

PROSES RECOVERY BAHAN FLAVOR PADA LIMBAH CAIR PENGOLAHAN RAJUNGAN DENGAN TEKNOLOGI REVERSE OSMOSIS

[Recovery of Flavor Components from Blue Crab Processing Wastewater by Reverse Osmosis Technology]

Uju, B. Ibrahim, W. Trilaksani, T. Nurhayati dan B. Riyanto

Departemen Teknologi Hasil Perairan FPIK-IPB

Diterima 26 Juli 2007 / Disetujui 30 Juni 2008

ABSTRACT

The waste water of blue crab pasteurization is potential to cause environmental pollution. It contained TSS 206.5 mg/L, BOD 7,092.6 mg/L and COD 51,000 mg/L. However the waste water also contains an interesting flavor compounds, which composed of 0.23% non protein nitrogen and 17 amino acids with the highest being glutamic acid. In this work, pre-filtration step using filter of 0.3 μ size followed by reverse osmosis has been used to reduce these pollutions load and recover the flavor compound. During pre-filtration steps, TSS was reduced to 74.8% so the turbidity increased up to 31%. After reverse osmosis process, BOD, and COD were decreased more than 99%, and there was no amino acids detected in the permeate stream. Factors that affect performance of reverse osmosis were transmembrane pressure, temperature and pH. Higher transmembrane pressure, temperature and pH resulted in the higher permeate flux.

Key words : blue crab, flavor, reverse osmosis

PENDAHULUAN

Rajungan saat ini merupakan salah satu komoditas andalan ekspor perikanan Indonesia yang selalu mengalami peningkatan. Rata-rata volume produksi rajungan tahun 2001-2003 mencapai 21.973 ton dengan kenaikan 4.866 ton/tahun (Statistik Perikanan Tangkap, 2005; Statistik Perikanan Budidaya, 2004). Peningkatan produksi diduga akan tetap terus meningkat seiring dengan kemajuan teknologi budidaya perikanan yang telah mampu membudidayakan komoditas ini (Kompas, 2002).

Dilain pihak meningkatnya jumlah volume produksi pengolahan rajungan berpotensi menimbulkan pencemaran lingkungan. Hal tersebut terjadi jika "limbah" (*by product*) tidak dapat dimanfaatkan secara optimal. Selama ini hanya *by product* jenis padat yaitu berupa cangkang/karapas rajungan yang banyak dimanfaatkan untuk bahan baku industri pakan dan chitin-chitosan (Hartati et al., 2002), sedangkan *by product* 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 29-44 m³/ton rajungan, sedangkan yang diolah secara konvensional berkisar antara 1-2 m³/ton rajungan. Limbah cair ini menghasilkan nilai BOD (Biological Oxygen Demand), COD (Chemical Oxygen Demand) dan TSS (Total Suspended Solid) masing-masing 4.400, 6.300 dan 620 mg/l (Carawan, 1991). Nilai tersebut lebih tinggi

dibandingkan dengan limbah pengolahan tuna, udang, dan tiram (Islam et al., 2004).

Mencari alternatif pemanfaatan potensi "limbah cair" industri pengolahan rajungan menjadi produk yang *marketable* akan dapat lebih meningkatkan nilai tambah bagi industri tersebut dan sekaligus dapat mengatasi masalah-masalah pencemaran lingkungan. Salah satu produk yang bernilai ekonomis tinggi adalah flavor. Flavor akan banyak dibutuhkan oleh industri-industri makanan berbasis surimi seperti bakso, sosis, nuget, dan burger untuk memperbaiki *performance* rasa 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), sedangkan proses *freeze concentration* menghasilkan rendaman yang rendah (Jayarajah dan Lee, 1987 dalam Jayarajah dan Lee, 1999). 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 *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 120 kJ. Keuntungan ganda yang akan diperoleh melalui penggunaan proses *reverse osmosis* adalah beban limbah cair dapat diturunkan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui faktor-faktor yang berpengaruh pada proses *recovery* flavor khususnya komponen penguat rasa dengan teknik membran dan karakteristik penguat rasa yang dihasilkannya.

METODOLOGI

Bahan penelitian

Limbah cair pengolahan rajungan yang digunakan pada penelitian ini adalah air sisa pasteurisasi. Sampel diambil di *mini plant* pengolahan rajungan yang ada di Kabupaten Cirebon-Jawa Barat dan Kabupaten Brebes-Jawa Tengah. Setelah proses pengolahan selesai air sisa pasteurisasi diambil dan didinginkan sampai suhunya turun kurang dari 40 °C. Sampel dimasukkan ke dalam kemasan plastik sebagai kemasan primer. Kemasan plastik yang berisi air

pasteurisasi dimasukkan ke dalam kemasan *styrofoam* yang sudah ditambahkan es curai.

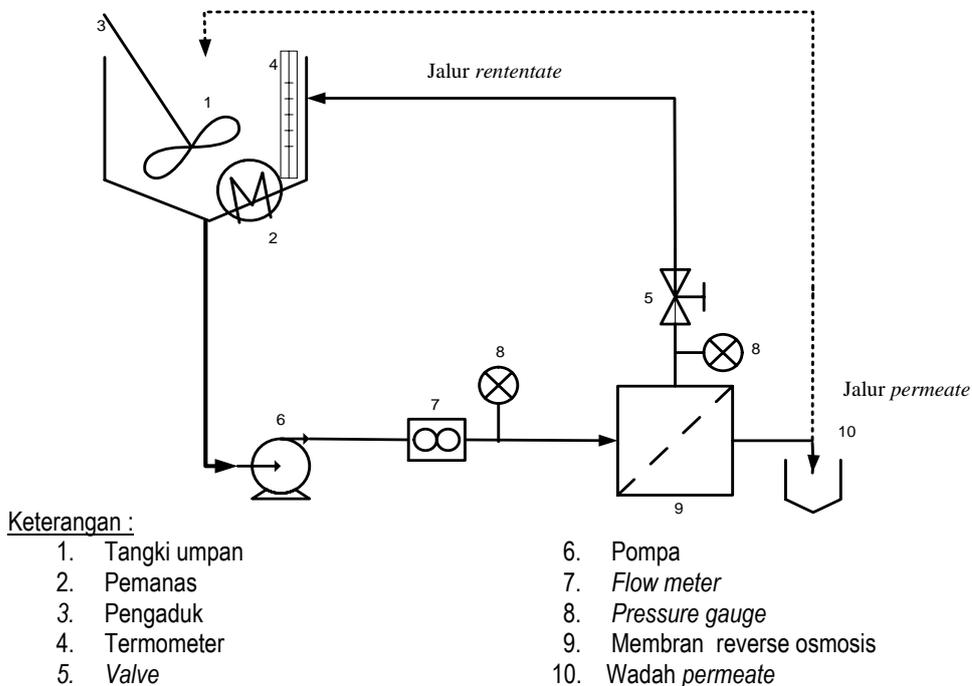
Peralatan penelitian

Peralatan utama yang digunakan pada penelitian ini adalah satu unit membran *cross-flow* filtrasi. Modul membran yang digunakan adalah keramik 0,3 mikron dan membran *reverse osmosis*. Pada proses *recovery*, 600 cm³ sampel 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 (*permeate* dan *retentate*) diresirkulasikan ke dalam tangki umpan (Gambar 1). Pada waktu tertentu dilakukan *sampling* terhadap *permeate* untuk pengukuran fluks dan nilai rejeksi.

Metode

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 dan Lee, 1999).



Gambar 1. Diagram alir proses membran

Analisis asam amino dengan KCKT

Asam amino dianalisis menggunakan KCKT dengan detektor UV yang dioperasikan pada panjang gelombang 254 nm. Fase gerak yang digunakan adalah asetonitril 60% dan buffer natrium asetat 1 M. Tahapan-tahapan proses meliputi hidrolisis, derivatisasi, dan injeksi. Pada tahap hidrolisis, sampel ditimbang sebanyak 0,25–0,50 gram dan dimasukkan ke dalam tabung 25 ml, kemudian ditambahkan HCl 6N sebanyak 5–10 ml dan dipanaskan selama 24 jam pada suhu 100 °C kemudian disaring. Tahap derivatisasi, sampel diambil 30 ml dan ditambahkan larutan pengering berupa methanol, picolotiocianat, dan triethylamine, setelah itu dikeringkan atau divakumkan. Proses selanjutnya ditambahkan 30 ml larutan derivatisasi berupa methanol, picolotiocianat, dan triethylamine, lalu didiamkan selama 20 menit kemudian ditambahkan bufer natrium asetat 1M sebanyak 20 ml. Tahap akhir adalah sampel diinjeksikan ke alat. Sampel dipompakan dengan kecepatan 1,5 ml/menit.

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 13,5–75 kPa. 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.

Rancangan percobaan

Rancangan percobaan yang digunakan dalam tahap penelitian ini adalah *two level factorial fractional design* (Box et al., 1979; Montgomery 2001). Empat parameter atau variabel yang dipilih meliputi tekanan transmbran, laju alir umpan, suhu dan pH, sedangkan respon yang diukur adalah fluks (J). Parameter, nilai taraf dan pengkodean variabel percobaan disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Penentuan taraf nilai sebenarnya dari variabel-variabel bebas

Parameter	Nilai pengkodean dan taraf sebenarnya		
	-1	0	1
Tekanan transmbran (kPa)	334	447	550
Laju alir umpan (L menit ⁻¹)	1	1,25	1,5
Suhu (°C)	30	35	40
pH	4	6,5	9

Model rancangan percobaan untuk mengetahui hubungan linier dari variabel tekanan transmbran dan laju alir umpan terhadap respon nilai fluks dan rejeksi diberikan pada persamaan (1).

$$Y = a_0 + \sum_i a_i x_i + \sum_{i < j} a_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

Keterangan:

- Y = respon dari masing-masing perlakuan
- x_i dan x_j = variabel bebas variabel
- a_0 = intersep
- a_i = koefisien regresi orde pertama
- a_{ij} = koefisien interaksi untuk interaksi variabel i dan j

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 2. 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 sisa pasteurisasi memiliki konsentrasi TSS 206,5 mg/L. Nilai tersebut lebih tinggi dibandingkan dengan air buangan pada proses pencucian (Shiau dan Chai, 1990; Shiau dan 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 2. Karakteristik air sisa pasteurisasi rajungan

Parameter	Nilai
pH	8,3 ± 0,0
Kekeruhan (NTU)	77,4 ± 0,7
Total Padatan /TSS (mg/L)	206,5 ± 9,2
Protein (% b/v)	0,88 ± 0,01
Lemak (% b/v)	0,21±0,04
Karbohidrat (% b/v)	0,08
Abu (% b/v)	0,48 ± 0,06
Kadar air (% b/v)	98,36 ± 0,01
BOD ₅ (mg/L)	7.092,6 ± 42,6
COD (mg/L)	51.000,0 ± 4.242,6
Total Dissolve Solid/ TDS (ppm)	5.205,0 ± 7,1
TVB (mg N/100)	5,4 ± 0,0
TPC (CFU/mL)	2,3 x 10 ³
Konsentrasi (°Brix)	3,3± 0,1
Non Protein Nitrogen (% b/v)	0,23 ± 0,00
Salinitas (%)	33± 1,41

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 7.092,6 mg/L, ini mendekati karakteristik limbah cair tepung ikan, yaitu 100-24.000 mg/L (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 peranannya dalam menyumbangkan nilai BOD, kemudian diikuti oleh lemak dan karbohidrat (Carawan, 1991).

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

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 dan 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 dan 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, sedangkan nilai TPC yaitu 2,3x10³. Nilai TVB yang diperoleh ini jauh lebih rendah dari batas nilai kesegaran minimum produk perikanan yang ditetapkan maksimum 30-35 mg/L 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.

Penguat rasa dan aroma

Air sisa pasteurisasi mengandung komponen penguat rasa 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% (Tabel 3). Asam glutamat merupakan komponen asam amino yang sangat penting dalam menyumbangkan komponen rasa pada makanan hasil laut. Asam amino ini juga ditemukan dalam dalam konsentrasi yang relatif lebih tinggi pada lobster (Jayarajah dan Lee, 1999), udang (Hue et al., 2003) dan tiram (Je et al., 2005) dibandingkan dengan asam amino lainnya.

Tabel 3. Komponen asam amino pada air sisa pasteurisasi

No	Komponen	Konsentrasi (% b/v)	Proporsi (%) ^{a)}
1.	Asam aspartat	0,0450	7,14
2.	Asam glutamat	0,0956	15,16
3.	Serin	0,0150	2,38
4.	Glisin	0,0108	1,71
5.	Histidin	0,0168	2,66
6.	Arginin	0,0147	2,33
7.	Threonin	0,0281	4,46
8.	Alanin	0,0322	5,11
9.	Prolin	0,0162	2,57
10.	Tirosin	0,0176	2,79
11.	Valin	0,0274	4,35
12.	Methionin	0,0260	4,12
13.	Sistin	0,0061	0,97
14.	Isoleusin	0,0168	2,66
15.	Leusin	0,0625	9,91
16.	Phenilalanin	0,0194	3,08
17.	Lisin	0,0302	4,79

^{a)} Ditung berdasarkan persen total komponen yang teridentifikasi

Pengaruh prefiltrasi terhadap karakteristik permeate air sisa pasteurisasi

Pada perlakuan prefiltrasi dengan filter 0,3 mikron diperoleh bahwa semua parameter yang ukur nilainya dapat direduksi mulai dari 2,9–99,4% (Tabel 4), kecuali kadar air yang sedikit mengalami kenaikan sebesar 0,41%. Kenaikan kadar air ini 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 0,11 mg/L atau dengan proses ini nilai TSS dapat direduksi sampai 99,4%. Hal tersebut 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 ini diduga berasal dari partikel daging, cairan (misalnya darah dan lendir) dan cangkang rajungan yang ikut terbawa pada saat proses pasteurisasi.

Tabel 4. Karakteristik air sisa pasteurisasi rajungan setelah penyaringan dengan filter keramik 0,3 mikron

Parameter	Nilai	Reduksi (%)**
Kekeruhan (NTU)	53 ± 0,0	31,6
Total Padatan /TSS (mg/L)	52,0 ± 1,4	74,8
Protein (% b/v)	0,76 ± 0,00	23,4
Lemak (%b/v)	0,21 ± 0,04	45,2
Abu (%b/v)	0,33 ± 0,06	31,16
Kadar air (%b/v)	98,76 ± 0,01	-0,41
BOD ₅ (mg/L)	3.153,3 ± 0,0	55,5
COD (mg/L)	12.000 ± 0,0	76,5
Non Protein Nitrogen (%b/v)	0,19 ± 0,01	19,6

***) Hasil reduksi dibandingkan dengan bahan baku

Nilai COD turun 76,5 %, yaitu dari 51.000 mg/L menjadi 12.000 mg/L 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 900-1.200 mg/L.

Kadar protein setelah proses prefiltrasi sebesar 0,76% atau mengalami penurunan sebesar 23%. Turunnya kadar protein ini diikuti oleh turunnya kadar asam amino dalam permeate yang mencapai 100% (Tabel 5). Hal tersebut menunjukkan bahwa protein yang terdeteksi sebagian besar berasal dari partikel-partikel yang besar, sedangkan asam amino yang terlarut air jumlahnya lebih sedikit, yaitu asam amino yang lolos sebagai permeate.

Tabel 5. Karakteristik asam amino permeate air sisa pasteurisasi rajungan setelah penyaringan dengan filter keramik 0,3 mikron

No	Komponen	Konsentrasi (% b/v)	Reduksi (%)***)
1.	Asam aspartat	0,0139	69,11
2.	Asam glutamat	0,0357	62,66
3.	Serin	0,0077	48,67
4.	Glisin	0,0011	89,81
5.	Histidin	0,0082	51,19
6.	Arginin	-	-
7.	Threonin	0,0093	66,90
8.	Alanin	0,0114	64,60
9.	Prolin	0,0055	66,05
10.	Tirosin	0,0088	50,00
11.	Valin	0,0110	59,85
12.	Methionin	0,0101	61,15
13.	Sistin	-	-
14.	Isoleusin	0,0066	60,71
15.	Leusin	0,0124	80,16
16.	Phenilalanin	0,0101	47,94
17.	Lisin	0,0025	91,72

***) Hasil reduksi dibandingkan dengan bahan baku

Permeabilitas membran

Permeabilitas membran (K) merupakan parameter karakteristik membran yang sangat penting untuk diketahui. Nilai permeabilitas diperoleh dengan menghitung gradien (*slope*) grafik hubungan antara tekanan transmembran (ΔP) dengan fluks (J) seperti yang disajikan pada Gambar 2.

Nilai fluks meningkat secara proporsional (*linier*) dengan semakin meningkatnya tekanan transmembran. Pola perilaku fluks permeate tersebut sesuai dengan hukum Darcy yang menyatakan bahwa, fluks permeate pada proses membran kenaikannya akan sebanding dengan tekanan transmembran yang digunakan ($J \approx \Delta P$).

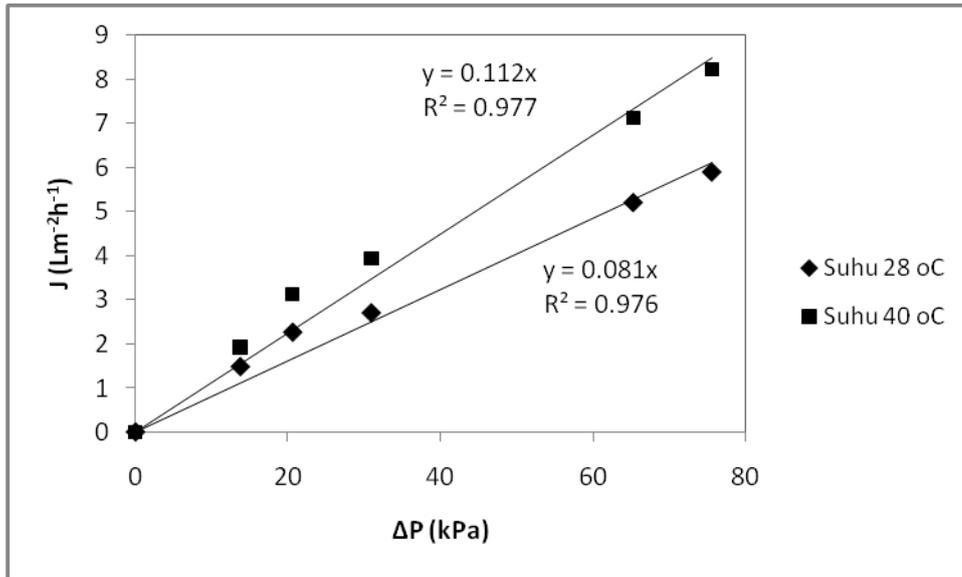
Permeabilitas membran meningkat dari 0,081 L m⁻² h⁻¹ kPa⁻¹ pada suhu umpan 28 °C dan pada suhu umpan 40 °C permeabilitas membran mencapai 0,112 L m⁻² h⁻¹ kPa⁻¹. Adanya kecenderungan meningkatnya permeabilitas membran dengan semakin tingginya suhu umpan disebabkan oleh semakin menurunnya nilai viskositas air. Nilai viskositas air pada suhu 27 dan 45 °C adalah berturut-turut 0,8545 dan 0,5988cP (Rao 1999)

Pengaruh tekanan osmotik terhadap fluks dan tekanan transmembran

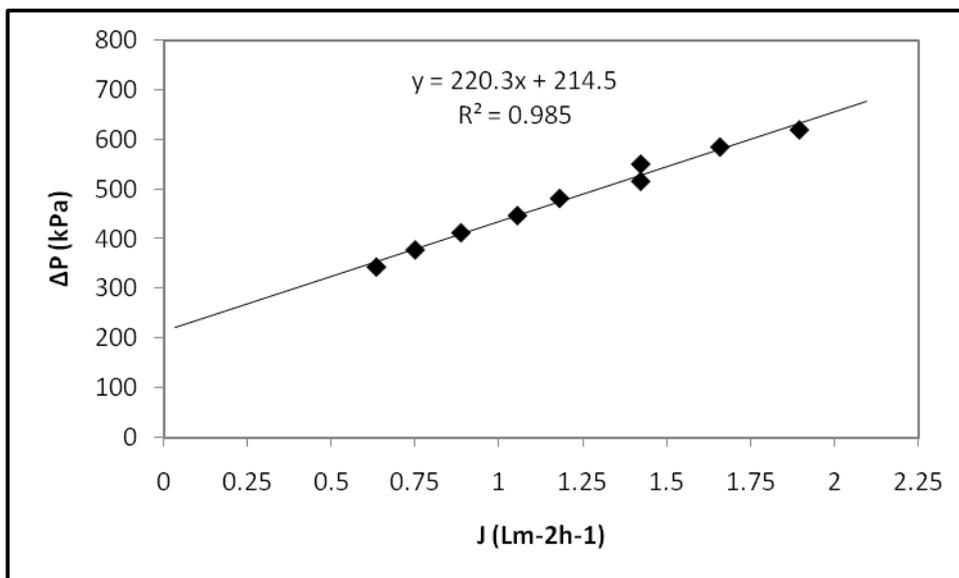
Tekanan osmotik akan muncul pada saat proses filtrasi menggunakan membran reverse osmosis, sedangkan pada proses mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi pengaruh tekanan osmotik diabaikan (Cheryan, 1998). Pada Gambar 3 terlihat bahwa fluks permeate belum terjadi ketika tekanan transmembran masih di bawah

214 kPa, hal tersebut jauh berbeda jika yang jika menggunakan umpan air destilat seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2, dimana ketika menggunakan umpan air destilat pada tekanan rendah pun air *permeate* 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 transmembran. Tekanan osmotik ini 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., (2006) menyarankan adanya *pre-treatment* berupa proses elektro dialisis sebelum dilakukan reverse osmosis atau nanofiltrasi.



Gambar 2. Permeabilitas membran pada suhu 28 °C dan 40°C



Gambar 3. Pengaruh tekanan osmotik dan tekanan transmembran pada suhu 40 °C

Waktu fluks steady state

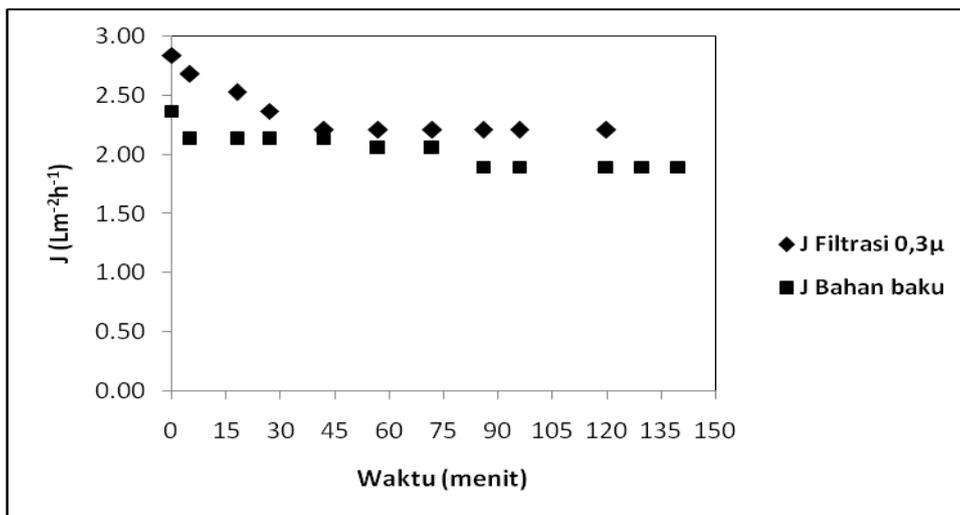
Nilai fluks awal 2,37 Lm⁻² h⁻¹ untuk perlakuan tanpa penyaringan dahulu (bahan baku) dan 2,84 Lm⁻² h⁻¹ untuk yang mendapat perlakuan prefiltrasi 0,3 mikron (Gambar 4). Fluks pada kedua perlakuan mengalami penurunan seiring dengan berjalannya waktu filtrasi dan mencapai tunak pada waktu yang berbeda. Pada bahan baku (raw material) fluks mencapai tunak 1,89 Lm⁻² h⁻¹ terjadi setelah 86 menit dan pada bahan yang sudah mendapat perlakuan pre-filtrasi fluks tunak dicapai lebih cepat, yaitu setelah 42 menit dengan nilai 2,84 Lm⁻² h⁻¹. Melalui metode penyaringan awal (prefiltrasi) fluks pada kondisi tunak dapat ditingkatkan 13,5%. Vandanjon et al., (2002) melaporkan bahwa proses perlakuan penyaringan awal pada bahan baku dapat meningkatkan fluks sampai 25%.

Hasil analisis pencocokan kurva (*curve fitting*) dengan software Curve Expert 1.3 diperoleh bahwa, model logistik dapat menjelaskan penurunan fluks selama proses reverse osmosis, hal ini dapat dilihat dari nilai koefisien korelasi (r) yang tinggi (r>0,90) dan nilai standar error (s) yang rendah, serupa dengan yang dilaporkan Vyas et al., (2000). Model umum logistik dapat dilihat pada persamaan (2) sedangkan nilai

parameter konstanta dari persamaan tersebut disajikan pada Tabel 6.

$$J = \frac{a}{(1 + be^{-ct})} \quad (2)$$

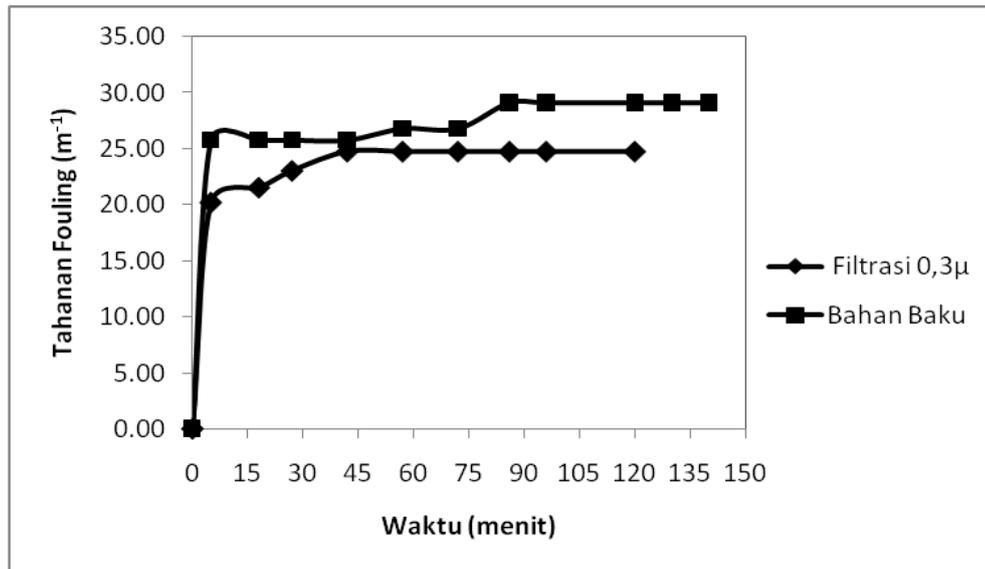
Adanya penurunan fluks berdasarkan fungsi waktu ini disebabkan oleh proses *fouling*. Menurut Mondor et al., (2000) terjadinya penurunan fluks disebabkan oleh absorpsi sistem koloid yang biasa disebut dengan *fouling*. *Fouling* merupakan perubahan yang bersifat ireversibel yang disebabkan oleh interaksi 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 3 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*. Pada Gambar 5 terlihat bahwa *fouling* pada bahan baku intensitasnya lebih besar, hal ini dapat dilihat nilai tahanan *fouling* yang lebih tinggi. Fluks pada perlakuan tanpa penyaringan lebih cepat mengalami *fouling* dibanding dengan yang sudah mendapat perlakuan penyaringan. Hal ini diduga karena pada bahan baku masih banyak partikel-partikel berukuran besar yang dapat menyumbat permukaan pori membran.



Gambar 4. Fluks selama proses reverse osmosis pada tekanan 391 kPa, laju alir 1,75 L/menit, suhu 40 °C dan pH 9

Tabel 6. Nilai Parameter konstanta model logistik fluks pada proses reverse osmosis bahan penguat rasa

Parameter	Raw Material	Pra-perlakuan dengan filtrasi 0,3 µ
Konstanta	a	1,7495
	b	-0,2292
	c	0,0091
	r	0,92
	s	0,0654



Gambar 5. Fouling selama proses reverse osmosis pada tekanan 391 kPa, laju alir 1,75 L/menit, suhu 40 °C dan pH 9

Pengaruh parameter operasi proses membran

Hasil analisis ragam pada rancangan faktorial fraksional (Tabel 7) terlihat bahwa pengaruh utama dari variabel yang diteliti menghasilkan pengaruh yang signifikan fluks, sedangkan pengaruh interaksinya tidak signifikan.

Pengaruh parameter operasi tekanan transmembran (TMP), laju alir (v), suhu (T) dan pH disajikan pada Tabel 8 dan pengaruh utamanya disajikan pada Gambar 6. Pada tabel tersebut terlihat bahwa tekanan transmembran, suhu, dan pH memiliki pengaruh yang signifikan terhadap fluks permeate yang dihasilkan (P<0,05), sedangkan laju alir umpan pada

penelitian ini pengaruhnya tidak signifikan (P>0,05). Hal ini berlawanan dengan yang dilaporkan Cheryan (1998) dan Kumar et al., (2004). Kumar et al., (2004) melaporkan bahwa terdapat hubungan kuat antara laju alir umpan dengan kenaikan fluks dan bersifat eksponensial pada kondisi bilangan Renold 3.000-15.000. Adanya perbedaan hasil ini 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.

Tabel 7. Analisis ragam two level factorial fraksional

Source	DF	SeqSS	Adj SS	Adj MS	F	p
Main Effects	4	0,399000	0,399000	0,099750	35,25	0,028
2-Way Interactions	3	0,028950	0,028950	0,009650	3,41	0,235
Residual Error	2	0,005660	0,005660	0,002830		
Curvature	1	0,004410	0,004410	0,004410	3,53	0,311
Pure Error	1	0,001250	0,001250	0,001250		
total	9	0,433610				

Tabel 8. Pengaruh parameter operasi membran (tekanan transmembran, laju alir, suhu dan pH) terhadap fluks permeate.

Parameter	Pengaruh	Koefisien	P
Konstanta	0,493000		0,001
Tekanan transmembran (TMP)	0,345000	0,172500	0,012
Laju alir (v)	-0,005000	-0,002500	0,906
Suhu (T)	0,215000	0,107500	0,029
pH	0,185000	0,092500	0,039
TMP * v	0,005000	0,002500	0,906
TMP * T	0,085000	0,042500	0,152
TMP * pH	0,085000	0,042500	0,152

Pada Tabel 8 terlihat bahwa tekanan transmembran (TMP), suhu (T) dan pH berpengaruh signifikan terhadap fluks permeate ($p < 0,05$), sedangkan pengaruh interaksinya tidak signifikan ($p > 0,05$). Berdasarkan hal tersebut maka model empirik fluks (J) dapat dinyatakan dengan persamaan (3):

$$J = 0,173 \text{ TMP} + 0,107 \text{ T} + 0,093 \text{ pH} \quad (3)$$

Diantara 3 faktor diatas tekanan transmembran 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 permeate dan sering digunakan untuk mengendalikan laju alir umpan (Lin et al., 2004; Kumar et al., 2004).

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 ini protein mengalami penurunan kelarutan.

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

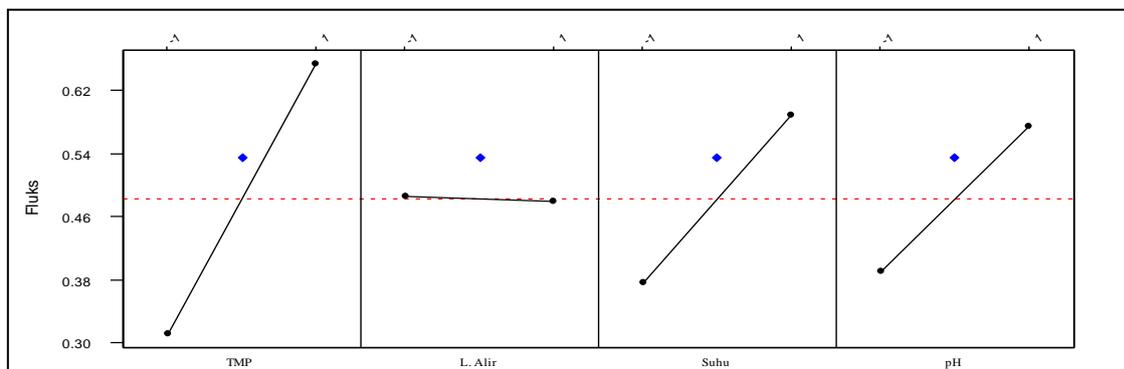
Karakteristik permeate proses reverse osmosis

Melalui proses reverse osmosis derajat kekeruhannya hanya 2,7 NTU atau meningkat 96,52% dibandingkan dengan keadaan awalnya (Tabel 9). Turunannya derajat kekeruhan tersebut diduga karena padatan terlarut dan tidak terlarut meurun 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 permeate yang naik, yaitu mencapai 99,85 atau meningkat 1,47%. Nilai TDS permeate mencapai 18,2 ppm, berdasarkan hal ini air permeate dapat digunakan kembali dalam proses pengolahan atau untuk air minum. Nilai ideal untuk air minum kurang dari 50 ppm (<http://www.tdsmeter.com/abouttds.html>). Dari segi rasa air permeate dari proses ini sudah tidak asin lagi karena memiliki kadar salinitas 0%.

Tabel 9. Karakteristik permeate yang dihasilkan dari penyaringan bahan baku dengan teknik reverse osmosis

Parameter	Reverse Osmosis	
	Nilai	Reduksi (%)***
Kekeruhan (NTU)	2,7±2	96,52
Total Padatan /TSS (mg/L)	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/L)	10,50 ± 0,01	99,85
COD (mg/L)	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

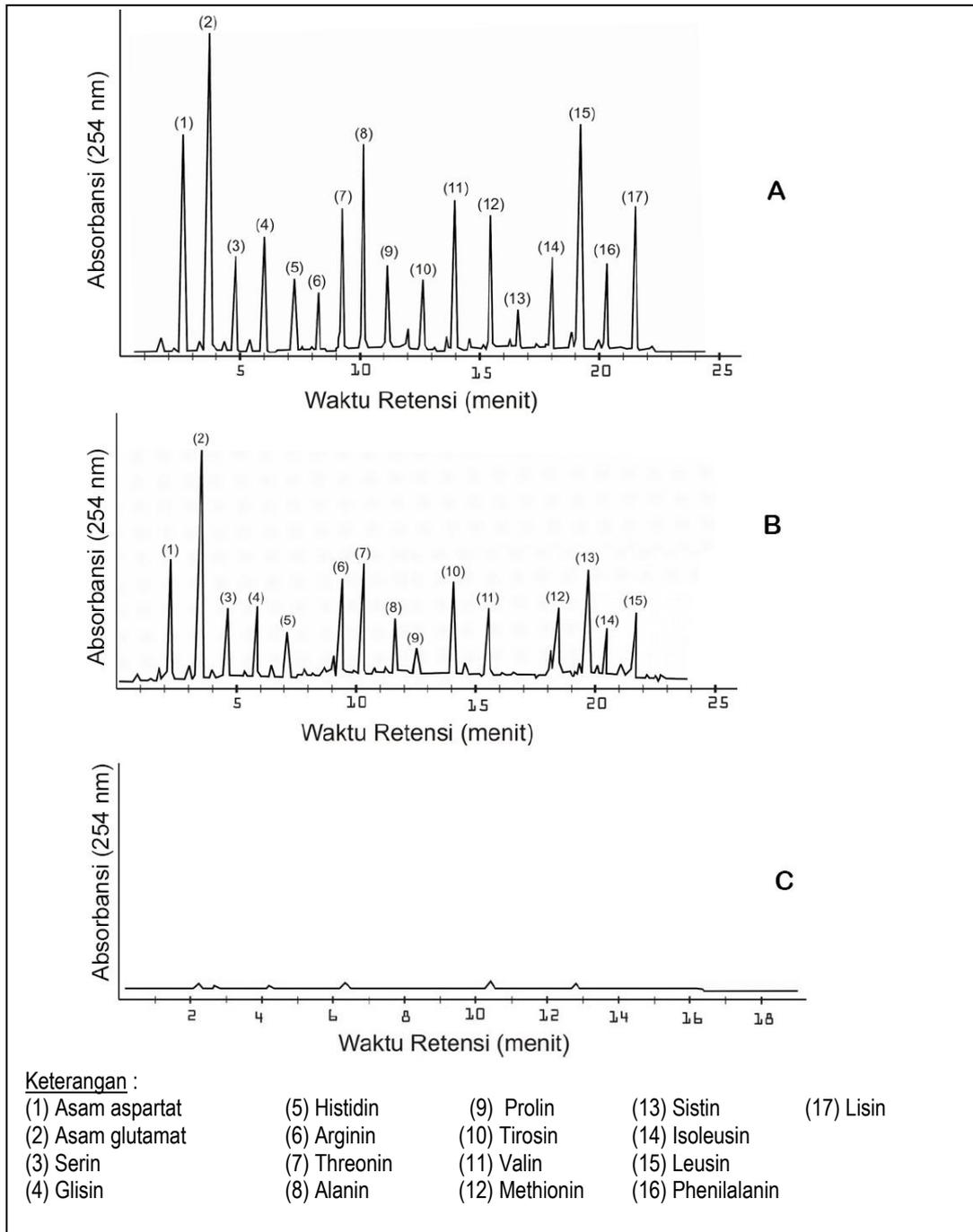
***)Hasil reduksi dibandingkan dengan bahan baku



Gambar 6. Pengaruh tekanan transmembran (TMP), laju alir, suhu dan pH terhadap fluks permeat

Kadar asam amino dalam permeate melalui analisis HPLC tidak dapat terdeteksi lagi, hal tersebut terlihat dari tidak munculnya *peak-peak* kromatogram seperti yang disajikan pada Gambar 7. Hal ini menunjukkan bahwa asam amino tidak bisa lolos melalui membran reverse osmosis. Kondisi tersebut 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.



Gambar 7. Kromatogram KCKT komponen asam amino air sisa rajungan sebelum dan sesudah filtrasi (A merupakan analisis air sisa rajungan sebelum filtrasi, B permeat filtrasi 0,3 μ dan C permeat filtrasi dengan membran reverse osmosis).

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Limbah cair pengolahan rajungan berupa air sisa proses pasteurisasi memiliki kadar BOD dan COD yang tinggi masing-masing 7.092,6 mg/L dan 51.000 mg/L. 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 glutamate.

Proses prefiltrasi dengan membran 0,3 mikron dapat meningkatkan fluks karena dapat mereduksi besarnya *fouling*, namun *treatment* ini menyebabkan penurunan kadar protein kasar dan kadar asam amino. Fluks fermeat pada proses reverse osmosis mencapai *steady state* setelah 86 menit pada umpan bahan baku dan 42 menit untuk yang sudah mendapat treatment filtrasi 0,3 mikron. Fluks fermeat limbah cair yang telah mengalami filtrasi 0,3 mikron baru muncul pada tekanan lebih dari 214,5 kPa. Nilai fluks ini jauh lebih rendah dibandingkan dengan fluks *permeate* jika menggunakan air destilat.

Pada ada penelitian ini tekanan transmembran, suhu dan pH berpengaruh secara signifikan dalam meningkatkan fluks, sedangkan laju alir pengaruhnya kurang signifikan. Proses reverse osmosis dapat *re-cycle* air sisa proses pasteurisasi rajungan. Hal tersebut tercermin dari kualitas *permeate* yang dihasilkan sama dengan standar air minum.

Saran

Proses reverse osmosis dapat diaplikasikan untuk *re-recovery* komponen penguat rasa dan *re-cycle* air sisa pasteurisasi untuk dapat digunakan kembali dalam proses produksi, namun demikian untuk diaplikasikan secara komersial perlu ada kajian teknoekonomi.

UCAPAN TERIMAKASIH

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.

- Box, G.E.P., H.G. Hunter, J.S. Hunter. 1978. *Statistical for Experimenters: An Introduction to design, data analysis, and model building*. John Wiley & Sons, Inc. Canada.
- Carawan, R.E. 1991. *Plant waste management guidelines: Aquatic fisheries product. Food and Environment*. <http://www.p2pays.org/ref/02/011796.pdf> [13 Maret 2006]
- Cheryan, M. 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Technomic. Publishing. New Holland Avenue.
- Cros, S., B. Lignot, P. Bourseau, P. Jaouen dan C. Prost. 2006. *Desalination of mussel cooking juices by electrodialysis on aroma profile*. J. Food Eng. 69 (425-436).
- Driscoll., P.E. 1990. *Waste minimization and product recovery in crab meat processing industry*. <http://www.p2pays.org> [13 Maret 2006]
- Gould C.K., S.J. Harrold dan W.K. Weitnauer. 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, T. Susanto, S. Rakhmadiono, dan S. L. Adi. 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, J.S. Kim, F. Shahidi. 2003. *Component and nutritional quality of shrimp processing by product*. Food Chem. 82:235-242.
- Islam M.S., S. Khan. dan M.Tanaka 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. dan C.M. Lee. 1999. *Ultrafiltration/reverse osmosis concentration of lobster extract*. J. Food Sci. 64 (1):93-98.
- Je, J.Y., P.J. Park, W.K. Jung dan S.K. Kim. 2005. *Amino acid changes in fermented oyster (Crassostrea gigas) sauce with different fermentation periods*. Food Chem. 91: (15-18).
- Kane, L. R.J.Braddock, C.A. Sims, dan R.F. Matthews. 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.
- Kompas.** 2002. Rajungan Bisa Dibudidayakan dan Diekspor. Jumat, 16 Agustus 2002. <http://www2.kompas.com/kompas-cetak/0208/16/jateng/raju26.htm>
[19 Februari 2007].
- Kranawetter H., A. Liebminger, dan W.M Samhaber.** 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., M.K. Yea, M. Cheryan.** 2004. Ultrafiltration of soy protein concentrate: performance and modeling of spiral and tubular polymeric modules. *J Membrane Sci* 244:234-242.
- Kuo, W.S., dan B.H. Chiang.** 1987. Recovery of glutamic acid from fermentation broth by membrane processing. *J. Food Sci.* 52 (1401-1404).
- Lin, T.M., J.W. Park dan M.T. Morrissey.** 1995. Recovery protein and reconditioned water from surimi processing waste. *J. Food Sci.* 60:(1): 4-9.
- Matsura T., A.G. Baxter, dan S. Sourirajan.** 1975. Reverse osmosis recovery of flavor components from apple juice waters. *J. Food Sci.* 40 (1039-1046)
- Montgomery DC.** 2001. Design and Analysis of Experiments. John Wiley & Sons.Inc. New York.
- Olle, D., A. Baron, Y.F. Lozano, C. Sznaper, R. Baumes, C. Bayonove, dan J.M. Brillouete.** 1997. Microfiltration and reverse osmosis affect recovery of mango puree flavor compound. *J. Food Sci.* 62:(1116-1119).
- Rao. M.A.** 1999. Rheology of fluid and semisolid foods. Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg.
- Shiau C. Y. dan T. Chai.** 1990. Characterization of oysters shucking liquid wastes and their utilization as oyster soup. *J. Food Sci.* 55:(374-378).
- Shiau, C. Y. dan T. Chai.** 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., L.Vandanjon, G. Levesque. dan P. Bourseau.** 2002. Concentration and desalination of fish gelatin by ultrafiltration and continuous diafiltration processes. *Desalination* 144: (313-318).
- Statistik Perikanan Budidaya Indonesia 2004.** Departemen Kelautan dan Perikanan. Jakarta.
- Statistik Perikanan Tangkap 2005.** Departemen Kelautan dan Perikanan. Jakarta.
- Supran, M.K. (ed).** 1978. Lipids as a Source of Flavour. American Chemical Society. Washington DC.
- Uju, R.Nitibaskara dan 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 Pascasarjana. Institut Pertanian Bogor.
- UNEP [United Nations Environment Programme].** 2006. Cleaner Production Assesment in Fish Processing. <http://www.agrifood-forum.net/publications/guide/fishguide.zip>. html [15 Maret 2006]
- Vandanjon, L., S. Cros, P.Jaouen, F. Qomuemeneur dan P.Bourseau.** 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.
- Voigt, M.N., R. Osborne dan D.E. Hall.** 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.

Vyas, H.K., R.J. Bennett dan A.D. Marshall. 2000. Influence of operating conditions on membrane fouling in crossflow microfiltration of particle

suspension. International Dairy Journal. 10: (477-487).

Yean S.W. 1994. Effect of washing treatment on the quality of *Nemipterus tolu* fish balls. Asean Food Journal 9: (111-115).