

**ЭКОНОМИЧЕСКАЯ КОМИССИЯ ОБЪЕДИНЕННЫХ НАЦИЙ ДЛЯ  
ЕВРОПЫ  
КОНВЕНЦИЯ О ШИРОКОМАСШТАБНОМ ТРАНСГРАНИЧНОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ  
ВОЗДУХА**

Международная совместная программа по оценке и мониторингу  
влияния загрязнения воздуха на леса

## **РУКОВОДСТВО**

по  
методам и критериям согласованного отбора проб, оценки,  
мониторинга и анализа влияния загрязнения воздуха на леса

### **Часть IV**

## **Отбор проб и анализ хвои и листвы**



## СОДЕРЖАНИЕ

|          |   |          |
|----------|---|----------|
| <b>1</b> | <b>Введение</b>   | <b>3</b> |
| <b>2</b> | <b>Отбор проб</b>   | <b>3</b> |
| 2.1      | Частота и сроки отбора проб   | 3        |
| 2.2      | Количество деревьев, отобранных для сбора и анализа образцов листвы | 4        |
| 2.3      | Выбор учетных деревьев  | 4        |
| 2.4      | Выбор листвы и хвои   | 5        |
| 2.5      | Ориентация  | 5        |
| 2.6      | Количество собираемого материала                                    | 5        |
| 2.7      | Методы отбора проб  | 6        |
| 2.8      | Предварительная обработка образцов (до отправления в лабораторию)   | 6        |
| <b>3</b> | <b>Химический анализ</b>  | <b>6</b> |
| 3.1      | Обработка перед анализом  | 6        |
| 3.2      | Элементы, содержание которых следует определить                     | 7        |
| 3.3      | Сжигание (или озоление) и анализ                                    | 7        |
| <b>4</b> | <b>Оценка результатов анализа</b>                                   | <b>8</b> |
| <b>5</b> | <b>Использованная литература</b>                                    | <b>8</b> |

## Приложения

*Приложение 1: Выбор хвои*

*Приложение 2: Методы анализа*

*Приложение 3: Формы*

*Приложение 4: Пояснения*

*Разработано:*

Экспертами по листве

Klaus Stefan & Hannu Raitio & Ulrich Bartels & Alfred Fürst

Доработано 05/2000



## 1. Введение

Целью оценки состояния лесов является мониторинг санитарного состояния лесов, обнаружение внутренних трендов и пространственных моделей. Понимание причин изменений возможно лишь при наличии дополнительных параметров других компонентов экосистемы. Состояние питания деревьев часто является индикатором процессов, идущих на экосистемном уровне.

Непосредственной причиной ухудшения состояния дерева может быть недостаток минеральных питательных веществ, который также усугубляет вредное влияние загрязнения атмосферы. Высокая концентрация отдельных элементов в тканях листвы или хвои может быть признаком интоксикации или высоких уровней загрязнений воздуха. Неблагоприятные химические условия в корнеобитаемой зоне почвы может привести к дисбалансу в потреблении питательных веществ и к последующему нарушению питания растений.

Таким образом, отбор проб хвои и листвы почвы и их анализ, является весьма важным. Анализ следует проводить регулярно, чтобы установить потенциальную зависимость между изменениями состояния насаждения и изменениями статуса питания. В ходе исследований средней или сильной интенсивности (см. ниже) отбор проб листвы должен быть достаточно частым, чтобы выявить тренды минерального питания деревьев, исключив влияние на концентрацию элементов межгодовых флюктуаций.

## 2. Отбор проб

Для каждого пробного участка следует проводить необходимую информацию по внесению удобрений, известкованию и т.п. Следует также отметить детали относительно того, какой тип удобрения был использован, его количество и год применения.

### Частота и сроки отбора проб

- *Уровень I:* анализ листвы на участках этого уровня необязателен; если в какой-либо стране решено провести подобные исследования, рекомендуется отбирать пробы и анализировать их, как минимум, каждые 10 лет параллельно с почвенными исследованиями.
- *Уровень II:* анализ листвы обязателен. Отбор проб и анализ следует проводить, как минимум, каждые 2 года.

Листопадные виды (включая лиственницу): образцы листвы следует собирать во второй половине вегетационного периода в то время, когда новые листья полностью развились, и перед самым началом осеннего пожелтения и старения.

Вечнозеленые виды: образцы следует собирать в период покоя.

В каждой стране для всех регионов и внутри них - для равнинных и горных участков - рекомендуется определить наиболее подходящие сроки сбора и анализа образцов листвы различных видов и придерживаться этих сроков.

### **Количество деревьев, отобранных для сбора и анализа образцов листвы**

- *Уровень I:* рекомендуется собирать образцы, как минимум, с 3-х деревьев каждой из основных лесообразующих пород. Смешанную пробу получают путем смешения равных количеств высушенного материала каждого образца (если три дерева анализируются отдельно, рассчитывают среднее значение для каждого элемента).
- *Уровень II:* образцы листвы собирают, по крайней мере, с 5 деревьев каждого из основных видов, образующих древостой на участке, но с точки зрения статистики рекомендуется отбирать образцы с большего количества деревьев; эти 5 образцов хранятся отдельно в разных пакетах; для анализа формируют смешанную пробу - смесь равных количеств материала всех пяти образцов (если по каждому из 5 деревьев делается отдельный анализ, для каждого элемента рассчитывают среднее значение).

### **Выбор учетных деревьев**

Учетные деревья, необходимые для отбора проб (3 или 5) отбираются таким образом, чтобы:

- деревья были распределены по всей площади участка или вокруг него, если насаждение можно на достаточно большой территории считать однородным (см. ниже);
- деревья относились к преобладающим или доминантным классам (в насаждениях с сомкнутым пологом) или к деревьям с высотой, отклоняющейся не более чем на 20 % от средней высоты (в насаждениях с разреженным пологом);
- деревья находились поблизости от мест, где для анализа были взяты пробы почвы. Однако нужно следить за тем, чтобы при сборе образцов почвы не повредить главные корни учетных деревьев;
- деревья не были теми деревьями, у которых оценивается крона; это позволяет избежать потерь листвы, которые могут быть вызваны отбором образцов; если состояние насаждения и участок однородны на площади большей чем площадь пробы, на которой оценивалось состояние крон, то учетные деревья рекомендуется отбирать вне этой пробы;
- состояние учетных деревьев должно отражать средний уровень дефолиации на пробе ( $\pm 5\%$  дефолиации) на момент отбора;
- в случае усыхания учетного дерева выбирают новое учетное дерево, при этом используют критерии отбора, упомянутые выше.

В течение ряда лет листва будет собираться с одних и тех же деревьев, поэтому они должны быть пронумерованы. Для видов у которых кроны невелики и слишком

мало хвои (или листвы), разрешается чередовать для отбора поб 2 выборки на которые следует разделить 5 учетных деревьев (для исследований II уровня), чтобы избежать повреждения учетных деревьев. Каждая из этих выборок должна отвечать вышеупомянутым требованиям.

### Выбор листвы и хвои

Очень важно, чтобы собранные листья или хвоя развивались в условиях полного освещения. В целом, у вечнозеленых видов для оценки уровня концентрации питательных веществ наиболее пригодны хвоя или листья текущего года, но для ряда элементов может быть интересно сравнение их концентрации в старой хвое с концентрацией в хвое текущего года.

Собирать листья или хвою нужно в верхней трети кроны, однако следует избегать сбора хвои самых первых мутовок хвойных; в тех насаждениях, где можно легко различить разные мутовки, рекомендуется отбирать для анализа хвою тех из них, которые расположены между седьмой и пятнадцатой мутовками.

У листопадных видов и лиственниц собирают листву или хвою текущего года.

Для вечнозеленых видов сбор хвои или листвы как текущего года так и второго года (нынешний год + 1) (см. Приложение 1):

- необязателен на участках I уровня;
- рекомендован на участках II уровня;

Для всех видов при сборе хвои или листвы нужно быть уверенным в том, что она уже сформировалась, особенно это касается тех видов, у которых наблюдается несколько приростов за один год (например, *Pinus halepensis*, *Pseudotsuga menziesii*, *Eucalyptus spp.*, *Quercus spp.*).

У *Larix spp.* и *Cedrus spp.* образцы собирают с коротких побегов предыдущего года.

Если образцы листвы и хвои признаны негодными, следует отметить причину этого.

### Ориентация

Как правило, сбор образцов следует проводить таким образом, чтобы в выборке пробных деревьев были представлены все возможные варианты ориентации. Если необходимо допускается также сбор образцов с ориентированных по-разному ветвей каждого учетного дерева. В некоторых местах, где очевидно влияние определенной ориентации (например, на крутых склонах или в местностях, с сильными господствующими ветрами собирают образцы только с такой ориентацией. В этих случаях следует обязательно указать в документах эту ориентацию и впоследствии придерживаться сбора образцов на ветвях такой ориентации.

## **Количество собираемого материала**

Минимально рекомендуемые количества отбираемых проб:

- 10 -20 грамм свежих листьев или хвои каждого собираемого класса возраста для обязательного анализа;
- 20 -30 грамм свежих листьев или хвои, для 4 обязательных и необязательных анализов.

В каждой из стран может быть принято решение о сборе большего количества листы в соответствии с потребностями применяемых методов анализа, а также в целях сохранения части материала проб для возможных исследований в будущем.

Для хранения образцов листы/ хвои рекомендуется их высушивать, а затем измельчать в порошок для дальнейшего использования.

Рекомендуется записывать дополнительную информацию об обесцвечивании и симптомах повреждения озоном различными заболеваниями и насекомыми образцов листы/ хвои.

## **Методы отбора проб**

Поскольку деревья не должны быть срублены, может быть применен любой подходящий способ сбора образцов с учетом типа и размера насаждений, если он не приводит к загрязнению образцов, сильному повреждению дерева и не связан с выполнением рискованных для исследовательской группы действий.

## **Предварительная обработка образцов (до отправления в лабораторию)**

Для широколиственных деревьев целесообразным может стать отделение листьев от побегов (или для некоторых видов даже отделение маленьких листочков - частей сложного листа от оси), но это не обязательно делать для хвойных. Побеги текущего года отделяются от побегов второго года и сохраняются в разных пакетах. Рекомендуется использование пакетов, изготовленных из перфорированного полиэтилена высокой плотности. По возможности, высушите образцы в чистой комнате и храните их в прохладном месте в перфорированных полиэтиленовых пакетах.

Особенно внимательно нужно относиться к маркировке каждого образца (лес, номер участка, вид, возраст хвои и т.д.) перед их транспортировкой в лабораторию, где будут проводиться анализы. Эти пометки следует сделать на наружной стороне пакета (написать прямо на пакете несмываемыми чернилами или прикрепить на пакет бирку). Рекомендуется также поместить внутрь пакета бумажную бирку-дубликат, надписи на которой сделать тоже несмываемыми чернилами. Эту бирку нужно сложить так, чтобы не загрязнить листья или хвою чернилами.

Образцы листьев (хвои) собираются только с 50 основных видов деревьев (см. соответствующий список кодов в Приложении 4).



### 3. Химические анализы

#### Обработка перед анализом

При исследованиях II уровня рекомендуется определить сухую массу 100 листьев или 1000 хвоинок (высушенных при 105 °C) (см. Таблицу 1/A).

Отрезать черешки листьев необязательно, но у сложных листьев целесообразно отделять маленькие листочки от оси, если это не было сделано в лесу. Избегайте загрязнения и запыления образца, работайте в полиэтиленовых перчатках.

Как правило, образцы не промывают, хотя это может быть целесообразным в районах, расположенных поблизости от моря, и там, где высок уровень загрязнения воздуха. Образцы следует промывать дистиллированной водой.

Образцы должны быть высушены в печи при температуре, не превышающей 80 °C, на протяжении, по крайней мере, 24 часов. (Таблица 1/B1). Хвоинки также следует отделить от веточек, соблюдая те же меры предосторожности, что и при отделении от оси сложного листа маленьких листочков.

Высушенные образцы измельчают, до мелкодисперсного, гомогенного порошка. После такой обработки, всегда остаются не растертые волокна, количество которых зависит от вида дерева; они, однако, не причиняют особых неудобств, если их немного и если порошок перед анализом тщательно перемешивают. При определении содержания Mn, Fe, Cu, Cd, Al и Pb следует убедиться в том, что мельница не загрязняет образец. Мельницу следует проверять на наличие загрязняющих материалов. Такие проверки должны проводиться до и после измельчения растительных материалов (листьев или хвои).

#### Элементы, содержание которых следует определить

Участки I и II уровней:

- обязательно определяется содержание N, S, P, Ca, Mg и K;
- необязательно - Na, Zn, Mn, Fe, Al, B, Pb, Cu; Cd и C.

Следует представлять только общую концентрацию элементов в хвое или в листьях по отношению к высушенному при 150<sup>0</sup>C растительному материалу. (Таблица 1/B2).

Таблица 1. Температуры высушивания

| Тип образца   | Температура высушивания в печи |
|---|--------------------------------|
| A Образцы для определения сухой массы 100 листьев или 1000 хвоинок  | 105 °C                         |
| B1 Листья/хвоя, которые высушивают перед измельчением   | <=80 °C                        |
| B2 Измельченный материал, не подвергшийся химическому анализу, используют для определения содержания влаги (по образцу B1). | 105 °C                         |

## Сжигание (или озоление) и анализ

Рекомендованные методы сжигания или озоления и анализа образцов и проверки результатов анализа приведены в Приложении 2. Разрешено использовать другие методики, но в этом случае каждая страна должна утвердить свои национальные методики (см. Приложение 2). Необходимо сравнить величины общего содержания элементов, полученные с использованием национальных методик, для эталонных стандартных образцов, с результатами межлабораторных проверок (ЕС & UN/ECE 1997, 1998).

## 4. Оценка результатов анализа

Каждые 2 года национальные лаборатории должны участвовать в межлабораторных тестах анализах лислвы/хвои ICP Forests и ЕС каждые два года, параллельно проводя наблюдения за состоянием лислвы на участках II уровня. Результаты химических анализов оценивают в соответствии с робастными статистиками и должны находиться в следующих пределах:

|         |      |          |      |
|---------|------|----------|------|
| Азот    | 10 % | Марганец | 20 % |
| Сера    | 20 % | Железо   | 20 % |
| Фосфор  | 15 % | Медь     | 30 % |
| Кальций | 15 % | Свинец   | 30 % |
| Магний  | 15 % | Кадмий   | 30 % |
| Калий   | 15 % | Алюминий | 20 % |
| Натрий  | 30 % | Бор      | 20 % |
| Цинк    | 20 % | Углерод  | 5 %  |

## 5. Использованная литература

- Bartels, U. 1990. Uber die Verwendung von Fluorwasserstoffsäure bei Pflanzen-aufschlüssen. CLB Chemie in Labor und Biotechnik, 41, 640-642.
- Furst, A. 1987. Schwefelbestimmung in Fichtennadelproben - ein Methodenvergleich. Fresenius Z. Anal. Chemie 328: 89-92.
- Henschler, G. 1988. Analysen im biologischen Material. VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, BRD, Bd. 2: 24-60.
- König, N., H. Fortmann 1996. Probenvorbereitungs-, Untersuchungs- und Elementbestimmungsmethoden des Umweltanalytik-Labors der Niedersächsischen Forstlichen Versuchsanstalt und des Zentrallabor II des Forschungszentrums Waldökosysteme. Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Güttingen, Reihe B, Bd. 46 - 49.
- Knapp, G. 1982. Methoden zum Aufschluss organischer Materialien für die Elementspurenanalyse. In: Atomspektrometrische Spurenanalytik. VCH, Weinheim, BRD. 151-159.
- Nyomora, A.M.S., R.N. Sah, P.H. Brown, R.O. Miller 1997. Boron determination in biological materials by inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry; effects of sample dissolution methods. Fresenius J. Anal. Chem. 357, 1185-1191.
- Ogner, G., M. Opem, G. Remedios, G. Sjøtveit, B. Sørli 1991. The chemical analysis. Program of the Norwegian Forest Research Institute, Es, Norway.

- Raitio, H. 1987. Neulasvuosikertojen merkitys neulasanalyysin tulkin­nassa. Abstract: The significance of the number of needle year classes in interpreting needle analysis results. *Silva Fennica* 21: 11-16.
- Raitio, H., J.-P. Tuovinen, P. Anttila. 1995. Relation between sulphur concentrations in the Scots pine needles and the air in northernmost Europe. *Water, Air, and Soil Poll.* 85: 1-6.
- Raitio, H. 1995. Chemical needle analysis as a diagnostic and monitoring method. In: Nilsson, L.O., R.F. Hüttl, U.T. Johansson, P. Mathy (Eds.): *Nutrient uptake and cycling in forest ecosystems. Proceedings of a symposium held in Halmstad, Sweden, 7-10 June 1993.* EC Ecosystem Res. Rep. No 21: 197-206.
- Raitio, H. 1995. Influence of sample washing on the foliar chemical composition. A review. The Finnish Forest Res. Station. Manuscript 8 pp.
- Rethfeld, H. 1986. Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse im landwirtschaftlichen Untersuchungswesen. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 324, 720-727.
- EC-UN/ECE, Stefan, K., A. Furst, R. Hacker, U. Bartels. 1997. *Forest Foliar Condition in Europe. Technical Report.* EC and UN/ECE, Brussels, Geneva. EC-UN/ECE, Bartels, U 1998. ICP-Forests 3rd Needle/Leaf Interlaboratory Test 1997/98 – Results



## **Приложения**

**Приложение 1: Выбор хвои**

**Приложение 2: Методы анализа**

**Приложение 3: Формы**

**Приложение 4: Пояснения**



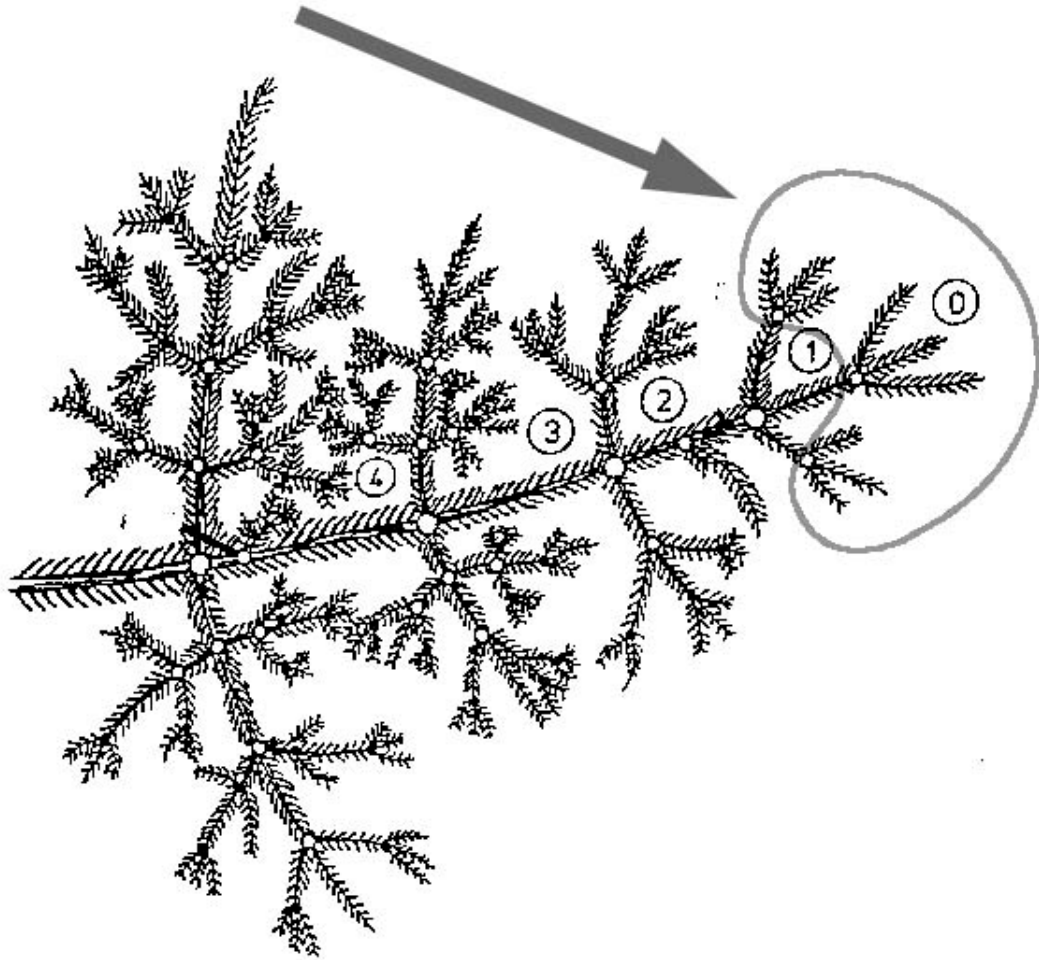
## **Приложение 1**

### **Выбор хвои**





## Выбор хвои



### Побеги с хвоей

|   |                                |
|---|--------------------------------|
| 0 | Текущего года (N)              |
| 1 | Двухлетней (прошлого года)     |
| 2 | Трехлетней (позапрошлого года) |
| 3 | Четырехлетней                  |
| 4 | Пятилетней                     |



## **Приложение 2**

### **Методы анализа**



## Содержание

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 Методы озоления (индикационные)</b>   | <b>11</b> |
| 1.1 Влажное озоление с помощью оксидантов и/или горячих кислот при комнатном давлении  | 11        |
| 1.2 Влажное озоление в микроволновой печи  | 11        |
| 1.3 Влажное озоление под давлением в кварцевых или тефлоновых контейнерах в присутствии $HNO_3$ или смеси $HNO_3$ и $H_2O_2$ | 11        |
| <b>2 Определение</b>   | <b>12</b> |
| 2.1 Титрование   | 12        |
| 2.2 Колориметрия   | 12        |
| 2.3 Нефелометрия   | 12        |
| 2.4 Флюоресценция в рентгеновских лучах (RFA)  | 12        |
| 2.5 Атомно-эмиссионная спектроскопия (AES)   | 12        |
| 2.6 Атомно-абсорбционная спектроскопия (AAS)   | 12        |
| 2.7 Индуктивно связанная плазменная атомно-эмиссионная спектроскопия (ICP-AES)   | 13        |
| 2.8 Анализаторы элементов  | 13        |
| <b>3 Методы, наиболее предпочтительные для анализа обязательных и необязательных элементов</b>                               | <b>13</b> |
| 3.1 Азот (N)   | 13        |
| 3.2 Сера (S)   | 13        |
| 3.3 Фосфор (P)   | 14        |
| 3.4 Кальций (Ca)   | 15        |
| 3.5 Магний (Mg)  | 16        |
| 3.6 Калий (K)  | 17        |
| 3.7 Натрий (Na)  | 18        |
| 3.8 Цинк (Zn)  | 18        |
| 3.9 Марганец (Mn)  | 19        |
| 3.10 Железо (Fe)   | 19        |
| 3.11 Медь (Cu)   | 20        |
| 3.12 Свинец (Pb)   | 20        |
| 3.13 Алюминий (Al)   | 21        |
| 3.14 Бор (B)   | 22        |
| <b>4 Единицы измерения при представлении данных</b>  | <b>22</b> |
| <b>5 Проверка результатов анализа</b>  | <b>23</b> |



## 1 Методы озоления (индикационные)

Ниже приводится описание наиболее предпочтительных методов озоления

### 1.1 Влажное озоление с помощью оксидантов и/или горячих кислот при комнатном давлении

- Метод Кьельдаля для определения N: концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и Se в качестве катализаторов;
- Методы, производные от метода Кьельдаля: используется не Se, токсичный для окружающей среды, а другие катализаторы, такие как Ti, Cu;
- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ;
- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  ;
- $\text{HNO}_3$ ;
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$  ;
- $\text{HNO}_3$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$  после чего следует обработка  $\text{HClO}_4$ . Гипохлорная кислота очень эффективна, но опасна (есть риск взрыва при ее контакте с органическими веществами или при высушивании и нагревании перхлоратов). Поэтому хранить ее и работать с ней нужно очень осторожно. Растворению с помощью гипохлорной кислоты должна предшествовать холодная обработка порошка пробы  $\text{H}_2\text{O}_2$  или концентрированной  $\text{HNO}_3$  в течение 24 часов, что позволяет добиться растворения большей части органических тканей перед добавлением  $\text{HClO}_4$  .
- $\text{HNO}_3$  и HF, тефлоновые емкости; после растворения нужно выпарить HF вместе с  $\text{HNO}_3$  .
- $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$ , в тефлоновых емкостях. Гипохлорная кислота очень эффективна, но опасна (есть риск взрыва при ее контакте с органическими веществами или при нагревании перхлоратов). Поэтому хранить ее и работать с ней нужно очень осторожно. Растворению с помощью гипохлорной кислоты должна предшествовать холодная обработка порошка пробы  $\text{H}_2\text{O}_2$  или концентрированной  $\text{HNO}_3$  в течение 24 часов, что позволяет добиться растворения большей части органических тканей перед добавлением  $\text{HClO}_4$ . После следует выпарить HF.

### 1.2 Влажное озоление в микроволновой печи

- $\text{HNO}_3$
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$
- $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ , в тефлоновых емкостях.

### 1.3 Влажное озоление под давлением в кварцевых или тефлоновых контейнерах в присутствии $\text{HNO}_3$ или смеси $\text{HNO}_3$ и $\text{H}_2\text{O}_2$

200 мг растительного порошка (высушенных и помолотых образцов растений) + 3 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$

#### *Примечания:*

Из всех методов влажного озоления, метод анализа продуктов лис­т­вы под давлением показывает наиболее однородные результаты, из-за минимального риска потери элементов и низкой степени загрязнения.

## 2 Определения

### 2.1 Титрование

$\text{NH}_4^+$  после влажного озоления по методу Кьельдаля и перегонки  $\text{NH}_3$  в  $\text{H}_3\text{BO}_3$

### 2.2 Колориметрия

- $\text{NH}_4^+$ : синий индофенол; FIA-метод (диффузия  $\text{NH}_3$  через тефлоновую мембрану и колориметрия в растворе фенола-этанола-хлористого натрия-гидроксида натрия);
- P: фосфованадомолибдат (желтый) или молибденовый синий;
- B: 1-1' диантримид

### 2.3 Нефелометрия

S: нефелометрия суспензии нерастворимого  $\text{BaSO}_4$  с тензиоактивным агентом (Твин 80). Рекомендуется перед осаждением  $\text{BaSO}_4$  растворить в  $\text{HCl}$  и профильтровать

### 2.4 Флюоресценция в рентгеновских лучах (RFA)

- с рассеиванием энергии (EDRFA)
- с рассеиванием длины волн (WDRFA)

#### *Примечания:*

Определение элементов в растительном материале с помощью метода флюоресценции в рентгеновских лучах (Röntgen-Fluorescence-Analysis-methods) возможно лишь для элементов с атомной массой большей 10.

Качество RFA-метода в большой степени зависит от:

- однородности растительного материала (размеры частиц, если возможно,  $<80\text{мкм}$ )
- наличия стандартов качества. Необходимо проводить калибровку по большому количеству (сертифицированных) растительных стандартных материалов (NIST, BCR, образцы, полученные из межлабораторных проверок,...)
- растительный порошок следует спрессовать в пилюли под давлением около 15 тонн (например, прессом IR-press) без дополнительных восков или других добавок.

### 2.5 Атомно-эмиссионная спектроскопия (AES)

- Пламенная атомно-эмиссионная спектроскопия
- Пламенная фотометрия для определения Na, K..

### 2.6 Атомно-абсорбционная спектроскопия (AAS)

- Пламенная атомно- абсорбционная спектроскопия
- Атомно- абсорбционная спектроскопия в графитовой печи (GFAAS).



## 2.7 Индуктивно связанная плазменная атомно-эмиссионная спектроскопия (ICP-AES)

- без ультразвукового распыления.
- с ультразвуковым распылением.

## 2.8 Анализаторы элементов

Все чаще и чаще используют специальные приборы, которые автоматически показывают, в замкнутой цепи окисление, наличие и количественное содержание газов – продуктов окисления. Несколько фирм представляют такие приборы, под общим названием CHN или NS -приборы.

## 3 Методы, наиболее предпочтительные для анализа обязательных и необязательных элементов

### 3.1 Азот (N)

#### 3.1.1 Метод Кьельдаля (N органический + $\text{NH}_4^+$ )

- а) Озоление: метод Кьельдаля или производные методы
- б) Определение: титрованием или колориметрированием

#### *Примечания:*

Органический N озоляют в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в присутствии катализаторов, и превращают в  $\text{NH}_4^+$ . N может присутствовать в форме  $\text{NO}_3^-$  или  $\text{NO}_2^-$ , которые не превращаются в  $\text{NH}_4^+$  и поэтому этот азот нельзя определить методами, предназначенными для  $\text{NH}_4^+$ , так что этот метод дает немного заниженные результаты. Автоматические или полуавтоматические приборы Кьельдаля имеются в продаже.

#### 3.1.2 Анализатор элементов (общий азот)

CHNS, NS, N -аппараты

### 3.2 Сера (S)

#### 3.2.1 Анализатор элементов

Прямое определение на CNS, NS, S- аппаратах

#### *Примечания:*

Для полного озоления  $\text{CaSO}_4$  необходимо содержать образцы при температуре выше  $1200^\circ\text{C}$ . Иначе содержание серы будет слишком низким.

#### 3.2.2 Флюоресценция в рентгеновских лучах

Прямое определение по методу рентгеновской флюоресценции после гранулирования образца.

### **3.2.3 Озоление /нефелометрия**

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении (в присутствии  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{HClO}_4$ ) ;

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением;

б) Определение: нефелометрия.

### **3.2.4 Озоление (плазменная атомно-эмиссионная спектрофотометрия)**

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении (в присутствии  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{HClO}_4$ ) ;

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением;

б) Определение: плазменная атомно-эмиссионная спектрофотометрия.

#### *Примечания:*

Для серы характерны две длины волны. Для определения серы рекомендован вакуумный монохроматор, потому что обе линии располагаются в нижней части УФ диапазона. В этом диапазоне, кислород поглощает УФ радиацию и снижает предел обнаружения.

На 182.036 нм, линия Рb непосредственно перекрывает анализируемую линию. Бор вызывает повышенный фон на линии серы. Оба элемента содержатся в матриксе в низких концентрациях и не должны интерферировать с линией серы.

На аналитической линии 180.734 нм, линия Са непосредственно перекрывает её точно совпадая с линией серы.

## **3.3 Фосфор (P)**

### **3.3.1 Флюоресценция в рентгеновских лучах**

Прямое определение методом флюоресценции в рентгеновских лучах после гранулирования образцов.

### **3.3.2 Озоление/ плазменная атомно-эмиссионная спектрофотометрия.**

в) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением

б) Определение: плазменная атомно-эмиссионная спектрофотометрия

#### *Примечания:*

Для фосфора существует три важных при анализе длины волны. Для двух из них (ниже 180 нм) рекомендуется использовать вакуумный монохроматор.

- 177.499 нм
- 178.287 нм

- 213.618 нм. Для этой линии вакуумный монохроматор не требуется. Структурный фон имеется благодаря эмиссии полосы NO. Хорошо различимые максимумы Cu и Fe располагаются рядом с аналитической длиной волны.

### 3.3.3 Озоление/колориметрия

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением

б) Определение: колориметрия

фосфованадомолибдат (желтый)

или молибденовый синий

*Примечания:*

Проверьте, чтобы все органические соединения фосфора были в форме ортофосфата ( $\text{PO}_4^{3-}$ ); выбирайте наиболее минерализованную основу для не растворения  $\text{SiO}_2$ .

## 3.4 Кальций (Ca)

### 3.4.1 Флюоресценция в рентгеновских лучах

Прямое определение методом флюоресценции в рентгеновских лучах после гранулирования.

### 3.4.2 Озоление/плазменная атомно-эмиссионная спектрофотометрия.

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением

б) Определение: плазменная атомно-эмиссионная спектрофотометрия.

*Примечания:*

Плазменная атомно-эмиссионная спектрофотометрия – очень чувствительный метод определения кальция. Поэтому для этого лучше использовать длину волны с пониженной чувствительностью (например, 317,933нм). На этой линии лишь очень высокие концентрации Sr и Fe интерферируют с анализируемой линией.

### 3.4.3 Озоление/пламенная атомно-абсорбционная спектрофотометрия

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением

б) Определение: пламенная атомно-абсорбционная спектрофотометрия

*Примечание:*

Если в качестве источника пламени используется горение  $C_2H_2$  на воздухе, требуется спектральный буфер (например  $La(NO_3)_2$ ).

**3.4.4 Озоление/ атомно-эмиссионная спектродотометрия**

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением

б) Определение: атомно-эмиссионная спектродотометрия.

*Примечание:*

Если в качестве источника пламени используется горение  $C_2H_2$  на воздухе, требуется спектральный буфер (например  $La(NO_3)_2$ ).

**3.5 Магний (Mg)**

**3.5.1 Флюоресценция в рентгеновских лучах**

Прямое определение методом флюоресценции в рентгеновских лучах после гранулирования

**3.5.2 Озоление/ Плазменная атомно-эмиссионная спектродотометрия**

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением

б) Определение: плазменная атомно-эмиссионная спектродотометрия

*Примечания:*

Плазменная атомно-эмиссионная спектродотометрия очень чувствительный метод определения Mg. Поэтому, лучше использовать менее чувствительную длину волны (например, 285.213 нм). На этой линии лишь очень высокие концентрации Cr и Fe интерферируют с анализируемой линией.

**3.5.3 Озоление/ пламенная атомно-абсорбционная спектродотометрия**

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением

б) Определение: пламенная атомно-абсорбционная спектродотометрия

**3.5.4 Озоление/ атомно-эмиссионная спектродотометрия**

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением

б) Определение: атомно- эмиссионная спектродотометрия.

## 3.6 Калий (К)

### 3.6.1 Флюоресценция в рентгеновских лучах

Прямое определение методом флюоресценции в рентгеновских лучах после гранулирования.

### 3.6.2 Озоление/плазменная атомно-эмиссионная спектрофотометрия

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением

б) Определение: плазменная атомно-эмиссионная спектрофотометрия

*Примечания:*

Для определения К методом плазменной атомно-эмиссионной спектрофотометрии существует две аналитические линии.

- 766.490 нм: На этой аналитической линии, предел обнаружения лучше, но вблизи располагается линия Mg, которую сложно отличить от анализируемой линии.
- 769.869 нм

### 3.6.3 Озоление/пламенная атомно-абсорбционная спектрофотометрия

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением

б) Определение: пламенная атомно-абсорбционная спектрофотометрия.

*Примечания:*

Если в качестве источника пламени используется горение  $C_2H_2$  на воздухе необходимо использовать ионизационный буфер (например, 1г/л  $CsCl_2$ ). Стандартный и контрольный растворы должны иметь такую же концентрацию кислоты, как и исследуемого раствора.

### 3.6.4 Озоление/ атомно-эмиссионная спектрофотометрия

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением

б) Определение: атомно-эмиссионная спектрофотометрия

*Примечания:*

Если в качестве источника пламени используется горение  $C_2H_2$  на воздухе необходимо использовать ионизационный буфер (например, 1г/л  $CsCl_2$ ). Стандартный и

контрольный растворы должны иметь такую же концентрацию кислоты, как и исследуемого раствора.

### **3.7 Натрий (Na)**

#### **3.7.1 Озoление / плазменная атомно-эмиссионная спектpофотометрия**

а) Озoление под давлением

б) Определение: плазменная атомно-эмиссионная спектpофотометрия.

*Примечания:*

Из-за большой вероятности загрязнения (моющими и дезинфицирующими средствами, или посудой, содержащей натрий) рекомендуется использовать метод озoления под давлением.

При определении натрия методом плазменной атомно-эмиссионной спектpофотометрии имеются две линии:

- На первой линии (588.995 нм) край соседней линии Ag перекашивает фон. Этот эффект можно уменьшить, если смотреть с большей высоты. Требуется значительная коррекция фона.
- Вторая линия (589.592 нм), прямо перекрывается с линией Fe.

### **3.8 Цинк (Zn)**

#### **3.8.1 Флюоресценция в рентгеновских лучах**

Прямое определение методом флюоресценции в рентгеновских лучах после гранулирования.

#### **3.8.2 Озoление/ плазменная атомно-эмиссионная спектpофотометрия**

а) Озoление

Влажное озoление при комнатном давлении

Влажное озoление в микроволновой печи

Озoление под давлением

б) Определение: плазменная атомно-эмиссионная спектpофотометрия

*Примечания:*

Аналитическая линия 213.856 нм имеет наилучший предел обнаружения, но структурный фон имеется, благодаря эмиссии полосы NO. Ni и Cu в больших концентрациях могут быть помехой при определении.

#### **3.8.3 Озoление/ пламенная атомно-абсорбционная спектpофотометрия**

а) Озoление

Влажное озoление при комнатном давлении

Влажное озoление в микроволновой печи

Озoление под давлением

б) Определение: пламенная атомно-абсорбционная спектрофотометрия.

### **3.9 Марганец (Mn)**

#### **3.9.1 Флюоресценция в рентгеновских лучах**

Прямое определение методом флюоресценции в рентгеновских лучах после гранулирования.

#### **3.9.2 Озoление/плазменная атомно-эмиссионная спектpофотометрия**

а) Озoление

Влажное озoление при комнатном давлении

Влажное озoление в микроволновой печи

Озoление под давлением

б) Определение: плазменная атомно-эмиссионная спектpофотометрия.

#### **3.9.3 Озoление/пламенная атомно-абсорбционная спектpофотометрия**

а) Озoление

Влажное озoление при комнатном давлении

Влажное озoление в микроволновой печи

Озoление под давлением

б) Определение: пламенная атомно-абсорбционная спектpофотометрия.

### **3.10 Железо (Fe)**

#### **3.10.1 Озoление/плазменная атомно-эмиссионная спектpофотометрия**

а) Озoление

Влажное озoление при комнатном давлении

Влажное озoление в микроволновой печи

Озoление под давлением

б) Определение: плазменная атомно-эмиссионная спектpофотометрия.

*Примечания:*

Из-за большой вероятности загрязнения предпочтительнее использование метода озoления под давлением.

#### **3.10.2 Озoление/пламенная атомно-абсорбционная спектpофотометрия**

а) Озoление

Влажное озoление при комнатном давлении

Влажное озoление в микроволновой печи

Озoление под давлением

б) Определение: пламенная атомно-абсорбционная спектpофотометрия.

*Примечания:*

Из-за большой вероятности загрязнения предпочтительнее использование метода озoления под давлением.



### 3.11 Медь (Cu)

#### 3.11.1 Флюоресценция в рентгеновских лучах

Прямое определение методом флюоресценции в рентгеновских лучах.

#### 3.11.2 Озоление/плазменная атомно-эмиссионная спектрофотометрия

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением

б) Определение: плазменная атомно-эмиссионная спектрофотометрия .

*Примечания:*

Для меди существует три линии с низкими пределами обнаружения:

324.754 нм: На этой линии структурный фон имеется благодаря эмиссии полосы ОН.

327.396 нм

224.700 нм: На этой линии структурный фон имеется благодаря эмиссии полосы ОН.

Соседние линии Fe и Pb вызывают краевое перекрытие линии меди.

#### 3.11.3 Озоление/пламенная атомно-абсорбционная спектрофотометрия

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением

б) Определение: пламенная атомно-абсорбционная спектрофотометрия.

### 3.12 Свинец (Pb)

#### 3.12.1 Флюоресценция в рентгеновских лучах

Прямое определение методом флюоресценции в рентгеновских лучах после гранулирования.

*Примечание:*

Спектроскопия в рентгеновских лучах иногда имеет очень высокие пределы обнаружения.

#### 3.12.2 Озоление/плазменная атомно-эмиссионная спектрофотометрия

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением

б) Определение: плазменная атомно-эмиссионная спектрофотометрия.

*Примечания:*

Метод плазменной атомно-эмиссионной спектrophотометрии иногда имеет слишком высокие пределы обнаружения. Линии Pb могут располагаться на 220.353 нм и 216.999 нм.

**3.12.3 Озоление/ атомно-абсорбционная спектrophотометрия в графитовой печи**

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением

б) Определение: атомно-абсорбционная спектrophотометрия в графитовой печи.

*Примечания:*

Атомно-абсорбционная спектrophотометрия в графитовой печи – достаточно медленный, но чувствительный метод, его следует использовать для определения Pb в низких концентрациях. При этом необходимо использовать модификатор матрикса (например  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{Pd}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ) потому что некоторые соединения свинца неустойчивы (например  $\text{PbCl}_2$ ).

**3.13 Алюминий (Al)**

**3.13.1 Флюоресценция в рентгеновских лучах**

Прямое определение методом флюоресценции в рентгеновских лучах после гранулирования, в том случае, когда концентрация Al выше чем 100 мкг/г.

**3.13.2 Озоление/ плазменная атомно-эмиссионная спектrophотометрия**

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением в тефлоновых контейнерах в присутствии HF

б) Определение: плазменная атомно-эмиссионная спектrophотометрия.

*Примечания:*

Из-за неполного разложения образцов, все методы озоления, в которых не используется HF, показывают плохие результаты. Поэтому настоятельно рекомендуется использовать озоление с добавлением HF. Если в образце имеются следы HF, необходимо использовать систему сопротивления образца с помощью HF (распылитель или распылительная камера). Если используется факел  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , возможны проблемы с загрязнением.

Имеется несколько важных линий:

- 167.081 нм: для определения рекомендуется вакуумный монохроматор, потому что эта линия находится на нижней границе ультрафиолетового диапазона, где кислород поглощает ультрафиолетовую радиацию. Интерферирующими элементами здесь являются железо и фосфор в повышенных концентрациях.
- 396.152 нм: кальций вызывает повышенный фон на этой линии алюминия. Возможна существенная коррекция фона.

### 3.14 Бор (В)

#### 3.14.1 Озоление/плазменная атомно-эмиссионная спектрофотометрия

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении

Влажное озоление в микроволновой печи

Озоление под давлением

б) Определение: плазменная атомно-эмиссионная спектрофотометрия

*Примечания:*

Из-за летучести соединений  $\text{BF}_4$  не следует использовать для озоления HF. Проблема загрязнения вызвана мощными и дезинфицирующими средствами, а также боросиликатным стеклом. Важными линиями бора являются:

- 249.773 нм: маленький пик бора можно определить последовательными определениями, из-за взаимодействия бора с горячим кварцем плазменного факела. Соседняя линия железа плохо отличима от анализируемой линии.
- 182.641 нм: для определения рекомендуется вакуумный монохроматор, потому что линия находится на нижней границе ультрафиолетового диапазона, где кислород поглощает ультрафиолетовую радиацию и снижает предел обнаружения. Маленький пик бора можно определить последовательными определениями, из-за взаимодействия бора с горячим кварцем плазменного факела. Соседняя линия серы перекрывается с линией бора.

#### 3.14.2 Озоление/Колориметрия

а) Озоление

Влажное озоление при комнатном давлении (с  $\text{HNO}_3$ )

б) Определение: Колориметрия

1-1' диантримид

## 4 Единицы измерения при представлении данных

Общая концентрация элементов в хвое или листьях должна быть представлена для материала, высушенного при  $105^\circ\text{C}$ . Из-за возможных потерь азота при высушивании образцов при  $105^\circ\text{C}$ , перед определением рекомендуется высушивать измельченную листву в течение 8ч при  $80^\circ\text{C}$ . Содержание воды, остающейся в составе материала пробы после такой сушки, необходимо определить путем высушивания образца при стандартной температуре  $105^\circ\text{C}$  в течение 8 часов и последующего взвешивания. Эти данные используются для корректировки результатов, полученных при анализе растительного порошка, высушенного при  $80^\circ\text{C}$ .

Перед определением всех других элементов измельченные пробы листвы высушивают при  $105^\circ\text{C}$  в течение 8 часов.

Содержание основных элементов (N, P, S, K, Mg, Ca) выражается в мг/г высушенного при 105<sup>0</sup>С образца и в % от содержания углерода.

Содержание микроэлементов (Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Na, Cl, Al, B) следует выражать в мкг/г сухого <веса> образца после высушивания (105<sup>0</sup>С). Содержание кадмия (Cd) следует выражать в нг/г высушенного при 105<sup>0</sup>С образца.

## **5 Проверка результатов анализа**

Как было отмечено в Разделе 3.3, необходимо проверять значения общих концентраций элементов, полученные с использованием национальных методик с тем, чтобы убедиться в их точности. Проверка качества должна состоять из двух основных частей:

Сравнение результатов, полученных с использованием национальных методик, с концентрациями тех же элементов в стандартных, эталонных образцах для оценки собственных методов анализа. Эти стандартные, эталонные образцы с известными общими концентрациями элементов высылаются, например, в IRMM ЕС (Институтом эталонных материалов и измерений) или ISO (Международной организацией стандартов), или Группе по анализу ливствы (США), по заказам Национальных координационных центров для анализа с просьбой выслать результаты анализа (в повторностях) руководителю рабочей группы в течение 6 месяцев после получения стандартных эталонных образцов. Концентрации элементов в них последних будут сообщены региональным экспертам вскоре после того, как будут получены результаты анализа во всех (или в большинстве) лабораторий.

Проверка точности результатов должна быть частью оценки результатов анализа. Каждая лаборатория использует несколько собственных эталонных образцов разного состава (например, по крайней мере, по одному образцу с высокой и низкой концентрациями) для включения в каждую серию анализов и разной концентрации элементов, определенной заранее по методикам, дающим результаты, хорошо согласующиеся с концентрациями элементов в эталонных стандартных образцах. Лаборатории должны представить отчеты о результатах оценки в Национальные координационные центры.

## 5.1 Сжигание озоление и методы определения

Таблица 5.1-1: Краткое изложение методов озоления и сжигания

| Раздел   | N | S | P | K<br>Na<br>Ca<br>Mg<br>Fe,<br>Zn,<br>Mn | Al | Cu | Cd               | Pb               | Cl               | B                | F                  |
|--|---|---|---|---|----|----|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|
| <b>1.1 Условия влажного кислотного окисления</b>   |   |   |   |   |    |    |                  |                  |                  |                  |                    |
| 1.1.1 Метод Кьельдаля  | X |   |   |   |    |    |                  |                  |                  |                  |                    |
| 1.1.2 Окисднты и горячие кислоты при комнатном давлении  |   |   |   |   |    |    |                  |                  |                  |                  |                    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | X |   | X |   |    |    |                  |                  |                  |                  |                    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub>  |   |   | X | X                                       |    |    |                  |                  |                  |                  |                    |
| HNO <sub>3</sub>   |   |   | X | X                                       |    | X  |                  |                  |                  |                  |                    |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub>   |   |   | X | X                                       |    | X  |                  |                  |                  |                  |                    |
| HClO <sub>4</sub>  |   |   | X | X                                       |    | X  |                  |                  |                  |                  |                    |
| 1.1.3 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub> в микроволновой печи  |   |   | X | X                                       |    | X  |                  |                  |                  |                  |                    |
| 1.1.4 HNO <sub>3</sub> или HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> в тефлоновых контейнерах при температуре 180°C |   |   | X | X                                       | X  | X  | X                | X                | X                | X                |                    |
| 1.1.5 Озоление в HNO <sub>3</sub> под обратной колонкой  |   |   |   |   |    |    | X                | X                |                  |                  |                    |
| <b>1.2 Сухое озоление</b>  |   |   |   |   |    |    |                  |                  |                  |                  |                    |
| 1.2.1 Сухое озоление при комнатном давлении и температуре 450-600°   |   |   |   |   |    |    |                  |                  |                  |                  |                    |
| - без обработки HF   |   |   | X | X                                       |    |    |                  |                  |                  |                  |                    |
| - с обработкой HF  |   |   | X | X                                       | X  | X  |                  |                  |                  |                  |                    |
| - с добавлением стабилизаторов   |   |   |   |   |    |    | X <sub>(2)</sub> | X <sub>(1)</sub> | X <sub>(3)</sub> | X <sub>(4)</sub> | X <sub>(4,5)</sub> |
| 1.2.2 Озоление в O <sub>2</sub> при небольших температурах   |   |   |   |   |    |    |                  |                  |                  |                  |                    |
| 1.2.3 Сжигание в колбе Шенингера   |   | X | X |   |    |    |                  |                  | X                |                  |                    |
| <b>1.3 Совмещенное окисление и обнаружение (CHN, NS приборы)</b>   | X | X |   |   |    |    |                  |                  |                  |                  |                    |

(1) Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; (2) NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>; (3) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; (4) CaO; (5) NaOH

Таблица 5.1-2: Методы определения

|                                      | N        | S        | P        | K | Na | Ca | Mg | Fe | Mn | Zn | Al | Cu | Cd | Pb | Cl       | B        | F |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----------|----------|---|
| Титрование                           | X<br>(1) |          |          |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X<br>(2) |          |   |
| Колориметрия                         | X<br>(3) | X<br>(4) | X<br>(5) |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X<br>(6) | X<br>(7) |   |
| Нефелометрия                         |          | X        |          |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |          |          |   |
| Ионная хроматограф                   |          | X        | X        |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X        |          | X |
| Особые электроды                     |          |          |          |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X        |          | X |
| Капиллярный электрофорез             |          | X        |          |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X        |          |   |
| Пламенная эмиссия спектро фото метр. |          |          |          | X | X  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |          |          |   |
| Атомно -абсорбц. Спектрофо тометр    |          |          |          |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |          |          |   |
| -вне в графитовой печи               |          |          |          | X | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  |    |    |          |          |   |
| -в графитовой печи                   |          |          |          |   |    |    |    |    |    |    |    | X  | X  | X  |          |          |   |
| Плазменное пневматическое распыление |          | X        | X        | X | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  |    |    | X        | X        |   |
| Плазменное ультразвуковое распыление |          |          |          |   |    |    |    |    |    |    |    | X  | X  | X  |          |          |   |
| Совмещенное окисление и определение  | X        | X        |          |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |          |          |   |
| Флуоресценция в рентгеновских лучах  |          | X        | X        | X | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  |    |    |    | X        | X        |   |

- (1) Перегонка (возгонка)  $\text{NH}_3$
- (2)  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $\text{CrO}_4^{2-}$
- (3) FIA метод (фенол+этанол+NaCl+ NaOH) или индофенол синий
- (4) Меторин
- (5) Фосфованадомолибдат или синий молибден
- (6)  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$
- (7) 1 -1' диантримид



## **Приложение 3**

### **Формы**





## Форма 5а

**Содержание файла с данными по участку (XX2000.PLF),  
Который следует использовать при изучении химического состава листвы и хвои**

| 1-4      | 6-7    | 9-12          | 14-19 | 21-27  | 29-35   | 37-38 | 40-50      |
|----------|--------|---------------|-------|--------|---------|-------|------------|
| Номер пп | Страна | Номер участка | Дата  | Широта | Долгота | ВНМ   | Наблюдения |
| 1        |        |               |       |        |         |       |            |
| 2        |        |               |       |        |         |       |            |
| 3        |        |               |       |        |         |       |            |
| 4        |        |               |       |        |         |       |            |
| 5        |        |               |       |        |         |       |            |
| 6        |        |               |       |        |         |       |            |
| 7        |        |               |       |        |         |       |            |
| 8        |        |               |       |        |         |       |            |
| 9        |        |               |       |        |         |       |            |
| 10       |        |               |       |        |         |       |            |

Столбец

См. Приложение 4  
пояснения

|       |   |      |
|-------|---|------|
| 1-4   | Порядковый номер участка (от 1 до 9999)                           |      |
| 6-7   | Код страны (Франция=01, Бельгия=02, и т.д.)                       | (1)  |
| 9-12  | Номер участка (максимальный 9999)                                 | (2)  |
| 14-19 | Дата отбора проб в формате ДДММГГ (например, 220601)              | (3)  |
| 21-27 | Широта в формате +ГГММСС (например, +505852)                      | (4)  |
| 29-35 | Долгота в формате (+ или -)ГГММСС (например, +035531)             | (4)  |
| 37-38 | ВНМ высота над уровнем моря (в 50-ти метровых классах от 1 до 51) | (5)  |
| 40-50 | Другие наблюдения (текст)   | (11) |







## **Приложение 4**

### **Пояснения**



**Пояснения по анализу листвы***(1) Страны*

|    |                |    |            |    |          |
|----|----------------|----|------------|----|----------|
| 1  | Франция        | 11 | Испания    | 55 | Норвегия |
| 2  | Бельгия        | 12 | Люксембург | 56 | Литва    |
| 3  | Нидерланды     | 13 | Швеция     | 57 | Хорватия |
| 4  | Германия       | 14 | Австралия  | 58 | Чехия    |
| 5  | Италия         | 15 | Финляндия  | 59 | Эстония  |
| 6  | Великобритания | 50 | Швейцария  | 60 | Словения |
| 7  | Ирландия       | 51 | Венгрия    | 61 | Молдова  |
| 8  | Дания          | 52 | Румыния    | 62 | Россия   |
| 9  | Греция         | 53 | Польша     | 63 | Болгария |
| 10 | Португалия     | 54 | Словакия   | 64 | Латвия   |

*(2) Номер участка/наблюдения*

Соответствует уникальному номеру участка, который был дан при закладке.

*(3) Дата наблюдения, дата оценки и дата анализа*

Дата заполняется в таком порядке: число, месяц, год.

| День |   | Месяц |   | Год |   |
|------|---|-------|---|-----|---|
| 3    | 1 | 1     | 2 | 0   | 1 |

*(4) Координаты: Широта и долгота*

Заносят координаты центра участка наблюдения - широту и долготу (шесть знаков), в первом столбце указывают + или – координаты, например

| +/-     | Градусы |   | Минуты |   | Секунды |   |   |
|---------|---------|---|--------|---|---------|---|---|
| Широта  | +       | 5 | 0      | 2 | 0       | 2 | 7 |
| Долгота | -       | 0 | 1      | 1 | 5       | 3 | 2 |

В первом столбце отмечают + или – координаты.

*(5) Высота над уровнем моря (м)*

|           |         |           |           |           |           |           |           |
|-----------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>1</b>  | <= 50   | <b>14</b> | 651-700   | <b>27</b> | 1301-1350 | <b>40</b> | 1951-2000 |
| <b>2</b>  | 51-100  | <b>15</b> | 701-750   | <b>28</b> | 1351-1400 | <b>41</b> | 2001-2050 |
| <b>3</b>  | 101-150 | <b>16</b> | 751-800   | <b>29</b> | 1401-1450 | <b>42</b> | 2051-2100 |
| <b>4</b>  | 151-200 | <b>17</b> | 801-850   | <b>30</b> | 1451-1500 | <b>43</b> | 2101-2150 |
| <b>5</b>  | 201-250 | <b>18</b> | 851-900   | <b>31</b> | 1501-1550 | <b>44</b> | 2151-2200 |
| <b>6</b>  | 251-300 | <b>19</b> | 901-950   | <b>32</b> | 1551-1600 | <b>45</b> | 2201-2250 |
| <b>7</b>  | 301-350 | <b>20</b> | 951-1000  | <b>33</b> | 1601-1650 | <b>46</b> | 2251-2300 |
| <b>8</b>  | 351-400 | <b>21</b> | 1001-1050 | <b>34</b> | 1651-1700 | <b>47</b> | 2301-2350 |
| <b>9</b>  | 401-450 | <b>22</b> | 1051-1100 | <b>35</b> | 1701-1750 | <b>48</b> | 2351-2400 |
| <b>10</b> | 451-500 | <b>23</b> | 1101-1150 | <b>36</b> | 1751-1800 | <b>49</b> | 2401-2450 |
| <b>11</b> | 501-550 | <b>24</b> | 1151-1200 | <b>37</b> | 1801-1850 | <b>50</b> | 2451-2500 |
| <b>12</b> | 551-600 | <b>25</b> | 1201-1250 | <b>38</b> | 1851-1900 | <b>51</b> | >2500     |
| <b>13</b> | 601-650 | <b>26</b> | 1251-1300 | <b>39</b> | 1901-1950 |           |           |



(6) Список видов (взяты из Европейской Флоры), у которых следует отбирать пробы для анализа листы

|     |                                     |     |                       |
|-----|-------------------------------------|-----|-----------------------|
| 001 | Acer campestre                      | 100 | Abies alba            |
| 002 | Acer monspessulanum                 | 101 | Abies borisii-regis   |
| 005 | Acer pseudoplatanus                 | 102 | Abies cephalonica     |
| 006 | Alnus cordata                       | 112 | Juniperus oxycedrus   |
| 007 | Alnus glutinosa                     | 115 | Juniperus thurifera   |
| 010 | Betula pendula                      | 116 | Larix decidua         |
| 011 | Betula pubescens                    | 118 | Picea abies           |
| 013 | Carpinus betulus                    | 120 | Picea sitchensis      |
| 015 | Castanea sativa                     | 121 | Pinus brutia          |
| 016 | Corylus avellana                    | 124 | Pinus contorta        |
| 017 | Eucalyptus sp.                      | 125 | Pinus halepensis      |
| 018 | Fagus moesiaca                      | 129 | Pinus nigra           |
| 020 | Fagus silvatica                     | 130 | Pinus pinaster        |
| 021 | Fraxinus angustifolia spp. oxycarpa | 131 | Pinus pinea           |
| 022 | Fraxinus excelsior                  | 132 | Pinus radiata         |
| 023 | Fraxinus ornus                      | 134 | Pinus silvestris      |
| 028 | Olea europaea                       | 135 | Pinus uncinata        |
| 029 | Ostrya carpinifolia                 | 136 | Pseudotsuga menziesii |
| 033 | Populus hybridus                    | 044 | Quercus frainetto     |
| 034 | Populus nigra                       | 046 | Quercus ilex          |
| 035 | Populus tremula                     | 048 | Quercus petraea       |
| 036 | Prunus avium                        | 049 | Quercus pubescens     |
| 041 | Quercus cerris                      | 050 | Quercus pyrenaica     |
| 042 | Quercus coccifera                   | 051 | Quercus robur         |
| 043 | Quercus faginea                     | 052 | Quercus rotundifolia  |
| 053 | Quercus rubra                       |     |                       |
| 054 | Quercus suber                       |     |                       |
| 056 | Robinia pseudoacacia                |     |                       |

(7) Тип листы

Тип листы 0 = текущего года = побеги с хвоей 1 года

Тип листы 1 = текущий+1 = побеги с хвоей 2 года

(8) Номер дерева с которого берется проба для анализа листы

В тех случаях, когда образцы (листы прироста) берут с деревьев, расположенных за пределами участка (подучастка) этим деревьям также присваивают номера. Номера таких деревьев должны начинаться с заглавной латинской буквы, соответствующей названию вида анализа (F=анализ листы, R - анализ годовых колец при изучении прироста, D - анализ дисков), за буквой идет порядковый номер (например, F001). Об этих номерах следует упоминать в отчетах.

(9) Масса 100 листьев или 1000 хвоинок

Определяют массу (в гранулах) 100 листьев или 1000 хвоинок, предварительно высушенных в сушильном шкафу.

*(10) Концентрации элементов*

Общее содержание элементов в хвое и ливстве определяют в материале, предварительно высушенном при 105°C. Эти параметры отдельно записывают для ливстьев типа 0 и ливстьев типа 1. У *Larix spp.* и *Cedrus* образцы берут с коротких побегов прошлого года.

Максимальные значения используют в том случае, когда реально отмеченное значение равно или выше максимального. В том случае, когда реально отмеченное значение ниже минимального, которое следует регистрировать, отмечают минимальное. В том случае, если концентрацию нельзя измерить количественно (т.е. ее значение расходитя ниже пределов обнаружения) используют специальный код -1 (минус 1). В том случае, если анализ этого параметра не проводили, записывают ноль или оставляют клетку незаполненной.

*(11) Другие наблюдения*

В форме следует отмечать любые дополнительные наблюдения, которые представляют интерес, например, ориентацию, внесение удобрений, известкование и пр...