



Påvisning av pepperspray i tekstiler



Aase Mari Opstad, Bent Tore Røen, Berit Harstad Gilljam
og Leif Haldor Bjerkeseth



Påvisning av pepperspray i tekstiler

Aase Mari Opstad, Bent Tore Røen, Berit Harstad Gilljam og Leif Haldor Bjerkeseth

Forsvarets forskningsinstitutt (FFI)

29. september 2015

FFI-rapport 2015/00868

1240

P: ISBN 978-82-464-2626-6

E: ISBN 978-82-464-2627-3

Emneord

Kjemikalier

Gasskromatografi

Væskekromatografi

Massespektroskopi

Godkjent av

Stig Rune Sellevåg

Prosjektleder

Janet Martha Blatny

Avdelingsjef

Sammendrag

Forsvarets forskningsinstitutt (FFI) ble lørdag 15. februar 2014 anmodet av Oslo brann- og redningsetat (OBRE) om å undersøke klær fra en person som var blitt påført en spray av ukjent type. FFI mottok klærne lørdag kveld og undersøkte dem ved identifikasjonslaboratoriet for kjemiske trusselstoffer påfølgende dag. Resultatene fra undersøkelsen viste at klærne var blitt påført pepperspray. Dette ble rapportert til OBRE på ettermiddagen søndag 16. februar. Personen som var blitt utsatt for sprøyen, oppsøkte legevakt etter hendelsen på grunn av fysisk ubehag. På legevakten ble flere personer eksponert for kjemikalier i sprøyen fra avdamping av klærne, og opplevde også fysisk ubehag av dette. En rask tilbakemelding var derfor viktig for å avklare hvilken type kjemikalier personene var blitt utsatt for.

Rester av pepperspray ble påvist ved å ekstrahere utvalgte deler av plaggene med to ulike løsemidler, der innholdet i ekstraktene ble undersøkt med kjemiske analysemetoder. Diklormetan og vann/isopropanol (50/50) ble benyttet til ekstraksjon, og de ekstraherte forbindelsene ble identifisert med gasskromatografi og væskkromatografi med massespektrometriske detektorer. Målingene viste at ekstraktene inneholdt en gruppe forbindelser kjent som capsaicinoider. Dette er virkestoffene i chilipepper, og forbindelsene brukes i pepperspray for å gi den ønskede virkningen. De to forbindelsene som utgjør hovedbestanddelen av virkestoffene i pepperspray (capsaicin og dihydrocapsaicin), ble bekreftet å være tilstede ved sammenlignende analyser av referansestandarder. Forbindelsene ble funnet i diklormetaneekstrakter fra mottatt jakke og skjorte, og i vann/isopropanol-ekstrakter fra jakke, skjorte og genser. I tillegg ble fire andre capsaicinoider påvist i mindre mengder på jakke, skjorte og genser. Det ble også funnet polyetylen glykoler og dietylen glykolmonobutyleter på plaggene. Glykoler er et vanlig løsemiddel for å løse virkestoffene i peppersprøyen.

Ut fra funnene av capsaicinoider på klærne kunne det konkluderes med at de var blitt eksponert for pepperspray. Denne rapporten gir en detaljert beskrivelse av hvordan de mottatte klærne ble undersøkt, fra prøveopparbeidelse til tolking av analyseresultater.

English summary

On Saturday 15 February 2014, the Norwegian Defence Research Establishment (FFI) was requested by the Oslo Agency for Fire and Rescue Services (OBRE) to investigate the clothing of an individual that had been exposed to a spray with unknown content. FFI received the clothing on Saturday night, and investigations were performed the following day in the laboratory for identification of hazardous chemicals. The results of the investigation showed that the clothing had been exposed to pepper spray. This was reported to OBRE on the afternoon of 16 February. The person exposed to the spray sought medical care due to physical discomfort after the incident. At the casualty clinic, several persons experienced physical discomfort when being exposed to the chemicals in the spray, evaporating from the clothing. A quick response was thus important to clarify what type of chemicals the involved persons had been exposed to.

Remains of pepper spray were identified by extracting selected parts of the clothing with two solvents, in which the content of the extracts were investigated by chemical analysis methods. Dichloromethane and water/isopropanol (50/50) were used for extraction, and the extracted compounds were identified by gas chromatography and liquid chromatography with mass spectrometric detection. A class of compounds known as capsaicinoids were found in the extracts. These are active ingredients of chili pepper and used to give the desired effect of pepper spray. The presence of the two main capsaicinoids in pepper spray (capsaicin and dihydrocapsaicin) was confirmed by comparing analyses of reference standards. These compounds were found in the dichloromethane extracts of the received jacket and shirt, and in the water/isopropanol extracts of the jacket, shirt and sweater. In addition, four other capsaicinoids were identified at trace amounts on the jacket, shirt and sweater. Polyethylene glycols and diethylene glycol monobutyl ether were also identified on the clothing. Glycols are commonly used to solve the active ingredients in pepper spray.

Based on the findings of capsaicinoids on the clothing, it could be concluded that they had been exposed to pepper spray. This report gives a detailed description of the investigation of the clothing, from sample preparation to interpretation of the analysis results.

Innhold

1	Innledning	7
2	Hendelsesforløp	7
3	Eksperimentelt	8
3.1	Kjemikalier og utstyr	8
3.2	Prøveopparbeidelse	8
3.3	Gasskromatografi-massespektrometri	9
3.3.1	Headspace-trap	9
3.3.2	Væskeinjeksjon	10
3.4	Væskekromatografi-massespektrometri	10
4	Resultater og diskusjon	10
4.1	Undersøkelse av avdamping fra plaggene	10
4.1.1	Måling med håndholdte detektorer	10
4.1.2	Måling med headspace-trap-GC-MS	11
4.2	Undersøkelse av diklormetanekstrakter	11
4.3	Undersøkelse av vann/isopropanol-ekstrakter	13
4.4	Oppsummering av resultater	15
4.5	Referanseforsøk med dietylenglykolmonobutyleter og pepperspray	17
5	Konklusjon	18
	Referanser	18

1 Innledning

Identifikasjonslaboratoriet ved FFI ble lørdag 15. februar 2014 anmodet av Oslo Brann- og Redningsetat (OBRE) om å undersøke klesplagg tilhørende en person som var blitt utsatt for en spray av ukjent type, samt frottétepper som var brukt til å tørke sprayen bort med. Formålet var å identifisere innholdet i sprayen som personen var blitt utsatt for. Kjemikalier som er påført klær kan påvises ved å ekstrahere prøver av tekstilene med ulike løsemidler, for så å bestemme innholdet i ekstraktene med kjemiske analysemetoder. I dette tilfellet ble det benyttet gasskromatografi (GC) og væskkromatografi (LC) tilknyttet massespektrometriske detektorer (MS) for å bestemme innholdet i to ulike ekstrakter. Prøvene kan også varmes opp i lukket atmosfære, der innholdet i dampfasen over prøven undersøkes ved hjelp av GC-MS. En enklere metode er å måle direkte på dampfasen over prøvene i åpen atmosfære, men man er da avhengig av en viss avdamping av forbindelsene ved romtemperatur. Detektorene som benyttes til slike målinger er også mindre spesifikke enn en MS. De mottatte prøvene ble undersøkt med alle de ovennevnte teknikkene, og denne rapporten beskriver i detalj hvordan forsøkene ble utført. En tolking av analyseresultatene er gitt, med konklusjon om hvilken type spray som klærne var blitt påført.

2 Hendelsesforløp

Hendelsesforløpet som er beskrevet her, er basert på opplysninger gitt fra OBRE til FFI.

Lørdag 15. februar 2014 ble en person eksponert for en spray av ukjent type på overkroppen, i forbindelse med en personkonflikt i Sarpsborg sentrum. Etter episoden følte personen fysisk ubehag og oppsøkte lokal legevakt. Personellet som bisto pasienten opplevde også symptomer i form av pusteproblemer, og alle som oppholdt seg på legevakten ble evakuert til sykehus. Symptomene som pasient og personell hadde opplevd avtok imidlertid raskt, og legevakten ble åpnet igjen samme dag. Siden hendelsen var en politisak, og med tanke på at flere personer var blitt utsatt for fysisk ubehag av ukjent årsak, var det av stor interesse å finne ut hvilken type spray personen var blitt påført.

I etterkant av hendelsen ble OBRE kontaktet av lokalt brannvesen, med ønske om bistand for å finne ut hva personen var blitt sprayet med. Personell fra OBRE benyttet en håndholdt kjemisk detektor av typen ChemPro (EnviroNics) for å måle avdamping fra plaggene som var blitt sprayet. Detektoren ga først utslag på "Chemical hazard" og senere på "Nerve agent". Det ble også benyttet påvisningspulver for kjemiske stridsmidler på jakken tilhørende personen, der våte flekker ble observert. Pulveret hadde et rødbrunt fargeomslag når klærne senere ankom FFI, noe som ikke er spesifikt for kjemiske stridsmidler.

Det var ikke mulig ut fra undersøkelsene med håndholdt detektor å konkludere med hvilke kjemikalier som klærne var blitt påført. Lørdag kveld ble identifikasjonslaboratoriet for kjemiske trusselstoffer ved FFI kontaktet av OBRE med anmodning om å undersøke plaggene. Senere på kvelden ankom klærne FFI, sammen med frottétepper som var brukt på legevakten til å tørke pasienten for rester av sprayen. Undersøkelser av plaggene ble igangsatt søndag 16. februar, og samme ettermiddag kunne det rapportertes at klærne inneholdt rester av pepperspray.

3 Eksperimentelt

3.1 Kjemikalier og utstyr

Til ekstraksjon av prøvene og fortynning av referansekjemikalier ble det benyttet diklormetan og isopropanol (begge av “ultra resi-analyzed” kvalitet) levert av J.T. Baker Chemical Co, NJ, USA. Ionebyttet vann (> 18,2 mΩ) ble hentet fra et Milli-Q Advantage vannrensesystem levert av Merck Millipore, Darmstadt, Tyskland. Acetonitril (ACN, 99,9 %) og ammoniumacetat (98 %) var fremstilt av Merck KGaA, Darmstadt, Tyskland. Capsaicin (95 %), dihydrocapsaicin (90 %) og nonivamid (97 %) ble levert av Sigma-Aldrich Co, MO, USA. Dietylglykol monobutyleter (98 %) ble anskaffet fra VWR Chemicals, Fonteney-Sous-Boris, Frankrike. Pepperspray brukt som referanse var av typen Sabre Nordic Defence, levert av Security Equipment Corporation, HI, USA. Påvisningspulveret for kjemiske stridsmidler som ble benyttet til referanse har NATO NSN 6665-25-141-4911.

Det ble benyttet to forskjellige håndholdte detektorer for å måle kjemikalier i dampfase over prøvene. Den ene var av typen Chemical Agent Monitor (CAM) fra Smiths Detection, Watford, UK. Denne er programmert til å detektere kjemiske stridsmidler i form av hud- og nervestridsmidler. Detektoren har også en skala som gir en pekepinn på konsentrasjonen av stridsmiddelet, fra en til åtte bar. Den andre detektoren har typebetegnelse AP4C, og leveres av Proengin, Saint-Cyr-l'École, Frankrike. Detektoren kan påvise og selektere mellom flyktige kjemikalier som inneholder fosfor, svovel, arsen og nitrogen. I tillegg gir den utslag på flyktige hydrokarboner hvis disse forekommer i høye konsentrasjoner.

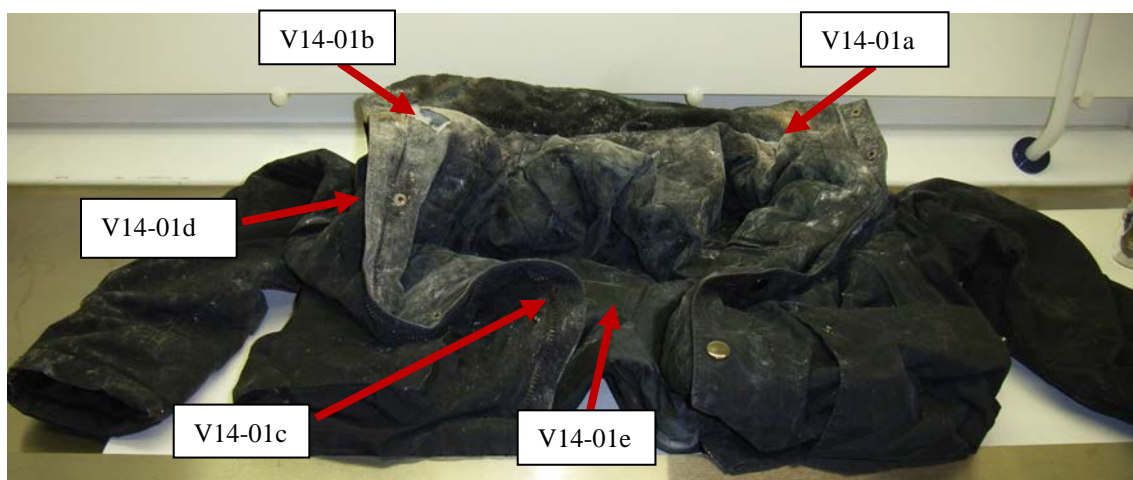
3.2 Prøveopparbeidelse

Prøvene ankom FFI i form av en lukket plastsekk med alle klær som personen hadde hatt på seg da han ble sprayet, samt en åpen pose med frottétepper som var blitt brukt til å tørke spray bort fra vedkommende med. Klesplaggene og frottéteppene ble plassert hver for seg i forseglet plast, og gitt interne prøvenumre. Under utpakkingen ble hvert tekstil testet for avdamping av kjemikalier med to håndholdte detektorer.

Prøver ble tatt fra de plaggene som ga utslag på avdamping av kjemikalier (jakke, skjorte og genser). Tabell 3.1 gir en oversikt prøvene som ble tatt, og Figur 3.1 viser prøvestedene på jakka.

Tabell 3.1 Oversikt over hvilke prøver som ble tatt fra jakke, skjorte og genser for identifikasjon av påførte kjemikalier, samt hvor på plaggene de ble tatt.

Plagg	Prøve-nr.	Prøvested
Jakke	V14-01a	Innside av venstre krage
	V14-01b	Innside av høyre krage
	V14-01c	Front ved mageregion
	V14-01d	Front ved brystregion
	V14-01e	Innside bak (brukt som blank prøve)
Skjorte	V14-02a	Skjortesnipp
Genser	V14-03a	Halslinning front



Figur 3.1 Jakke med illustrasjon av hvor prøver ble tatt, med interne prøvenumre.

Tekstilbiter på 1x1 cm² ble plassert i forseglede prøveglass for analyse med GC-MS med headspace (HS)-trap prøveintroduksjon. Videre ble det klippet til biter på 1,5x1,5 cm² som ble ekstrahert med diklormetan og med vann/isopropanol (50/50). Ekstraksjonene ble utført med 5 mL løsemiddel, og med risting (2070 rpm) i 10 minutter på et Multi Reax ristebord fra Heidolph. Ekstraktene ble filtrert med 0,45 µm Millex-HV filtre fra Millipore, og 1 mL av filtratene ble overført til prøveglass for analyser.

3.3 Gasskromatografi-massespektrometri

3.3.1 Headspace-trap

Analysemetoden med HS-trap prøveintroduksjon ble benyttet for å måle eventuelle flyktige forbindelser som var påført tekstilene. Prinsippet for denne teknikken er at prøven varmes opp i et forseglet prøveglass, for så å lede dampfasen i glasset gjennom et materiale med adsorberende egenskaper (trap). Flyktige forbindelser fra dampfasen blir fanget på adsorbenten, og denne varmes deretter hurtig opp for bestemmelse av forbindelsene med GC-MS.

Instrumentet var av typen TurboMatrix HS 110 Trap, koblet til en Clarus 500 GC-MS, levert av Perkin Elmer Instruments, CT, USA. Prøvene ble varmet ved 80 °C i 20 min, og dampfasen ble deretter ledet inn på adsorbenten som bestod av aktivt kull. Temperaturen på kullfella var 40 °C, og denne ble økt til 320 °C for desorpsjon av de adsorberte forbindelsene. Separasjonskolonna var av typen Rxi-5Sil MS (30 m x 0,25 mm i.d. med 0,25 µm filmtykkelse) fra Restek, PA, USA. Bæregassen gjennom kolonna bestod av helium (>99,9999% renhet) med en volumstrøm på 1 mL/min. Det ble benyttet følgende temperaturgradient i GC-trinnet: 40 °C (1 min) - 10 °C/min til 100 °C, deretter 30 °C/min til 280 °C (holdt i 2 min). Massespektrometeret ble operert med elektronionisering (EI) ved 70 eV (180 °C), og skannområdet var m/z 20-500 med 4 skann/s. Massespektra av forbindelsene ble sammenlignet med massespektra i database fra "The National Institute of Standards and Technology" (NIST).

3.3.2 Væskeinjeksjon

Til analysene av diklormetaneekstraktene ble det benyttet en GC av typen 7890A, koblet til en 5975C MS fra Agilent Technologies. GC-kolonnen som ble brukt var av typen Rxi-5Sil MS (30 m x 0,25 mm med 0,25 µm filmtykkelse), levert av Restek. Et prøvevolum på 1 µL ble injisert uten split i 1 min, med en injektortemperatur på 250 °C. GC-ovnen var programmert som følger: 40 °C (1 min) – 10°C/min – 280 °C (10 min). Helium (>99,9999% renhet) ble brukt som bæregass med en volumstrøm på 1 mL/min. Massespektrometeret ble operert i EI med elektronenergi på 70 eV. Skannområdet var m/z 35-600 med 2,6 skann/s, og temperaturen i ionekilden var 230°C. Massespektra av forbindelsene i ekstraktene ble sammenlignet med massespektra i NIST-biblioteket.

3.4 Væskerkromatografi-massespektrometri

Væskerkromatografen som ble benyttet var av typen Ultimate 3000 RS LC fra Dionex Corporation, Idstein, Tyskland. For separasjon av forbindelsene i ekstraktene ble det brukt en Nucleodur Pyramid C₁₈ kolonne (2 mm x 100 mm, 1,8 µm partikler), med en forkolonnen (2 mm x 10 mm) av samme type fra Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren, Tyskland. Gradienteluering (vann/ACN) ble benyttet (3% ACN 0-1 min, 3-90 % ACN 1-11 min, 90 % ACN 11-18 min), med en konstant konsentrasjon av ammoniumacetat på 10 mM. Volumstrømmen av eluent var 200 µL/min, og prøvemengder på 2 µL ble introdusert.

Massespektrometeret var et MicroTof-Q III system fra Bruker Daltonics, Bremen, Tyskland, med ionekilde for elektrospyronisering av typen IonBooster, operert med positiv ionisering. Instrumentet har en massenøyaktighet på ± 5 mDa eller bedre ved m/z 500. Massespektra ble tatt opp i området m/z 50-3000.

4 Resultater og diskusjon

4.1 Undersøkelse av avdamping fra plaggene

4.1.1 Måling med håndholdte detektorer

To typer håndholdte detektorer (CAM og AP4C) ble benyttet under utpakkingen for å måle eventuell avdamping av kjemikalier fra plaggene. Detektoren av typen CAM ga utslag på nervestridsmidler over jakke, skjorte og genser. Intensiteten i utslagene varierte mellom en og fem bar, der 8 bar er maksimum utslag, noe som betyr relativt høy avdamping fra enkelte av plaggene. Detektoren har en funksjon der den gir signal om at den kan ha detektert en gass som den ikke er programmert til å gi utslag for (såkalt falsk positiv). Dette signalet kom frem ved en del av målingene. Detektoren av typen AP4C ga ingen utslag over noen av plaggene. Ved tilstedeværelse av nervestridsmidler skulle AP4C ha gitt utslag på fosforforbindelser, siden alle inneholder fosfor. Dette indikerer at CAM-detektoren ga falskt positivt utslag på nervestridsmidler, og at signalet skyldtes avdamping av en annen type kjemikalie.

Ved undersøkelse av klærne før de ankom FFI var det blitt brukt påvisningspulver for kjemiske stridsmidler ulike steder på jakka. Påvisningspulveret brukes ved at det påføres steder med synlig væskeforurensning, og vil gi ulike fargeutslag avhengig av type stridsmiddel; gult for G-nervestridsmidler, grønt for V-nervestridsmidler og rødt for hudstridsmidler. Det er imidlertid kjent at påvisningspulveret kan gi fargeomslag også for andre kjemikalier, og muligheten for falsk positiv påvisning er derfor relativt høy. Ved noen av stedene der pulveret var påført, var det et rødbrunt fargeomslag, som vist i Figur 4.1.

Prøver av tekstilene til undersøkelse med HS-trap-GC-MS og til løsemiddelekstraksjon ble valgt fra de områdene der det ble målt avdampning fra plaggene, samt der det ble observert fargeomslag fra bruk av påvisningspulveret.



Figur 4.1 Innsiden av jakkekragen, der påvisningspulver for kjemiske stridsmidler var blitt påført. De to pilene viser hvor rødbrune fargeomslag kan observeres.

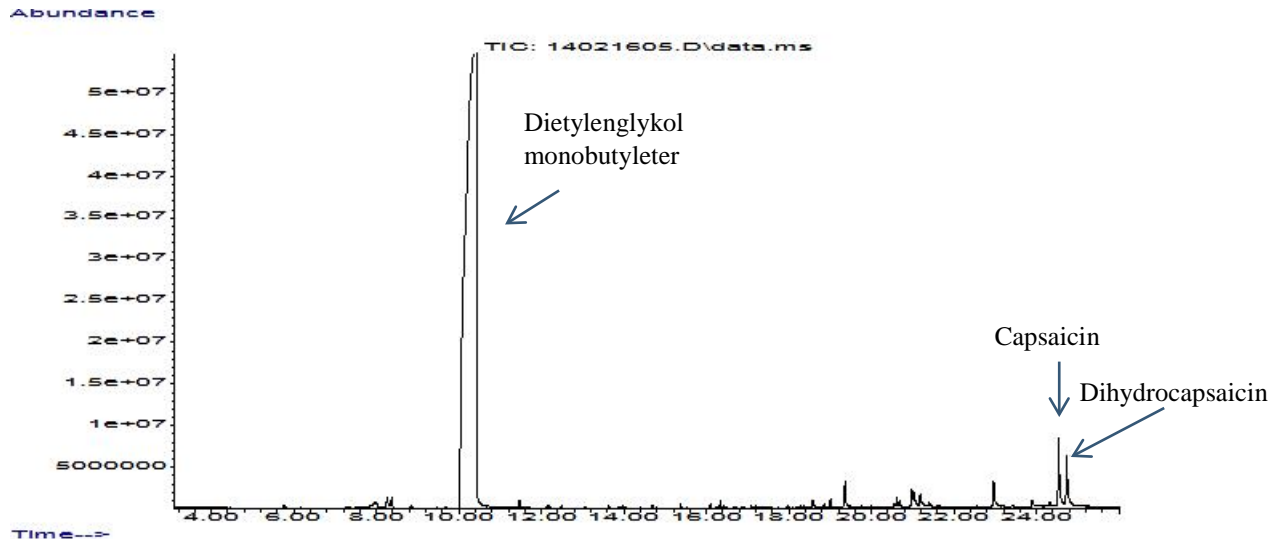
4.1.2 Måling med headspace-trap-GC-MS

Prøver fra jakke og skjorte (V14-01a og V14-02a i tabell 3.1) ble undersøkt med HS-trap-GC-MS for måling av flyktige og halvflyktige forbindelser som var påført tekstilene. Kromatogrammene fra de to analysene var dominert av ett intenst signal. Ved hjelp av biblioteksøk i NIST-databasen ble signalet identifisert til å stamme fra dietylenglykolmonobutyleter. Utenom dette inneholdt dampfasen over prøvene ved oppvarming kun små mengder av hydrokarboner og glykolforbindelser. Det ble ikke funnet spor av nervestridsmidler i dampfasen over prøvene, noe som bekreftet at den håndholdte detektoren av typen CAM hadde gitt falskt positivt utslag.

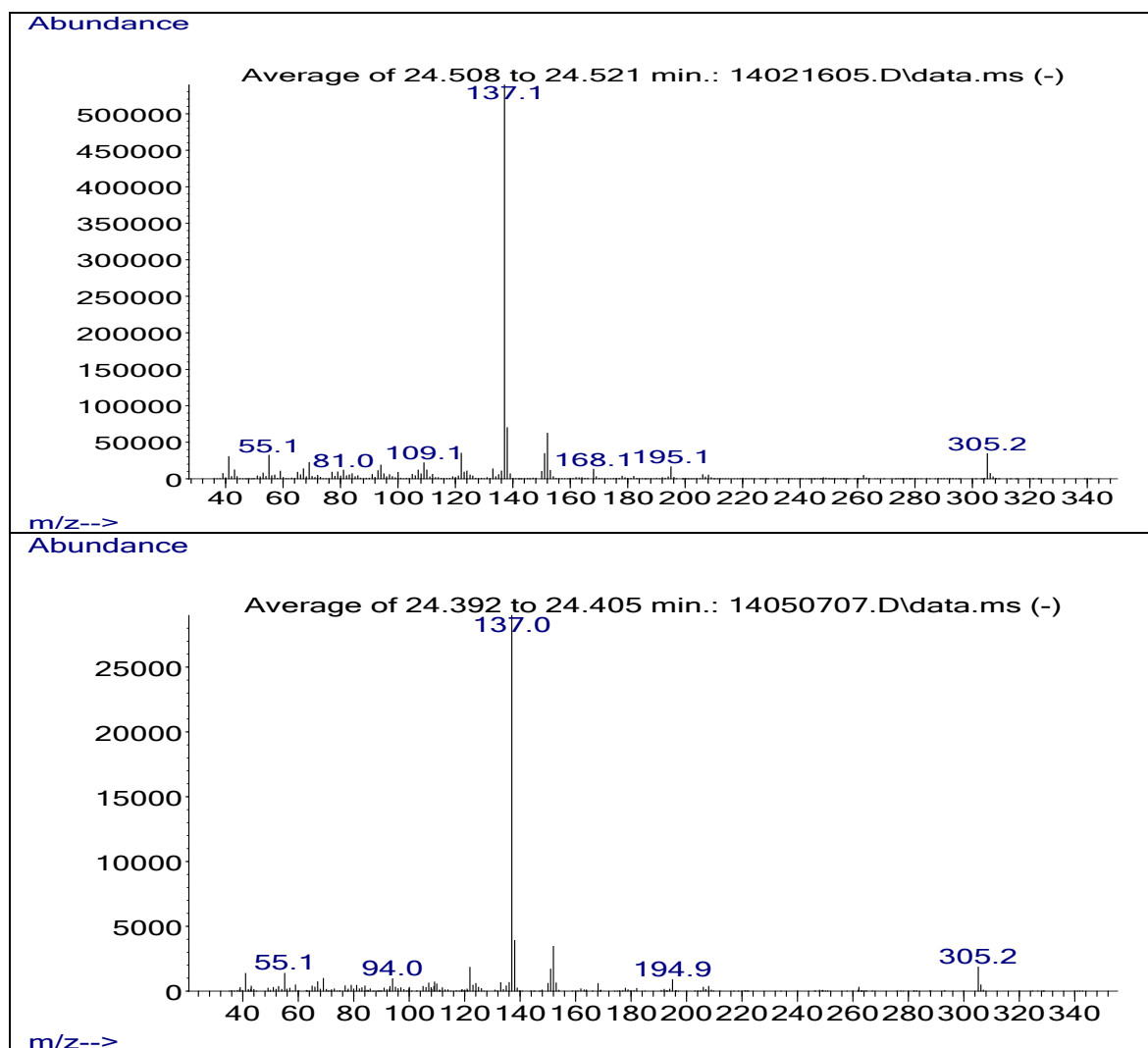
4.2 Undersøkelse av diklormetaneekstrakter

Innholdet i diklormetaneekstraktene fra plaggene ble undersøkt med GC-MS, der massespektra fra de detekterte forbindelsene ble sammenlignet med spektra i NIST-biblioteket. Søkene ga treff på tre ulike capsaicinoider i tre av prøvene. Det er kjent at capsaicinoider, som utvinnes fra chilipepper, brukes som virkestoffer i pepperspray [1]. Totalionekromatogrammet av diklormetaneekstraktet fra skjorta (V14-02a) er vist i Figur 4.2; toppene som ble identifisert til å være capsaicin og dihydrocapsaicin er indikert. Disse to forbindelsene kunne bekreftes å være tilstede i ekstraktene ved sammenligning med retensjonstider og massespektra for referansestandarder. Standardene ble fortynnet i diklormetan og analysert under samme betingelser som prøvene. Massespektra av capsaicin er vist i Figur 4.3, der det øverste spekteret er fra prøven og det nederste fra analyse av en referansestandard. Den tredje

capsaicinoiden som ble detektert var mest sannsynlig nordihydrocapsaicin, men referansestandard for denne forbindelsen var ikke tilgjengelig. Capsaicinoidene ble identifisert på skjortesnippen (V14-02a) og på innsiden av jakkekragen (V14-01a og V14-01b). Den største toppen i kromatogrammet, dietylglykolmonobutyleter, er den samme forbindelsen som ble funnet i store mengder i analysene med HS-trap-GC-MS. Denne ble funnet i alle prøvene som inneholdt capsaicinoider, og var sannsynligvis benyttet som ett av løsemidlene i peppersprayen.



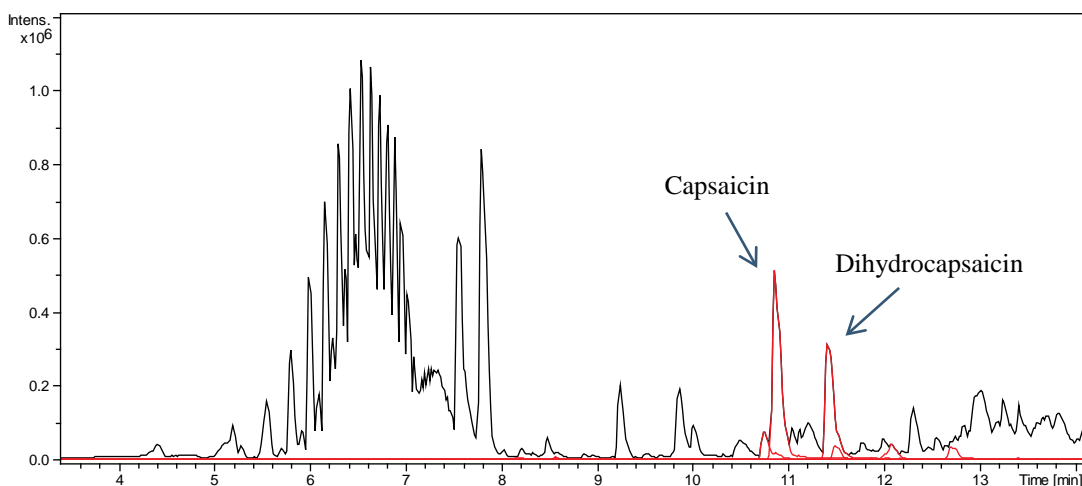
Figur 4.2 Totalionekromatogram fra GC-MS analyse av diklormetaneekstraktet fra skjorta (prøve V14-02a).



Figur 4.3 Massespektra av capsaicin. Øverst vises spekteret av toppen ved 24,5 min i figur 4.2 (fra analyse av prøve V14-02a), mens nederste spekter er fra analyse av en referansestandard.

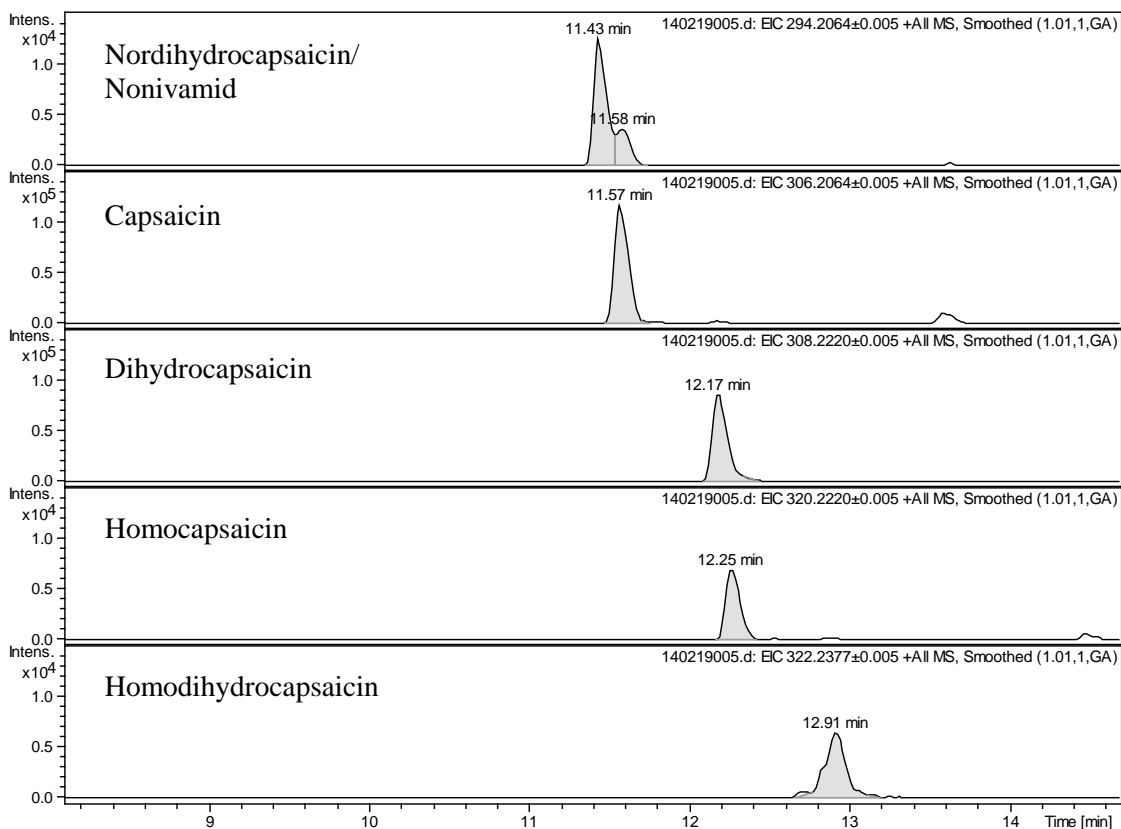
4.3 Undersøkelse av vann/isopropanol-ekstrakter

Innholdet i vann/isopropanol-ekstraktene fra plaggene ble undersøkt med LC-MS. Figur 4.4 viser totalionekromatogrammet fra analysen av ekstraktet fra skjortesnippen (V14-02a). Linjene i rødt viser ekstraherte ionekromatogrammer som samsvarer med protonerte molekyllioner ($m/z [M+H]^+$) til ulike capsaicinoider som finnes i chilipepper [2]. Signalene som vises i rødt betyr at ekstraktet inneholdt flere capsaicinoider, med toppene for capsaicin og dihydrocapsaicin som de mest intense. Klyngen av topper med retensjonstid 5-7,5 min består hovedsakelig av polyetylenglykoler. Det er kjent at glykoler brukes til å løse virkestoffene i pepperspray. Glykolene kan ikke sees på kromatogrammet fra GC-MS analysen (Figur 4.2) fordi de er lite flyktige og mindre løselige i diklormetan sammenlignet med vann/isopropanol. Dietylenglykolmonobutyleter, som ble funnet i GC-MS analysene, vises som en topp ved 7,6 min.



Figur 4.4 Totalionekromatogram fra LC-MS analyse av vann/isopropanol-ekstraktet av skjortesnippet (V14-02a). I rødt vises signalene av utvalgte m/z $[M+H]^+$ ioner til ulike capsaicinoider som finnes i chilipepper.

Figur 4.5 viser kromatogrammer fra analysen av ekstraktet til prøve V14-01a. Her er m/z $[M+H]^+$ -ionene ($\pm 0,005$ Da) for de seks ulike capsaicinoidene som kan finnes i chilipepper [2] vist hver for seg. Signalene (toppene) som vises i de ulike kromatogrammene betyr at alle seks capsaicinoidene var til stede i ekstraktet. Nordihydrocapsaicin og nonivamid er isomerer (har samme molekylvekt), og har derfor lik m/z $[M+H]^+$. Toppen som vises som en skulder ved 11.58 min kunne identifiseres til å være nonivamid ved sammenligning med retensjonstid mot referansestandard. Capsaicin og dihydrocapsaicin kunne også bekreftes å være tilstede ved sammenligning med referansestandard. Referanseforbindelsene ble løst i vann/isopropanol og analysert ved identiske betingelser som prøveekstraktene. Legg merke til at skalaen for signalstyrken av capsaicin og dihydrocapsaicin er ti ganger høyere enn for de fire andre forbindelsene. Disse to forbindelsene ble identifisert i alle ekstraktene bortsett fra V14-01e (benyttet som blank prøve).



Figur 4.5 Ekstraherte ionekromatogrammer fra LC-MS analyse av vann/isopropanol-ekstraktet av prøve V14-01a. De ulike kromatogrammene viser $m/z [M+H]^+$ for de seks capsaicinoidene som finnes i chilipepper. Merk at skalaen for signalstyrken av capsaicin og dihydrocapsaicin er ti ganger høyere enn for de andre forbindelsene.

4.4 Oppsummering av resultater

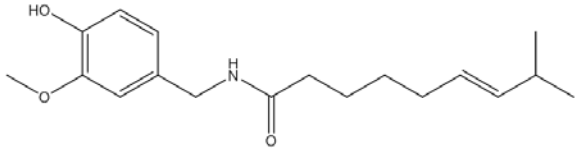
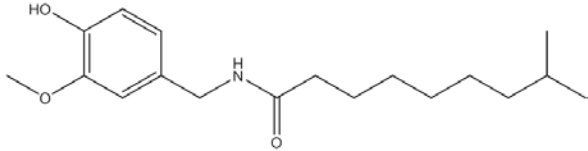
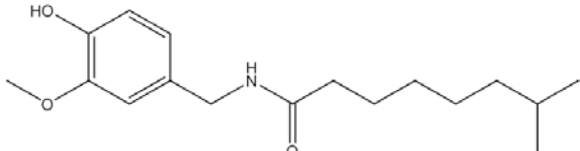
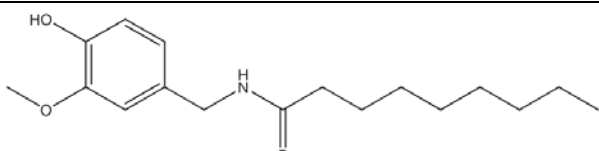
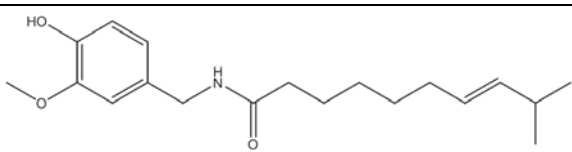
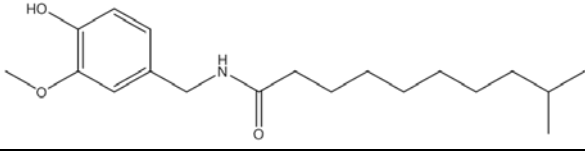
Funnene av capsaicinoider i diklormetan- og vann/isopropanol-ekstrakter fra de ulike plaggene er oppsummert i tabell 4.1. Romertallene er benyttet som interne Id-nr. for seks ulike capsaicinoider, vist i Figur 4.6.

Tabell 4.1 Oversikt over påviste capsaicinoider i diklormetan- og vann/isopropanol-ekstrakter fra de ulike plaggene. Id-nr. fra I til VI er gitt for de ulike forbindelsene, vist i figur 4.6.

Plagg	Prøve-nr.	Diklormetan (GC-MS)	Vann/Isopropanol (LC-MS)
Jakke	V14-01a	I,II,III	I-VI
	V14-01b	I,II,III	I-VI
	V14-01c	-	I,II
	V14-01d	-	I,II
Skjorte	V14-02a	I,II,III	I-VI
Genser	V14-03a	-	I-VI

Capsaicinoider utvinnes fra chilipepper, og kan finnes i mengder på 1-40 mg/mL i ulike typer pepperspray [3], fortynnet i løsemidler som etanol, isopropanol og propylenglykol. Det finnes seks naturlige capsaicinoider i chilipepper, vist i Figur 4.6. Sammensetningen av capsaicinoidene kan variere avhengig av hvilken type chilipepper de har blitt ekstrahert fra, men capsaicin og dihydrocapsaicin utgjør hovedbestanddelen [3,4]. Det er også disse to forbindelsene som har størst irriterende virkning [3].

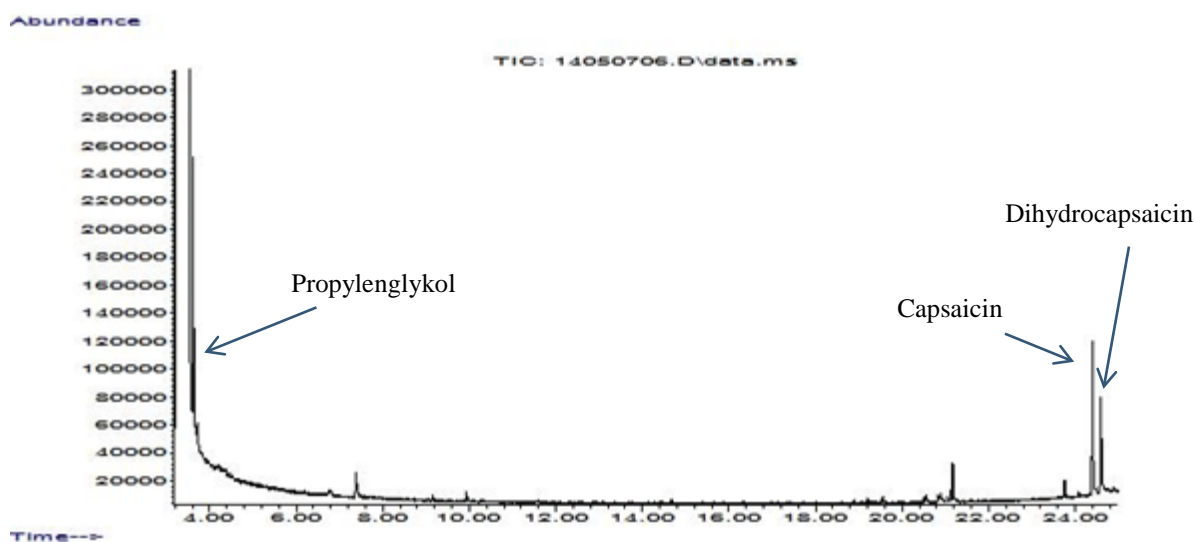
Ut fra funnene av capsaicinoider i ekstraktene kunne det konkluderes med at klærne var blitt eksponert for pepperspray. Funnene av polyetylen glykoler og dietylen glykolmonobutyleter i ekstraktene støtter denne konklusjonen, da det er kjent at glykoler brukes til å løse virkestoffene i spraybeholderen.

Capsaicinoid	CAS-nr.	MW	Struktur	Id-nr.
Capsaicin	404-86-4	305		I
Dihydrocapsaicin	19408-84-5	307		II
Nordihydrocapsaicin	28789-35-7	293		III
Nonivamid	2444-46-4	293		IV
Homocapsaicin	58493-48-4	319		V
Homodihydrocapsaicin	20279-06-5	321		VI

Figur 4.6 Capsaicinoider som finnes i chilipepper, med CAS-nr., molekylvekt (MW) og struktur, samt internt Id-nr.

4.5 Referanseforsøk med dietylenglykolmonobutyleter og pepperspray

Capsaicinoider er lite flyktige forbindelser, og vil ikke kunne påvises i dampfase med håndholdte detektorer. Forbindelsen som ble funnet i store mengder i dampfasen over prøvene ved oppvarming (analysert med HS-trap-GC-MS) var dietylenglykolmonobutyleter. For å undersøke om denne forbindelsen var årsak til falske positive utslag med CAM og påvisningspulver, ble utstyret testet mot en referansestandard. Detektoren ga utslag for nervestridsmiddel når den ble holdt over en væskeoverflate av dietylenglykolmonobutyleter, mens påvisningspulveret fikk en rustrød farge lignende den som kunne observeres på jakka når det ble strødd over væsken. Påvisningsutstyret ble også testet mot en pepperspray av typen Sabre Nordic Defence, som ble påført en overflate. Målinger med CAM og påvisningspulver ga ingen falske utslag på denne sprayen. Analyser av sprayen når den ble fortynnet i diklormetan (GC-MS, vist i Figur 4.7) og i vann/isopropanol (LC-MS) viste at den inneholdt propylenglykol og polyetylenglykoler i tillegg til capsaicinoider, men ikke dietylenglykolmonobutyleter.



Figur 4.7 Totalionekromatogram fra GC-MS analyse av pepperspray av typen Sabre Nordic Defence, fortynnet i diklormetan.

De positive utslagene med bruk av CAM over tekstilene skyldtes sannsynligvis at peppersprayen som klærne var påført inneholdt dietylenglykolmonobutyleter. Avdamping av denne forbindelsen kan også være årsaken til falskt positivt utslag på nervestridsmidler med detektoren av typen ChemPro som ble benyttet av OBRE, men dette er ikke blitt undersøkt. En annen mulig forklaring på falskt positivt utslag er at ChemPro-detektoren har feiltolket mer lettflyktige forbindelser som var dampet av innen klærne ble undersøkt ved FFI.

5 Konklusjon

Undersøkelsen av de mottatte klærne og frottéteppene viste at jakke, skjorte og genser inneholdt rester av pepperspray. Dette kunne konkluderes etter funn av virkestoffene i pepperspray, kjent som capsaicinoider, på plaggene. Forbindelsene ble identifisert ved sammenligning av deres massespektra mot NIST-databasen (GC-MS), og ved nøyaktig massebestemmelse (LC-MS). I tillegg ble funnene av capsaicin og dihydrocapsaicin bekreftet ved sammenlignende analyser av referansestandarder, både med GC-MS og LC-MS. Det ble også funnet polyetylenglykoler og dietylenglykolmonobutyleter på plaggene. Det er kjent at glykoler brukes til å løse virkestoffene i pepperspray.

Ifølge oppgitt hendelsesforløp var flere personer blitt eksponert for kjemikaliene som plaggene var påført, og hadde reagert med fysisk ubehag på dem. En rask tilbakemelding var derfor viktig for å avklare hvilken type kjemikalier som involverte personer var blitt utsatt for. Funnet av rester av pepperspray kunne rapporteres få timer etter at undersøkelsen av plaggene ble igangsatt.

Referanser

- (1) G.V. Vaerenbergh, Analyzing aerosol defence pepper spray residues on clothing and analysis by GC-MS, *LCGC EUROPE* (2011) 24, 568-575.
- (2) C.A. Reilly, D.J. Crouch, G. Yost, Quantitative analysis of capsaicinoids in fresh peppers, oleoresin capsicum and pepper spray products, *Journal of Forensic Sciences* (2001) 46, 502-509.
- (3) C. A. Reilly, D. J. Crouch, G. Yost, A.A. Fatah, Determination of capsaicin, dihydrocapsaicin and nonivamide in self-defense weapons by liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* (2001) 912, 259-267.
- (4) A. González-Zamora, E. Sierra-Campos, J.G. Luna-Ortega, R. Pérez-Morales, J.C. R. Ortiz, J.L. García-Hernández, Characterization of different capsicum varieties by evaluation of their capsaicinoids content by high performance liquid chromatography, determination of pungency and effect of high temperature, *Molecules* (2013) 18, 13471-13486.