

Bioziden mikroapsularatzea eta ingurumen-osasuna

(Biocides microencapsulation and environmental health)

Rosa María Alonso, María Luz Alonso, Itziar Corral*

Kimika Analitikoa Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

* rosamaria.alonso@ehu.eus

DOI: 10.1387/ekaia.17083

Jasoa: 2016-09-05

Onartua: 2017-01-09

Laburpena: XXI. mendeko erronken artean, ingurumen-osasunean kalte egin dezake ten arazoei aurre egiteko metodo alternatiboen bilaketa aurkitzen da. Arlo honetan, mikroapsularatzearen abantaila anitzek arazo horiei aurre egiteko baliozko aukera bat erakusten dute. Abantaila garrantzitsu horien artean aurkitzen dira ingurumenean eta ugaztunetan toxikotasuna murriztea, langileen zein bezeroen manipulazioan segurtasuna hobetzea eta uretan disolbagarritasun baxua duten konposatuen sintesia uretan ahalbidetzea. Horrela, ura disolbatzaile gisa erabiliz, disolbatzaile organiko toxikoen eta garestien erabilpena ekiditen da.

Gure ikerkuntza-taldeak intsektuen izurriteen kontrolerako amuen parte izango diren produktu mikroapsularatuak sintetizatu ditu. Mikroapsularatutako produktu horiek biozida eta bioerakarle naturalak dituzte, ingurumenarentzat zein gizakiarentzat errespetagarriagoa den produktua lortzeko asmoz. Gainera, bioerakarleen erabilpenaren ondorioz, amaierako produktu komertziala selektiboagoa eta eraginkorragoa izango da espezie zehatz batzuen aurka.

Mikroapsularatutako biozidak sinergisten familiako pestizidak dira. Adibide eza-gun bat piperonilo butoxidoa da. Biozidek intsektiziden, (piretroideak, nikotinoideak, karbamatoak...), fungiziden (tebukonazola) zein pestiziden gaitasuna areagotzeko gaitasuna dute. Bioerakarle naturalak, berriz, alkoholen eta terpenoen familiako konposatu hegazkorak dira. Mikroapsularatze-metodo arinak eta errendimendu estekiometriko altukoak garatu izan dira polimeroekin, gomekin eta karbohidratoekin erabiltzeko, hala nola ihintadura bidezko lehorketa, gelifikazio ionikoa eta inklusio-komplexuen eraketako mikroapsularatze-metodoak. Era berean, konposatu aktiboen kontzentrazioak determinatzeko, metodologia analitiko ezberdinak ikertu dira eta buruguneko gas-kromatografia / masa-espektrometria detektoreko (Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry, HS-GC/MS) teknika erabiliz giro-tenperaturan eta hezetasunean konposatu hegazkorren askapenaren monitorizazioa ikertu da.

Mikroapsularatze-prozesuan lortutako aurrerapenak mugarri esanguratsu bat adierazten dute ingurumen-osasunean dauden ingurumen-arazoak ebazteko.

Hitz gakoak: ingurumen-osasuna, mikroapsularatzea, askapena.

Abstract: The search of alternative methods associated with the problems of environmental health is one of the great challenges of this century. The microencapsulation represents an acceptable choice to face this problem because of the numerous advantages which it has in this field. Among these advantages, the possibility of the reduction of the toxicity for the environment and the mammals, the increase of the security in the handling for the worker and the customer, and last but not least the possibility to synthesise hydrosoluble compounds high (the solubility increases, thus the use of toxic and expensive organic solvents is eliminated) can be found.

Our research group has synthesised microencapsulated products to be used as baits in the control of insect plagues. These baits contain biocides and natural bioattractants in order to create a more respectful product with the environment and the human being. Moreover, thanks to the use of bioattractants a commercially available more effective and selective product for particular species will be obtained.

The microencapsulated biocides are pesticides that belong to the family of the insecticides like nicotinoid and carbamates; fungicides as tebuconazole and synergists which increase the effectiveness of the pesticides, like piperonyl butoxide. On the other hand, the natural bioattractants are volatile compounds belonging to the family of terpenes and alcohols. This research group has carried out different methods of microencapsulation: spray drying, ionic gelation and inclusion complex formation. These microencapsulation methods are fast and efficient using different encapsulation agents like polymers, gums and carbohydrates. Analytical methodologies have been also developed to determine the concentrations of the active compounds and to monitor the release of bioattractants from the encapsulated product. A static headspace coupled to gas chromatography–mass spectrometry (HS-GC/MS) method has been developed and validated for this purpose.

The achieved advances in microencapsulation represent a significant milestone to solve the problems associated with environmental health.

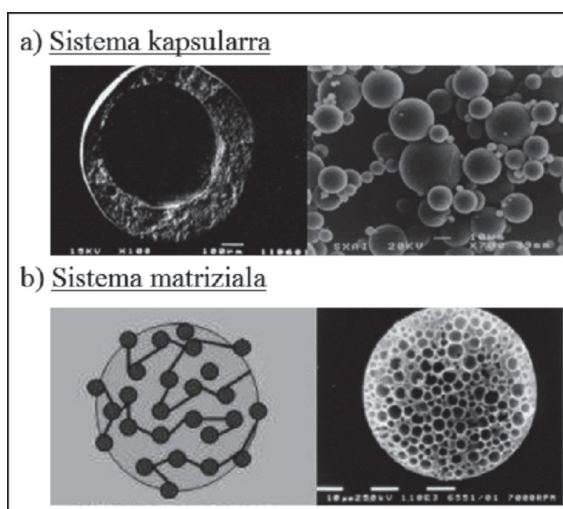
Keywords: environmental health, microencapsulation, release.

1. SARRERA

Ingurumen-osasuna orainaldian zein etorkizunean giza osasunean kalte egin dezaketen eragileen ebaluazioan, zuzenketan, kontrolean eta saihaspenetan oinarritzen da. Beraz, bere helburu aipagarrienen artean gaixotasunen prebentzioa eta osasunerako ingurumen egokien eraketa aurkitzen dira. Gaur egun, ingurumen-eragileek giza osasunean sortutako ondorio ugari daude. Ondorio horien artean, aireko kutsadurak, metalek zein pestizidek sor ditzaketen asma eta alergia bezalako arnas aparatuko gaixotasunak, sistema endokrinoan desorekak eta minbizia aurki ditzakegu [1]. Horren ondorioz, eragile horiei aurre egiteko, XXI. mendeko erronken artean substantzia kimiko horien kontrolarekin erlazionatutako metodo alternatiboen bilaketa aurkitzen da, berezko orekan eragin gabe eta toxikotasun maila murriztuz. Gainera, substantzia kimikoen erabilerari dagozkion Europar Batasuneko gidalerroek ingurumenarekiko propietate errespetagarriagoak

dituzten molekula berrien ikerketei garrantzia ematen diete. Zentzu honetan mikrokapsularatzeak aukera anitzak eskaintzen ditu [2].

Mikrokapsularatze-prozesua substantzia aktibo bat mintz batez inguratzean datza, kanpoaldearekin kontaktu zuzena saihestuz, eta ondoren, askapen kontrolatu bat eskainiz. Modu honetan, prozesu horren bitartez bi egitura ezberdin sor daitezke. 1. irudian ikus daitezkeen moduan, lehenengo sisteman substantzia aktiboa geruza mehe batek sorturiko gordekin trinko baten bidez estalita aurkitzen da eta sistema mota horri sistema kapsularra deritzo. Bigarren sisteman, aldiz, substantzia aktiboa matrize polimeriko batean barreiatuta edo sakabanatuta dago eta sistema matrizial izenarekin ezagutzen da [3,4].



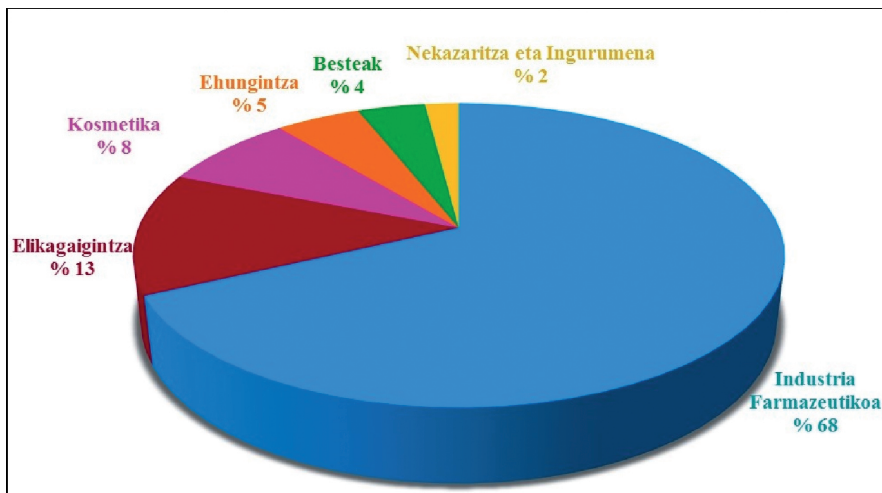
1. irudia. Mikrokapsularatze-prozesuaren ondorioz sor daitezkeen egitura motak: (a) sistema matriziala eta (b) sistema kapsularra, mikroskopia elektronikoren bidez aztertuta (iturria: Benita S. Microencapsulation: Methods and industrial applications, 1996, Marcel Dekker, New York).

Mikrokapsularatzearen jatorria 1931. urtean ezartzen da, gelatinazko mikrokapsularatuak sortzeko deritzon «koazerbazio» prozesuaren lana argitaratu zenean. Hurrengo 40 urteetan teknika horrek zenbait aldakuntza pairatu izan zituen eta bere aplikazio nabarmenena kalko-paperaren elabroraziorako koloratzaileak kapsularatzera bideratu zen. Paper horretan mikrokapsularatuen geruza mehe baten itsaspenean datza, non boligrafoak paperaren gainean egiten duen presioak mikrokapsularatuen apurketak eragiten dituen, konposatuak askatuz eta kopia-orrian inprimaketa utziz.

Une horretatik aurrera, teknika hori ikerkuntza ugarien xedea izan da, azken hamar urteetan mikrokapsularatzeari buruzko argitalpenen areagotzeak erakusten duen moduan (2. irudia). Areagotze hori zenbait arlotan gertatu izan da, hala nola, industria farmazeutikoan, ingurumenean, kosmetikan eta higienean (3. irudia) [3,5,6].



2. irudia. Mikrokapsularatze arloko argitalpen zientifikoaren bilakaera azken 10 urteetan (iturria scifinder, hitz gakoak: microencapsulation) [7].



3. irudia. Mikrokapsularatze-teknikaren aplikazio-eremuak.

Lan honen helburua ingurumen-osasunarekin erlazionatutako arazoan irtenbideentzat mikrokapsularatze-prozesuak eskaintzen dituen aplikazioen ikuspegi orokorra eskaintzea da. Mikrokapsularatze-prozesuaren egiazta-penerako, kapsulatutako produktua karakterizatzeko eta askapen-prozesua ikertzeko teknika analitikoak deskribatzen ditu. Gainera, ikerkuntza-taldeak gai honetan burututako ikerkuntzak laburbiltzen ditu, euli arruntan izurritea eragozteko produktu mikrokapsularatu zehatz baten sintesia azalduz.

2. MIKROKAPSULARATZE METODOAK

Mikrokapsularatze-prozesua gauzatzeko kontuan izan behar dira kapsulatuko diren substantzien eta agente kapsulatzaileen propietate fisiko-kimikoak, mikrokapsularatze produktuaren amaierako aplikazioa, partikula tamaina, askapen-mekanismoa eta prozesuaren kostua [3, 8].

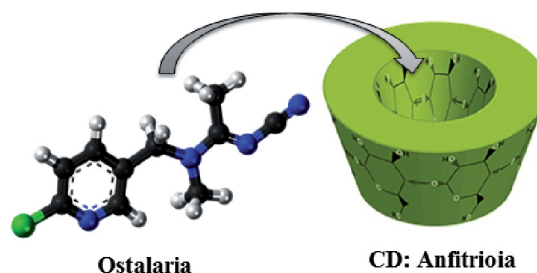
Agente kapsulatzaile erabilien artean ondoko hauek aurkitzen dira:

- Material ezorganikoak, silikatoak, adibidez [9].
- Lipidoak, esate baterako, parafinak, koipeak, ezkoak eta olioak [10].
- Proteinak, adibidez, glutena, kaseina, albumina, soja, kaseinatoak eta gelatina [11,12].
- Gomak, hala nola sodio alginatoa eta goma arabigoa [13,14].
- Polimero naturalak eta sintetikoak, esaterako, erretxina binilikoak eta akrilikoak [15].
- Karbohidratoak, adibidez, sakarosa, almidoia eta ziklodextrinak [2,16].
- Behin agente kapsulatzailea hautatuta, mikrokapsularatzea aurrera eramateko metodoa aukeratu behar da. Horretarako hainbat mikrokapsularatze metodo aurkitzen dira eta sortutako egitura motaren arabera sailkapena gauzatu daiteke (1. irudia): sistema kapsularra edo matriziala, 1. taulan adierazten den moduan [3].

1. taula. Amaierako mikrokapsulatuaren egituraren arabera kapsularatze-metodoak.

Mikrokapsularatze metodoa	Kapsulatu mota
Estaltzea	Kapsularra
Koazerbazioa	Kapsularra
Liposomen harrapaketa	Kapsularra
Polimerizazio interfaziala	Kapsularra
Gelifikazio ionikoa	Kapsularra edo matriziala
Ihinzadura bidezko lehorketa	Matriziala
Estrusioa	Matriziala
Erauzketa-disolbatzailearen lurrunketa	Matriziala
Inklusio-komplexuen eraketa	Matriziala

Agente kapsulatazailer gisa ziklodextrinak erabiltzen diren kasuetan, kapsularatzeak inklusio-komplexuen eraketan oinarritzen dira, ostalari:anfritrioi mota konplexua eratuz, 4. irudian agertzen den moduan [2,3,16-21].



4. irudia. Ostalari:anfritrioi motako inklusio-komplexu bidezko eraketa ziklodextrinak (CD) agente kapsulatazailer gisa erabilia.

3. PROZESUAREN EGIAZTAPENA ETA MIKROKAPSULARATUTAKO PRODUKTUAREN KARAKTERIZAZIOA GAUZATZEKO TEKNIKA ANALITIKOAK

Osagai aktiboak mikrokapsularatuta izanda, amaierako produktuaren egiaztapenari zein karakterizazioari dagozkien ikerketak gauzatu behar dira. Horretarako, teknika anitzak aurkitzen dira. Disoluzioan dauden produktuen kasuan, erabilienak erresonantzia magnetiko nuklearrak (*nuclear magnetic resonance*, NMR), mono eta bidimentsionalak, [3,18,19,22,23] eta argi-dispersio dinamikoko teknika (*dynamic light scattering*, DLS) [17,20] dira. Egoera solidoko produktuak dira Fourier-en transformatu bidezko espektroskopia infragorria (*Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR) [14,20], termogravimetria analisisa (*Thermogravimetric analysis*, TGA), analisi termiko diferentziala (*Differential thermal analysis*, DTA) [9,14,17,20], ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa (*Scanning electron microscopy*, SEM) [10-12,14,17], errazketazko kalorimetria diferentziala (*Differential scanning calorimetry*, DSC) [14,17,18,21], X izpien difrakzioa (*X-ray powder diffraction*, XRD) eta monokristalezko X izpiak [3,24,25].

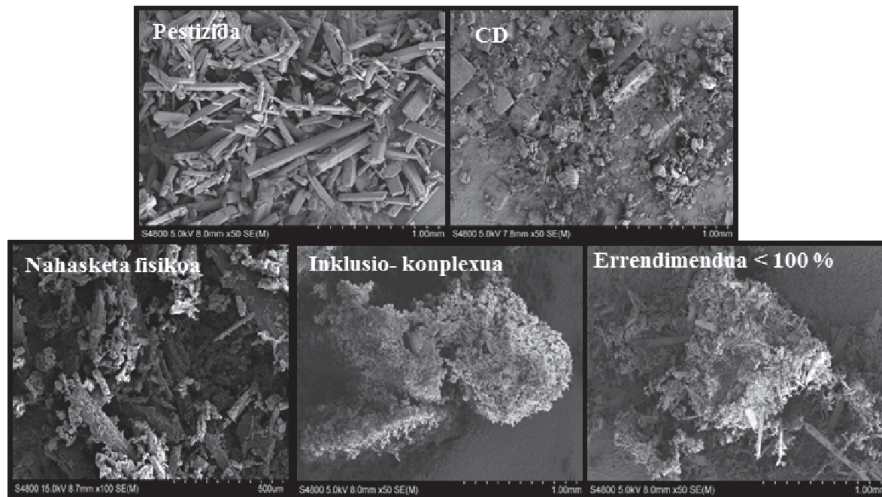
5. irudian jasotzen da teknika analitiko bakoitzean ziklodextrinak (CD) erabiliz inklusio-komplexuen eraketa bidezko mikrokapsularatze-prozesua egiaztatzeke eta kapsulatutako produktua karakterizatzeko aplikatutako irizpideen laburpena. Helburu horrekin mikrokapsularatze-produktuaren proportzio berdinean analitoaren eta agente kapsulatazailer arteko nahas-

<p>RMN-H monodimentsionala</p> <p>Nahasketa fisikoa eta inklusio-komplexuaren protoiaren seinalean lekualdatze kimikoen aldaketa txikien lorpena</p>	<p>RMN-H bidimentsionala</p> <p>- ROESY. Protoien artean eratzen diren erlazio espazialen ezagutza inklusio-komplexuan sortzen diren loturak egiaztatzeko.</p> <p>- DOSY. Analito askearen difusio-koefizientea kapsulatutako analitoaren handiagoa dela oharatzeko.</p>	<p>DLS</p> <p>Disoluzioan dauden partikulen tamainaren distribuzioaren bidezko partikularen tamainaren determinazioa.</p>
<p>DSC</p> <p>Inklusio-komplexuaren termogramen analitoaren berariazko gailur termikoaren desagertarazpena</p>	<p>FTIR</p> <p>Inklusio-komplexuan ostalariaren banda bereizgarria ez agertzearen frogapena, baina bai nahasketa fisikoaren kasuan.</p>	<p>TGA</p> <p>Ziklodextrinetan ostalariaren kokapenaren ondoriozko ur molekulen eliminazioaren determinazioa.</p>
<p>DTA</p> <p>Inklusio-komplexuan 230 °C-tan gailur endotermikoaren desagertarazpena. Hori CD molekulen aldaketaren adierazgarri da.</p>	<p>SEM</p> <p>Nahasketa fisikoen bidez lortutako produktuen eta kapsulatutakoen arteko bereizgarri morfologikoen azterketa.</p>	<p>XRD</p> <p>Difraktogramen profil ezberdinen azterketa</p>

5. irudia. Mikrokapsularatze-prozesuan parte hartzen duten konposatu libre, nahasketa fisikoa eta inklusio-komplexua egiaztatzeko eta kapsulatutako produktua karakterizatzeko teknika analitiko ezberdinetan aplikatutako irizpideen laburpena.

keta fisikoa prestatu behar da eta aurretik aipatutako teknika instrumental bakoitza aplikatu behar zaizkio. Era berean konposatu libreak (analitoa eta agente kapsulatzailea bakoitza bere aldetik) analizatu behar dira eta nahasketa fisikoan, substantzia aktiboan eta agente kapsulatzailean lortutako emaitzak kapsulatutako produktuarekin alderatuko dira.

Adibide gisa, 6. irudian mikroskopia elektronikoaren bidez (SEM) lortutako pestiziden, CDen, nahasketa fisikoen eta CD bidez mikrokapsularatutako pestiziden irudiak agertzen dira [17]. Nahasketa fisikoaren eta kapsulatuaren morfologiaren arteko ezberdintasunak beha daitezke. Nahasketa fisikoan konposatu askeak ikusiko dira, zehatz-mehatz, pestizida eta CD batuketa eta kapsularatuaren kasuan, aldiz, kapsularatzailea. Gainera, teknika horren bidez kapsularatuaren erreakzioaren errendimendua erabatekoa izan den edo ez ikus daiteke, azken irudian ikus daitezkeen moduan nahasketa fisikoan ikus daitezkeen analitoaren egitura berdina agertzen direlako.



6. irudia. Pestiziden, CDen, konposatu bien nahasketa fisikoaren, pestizida:ziklodextrina bidezko inklusio-komplexua eta % 100 baino baxuagoko errendimenduko produktu mikrokapsularatuen SEM bidezko irudiak.

4. ASKAPENAREN IKERKETA

Behin produktu mikrokapsulatua lortuta, aplikazioetan erabiliko diren baldintza berdinetan askapen-prozesuaren ikerketa gauzatu behar da. Horretarako, denboran zehar askaturiko analito kopurua kuantifikatu behar da, betiere izango duten aplikazioetarako zehaztutako baldintzen arabera.

Askatutako ehuneko zehazteko teknika analitikoa hautatu aurretik, printzipio aktiboaren propietate fisiko-kimikoak aztertu behar dira, hala nola, disolbagarritasuna uretan, irakite-tenperatura eta polaritatea. Molekula gehienek analizirako (ez-hegazkorak), teknika analitiko erabilienak dira ultramore-ikusgai espektrofotometria (*Ultraviolet-visible spectrophotometry*, UV-Vis) [26,27] eta likido-kromatografia (*Liquid chromatography*, LC) [27,28] diodo ilara detektorearekin (*Diode array detector*, DAD) edo masa-espektrometria (*Mass spectrometry*, MS) [28-30] bidez akoplatutako teknikak. Orokorrean, teknika analitiko horiek lagin tratamendu moduan, alde aurreko diluzio-fase bat soilik behar izaten dute. Konposatu organiko hegazkorren analizirako, aldiz, erauzketa-teknika mota ezberdinak erabil daitezke: buruguneko erauzketa (*Headspace*, HS) [31, 32], buruguneko erauzketa dinamikoa (*Dynamic Headspace*, DHS) [26], burugune anitzeko erauzketa (*Multiple Headspace*, MHS) [29, 30], fase solidoko mikroerauzketa (*Solid Phase Microextraction*, SPME) [26, 29, 30, 33] eta irabiagailu magnetikoaren bidezko erauzketa solidoa (*Stir Bar Sorptive Ex-*

traction, SBSE) [26]. Erauzketa burutu ondoren, analisia aurrera eramateko gehienetan gas-kromatografia (*Gas chromatography*, GC) erabiltzen da, konposatuen propietateen arabera detektore mota ezberdinetara akoplatuta egon daitekeena [26, 29-33]. Detektore erabilienean artean gar bidezko ionizazio bidezko detektorea (Flame ionization detector, FID) [31, 32] edota masa-espektrometria (MS) [28-30] aurkitzen dira, azken urteetan azken horren erabilera areagotzen ari delarik.

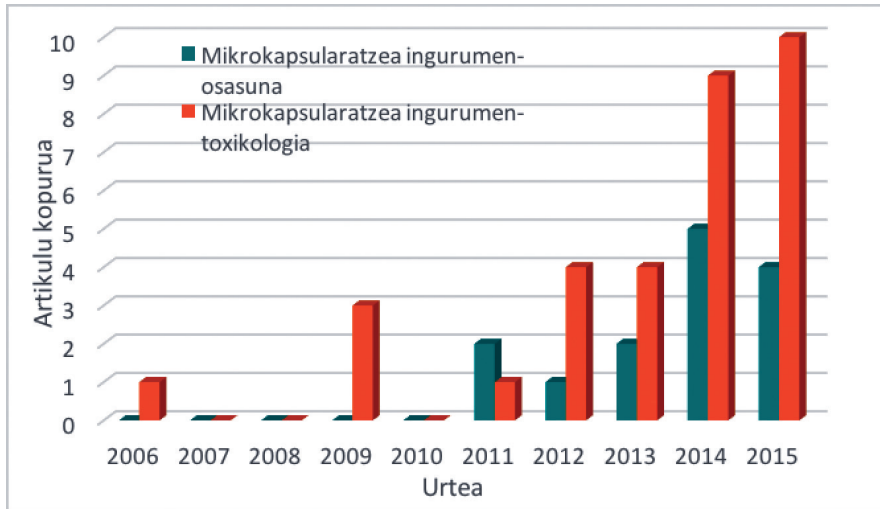
5. MIKROKAPSULARATZEAREN APLIKAZIOAK INGURUMEN-OSASUNEAN

Mikrokapsularatze-teknikaren abantailek ingurumen-osasunean ezarpen arrakastatsua eragin dute. Ingurumen-osasunari dagozkion abantailen artean ondorengoak aurkitzen dira [3, 34-36]:

- Kapsulatzailearen babesagatik eta substantzia mikrokapsulatuaren askapen-kontrolatuagatik konposatu aktiboaren beharrezko kantitate murrizketa, horrekin ugaztunei eta ingurumenari toxikotasuna murriztuz.
- Langileen zein bezeroen manipulazioan segurtasunaren gehikuntza.
- Lanaren aurrezpena, aplikazio tarte handiagoak ahalbidetzen direlako.
- Substantzia kimiko mikrokapsulatuaren aldaketa: uretan disolbagarritasuna areagotzen da, ur-disolbagarritasun baxua duten konposatuen sintesia ahalbidetuz. Modu honetan, ura disolbatzaile gisa erabiliz, disolbatzaile organiko toxikoen eta garestien erabilpena deuseztatzen da.
- Oxigenoarekiko eta argiarekiko sentikorrek diren substantzien egonkortasuna.
- Desiragarria ez den zaporearen edota usainaren maskarapena.
- Oxidazioaren zein mikroorganismoen, beroaren eta hezetasunaren bidezko degradazioen kontrako babespena.
- Konplexuaren bapore-presioaren murrizketaren ondoriozko konposatu hegazkorren finkapena.
- Pestizida likidoen solidifikazioa, manipulazioan erraztasuna handituz.

Aipatutako abantailez gain, mikrokapsularatzearen aplikazioak molekula toxiko anitzen kapsulatzearen ondorioz ureko, aireko zein lurzoruko erremediazioa ahalbideratzen da, hala nola, metal astunak, hazkunderen atzeratzaileak, uxagarriak, sinergistak edota pestizida moduko molekulak [2,17]. Ingurumen-osasunean zein toxikologian mikrokapsularatze arloaren bilakaera azken 10 urteetan areagotu egin da, 7. irudian ikus

daitekeen moduan [7]. Handiagotze horretarako teknikaren hobekuntzak, produktu biodegradagarrien erabilpena eta, beraz, prozesuaren kostuaren murrizketa esanguratsua kontuan hartu behar dira.



7. irudia. Ingurumen-osasunean zein ingurumen-toxikologian mikrokapsularatze arloaren argitalpen zientifikoaren bilakaera azken 10 urteetan (iturria scifinder, hitz gakoak: microencapsulation environmental health, microencapsulation environmental toxicology) [7] (iturria cas.org).

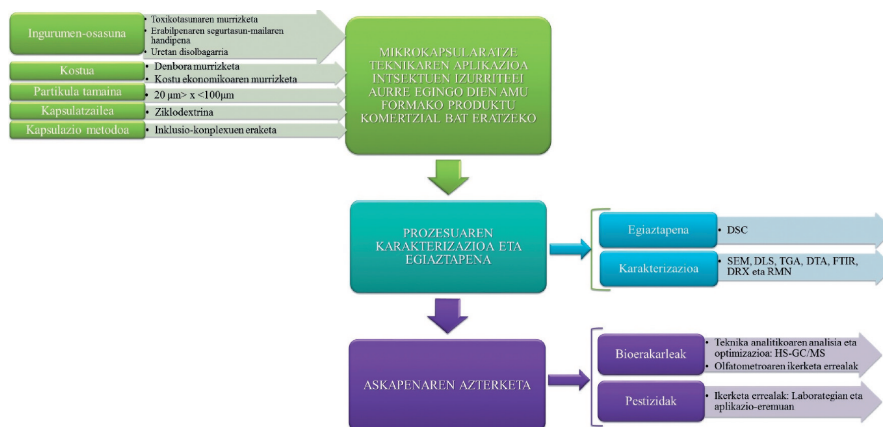
Ingurumen-osasunaren arloan Euskal Herriko Unibertsitateko (UPV/EHU) Zientzia eta Teknologia Fakultateko Kimika Analitikoko Saileko FARMARTEM ikerkuntza-taldeak mikrokapsularatze metodo arinarekin eta errendimendu estekiometriko altuarekin optimizatu du ingurumen-osasunaren arloan aplikatzeko. Zehazki, intsektuen izurriteei aurre egiteko diseinatutako amuen parte izango dira barne guneeetan, eskoletan, etxeetan eta ospitaletan erabiltzeko. Modu horretan gizakiekiko produktuen kontaktu zuzena ekidin egiten da. Lan hau kimika esparruko enprekin izandako elkarlanaren ondorioa da, hala nola Orozkoko (Bizkaia) DTS-OABE S.L. enpresarekin izandako elkarlana.

Izurriteen desagertarazpenaren kezka gizakientzat gero eta handiago da. Lan hau kapsulatutako intsektizida produktuak lortzeaz gain, intsektizidaren eraginkortasuna areagotu egiten da izurrite ezberdinen kontrol espezifikoa lortuz, beste espezieen oreka naturalean kalterik egin gabe. Helburu horrekin, ikerkuntza landare naturaletatik eratorritako erakarleak amaierako produktu baten parte izatera bideratu da. Modu horretan, erakarleak poliki-poliki askatuz joango dira helburuzko espeziea erakarrit eta amua

eraginkorragoa bilakatuz. Konposatu hegazkor eta erakarle horiek ikerkuntza-taldeak kualitatiboki eta kuantitatiboki erauzi eta analizatu ditu [30] eta, gainera, DTS-Oabe enpresa kolaboratzaileak olfatometro bat diseinatu du, intsektuekin konposatu horiek erakartzeko zein uxatzeko gaitasuna aztertzeke [37].

Substantzia aktiboen propietate fisiko-kimikoak kontuan izanik, agente kapsulatzaile gisa polimeroak (alkohol polibinilikoa), gomak (sodio alginatoa) eta karbohidratoak (almidoia eta ziklodextrinak) aukeratu dira eta agente kapsulatzailearen arabera, mikrokapsularatze metodo ezberdinak hautatu dira: ihintzadura bidezko lehorketa, gelifikazio ionikoa eta inklusio-komplexuen eraketa, hurrenez hurren.

Jarraian, prozesu osoa laburbiltzen da (8. Irudia) fluxu-diagrama baten bidez, adibide moduan, ziklodextrinak erabiliz bioerakarleen eta pestiziden mikrokapsularatze-prozesuaren azterketaren kasu zehatz bat adierazten da euli arruntan aurkako amaierako amu espezifiko baten parte izango dena.



8. irudia. Ziklodextrinen bidezko pestiziden eta bioerakarleen mikrokapsularatze-prozesua aurrera eramateko jarraitutako fluxu-diagrama.

Euli arruntaren erakarleak diren eta landareetatik isolatutako konposatu hegazkorren eta pestiziden arteko mikrokapsularatzea gauzatzeko agente kapsulatzaile gisa erabiltzen diren ziklodextrinetatik β -ziklodextrina hautatu da. Mikrokapsularatze metodo gisa inklusio-komplexuen eraketa erabili da eta sistema matriziala deritzon egitura lortu da.

Erabilitako mikrokapsularatze-prozesua errendimendu estekiometrikoki altuko prozesu oso arina da, 15 minutukoa besterik ez eta sintesia gauzatzeko disolbatzaile bakarra ura duena.

Amaierako partikularen tamaina SEM eta DLS tekniken bidez aztertu da, eraturako produktuaren propietateek eragin handia baitute. Intsektuen izurriteei aurre egiteko, kontuan izan behar da amaierako partikularen tamainarik txikiena lortu behar dela; horrela, animaliek gutxiago detektatuko dute eta bere azaleraren erabilpena handiagoa izango da. Ondorioz, orokorrean partikularen batez besteko diametroa 100 mikra baino txikiagoa izan beharko litzateke. Hala ere, arnasketa bidezko toxikotasuna eta airearen ondoriozko hegazkortasun-galerak ekiditeko, partikularen tamainak 20 mikra baino handiagoa izan behar du. Ikerkuntza-taldeek optimizatutako mikrokapsularatze-prozesuaren ondorioz lortutako partikularen tamaina egokia da, 50 mikrakoa baita.

Azkenik, askapen-prozesuan hainbat erakarleren kontzentrazioa determinatu ahal izateko, erabilitako buruguneko gas-kromatografia-masa-espektrometria detektorearen (HS-GC/MS) bidezko metodo analitikoa optimizatu eta balioztatu da.

Gaur egun, giro-tenperaturako eta hezetasuneko konposatu erakarleen askapenaren monitorizazioaren ikerketa abian dago.

6. ONDORIOAK

Mikrokapsularatze-prozesuan lortutako aurrerapenek mugari esanguratsua adierazten dute ingurumen-osasunean dauden ingurumen-arazoak ebazteko.

Alde batetik, intsektiziden kapsulazioak langilearen eta printzipio aktiboaren arteko kontaktu zuzena saihesten du, lanpostuan giza osasunarentzat arriskua ekidinez. Gainera, likidoak zein likatsuak diren zenbait pestizida daude eta mikrokapsularatze-prozesuak solido bilakatzen ditu, maneiatzeko erraztasuna lortuz. Era berean, produktuaren nahigabeko isurketen aurrean, portaera eta erremedioa errazten du. Kapsulatuta egotean, pestiziden mugimendua ingurunean moteltzen da eta ondorioz, erremedio-metodoen aplikazioentzat erantzun-denbora handitu egiten da. Nolanahi ere, sortutako eragina txikiagoa eta ingurumenarentzat onargarriagoa izango litzateke.

Gainera, metodo hau uretan gauzatzen da eta disolbatzaile organikoak ez dira erabiltzen, daukaten toxikotasun maila eta kostu altua saihestuz.

Beste aldetik, eraturako litzatekeen produktuak inpaktu ekologikoa murrizten lagundu lezake. Mikrokapsularatze-prozesuak agente kapsulatzaile biodegradagarriak erabiltzen dituenek, pestizida babestu eta maskaratzeko dute.

Azkenik, aipagarria da pestizida pixkanaka-pixkanaka askatuz joango dela eta modu honetan aplikazio puntuetan ez dira produktuaren kantitate

handiak erabili behar. Hau da, prozesu horrek pestiziden denboraldiko dosifikazioa ahalbidetzen du eta, beraz, bere ingurunekeo dispersioak kontaminazio zehatzen prozesuak saihesten ditu.

7. ESKER ONAK

Egileek eskerrak ematen dizkiete Euskal Herriko Unibertsitateari (UFI 11/23) eta Eusko Jaurlaritzari (Project IT789/13) laguntza ekonomikoagatik eta SGIkeri laguntza teknikoagatik (UPV/ EHU, MICINN, GV/ EJ, ERDF eta ESF).

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] WHO LIBRARY CATALOGUING-IN-PUBLICATION DATA. 2009. *Manual for the public health management of chemical incidents*. Geneva, Switzerland.
- [2] HO, T. M., HOWES, T. eta BHANDARI, B. R. 2014 «Encapsulation of gases in powder solid matrices and their applications: A review». *Powder Technology*, **259**, 87-108.
- [3] ALONSO, M. L. 2011 «Microencapsulación de Biocidas». *Tesis Doctoral en la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/ EHU)*.
- [4] CIOBANU, A., MALLARD, I., LANDY, D., BRABIE, G., NISTOR, D., eta FOURMENTIN, S. 2012 «Inclusion interactions of cyclodextrins and crosslinked cyclodextrin polymers with linalool and camphor in *Lavandula angustifolia* essential oil». *Carbohydrate Polymers*, **87**, 1963-1970.
- [5] PARZANESE, M. 2011 «Tecnologías para la Industria Alimentaria: Microencapsulación». *Alimentos Argentinos-MinAgri*, **20**, 1-12.
- [6] MARTINS, I. M., BARREIRO, M. F., COELHO, M. eta RODRIGUES, A. E. 2014 «Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications». *Chemical Engineering Journal*, **245**, 191-200.
- [7] <https://scifinder.cas.org/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsf> 2016/05/28an eguneratua.
- [8] KAUSHIK, P., DOWLING, K., BARROW, C. J. eta ADHIKARI, B. «Microencapsulation of omega-3 fatty acids: A review of microencapsulation and characterization methods». *Journal of Functional Foods*, **19**, 868-881.
- [9] HE, F., WANG, X. eta WU, D. 2014 «New approach for sol-gel synthesis of microencapsulated n-octadecane phase change material with silica wall using sodium silicate precursor». *Energy*, **67**, 223-233.
- [10] KAPUŚNIAK, J. eta TOMASIK, P. 2006 «Lipid microencapsulation in starch» *Journal of Microencapsulation*, **23**, 341-348.

- [11] LI, Z., XU, F., LI, Q., LIU, S., WANG, H., MÖHWALD, H., eta CUI, X. 2015 «Synthesis of multifunctional bovine serum albumin microcapsules by the sonochemical method for targeted drug delivery and controlled drug release». *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **136**, 470-478.
- [12] MAHDAVIA, S. A., JAFARI, S. M. eta CUI, X. 2015 «Microencapsulation optimization of natural anthocyanins with maltodextrin, gum Arabic and gelatin». *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **136**, 470-478.
- [13] ARSLAN, S., ERBAS, M., TONTUL, I. eta TOPUZ, A. 2015 «Microencapsulation of probiotic *Saccharomyces cerevisiae* var. *boulardii* with different wall materials by spray drying». *LWT - Food Science and Technology*, **63**, 685-690.
- [14] BELŠČAK-CVITANOVIĆ, A., BUŠIĆ, A., BARIŠIĆ, L., VRSALJKO, D., KARLOVIĆ, S., ŠPOLJARIĆ, I., VOJVODIĆ, A., MRŠIĆ, G. eta KOMES, D. 2016 «Emulsion templated microencapsulation of dandelion (*Taraxacum officinale* L.) polyphenols and β -carotene by ionotropic gelation of alginate and pectin». *Food Hydrocolloids*, **57**, 139-152.
- [15] VERGARO, V., SCARLINO, F., BELLOMO, C., RINALDI, R., VERGARA, D., MAFFIA, M., BALDASSARRE, F., GIANNELLI, G., ZHANG, X., LVOV, Y.M. eta LEPORATTI, S. 2011 «Drug-loaded polyelectrolyte microcapsules for sustained targeting of cancer cells». *Advanced Drug Delivery Reviews*, **63**, 847-864.
- [16] PINHO, E., GROOTVELD, M., SOARES, G. eta HENRIQUES, M. 2014 «Cyclodextrins as encapsulation agents for plant bioactive compounds». *Carbohydrate Polymers*, **101**, 12-135.
- [17] ALONSO, M. L., LAZA, J. M., ALONSO, R. M., JIMÉNEZ, R. M., VILAS, J. L. eta FAÑANÁS, R. 2014 «Pesticides microencapsulation. A safe and sustainable industrial process». *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **89**, 1077-1085.
- [18] PINHO, E., GROOTVELD, M., SOARES, G. eta HENRIQUES, M. 2014 «Cyclodextrins as encapsulation agents for plant bioactive compounds». *Carbohydrate Polymers*, **101**, 121-135.
- [19] JAHED, V., ZARRABI, A., BORDBAR, AK. eta HAFEZI, M. S. 2014 «NMR (1H, ROESY) spectroscopic and molecular modelling investigations of supramolecular complex of β -cyclodextrin and curcumin». *Food Chemistry*, **165**, 241-246.
- [20] CABRAL, H. M. 2010 «A review on cyclodextrin encapsulation of essential oils and volatiles». *Flavour and Fragrance Journal*, **25**, 313-326.
- [21] ALONSO, M. L., RECIO, G., ALONSO, R.M., JIMÉNEZ, R.M., LAZA, J.M., VILAS, J.L. eta FAÑANAS, R. 2012 «Advantages of biocides- β -cyclodextrin inclusion complexes against active components». *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **92**, 963-978.
- [22] ZHOU, S. Y., MA, S. X., CHENG, H. L., YAN, L. J., CHEN, W., YIN, Y. Q., SHI, Y. M. eta YANG, X. D. 2014 «Host-guest interaction between pinocembrin and cyclodextrins: Characterization, solubilization and stability». *Journal of Molecular Structure*, **1058**, 181-188.

- [23] ZHAO, R., TAN, T. eta SANDSTRÖM, C. 2011 «NMR studies on puerarin and its interaction with beta-cyclodextrin». *Journal of Biological Physics*, **37**, 387-400.
- [24] MENTZAFO, S. D., MAVRIDIS, I.M, LE BAS, G. eta TSOUCARIS, G. 1991 «Structure of the 4-tert-butylbenzyl alcohol- β -cyclodextrin complex. Common features in the geometry of β -cyclodextrin dimeric complexes». *Acta Crystallographica Section B*, **47**, 746-757.
- [25] TSORTEKI, F., BETHANIS, K., PINOTSIS, N., GIASTAS, P. eta MENTZAFOS, D. 2005 «Inclusion compounds of plant growth regulators in cyclodextrins. V. 4-Chlorophenoxyacetic acid encapsulated in β -cyclodextrin and heptakis(2,3,6-tri-O-methyl)- β -cyclodextrin». *Acta Crystallographica Section B*, **61**, 207-217.
- [26] LIU, X., YIN, J., ZHU, L., ZHAO, G. eta ZHANG, H. 2011 «Evaluation of a magnetic polysulfone microcapsule containing organic modified montmorillonite as a novel solid-phase extraction sorbent with chlorophenols as model compounds» *Talanta*, **85**, 2451-2457.
- [27] RIVAS, I. P., GIL-ALEGRE, M. E. eta TORRES-SUÁREZ, A. I. 2006 «Development and validation of a fast high-performance liquid chromatography method for the determination of microencapsulated pyrethroid pesticides». *Analytica Chimica Acta*, **557**, 245-251.
- [28] OTÁLORA, M. C., CARRIAZO, J. G., ITURRIAGA, L., NAZARENO, M. A. eta OSORIO, C. 2015 «Microencapsulation of betalains obtained from cactus fruit (*Opuntia ficus-indica*) by spray drying using cactus cladode mucilage and maltodextrin as encapsulating agents». *Food Chemistry*, **187**, 174-181.
- [29] SAN ROMÁN, I., ALONSO, M.L., BARTOLOMÉ, L. eta ALONSO, R.M. 2014 «Headspace Gas Chromatography Methods and their Potential Industrial Applications». *Current Chromatography*, **1**, 100-121.
- [30] SAN ROMÁN, I., ALONSO, M.L., BARTOLOMÉ, L., ALONSO, R.M. eta FAÑANÁS, R. 2014 «Analytical strategies based on multiple headspace extraction for the quantitative analysis of aroma components in mushrooms». *Talanta*, **123**, 207-217.
- [31] POLAVARAPU, S., OLIVER, C. M., AJLOUNI, S. eta AUGUSTIN, M. A. 2011 «Physicochemical characterisation and oxidative stability of fish oil and fish oil-extra virgin olive oil microencapsulated by sugar beet pectin» *Food Chemistry*, **127**, 1694-1705.
- [32] LI, J., SHAO, S., SOLORZANO, M., ALLMAIER, G. J. eta KURTULIK, P. T. 2009 «Determination of the residual ethanol in hydroalcoholic sealed hard gelatin capsules by static headspace gas chromatography with immiscible binary solvents» *Journal of Chromatography A*, **1216**, 3328-3336.
- [33] JAMRÓGIEWICZ, M., WIELGOMAS, B. eta STRANKOWSKI, M. 2014 «Evaluation of the photoprotective effect of β -cyclodextrin on the emission of volatile degradation products of ranitidine». *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **98**, 113-119.

- [34] SINGH, M.N., HEMANT, K.S.Y., RAM, M. eta SHIVAKUMAR, H.G. 2010 «Microencapsulation: A promising technique for controlled drug delivery». *Journal of Research in Pharmaceutical Sciences*, **5**, 65-77.
- [35] WANG, B., SHENG, H., SHI, Y., HU, W., HONG, N., ZENG, W., GE, H., YU, X., SONG, L. eta HU, Y. 2015 «Recent advances for microencapsulation of flame retardant». *Polymer Degradation and Stability*, **113**, 96-109.
- [36] OXLEY, J. 2015 «Microencapsulation: Guide to Industrial Applications» *Bioencapsulation Innovations*.
- [37] ETXANIZ, A. 2014 «Bioatrayentes específicos para el control de insectos sinantrópicos». *Tesis de Máster Universitario Oficial de Análisis Forense. 25 Universidad del País Vasco (UPV/EHU)*.