

# VILJAVUUSANALYYSIN TARKKUUDESTA

OSMO MÄKITIE

*Maatalouden tutkimuskeskus, Maantutkimuslaitos*

*Helsinki*

Saapunut 1. 3. 1958.

Maan viljavuustutkimuksen tultua yleiseksi on jo nyt suoritettu noin puolen miljoonan maanäytteen helppoliukoisten ravinteiden analysointi, vastaten kahden miljoonan ravinneluvun määrää. Kun viljavuuslukuja käytetään hyväksi jo paitsi käytännön maanviljelyssä, myös mitä erilaisimmissa maahan ja lannoitukseen liittyvissä tutkimuskysymyksissä tilastollisestikin, on paikallaan tarkastella tämän rutiinianalyysin luotettavuutta ja tarkkuutta lähemmin.

Analyysi suoritetaan kaikissa maamme viljavuuslaboratorioissa samaa menetelmää noudattaen (5). Rutiininomaisesti työskentelevissä laitoksissa turvaudutaan sarjatyössä yhteen määrittyskertaan, mikä yleensä tavallisessa laboratoriotyössä on poikkeuksellista. Näin ollen ei analyysin tarkkuuden voida odottaakaan olevan suuren, eikä samaa tasoa kuin rinnakkaismäärittäyksiin tarkistettujen analyysien. Järjestelmällinen sarjatyö tuo kuitenkin omat etunsa ja kun työhön liittyy tarkka valvonta ja tarpeelliset tarkistukset, saadaan analyysit näin nopeastikin tehtyinä viljavuustutkimuksen tarkoitusta vastaaviksi.

Puuttumatta varsinaiseen analyysimenetelmään tarkastellaan seuraavassa analyysin virhelähteitä sekä tulosten tarkkuutta ja yhtäpitävyyttä myös eri laboratorioden kesken.

Näyteaineistona ovat olleet n.s. vertailumaat. Nämä näytteet edustavat eri maalajeja ja viljavuustasoja sekä ovat etukäteen valmiiksi esikäsiteltyjä ja homogeenisoituja.

## *Analyysierän mittaus*

Meikäläinen menetelmä poikkeaa tavallisuudesta siinä, että analyysiin otettava erä maanäytettä mitataan tilavuuseränä. Kun tämä mittaus suoritetaan käsin, n.s. koputussylinterin avulla, vaatii toimitus suorittajaltaan tiettyä harjaantumista ja huolellisuutta. Silti ei tällainen 25 ml:n näyte-erän mittaaminen suju aina virheettömästi, voiden aiheuttaa epävarmuuden jo analyysin alkuvaiheessa. Seuraa-

vassa esitetään erään kokeen tuloksia koehenkilöiden suoritettua esikäsiteltyjen näytteiden mittaamisen rinnakkaisuuksina eli rinnakkaisina tilavuuspainomäärityksinä (taul. 1).

Esimerkiksi yhden prosentin virhe kivennäismaan mittauksessa, kun tilavuuspaino on 1.00, aiheuttaa uuttosuhteen muuttumisen 1:10:stä 1.01:10:ksi (tai 0.99:10:ksi). Tämä ero lisää uuttuneita ravinnemääriä keskimäärin seuraavasti; Ca ja K  $\pm 0.95$  %, P  $\pm 0.25$  % (1). Jos turvemaa on kyseessä (tilavuuspaino esim. 0.25), merkitsee vastaavasti yhtäsuuri tilavuuspainon lukuarvon mittausvirhe neljän prosentin virhettä, aiheuttaen e.m. ravinnemäärien erot nelinkertaisina maan painoon verrattuna. Nämä virheet ovat silti mitättömän pienet viljavuustutkimuksessa.

Kun verrataan saman henkilön suorittamia rinnakkaismittauksia keskenään, havaitaan, että keskimääräinen tilavuuspainoero saman henkilön suorittamien määritysten kesken vaihtelee välillä 0.0104—0.0191 keskiarvon ollessa 0.015. Tällaista virhettä vastaavat ravinne-erot ovat (tilav.paino 1.00); Ca ja K  $\pm 1.43$  %, P  $\pm 0.38$  %. Eri henkilöiden suorittamien määritysten keskimääräistä tilavuuspainoeroa 0.0225 (2.15 %) vastaavat ravinne-erot ovat; Ca ja K  $\pm 2.04$  %, P  $\pm 0.54$  %. Koehenkilöiden suorittamien rinnakkaismääritysten vastaava m-% on kevyillä mailla  $\pm 2.14$  %, raskailla mailla  $\pm 0.95$  % eli keskimäärin  $\pm 1.38$  % tilavuuspainosta (taul. 1).

Taulukko 1. Tilavuuspainomääritysten tarkkuus. Koehenkilöiden A—D suorittamien rinnakkaismääritysten m-% (ä 4×11 määritystä).

Table 1. The accuracy of volumeweight determinations. The m-% of volumeweight determination duplicates made by testing persons A—D (ä 4×11 determinations).

	A	B	C	D	Keskiarvo Average value
Kevyet maat — Light soils (<0.70) ( $\pm$ ) . . . .	2.93 %	1.79 %	2.54 %	1.31 %	2.14 %
Raskaat maat — Heavy soils (>0.70) ( $\pm$ ) ..	0.85 %	1.17 %	0.98 %	0.78 %	0.95 %
Kaikki — All ( $\pm$ ) . . . . .	1.61 %	1.39 %	1.55 %	0.97 %	1.38 %

Näytteen »koputtaminen» on henkilökohtainen tottumus ja taito, mikä ei varsin selvästi ilmene suoritettussa kokeessa, missä henkilöt 1 ja 2 ovat tähän työvaiheeseen harjaantuneita, kun taas henkilöt 3 ja 4 eivät ole olleet jatkuvasti koputusmittausta suorittamassa.

Yleensä on helpompi suorittaa yhteenkäyviä rinnakkaismäärityksiä raskaista kivennäismaista (tilav.paino yli 0.70) kuin kevyistä maista. Karkeimmat kivennäismaat ja toisaalta liejupitoiset maat sekä eloperäisten ja kivennäismaitten seokset osoittautuvat vaikeiksi tapauksiksi. Viimemainittuun lienee osaltaan selitys löydettävissä esikäsitellyn homogenisoinnista huolimatta tapahtuvasta näytteen separoitumisesta.

Käsin suoritettun koputuksen tilavuuspainot ovat pienempiä kuin aikaisemmin käytössä olleella koneellisella koputusmenetelmällä saadut arvot. Maantutkimuslaitoksessa on todettu suhdeluvuksi 94.31 % koneellisesta koputuksesta. Vas-

taavat luvut ovat eri maalajiryhmille; karkeille kivennäismaille 94.92 %, savimaille 93.79 % ja turvemaille 95.96 %. Hienojakoisissa maissa menetelmien välinen ero on siis suurin.

### Viljavuustutkimuksen rutiinimääritysten tarkkuus

Menetelmän mukainen huiskutus eli ravinteiden uuttaminen maanäyttestä ei ole herkkä virheille, mikä pätee erikoisesti fosfaattien uuttumisen suhteen (1). Virheet muodostuvat useimmiten määrittäsvaiheissa.

Viljavuustutkimuksen kaikki määrittäykset perustuvat vertailuun. Maa-utetta verrataan tunnettuun, tarkasti tehtyyn vertailuliukuokseen kojeellisesti. pH-määrittäyksissä sekä kalsiumin ja kaliumin liekkifotometrisissa määrittäyksissä ei työssä ole mitään uuteliuksen ja reagenssien tilavuuserien mittauksiakaan, kuten on laita kolorimetrisissa fosforimäärittäyksissä. Ilmenevät virheet aiheutuvat etupäässä kojeiden epäherkkyydestä sekä kojeolosuhteiden muutoksista näytteen ja vertailuliuosten mittausten välillä.

Taulukko 2. Viljavuustutkimuksen rutiinianalyysin tarkkuus.

Table 2. The accuracy of routine soil testing analysis.

	Koe Test	pH	Ca		K		P	
			mg/l	Caj tn/ha	mg/l	K40 kg/ha	mg/l	Psf kg/ha
Määrittäysten keskimääräinen standardipoikkeama ( $\pm$ ) ..	A	0.127	10.8	0.54	3.09	189.3	0.097	22.2
Av. standard deviation of determi- nations ( $\pm$ )	B	0.119	15.0	0.75	1.92	117.2	0.145	32.6
Keskimäärin ( $\pm$ ) Average		0.122	13.5	0.68	2.34	143.0	0.128	28.9
Keskimääräinen variatioker- roin ( $\pm$ )	A	2.40 %	8.99 %		7.91 %		9.53 %	
Av. variation coefficient ( $\pm$ )	B	2.08 %	8.03 %		6.96 %		10.11 %	
Keskimäärin ( $\pm$ ) Average		2.19 %	8.37 %		7.30 %		9.90 %	
Variatiokerroin käytännön ar- voille*) ( $\pm$ )			5.86 %		7.20%		9.68 %	
Variation coefficient for practical values *)								

\*[ Caj > 1 tn/ha, K 40 > 400 kg/ha, Psf > 30 kg/ha

Taulukossa 2 on esitetty kahden eri aineiston tulokset; A = 5 anal.  $\times$  10 näytettä, B = 5 anal.  $\times$  18 näytettä. pH-määrittäysten tarkkuus on laskettu prosentteina pH-luvuista 3.9—6.6 (keskiarvo 5.62). pH-määrittäysten standardipoikkeama  $\pm$ 0.122 on varsin pieni kun otetaan huomioon, että maan vesisuspension pH-arvoa ei ole syytä ilmoittaa yhtä desimaalia tarkempaan pH-arvona.

Liekkifotometrisen kalsiumimäärittäyksen poikkeaminen kemiallisesta saostamis-  
menetelmästä on keskimäärin  $\pm$ 4.6 % (4).

Kaliumin ja fosforin määrittäyksissä ei määrittäystapa eikä kojeisto ole tavallisesti kyllin herkkä, kun halutaan käyttää samaa työmenettelyä ja kojeasteikkoa

käsittämään kaikki ravinnetasot, aivan pienistä yllirunsaisiin ravinnemääriin saakka.

Rutiinianalyyseissä on määrittämisvirhe alle 10 % oikeista ravinnemääristä. Suurimmat prosentuaaliset virheet esiintyvät ravinneköyhissä maissa. Keskimääräistä viljavuutta edustavissa maissa on tarkkuus keskiarvoja huomattavasti suurempi.

### Määrittästarkeuus eri laboratorioitten kesken

Eri laboratorioitten analyysitason tarkistamisessa käytettyjen vertailunäytteiden määrittämisistä maamme viljavuustutkimuslaboratorioissa on käytettävissä kaksi aineistoa; I = 18 näytettä ja II = 10 näytettä. Ensimmäiseen vertailuun osallistui 5 laitosta (3) ja toiseen 10 eli kaikki viljavuustutkimuksia nykyisin suorittavat laboratoriot (2). Näiden tutkimusten analyysitarkkuus on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Analyysitarkkuus eri laboratorioitten kesken.

Table 3. The accuracy of analysis between different laboratories.

	Koe Test	pH	Caj tn/ha	K40 kg/ha	Psf kg/ha
Standardpoikkeama	I ( $\pm$ )	0.224	1.90	334.4	65.4
Standard deviation	II ( $\pm$ )	0.127	1.51	317.4	52.1
Keskiarvo — Average		0.173	1.69	325.5	58.4
Variationkerroin*)	I ( $\pm$ )	2.97 %	13.65 %	14.06 %	18.60 %
Variation coefficient*]	II ( $\pm$ )	2.41 %	15.71 %	12.74 %	18.37 %
Keskiarvo — Average		2.68 %	14.73 %	13.37 %	18.48 %

\*) Caj > 1.0 tn/ha, K40 > 400 kg/ha, Psf > 30 kg/ha

Analyysivirheiden lisäksi vaikuttavat tulosten vaihtelulaajuuteen kunkin laboratorion omat analyysitasoerot, määrittäsovellutusten, kojeistojen sekä käsittelytarkkuuden luonteista riippuen. Tiettyjen laboratorioitten huomattavat virheet korvoittavat virheprosentteja kohtuuttomasti. Vertailunäytteiden mahdollinen epähomogeenisuus on voinut olla osaltaan tuloksiin vaikuttamassa.

### Yhteenveto

Viljavuustutkimuksen määrittäksen virhe (variationkerroin) on rutiinianalyyseissä, aivan ravinneköyhiä maita lukuunottamatta keskimäärin; pH  $\pm$  2.2 %, Ca  $\pm$  5.9 %, K  $\pm$  7.2 % ja P  $\pm$  9.7 %.

Analyysissä aiheutuvat suurimmat virheet määrittäsojeiden epäherkkyydestä ja tasoeroista, kun sen sijaan määrittäksen esikäsittelyvaiheissa ja uuttamisessa ovat virhemahdollisuudet huomattavasti pienemmät. Kuitenkin on pyrittävä rutiinistyössäkin mitä huolellisimpaan työskentelyyn sekä kiinnittämään huomiota työntekijäin taitoon ja huolellisuuteen.

Verrattaessa eri laboratorioitten suorittamia analyysejä keskenään, ovat poikkeamat melko suuret. Myöhempi vertailu osoittaa tosin suuntaa parempaan päin.

Määrittästarkeuus täyttää yleensä käytännön viljavuustutkimukselle asetettavat vaatimukset, mutta ei ole rutiinianalyyseissä luonteesta johtuen täysin tyydyttävä tutkimustyössä. Analyysi vaatii laboratoriotyössä tavanomaisen rinnakkaismäärittäksen takaaman varmistamisen, mihin järjestelmään on jo Maantutkimuslaitoksen koekenttä- ym. tutkimusnäytteiden analysoinnissa siirryttykin.

## KIRJALLISUUTTA:

- (1) MÄKITIE, O. 1956. Uuttamisesta viljavuusanalyysissa. Summary: Studies on the acid ammonium acetate extraction method in soil testing. *Agrogeol. julk.* 66. pp 25.
- (2) — ja MÄKITIE, O. 1957. Vertailu eri laboratorioitten viljavuusanalyyseistä. *Koetoiminta ja Käytäntö*, 7—8, 1957.
- (3) VUORINEN, J. 1954. Viljavuusanalyysit eri laboratorioissa. *Koetoiminta ja Käytäntö*, 11. 1954.
- (4) — ja MÄKITIE, O. 1951. On determination of calcium direct from soil extract by means of spectrophotometer with flame attachment. *Suomen kemistilehti* B.3.7—14.
- (5) — ja MÄKITIE, O. 1955. The method of soil testing in use in Finland. Selostus: Viljavuustutkimuksen analyysimenetelmästä. *Agrogeol. publ.* 63. pp 44

## S U M M A R Y :

## ON THE ACCURACY OF ROUTINE SOIL TESTING ANALYSIS

OSMO MÄKITIE

*Agricultural Research Center, Department of Soil Science, Helsinki*

The accuracy of soil testing analysis in routine work, without any control of duplicate determinations, has been investigated.

The soil testing method employed in Finland (acid ammonium acetate, pH 4.65) uses a bulk amount of soil for leaching. Neither this preliminary measurement nor the extraction cause significant disturbing errors (Table 1), but the flamephotometric and colorimetric determinations of nutrients need careful work. In these quick-test determinations it is very necessary to keep the instruments at the right level when comparing sample solutions with standard solutions.

The percentage errors are high, especially in nutritionally poor soils, but they are sufficient for the usual practical cultivation (Tables 2—3). The practical errors in routine soil testing analysis are; pH  $\pm 2.2$  %, Ca  $\pm 5.9$  %, K  $\pm 7.2$  % and P  $\pm 9.7$  %.

For field experiments and scientific investigations it is necessary to carry out a duplicate determination to get more accurate results.