

		korraldamine		
5. Lauri Jalukse, TÜ	PhD	Teadur, laboritevaheliste võrdlusmõõtmiste korraldamine.	-	0
6. Sergei Jurtšenko, TÜ	PhD	Proovide ettevalmistamine	-	1750.00
7. Merike Toome, PMK	PhD	Kvaliteedijuht, meetodikate praktiline rakendamine, võrdlusmõõmised	-	0
6. Kristina Virro, TÜ (aastal 2007)	MSc	Katsekoja direktor, logistika ja asjaajamine	-	0
Kokku				1750.00

B. Projektiga seotud abitöötajad:

1. Vladimir Shor, TÜ (2007)	Puudub	Analüüside teostamine, proovide ettevalmistamine	0.5	30000
2. Martin Vilbaste, TÜ (2007)	MSc	Seadmete hooldus	0.5	30000
3. Allan Künnapas, TÜ (2007)	MSc	Analüüside teostamine, proovide ettevalmistamine	0.5	10000
4. Ester Uibopuu, TÜ (2008)	Puudub	Laborant	0.2	12055.74
5. Marju Rosenthal, TÜ (2008)	MSc	Võrdlusmõõtmiste logistika	0.2	21198.77
6. Anneli Kruve, TÜ (2008)	MSc	Proovide ettevalmistamine, analüüside teostamine, maatriksieffektide uurimine	0.8	46759.70
7. tudeng (Anneli Kruve, Riin Rebane, Ragne Auling, Karin Kipper, Riin Rebane), TÜ (2007-2008)	Puudub	Abitööd, proovide ettevalmistamine	0.5	36700 (2007) 46987.33 (2008)
Kokku				233701.54

9. PROJEKTI KULUD RAHASTAMISPERIOODIL 811 526 krooni

	Kokku	Kulude jagunemine aastate kaupa				
		2004	2005	2006	2007	2008
Töötasud	235451.54				106700.00	128751.54
Sotsiaalmaks	77704.00				35211.00	42493.00
Töötuskindlustusmaks	706.35				320.10	386.25
Administreerimiskulud (max 20%)	137545.71				68063.00	69482.71
Kinnistute, hoonete ja ruumide majandamise kulud (max 20%)	0.00				0.00	0.00
Ostetud teenused	9710.49				101.00	9609.49
Lähetuskulud	4499.68				3058.30	1441.38
Muu erivarustus ja -materjal	172563.26				89610.69	82952.57
Masinad, seadmed	37256.25				37256.25	0.00
Muud kulud	12296.61				0.00	12296.61

Käibemaks laekunud lep. summalt	123792.11				61257.66	62534.45
Kokku	811526.00				401578.00	409948.00

Vt kulude põhjendusi lisas 1 [failid: kulude_pohjendus.pdf, kulude aruanne_2007.pdf, kulude aruanne_2008.pdf, rup_palk_2007.pdf, rup_palk_2008.pdf]

10. PROJEKTI ARUANNE (tehtud tööd, saadud uued teadmised ja tulemused jne):

Tulemuste kokkuvõte

Projekti tulemusena on Tervisekaitseinspektiooni Tartu laboris (TKI) ja Põllumajandusuuringute Keskuse laboris (PMK) kasutusele võetud kaasaegne proovide ettevalmistamise meetodika QuEChERS, mis võimaldab samaaegselt ja ökonoomselt ekstraheerida väga suurt hulka pestitsiidijääke. Käivitatud on meetodika Eestis laialdaselt kasutatava, kuid seni mitte analüüsitud pestitsiidi, Glüfosaat, analüüsimiseks. Määratud on 14 pestitsiidi analüüsimise maatriksiefektid kuni kümnes toiduainemaatriksis. Välja on töötatud kaks rutiinanalüüsilaboritele sobivat lähenemisviisi maatriksiefektide arvessevõtmiseks. Läbi on viidud kolm seminari ja õppust laboritöötajatele. Läbi on viidud on rahvusvaheline pestitsiidijääkide laboritevaheline võrdlusmõõtmine. Omandatud on olulisi teadmisi pestitsiidijääkide analüüsil esinevate maatriksiefektide kohta.

Detailne aruanne

Käesoleva projekti raames olid kavandatud järgmised tegevused (projekti taotlusest, alla joonitud):

1. Meetodika(te) väljatöötamine raskestimääratavate pestitsiidijääkide määramiseks (pestitsiidid, mille jääke Eestis seni ei määrata).

EÜ komisjoni 2007/225/EÜ [1] soovitatavas monitooritavate pestitsiidijääkide nimekirjas on 82 pestitsiidi. Nendest enamust määratakse Eestis Tervisekaitseinspektiooni Tartu laboris (TKI) ja/või Põllumajandusuuringute Keskuse laboris (PMK). Märgitud nimekiri võeti aluseks analüüsimiseks prioriteetsete pestitsiidijääkide väljaselgitamisel. Neist kõige olulisemaks on Glüfosaat (tuntud nimetuse Roundup all) selle laialdase kasutatavuse tõttu.

Glüfosaat on tuntud jääkide määramise probleemse poolest.

Mitteametlikuks standardmeetodiks Glüfosaadi määramisel teraviljast on ekstraheerimine veega, derivatiseerimine FMOC-Cl (9-fluoreenüülmetüül kloroformaat) abil ja LC-MS² analüüs [2]. See meetodika on aga äärmiselt kapriisne, mida kinnitasid ka käesolevas projektis saadud tulemused, ja seega tavalaborites rutiinkasutuseks ebasobiv.

Glüfosaadi määramiseks on soovitatud ka ionkromatograafilist meetodit [3]. Selle meetodi korral toimub Glüfosaadi ekstrakti on-line puhastamine polümeersel pöördfaaskolonnil, millele järgneb analüüs ionkromatograafilist režiimi kasutades. Meetodi kasutamiseks hangiti vajalikud spetsiifilised kolonnid ja kasutati lisa-kõrgsurvepumpa ning peristaltilist pumpa. Meetod saadi PMK-s tööle rakendatud kirjanduses kirjeldatud viisil. Lisaks taimse materjali analüüsimisele on PMK-l plaanis kasutada sama meetodit ka mullas sisalduvate Glüfosaadijääkide määramiseks. Sama meetodi kasutamine mulla ja taimse materjali analüüsimiseks lihtsustab oluliselt labori tööd.

Kuigi ionkromatograafiline meetod saadi tööle, on sellel siiski olulisi puudusi. Tehnilises mõttes on see meetod tülikas, kuna vajatakse spetsiifilisi kolonne ja lisaseadmeid, mille ühendamise on aeganõudev protseduur. Ka ei pruugi peristaltilise pumba automaatses režiimis töölesaamine võimalik olla. Lisaks ei võimalda ionkromatograafiline meetod AMPA (Glüfosaadi olulisim laguprodukt) määramist.

Seetõttu otsiti täiendavaid võimalusi Glüfosaadi määramiseks. Kuna Glüfosaat on oma olemuselt asendatud aminohape (N-fosfonometüül glütsiin), siis peaks tema derivatiseerimiseks sobima mitmed aminohapete derivatiseerimiseks kasutatavad reagentid (ka FMOC-Cl kasutatakse aminohapete derivatiseerimiseks). Kuna TÜ Katsekojas (TÜ) on juurutatud meetodika aminohapete määramiseks derivatiseerimisel DEEMM-iga (dietüül-etoksümetüleen malonaat) [4], siis prooviti ka seda kasutada Glüfosaadi derivatiseerimiseks. Selgus, et DEEMM-Glüfosaat derivaat ei ole kromatograafiliselt lahutatav derivatiseerimisreagenti jäägist. Kasutades mudelsüsteemina aminohappeid on praeguseks leitud meetod DEEMM-i liia kõrvaldamiseks. Selle meetodi kasutamine Glüfosaadi ja AMPA määramiseks seisab veel ees.

Glüfosaadi analüüsi temaatikaga tegeleb jätkuvalt magistrant Ragne Auling, kelle magistratöö põhiosaks on see analüüs (eeldatav kaitsmine on kevadel 2009). Derivatiseerimist DEEMM abil uurib doktorant Riin

Rebane.

Kui TÜ jõuab meetodika arendamisega piisavalt kaugemale, siis KBFI on avaldanud valmisolekut määramistulemuste võrdlemiseks Pickering Laboratories väljatöötatud kolonnijärgse derivatiseerimise meetodil saadud tulemustega.

Töö Glüfosaadi, AMPA ja teiste Eestis veel mitte-analüüsitavate pestitsiidide jääkide määramismetoodikate arendamiseks jätkub ka 2009. aastal.

2. Meetodika(te) kasutusulatuse laiendamine erinevatele puu-, juur- ja köögiviljadele.

TÜ-s on pestitsiidijääke analüüsitud enam kui 15 puu- ja köögiviljas kasutades proovide ettevalmistuseks võrdlevalt Luke'i, QuEChERS (*quick, easy, cheap, effective, rugged, safe*) ja MSPD (*matrix solid phase dispersion*) meetodeid [5]. Koostöös PMK-ga käivitati QuEChERS meetodi kasutamine ka teraviljaproovide puhul.

TÜ poolt läbi viidud uuringus [6] kasutati vilju erinevatest SANCO [7] poolt defineeritud viljade gruppidest (tsitruselised – sidrun, mugulviljad – küüslauk, teraviljad – rukis, *fruiting vegetable* -baklažaan, kaunviljad – uba, puuviljad - õun, marjad - jõhvikad). Proovide eeltöötuseks kasutati QuEChERS meetodit. Selgitati välja, et kõrgeimat maatriksiefekti põhjustab küüslauku maatriks.

Teravilja maatriksist analüüsiti Glüfosaati.

3. Proovide ettevalmistusmeetodite optimeerimine (ASE, column-switching, SPE vmt.).

ASE (kõrgsurve-vedelik-ekstraktsioon) meetodi kasutamine oli planeeritud Glüfosaadi ekstraheerimiseks teraviljast. Leiti, et ASE kasutamine sel eesmärgil ei ole põhjendatud, kuna ultraheli-ekstraheerimine annab piisavalt kõrge saagise.

Kolonnivahetuse (*column-switching*) ja *on-line* proovide ettevalmistuskolonniga tagasivoolutamine (*back-flushing*) on kasutusel Glüfosaadi ionkromatograafilise määramise meetodikas.

SPE (tahkefaasi ekstraktsioon) abil prooviti puhastada derivatiseeritud Glüfosaadi proove, kuid antud juhul see rahuldavaid tulemusi ei andnud.

MSPD (*matrix solid phase dispersion*) kasutati proovide ettevalmistusmeetodikate võrdluses [5] ja leiti, et uuringus kasutatud pestitsiidide korral tuleb eelistada QuEChERS meetodit.

QuEChERS meetodit proovide ettevalmistamiseks uuriti põhjalikult ekstraheerimise efektiivsuse (saagise) ja saadava ekstrakti puhtuse (maatriksiefektid) seisukohast [5,6,8]. Leiti, et see on optimaalne meetod rutiinanalüüsi teostatavate laborite jaoks. QuEChERS meetodi kasutamise alal anti väljaõpe TKI ja PMK töötajatele.

4. Meetodika(te) valideerimine.

Pestitsiidijääkide analüüsimetoodikate valideerimisel lähtutakse enamasti EL vastavatest soovistest [7], mis ei pööra aga piisavat tähelepanu maatriksi mõjudele. Maatriksiefektide arvesse võtmiseks soovitatakse kasutada kalibreerimist esinduslikus maatriksis. Sellisel lähenemisel on mitmeid miinuseid. Esiteks, kui maatriksiefekti mõju ei püüta vähendada, vaid seda lihtsalt arvesse võetakse, siis halvenevad oluliselt nii avastamis- kui ka määramispiir. Teiseks, nn esinduslikus maatriksis võivad maatriksiefektid olla oluliselt erinevad analüüsitava proovis esinevatest. TÜ-s läbi viidud uuringud kinnitavad, et maatriksiefektid võivad olla väga erinevad isegi sama vilja eri sortide vahel [5], mistõttu tõeliselt esindusliku maatriksi leidmine on sageli võimatu.

Aruteludel Risto Tanneriga (KBFI) jõuti järeldusele, et valideerimise protseduurid peavad olema oluliselt põhjalikumad. Igakülgne valideerimine ei pruugi aga olla võimalik rutiinanalüüsi teostatavates laborites. Seetõttu pakuti TÜ-s välja kaks uutset lähenemist: a) maatriksiefekti arvestamine mõõtemääramatuse ühe komponendina [6], b) lahjendamine kui maatriksiefekti vähendamise meetod [8]. Nende tööde tulemused koondatakse ühtseks materjaliks, millest pestitsiidijääkide analüüsi teostavad Eesti laborid saavad oma töös juhendada.

Valideerimise oluliseks osaks on analüüsitulemuste mõõtemääramatuse hindamine. TÜ-s töötati välja meetod mõõtemääramatuse hindamiseks pestitsiidijääkide LC-MS analüüsil. [9]

TÜ kompetentsust pestitsiidijääkide analüüsi valideerimisel näitab ka meetodika akrediteerimine EAK poolt 03.11.2008.

5. Väljatöötatud meetodika(te) ja vastava lisateabe jagamine toiduohutusega tegelevatele Eesti laboritele.

TÜ pestitsiidijääkide analüüsi alased tulemused on kättesaadavad projektis osalevatele laboritele (vt ülal). Samuti vahetatakse kogemusi Soome Tollilaboriga, käivitumas on koostöö Sloveenia Keskkonnakaitseinspeksiooniga.

Aastal 2007 käivitas Anneli Kruve pestitsiidijääkide analüüsimise (QuEChERS ja LC-MS) Helsingi Ülikooli analüütilise keemia laboris (prof. Tapio Kotiaho grupis). Koostöö Helsingi Ülikooliga pestitsiidijääkide määramisel mikrokiip-ioonallikaid kasutades jätkus ka 2008. aastal.

TÜ teeb koostööd ka LC-MS instrumentide tootjatega (Waters ja Agilent), selgitamaks välja nende instrumentide tugevaid ja nõrku külgi pestitsiidijääkide analüüsimisel. Firma Waters moodsat UPLC instrumenti kasutades selgitati välja, et kui silmas pidada maatriksiefekte siis ei anna UPLC olulisi eeliseid võrreldes tavalise HPLC-ga. Aja ja solventide kokkuvõtte on UPLC korral siiski märgatavad. Firma Agilent uusima ionallika (Jet Stream) katsetamisel leiti (esialgsed tulemused), et maatriksiefektid olid ligikaudu sama suured kui tavalist ESI ionallikat kasutades.

6. Võrdlusmõõtmiste korraldamine Eestis pestitsiidide jääke määravate laborite jaoks.

Võrdlusmõõtmine pestitsiidijääkide määramiseks algas novembris 2008. Proovid saadeti kolmele Eesti, ühele Soome ja ühele Sloveenia laborile (lisaks analüüsib proove ka TÜ ise). Võrdlusmõõtmiste raport valmib märtsis 2009.

Muud tegevused (sh projektiga kaudselt seotud)

2007

- Projektis osalevate laborite neli töötajat viibisid konverentsil „Agilent LC-MS Users Meeting” Almeria, Hispaania. Konverentsi põhiteemaks oli pestitsiidijääkide analüüs toiduainetes ja keskkonnas. Küllastati Almeria Ülikooli pestitsiidijääkide analüüsi laborit ja loodi kontakte vastava ala Euroopa laboritega.
- Eesti Teadusfondi grandiprojekti 7127 „Elektropihustusionisatsioon uurimine” raames pandi TÜ-s alus ainete ionisatsiooni efektiivsuse skaalale [10]. Nimetatud skaala võib tulevikus olla vahendiks LC-MS analüüsil esinevate maatriksiefektide arvesse võtmisel või vähendamisel.
- Projekti põhitäitja, TKI laborijuhataja Mari Reinik kaitses oma doktoritöö „Nitraadid, nitritid, N-nitrosoamiinid ja polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud toidus: analüütilised meetodid, sisaldused ning toidu kaudu saadavate dooside arvutus” (juhendaja Toomas Tenno).

2008

- Ivo Leito ja Anneli Kruve osalesid 8.-12.09.2008 Budapestis (Ungari) konverentsil MEFNM 2008 (International Conference on Metrology of Environmental, Food and Nutritional Measurements) [11].
- Jätkus ESI ionisatsiooni efektiivsuse skaala koostamine. Skaalasse on hõlmatud enam kui 20 ainet nende seas neli pestitsiidi.
- Projektiga seotud töötajad (Riin Rebane, Anneli Kruve, Karin Kipper) osalesid täiendkoolitusel rahvusvahelise konsortsiumi "Measurement Science in Chemistry" organiseeritud suvekoolis (5-18. august, 2008, Celje, Sloveenia). Suvetooli teemaks oli keemiliste analüüsides kvaliteedi tagamine.

Kirjandus.

1. Komisjoni soovitus, 3. aprill 2007, teraviljas ja teatavates muudes taimesaadustes sisalduvate ja nende pinnal esinevate pestitsiidijääkide piirnõrme järgimise tagamiseks mõeldud ühenduse 2007. aasta kooskõlastatud järelevalve programmi ning riiklike 2008. aasta järelevalveprogrammide kohta. <http://eur-lex.europa.eu/JOHtml.do?uri=OJ:L:2007:096:SOM:ET:HTML>
2. Maria Ibanez, Oscar J. Pozo, Juan V. Sancho, Francisco J. Lopez, Felix Hernandez. Re-evaluation of glyphosate determination in water by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1134 (2006) 51–55.
3. K. Granby, S. Johannesen, M. Vahl. Analysis of glyphosate residues in cereals using liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS/MS). *Food Additives and Contaminants*, 20(8), (2003), 692–698.
4. Riin Rebane, Koit Herodes. Evaluation of the Botanical Origin of Estonian Uni- and Polyfloral Honeys by Amino Acid Content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(22), (2008)

10716–10720. [veebis ilmunud, DOI: 10.1021/jf8018968]

5. Anneli Kruve, Allan Künnapas, Koit Herodes, Ivo Leito. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1187 (2008) 58–66.
6. Anneli Kruve, Koit Herodes, Ivo Leito. Electrospray ionization matrix effect as an uncertainty source in LC/ESI/MS pesticide residue analysis. *The Journal of AOAC INTERNATIONAL*, (saadetud avaldamiseks).
7. Method Validation and Quality Control procedures for Pesticide Residues (Doc. SANCO/2007/3131) http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/publications_en.htm
8. Anneli Kruve , Ivo Leito, Koit Herodes. Combating matrix effects in LC/ESI/MS: the extrapolative dilution approach. *Journal of Chromatography A*, (saadetud avaldamiseks).
9. Allan Künnapas, Koit Herodes, Ivo Leito. Determination of Polar Pesticides by Liquid Chromatography Mass Spectrometry. Majcen, Nineta; Taylor, Philip (Toim.). *Practical Examples on Traceability, Measurement Uncertainty and Validation in Chemistry (112 - 144) (2007).European Communities*
10. Ivo Leito, Koit Herodes, Merit Huopolaianen, Kristina Virro, Allan Künnapas, Anneli Kruve, Risto Tanner. Towards the electrospray ionization mass spectrometry ionization efficiency scale of organic compounds. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 22(3), (2008), 379-384.
11. Anneli Kruve, Koit Herodes, Ivo Leito. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography-mass spectrometry. *Stendiettekanne konverentsil MEFNM 2008 (International Conference on Metrology of Environmental, Food and Nutritional Measurements) 8.-12.09.2008 Budapest (Ungari)*

11. LÜHIKOKKUVÕTE (Summary - kokkuvõte inglise keeles kuni 2 lk)

As a result of the project Agricultural Research Centre (ARC) and Tartu Laboratory of Health Protection Inspectorate (HPI) have adopted QuEChERS sample preparation method. This method can be applied to simultaneous analysis of many pesticide residues in various matrices. Furthermore, it is easy to perform and economical in terms of time and solvents.

Method for analysis of Glyphosate, a pesticide widely used in Estonia, but so far not analysed, residues has been implemented. The method makes use of column-switching technique: sample is preconcentrated on a polystyrene based reversed phase and analysed by ion chromatography – mass spectrometry. Development of a method, which enables simultaneous determination of Glyphosate and AMPA (principal metabolite of Glyphosate), is in progress.

Matrix effects of 14 pesticides in up to ten food matrices have been determined. Two methods to account for matrix effects have been proposed. The methods are suitable for use in routine analysis laboratories. [1,2]

Three seminars for analytical laboratory workers have been conducted by Testing Centre of University of Tartu (UT).

Interlaboratory Comparison Measurement Pest-1 for pesticide residues in food has been organized by UT. The samples have been sent to four Estonian laboratories and two foreign laboratories (Finnish Customs Laboratory and Environmental Protection Inspectorate of Slovenia).

Other activities

- Ivo Leito and Anneli Kruve participated in MEFNM 2008 (International Conference on Metrology of Environmental, Food and Nutritional Measurements), 8.-12.09.2008, Budapest (Hungary) [3].
- Measurement of relative ESI ionization efficiencies for the ESI ionization efficiency scale has been continued. More than 20 substances are incorporated into the scale, including four pesticides.
- Employees of the project (Riin Rebane, Anneli Kruve, Karin Kipper) participated in the summer school organized by international consortium "Measurement Science in Chemistry" (5-18. august, 2008, Celje, Slovenia). The summer school concentrated on the quality assurance of chemical measurements.

References

1. Anneli Kruve, Koit Herodes, Ivo Leito. Electrospray ionization matrix effect as an uncertainty source in LC/ESI/MS pesticide residue analysis. *The Journal of AOAC INTERNATIONAL*, (submitted).

2. Anneli Kruve, Ivo Leito, Koit Herodes. Extrapolative dilution as an effective quantitation method to account for matrix effects in pesticides LC/ESI/MS analyses. The Journal of AOAC INTERNATIONAL, (submitted).
3. Anneli Kruve, Koit Herodes, Ivo Leito. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography-mass spectrometry. Poster at MEFNM 2008 (International Conference on Metrology of Environmental, Food and Nutritional Measurements) 8.-12.09.2008 Budapest (Hungary)

12. PROJEKTIGA HAAKUVAD TEADUSTEEMAD, GRANDID, DOKTORI- JA MAGISTRITÖÖD, JÄRELDOKTORITE UURIMISTEEMAD, LEPINGUD, PATENDID:

- Allan Künnapas, magistrikraad (teaduskraad), 2007, (juh) Koit Herodes, Pestitsiidijääkide LC-MS analüüsi proovi ettevalmistusmeetodikate võrdlemine, Tartu Ülikool, Füüsika-keemiateaduskond
- Anneli Kruve, magistrikraad, 2007, (juh) Ivo Leito, Koit Herodes, Maatriksiefektid pestitsiidide LC/ESI/MS analüüsil. Proovide ettevalmistusmeetodite võrdlus, Tartu Ülikool, Füüsika-keemiateaduskond
- Ragne Auling, magistratöö, eeldatav kaitsmine 2009, (juh) Koit Herodes, Glüfosaadi ja AMPA jääkide analüüsimetoodika väljatöötamine, Tartu Ülikool, Loodus- ja tehnoloogiategaduskond
- Allan Künnapas, doktoritöö, eeldatav kaitsmine 2011, (juh) Koit Herodes, Isotooplahjenduse meetod orgaaniliste saasteainete LC-MS analüüsil, Tartu Ülikool, Loodus- ja tehnoloogiategaduskond
- Anneli Kruve, doktoritöö, eeldatav kaitsmine 2011, (juh) Koit Herodes, Maatriksiefektide uurimine pestitsiidijääkide LC-MS analüüsil, Tartu Ülikool, Loodus- ja tehnoloogiategaduskond
- Eesti Teadusfondi grant ETF7127 „Elektropihustusionisatsiooni uurimine” (vastutav täitja: Koit Herodes, kestus: 01.01.2007-31.12.2010, 2007 ja 2008 aasta finantseering: 232800.00 kr.)

13. KOOSTÖÖ (lepingud, konverentside korraldamine, töötamine välisriikides jne):

- Anneli Kruve töötas ja õppis 2007. a sügissemestril Helsingi Ülikoolis, mille analüütilise keemia laboris juurutas LC-MS meetodika pestitsiidijääkide määramiseks.
- Anneli Kruve töötas ja õppis 2008. a suvel Helsingi Ülikoolis, mille analüütilise keemia laboris ta uuris mikrokiip-APCI ja -APPI ionallikate kasutamist pestitsiidijääkide LC-MS analüüsiks.
- Koostöö firma Waters. Kevadel 2008 andis firma Waters TÜ Katsekojale testimiseks UPLC instrumendi koos kolonnidega. Testimise eesmärkideks seati pestitsiidijääkide kromatograafilise lahutuse uurimine ning UPLC-MS analüüsil esinevate maatriksiefektide võrdlemine HPLC süsteemiga.
- 19.06.2008 korraldas TÜ Katsekoda seminari kõrgefektiivse vedelikkromatograafia (HPLC) meetodiarendusest ja kolonnide valikust. Seminaril esinesid ettekannetega Liisa Kanner, Esa Lehtorinne (mõlemad firmast Waters) ja Koit Herodes (TÜ Katsekoda). Kuulajaid oli kokku 25.
- Novembris-detsembris 2008 korraldas TÜ Katsekoda pestitsiidijääkide võrdlusmõõtmise Pest-1. Proovid saadeti kolmele Eesti, ühele Soome ja ühele Sloveenia laborile. Võrdlusmõõtmiste raport valmib märtsis 2009.
- Alustati koostööd firma Agilent uurimislaboriga Waldbronnis (Saksamaa) nende uudse elektropihustuse ionallika (ESI) Jet Stream pestitsiidijääkide analüüsil ilmnevate maatriksiefektide uurimiseks. Anneli Kruve käis seadmega katseid läbi viimas veebruaris 2009.

14. TEEMA RAAMES ILMUNUD PUBLIKATSIOONID:

1. **Allan Künnapas, Koit Herodes, Ivo Leito. Determination of Polar Pesticides by Liquid Chromatography Mass Spectrometry. Majcen, Nineta; Taylor, Philip (Toim.). Practical Examples on Traceability, Measurement Uncertainty and Validation in Chemistry (112 - 144) (2007).European Communities**
2. **Anneli Kruve, Andrea Lamos, Jekaterina Kirillova, Koit Herodes. Pesticides in commercially available oranges and evaluation of potential washing methods. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry, 56(3), (2007) 134 - 141.**
3. **Anneli Kruve, Allan Künnapas, Koit Herodes, Ivo Leito. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography-mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 1187 (2008) 58-66.**
4. **Anneli Kruve, Koit Herodes, Ivo Leito. Electrospray ionization matrix effect as an uncertainty source in LC/ESI/MS pesticide residue analysis. The Journal of AOAC INTERNATIONAL, (saadetud avaldamiseks).**

5. **Anneli Kruve , Ivo Leito, Koit Herodes. Combating matrix effects in LC/ESI/MS: the extrapolative dilution approach. Journal of Chromatography A, (saadetud avaldamiseks).**
6. **Anneli Kruve, Koit Herodes, Ivo Leito. Optimization of ESI and MS parameters in pesticide LC/ESI/MS analyzes. The Journal of AOAC INTERNATIONAL, (käsikiri valmimas).**
7. **Anneli Kruve, Koit Herodes, Ivo Leito. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography-mass spectrometry. Stendiettekanne konverentsil MEFNM 2008 (International Conference on Metrology of Environmental, Food and Nutritional Measurements) 8.-12.09.2008 Budapest (Ungari)**
8. **Riin Rebane, Koit Herodes. Evaluation of the Botanical Origin of Estonian Uni- and Polyfloral Honeys by Amino Acid Content. Journal of Agricultural and Food Chemistry , 56(22), (2008) 10716–10720. [veebis ilmunud, DOI: 10.1021/jf8018968]**
9. **Ivo Leito, Koit Herodes, Merit Huopolaianen, Kristina Virro, Allan Künnapas, Anneli Kruve, Risto Tanner. Towards the electrospray ionization mass spectrometry ionization efficiency scale of organic compounds. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 22(3), (2008), 379-384.**

15. Teema juht (ees- ja perekonnanimi): Koit Herodes	Allkiri:	Kuupäev:
Tellijä esindaja kinnitus aruande õigsuse kohta (ees- ja perekonnanimi):	Allkiri:	Kuupäev:

Täidab põllumajandusteaduste nõukogu

Nõukogu esimees:	Allkiri:	Kuupäev:
-------------------------	-----------------	-----------------

Põllumajandusteaduste nõukogu hinnang tehtud tööle:

⁵Projekti lõpparuande täitmise juhend on kättesaadav Põllumajandusministeeriumi koduleheküljel <http://www.agri.ee/>