,57; 0,58; 0,57; 0,57; 0,57; 0,58, dan 0,60. Sampel dikatakan positif mengandung metilparaben apabila selisih antara nilai Rf standar dan nilai Rf sampel adalah $\leq 0,05$ [5]. Berdasarkan hasil data tersebut, dapat dilanjutkan kepenelitian selanjutnya yaitu penetapan kadar metilparaben dengan menggunakan metode *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) [9].

B. Analisis Kuantitatif Metode *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC)

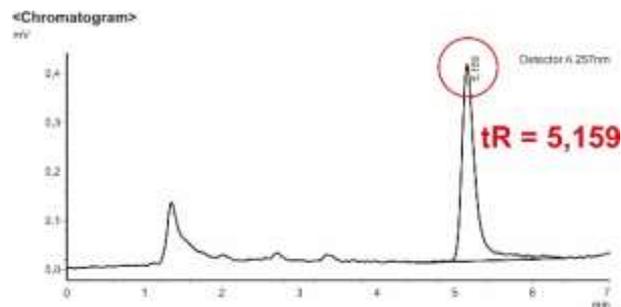
Pada analisis kadar metilparaben dengan metode HPLC, fase gerak yang digunakan adalah metanol dan aquabides dengan perbandingan 6:4. Pemilihan fase gerak didasarkan karena fase gerak ini dapat memisahkan senyawa metilparaben yang terkandung dalam sampel. Metanol digunakan lebih banyak karena analisis ini menggunakan HPLC fase terbalik, sehingga untuk melulusi sampel dengan cepat digunakan fase gerak yang polar, diharapkan senyawa metilparaben dapat tertarik bersama dengan fase geraknya [2].

Analisis kuantitatif ini menggunakan metode HPLC, sehingga diperlukan panjang gelombang maksimum untuk membaca serapan metilparaben. Hasil pengukuran panjang gelombang maksimum metilparaben dalam penelitian ini yaitu sebesar 257 nm. Penelitian sebelumnya menyebutkan bahwa panjang gelombang maksimum metilparaben sebesar 256,5 nm [2]. Selisih nilai panjang

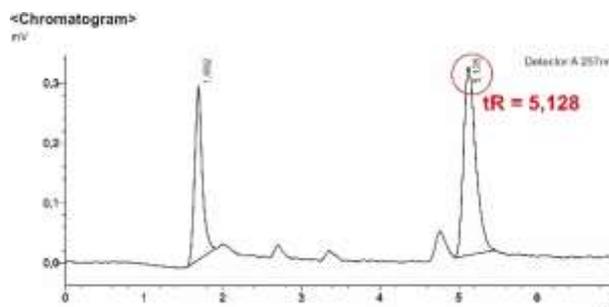
gelombang maksimum antara penelitian sebelumnya dengan penelitian ini tidak terlalu jauh, sehingga panjang gelombang maksimum yang diperoleh dalam penelitian ini digunakan untuk mendeteksi metilparaben dalam sistem HPLC. Panjang gelombang tersebut digunakan untuk mendeteksi kandungan pengawet metilparaben yang terdapat pada sampel dalam sistem HPLC [3].

Pembuatan kurva standar metilparaben menggunakan 5 seri larutan standar kerja metilparaben, dengan konsentrasi 10, 25, 50, 100, dan 150 µg/mL. Hasil dari nilai *Area Under Curve* (AUC) masing-masing konsentrasi larutan standar kerja metilparaben dapat dilihat pada tabel 2. Pembuatan kurva standar metilparaben dilakukan dengan menghubungkan konsentrasi metilparaben dengan nilai AUC, sehingga diperoleh R^2 sebesar 0,9993. Parameter linieritas kurva standar yang baik ditentukan dengan nilai koefisien korelasi (R^2) sebesar $\geq 0,99$ [2]. Grafik kurva standar metilparaben dapat dilihat pada gambar 1.

Pengamatan waktu retensi dilakukan dengan cara menginjeksikan 20 µL larutan standar metilparaben dengan laju alir 1,2 mL/menit. Hasil yang diperoleh waktu retensi standar sebesar 5,159 menit, sedangkan waktu retensi sampel sebesar 5,128 menit. Hasil pengamatan waktu retensi standar metilparaben dan sampel dapat dilihat pada gambar 2 dan 3.



Gambar 3.2 Kromatogram standar metilparaben



Gambar 3.3 Kromatogram sampel

Berdasarkan hasil analisis menggunakan metode HPLC, didapatkan nilai AUC. Nilai AUC digunakan untuk menghitung kadar sampel dengan cara memasukkan nilai AUC kedalam persamaan regresi linier. Hasil kadar metilparaben dapat dilihat pada tabel 3. Berdasarkan Peraturan BPOM No. 23 Tahun 2019 tentang Persyaratan Teknis Bahan Kosmetika, kadar metilparaben yang diperbolehkan

yaitu sebesar 0,4-0,8%. Hasil yang didapatkan, terdapat 6 sampel dengan kadar metilparaben tidak melebihi batas yang diperbolehkan, dan terdapat 2 sampel yang melebihi batas yang diperbolehkan. Sampel yang memenuhi persyaratan BPOM adalah sampel 1, 2, 4, 5, 6 dan 8 dengan persentase kadar berturut-turut sebesar 0,33%; 0,30%; 0,29%; 0,52%; 0,44%; dan 0,41%. Sampel yang tidak memenuhi persyaratan BPOM adalah sampel 3 dan 10 dengan persentase kadar sebesar 1,21% dan 1,14%. Kadar metilparaben terendah adalah sampel 4 dan kadar metilparaben tertinggi adalah sampel 3. Kadar pengawet metilparaben yang berlebih dalam sediaan kosmetik dapat menyebabkan alergi bagi beberapa orang dengan jenis kulit sensitif, inflamasi, dan mengakibatkan lesi kulit hingga dermatitis [7].

4. Kesimpulan

Berdasarkan penetapan kadar metilparaben yang telah dilakukan, pada analisis kualitatif dengan metode KLT terdapat 8 sampel yang positif mengandung pengawet metilparaben. Pada analisis kualitatif dengan metode HPLC terdapat 6 sampel dengan kadar tidak melebihi persyaratan BPOM dengan persentase kadar berturut-turut sebesar 0,33%;0,30%; 0,29%;0,52%;0,44% dan 0,41%, terdapat 2 sampel dengan kadar melebihi Persyaratan BPOM dengan persentase kadar sebesar 1,21% dan 1,14%. Sehingga sampel 3 dan 10 tidak aman untuk digunakan.

Referensi

- [1] BPOM RI, "Peraturan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan No.23 Tentang Persyaratan Teknis Kosmetika", Indonesia.
- [2] Dhurhanian, C. E., "Penetapan Kadar Metilparaben dan Propilparaben Dalam *Hand And Body Lotion* Secara High Performance Liquid Chromatography", *Journal Of Pharmacy*, vol. 1, no. 1, pp. 38-47, 2012.
- [3] Mandasari, V., Anam, S., Yuyun, Y., "Analisis Penetapan Kadar Nipagin Dalam Sediaan Body Lotion TIE (Tanpa Izin Edar) Yang Beredar Di Pasar Tradisional Kota Palu", *Kovalen*, vol. 2, no. 3, pp.73-79, 2016.
- [4] Nofita, U. A. M., "Penetapan Kadar Nipagin (*Methyl Paraben*) Pada Sediaan Pelembab Wajah Secara Kromatografi Lapis Tipis dan Spektrofotometri UV-Vis", *Jurnal Analis Farmasi*, vol. 2 no. 3, pp. 181-187, 2017.
- [5] Oktavianitari, D. E., Feladita, N., Agustin, R., "Identifikasi Hidrokuinon Dalam Sabun Pemutih Pembersih Wajah Pada Tiga Klinik Kecantikan Di Bandar Lampung Dengan Metode Kromatografi Lapis Tipis Dan Spektrofotometri UV-Vis" *Jurnal Analis Farmasi*, vol. 4 no. 2, pp. 91-97, 2019.
- [6] Rasyid, N. Q., Muawwanah., Rahmawati, "Konsentrasi Pengawet Paraben Pada Produk Perawatan Tubuh" *Prosiding Seminar Hasil Penelitian (SNP2M)*, vol. 3, no. 2, pp. 83-86, 2017.
- [7] Susanti, H.E., Ulfa, A. M., Purnama, R. C., "Penetapan Kadar Nipagin (*Methylparaben*) Pada Sabun Mandi Cair Secara Spektrofotometri UV-Vis", *Jurnal Farmasi Malahayati*, vol. 1 no. 1 pp. 31-36, 2018.

- [8] Tjiang, W.M., Dewi, N. P. D. K., Prayoga, P. A. A., Suariyani, D. P. A., Maharani, G. A. K., Rismayani, P. A., dan Astuti, N. M. W., "Analisis Kualitatif Kandungan Paraben Dalam Kosmetik *Hand And Body Lotion*", *Indonesian Journal of Legal and Forensic Science*, vol. 9 no. 2, pp. 89-96, 2019.
- [9] Yumas, M., "Formulasi Sediaan Krim Wajah Berbahan Aktif Ekstral Metanol Biji Kakao Non Fermentasi (*Theobroma Cacao L*) Kombinasi Madu Lebah", *Jurnal Industri Hasil Perkebunan*, vol.11 no. 2, pp. 75, 2016.