

УДК 340.67

А.Н. Брон, заместитель начальника отдела —
начальник сектора Научно-исследовательского экспертно-
криминалистического центра при ГУМВД Украины
в Донецкой области

Н.Е. Завьялова, эксперт Научно-исследовательского
экспертно-криминалистического центра при
ГУМВД Украины в Донецкой области

КАПСАИЦИН: СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Освещены свойства и приведены отдельные методы исследования наиболее распространенного отравляющего вещества раздражающего действия — капсаицина.

Ключевые слова: отравляющие вещества раздражающего действия (ОВРД), капсаицин, пробоподготовка, капельный анализ, тонкослойная хроматография и хромато-масс-спектрометрия.

Висвітлено властивості та наведено окремі методи дослідження найбільш розповсюдженої отруйної речовини дратівної дії — капсаїцину.

Properties and some methods of examination of irritant capsaicin are described.

В последние годы на территории Украины с целью индивидуальной защиты все чаще стали применяться отравляющие вещества раздражающего действия (далее — ОВРД), поэтому в рамках экспертизы материалов, веществ и изделий появилась необходимость идентификации данных веществ. При этом на исследование поступают как изделия, которые содержат ОВРД, так и разнообразные объекты со следами данных веществ на них.

ОВРД содержатся в следующих изделиях:

– газовые аэрозольные баллоны, использование которых разрешено гражданским лицам;

– патроны к газовым пистолетам, газовые гранаты и другие спецсредства, которые находятся на вооружении органов внутренних дел и армии.

Установление факта применения данных веществ служит веским доказательством при расследовании преступлений.

Целью данной работы является систематизация методов идентификации ОВРД, используемых в криминалистических исследованиях, а также разработка методики идентификации капсаицина, составного компонента ирританта олеорезина капсикума — экстракта красного перца видов *Capsicum Annum L.*, *Capsicum Longum L.*, *Capsicum Frutescens*.

Капсаицин (олеорезин капсикум, ОС) — экстракт из самых жгучих сортов красного перца, раздражающее вещество естественного происхождения, приобретающее все большую популярность в качестве средства самозащиты. Действующей основой олеорезина капсикума является алкалоид капсаицин и ряд его аналогов [1].

Красный стручковый перец (виды — *Capsicum Annum L.*, *Capsicum Longum L.*, *Capsicum Frutescens*) относится к семейству пасленовых. В диком состоянии — это многолетнее, в культивированном — однолетнее травянистое растение, дающее плоды-стручки [2]. Изображение плодов красного перца представлено на рис. 1.

Имеет несколько названий: красный, острый, жгучий, чили. Родиной красного стручкового перца считают Центральную Америку. Индейцы Нового Света выращивают горький перец более 5000 лет. Инки первыми начали использовать его как химическое оружие в виде дыма или растворов против испанских колонизаторов. В середине XVI века перец был завезен в Европу [3].

Красный перец выращивают во многих странах с жарким климатом — в Индии, Восточной Азии, а также в Украине, Молдове, государствах Средней Азии; в России — в Нижнем Поволжье, Краснодарском крае [2].

Содержание массовой доли капсаицина в красном перце составляет 1,9 % в пересчете на сухое вещество. Капсаицин содержится во всем стручке перца, однако наибольшее его содержание наблюдается в семенах.

Капсаицин принадлежит к фармакологической группе «Раздражающие средства природного происхождения». Раздражает верхние дыхательные пути, кожу и слизистые оболочки [4]. Переносимая концентрация составляет 0,004 мг/л при экспозиции 2 мин [5].

Капсаицин — блокатор быстрых К-каналов А-типа. Раздражающее действие и обезболивающий эффект обусловлены действием капсаицина на ванилоидные рецепторы VR1 (TRPV-1), агонистом которых он является [6].

При вдыхании аэрозоль ОС вызывает мучительный кашель и боли в груди, частое и поверхностное дыхание, сильное жжение в носу и выделение слизи, сильную боль и слезотечение при попадании в глаза. У некоторых пострадавших может развиваться спазм бронхов. Иногда наблюдается потеря речи из-за временного спазма гортани. Действие на слизистые и кожу напоминает несильный ожог. Симптомы постепенно нарастают в течение 1—2 мин и при отравлении средней тяжести исчезают через 45 мин — 1 ч.

Очень редко возникают такие осложнения, как затрудненное дыхание, тошнота, поражение глаз (кератиты, воспаление роговицы), носовое кровотечение, дерматит, ларингит, неврологические расстройства. При применении концентрированных растворов ОС возможно развитие ожога дыхательных путей.

Капсаицин и сумма его гомологов (капсаициноиды) используется как ирритант в газовом оружии самообороны (газовые пистолеты и револьверы) и

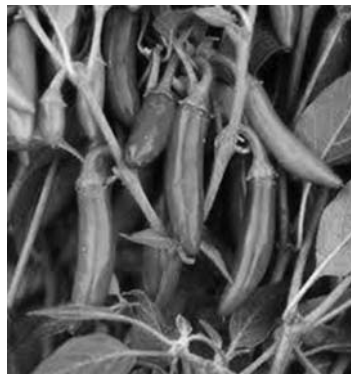


Рис. 1.

Плоды красного перца

аэрозольных устройствах (газовые баллончики). Аэрозоли с ОС пригодны и для отпугивания животных [7]. Таким образом, в настоящее время капсаицин входит в состав распространенных средств индивидуальной защиты как местное раздражающее вещество.

Экспериментальная часть

Объект исследования — ирритант олеорезин капсикум, наиболее широко используемый для самообороны. Олеорезин капсикум представляет собой экстракт красного стручкового перца, действующей основой которого является алкалоид капсаицин и ряд его аналогов. Структура капсаицина представлена на рис. 2.

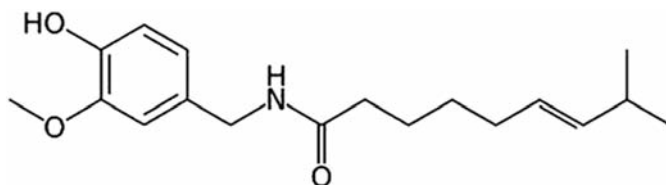


Рис. 2. Структурная формула капсаицина

Капсаицин (ванилиламид 8-метил-6-ноненовой кислоты) — алкалоид, содержащийся в различных видах стручкового перца рода *Capsicum* [1].

Чистый капсаицин представляет собой бесцветное кристаллическое вещество со жгучим вкусом. Температура плавления — 65 °С, температура кипения — 210—220 °С при $p = 0,01$ мм рт. ст. Алкалоид практически нерастворим в водных растворах щелочей, но легко растворяется в органических растворителях, этиловом спирте и жирах. Обладает химической стойкостью. В жестких условиях гидролизует на ванилиламин и 8-метил-6-ноненовую кислоту [1].

Экстракты красного перца могут иметь вид маслянистой оранжевой или красной жидкости. Обычно содержат 5—10 % капсаицина. В качестве растворителя для ОС раньше применялся изопропиловый спирт, но в последние годы его заменил негорючий пропиленгликоль [8].

Для исследования использовались баллончики аэрозольные малогабаритные (см. табл. 1), содержащие ирритант олеорезин капсикум и разрешенные для использования гражданским населением Украины.

Таблица 1

Характеристика газовых баллончиков, содержащих олеорезин капсикум

№ п/п	Название баллончика	Производитель	Содержание ОС (%)
1	«Шок»	ООО НТЦ «Хитон» (Россия, Санкт-Петербург)	5
2	«Контроль-УМ»	ООО «Тюменские аэрозоли» (Россия, Тюмень)	5
3	«Перець-1»	НПП «Эколог» (Украина, Киев)	4
4	«Pfeffer KO JET»	«Klever Ballistol» (Германия, Ахам)	11

Внешний вид указанных в таблице баллончиков представлен на рис. 3.



Рис. 3. Газовые баллончики, используемые в исследовании:
1 — «Контроль-УМ», 2 — «Перець-1», 3 — «Шок», 4 — «Pfeffer KO JET»

Баллончики заполнены оранжево-коричневой маслянистой жидкостью, состоящей из:

- олеорезина капсикума;
- изопропилового спирта абсолютированного;
- растительных масел;
- пропелленты (фреон 11 или фреон 12).

Для подтверждения универсальности методов определения капсаицина были получены изопропанольные экстракты из растительного сырья, пробы которых анализировали теми же методами, что и пробы содержимого баллончиков. Для этого были выбраны наиболее распространенные на территории Донца и области сорта стручкового перца и сухой порошок (ТМ «Мрія», Украина, Львов).

Для определения олеорезина капсикума были использованы следующие методы:

- капельный анализ;
- тонкослойная хроматография;
- хромато-масс-спектрометрия.

Использование того или иного метода зависит от поставленных перед экспертом задач, наличия необходимого оборудования, а также количества и состояния исследуемого вещества [9].

Пробоподготовка

Смесь, находящаяся в баллончиках, содержит растительные масла. В связи с тем, что эти масла мешают инструментальным методам идентификации капсаицина, при исследовании содержимого аэрозольных баллончиков действующее вещество изолируют от них.

Для очистки исследуемой смеси от масел проводят переэкстракцию, используя систему органических растворителей гексан — ацетонитрил (1:1) [10]. В пробирку помещают 0,1 мл исследуемой пробы, к которой добавляют 0,1 мл гексана и перемешивают. Далее в эту же пробирку добавляют 0,1 мл ацетонитрила и

некоторое время встряхивают. Затем жидкость оставляют на 15 мин. После разделения фаз отбирают нижний слой (ацетонитрильный) и используют для дальнейших исследований.

Метод капельного анализа

Для обнаружения капсаицина используют качественную реакцию с FeCl_3 (хлорид железа) и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль). Для этого полученный ранее экстракт наносят на фильтровальную бумагу в виде пятна. После высушивания пятно обрабатывают смесью, состоящей из равных частей 15-процентного раствора FeCl_3 и 0,5-процентного раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Окрашивание пятна в голубой цвет при этом свидетельствует о присутствии в пробе капсаицина [11].

К преимуществам качественного капельного анализа следует отнести малое время его проведения и доступность. К недостаткам — невысокую специфичность метода и невозможность определения микроколичеств капсаицина.

Метод тонкослойной хроматографии

Пробы содержимого газовых баллончиков, экстрактов красного стручкового перца и стандартный образец капсаицина в количестве 10 мкл капиллярами наносят на «старт» активированных хроматографических пластин «Sorbfill» ПТСХ-П-А-УФ размером 100 x 100 мм; тип сорбента — силикагель СТХ-1А. В качестве подвижной фазы используют три системы органических растворителей:

- хлороформ — этанол (99:1);
- хлористый метилен — этилацетат (1:4);
- диэтиловый эфир.

В качестве проявителя используют смесь, состоящую из равных частей 15-процентного раствора FeCl_3 и 0,5-процентного раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [12].

После хроматографирования пластины вынимают из камеры, сушат в течение 15—20 мин при комнатной температуре.

Высохшую хроматограмму помещают в специальную камеру и проявляют путем опрыскивания смесью FeCl_3 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до появления окрашенных зон (рис. 4).

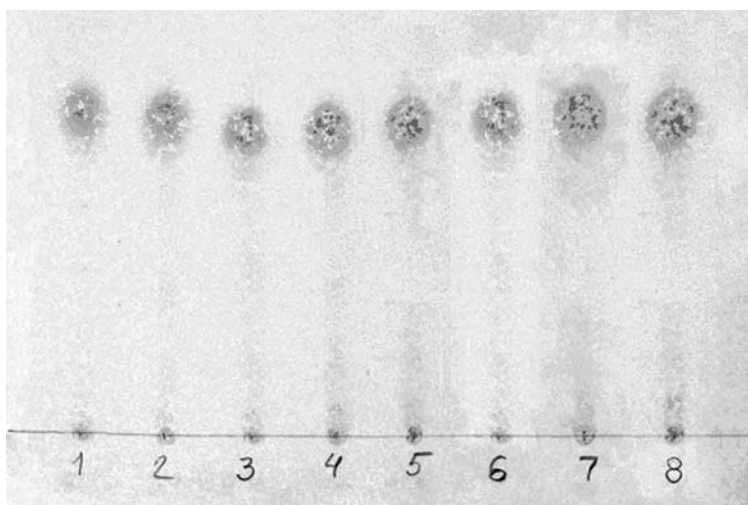


Рис. 4. Хроматограмма капсаицина с использованием подвижной фазы хлороформ — этанол (99:1)

Хроматографическую подвижность R_f вычисляют по формуле:

$$R_f = L/L_0,$$

где: L — расстояние от старта до центра окрашенной зоны пятна;
 L_0 — расстояние от старта до фронта растворителя.

Результаты тонкослойной хроматографии представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты тонкослойной хроматографии капсаицина

№ п/п	Содержимое пробы	Rf при разных подвижных фазах		
		Хлороформ — этанол (99:1)	Хлористый метилен — этилацетат (1:4)	Диэтиловый эфир
1	Экстракт 1 (<i>Capsicum Annum</i>)	0,51	0,33	0,60
2	Экстракт 2 (<i>Capsicum Longum</i>)	0,49	0,32	0,59
3	Экстракт 3 (ТМ «Мрія»)	0,47	0,31	0,59
4	«Шок»	0,48	0,32	0,58
5	«Контроль-УМ»	0,49	0,33	0,60
6	«Перець-1»	0,48	0,32	0,58
7	«Pfeffer KO JET»	0,50	0,32	0,59
8	Образец капсаицина	0,50	0,32	0,60
Литературные значения		0,50 [12–13]	0,33 [15]	0,60 [16]

Метод хромато-масс-спектрометрии

Наиболее достоверные и объективные результаты идентификации капсаицина могут быть получены методом хромато-масс-спектрометрии. Метод позволяет на основании анализа хроматограммы и масс-спектра сделать заключение о наличии или отсутствии в пробе искомым веществ и не требует проведения дополнительных исследований [13].

Учитывая высокую чувствительность и селективность данного метода, была проведена соответствующая пробоподготовка, состоящая в очистке действующего вещества от растительных масел (указана выше).

Исследование проводят на хромато-масс-спектрометре при следующих условиях:

- прибор — GC/MS Agilent Technologies 6890/5975 N;
- капиллярная колонка — HP 19091S-433 (HP-5MS), длина — 30 м, диаметр — 0,30 мм, фаза — 0,25 мкм, постоянный поток — 1,5 мл/мин, газ-носитель — гелий;
- инжектор — автоинжектор 7683, Split 20:1, температура испарителя $T = 250$ °C;
- печь — $T_{\text{нач}} = 100$ °C, удержание — 4 мин, нагревание — 16 C/мин, $T_{\text{кон}} = 280$ °C, удержание — 15 мин;
- детектор — масс-селективный, температура интерфейса $T = 280$ °C, ионизация — электронным ударом, энергия ионизации — 70 eV, температура ионного источника $T = 230$ °C; температура квадруполя $T = 150$ °C;
- проба — 1,0 мкл.

В большинстве случаев неизвестно, какое вещество следует искать, поэтому исследование проводят, регистрируя все массы в указанном диапазоне (*Scan*) [14; 15; 16; 17]. Обработка полученных хроматограмм осуществляется при помощи программы обработки данных «Chemstation».

В результате исследования ацетонитрильных экстрактов получают хроматограммы (образец хроматограммы экстракта 1 представлен на рис. 5), на которых идентифицируют капсаицин. Время удерживания указано в табл. 3. Детектирование осуществляется по масс-спектрам, основные ионы капсаицина (m/z): 137, 152, 305, 122 (лит. данные) [18; 19]. Результаты указаны на рис. 6.

Таблица 3

Результаты хроматографии анализируемых проб на хромато-масс-спектрометре

№ пробы	Содержимое пробы	Время удерживания капсаицина, мин
1	Экстракт 1 (<i>Capsicum Annum</i>)	15,64
2	Экстракт 2 (<i>Capsicum Longum</i>)	17,70
3	Экстракт 3 (ТМ «Мрія»)	15,75
4	«Шок»	15,71
5	«Контроль-УМ»	15,63
6	«Перець-1»	15,66
7	«Pfeffer KO JET»	15,84
Литературное значение [23]		15,63

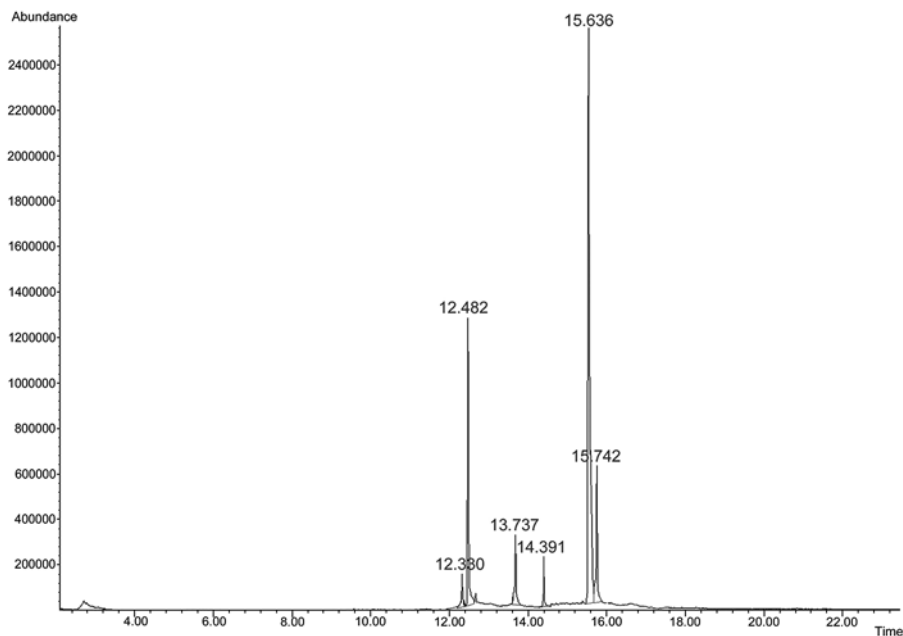


Рис. 5. Хроматограмма образца экстракта 1

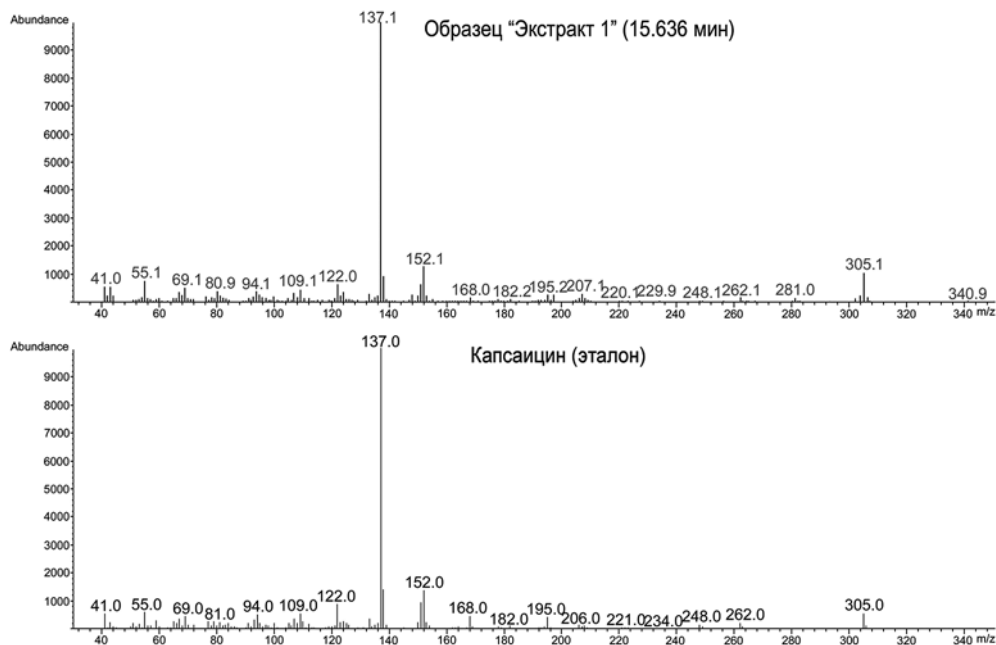


Рис. 6. Масс-спектр образца экстракта 1

Таким образом, капельные методы обнаружения природного ирританта капсаицина могут быть использованы для его обнаружения на месте совершения преступления.

Метод тонкослойной хроматографии целесообразно использовать для доказательства наличия в пробе капсаицина.

Метод хромато-масс-спектрометрии служит прямой доказательной базой обнаружения и идентификации капсаицина.

Список использованной и рекомендованной литературы

1. Юнусов С.Ю. Алкалоиды: справочник / С.Ю. Юнусов. — Ташкент : ФАН, 1981. — 320 с.
2. Турова А.Д. Лекарственные растения СССР и их применение / А.Д. Турова. — М. : Медицина, 1974. — 424 с.
3. Вавилов Н.И. Пять континентов. Под тропиками Азии / Н.И. Вавилов, А.Н. Краснов. — М. : Мысль, 1987. — 348 с.
4. Золотарев В.А. Капсаицин — чувствительные афференты блуждающего нерва / В.А. Золотарев, А.Д. Ноздрачев // Российский физиологический журнал. — 2001. — Т. 87. — № 2. — С. 182—204.
5. Беспаятнов Г.П. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде / Г.П. Беспаятнов. — СПб. : Химия, 1975.
6. Activation of TRPV1 by dietary Capsaicin improves endothelium-dependent vasorelaxation and prevents hypertension / [Y. Dachun, L. Zhidan, M. Shuangtao, Z. Jian] // Cell Metabolism. — 2010. — Vol. 12. — № 2. — P. 109—110.
7. Галяшин В.Н. Криминалистическое исследование отравляющих веществ раздражающего действия: учебное пособие / Галяшин В.Н., Карлин И.П., Худяков В.З. — М. : ВНИИ МВД СССР, 1990. — 172 с.

8. Жоголев Д.Т. Растения и грибы в медицине и кулинарии / Жоголев Д.Т., Галин Л.Л., Добросердова И.И. — М. : Наука, 1994. — 322 с.
9. Mesilaakso M. Chemical weapons convention chemicals analysis: Sample collection, preparation and analytical methods / M. Mesilaakso. — New-York : John Wiley & Sons Ltd, 2005. — 453 p.
10. Хансон К. Жидкостная экстракция / К. Хансон. — М. : Химия, 1974. — 377 с.
11. Гвытьев А.И. Исследование газовых аэрозольных баллонов / А.И. Гвытьев // Экспертная практика. — 1982. — Т. 22. — № 3. — С. 15—19.
12. Wheats J. Chromatographic characterization of lachrymatory agents in tear gas aerosols / J. Wheats // Journal of Chromatography. — 1972. — Vol. 70. — № 10. — P. 1—153.
13. Шапошников А.В. Масс-спектрометрия и ее применение в криминалистических исследованиях / А.В. Шапошников, В.Н. Галяшин. — М. : ВНИИ МВД СССР, 1982. — 187 с.
14. Eckenrode B.A. Environmental and forensic applications of field-portable GCMS / B.A. Eckenrode // Journal of The American Society for Mass Spectrometry. — 2001. — № 12. — P. 683—693.
15. D'Agostino P.A. Mass spectrometric analysis of chemical warfare agents and their degradation products in soil and synthetic samples / D'Agostino P.A., Hancock J.R., Chenier C.L. // European Journal of Mass Spectrometry. — 2003. — Vol. 9. — № 2. — P. 609—618.
16. Gas-liquid chromatography of some irritants at various concentrations / [Sass S., Fisher T.L., Jascot M. J., Herban J.] // Analytical Chemistry. — 1971. — Vol. 43. — № 3. — P. 462—464.
17. Лейбниц Э. Руководство по газовой хроматографии / Э. Лейбниц, Х.Г. Штруппе. — М. : Мир, 1988. — Т. 1. — 480 с.
18. Nowinski J. Analysis of chemical protection sprays by gas chromatography/mass spectroscopy / J. Nowinski // Journal of Forensic Sciences. — 1982. — Vol. 27. — № 3. — P. 704—709.
19. Шостенко Ю.В. Хромато-масс-спектрометрическое определение капсаициноидов в плодах стручкового перца / Ю.В. Шостенко, Л.Я. Черныш // Фармация. — 1986. — № 4. — С. 41—44.
20. Волошина Д.А. Тонкослойная хроматография растительного сырья, содержащего алкалоиды / Д.А. Волошина, С.С. Шаин // Химико-фармацевтический журнал. — 1983. — Т. 17. — № 2. — С. 138—139.
21. Дегтерев Е.В. Применение тонкослойной хроматографии в анализе веществ раздражающего действия / Е.В. Дегтерев // Химико-фармацевтический журнал. — 1998. — Т. 32. — № 8. — С. 48—51.
22. Палий В.М. Экспертиза ирритантов методом тонкослойной хроматографии / В.М. Палий, М.Я. Сегай // Эксперт-криминалист. — 2008. — № 38 — С. 132—133.
23. Ludemann W.D. Qualitative thin-layer chromatography of some irritants / Ludemann W.D., Stutz J., Sass S. // Analytical Chemistry. — 1969. — Vol. 41. — № 4. — P. 679—681.