

Tallinna Tervishoiu Kõrgkool
meditsiinitehnilise hariduse keskus
farmaatsia õppekava

Tuuli Reiman

**KUMMELIDROOGIDES JA -TEEDES SISALDUVATE PESTITSIIDIDE
KVANTITATIIVSE ANALÜÜSI NING VÕRDLUS**

Lõputöö

Tallinn 2018

Olen koostanud käesoleva lõputöö iseseisvalt. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite töödest, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

Lõputöö autori allkiri: */allkirjastatud digitaalselt/*

Kuupäev: 30.05.2018

Luban Tallinna Tervishoiu Kõrgkoolil avalikustada oma lõputöö pdf versiooni raamatukoguprogrammis RIKSWEB (<http://riks.ttk.ee/>).

Lõputöö autori allkiri: */allkirjastatud digitaalselt/*

Kuupäev: 30.05.2018

Lubatud kaitsmisele.

Juhendajad: Kaie Eha MSc,
/allkirjastatud digitaalselt/

Laine Parts MSc
/allkirjastatud digitaalselt/

Kuupäev: 30.05.2018

KOKKUVÕTE

Tuuli Reiman (2018). Tallinna Tervishoiu Kõrgkool, meditsiinitehnilise hariduse keskus, farmaatsia õppekava. Kummelidroogides ja -teedes sisalduvate pestitsiidide kvantitatiivne analüüs ning võrdlus. Lõputöö 32 leheküljel sisaldab 42 kirjandusallikat, 6 tabelit, 7 joonist.

Kummel on maailmas ravimtaimedest populaarsuselt esimese viie seas. Tihti kasutatakse seda esmase ravi vahendina kergemate haiguste korral, seega on äärmiselt oluline, et droogid ja teed vastaksid kvaliteedi nõuetele. Töö eesmärgiks oli uurida kummeli toimet inimesele, pestitsiidide mõju inimesele, analüüsida pestitsiidide sisaldust Eesti apteekides müüdavates droogides ja jaekaubanduses saadaolevates kummeliteedes ning tuvastatud pestitsiidide koguste jäämist piirnormidesse.

Lõputöö on koostatud empiirilise uuringuna, mille analüütiline osa viidi läbi Tallinna Tervishoiu Kõrgkooli instrumentaalanalüüsi laboris. Analüüsimiseks kasutati gaaskromatograafi. Proovide ettevalmistamisel kasutati kursusetöös proovide puhastamiseks klaaskolonne, mis olid täidetud aktiivsöe ja silikageeli seguga. Lõputöös kasutati proovide ettevalmistamiseks EN 15662 meetodit. Pestitsiidide valik põhines varasematel töödel, läbitöötatud kirjandusel ja Eesti Statistika andmebaasil. Kummeli droogid ja teed osteti Tallinna kolmest apteegist, ühest ökopoest ja kolmest erinevast jaekaubanduseketi kauplusest. Kvalitatiivne analüüs teostati programmi Agilent MassHunter Qualitative Analysis B.07.00 (2014 aasta versioon) abil ja kvantitatiivne analüüs Agilent MassHunter Quantitative Analysis B.07.00 programmi (2008 aasta versioon) abil.

Lõputöö tulemusel selgus, et analüüsitavate pestitsiidide osas on jaekaubanduses müüdavad kummeliteed puhtamad kui apteekides müüdavad kummelidroogid. Enamik tuvastatud pestitsiidide kogused jäid alla Euroopa Liidu poolt kehtestatud piirnormide, välja arvatud ühes proovis kursusetöö katseseeria käigus. Teistkordne analüüs samasugust pestitsiidide kogust ei kinnitanud.

Võtmesõnad: *Matricaria chamomilla* L., teekummel, pestitsiidid, gaasikromatograafia.

SUMMARY

Tuuli Reiman (2018). Tallinn Health Care College, Medical Technology Education Centre, Curriculum of an Assistant Pharmacist. Quantitative analysis and comparison of pesticides in chamomile herbs and teas. The thesis contains 32 pages, 42 references, 6 tables, 7 figures.

In the world chamomile is one of the 5 most popular medicinal herbs. It is frequently used as the first option in treating lighter disorders, so it is very important that the herbs qualify for requirements. The aim of this thesis was to investigate the effect of chamomile to human health, the effect of pesticides to human health, analyse the residues of pesticides in chamomile herbs sold by Estonian pharmacies and teas sold in retail trade and their detection of pesticide residues remaining in approved rates.

The analytical part of this graduation thesis was carried out in Tallinn Health Care College instrumental analysis lab. Gas chromatography was used for analyses. In the term paper glass columns filled with activated carbon and silica gel was used for sample preparations. In graduation thesis sample preparation was made by EN 15662 method. The selection of pesticides based on earlier researches, studied literature and on the Statistics Estonian database. Chamomile herbs and teas were bought from three Tallinn pharmacies, one biomarket and from three different retail markets. Qualitative analyse was carried out with a program Agilent MassHunter Qualitative Analysis B.07.00 (2014 year version) and quantitative analyse with a program Agilent MassHunter Quantitative Analysis B.07.00 (2008 year version).

The summary of the graduation thesis affirmed that chamomile teas sold in retail markets were cleaner than chamomile herbs sold in pharmacies. Most of the detected pesticide residues remained under European Union's stated approved rates, except one sample in the first analysis. The second analysis didn't confirm the same amount of pesticide residue.

Keywords: *Matricaria chamomilla* L., chamomile, pesticides, gas chromatography.

SISUKORD

KOKKUVÕTE	2
SUMMARY	3
SISSEJUHATUS	5
1. KUMMEL	7
1.1. Botaaniline iseloomustus	7
1.2. Droog	8
1.3. Meditsiiniline kasutus	8
1.4. Kummeli kasvu ohustavad tegurid	9
1.5. Ravimtaimede ohutus ja järelevalve	10
2. PESTITSIIDIDE KASUTUS	12
2.1. Pestitsiidid	12
2.2. Taime saastumine	12
2.3. Pestitsiidide kahjud ja kasud	13
2.4. Pestitsiidide mõju inimesele	14
3. UURIMISTÖÖ METOODIKA	16
3.1. Kirjandusanalüüsi metoodika	16
3.2. Kasutatud kummeli teed ja droogid	16
3.3. Analüütilise uuringu metoodika	18
3.4. Proovide ettevalmistamine <i>Method N</i> viisil ja proovide puhastamine	19
3.5. Proovide ettevalmistamine CEN QuEChERS 15662 meetodi järgi	20
3.6. Gaasikromatograafiline analüüs	21
3.7. Pestitsiidide jääkide analüüs	21
4. TULEMUSED	24
5. ARUTELU	26
JÄRELDUSED	28
KASUTATUD KIRJANDUS	29

SISSEJUHATUS

Kummelit on kasutatud ravimtaimena juba Egiptuses vaaraode ajal ning on tänapäeval viiendal kohal maailmas enim müüdavatest ravimtaimedest (Salamon 2009: 84; Singh jt 2011). Kummel (*Matricaria chamomilla* L.) on üheaastane tugeva iseloomuliku lõhnaga taim, mille kolm peamist toimeaine rühma on kumariinid, flavonoidid ja eeterlikud õlid. Droogina kasutatakse korvõisikuid kui ka kogu ürti. (Raal 2010:187).

Mitmete kahjurite ja haiguste vältimiseks ja saagikuse suurendamiseks kasutatakse tarbetailade kasvatamisel pestitsiide. Termin pestitsiid omab väga laialdast tähendust. Sinna alla kuuluvad näiteks putukamürgid, seenemürgid, taimemürgid, taime kasvuregulaatorid ja paljud teised. (Aktar jt 2009:1). Eestis kasutatakse peamiselt herbitsiide, fungitsiide ja insektitsiide. Põllumajandusmaa hektari kohta kasutati Eestis pestitsiide 2010. aastal ligikaudu 0,86 kg/ha, Hollandis aga samal aastal 8,75 kg/ha. Laia kasutuse tõttu on pestitsiidid osa toksilistest ainetest, millega inimesed keskkonnas pidevalt kokku puutuvad. Neid kasutatakse kahjurite ning umbrohu hävitamiseks põllumajanduses, parkides ja aedades. Pestitsiidid on välja töötatud nii, et nad ei ohustaks inimest, küll aga häirivad juba väikestes kogustes endokriin-süsteemi. (Nurk jt 2015). Peamised pestitsiidide kokkupuutega seostatud haigused on vähk, astma, allergiad, ülitundlikkus ja häired hormoonide tasakaalus (Kim jt 2016: 525).

The European Food Safety Authority (EFSA) 2008. a raporti kohaselt sisaldasid 4,5% droogidele tehtud proovidest rohkem kui viit pestitsiidi (Lozano jt 2012: 109). Eesti Keskkonnauuringute Keskuse analüüsis põhjaveele leiti pestitsiidide jääke (Nurk jt 2015). Samuti leidis Silver Kruus oma lõputöös, et apteegis müüdavates piparmündi droogides ja jaekaubanduse piparmünditeedes leidis pestitsiidide jääkkoguseid (Kruus 2017), millest võib eeldada, et pestitsiidide jääke võivad sisaldada ka kummelidroogid ja -teed.

Lõputöö eesmärgiks on uurida apteekides ja looduspoodides müüdavate Eesti tootjate poolt toodetud kummelidroogide ja Eesti jaekaubanduses saadaolevate kummeliteede saastatust pestitsiididega.

Uurimisülesanded on:

- uurida kummeli koostist, selle mõju inimesele;
- uurida kummeli kasvu ohustavaid tegureid;

- uurida pestitsiidide mõju inimesele ja keskkonnale;
- analüüsida Eesti apteekides müüdavate ja kohalikult kasvatatud kummelidroogide pestitsiidide sisaldust;
- analüüsida Eesti jaekaubanduses müüdavate kummeliteede pestitsiidide sisaldust;
- hinnata droogidest leitavate pestitsiidide jääkide koguste vastavust piirnormidele;
- hinnata teedes leitavate pestitsiidide jääkide koguste vastavust piirnormidele;
- võrrelda kummelidroogides ja -teedes leiduvate pestitsiidide sisaldust.

Lühendid:

ADI – *Acceptable daily intake of a chemical*

ARD – *Acute reference dose*

MRL – *Maximum residue limit*

EFSA – *European food Safety Authority*

Mõisted:

Pestitsiid – kemikaal, mis on mürgine taimekahjustajatele ja umbrohtudele (Eesti keele ... 2009).

Akumuleerumine – kuhjumine, kogunemine, salvestumine (Eesti keele ... 2009).

Gaasikromatograafia - füüsikaline eraldamise meetod, mille komponendid eraldatakse ja jaotatakse kahe faasi vahel, millest üks on statsionaarne (statsionaarne faas) ja teine (mobiilne faas) liigub määratud suunas (McNair jt 2009).

1. KUMMEL

1.1. Botaaniline iseloomustus

Teekummel (*M. chamomilla*) kuulub korvõieliste (*Asteracea*) sugukonda ja kummeli (*Matricaria*) perekonda (Lim jt 2015: 397; Singh jt 2011). Kasvab enamasti aladel, mille temperatuur jääb vahemikku 7-26 °C. Külmub alles -12 °C juures. Optimaalse eeterliku õli sisalduse taseme saavutab taim küllaldase päikese käes ja kõrgete temperatuuride juures. (Lim jt 2015: 398). Teekummel on välimuselt sarnane kesalillele (*Matricara perforata*) (Nimis jt 2011). Botaaniliselt on sarnased haisev karikakakar (*Anthemis cotula*) ja valge karikakar (*A. arvensis*) (Singh jt 2011).



Joonis 1. Teekummel (Lim 2014: 399).

Teekummel on 5-50 cm kõrgune üheaastane tugeva iseloomuliku lõhnaga rohttaim. Kahelisulgjate lehtedega, mille hõlmad on kitsaslineaalsed, teravatipulised ja harali (vt joonis 1). Teekummeli õisiku ehitus jaotub kolmeks: valged keelõied, viiehambalise kollase krooniga putkõied ja kuhikjas õõnes õisikupõhi. (Raal 2010: 187).

1.2. Droog

Teekummel on droogina kasutusel olnud juba aastatuhandeid, seetõttu tuntakse taime paljude erinevate nimedega nagu näiteks saksa kummel, babuna, babunj, ungari kummel ja *Chamomilla recutita* (L.) Rauschert (Singh jt 2011). Droogina kasutatakse kummeli õit, vedelekstrakti, õli, rahvameditsiinis ka kogu ürti. Taime korvõisikuid kogutakse õitsemise alguses, kui keelõied on horisontaalasendis ning puhkenud on mõned välimised read putkõisi. Õisikuid kuivatatakse temperatuuril kuni 40°C. (Raal 2010: 187).

Euroopa farmakopöa järgi peab kuivatatud droog sisaldama sinist eeterlikku õli vähemalt 4 ml/kg ja apigeniin 7-glükosiidi ($C_{12}H_{20}O_{19}$) minimaalselt 0,25% (Matricaria 2011: 1178). Vedelekstrakt peab sisaldama minimaalselt 0,3% sinist õli, väljanägemiselt on pruunikas selge vedelik, saadakse ammoniaagi, vee ja etanooli seguga (Matricaria 2011: 1179). Õli on värvuselt intensiivne sinine, selge ja viskoosne vedelik, koostiselt sisaldab kas palju bisabolooli oksiide või alfa bisabolooli (Matricaria 2011: 1180). Seismisel muutub õli tumekollaseks, kuid see ei mõjuta keemilisi omadusi (Srivastava jt 2010: 895).

Keemiliselt koostiselt on teekummelis esindatud järgmised suuremad toimeaine rühmad: kumariinid, flavonoidid, terpenoidid ja eeterlikud õlid (Barnes jt. 2011: 152; Srivastava jt 2010: 896). Kokku on tuvastatud kummelist ligikaudu 120 sekundaarset metaboliiti (Srivastava jt 2010: 896). Kumariinidest sisaldub teekummelis umbelliferoone ja selle metüüleetreid ning herniariini, flavoniodidest apigeniini, apigetriini, apiini, luteoliini, kverstsetiini, rutiini. Eeterlikest õlidest sisaldab alfa-bisabolooli (50%) hamasuleeni (1-15%), farneseeni, furfuraali. (Barnes jt 2011: 152).

1.3. Meditsiiniline kasutus

Kummelit kasutatakse peamiselt antioksidantse ja mikroobidevastase toime tõttu. Lisaks mõjub see ka põletikuvastaselt, kolesterooli alandavalt, spasmolüütiliselt ning rahustavalt. (Lozano jt 2012: 109). Rahvameditsiinis kasutatakse kummelit haavandite, ekseemi, podagra, nahaärrituste, närvivalude ja hemorroidide leevenduseks (Xie jt 2014: 910). Täiskasvanu päevane annus kuivatatud õisikuid on 2-8 g leotisena kolm korda päevas. Vedelekstrakti päevane annus täiskasvanule on 1-4 ml kolm korda päevas, sealjuures vedelekstrakti vahekord 45% alkoholiga on 1:1-le. (Barnes jt 2011: 153).

Kummeliõli kasutatakse pastillides, magustoitutes, parfüümides, aroomiteraapias ja kosmeetikas (Lim 2014: 424). Kummel on kasutusel nii traditsioonilises kui ka rahvameditsiinis (Glushenkova 2012: 125). Kuivatatud õisi kasutatakse aromaatses ja rahustavates taimeteedes, samuti teesegudes, siirupites ja puuviljatarretises (Lim 2014: 424).

Kumariinid ja flavonoidid toodavad vabade radikaalide püüdjaid. Kummel on üks rikkaima antioksidantide sisaldusega taimi, tänu kumariinidele ja umbfelliroomidele. Seega aitab vältida oksüdatiivset stressi ning on leitud positiivset mõju teist tüüpi diabeetikutel. (Zemestani jt 2015: 67). Diabeetikutel on täheldatud ka veresuhkru langust ja glükogeeni varude suurenemist maksas (Srivastava jt 2010: 898). Hamasüleen tingib põletiku ja allergiavastase efekti (Wu jt 2011: 549). Põletikuvastane toime tuleneb tsüklooksügenaasi 2 ensüümi inhibeerides ning eeterliku õli võimest tungida sügavamatesse naha kihtidesse (Srivastava jt 2010: 896). Antimikroobset toimet omab eeterlik õli bakterite, seente ja viiruste vastu. Leitud on toime 25 grampositiivse ja gramnegatiivse bakteri suhtes. Kummeli eeterliku õli inhibeeriv toime on leitud ka *Helicobacter pylori* kusihaappe tootmisesse. Kummeli etanoolipõhine ekstrakt pidurdab herpese ja polio viiruse kasvu. (Petronilho jt 2012: 5,6). Imikutel aitab vähendada koolikuid. Kummelist võib olla kasu ka osteoporoosi ravis kuna on leitud tema stimuleeriv toime osteoplasti rakkude jagunemisse ja antiöstrogeenne toime. Rahustavat ja und soodustavat toimet võib seostada apigeniini võimest siduda bensodiasepiini retseptoreid ajus. Haavaravis on kummel mõningatel juhtudel andnud paremaid tulemusi kui kortikosteroidid. (Srivastava jt 2010: 897).

1.4. Kummeli kasvu ohustavad tegurid

Kummeli kasvu ohustavad seened, putukad, viirused. Kummeli taime teadaolevalt kahjustavad seened on *Albugo tragopogonis*, *Cylindrosporium matricariae*, *Erysiphe cichoracearum*, *E. polyphaga*, *Halicobasidium purpureum*, *Peronospora leptoserma*, *P. radii*, *Phytophthora cactorum*, *Puccinia anthemidis*, *P. matricariae*, *Septoria chamomillae* ja *Sphaerotheca macularis*. Viirustest *Chlorogenus callistephi*. Ajalooliselt on kummeli kahjurina tuvastatud lutikaline *Nysius minor*. (Singh jt 2011).

Kummelit ohustavad erinevad tegurid nii kasvamise ajal kui ka saagikoristuse, kuivatamise ja säilitamise perioodil. Peamisteks ohustajateks kuivatamise ja säilitamise ajal on seened ja

putukad. Meelitavateks teguriteks on õites sisalduvad hüdrofiilseid koostisosad nagu suhkrud, flavonoidid, vaigud, aminohapped, fenüülkarboonhapped, koliin, soolad ning hügrokoopne keskkond. (Singh jt 2011).



Joonis 2. Paljunev seen kummelil (Gärber jt 2016: 45).

2007. aastast alates on täheldatud Saksamaal uut kummeli kasvu kahjurit, mis on toonud kaasa tõsise saagi kaotuse Tüüringi piirkonnas. Esimeste uurimiste põhjal on leitud, et kahjutekitaja on kompleksne. Leitud on seen, mis kuulub perekonda *Septoria*, morfoloogiliselt on seen sarnane *Entylomella trailiile* (vt joonis 2). Vartes on tuvastatud ka putuka vastsete poolt tekitatud kahju. (Gärber jt 2016: 44).

1.5. Ravimtaimede ohutus ja järelevalve

Ravimtaimede ohutusele pööratakse üha enam tähelepanu, kuna nende kasutamine on väga laialdane (WHO guidelines... 2007). Maailma Tervise Organisatsioon (WHO) hinnangul kasutab 65%-80% maailma rahvastikust taimseid ravimeid esmase ravivahendina haiguste korral (Shaban jt 2015:102). Taimsed ravimid on eri maade seadusandlustes liigitatud erinevalt: toiduks, käsimüügiravimiteks, retsepti ravimiteks või toidulisanditeks. Seega on nende puhtus oluline tervishoiuministriumitele, farmaatsiatööstusele ja avalikkusele. WHO on loonud mitmeid juhiseid järelevalve teostamiseks. (WHO guidelines... 2007).

Erinevatest mõjutajatest põhjustatult võib taimedes leiduda pestitsiide, radioaktiivseid isotoope, mikroobe, mükotoksiine, raskmetalle ja arseeni (WHO guidelines... 2007). Mitmed uuringud on leidnud pestitsiidide jääke ravimtaimedes. Ravimtaimede puhtus on

äärmiselt oluline, sest see mõjutab otseselt nende ohutust ja toimimist. (Tripathy jt 2015: 75).

Tulenevalt uuringute tulemustest on WHO koostanud standardi iga etapi kohta alustades taime korjamisest kuni pakendamiseni ja kasutamiseni. Seadusandluse normid on botaanilistele, füsiko-keemilistele, farmakoloogilistele ja toksilistele parameetritele. Toksiliste parameetrite all peetakse silmas arseeni ja raskemetalle, pestitsiidide, mikroobidega saastatust. Pestitsiidide maksimummäärad on kehtestatud maksimaalse päevase sisse võetava koguse kohta (ADI), mis arvutatakse välja pestitsiidide sisalduse maksimaalsele kogusele taime kohta (mg/kg) ja keskmisele tarbitavale kogusele taime kohta. (Pradhan jt 2015: 2242).

2. PESTITSIIDIDE KASUTUS

2.1. Pestitsiid

Eesti Keele Instituudi definitsiooni kohaselt on pestitsiid: „kemikaal, mis on mürgine taimekahjustajatele ja umbrohtudele“ (Eesti keele ... 2009). Keemilised taimekaitsevahendid loodi elusorganismide hävitamiseks, peamiselt kasutatakse neid põllumajanduses, aga ka kodudes, kontoris, tänaval ning ostukeskustes (Kim jt 2016: 525). Põllumehed kasutavad pestitsiide oma saagi kaitsmiseks, et täita pidevalt kasvava populatsiooni nõudlust (Storck jt 2016: 1028). Pestitsiidid ei ole loodud liigi, vaid sihtmärgi põhisealt (Kim jt 2016: 525). Pestitsiidide koostises on peale aktiivaine ka mitmeid abiained, mis võivad olla toksilisemad kui põhiaine või muuta viimase toksilisemaks. Mitmed neist on toksilised, näiteks lahustina kasutatav ksüleen on neurotoksiin. Samuti võib erinevate pestitsiidisegude, sealhulgas ka ravimite ja kodukeemia kooskasutamisel suurendada nende toksilisust. (Nurk jt 2015: 18).

Pestitsiide saab klassifitseerida erinevatel alustel: toksilisus, sihtgrupp, keemiline struktuur. Toksilisuse järgi jaotatakse pestitsiidid nelja gruppi: eriti ohtlikud, väga ohtlikud, ohtlikud ja tõenäoliselt mitteohtlikud. Keemilisel alusel saab neid jagada kahte suuremasse gruppi: orgaanilised ja anorgaanilised. Orgaanilised pestitsiidid jagunevad veel omakorda looduslikeks ja sünteetilisteks. Peamisteks sihtmärkideks on vetikad (algitsiidid), linnud (avitsiidid), bakterid (bakteritsiidid), seened (fungitsiidid), umbrohud (herbitsiidid), putukad (insektitsiidid), lestad (mititsiidid), kõhtjalgsed (molluskitsiidid), nematoodid (nematotsiidid), närilised (rodentitsiidid). (Kim jt 2016: 526-523).

2.2. Taime saastumine

Pestitsiidid on ühed tähtsaimad vahendid kaitsmaks põllumajandussaaduseid, seega on nende kasutamine levinud väga laialt. Tänu sellele leitakse nende jääke sageli nii taimsetest kui loomsetest toiduainetest. (Villaverde jt 2016: 569). Taimede saastumine pestitsiidide ja raskemetallidega võib toimuda mitmel moel, alati ei pea selleks olema otsene mürgitamine (Shaban jt 2015: 103). Toksilisi aineid leidub ka veekogudes, pinnases, õhus ja elustikus (Villaverde jt 2016: 569).

Reostuses mängivad rolli tööstused ning ka põllumajandus, mis saastavad õhku ja vihmavett. Reoveed saastavad tihtipeale põllumajanduslikku pinnast, veevarusid, keskkonda ja seega toiduahelat. Saak on saastatud ning selles kuhjuvad toksiliste ainete tasemed. Pestitsiidide jäägid, nende metaboliidid ja lagunemisejäägid jäävad taime või pinnasesse. Metallid liiguvad juurest taime maapealsetesse osadesse erinevalt. Liialt kõrged toksiliste kemikaalide tasemed on leitud peamiselt tiheda liiklusega teede ääres ja endisetal prügimägedel kasvavatest taimedest. (Shaban jt 2015; 103). Euroopa Toiduohutusamet (EFSA) on iga keemilise aine kohta teinud kindlaks inimesele ohutud kogused (EU... 2016).

2.3. Pestitsiidide kahjud ja kasud

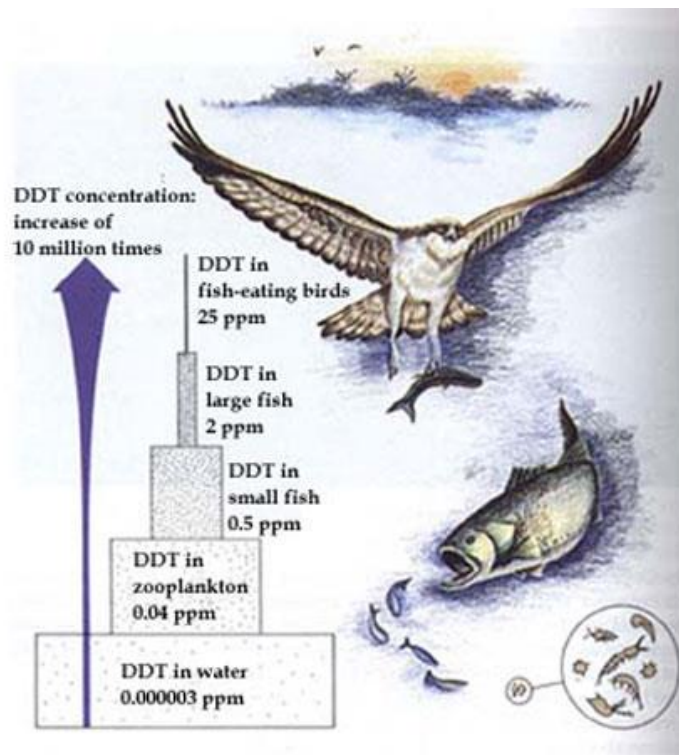
Pestitsiidide kasutamisel on palju eeliseid ja puudusi. Ilma pestitsiidide kasutamata poleks tõenäoliselt võimalik ära toita maailma rahvastikku (Storck jt 2016: 1028). Kahjurid hävitavad enne saagi korjamist umbes 35% saagist ja peale korjet veel 35% (Popp jt 2013: 245). 20. sajandil suurenes sünteetiliste pestitsiidide kasutamine eesmärgiga toita ära üha kasvavat populatsiooni (Storck jt 2016: 1028). Uuringute põhjal kasvas pärast pestitsiidide kasutusele võtmist saagikus 45%-ilt 70%-ni. Eelmise sajandi keskpaigast on suurenes nii pestitsiidide kasutamine kui ka põllumajanduspinna laienemine, viimane vähemalt kahekordselt. Pestitsiidide ära jätmisega kaasneks suur toiduainete hinna tõus, kuna väheneks toodetava toidu hulk, nõudlus aga aina kasvab. (Popp jt 2013: 245). Maailma rahvaarvu suurenemist ennustatakse 50 aasta jooksul 25% (Storck jt 2016: 1028).

Isegi kui pestitsiidide kasutatakse sihtotstarbeliselt, satuvad need ometi keskkonda ja enamasti liiga suurtes kogustes, seetõttu suureneb pestitsiididega kokkupuutuvate inimeste arv (Kim jt 2015: 528). Pole kindel, kas kasud kaaluvad kahjud üles, kui on ilmnunud tõsised ohud keskkonnale (Storck jt 2016: 1028). 2000. aastal võeti kasutusele uued nikotiinisarnased ained, mis mõjuvad putukate kesknärvisüsteemi ja on laiatoimelised, kahjustades kõiki putukaid, kes sellega kokku puutuvad (Vanegas 2017:323). Kemikaal on eriti ohtlik kuna kumuleerub kehas ja kokkupuude ei piirdu ainult nakatunud mesilasega, vaid töomesilane viib mürgi ka mesitarusse (Sanches-Bayo ja Goka 2014: 13). Mesilastel on ökosüsteemis tähtis roll, nende ülesandeks on tolmeldada taimi, mis tagavad inimestele toidu aga ka keskkonna, kus elada. Ameerika Ühendriikide valitsus reageeris kiirelt kui 2006. aastal langes mesilaste arv drastiliselt. (Vanegas 2017:323). Praeguseks on keelatud mitmed varem

lubatud pestitsiidid ning uuringute tegemine ja kahjude ülevaatamine käib pidevalt (Storck jt 2016: 1028).

2.4. Pestitsiidide mõju inimesele

Pestitsiidid jõuavad inimorganismini erinevaid teid pidi. Selleks ei ole ainult otsene kokkupuude pestitsiididega pritsitud saagiga, vaid kokkupuude läbi õhu, vee, pinnase, loomade ja taimestiku. Mõned pestitsiidid võivad jääda keskkonda aastakümneteks. (Kim jt 2016: 527). Mürgid kumuleeruvad ka inimorganismis. Äärmiselt püsiv on näiteks dikloro-difenüül-trikloroetaan e DDT, mille kasutamine Ameerika Ühendriikides keelati juba aastal 1972. Ometi oli see veel tuvastatav enamike ameeriklaste organismides umbes 30 aastat hiljem. (Gilden jt 2010: 104). Euroopas keelati DDT aastal 1986 (Opinion of ... 2006: 1). DDT mõju on avastatud ka toiduahelale (vt joonis 3). Pestitsiidi kontsentratsioon suureneb toiduahelas aste-astmelt ja on suurim toiduahela tipus. (Bettinetti jt 2010: 1516).



Joonis 3. DDT kumuleerumine toiduahelas (Combating Pests...2017).

Pestitsiidid satuvad inimese organismi peamiselt naha, suu ja hingamisteede kaudu või läbi silmade. Peamiselt on leitud viis tõsisemat haigust, mida seostatakse kokkupuutest pestitsiididega: astma, diabeet, Parkinsoni tõbi, leukeemia ja teised vähivormid. (Kim jt 2016: 528-530). Tõsist mõju võivad need avaldada ka lootele, inimese närvisüsteemile,

hingamisteedele, geneetikale. Eelnevaid haigusi võib nimetada pikaajagseteks mõjutusteks. Teise klassina nimetatakse ka lühiajalisi tagajärgi ehk akuutne toksilisus, mille sümptomid on peavalu, oksendamine, iiveldus, alakõhu valu ja kõhulahtisus, mis avalduvad enamasti 24 tunni jooksul. (Tago jt 2014: 4; Nurk jt 2015: 18).

Peamiselt ohustavad eelnimetatud haigused põllumehi ja tööliseid (Tago jt 2014: 7), kes puutuvad otseselt ja pikaajaliselt ning madalates doosides kokku kemikaalidega ning on seetõttu kroonilise mõju all (Nurk jt 2015: 18). Tarbijate puhul on peamine seos pestitsiididel leitud vähiga (Tago jt 2014: 7). Isegi, kui tarbijateni jõudvad pestitsiidide kogused jäävad kehtestatud piirnormidesse, võivad need kehas kuhjuda ja pikaajaliselt võib see tähendada inimkonnale tõsiseid tervisehäireid (Bhanti ja Taneja 2007: 63).

Kloororgaanilised ühendid stimuleerivad kesknärvisüsteemi ja võivad põhjustada kasvajate teket, ülitundlikkust ja krampe. Tihtipeale ei avalda need kohest mõju vaid kogunevad kudedes. Jääke on leitud inimese rinnapiimast üle maailma ning samuti Vaikses ookeanis kui ka poolustel elavate loomade kudedest. (Shaban jt 2015: 104).

Fosfororgaanilistest pestitsiididest tulenevad tagajärjed on ilmnenud närvisüsteemi sümptomitena nagu peavalu, iiveldus, surinad, treemor, tasakaaluhäired, krambid. Need inhibeerivad ensüümi nimega atsetüülkoliinesteraas, mis viib atsetüülkoliini kuhjumiseni närvikoes. Tagajärjeks on enamasti krooniline hilinenud neoropaatia, mis tuleneb fosfororgaanikaga kokkupuutest. (Shaban jt 2015: 104).

Triasool fungitsiidid on ühed enim kasutatavad pestitsiidid. Toimivad inhibeerides seene ergosterooli biosünteesi. Triasool fungitsiid tebukonasoolile tehtud uuringus leiti selle kahulikku mõju raku elujõule, jagunemisele ja reproduktiiv süsteemile. (Zhou jt 2016: 294). Põllumajandusameti poolt koostatud ohutuskardil triasoolsele fungitsiidile epoksikonasool on viidatud ka nahaärritusele, kahjulikkusele sissehingamisel, võimalikku kahju viljakusele ja lootele ning potentsiaalse vähktõve tekitajana. Välja toodud on ka väga mürgine toime veeorganismidele. (Opus).

3. UURIMISTÖÖ METOODIKA

3.1. Kirjandusanalüüsi metoodika

Kursusetöö teoreetiline osa on koostatud tõenduspõhise erialase kirjanduse ülevaatenä. Allikate leidmiseks kasutati Tallinna Ülikooli Akadeemilist raamatukogu, elektroonilisi teadusandmebaase (*PubMed*, *ScinceDirect*, *SpringerLink*, *Web of Science*) ja Tallinna Tehnika Ülikooli elektrooniliste andmebaaside keskkonda *Primo*. Kasutati õpikuid, teatmeteoseid, raamatuid, teaduslikke artikleid, Eesti Statistikaameti andmebaasi.

Otsingusõnadena kasutati: *chamomille*, *camomille*, *Chamomille recutita*, *Matricaria recutita*, *pesticide*, *pesticide camomille*, *German chamomile*, *diseases chamomille*, *pesticides and human*, taimekaitsevahend, pestitsiid, taimekaitsevahendite piirnormid, *DDT bioaccumulation*, *DDT biomagnification*, *DDT food chain*, *gas chromatography*, *pesticide benefiits*, *pestiticide hazards*, *pesticide pollinators*, epoksikonasool, *pesticides toxicity*. Kirjandusallikate valikul lähtuti ilmunisaastast, tõenduspõhisusest, vastavusest töö teemale, hinnangukriteeriumiks võeti ka *Master Journal List*. Töös kasutatud allikad on ilmunud aastatel 2006-2017.

3.2. Kasutatud kummeli teed ja droogid

Uuringus kasutati viie erineva tootja teekummeli õisikute drooge (vt joonis 4). Droogid osteti Tallinnas asuvatest apteekidest ja mahepoest. Külastati erinevate apteegikettide Tallinna esindusi ja otsiti erinevate tootjate drooge.



Joonis 4. Analüüsitud kummelidroogid.

Kuna võib eeldada, et ühes apteegi ketis müüakse samu tooted, siis külastati ühest ketist ühte kuni kahte apteeki. Lisaks apteekidele, kust osteti droogid, mis on näha tabelis nr 1, külastati veel Remedium Kalamaja Apteeki, Viru keskuse Apotheke apteeki, Solaris keskuse apteeki. Ökopoodidest külastati Looduspere ökopoodi. Uuringusse võeti 5 droogi, kuna rohkemate Eesti tootjate teekummeli drooge müügilt ei leitud. OÜ Elujõult on uuritud kahte droogi, üks ostetud apteegist ja teine ökopoest.

Tabel 1. Droogide andmed.

Tootja	Partii nr.	ÖKO-märgistus	Korjekaasta	Parim enne	Kogus pakendis	Ostmise koht
OÜ Elujõud	270617	+	2017	01.07.2019	20g	Magdaleena Südameapteek
OÜ Elujõud (Energia Talu)	030717	+	2017	01.07.2019	20g	Biomarket Viru Keskus
Kubja Ürditalu	663926	-		21.12.2018	+/-20g	Magdaleena Südameapteek
R. Küti Loodusravi		-	2016	01.06.2018	50g	Balti Jaama Turu Apteek
MK Loodusravi OÜ	0617071723	-		01.06.2019	20g	Mustamäe Keskuse Apteek

Droogid olid kõik iseloomuliku kummeli lõhnaga ning tervete purustamata õisikutega. Mõnedel droogidel olid õied lõigatud lühema varrega ja teistel pikema varrega. Kõige tugevama iseloomuliku lõhnaga droog oli MK Loodusravi toodetud kummeliteel. Droogid olid pakendatud kas hermeetiliselt kilepakendisse või paberpakendisse.

Uuringu teises osas uuriti lisaks droogidele ka kummeliteesid. Kasutati seitsme erineva tootja kummeliteesid (vt joonis 5). Teed osteti järgmistest Tallinna jaekaubandusekettidest: Rimi, Selver, Maxima.



Joonis 5. Analüüsitud kummeliteed.

Teed olid enamasti pakendatud kotikestesse, *CHAMOMILE* Rimi oli ainsana puruna. Tsellofaanpakend oli Greenfieldil, Rimil ja Tetley-il. Kõik teed peale Greenfieldi *Rich Camomile* oli puhtad kummeliteed. Greenfieldi tees oli lisatud ka kuivatatud õuna ja kaneeli.

Tabel 2. Kummeliteede andmed.

Tootja/edasimüüja	Päritolumaa (tootja/pakendaja riik)	Parim enne	Partii nr	Kogus pakendis
Dilmah	Sri Lanka	06.2019	1132934D07177	20x1,5g
Greenfield	Venemaa	12. 2019	I 13 24	25x1,5g
Herba	Saksamaa	12.2019	CH100876	20x1,25g
Maxima tellimusel	Läti	10.2019	111	20x1,5g
Rimi	Läti	08.2019	078	30g
Teekanne	Saksamaa	07.2020	CH989305	20x1,5g
Tetley	Euroopa Liit, Poola	06.2019	L 17179	20x1,5g

Teed ei olnud iseloomuliku kummeli lõhnaga ning koosnesid enamasti õisikute ja kõrte segust. Kuna teed olid juba peenestatud kujul, ei olnud võimalik eralda üleliigseid osi. Kõige iseloomulikumalt lõhnas Herba kummelitee.

3.3. Analüütilise uuringu meetodika

Kursusetöö analüütiline osa viidi läbi Tallinna Tervishoiu Kõrgkooli instrumentaalanalüüsi laboris. Proovide ettevalmistusprotsess kursusetöös põhines standardprotseduuril „*Method N: Extraction with acetone, liquid-liquid partition with dichloromethane or cyclohexane/ethyl acetate, clean-up with gel permeation and silica gel chromatography*“ (Eesti Standard... 2008: 16-20). Lõputöös põhines proovide ettevalmistus meetodil *Foods of plant origin - Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE - QuEChERS-method EN 15662* (European Standard... 2008). Lõputöös otsustati kasutada kaasaegsemat, vähem aeganõudvamat, efektiivsemat, säästlikumat meetodit.

Gaasikromatograafiline analüüs teostati masinal Agilent Technologies 7890B gaasikromatograaf koos mass-selektiivse detektoriga Agilent Technologies 5977A (kasutati *single ion* meetodit, kus otsitakse konkreetsete ühendite ioone) ja kapillaarkolooni (HP-5MS

30m x 0,250mm). Kandegaasina kasutati heeliumit. Ahju algtemperatuuriks määrati 80°C ja programmeeriti nii, et see kasvas astmeliselt kuni 320°C (maksimaalne temperatuur).

Analüütide retentsiooniaegade kindlaks tegemiseks kasutati kaubanduslikke referentsaineid. Piigid identifitseeriti põhinedes andmebaasil NIST MS Search 2.2 (2014 aasta versioon), kasutades analüüsimiseks skaneerivat režiimi (*full scan*). Analüütide piikide retentsiooniaja piirkonnas uuriti analüütidele iseloomulike massi ja laengu suhtega ionide leidumist (*single ion*). Referentsainete lahuseid analüüsides koostati kalibratsioon, mille abil kvantiteeriti proovis leiduvate pestitsiidide sisaldused. Proovide tulemuste kvalitatiivne analüüs teostati Agilent MassHunter Qualitative Analysis B.07.00 programmi (2014 aasta versioon) abil ja kvantitatiivne analüüs teostati Agilent MassHunter Quantitative Analysis B.07.00 programmi (2008 aasta versioon) abil.

3.4. Proovide ettevalmistamine *Method N* viisil ja proovide puhastamine

Droogid peenestati elektrilise veskiga ning proovipurkidesse kaaluti 3,0 g peenestatud droogi analüütilise kaaluga OHAUS Adventurer Analytical AX224 täpsusega 0,001g. Igale proovile lisati automaatpipetiga 50 µl isotoopmärgistatud pestitsiidide sisestandardit (¹³C₁₂ p,p-DDE, ¹³C₁₂ isodriin, ¹³C₁₂ metoksükloor ja ¹³C₆ heksaklorobenseen). Testproove rikastati pestitsiidide lahusega, testlahuses pestitsiidid grupeeriti kontsentratsiooni alusel. Esimese grupi lahust G1 PL 2 100 µg/l 500 µl, teise grupi lahust G2 PL2 500 µg/l 000 µl, kolmanda grupi lahust G3 PL2 500 µg/l 100 µl ja neljanda grupi lahust G4 PL4 500 µg/l 100 µl.

Seejärel lisati kõikidele proovidele 25 ml heksaani lahust, ekstraheeriti ultrahelivannis 15 minutit, seejärel dekanteeriti ekstrakt. Protseduuri korrati 25 ml atsetooni lahuse ja seejärel uuesti 25 ml heksaani lahusega. Ekstraheeritud proov kontsentreeriti rotatsiooniaurutis 51 rpm ja 35°C juures.

Kolonne lisati klaasvillast korgid, mis kaeti umbes 10 cm silikageeli ja aktiivsöe seguga (48±0,5 g), selle peale valati umbes 1,5 cm kõrgune kiht naatriumsulfaati. Kolonn pesti läbi heksaaniga, jääk valati rotatsiooni aurusti kolvist ära. Seejärel pandi kolonni kontsentreeritud proov, proovide kolvid pesti heksaaniga. Pärast proovi läbivoolutamist pesti kolonnid läbi 10 ml heksaaniga, seejärel 5 ml diklorometaaniga ja veel korra 10 ml heksaaniga. Kontsentreeriti ja korrati protsessi ühe korra. Pärast kolonnide puhastamist olid proovid helekollased. Lõpus kontsentreeriti proovid rotatsiooniaurustil.

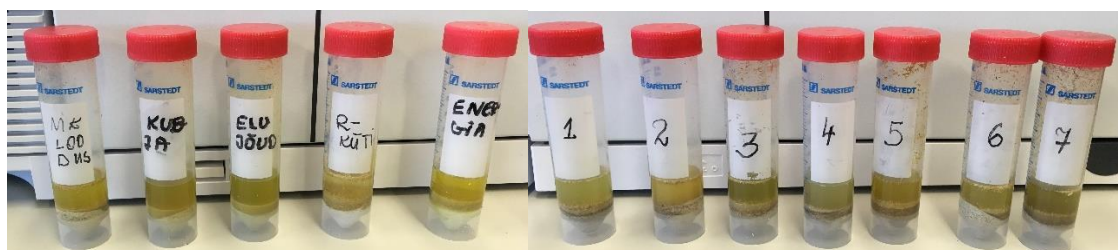
3.5. Proovide ettevalmistamine CEN QuEChERS 15662 meetodi järgi

Droogid ja teed homogeniseeriti elektrilise veskiga (vt joonis 6) ning tuubi kaaluti 1,0 g peenestatud kummelit analüütilise kaaluga OHAUS Adventurer Analytical AX224 täpsusega 0,001g. Tuubi kaaluti ka 4g MgSO₄ ja 1g NaCl. Kuivale segule lisati automaatpipetiga 10 ml atsetonitriili ja 1 ml sisestandardit (¹³C₁₂ p,p-DDE, ¹³C₁₂ isodriin, ¹³C₁₂ metoksükloor ja ¹³C₆ heksaklorobenseen).



Joonis 6. Homogeniseeritud kummelidroogid ja -teed.

Tuubi loksutati tugevalt ühe minuti jooksul (vt jooni 7). Tsentrifuugiti (Hettich Zentrifugen D-78532) 5 minutit 4000rpm juures. Seejärel võeti 6 ml supernatanti ja viidi tahkefaasilise ekstraktsiooni tuubi Phenomenex KSO-8924, loksutati tugevalt 30 sekundit ning tsentrifuugiti seejärel 5 minutit 4000 rpm juures eesmärgiga eraldada polaarsed ained ja tahked osakesed.



Joonis 7. Proovide puhastamata ekstraktid.

Supernatant valati KSO-8923 tuubi, loksutati tugevalt 30 sekundit, tsentrifuugiti 5 minutit 4000 rpm juures, pigmentide (apigeniin, luteoliin ja kvertsetiin) ja muude segavate ainete eraldamiseks. Teedest valmistatud ekstraktid olid pärast protseduuri enamuses värvitud.

Mõned droogide ekstraktid olid jätkuvalt tugevalt kollased. Proovid kontsentreeriti rotatsiooniaurutis 51 rpm ja 40°C juures.

3.6. Gaasikromatograafiline analüüs

Gaasikromatograafia on 1952. aastast tuntud analüütiline meetod orgaaniliste ainete komplekside maatriksite tuvastamiseks ja määramiseks. Gaasikromatograafia-mass spektomeetria on asendamatu kohal paljudes valdkondades sealhulgas toidu ohutuses ja tervishoius. Meetodit võimaldab eraldada segu eraldi komponentideks ja seejärel need identifitseerida. (Sparkman jt 2011). International Union of Pure and Applied Chemistry defineerib gaasikromatograafiat järgmiselt: „Gaasikromatograafia on füüsikaline eraldamise meetod, mille komponendid eraldatakse ja jaotatakse kahe faasi vahel, millest üks on statsionaarne (statsionaarne faas) ja teine (mobiilne faas) liigub määratud suunas. Elueeriv kromatograafia on protseduur milles mobiilne faas liigub pidevalt läbi kromatograafilise voodi ja proov süstitakse süsteemi piiratud koguses.“ (McNair jt 2009).

Gaasikromatograafiline analüüs viidi läbi kasutades Agilent Technologies 7890B gaasikromatograafiat koos mass-selektiivse detektoriga Agilent Technologies 5977A (kasutati *single ion* meetodit, kus otsitakse konkreetsete ühendite ioone) ja kapillaarkolonni (HP-5MS 30m x 0,250mm). Kandegaasina kasutati heeliumit. Ahjutemperatuur programmeeriti nii, et algtemperatuur oli 80°C, seejärel kasvas temperatuur 50 minuti jooksul kuni 320°C (maksimaalne temperatuur). Proovide materjal võeti kontsentreeritud proovist Pasteur'i pipetiga ning asetati viaalidesse. Viaalid asetati masinasse. 1µl valmistatud proovist süstiti automaatset sissesüstimissüsteemi (autosamplerit) kasutades 10 µl mikrosüstalt.

3.7. Pestitsiidide jääkide analüüs

Droogidest otsiti seitset pestitsiidi. Need valiti välja Eesti Statistika 2015 aasta andmebaasist „Turustatud taimekaitsevahendid toimeaine järgi“ ning Silver Kruusi lõputööle „Piparmündidroogides ja -teedes sisalduvate pestitsiidide kvantitatiivne analüüs ning võrdlus“ põhinedes. Otsitavad pestitsiidid, nende klassifikatsioon, kasutamise luba Eestis ja piirnormid Euroopa Liidus on toodud välja tabelis 3. Uurimiseks valiti ka 3 pestitsiidi, mis

on nii Eestis kui ka Euroopa Liidus keelatud, kuna nende pestitsiidide jääke on tuvastatud läbitöötatud kirjanduses ja varasemates töödes ning on ka keskkonnaameti seireprogrammis.

Tabel 3. Otsitavad pestitsiidide klassifikatsioon, lubatus Eestis ja piirnorm Euroopa Liidu seadustiku järgi.

Pestitsiid	Klassifikatsioon	Lubatus Eestis	Lubatus EU-s	MRL mg/kg	ADI mg/kg/kehakaalu kohta	ARD mg/kg
Fenpropidiin	Fungitsiid	+	+	0,05	0,02	0,02
Fenpropimorf	Fungitsiid	+	+	0,05	0,003	0,03
Dimetakloor	Herbitsiid	+	+	0,02	0,1	0,5
Kvintoseen	Fungitsiid	-	-	0,1	0,01	-
Klorotaloniil	Fungitsiid	+	+	0,05	0,015	0,6
Diklofuaniid	Fungitsiid	-	-	-	0,3	-
Kinoksüfeen	Fungitsiid	-	+	0,05	0,2	-
Tebukonasool	Fungitsiid	+	+	0,05	0,03	0,03
Epoksikonasool	Fungitsiid	+	+	0,05	0,008	0,023
Boskaliid	Fungitsiid	+	+	0,9	0,04	-
Tolüülfluaniid	Fungitsiid	-	-	0,1	0,2	0,25

Pestitsiidide tuvastamisel lähtuti Silver Kruusi kasutatud metoodikast. Metoodika kohandati ja määrati igale uuritavale pestitsiidile omased massi ja laengu suhtega kaks iooni, nende otsimiseks kasutati andmebaasi NIST MS Search 2.2 (2014 aasta versioon). Esimese piigi pindala võeti aluseks pestitsiidi jäägi sisalduse määramiseks proovist (kvantitatiivpiik) ja teine piik kinnitavaks piigiks näitamaks, et tegemist on otsitava pestitsiidiga (kvalitatiivpiik). Igale pestitsiidile selgitati välja retensiooniaeg (ajaaknaga +/- üks minut) kalibreerimislahuse kromatogrammi abil. Pestitsiidid ning nende kvantiteerimispiigid, kvalitatiivpiigid ja retensiooniajad on välja toodud tabelis 4.

Tabel 4. Otsitavate pestitsiidide retentsiooniajad, kvantiteerimispiigid ja kvalitatiivpiigid.

Pestitsiid	Retensiooniaeg (min)	Kvantiteerimispiik	Kvalitatiivpiik
Fenpropidiin	24,87	98/117	145
Fenpropimorf	26	128	129
Dimetakloor	23,9	134	197
Kvintoseen	21,7	237	295
Klorotanoliin	22,4	266	264
Diklofuaniid	29,74	123	167
Kinoksüfeen	33,8	237	272
Tebukonasool	34	125	70
Epoksikonasool	34	192	194
Boskaliid	34	140	142
Tolüülfluaniid	25	137	238

Proovi analüüsimisel saadud andmete põhjal moodustati kromatogramm programmi Agilent MassHunter Qualitative Analysis B.07.00 ja Silver Kruusi välja töötatud metoodika abil, mida kohandati vastavalt tööle. Saadud kromatogramm oli aluseks pestitsiidi jääkide kvantitatiivseks analüüsiks programmiga Agilent MassHunter Quantitative Analysis B.07.00 (2008 aasta versioon).

4. TULEMUSED

Kursusetöö käigus leiti analüüsi tulemusena droogidest kahe pestitsiidi jälgi kahest erinevast proovist. Tuvastamiskiiri ületas kinoksüfeen ning seda leidis kahe proovis. Proovidest leiti fenpropidiini ja kvintoseeni jälgi ning kinoksüfeeni jääke. Kvalitatiivse uuringu tulemused on välja toodud tabelis 5.

Tabel 5. Kvalitatiivse uuringu tulemused I

Droog Pestitsiid	MK Loodusravi	Elujõud OÜ	Kubja Ürditalu	R. Küti loodusravi	Energia tal
Fenpropidiin	-	-	JÄLJED	-	-
Fenpropimorf	-	-	-	-	-
Dimetakloor	-	-	-	-	-
Kvintoseen	JÄLJED	-	-	-	-
Klorotanolin	-	-	-	-	-
Diklofluaniid	-	-	-	-	-
Kinoksüfeen	X	X	-	-	-

Üle määramiskiiri oli kinoksüfeen kahes uuritavas proovis. Ühes proovis jäi alla piirnormi, kuid teises proovis ületas piirnormi, milleks oli Euroopa Liidu poolt kehtestatud piirnorm (0,05 mg/kg). MK Loodusravi proovis ei ületanud kinoksüfeeni kogus kehtestatud piirnormi, pestitsiidi kvantitatiivne kogus oli ligikaudu 0,047 mg/kg. OÜ Elujõud apteegist ostetud droogi proovis määrati kvantitatiivseks koguseks ligikaudu 0,098 mg/kg, mis ületas Euroopa Liidu piirnormi. Teisi pestitsiide ei tuvastatud proovides, sest need jäid kas alla määramiskiiri või ei leidunud neid üldse uuritavates proovides.

Lõputöö analüüsides leiti kursusetöö tulemusi kinnitavaid andmeid droogides leiduvate pestitsiidide kohta. Ühestki proovist ei leitud pestitsiidide koguseid, mis oleksid ületanud määramiskiiri. Tuvastatavad olid siiski mõningate pestitsiidide jäljed. Enim leidis tebukonasooli, mida leidis neljas järgnevas proovis: MK Loodusravi, Dilmah, Greenfield ja Herba. Boskaliidi jäljed olid tuvastatavad MK Loodusravi ja Rimi proovides. Üksikud jäljed olid veel Elujõud OÜ proovis klorotalooniili ja kinoksüfeeni jäljed, Kubja Ürditalu proovis fenpropidiini ja Greenfieldi proovis diklofluaniidi jäljed. Tulemused on näha tabelis 6.

Tabel 6. Kvalitatiivse uuringu tulemused II

	Pestitsiid Proov	Fenpropidiin	Fenpropimorf	Dimetakloor	Kvintoseen	Klorotanoliin	Diklofluaniid	Kinoksüfeen	Tebukonasool	Epoksikonasool	Boskaliid	Tolüüfluaniid
Apteekide ja mahepoe droogid	MK Loodusravi	-	-	-	-	-	-	-	J	-	J	-
	Elujõud OÜ	-	-	-	-	J	-	J	-	-	-	-
	Kubja Ürditalu	J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	R. Küti loodusravi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Energia talu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Jaekaubanduse teed	Dilmah	-	-	-	-	-	-	-	J	-	-	-
	Greenfield	-	-	-	-	-	J	-	J	-	-	-
	Herba	-	-	-	-	-	-	-	J	-	-	-
	Maxima	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Rimi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	J	-
	Teekanne	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Tetley	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Lõputöös tehtud kordusanalüüsid droogidele kinnitasid osalt varem saadud tulemusi. Mõlemal korral leiti fenpropidiini jälgi Kubja ürditalu proovist. Elujõud OÜ proovis leitud kinoksüfeeni jääki ei leitud enam samas koguses, kuid olid alles jäljed. Ülejäänud tulemused ei kinnitanud üksteist, osadest proovidest leiti uusi jälgi ja varasemalt leitud jälgi ei leitud kordusanalüüsis. Esimeses analüüsis ei otsitud ka tebukonasooli ja bosakaliidi, mida leiti teisel korral analüüsides. Mõlemal korral ei tuvastatud pestitsiidide jälgi R. Küti loodusravi ja Energia talu proovidest.

5. ARUTELU

Kummel on tänapäeval kasutatavatest ravimtaimedest viiendal kohal. Kasutatakse seda nii traditsioonilises kui ka rahvameditsiinis ning ka tarbetoodetes. Peamisteks raviomadusteks on põletikuvastane, spasmolüütiline, rahustav ja kolesterooli alandav toime. Kummeli kasvu ohustavad peamiselt seemned, putukad ja viirused. Kuivamise ajal kahjustamine jätkub seente ja putukate poolt, keda meelitavad kummelis sisalduvad ained ja hügrooskoopne keskkond.

Pestitsiidid on põllumajanduses kasutatavad keemilised taimekaitsevahendid, mis on mõeldud teatud elusorganismide hävitamiseks. Nende kasutamine tundub hädavajalik, et tagada toiduvarud tänapäeva populatsioonile. Tihti kasutatakse neid lubatust rohkem, seega kujutavad nad inimeste tervisele ohtu. Peamised haigused, mis on seostatud kokkupuutest pestitsiididega on astma, diabeet, Parkinsonism, leukeemia ja paljud teised vähivormid. Samaväärne kahju on ka ökosüsteemile.

Uurimistöö eesmärgiks oli analüüsida pestitsiidide sisaldust Eesti apteekides müüdavates droogides ja jaekaubanduses saada olevates kummeliteedes. Analüüs viidi läbi kahes osas. Esimesel korral analüüsiti apteegist ja mahepoest ostetud drooge ning proovide ettevalmistusmeetodina kasutati Method N viisi ja silikageelikolonnides puhastamist. Teisel korral analüüsiti lisaks droogidele ka jaekaubanduses müüdavaid kummeliteesid.

Kursusetöö käigus analüüsitud droogides leiti mõningaid jälgi kahest proovist ja kindlaid jääke kahest proovist. Leitud pestitsiidiks oli kinoksüfeen, mis on Eestis ja Euroopa Liidus keelatud. MK Loodusravi proovis jäi pestitsiidi sisaldus alla piirnормi, OÜ Elujõu apteegist ostetud droogis ületas kinoksüfeeni jäägi suurus piirnормi. Sealjuures sama tootja ökopoest ostetud kummeliteest ei leitud kinoksüfeeni jääke. Teisel korral analüüsides samu drooge CEN QuEChERS 15662 ettevalmistusega, leidsid kinnitust enamik varem leitud pestitsiidide jäljed. Esimesel korral leitud kinoksüfeeni jääki, mis ületaks piirnормi teises katseseerias, ei leitud, näha oli ainult jälge. Droogidest leiti ka tebukonasooli ja boskaliidi jälgi, mida esimesel korral ei otsitud. Jaekaubanduses olevatele kummeliteedele tehtud analüüsides leiti pestitsiidide (diklofluaniid, tebukonasool ja boskaliid) jälgi neljast proovist. Greenfieldi teepurust leiti kahte pestitsiidi, antud proovi puhul võivad rolli mängida ka lisatud komponendid, kuivatatud õunad ja kaneel.

Pestitsiidi jääkide olemasolu kummeliteedes on kinnitanud EFSA. Pestitsiidide jääke piparmündidroogides ja -teedes leidis ka Silver Kruus. Antud uuringus leiti samuti, et Eesti

tootjate poolt valmistatud apteegis müüdavad kummelidroogid sisaldavad pestitsiidide jääke ja jälgi. Samuti sisaldasid pestitsiidide jälgi ka jaekaubanduses müüdavad kummeliteed.

Uuringu tulemusel selgus, et apteegis müüdavad kummelidroogid sisaldavad rohkem pestitsiidide jälgi kui jaekaubanduses müüdavad teed. Põhjusi, miks teise analüüsi tulemused ei kinnitanud esimese analüüsi tulemusi täielikult vaid ainult toetasid võib-olla mitmeid. Esimeseks põhjuseks võib-olla pestitsiidide lagunemine seismisel. Drooge säilitati toatemperatuuril. Teiseks põhjuseks võib-olla nende lagunemine proovide ettevalmistusprotsessi käigus, kuna teisel korral katsetati teist meetodit.

Vaatamata sellel, proovidest leitud jäljed olid vähesed ja minimaalsed, ei elimineeri see nende ohtlikkust. Lisaks teele saab inimene pestitsiide ka mujalt toidust näiteks puuviljadest. Pestitsiididel on omadus kehas kumuleeruda ning seetõttu võivad hakata ühel hetkel avaldama mõju inimese tervisele.

Autori arvates tuleks pöörata rohkem tähelepanu, et apteegis ostetavad droogid, millest mitmed omavad ka ÖKO märgistust või pakendil lauset, mis kinnitab Eesti päritolu, oleksid puhtad ja ohutud tarbijale. Lisaks jääkide olemasolule tekitavad tulemused kahtlusi, kas droogid on Eestis kasvatatud või imporditakse välismaalt toorainet sisse. Pestitsiidide nagu kvintoseen ja kinoksüfeen, mille jälgi leiti, kasutamine on Eestis keelatud, viimane neist on aga lubatud Euroopa Liidus.

Tulemuste kinnitamiseks tuleks korrata katseid. Uurimisse võiks lisada ka teisi vähem kasutatavaid pestitsiide. Käsitletud teema on oluline puhtama kauba turule tulemise seisukohast, et tarbijale müüdavad droogid apteegis oleksid mürkide vabad. Vajalik oleks kehtestada regulaarne riiklik kontroll droogidele.

JÄRELDUSED

Kirjanduse ülevaate ja läbiviidud katsete põhjal saab järeldada:

- teekummeli kasutatavateks toimeaineteks on kumariinid, flavonoidid ja eeterlikud õlid. Peamiselt soovitakse saavutada antioksidantset ja mikroobidevastast toimet;
- kummeli kasvu ohustavad peamiselt seened, putukad ja viirused;
- pestitsiidide mõju inimesele on seostatud enim vähiga. Pestitsiidid satuvad keskkonda toiduahela kaudu ning jäävad sinna püsima aastakümneteks;
- Eesti apteekides müüdavate ja kohalikult kasvatatud droogides leidis pestitsiidide jääke ja jälgi;
- Eesti jaekaubanduses müüdavates kummeliteedes leidis pestitsiidide jälgi;
- tuvastatud pestitsiidide jäägid droogides jäid enamuses alla Euroopa Liidu kehtestatud piirnормi. Ainukesena ületas piirnормi OÜ Elujõu apteegist ostetud droog;
- jaekaubanduses müüdavates kummeliteedes olid tuvastatavad ainult pestitsiidide jäljed, ükski ei ületanud piirnормi;
- kummelidroogides leidis enam pestitsiidide jälgi kui kummeliteedes.

KASUTATUD KIRJANDUS

Aktar, Md. W., Sengupta, D., Chowdhury, A. (2009). Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards *Interdisciplinary Toxicology*. 2(1), 1–12.
DOI: 10.2478/v10102-009-0001-7 (04.11.2017).

Barnes, J., Anderson, L. A., Phillipson, J. D. (2011). Herbal Medicines. Third edition. (152-155). London: Pharmatceutical Press.

Bettinetti, R., Galassi, S., Guzzela, L., Quadroni, S., Volta, P. (2010). The role of zooplankton in DDT biomagnification in a pelagic food web of Lake Maggiore (Northern Italy). *Environmental Science and Pollution Research*. 17, 1508-1518.
DOI: 10.1007/s11356-010-0337-8 (14.12.2017).

Bhanti, M., Taneja, A. (2007). Contamination of vegetables of different seasons with organophosphorous pesticides and related health risk assessment in northern India. *Chemosphere*. 69(1), 63-68.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.04.071 (28.11.2017).

Combating Pests and Disease. (2017). Annenberg Foundation
<http://www.learner.org/courses/envsci/unit/text.php?unit=7&secNum=5#ddt> (13.12.2017).

Eesti keele seletav sõnaraamat. (2009). Eesti Keele Sihtasutus.
<http://www.eki.ee/dict/ekss/index.cgi?Q=pestitsiid&F=M> (29.11.2017).

Eesti Standard (2008). Mitterasvased toiduained. Mitme jäägi tekkimisega meetodid pestitsiidijääkide määramiseks gaasikromatograafia abil. Osa 2: Ekstraheerimise ja puhastamise meetodid Brüssel: European Commitee fot Standardization

Eesti Statistika. (2015). Eesti statistika amet.
<http://pub.stat.ee/px-web.2001/dialog/statfile2.asp> (25.09.2017).

EU - Pesticides database. (2016). European Union
<http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN> (20.11.2017).

European Standard (2008). *Foods of plant origin - Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE - QuEChERS-method EN 15662*

Gilden, R. C., Huffling, K., Sattler, B. (2010). Pesticides and Health Risks. *Journal Of Obsteric Gynecologic And Neonatal Nursing*, 39, 103-110.
DOI: 10.1111/j.1552-6909.2009.01092.x (27.11.2017).

Glushenkova, A. I. (Ed). (2012). Lipids, Lipophilic Components and Essential Oils from Plant Sources.
DOI: 10.1007/978-0-85729-323-7 (11.11.2017).

Gärber, U., Sommerfeld, K. (2016). CSL 3: First results of investigations into causes of diseases of cultivated chamomile (*Matricaria recutita* L.) in Germany. *6th International Symposium Breeding Research in Medicinal and Aromatic Plants BREEDMAP 6*, 44-46. DOI 10.5073/jka.2016.453.013 (31.03.2018).

Kim, K.-H., Kabri, E., Jahan, S. A. (2016). Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Science of the Total Environment*, 575, 525-535. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.009> (13.10.2017).

Kruus, S. (2017). Piparmündi droogides ja -teedes sisalduvate pestitsiidide kvantitatiivne analüüs ning võrdlus. Lõputöö. Tallinn: Tallinna Tervishoiu Kõrgkool.

Lim, T.K. (2014). *Edible Medicinal And Non-Medicinal Plants Volume 7*, 397-431. Dordrecht: Springer. DOI 10.1007/978-94-007-7395-0_25 (19.09.2017).

Lozano, A., Rajski, L., Belmonte-Valles, N., Uclés, A., Uclés, S., Mezcuca, M., Fernandez-Alba, A. R. (2012). Pesticide analysis in teas and chamomile by liquid chromatography and gas chromatography tandem mass spectrometry using a modified QuEChERS method: Validation and pilot survey in real samples. *Journal of Chromatography A*. 1268, 109-122. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.10.013> (16.09.2017).

Matricaria (2011). *European Pharmacopeia - 7th edition volume 1* (1178-1180). Strasbourg: Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare of the Council of Europe.

Nimis, P. L., Leht, M., Martellos, S., Randlane, T., Moro, P. A. (2011). Eesti eFloora: Puud, põõsad ja rohttaimed. Tartu ja Trieste. http://dryades.units.it/online_books/EestiEFlooraTOT/index.html (14.12.2017).

Nurk, G., Plees, R., Kõrgemaa, V., Vooro, K., Laht, M. (2015). Prioriteetsete ohtlike ainete allikaanalüüs Halliste jões Abja-Paluoja piirkonnas reostusallika kindlaks määramiseks ning reostuse lõpetamiseks. Tallinn: Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ. <http://www.klab.ee/wp-content/uploads/2015/07/Aruanne-P%C3%A4rnu-j%C3%B5gi-2015-parandatud.pdf> (05.04.2018).

Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the commission related to DDT as an undesirable substance in animal feed. (2006). The European Food Safety Authority. 1-69. http://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/scientific_output/files/main_documents/433.pdf (14.12.2017).

Opus. Pakendi infoleht. Põllumajandusamet. Saku. www.pma.agri.ee/download.php?getfile2=5209 (05.05.2019).

Petronilho, S., Maraschin, M., Coimbra, M. A., Rocha, a. M. (2012). In vitro and in vivo studies of natural products: A challenge for their valuation. The case study of chamomile (*Matricaria recutita* L.). *Industrial Crops and Products*. 40, 1-12. DOI:10.1016/j.indcrop.2012.02.041 (22.02.2018).

- Popp, J., Pető, K., Nagy, J.,** (2013). *Pesticide productivity and food security. A review.* Agronomy for Sustainable Development. 33: 243-255.
DOI: 10.1007/s13593-012-0105-x (05.05.2018).
- Pradhan, N., Gavali, J., Waghmare, N.** (2015). WHO (World Health Organization) Guidelines For Standardization Of Herbal Drugs. International Ayurvedic Medical Journal. 3(8), 2238-2243.
https://www.researchgate.net/publication/281086847_WHO_WORLD_HEALTH_ORGANIZATION_GUIDELINES_FOR_STANDARDIZATION_OF_HERBAL_DRUGS
(16.05.2018).
- Raal, A.** (2010). Maailma ravimtaimede entsüklopeedia. (187). Tallinn: Eesti entsüklopeediakirjastus.
- Salamon, I.** (2009). Chamomile Biodiversity of the Essential Oil Qualitative-Quantitative Characteristics. 83-91. Dordrech: Springer.
DOI: 10.1007/978-14020-69550 (19.09.2017).
- Sanches-Bayo, F., Goka, K.,** (2014). *Pesticide Residues and Bees – A Risk Assessment.* PLoS ONE 9(4): e94482.
DOI:10.1371/journal.pone.0094482 (05.05.2018).
- Shaban, N. S., Abdou, K. A., Hassan, N. E-H. Y.** (2016). Impact of toxic heavy metals and pesticide residues in herbal products. *Journal of Basic and Applied Sciences.* 5, 102-106.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bjbas.2015.10.001> (14.02.2018).
- Singh, O., Khanam, Z., Misra, N., Srivastava, M. K.** (2011). Chamomile (*Matricaria chamomilla* L.): An overview. *Pharmacognosy Review.* 5, 82-95.
DOI: 10.4103/0973-7847.79103 (23.10.2017).
- Sparkman, O.D., Penton, Z., Kitson, F.G.** (2011). Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide. Elsevier Science & Technology.
DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-373628-4.00002-2> (07.04.2018).
- Srivastava, J.K., Shankar, E., Gupta, S.** (2010). Chamomile: A herbal medicine of the past with bright future. *Mol Med Report.* 1:3(6), 895-901.
DOI: 10.3892/mmr.2010.377 (04.05.2018).
- Storck, V., Karpouzias, D. G., Marti-Laurent, F.** (2016). Towards a better pesticide policy for the European Union, *Science of the Total Environment* 575, 1027-1033.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.167> (03.11.2016).
- Zemestani, M., Rafrat, Maryam., Asghari-Jafarabadi, M.,** (2016). Chamomile tea improves glycemic indices and antioxidants status in patients with type 2 diabetes mellitus. *Nutrition.* 32 (1), 66-72.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nut.2015.07.011> (07.04.2018).
- Zhou, J., Zhang, J., Li, F., Liu, J.,** (2016). Triazole fungicide tebuconazole disrupts human placental trophoblast cell functions. *Journal of Hazardous Materials.* 308, 294-302.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.055> (12.04.2018).

Tago, D., Andersson, H., Treich, N., (2014). Pesticides and health: A review of evidence on health effects, valuation of risks, and benefit-cost analysis. *Preference Measurement in Health*. 24, 203-295.

[https://www.tse-](https://www.tse-fr.eu/sites/default/files/medias/doc/by/andersson/pesticides_wtp_health_2014.pdf)

[fr.eu/sites/default/files/medias/doc/by/andersson/pesticides_wtp_health_2014.pdf](https://www.tse-fr.eu/sites/default/files/medias/doc/by/andersson/pesticides_wtp_health_2014.pdf)
(28.11.2017).

Tripathy, V., Basak, B.B., Varghese, T.S., Saha, A. (2015). *Residues and contaminants in medicinal herbs—A review*. *Phytochemistry Letters*. 14, 67-78.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.phytol.2015.09.003> (05.05.2018).

Vanegas, M. (2017). The Silent Beehive: How the Decline of Honey Bee Populations Shifted the Environmental Protection Agency's Pesticide Policy towards Pollinators. Regents of the University of California.

DOI: <https://dx.doi.org/10.15779/Z38GQ6R199> (05.05.2018).

Villaverde, J.J., Sevilla-Moran, B., Lopez-Goti, C., Alonso-Prados, J.L., Sandin-Espana, P. (2016). Trends in analysis of pesticide residues to fulfil the European Regulation (EC) No. 1107/2009. *Trends in Analytical Chemistry*. 80, 568-580.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2016.04.017> (7.04.2018).

WHO guidelines for assessing quality of herbal medicines with reference to contaminants and residues. (2007). World Health Organization. Šveits: WHO Press.

<http://apps.who.int/medicinedocs/documents/s14878e/s14878e.pdf> (05.05.2018).

Wu, Y., Xu, Y., Yao, L. (2013). Anti-inflammatory and Anti-allergic Effects of German Chamomile (*Matricaria chamomilla* L.). *Journal of Essential Oil Bearing Plants*. 14 (5), 549-558.

DOI: <https://doi.org/10.1080/0972060X.2011.10643972> (12.04.2018).

Xie, X-Y., Wang, R., Shi, Y-P. (2014). Flavanoids from the flowers on *Matricaria chamomilla*. *Chemistry of Natural Compounds*. 50(5), 910-911.

DOI: [10.1007/s10600-014-1114-6](https://doi.org/10.1007/s10600-014-1114-6) (19.09.2017).