



EESTI MAAÜLIKOOL

Põllumajandus- ja keskkonnainstituut

Eeva Varrik

**SAASTEAINED MESINDUSSAADUSTES ERINEVA
GEOGRAAFILISE ASUKOHA JA MAAKASUTUSEGA
ALADEL**

**POLLUTANTS IN BEEKEEPING PRODUCTS IN AREAS WITH
DIFFERENT GEOGRAPHICAL LOCATIONS AND LAND USE**

Bakalaureusetöö

Aianduse õppekava

Juhendaja: Risto Raimets, *PhD*

Tartu 2024

Eesti Maaülikool Kreutzwaldi 1, Tartu 51006		Bakalaureusetöö lõputöö lühikokkuvõte	
Autor: Eeva Varrik		Õppekava: Aiandus	
Pealkiri: Saasteained mesindussaadustes erineva geograafilise asukoha ja maakasutusega aladel			
Lehekülgi:54	Jooniseid: -	Tabeleid: 1	Lisasid: 1
<p>Osakond / Õppetool: ETIS-e teadusvaldkond ja CERC S-i kood: B390 Taimekasvatus, aiandus, taimekaitsevahendid, taimehaigused Juhendaja(d): Risto Raimets (PhD)</p> <p>Kaitsmiskoht ja -aasta: Tartu, 2024</p>			
<p>Meemesilased on ühed kasulikumad putuktolmeldajad, kes tolmeldavad nii põllumajanduskultuure kui ka looduslikele taimi. Mesilaste arvukus on viimastel aastakümnetel kogu maailmas vähenenud. Põhjusteks võivad olla mesilaste elupaikade kadumine, põllumajanduse intensiivistumine, kliimamuutused ning mitmed mesilasi kimbutavad parasiidid ja haigused. Mesilased on tundlikud erinevate saasteainete suhtes, mille tõttu kasutatakse neid koos oma toodetega bioindikaatoritena keskkonnasaaste hindamiseks. Antud uurimistöo eesmärgiks on välja selgitada erineva maakasutusega aladel paiknevatest mesitarudest kogutud proovidest leitud saasteained, kasutades selleks asjakohast teaduskirjandust. Töö tulemuste kirjutamiseks kasutati asjakohast kirjandust, mida otsiti otsingumootorite ISI Web of Science ja Google Scholar abil.</p> <p>Tulemusteks on erinevate saasteainete (pestitsiidid, raskmetallid, mikroplastikud, PAH-id) saastustasemete esinemine mesindustoodetes erineva maakasutusega aladel (põllumajandus, looduslik, linnakeskkond) ning nende esinemine erinevates Euroopa piirkondades (Lõuna-, Kesk- ja Põhja-Euroopa). Tulemustest selgus, et enamasti on madalaim saasteainete kontsentratsioon looduslikepiirkondades pärit mesilastes ja nende toodangus. Töös anti ülevaade tulemustest ning neid võrreldi omavahel.</p>			
Märksõnad: meemesilased, pestitsiidid, raskmetallid, mikroplastikud, PAH-id			

Estonian University of Life Sciences Kreutzwaldi 1, Tartu 51006		Abstract of Bachelor's Thesis	
Author: Eeva Varrik		Curriculum: Horticulture	
Title: Pollutants in beekeeping products in areas with different geographical locations and land use			
Pages:53	Figures: -	Tables: 1	Appendixes: 1
<p>Department / Chair:</p> <p>Field of research and (CERC S) code: B390 Plant breeding, horticulture, plant protection products, plant diseases</p> <p>Supervisors: Risto Raimets (PhD)</p> <p>Place and date: Tartu, 2024</p>			
<p><i>Honeybees are some of the most beneficial insect pollinators, pollinating both agricultural crops and wild plants. Over the past decades, the number of bees worldwide has been declining. The reasons for this decline may include habitat loss, agricultural intensification, climate change, and various parasites and diseases that affect bees. Bees are sensitive to different pollutants, which is why, along with their products, are used as bioindicators for assessing environmental pollution. The aim of this research is to identify the pollutants found in samples collected from beehives located in areas with different land use, using relevant scientific literature. For writing the results, appropriate literature was used, which was searched for using search engines like ISI Web of Science and Google Scholar.</i></p> <p><i>The results include the levels of various pollutants (pesticides, heavy metals, microplastics, PAHs) found in beekeeping products from areas with different land use (agriculture, natural, urban) and their occurrence in different regions of Europe (Southern, Central, and Northern Europe). The findings revealed that, generally, the lowest concentrations of pollutants were found in bees and their products from natural areas. The study provides an overview of the results and compares them with each other.</i></p>			
Keywords: Honeybees, pesticides, heavy metals, microplastics, PAHs			

SISUKORD

SISSEJUHATUS	5
1.2. Erinevad saasteained mesindussaadustes	8
1.2.1. Mesindussaadused	8
1.2.2. Pestitsiidide leiud mesindussaadustes	9
1.2.3. Raskmetallid mesindussaadustes	10
1.2.4. Mikroplastik mesindussaadustes	13
1.2.4. PAH-id mesindussaadustes	14
1.3. Saastusainete määramine mesindussaadustest.....	16
1.3.1 Pestitsiidid	17
1.3.2. Raskmetallid	18
1.3.3. Mikroplastik	19
1.3.4. PAH-id.....	21
2. MATERJALID JA METOODIKA	23
3. TULEMUSED JA ARUTELU	27
3.2. Rakmetallijääkide tulemused erinevatelt maakasutusega aladelt.....	30
3.3. Mikroplastiku tulemused erineva maakasutusega aladelt	33
3.4. PAH-ide tulemused erineva maakasutusega aladelt.....	34
3.5. Tulemused Euroopas	37
3.5.1. Lõuna-Euroopa	37
3.5.2. Kesk-Euroopa	39
3.5.3. Põhja-Euroopa	41
5.3.4. Euroopa tulemuste võrdlus	42
KOKKUVÕTE	44
KASUTATUD KIRJANDUS	45
LISAD	52

SISSEJUHATUS

Meemesilased (*Apis mellifera*) on ühiselulised ehk peredena elavad putuktolmeldajad. Nad on ühed kõige kasulikumad putukad tänu oma väärtuslikele tolmeldamisteenustele nii põllumajanduskultuuridele kui ka looduslikele taimedele. Nende tegevus on aluseks inimeste ja loomade toidutootmisele ning ökosüsteemide elurikkuse säilitamisele. Arvatakse, et putuktolmeldamine kasvatab 75% maailmas olulistest kultuurliikide saake ja vastutab umbes 35% maailma saagist [1]. Majanduslikult on putuktolmeldamise teenuste väärtus kultuurtaimede hinnanguliselt 153 miljardit eurot aastas ülemaailmselt [2].

Lisaks taimede tolmeldamisele on mesilased olulised ka oma majandusliku väärtuse tõttu. Nad toodavad mitmeid väärtuslikke kaubanduslikke tooteid, sealhulgas vaha, õietolm, taruvaik, mesi jt. Mesi on looduslik toiduaine, mida väärtustatakse selle kõrge toiteväärtuse, ravitoime ja profülaktiliste omaduste poolest. Mesi koosneb keerulisest süsivesikute ja muude ühendite segust, sealhulgas valkudest, ensüümidest, aminohapetest, orgaanilistest hapetest, lipiididest, vitamiinidest, fenoolhapetest, flavonoididest ja mineraalidest [3]. Mesi muutub aina populaarsemaks ökoloogilise toidu turul. Aastal 2022 oli maailma ökomeeturg hinnanguliselt väärt 778 miljonit eurot [4].

Põllumajanduse intensiivistumine ja laialdane linnastumine mõjutavad välist keskkonda kahjulikult. Peamisteks kaasnevateks keskkonnaprobleemideks on veekogude, õhu ja pinnase saastumine, mis tulenevad põllumajanduses kasutatavatest pestitsiididest ning linnakeskonnast eralduvatest teistest saasteainetest. Erinevad piirkonnad, nagu Euroopa erinevad osad ja ka erinevad maakasutusega alad (põllud, metsad, linnad jne), on erineva keskkonna saastusega. Piirkondade saastustasemed olenevad sealsete saasteallikate (põllumajandustegevus, tööstused, linnad jt) rohkusest ja intensiivsusest. Mesilased puutuvad kokku oma toiduotsingutel erinevate keskkondadega ning sealsete saasteainetega. Nad toituvad tavaliselt kuni 1,5 km ja erandlikult kuni 10-12 km kaugusel oma tarust, sõltuvalt nende toiduvajadusest ning toidu kättesaadavusest. Mesilased on väga tundlikud enamike kemikaalide suhtes ja on juba aastaid kasutatud kekkonnareostuse

bioindikaatoritena. Võimalik on mõõta ka mitmeid saasteaineid ka erinevates matriksites, nagu õietolm, mesilased, mesi ja mesilasvaha.

Mesilaste lennu- ja toitumisaktiivsuse ajal põhjustab nende karvane keha õhu hõõrdumise tõttu elektrilise laengu, mis soodustab õhus levivate ainete, sealhulgas õietolmu ja saasteainete, ligitõmbamist nende kehadele [5]. Kinni püüdnud mesilastelt saab analüüsida nende kehadele kinnitunud osakesi ning määrata, kas tegemist on keskkonnas levivate saasteainetega. Seega on mesilased (ja nende tooted) usaldusväärsed ökoloogilised detektorid keskkonnanasaaste osas. Paljud uuringud on näidanud nende sobivust bioindikaatoritena erinevate keskkonnanasaaste puhul, nagu näiteks pestitsiidid [6][7][8], raskmetallid [9][10][11], mikroplastid [12], polütsüklilised aromaatsed süsivesikud [13][14] jt. Saasteainete määramine keskkonnaproovides, sealhulgas mesilastes ja nende toodangus, on oluline osa keskkonnanasaasteuuringutes.

Tänapäeval on välja arendatud erinevaid passiivseid proovivõtumeetodeid, mis paigaldatakse tarudesse erinevate saasteainete määramiseks. Nendeks proovivõtumetoodikateks on näiteks: Apistrip riba, mis püüab pestitsiidide molekule; silikonvõrud, mis püüavad polütsüklilisi aromaatsed süsivesikuid ja lenduvaid orgaanilisi ühendeid; Apitrap lehed, mis püüavad mikroplastikut; ning spetsiaalsed taruvaigu kogumise võrgud, mida kasutatakse raskmetallide kogumiseks.

Antud töö eesmärgiks on väljaselgitada erineva maakasutusega aladel paiknevatest mesilatest kogutud proovidest leitud saasteained, kasutades selleks asjakohast teaduskirjandust. Püstitatud töö hüpoteesid on järgmised: Lõuna-Euroopas kogutud ja analüüsitud mesindussaadused sisaldavad endas rohkem saasteaineid kui Põhja-Euroopas kogutud proovid; põllumajandusmaastikest kogutud proovid on rohkem saastunud kui looduslikelt aladelt kogutud proovid.

Avaldan tänu enda juhendajale Risto Raimets'ale abivalmiduse, kannatlikkuse ning hea juhendamise eet lõputöö valmimisel.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1. Mesilaste olulisus tolmenajajatenä

Meemesilased on majanduslikult ühed kõige väärtulikumad tolmenajajad maailmas. Üle 100 tähtsa põllukultuuri sõltub mesilaste tolmenamisest. Lisaks on nad olulised tolmenajajad ka paljudele looduslikele taimedele. Mesilaste tegevus tolmenajajatenä on kasulik kõigis ökosüsteemi aspektides – hõlbustades puude, lillede ja muude taimede kasvu, mis on toiduks ja varjupaigaks paljudele suurtele ja väikestele loomadele. [15]

Üha rohkem on tõendeid tolmenajajate vähenemise kohta ning tagajärjed võivad paljudes põllumajanduspiirkondades olla märkimisväärtised [2]. Tolmenajamise majanduslik koguväärtus maailmas ulatus 235 - 577 miljardi euronä [16]. Putukate tolmenamisest mittesõltuvate põllukultuuride kategooriate tonni toodangu väärtus oli keskmiselt 151 eurot, tolmenajajast sõltuvate põllukultuuride oma aga 761 eurot. Vaadates suutlikkust toita maailma elanikkonda pärast tolmenajajate kadumist, jääb puuviljade, köögiviljade ja stimulantide tootmine selgelt alla praeguse tarbimistaseme. [2]

Vaatamata erinevate tolmenajajate liikide rohkusele, on just meemesilastel tolmenajajatenä paljude põllumajandustaimede jaoks oluline roll. Kõige olulisemad tolmenajajatest sõltuvad põllukultuurid on köögiviljad ja puuviljad. Tolmenajajate nõudlus kasvab, kui tolmenajajatest sõltuv põllumajandus kasvab ning kasvab ka tolmenajamise puudujäägioht, mis on põhjustatud bioloogilise mitmekesisuse vähenemisest nii majandatud kui ka looduslike tolmenajajate seas. Tolmenajajate täieliku kadumise korral võivad maailma keskmised puuviljavarud langeda 22,9%, köögiviljade varud 16,3% ning pähklite ja seemnete varud 22,1% võrra. Nende väärtuslike ressursside vähenemine võib avaldada radikaalset mõju ülemaailmsele inimeste toidujulgeolekule. [2]

Lisaks mõjule taimekasvatases ei mõjuta tolmenajajate kadu ainult makrotoitaineid inimese toitumise vaid ka mikrotoitained. Tolmenajajatest sõltuvad põllukultuurid on paljude mikroelementide, näiteks A- ja C-vitamiini, kaltsiumi, floriidi ja foolhappe peamisteks allikateks. A-vitamiin on inimese kasvuks ja arenguks oluline ning organismi talituseks

hädavajalikku foolhapet inimene ise sündeesida ei suuda. Tolmendajate kadumine võib seega inimpopulatsiooni tervist mõjutada. [1]

1.2. Erinevad saasteained mesindussaadustes

1.2.1. Mesindussaadused

Meemesilased on ühed olulisemad taimede tolmeldajad [17]. Ligi kolmandik toidust sõltub mesilaste tolmeldamisest. Oma tegevusega suurendavad nad taimede saagikust nii kvaliteedi kui ka kvantiteedi osas. Lisaks tolmeldamisele, hinnatakse mesilasi ka nende toodangu poolest. Mesi, taruvaik, mesilaspiim, õietolm, suir ja vaha on kõik mesilaste poolt toodetud tooted [18]. Nende toodete tervislikud, toitvad ja ravivad omadused on juba teada muistsetest aegadest ja neid on pikka aega kasutatud tervist soodustavate toitainetega täiendavate vahenditena.

Mesilaste arvukus on viimastel aastakümnetel kogu maailmas vähenenud [19]. Ülemaailmse bioloogilise mitmekesisuse teabekeskuse andmete analüüsimisel leiti, et pärast 1990. aastaid vähenes kogutud mesilaste liikide arv järsult [20]. Aastatel 2006-2015 teatati 25% vähem liike kui enne 1990. aastaid. Põhjusteks võivad olla mesilaste elupaikade kadumine, põllumajanduse intensiivistumine, ilmastikumuutused ning mitmed mesilasi kimbutavad parasiidid ja haigused [21].

Itaalias on alates 2003.aastast kevadeti täheldatud märkimisväärseid mesilaste suremust, mis on peamiselt seotud maisiseemnete neonikotinooidsete insektitsiididega töötlemise kõrvalmõjudega [22]. Need juhtumid suurenesid märkimisväärselt 2008. Aastal, mis viis 2009.aastal Mesilaste hädaabiteenuste meeskonna (BEST) loomiseni, et parandada mesilaste suremuse ja tarude kaotuste üleriigilist seiret [23]. BEST loodi mesinike teadete vastvõtmiseks, juhtumite tõsiduse hindamiseks, uurimiste korraldamiseks ja nende osalemiseks või läbiviimiseks vajalike tehnikute koordineerimiseks koostöös pädevate ametiaustustega.

Mesindussaadusi peetakse üldiselt ökoloogiliselt puhtaks ning need ei mõjuta inimeste ja loomade tervist ega ka keskkonda negatiivselt [24]. Siiski on mesindussaaduste saastumine

erinevate ainetega tingitud paljudest omavahel seotud erinevate intentsiivsusega protsessidest koos keskkonna ja ökosüsteemi komponentidest [24]. Arvestades, et mesi on kompleksne looduslik toode, on selle koostis tihedalt seotud selle botaanilise päritoluga ja geograafilise piirkonnaga, kust mesi pärineb [25]. Seetõttu on mesilaste ja nende toodangu mikroelementide sisaldus head keskkonnareostuse bioindikaatorid.

1.2.2. Pestitsiidide leiud mesindussaadustes

Pestitsiide kasutatakse põllumajanduskultuuride kaitseks putukakahjurite ja patogeenide vastu [26]. Pestitsiidijäägid on võivad erinevatel viisidel jõuda lõpuks mesilasteni. On olnud olukordi, kus pestitsiidide jääke on rohkesti tuvastatud mesilastoodetes nagu mesi, õietolm ja vaha. Viimase kümnendi jooksul on üha enam muretsetud mesilasperede hukkumise pärast mitmel pool maailmas [27]. Meemesilaste arvukuse langus ohustab mesindussektori majanduslikku elujõulisust ning avaldab tõsist mõju nii kultiveeritud kui ka looduslike taimede tolmeldamise jätkusuutlikkusele. Mesilasperede hukkumisega on seostatud paljusi tegureid, aga pestitsiidide ulatuslik kasutamine on osutunud üheks peamiseks potentsiaalseks faktoriks.

Pestitsiidid (insektitsiidid, fungitsiidid, herbitsiidid jt), on üks peamisi stressifaktoreid, mis mõjutavad mesilasi [28]. Pestitsiide võib leida looduslike ja kultuurtaimede erinevatest komponentidest nagu näiteks nektarist ja õietolmst [29]. Pestitsiidid satuvad tarudesse töomesilaste poolt toodud saastunud nektari ja õietolmu kaudu või mesinike poolt kahjuritõrjet tehes [26].

Ameerika Ühendriikides viidi läbi uuring, mis keskendus õietolmus ja mees leiduvate pestitsiidide ja raskmetallijääkide sisaldusele erinevates piirkondades. USA kirdeosas Colorado linna- ja põllumajanduspiirkondadest koguti õietolmu ja meeproove, et uurida pestitsiidide, seleeni ja raskmetallide erinevusi kahel erineval maastikul. Pestitsiidi jääkide analüüsimiseks koguti 61 õietolmuproovi ja 21 meeproovi. Igast proovist võeti 5 grammi õietolmu ja 10 grammi mett. Analüüsi käigus otsiti 92 erineva pestitsiidi jääke. Õietolmuproovidest ei tuvastatud 64 otsitud pestitsiidi või nende sisaldus oli alla määramispiiri. Kolmekümne kaheksast tuvastatud kemikaalid olid 15 fungitsiidid, 13 insektitsiidid, 7 herbitsiidid, 2 akaritsiidid ja 1 pestitsiidide sünergist. Meeproovides

tuvastati otsitavast 92 pestitsiididest ainult 16. 76 pestitsiidi puhul neid ei leitud või nende sisaldus oli alla määramispiiri. Leitud pestitsiidide seas oli 9 insektitsiidid, 3 herbitsiidid, 2 fungitsiidid, 1 akaritsiid ja 1 pestitsiidide sünergist. Linna- ja põllumajanduspiirkondadest kogutud proovides ei tuvastatud pestitsiidide keskmistes kontsentratsioonides olulisi erinevusi. [28]

Belgias on tehtud uuring, mille eesmärgiks oli väljaselgitada pestitsiidide jääkide esinevus, kontsentratsioon ja mürgisuse risk mesilastele neljas erinevas esilasvaha tüübis (haudme all olev mesilasvaha, mesilasvahast kärjelehed, meekärje vaha ja kaanetusvaha). Selleks koguti Belgia territooriumil asuvatest mesilastest 182 proovi ning analüüsiti neid LC-MS/MS ja GC-MS/MS 294 pestitsiidi suhtes. Analüüsitud tulemused näitasid, et 97,3% kogutud proovidest olid pestitsiididega saastunud. Kokku leiti neljast mesilasvahatüübist 54 erinevat pestitsiidide jääke. Kaanetusvahast leiti oluliselt vähemal määral pestitsiidide jääke võrreldes ülejäänud kolme vahatüübiga. Kõigis vahatüüpides oli kõrgeim akaritsiidide sisaldus. [30]

1.2.3. Raskmetallid mesindussaadustes

Peale pestitsiidide on veel üheks mesilste stressitekitajaks raskmetallid, kuigi nende mõjust tollmeldajatele on vähem teada kui pestitsiidide mõjust [28]. Raskmetallid vabanevad keskkonda nii looduslike kui ka inimtekkeliste allikate kaudu [31]. Kuna raskmetallid ei lagune, on nad pidevalt keskkonnas olemas ja nende sisenemine bioloogilistesse tüklitesse võivad põhjustada toksilisi reaktsioone. Üha enam uuringuid on aga väljatoonud seose raskmetallide kontsentratsiooni suurenemise mullas ja taimedes ning mesilaste liikide mitmekesisuse, tervise ja toitumiskäitumise vähenemise vahel [28]. Mürgiste ainete ja haiguste agentuuri registri järgi (2007) on arseen (As), plii (Pb), kaadmium (Cd) ja elavhõbe (Hg) ühed levinumad raskemetallide saasteained, millel on tõsine mõju mesilaste tervisele [32].

USA Colorados viidi läbi uuring linna- ja põllumajanduspiirkondades kogutud õietolmu ja meeproovidega, et uurida pestitsiidide, seleeni ja raskmetallide erinevusi kahel erineval maastikul. Raskmetallide analüüsimiseks koguti 59 õietolmuproovi ja 21 meeproovi. Igast

proovist võeti analüüsimiseks viis grammi õietolmu ja 10 grammi mett. Arseeni (As), kaadiumi (Cd) ja plii (Pb) jääkide tuvastamiseks viidi läbi raskmetallide analüüs, kasutades lämmastik- ja perkloorhappe meetodit. Põllumajandus- ja linnapiirkondadest kogutud proovides täheldati raskmetallide (As, Pb ja Cd) kontsentratsioonide erinevusi. Õietolmuproovides tuvastatud arseni kontsentratsioonid olid põllumajanduslikel aladel suuremad kui linnapiirkondades ning tuvastatud plii ja kaadiumi keskmised kontsentratsioonid olid linnades kõrgemad kui põllumajanduslikel aladel. Meeproovides tuvastatud arseni, kaadiumi ja plii keskmised kontsentratsioonid olid põllumajanduslikel aladel kõrgemad kui linnapiirkondades. Kõigi metallide puhul ei olnud erinevatest kohtadest kogutud mee- ja õietolmuproovides tuvastatud keskmistes kontsentratsioonides olulisi erinevusi. Seega ei olnud linna- ja põllumajanduspiirkondadest kogutud proovides metallide kontsentratsiooni ruumilist erinevust. [28]

Rumeenias viidi läbi uuring, mille käigus analüüsiti erinevaid tüüpi mett (pärna-, robiinia-, rapsi- ja mitmeõieline mesi) ja taruvaiku sealsete akrediteeritud mesinikelt. Mesitarud paigutati kahte erineva tööstusliku tegevusega piirkonda (1. intentsiivse tööstusliku tegevusega piirkond; 2. piirkond, kus tööstustegevus puudub, aga põllumajandustegevus on mõõdukas). Kokku koguti kaksteist proovi iga mee- ja taruvaigutüübi kohta, mis vastavad igale analüüsitud alale. Kogutud proove testiti seitsme raskmetalli (Cd, Cu, Zn, Cr, Pb, Ni ja Mn) suhtes. Lisaks mee- ja taruvaiguproovidele võeti ka uurimisaladelt mullaproovid, et uurida seost mulla saasteainetega saastuse ja analüüsitud aladelt kogutud mesilassaaduste saastuse vahel. Analüüsi tulemused näitasid, et raskmetallide sisaldus mee ja taruvaigu proovides varieerus sõltuvalt mulla koostisest. 1. piirkonnast kogutud taruvaigu proovides oli suurim raskmetallide sisaldus. Selles piirkonnas oli kaadiumi sisaldus taruvaigus kaks korda kõrgem kui sealt kogutud meest. Raskmetallide hulk 1. piirkonna meeproovides oli suurem kui 2. piirkonna meeproovides. Kõik 2. piirkonna alalt analüüsitud mee ja taruvaigu proovide raskmetallide sisaldus oli alla maksimaalse lubatud taseme. Tööstuspiirkondadest kogutud proovides leiti raskmetallide kõrge tase. Kaadium, plii, vask, tsink ja DDT metaboliitide summa ületasid mõnes meeproovis lubatud piirnorme. Iga metalli ohukoefitsendi väärtused olid alla 1, mis näitab, et mee tarbimine ei ohustanud tarbijate tervist [33].

Bosnia ja Hertsegoviina liitriigis viidi läbi võrdlev uuring raskmetalli jääkide sisalduse kohta mees, mis on kogutud erinevatest tootmissüsteemidest. Meeproovid saadi kolmest erinevast keskkonnatootmissüsteemis: soojuselektrijaama läheduses asuvatest mesilatest,

sertifitseeritud mahepõllumajandusliku tootmiala mesilatest ja poolkontrollitud tootmisega tavatoodangu ala mesilatest. Raskmetallide sisalduse analüüsimiseks koguti 27 proovi. Meeproovid koguti uuritavates piirkondades asuvatest mesilatest, igas mesilast kolmest juhuslikult valitud mesilastarust. Proovides mõõdeti plii, tsingi, kaadiumi ja nikli sisaldust. Plii- ja tsingisisaldus erines oluliselt kõigis testitud piirkondadest kogutud mees. Mahesertifitseeritud tootmialadel kogutud mee tsingi- ja pliisisaldus oli madalaim ning kõrgeim sisaldus määrati soojuselektrijaama läheduses kogutud mees. Kaadiumi sisaldus uuritud tootmissüsteemides erines teatud määral. Ühestki mahepõllumajanduslikul alal kogutud proovist ei leitud kaadiumit. Soojuselektrijaama lähedalt ja poolkontrollitud tootmisega tavatoodangu alal kogutud meeproovid sisaldasid kaadiumit, aga nende sisalduses ei leitud olulist erinevust. Niklisisalduse analüüsimisel täheldati statistiliselt väga olulist erinevust uuritud tootmissüsteemide vahel. Kõrgeim niklisisaldus oli nimelt mahesertifikaadiga alalt kogutud mees ja madalaim niklisisaldus määrati soojuselektrijaama lähedalt kogutud meest. Mürgiste raskmetallide jääke leidi kõige rohkem soojuselektrijaama lähedal kogutud meest ning need kogused ületavad lubatud ELi piirmäärasid. Ka poolkontrollitud tootmisega toodangu alal kogutud mee raskmetallide kogus oli kõrge, aga sellisel määral. Parimad tulemused saadi sertifitseeritud mahemeest. [25]

Mesilasi on nende laiaulatuslike toiduotsingute tõttu kasutatud mitmetes uuringutes keskkonnasaastuse indikaatoritena. Itaalias tehti uuring, mille eesmärgiks oli analüüsida raskmetallide reostust Molise piirkonnas. Uuriti viie erineva maakasutusega piirkonda: 1. piirkond oli Termoli linna munitsipaalpark, mis on suur haljasala linnakeskel; 2. piirkond oli mereäärne kuurort Rio Vivo; 3. piirkond oli Termoli tööstuspiirkond; 4. piirkond oli riigimaantee SS16, mis on kiirtee; 5. piirkond oli Bosco Casale looduskaitseala. Surnud mesilasi koguti märtsist oktoobrini keskmiselt iga 15 päeva järel ning iga proovi analüüsiti 30 päeva jooksul pärast proovi võtmist. Mesilasi hoiustati analüüsimiseni sügavkülmikus - 20 °C juures. Töös uuriti põhjalikult raskmetallide, nagu berüllium (Be), kaadmium (Cd), koobalt (Co), kroom (Cr), nikkel (Ni), plii (Pb), vask (Cu) ja vanaadium (V), sisaldust võetud proovides. Analüüsi käigus leiti, et suurima kontsentratsiooniga raskmetall oli vask, millele järgnesid kroom ja nikkel. Kõigi piirkondade proovidest tuvastati kõige vähem berülliumi. Vase kogus oli võrreldes kõigi teiste raskmetallidega kõige suurem 1., 2. ja 3. uuritava piirkonna proovides. Kroomi ja vanaadiumi sisaldus oli kõigi piirkonna proovides enamvähem sama. [34]

1.2.4. Mikroplastik mesindussaadustes

Mikroplastid on üldlevinud ja püsivad saasteained ning neid on leitud erinevates keskkondades, näiteks pinnases ning veesüsteemist [35]. Peamiselt polüetüleenist, polüpropüleenist ja polüakrüülamiidpolümeeridest koosnevaid mikroplaste on leitud Ekvadoris kogutud meeproovidest. Mikroplaste on tuvastatud ka Taanis Kopenhaagenis ning seal läheduses asuvates eeslinnades ja maapiirkonnas kogutud mesilastes.[12]

Mikroplastide mõju mesilastele on endiselt veel suhteliselt halvasti mõistetav. 2023.aasta algul avalitati esimene uuring, mis uuris polüstüreeni ebaregulaarsete fragmentide kroonilise kokkupuute mõju mesilaste tervisele kontrollitud tingimustes. Selle tulemused näitasid, et polüstüreeni fragmentid ei mõjutanud mesilaste ellujäämist, aga põhjustas mesilaste toitumiskiiruse ja kehakaalu vähenemist, mis võib põhjustada pikaajalisi negatiivseid mõjusid. [36]

Mikroplastid on kõikjal ja nende provide võtmine on keeruline ülesanne. Mesilastel on interaktiivne seos oma toitumiskiirkonnas oleva keskkonnaga ning võtavad endaga kaasa saasteaineid. Taanis Kopenhaagenis viidi läbi uuring, mille käigus näidati, et mesilased võivad tegutseda aktiivsete mikroplastide proovivõtjatena. Mesilasi koguti Kopenhaageni kesklinnas asuvatest mesilastest ning lähedalasuvatest äärelinadest ja maapiirkondadest. Keskkonnanäidete ja meemesilaste vahelise koostoime uurimiseks valiti välja erinevatest kohtades asuvat mesilast. Proovides leitud mikroplastide olemasolu oli fragmentide ja kiudude kujul, mida uuriti mikro-FTIR-I abil. Suurim mikroplastide sisaldus tuvastati linnamesilastelt, kuid võrreldav arv mikroplaste leiti ka äärelinna ja maapiirkondade mesilastelt. Analüüsi käigus tuvastati kolmeteistkümmet sünteetilise polümeeri olemasolu. Kõige sagedasem oli neist polüester, millele järgnesid polüetüleen ja polüvinüülkloriid. Uuringu tulemused näitasid mesilaste keha külge kinnitunud mikroplastide olemasolu ning kinnitab võimalust kasutada mesilasi aktiivsete mikroplastide proovikogujatena. [12]

Mee saastumine mikroplastidega võib toimuda tootmise erinevates etappides, alates mesilastest, kes koguvad saastunud õitelt õietolmu kuni koristus- ja pakkimisprotsessideni. Seoses keskkonna suureneva plastireostusega ja võimalike terviseriskidega tehti Malaisias

uuring, mille eesmärgiks oli uurida mikroplastide olemasolu kuues nõelata mesilastelt (*Heterotrigona itama*) ja kuues meemesilastelt (*Apis mellifera*) võetud meeproovides. Tulemused näitasid, et mõlemad mesitüübid olid saastunud mikroplastidega, Kõigest 12 proovist koguti kokku 822 mikroplasti. Nõelata mesilaste mesi sisaldas oluliselt rohkem mikroplaste võrreldes meemesilaste poolt kogutud meega. Mõlema tüübi mee puhul leitud mikroplastid olid kiud ja killed, enamasti läbipaistva värvusega ning mõõtmetes 0,7-1,8 mm. [37]

Selleks, et uurida mikroplastide esinemist mesilastes, analüüsiti kuuest Hiina provintsist, kolmest koguti *Apis mellifera* proove ja kolmest *Apis cerana* proove. *Apis mellifera* proove koguti kokku üheksast erinevast mesilasperest ning *Apis cerana* proove koguti üheksast metsikust mesilasperest. Iga pere kohta koguti umbes 50 mesilast. Iga ala proovidest leiti üle 20 võimaliku mikroplasti. Igast proovist valiti välja neli kahtlustatavat mikroplasti, mida identifitseeriti μ -Raman-spektroskoopilise analüüsi abil. Kokku tuvastati mikroplaste 66,7% mesilasproovidest, kuid erinevatest kogustes (1-2 iga proovi kohta). Tuvastatud polümeerid olid polükarbonaat (28,57%), polüetüleentereftalaat (28,57%), polüstüreeni ja polüetüleeni segu (28,57%) ja polüetüleen (14,29%). Seejärel valiti polümeeride seast polüstüreen, mida kasutati edastistes katsetes. Katsetes hinnati polüstüreeni kolme suuruse (0,5; 5; 50 μ m) mõju mesilastele 21 päeva jooksul. Tulemused näitasid, et mesilased tarbisid suure hulga polüstüreenist, mis kogunes nende soolestikku ning suurendas mesilaste vastuvõtlikkust viirushaigustele. [38]

1.2.4. PAH-id mesindussaadustes

Polütsüklilised aromaatsed süsivesikud (PAH-id) hõlmavad sadu keemiliselt seotud ühendeid, mis esinevad laialdaselt looduses ja linnakeskkonnas. PAH-id tekivad orgaanilise aine mittetäielikul põlemisel. Nende peamised allikad on tulekahjud, autode heitgaasid, tubakasuits, toornafta valmimine ning toiduvalmistamisel tekkinud suits. [39]

Keskkonnasaastuse hindamine traditsiooniliste meetodite kasutamisel nõuab suuri kulusid [40]. Saastuse uurimine aga läbi meemesilaste ja nende toodangu on odavam ning ulatuslikum hindamismetoodikaks. Keskkonnasaastuse osas võib PAH-ide olemasolu uurida

meemesilaste abiga [41]. Mesilased on efektiivsed keskkonnametektorid kuna oma toiduotsimise käigus puutuvad pidevalt kokku saastega [42]. Nad koguvad õietolmu ja toitu küllaltki suures raadiuses ning puutuvad kokku õhus ja taimedel leiduvate saasteainetega [41]. Need saasteained kogunevad seejärel erinevatesse mesindussaadustesse vastavalt nende füüsikalise-keemilistele omadustele, mis võimaldab saada ulatuslikku teavet antud ökosüsteemi kohta vaid ühest proovivõtukohest [39].

Itaalias viidi läbi uuring, mille eesmärgiks oli meemesilaste ja mee kasutamine bioloogiliste indikaatoritena, et hinnata polütsükliiliste aromaatsete süsivesikute atmosfäärisaaste taset. Uuring viidi läbi kahes erinevas piirkonnas, millel on erinevad keskkonnasaaste tasemed. Proove koguti 2007. Aasta mais kuni oktoobrini ja kohtadeks valiti 8 erineva saastatusega kohad. Igast valitud kohast võeti proovid kolmest mesitarust. Mesilased püüti taru ava juures kinni ja mesi koguti otse kärgedelt. Analüüsimisel selgus, et vähesed kogutud proovid olid PAH-ide vabad, kuid enamik proovide andmed näitasid madalaid PAH tasemeid. Kõik proovivõtukohtad näitasid PAH-ide esinemist. Keskmised PAH kontsentratsioonid olid mee proovides madalamad kui mesilaste proovides ning ei leitud positiivseid korrelatsioone mesilastes tuvastatud ühendite ja mee vahel. Tulemuste põhjal jõuti järeldusele, et mesi ei ole sobilik bioindikaator keskkonna PAH saastuse hindamiseks. Värske mesi on kõrge veesisaldusega ja PAH-ide on hüdrofoobsed ühendid, mis pigem absorbeeruvad lipiidsetel maatriksitel mitte polaarsetel. [42]

Lääne-Prantsusmaal tehti uuring, mille käigus koguti kuuest erinevast mesilaspiirkonna mesilastest proove (mesilased, mesi, õietolm), et neid analüüsida nelja polütsükliilise aromaatse süsivesiku sisalduse suhtes. Nendeks neljaks PAH-iks olid benso[a]püreen (BaP), benso[a]antreen (BaA), benso[b]fluoranteen (BbF) ja krisseen (CHR). Proovide kogumiseks valiti igast mesilast välja kaheksa mesilaspere. Proovid koguti neljas erinevas perioodis kahe mesindushooaja jooksul ning iga kord võeti proovid samadest peredest. Kokku koguti selle aja jooksul 432 proovi. Analüüsi tulemused olid järgmised: meeproovid näitasid madalat saastusastet (keskmine = 0,82 µg kg⁻¹), mesilaste proovid näitasid kõrgemat saastetaseme kui meeproovid (keskmine = 7,03 µg kg⁻¹) koos kontsentratsioonide suure hajuvusega ning õietolmu proovis täheldati kõrgemaid saastetippe ainult esimesel perioodil. [43]

Ühes PAH-ide seire uuringus kasutati proovivõtukohtadena 11 mesilat (Austrias 4, Taanis 4, Kreekas 3). Igas mesilas valiti välja 1 taru. Igast tarust koguti kuut erinevat proovi: meemesilased, õietolm, taruvaik, APIStripid ja silikonvõrud. Kõik proovid võeti kõigist

tarudest samaaegselt ja igast tarust koguti kokku 66 proovi, 11 proovi iga maatriksi kohta. Kõigi kuue kasutatud maatriksi abil tuvastati kokku 20 PAH-i. Tulemused näitasid, et kaks maatriksit tuvastasid märkimisväärselt rohkem PAH-e: silikonvõrud (14 ühendit) ja õietolm (13 ühendit). APIStripid, taruvaik ja mesilased võimaldasid tuvastada ainult 2-5 ühendit maatriksi kohta, samuti leiti need ühendid ka silikonvõrudest ja õietolmusest. [39]

1.3. Saastusainete määramine mesindussaadustest

Mee ja mesindussaaduste kuvand on olla loomulik, terve ja puhas [44]. Mesindussaaduste saastumine jääkainetega võib tuleneda mesindustavade või keskkonnast. Keskkonnas leiduvate saasteainete seas on raskmetallid, pestitsiidid, mikroplastid jt.

Mesilased koguvad aktiivselt toitu taru ümbrusest ning seetõttu puutuvad nad kokku erinevate keskkondadega nagu muld, taimestik, õhk ja vesi. Saastunud piirkonnas elades võivad ka mesilaste poolt kasutatavad taimed olla saastunud, mis omakorda põhjustab saasteainete kogunemist nende kehasse ja ka nende toodangusse. Mesilaste kokkupuude saastega põhjustab nende kõrge suremuse ja saasteainete esinemise nende kehas ning taru toodetes, mistõttu saab mesilasi kasutada keskkonnasaaste indikaatorina. [9]

Mesilastoodete provide analüüsimine jääkainete suhtes on keeruline, kuna need sisaldavad märkimisväärses kogustes rasvu ja valke. Analüütilised meetodid on ajaga edasi arenenud selektiivsuse ja tundlikkuse poolest, võimaldades mitmete keemiliste jääkide määramist mesilastoodetes. Kaasaaegsed tehnikad nagu vedelikkromatograafia tandemmassispektromeetria (LC-MS/MS) ja gaasikromatograafia tandemmassispektromeetria (GC-MS/MS) aitavad erinevaid keemilisi jääke neis provides täpselt tuvastada. [45]

1.3.1 Pestitsiidid

Mesindussaadused on looduslikud tooted, mis sisaldavad inimese tervisele kasulikke aineid [46]. Põllumajanduses kasutatakse pestitsiide, et saagikust suurendada ning kaitsta taimi haiguste ja kahjurite eest. Need ühendid võivad koguneda taimedesse ja seejärel mesindussaadustesse, halvendades seeläbi nende omadusi. Pestitsiidide kasutamist põllukultuuridel on seostatud mesilastele negatiivsete mõjude ja kahjustustega [47].

Pestitsiidide tuvastamise ja identifitseerimise standardmeetodid hõlmavad HPLC-analüüsi massispektromeetriaga (MS) Massispektromeetria efektiivsus ja kromatograafiliste protseduuride optimeerimine on aidanud vähendada iga analüüsi katseaega. Lisaks saab ühes kromatogrammis tuvastada mitut antibiootikumi. [47]

Pestitsiidide määramise kriitiline etapp on seotud proovide eeltötlusega enne kromatograafilist analüüsi. Üks alternatiivne meetodika töötati välja 13 pestitsiidi jaoks, mis tuvastati 40 Poolast pärit meeproovist. Selle meetodi käigus viidi kõik proovid läbi vedelik-vedelik ekstraheerimise protsessi kobediatomiitmulla alusel. Selle tehnika peamiseks raskuseks oli matriksi mõju pestitsiidide saagise protsendi suhe (63-117%), kui proove tugevasti selle ekstraheerimisprotsessi edukuse hindamiseks. Praegu hõlmavad analüüsid QuEChERS-meetodit, millele järgneb dispergaatiivne tahkefaasiline ekstraheerimine (d.SPE). See on lihtne proovide ettevalmistamise viis, mille kasutamisel on saadud rahuldavaid tulemusi mitmetesse klassidesse kuuluvate pestitsiidide määramisel mesilaste kehades, mees ja mesilaste õietolmus. Selle meetodi eeliseks on mõõtmiste täpsuse ja pestitsiidide analüüsijärgse saagikuse protsentide paranemine ilma proovide matriksiefektita, mis mõjutaks tulemuste usaldusväärsust. [47]

Selleks, et analüüsida Kreeka eri piirkondadest pärit mesilaste, mesilaste õietolmu ja meeproove pestitsiidijääkide suhtes, töötati välja ja valideeriti LC-ESI-MS/MS mitme jäägi meetod [48]. See hõlmab kokku 115 erinevatesse keemilistesse klassidesse kuuluvat analüüdi. See meetod näitab head linearsust testitud vahemikes, mille korrelatsioonikoeffitsiendi väärtused $r^2 \geq 0,99$, taastumised kõigi matriksite puhul vahemikus 59 kuni 117% ja täpsusväärtused (RSD%) vahemikus 4 kuni 27%. LOD ja LOQ väärtused jäid – mesilaste, mee ja mesilaste õietolmu puhul – vastavalt 0,03 kuni 23,3 ng/g

maatriksi massi ja 0,1 kuni 78 ng/g maatriksi massi kohta. Seetõttu on see meetod piisav, et toimida seirevahendina pestitsiidide jääkide määramisel mesilaste mürgituse kahtluse korral.

1.3.2. Raskmetallid

Loodusvarade, nagu muld, vesi mets, ebakohane kasutamine, töötlemine ning mitmete tööstusharude tugev areng põhjustavad keskkonnale kahju [49]. Paljud veekogud on tugevalt saastunud, õhus on CO₂ sisaldus kiiresti suurenenud ning tööstuste ja transpordivahendite jäägid kogunevad pinnasesse [50]. Saaste satub edasi taimedesse ning edasi mesilastesse, kes koguvad nendelt taimedelt õietolmu ja toitu. Seetõttu võib mesilastes ja nende toodetesse sattunud jääkainete nagu näiteks raskmetallide sisaldus olla suur. Mesilasmesi on looduslik toode, mida hinnatakse kõrgelt selle toiteväärtuse ja ravipotentsiaali tõttu [33]. Selle kvaliteet on oluline, sest mitmesugused meesse sattunud saasteained võivad tarbijate tervist kahjustada.

Rumeenias viidi läbi uuring, mille käigus analüüsiti seitsme raskmetalli sisaldust erinevates meetüüpides (pärna-, robiinia-, rapsi- ja mitmeõieline mesi) ja taruvaikus. Seitsme otsitava raskmetalli hulgas oli kroom, kaadium, tsink, vask, plii, nikkel ja mangaan. Raskmetallide kontsentratsioonid määrati Shimadzu AA 6500 aatomabsorptsioonspektromeetri abil pärast lämmastikhappega lõhustamist. Kõigi elementide jaoks kasutati pihustamise allikana õhu/atsetüleenileeki. Kütusena kasutati atsetüleenileki puhtusega 99,999% ja oksüdeerijana õhku. Homogeniseeritud meeproovidest digereeriti 1g igat tüüpi mett 2,0 ml 65% HNO₃ ja 0,5 ml 35% H₂O₂-ga mikrolainesüsteemi paigutatud PTFE anumates. Plii ja kaadiumi sisaldus määrati HGA grafiitahjuga, kasutades inertgaasina argooni. Teised mõõtmised viidi läbi õhu/atsetüleenileeki leegiga. Kõik metallreaktiivid olid analüütilise puhtusega ja kõigi lahuste jaoks kasutati topelt deioniseeritud vett. Saadud lahuseid analüüsiti aatomabsorptsioonspektrofotomeetriga Shimadzu AA 6500. Iga uuritava elemendi jaoks valmistati kalibreerimiseks standardlahus [33].

Kesk-Itaalias uuriti raskmetallide (Hg, Cr, Cd ja Pb) saastumise taset meemesilastes nii saastunud kui ka looduslikes piirkondades. Uuring viidi läbi 24 mesilasperes, mis asusid kaheksas erinevas linna- ja maapiirkondades. Raskmetallide sisaldust mesilastes analüüsiti ajavahemikul mai kuni oktoober. Kogutud mesilasi säilitati analüüsimiseni kuiva jää sees.

Iga proov jaotati kaheks alikvoodiks: esimene, umbes 2g suurune osa kasutati niiskuse määramiseks ja ülejäänud lüofiliseeriti. Umbes 0,7g lüofiliseeritud proovist homogeniseeriti klaasmördis ja seejärel mineraliseeriti, kasutades kontsentreeritud lämmastikhappet ja 30% vesinikperoksiidi. Pb, Cr ja Cd-i kvantitatiivne määramine viidi läbi aatomiabsorptsioonspektromeetria abil, mis oli varustatud grafiidhujuga. Hg kontsentratsioonid mõõdeti termilise lagunemise amalgamatsiooni ja aatomiabsorptsioonspektromeetria abil. Kõigi provide puhul, mille kontsentratsioon jäi määratlemispiiri alla, kasutati tulemuste arvutamisel nulli. Raskmetallide andmete normaalsust hinnati Kolmogorov-Smirnovi testiga. Seejärel viidi läbi kahesuunaline variatsioonianalüüs, et tuvastada olulised erinevused gruppide vahel (vastavalt proovivõtukohtadele ja aastaajale), kasutades statistilist tarkvara SPSS 14.0.2. Analüüsitulemused näitasid, et üheski proovi ei leitud Hg-d, kui mesilastes tuvastati erinevaid koguseid pliid, kroomi ja kaadmiumi. [9]

Egiptuses koguti neljast erinevast piirkonnast proove, kus esineb erinevat antropogeenset tegevust. Selle uuringu eesmärgiks oli hinnata mesilaste ja nende toodete, näiteks mee ja õietolmu, tõhusust raskmetallide (plii, kaadmium, vask, raud, tsink) olemasolu hindamise indikaatoritena. Proove koguti 2010.aastal kevadel ja suvel, mee koristamise ajal. Proovide analüüsitulemused täheldasid erinevusi raskmetallide kontsentratsioonides värskes mees koristamisel kevadel ja suvel. Kaadmiumi ei tuvastatud suveperioodi jooksul kogutud meest, aga kevadel korjatud neljas mesial meeproovides ületas kaadmiumi sisaldus maksimaalselt lubatud taseme. Ainult ühest piirkonnas suvel korjatud proovidest ületas plii sisaldus maksimaalselt lubatud taseme. Mesilaste korjatud õietolmu raskmetalli sisaldus oli kevadel kõrgem kui suvel. Kaadiumi sisaldus õietolmus, mis koguti kevadel, ületas kolmes piirkonnas maksimaalselt lubatud taseme. Uuringu tulemused näitavad, et mesilased ja vähemal määral nende tooted võivad olla raskmetallireostuse bioloogilised indikaatorid. [51]

1.3.3. Mikroplastik

Mikroplastid on üldlevinud saasteainete klass, mis rühmitab püsivaid polümeerseid osakesi olenemata nende kujust ja keemilisest koostisest. Mikroplaste on tuvastatud peaaegu kõigis keskkondades, alates atmosfäärist kuni maismaa- ja veesüsteemideni. Mesilased suhtlevad

taimede, õhu, pinnase ja veekogudega ning puutuvad seetõttu toiduotsimisel kokku mikroplastikuga. Oma potentsiaalse toksilisuse tõttu on neid saasteaineid ja nende mõju hakatud rohkem uurima [52].

Taanis koguti Kopenhaagenis ja selle ümbruses asuvatest mesilatest mesilasi, et tuvastada nende kehade külge kinnitunud mikroplastiku osakesi. Proovid külmutati purkides ilma lahust kasutamata, et vältida plastiku muutumist, orgaanilist lagunemist ja mikroobide kasvu. Laboratooriumis sulatati proovid, mille järel viidi läbi protseduur selleks, et eraldada mesilaste kehade küljes olevad osakesed. Selleks asetati sulatatud proovid klaasnõudesse, mis olid täidetud 150 ml destilleeritud vee ja 50 ml etanooliga. Proove segati ettevaatlikult lahuses 15 minuti ning seejärel vedelik filtreeriti Millipore rõhu all oleva filtersüsteemi abil, kasutatdes 47 mm roostevabast terases filtreid. Järgnevalt proovid pesti põhjalikult samadel filtritel. See protseduur võimaldas koguda mesilaste külge kinnitunud osakesi ilma nende terviklikuse mõjutamiseta. Pärast seda töödeldi filtreid 24 tundi 33% H₂O₂-ga 60 °C juures, et eemaldada orgaanilise aine jäägid. Viimaks kuivatati filtreid temperatuuril 60 °C, paigutati klaasist petri tassidesse ja suleti, et vältida saastumist visuaalse kontrolli ja osakeste lugemise ajal. Mikroplastiku proovid vaadeldi stereomikroskoobi Euromex-Edubluu abil, millel oli kaamera ja ImageFocus 4 tarkvara. Kõik osakesed, mille suurim mõõde oli <5 mm, pildistati ja klassifitseeriti suurus, kuju ja värv järgi. Fotod töödeldi ImageJ tarkvaraga projitseeritud osakese pikkuse ja laiuse saamiseks. Kõiki mikroosakesi, mida kahtlustati olevat mikroplastikat, analüüsiti mikro-Fourier transformatsiooni infrapunakiirguse spektroskoopia (mikro-FTIR) abil. Saadud spektrid töödeldi OMNIC 9 tarkvaraga ning võrreldi olemasolevate andmebaaside ja meie enda spektritega. [12]

Malaisias aga uuriti mikroplastiku sisaldust mesilasmees. Kogutud meeproovid paigutati universaalsetesse pudelitesse ning hoiti enne analüüsimist jahutis 4 °C juures. Analüüsimiseks lahjendati 10 ml mett 10ml destilleeritud veega. Lahused segati seejärel 30% vesinikperoksiidiga. Proove segati 6 tundi kuumal plaadil. Mikroosakeste suuruse määramiseks filtreeriti lahused läbi 1,2 µm pooridega klaasmikrokiust filtra, kasutades vaakumfiltrit (Rocker 300, #167300-22, Taiwan) 55 °C juures. Seejärel filtride kuivatati desikaatoris vähemalt 24 tundi. Filtritele jäänud mikroplastikuosakesed vaadeldi hoolikalt, et määrata osakeste hulk ja suurus stereomikroskoobi all. Mikroplastikuosakeste edasiseks visualiseerimiseks ja iseloomustamiseks kasutati skaneerivat elektromikroskoopi (SEM, TESCAN/VEGA LMH). Polümeeri tuvastamiseks kasutati Fourieri transformatsiooni

infrapunaspetskoopiati (FTIR) (Invenio-S Bruker). Kõik FTIR spektrid analüüsi OPUS tarkvara abil ja võrreldi polümeeride raamatukoguga, millel oli >70% sovivusindeks. Funktsionaalrühmi tõlgendati ka EFSA (2016) ja Jung jt (2018) poolt. [37]

1.3.4. PAH-id

PAH-id ehk polütsükliised aromaatsed süsiveskud on kemikaalid, mis võivad olla kahjutud kui ka väga toksilised, sõltuvalt nende struktuurist. PAH-id võivad organismi sattudes tekitada kahjulike ühendeid, mis võivad põhjustada DNA ja valkude kahjustusi ning seeläbi mõjutada rakkude tööd. Benso(a)püreen on üks kõige uuritumaid PAH-e, kuid see on vaid 1 vähemalt sajast PAH-ist, mis on tuvastatud õhus. PAH-ide jälgimine laialdasel alal oleks tavaliselt kulukas, kuid mesilased ja mesi võivad olla odavamad ja efektiivsemad näitajad võimalike reostusallikate jälgimisel. [42]

Itaalias viidi läbi uuring mille käigus koguti kahest erineva piirkonna mesitarudest meeproove ja mesilasi, et analüüsida nende abil keskkonna PAH-ide saastust. Kogutud mesilased hoiti analüüsiseni kuivas jääs. Värske mesi koguti katmata kargedelt ning hoiti 4 °C juures kuni analüüsimiseni. [42]

Mesilased puhastati enne analüüsimisest õietolmust. Iga proov jaotati kaheks osaks, esimene osa kasutati niiskuse määramiseks ja teine osa kuivatati lüofilisaatoris. Seejärel segati umbes 1 grammi lüofiliseeritud proovi klaasmõrdis 5 grammi Extrelut'iga ja ekstraheeriti segu n-heksaani ja atsetooni seguga kiirendatud lahustiga ekstraheerijas. Pärast ekstraheerimist filtreeriti ja aurustati lahusti ning saadud ekstraktid lahustati enne analüüsi atsetonitriilis. Meeproovide analüüsimiseks eemaldati laboratooriumis vahatükid ning umbes 5g mett segati 8g Extrelutiga. Seejärel ekstraheeriti segu n-heksaani ja atsetooni 1:1 suhtega ultrahelivannis 20 minutit. Seda protsessi korrati kaks korda. Ekstraktid filtreeriti, aurustati kuivaks ja lahustati enne analüüsimist atsetonitriilis. [42]

Proovide PAH-ide kvantitatiivne analüüs tehti kõrge jõudlusega vedelikkromatograafia (HPLC) seadmega, millel oli 20 µL silmus ja fluorestsentsdetektor (Pro-Star 363, Varian, Palo Alto, CA). Selleks kasutati muutuvaid ergastus- ja emissioonilaineid. Kasutati Star Kromatograafia Tööjaam versiooni 5.2 (Varian) tarkvara. Analüüsi käigus tuvastati 14

erinevat PAH-i. PAH-id tuvastati retentsioonaja põhjal ja kogus määrati välise standardmeetodi abil. [42]

2. MATERJALID JA METOODIKA

Töö koostamisel kasutati teemakohast olemasolevat teaduskirjandust. Teaduskirjanduse leidmiseks kasutati otsingumootoreid nagu ISI Web of Science ja Google Scholar. Otsitavateks märksõnadeks olid: *honey bees*, *pollen*, *honey bees and pesticides*, *honey bees and heavy metals*, *honey bees and microplastics*, *honey bees and PAHs*, *pollutants in bee production*.

Kasutades otsingumootorit Google Scholar leidis erinevate märksõnade kasutamisel hulgaliselt rohkem artikleid, kui kasutades samu märksõnu otsingumootoris ISI Web of Science. Kasutades märksõnu *Honey bees and pesticides*, leidis Google Scholaris erinevaid artikleid 80 400, Web of Science`is aga 6 723 ning töös kasutati leitud artiklites ainult 22. Märksõnad *Honey bees and heavy metals*, olid leiduvate artiklite arv Google Sholaris 30 000 ning Web of Science`is 368. Töös kasutati 19 artiklit nende seast. Märksõnade *honey bees and microplastics* ja *honey bees and PAHs* olid leiduvate artiklite arv palju väiksem võrreldes eelmiste nimetatud märksõnadega. Google Scholaris, kasutades märksõnu *honey bees and microplastics* ja *honey bees and PAHs*, oli leiduvate artiklite arv vastavalt 1 820 ja 3 440. Web of Science`is olid leiduvate arv, kasutades samu märksõnu, veel väiksem: *bees and microplastics* (18), *honey bees and PAHs* (36). Töös kasutati mikroplastikuga leiduvate artiklite seast 9 ning PAH-ide artikleid 11.

Otsingumootorites asjakohaste teadusartiklite arv ning töös kasutatud artiklite arv ja loetelu on näha Tabelis 1.

Table 1. Töös kasutatud artiklite loetelu

Teema	Otsingumootor	Leitud artiklite arv	Töös kasutatud artiklite arv	Artiklid
Pestitsiidid mesindussaadustes	Google Scholar	80 400	22	Martinello et al., 2020 [6] Girotti et al., 2013 [7] Porrini et al., 2016 [8]
	Web of Science	6 723		

				<p>Ruschioni et al., 2013 [10] Tomé et al., 2020 [26] Wang et al., 2020 [27] Awad and Boone, 2023 [28] Crenna et al., 2020 [29] El Agrebi et al., 2020 [30] Mejías et al., 2022 [47] Kasiotis et al., 2014 [48] Kavanagh et al., 2021 [53] Zawislak et al., 2021 [54] Bergero et al., 2021 [55] Jovetić et al., 2018 [56] Kaila et al., 2022 [57] Raimets et al., 2020 [58] Friedle et al., 2021 [59] Kiljanek et al., 2017 [60] Murcia-Morales et al., 2021 [61] Chiesa et al., 2016 [62] Gómez-Ramos et al., 2016 [63]</p>
Raskmetallid mesindussaadustes	Google Scholar	30 000	19	<p>Perugini et al., 2011 [9] Ruschioni et al., 2013 [10] Zarić et al., 2018 [11] Lambert et al., 2012 [13] Bosancic et al., 2020 [25] Awad and Boone, 2023 [28] CELLI and Maccagnani, 2003 [31] Dubey et al., 2022 [32] Mititelu et al., 2022 [33]</p>
	Web of Science	368		

				Di Fiore et al., 2022 [34] Bradl, 2005 [49] Tran et al., 2020 [50] Al Naggar et al., 2013 [51] Jovetić et al., 2018 [56] Tomczyk et al., 2020 [64] Gizaw et al., 2020 [65] Aljedani, 2020 [66] van der Steen et al., 2012 [67] Di Fiore et al., 2023 [68]
Mikroplast mesindussaadustes	Google Scholar	1810	9	Edo et al., 2021 [12] Al Naggar et al., 2021 [35] Al Naggar et al., 2023 [36] Azmi et al., 2023 [37] Deng et al., 2021 [38] Balzani et al., 2022 [52] Aljedani, 2020 [66] Cortés-Corrales et al., 2024 [69] Mühlschlegel et al., 2017 [70]
	Web of Science	18		
Polütsüklilised aromaatsed süsivesikud (PAH) mesindussaadustes	Google Scholar	3440	11	Murcia-Morales et al., 2024 [39] Oteros et al., 2019 [40] Passarella et al., 2022 [41] Perugini et al., 2009 [42] Lambert et al., 2012 [43] Jovetić et al., 2018 [56] Gómez-Ramos et al., 2016 [63] Di Fiore et al., 2023 [68] Cochard et al., 2021 [71] Kazazic et al., 2020 [72]
	Web of Science	36		

				Ozoani et al., 2020 [73]
--	--	--	--	-----------------------------

Saadud tulemused võrreldi ja anlüüsiti ning kirjutati arutelu.

3. TULEMUSED JA ARUTELU

3.1. Pestitsiidijääkide tulemused erinevate maakasutusega aladel

Erinevates riikides läbiviidud pestitsiidijääkide saastuse uuringud on näidanud olulisi erinevusi nende jääkainete esinemissageduses ja kontsentratsioonis erinevatelt maakasutusega alade mee ja õietolmu proovides. Irimaal [53], USA-s [54] ja Itaalias [55][62] läbiviidud uuringute tulemused näitavad, kuidas erinevad maakasutusega alad on seotud mesindussaadustes leiduvate pestitsiidijääkide saastusega.

Irimaal koguti 2014.aastal 30-st erinevast mesilastarust meeproov, et tuvastada nendes olevaid neonikotinoidijääke. Proovivõtu kohtadeks olid kolm erineva maakasutusega ala (põllumajanduslik, poollooduslik ja linnakeskkond). Kogutuid proovides uuriti kolme nenikotiinoidi (imidakloprid, klotsianidiin, tiakloprid) sisaldust. Vähemalt üks neonikotiinjääk tuvastati 70% meeproovidest, millest 14% proovidest koguti poollooduslikult alalt, 43% proovidest olid kogutud põllumajanduslikult alalt ning 43% linnakeskkonnast. Kõiki kolme uuritud neonikotinoidi leiti ühest põllumajanduslikust ja ühest linnakonnast kogutud meeproovis. Ükski poollooduslikult alalt kogutud proov ei sisaldanud kõiki kolme neonikotiini. Anlüüsitulemused näitasid, et meeproovid, mis pärinesid põllumajanduslikelt aladelt ja linnakeskkonnast, sisaldasid rohkem neonikotinoide kui poollooduslikelt aladelt pärinevad meeproovid. [53]

USA-s koguti Arkansase osariigis kahelt erineva maakasutusega ala (põllumajandustoomisega ala ja linnapiirkond) mesilast kokku 26 õietolmu proovi. Proove analüüsiti 214 populaarseima põllumajandusliku pestitsiidi suhtes. Neist ainult 16 ühendit avastati põllumajandustootmisega ala õietolmust, mille seas oli viis insektitsiidi, neli fungitsiidi ja seitse herbitsiidi. Linnakeskonna õietolmust tuvastati ainult kaheksa pestitsiidi, nendest kolm olid insektitsiidid, kolm fungitsiidi ja kaks herbitsiidi. Kokkuvõttes tuvastati põllumajandustoodanguga piirkonnast kogutud õietolmust rohkem pestitsiide kui linnapiirkonnas. [54]

Itaalias kaasati uurimusse neli mesilat ning igas neist vaadelti kahte mesilastaru. Kaks mesilat asusid põllumajanduspiirkondade lähedal, üks asus mägedes, väljaspool igasugust põllumajanduslikku tegevust ja üks keset orgaaniliste pähklifarmide ala. Uuringu eesmärgiks oli analüüsida 67 pestitsiidi olemasolu mees ja suiras. Tulemused näitasid, et enamik suira ja meeproovide pestitsiidijääkide sisaldus jäi kvantitseerimise piiri alla. Kokku tuvastati otsitavatest pestitsiididest ainult 5, millest glüfosaadi tase oli märkimisväärne. Kõige suurem glüfosaadi sisaldus määrati põllumajanduspiirkondade lähedusest kogutud proovidest (suiras 20-542 ng/g ja mees 10-34 ng/g). Väikseim glüfosaadi sisaldus määrati mägedest kogutud proovidest (suiras <LOQ-49 ja mees 10-16 ng/g). [55]

Teises Itaalias läbiviidud uuringus, koguti mahemeeproove kolmest erinevast piirkonnast (Lombardia tööstuspiirkonnast 27 proovi, Calabria tsitrusviljaaiast 14 proovi, Trentino Alto Adige õunaiast 18 proovi). Proovides analüüsiti 58 erineva pestitsiidijäägi olemasolu. Otsitavad pestitsiidide klassid olid organokloriidid (OC) (19), organofosfaadid (OP) (26), polüklooritud bifenüülid (PCB) (6) ja polübroomitud difenüüleetrid (PBDE) (7). Kõikis analüüsitud proovides tuvastati PCB jääkes, kuid PBDE jääke ei leitud ühestki. Calabria tsitrusviljaaiast kogutud meeproovid sisaldasid 16 erinevat jääki, millest suurima maksimaalse kontsentratsiooniga jääkaine oli OP klassi kuuluv Chlorpyrifos ($389,50 \text{ ng g}^{-1}$). Piirkondades Trentino ja Lombardia olid selle maksimaalsed kontsentratsioonid palju väiksemad (vastavalt $1,99$ ja $1,58 \text{ ng g}^{-1}$). Trentino õunaiast kogutud proovid sisaldasid 25 erinevat jääki. Suurima maksimaalse kontsentratsiooniga oli OC klassi kuuluv Endrin ($13,34 \text{ ng g}^{-1}$), mida tuvastati sellest suurema maksimaalse kontsentratsiooniga Calabria proovides ($18,90 \text{ ng g}^{-1}$). Lombardia tööstuspiirkonna proovidest leiti 16 jääki ning suurima maksimaalse kontsentratsiooniga jääkaine oli OP klassi kuuluv Captan ($20,56 \text{ ng g}^{-1}$). Captani jääke tuvastati ka Trentino proovidest ($11,79 \text{ ng g}^{-1}$). Tulemused näitavad, et pestitsiidijääkide tase mees, sõltub suuresti kohaliku põllumajanduse iseloomust ja intensiivsusest. [62]

Nendes uuritud töodes leiti sageli märkmisväärne hulk pestitsiide linnakeskonna proovidest. Iirimaal analüüsitud meeproovid, mis pärinesid linnakeskonnast, sisaldasid rohkem uuritud neonikotinoidi jääke võrreldes poollooduslike aladega, aga need tulemused olid siiski põllumajanduslikelt aladelt pärinevate proovide saasteainete hulgaga sarnased [53]. Linnapiirkonna õietolmuproovid sisaldasid aga USA-s tehtud uuringus vähem

pestitsiide kui põllumajanduspiirkonna proovides, kuid ka nendes proovides olid pestitsiidisisalduse tulemused märkimisväärsed [54].

Põllumajanduspiirkonna pestitsiidijääkide tase oli üldiselt kõrgeim. USA-s Arkansase osariigi õietolmu sisalduses leitud pestitsiidide hulk oli kõrgeim just põllumajanduspiirkondade lähedalt kogutud proovides. Põllumajanduslikelt aladelt kogutud proovide pestitsiidijääkide hulk oli Iirimaa uuringus suurem kui poolloodusliku ala proovides [53]. Itaalia uuringus, mille käigus koguti erinevate piirkondade mesitarudest suira ja meeproove, näitasid enamuse proovide tulemused, et pestitsiidijääkide sisaldus jäi alla kvantitseerimise piiri [55]. Proovides kokku tuvastatud viiest erinevast pestitsiidijäägist märkmisväärses kontsentratsioonitasemega oli glüfosaad, mille kõige suurem sisaldus määrati põllumajanduspiirkonna lähedusest kogutud proovidest. Itaalia uuringus, kus koguti mahemeeproove, sisaldas kõige rohkem erinevaid pestitsiidijääke Trentino õunaia proovid [62]. Kuigi selle piirkonna proovid sisaldasid kokku rohkem pestitsiide kui teiste piirkondade proovid, oli nende proovide suurima maksimaalse kontsentratsiooniga pestitsiid erdin, mille suurim kontsentratsioon oli hoops Calabria tsitrusviljaia proovides.

Poollooduslike ja saastumatud alade proovide pestitsiidijääkide esinemine näitas madalaid tulemusi. Nagu näiteks Iirimaal oli poollooduslikelt aladelt kogutud meeproovide saastustase väiksem [53]. Sammuti Itaalias mägedest pärit suira ja meeproovide pestitsiidijääkide saastustase oli võrreldes teiste piirkondadega madalaim [55].

Üldiselt näitavad need uuringu tulemused, et põllumajandus ja linnakeskkonnad on seotud suurema pestitsiidijääkide saastusega mesindussaadustes, kui võrrelda neid looduslike piirkondade tulemustega. Põllumajandusalad, mis kasutavad intentsiivselt erinevaid pestitsiide taimekaitseks, on oluliselt suurema pestitsiidijääkide esinemisega mees ja õietolmus. Need jääkained võivad põhjustada mesilaste suremus või halvendada nende elukvaliteeti. Seega oleks vaja tugevdada pestitsiidide kasutamise kontrolli, et vähendada mesilaste ja teiste tähtsate tolmeldajate kokkupuudet neile kahjulike kemikaalidega.

3.2. Raskmetallijääkide tulemused erinevatelt maakasutusega aladelt

Raskmetallid on püsivad ja varjatud toksilisusega saasteained. Ka nende jääkide saastustasemetete hindamiseks on kasutatud mesilasi ja nende tooteid bioindikaatoritena. Mõned raskmetallide saastuse uuringud annavad ülevaate, kuidas erinevate maakasutuspiirkonnad mõjutavad raskmetallide kontsentratsiooni mesilastes ja nende toodetes.

Poolas tehti uuring raskmetallide, nagu kaadmium (Cd), plii (Pb), elavhõbe (Hg), alumiidium (Al), nickel (Ni), saastuse määramiseks, mille käigus koguti kahest erinevast proovivõtualalt (linnakeskkond ja ökoloogiliselt puhas ala) mesilasi. Analüüsitulemused näitasid, et linnakeskkonnast kogutud mesilastes olid raskmetallide, nagu Cd, Pb ja Al, kontsentratsioonid üldiselt kõrgemad võrreldes ökoloogiliselt puhta ala proovidega. Linnakeskkonnast kogutud mesilastes leitud Cd kontsentratsioon oli 0,02-3,19 mg/kg, Pb-l oli see 0,00-0,77 mg/kg ning Al 1,06-50,70 mg/kg. Ökoloogiliselt puhtalt alalt kogutud mesilaste Cd, Pb ja Al kontsentratsioonid olid järgmised: Cd 0,00-2,41 mg/kg, Pb 0,00-0,72 mg/kg, Al 0,00-50,17 mg/kg. Siiski leiti suuremad Mn ja Ni kontsentratsioonid just ökoloogiliselt puhtalt alalt pärit proovidest, võrreldes linnakeskkonna proovidega. Nende tulemuste põhjal võib järeldada, et linnakeskkonnades on suurem raskmetallide saastustase. Sõltuvalt keskkonna eripärast, võib mõningate metallide suuremat kontsentratsiooni leida just ökoloogiliselt puhta ala proovidest. [64]

Lõuna-Koreass viidi läbi elavhõbeda (Hg) ja plii (Pb) saastuse uuring kolmel erineval maastikul (mägine, põllumajanduslik, linnakeskkond). Iga piirkonna mesilast valiti välja kolm mesitaru, kust koguti 20 meemesilast ja 30 ml mett. Proovide analüüsimise tulemused näitasid, et linnakeskkonnas olid mõlema raskmetalli kontsentratsioonid nii mesilastes (Hg 0,051 mg/kg; Pb 0,489 mg/kg) kui ka meeproovides (Hg 0,665 mg/kg; Pb 0,130 mg/kg), kõige kõrgemad. Põllumajandusmaastiku proovide raskmetallide kontsentratsioonid olid suuremad kui mägiselt alalt kogutud proovidest, aga madalamad kui linnakeskkonna proovides. Nende tulemuste järgi saab järeldada, et nii linnakeskkonnas kui ka põllumajandusmaastikes on rohkem saastunud kui looduslike ja vähem kasutatavate aladega. [65]

Saudi Araabia ühest kuulsamast mesinduspiirkonnast, Meka piirkonnast, koguti mesilatest mesilasi ja mesilasvaha, et neid analüüsida 12 metalli (K, Ca, Na, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Cr) sisaldust. Proove koguti neljast erinevast piirkonnast (1 – maantee; 2 – linnastunud piirkond; 3 – tööstuspiirkond; 4 – ökoloogiliselt puhas piirkond). Igast proovivõtu tarust koguti vähemalt 100 mesilast ja mesilasvaha. Tööstuspiirkonna, linnastunud piirkonna ja maantee proovide metallide kontsentratsioonid olid kõrgeimad, samas kui ökoloogiliselt puhta piirkonna proovide tulemused näitasid madalamaid kontsentratsioone. Võrdlus kõigis uuritus piirkondade mesilaste ja vaha tulemuste vahel näitab, et mesilastes avastatud metallide kontsentratsioonid olid kõrgemad kui vahas, mis viitab mesilaste suuremale kokkupuutele saasteainetega just nendel aladel. [66]

Serbias tehtud uuringus kasutati mesilasi plii (Pb) ruumiliste ja ajaliste variatsioonide ning päritoluallikate kindlakstegemiseks. Proove koguti viiest erinevast asukohast (BG - linnapiirkond, PA - petrokeemiatööstus, PV - eeslinnapiirkond, MS - maapiirkond ja TPP - soojuselektrijaama piirkond). 2013.aastal koguti proove ainult petrokeemiatööstuspiirkonnast, 2014.aastal koguti proove kõigist asukohtadest ning 2015.aastal petrokeemiatööstuse ja eeslinnapiirkonnast. Kõrgeimad plii kontsentratsioonid mõõdeti petrokeemiatööstuse piirkonna 2013.aastal kogutud mesilastest ($4,0 \pm 1,9 \text{ mg kg}^{-1}$), madalaimad kontsentratsioonid mõõdeti aga sama piirkonna 2015.aasta proovidest ($0,324 \pm 0,055 \text{ mg kg}^{-1}$). 2014.aastal igast asukohast kogutud proovide mõõdetud plii kontsentratsioonid olid järgmised: petrokeemiatööstuspiirkonnast $1,09 \pm 0,43 \text{ mg kg}^{-1}$; eeslinnapiirkonnast $1,30 \pm 0,33 \text{ mg kg}^{-1}$; linnapiirkonnast $0,86 \pm 0,39 \text{ mg kg}^{-1}$; maapiirkonnast $0,69 \pm 0,13 \text{ mg kg}^{-1}$; soojuselektrijaama piirkonnast $0,53 \pm 0,16 \text{ mg kg}^{-1}$. Tulemuste järgi saab öelda, et petrokeemiatööstuspiirkond, linnapiirkond ja eeslinnapiirkond olid suurema Pb saastusega võrreldes maapiirkonna ja soojuselektrijaama piirkonnaga. [11]

Itaalias Molise piirkonnas koguti mesilasi ja meeproove aastatel 2017 ja 2018 viiest erinevast piirkonnast (A – Termoli linnapiirkonnast; B, C – Termoli tööstuspiirkonnast; D – Termoli põllumajanduspiirkonnast; E – Casacalenda oasist, saastumatult alalt). Neid proove analüüsiti, et määrata nendes metallide (Ba, Be, Cd, Co, Cr, Ni, Bb, Cu, Mo, V) esinemist. Analüüsi tulemused näitasid, et kõrgeimad keskmise kontsentratsiooniga raskmetallid, mis esinesid 2017.aastal kogutud mesilastes, olid Cu (suurim oli piirkonnas B: $176 \mu\text{g kg}^{-1}$, madalaim oli piirkonnas E: $18 \mu\text{g kg}^{-1}$), Cr (suurim oli piirkonnas C: $59 \mu\text{g kg}^{-1}$, madalaim oli piirkondades B ja E: $49 \mu\text{g kg}^{-1}$) ja Ni (suurim oli piirkonnas B: $49 \mu\text{g kg}^{-1}$).

kg⁻¹, madalaim oli piirkonnas E: 28 µg kg⁻¹). 2018.aastal kogutud mesilastes kõrgeimate keskmiste kontsentratsioonidega raskmetallid olid aga Ba (suurim oli piirkonnas C: 7776 µg kg⁻¹, madalaim oli piirkonnas E: 685 µg kg⁻¹) ja Cu (suurim oli piirkonnas D: 646 µg kg⁻¹, madalaim oli piirkonnas E: 152 µg kg⁻¹). Analüüsimisel selgus, et nii 2017.aasta kui ka 2018.aasta meeproovide kõrgeima kontsentratsiooniga raskmetall oli Cu. 2017.aasta suurim kontsentratsioon oli piirkonnas C (310 µg kg⁻¹), madalaim oli piirkonnas E (225 µg kg⁻¹) ning 2018.aasta proovide suurim Cu kontsentratsioon oli piirkonnas A: 519 µg kg⁻¹, madalaim oli piirkonnas D: 366 µg kg⁻¹. Proovide analüüsitulemused näitasid, kõige väiksema metallide saastusega oli Casacalenda oaasi saastumatu ala. See võib viidata sellele, et Casacalenda oaas on vähem mõjutatud inimtegevusest ja saastest. [68]

Nende uuringute linnakeskkonna proovid näitasid üldiselt kõrgeid raskmetallide kontsentratsioone. Nagu näiteks Poolas tehtud uuringus olid Cd, Pb ja Al kontsentratsioonid linnakeskkonnast kogutud mesilastes suuremad võrreldes neid ökoloogiliselt puhta ala proovidega [64]. Lõuna-Koreas linnakeskkonnast kogutud mesilastes ja mees olid Hg ja Pb kontsentratsioonid kõige kõrgemad [65]. Kõrgete metallide kontsentratsioonidega olid ka Saudi Araabia uuringu linnapiirkonna proovid [66]. Serbia uuringus kogutud linnapiirkonna proovid olid aga mõõduka plii kontsentratsiooniga, kui võrrelda neid sealsete teiste uuritud piirkonna proovidega [11]. Itaalia Termoli linnapiirkonnas olid 2018.aastal kogutud meeproovides kõrgeim Cu kontsentratsioon [68].

Põllumajandusmaastikelt kogutud proovid näitasid sageli kõrgeimaid saastetasemeid kui loodusliku ala proovid, aga madalamaid kui linnakeskkonna ja tööstuspiirkondade proovid. Näiteks Lõuna-Korea põllumajandusmaastikult kogutud proovides olid Hg ja Pb kontsentratsioonid madalamad kui linnakeskkonna proovides, kuid kõrgemad kui mägiselt alalt kogutud proovides [65]. Põllumajanduspiirkonnast kogutud proovid olid ka Saudi Araabia uuringus kõrgemate metallikontsentratsioonidega kui ökoloogiliselt puhta ala proovid [66].

Tööstuspiirkonnad olid raskmetallide kontsentratsiooni osas kõige saastunumad. Metallide kõrgeimate kontsentratsioonidega olid Saudi Araabia uuringus just tööstuspiirkonnast kogutud proovid [66]. Serbia petrokeemiatööstuse piirkonna proovid olid kõige kõrgemate Pb kontsentratsioonidega, eriti 2013.aastal kogutud proovides [11].

Ökoloogiliselt puhtad alad näitasid enamasti kõige madalamaid raskmetallide kontsentratsiooni. Nimelt Poola ökoloogiliselt puhtalt alalt pärit mesilased olid väiksemate Cd, Pb ja Al kontsentratsioonidega võrreldes neid tulemusi linnakeskkonna proovidega. Raskmetallide Mn ja Ni kontsentratsioonid olid aga suuremad just ökoloogiliselt puhta ala proovides (64). Nii Saudi Araabia ökoloogiliselt puhtast piirkonnast kogutud proovid kui ka Itaalia Casacalenda oasist kogutud proovid olid madalamate metallide kontsentratsiooniga kui teiste piirkonna proovid [66][68].

Kõik need uuringud näitavad oma tulemustega, et saastustase on kõrgem linnakeskkondade ja tööstuspiirkondades, millele järgnevad põllumajandusmaastikud ja lõpuks ökoloogiliselt puhtad alad. Need tulemused näitavad inimtegevuse mõju keskkonna saastumisele, eriti tööstuslike ja linnapiirkondades.

3.3. Mikroplastiku tulemused erineva maakasutusega aladelt

Mikroplastide levik on muutunud murettekitavaks keskkonnaprobleemisk. Mesilastooted, näiteks mesi ja õietolm, väärtuslikud toorained nii mesilastele endale kui ka inimestele. Nende saaduste saastumine mikroplastikuga võib mõjutada nende kvaliteeti ja ohutust. Viimastel aastatel on hakatud üha enam tähelepanu pöörama mikroplastiku saastustasemele mesilastoodetes. Taanis ja Šveitsis tehtud uuringud annavad mingi ülevaate erinevate maakasutus alade mikroplastiku saastusest.

Taanis viidi läbi mikroplastiku saastuse analüüs viies erinevas piirkonnas (1 – intensiivne põllumajanduslik ala; 2 – intensiivne põllumajanduslik ala, mida mõjutavad maanteed; 3 ja 5 – linnalähedane piirkond mere ääres, 4 – metsik looduslik ala), kasutades mesilasi, õietolmuproove ning mittebioloogilist passiivset proovikogujat APITrap. Tuvastatud osakeste arv APITrap proovi kohta oli 39-67 osakest, 5 g mesilaste proovis leidis 6-9 osakest ning 5 g õietolmusproovi kohta tuvastati 6-11 osakest. APITrapi kasutamisel olid tulemused ühtlasemad kui mesilaste ja õietolmuproovidega, seega olid APITrapi kasutamine usaldusväärsem. APITrap seadme abil leiti kõige väiksem kogus mikroplastikut looduslikust piirkonnast (39 osakest) ning kõike rohkem mikroplastiku osakesi leiti põllumajanduslikult alalt (67 osakest). [69]

Šveitsis uuriti viie erineva päritoluga meeproovidest mikroplastiku osakeste sisaldust. Proove koguti Šveitsi erinevates looduslikest (Graubünden, Ticino, Bern) ja linnapiirkondadest (Basel, Zug). Meeproovides leitud mikroplastiku osakesed määratleti ja rühmitati valgusmikroskoobi abil. Leitud osakesed rühmitati viite erinevasse klaasi. Proovidest tuvastati kokku 4550 musta osakest, 301 valget/läbipaistvat kiudu, 69 valget/läbipaistvat osakest, 56 värvilist kiudu ja 23 värvilist osakest. Kõige rohkem osakesi leiti Baseli linna meeproovist (2217 osakest), sellele järgnesid Berni meeproov 1439 osakesega ja Ticino meeproov 627 osakesega. Graubündeni meeproov (380 osakest) ja Zugi meeproov (336 osakest) sisaldasid märkimisväärselt vähem osakesi võrreldes teiste proovidega. Leitud osakeste keemiline koostis tuvastati Ramani ja Fourieri infrapunaspetspektroskoobi abil. Mustad osakesed, mida oli proovides kõige rohkem, tuvastati tahma või söena, mis ilmselt pärinesid mesinduses levinud suitsetajate kasutamisest. Enamik kiududest tuvastati tselluloosi või polüetüleentereftalaadina. Lisaks tuvastati väiksemaid kaasiga, polüsahhariidide või kitiiniga seotuid osakesi. Selle uuringu tulemuste põhjal ei täheldatud meeproovide märkimisväärselt saastust mikroplastikuga. [70]

Mõlema uuringu tulemused näitavad suuremat mikroplastikute osakeste esinemist linnapiirkondadest kogutud proovides võrreldes looduslike ja põllumajanduslike aladega. Põllumajanduspiirkonnad näitasid mõõdukast saastustaset. Loodusliku piirkonnad säilitasid kõige madalamad saastustasemed. [69][70]

3.4. PAH-ide tulemused erineva maakasutusega aladelt

Prantsumaal kasutati mesilasi bioindikaatoritena, et uurida nendes PAH7 (Benso[a]püreen, Benso[a]antseen, Benso[b]fluoranteen, Benso[j]fluoranteen, Benso[k]fluoranteen, Indeen[1,2,3-c,d]püreen ja Dibenso[ah]antseen) kontsentratsiooni taset. Selle uuringu jaoks koguti 36 erineva piirkondade (13 poolloodusliku, 14 põllumajandusliku, 7 linnapiirkonda) mesilatest mesilasi. Kokku analüüsiti 202 proovi, iga proov koosnes ligikaudu 500 mesilasest. Proovide PAH7 kontsentratsioonid olid järgmised: poolloodusliku päritoluga proovid sisaldasid 0-9,44 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, põllumajandusliku piirkonna proovid 0-12,59 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ja linnakeskkonna proovid 0,79-18,93 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Tulemused näitasid, et linnapiirkonna proovid

oluliselt rohkem saastunud PAH7-ga kui poolloodusliku piirkonna proovid. Põllumajanduspiirkonna proovide PAH7 kontsentratsioonid ei erinenud oluliselt kahest teisest piirkonnatüübist. [71]

Itaalias Molise piirkonna viiest erinevast piirkonnast (A – Termoli linnapiirkonnast; B, C – Termoli tööstuspiirkonnast; D – Termoli põllumajanduspiirkonnast; E – Casacalenda oasist, saastumatult alalt) kogutud mesilastes ja meeproovides analüüsiti peale raskmetallide ka PAH-ide sisaldust. 2017.aastal kogutud mesilaste proovide analüüsimisel selgus, et kõik otsitud PAH-id, välja arvatud PY, CHR, DBahA, BkFA ja BbFA, olid alla määramispiiri. PAH-ide suurimad kontsentratsioonid olid piirkonnas C (CHR: $3,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ ja BbFa: $2,6 \mu\text{g kg}^{-1}$). 2018.aasta mesilaste proovides tuvastatud PAH-id olid PY, BaP, BaA, BkFA, CHR, BbFA, BghiP, DBahA. Suurimad kontsentratsioonid olid piirkonnas E (BaP: $8,8 \mu\text{g kg}^{-1}$ ja BaA: $9,4 \mu\text{g kg}^{-1}$). 2017.aasta meeproovides tuvastati PAH-e (BaP, BaA, BkFA, CHR, IP, PY, BbFA, BghiP, DBahA) ainult piirkondades A, B, C ning piirkondades D ja E olid kõik PAH-id alla määramispiiri. Kõik leitud PAH-id olid suurima kontsentratsiooniga piirkonnas A. 2018.aasta meeproovides tuvastati PAH-e kõrgeimate kontsentratsioonidega piirkondades A ja C võrreldes piirkondadega B, D ja E. [68]

Selleks, et hinnata polütsükliliste aromaatsete süsivesikute saastet, kasutati Herzegovina piirkonnas läbiviidud uuringus mett bioindikaatorina. Kümme proovi koguti 2019.aastal kümnest erinevast proovivõtukohest. Kuus proovi koguti saastumatutelt aladelt, mis asusid tööstuspiirkondadest ja teedest eemal (proovid 2,4,5,6,9,10), ning neli proovi koguti saastunud piirkondadest: mõõdukalt saastunud alt (proov 7), tööstuspiirkonna lähedalt (proov 3), soojuselektrijaama lähedalt (proov 8) ja prügila lähedalt (proov 1). Meeproovides analüüsiti 16 PAH-i sisaldust. Enamus analüüsitud proovidest ei leitud PAH-e, kuid neljas proovis tuvastati madalad PAH-ide kontsentratsioonid. PAH-ide kontsentratsioonid olid 0,12 kuni $6,12 \mu\text{g/kg}$ mee kaalu kohta. Kõrgeimad kontsentratsioonid tuvastati meest, mis koguti tööstuspiirkonna ($12,58 \mu\text{gkg}^{-1}$) ja soojuselektrijaama ($5 \mu\text{gkg}^{-1}$) lähedalt. Madalate PAH-ide kontsentratsioonid tuvastati kahes meeproovis, mis olid kogutud saastamatutelt aladelt ($2,68 \mu\text{gkg}^{-1}$ ja $4,76 \mu\text{gkg}^{-1}$). [72]

Nigeerias uuriti plii (Pb) ja polütsükliliste aromaatsete süsivesikute (PAH) kontsentratsioone sealsetelt erineva maakasutusega aladelt kogutud meest. Meeproove koguti kahest maapiirkonnast (Enugu-Ezike ja Uzo-Uwani) ja kolmest linnapiirkonnast (Opi-Nsukka, Obollo ja 9th miles). Kokku koguti 25 meeproovi, kümme meeproovi pärines

maapiirkondadest ning viisteist proovi koguti linnapiirkondadest. Meeproovide tulemused näitasid, et Pb keskmine kontsentratsioon varieerus vahemikus 0,01-0,081 mg/kg. Kõrgeim pliiitase (0,081 mg/kg) tuvastati Opi-Nsukka linnapiirkonna mees. Madalam Pb kontsentratsioon tuvastati Uzo-Uwani maapiirkonnast kogutud mees. Meeproovide analüüsimisel tuvastati kokku 16 erineva PAH-i esinemist. Kõrgeim PAH4 kontsentratsioonitase avastati 9th miles piirkonna meest (3,22 mg/kg) ja madalaim kontsentratsioon leiti Uzo-Uwani piirkonna meest (0,0439 mg/kg). PAH8 ja $\Sigma B(a)P_{eq}$ kõrgeim kontsentratsioonid tuvastati samuti 9th miles piirkonna proovidest, vastavalt 3,32 mg/kg ja 1,31 mg/kg. Nende madalaimad kontsentratsioonid olid Uzo-Uwani piirkonna proovides (PAH8: 0,0439 mg/kg; $\Sigma B(a)P_{eq}$: 0,0977 mg/kg). PAH-ide tasemed varieerusid oluliselt erinevate proovivõtukohtade meeproovides. Linnapiirkonna proovid näitasid kõrgeimad kontsentratsioone võrreldes maapiirkonna proovidega. [73]

Üldiselt leiti linnapiirkondade proovidest kõrgeimad PAH-ide kontsentratsioonid. Prantsusmaa ja Nigeeria uuritud linnapiirkonnad näitasid kõrgeimad PAH-ide kontsentratsioone võrreldes sealsete poollooduslike ja maapiirkondadega [71][73]. Itaalia linnapiirkonna meeproovid olid samuti PAH-idega rohkem saastunud [68]. Need tulemused viitavad linnapiirkondade suuremale inimtegevuse intentsiivsusele ja tihedamale autoliiklusele, mis on paratamatult ühed PAH-ide allikad.

Samuti tööstuspiirkondades, eriti Itaalias ja Herzegovinas, täheldati küllaltki kõrgeid PAH-ide kontsentratsioone [68][72]. Tööstuspiirkondade tulemused ei ole üllatavad, kuna tööstuslik tegevus ja sellega kaasnevad jääkained on samuti ühed teadaolevad PAH-ide allikad.

Nende uuringute põllumajanduspiirkondade PAH-ide saastetasemed olid varieeruvad. Näiteks Prantsusmaa tulemustes ei olnud põllumajanduspiirkondade PAH7 kontsentratsioonid oluliselt erinevad sealsete poollooduslikest ja linnapiirkondadest [71]. Itaalias 2018.aastal kogutud põllumajanduspiirkonna D mesilaste proovid näitasid aga madalaid PAH-ide kontsentratsioone ning 2017.aasta meeproovis olid sama piirkonna PAH-ide kontsentratsiooniga alla määramispiiri [68]. Samuti Nigeeria tulemused PAH-ide kontsentratsiooni osas olid madalaimad maapiirkondades [73].

Üldiselt olid madalaimad PAH-ide kontsentratsioonidega alad poolloodusliku ja saastumatud alad. Prantsusmaa uuringu tulemustes ongi näha, et PAH7 kontsentratsioonid

olid madalaimad poolloodusliku ala proovides [71]. Itaalia saastumatu alalt (E) kogutud 2017.aasta mesilastes olid PAH-ide sisaldus alla määramispiiri, aga 2018.aasta sama ala mesilaste proovides oli PAH-ide kontsentratsioonitase kõrgeim [68]. Herzegovina saastumatult alalt kogutud proovid olid üldiselt PAH-ide kontsentratsiooniteta, aga kahes proovis tuvastati PAH-ide olemasolu, mille kontsentratsiooni tasemed olid madalad [72].

Üldiselt olid linnapiirkondade PAH-ide saastetasemed kõrgeimad, millele järgnesid tööstuspiirkondade PAH-ide kontsentratsioonid. Põllumajanduspiirkonnad ja saastumatud alad näitasid üldiselt madalaid PAH-i jääkide tasemeid, aga esines ka mõned variatsioonid. Nende uuringute saastetasemete erinevused erinevate maakasutusega alade vahel viitab inimtegevuse mõju keskkonnale. Kindlasti on vaja jätkata nende jääkainete seiret ja reguleerimist, et tegeleda saastuse vähendamise ja kaitsta meie ökosüsteemi.

3.5. Tulemused Euroopas

Saasteainete, nagu pestitsiidide, raskmetallide, mikroplastide ja PAH-ide, esinemine mesindustoodetes varieerub märkimisväärselt Lõuna-, Kesk-, ja Põhja-Euroopas. Need tulemused kajastavad piirkondlike keskkonningimuste ja põllumajandustavade erinevusi. Järgnevalt annan ülevaate erinevate Lõuna-Euroopa (Serbia, Itaalia, Hiipania), Kesk-Euroopa (Holland, Prantsusmaa, Saksamaa, Poola) ja Põhja-Euroopa (Soome, Eesti, Taani) riikides tehtud uuringutest, mis kirjeldavad erinevate keskkonnsaasteainete esinemist mesilastes ja nende toodetest. Peatükilõpus võrdlen Lõuna-, Kesk- ja Põhja-Euroopa riikide omavahelisi tulemusi.

3.5.1. Lõuna-Euroopa

Linnakeskkonnas mesinduse arengule kaasa aitamiseks tehti Serbias uuring, et saada rohkem teavet linnamesindus toodete saastumise kohta. Selles uuringus koguti mee (N=23), õietolmu (N=13) proove, et neid analüüsida mürgiste metallide, PAH-ide ja pestitsiidide suhtes. Lisaks võeti kuus nektari proovi, ekstraheerides seda töomesilaste kõhust. Kõik

proovid koguti Belgradi Ülikooli Põllumajandusteaduskonna eksperimentaalsest statsionaarsest mesitarust aastatel 2015 ja 2016. Mee proovid vastasid Euroopa ja Serbia regulatsioonide piiridesse pestitsiidide ja metallide (Pb, Cd, As, Cu, Zn, Fe) osas. Meeproovide tulemused viitasid sellele, et linnakeskkonnast kogutud mesi vastab metallide, PAH-ide ja pestitsiidide sisalduse poolest kehtivatele nõuetele ning ei kujuta endast suuremat ohtu. Õietolmu proovide tulemused näitasid kõrgeenenud Hg, Cr ja PAH-ide tasemeid, mis viitas õhusaastele. Pestitsiidide jäägid õietolmus jäid siisiki kvantifitseerimise piirist allapoole. Lillenekтари proovide metallide tasemed olid suhtelised sarnased mee omadega. [56]

Itaalias viidi läbi uuring, mille käigus jälgiti mesilasperesid aastal 2009 ja 2010, et koguda infot mesilaste üldise tervisliku seisundi kohta ja tuvastada peamiseid tegureid, mis mõjutavad mesilasperede hukkumist. Üleriigiliselt koguti mesilastarudest proove (mesilased, suur, mesilasvaha). Kokku leiti proovidest 34 erinevat pestitsiidi. Selles töös uuritud iga toimeaine minimaalne avastamise lävendi korral oli pestitsiidide suhtes positiivsete proovide koguprotsent mesilaste proovides 12%, suuriproovides 27% ja mesilasvahas 40%. Rohkem kui ühte jääki sisaldavaid proove leiti kõigis maatriksites, eriti mesilasvahas, millest kõige rohkem leiti ühes proovis neli toimeainet. Kõrgeim kontsentratsioonijääk mesilasvahas oli kumafos (12779 ng/g), suiras propamocarb (5616 ng/g) ja mesilastes flumetriin (452 ng/g). Proovide analüüsimisel täheldati saastustaseme vähenemist aastatel 2009 kuni 2010. [8]

Itaalias viidi läbi uuring aastatel 2015 kuni 2019, millekäigus koguti üleriigi surnud mesilasi, et neis analüüsida 150 pestitsiidi kontsentratsiooni. Surnud mesilasi koguti taru sissepääsu juurest või taru eest maapinnalt. Viie aasta jooksul koguti 696 proovi, iga proov koosnes 250-1000 surnusts mesilasest. Kokku leiti mesilasproovidest 63 erinevat toimeainet, kontsentratsioonidega vahemikus 0,1-134 665 ng/mesilane. Enamik uuritud proovidest (53%) olid positiivsed vähemalt ühe toimeaine suhtes ja sagely leiti rohkem kui üks jääk: 53% proovidest sisaldas vähemalt kahte erinevat jääkainet, 32% vähemalt kolm ning ühes erandlikus juhtumis Udine provintsis tuvastati koguni üheksa erinevat jääkainet. Kõige sagedasemad pestitsiidid, mida tuvastati mesilastes, oli insektitsiidid (49,2%), millest kõige levinum oli akaritsiid tau-fluvalinaat (38,2%). [6]

Selleks, et hinnata pestitsiidide ja raskmetallide (Cd, Cr, Ni, Pb) esinemist Kesk-Itaalia Marche piirkonna kümnest looduskaitsealal, kasutati bioindikaatoritena sealsetest mesilatest

kogutud elusaid ja surnud mesilasi ning mett. Uuring viidi läbi 2008. kuni 2010. aastal 11 proovivõtupunktis. Tarude korpuste alla paigutati spetsiaalsed kogumiskastid, et koguda pesakonnast väljavisatud surnud mesilasi. Korra nädalas loeti kokku surnud mesilaste arv ning kui see ületas kriitilise läve (250 mesilast nädalas proovikoha kohta) viidi need mesilased pestitsiidide laboratoorsele analüüsimisele. Kolme aasta jooksul ületas mesilaste suremus kriitilise läve vaid kahes erinevas kohas ühe korra, aga laboratoorsed analüüsid ei tuvastanud ühtegi pestitsiidi surnud mesilastes. Raskmetallide keskmiste kuuväärtuste võrdlemisel aastate lõikes täheldati märkimisväärseid erinevusi elavate mesilaste matriksis 2008.aastal Cd (2,799 mg/kg) ja Cr (4,678 mg/kg) puhul ning 2009.aastal Cd (2,799 mg/kg) ja Cr (4,679 mg/kg) osas. Meematriksis ilmnas see ainult 2010.aastal Ni (5,150) puhul. Siiski see uuring täheldas uurimiskohtade üldist head õhu kvaliteeti seoses pestitsiidide ja raskmetallidega, kuigi raskmetallide puhul esines mõningaid potentsiaalselt kriitilisi olukordi Cr osas. [10]

Hispaanias koguti erinevatest piirkondadest mesilasvaha proove, mida analüüsiti keskkonnamõjusid põhjustavate kemikaalide hindamiseks, kasutades GC-EI-TOF-MS meetodit. Viiekümnest vahaproovist tuvastati erinevaid jääkaineid. Veterinaarravimite jääke leiti 88% proovidest, ftalaade leiti 56% proovidest, PAH-e tuvastati 14% proovidest ning 6% proovidest sisaldas parabeeni. Kõige sagedasem proovides esinev veterinaarravimi jääk oli Coumaphos (38%). Kõige sagedasem ftalaad oli ftalhape butüülundetsüülester, sagedusega 28%. Leitud PAH-idest kõige sagedasema esinevusega oli 1,3-diisopropüül-naftaleen (DINP), seda esines 8% proovides. Selle uuringu tulemused näitavad erinevate püsivate keskkonnanõuaste jääkide esinemist mesilasvahas. [63]

3.5.2. Kesk-Euroopa

Hollandis valiti välja kolm erinevat tööstuspiirkonnaga kohta (Maastrich; Buggenum; Hoek van Holland), igasse kohta paigutati kolm mesilasvaha. Erinevate metallide (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V, Zn) saaste uurimiseks koguti tarudest mesilasi 2006.aastal juulist septembrini. Kõigi metallide puhul, välja arvatud Co, Sr ja V, ei tuvastatud olulisi erinevusi keskmise kontsentratsiooni osas erinevate asukohtade vahel. Üldiselt olid selle uuringu mõõdetud metallide kontsentratsioonid madalad ja vastasid sageli

kontsentratsioonivahemikele, mis on mõõdetud tavaliselt looduslikes kohtades. Kõrgemad kontsentratsiooni tasemed mesilastes olid Cu, Mn ja Zn võrreldes teiste uuringus leitud metallidega. [67]

Lääne-Prantsusmaal asuvatest kaheksateistkümnest mesitarust koguti kolme mesitaru maatriksi (õietolm, mesilased, mesi) proovid, et uurida neis plii (Pb) esinemist. Pb kontsentratsioonid erinevate maatriksite proovide vahel olid erinevad. 2% mesilastes, 30% meeproovidest ja 19% õietolmu proovidest olid Pb kontsentratsioonid alla määramisepiiri. Plii kontsentratsioonid mesilastes olid vahemikus 0,001-1,869 $\mu\text{g g}^{-1}$, õietolmus oli kontsentratsioon 0,004-0,798 $\mu\text{g g}^{-1}$, meeproovide oli see 0,004-0,378 $\mu\text{g g}^{-1}$. Meeproovide tulemused näitasid kõige madalamat saastustaset (keskmine = 0,047 $\mu\text{g g}^{-1}$) võrreldes mesilaste proovidega (keskmine = 0,223 $\mu\text{g g}^{-1}$) ja õietolmu proovidega (keskmine = 0,240 $\mu\text{g g}^{-1}$). [13]

Selleks, et pestitsiidikoormuse kõikumist paremini mõista, koguti 2018. aastal Lõuna-Saksamaa puuviljakasvatuses asuvast mesilast igapäevaselt õietolmu proove. Proove koguti 12. aprillist - 31. juulini (välja arvatud üheksal vihmasel päeval). Proove (102 õietolmuproovi) analüüsiti 262 pestitsiidi suhtes, kasutades mitme jäägi pestitsiidianalüüsi meetodit. Kokku tuvastati proovides 29 pestitsiidi (15 fungitsiidi, 12 insektitsiidi, 2 herbitsiidi). Ainult 13 igapäevasest õietolmuproovist ei sisaldanud ühtegi pestitsiidijääki, aga 89 õietolmuproovi sisaldasid ühte kuni kolmeteist jääki proovi kohta. Proovide analüüsitulemused ei näidanud ühegi avastatud pestitsiidide puhul mesilastele ägeda toksilisuse kontsentratsiooni esinemist. [59]

Poolas koguti 2014.-2015. aastal 343 elusa ja 74 mürgitusega mesilaste proovi ning neis analüüsiti 200 pestitsiidi ja metaboliidi jääke. Proove koguti kõigist kuueteistkümnest Poola provintsi mesilatest. Peaaegu kõik mesilad asusid mitmekesistes põllumajandusmetsastunud maastikel. Mürgitusega mesilaste proove koguti ametliku komisjoni poolt, kontrolliti 74 mürgitusega juhtumit. Nendel juhtudel näitasid mesilased mürgituse sümptomeid, nagu suur suremus (üle 1000) ning mesilaste ebanormaalne käitumine. Elusate mesilaste 44% proovidest leiti 48 erinevat pestitsiidijääki, peamiselt amitras metaboliit DMF (14% proovidest), kloropüriifo (12,2%) ja amitras metaboliit DMPF (10,5%). 99% mürgitunud mesilaste proovidest leiti 57 pestitsiidi ja metaboliidi jääki, peamiselt kloorpüriifosset, dimetoaati ja klotianidiini. Kokku tuvastati elusate ja mürgitusega mesilaste

proovidest 84 erinevat pestitsiidi. Keskmiselt sisaldas elusate mesilaste proovid $0,99 \pm 1,83$ ning mürgitusega mesilased proovid $3,99 \pm 3,00$ pestitsiidi või metaboliidi jääki. [60]

3.5.3. Põhja-Euroopa

Soomes viidi läbi uuring, mille eesmärgiks oli välja selgitada, kas pestitsiidijäägid mesilaste kogutud nektaris ja õietolmus ületavad kroonilise või ägeda toksilisuse taset, kui mesitarud paiknesid spetsiifiliste pestitsiididega töödeldud põldude lähedal. Uurimiskohtadeks valiti naaberomavalitsused Jokioinen ja Ypäjä. Vahetult enne esimest põldude pestitsiididega töötlemist paigutati kaks võrdselt tugevat mesilastaru (2019.aastal) või üks mesitaru (2020.aastal) igast uuringupõllust 5 meetri kaugusele. 2019.aastal kogutud õietolmu proove (23 proovi) analüüsiti 108 toimeaine suhtes ning 2020.aastal kogutud õietolmu (41 proovi) ja nektari (23 proovi) proove analüüsiti 110 toimeaine suhtes. Õietolmu proovidest, mis koguti 2019.aastal, tuvastati kokku viis toimeainet: lambda-tsühalotriini 3,2-7,8 µg/kg, tebukonasool 0,3-7,8 µg/kg, tiaklopriid 77,0-1484 µg/kg, asoksüstrobiin 3,3-3,8 µg/kg, indoksakarb 2,5 µg/kg. Lambda-tsühalotriini, millega kõiki põlde töödeldi mesitarude paigaldamise ajal, leiti kolmest proovist. 2020.aastal leiti õietolmust kolm toimeainet: tau-fluvalinaat 1,0-19,8 µg/kg, tiaklopriid 3,0-191,0 µg/kg, heksaklorobenseen 1,0 µg/kg. Tau-fluvalinaati tuvastati 8/41 analüüsitud proovist. Nektari proovidest ei leitud ühtegi analüüsitud toimeainet. Ükski õietolmust leitud toimeaine ei ületanud mesilaste suukaudset ägetat toksilisust. [57]

Eestis viidi läbi uuring, mille käigus koguti mesilastarudest erinevate maatriksite (õietolm, suir, mesi, amm-mesilased, vastsed) proove, et neid analüüsida põllumajanduses samaaegselt kasutatavate pestitsiidide esinemise suhtes. Proove koguti 2013.aastal 14 tarust ja 2014.aasta 19 tarust. Ühteteist taru kasutati proovide kogumiseks mõlemal aastal. Kokku koguti 140 proovi ning neid analüüsiti ainult Eestis tavaliselt kasutatavate pestitsiidide 47 toimeaine suhtes. Proovidest leiti 17 erinevat pestitsiidi toimeainet (5/21 herbitsiidist, 4/15 fungitsiidist, 8/10 insektitsiidist). Kõigist proovidest kokku oli kõige sagedamini tuvastatud tau-fluvalinaat (39 proovist), tiaklopid (36 proovist), tebuconazole (22 proovist) ja dimetoat (19 proovist). Erinevate maatriksites tuvastatud pestitsiidijääkide sisaldus oli erinev. Pääaegu kõik suira proovid (95,2%) olid saastunud 1-8 erineva pestitsiidiga ja

õietolmu (96,6%) proovid olid saastunud 1-6 pestitsiidiga. Meeproovid (69,6%) sisaldasid 1-3 ühendit, vastsed (43,6%) 1 või 2 ühendit ning amm-mesilased (61,0%) ainult 1 ühendit proovi kohta. [58]

APIStrip-põhine passiivne proovivõtu meetod on mesilastele ohutu ning võimaldab pikaajalist jälgimist ühe ja sama mesilaspere abil. Taanis tehtud uuringus paigutati 180 APIStrippi üheksasse mesilasse, et analüüsida neid 428 pestitsiidi suhtes. Lisaks koguti igast tarust kaks meeproovi ja üks vahaproov. APIStripides tuvastati kokku 75 erinevat jääki, mis 543 korral esinesid (keskmiselt iga APIStripi kohta 3 pestitsiidijääki, ühes APIStripis oli kuni 19 erinevat jääki). Enamus tuvastatud pestitsiidi olid fungitsiidid (32 jääki) või insektitsiidid (21 jääki). Pooled tuvastatud pestitsiidid (50,6%) esinesid vaid mõnel üksikul korral. Kõige sagedamini esinesid boskalid ja azoksüstrobiin (23-28% proovidest). Keskmise kontsentratsioon oli enamikul juhtudest alla 5 ng/APIStrip. Pestitsiidijääk tsüermethriin oli kõrgeima keskmise kontsentratsiooniga kuues APIStrip proovis (179 ng/APIStrip), millele järgnesid etofentsarb (22 ng/APIStrip) ja kloropüriifos (13 ng/APIStrip). Kümnest analüüsitud vahaproovist tuvastati 19 erinevat pestitsiidi. Enamasti jäid kontsentratsioonid vahemikku 0,5-5 µg/kg, välja arvatud DEET ja produlfokarb puhul (kuni 36 µg/kg). Analüüsitud 18 meeproovist tuvastati ainult viis erinevat pestitsiidijääki. Neist jääkidest kõige rohkem leiti tiaklopridi, mida tuvastati seitsmest meeproovis kontsentratsiooniga kuni 7,2 µg/kg. [61]

5.3.4. Euroopa tulemuste võrdlus

Võrreldes omavahel Lõuna-Euroopa riikide tulemusi, võib öelda, et Serbia uuringus keskkonnasaaste bioindikaatorina kasutatavad mesindustooded (mesi, õietolm, nektar) on saasteainetes suhteliselt puhtad, võrreldes Itaalia ja Hispaania uuringute tulemustega, mis mõlemad näitasid kõrgeid pestitsiidijääkide tasemeid, eriti mesilasvahast. Serbia õietolmu proovide tulemused näitasid kõrgeid Hg, Cr ja PAH-ide tasemeid ning pestitsiidijäägid jäid siiski määramispiirist allapoole. Täpsemalt Kesk-Itaalias tehtud uuringu tulemuste põhjal täheldati ka sealsete uurimiskohtade üldist head õhukvaliteeti seoses pestitsiidide ja raskmetallide osas, kuigi esines mõningaid kriitilisi olukordi Cr osas. Hispaanias läbiviidud uuringus tuvastati mitmes vahaproovist erinevaid jääkaineid, mille seas olid

veterinaarravimite jääke, ftalaadijääke, PAH-ide jääke ja parableeni jääke. Kokkuvõttes näitavad need tulemused kõrget saastustaset, eriti Itaalias ja Hispaanias. Serbia aga näitab madalat saastetaset. [56][6][8][10][63]

Võrreldes aga Kesk-Euroopa riikide omavahelisi tulemusi, saab öelda, et Hollandi mesindustooted näitavad madalaid metallide tasemeid. Prantsusmaal kogutud meeproovide tulemused näitasid madalaimat Pb saastustaset. Õietolmu provides oli Pb kontsentratsioon keskmine, mesilased olid aga suurima Pb kontsentratsiooniga. ja meeproove, Saksamaa igapäevaste õietolmuproovide tulemused näitasid õietolmu saastumist 1-13 pestitsiidijäägiga ühe proovi kohta. Poolast tehtud uuringu tulemused näitasid sealsete mesilaste tugevat saastumist mitmesuguste pestitsiididega. Kesk-Euroopa tulemused näitasid üldiselt madalaid metallide tasemeid, aga teatud piirkondades nagu Saksamaa ja Poola, leiti märkimisväärselt pestitsiidijääke. [67] [13] [59] [60]

Põhja-Euroopa kõigi riikide uuringud keskendusid pestitsiidide tuvastamisele, erinevate maatriksite abil. Soomes tuvastati õietolmuproovidest viis erinevat pestitsiidijääki, aga ükski leitud toimeained ei ületanud mesilaste suukaudset ägedat toksilisust, ning nektariproovidest ei leitud ühtegi otsitavat pestitsiidi toimeainet. Eestis kogutud erinevate mesindusmaatriksite (õietolm, suur, mesi, amm-mesilased, vastsed) provides tuvastati 17 erinevat pestitsiidi toimeainet, aga nende sisaldus oli maatriksites erinev. Peaaegu kõigi maatriksite puhul olid enamus proovidest saastunud ühe kuni mitme pestitsiidijäägiga. Ainult mesilasvastsete proovid olid alla poolte saastunud. Taanis kasutati passiivset proovivõtumeetodit APIStrip, mille proovidest tuvastati laialdane pestitsiidijääkide esinemine. Kokkuvõttes Põhja-Euroopa tulemused, saab öelda, et erinevaid pestitsiidijääke leiti kõigis piirkondades, kuid mitte ägeda toksilisuseni. [57][58] [61]

Kokkuvõttes kõigi Euroopa piirkondade tulemused, saab öelda, et mesindustoodete saastustase varieerub suuresti piirkonniti. Lõuna-Euroopa mesindustooted olid sagedamini saastunud, Kesk-Euroopas on saastetasemed varieeruvad ning Põhja-Euroopa mesindustooted on üldiselt puhtad või madala saastustasemega. Vaadates neid tulemusi oleks vaja teha täiendavaid piirkondlike keskkonnaseireid ning kehtestada regulatsioone, et kaitsta mesilaste tervist ning mesindussaaduste tarbimisohutus kogu Euroopas.

KOKKUVÕTE

Selle uurimistöö eesmärgiks oli välja selgitada erineva maakasutusega aladel paiknevatest mesitarudest kogutud proovidest leitud saasteained, kasutades selleks asjakohast teaduskirjandust. Töö tulemustes oli välja toodud erinevate riikide tulemused erineva maakasutusega aladel paiknevate mesitarudest kogutud proovidest leitud saasteained. Tulemustes leitud erinevad saasteained olid pestitsiidid, raskmetallid, mikroplastikud ja polütsükliised aromaatsed süsivesikud (PAH-id).

Erineva maakasutusega aladel asuvate mesitarude saastustasemed on erinevad. Tulemused näitasid, et põllumajandus- ja linnapiirkonnad on seotud suurema pestitsiidijääkide esinemisega mesindussaadustes, võrreldes looduslike piirkondadega. Kahjulike metallide saastustase erinevtes mesilastoodetes, on kõrgeim linnakeskkondade ja tööstuspiirkondades, millele järgnevad põllumajandusmaastikud ning lõpuks ökoloogiliselt puhtad alad. Mikroplastikute osakeste esinemine on suurem linnapiirkondadest kogutud

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] A.-M. Klein *et al.*, “Importance of pollinators in changing landscapes for world crops,” *Proc. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 274, no. 1608, pp. 303–313, Oct. 2006, doi: 10.1098/rspb.2006.3721.
- [2] N. Gallai, J.-M. Salles, J. Settele, and B. E. Vaissière, “Economic valuation of the vulnerability of world agriculture confronted with pollinator decline,” *Ecol. Econ.*, vol. 68, no. 3, pp. 810–821, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.ecolecon.2008.06.014.
- [3] Z. Can, O. Yildiz, H. Sahin, E. Akyuz Turumtay, S. Silici, and S. Kolayli, “An investigation of Turkish honeys: Their physico-chemical properties, antioxidant capacities and phenolic profiles,” *Food Chem.*, vol. 180, pp. 133–141, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.foodchem.2015.02.024.
- [4] “Global leading producers of honey worldwide 2022,” Statista. Accessed: May 22, 2024. [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/812172/global-top-producers-of-honey/>
- [5] Y. Vaknin, S. Gan-Mor, A. Bechar, B. Ronen, and D. Eisikowitch, “The role of electrostatic forces in pollination,” in *Pollen and Pollination*, A. Dafni, M. Hesse, and E. Pacini, Eds., Vienna: Springer, 2000, pp. 133–142. doi: 10.1007/978-3-7091-6306-1_7.
- [6] M. Martinello *et al.*, “A Survey from 2015 to 2019 to Investigate the Occurrence of Pesticide Residues in Dead Honeybees and Other Matrices Related to Honeybee Mortality Incidents in Italy,” *Diversity*, vol. 12, no. 1, Art. no. 1, Jan. 2020, doi: 10.3390/d12010015.
- [7] S. Girotti, S. Ghini, E. Maiolini, L. Bolelli, and E. N. Ferri, “Trace analysis of pollutants by use of honeybees, immunoassays, and chemiluminescence detection,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 405, no. 2, pp. 555–571, Jan. 2013, doi: 10.1007/s00216-012-6443-3.
- [8] C. Porrini *et al.*, “The Status of Honey Bee Health in Italy: Results from the Nationwide Bee Monitoring Network,” *PLOS ONE*, vol. 11, no. 5, p. e0155411, May 2016, doi: 10.1371/journal.pone.0155411.
- [9] M. Perugini, M. Manera, L. Grotta, M. C. Abete, R. Tarasco, and M. Amorena, “Heavy Metal (Hg, Cr, Cd, and Pb) Contamination in Urban Areas and Wildlife Reserves: Honeybees as Bioindicators,” *Biol. Trace Elem. Res.*, vol. 140, no. 2, pp. 170–176, May 2011, doi: 10.1007/s12011-010-8688-z.
- [10] S. Ruschioni *et al.*, “Biomonitoring with Honeybees of Heavy Metals and Pesticides in Nature Reserves of the Marche Region (Italy),” *Biol. Trace Elem. Res.*, vol. 154, no. 2, pp. 226–233, Aug. 2013, doi: 10.1007/s12011-013-9732-6.
- [11] N. M. Zarić, I. Deljanin, K. Ilijević, L. Stanisavljević, M. Ristić, and I. Gržetić, “Honeybees as sentinels of lead pollution: Spatio-temporal variations and source appointment

- using stable isotopes and Kohonen self-organizing maps,” *Sci. Total Environ.*, vol. 642, pp. 56–62, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.040.
- [12] C. Edo, A. R. Fernández-Alba, F. Vejsnæs, J. J. M. van der Steen, F. Fernández-Piñas, and R. Rosal, “Honeybees as active samplers for microplastics,” *Sci. Total Environ.*, vol. 767, p. 144481, May 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144481.
- [13] O. Lambert *et al.*, “Bees, honey and pollen as sentinels for lead environmental contamination,” *Environ. Pollut.*, vol. 170, pp. 254–259, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.envpol.2012.07.012.
- [14] M. Amorena *et al.*, “Monitoring of levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in bees caught from beekeeping: remark 1,” *Vet. Res. Commun.*, vol. 33, no. 1, pp. 165–167, Sep. 2009, doi: 10.1007/s11259-009-9283-7.
- [15] P. Hristov, B. Neov, R. Shumkova, and N. Palova, “Significance of Apoidea as Main Pollinators. Ecological and Economic Impact and Implications for Human Nutrition,” *Diversity*, vol. 12, no. 7, Art. no. 7, Jul. 2020, doi: 10.3390/d12070280.
- [16] S. A. M. Khalifa *et al.*, “Overview of Bee Pollination and Its Economic Value for Crop Production,” *Insects*, vol. 12, no. 8, Art. no. 8, Aug. 2021, doi: 10.3390/insects12080688.
- [17] A. Ullah *et al.*, “Viral impacts on honey bee populations: A review,” *Saudi J. Biol. Sci.*, vol. 28, no. 1, pp. 523–530, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.sjbs.2020.10.037.
- [18] H. R. El-Seedi *et al.*, “Honey Bee Products: Preclinical and Clinical Studies of Their Anti-inflammatory and Immunomodulatory Properties,” *Front. Nutr.*, vol. 8, Jan. 2022, doi: 10.3389/fnut.2021.761267.
- [19] “Why bees are essential to people and planet,” UNEP. Accessed: Nov. 14, 2023. [Online]. Available: <http://www.unep.org/news-and-stories/story/why-bees-are-essential-people-and-planet>
- [20] E. E. Zattara and M. A. Aizen, “Worldwide occurrence records suggest a global decline in bee species richness,” *One Earth*, vol. 4, no. 1, pp. 114–123, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.oneear.2020.12.005.
- [21] D. Panziera, F. Requier, P. Chantawannakul, C. W. W. Pirk, and T. Blacquière, “The Diversity Decline in Wild and Managed Honey Bee Populations Urges for an Integrated Conservation Approach,” *Front. Ecol. Evol.*, vol. 10, 2022, Accessed: Jan. 03, 2024. [Online]. Available: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fevo.2022.767950>
- [22] M. Greatti, R. Barbattini, A. Stravisi, A. G. Sabatini, and S. Rossi, “Presence of the a.i. imidacloprid on vegetation near corn fields sown with Gaucho® dressed seeds”.
- [23] “Bee emergency service team (BEST): Bee losses and mortality reports in Italy (2012-2014).” Accessed: May 23, 2024. [Online]. Available: <https://cris.unibo.it/handle/11585/550300>

- [24] T. G. M. Murashova E.A., “MAJOR FACTORS DETERMINING ACCUMULATION OF TOXIC ELEMENTS BY BEES AND HONEY PRODUCTS,” *Int. Trans. J. Eng.*, vol. Management, p. 11A03N: 114., 2020, doi: 10.14456/ITJEMAST.2020.54.
- [25] B. Bosancic, M. Zabic, D. Mihajlovic, J. Samardzic, and G. Mirjanic, “Comparative study of toxic heavy metal residues and other properties of honey from different environmental production systems,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 30, pp. 38200–38211, Oct. 2020, doi: 10.1007/s11356-020-09882-y.
- [26] H. V. V. Tomé *et al.*, “Frequently encountered pesticides can cause multiple disorders in developing worker honey bees,” *Environ. Pollut.*, vol. 256, p. 113420, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113420.
- [27] Y. Wang, Y. C. Zhu, and W. Li, “Interaction patterns and combined toxic effects of acetamiprid in combination with seven pesticides on honey bee (*Apis mellifera* L.),” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 190, p. 110100, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.110100.
- [28] M. M. Awad and R. B. Boone, “Assessment of Spatial Variations in Pesticide, Heavy Metal, and Selenium Residues in Honey Bee (*Apis mellifera* L.) Products,” *Sci*, vol. 5, no. 2, Art. no. 2, Jun. 2023, doi: 10.3390/sci5020024.
- [29] E. Crenna, O. Jolliet, E. Collina, S. Sala, and P. Fantke, “Characterizing honey bee exposure and effects from pesticides for chemical prioritization and life cycle assessment,” *Environ. Int.*, vol. 138, p. 105642, May 2020, doi: 10.1016/j.envint.2020.105642.
- [30] N. El Agrebi *et al.*, “Pesticide and veterinary drug residues in Belgian beeswax: Occurrence, toxicity, and risk to honey bees,” *Sci. Total Environ.*, vol. 745, p. 141036, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141036.
- [31] G. CELLI and B. Maccagnani, “Honey bees as bioindicators of environmental pollution,” *Bull Insectology*, vol. 56(1), Jan. 2003.
- [32] V. K. Dubey, S. Sahoo, B. Sujatha, and A. Das, “Impact of Heavy Metals on Honey Bees,” Feb. 2022.
- [33] M. Mititelu *et al.*, “Quality Control of Different Types of Honey and Propolis Collected from Romanian Accredited Beekeepers and Consumer’s Risk Assessment,” *Crystals*, vol. 12, no. 1, Art. no. 1, Jan. 2022, doi: 10.3390/cryst12010087.
- [34] C. Di Fiore *et al.*, “Honeybees as Bioindicators of Heavy Metal Pollution in Urban and Rural Areas in the South of Italy,” *Atmosphere*, vol. 13, no. 4, Art. no. 4, Apr. 2022, doi: 10.3390/atmos13040624.
- [35] Y. Al Naggar *et al.*, “Are Honey Bees at Risk from Microplastics?,” *Toxics*, vol. 9, no. 5, Art. no. 5, May 2021, doi: 10.3390/toxics9050109.
- [36] Y. Al Naggar *et al.*, “Chronic Exposure to Polystyrene Microplastic Fragments Has No Effect on Honey Bee Survival, but Reduces Feeding Rate and Body Weight,” *Toxics*, vol. 11, no. 2, Art. no. 2, Feb. 2023, doi: 10.3390/toxics11020100.

- [37] W. A. Azmi, Y. S. Ibrahim, M. N. Rosazan, M. I. I. Mamat, and S. T. Anuar, "Detection of Microplastics in Honey of Stingless Bee (*Heterotrigona Itama*) and Honey Bee (*Apis Mellifera*) from Malaysia." Rochester, NY, Nov. 14, 2023. doi: 10.2139/ssrn.4632805.
- [38] Y. Deng *et al.*, "Microplastic Polystyrene Ingestion Promotes the Susceptibility of Honeybee to Viral Infection," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 17, pp. 11680–11692, Sep. 2021, doi: 10.1021/acs.est.1c01619.
- [39] M. Murcia-Morales *et al.*, "Environmental assessment of PAHs through honey bee colonies – A matrix selection study," *Heliyon*, vol. 10, no. 1, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e23564.
- [40] J. Oteros *et al.*, "Building an automatic pollen monitoring network (ePIN): Selection of optimal sites by clustering pollen stations," *Sci. Total Environ.*, vol. 688, pp. 1263–1274, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.131.
- [41] S. Passarella *et al.*, "PAHs presence and source apportionment in honey samples: Fingerprint identification of rural and urban contamination by means of chemometric approach," *Food Chem.*, vol. 382, p. 132361, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2022.132361.
- [42] M. Perugini *et al.*, "Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Bees (*Apis mellifera*) and Honey in Urban Areas and Wildlife Reserves," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, no. 16, pp. 7440–7444, Aug. 2009, doi: 10.1021/jf9011054.
- [43] O. Lambert *et al.*, "Polycyclic aromatic hydrocarbons: Bees, honey and pollen as sentinels for environmental chemical contaminants," *Chemosphere*, vol. 86, no. 1, pp. 98–104, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.09.025.
- [44] S. Bogdanov, "Contaminants of bee products," *Apidologie*, vol. 37, no. 1, pp. 1–18, Jan. 2006, doi: 10.1051/apido:2005043.
- [45] M. Murcia Morales *et al.*, "Distribution of chemical residues in the beehive compartments and their transfer to the honeybee brood," *Sci. Total Environ.*, vol. 710, p. 136288, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136288.
- [46] "Pesticide Analysis of Bee and Bee Product Samples." Accessed: Jan. 09, 2024. [Online]. Available: <https://www.tandfonline.com/doi/epdf/10.1080/10408347.2010.490484?needAccess=true>
- [47] E. Mejías, T. Garrido, E. Mejías, and T. Garrido, "Determination of Pesticides Residues in Bee Products: An Overview of the Current Analytical Methods," in *Insecticides - Impact and Benefits of Its Use for Humanity*, IntechOpen, 2022. doi: 10.5772/intechopen.102541.
- [48] K. M. Kasiotis, C. Anagnostopoulos, P. Anastasiadou, and K. Machera, "Pesticide residues in honeybees, honey and bee pollen by LC–MS/MS screening: Reported death incidents in honeybees," *Sci. Total Environ.*, vol. 485–486, pp. 633–642, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.03.042.

- [49] H. B. Bradl, "Chapter 1 Sources and origins of heavy metals," in *Interface Science and Technology*, vol. 6, Elsevier, 2005, pp. 1–27. doi: 10.1016/S1573-4285(05)80020-1.
- [50] N. Tran, T. Lam, M. Hoang, and L. Nguyen, "Honeybee products as potential bioindicators of heavy metals contamination from Northern Vietnam," *Vietnam J. Biotechnol.*, vol. 18, pp. 373–384, Nov. 2020, doi: 10.15625/1811-4989/18/2/15086.
- [51] Y. Al Naggari, E. Naiem, M. Mona, and A. Seif, "Honey bees and their products as a bioindicator of environmental pollution with heavy metals," *MELLIFERA*, vol. 26, pp. 10–20, Sep. 2013.
- [52] P. Balzani, G. Galeotti, S. Scheggi, A. Masoni, G. Santini, and D. Baracchi, "Acute and chronic ingestion of polyethylene (PE) microplastics has mild effects on honey bee health and cognition," *Environ. Pollut.*, vol. 305, p. 119318, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.envpol.2022.119318.
- [53] S. Kavanagh, M. Henry, J. C. Stout, and B. White, "Neonicotinoid residues in honey from urban and rural environments," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 22, pp. 28179–28190, Jun. 2021, doi: 10.1007/s11356-021-12564-y.
- [54] J. Zawislak, G. Lorenz, J. Adamczyk, R. Wiedenmann, and N. K. Joshi, "Proportion of commodity crop pollens and pesticide contamination in honey bee diets in two different landscapes," *Environ. Adv.*, vol. 5, p. 100116, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.envadv.2021.100116.
- [55] M. Bergero, L. Bosco, A. Giacomelli, G. Angelozzi, M. Perugini, and C. Merola, "Agrochemical Contamination of Honey and Bee Bread Collected in the Piedmont Region, Italy," *Environments*, vol. 8, no. 7, Art. no. 7, Jul. 2021, doi: 10.3390/environments8070062.
- [56] M. S. Jovetić *et al.*, "Urban honey - the aspects of its safety," *Arch. Ind. Hyg. Toxicol.*, vol. 69, no. 3, pp. 264–274, Sep. 2018, doi: 10.2478/aiht-2018-69-3126.
- [57] L. Kaila *et al.*, "Pesticide residues in honeybee-collected pollen: does the EU regulation protect honeybees from pesticides?," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 29, no. 12, pp. 18225–18244, Mar. 2022, doi: 10.1007/s11356-021-16947-z.
- [58] R. Raimets *et al.*, "Pesticide residues in beehive matrices are dependent on collection time and matrix type but independent of proportion of foraged oilseed rape and agricultural land in foraging territory," *Chemosphere*, vol. 238, p. 124555, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124555.
- [59] C. Friedle, K. Wallner, P. Rosenkranz, D. Martens, and W. Vetter, "Pesticide residues in daily bee pollen samples (April–July) from an intensive agricultural region in Southern Germany," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 18, pp. 22789–22803, May 2021, doi: 10.1007/s11356-020-12318-2.
- [60] T. Kiljanek *et al.*, "Multiple pesticide residues in live and poisoned honeybees – Preliminary exposure assessment," *Chemosphere*, vol. 175, pp. 36–44, May 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.028.

- [61] M. Murcia-Morales, F. J. Díaz-Galiano, F. Vejsnæs, O. Kilpinen, J. J. M. Van Der Steen, and A. R. Fernández-Alba, “Environmental monitoring study of pesticide contamination in Denmark through honey bee colonies using APIStrip-based sampling,” *Environ. Pollut.*, vol. 290, p. 117888, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117888.
- [62] L. M. Chiesa *et al.*, “The occurrence of pesticides and persistent organic pollutants in Italian organic honeys from different productive areas in relation to potential environmental pollution,” *Chemosphere*, vol. 154, pp. 482–490, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.04.004.
- [63] M. M. Gómez-Ramos, A. I. García-Valcárcel, J. L. Tadeo, A. R. Fernández-Alba, and M. D. Hernando, “Screening of environmental contaminants in honey bee wax comb using gas chromatography–high-resolution time-of-flight mass spectrometry,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 5, pp. 4609–4620, Mar. 2016, doi: 10.1007/s11356-015-5667-0.
- [64] M. Tomczyk, G. Zaguła, C. Puchalski, and M. Dżugan, “Transfer of Some Toxic Metals from Soil to Honey Depending on Bee Habitat Conditions,” *Acta Univ. Cibiniensis Ser. E Food Technol.*, vol. 24, no. 1, pp. 49–59, Jun. 2020, doi: 10.2478/auaft-2020-0005.
- [65] G. Gizaw, Y. Kim, K. Moon, J. B. Choi, Y. H. Kim, and J. K. Park, “Effect of environmental heavy metals on the expression of detoxification-related genes in honey bee *Apis mellifera*,” *Apidologie*, vol. 51, no. 4, pp. 664–674, Aug. 2020, doi: 10.1007/s13592-020-00751-8.
- [66] D. M. Aljedani, “Revealing some Elements and Heavy Metals in Honeybee and Beeswax Samples Collected from Different Environments,” *Entomol. Appl. Sci. Lett.*, vol. 7, no. 4–2020, Art. no. 4–2020, 2020.
- [67] J. J. M. van der Steen, J. de Kraker, and T. Grotenhuis, “Spatial and temporal variation of metal concentrations in adult honeybees (*Apis mellifera* L.),” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 184, no. 7, pp. 4119–4126, Jul. 2012, doi: 10.1007/s10661-011-2248-7.
- [68] C. Di Fiore *et al.*, “Biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons, heavy metals, and plasticizers residues: role of bees and honey as bioindicators of environmental contamination,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 30, no. 15, pp. 44234–44250, Mar. 2023, doi: 10.1007/s11356-023-25339-4.
- [69] L. Cortés-Corrales *et al.*, “Evaluation of microplastic pollution using bee colonies: An exploration of various sampling methodologies,” *Environ. Pollut.*, vol. 350, p. 124046, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.envpol.2024.124046.
- [70] P. Mühlischlegel, A. Hauk, U. Walter, and R. Sieber, “Lack of evidence for microplastic contamination in honey,” *Food Addit. Contam. Part A*, vol. 34, no. 11, pp. 1982–1989, Nov. 2017, doi: 10.1080/19440049.2017.1347281.
- [71] P. Cochard, M. Laurie, B. Veyrand, B. Le Bizec, B. Poirot, and P. Marchand, “PAH7 concentration reflects anthropization: A study using environmental biomonitoring with

honeybees,” *Sci. Total Environ.*, vol. 751, p. 141831, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141831.

[72] M. Kazazic, M. Djapo-Lavic, E. Mehic, and L. Jesenkovic-Habul, “Monitoring of honey contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons in Herzegovina region,” *Chem. Ecol.*, vol. 36, no. 8, pp. 726–732, Sep. 2020, doi: 10.1080/02757540.2020.1770737.

[73] H. A. Ozoani, A. N. Ezejiolor, C. N. Amadi, I. Chijioke-Nwauche, and O. E. Orisakwe, “Safety of honey consumed in Enugu State, Nigeria: a public health risk assessment of lead and polycyclic aromatic hydrocarbons,” *Rocz. Państw. Zakładu Hig.*, vol. 71, no. 1, pp. 57–66, doi: 10.32394/rpzh.2020.0102.

LISAD

Lisa 1. Lihtlitsents lõputöö salvestamiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks ning juhendaja(te) kinnitus lõputöö kaitsmisele lubamise kohta

Mina, Eeva Varrik

(sünnipäev pp/kuu/aa 21.12.2001)

1. annan Eesti Maaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud lõputöö

SAASTEAINED MESINDUSSAADUSTES ERINEVA GEOGRAAFILISE ASUKOHA JA MAAKASUTUSEGA ALADEL,

mille juhendaja on Risto Raimets (PhD),

1.1. salvestamiseks säilitamise eesmärgil,

1.2. digiarhiivi DSpace lisamiseks ja

1.3. veebikeskkonnas üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile;

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Lõputöö autor

/allkirjastatud digitaalselt/

allkiri

Tartu, 2024

Juhendaja(te) kinnitus lõputöö kaitsmisele lubamise kohta

Luban lõputöö kaitsmisele.

Risto Raimets /allkirjastatud digitaalselt/

Tartu, 2024

(juhendaja nimi ja allkiri) (kuupäev)