

# DETERMINACION DE CAPSAICINA Y DIHIDROCAPSAICINA EN GAS PIMIENTA POR LC-MS/MS

Córdoba Estévez, Mónica; Pereyro, M. Agustina; Comin, M. Julieta  
INTI Química  
mcordoba@inti.gov.ar

## Introducción

La capsaicina y la dihidrocapsaicina se extraen del fruto del *Capsicum* y son los componentes mayoritarios con mayor poder irritante dentro de la familia de los capsainocidos.

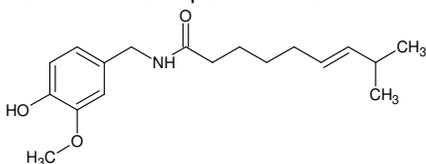


Figura 1: Capsaicina, C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub> (PM: 305g/mol)

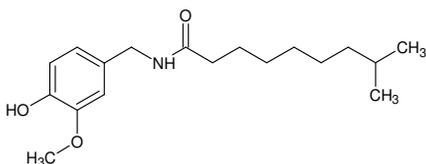


Figura 2: Dihidrocapsaicina, C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub> (PM: 307g/mol)



Figura 3: Fruto del Capsicum

En el mercado se pueden encontrar distintos gases pimienta utilizados para defensa personal. Los mismos contienen un principio activo que puede ser de origen natural o sintético.

Los primeros suelen contener un 10% de Oleoresin Capsicum (OC), extracto de ajíes picantes, disuelto en algún solvente adecuado (cloruro de metileno, tricloroetileno, isopropanol, etc) y gas propelente (N<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>). La exposición a estos compuestos provoca una respuesta fisiológica intensa como: ceguera temporal, desorientación, irritación ocular, sensación de quemadura y sofocación. La variabilidad en la concentración de los capsainocidos en OC utilizados en defensa personal puede alterar la potencia y efectividad del mismo.

En el caso de los gases sintéticos, el activo utilizado es PAVA (vanililamida de ácido pelargónico).

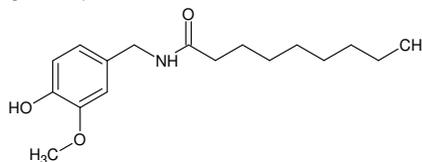


Figura 4: PAVA, C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub> (PM: 293g/mol)

## Objetivo

Verificar el origen de los principios activos de un gas pimienta importado, mediante la determinación de los mismos en una muestra por cromatografía líquida acoplada a espectrometría masa-masa (LC-MS/MS).

## Descripción

Para la realización del trabajo se utilizó un sistema HPLC Waters Alliance acoplado a Espectrómetro de masa Quattro Premier XE marca Waters.

Se empleó ionización por Electrospray en modo positivo (ESI+) y se desarrolló un método cromatográfico compatible con el detector de masa.

Fase móvil: 0.1% Ácido Fórmico en agua: 0.1% Ácido Fórmico en Acetonitrilo

Columna: ACE 3 C18 50x2.1mm

Se analizaron las muestras obtenidas esprayando las mismas en un vial de vidrio y disolviéndolas en metanol HPLC.

## Resultados

En la Figura 4 se presenta el cromatograma de iones totales (TIC) obtenido por barrido desde 100-800 (relación masa/carga, m/z) de las muestras analizadas. Se observan dos picos principales a un tiempo de retención (tr) de 7 y 8 minutos.

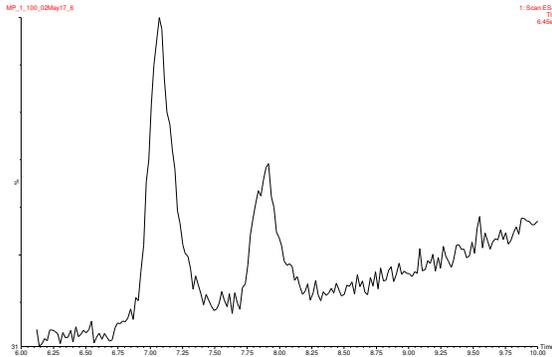


Figura 4: HPLC-MS, TIC ESI+

En la figura 5 se presentan los espectros de masa obtenidos para los mismos.

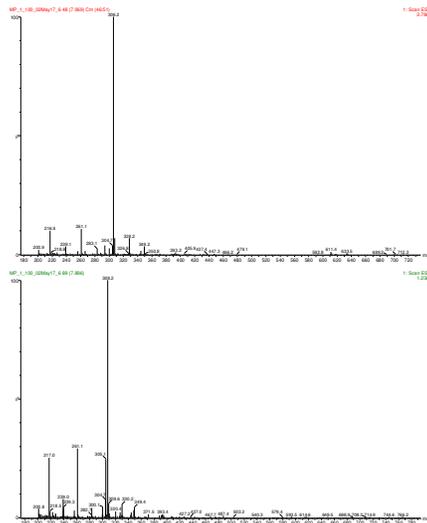


Figura 5: Espectro de masa de barrido 100-800, ESI+. a) tr 7 min, b) tr 8 min.

En el espectro de masa se observa el ion cuasimolecular  $[M+H]^+$  con relación  $m/z$  de 306 para el pico de tr 7 minutos y  $m/z$  308 para el pico en tr 8 minutos.

En las figuras 6 y 7 se presentan los espectros MS/MS, obtenidos por fragmentación de los iones cuasimoleculares de cada pico.

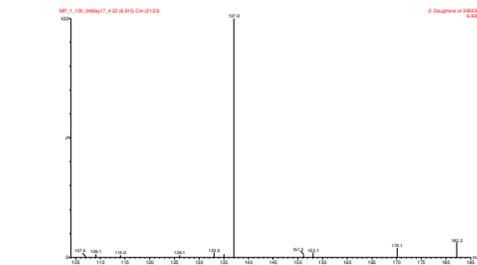


Figura 6: Espectro de barrido de iones hijos de  $m/z$  306

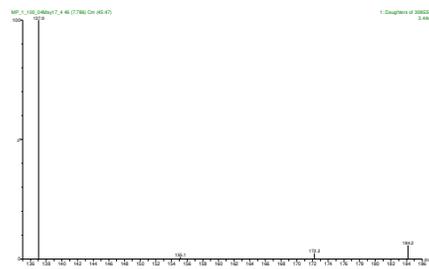


Figura 7: Espectro de barrido de iones hijos de  $m/z$  308

A continuación se muestran en la tabla 1 los resultados y las estructuras sugeridas para los compuestos hallados:

tr min	$[M+H]^+$	iones hijos	Fórmula molecular sugerida	
7	306	137	$C_{18}H_{27}NO_3$	Capsaicina
8	308	137	$C_{18}H_{29}NO_3$	Dihidro-capsaicina

Tabla 1: Resultados HPLC-MS y MS/MS

Se proponen las siguientes fragmentaciones para los compuestos:

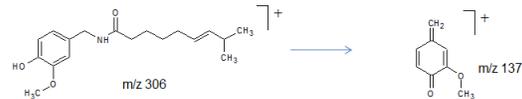


Figura 8: Fragmentación propuesta para el ion  $m/z$  306

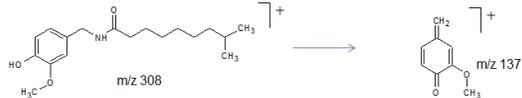


Figura 9: Fragmentación propuesta para el ion  $m/z$  308

En la espectrometría masa-masa se produce la disociación inducida por colisión. Los iones son acelerados mediante potencial eléctrico y colisionan con moléculas neutras de Argón. La energía cinética se transforma en energía interna dando como resultado la ruptura de enlaces. Estas fragmentaciones son características de la estructura de los compuestos y permiten la elucidación estructural de los mismos.

## Conclusiones

Los resultados obtenidos en los espectros de masa de las muestras coinciden con los iones cuasimoleculares hallados en bibliografía para los principales componentes del Oleoresin Capsicum (OC), extracto natural de ajíes picantes. La fragmentación de los iones cuasimoleculares es coincidente con la hallada en bibliografía. En base a todo lo expuesto se infiere la presencia en las muestras de Capsaicina y Dihidrocapsaicina, proveniente del extracto natural de ajíes picantes.

## Bibliografía

\*Reilly CA, Crouch DJ, Yost GS. Quantitative analysis of capsaicinoids in fresh peppers, oleoresin capsicum and pepper spray products. J Forensic Sci. Vol 46, 2001.

\*Reilly CA, Crouch DJ, Yost GS Determination of Capsaicin, Nonivamide, and Dihydrocapsaicin in Blood and Tissue by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. Journal of Analytical Toxicology, Vol. 26, September 2002.

\*Garces-Claver,A.;Arnedo-Andres,M;Abadia,J;Gil-Ortega,R; Alvarez-Fernandez,A.Determination of Capsaicin and Dihydrocapsaicin in Capsicum Fruits by Liquid Chromatography-Electrospray/Time-of-Flight Mass Spectrometry. J. Agric. Food Chem. Vol.54, 2006.