

Kurzmitteilung**Nachweis von Ethylglucuronid (EtG) in einem Haarwasser****Torsten Arndt, Stefanie Schröfel, Karsten Stemmerich**Bioscientia Institut für Medizinische Diagnostik GmbH, Konrad-Adenauer-Straße 17, 55218 Ingelheim

Abstract

We report on a hair tonic that has been tested positive for ethylglucuronide (EtG, 1.1 mg/L) by LC-MS/MS, including product ion and MS³ mass spectra. Altogether, we have tested 8 hair care products by a fully validated routine EtG LC-MS/MS method. Those products based on pure synthetic chemicals were EtG negative (N=7). The only product based on ethanolic plant extracts was EtG positive. This shows some similarities with a most recent report by Sporkert et al. who report on positive EtG hair analysis due to a plant extract-based hair care product. The origin of the EtG in the two hair care products, e. g. whether it is extracted from the plants or is formed *in vitro* due to the presence of large amounts of ethanol, remains unclear in both cases. We suggest to check a broader product range of, not only hair, cosmetics for the presence of EtG and for the impact of EtG positive cosmetics on EtG testing in urine and hair. So far, hair care products should be seriously evaluated in clinical or forensic toxicology, esp. in the case of odd EtG results and the more if the patient denies an ethanol intake.

Ethylglucuronid (EtG) ist ein Nebenprodukt des Ethanolstoffwechsels. Die Ausscheidung von EtG im Urin gilt als spezifische und sensitive Kenngröße einer wenige Stunden bis Tage zurückliegenden Ethanolaufnahme [1-3]. Der Nachweis von EtG in Haaren wird dagegen eher zur Abstinenzkontrolle und zur retrospektiven qualitativen Beurteilung des Ethanolkonsums innerhalb der letzten Wochen und Monate eingesetzt [1-3]. EtG ist damit matrixabhängig sowohl Kurzzeit- als auch Langzeitmarker des Alkoholkonsums. Diese Besonderheit unter den derzeit etablierten Kenngrößen des Alkoholkonsums machen EtG für suchtherapeutische, arbeitsmedizinische, verkehrsmedizinische [3] und forensische Fragestellungen besonders interessant. Hierbei wurde EtG in den Haaren, mehr noch als EtG im Urin, eine außerordentliche Beweiskraft bezüglich des Nachweises einer Ethanolaufnahme zugeschrieben.

Vor diesem Hintergrund sollte jede Beobachtung zu falsch-positiven (auch falsch-negativen) EtG-Befunden (die hier nicht systematisiert werden sollen) von außerordentlichem klinischen und juristischen Interesse sein. Sporkert et al. [4] berichteten jüngst über einen Fall einer analytisch richtig-positiven, aber gutachterlich bzgl. Ethanolaufnahme falsch-positiven EtG-Haaranalyse: Einer weiblichen Person wurde aufgrund wiederholter positiver EtG-Haaranalysen bei sonst völlig unauffälligen klinisch/psychologischen und labordiagnostischen Befunden über 2 Jahre der Führerschein verweigert. Erst die Analyse von Kopfhaar (EtG positiv mit bis zu 910 pg/mg, bei einer Nachweisgrenze von 3 pg/mg und einem Cut-off von 30 pg/mg) und Schamhaar (EtG negativ), die Testung des Haarkosmetikums (EtG positiv mit 2,7 mg/L) sowie Selbstexperimente mit dem Haarpflegeprodukt durch einen der Autoren führten zum eindeutigen Nachweis einer präanalytisch-haarwäscheresistenten (!) Einlagerung von EtG in den Haaren der Betroffenen.

Dieser Bericht veranlasste uns zu einer Testung einiger der von den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern unserer Abteilung verwendeten Haarkosmetika auf EtG. Gleich in der ersten

Testserie mit 8 Haarkosmetika wurde ein Haarwasser mit einer nach Valistat validierten LC-MS/MS-Routinemethode (AB Sciex 5500 QTRAP) anhand der zusätzlich aufgenommenen LC-MS/MS Tochterionen- und LC-MS³-Massenspektren eindeutig als EtG positiv geprüft (1,1 mg/L). Abbildung 1 zeigt die MS³-Massenspektren einer wässrigen Lösung von EtG und jenes aus der Analyse des Haarwassers. Es wird das Spektrum gezeigt, welches durch Fragmentierung von EtG nach zuvor erfolgter Wasserabstraktion entsteht (Scan der Produktionen aus der Fragmentierung 221 [EtG]⁻ – 203 [EtG-H₂O]⁻). Details folgen in einer Originalarbeit.

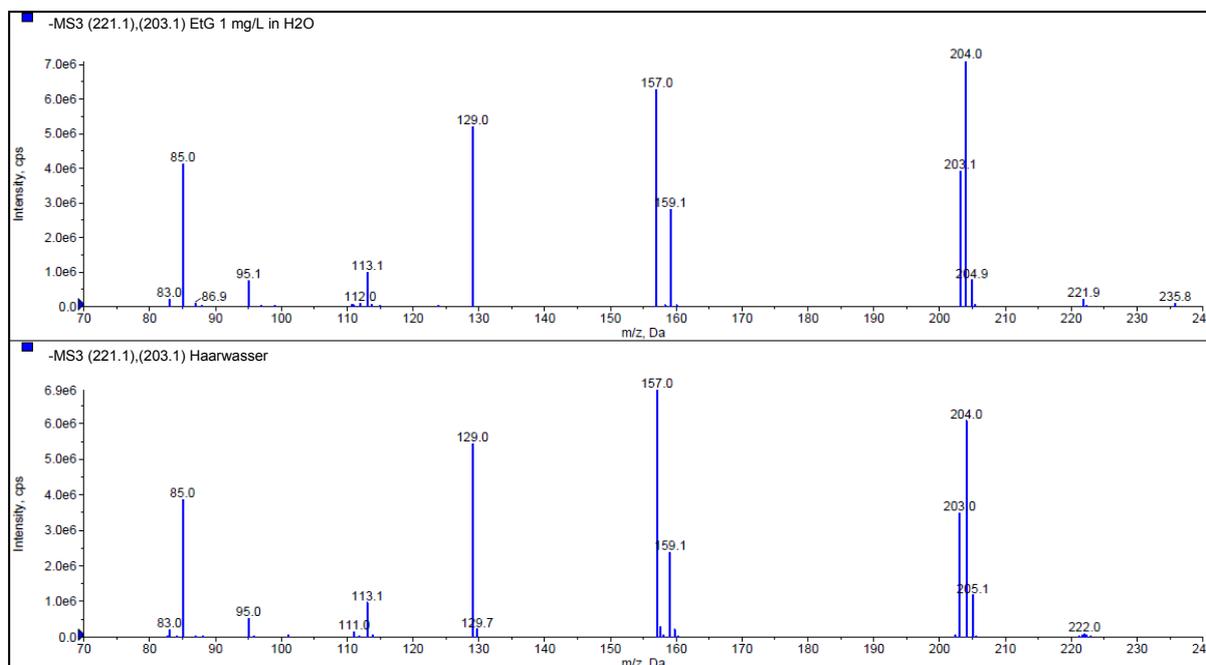


Abb. 1. LC-MS³-Massenspektrum (Fragmentspektrum von [EtG-H₂O]⁻) einer wässrigen Ethylglucuronid-Lösung (1 mg/L) und einer Probe des EtG-positiv getesteten Haarwassers.

Bei den von Sporkert et al. [4] und von uns getesteten Haarkosmetika handelt es sich um Produkte differierender Zusammensetzung verschiedener Hersteller. Das von Sporkert et al. untersuchte Haarmittel soll lt. Anwendungshinweisen nach einer kurzen Einwirkzeit ausgewaschen werden (was im o. g. Fall allerdings nicht geschah), während das von uns getestete Haarwasser im Haar verbleiben soll. Auffallend ist, dass beide Produkte auf ethanolischen Pflanzenauszügen basieren und einen vergleichbaren EtG-Gehalt aufweisen (2,7 mg/L in [4] vs. 1,1 mg/L in unserem Fall). Dagegen waren alle von uns getesteten Haarkosmetika mit rein synthesechemischer Rezeptur (N=7) EtG negativ. Nachfolgende Testserien sollen sich deshalb auf pflanzenextraktbasierte (nicht nur Haar-) Kosmetika konzentrieren, ohne rein synthesechemische Präparate völlig auszuschließen.

Weiterführende Studien müssen klären a) mit welcher Prävalenz pflanzenextraktbasierte (Haar-) Kosmetika EtG enthalten, b) wie das EtG in die Produkte gelangt, ob als Pflanzeninhaltsstoff durch Extraktion aus den Pflanzenteilen oder ob durch *in vitro*-Synthese im ethanolischen Auszug und c) ob die regelmäßige Anwendung von EtG positiven (Haar-) Kosmetika zu einer zwar analytisch richtig-positiven aber gutachterlich falsch-positiven EtG-Urin und/oder Haaranalyse führt.

Vor dem Hintergrund, dass Haarkosmetika alltäglich in großem Umfang und unüberschaubarer Vielfalt angewandt werden, messen wir dem Bericht von Sporkert et al. und seiner Bestä-

tigung durch unsere Beobachtungen an einem vom ersten Fall unabhängigen Produkt große Bedeutung für die valide Interpretation von EtG-Haaranalysen bei.

Literatur

- [1] Walsham NE, Sherwood RA. Ethyl glucuronide. *Ann Clin Biochem* 2012;42:110-117.
- [2] Jatlow P, O'Malley SS. Clinical (nonforensic) application of ethyl glucuronide measurement: are we ready? *Alcohol Clin Exp Res* 2010;34:968-975.
- [3] Schubert W, Mattern R (Hrsg.). *Urteilsbildung in der Medizinisch-Psychologischen Fahreignungsdiagnostik. Beurteilungskriterien*. 2. Aufl., Kirschbaum, Bonn, 2009, p178.
- [4] Sporkert F et al. Positive EtG findings in hair as a result of a cosmetic treatment. *Forensic Sci Int* 2012; 218: 97–100.

Der vollständige Bericht ist zwischenzeitlich erschienen: Arndt T, Schröfel S, Stemmerich K. Ethyl glucuronide identified in commercial hair tonics. *Forensic Sci Int* 2013;231:195-198.