

Tallinna Tervishoiu Kõrgkool
meditsiinitehnilise hariduse keskus
farmatseudi õppekava

Maria Semjonova

**PESTITSIIDIDE SISALDUS PÕIETEES – KVANTITATIIVNE ANALÜÜS NING
VÕRDLUS**

Lõputöö

Tallinn 2019

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

Lõputöö autori allkiri: */allkirjastatud digitaalselt/*

Kuupäev: 28.05.2019

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

Lõputöö autori allkiri: */allkirjastatud digitaalselt/*

Kuupäev: 28.05.2019

Lubatud kaitsmisele.

Juhendajad: Laine Parts MSc,

/allkirjastatud digitaalselt/

Kaie Eha MSc

/allkirjastatud digitaalselt/

Kuupäev: 29.05.2019

KOKKUVÕTE

Maria Semjonova (2019). Tallinna Tervishoiu Kõrgkool, meditsiinitehnilise hariduse keskus, farmaatseudi õppekava. Põietee droogides sisalduvate pestitsiidide kvantitatiivne analüüs. Lõputöö 37 leheküljel sisaldab 50 kirjandusallikat, 10 tabelit, 5 joonist.

Töö eesmärgiks oli uurida põietee toimet, pestitsiidide kasutamist Eestis, nende sisaldust droogides ning avastatud pestitsiidide koguse jäämist piirnormidesse. Neli teesegu olid Eesti päritolu, üks Saksamaa päritolu ja üks tundmatu ning kolme neist on võimalik osta apteekidest ja kolme tervisepoodidest. Töö on koostatud empiirilise uuringuna, praktiline osa viidi läbi Tallinna Tervishoiu Kõrgkooli instrumentaalanalüüsi laboris ja kinnitavad analüüsid Eesti Keskkonnauuringute Keskuse (EKUK) laboris. Gaasikromatograafiline analüüs teostati masinal Agilent Technologies 7890B gaasikromatograaf koos mass-selektiivse detektoriga Agilent Technologies 5977A. Piikide identifitseerimiseks kasutati andmebaasi „NIST MS Search 2.2“, analüütide sisalduste kvantiteerimiseks kasutati tarkvara „Agilent Mass Hunter Quantitative Analysis 7.0“. Pestitsiidi analüüsi gaasikromatograafia meetodika aluseks võeti Silver Kruusi ja Tuuli Reimani lõputööd. (Kruus 2017; Reiman 2018).

Põietee on erinevatest droogidest koostatud teesegu, mille eesmärgiks on suurendada uriini eritust. Peamiselt kasutatakse järgmisi koostiosi: petersell (*Petroselinum crispum*), põdrakanepileht ja ürt (*Epilobii angustifolii folium um herba*), kaseleht (*Betulae folium*), põlosja ürt (*herba Equisetum arvense*), kummeliõis (*Chamomillae flores*) ja teised abistavad vahendid nagu naistepuna ürt (*herba Hyperici*), valge iminõgese ürt (*Lamii albi herba*). Tervisepoodides müüdavate teede koostis erineb apteekides pakutavatest, kuid need mõjutavad inimese organismi samal viisil.

Analüüsiti kolme teesegu ning otsiti 17 pestitsiidi, millest ühegi sisaldus ei ületanud määramispiiri. Kinnitaval analüüsil otsiti 100 pestitsiidi ja apteekidest ostetud teedes leiti 4 pestitsiidi kahes proovis esimeses katseseerias ja 5 pestitsiidi ühes proovis korduskatsel. Tervisepoodides müüdavatest teedest leiti kinnitaval analüüsil 11 pestitsiidi. Enamik nendest leidis teadmata päritolu teesegus, mis tõenäoliselt on toodetud väljaspool Euroopa Liitu. Tervisepoeost ostetud Saksamaa päritolu tee ei sisaldanud analüüsitavaid pestitsiidide jääke.

Võtmesõnad: põietee, pestitsiidid, tsüstiit, gaasikromatograafia.

SUMMARY

Maria Semjonova (2019). Tallinn Health Care College, Medical Technology Education Center, curriculum of Assistant Pharmacist. Quantitative analysis of pesticides in diuretic herbal tea mixtures. The thesis consists of 50 literature sources, 10 tables, 5 figures on 37 pages.

The aim of the work was to study the effect of diuretic tea, the use of pesticides in Estonia, the content of pesticides in diuretic herbal teas mixtures and their compliance to the regulations limits. Four of the tea mixtures are originated from Estonia, one from Germany and one had unknown production location, as well as it is possible to purchase three of the tea mixtures from local pharmacies and other three from the health stores. The thesis was compiled as an empirical study, the analytical part was carried out in the instrumental analysis laboratory of Tallinn Health Care College and concluding analysis' were done in Estonian Environmental Research Center's laboratory. Gas chromatography analysis was performed on Agilent Technologies 7890B gas chromatograph with a mass selective detector Agilent Technologies 5977A. The database NIST MS Search 2.2 was used for compound identifying and software Agilent Mass Hunter Quantitative Analysis 7.0 was used for quantitative analysis. Pesticide analysis was performed using the method of gas chromatography and the methodology was based on the final thesis of Silver Kruus and Tuuli Reiman. (Kruus 2017; Reiman 2018).

The diuretic tea is a mixture of different herbs designed to increase urinary excretion. The main components used are: parsley (*Petroselinum crispum*), elk leaf and herb (*Epilobii angustifolii folium um herba*), birch leaf (*Betulae folium*), field horsetail herb (herba *Equisetum arvense*), chamomile (*Chamomillae flores*) and other aids like St. John's wort (*herba Hyperici*), white dead-nettle herb (*Lamii albi herba*). Teas bought from health stores have a different composition from those that were purchased from pharmacies, but they also affect human body in the same way.

Three tea mixtures were analyzed and 17 pesticides were found, none of which exceeded the limit of quantification. In the confirmatory analysis, 100 pesticides were searched and 4 pesticides were found in the two samples during the first experiment and 5 in one sample during the second experiment. A total of 11 pesticides were found on the check-ups in the confirmatory analysis. Most of them were found in a tea, with unknown origin and probably brought to Estonia from outside of the European Union. The tea originated from Germany and bought from health store did not contain any pesticide residues.

Keywords: cystitis, pesticides, cystitis, gas chromatography.

SISUKORD

KOKKUVÕTE.....	2
<i>SUMMARY</i>	3
SISSEJUHATUS.....	6
1. PÕIEPÕLETIK EHK TSÜSTIIT	8
1.1. Tekkepõhjused ja -mehhanismid.....	8
1.2. Sümptomid ja ravivõimalused	8
2. PÕIETEED KOOSTISEST	10
2.1. Apteegist ostetud põieteed.....	10
2.2. Tervisepoest ostetud põieteed.....	11
3. PESTITSIIDID.....	13
3.1. Pestitsiidide klassifikatsioon.....	13
3.2. Pestitsiidide kahjulikud mõjud	15
4. UURIMISTÖÖ METOODIKA.....	17
4.1. Valimi moodustamise meetodika	17
4.2. Proovide ettevalmistamine	18
4.3. Gaasikromatograafiline analüüs	21
4.4. Kasutatav tarkvara	21
4.5. Pestitsiidi jääkide analüüs.....	22
5. TULEMUSED.....	24
5.1. Tulemused apteegi teedes	24
5.2. Apotheka põietee kordusanalüüs	26
5.3. Tulemused tervisepoodi teedes.....	27
6. ARUTELU	29
JÄRELDUSED.....	32
KASUTATUD KIRJANDUS	33

SISSEJUHATUS

Tsüstiit on kusepõie põletik koos erinevate ja sageli teadmata etioloogiaga. (Lee jt 2014). Haigusjuhtumite arv kasvab ning relapside sagedus jääb kõrgeks. Enamik kuseteede haigusi algab infektsiooniga, millele kaasneb väga kiiresti ka põletik. Seepärast peab tsüstiidi ravi olema suunatud eelkõige patogeenide pärssimisele ja põletiku peatamisele. (Lüthje jt 2016). Kuseteede põletikku on võimalik ravida ravimiteedega, millel on diureetiline toime. (Gohari jt 2014). Taimsed preparaadid on populaarsed nii arstide kui patsientide hulgas ning enamik teesegude retseptidest põhinevad traditsioonilise meditsiini teadmistel, millel on pikk ajalugu. (Jaradat jt 2017). Tänapäeval täidavad taimsed preparaadid olulist rolli erinevate haiguste leevendamisel ja ennetamisel. (Gohari jt 2014). Neid on tunnustatud kui tervishoiu jaoks väärtuslikku ja kättesaadavat ressursi. Ravimtaimede turustamine on kasvanud, kuna neid kasutatakse fütoterapias, farmaatsia tööstuses, toidulisanditena, lõhna- ja maitseainetena ning kosmeetika vahendites. (Tripatry jt 2015).

Kuna põietee leiab laialdast kasutamist, siis tee peab olema ohutu. Ravikuur on minimaalselt 7 päeva. Pestitsiidid on keskkonnas püsivad ning organismis akumuleeruvad ained ning nende puhul on leitud toime inimese organismile. Statistika alusel kasutatakse Eestis aastas ca 706 tonni pestitsiide. Kuna Silver Kruus ja Tuuli Reiman leidsid uuritud ravimtaimedes (piparmünt, kummel) pestitsiidide jälgi, siis on oluline kontrollida ka teisi (Kruus 2017; Reiman 2018). Eestis laialt kasutatavaid teesegusid. Viru keskuse Apotheka apteegi müügiandmete põhjal müüdi 2016 aastal 648 pakki, 2017 aastal 639 pakki ja 2018 aastal ca 481 pakki põieteesid. (Teabenõue 2016-2018). Magdaleena Südameapteegist müüdi 2017 aastal 56 pakki. (Teabenõue 2017). Arvestades, et Eestis on 490 apteeki, siis tõenäoliselt ostetakse aastas keskmiselt üle 15 000 põietee toote.

Töö eesmärgiks oli uurida põietee toimet, pestitsiidide kasutamist Eestis, nende sisaldust droogides ning avastatud pestitsiidide koguse jäämist piirnormidesse.

Kuna eelnevates pestitsiidide sisalduse uuringutega seotud lõputöodes (Tuuli Reiman ja Silver Kruus) leiti pestitsiidide jälgi, siis käesoleva töö hüpoteesina leidub vähemalt ühes põietees pestitsiidide jälgi.

Lõputöö uurimisülesanded on:

- uurida põietee koostist ja selle mõju inimesele;
- uurida pestitsiidide mõju inimesele ja keskkonnale;
- analüüsida Eestis müüdavate kohalikult kasvatatud ja välismaalt toodetud põietee droogide pestitsiidide sisaldust ja hinnata droogidest leitavate pestitsiidide jääkide koguste vastavust piinormidele;

Töös kasutatud lühendid ja mõisted:

ADI – *acceptable daily intake* ehk kogus kehamassi kg kohta, mis ei avalda kahjulikku mõju igapäevases kasutuses

GC-MS – gaasikromatograaf-massidetektor

GC-MS-MS – gaasikromatograaf-tandem-massidetektor

Kromatograafia (gaasi) – laboratooriumtehnik, mis eraldab segud üksikuteks komponentideks. Seda kasutati, et tuvastada komponente ja mõõta nende kontsentratsiooni. (Fundamentals of... 2002).

S/N – signaali müra suhe, iseloomustab analüüdi piigi kõrgust müra suhtes

Kromatogramm – näitab ainete sisaldust proovis piigi abil, mis sõltuvalt analüüdi sisaldusest on erineva kõrguse ja pindalaga. (Fundamentals of... 2002).

Pestitsiidid – aine või ainete segu, mis on ettenähtud kahjurite ennetamiseks, hävitamiseks või kõrvaldamiseks, sealhulgas inimeste või loomahaiguste vektorid, soovitamata taime- ja loomaliigid, kes põhjustavad kahjud või muul viisil ssegavad tootmise, töötlemise, toiduainete, põllumajandustoodete, puidu ja puittoodete ladustamisele. (International Code... 2002).

Piik – näitab kromatogrammil ainete kontsentratsiooni, mis sõltub kas piigi kõrgusest või pindalast. (Fundamentals of... 2002).

1. PÕIEPÕLETIK EHK TSÜSTIIT

1.1. Tekkepõhjused ja -mehhanismid.

Tsüstiit on kusepõie põletik koos erinevate sümptomite ja sageli teadmata etioloogiaga. Tsüstiidi raskusaste ulatub kergest alajäsemete ebamugavustundest eluohtliku hemorraagilise tsüstiidini. (Lee jt 2014). Tsüstiit mõjutab otseselt põie funktsiooni. Seda võib tekkida nii nakkushaiguste kui ka mitteinfektsioossete haiguste tõttu. Infektsioonid võivad olla tingitud gram-negatiivsetest mikroorganismidest ning gram-positiivsetest patogeenidest, kuid *Escherichia coli* kujutab endast kõige sagedasemast nakkusliku tsüstiidi põhjustajat. (Grover jt 2011).

Kuseteede infektsioonid, nagu tsüstiit, kuuluvad kõige sagedasemate infektsioonide hulka kogu maailmas – rohkem kui 50% naistest kogeb oma elus vähemalt ühe korra kuseteede infektsiooni. Kuigi tsüstiit möödub sageli ise ja muutub harva raskekujulisemaks nakkuseks, põhjustab patsientidele ja tervishoiusüsteemile märkimisväärseid kulusi. Lisaks sellele korduvad infektsioonid paljudel naistel aasta jooksul. (Lüthje jt 2016). Tsüstiidi epidemioloogia on piiratud uuringute puudumise tõttu. Võttes arvesse selle varieeruvust, hinnatakse tsüstiiti patsientide seas 5 naist 1 mehe suhtes. Haiguse all kannatab 300 naist 100 000 kohta. (Gonzalez jt 2014).

Tavaliselt esineb tsüstiit noortel kuni keskealistel naistel. Mitteinfitseeriv tsüstiit võib olla tingitud mitmesugustest põhjustest, nagu ravimid, kiiritus, võõrkehad, kemikaalid või autoimmunhaigused. Infektsioon võib esineda ka seoses teiste haigustega nagu günekoloogiline vähk ja *Crohni* tõbi. Olenemata põhjusest, võib tsüstiit olla sõltuvalt kestusest akuutne või krooniline. (Grover jt 2011).

1.2. Sümptomid ja ravivõimalused

Sümptomideks on krooniline vaagna piirkonna valu, rõhumis- või ebamugavustunne, mis arvatakse olevat seotud kusepõiega ja millega kaasneb vähemalt üks täiendav kuseteede põletiku sümptom – urineerimissageduse tõus, valulik urineerimine, veri uriinis. Sümptomite ilmumine võib olla järk-järguline ja/või ainult üks pikaajaline sümptom, aga vaagnavalu on tsüstiidi peamine sümptom. (Cox jt 2016).

Antibiootikumravi on tsüstiidi ravistrateegias oluline osa, kuigi infektsioonide täielikuks möödumiseks on vajalik pikaajaline manustamine ning lisaks sellele kasutatakse profülaktiktilisi ravimeid. (Minardi jt 2011). Samuti võetakse arvesse ravimtaimede võimalikku kasutust kuseteede infektsioonide profülaktikaks ja raviks. (Lüthje jt 2016).

Antibiootikume ei ole võimalik kasutada kaua, sest paljudel sünteetilistel preparaatidel kasvab kõrvaltoimete oht. Sel juhul sobivad fütoteraapia preparaadid: nende toime avaldub järk-järgult, on hästi talutavad ka pikaajalisel kasutamisel, toimivad kompleksina ja põhjustavad harva kõrvaltoimeid. Seepärast kasutatakse taimseid preparaate laieldaselt nii kompleksravina, kui ka iseseisvate vahenditena. Kõige sobivamad vahendid pikaajaliseks kasutamiseks on taimsed diureetikumid. Kõik kuseteede ja põiepõletiku raviks kasutatavad taimed võib jagada põletikuvastaseks, diureetikumideks ja spasmolüütideks, mida kasutatakse teesegude valmistamiseks. (Lüthje jt 2016).

2. PÕIETEED KOOSTISEST

2.1. Apteegist ostetud põieteed

Ravimtaimed kasutati vanasti ravimina, tänapäevasel on traditsioonilise kasutamises, mis tähendab, et teede kombinatsioonide efektiivsus on usutav ja on tõendeid, et ohutult kasutati neid vähemalt 30 aastat. (Combination... 2015). Ravimtaimedel on pikk kasutamise ajalugu teraapias kogu maailmas ja endiselt etendavad need olulist osa traditsioonilisest meditsiinist. (Kosalec jt 2009).

Eesti apteekidest on võimalik tsüstiidi raviks osta kolme erinevat põieteed. Põietee koostises peab oma eesmärgi täitmiseks leiduma vähemalt üks profülaktiline vahend. (Herbal medicine... 2016). Tabelis 1 on toodud kolme saadaoleva tee koostised. Kõik teed omavad diureetilist toimet ning kõigi koostises on põletikuvastaseid ravimtaimi. (SA Elujõu...).

Tabel 1. Põietee segude koostis erinevatel firmadel apteegist.

Koostiosad	Energia talu põietee	Kubja talu põietee	Päpetalu põietee
Peterselli lehed (<i>folia Petroselini</i>)	+		
Põldosja ürt (<i>herba Equiseti</i>)	+		+
Naistepuna ürt (<i>herba Hyperici</i>)	+	+	
Väikese-õielise pajulille ürt (<i>Epilobii herba</i>)	+	+	
Kaseleht (<i>Betulae folium</i>)		+	+
Põdrakanepileht (<i>Epilobii angustifolii folium</i>)		+	+
Kummeliõis (<i>Chamomillae flos</i>)		+	+
Iminõgese ürt (<i>Lambii albi herba</i>)		+	
Hariliku leesika lehed (<i>Uvae ursi folia</i>)			+

Petersell, põldosi, pajulill, kaseleht, põdrakanep, leesikas – omavad uriinieritust suurendavat ja jääkainete eritumist soodustavat toimet. Naistepuna, kummel, iminõges – omavad põletikuvastast toimet. Põietee segus on esmajärjekorras oluline diureetilise toimega taime sisaldus. (Kubja Põietee...).

2.2. Tervisepoest ostetud põieteed

Uurimiseks valiti kolm erinevat põieteed, mida käesoleva lõputöö ajal oli võimalik osta Tallinnas tervisepoodidest. Tervisepoed asuvad kolmes erinevas Tallinna piirkonnas – Mustamäe, Põhja-Tallinn ja Kristiine. Mustamäel tervisepoest Rohe osteti Saksamaa päritoluga tee nimetusega „Neeru- ja Põietee“, toote pakendis on 20 individuaalselt pakikest. Põhja-Tallinnas tervisepoest ÖkoSahver osteti „öko“ märgisega Eestis, Karepa külas, Lääne-Virumaal toodetud põietee. Kristiines Hiina Meditsiini keskusest osteti Tervise Alkeemia põietee. Pakendil puudub informatsioon toote päritolu kohta.

Tabel 2. Tervisepoodide põietee segude koostis.

Koostiosad	Rohe	ÖkoSahver	Tervise Alkeemia
Kibuvitsamarjad (<i>Cynosbati fructus</i>)	+		
Linaseemned (<i>Lini semen</i>)	+		
Maisijuuksed (<i>Stili et Stigmata Maydis</i>)	+		
Nõgeselehed (<i>Urticae folia</i>)	+		
Kõrvitsaseemned (<i>Cucurbita semen</i>)	+		
Kuldjuur (<i>Rhodiola</i>)	+		
Kaseleht (<i>Betulae folium</i>)		+	
Kuldvits (<i>Solidago Virgaurea</i>)		+	
Saialille õis (<i>Calendulae flos</i>)		+	
Raudrohi (<i>Achilea millefolium</i>)		+	+
Wolfiporia extensa			+
Magusjuur (<i>Glycyrrhiza glabra</i>)			+
Pojengi juur (<i>Paeonia</i>)			+
Nelk (<i>Dianthus</i>)			+

Kõik kolm teesegu on erineva koostisega (vt tabel 2). Kibuvitsamarjad, nõgeselehed, kõrvitsaseemned, kuldjuur, pojengi juur, nelk toetavad organismi kaitsevõimet ja immuunsüsteemi ning neerude ja põie funktsioonidele. Linaseemned on pehmendava ja mähkiva toimega, kasutatakse abistava vahendina kroonilise kõhukinnisuse puhul, samuti kõha korral. (Linaseeme). Maisi emakasuudmed, kaseleht, raudrohi, magusjuur omavad uriinieritust

suurendavat ja jääkainete eritumist soodustavat toimet. Saialille õis aitab toetada normaalset maksafunktsiooni ning organismil ületada stressi ja ülepinget. (A.Tee...).

Wolfiporia extensa (hiina keeles "*fu-ling*") on tuntud söödav ja raviomadustega seen, mida kasutatakse laialdaselt Hiinas ja teistes Ida-Aasia riikides. Seda liiki kasutatakse lisaks traditsiooniliste hiina retseptidele koos teiste maitsetaimedega, vaid ka rahvapärastes traditsioonilistes toitudes, mida nimetatakse "*fu-ling jiabing*" Pekingis, Hiinas. Fütokeemiliste ja farmakoloogiliste uuringute põhjal on *W. extensa* peamised keemilised komponendid triterpenoidid ja polüsahhariidid. Omab antiseptilist ja põletikuvastast toimet. *W. extensa* kasvab paljudes Hiina provintssides. Oluliste toimetena võib välja tuua uriinierituse suurendamine, rahustab ja tugevdab põrna, eemaldab lima, leevendab turseid. Koos teiste diureetikumidega tuleb ettevaatusega kasutada, kuna koostoimed võivad mõjutada vee ja elektrolüütide metabolismi. (Li jt 2016). *W. extensa* kasutatakse vähiravis kemoterapia kõrvaltoimete vähendamiseks, immuunsüsteemi tugevdamiseks ning maksa- ja neerufunktsiooni parandamiseks, samuti söögiisu stimuleerimiseks. (Hemper jt 2009).

3. PESTITSIIDID

3.1. Pestitsiidide klassifikatsioon

Pestitsiid on aine või ainete segu, mis on mõeldud kahjurite ennetamiseks, hävitamiseks või kõrvaldamiseks, sealhulgas inimeste või loomahaiguste vektorid, soovimatud taime- ja loomaliigid, kes põhjustavad kahju või muul viisil segavad toiduainete, põllumajandustoodete, puidu tootmist ja töötlemist ning puittoodete ladustamist. (International Code... 2002).

Pestitsiide ja taimekaitsevahendeid kasutatakse taimede ja taimsete saaduste kaitsmiseks selliste kahjulike organismide vastu nagu putukad, seened ja umbrohud (vt tabel 3). Euroopa Liidus on taimekaitsevahendite kasutamine rangelt reguleeritud ja järgib ohutuse nõudeid. (Heppner 2019).

Tabel 3. Pestitsiidide liigid ja nende toime/kasutamine.

Pestitsiidide liik		Pestitsiidide kasutamine
Fungitsiidid	ja	vahendid, mida kasutatakse kahjurseente ja viirushaigustega võitlemisel
bakteritsiidid		
Herbitsiidid		vahendid, mida kasutatakse umbrohu ja soovimatute taimede hävitamiseks
Insektitsiidid	ja	vahendid, mida kasutatakse kahjurputukate hävitamiseks
akaritsiidid		
Kasvuregulaatorid		peamiselt hormoonpreparaadid, mis soodustavad taimede kasvu
Molluskitsiidid		vahendid, mida kasutatakse tigude ja nälkjate hävitamiseks

Inim- ja loomatoit ei tohi sisaldada pestitsiide jääke üle lubatud piirnormi. Selline määrus tagab kõikidele tarbijatele toiduohutuse ja aitab kaasa intensiivsemale rahvusvahelisele kaubandusele. Tervisliku eluviisi edendamiseks peab pestitsiidide jääkide kontrollimine hõlmama mitte ainult puuvilju ja köögivilju, vaid ka looduslikes elupaikades kasvavaid taimi. (Malinowska jt 2015).

Herbitsiidid on fütotoksilised kemikaalid, mida kasutatakse erinevate umbrohtude hävitamiseks või nende kasvu pärssimiseks. Neil on erineva tasemega spetsiifilisus. Herbitsiidide ülemaailmne kasutamine moodustab peaaegu 48% pestitsiidide koguhulgast. Herbitsiidide tarbimine arengumaades on väike, sest umbrohutõrjet tehakse peamiselt käsitsi

umbrohutõrjega. (Gupta 2011). Üldiselt ei tähenda herbitsiidijääd toiduainetes tarbijatele ohtu. Toidu mürgituse juhtumeid ei ole kunagi põhjustatud herbitsiidide nõuetekohasest kasutamisest toiduks tarbitavates toodetes. Herbitsiidijääkidest tuleneva ohu puudumine on seotud madala kokkupuute tasemega, nende vähese toksilisuse ja selektiivse toksilisusega taimede suhtes ning paljude erinevate herbitsiidide kasutamisega, mis piiravad kokkupuudet mis tahes konkreetse herbitsiidiga. Herbitsiiditolerantsed taimed on toodetud geneetilise muundamise kaudu. Nende transgeensete sortide kättesaadavus võib suurendada teatud herbitsiidide, eriti glüfosaadi kasutamist. (Taylor 2017). Taimede biokeemilised erinevused võimaldavad kavandada herbitsiide, millel on selektiivne toksilisuse potentsiaal erinevate taimede suhtes. Viimase kolme aastakümne jooksul on herbitsiidid esindanud pestitsiiditööstuse kõige kiiremini kasvavat osa. Enamik herbitsiididega kokkupuutest tulenevaid terviseprobleeme on tingitud nende väärkasutusest. (Gupta 2011).

Rodentitsiid – antikoagulantsed näriliste tõrjevahendid on üks tavapäraseid kodumajapidamises kasutatavaid pestitsiide, mida inimene võib tahtlikult või tahtmatult tarbida. (Gulati jt 2018). Antikoagulante kasutatavaid pestitsiide kasutatakse laialdaselt põllumajanduslike ja linnade näriliste tõrjeks. Märkimisväärse koguse allaneelamine tekitab ninaverejooksu, igemete verejooksu, laialdasi verevalumeid. Raske verekaotus võib põhjustada hüповoleemilist šokki, koomat ja surma. Verejooksu esimesed kliinilised tunnused võivad olla hilinenud. Varfariini ja pikatoimelised antikoagulantid võivad põhjustada verejooksu suurenemist. (Watt jt 2005).

Fungitsiidid on toksilised ained, mida kasutatakse taimedele, loomadele ja inimestele ohtlike seente tõkestamiseks või hävitamiseks. Enamik põllumajanduses kasutatavaid fungitsiide fumigeeritakse või pihustatakse seemnete, lehtede või puuviljadele, et tõkestada ja ennetada mitmesuguseid majanduslikult olulisi seenhaigusi. (Bernal 2000). Fungitsiidid võivad olla bioloogilise või keemilise päritoluga ning neid võib laialdaselt liigitada kaheks: ennetavad fungitsiidid – ained, mis takistavad seeninfektsioonide tekkimist taimedes ning ravivad fungitsiidid – ained, mis liiguvad nakkuse esinemise kohale ja takistavad patogeeni edasist arengut. (Doble jt 2005). Enamikul fungitsiididest on madal või mõõdukas toksilisus. Siiski on teada, et mitmed fungitsiidid võivad põhjustada toksilisust ja onkogeneesi. Rohkem kui 80% kõigist pestitsiidide kasutamisest tulenevatest onkogeensetest ohtudest tulenevad mõnest fungitsiidist; On teada, et mõned fungitsiidid häirivad endokriinsüsteemi ja võivad põhjustada reproduktiiv- ja arenguhäireid. Teratogeensuse põhjal on mitmed fungitsiidid paljudes riikides keelatud, kuid neid kasutatakse veel teistes vähem reguleeritud piirkondades. (Gupta 2018).

Insektitsiidid on pestitsiidid, mida kasutatakse ühe või mitme putukaliigi tapmiseks, kahjustamiseks, tõrjumiseks või takistamiseks. Insektitsiidid toimivad erinevalt. Mõned insektitsiidid häirivad närvisüsteemi, võivad tõrjuda või kontrollida neid mõnel muul viisil. Insektitsiide toodetakse mitmesugustes vormides, nagu pihustid, pulbrid, geelid ja söödad. Nende tegurite tõttu võib iga insektitsiidi kasutamine põhjustada sihtrühma kuuluvate putukate, inimeste, lemmikloomade ja keskkonna erinevaid riske. (Insecticides 2018).

3.2. Pestitsiidide kahjulikud mõjud

„Pestitsiidid, sealhulgas herbitsiidid, insektitsiidid ja firingitsiidid (umbrohu-, putuka- ja seenetõrje-vahendid) on mürgised ühendid. Kahjuks on nad enamises toksilised ka muudele elusolenditele ja ohustavad nii neid tootvate tööliste, neid kasutavate põllumeeste kui ka pestitsiidide jääke sisaldavate toiduainete ning joogivee tarbijate tervist.“ (Euroopa Liidu... 2004).

Pestitsiidijääkide, sealhulgas nende metaboliitide ja / või lagunemisproduktide jäägid jäävad taimedesse või mulda, mis põhjustab muutumist märkmisväärseks taimsete ravimite saasteallikaks. Tuvastatakse püretroidide pestitsiidide nii kodu- kui ja imporditud taimsetes materjalides. Nende ühendid on rasvlahustuvad, kuid kergesti lagunduvad ja inimestes erituvad. Kloororganilised ühendid on kesknärvisüsteemi stimulaatorid, mis võivad põhjustada treemorit, hüperlegaalsust ja krambihooget. Peamised kõrvaltoimed on seotud fosfororgaanilisi ühendeid sisaldavate pestitsiidide manustamisega – närvisüsteemi kahjustused, peavalu, pearinglus, paresteesia, treemor, krambid. (Shaban jt 2016).

Metüül-pirimifoss on kollast värvi insektitsiid, vedelikuna esinev, söövitav fosfororgaaniline ühend, mis võib põhjustada elundite kahjustust. (Pirimiphos-methyl). Kuumutamisel võib plahvatada. Ei soovitata kasutada joogivees, imikutel, lastel ja rasedatel soovitatakse piirata suuri koguseid metüül-primifossi sisaldava vee tarbimist. Esmaabiks kasutada kunstlikku hingamist, saastunud riided ja jalatsid eemaldada ja isoleerida. (Pirimiphos-methyl 2008). Riskid tervisele leiti 2007 aastal. Kolm meest (kehakaal, 62–73 kg, vanus 22–27 aastat) ja neli naist (kehakaal, 44-60 kg; vanuses 21–49 aastat) said pirimifosmetüülrühma (puhtus 97,8%) kapsleid annuses 0,25 mg/kg kehamassi kohta päevas 56 päeva jooksul. Vereproovid, mida kasutati plasma ja erütrotsüütide koliinesteraasi aktiivsuse, maksaensüümide ja hematoloogia mõõtmiseks, võeti kaks korda enne annustamise alustamist ja uuringut. Maksafunktsiooni, hematoloogia, üld- ja diferentseeritud leukotsüütide arv, trombotsüütide, erütrotsüütide

settimise kiiruse või veresuhkru sisalduse juures ei täheldatud ühendiga seotud toimeid. Mõju ei suurenenud aja jooksul. Kõik väärtused olid metaboliseerimise jooksul normaalsed. (Pirimiphos-methyl 2013).

p,p'-DDE on kloororgaaniline insektitsiid, valge kristalne pulber, etüleen metaboliit. (Dichlorodiphenyl... 2005). Selle ühendiga kokkupuute sümptomiteks võivad olla maksa- ja neerukahjustused. Sümptomiteks võivad olla ka oksendamine, peavalu, väsimus, halb enesetunne, mõõdukas ataksia, krambid, segadus jt. Teiste sümptomite hulka võivad kuuluda pea- ja kaelalihaste värimad, südame- ja hingamishäired. Samuti võib eraldada vesinikkloriidi gaasi. (P,P'-DDE). Ettevaatusabinõud nende võimalike mõjude vastu on kaitseriietuse ja -kinnaste kandmine ning tolmu- ja gaasimaskide kasutamine. DDE põlemisel eraldub ärritavaid ja mürgiseid gaase. (DDE 2009).

Tebukonasool on põllumajanduslikes rakendustes kasutatav seeni tappev või nende kasvu pärssiv fungitsiid. (Furingicides... 1972). Vähi klassifikatsioonis kuulub C klassi – võib põhjustada vähki, on kantserogeen. Võib anda toimet kokkupuutel nahaga. (Tebuconazole 2006).

4. UURIMISTÖÖ METOODIKA

4.1. Valimi moodustamise meetodika

Valimisse võeti kõik analüüsi alguses apteekides müüdavad teesegud (vt tabel 4) ja kolm erinevas Tallinna piirkonnas asuvatest tervisepoest ostetud teesegu (vt tabel 4). Uuringus kasutati 6 erinevat teesegu. Kolm neist, mida oli võimalik osta erinevatest apteekidest - ELUJÕUD OÜ, Energia talu, Põhja-Sakala vald, Viljandimaa, Eesti; OÜ Kubja Ürt, Kubja Ürditalu, Harjumaa, Eesti ja MK Loodusravi OÜ, Päpe talu, Venevere küla, Põhja-Sakala vald, Viljandimaa, Eesti (vt joonis 1). Teesid kasutatakse diureesi suurendamiseks ja põletiku leevendamiseks. (SA Elujõu...).



Joonis 1. Uuringutes kasutatud teesegud apteekidest ja tervisepoest.

Kõik droogid (3 erinevat teesegu apteekidest) osteti Tallinna apteekidest 2018 sügisel. Kasutati MK Loodusravi OÜ, OÜ Kubja Ürt ja Elujõud OÜ. Kõik neist oli pakitud droogina. Kuna tsüstiit on laialt levinud haigus, oli teede saadavus apteekides hea. Teede ostmisvõimalus oli kõikides apteekides Tallinnas. Võimalik oli ka valida, kas osta tavaline lahtise droogina või pakikestes.

Teised teesegud osteti erinevatest tervisepoodidest – Rohe tervisepood, ÖkoSahver tervisepood ja Hiina meditsiini keskus Tervise Alkeemia (vt joonis 1). Droogid osteti Tallinna erinevate piirkondade tervisepoodidest 2019 aasta talvel (vt tabel 4). Üks neist oli droogina ostetud ja kaks pakikestes.

Tabel 4. Teesegude info.

Tootja/Päritolu	Partii nr.	Kõlblik kuni	Kogus pakendis	Ostmise koht
OÜ Kubja Ürt	883603	20.07.2020	20g	Nautika Südameapteek
Elujõud OÜ	160818	01.07.2020	20g	Nautika Südameapteek
MK Loodusravi OÜ	0718180911	31.07.2020	20g	Järve Keskuse Apotheka
Saksamaa		01.02.2020	40g	Rohe tervisepood
Eesti		08.12.2019	20g	ÖkoSahver tervisepood
-		30.10.2020	30g	Tervise Alkeemia

Võrreldes teedega, mida on võimalik osta apteegist, on tervisepoes paar korda suuremad hinnad. Rohe tervisepoest ostetud teesegu maksab 5,20 EUR, ÖkoSahveri tervisepoest ostetud tee maksab 3,10 EUR ja Tervise Alkeemia tervisepoest ostetud tee maksab 6,00 EUR, kuid apteekide toodete hinnad on ~1,90 EUR. Koostised apteekides ja tervisepoest on täiesti erinevad, aga need omavad organismi immuunsüsteemi toetavat toimet, aitavad kaasa neeru- ja põie funktsioonidele, on diureetilise toimega. Veel lisaks sellele omavad mähkivat toime ja toetavad normaalset maksafunktsiooni.

4.2. Proovide ettevalmistamine

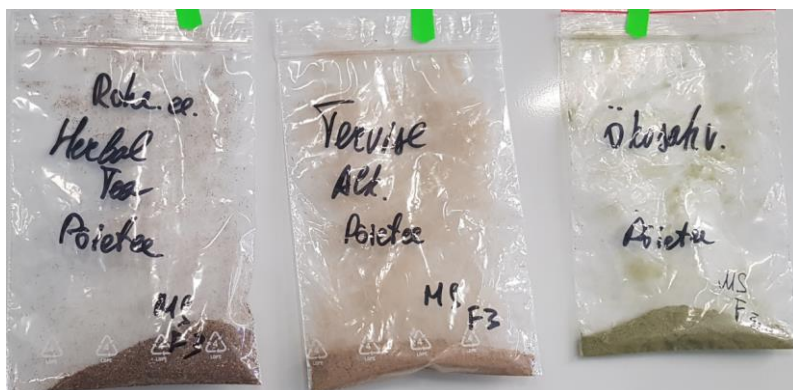
Kõik droogid apteegidest peenestetati elektrilise veskiga ning kaaluti ca 1 g peenestatud drooge (vt joonis 2). Kubja droogi kaal oli 1,04g, Energia talu droogi kaal oli 1,05 g ja Päpe talu droogi

kaal oli 1,0 g. Droogid kaalutati analüütilise kaaluga OHAUS Adventurer Analytical AX224 täpsusega 0,001 g.



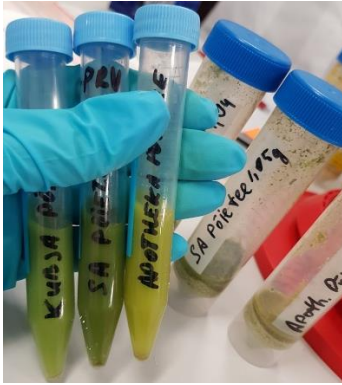
Joonis 2. Peenestatud droogid apteekidest.

Kõik tervisepoodidest teesegud peenestetati elektrilise veskiga ning kaaluti ca 2g peenestatud drooge (vt joonis 3). Rohe droogi kaal oli 2,00 g, ÖkoSahver droogi kaal oli 2,01 g ja Tervise Alkeemia droogi kaal oli 2,05 g. Kontrollproov oli kaaluga 2,00g. Esimese katseseeria tulemustel olid analüüsitavaite ainete sisaldused nii väikesed, et teises katseseerias otsustati kaalutist kahekordistada.



Joonis 3. Peenestatud droogid tervisepoest.

Seejärel lisati 1 ml isotoopmärgistatud pestitsiidi sisestandardi $^{13}\text{C}_{12}$ heksaklorobenseeni lahust sisaldusega 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ ja 10 ml atsetooni lahust. Iga katseklaasile lisati Phenomenex QuEChERS (KSO-8909) ekstraktsiooni-soolade segu, mis sisaldas 4,0 g MgSO_4 , 1,0g NaCl , 1,0 g naatriumtsitraadi kolmealuselise dihidraati, 0,5 g naatriumtsitraadi kahealuselise sekviidraati. Loksutati käsitsi 1 minuti vältel. Saadi erksa roheline värvusega lahus (vt joonis 4). Lahus valati tsentrifuugiklaasi ja tsentrifuugiti 5 minutit 4000 rpm juures.



Joonis 4. Loksutatud lahus ekstraktsiooni-soolaga.

Seejärel võeti 5 ml supernatandi lahust ja viidi see pipeti abil tööstuslikku puhastustuubi Phenomenex QuEChERS KSO-8923, mis on mõeldud klorofüllil ja muude pigmentide eemaldamiseks (vt joonis 5), loksutati käsitsi 30 sekundit. Korrati tsentrifugimist 5 minutit ja 4000 rpm juures. Puhastatud ekstrakt oli helerohelise värvusega. Proovi eeltöötlus põhines standardisel meetodikal EN 15662. (EVS-EN... 2018).



Joonis 5. Puhastustuub pigmentide eemaldamiseks.

Valmistatud lahus viidi Pasteur-i pipeti abil kromatograafi viaali ja seejärel analüüsiti gaasikromatograafia. QuEChERS prooviettevalmistustooted osteti kaubandusliku valmistootena. Prooviettevalmistuse käigus vähendati ekstraktide värvust klorofüllisisalduse vähendamise teel ning eraldati analüüsi segavad polaarsed ühendid (nt polüfenoolid).

4.3. Gaasikromatograafiline analüüs

Gaasikromatograafia on laboratooriumtehnika, mis eraldab segud üksikuteks komponentideks. Seda kasutati, et tuvastada komponente ja mõõta nende kontsentratsiooni. Gaasikromatograafi süsteem koosneb järgmisest osadest: reguleeritav puhastatud kandegaasi allikas, mis viib proovi läbi gaasikromatograafi süsteemi, proovisisesti (*injector*), mis toimib aurustina vedelal kujul olevate proovide jaoks, kolonn, milles toimub komponentide eraldamine, detektor, mis reageerib komponentide poolt tekitatavale signaalile elektriväljundi muundumisega, arvuti signaali integreerimiseks ja tulemuste interpreteerimiseks. Gaasikromatograafis eraldatakse segu analüütilises kolonnis komponentideks. Kolonn sisaldab materjali, mis seob mõningaid komponente tugevamini, kui teisi. Tulemuseks on kromatogramm, kus iga piik esindab algsegu ühe komponenti. Iga komponendil kromatogrammil on oma retentsiooniaeg ja piigi suurus (pikkus või pindala), mis näitab ainete kvantitatiivset sisaldust proovis. (Fundamentals of... 2002).

Gaasikromatograafiline analüüs viidi läbi seadmel Agilent Technologies 7890B gaasikromatograaf koos mass-selektiivse detektoriga Agilent Technologies 5977A, kasutades kapillaarkoloni HP-5MS (30m x 0,250mm). (Fundamentals of... 2002). Ahju algtemperatuur oli 80°C, seejärel tõsteti temperatuuri kuni 320°C, mis on maksimaalne temperatuur.

4.4. Kasutatav tarkvara

NIST MS Search ehk „*The National Institute of Standards and Technology Mass Spectral Search*“. See on massispektromeetria rakendusteks loodud andmebaas. Massispektromeetriat (MS) kasutatakse tavapäraselt lenduvate ja termostabiilsete keemiliste ühendite kiireks ja täpseks tuvastamiseks mitmesuguste rakenduste jaoks, nagu ravimite avastamine, reostuse jälgimine, naftakeemia töötlemine ja haiguste diagnoosimine biomarkerite kaudu.

See andmebaas sisaldab „*NIST / EPA / NIH Mass Spectral Library*“, mis pakub teadaolevate komponentide massispektreid ja pakub lahendust analüüsitava aine kiireks tuvastamiseks. Andmebaasiga kaasneb otsingutarkvara. (Latest... 2014).

Iga uus spekter uuritakse *NIST*-i teadlaste ja koostööd tegevate organisatsioonide poolt. Iga keemiline struktuur on kontrollitud õigsuse ja järjepidevuse suhtes. (*NIST*... 2008).

NIST MS Search 2.2 (2014 aasta versioon) on kasutatav analüüsimiseks skaneerival režiimil (full scan). Analüütide piikide retentsioonaja piirkonnas uuriti analüütidele iseloomulike massi ja laengu suhtega ionide leidumist (*single ion*). Referentsainete lahuseid analüüsides koostati kalibreerimisgraafik, 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.

4.5. Pestitsiidi jääkide analüüs

Analüüsiks valiti 17 pestitsiidi (vt tabel 5). Analüüsitavad pestitsiidid valiti välja Eesti Statistika 2017 aasta andmebaasist „Turustatud taimekaitsevahendid toimeaine järgi, 2017“ ja Silver Kruusi lõputööle põhinedes. (Kruus 2017; Reiman 2018).

Tabel 5. Analüüsitud pestitsiidid, nende klassifikatsioon, kvantiteerimispiik, kvalitatiivioon, lubatus Eestis ja Euroopa Liidu piirnormid.

Pestitsiidid	Klassifikatsioon	Kvantiteerimispiik	Kvalitatiivpiik	Lubatus Eestis	Piirnormid mg/kg(ADI)
Kvintoseen	Furingitsiid	237	295, 249	Keelatud	0,01
Dimetakloor	Herbitsiid	134	197, 132	Lubatud	0,1
Klorotaloniil	Furingitsiid	266	264, 268	Lubatud	0,015
Fenpropidiin	Furingitsiid	117	145, 273	Lubatud	0,02
Diklofluaniid	Furingitsiid	123	167, 224	Keelatud	0,3
Fenpropimorf	Furingitsiid	128	129, 303	Lubatud	0,003
Kloropüriifoss	Akaritsiid Insektitsiid	197	199, 314	Lubatud	0,001
Tolüülfluaniid	Akaritsiid Furingitsiid	137	238, 240	Keelatud	0,1
2,4-D 2EHE	Herbitsiid Kasvuregul aator	220	222, 332	Lubatud	0,02
Kinoksüfeen	Furingitsiid	237	272, 307	Lubatud	0,2
Propikonasool	Furingitsiid	69	173, 259	Lubatud	0,04
Tebukonasool	Furingitsiid	125	250, 70	Lubatud	0,03
4,4`-DDT		235	237, 165	Keelatud	0,01
Epoksikonasool	Furingitsiid	192	138, 194	Lubatud	0,008
Bifentriin	Akaritsiid Insektitsiid	181	165, 166	Lubatud	0,015
Permetriin	Insektitsiid	165	163, 183	Keelatud	
Boskaliid	Furingitsiid	140	342, 142	Lubatud	0,04

„Toimeaine kogusesse ümberarvestatuna turustati Eestis 2017. aastal 706 tonni taimekaitsevahendeid, mis oli 15% vähem, kui aasta varem. Turustatud taimekaitsevahendite kogusest moodustasid umbrohutõrjevahendid 66%, seenhaiguste tõrjevahendid 17%, kasvuregulaatorid 13% ja putukatõrjevahendid 4%.“ (Turustatud... 2018).

Piirnormid on võetud Euroopa Liidu pestitsiidide andmebaasist, kust on info pestitsiidi, tema otstabe, piirnormi ja muude näitajate kohta. Need normid on toodud taimsele toidule. Analüüsitavatele pestitsiididele iseloomulikud massispektri ioonid on võetud *NIST* andmebaasist. Kasutati ühte kvantiteerimisiooni ja kahte kvalitatiiviooni. Kvantitatiivioonile vastava pindala alusel arvutati pestitsiidi sisaldus, kvalitatiivpiigid kinnitasid pestitsiidi esinemist proovis.

5. TULEMUSED

5.1. Tulemused apteegi teedes

Analüüsitud teedes määrati 17 pestitsiidi, millest ühegi sisaldus ei ületanud määramispiiri. Määramispiir arvutati kontrollproovi analüütilise signaali-müra suhte (S/N) alusel võttes määramispiiriks sisalduse, mille korral S/N=10. Tulemused on toodud tabelis 6.

Tabel 6. Analüüsil saadud pestitsiidide kvantitatiivsed kogused ja nende piirnormid.

Pestitsiidid	Kvantitatiivne kogus pärast analüüsi (µg/kg)	Piirnormid
Kvintoseen	Kõik proovid: <100µg/kg	Jääb piirnormidesse
Dimetakloor	Kõik proovid: <20µg/kg	Jääb piirnormidesse
Klorotaloniil	Kõik proovid: <200µg/kg	Jääb piirnormidesse
Fenpropidiin	Kõik proovid: <590µg/kg	Jääb piirnormidesse
Diklofluaniid	Kõik proovid: <65µg/kg	Jääb piirnormidesse
Fenpropimorf	Kõik proovid: <4µg/kg	Jääb piirnormidesse
Kloropürifoss	Kõik proovid: <150µg/kg	Jääb piirnormidesse
Tolüülfluaniid	Kõik proovid: <60µg/kg	Jääb piirnormidesse
2,4-D 2EHE	Kõik proovid: <35µg/kg	Jääb piirnormidesse
Kinoksüfeen	Kõik proovid: <50µg/kg	Jääb piirnormidesse
Propikonasool	Kõik proovid: <300µg/kg	Jääb piirnormidesse
Tebukonasool	Kõik proovid: <115µg/kg	Jääb piirnormidesse
4,4'-DDT	Kõik proovid: <735µg/kg	Jääb piirnormidesse
Epoksikonasool	Kõik proovid: <165µg/kg	Jääb piirnormidesse
Bifentriin	Kõik proovid: <15µg/kg	Jääb piirnormidesse
Permetriin	Kõik proovid: <10µg/kg	Jääb piirnormidesse
Boskaliid	Kõik proovid: <690µg/kg	Jääb piirnormidesse

Kuna analüüsi käigus leiti mõningate pestitsiidide jälgi avastamispiiril, siis otsustati teha kinnitavad analüüsid teisel meetodil. Kinnitav analüüs tehti Eesti Keskkonnauuringute Keskuse analüütilise keemia laboris gaasikromatograafilise -tandem-massispektrometrilisel

meetodil (GC-MS/MS). GC-MS/MS meetodi määramispiirid olid ca 10 korda madalamad GC-MS meetodi määramispiiridest. Kinnitava analüüsi tulemused on toodud tabelis 7.

Tabel 7. Pestitsiidid kinnitaval analüüsil, nende klassifikatsioon, lubatus Eestis ja Euroopa Liidu piirnormid.

Pestitsiidid	Klassifikatsioon	Lubatus Eestis	Piirnormid mg/kg (ADI)
Pentaklorobenseen	Rodentitsiid	Keelatud	0,01
Heksaklorobenseen	Rodentitsiid	Keelatud	0,01
Metüül-primifoss	Insektitsiid	Lubatud kuni 2019.a	0,004
Metolakloor	Herbitsiid	Keelatud	-

Piirnormid (ADI) antakse inimese kehakaalu kg kohta seega tuleb arvesse võtta, et nt inimene kehakaaluga 70 kg talub probleemideta nt pentaklorobenseeni kogust $70 \cdot 0,01$ ehk 0,7 mg. Seega tootja poolt soovitatud täiskasvanud inimese päevaannuses tees ei tohi seega olla rohkem, kui 0,7 mg pentaklorobenseeni. Ühe klaasi ravimtee valmistamise soovitatav droogi kogus on enamasti 1-2 g ja päevane tarbimiskordade arv olenevalt teest ja tootjast ca 3 korda päevas. See teeb 1 g droogi maksimaalseks heksaklorobenseeni sisalduseks täiskasvanud tarbija puhul 0,7 g jagatud 3 tarbimiskorda ehk 0,23 mg 2 grammist valmistatud tee puhul. Väiksema kehakaalu puhul on vastavad lubatud sisaldused väiksemad.

Kinnitaval analüüsil ei leitud eelnevalt analüüsitud 17 pestitsiidi, kuid kuna meetodi abil oli võimalik uurida rohkemaid pestitsiide, siis leiti veel mõningaid pestitsiidide või nende jälgi: pentaklorobenseen, heksaklorobenseen, metüül-primifoss, metolakloor (vt tabel 7).

Tabel 8. Kinnitaval analüüsil saadud pestitsiidide kvantitatiivne kogust ja nende piirnormid.

Pestitsiidid	Analüüsi kvantitatiivne tulemus droogis (µg/kg)	Piirnormid
Pentaklorobenseen	Jäljed Päpe talu põietees, <1 µg/kg	Jääb piirnormidesse
Heksaklorobenseen	Jäljed Päpe talu põietees, <1 µg/kg	Jääb piirnormidesse
Metüül-primifoss	Leidumine Päpe talu põietees, 57 µg/kg = 0,057 µg/kg droogis	Jääb piirnormidesse
Metolakloor	Leidumine Kubja talu põietees, 5,5 µg/kg	Toksikoloogiline info puudub

Juhusliku vea välistamiseks korraldati metüül-primifossi ja metolakloori analüüsi. Metüül-primifoss on fosfororgaaniline ühend, mida kasutatakse laialdaselt erinevate putukate ja lestadega hävitamiseks. (Primiphos-methyl 2008). See pestitsiid on ohtlik, põhjustades elundite kahjustust, hingamisteede, naha ja silmade ärritust. On väga mürgine veeorganismidele. Põletamisel eraldab ärritavat, söövitavat ja toksilist gaasi. (Pirimiphos-methyl 2005).

5.2. Apotheeka põietee kordusanalüüs

Kuna kursusetöö käigus analüüsitud teedest ühes leiti pestitsiidi üle määramispiiri, otsustati teha ka kordusanalüüs. Uus pakend oli ostetud teistest apteegist (Rocca-al-Mare Apotheeka) ja oli teisest partiist. Uue partii number on 0718181226 ja säilivusajaga kuni 31.07.2020.

Korduv analüüsil leiti jälgkogustes 2 pestitsiidi – kloropüriifoss ja metolakloor. Kvantitatiivsetes kogustes leiti metüül-primifoss (17 µg/kg), tebukonasool (33 µg/kg) ja p,p'-DDE (4,4 µg/kg) (vt tabel 9). Viimane pestitsiid on Eestis keelatud. Arvesse võttes eeltoodud arvutusi, tõenäoliselt ei tee need kogused kahjustusi inimorganismile, kui toodet tarbitatakse nii, nagu on kirjas annustamise juhendis. Pestitsiidide tootesse sattumise allikad ei ole teada, puudub info, kas taimi kasvatati saastunud pinnasel, kasutati pestitsiide taimekaitsevahenditena või leidis saastumine aset juhuslikult, nt tuulega kandumisel lähedalasuvate põldude töötlemisel taimekaitsevahendiga, vms.

Tabel 9. Kordusanalüüsil saadud pestitsiidide kvantitatiivne kogus ja nende piirnormid.

Pestitsiidid	Kvantitatiivne kogus pärast analüüsi ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Piirnormid
Metolakloor	Jäljed Päpe talu põietees, $<1\mu\text{g}/\text{kg}$	Jääb piirnormidesse
Kloropüriifoss	Jäljed Päpe talu põietees, $<1\mu\text{g}/\text{kg}$	Jääb piirnormidesse
Metüül-primifoss	Leidumine Päpe talu põietees, $17\mu\text{g}/\text{kg}$	Jääb piirnormidesse
Tebukonasool	Leidumine Päpe talu põietees, $33\mu\text{g}/\text{kg}$	Jääb piirnormidesse
p,p'-DDE	Leidumine Päpe talu põietees, $4,4\mu\text{g}/\text{kg}$	Jääb piirnormidesse, Keelatud Eestis

Tulemuste kontrollimiseks tehti koos proovide ettevalmistusega ka kontrollproov. Võeti pestitsiidide mittersisaldav taimne maatriks ja rikastati seda sertifitseeritud referentsainetest valmistatud pestitsiidide lahusega. Rikastatud kontrollproovi metüül-primifossi referentsväärtus oli $60\mu\text{g}/\text{kg}$, Analüüsil saadud tulemus oli $68\mu\text{g}/\text{kg}$, vea protsent oli 12%. Metüül-primifossi ADI = $0,004\mu\text{g}/\text{kg}$, tähendab, et keha ühe kilogrammi kohta päevas keskmise kehakaaluga inimene ($\sim 70\text{kg}$) võib ohutult tarvitada $0,28\mu\text{g}/\text{kg}$ metüül-primifossi. Tee valmistamiseks tuleb klaasi tee kohta võtta 1 teelusikas droogi segu, mis on $\sim 5\text{g}$, milles on $\sim 0,000085\mu\text{g}/\text{kg}$. Päevas tuleb juua 2 tassi, siis kokku on $0,00017\mu\text{g}/\text{kg}$ metüül-primifossi. Kui inimene ei ületa ette nähtud koguseid, siis ei kujuta sisalduv metüül-primifoss ohtu tervisele.

5.3. Tulemused tervisepoodi teedes

Analüüsiti samu pestitsiidide, mis apteegist ostetud teedest. Ühegi analüüsitud pestitsiidi sisaldus ei ületanud määramispiiri, kuid leiti mõnede pestitsiidide jäljed. Määramispiir arvutati kontrollproovi analüütilise signaali-müra suhte (S/N) alusel võttes määramispiiriks sisalduse, mille korral $S/N=10$.

Tees leitud pestitsiididest enamik (7/11) on keelatud Eestis ja Euroopa Liidus. Enamus neist (10) leiti Tervise Alkeemia põietees (vt tabel 10). Ei ol teada saada pestitsiidide taimedesse

sattumise viisid, kas on mullas akumulunud, on neid lubamatult kasutatud, või on sattunud mõnel muul viisil. Tervise Alkeemia on Hiina meditsiini keskus, nende tee koostis on erinev teiste teede koostisest, näiteks kasutatakse Hiina taimi ja seeni. Tee päritolu ei ole siiski võimalik teada saada. Tee koostises kasutatakse taimi, mis võib olla ei pärine Euroopa Liidust ja mille kasvatamisel on rakendatud muid standardeid, kui Euroopa Liidus.

Tabel 10. Pestitsiidid, mida leiti tervisepoodide teedes kinnitaval analüüsil, nende klassifikatsioon, lubatus Eestis ja Euroopa Liidu piirnormid.

Pestitsiidid	Klassifikatsioon	Lubatus Eestis	Piirnormid mg/kg (ADI)
Klorotoluroon	Herbitsiid	Lubatud kuni 2019.a	0,04
Diklobeniil	Furingitsiid	Keelatud 2008.a	-
Heksaklorotsükloheksaan	-	Keelatud	0,01
Fenpropimorph	Furingitsiid	Lubatud	0,003
o,p'-DDE	Insektitsiid	Keelatud	-
Protiokonasool-destio	Furingitsiid	Keelatud	-
Epoksikonasool	Furingitsiid	Lubatud	0,008
Fenvaleraat	Askaritsiid, insektitsiid	Keelatud	0,0125
Dimeteenamiid	Herbitsiid	Keelatud	0,02
Tebukonasool	Furingitsiid	Lubatud	0,03
p,p'-DDE	Insektitsiid	Keelatud	-

„Uue taotluse alusel otsustati taas mitte kanda diklobeniili toimeainetena direktiivi 91/414/EMÜ I lisasse, mistõttu keelatakse diklobeniili kasutamine pestitsiidina juba 2008 aastal.“ (Komisjoni... 2012).

Vea vältimiseks tehti Tallinna Tervishoiu Kõrgkooli laboris kordusanalüüs. Lisaks sellele otsustati teha ka kordus kinnitav analüüs Eesti Keskkonnauuringute Keskuse analüütilise keemia laboris. Kinnitaval analüüsil leiti Tervise Alkeemia põietees 12 pestitsiidi jäljed: klorotoluroon, diklobeniil, heksaklorotsükloheksaani isomeerid (alfa, gamma, delta), fenpropimorf, o,p'-DDE, protiokonasool-destio, epoksikonasool, fenvaleraat, dimeteenamiid. Tebukonasooli leiti 18 µg/kg. ÖkoSahvri põietees leiti jälgkogustes üks pestitsiid - p,p'-DDE. Rohe põietees olid kõikide analüüsitud pestitsiidide sisaldused alla määramispiiri, samuti ei leitud ühegi analüüsitud pestitsiidide jälgi.

6. ARUTELU

Põiepõletik on üks kõige sagedamini esinev haigus maailmas naiste hulgas. Haigus võib olla tingitud erinetavatest mikroorganismidest ning patogeenidest, kuid *Escherichia coli* kujutab endast kõige sagedasemast nakkusliku tsüstiidi põhust. Urineerimissagedus, valulik urineerimine, veri uriinis on kõige tähtsamad sümptomid põiepõletiku ravi alustamiseks. Mitteinfitseeriv põiepõletik võib olla tingitud mitmesugustest põhjustest, nagu ravimid, kiiritus, võõrkehad, kemikaalid, autoimmunhaigused. Põiepõletiku epidemioloogiliste uuringute piiravaks teguriks on selle haiguse jälgimise puudus.

Antibiootikumravi on tsüstiidi ravistrateegias oluline osa, kuigi infektsioonide täielikuks möödumiseks on vajalik pikaajaline manustamine ning lisaks sellele on vaja kasutada profülaktilisi ravimeid. Samuti võetakse arvesse ravimtaimede võimalikku kasutust kuseteede infektsioonide profülaktikaks ja raviks.

Käesolevas lõputöös uuriti põiepõletiku raviks kasutatavate ravimtaimede ohutust. Tänapäeva apteegitur pakub laia valikut erinevaid põiepõletiku ravimise võimalusi ja selle lõpuöö raames uuriti raviteede profülaktilist toimet. Raviteedest valiti põieteed, mida kasutati ajalooliselt ravina ja mis omasid traditsioonilist kasutamist. Kuna Eesti asub külmas ja põiepõletik on levinud kaebus, on põieteede valik väga tähtis. Suur hulk inimestest soovib kasutada naturaalseid ravivõimalusi, seega on põietee kõige sobivam valik. Eestis müüakse hinnanguliselt aastas keskmiselt 15 000 põietee pakendit. Uuriti kuut erinevat teesegu Eesti tootjatelt, mida on võimalik osta apteekidest ja tervisepoodidest. Arvestades sellega, et inimesed elavad Tallinna erinevate piirkondades ja eelistavad osta tooteid oma lokaalsete poodides, tervisepoodide teed osteti Põhja-Tallinna, Mustamäe ja Kristiine linnaosadest, mille põhjal tehti analüüs. Täiendava kontrollina osteti põieteed ka Rocca-al-Mare Apothekast. Tee ostmisel võeti arvesse, et tootmispartii erineks esimese tee omast. Kordusanalüüsi tulemusena leiti 5 pestitsiidi jälgi.

Kuna põietee leidab laialdast kasutamist, on väga tähtis kontrollida selle ravimeetme ohutust. Lõputöö põhieesmärgiks oli valitud teede pestitsiidide sisalduse analüüsi teostamine. Pestitsiidid on ettenähtud kahjurite ennetamiseks, hävitamiseks või kõrvaldamiseks. Ükski ravim ega toit ei tohi tarbijatele toiduohutuse tagamiseks sisalda selliseid aineid. Pestitsiid ja nende laguproduktid põhjustavad mitmeid haigusi ja tervisekahjustusi.

Analüüsiks võetud põieteede pestitsiidide sisaldust analüüsiti gaasikromatograafiliselt-massispektromeetriliselt ja kinnitava analüüsiga gaasikromatograafiliselt-tandem-massispektromeetriliselt.

Analüüsiks valiti 17 pestitsiidi, mis on Eestis kõige levinumad, uuriti nende klassifikatsiooni, kvantiteerimispiike, kvalitatiivpiike ja lubatust Eestis, kui ka Euroopa Liidu piirnorme. Mitte üheski teesegus ei ületanud otsitavad pestitsiidid määramispiiri. Kuna analüüsi käigus leiti mõningate pestitsiidide jälgi avastamispiiril, siis otsustati teha kinnitav analüüs teisel meetodil. Taimse toidu piirnormid võeti Euroopa Liidu pestitsiidide andmebaasist.

Jälgides pakendis olevaid ettekirjutusi teede valmistamise ja tarbimise viisile (kui palju teed kasutada ühe tassi valmistamiseks ja viis, kuidas seda teed tarbitada) ei ole isegi pestitsiidide jälgi või väikesi koguseid sisaldavad teed, nt näiteks Tervise Alkeemia tee, suurt ohtu statistiliselt keskmise kaaluga inimese organismile (70 kg). Kaubad, mis on toodetud ja imporditud väljaspool Euroopa Liitu asuvatest riikidest või millel puudub kindlaksmääratud tootmiskoht, võivad olla madalama kvaliteediga. Selline järeldus tehti omandatud kogemuste põhjal, mis näitasid, et „Tervise Alkeemia” kaupluse tee, mille tootmiskoht on teadmata, on ainus tee, kus leiti 10 pestitsiidi ja mõned neist ei leitud jäägina ehk üle avastamispiiri ja alla määramispiiri, kuid täielikult kvantiteeritavatena. Avastamispiiriks loeti sisaldust, mille puhul kvantitatiivpiigi analüütilise signaali ja müra suhe oli vähemalt 5 ja mõlemad kvalitatiivpiigid olid olemas ja nende kõrguse suhe kvantitatiivpiiki oli kontrollprooviga võrreldav. Määramispiiriks loeti sisaldust, mille korral kvantitatiivpiigi analüütilise signaali ja müra suhe oli vähemalt 10 ja mõlemad kvalitatiivpiigid olid olemas ja nende kõrguse suhe kvantitatiivpiiki oli kontrollprooviga võrreldav.

Kuna Tervise Alkeemia põietees leiti paljude pestitsiidide jääke, on tõenäosus, et toode võib pärineda väljastpoolt Euroopa Liitu, kus on rakendatakse pestitsiidide kasutamisele teistsuguseid nõudeid. Teiselt poolt näitas Saksamaal toodetud ja kauplusest „Rohe tervisepood“ ostetud tee parimat tulemust ja millest ei leitud ühtegi pestitsiidi ei üle avastamisega määramispiiri. Eespool esitatud järelduste põhjal, mis puudutavad Euroopa kaupade kontrollimise kvaliteeti, võib järeldada, et seda väidet kinnitas pakutud tee kvaliteet. Sellise suure hulga pestitsiidide leidmise põhjuseid võib olla mitmeid: nt saastumine tee valmistamiseks kasutatavate või kokku puutuvate materjalidega, akumulatsioon saastunud pinnasest, pestitsiidide ebaseaduslik kasutamine tootmises, nõuetele mittevastav käitlemine, jne.

Pöörates tähelepanu ostetud teede hindadele, selgub et „Tervise Alkeemia“ tervisepoest ostetud tee oli ostusummaga oli 6,00 EUR, osutudes kalleimaks. Hinna poolest teisel kohal kolmest tervisepoest ostetud teedest oli „Rohe tervisepoest“ ostetud tee, mille ostusumma oli 5,20 EUR. Kõige odavam ost oli „ÖkoSahver“ tervisepoest, mille ostusumma oli 3,10 EUR. Analüüsides teede hinna-kvaliteedi suhet selgus, et „Tervise Alkeemia“ tervisepoe tee on põhjendamatult kallis ja tõenäoliselt ei ole pikaajalise tarbimise seisukohast kasulik investeering oma tervisele. Apteekide toodete hinnad olid ~1,90 EUR ja apteekide seast oli arvestades hinna-kvaliteedi suhet kõige tervislikum osta põieteed Südameapteegist.

Lõputöö käigus leiti suur hulk informatsiooni pestitsiidide kohta, omandati praktilisi oskusi pestitsiidide analüüsimiseks gaasikromatograafia abil, uuriti erinevaid turul esinevaid teesid. Saadud informatsiooni on edasiselt võimalik kasutada erialapraktikas, et süveneda farmatseutide teadmisi turul esinevate teede kohta ja pakkuda kõige tervislikumaid variante. Lõputöö raames kaasas autor lisaks kursustetöö käigus uuritud apteegitoodetele uuringusse ka tervisepoodises müüdavad lõputöö tegemise hetkel müügis olevad põieteed, kuna tervisepoed on tänapäevaselt populaarsed ja inimesed usaldavad nende tooteid.

JÄRELDUSED

- Erinevate firmade teed sisaldasid koostises järgmisi taimi: peterselli lehed, põldosja ürt, naistepuna ürt, väikese-õielise pajulille ürt, kaseleht, põdrakanepileht, kummeliõis, iminõgese ürt, hariliku leesika lehed, kibuvitsamarjad, linaseemned, maisi emakasuudmed, nõgese lehed, kõrvitsaseemned, kuldjuur, kuldvits, saialille õied, raudrohi, pooriat, magusjuur, pojengijuur, nelk. Petersell, põldosi, pajulill, kaseleht, põdrakanep, leesikas, maisi emakasuudmed, kaseleht, raudrohi, magusjuur omavad uriinieritust suurendavat ja jääkainete eritumist soodustavat toimet. Naistepuna, kummel, iminõges, pooria omavad põletikuvastast toimet. Kibuvitsamarjad, nõgeselehed, kõrvitsaseemned, kuldjuur, pojengijuur, nelk toetavad organismi kaitsevõimet ja immuunsüsteemi, aitab neerude ja põie funktsioonidele. Linaseemned on pehmendava ja mähkiva toimega, kasutatakse abistava vahendina kroonilise kõhukinnisuse puhul, samuti köha korral. Saialille õis aitab toetada normaalset maksafunktsiooni, aitab organismi ületada stressi ja ülepinget.
- Pestitsiide kasutatakse taimede ja taimsete saaduste kaitmiseks. Pestitsiidijääkide, sealhulgas nende metaboliitide ja / või lagunemisproduktide jäägid jäävad taimedesse või mulda, mis põhjustab muutumist märkmisväärseks taimsete ravimite saasteallikaks. Nende ühendid on rasvlahustuvad ja seetõttu organismi akumulatsioonid. Inim- ja loomatoit ei tohi sisalda nende pestitsiidide jääke üle piirnormide, sest see tagab kõikidele tarbijatele toiduohutuse ja seega peab pestitsiidide jääkide sisalduse kontrollimine aset leidma kõigi toiduks kasutatavate taimede puhul.
- Analüüsi tulemuste alusel ei ületanud teesegudes ükski valitud 17 pestitsiidide sisaldus määramispiiri. Analüüsi käigus leiti mõningate pestitsiidide jälgi avastamispiiril, ning seetõttu otsustati teha kinnitavad analüüsid teisel meetodil. Kinnitaval analüüsil leiti pestitsiidid, mille sisaldus ei ületanud piirnormi.

KASUTATUD KIRJANDUS

A.Tee Saialilleõisikud 20G (karp). Apotheka.

<https://www.apotheka.ee/a-tee-saialilleoisikud-20g-karp-pmm0113825ee> (23.04.2019).

Bernal, J.L. (2000). Fungicides Gas Chromatography. *Encyclopedia of Separation Science*, 2908-2915.

DOI: <https://doi.org/10.1016/B0-12-226770-2/06381-X> (10.05.2019).

Combination: Species diureticae. (2015). European Medicines Agency.

<https://www.ema.europa.eu/en/medicines/herbal/combination-species-diureticae> (15.10.2018).

Cox, A., Golda, N., Nadeau, G., Nickel, J.-C., Carr, L., Corcos, J., Teichman, J. (2016). CUA guideline: Diagnosis and treatment on interstitial cystitis/bladder pain syndrome. *Canadian Urological Association Journal*, 10(5-6), E136-E155.

DOI: 10.5489/cuaj.3786 (6.12.2018).

DDE. (2009). U.S. National Library of Medicine.

<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+72-55-9>
(10.05.2019)

Dichlorodiphenyl Dichloroethylene. (2005). NCBI.

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/mesh/68003633> (10.05.2019).

Doble, M., Kumar, A. (2005). Chapter 8 – Biodegradation of Pesticides. *Biotreatment of Industrial Effluents*, 89-100.

DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-075067838-4/50009-9> (10.05.2019).

Euroopa Liidu laienemine ja põllumajandus: riskid ja võimalused (2004). Eesti Roheline Liikumine.

<https://www.digar.ee/arhiiv/en/download/193554> (15.10.2018).

EVS-EN 15662:2018. (2018). Eesti Standardikeskus.

<https://www.evs.ee/tooted/evs-en-15662-2018> (01.01.2019).

Fundamentals of Gas Chromatography. (2002). Agilent Technologies, Inc.

https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/G1176-90000_034327.pdf
(6.12.2018).

Fungicides, Industrial. (1972). NCBI.

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/mesh/68005659> (10.05.2019).

Gohari, A.-R., Saeidinia, S. (2014). The role of herbal medicines in treatment of urinary tract diseases. *Journal of Nephro pharmacology*, 3(1), 13-14.

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5297587/> (11.12.2018).

Gonzalez, E.-J., Arms, L., Vizzard, M.-A. (2014). The Role(s) of Cytokines/Chemokines in Urinary Bladder Inflammation and Dysfunction. *BioMed Research International*. DOI: 10.1155/2014/120525 (11.12.2018).

Grover, S., Srivastava, A., Lee, R., Tewari, A.-K. (2011). Role of inflammation in bladder function and interstitial cystitis. *Therapeutic Advances in Urology*, 3(1), 19-33. DOI: 10.1177/1756287211398255 (11.12.2018).

Gulati, S., Gulati, A. (2018). Anticoagulant rodenticide poisoning. *Indian Journal of Medical Specialities*, 150-153. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.injms.2018.04.010> (10.05.2019).

Gupta, P.K. (2011). Chapter 39 – Herbicides and fungicides. *Reproductive and Developmental Toxicology*, 503-521. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382032-7.10039-6> (10.05.2019).

Gupta, P.K. (2018). Chapter 45 – Toxicity of Fungicides. *Veterinary Toxicology (third edition)*, 569-580. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811410-0.00045-3> (10.05.2019).

Hemper, C.-H., Fischer, T. (2009). VII – Herbs than drain and transform dampness. *A Materia Medica for Chinese Medicine*, 296-343. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-10094-9.00010-8> (10.05.2019).

Heppner, C. (2019). Pesticides: Evaluation Process in the EU. *Encyclopedia of Food Chemistry*, 449-454. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21811-8> (11.12.2018).

Herbal medicine: summary for the public (2016). European Medicines Agency. https://www.ema.europa.eu/documents/herbal-summary/willow-herb-summary-public_en.pdf (15.10.2018).

Insecticides. (2018). National pesticide information center. <http://npic.orst.edu/ingred/ptype/insecticide.html> (10.05.2019).

International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides. (2002). Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome. <https://web.archive.org/web/20130404190746/http://www.fao.org/WAICENT/FAOINFO/AGRICULT/AGP/AGPP/Pesticid/Code/Download/code.pdf> (11.12.2018).

Jaradat, N.-A., Zaid, A.N., Al-Ramahi, R., Alqub, M.-A., Hussein, F., Hamdan, Z., Mustafa, M., Qneibi, M., Ali, I. (2017). Ethnopharmacological survey of medicinal plants practiced by traditional healed and herbalists for treatment of some urological diseases in the West Bank/Palestine. *BioMed Central Complementary and Alternative Medicine*, 17, 255. DOI: 10.1186/s12906-017-1758-4 (15.12.2018).

Komisjoni määrus (EL) nr 71/2012. (2012). Euroopa Liidu Teataja.

<https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:026:0023:0025:ET:PDF> (10.05.2019).

Kosalec, I., Cvek, J., Tomic, S. (2009). Contaminants of medicinal herbs and herbal products. *Arh Hig Rada Toksikol*, 60: 485-501.
DOI: 10.2478/10004-1254-60-2009-2005 (11.12.2018).

Kubja Pöietee 20G (karp). Apotheke.
<https://www.apotheke.ee/kubja-poietee-20g-karp-pmm0030335ee> (23.09.2018).

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

Latest NIST Mass Spectral Library: Expanded coverage, features. (2014). National Institute of Standards and Technology.
<https://phys.org/news/2014-08-latest-nist-mass-spectral-library.html> (10.05.2019).

Lee, G., Romih, R., Zupančič, D. (2014). Cystitis: From Urothelial Cell Biology to Clinical Applications. *BioMed Research International*, 2014, 473536.
DOI: 10.1155/2014/473536 (15.12.2018).

Linaseeme (Lini semina) 400G (karp). Apotheke.
<https://www.apotheke.ee/linaseeme-lini-semina-400g-karp-pmm0084256ee> (23.04.2019).

Li, Y., Zhang, J., Li, Tao., Liu, H., Wang, Y. (2016). A Comprehensive and Comparative Study of *Wolfiporia extensa* Cultivation Regions by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Ultra-Fast Liquid Chromatography. *A Peer-Reviewed, Open Access Journal*, 11(12).
DOI: 10.1371/journal.pone.0168998 (10.05.2019).

Lüthje, P., Brauner, A. (2016). Novel Strategies in the Prevention and Treatment of Urinary Tract Infections. *Pathogens*, 5(1), 13.
DOI: 10.3390/pathogens5010013 (15.12.2018).

Malinowska, E., Jankowski, K. (2015). Pesticide residues in some herbs growing in agricultural areas in Poland. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187: 775.
DOI: 10.1007/s10661-015-4997-1 (11.12.2018).

Minardi, D., d'Anzeo, G., Cantoro, D., Muzzonigro, G. (2011). Urinary tract infections in women: etiology and treatment options. *International Journal of General Medicine*, 4, 333-343.
DOI: 10.2147/IJGM.S11767 (11.12.2018).

NIST Standard Reference Database 1A. (2008). National Institute of Standards and Technology.
<https://www.nist.gov/sites/default/files/documents/srd/Ver20Man.pdf> (10.05.2019).

P,P'-DDE. Cameo Chemicals.

<https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/20095> (10.05.2019).

Pirimiphos-methyl. (2005). Open Chemistry Database.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Pirimiphos-methyl#section=Top> (19.12.2018).

Pirimiphos-methyl. U.S. National Library of Medicine.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Pirimiphos-methyl#section=Experimental-Properties> (10.05.2019).

Primiphos-methyl. (2008). World Health Organization.

https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/pirimiphosmethylsum_2add.pdf (19.12.2018).

Pirimiphos-methyl. (2013). Toxnet.

<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+6984> (23.05.2019).

Reiman, T. (2018). Kummelidroogides ja -teedes sisalduvate pestitsiidide kvantitatiivne analüüs ning võrdlus. Lõputöö. Tallinn: Tallinna Tervishoiu Kõrgkool.

SA Elujõu Põietee öko 20G. Südameapteek.

<https://www.sudameapteek.ee/toode/sa-eluj%C3%B5u-p%C3%B5ietee-%C3%B6ko-20g/> (23.09.2018).

Shaban, N., Abdou, K., Hassan, N.-E. (2016). Impact of toxic heavy metals and pesticide residues in herbal products. *Beni-Suef University Journal Of Basic And Applied Sciences*, 5, 102-106.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2015.10.001> (11.12.2018).

Taylor, S.L. (2017). Chapter 22 – Chemical Intoxications. *Foodborne Diseases (Third edition)*, 447-458.

DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385007-2.00022-X> (10.05.2019).

Teabenõue. (2017). Pharma Holding OÜ.

Teabenõue. (2016 – 2018). Terve pere apteek OÜ.

Tebuconazole. (2006). U.S. National Library of Medicine.

<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+107534-96-3> (10.05.2019).

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

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2015.09.003> (11.12.2018).

Turustatud taimekaitsevahendite kogus vähenes mullu ligi kuuendiku (2018). Eesti statistika amet.

<https://www.stat.ee/758854> (6.12.2018).

Watt, B.E., Proudfoot, A.T., Bradberry, S.M., Vale, J.A. (2005). Anticoagulant rodenticides. *Toxicological Reviews*, 24(4): 259-269.

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16499407> (10.05.2019).