

CARRAGEENAN EXTRACTION FROM SEAWEED *EUCHEUMA COTTONII* TYPE BY ULTRASONIC WAVES

Hastami murdiningsih¹⁾, Barlian Hasan²⁾

^{1,2)}Lecturer Chemical Engineering Department Politeknik Negeri Ujung Pandang

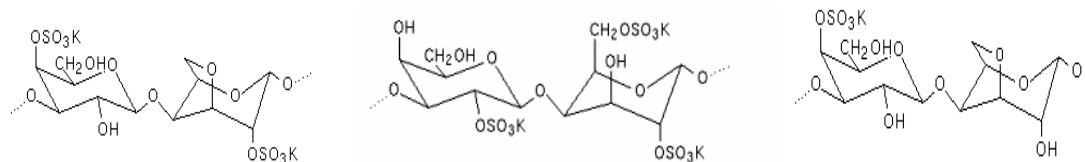
ABSTRACT

Conventional extraction using solvent with high volume is no longer and effectively applied since it requires longer process and yields less product. Therefore, another alternative of extractions must be reviewed, for instance extraction using ultrasonic waves. The purposes of this research are 1. To compare the carrageenan yield between conventional and ultrasonic waves extractions, 2. To compare the quality of carrageenan between conventional and ultrasonic waves extractions, and 3. To identify the type of carrageenan in the extract. Conventional extraction carried out by heating of seaweed in KOH solution of pH 9 in 3 hours at temperature of 90 °C, provided by composition of seaweed and solvent is 1:40 (w/w). On ultrasonic waves extraction, optimum operational condition is determined at temperature 50 °C and frequency of 40 kHz with variation of extraction times (10, 15, 20, 25,30, 40, 45, and 50 minutes), power vibration of ultrasonic waves (low, medium, and high), and ratio between seaweed and solvent (1:10, 1:15, 1:20, 1:25, and 1:30 w/w). The quality parameters tested are water content, viscosity, and gel strength. Carrageenan identification in the extract is then examined its functional group using IR-Spectrophotometer Fourier Transform (FTIR). The yield of carrageenan products of conventional extraction is 65% in 3 hours of extraction with ratio between seaweed and solvent of 1:40 (w/w), pH 9, and temperature of 90 °C . Whereas on ultrasonic waves extraction produced yield 65,79 % in 40 minutes of extraction with ratio between seaweed and solvent of 1:30 (w/w), at temperature of 50 °C, and on medium ultrasonic waves power. The parameters carrageenan quality produced by conventional extraction, which are water content 17.61%, viscosity 7.74 cP, and gel strength 49.55 g/cm², are not much different compared to that of ultrasonic waves extraction, which are water content 16.30%, viscosity 6 cP, gel strength 51,69 g/cm². FTIR testing shows carrageenan in seaweed of *eucheuma cottonii* is kappa type. This research shows that on ultrasonic waves extraction is more efficient compared to conventional extraction in terms of temperature, solvent, and time required to produce the same yield and quality of product.

Keywords : *Seaweed , extraction , ultrasonic waves, carrageenan.*

1. PENDAHULUAN

. Salah satu hasil ekstrak rumput laut yang penting adalah karagenan. Karagenan merupakan salah satu jenis hidrokoloid yang diekstrak dari rumput laut golongan ganggang merah (*Rhodophyceae*). Spesies dari *Rhodophyceae* yang menjadi sumber karagenan adalah *Eucheuma cottonii* penghasil kappa karagenan (Istini & Zalnika 1991). Kappa karagenan dalam produk pangan banyak dimanfaatkan sebagai pengental, pembentuk gel, bahan penstabil, pengemulsi, perekat, pensuspensi, pembentukan tekstur, menjaga bentuk kristal es, dan lain-lain terutama pada produk susu, jeli, jamu, permen, sirup, dan pudding. Pada produk non pangan sebagai pembentuk gel, pengental, yang diaplikasikan pada industri-industri kosmetik, tekstil, cat, obat-obatan, pakan ternak, dan lain-lain



Gambar 1. Struktur kimia karagenan (Tojo dan Prado,2003)

Menurut Winarno (1996), karagenan terdiri dari tiga fraksi yaitu kappa, iota dan lambda karagenan. Kappa-karagenan tersusun dari $\alpha(1,3)$ -D-galaktosa-4-sulfat dan $\beta(1,4)$ -3,6-anhidro-D-galaktosa. Kappa-karagenan juga mengandung D-galaktosa-6-sulfat ester dan 3,6-anhidro-D-galaktosa-2-sulfat ester. Adanya gugusan 6-sulfat, dapat menurunkan daya gelasi dari kappa-karagenan, tetapi dengan pemberian alkali mampu menyebabkan terjadinya transeliminasi gugusan 6-sulfat, yang menghasilkan 3,6-anhidro-D-

¹ Koresponding : Hastami Murdiningsih, Telp 081343738205, hastamimurdiningsih@gmail.com

galaktosa. Dengan demikian derajat keseragaman molekul meningkat dan daya gelasnya juga bertambah (Winarno,1996)

Iota karagenan diisolasi dari *eucheuma spinosum* mengandung kira-kira 30% 3,6 anhidro-D-galaktosa dan 32% ester sulfat. Iota mempunyai gel yang bersifat elastis, bebas sineresis (Anonim 1977). Gel yang terbentuk berwarna lebih jernih dibandingkan jenis kappa karagenan dan mempunyai tekstur empuk dan elastis (Fardiaz 1989). Molekul iota karagenan ditandai dengan adanya 4-sulfat ester pada setiap residu D-galaktosa dan gugus 2-sulfat ester pada setiap gugusan 3,6 anhidro-D-galaktosa. Karagenan tipe lambda berbeda dengan kappa dan iota karagenan, karena mengandung residu disulfat-D-galaktose, sedangkan kappa dan iota karagenan selalu memiliki gugus 4-fosfat ester. Ketiganya berbeda dalam sifat gel dan reaksinya terhadap protein (Anggadireja dkk, 2006).

Teknik ekstraksi konvensional yang digunakan selama ini (maserasi, *soxhlet*, dan hidrodilasi) pada umumnya berdasarkan pada pemilihan dan penggunaan sejumlah besar volume pelarut yang tepat disertai dengan pemanfaatan panas dan/atau pengadukan untuk memperbaiki kelarutan komponen sehingga dapat meningkatkan laju perpindahan massa-nya. Teknik tersebut membutuhkan banyak waktu dan beresiko terjadinya degradasi thermal terhadap sebagian atau sejumlah besar konstituen nabati yang terkandung didalamnya serta pemanfaatan sejumlah besar volume pelarut berdampak pada penambahan biaya produksi, yaitu saat pengadaan maupun pembuangan racun pelarut yang berbahaya bagi lingkungan. Pada dekade terakhir diperkenalkan beberapa teknik ekstraksi alternatif untuk meminimalkan keterbatasan tersebut, diantaranya ekstraksi ultrasonik dan gelombang mikro. Pourhossein *et al.* (2009) berpendapat bahwa ekstraksi ultrasonik termasuk salah satu alternatif dari preparasi sampel padat, karena dapat mempermudah dan mempercepat beberapa langkah preparasi, seperti pelarutan, *fusi* dan *leaching*. Hal ini dikarenakan efek dari gelombang ultrasonik yang membentuk *local high temperature* dan gerakan mekanik antarmuka zat padat dan zat cair, sehingga akan mempercepat laju perpindahan massa-nya.

2. METODE PENELITIAN

Rumput laut *eucheuma cottonii* diperoleh di Dusun Puntondo, Desa Laikang, Kecamatan Manggara' Bombang, Kabupaten Takalar, Sulawesi Selatan. Setelah disortir dari kotoran-kotoran dan dibersihkan dengan menggunakan air tawar, rumput laut direndam dalam larutan kaporit 1 % sampai berwarna putih dan dibilas dengan air bersih. Rumput laut dikeringkan dengan sinar matahari selama 5 hari. Selanjutnya dilakukan proses ekstraksi. Ekstraksi dilakukan dengan dua cara yaitu ekstraksi konvensional dilakukan pada suhu 90 °C, pH 8,5- 9, waktu ekstraksi 3 jam, dan rasio berat rumput laut dengan larutan alkali 1/40 (Anggadireja, 2006, dan Bawa,2007). Ekstraksi ini hasilnya akan dibandingkan dengan ekstraksi gelombang ultrasonik. Gelombang ultrasonik digerakkan oleh suatu alat yang namanya power sonic 445 yang bekerja pada suhu 50 °C, pH 9, frekuensi 40 kHz yang merambat kedalam sampel yang akan diekstraksi melalui medium air. Daya getar gelombang divariasikan low, medium, dan high, Waktu ekstraksi divariasikan 20, 25, 30, 35, 40, 45 dan 50 menit. Rasio rumput laut dan pelarut 1:10, 1:15, 1:20, 1:25, dan 1:30 b/b.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

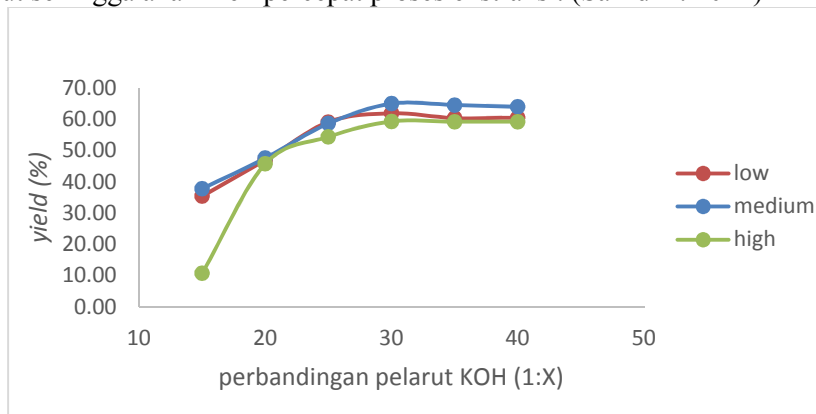
Menurut Anggadireja dkk. (2006), Bawa dkk, (2007), ekstraksi karagenan dari rumput laut dengan kondisi terbaik yaitu menggunakan pelarut KOH (pH) 8,5-9, perbandingan rumput laut terhadap pelarut 1:40 (b/b) suhu 90 °C, waktu ekstraksi 3 jam, dan perbandingan berat rumput laut dengan larutan alkali 1/40 diperoleh yield 34,65%. Pada penelitian ini ekstraksi karagenan dari rumput laut jenis *eucheuma cottonii* pada kondisi yang sama diperoleh hasil (*yield*) 65 %.

Ekstraksi dengan gelombang ultrasonik

Pengaruh rasio berat rumput laut dengan pelarut dan daya getar terhadap *yield* terlihat pada Gambar 1 terlihat *yield* karagenan mengalami peningkatan mulai dari perbandingan pelarut KOH1:15 sampai 1:30 (b/b) pada daya getar *low*, *medium*, *high*, hal ini disebabkan karena semakin besar konsentrasi volume dan berat pelarut digunakan maka semakin besar *yield*. Hal ini disebabkan karena dengan volume ataupun berat pelarut yang semakin besar melalui pori-pori dinding sel rumput laut yang akan membawa karagenan semakin besar pula. Proses ekstraksi dengan gelombang ultrasonik dalam percobaan ini menunjukkan bahwa *yield* karagenan tertinggi dicapai pada ekstraksi dengan perbandingan pelarut KOH 1:30 (b/b) baik pada perlakuan daya getar *low*, *medium*, dan *high* dimana besar *yield* masing-masing adalah 61,99%, 65,06%, dan 59,37 dengan waktu

ekstraksi 30 menit, pH 9 dan suhu 50 °C. Ekstraksi dengan perbandingan lebih dari 1:30 (b/b) menghasilkan *yield* karagenan yang cenderung konstan, malah menurun seiring dengan bertambahnya jumlah pelarut. Hal ini karena jumlah pelarut yang dibutuhkan untuk mengekstrak karagenan dari dalam dinding sel sudah cukup untuk mendapatkan karagenan yang terkandung dalam rumput laut. Hal ini dapat terlihat pada *yield* karagenan yang mulai konstan pada perbandingan pelarut KOH 1:30 (b/b) sampai 1:40 (b/b). Sehingga didapatkan perbandingan pelarut yang tepat untuk ekstraksi dengan gelombang ultrasonik adalah 1:30 (b/b) sedangkan

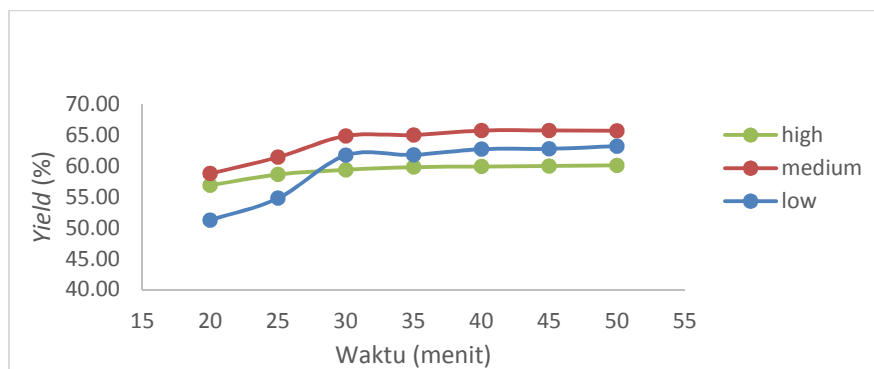
daya getar gelombang ultrasonik optimum adalah medium dengan *yield* 65,06% . *Yield* tinggi yang diperoleh dalam waktu yang cepat disebabkan oleh medium yang dilewati (aquades) akan mengalami getaran yang disebabkan oleh gelombang elektronik. Getaran yang diberikan gelombang ultrasonik akan memberikan pengadukan yang intensif terhadap proses ekstraksi. Proses Pengadukan akan meningkatkan osmosis antara bahan dengan pelarut sehingga akan mempercepat proses ekstraksi. (Sari dkk. 2012)



Gambar .1. Grafik Pengaruh pelarut KOH dan daya getar ekstraksi ultrasonik terhadap *yield* karagenan

Pada percobaan rasio rumput laut dengan pelarut dan daya getar ultrasonic bervariasi, pengaruhnya hanya ditinjau terhadap *yield*. Sedangkan ekstraksi ultrasonik dengan daya low, medium, dan high, rasio rumput laut dengan pelarut 1:30, suhu 50 °C, pH 9, dengan waktu ekstraksi divariasikan 20,25,30,35,40,45, dan 50 menit dilakukan untuk menentukan waktu optimum untuk menghasilkan *yield* tinggi serta mutu karagenan.

Gambar 2 menunjukkan bahwa semakin lama waktu ekstraksi semakin besar nilai *yield* yang diperoleh. Hal ini disebabkan karena waktu ekstraksi yang lama mengakibatkan waktu kontak antara rumput laut dan pelarut juga semakin lama sehingga karagenan semakin banyak yang terekstrak dari dinding sel rumput laut. *Yield* tertinggi dicapai pada ekstraksi ultrasonik dengan waktu 40 menit pada daya getar medium yaitu sebesar 65,79%. Sebenarnya pada waktu ekstraksi 30 menit telah mencapai 65,06%, namun kekuatan gelnya masih rendah.. Ekstraksi dengan waktu lebih dari 30 menit menghasilkan *yield* karagenan yang cenderung konstan seiring dengan bertambahnya waktu. Hal ini terjadi karena kandungan karagenan dalam sampel rumput laut *eucheuma cottonii* telah habis diekstrak.



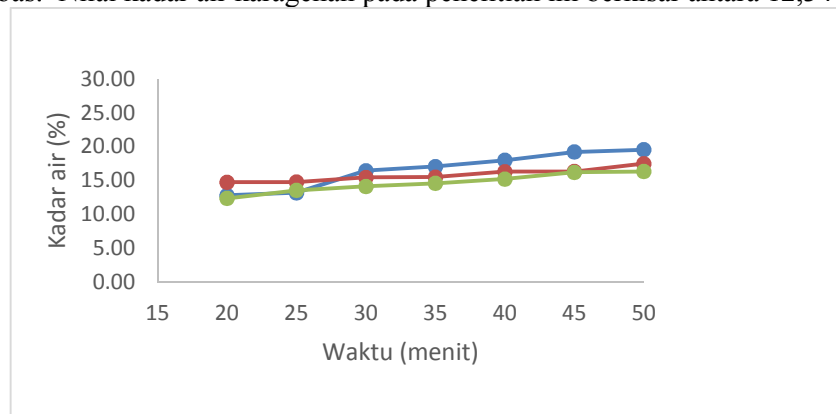
Gambar 2. Grafik Hubungan waktu dan daya getar gelombang ultrasonik terhadap *yield* karagenan

Pengaruh waktu ekstraksi dan daya getar terhadap mutu karagenan

Parameter mutu karagenan yang diuji adalah kadar air dengan AOAC 1995, viskositas dengan AOAC 1995 dan FMC Corp. 1977, dan kekuatan gel AOAC 1995 dan FMC Corp. 1977. Standar Nasional Indonesia (SNI) untuk mutu karagenan belum tersedia sehingga mutunya akan dibandingkan mutu karagenan hasil ekstraksi konvensional dan karagenan komersil.

Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin lama waktu ekstraksi maka semakin tinggi kadar air yang dihasilkan. Dalam hal ini semakin lama ekstraksi berlangsung semakin banyak air yang terikat pada karagenan. Demikian juga dengan daya getar gelombang ultrasonik, semakin rendah daya getarnya semakin tinggi kadar airnya. Tingginya kadar air pada penelitian ini kemungkinan disebabkan oleh karagenan yang bersifat hidrofilik (Syamsuari, 2006) sehingga pada kondisi penyimpanan yang lembab dan pengemasan yang kurang baik dapat menyerap air. Ketebalan bahan juga berpengaruh terhadap hasil pengeringan. Hal ini terjadi

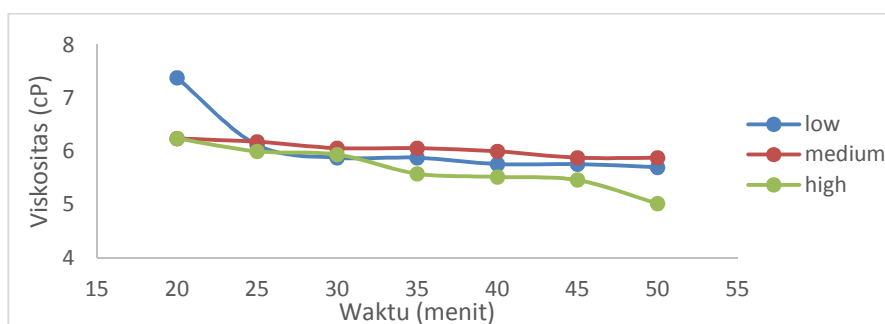
karena semakin tebal bahan, transfer massa dan panas pada bahan akan lebih sulit untuk diuapkan dibandingkan air bebas. Nilai kadar air karagenan pada penelitian ini berkisar antara 12,34%-19,54%.



Gambar 3. Grafik pengaruh waktu dan daya getar gelombang ultrasonik terhadap kadar air Kadar air pada waktu 40 menit, daya getar medium, suhu 50 °C, rasio rumput laut dengan pelarut 1:30 (kondisi pada saat nilai yield tertinggi) yaitu 16,30 % lebih kecil dari pada kadar air karagenan yang diekstraksi secara konvensional yaitu 17,61. Namun, nilainya belum memenuhi standar mutu karagenan yang ditetapkan oleh standar karagenan komersial, yaitu maksimum 14,34±0,25 (A/S Kobenhvas Pektufabrik dalam Wenno, 2009).

Pengaruh waktu ekstraksi dan daya getar terhadap viskositas

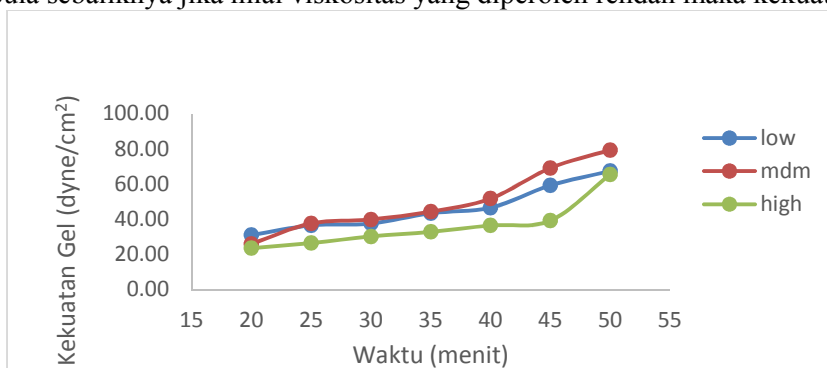
Viskositas karagenan diukur dengan viskometer *brookfield*. Hasil pengujian viskositas dengan variasi waktu dan daya getar gelombang ultrasonik tersaji dalam gambar 4.



Gambar 4. Hubungan waktu dan daya getar gelombang ultrasonik terhadap viskositas

Pada gambar 4 menunjukkan nilai viskositas karagenan semakin menurun seiring dengan bertambahnya waktu ekstraksi. Hal ini disebabkan karena viskositas karagenan berbanding lurus dengan kadar sulfatnya, dimana waktu ekstraksi yang lama mampu menurunkan kadar sulfat karagenan sehingga nilai viskositas juga semakin menurun. Adanya garam-garam yang terlarut dalam karagenan akan menurunkan muatan bersih sepanjang rantai polimer. Penurunan muatan ini menyebabkan penurunan gaya tolakan (*repulsion*) antar gugus-gugus sulfat, sehingga sifat hidrofilik polimer semakin lemah dan menyebabkan viskositas larutan menurun.

Nilai viskositas karagenan berkisar 5,02 cP – 7,38 cP. Viskositas karagenan pada waktu 40 menit , daya getar medium, suhu 50 °C, rasio rumput laut dengan pelarut 1:30 (kondisi pada saat nilai yield tertinggi) yaitu 6 cP, sedangkan viskositas karagenan hasil ekstraksi konvensional 7,74 cP. Hal ini telah memenuhi persyaratan karagenan komersil yaitu minimal 5 cP (A/S Kobenhvas Pektufabrik dalam Wenno,2009). Gambar 5 menunjukkan bahwa waktu ekstraksi berpengaruh sangat nyata terhadap nilai kekuatan gel karagenan. Dimana semakin lama waktu ekstraksi maka nilai kekuatan gel semakin tinggi karena ikatan 3,6-anhidrogalaktosa terbentuk semakin banyak. Adanya 3,6-anhidrogalaktosa menyebabkan sifat anhidrofilik dan meningkatkan pembentukan heliks rangkap sehingga terbentuk gel tinggi (Suryaningrum, 1988). Pola kekuatan gel karagenan yang dihasilkan dari beberapa kombinasi perlakuan yang diterapkan adalah tetap dan polanya berlawanan dengan viskositas tepung karagenan. Hal ini menunjukkan bahwa nilai viskositas berbanding terbalik dengan nilai kekuatan gel, yaitu jika viskositas tinggi maka kekuatan gel cenderung rendah, demikian pula sebaliknya jika nilai viskositas yang diperoleh rendah maka kekuatan gel akan tinggi.

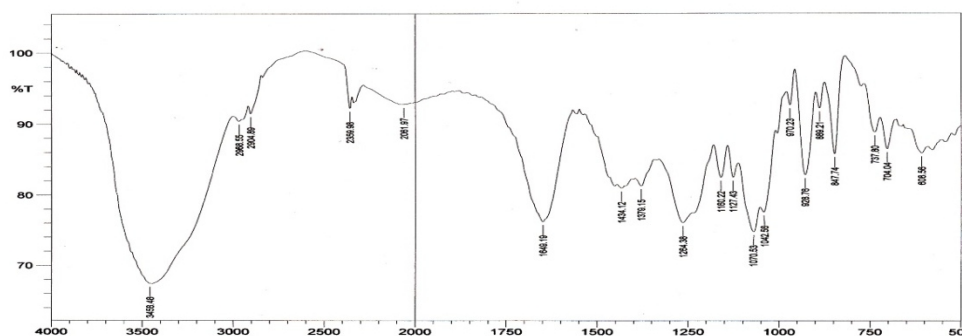


Gambar 5 Grafik Hubungan waktu dan daya getar gelombang ultrasonik terhadap kekuatan gel karagenan

Kekuatan gel karagenan tertinggi diperoleh pada kondisi optimum yaitu pada waktu 40 menit, daya getar medium, suhu 50 °C, rasio rumput laut dengan pelarut 1:30 yaitu 51,69 g/cm², sedangkan kekuatan gel karagenan hasil ekstraksi konvensional 49,55 g/cm². Hal ini belum memenuhi persyaratan karagenan komersil yaitu minimal 685 ±13,43 g/cm²(A/S Kobenhvas Pektufabrik dalam Wenno, 2009).

Identifikasi jenis karagenan

Analisis FTIR ini dimaksudkan untuk memastikan (secara kualitatif) gugus apa saja yang terdapat pada suatu senyawa. Hasil pengukuran FTIR untuk senyawa karagenan dapat dilihat pada gambar 6.



Gambar 6. Spektrum FTIR karagenan hasil percobaan

Tabel 1. Analisis panjang gelombang pada ikatan karagenan

Panjang Gelombang (1/cm)	Pita serapan gugus fungsional	Identifikasi spectrum FT-IR analisa
3200 – 3600	O-H	3458,48
1220 – 1260	Ester sulfat	1264,38
928 – 933	3,6-anhydrogalactose	928,76
840 – 850	Galactose-4-sulfate	847,74
800 – 805	3,6-anhydrogalactose-2sulfate	-
1010 – 1080	Glikosidic linkage	1042,56

Sumber: Van, 2002

semua jenis karagenan. Gugus fungsi ester sulfat dan ikatan glikosidik terdapat pada semua tipe karagenan, gugus 3,6 – anhidrogalaktosa terdapat pada karagenan tipe kappa, dan gugus galaktosa-4

sulfat terdapat pada semua tipe karagenan (Rachmaniar, 1999). Spektra FTIR menunjukkan bahwa karagenan hasil penelitian ini memperlihatkan struktur kimia karagenan jenis kappa. Karagenan yang dihasilkan dari *eucheuma cottonii* pada penelitian ini menunjukkan spektrum 1264 cm^{-1} (ester sulfat), $928,76\text{ cm}^{-1}$ (3,6-anhydrogalaktosa), dan $847,74\text{ cm}^{-1}$ (galaktosa-4-sulfat).

4. KESIMPULAN

Eksrak karagenan hasil ekstraksi konvensional *yield* sebesar 65% pada waktu 3 jam, rasio rumput terhadap pelarut 1:40 (b/b), pH 9, dan suhu $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, sedangkan pada ekstraksi dengan gelombang ultrasonik diperoleh *yield* sebesar 65,79 % pada kondisi operasi optimum yaitu waktu ekstraksi 40 menit, rasio rumput laut dengan pelarut 1:30 (b/b), suhu $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, dan daya gelombang ultrasonik medium.

Mutu karagenan hasil ekstaksi konvensional dengan kadar air 17,61 %, viskositas 7,74 cP, dan kekuatan gel $49,55\text{ g/cm}^2$ tidak jauh berbeda dengan ekstraksi menggunakan gelombang ultrasonik pada kondisi optimum dengan kadar air 16,30%, viskositas 6 cP, dan kekuatan gel $51,69\text{ g/cm}^2$

Karagenan dalam rumput laut *eucheuma cottonii* adalah jenis kappa

Waktu pengeringan perlu ditambah agar kadar air menurun, ekstraktor power sonic 445 memerlukan jeda waktu 3-6 jam untuk setiap pengambilan data, agar data tidak menyimpang, dan frekuensi gelombang ultrasonik perlu divariasikan untuk memperoleh frekuensi optimum.

5. DAFTAR PUSTAKA

- Anggadiredja, J.T., 2006. *Rumput Laut*. Jakarta: Penebar Swadaya.
- Anggadireja, J.T. Zalnika, A., Purwoto, dan Istini, S. 2008. *Rumput Laut*. Jakarta: Penebar Swadaya.
- AOAC.1995. Official Method of Analysis of the association of Official Analytical Chemist. Inc. Washington DC.
- Anonim, 1977. *Carrageenan*. USA: Marine Colloids Division, FMC. Corporation. 1-35P. Dalam Pengaruh Pencampuran Kappa dan Iota Karagenan Terhadap Viskositas dan Kekuatan Gel Karagenan Campuran. Institut Pertanian Bogor.
- Bawa, I.G.A.G, Bawa Putra, A.A, dan Laila, I.R. 2007. *Jurnal Kimia 1 (1)*: 15-20. Denpasar: Univ. Udayana. <http://abumie.wordpress.com/2007/06/28/rumput-laut-kayaserat-penuh-manfaat/> (diakses tanggal 8 Februari 2008).
- FMC Corp. 1977. *Carrageenan*. New Jersey, USA: Marine Colloid Monograph Number One.
- Glicksman, 1983. *Seaweed extracts*. Di dalam Glicksman M (ed). Food Hydrocolloids Vol II. CRC Press. Boca Raton. Florida.
- Pourhossein, A., M. Madani, and M. Shahlaei. 2009. "Valuation of an Ultrasound- assisted Digestion Method for Determination of Arsenic and Lead in Edible Citric Acid Samples by ETAAS." *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy* 54 (1) (2009): 39-44.
- Rachmaniar, 1999. Karagenen tipe lambda dalam kappa karaginofit *eucheuma alvarezii* yang dibudidayakan di Indonesia. Prosiding Pra Kipnas VII Forkom I IFI. Puspittek, Serpong, Jakarta
- Samsuari. 2006. *Penelitian Pembuatan Karaginan dari Rumput Laut Eucheuma cottonii di Wilayah Perairan Kabupaten Jeneponto propinsi Sulawesi Selatan*. Institut Pertanian Bogor.
- Sari Denni Kartika, Wardhani Dyah Hesti, Prasetyaningrum Aji, 2012, *Pengujian Kandungan Total Fenol Kapphyucus Alvarezii Dengan Metode Ekstraksi Ultrasonik dengan Variasi Suhu dan Waktu*, (online), (http://publikasiilmiah.unwas.ac.id/index.php/PROSIDING_SNST_FT/article/view/19 diakses tanggal 29 April 2017
- Suryaningrum TD. 1988. *Sifat-sifat Mutu Komoditi Rumput Laut Eucheuma cottonii dan Eucheuma spinosum*. Bogor: Institut Pertanian Bogor
- Tojo, E., Prado, J., 2003. *Chemical composition of carrageenan blends determined by IR spectroscopy combined with a PLS multivariate calibration method*. Carbohydrate Research.
- Towle, A.G., 1973. *Carrageenan*. In : R.L Whistler (Ed). Industrial Gum : Polysaccharides and Their Derivates. London: Academic Press.
- Van de Velde, F., Knudsen, S.H., Usov, A.I., Rumella, H.S., and Cerezo, A.S., 2002, ^1H and ^{13}C High Resolution NMR Spectroscopy of Carrageenans: Application in Research and Industry, *Trend in Food Science and Technology*, 13, 73-92
- Winarno, F.G., 1996. *Teknologi Pengolahan Rumput Laut*. Jakarta: PT Gramedia Pustaka Utama.