

OPTIMASI DAN PEMODELAN PROSES RECOVER FLAVOR DARI LIMBAH CAIR INDUSTRI PENGOLAHAN RAJUNGAN DENGAN *REVERSE OSMOSIS*

(OPTIMIZING AND MODELING OF RECOVERY FLAVOR FROM EFFLUENT CRAB PROCESSING BY *REVERSE OSMOSIS*)

Uju^{1*)}, Bustami Ibrahim¹⁾, Wini Trilaksani¹⁾, Tati Nurhayati¹⁾

ABSTRACT

The waste water of blue crab pasteurization has potential in environmental pollution. It contained TSS of 206.5mg.l⁻¹, BOD 7,092.6mg.l⁻¹ and COD of 51,000mg.l⁻¹. on the other hand, it also contains an interesting flavor compound, which composed of 0.23% non protein nitrogen and 17 amino acids where the highest was glutamic acid one. In this study, pre-filtration step using filter size 0.3 μ followed by reverse osmosis has been used to reduce these pollutions load and flavor compound recovery. During pre-filtration steps, TSS was reduced to 74.8% so turbidity decreased reased until 31%. After reverse osmosis process, BOD, and COD decreased more than 99%, and there was no amino acids detected in permeate stream. Factors that affect performance of reverse osmosis were transmembrane pressure, temperature and pH. The higher transmembrane pressure, temperature and pH resulted the higher the flux permeate. The use of higher temperature make flux increasing, eventually increasing transmembrane pressure make the flux increased only at transmembrane pressure less than 716 kPa. The protein rejection was influenced unsignifantctly by transmembrane pressure, temperature and pH. During concentrating flux declined exponentially by time function. At concentration factor 2.75 resulted 79% and 12% of increasing protein and NPN, respectively. The amino acids content can be increased 2–23 times of the origin. Even arginin and sistin, the amino acids that were undetectable initially, but they can bedetected at concentration of 0.0360 and 0.0250 (w/v) respectively at the end of the process. Hidrolisis and fermentation process can increase the amino acid content 31–45 times.

Keywords : Blue crab, flavor, recovery, reverse osmosis.

ABSTRAK

Air sisa pasteurisasi rajungan berpotensi mencemari lingkungan. Kadar TSS, BOD dan COD masing masing 206,5; 7.092,9; dan 51.000mg.l⁻¹. Namun demikian air sisa pasteurisasi tersebut juga mengandung komponen flavor yaitu 0,23% non protein nitrogen dan 17 asam amino dengan asam glutamat merupakan komponen tertinggi. Melalui filtrasi dengan filter 0,3 μ TSS dapat direduksi sampai 74,8% sehingga kekeruhanny berkurang sampai 31%. Setelah proses *reverse osmosis*, kadar BOD dan COD berkurang lebih dari 99% dan asam amino tidak terdeteksi lagi pada sisi permeat. Faktor parameter proses yang berpengaruh pada proses *reverse osmosis* meliputi tekanan *transmembran*, suhu dan pH. Semakin tinggi penggunaan suhu maka *fluks permeat* akan semakin meningkat, kenaikan tekanan *transmembran* hanya dapat meningkatkan *fluks* hanya pada tekanan kurang dari 716 kPa. Sementara itu nilai rejeksi protein selama *recovery* tidak signifikan dipengaruhi oleh parameter operasi tekanan *transmembran*, suhu dan pH. Selama pemekatan berlangsung *fluks* mengalami penurunan secara eksponensial. Pada faktor konsentrasi 2,75 dihasilkan konsentrat protein 79% dan NPN 12%. Kadar asam-asam amino bahan dapat ditingkatkan 2–23 kali dari kadar semula, bahkan asam amino arginin dan sistin yang awalnya tidak terdeteksi pada akhir proses pengkonsentrat terdeteksi masing-masing dengan kadar 0,0360 dan 0,0250% (b/v). Proses hidrolisis dan fermentasi dapat meningkatkan kadar asam amino 31–45 kali.

Kata kunci : *Flavor*, rajungan, *recovery*, *reverse osmosis*.

PENDAHULUAN

¹⁾Dep. Teknologi Hasil Perairan, Fakultas Perikanan dan Kelautan, Institut Pertanian Bogor.

* Penulis korespondensi : 0251-8421812

Pemanfaatan *limbah* industri pengolahan rajungan selama ini hanya terbatas pada cangkang atau karapas sebagai bahan baku industri pakan dan chitin-chitosan, *limbah* berupa cairan selama ini

belum dimanfaatkan dan terbuang sebagai limbah cair. UNEP (2006) melaporkan bahwa volume limbah cair yang dihasilkan oleh industri rajungan yang diolah secara mekanis mencapai 29–44m³ per ton rajungan, yang diolah secara konvensional 1–2m³ per ton rajungan. Limbah cair tersebut menghasilkan nilai BOD, COD dan total padatan (TSS) masing-masing sebesar 4400, 6300 dan 620mg.l⁻¹ (Islam *et al.*, 2004). Nilai tersebut lebih tinggi dibandingkan dengan limbah pengolahan tuna, udang dan tiram.

Mencari alternatif pemanfaatan potensi "limbah cair" industri pengolahan rajungan menjadi produk yang *bernilai guna* dan *dapat dipasarkan* akan dapat meningkatkan nilai tambah bagi industri tersebut dan sekaligus dapat mengatasi masalah-masalah pencemaran lingkungan. Salah satu produk yang bernilai ekonomis tinggi adalah flavor. Flavor anyak dibutuhkan oleh industri-industri makanan berbasis surimi seperti bakso, sosis, nugget dan burger untuk memperbaiki *kinerja* citarasa dan aroma. Hal tersebut penting dilakukan karena sebagian komponen flavor hilang karena proses pencucian saat pembuatan surimi. Proses pencucian perlu dilakukan untuk meningkatkan kekuatan gel dan kecerahan produk (Yean, 1994; Uju *et al.*, 2004).

Selama ini proses *recovery* flavor dilakukan dengan evaporasi atau *freeze concentration*. Masalah yang dihadapi pada proses *recovery* flavor dengan evaporasi adalah sebagian komponen volatil flavor menjadi hilang karena panas (Kranawetter *et al.*, 2005), proses *freeze concentration* menghasilkan rendeman yang rendah (Jayarajah dan Lee, 1988). Salah satu teknologi alternatif yang hemat energi dan ramah lingkungan adalah teknologi membran. Membran *reverse osmosis* telah banyak digunakan untuk proses *recovery* flavor pada apel, lemon dan mangga (Matusra *et al.*, 1975; Kane *et al.*, 1995; Olle *et al.*, 1997). Kessler (1986) melaporkan penelitian tentang penggunaan energi pada proses pemekatan jus dengan menggunakan *freeze concentration*, evaporasi dan *reverse osmosis*. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa energi yang dibutuhkan oleh *freeze concentration*, evaporasi dan *reverse osmosis* untuk setiap kilogram air yang dipisahkan masing-masing sebanyak 855, 1754 dan 120kJ. Keuntungan ganda yang akan diperoleh melalui penggunaan proses *reverse osmosis* adalah beban limbah cair dapat diturunkan. Shridhar *et al.*, (2002) menyatakan bahwa membran *reverse osmosis* mampu menurunkan kadar COD tujuh kali lebih rendah dibandingkan dengan kadar semula.

Secara umum terdapat dua kriteria penilaian kelayakan kinerja proses membran yaitu laju fluks permeat dan nilai rejeksi retentat yang tinggi.

Permasalahan utama dalam aplikasi proses membran adalah turunnya fluks permeat selama proses berlangsung. Fenomena turunnya nilai fluks tersebut disebabkan oleh munculnya *fouling* dan polarisasi konsentrasi. *Fouling* sangat dipengaruhi oleh interaksi antara karakteristik membran yang dipakai, polarisasi konsentrasi dipengaruhi oleh faktor parameter operasi membran seperti tekanan transm membran dan laju alir umpan yang tepat (Uju *et al.*, 2008; Cheryan 1998). Berdasarkan permasalahan tersebut, sangat diperlukan pemahaman yang lebih baik terhadap faktor-faktor yang mempengaruhi kinerja proses membran sehingga akan lebih ekonomis untuk diaplikasikan pada suatu proses. Teknik optimasi *response surface methodology* (RSM) dapat digunakan untuk mengetahui titik optimum dari suatu proses yang dipengaruhi beberapa variabel proses (Dornier *et al.*, 1994; Montgomery, 2001; Uju, 2007). Penelitian ini bertujuan untuk mengaplikasikan proses *reverse osmosis* dan RSM dalam proses purifikasi dan pemekatan flavor dari sisa pasteurisasi rajungan. Di lain pihak, untuk mengevaluasi kinerja proses membran tersebut, perlu dilakukan studi tentang model yang mampu mengukur dan menjelaskan bagaimana mekanisme bekerja. Hal ini sangat penting terutama untuk *scale-up* ke skala yang lebih besar

BAHAN DAN METODE

Penelitian ini dilaksanakan dalam beberapa tahapan. Tahapan-tahapan tersebut meliputi karakterisasi "limbah cair", penentuan permeabilitas dan tahanan membran, penentuan waktu tunak fluks, penentuan pengaruh tekanan transm membran, laju alir, suhu dan pH umpan terhadap nilai fluks dan rejeksi, optimasi proses, penentuan model fluks, karakterisasi produk hasil *recovery* dan limbah, pengkayaan komponen flavor serta karakterisasinya pasca fermentasi.

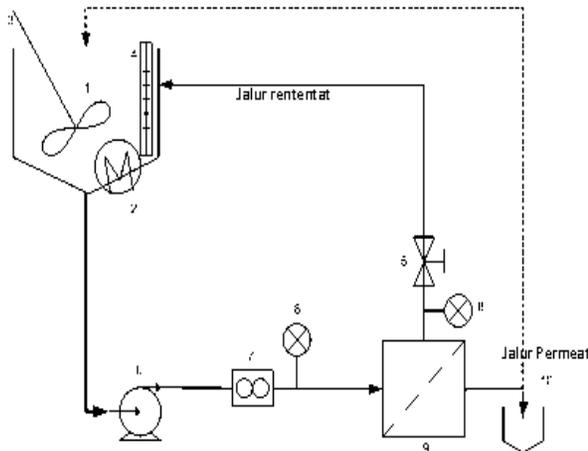
Bahan dan Alat

Bahan baku yang digunakan pada penelitian ini adalah "limbah cair" dari industri rajungan. Sumber bahan baku tersebut diambil dari industri pengolahan rajungan di daerah Cirebon dan Pemalang-Jawa Tengah. Peralatan utama yang digunakan adalah satu unit membran *cross-flow* filtrasi. Modul membran yang digunakan *reverse osmosis* dengan nilai 95% NaCl. Untuk keperluan preparasi bahan digunakan beberapa peralatan, pemanas listrik, gelas ukur, pH meter, thermostat, filter ukuran 350 mesh,

0,3 mikron. Untuk keperluan analisis dibutuhkan alat-alat: cawan porselen, desikator, timbangan analitik, labu erlenmeyer, gelas piala, gelas pengaduk, HPLC, tanur, pipet, dan pH meter.

Prosedur Penelitian

Sebelum proses *recovery* dilakukan pre filtrasi dengan filter ukuran 350 mesh dan 0,3 mikron. Hal tersebut dilakukan dengan tujuan untuk mereduksi *fouling* yang disebabkan oleh partikel berukuran besar. Sistem proses *recovery* flavor dengan membran *reverse osmosis* disajikan pada Gambar 1. Pada proses *recovery* (600–800cm³) dimasukkan ke dalam tangki umpan, kemudian dipanaskan pada suhu tertentu. Untuk memanaskan dan mempertahankan umpan pada suhu tertentu, tangki umpan dilengkapi dengan pemanas listrik dan thermostat. Produk hasil proses membran (permeat dan retentat) diresirkulasikan ke dalam tangki umpan. Pada waktu tertentu dilakukan *sampling* terhadap permeat untuk pengukuran fluks dan nilai rejeksi. Setiap proses membran selesai dilakukan, membran dicuci dengan cara meresirkulasikan larutan pembersih dengan NaOH 1%. Fluks membran diuji kembali hingga mencapai fluks semula.



Keterangan :

- | | |
|-----------------|-----------------------------|
| 1. Tangki umpan | 6. Pompa |
| 2. Pemanas | 7. Flow meter |
| 3. Pengaduk | 8. Pressure gauge |
| 4. Termometer | 9. Membrane reverse osmosis |
| 5. Valve | 10. Wadah permeat |

Gambar 1. Diagram alir proses membran

Variabel parameter operasi proses yang diteliti meliputi pengaruh tekanan transmbran, laju alir umpan, suhu umpan dan nilai pH. Indikator kinerja

membran dikaji dengan mengukur fluks permeat, indikator kualitas produk yang dihasilkan ditentukan dengan mengukur nilai rejeksi membran. *Sampling* dan pengukuran nilai rejeksi pigmen dilakukan pada keadaan kondisi fluks *steady state*.

Karakterisasi Limbah Cair Pra dan Pasca Perlakuan

Analisis dilakukan terhadap bahan baku "limbah cair" berupa air sisa pasteurisasi dan *by-product* proses *recovery* (jalur *permeate*). Parameter-parameter yang diukur meliputi proksimat (AOAC 1995), total padatan, COD, BOD (APHA 1989), pH, Non Protein Nitrogen (NPN) dan komponen flavor asam amino dengan Kromatografi Cair Kinerja Tinggi (KCKT) (Jayarajah, Lee 1999).

Penentuan Permeabilitas Membran

Permeabilitas membran dan tahanan membran internal diukur dengan cara menggunakan air destilasi sebagai umpan. Proses pengukuran dilakukan pada suhu 30 dan 40°C dengan kisaran tekanan transmbran yang digunakan 13,5–75kPa. Pada setiap suhu dan tekanan transmbran yang diujikan, besarnya fluks *permeate* air diukur. Nilai permeabilitas membran (K) ditentukan dengan cara menghitung gradien plot grafik antara nilai fluks (J_w) sebagai sumbu Y dan tekanan transmbran (ΔP) sebagai sumbu X.

Penentuan Waktu Tunak (*Steady State*) Fluks (Uju, 2006)

Waktu tunak fluks ditentukan dengan menghitung fluks *permeate* sejak kondisi variabel parameter proses terpasang. Jeda waktu pengukuran dan penghitungan fluks *permeate* dilakukan setiap lima menit sekali selama satu jam pertama dan selanjutnya dilakukan setiap 10 menit. Fluks dianggap tunak jika 5–10 kali pengukuran memperoleh nilai yang sama.

Penentuan Pengaruh Parameter Operasi Terhadap Fluks dan Rejeksi

Penentuan pengaruh tekanan transmbran, laju alir umpan, suhu, dan pH terhadap nilai fluks dan rejeksi dilakukan pada kondisi fluks mencapai tunak. Untuk mengetahui parameter operasi yang berpengaruh dilakukan ANOVA. Analisis parameter koefisien dan visualisasi grafik dilakukan dengan menggunakan *software* Minitab 13.

Pencucian Membran (Uju, 2006)

Setiap proses membran selesai dilakukan, membran dicuci dengan cara meresirkulasikan larutan pembersih dengan NaOH 1% sehingga pH larutan menjadi 10,5–11,0. Fluks membran diuji kembali hingga mencapai fluks semula.

Penentuan Nilai Fluks dengan Model Tahanan Seri

Pendugaan nilai fluks sebagai fungsi dari tekanan transmembran pada laju alir umpan 1,97 m s⁻¹ dilakukan dengan pendekatan model tahanan seri. Pada tahap ini dilakukan pengukuran dan penghitungan nilai-nilai komponen tahanan proses membran.

Nilai dan komponen tahanan proses membran yang diukur atau dihitung meliputi tahanan membran internal (R_m), tahanan *fouling* (R_f), dan tahanan polarisasi konsentrasi (R_p). Jumlah nilai R_m dan R_f ditentukan dengan cara menghitung nilai gradien dari plot grafik antara (1/J) sebagai sumbu Y dan (1/ΔP) sebagai sumbu X, intersep dari grafik tersebut ditentukan sebagai nilai indeks tahanan polarisasi konsentrasi (Φ). Nilai R_p ditentukan dengan cara mengalikan indeks tahanan seri dengan tekanan transmembran (R_p=Φ ΔP).

Pengkayaan Komponen Flavor dengan Fermentasi

Rententat yang diperoleh dari proses *reverse osmosis* digunakan sebagai bahan baku flavor, difermentasikan pada suhu ruang dengan perlakuan penambahan garam dan enzim bromelin pada berbagai konsentrasi. Proses fermentasi dilakukan selama satu bulan. Pada setiap seminggu dilakukan *sampling* analisis komponen flavor. Rancangan dan analisis data dilakukan dengan RSM.

Rancangan Percobaan

1. Penentuan Pengaruh Variabel Parameter Operasi Terhadap Nilai Fluks dan Rejeksi

Rancangan percobaan yang digunakan dalam tahap penelitian ini adalah *two level factorial design* (Box *et al.*, 1979; Montgomery, 2001). Empat parameter atau variabel yang dipilih meliputi tekanan transmembran, laju alir umpan, suhu dan pH, respon yang diukur adalah fluks (J) dan rejeksi (R_{obs}).

Model rancangan percobaan untuk mengetahui hubungan linier dari variabel tekanan transmembran

dan laju alir umpan terhadap respon nilai fluks dan rejeksi diberikan pada persamaan (1).

$$Y = a_o + \sum_i a_i x_i + \sum_{i < j} a_{ij} x_i x_j \dots\dots\dots(1)$$

Keterangan:

Y = Respon dari masing-masing perlakuan

x_i dan x_j = Variabel bebas variabel

a_o = Intersep

a_i = koefisien regresi orde pertama

a_{ij} = koefisien interaksi untuk interaksi varibel i dan j

2. Penentuan Optimasi Proses

Percobaan yang digunakan untuk menentukan model kuadratik pengaruh faktor terhadap respon adalah metoda permukaan respon (*Response Surface Method*) (Box *et al.*, 1979; Montgomery 2001) dengan rancangan CCD (*Central Composite Design*). Model rancangan percobaan tersebut diberikan pada persamaan 2.

$$Y = a_o + \sum_i a_i x_i + \sum_{i < j} a_{ij} x_i x_j + \sum_i a_{ii} x_i^2 \dots\dots(2)$$

Keterangan :

Y = Respon dari masing-masing perlakuan

x_i dan x_j = Variabel bebas variabel

a_o = Intersep

a_i = koefisien regresi orde pertama

a_{ij} = koefisien interaksi untuk interaksi varibel i dan j

a_{ii} = Koefisien kuadratik variabel tersebut

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik air sisa pasteurisasi rajungan

Air sisa proses pasteurisasi memiliki pH 8,3 dengan warna coklat keruh serta bau khas rajungan. Data karakteristik air sisa pasteurisasi rajungan disajikan pada Tabel 1. Warna coklat keruh tersebut terukur dari nilai kekeruhan 77,4 NTU. Munculnya warna coklat tersebut diduga karena adanya bahan organik maupun anorganik yang tersuspensi didalamnya. Air tersebut memiliki konsentrasi TSS 206,5mg.l⁻¹. Nilai tersebut lebih tinggi dibandingkan dengan air buangan pada proses pencucian saus tiram (Shiau, Chai 1990; Shiau, Chai 1999), dan air rebusan rajungan (Driscoll 1990). Tingginya nilai padatan terlarut diduga karena pada proses pasteurisasi melibatkan panas cukup tinggi, sehingga dapat lebih banyak membawa dan melarutkan bahan organik maupun anorganik.

Tabel 1. Karakteristik air sisa pasteurisasi rajungan sebelum dan sesudah filtrasi dengan filter 0,3 μ

Parameter	Air Pasteurisasi	Filtrasi 0,3 μ
pH	8,3 \pm 0,0	-
Kekeruhan (NTU)	77,4 \pm 0,7	53 \pm 0,0
Total Padatan /TSS (mg.l ⁻¹)	206,5 \pm 9,2	0,11 \pm 0,00
Protein (% b/v)	0,88 \pm 0,01	0,76 \pm 0,00
Lemak (% b/v)	0,21 \pm 0,04	0,21 \pm 0,04
Karbohidrat (% b/v)	0,08	-
Abu (% b/v)	0,48 \pm 0,06	0,33 \pm 0,06
Kadar air (% b/v)	98,36 \pm 0,01	98,76 \pm 0,01
BOD ₅ (mg.l ⁻¹)	7.092,6 \pm 42,6	3.153,3 \pm 0,0
COD (mg.l ⁻¹)	51.000,0 \pm 4.242,6	12.000 \pm 0,0
Total Dissolve Solid/ TDS (ppm)	5.205,0 \pm 7,1	4.900 \pm 0,0
TVB (mg N/100)	5,4 \pm 0,0	-
TPC (CFU/mL)	2,3 \times 10 ³	-
Konsentrasi (^o Brix)	3,3 \pm 0,1	-
Non Protein Nitrogen (% b/v)	0,23 \pm 0,00	0,19 \pm 0,01
Salinitas (%)	33 \pm 1,41	19 \pm 0,00

Air sisa proses pasteurisasi mengandung 98,36% air, 1,17% bahan organik dan 0,48% bahan anorganik. Bahan organik ini diduga berasal dari darah, lendir dan serpihan daging rajungan. Protein merupakan komponen penyusun bahan organik tertinggi, yaitu 0,88% kemudian diikuti oleh lemak 0,21% dan terendah karbohidrat 0,08%. Kadar protein tersebut mendekati dengan kadar protein yang diperoleh dari limbah industri surimi, yaitu 0,46–2,34% (Lin *et al.*, 1995). Tingginya kadar protein dalam air sisa pasteurisasi terjadi karena rajungan sebagian komponen rajungan berupa protein dan larut selama proses pasteurisasi. Hal ini didukung oleh hasil penelitian Voigt *et al.*, (1990) yang melaporkan bahwa kadar protein dalam daging rajungan mencapai 28%. Karbohidrat merupakan komponen bahan organik terkecil dalam tubuh hewan, biasanya dalam bentuk glikogen.

Air sisa proses pasteurisasi memiliki nilai BOD₅ 7.092,6mg.l⁻¹, ini mendekati karakteristik limbah cair tepung ikan, yaitu 100-24.000mg.l⁻¹ (Carawan 1991). Tingginya nilai BOD yang diperoleh pada penelitian ini dibandingkan dengan penelitian sebelumnya, terjadi karena air pasteurisasi yang digunakan sampai tiga kali. Protein merupakan

komponen bahan organik yang paling besar perannya dalam menyumbang nilai BOD, kemudian diikuti oleh lemak dan karbohidrat (Carawan 1991).

Kadar COD dalam air sisa pasteurisasi mencapai 51.000mg.l⁻¹. Kadar COD pada penelitian ini lebih tinggi dari air rebusan rajungan seperti yang dilaporkan Driscoll (1990), yaitu 29.000mg.l⁻¹. Tingginya kadar COD tersebut diduga oleh tingginya kadar bahan organik. Cros *et al.*, (2006) melaporkan bahwa kadar COD dalam limbah air rebusan udang meningkat 1,14mg.l⁻¹ untuk setiap g.l⁻¹ kenaikan total bahan organik. Peraturan internasional menetapkan bahwa batas ambang toleransi COD yang diperbolehkan adalah 150–300mg.l⁻¹.

Komponen non protein nitrogen (NPN) menunjukkan kuantitas komponen flavor dalam suatu bahan, semakin tinggi kadar NPN maka akan semakin tinggi potensi bahan tersebut sebagai bahan baku flavor (Shiau, Chai, 1990). Kadar NPN yang terdapat pada air sisa pasteurisasi mencapai 0,23%. Kadar NPN pada air sisa pasteurisasi rajungan ini lebih tinggi dari kandungan NPN pada air cucian tiram yang hanya 0,014% (Shiau, Chai 1999).

Air sisa proses pasteurisasi masih memiliki tingkat kesegaran yang tinggi, hal ini terlihat dari dua nilai indikator kesegaran produk yaitu TVB (*total volatile base*) dan TPC (*total plate count*) yang mempunyai nilai rendah. Kadar TVB dalam air sisa pasteurisasi hanya 5,4 mg N/100, nilai TPC yaitu 2,3 \times 10³. Nilai TVB yang diperoleh ini jauh lebih rendah dari batas nilai kesegaran minimum produk perikanan yang ditetapkan maksimum 30–35mg.l⁻¹ dan untuk nilai TPC maksimum 10⁵ (Venugopal, 2006). Rendahnya nilai TVB dan TPC diduga karena rajungan yang digunakan masih dalam keadaan segar atau bahkan masih hidup pada saat akan dipasteurisasi.

Komponen Flavor

Komponen non protein nitrogen (NPN) menunjukkan kuantitas komponen flavor dalam suatu bahan. Semakin tinggi kadar NPN-nya maka akan semakin tinggi potensinya bahan tersebut sebagai bahan baku flavor (Shiau, Chai 1990). Komponen NPN yang terdapat pada air sisa pasteurisasi mencapai 0,23%. Kandungan NPN pada air sisa pasteurisasi rajungan tersebut ternyata lebih tinggi dari kandungan NPN pada air cucian tiram yang hanya 0,014% (Shia, Chai 1999). Konoso dan Yamaguci (1982) melaporkan bahwa senyawa-senyawa seperti asam amino bebas, dipeptida dan

nukleotida merupakan komponen senyawa penting dalam pembentukan pada ikan dan crustacea.

Air sisa pasteurisasi mengandung komponen flavor non volatil yang bersifat larut air berupa 17 asam amino. Konsentrasi asam amino yang paling tinggi adalah asam glutamat yang mencapai 0,0956% dan konsentrasi asam amino terendah adalah sistin yaitu 0,0061%. Selain asam amino, juga komponen lainnya yang terdeteksi gula adalah komponen volatil alkohol dengan konsentrasi 0,150%. Komponen volatile tersebut mencapai 23,79% dari total komponen yang teridentifikasi. Asam glutamat merupakan komponen asam amino yang sangat penting dalam menyumbangkan cita rasa pada makanan dari laut. Asam amino diatas juga ditemukan dalam dalam konsentrasi yang relatif lebih tinggi pada lobster (Jayarajah, Lee, 1999), udang (Hue *et al.*, 2003) dan tiram (Je *et al.*, 2005) dibandingkan dengan asam amino lainnya.

Pengaruh Prefiltrasi terhadap Karakteristik Permeat Air Sisa Pasteurisasi

Pada perlakuan prefiltrasi dengan filter 0,3 mikron diperoleh bahwa semua parameter yang diukur nilainya dapat direduksi mulai dari 2,9 – 99,4% (Tabel 1), kecuali kadar air yang sedikit mengalami kenaikan sebesar 0,41%. Kenaikan kadar air diduga karena semakin berkurangnya kandungan padatan terlarut dalam filtrat.

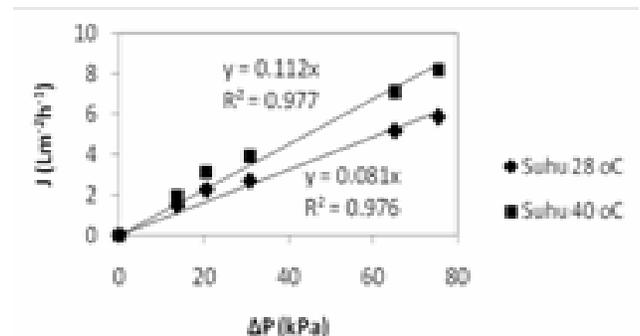
Nilai parameter tertinggi yang berhasil diturunkan adalah total padatan terlarut atau TSS. Nilai TSS menurun dari 20,07 menjadi 0,11mg.l⁻¹ atau dengan proses prefiltrasi ini nilai TSS berhasil direduksi sampai 99,4%. Hal ini menunjukkan bahwa filter ukuran 0,3 mikron mampu menahan sebagian besar padatan yang berada pada air sisa pasteurisasi dan ukuran partikel padatan terlarut 99,4% memiliki ukuran lebih besar dari 0,3 mikron. Total padatan yang terlarut diatas tersebut diduga berasal dari partikel daging, cairan (misalnya darah dan lendir) dan cangkang rajungan yang ikut terbawa pada saat proses pasteurisasi. Penurunan TSS ternyata berkorelasi positif dengan penurunan nilai COD dan BOD. Nilai COD turun 76,5% yaitu dari 51.000mg.l⁻¹ menjadi 12.000mg.l⁻¹ dan nilai BOD turun 55,5% dari semula. Hasil ini mendekati seperti yang dilaporkan Lin *et al.*, (1995) bahwa melalui penyaringan dengan membran ultrafiltrasi 89–94% yaitu dari 6000–27.000 menjadi 900–1.200mg.l⁻¹.

Kadar protein setelah proses prefiltrasi sebesar 0,76% atau mengalami penurunan sebesar 23%. Turunnya kadar protein ini diikuti oleh turunnya kadar asam amino dalam permeat yang mencapai

100%. Hal tersebut menunjukkan bahwa protein yang terdeteksi sebagian besar berasal dari partikel-partikel yang besar, asam amino yang terlarut air jumlahnya lebih sedikit yaitu asam amino yang lolos sebagai permeat.

Permeabilitas dan tahanan membran

Nilai fluks meningkat secara proporsional (*linier*) dengan semakin meningkatnya tekanan transmembran. Pola perilaku fluks permeat tersebut sesuai dengan hukum Darcy yang menyatakan bahwa, fluks permeat pada proses membran kenaikannya akan sebanding dengan tekanan transmembran yang digunakan ($J \approx \Delta P$). Permeabilitas membran meningkat dari 0,081L.m⁻².h⁻¹.kPa⁻¹ pada suhu umpan 28°C dan pada suhu umpan 40°C permeabilitas membran mencapai 0,112L.m⁻².h⁻¹.kPa⁻¹ (Gambar 2). Adanya kecenderungan meningkatnya permeabilitas membran dengan semakin tingginya suhu umpan disebabkan oleh semakin menurunnya nilai viskositas air. Nilai viskositas air pada suhu 27 dan 45 °C adalah berturut-turut 0,8545 dan 0,5988cP (Rao 1999).



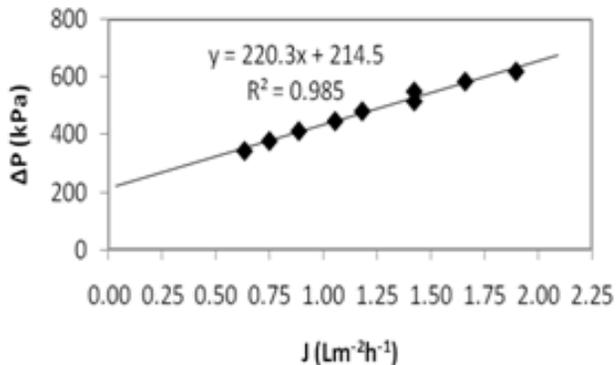
Gambar 2. Permeabilitas membran

Nilai tahanan membran internal (R_m) merupakan dari nilai tahanan permeabilitas membrane. Nilai tahanan tersebut pada suhu 28 dan 40°C berturut-turut 9,64 dan 7,211kPa.m².h.L⁻¹. Nilai tahanan membran internal menurun seiring dengan meningkatnya suhu umpan.

Pengaruh tekanan osmotik terhadap fluks dan tekanan transmembran

Tekanan osmotik akan muncul pada saat proses filtrasi menggunakan membran *reverse osmosis*, pada proses mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi pengaruh tekanan osmotik diabaikan (Cheryan 1998). Pada Gambar 3 terlihat bahwa fluks permeat belum

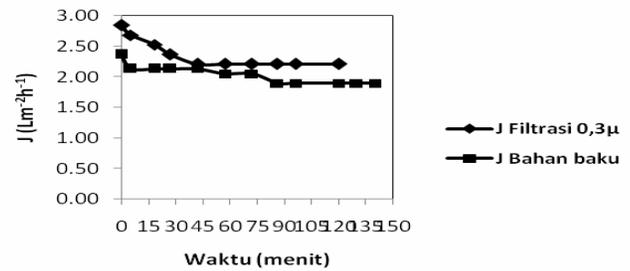
terjadi ketika tekanan transmembra masih dibawah. Hal tersebut jauh berbeda jika menggunakan umpan air destilat seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2, dimana ketika menggunakan umpan air destilat pada tekanan rendah pun air permeat sudah mulai mengalir. Hal ini terjadi karena pengaruh protein yang tertahan pada permukaan membran yang menyebabkan munculnya tekanan osmotik dan bekerja melawan gaya dari tekanan transmembra. Tekanan osmotik tersebut nilainya akan semakin tinggi seiring dengan meningkatnya konsentrasi molekul. Selain ditentukan oleh kandungan total kadar bahan organik, tekanan osmotik juga ditentukan oleh kadar garam dalam larutan. Berdasarkan hal ini Cros *et al.*, (2005) menyarankan adanya *pre-treatment* berupa proses elektro dialisis sebelum dilakukan *reverse osmosis* atau nanofiltrasi.



Gambar 3. Tekanan osmotik pada suhu 40°C

Waktu Fluks Steady state

Nilai fluks awal $2,37Lm^{-2} h^{-1}$ untuk perlakuan tanpa penyaringan (*raw material*) dan $2,84Lm^{-2} h^{-1}$ untuk yang mendapat perlakuan prefiltrasi 0,3 mikron (Gambar 4). Fluks pada kedua perlakuan mengalami penurunan seiring dengan berjalannya waktu filtrasi dan mencapai *steady state* pada waktu tertentu. Menurut Mondor *et al.*, (2000) terjadinya penurunan fluks disebabkan oleh absorpsi sistem koloid yang biasa disebut dengan *fouling*. Pada *raw material* fluks mencapai tunak (*steady state*) pada $1,89Lm^{-2} h^{-1}$ setelah 86 menit dan pada bahan yang sudah mendapat perlakuan pre-filtrasi fluks *steady state* dicapai lebih cepat lagi yaitu setelah 42 menit dengan nilai $2,84Lm^{-2} h^{-1}$. Melalui metode penyaringan awal (prefiltrasi) fluks pada kondisi *steady state* dapat ditingkatkan 13,5%. Vandanjon *et al.*, (2002) melaporkan bahwa proses perlakuan penyaringan awal pada *raw material* dapat meningkatkan fluks sampai 25%.



Gambar 4. Fluks selama proses reverse osmosis pada tekanan 391kPa, laju alir 1,75

Adanya penurunan fluks berdasarkan fungsi waktu kabel disebabkan oleh proses *fouling*. *Fouling* merupakan perubahan yang bersifat *ireversibel* yang disebabkan oleh interaksi secara fisik dan kimia antara membran dan partikel yang terdapat dalam larutan yang dipisahkan. Menurut Gould *et al.*, (2004), *fouling* pada membran dapat terjadi pada tiga lokasi yaitu didekat, pada, atau dalam membran yang berupa penyumbatan pori (*pore blocking*), pembentukan lapisan *cake* dan penyumbatan pori membran bagian dalam atau *interior pore fouling*. Fluks pada perlakuan tanpa penyaringan lebih cepat mengalami *fouling* dibanding dengan yang sudah mendapat perlakuan penyaringan. Hal ini diduga karena pada *raw material* masih banyak partikel-partikel berukuran besar yang dapat menyumbat permukaan pori membran.

Pengaruh Parameter Operasi Proses Membran

Hasil analisis ragam pada Tabel 2 memperlihatkan bahwa pengaruh utama dari variabel yang diteliti menghasilkan pengaruh yang signifikan pada fluks, pengaruh interaksinya tidak signifikan. Pada tabel tersebut terlihat bahwa tekanan transmembra, suhu dan pH memiliki pengaruh yang signifikan terhadap fluks permeat yang dihasilkannya ($P < 0,05$), laju alir umpan pada penelitian ini pengaruhnya tidak signifikan ($P > 0,05$). Hal ini berlawanan dengan yang dilaporkan Cheryan (1998). Kumar *et al.*, (2004) yang menunjukkan hubungan kuat antara laju alir umpan dengan kenaikan fluks dan bersifat eksponensial pada kondisi bilangan Renold 3.000–15.000. Adanya perbedaan hasil diatas diduga karena kecilnya perbandingan antara kekuatan pompa yang dihasilkan dengan luas penampang permukaan membran, sehingga menghasilkan laju alir yang rendah atau perbedaannya tidak signifikan antara perlakuan laju alir rendah dan tinggi.

Pada penelitian ini tekanan transmembra memiliki pengaruh yang paling besar dibandingkan dengan parameter lain yang diteliti. Fluks akan

meningkat dengan semakin tingginya laju air umpan. Fluks akan meningkat sebesar $0,35 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ untuk setiap satu unit kenaikan tekanan transmembran. Tekanan transmembran pada proses membran berfungsi sebagai *driving force* dan merupakan salah satu parameter operasi yang paling penting pada proses membran. Tekanan transmembran secara langsung mempengaruhi besarnya fluks permeat dan sering digunakan untuk mengendalikan laju alir umpan (Lin *et al.*, 2004; Kumar *et al.*, 2004).

Tabel 2. Pengaruh variabel parameter operasi terhadap fluks

Parameter	Koefisien s	SE Koefisien	T	P
Konstanta	1,3354	0,19470	6,859	0,000
ΔP	0,2966	0,09143	3,243	0,014
Suhu	0,3067	0,09143	3,354	0,012
pH	0,0300	0,09143	0,328	0,752
$\Delta P * \Delta P$	-0,2580	0,10063	-2,563	0,037
Suhu*Suhu	-0,0706	0,10063	-0,701	0,506
pH*pH	-0,0494	0,10063	-0,491	0,639
$\Delta P * \text{Suhu}$	0,1150	0,11946	0,963	0,368
$\Delta P * \text{pH}$	0,1975	0,11946	1,653	0,142
Suhu*pH	0,0700	0,11946	0,586	0,576

Nilai fluks dipengaruhi oleh kondisi pH umpan. Pada kondisi pH yang rendah nilai fluks lebih rendah (pH 4) dibandingkan dengan fluks pada pH umpan tinggi (pH 9). Pola seperti ini juga sama seperti yang dilaporkan Simon *et al.*, (2002) pada proses pengkonsentrasian gelatin dengan ultrafiltrasi. Simon *et al.*, (2002) pada pH sekitar 4 proses fouling terjadi sangat tinggi. Hal ini terlihat dari nilai tahanan fouling yang semakin meningkat. Menurunnya fluks diduga karena pada pH sekitar 4 terjadi pH isoelektrik, dimana pada kondisi tersebut protein mengalami penurunan kelarutan.

Suhu mempengaruhi nilai fluks yang dihasilkan, semakin tinggi suhu maka fluks permeat yang dihasilkan akan semakin tinggi. Hal ini disebabkan suhu dapat menurunkan viskositas sehingga akan menyebabkan proses difusi akan menjadi lebih besar.

Optimasi Proses

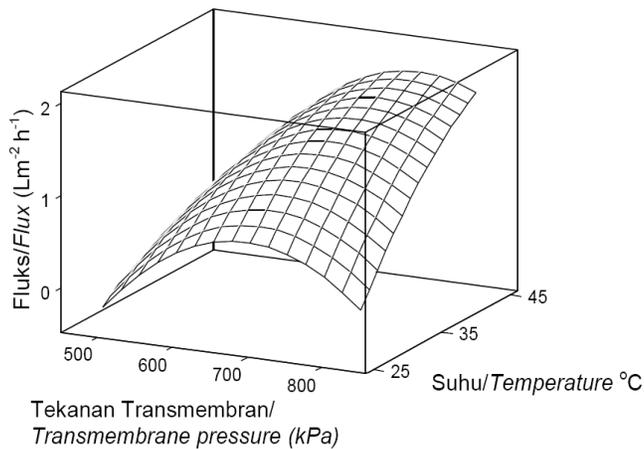
Nilai rejeksi protein berkisar antara 79,81–98,91%. Berdasarkan hasil analisis ragam diperoleh bahwa rejeksi protein tidak signifikan dipengaruhi oleh variabel tekanan transmembran (ΔP), suhu (T) maupun pH ($p > 0,05$). Fenomena diatas juga terjadi pada proses ultrafiltrasi skim susu.

Chiang dan Cheryan (1986) melaporkan bahwa nilai koefisien rejeksi protein skim susu ultrafiltrasi ditentukan oleh ukuran pori dan distribusinya dan hanya sedikit dipengaruhi oleh parameter operasi seperti tekanan transmembran, laju alir umpan, dan suhu.

Pada Tabel 2 terlihat bahwa koefisien variabel ΔP memiliki pengaruh signifikan terhadap fluks ($p < 0,05$) baik pada bentuk linier maupun kuadratnya. Nilai koefisien linier ΔP menunjukkan nilai positif, koefisien kuadratnya negatif. Hal tersebut bermakna bahwa fluks permeat akan meningkat seiring dengan semakin tingginya tekanan transmembran, namun kondisi tersebut hanya terjadi pada tekanan transmembran 716kPa, setelah tekanan tersebut fluks akan menurun dengan semakin ditingkatkannya tekanan transmembran. Fenomena yang sama juga terjadi pada proses klarifikasi jus pear dengan mikrofiltrasi, dimana fluks meningkat terus seiring dengan ditingkatkannya tekanan transmembran hingga pada tekanan 157kPa, setelah itu fluks menjadi turun jika tekanan transmembran ditingkatkan kembali Kirk *et al.*, (1983). Mohammadi *et al.*, (2004) melaporkan bahwa tekanan transmembran yang lebih tinggi dapat menyebabkan kecepatan partikel melewati pori membran menjadi semakin tinggi. Cheryan (1998) dan Balakrishnan *et al.*, (2000) melaporkan bahwa kenaikan tekanan transmembran akan linier dengan kenaikan laju permeat fluks terjadi jika hanya pada kondisi laju alir umpan tinggi dan tekanan transmembran serta konsentrasi umpan yang rendah. Menurut Eakin *et al.*, (1978) fenomena peningkatan tekanan transmembran yang tidak diikuti oleh naiknya nilai fluks terjadi karena pada saat tersebut sudah terbentuk polarisasi konsentrasi dan lapisan gel. Polarisasi konsentrasi dan lapisan gel akan semakin padat dan semakin meningkatkan nilai difusi balik partikel menuju membran seiring dengan meningkatnya tekanan transmembran (Zhao *et al.*, 2003; Vernhet *et al.*, 2004).

Fluks secara signifikan ($p < 0,05$) dipengaruhi oleh variabel suhu hanya pada pengaruh liniernya saja. Koefisien variabel suhu menunjukkan nilai positif. Hal tersebut bermakna bahwa fluks akan terus meningkat dengan semakin meingkatnya suhu umpan. Pemakaian suhu umpan yang lebih tinggi akan menyebabkan penurunan viskositas bahan sehingga proses solubilitas dan difusi umpan pada membran akan menjadi lebih tinggi (Subramanian *et al.*, 2003). Berdasarkan nilai-nilai koefisien yang diperoleh dan mempertimbangkan tingkat kesignifikan koefisien model maka nilai fluks (J) dapat diprediksi dengan persamaan 3, karakteristik

fluks pada berbagai tekanan transmembran dan suhu disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Pengaruh tekanan transmembran (ΔP) dan suhu (T) terhadap fluks

Karakteristik Permeat Pacea Proses *Reverse osmosis*

Melalui proses *reverse osmosis* derajat kekeruhannya hanya 2,7 NTU atau meningkat 96,52% dibandingkan dengan keadaan awalnya (Tabel 3). Turunannya derajat kekeruhan tersebut diduga karena padatan terlarut dan tidak terlarut menurun secara signifikan. Hal ini dapat dilihat dari kadar BOD, COD dan TSS yang turun hingga lebih dari 96%. Keadaan tersebut diperkuat oleh kadar air dalam permeat yang naik yaitu mencapai 99,85 atau meningkat 1,47%. Nilai TDS permeat mencapai 18,2ppm, berdasarkan hal ini air permeat dapat digunakan kembali dalam proses pengolahan atau untuk air minum. Nilai ideal untuk air minum kurang dari 50ppm. Dari segi rasa air permeat dari proses diatas sudah tidak asin lagi karena memiliki kadar salinitas 0%.

Kadar asam amino dalam permeat melalui analisis HPLC tidak dapat terdeteksi lagi (Gambar 6). Hal ini menunjukkan bahwa asam amino tidak lolos melalui membran *reverse osmosis*. Hal ini juga didukung oleh kadar protein kasar yang hanya 0,08% atau menurun 91% dibandingkan dengan bahan bakunya. Penelitian sebelumnya melaporkan bahwa hampir 100% asam glutamat dapat lolos pada membran ultrafiltrasi (Kuo dan Chang, 1987). Berdasarkan hal tersebut proses ultrafiltrasi lebih cocok digunakan untuk proses penjernihan dan proses *reverse osmosis* untuk proses pemekatan atau pengkonsentrasian.

Tabel 3. Karakteristik permeat yang dihasilkan dari penyaringan *raw material* dengan teknik *reverse osmosis*

Parameter	Reverse Osmosis	
	Nilai	Reduksi (%) [*]
Kekeruhan (NTU)	2,7±2	96,52
Total Padatan /TSS (mg.1 ⁻¹)	7,3±3,5	96,48
Protein (% b/v)	0,08±0,01	91,43
Lemak (%b/v)	0,01±0,00	95,48
Abu (%b/v)	0,04±0,01	91,58
Kadar air	99,81± 0,01	-1,47
BOD ₅ (mg.1 ⁻¹)	10,50±0,01	99,85
COD (mg.1 ⁻¹)	38,10±10,61	99,93
Total Dissolve Solid/ TDS (ppm)	18,2±0,2	99,65
Salinitas (%)	0±0,00	-
Non Protein Nitrogen	0,03±0,01	89,13

Keterangan: ^{*} Hasil reduksi dibandingkan dengan *raw material* (bahan awal)

Analisis Susunan dan Nilai Tahanan Membran

Analisis susunan dan nilai tahanan membran dilakukan dengan mengukur nilai tahanan membran internal (R_m), nilai tahanan yang disebabkan oleh *fouling* (R_f) dan nilai indeks tahanan polarisasi konsentrasi (Φ). Kondisi operasi proses pengukuran dikerjakan pada kisaran tekanan transmembran 275,8–689,5 kPa dengan suhu proses 35°C dan nilai pH umpan 5. Data nilai dan tahanan tersebut disajikan dalam Tabel 4.

Tabel 4. Analisis komponen dan nilai tahanan membran pada proses filtrasi *flavor* dari limbah cair pengolahan rajungan dengan *reverse osmosis*

Komponen Tahanan Membran	Nilai Tahanan Membran
R_m (kPa m ² h l ⁻¹)	18,74
$R'_m = R_m + R_f$ (kPa m ² h l ⁻¹)	1.414
R_f (kPa m ² h l ⁻¹)	1.395,26
Φ (s m ⁻¹)	-1,744

Nilai tahanan *fouling* (R_f) pada penelitian ini adalah 1414 kPa m² h l⁻¹. Nilai tahanan tersebut merupakan komponen terbesar (98,76%) dari total komponen tahanan. Proporsi tersebut jauh lebih besar dengan *fouling* yang terjadi pada *recovery* emulsi minyak dengan ultrafiltrasi (Masciola *et al.*,

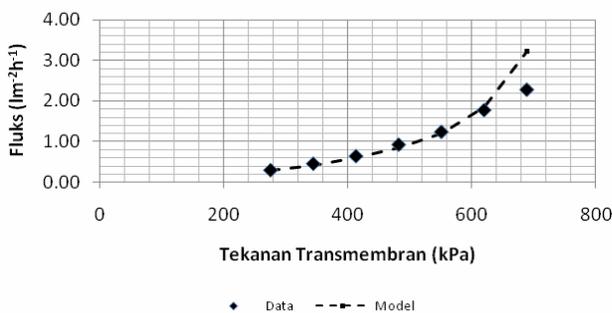
2001) dan pemurnian karaginan dengan mikrofiltrasi (Uju *et al.*, 2008). Hal tersebut menunjukkan bahwa prerjadi sangat intensif. Intensitas *fouling* yang tinggi tersebut diduga oleh tertutupnya permukaan membran *reverse osmosis* oleh partikel daging berukuran kurang dari 0,3 mikron dan oleh komponen-komponen penyusun daging rajungan seperti asam-asam amino. Protein mempunyai asam amino yang bersifat non polar yang dapat menyebabkan terjadinya ikatan tarik-menarik van der Waals yang sangat kuat dengan permukaan membran (Wenten, 1999).

Nilai indeks tahanan polarisasi pada hasil pengukuran ini sangat kecil. Hal ini ditunjukkan dengan nilai yang negatif yaitu $-1,744 \text{ s m}^{-1}$. Nilai ini jauh lebih kecil dibandingkan dengan indeks polarisasi pada pemurnian karaginan seperti yang dilaporkan Uju *et al.*, (2008). Rendahnya nilai Φ diduga masih tipisnya pembentukan lapisan polarisasi konsentrasi pada permukaan membrane dan lebih rendahnya viskositas air sisa pasteurisasi rajungan dibanding karaginan.

Prediksi Fluks dengan Model Tahanan Seri

Model ini menggunakan prinsip terbentuknya lapisan baru pada proses membran yang akan menimbulkan nilai tahanan tertentu dan berkontribusi terhadap nilai total tahanan membran. Melalui substitusi nilai-nilai yang diperoleh pada Tabel 4 kedalam persamaan 5, maka besarnya nilai fluks (J) dapat diprediksi dengan menggunakan persamaan 3. Hasil prediksi nilai fluks dengan menggunakan persamaan 4 disajikan pada Gambar 6.

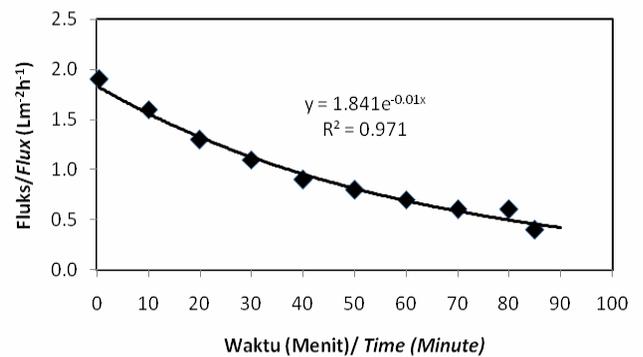
$$J = \frac{\Delta P}{1414 - 1,744 \Delta P} \frac{\Delta P}{205,1 - 1,744 \Delta P} \dots\dots(4)$$



Gambar 6. Nilai data dan prediksi fluks dengan model tahanan seri

Proses pemekatan

Pada Gambar 7 terlihat bahwa fluks permeat semakin menurun secara eksponensial dengan semakin lamanya waktu pemekatan. Nilai fluks pada awal pemekatan adalah $1,9 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ menurun menjadi $0,4 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ setelah 85 menit waktu pemekatan. Ternyata pola tersebut mirip pada pemekatan jus jeruk (Jesus *et al.*, 2007) dan pigmen antosianin (Patil, Raghavarao 2007). Penurunan fluks terjadi secara eksponensial seiring dengan semakin tingginya nilai faktor volume konsentrasi. Penurunan nilai fluks permeat pada penelitian ini jauh lebih cepat dibandingkan dengan proses pengkonsentrasian pektin (Cho *et al.*, 2003) dan karaginan (Uju 2006). Adanya fenomena penurunan fluks seiring dengan lamanya waktu pemekatan dan meningkatnya faktor konsentrasi diduga terjadi karena kuatnya proses polarisasi konsentrasi, *fouling* dan semakin meningkatnya tekanan osmotik selama proses pemekatan.



Gambar 7. Fluks selama proses pemekatan bahan flavor dari limbah cair rajungan

Karakteristik Larutan Konsentrat

Karakteristik umpan hasil pemekatan pada faktor konsentrasi (FCR) 2,75 disajikan pada Tabel 5. Pada tabel tersebut terlihat bahwa kadar proksimat dalam bahan konsentrasinya meningkat, kecuali kadar air yang mengalami sedikit penurunan. Hal tersebut terjadi karena selama proses pemekatan dengan *reverse osmosis* semua komponen bahan tertahan oleh membran kecuali air yang dapat lolos. Kadar abu merupakan komponen yang paling tinggi peningkatannya. Hal tersebut terjadi karena komponen abu yang terkonsentratkan tidak hanya berasal dari partikel-partikel daging rajungan tetapi juga berasal dari air pengolahan yang mengandung kadar garam yang tinggi dengan nilai salinitas

mendekati air laut yaitu 33%. Peningkatan kadar abu diatas akan menyebabkan meningkatnya tekanan osmotik larutan yang akan menyebabkan penurunan fluks.

Tabel 5. Karakteristik bahan flavor hasil pemekatan

Parameter	Nilai	Peningkatan
Protein (% b/v)	1,2 ± 0,03	79,48
Lemak (% b/v)	0,21 ± 0,02	84,78
Abu (%b/v)	0,33 ± 0,03	286,92
Kadar air (%)	97,21 ± 0,15	-1,57
Non Protein Nitrogen (%)	0,21 ± 0,03	12,16

Kadar protein meningkat 79,48% yaitu dari 0,67% menjadi 1,2%, kadar non protein nitrogennya (NPN) meningkat 12,16%. Peningkatan kadar NPN diatas jauh lebih rendah dibanding dengan peningkatan kadar protein kasarnya, namun demikian proporsi NPN pada penelitian ini tiga kali lebih tinggi dari hasil konsentrat kedelai yang dikonsentratkan dengan ultrafiltrasi (Kumar *et al.*, 2003).

Tabel 6. Kadar asam amino sebelum dan sesudah pemekatan pada FCR 2,75

No	Jenis Asam Amino	Sebelum (% b/v)	Sesudah (% b/v)	Peningkatan (%)
1	Asam aspartat	0,0139	0,0720	417,99
2	Asam glutamate	0,0357	0,1870	423,81
3	Serin	0,0077	0,0280	263,64
4	Glisin	0,0011	0,0250	2.172,73
5	Histidin	0,0082	0,0410	400,00
6	Arginin	ttd	0,0360	-
7	Threonin	0,0093	0,0430	362,37
8	Alanin	0,0114	0,0530	364,91
9	Prolin	0,0055	0,0260	372,73
10	Tirosin	0,0088	0,0370	320,45
11	Valin	0,011	0,0470	327,27
12	Methionin	0,0101	0,0780	672,28
13	Sistin	ttd	0,0250	-
14	Isoleusin	0,0066	0,0340	415,15
15	Leusin	0,0124	0,1070	762,90
16	Phenilalanin	0,0101	0,0370	266,34
17	Lisin	0,0025	0,0600	2.300,00

Ttd = tidak terdeteksi

Peningkatan kadar protein kasar pada konsentrat air rajungan ternyata seiring dengan peningkatan komponen penyusunnya, yaitu asam amino. Pada Tabel 6 terlihat bahwa proses pemekatan dengan *reverse osmosis* dapat meningkatkan kadar asam amino dalam air sisa pasteurisasi rajungan 2,6–23 kali lebih tinggi sebelum proses pemekatan dilakukan, bahkan asam amino arginin dan sistin yang pada awalnya dengan tidak terdeteksi setelah pengkonsentran terdeteksi dengan kadar masing-masing 0,0360 dan 0,0250%. Hal tersebut menunjukkan bahwa pada proses yang berlangsung, semua komponen asam amino berhasil ditahan oleh membran *reverse osmosis*.

Pengkayaan Komponen flavor melalui Proses Enzimatis

Pada Tabel 7 disajikan hasil hidrolisis limbah cair rajungan pada berbagai perlakuan konsentrasi enzim dan waktu hidrolisis. Derajat hidrolisis menunjukkan perbandingan antara α -amino nitrogen bebas dengan total nitrogen untuk menentukan mutu hidrolisat protein yang akan dihasilkan. Kadar α -amino nitrogen bebas tertinggi terdapat pada perlakuan enzim 4% dan waktu hidrolisis selama dua jam, yaitu sebesar 0,0476%. Perlakuan yang lainnya sebesar 0,0382% (4%; 4 jam), 0,0361% (5%; 3 jam), 0,0383% (6%; 2 jam) dan 0,038% (6%; 4 jam). Semakin tinggi kadar α -amino nitrogen bebas menunjukkan bahwa proses hidrolisis yang dilakukan berjalan lebih sempurna. Proses hidrolisis yang berjalan baik dengan sempurna akan menghasilkan produk hidrolisat yang memiliki flavor dan mutu yang baik (Yokotsuka, 1960).

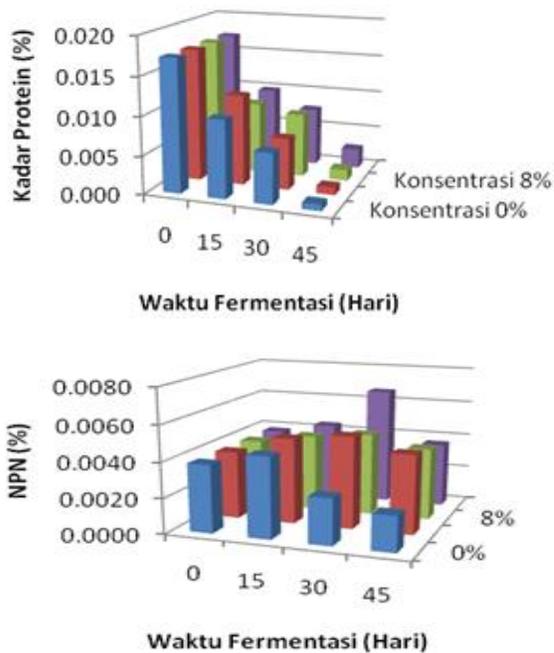
Tabel 7. Derajat hidrolisis air sisa pasteurisasi rajungan pada berbagai perlakuan hidrolisis

Perlakuan		α -amino nitrogen bebas (%)	Total Nitrogen (%)	Derajat hidrolisis
Konsentrasi enzim (%b/v)	Waktu hidrolisis (jam)			
4	2	0,0476	0,19	0,2505
4	4	0,0382	0,22	0,1736
5	3	0,0361	0,18	0,2006
6	2	0,0383	0,19	0,2016
6	4	0,0380	0,20	0,1900
0	2	0,0063	-0,10	-0,0630
0	3	0,0083	-0,16	-0,0519
0	4	0,0030	-0,14	-0,0214

Pengkaayaan Komponen *Flavor* melalui Proses Fermentasi

1. Kadar Protein

Pada Gambar 8 terlihat bahwa kadar protein selama proses fermentasi pada semua perlakuan mengalami penurunan yang signifikan. Pada hari ke-0 yaitu pada saat air rajungan belum mendapat perlakuan fermentasi kadar protein mencapai 0,017% , namun setelah proses fermentasi dilakukan kadar protein mengalami penurunan secara linier sehingga pada hari ke-45 kadar protein kasarnya berkisar antara 0,001–0,003%. Je *et al.*, (2005) melaporkan bahwa selama proses fermentasi kecap tiram terjadi peningkatan kadar protein kasar dalam kecap. Adanya perbedaan pola kecendrungan ini diduga karena prinsip pengukuran yang berbeda. Pengukuran dengan metode Bradford mengukur protein berdasarkan jumlah ikatan peptidanya sehingga adanya proses fermentasi menyebabkan terputusnya ikatan–ikatan peptide menjadi asam-asam amino yang lebih sederhana.



Gambar 8. Perubahan kadar protein dan NPN selama proses fermentasi air sisa pasteurisasi rajungan

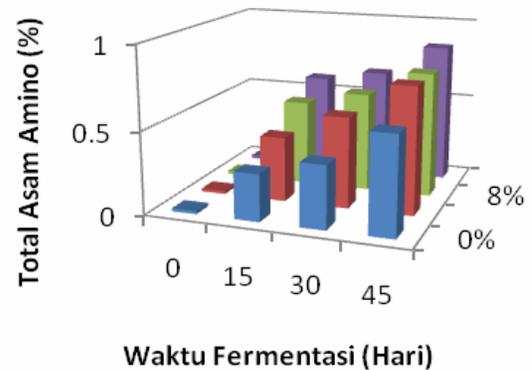
2. Kadar pH dan Non Protein Nitrogen

Kadar non protein nitrogen selama proses fermentasi mengalami peningkatan dari hari ke-0 sampai hari ke-15 (Gambar 8). Pada contoh tanpa

penambahan starter inokulan bakteri setelah hari ke 15 mengalami penurunan, namun pada perlakuan dengan penambahan inokulan bakteri (4, 8, dan 12%) penurunan kadar NPN baru terjadi setelah hari ke 30.

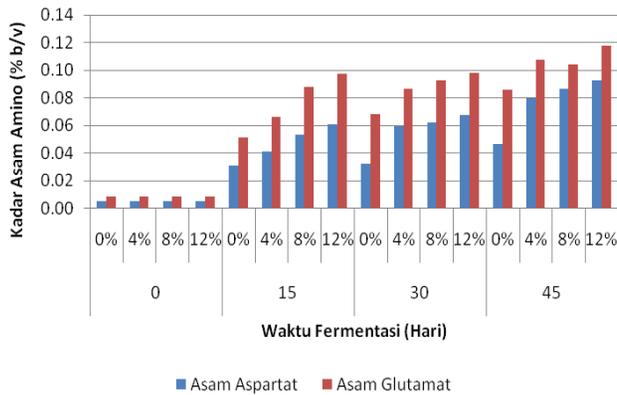
Kadar Asam Amino

Kadar total asam amino selama proses frementasi mengalami peningkatan yaitu dari 0,02% pada hari ke 0 menjadi 0,59; 0,77; 0,76 dan 0,85 pada hari ke 45 masing-masing untuk perlakuan inokulum bakteri 0, 4, 8 dan 12% (Gambar 9). Kadar asam amino meningkat 31–45 kali lipat dibanding dengan awalnya. Pada gambar tersebut terlihat bahwa semakin tinggi persentase inokulum bakteri ditambahkan dihasilkan kadar asam amino yang lebih tinggi pula. Pola peningkatan kadar asam amino seiring dengan lamanya waktu fermentasi juga dilaporkan oleh Shiau dan Chai (1999) serta Je *et al.*, (2005). Adanya peningkatan jumlah total kadar asam amino ini, disebabkan oleh aktivitas bakteri fermentatif yang menguraikan protein dalam air sisa pasteurisasi rajungan.



Gambar 9. Total asam amino selama proses fermentasi

Asam amino asam glutamat dan asam aspartat merupakan jenis asam amino yang paling tinggi kadarnya dibanding dengan asam-asam amino lainnya (Gambar 10). Hal serupa juga dilaporkan oleh Shiau dan Chai (1999) dan Je *et al.*, (2005). Asam amino asam glutamat dan aspartat merupakan asam-asam amino yang berperan dalam menyumbangkan pembentukan kompoenen flavor (Je *et al.*, 2005).



Gambar 10. Kadar asam amino glutamate dan aspartat selama proses fermentasi

KESIMPULAN

Limbah cair pengolahan rajungan berupa air sisa proses pasteurisasi memiliki kadar BOD dan COD yang tinggi masing-masing $7.092,6\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ dan $51.000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Hal tersebut berpotensi akan menimbulkan pencemaran, terutama pada jumlah volume yang besar apa bila tidak dimanfaatkan. Namun di sisi lain hal tersebut merupakan peluang karena potensi untuk bahan baku flavor. Hal tersebut tercermin dari kandungan protein non nitrogen 0,23% dengan 17 asam amino yang cukup tinggi terutama asam glutamat dan asam aspartat.

Tekanan transmembran, suhu dan pH berpengaruh secara signifikan dalam meningkatkan fluks, laju alir pengaruhnya kurang signifikan. Semakin tinggi penggunaan suhu maka fluks permeat akan semakin meningkat, kenaikan tekanan transmembran hanya dapat meningkatkan fluks hanya pada tekanan kurang dari 716kPa. Sementara itu nilai rejeksi protein selama pemurnian tidak signifikan dipengaruhi oleh parameter operasi tekanan transmembran, suhu dan pH. Proses *reverse osmosis* dapat *me-recycle* air sisa proses pasteurisasi rajungan. Hal tersebut tercermin dari kualitas *permeate* yang dihasilkan sama dengan standar air minum.

Model tahanan seri mampu menjelaskan perilaku fluks dengan baik pada tekanan rendah (kurang dari 350kPa). Hal tersebut terlihat dari data hasil eksperimen dan hasil prediksi model yang saling berdekatan. Namun pada tekanan yang relatif lebih tinggi model menunjukkan data yang cenderung lebih tinggi dari data sebenarnya.

Selama pemekatan berlangsung, fluks mengalami penurunan secara eksponensial. Pada faktor konsentrasi 2,75 dapat menghasilkan konsentrat

protein 79% dan NPN 12%. Sementara itu kadar asam-asam aminonya dapat ditingkatkan 2–23 kali dari semula, bahkan asam amino arginin dan sistin yang awalnya tidak terdeteksi pada akhir proses pengkonsentrasian terdeteksi masing-masing dengan kadar 0,0360 dan 0,0250% (b/v).

Proses fermentasi dan hidrolisis dapat digunakan untuk memperkaya kandungan flavor dalam air sisa pasteurisasi rajungan. Melalui teknik tersebut nilai α -amino bebas, nilai NPN serta kandungan asam amino dalam air sisa pasteurisasi rajungan dapat ditingkatkan. Kadar asam amino meningkat 3–45 kali lipat dibanding dengan awalnya.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didanai oleh Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Depdiknas RI melalui program Hibah Bersaing XV.

DAFTAR PUSTAKA

- [AOAC] Association of Official Analytical Chemist. 1995. *Official Methods of Analysis*. Washington DC.
- Balakrishnan, M., Dua, M., Bhagat, J.J. 2000. Effect of Operating Parameters on Sugarcane Juice Ultrafiltration: Results of A Field Experience. *Separation and Purification Technology* 19:209–220.
- Box, G.E.P., Hunter, H.G., Hunter, J.S. 1978. *Statistical for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*. John Wiley & Sons, Inc. Canada.
- Bradford, M.M. 1976. A Rapid and Sensitive Method for the Quantization of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding. *Analyt. Biochem.* 72: 248–254.
- Carawan, R.E. 1991. *Plant Waste Management Guidelines: Aquatic Fisheries Product*. Food and EnvSironment. <http://www.p2pays.org/ref/02/011796.pdf> [13 Maret 2006]
- Cheryan, M. 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Technomic. Publishing. New Holland Avenue. 527 pp.
- Chiang, B.H., Cheryan, M. 1986. Ultrafiltration of Skim Milk in Hollowfibers. *J. Food Sci* 51 (2): 340–344.

- Cho, C.W., Lee, D.Y., Kim, C.W. 2003. Concentration and Purification of Soluble Pectin from Mandarin Peels Using Crossflow Microfiltration System. *Carbohydrate Polymer* 54:21–26.
- Cros, S., Lignot, B., Bourseau, P., Jaouen, P., Prost, C. 2006. Desalination of Mussel Cooking Juices by Electrodialysis on Aroma Profile. *J. Food Eng.* 69 (425–436).
- Dornier, M., Decloux, M., Lebert, A., Trystram, G. 1994. Use of Experimental Design to Establish Optimal Cross Flow Filtration Condition: Application to Raw Cane Sugar Clarification. *J Food Process Eng* 17:73–92.
- Driscoll, P.E. 1990. Waste Minimization and Product Recovery in Crab Meat Processing Industry. <http://www.p2pays.org> [13 Maret 2006]
- Eakin, DE, RP Singh, GO Kohler, K Knuckles. 1978. Alfalfa Protein Fractionation by Ultrafiltration. *J Food Sci.* 43:544–552.
- Gould, C.K., Harrold, S.J., Weitnauer, W.K. 2004. A Practical Approach to Controlling The Fouling of Ultrafiltration Membranes: A Case Study of the Successful Development of A Commercial Soy Protein Application. <http://www.osmonics.com>. [25 Februari 2004].
- Hartati, F.K., Susanto, T., Rakhmadiono, S., Adi, S.L. 2002. Faktor-Faktor yang Berpengaruh terhadap Tahap Deproteinasi Menggunakan Enzim Protease Dalam Pembuatan Kitin dari Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*). *Biosain* 2: 68–77.
- Hue, M.S., Kim, J.S., dan Shahidi, F. 2003. Component and Nutritional Quality of Shrimp Processing By Product. *Food Chem.* 82:235–242.
- Islam, M.S., Khan, S., Tanaka, M. 2004. Waste Loading in Shrimp and Fish Processing Effluents: Potential Source of Hazards to The Coastal; and Near Shore Environments. *Marine Pollution Bulletin* 49: 103–110.
- Jayarajah, C.N., Lee, C.M. 1988. Extraction and Concentration of Flavoring Agent from Shellfish Waste. Annual meeting of institute technology. Juni 19–22.
- Jayarajah, C.N., Lee, C.M. 1999. Ultrafiltration/Reverse Osmosis Concentration of Lobster Extract. *J. Food Sci.* 64 (1):93–98.
- Je, J.Y., Park, P.J., Jung, W.K., Kim, S.K. 2005. Amino Acid Changes in Fermented Oyster (*Crassostrea Gigas*) Sauce with Different Fermentation Periods. *Food Chem.* 91: 15–18.
- Jesus, D.F., Leite, M.F., Silva, L.F.M., Modesta, R.D., Matta, V.M., Cabral, L.M.C. 2007. Orange (*Citrus Sinensis*) Juice Concentration by Reverse Osmosis. *J. Food Eng.* 81:287–291.
- Kane, L.R., Braddock, J., Sims, C.A., Matthews, R.F. 1995. Lemon Juice Aroma Concentration by Reverse Osmosis. *J. Food. Sci.* 60 (190–194).
- Kessler, H.G. 1986. Energy Aspects of Food Concentration. Dalam: Maccarthy D, Editor. Concentration and Drying of Foods. Elsevier Applied Science Publisher. London and New York; hlm147–163.
- Kirk, D.E., Montgomery, M.W., Kortekaas. 1983. Clarification of Pear Juice by Hollow Fiber Ultrafiltration. *J Food Sci* 48:1663–1666.
- Kranawetter, H., Liebminger, A., Samhaber, W.M. 2005. Comparison between Evaporation and Reverse Osmosis Process for Concentrating Aromatic Juices Done with Passion Fruit as An Example. Institute of Process Technology. Austria. 5 hal.
- Kumar, N.S.K., Yea, M.K., Cheryan, M. 2003. Soy Protein Concentrates by Ultrafiltration. *J. Food. Sci.* 7(68):2278–2283.
- Kumar, N.S.K., Yea, M.K., Cheryan, M. 2004. Ultrafiltration of Soy Protein Concentrate: Performance and Modeling F Spiral and Tubular Polymeric Modules. *J Membrane Sci* 244:234–242.
- Kuo, W.S., Chiang, B.H. 1987. Recovery of Glutamic Acid from Fermentation Broth by Membrane Processing. *J. Food Sci.* 52 (1401–1404).
- Lin, T.M., Park, J.W., Morrissey, M.T. 1995. Recovery Protein and Reconditioned Water from Surimi Processing Waste. *J. Food Sci.* 60:(1): 4–9.
- Masciola, D.A., Viadero, R.C.Jr., Reed, B.E. 2001. Tubular Ultrafiltration Flux Prediction for Oil-in-Water Emulsions: Analysis of Series Resistances. *J Membrane Sci* 184:197–208.
- Mohammadi, T., Pak, A., Karbassian, M., Golshan, M. 2004. Effect of Operating Conditions on Microfiltration of An Oil-Water Emulsion by A Kaolin Membrane. *Desalination* 168:201–205.
- Montgomery, D.C. 2001. Design and Analysis of Experiments. John Wiley & Sons.Inc. New york.

- Olle, D., Baron, A., Lozano, Y.F., Sznaper, C., Baumes, R., Bayonove, C., Brillouete, J.M. 1997. Microfiltration and *Reverse Osmosis* Affect Recovery of Mango Puree Flavor Compound. *J. Food. Sci.* 62 (1116–1119).
- Patil, G., Raghavara, K.S.M.S. 2007. Integrated Membrane Process for the Concentration Of Anthocyanin. *J. Food. Eng.* 78: 1233–1239.
- Shiau, C.Y., Chai, T. 1990. Characterization of Oysters Shucking Liquid Wastes and Their Utilization as Oyster Soup. *J. Food Sci.* 55:374–378.
- Shiau, C.Y., Chai, T. 1999. Protein Recovered from Oyster Wash Water Ultrafiltration and Their Utilization as Oyster Sauce Through Fermentation. *Journal of Marine Science and Technology.* 7:110–116.
- Simon, A., Vandanjon, L., Levesque, G., Bourseau, P. 2002. Concentration and Desalination of Fish Gelatin by Ultrafiltration and Continuous Diafiltration Processes. *Desalination* 144: 313–318.
- Subramanian, R., Raghavarao, K.S.M.S., Nakajima, M. 2003. Application of Dense Membrane Theory for Differential Permeation of Vegetable Oil Constituents. *J. Food Eng.* 60:249–256.
- Uju, H.L., Suprihatin, P., Suryadarma, N.E. 2008. Karakteristik *Fouling* dan Polarisasi Konsentrasi pada Proses Pemurnian dan Pemekatan Karaginan dengan Membran Mikrofiltrasi. *J. Tek. Ind. Pert* 18(1):34–40.
- Uju, N.R., B. Ibrahim. 2004. Pengaruh Frekuensi Pencucian pada Surimi terhadap Mutu Bakso Ikan Jangilus (*Isthioophorus* spp). *Buletin Teknologi Hasil Perikanan* 7(2) :1–10.
- Uju. 2006. Kajian Pemurnian dan Pengkonsentrasian Karaginan dengan Membran Mikrofiltrasi. Thesis Sekolah Pasca sarjana. Institut Pertanian Bogor.
- Uju. 2007. Optimasi Proses Mikrofiltrasi pada Pembuatan Refine Carrageenan. Prosiding Seminar Perikanan Nasional UGM.
- [UNEP] United Nations Environment Programme. 2006. Cleaner Production Assesment in Fish Processing. http://www.agrifood-forum.net/publications/guide/fish_guide.zip.html [15 Maret 2006]Vandanjon L, Cros S, Jaouen P, Qomuemeneur F, Bourseau P. 2002. Recovery by nanofiltration and *reverse osmosis* of marine flavours from seafood cooking waters. *Desalination* 144: (379–385)
- Venugopal, V. 2006. Post harvest Quality Changes and Safety Hazard. dalam *Seafood Processing: Adding Value Through Quick Freezing, Retortable Packaging, and Cook-Chilling*. Editor V. Venugopal. Taylor & Francis. London. Hal 23–60.
- Vernhet, A., Cartalade, D., Moutounet, M. 2003. Contribution to the Understanding of *Fouling* Build-up During Microfiltration of Wines. *J Membr Sci* 21:1357–370.
- Voigt, M.N., Osborne, R., Hall, D.E. 1990. Profile test Active Components in Crab Products/ by-Products and in Cod Surimi. Dalam *Advance in Fisheries Technology and Biotechnology for Increase Profitability*. Editor: M.N. Voigt dan J.R. Botta. Technomic Publishing. Lancaster.
- Yean, S.W. 1994. Effect of Washing Treatment on the Quality of Nemipterus tolu Fish Balls. *Asean Food Journal*9: 111–115.