

Uuttoajan ja EDTA:n vaikutus metsitettyjen peltomaiden ravinteiden uuttumiseen happamaan ammoniumasettiin

Effect of extraction time and EDTA on acid ammonium acetate extractable nutrient concentrations of afforested agricultural soils

Antti Wall & Leila Urvas

Antti Wall, Finnish Forest Research Institute, Kannus Research Station, P.O. Box 44, FIN-69101 Kannus, Finland (e-mail antti.wall@metla.fi)

Leila Urvas, Institute of Soils and Environment, Agricultural Research Centre of Finland, FIN-31600 Jokioinen, Finland

The effect of extraction time on the extraction of P, K, Ca, Mg and the effect of EDTA on the extraction of Mn, Fe and Zn with acid ammonium acetate was studied in 196 soil samples collected from afforested agricultural soils. Extraction time (1 hour or ca. 20 hours) did not significantly affect gravimetrically expressed mean concentrations of K, Ca and Mg in mineral soil samples. In peat samples the mean concentration of Ca and Mg with the shorter extraction time was 73% and 81% respectively of the mean concentration obtained with longer extraction time. The mean concentration of P with the extraction time of 1 hour was about 50% of the mean concentration obtained with the longer extraction time in peat and mineral soil samples. Extraction with acid ammonium acetate/EDTA extracted Fe sevenfold and Zn almost threefold compared with acid ammonium acetate alone. Regression models for converting gravimetric and volumetric nutrient values obtained with methods used in agriculture to gravimetric and volumetric nutrient values obtained with methods used in forestry are presented.

Key words: acid ammonium acetate/EDTA, peat, soil testing

JOHDANTO

Hapanta (pH 4,65) 0,5 N ammoniumasetti-uuttoliuosta (NH₄OAc) käytetään Suomessa yleisesti sekä maa- että metsätaloudellisissa maaperätutkimuksissa fosforin, kaliumin, kalsiumin, magnesiumin, mangaanin, raudan, kuparin ja sinkin pitoisuuksien määrittämiseen (Methods... 1986, Halonen ym. 1983). Tätä uuttoliuosta voidaan tehostaa kelaatinmuodostajana toimivalla 0,02 M

EDTA:lla (etyleenidiamiinitetraetikkahapon di-natriumsuola) Mn:n, Fe:n, Cu:n, Zn:n ja molybdeenin pitoisuuksien määrittämisessä (Lakanen ja Erviö 1971, Viljavuustutkimuksen... 1992). Maataloustutkimuksissa käytetty uuttoaika ammoniumasetti-uuttomenetelmässä on yksi tunti (Methods... 1986), kun taas metsäntutkimuksissa käytetty uuttoaika on noin vuorokausi (Halonen ym. 1983). Volumetrisesti ilmaistuihin ravinnanalyysituloksiin vaikuttaa käytetty maan tiheyden määrittämenetelmä. Maataloustut-

kimuksissa yleisesti käytetty kuivatun ja jauhetun maanäytteen massan ja tilavuuden suhteena laskettu tiheys poikkeaa häiriintymättömän maanäytteen tiheydestä (Erviö 1970, Niska 1986).

Maataloudessa ammoniumasetaattimenetelmällä mitattujen maan ravinteiden määrää käytetään kasvien käytössä olevien ravinteiden määrän arvioimiseen (Lakanen 1962), peltojen viljavuusluokitteluun (Methods... 1986) ja lannoitus-suositusten perusteena (Viljavuustutkimuksen... 1991). Ammoniumasetaattiin uutuneiden ravinteiden määrät eivät ole osoittautuneet hyviksi puuntuotoskyvyn indikaattoreiksi, joskin sen ja joidenkin ravinteiden välillä on havaittu yhteyttä (Viro 1951, Urvas ja Erviö 1974, Lipas 1985, Sippola ym. 1985, Tamminen 1993). Maatalouden viljavuus-analyyseistä voi olla kuitenkin hyötyä arvioitaessa pellon metsityskelpoisuutta ja puuntuotoskykyä, sillä metsitettyjen peltojen, erityisesti turvepeltojen ravinnemäärät ja -suhteet voivat olla puuston kasvulle epäedulliset (Hytönen ja Ekola 1993). Peltomaasta tehtyjen maatalouden ravinneanalyysien tulkitsemiseksi puustonkasvatusta varten täytyy tietää, kuinka maatalouden- ja metsäntutkimuksen käyttämien analyysimenetelmien antamat tulokset vastaavat toisiaan.

Tämän työn tarkoituksena on tutkia 1) ammoniumasetaattimenetelmällä saatujen analyysitulosten eroja käytettäessä yhden tunnin ja 20 tunnin uutto-aikaa P-, K-, Ca- ja Mg-pitoisuuksien määrittämisessä sekä 2) uuttoajan ja EDTA:n vaikutusta happamaan ammoniumasetaattiin uuttuviin Mn-, Fe- ja Zn-pitoisuuksiin. Lisäksi tutkitaan ravinneanalyysitulosten eroja, kun tulokset ilmaistaan volumetrisesti

eri menetelmin määritettyä maan tiheyttä kohti.

AINEISTO JA MENETELMÄT

Analyyseissä käytetyt maanäytteet kerättiin Keski-Pohjanmaalla sijaitsevista mäntytaimikoista, jotka on istutettu entisille peltomaille vuosina 1973–1974 tai 1981–1982. Taimikot oli valittu aiemmin arpoamalla metsälautakunnan arkistosta metsitysten onnistumisen kartoitusta varten (Hytönen 1991). Taimikoita oli kaikkiaan 38 kpl ja kerättyjen maanäytteiden kokonaismäärä oli 371, joista valittiin satunnaisesti tässä tutkimuksessa käytetyt 196 kpl. Maanäytteet kerättiin 100 m² kokoisilta näytealoilta heinä–syyskuussa 1991. Näytealojen sijainti valittiin silmävaraisesti puuston perusteella siten, että yksi näyteala sijaitsi hyväpuustoisessa kohdassa ja toinen huonopuustoisessa. Maanäytteet olivat viidestä määrättilavuudesta osanäytteestä (292 cm³) koostuvia kokoonäytteitä. Osanäytteet kerättiin näytealoilta 10 cm kerroksittain 40 cm syvyyteen asti. Kukin kerros jaettiin maastossa osakerrokseen, mikäli näyte sisälsi eri maalajeista koostuvia kerroksia. Muokkauskerroksen (0–25 cm) maalaji oli 61%:lla näytealoista turve, 13%:lla multamaa ja 26%:lla kivennäismaa Aaltosen ym. (1949) mukaan (kivennäismaa = humuspitoisuus < 15%, multamaa = humuspitoisuus 15–40%, turve = humuspitoisuus > 40%). Näytteet jakaantuivat melko tasaisesti kivennäis- ja eloperäisiin maalajeihin (Taulukko 1).

Pakastetut näytteet sulatettiin huoneenlämmössä ja kuivattiin noin 20 h 60°C:ssa. Näytteet homogeni-

Taulukko 1. Maanäytteiden tiheyden, tuhkapitoisuuden ja pH:n keskiarvot ja keskihajonnat sekä näytteiden lukumäärä maalajeittain.

Table 1. Soil bulk density, ash content, pH and number of samples by soil groups. Means and standard deviations.

Maaryhmä Soil group	Kuiva-tuoretiheys Bulk density g cm ⁻³	Tuhka-% Ash content %	pH (H ₂ O)	Lukumäärä Number of samples
Kivennäismaa Mineral soil	1.15 ± 0.30	94.0 ± 4.0	5.2 ± 0.6	83
Multamaa Mould	0.43 ± 0.14	69.0 ± 5.4	4.5 ± 0.3	22
Turve Peat	0.23 ± 0.06	27.4 ± 15.7	4.5 ± 0.3	91

soitiin hiertämällä maa 2 mm seulan läpi. Näytteen tuhkapitoisuus määritettiin hehkutushäviön perusteella tuhkimalla näytettä 550°C:ssa kahdeksan tuntia. Maanäytteen pH määritettiin tilavuussuhteessa 1:2,5 valmistetusta maa-vesilietoksesta.

Uuttoajan vaikutusta happamaan ammoniumasettaatiin uuttuviin P-, K-, Ca- ja Mg-pitoisuuksiin tutkittiin vertaamalla menetelmien 1 ja 2 antamia tuloksia. Uuttoajan ja uuttoneesteeseen lisätyn EDTA:n vaikutusta happamaan ammoniumasettaatiin uuttuviin Mn-, Fe- ja Zn-pitoisuuksiin tutkittiin vertaamalla menetelmän 1 ja 3 antamia tuloksia. Lisäksi suoritettiin edellämainitut vertailut maan tiheyden määrittäminen menetelmän vaikutuksen selvittämiseksi, kun ravinneanalyyseiden tulokset ilmaistiin volumetrisesti laskettuna menetelmässä 1 maan luonnollista tiheyttä kohti ja menetelmissä 2 sekä 3 maan irtotiheyttä kohti.

Menetelmä 1

Kannuksen metsäntutkimusaseman laboratoriossa sovellettiin maanäytteiden ravinneanalyyseissä Metsäntutkimuslaitoksessa käytettävää menetelmää (Halonen ym. 1983). Koputtamalla tiivistettyä maanäytettä mitattiin 15 ml mittauspulloon ja näytteen massa punnittiin irtotiheyden määrittämiseksi. Lisäksi maanäytteestä otettiin noin 1 g painoinen rinnak-

kaisnäyte, joka kuivattiin 105°C:ssa 20 tuntia kuiva-ainepitoisuuden määrittämistä varten. Pulloon lisättiin 150 ml hapanta ammoniumasettaatiuttoliuosta, jonka pH oli 4,65 ja normaalisuus 0,5 ammoniumasettaatin sekä etikkahapon suhteen. Maanäytteen annettiin liota uuttoneesteessä noin 20 tuntia, jonka jälkeen pulloa ravisteltiin 1 tunti ja uuttoliuos suodatettiin. Kalium, Ca, Mg, Mn, Fe, ja Zn määritettiin suodoksesta atomiabsorptiospektrofotometrillä. Fosfori määritettiin spektrofotometrillä molybdeenisinimenetelmällä käyttäen pelkistimenä askorbiinihappoa. Ravinneanalyyseiden tulokset ilmoitettiin gravimetrisesti (mg kg^{-1}) 105°C:ssa kuivattua maan massaa kohti ja volumetrisesti kuiva-tuoretiheyttä kohti. Kuiva-tuoretiheys määritettiin 105°C:ssa kuivatun maan massan ja tuoretilavuuden suhdelukuna.

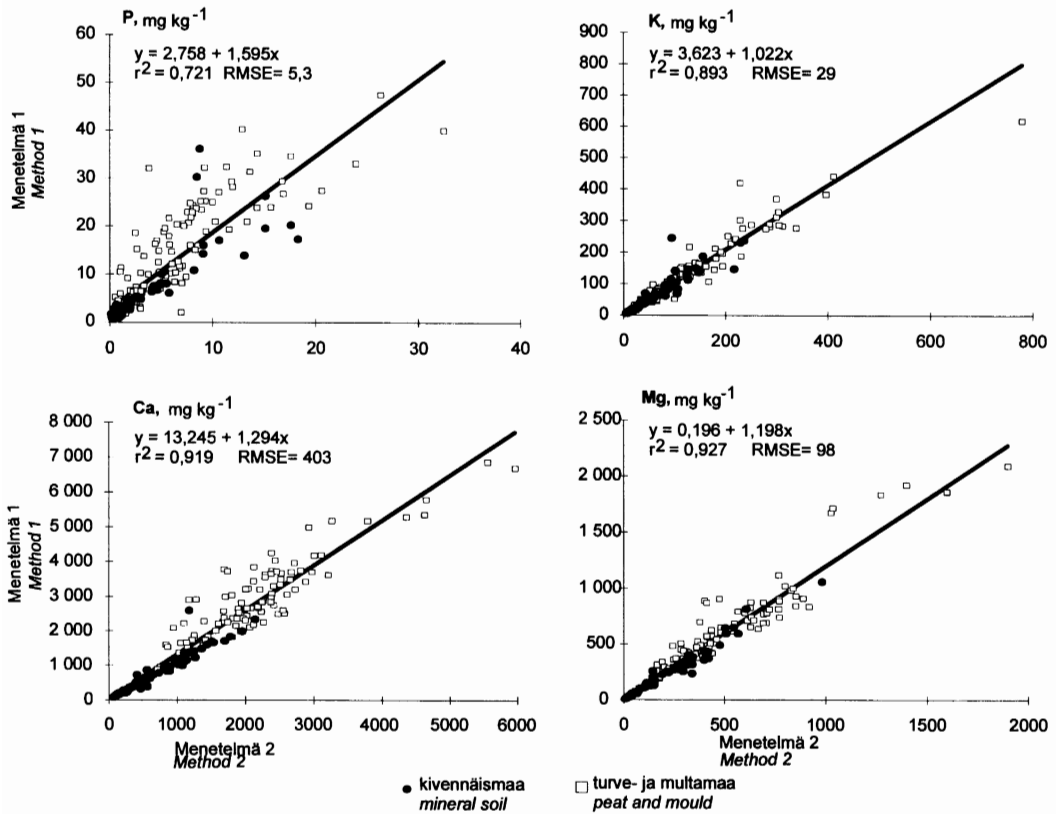
Menetelmä 2

Maatalouden tutkimuskeskuksen (MTT) Ympäristöntutkimuslaitoksella käytettiin K:n, Ca:n, Mg:n ja P:n uuttamiseen samalla menetelmällä valmistettua uuttoliuosta kuin menetelmässä 1 (Vuorinen & Mäkitie 1955). Puolen litran pulloon otettiin 25 ml ilmakuivaa ja jauhettua maata ja siihen lisättiin 250 ml uuttoneestettä. Tunnin sekoittamisen jälkeen

Taulukko 2. Eri menetelmillä saatujen gravimetrisesti ilmaistujen ravinnepitoisuuksien suhteiden keskiarvot ja keskihajonnat. Ravinteen alaindeksi kertoo vertailut menetelmät. Menetelmä 1 = hapan NH_4OAc -uutto, uuttoaika 20 h. Menetelmä 2 = hapan NH_4OAc -uutto, uuttoaika 1 h. Menetelmä 3 = hapan $\text{NH}_4\text{OAc}/\text{EDTA}$ -uutto, uuttoaika 1 h. Mediaanitestillä havaittu eri menetelmien antamien tuloksien keskiarvojen välinen merkittävä ero viiden prosentin riskitasolla on merkitty tähdellä.

Table 2. Relations of gravimetric nutrient concentrations obtained by different methods. Means and standard deviations. Compared methods are marked with a subindex of the nutrient. Method 1 = acid NH_4OAc -extraction, extraction time 20 h. Method 2 = acid NH_4OAc -extraction, extraction time 1 h. Method 3 = acid $\text{NH}_4\text{OAc}/\text{EDTA}$ -extraction, extraction time 1 h. Significant differences between nutrient concentrations according to the median test with five percent significance level are marked with an asterisk.

Ravinne Nutrient	Koko aineisto Whole material	Kivennäismaa Mineral soil	Multamaa Mould	Turve Peat
$\text{P}_{1,2}$	$2.5 \pm 1.6^*$	$2.1 \pm 1.1^*$	$2.3 \pm 1.5^*$	$2.9 \pm 2.0^*$
$\text{K}_{1,2}$	1.1 ± 0.5	1.0 ± 0.2	1.0 ± 0.2	1.2 ± 0.7
$\text{Ca}_{1,2}$	$1.2 \pm 0.3^*$	1.1 ± 0.2	1.1 ± 0.1	$1.4 \pm 0.3^*$
$\text{Mg}_{1,2}$	1.2 ± 0.2	1.0 ± 0.2	1.1 ± 0.1	$1.3 \pm 0.3^*$
$\text{Mn}_{1,3}$	1.1 ± 0.4	1.2 ± 0.5	1.1 ± 0.4	1.1 ± 0.3
$\text{Fe}_{1,3}$	$0.3 \pm 0.2^*$	$0.4 \pm 0.2^*$	$0.2 \pm 0.1^*$	$0.1 \pm 0.1^*$
$\text{Zn}_{1,3}$	$0.4 \pm 0.3^*$	$0.5 \pm 0.4^*$	$0.4 \pm 0.3^*$	$0.3 \pm 0.3^*$



Kuva 1. Eri menetelmillä saatujen gravimetrisesti ilmaistujen P-, K-, Ca- ja Mg-pitoisuuksien korrelaatiot. Menetelmä 1 = hapan NH_4OAc -uutto, uuttoaika 20 h. Menetelmä 2 = hapan NH_4OAc -uutto, uuttoaika 1 h. RMSE = regressiomallin jäännöshajonta, r^2 = selitysaste.

Fig. 1. Correlations between gravimetric concentrations of P, K, Ca and Mg obtained by different methods. Method 1 = acid NH_4OAc -extraction, extraction time 20 h. Method 2 = acid NH_4OAc -extraction, extraction time 1 h. RMSE = standard error of estimate, r^2 = coefficient of determination.

näytteet suodatettiin. Uutteesta mitattiin P kolorimetrisesti molybdeenisinimenetelmällä käyttäen pelkistimenä metolia. Kalium, Ca ja Mg mitattiin plasmaemissiospektrofotometrillä (ICP). Tulokset ilmoitettiin volumetrisesti maan irtotiheyttä kohti (mg l^{-1}). Irtotiheys määritettiin ilmakeivan maan massan ja kuivatun sekä jauhetun maan tilavuuden suhdelukuna.

Menetelmä 3

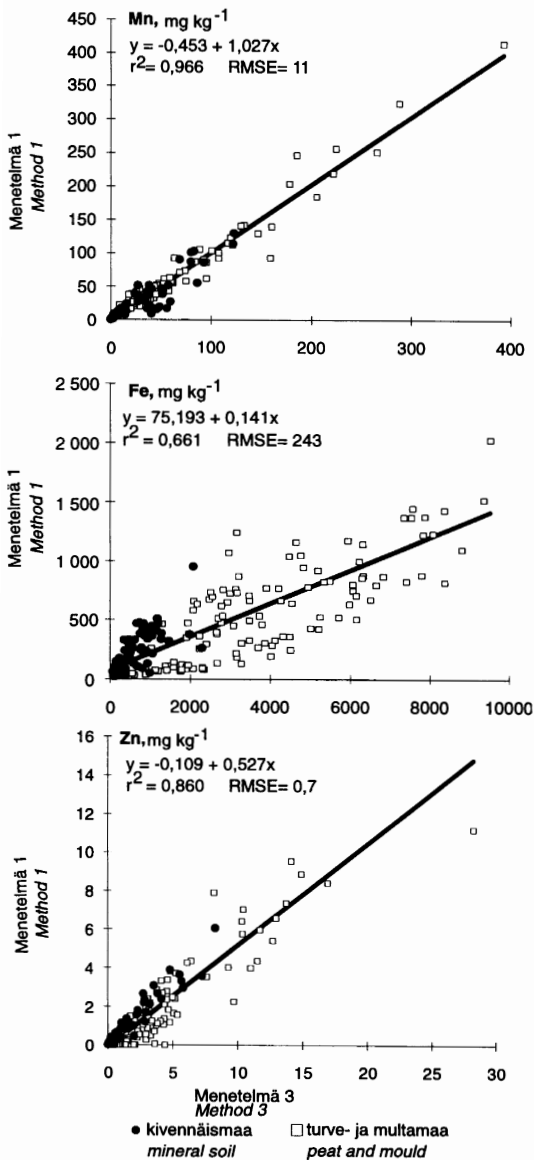
Mangaani, Fe ja Zn uutettiin MTT:n Ympäristöntutkimuslaitoksella sellaisella happamalla ammoniumasetaatilla, joka oli 0,02 M Na_2EDTA :n suhteen (Lakanen ja Erviö 1971). Maanäytettä otettiin 25 ml, joka punnittiin irtotiheyden mittaamista varten. Uutosuhde ja uuttoaika olivat samat kuin mene-

telmässä 2. Alkuainemittaus tehtiin ICP:llä ja tulokset ilmoitettiin kuten menetelmässä 2.

Eri menetelmin saatujen ravinneanalyysien tulokset laskettiin maaryhmittäin ja tulosten välisten erojen testaamiseen käytettiin mediaanitestiä 5%:n riskitasolla. Eri ravinneanalyysimenetelmien antamien tulosten vastaavuussuhteita tutkittiin regressioanalyysin avulla.

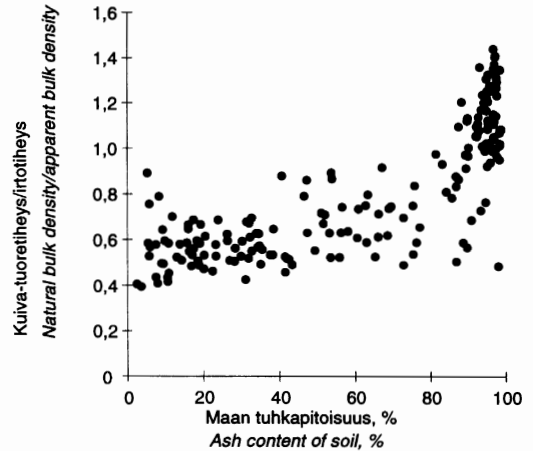
TULOKSET

Kivennäis- ja multamaanäytteistä määritettyjen K:n, Ca:n, ja Mg:n massayksikköä kohti ilmaistut pitoisuuksien keskiarvot eivät eronneet merkittävästi käytettäessä lyhyttä ja pidempää uuttoaikaa (Tau-



Kuva 2. Eri menetelmillä saatujen gravimetrisesti ilmaistujen Mn-, Fe- ja Zn-pitoisuuksien korrelaatiot. Menetelmä 1 = hapan NH_4OAc -uutto, uuttoaika 20 h. Menetelmä 3 = hapan $\text{NH}_4\text{OAc/EDTA}$ -uutto, uuttoaika 1 h. RMSE = regressiomallin jäännöshajonta, r^2 = selitysaste.

Fig. 2. Correlations between gravimetric concentrations of Mn, Fe and Zn obtained by different methods. Method 1 = acid NH_4OAc -extraction, extraction time 20 h. Method 3 = acid $\text{NH}_4\text{OAc/EDTA}$ -extraction, extraction time 1 h. RMSE = standard error of estimate, r^2 = coefficient of determination.

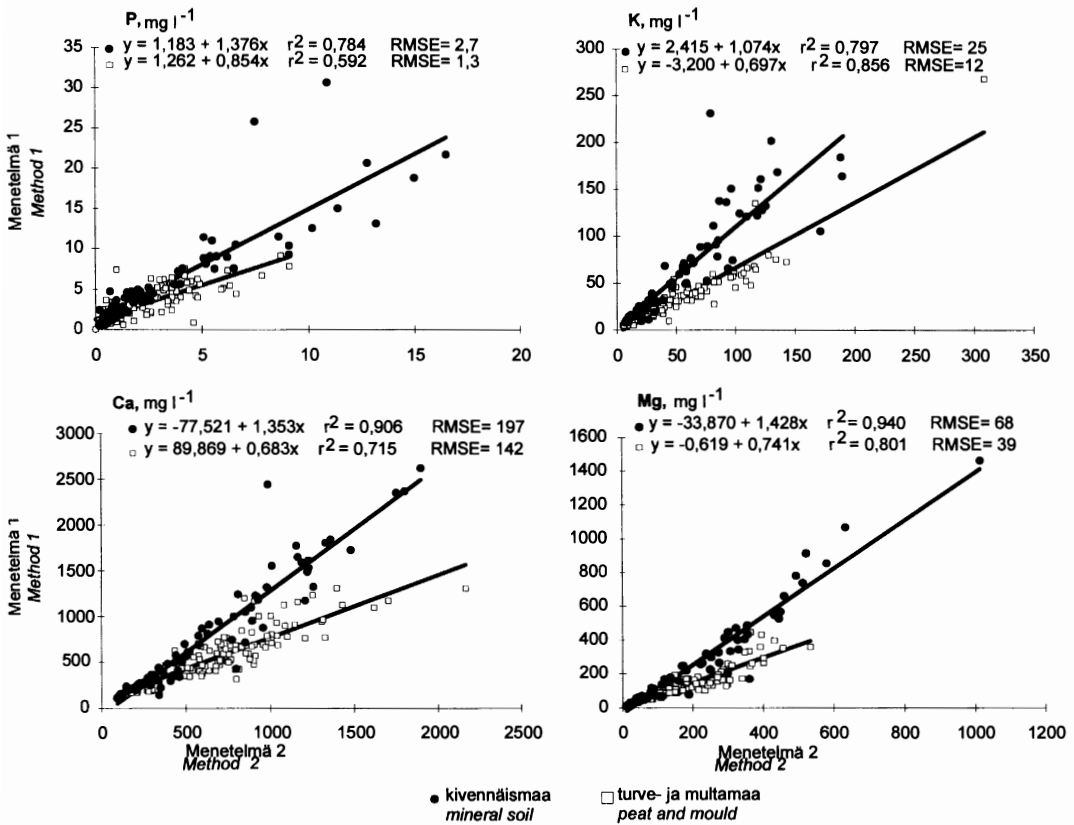


Kuva 3. Maan kuiva-tuoretiheyden ja maan irtotiheyden suhde suhteessa maan tuhkapitoisuuteen.

Fig. 3. Relation of natural bulk density and apparent bulk density in relation to soil ash content.

lukko 2). Turvemaanäytteiden Ca-pitoisuudet olivat keskimäärin 73% ja Mg-pitoisuudet 81% alhaisemmat käytettäessä lyhyempää uuttoaikaa. Fosforin analyysitulokset olivat kaikilla maalajeilla keskimäärin kaksinkertaiset käytettäessä pidempää uuttoaikaa. Raudan analyysitulokset käytettäessä EDTA:lla tehostettua uuttoliuosta ja lyhyempää uuttoaikaa olivat keskimäärin yli seitsemänkertaisia ja Zn:n lähes kolminkertaisia verrattuna pelkkään ammoniumasetaattiliuokseen ja pidempään uuttoaikaan. Mangaanin pitoisuus oli kaikilla maalajeilla keskimäärin hiukan suurempi käytettäessä pidempää uuttoaikaa, joskaan ero ei ollut tilastollisesti merkitsevä. Analyysitulosten väliset erot olivat suuremmat eloperäisissä maissa kuin kivennäismaissa erityisesti Fe:n ja Zn:n osalta. Eri menetelmillä saatujen analyysitulosten väliset vastaavuussuhteet olivat lineaarisia ja voimakkaita (Kuvat 1 ja 2).

Kivennäismaan keskimääräinen kuiva-tuoretiheys oli likimain yhtä suuri kuin irtotiheys (Kuva 3), minkä vuoksi kivennäismaasta eri menetelmillä saatujen volumetrisesti ilmaistujen tulosten väliset erot olivat vastaavanlaiset kuin gravimetrisesti ilmaistujen tulosten väliset erot. Sen sijaan eloperäisten maiden irtotiheys oli keskimäärin 70% korkeampi kuin kuiva-tuoretiheys. Tästä eri menetelmin laskettujen maan tiheyksien erosta johtuen eloperäisten näytteiden volumetriset ravinneanalyysointitulokset irtotiheyttä kohti laskettuna olivat suuremmat kuin



Kuva 4. Eri menetelmillä saatujen volumetrisesti ilmaistujen P-, K-, Ca- ja Mg-pitoisuuksien korrelaatiot. Menetelmä 1 = hapan NH₄OAc-uutto, uuttoaika 20 h. Menetelmä 2 = hapan NH₄OAc-uutto, uuttoaika 1 h. Ravinnemäärät on laskettu menetelmässä 1 perustuen kuiva-tuoretiheyteen ja menetelmässä 2 perustuen irtotiheyteen. RMSE = regressiomallin jäännöshajonta, r^2 = selityssaste.

Fig. 4. Correlations between volumetric concentrations of P, K, Ca and Mg obtained by different methods. Method 1 = acid NH₄OAc-extraction, extraction time 20 h. Method 2 = acid NH₄OAc-extraction, extraction time 1 h. Nutrient amounts are based on natural bulk density with method 1 and on apparent bulk density with method 2. RMSE = standard error of estimate, r^2 = coefficient of determination.

kuiva-tuoretiheyttä kohti laskettuna fosforia lukuunottamatta (Taulukko 3). Fosforin kuiva-tuoretiheyttä kohti lasketut analyysitulokset olivat turvenäytteissä keskimäärin 23 % suuremmat kuin irtotiheyttä kohti lasketut analyysitulokset. Maan tiheyden määrittäminen ei vaikuttanut merkittävästi Fe:n ja Zn:n analyysituloksien välisiin eroihin edes turvenäytteissä, koska gravimetrisesti ilmaistujen analyysituloksien väliset erot olivat suuret. Eri analyysimenetelmien antamien volumetrisesti ilmaistujen tulosten vastaavuussuhteet olivat lineaarisia, mutta analyysitulosten välinen hajonta oli suurempi kuin

gravimetrisesti ilmaistujen ravinneanalyysitulosten välinen hajonta (Kuvat 4 ja 5).

TULOSTEN TARKASTELU

Mäkيتين (1956) tutkimuksessa uuttoajan pidentäminen yhdestä tunnista kahteen tuntiin lisäsi lievästi happamaan ammoniumasetattiin uuttuvan K:n ja Ca:n pitoisuutta. Tässä tutkimuksessa uuttoajan pidentäminen 20 tunnilla ei vaikuttanut merkittävästi kivennäismaanäytteiden K-, Ca- ja Mg-pitoi-

suuksiin. Eloperäisten maanäytteiden analyysitulosten eroihin Ca- ja Mg-määrittämisessä saattoi vaikuttaa kuivalle eloperäiselle maalle ominainen hidas kostuminen, jolloin lyhytaikaisessa uutossa ravinteiden uuttuminen voi olla vähäisempää kuin käytettäessä pidempää uuttoaikaa. Tässä tutkimuksessa havaittu uuttoajan vaikutus P:n analyysituloksiin oli odotettua suurempi. Fosforin analyysitulokset tarkistettiin 25 näytteen uusintamittauksella, eikä niiden eroille löytynyt muuta selitystä. Mäkيتين (1956) mukaan uuttoajalla ei ollut suurta merkitystä P:n uuttumiseen, mikä oli seurausta maassa vallitsevasta puskuroidusta fosfaattitilanteesta. Toisaalta Viron (1966) tutkimuksessa käytettäessä hapanta ammoniumasetaattiliuosta saatiin yhden tunnin uuttoajalla 37% siitä P-pitoisuudesta, joka saatiin käytettäessä yhden vuorokauden uuttoaikaa, joskin tuloksiin saattoi vaikuttaa myös erilaiset uuttoliuoksen P-pitoisuuden määrittämenetelmät.

Lakanen ja Erviö (1971) sekä Sillanpää ym. (1975) ovat todenneet EDTA:lla tehostetun happaman ammoniumasetaatin Mn:n uuttokyvyn suuremmaksi verrattuna pelkkään ammoniumasetaattiuuttoliuokseen, mitä ei havaittu tässä tutkimuk-

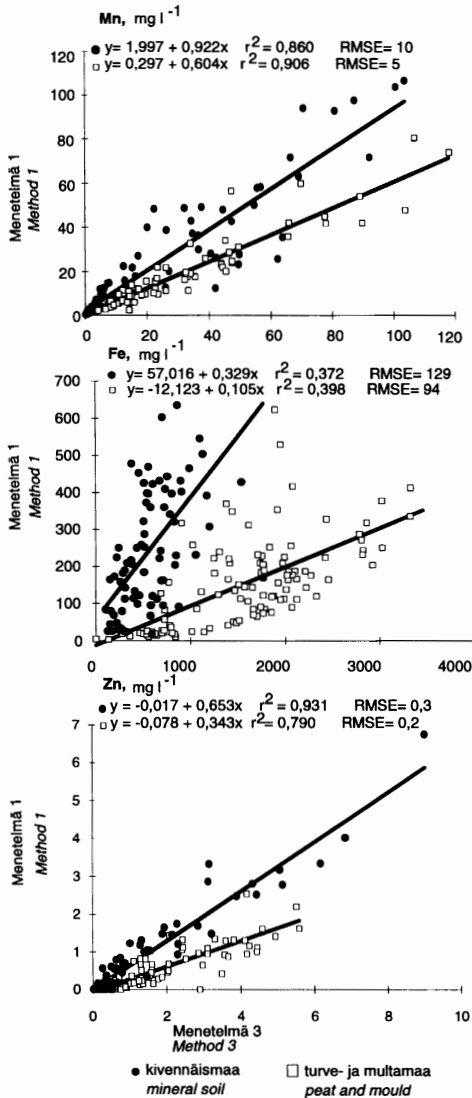
sessä. Tämän tutkimuksen tulos saattoi johtua siitä, että uuttoajan pidentämisellä oli suurempi vaikutus Mn:n uuttumiseen kuin EDTA:n lisäyksellä. Happamaan ammoniumasetaatti/EDTA-liuokseen uuttuvan Fe:n pitoisuus on havaittu moninkertaiseksi verrattuna pelkkään ammoniumasetaattiin (Lakanen ja Erviö 1971, Sillanpää ym. 1975, Paasikallio ja Häkkinen 1977), mikä oli yhdenmukaista tämän tutkimuksen tuloksien kanssa. Tässä tutkimuksessa havaittu EDTA:n vaikutus Zn:n uuttumiseen happamaan ammoniumasetaattiin oli suurempi kuin Lakasen ja Erviön (1971) ja Sillanpään ym. (1975) tutkimuksissa.

Kuivatun sekä jauhetun maan massan ja tilavuuden suhdelukuna määritetyn tiheyden eli ns. irtotiheyden on todettu poikkeavan maan kuivamassan ja tuoretilavuuden perusteella lasketusta tiheydestä eli ns. kuiva-tuoretiheydestä (Päivänen 1969, Erviö 1970, Niska 1986), mikä todettiin tässäkin tutkimuksessa. Kuiva-tuoretiheyden ja irtotiheyden suhteen vaihtelu oli suurta, mikä aiheutti hajontaa eri menetelmin määritettyä maan tiheyttä kohti laskettujen ravinneanalyysituloksien eroissa.

Taulukko 3. Eri menetelmillä saatujen volumetrisesti ilmaistujen ravinnemäärien suhteiden keskiarvot ja keskihajonnat. Ravinteen alaindeksi kertoo vertaillut menetelmät. Menetelmä 1 = hapan NH_4OAc -uutto, uuttoaika 20 h. Menetelmä 2 = hapan NH_4OAc -uutto, uuttoaika 1 h. Menetelmä 3 = hapan $\text{NH}_4\text{OAc/EDTA}$ -uutto, uuttoaika 1 h. Ravinnemäärät on laskettu menetelmässä 1 perustuen kuiva-tuoretiheyteen ja menetelmissä 2 sekä 3 perustuen irtotiheyteen. Mediaanitestillä havaittu eri menetelmien antamien tuloksien keskiarvojen välinen merkitsevä ero viiden prosentin riskitasolla on merkitty tähdellä.

Table 3. Relations of volumetric nutrient amounts obtained by different methods. Means and standard deviations. Compared methods are marked with a subindex of the nutrient. Method 1 = acid NH_4OAc -extraction, extraction time 20 h. Method 2 = acid NH_4OAc -extraction, extraction time 1 h. Method 3 = acid $\text{NH}_4\text{OAc/EDTA}$ -extraction, extraction time 1 h. Nutrient amounts are based on natural bulk density with method 1 and on apparent bulk density with methods 2 and 3. Significant differences between mean nutrient contents according to the median test with five percent significance level are marked with an asterisk.

Ravinne Nutrient	Koko aineisto Whole material	Kivennäismaa Mineral soil	Multamaa Mould	Turve Peat
P _{1;2}	1.9 ± 1.3 *	2.3 ± 1.5 *	1.7 ± 0.8 *	1.7 ± 1.3 *
K _{1;2}	0.8 ± 0.3 *	1.1 ± 0.3	0.7 ± 0.2	0.6 ± 0.2 *
Ca _{1;2}	1.0 ± 0.3	1.2 ± 0.3	0.8 ± 0.2	0.8 ± 0.2 *
Mg _{1;2}	0.9 ± 0.3 *	1.1 ± 0.3	0.8 ± 0.2	0.7 ± 0.2 *
Mn _{1;3}	0.9 ± 0.5	1.3 ± 0.5	0.7 ± 0.3	0.6 ± 0.2 *
Fe _{1;3}	0.2 ± 0.3 *	0.5 ± 0.3 *	0.2 ± 0.1 *	0.1 ± 0.0 *
Zn _{1;3}	0.3 ± 0.4 *	0.5 ± 0.4	0.3 ± 0.2	0.2 ± 0.2 *



Kuva 5. Eri menetelmillä saatujen volumetrisesti ilmaistujen ravinnepitoisuuksien korrelaatiot. Menetelmä 1 = hapan NH_4OAc -uutto, uuttoaika 20 h. Menetelmä 3 = hapan $\text{NH}_4\text{OAc}/\text{EDTA}$ -uutto, uuttoaika 1 h. Ravinnemäärät on laskettu menetelmässä 1 perustuen kuiva-tuoretiheyteen ja menetelmässä 3 perustuen irtotiheyteen. RMSE = regressiomallin jäännöshajonta, r^2 = selityssaste.

Fig. 5. Correlations between volumetric concentrations of Mn, Fe and Zn obtained by different methods. Method 1 = acid NH_4OAc -extraction, extraction time 20 h. Method 3 = acid $\text{NH}_4\text{OAc}/\text{EDTA}$ -extraction, extraction time 1 h. Nutrient amounts are based on natural bulk density with method 1 and on apparent bulk density with method 3. RMSE = standard error of estimate, r^2 = coefficient of determination.

Analyysituloksien erojen syitä saattoivat olla erilaisen tiheydenmäärityspäätteen lisäksi maanäytteen heterogeenisuus, uuttoliuoksen ravinnepitoisuuden mittaamenetelmän epätarkkuus (Lakanen 1960), uuttolämpötilan vaihtelu (Sillanpää 1977) ja analysoidun näytteen määrällinen vaihtelu (Barkoff ja Ohlander 1967), joiden yhteisvaikutus oli luultavasti pienempi kuin analyysitulosten ilmaisutavasta johtuva vaihtelu. Eri uuttomenetelmien antamat tulokset ilmaistiin ilmakeivää maan massaa ja 105 °C:ssa kuivatun maan massaa kohti, mikä luultavasti myös vaikutti analyysituloksien välisiin eroihin. Eri lämpötiloissa kuivatun maan massan eroja ei määritetty, joten tästä johtuvaa tuloksien välistä eroa ei pystytty selvittämään.

Maa- ja metsätalouden tutkimusten maa-analyysien tuloksien välistä vertailua vaikeuttaa uuttomenetelmäerojen lisäksi tulosten erilainen laskentatapa (Ekola 1991). Tässä tutkimuksessa laadittujen regressiomallien avulla voidaan vertailla eri menetelmillä saatuja ravinneanalyyysien tuloksia. Tässä tutkimuksessa käytetty maanäytteiden kuivaamislämpötila oli korkeampi kuin maatalouden viljavuusanalyysissä, mikä saattaa heikentää regressiomallien käyttökelpoisuutta turvenäytteiden P:n ja Fe:n pitoisuuksien vertailussa, sillä turvenäytteiden kuivatuslämpötila vaikuttaa vaikuttaa niiden uuttumiseen (Saarinen 1989). Maatalouden viljavuusanalyysissä mitatuista ravinteista K on luultavasti tärkeimpiä turvepeltojen metsitystä ajatellen, sillä metsityillä turvepeltoilla esiintyy melko runsaasti kaliumpuutosta neulasanalyyysitulosten mukaan (Hynönen 1992, Hytönen ja Ekola 1993, Hytönen 1995). Tutkimuksen perusteella K:n määrittäminen voidaan tehdä vertailukelpoisesti ja luotettavasti usealla menetelmällä.

KIITOKSET

Käsikirjoituksen ovat lukeneet ja siihen varteenotettuja korjausehdotuksia tehneet toimituksen valitsemat ennakkotarkastajat sekä professori Jouko Sippola ja MML Jyrki Hytönen. Ravinneanalyyseistä vastasi MTT:n ja Kannuksen tutkimuskeskuksen laboratorion henkilökunta. Kuvat piirsi Niilo Mäkelä. Englannin kielisen tekstin kieliasun tarkasti Elva Nurmi. Esitämme kiitokset kaikille tutkimuksen toteutumisessa avustaneille.

KIRJALLISUUS

- Aaltonen, V.T., Aarnio, B., Hyyppä, E., Kaitera, P., Keso, L., Kivinen, E., Kokkonen, P., Kotilainen, M.J., Sauramo, M., Tuorila, P. & Vuorinen, J. 1949. Maaperäsanaston ja maalajien luokituksen tarkistus v. 1949 (Summary: A critical review of soil classification in Finland in the year 1949). *Maataloustieteellinen aikakauskirja* 21: 36–66.
- Barkoff, E. & Ohlander, L. 1967. Comparisons of five soil testing methods for phosphorus determination. *Annales Agriculturae Fenniae* 6: 97–102.
- Ekola, E. 1991. Peltomaiden ominaisuudet ja metsänkasvatus. *Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja* 391: 60–65.
- Erviö, R. 1970. The importance of soil bulk density in soil testing. *Annales Agriculturae Fenniae* 9: 278–286.
- Halonen, O., Tulkki, H. & Derome, J. 1983. Nutrient analysis methods. *Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja* 121. 28 pp.
- Hynönen, T. 1992. Maan ominaisuuksien vaikutus turve- maapeltojen metsittämiseen. Helsingin yliopisto, Maatalous-metsätieteellinen tiedekunta. Tutkielma maatalous- ja metsätieteiden lisensiaatin tutkintoa varten. 181 pp.
- Hytönen, J. 1991. Pellonmetsityksen onnistuminen Keski-Pohjanmaalla (Abstract: Field afforestation in central Ostrobothnia, western Finland). *Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja* 391: 22–28.
- Hytönen, J. 1995. Turvepeltojen mäntytaimikoiden lannoituskokeiden tuloksia Keski- ja Pohjois-Pohjanmaalta. *Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja* 570: 46–53.
- Hytönen, J. & Ekola, E. 1993. Maan ja puuston ravinnetilä Keski-Pohjanmaan metsitetyillä pelloilla (Summary: Soil nutrient regime and tree nutrition on afforested fields in central Ostrobothnia, western Finland). *Folia Forestalia* 822. 32 s.
- Lakanen, E. 1960. Viljavuustutkimuksen analyysitarkkuudesta (Summary: On the accuracy of soil testing analysis in Finland). *Agrogeological Publications* 76. 33 s.
- Lakanen, E. 1962. On the analysis of soluble trace elements. *Annales Agriculturae Fenniae* 2: 109–117.
- Lakanen, E. & Erviö, R. 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agraria Fennica* 123: 223–232.
- Lipas, E. 1985. Kasvupaikan puuntuotoskyvyn ja lannoitustarpeen arviointi maan ominaisuuksien avulla (Summary: Assessment of site productivity and fertilizer requirement by means of soil properties). *Folia Forestalia* 618. 15 pp.
- Methods of soil and plant analysis 1986. Agricultural Research Centre, Department of Soil Science, Jokioinen. 45 pp.
- Mäkitie, O. 1956. Uuttamisesta viljavuusanalyysissä (Summary: Studies on the acid ammonium acetate extraction method in soil testing). *Agrogeological Publications* 66. 25 pp.
- Niska, K. 1986. Kivennäismaan ravinnemäärien ilmaisutapa (Summary: Expressing the nutrient concentrations of mineral soils). *Silva Fennica* 20: 129–138.
- Paasikallio, A. & Häkkinen, U. 1977. Acid ammonium acetate and acid ammonium acetate/EDTA as extractants for phosphorus-32, aluminum and iron in soils. *Annales Agriculturae Fenniae* 16: 227–237.
- Päivänen, J. 1969. The bulk density of peat and its determination. *Silva Fennica* 3: 1–19.
- Saarinen, J. 1989. Effect of drying temperature on the extractable macro- and micronutrients and pH of different peat types. *Suo* 40: 149–153.
- Sillanpää, M. 1977. Maanäytteen varastointiajan, kosteustilan ja uuttolämpötilan vaikutus viljavuusanalyysin tuloksiin (Referat: Inverkan av förvaringstid, fuktighet och extraheringstemperatur på resultatet vid markkarteringsanalys). *Kehittyvä Maatalous* 35: 13–23.
- Sillanpää, M., Lakanen, E., Tares, T. & Virri, K. 1975. Hivenaineiden uutto EDTA:lla tehostetulla happamalla ammoniumasetaatilla suomalaisista maista. *Kehittyvä Maatalous* 21: 3–13.
- Sippola, J., Erviö, R. & Tares, T. 1985. Maa- ja neulasanalyysit havupuiden kasvun kuvaajina (Summary: Soil and needle analyses as indicators of tree growth). *Suo* 36: 69–73.
- Tamminen, P. 1993. Pituusboniteetin ennustaminen kasvupaikan ominaisuuksien avulla Etelä-Suomen kangas- metsissä (Summary: Estimation of site index for Scots pine and Norway spruce stands in South Finland using site properties). *Folia Forestalia* 819. 26 pp.
- Urvas, L. & Erviö, R. 1974. Metsätyyppien määräytyminen maalajin ja maaperän kemiallisten ominaisuuksien perusteella (Abstract: Influence of soil type and the chemical properties of soil on the determining of the forest type). *Journal of Scientific Agricultural Society of Finland* 3: 307–319.
- Viljavuustutkimuksen tulkinta peltoviljelyssä 1992. Viljavuus- palvelu Oy. 64 pp.
- Viro, P.J. 1951. Nutrient status and fertility of forest soil. I. Pine stands. *Communicationes Instituti Forestalis Fenniae* 39(4): 1–54.
- Viro, P.J. 1966. Metsämaan viljavuuden määrittämisestä (Summary: On the estimation of forest soil fertility). *Communicationes Instituti Forestalis Fenniae* 60(2): 1–22.
- Vuorinen, J. & Mäkitie O. 1955. The method of soil testing in Finland. *Agrogeological publications* 63. 44 pp.

SUMMARY:

Effect of extraction time and EDTA on acid ammonium acetate extractable nutrient concentrations of afforested agricultural soils

In Finland acid ammonium acetate (pH 4.65) is used as a multielement extractant in agriculture and forestry in soil testing. There are differences between extraction methods applied, mainly in extraction times and means of expressing soil test results. Afforestation of agricultural fields, aimed at reducing the country's area of cultivated land, has not been very successful in terms of afforestation results. The nutritional status of old fields has been found important for afforestation success. The interpretation of soil testing results of agriculture for timber production requires knowledge of differences between soil testing results obtained with methods of agriculture and forestry.

The effect of extraction time on the extraction of P, K, Ca, Mg and the effect of EDTA on the extraction of Mn, Fe and Zn with acid ammonium acetate was studied in 196 soil samples. The soil samples were collected from 18 pine plantations established on former agricultural fields. Samples were dried at 60°C and ground to pass a 2 mm sieve. Acid ammonium acetate solution (pH 4.65) was made 0.5 N with respect to both ammonium acetate and acetic acid. Acid ammonium acetate/EDTA solution (pH 4.65) was made by adding Na₂EDTA to the concentration of 0.02 M. Nutrients were extracted by shaking the samples for 1 h or 20 h at a soil-solution ratio of 1:10 (v/v). Soil test results were expressed on a mass and volume basis. Volumetric nutrient values were calculated based on a natural bulk density and an apparent bulk density. The natural bulk density was calculated as a relation of a soil mass dried at 105°C and a volume of an undisturbed sample. The apparent bulk density was calculated as a

relation of the mass of an air dry soil and the volume of a ground and sieved soil.

There were no significant differences on gravimetrically expressed mean concentrations of K, Ca, Mg and Mn in mineral soil samples between the extraction times of 1 hour and 20 hours (Table 2). In peat samples the mean concentration of Ca and Mg with the shorter extraction time was 73% and 81% respectively of the mean concentration obtained with the longer extraction time. The mean concentration of P with the extraction time of 1 hour was about 50% of the mean concentration obtained with longer extraction time in the whole material. Extraction with acid ammonium acetate/EDTA extracted Fe sevenfold and Zn almost threefold compared with acid ammonium acetate alone. EDTA addition did not significantly affect Mn concentration.

The mean apparent bulk density of organic samples was 70% higher than the mean natural bulk density whereas in mineral soil samples there was no significant difference (Fig. 3). The difference between bulk densities in peat samples determined with different methods resulted in significantly higher K, Ca, Mg and Mn contents calculated on the apparent bulk density basis in comparison to values calculated on the natural bulk density basis (Table 3). The P content of peat samples was an average 23% higher calculated on the natural bulk density basis. Regression models for converting gravimetric and volumetric nutrient values obtained with methods used in agriculture to gravimetric and volumetric nutrient values obtained with methods used in forestry are presented in Figs. 1, 2, 4 and 5.

Received 26.5.1995, accepted 8.2.1996