

# **A Interpolação da Lei de Mitscherlich e a Análise da Variância em Experiências de Adubação**

FREDERICO PIMENTEL GOMES

Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"  
Universidade de S. Paulo — Brasil

Tradução do trabalho "The Interpolation of Mitscherlich's First Approach Law and the Analysis of Variance in Experiments with Fertilizers", apresentado e aprovado no "VIII e Congrès International des Industries Agricoles", realizado em Bruxelas, de 9 a 15 de julho de 1950.

## **ÍNDICE**

1 — Introdução. . . . .	186
2 — O cálculo de <b>A</b> , <b>b</b> , <b>c</b> pelo método dos quadrados mínimos ..	187
3 — A aplicação da lei de Mitscherlich na análise da variância ..	189
4 — Exemplo de análise. . . . .	190
5 — A aplicabilidade da lei . . . . .	192
6 — Conclusões . . . . .	194
7 — Nota . . . . .	194
1 — Introduction . . . . .	195
2 — The computation of <b>A</b> , <b>b</b> , <b>c</b> by the method of least squares	196
3 — The application of Mitscherlich's law in the analysis of variance . . . . .	198
4 — Example of analyses . . . . .	199
5 — The applicability of the law . . . . .	201
6 — Conclusions . . . . .	203
7 — Note . . . . .	203
8 — Bibliografia (References) . . . . .	203

## 1 — INTRODUÇÃO

Este trabalho trata da estimação dos parâmetros da lei de Mitscherlich e do seu uso na análise da variância em experiências de adubação. Hoje é evidente que a interpolação e o uso da equação

$$y = A [1 - 10^{-c(x + b)}],$$

tal como foram feitos por Mitscherlich nos seus trabalhos clássicos, e por Rippel e outros posteriormente, repousam sobre estimativas empíricas dos parâmetros e sobre outras suposições simplificadoras não justificáveis, como demonstraram Kletschkowsky e Shelesnow (2).

Pensamos que o melhor método de interpolação e utilização da lei de Mitscherlich deveria seguir as seguintes regras:

I — Calcular os parâmetros  $A$ ,  $b$ ,  $c$ , pelo método da máxima verossimilhança, que é equivalente ao dos quadrados mínimos quando a variável casual tem distribuição normal (1, p. 59).

II — Calcular os valores esperados  $\hat{y}$  de  $y$ .

III — Calcular uma estimativa para a variância com o auxílio dos valores observados e dos esperados. Esta estimativa não deve diferir estatisticamente da variância obtida do resíduo pelos métodos comuns de análise.

IV — Obter estimativas das variâncias dos parâmetros.

V — Repetir as experiências e cálculos sob condições diferentes para estudar o comportamento dos parâmetros e para verificar em que casos a aplicação da lei é justificada.

A primeira tentativa para estabelecer os métodos para interpolação e uso verdadeiramente científicos da lei de Mitscherlich foi feita por Kletschkowsky e Shelesnow (2). Estes autores obtinham estimativas grosseiras para  $A$  e  $c$  e as melhoravam, a seguir, pelo método dos quadrados mínimos. Calcularam, também, as variâncias de  $A$  e de  $c$ . Um valor constante conhecido era atribuído a  $b$ , o que é possível em experiências em vaso com areia lavada como as usadas por eles.

Este método, porém, não é apropriado a experiências com solos. Pimentel Gomes e Malavolta (4), em 1949, foram, provavelmente, os primeiros a usar a interpolação da lei de Mitscherlich pelo método dos quadrados mínimos em experiências com solos em vez de areia. Posteriormente Pimentel Gomes (5)

combinou o uso da lei de Mitscherlich à análise da variância. Mas a problema da estimação das variâncias dos parâmetros  $A$ ,  $b$ ,  $c$  continuava sem solução, exceto para experiências com areia.

W. L. Stevens (não publicado) deu outra solução, e calculou as variâncias dos parâmetros tomando a equação sob a forma

$$y = a + \beta q^x.$$

Sua solução é bastante semelhante à de Kletschkowsky e Shelesnow. Nos casos em que a lei de Mitscherlich é bem apropriada, o método de Stevens dá resultados satisfatórios. Mas só nesses, pois Stevens supõe "a priori" a aplicabilidade da lei de Mitscherlich, buscando uma estimativa grosseira para  $q$ , a ser melhorada, pelo métodos dos quadrados mínimos, sem procurar verificar a possibilidade e conveniência de aplicação da lei.

## 2 — O CÁLCULO DE $A$ , $b$ , $c$ PELO MÉTODO DOS QUADRADOS MÍNIMOS

Quando, numa experiência de adubação,  $x_i$  e  $y_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) são, respectivamente, as doses de fertilizante e as colheitas por parcela, o método dos quadrados mínimos conduz às equações (4, pp. 6 — 7) :

$$(2.1) \left\{ \begin{array}{l} \sum y_i - nA + A \cdot 10^{-bc} \sum 10^{-cx_1} = 0 \\ \sum x_1 y_1 10^{-cx_1} - A \sum x_1 10^{-cx_1} + A \cdot 10^{-bc} \sum x_1 10^{-2cx_1} = 0 \\ \sum y_1 10^{-cx_1} - A \sum 10^{-cx_1} + A \cdot 10^{-bc} \sum 10^{-2cx_1} = 0 \end{array} \right.$$

A eliminação de  $A$  e  $b$  dá a equação

$$(2.2) \left| \begin{array}{ccc} \sum y_i & n & \sum 10^{-cx_1} \\ \sum x_1 y_1 10^{-cx_1} & \sum x_1 10^{-cx_1} & \sum x_1 10^{-2cx_1} \\ \sum y_1 10^{-cx_1} & \sum 10^{-cx_1} & \sum 10^{-2cx_1} \end{array} \right| = 0$$

Esta equação permite calcular o valor de  $c$ . O melhor meio de resolvê-la consiste em tomar

$$x_i = m_i q, \quad (i = 1, 2, 1 \dots, n),$$

onde  $m_i$  é inteiro, e fixar

$$z = 10^{-cq}, \quad \therefore 10^{-cx_i} = z^{m_i}.$$

Substituindo este último valor em (2.2), obtemos uma equação algébrica, que pode ser resolvida pelos métodos usuais de aproximação. A única raiz que interessa é a que está entre zero e um, pois sendo  $c$  e  $q$  necessariamente positivos, devemos ter

$$0 < z < 1.$$

Calculado  $c$ , fácil é determinar  $A$  e  $b$  com o auxílio das equações (2.1).

Se preferíssemos a forma usada por Stevens, um processo semelhante poderia ser aplicado. Com efeito, se escrevermos a equação de Mitscherlich sob a forma

$$y = a + \beta \rho^x$$

teremos evidentemente

$$a = A, \quad \beta = -A \cdot 10^{-bc}, \quad \rho = 10^{-c},$$

e, como se vê facilmente, as equações (2.1) e (2.2) se transformarão nas seguintes:

$$(2.3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum y_1 - n\alpha - \beta \sum \rho^{x_1} = 0, \\ \sum x_1 y_1 \rho^{x_1} - \alpha \sum x_1 \rho^{x_1} - \beta \sum x_1 \rho^{2x_1} = 0, \\ \sum y_1 \rho^{x_1} - \alpha \sum \rho^{x_1} - \beta \sum \rho^{2x_1} = 0, \end{array} \right.$$

$$(2.4) \quad \left| \begin{array}{ccc} \sum y_1 & n & \sum \rho^{x_1} \\ \sum x_1 y_1 \rho^{x_1} & \sum x_1 \rho^{x_1} & \sum x_1 \rho^{2x_1} \\ \sum y_1 \rho^{x_1} & \sum \rho^{x_1} & \sum \rho^{2x_1} \end{array} \right| = 0.$$

Suponhamos ainda

$$x_i = m_i q, \quad z = q^q$$

logo  $q^{x_i} = z^{m_i}$  e (2.4) nos dá a equação algébrica

$$(2.5) \quad \begin{vmatrix} \sum y_i & n & \sum z^{m_i} \\ \sum x_i y_i z^{m_i} & \sum x_i z^{m_i} & \sum x_i z^{2m_i} \\ \sum y_i z^{m_i} & \sum z^{m_i} & \sum z^{2m_i} \end{vmatrix} = 0 .$$

Os valores dos termos da segunda e terceira colunas de (2.5) podem ser calculados e tabulados, para valores de  $z$  entre zero e um, afim de reduzir o trabalho no caso de experimentos que obedeçam ao plano experimental análogo.

Por outro lado, podemos desenvolver o determinante e obter uma equação na forma polinomial corrente:

$$(2.6) \quad a_0 z^m + a_1 z^{m-1} + \dots + a_{m-1} z + a_m = 0 .$$

Um raiz conhecida da equação (2.6) é  $z = 1$ , o que nos dá uma boa verificação para o cálculo de (2.6). De fato, isto nos mostra que devemos ter forçosamente

$$a_0 + a_1 + \dots + a_{m-1} + a_m = 0 .$$

Se houver uma raiz  $z$  entre zero e um, uma primeira verificação da aplicabilidade da lei de Mitscherlich está feita.

Conhecendo esta raiz, é fácil calcular  $q$ ,  $a$  e  $\beta$  e, finalmente, os valores esperados  $\hat{y}_i$  de  $y$ .

### 3 — A APLICAÇÃO DA LEI DE MITSCHERLICH NA ANÁLISE DA VARIÂNCIA

Suponhamos agora uma experiência da adubação com um fertilizante foi feita com  $m$  níveis distintos e  $r$  repetições. Usaremos as notações:  $\bar{y}$  para a média de tôdas as  $n = mr$  parce-

las,  $\bar{y}_j$  ( $j = 1, 2, \dots, m$ ) para a média em cada nível, e  $\hat{y}_j$  para o valor esperado em cada nível, calculado pela lei de Mitscherlich como acabamos de ver.

Quando a lei de Mitscherlich é aplicada por meio do método dos quadrados mínimos, é fácil mostrar (5) que

$$(3.1) \quad \sum_{j=1}^m (\bar{y}_j - \bar{y})^2 = \sum_{j=1}^m (\bar{y}_j - \hat{y}_j)^2 + \sum_{j=1}^m (\hat{y}_j - \bar{y})^2$$

O primeiro termo do segundo membro de (3.1) nos dá uma nova estimativa da variância  $e$ , portanto, não deve diferir estatisticamente da estimativa obtida do resíduo. O segundo termo do segundo membro de (3.1) fornece uma estimativa da variância atribuída aos tratamentos, devido à regressão pela lei de Mitscherlich, com grau de liberdade igual a  $m-3$ . Esta estimativa deve ser estatisticamente diferente da variância obtida a partir do resíduo, pois só assim poderemos assegurar a existência de efeito significativo das diversas doses de fertilizante.

#### 4 — EXEMPLO DE ANÁLISE

Em uma experiência de adubação de trigo feita em Ponta Grossa, Paraná, pelo Ministério de Agricultura do Brasil, aplicou-se cal hidratada nas doses de 0, 2, 4, 6 e 8 toneladas por hectare, a serem indicadas, respectivamente, por A, B, C, D, E. Usou-se um quadrado latino de  $5 \times 5$ . A calagem foi feita em 1940 e o trigo foi cultivado nas mesmas parcelas durante vários anos. A seguinte adubação foi aplicada anualmente a todas as parcelas:

NaNO <sub>3</sub>	100 kg/ha,
Superfosfato	350 kg/ha,
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 kg/ha.

Os dados obtidos na colheita de 1942 são dados abaixo em kg/ha.

1580 D	1300 E	1010 A	1540 C	1480 B
1510 E	1280 B	1400 C	1050 A	1520 D
1010 A	1380 C	1440 B	1660 D	1790 E
1410 C	1320 D	1270 E	1410 B	1070 A
1320 B	780 A	1350 D	1450 E	1560 C

A equação em  $z$  obtida foi

$$630 z^{10} + 472 z^9 + 708 z^8 - 5632 z^7 + 3602 z^6 - 2280 z^5 + \\ + 4158 z^4 - 1348 z^3 + 972 z^2 - 1532 z + 250 = 0.$$

A única raiz existente entre zero e um é  $z = 0,1815$ . Como  $z = 10^{-2c}$ , temos

$$c = \frac{1}{2} \operatorname{colog} 0,1815 = 0,37056.$$

Conhecido este valor de  $c$ , facilmente calculamos  $A$  e  $b$  e obtemos a equação

$$(4.1) \quad y = 1476,2 [1 - 10^{-0,37056 (x + 1,2836)}],$$

ou

$$(4.1) \quad y = 1476,2 - 493,7 (0,42603)^x.$$

A análise comum da variância nos dá:

Causa de variação	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio
Linhas	4	91 936	22 984 *
Colunas	4	227 096	56 774 **
Tratamentos	4	891 256	222 814 **
Resíduo	12	51 928	4 327
Total	24	1 262 216	

Com a equação (4.1) ou (4.2) podemos calcular os valores esperados  $\hat{y}_j$  de  $y$ , que são dados abaixo.

	A	B	C	D	E
Valores esperados	982,5	1386,6	1459,9	1473,2	1475,4
Média dos valores observados	984,0	1386,0	1458,0	1486,0	1464,0

Agora podemos aplicar (3.1) e repartir a soma dos quadrados atribuída aos tratamentos em duas porções, como mostramos a seguir.

Causa de variação	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio
Regressão pela lei de Mitscherlich	2	889 756	444 878 **
Desvios da regressão	2	1 500	750

Os desvios da regressão fornecem nova estimativa para a variância residual. Esta estimativa não difere da que foi obtida anteriormente. Portanto, está provada a aplicabilidade da lei neste caso.

As variâncias de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\rho$  podem ser calculadas pelo método de Stevens. Elas são, respectivamente,

$$s_a^2 = 2029, s_\beta^2 = 6227, s_\rho^2 = 0,02668.$$

## 5 — A APLICABILIDADE DA LEI

Ha muita controvérsia sôbre a aplicabilidade em geral da lei de Mitscherlich. E' inegável que em muitos casos a lei não pode ser aplicada e é por isso que julgamos necessário verificar a aplicabilidade em cada caso investigado.

Em muitos casos em que a primeira aproximação de Mitscherlich não é conveniente, a segunda aproximação pode ser aplicada. Mas mesmo em alguns casos em que não há efeito nocivo do fertilizante, ambas as fórmulas não são adequadas.

Mesmo em casos em que as colheitas seguem, fundamentalmente, a primeira aproximação da lei de Mitscherlich, desvios de acaso dos valores esperados podem causar grande erro experimental e conduzir à impossibilidade de aplicação da lei aos dados. Esta conclusão pode ser demonstrada matematicamente.

Suponhamos, por exemplo, uma experiência com três doses de fertilizante  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  sendo  $x_2 - x_1 = x_3 - x_2$ . Se a lei de



Mitscherlich se verificar devemos ter para  $i = 1, 2, 3$  os valores esperados

$$\hat{y}_i = A [1 - 10^{-c(x_i + b)}]$$

Mas, devido ao erro experimental, temos, em lugar de  $\hat{y}_i$ , uma variável casual com média  $\bar{y}_i$  e variância  $\sigma^2$ .

No caso que estamos discutindo, devemos ter (3, pp. 11-13), sendo  $\bar{y}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) as médias observadas das  $r$  repetições nos três níveis considerados,

$$(5.1) \quad \begin{aligned} \bar{y}_1 &< \bar{y}_2 < \bar{y}_3, \\ \bar{y}_3 &< 2\bar{y}_2 - \bar{y}_1. \end{aligned}$$

Devido a (5.1), a probabilidade de que seja possível a aplicação da lei aos dados observados será

$$P = \left(\frac{r}{2\pi\sigma^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\bar{y}_1 - \hat{y}_1)^2 r}{2\sigma^2} d\bar{y}_1 \int_{\bar{y}_1}^{\infty} \frac{(\bar{y}_2 - \hat{y}_2)^2 r}{2\sigma^2} d\bar{y}_2 \int_{\bar{y}_2}^{2\bar{y}_2 - \bar{y}_1} \frac{(\bar{y}_3 - \hat{y}_3)^2 r}{2\sigma^2} d\bar{y}_3.$$

Demonstra-se facilmente que temos  $P < 1$ , isto é, que existe a possibilidade de inaplicabilidade da lei mesmo quando ela é essencialmente correta. Exceto em casos raros em que o erro experimental  $\sigma$  é extremamente grande, ou a diferença  $x_2 - x_1 = x_3 - x_2$  excessivamente pequena,  $P$  não pode ter valor próximo de zero. Para qualquer valor entre zero e um, por exemplo  $P = 0,8$ , isto significa que a lei pode ser aplicada em 80% dos casos examinados. Esta possibilidade pode ser melhorada pelo uso de delineamentos apropriados, diminuindo, assim, o erro experimental, e pela fixação de uma diferença  $x_2 - x_1 = x_3 - x_2$  suficientemente grande para obter um valor de  $P$  tão próximo de 1 quanto possível, mas não tão grande que apareçam efeitos nocivos dos fertilizantes.

---

## 6 — CONCLUSÕES

Estimativas eficientes dos parâmetros da primeira aproximação da lei de Mitscherlich podem ser obtidas pelo método dos quadrados mínimos sem cálculos excessivamente laboriosos. Algumas vezes os cálculos indicam a impossibilidade de aplicação da lei.

A análise da variância e testes para a possibilidade e conveniência de aplicação da lei podem ser associados.

A equação de Mitscherlich pode não ser aplicável em alguns casos, mesmo quando essencialmente correta, quando a variação de acaso que afeta os dados é muito grande.

Os novos métodos apresentados dão maior importância à lei de Mitscherlich e permitem seu uso na análise da variância de certos tipos de experiências de adubação.

O cálculo da variância do parâmetro  $\rho = 10^{-c}$  pelo método de Stevens dá uma sólida base ao estudo da constância de  $c$  em experimentos com solos.

## 7 — NOTA

Somos gratos ao Professor F. G. Brieger, que corrigiu a versão inglesa deste trabalho, e ao Dr. Raul Edgard Kalckmann, que nos forneceu os dados experimentais.

# THE INTERPOLATION OF MITSCHERLICH'S FIRST APPROACH LAW AND THE ANALYSIS OF VARIANCE IN EXPERIMENTS WITH FERTILIZERS

## 1 — INTRODUCTION

The present contribution deals with the estimation of the parameters of Mitscherlich's law and its use in the analysis of variance in fertilizer experiments. It is now quite evident that the interpolation and use of the formula

$$y = A [ 1 - 10^{-c(x + b)} ],$$

as made by Mitscherlich in his classical studies and by Rippe and others later on, are derived mainly from empirical estimates of the parameters and further simplifying assumptions which are not justifiable, as shown by Kletschkowsky and Shelesnow (2).

We think that the best method of scientific approach to Mitscherlich's law would be the following:

I — Compute the parameters  $A$ ,  $b$ ,  $c$  by the method of maximum likelihood, which is equivalent to that of least squares for cases where the stochastic variables are normally distributed (1, p. 59).

II — Compute the expected values  $\hat{y}$  of  $y$ .

III — Compute an estimate for the variance with the aid of the observed and the expected values. This estimate must not be statistically different from the residual variance obtained by the usual methods of analysis of variance.

IV — Obtain estimates for the variances of the parameters.

V — Repeat the experiment and calculations under different conditions in order to follow changes in the parameters and to find out in what cases the application of the law is justified.

The first attempt to establish the methods for a really scientific interpolation and use of Mitscherlich's law was made by Kletschkowsky and Shelesnow (2). These authors obtained rough estimates for  $A$  and  $c$ , improving then these estimates by the method of least squares. They were able to compute the variances of  $A$  and  $c$ . A constant known value was attributed to  $b$ , which was possible for pot experiments with clean sand, as used by the authors.

This method, however, is not suitable for experiments with soil. Pimentel-Gomes and Malavolta (4), in 1949, proba-

bly were the first to use the interpolation of Mitscherlich's first approach law by the method of least squares for experiments with soils instead of sand. Later on Pimentel-Gomes applied Mitscherlich's function in the analysis of variance. But the problem of estimation of the variances of the parameters  $A$ ,  $b$ ,  $c$  still remained unsolved, except for experiments with sand.

W. L. Stevens (unpublished) gave another solution, computing the variances of the parameters with the help of the function in the form

$$y = a + \beta \rho^x$$

His solution is somewhat related to that of Kletschkowsky and Shelesnow. In those cases where the use of Mitscherlich's formula is justified, Stevens' method gives satisfactory results. In fact, Stevens assumes "a priori" the applicability of Mitscherlich's law, seeking a rough approximation for  $\rho$  to be improved by the method of least squares, without testing the applicability.

## 2 — THE COMPUTATION OF $A$ , $b$ , $c$ BY THE METHOD OF LEAST SQUARES

When in an experiment with fertilizers  $x_i$  and  $y_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) are respectively the amounts of fertilizer and the yields per plot, the method of least squares leads to the equations (4, pp. 6-7):

$$(2.1) \left\{ \begin{array}{l} \sum y_i - nA + A \cdot 10^{-bc} \sum 10^{-cx_i} = 0 \\ \sum x_i y_i 10^{-cx_i - A} - \sum x_i 10^{-cx_i} + A 10^{-bc} \sum x_i 10^{-2cx_i} = 0 \\ \sum y_i 10^{-cx_i} - A \sum 10^{-cx_i} + A \cdot 10^{-bc} \sum 10^{-2cx_i} = 0 \end{array} \right.$$

The elimination of  $A$  and  $b$  gives the equation.

$$(2.2) \left| \begin{array}{ccc} \sum y_i & n & \sum 10^{-cx_i} \\ \sum x_i y_i 10^{-cx_i} & \sum x_i 10^{-cx_i} & \sum x_i 10^{-2cx_i} \\ \sum y_i 10^{-cx_i} & \sum 10^{-cx_i} & \sum 10^{-2cx_i} \end{array} \right| = 0$$

This equation gives the value of  $c$ . The best way of solving it is to take

$$x_i = m_i q. \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

where  $m_i$  is an integer, and let

$$z = 10^{-cq}, \quad \therefore 10^{-cx_i} = z^{m_i}.$$

Substituting in (2.2) we obtain an algebraic equation, which can be solved by the usual methods of approximation. The only root which should be obtained must lie between 0 and 1, since, with  $c$  and  $q$  necessarily positive, we must have

$$0 < z < 1.$$

After calculating the value of  $c$ , it is easy to compute  $A$  and  $b$  with the aid of equations (2.1).

In view of Stevens' transformation, a similar procedure may be applied. If we write Mitscherlich's formula in the form

$$y = a + \beta q^x$$

we have evidently

$$a = A, \quad \beta = -A \cdot 10^{-bc}, \quad q = 10^{-c},$$

and it is easy to see that equations (2.1) and (2.2) should be written:

$$(2.3) \quad \begin{cases} \sum y_i & - n\alpha & -\beta \sum \rho^{x_i} & = 0, \\ \sum x_i y_i \rho^{x_i} & -\alpha \sum x_i \rho^{x_i} & -\beta \sum x_i \rho^{2x_i} & = 0, \\ \sum y_i \rho^{x_i} & -\alpha \sum \rho^{x_i} & -\beta \sum \rho^{2x_i} & = 0, \end{cases}$$

$$(2.4) \quad \begin{vmatrix} \sum y_i & n & \sum \rho^{x_i} \\ \sum x_i y_i \rho^{x_i} & \sum x_i \rho^{x_i} & \sum x_i \rho^{2x_i} \\ \sum y_i \rho^{x_i} & \sum \rho^{x_i} & \sum \rho^{2x_i} \end{vmatrix} = 0.$$

If we put again

$$x_i = m_i q, \quad z = q$$

then  $q^{x_i} = z^{m_i}$  and (2.4) gives the algebraic equation

$$(2.5) \quad \begin{vmatrix} \sum y_1 & n & \sum z^{m_1} \\ \sum x_1 y_1 z^{m_1} & \sum x_1 z^{m_1} & \sum x_1 z^{2m_1} \\ \sum y_1 z^{m_1} & \sum z^{m_1} & \sum z^{2m_1} \end{vmatrix} = 0 .$$

Values of the terms in the second and third columns of (2.5) may be calculated and tabulated (for values of  $z$  between 0 and 1) to reduce the work when dealing with comparable sets of experiments.

On the other hand, we may develop the determinant and get an equation in the usual polynomial form:

$$(2.6) \quad a_0 z^m + a_1 z^{m-1} + \dots + a_{m-1} z + a_m = 0 .$$

A known root of equation (2.5) is  $z = 1$ , which provides a good check for the calculation of (2.6), In fact, substituting  $z = 1$  in (2.6) we must have

$$a_0 + a_1 + \dots + a_{m-1} + a_m = 0 .$$

If there is one root  $z$  between 0 and 1, a first check of the applicability of Mitscherlich's law is made. Knowing this root, it is easy to compute  $q$ ,  $a$  and  $\beta$  and finally the expected values  $\hat{y}_i$  of  $y$ .

### 3 — THE APPLICATION OF MITSCHERLICH'S LAW IN THE ANALYSIS OF VARIANCE

Let us assume now that an experiment with a fertilizer was made with  $m$  levels and  $r$  replications. We shall denote by  $\bar{y}$  the mean of all  $n = m r$  plots, by  $\bar{y}_j$  ( $j = 1, 2, \dots, m$ ) the mean of

each level, and by  $\hat{y}_j$  the expected value of each level, calculated by Mitscherlich's law as shown before.

When Mitscherlich's law is applied by means of the method of least squares it is easy to show (5) that

$$(3.1) \quad \sum_{j=1}^m (\bar{y}_j - \bar{y})^2 = \sum_{j=1}^m (\bar{y}_j - \hat{y}_j)^2 + \sum_{j=1}^m (\hat{y}_j - \bar{y})^2$$

The first term on the right of (3.1) provides a new estimate of the variance and, therefore, should be not statistically different from the estimate obtained from the residual. The second term on the right of (3.1) provides an estimate of the variance attributable to treatments, as expected under Mitscherlich's law, with degree of freedom equal to  $m-3$ . This estimate must be statistically different from the residual variance when the experiment was successful in showing fertilizer effects.

#### 4 — EXAMPLE OF ANALYSIS

In an experiment on wheat made in Ponta Grossa, Paraná, by the Ministry of Agriculture of Brasil, lime in the form of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  was applied at the levels of 0, 2, 4, 6 and 8 metric tons per hectare, to be referred respectively by A, B, C, D, E. A 5 x 5 Latin square was used. Lime was applied in 1940 and wheat was cultivated in the same plots for several years. The following fertilizers were annually used for all plots:

$\text{NaNO}_3$	100 kg/ha,
Superfosfato	350 kg/ha,
$\text{K}_2\text{SO}_4$	80 kg/ha.

The yields obtained in 1942 are given below in kg/ha.

1580 D	1300 E	1010 A	1540 C	1480 B
1510 E	1280 B	1400 C	1050 A	1520 D
1010 A	1380 C	1440 B	1660 D	1790 E
1410 C	1320 D	1270 E	1410 B	1070 A
1320 B	780 A	1350 D	1450 E	1560 C

The calculated equation in terms of  $z$  was:

$$630 z^{10} + 472 z^9 + 708 z^8 - 5632 z^7 + 3602 z^6 - 2280 z^5 + 4158 z^4 - 1348 z^3 + 972 z^2 - 1532 z + 250 = 0.$$

The only root between 0 and 1 is  $z = 0.1815$ . As

$$z = 10^{-2c},$$

we have

$$c = \frac{1}{2} \operatorname{colog} 0.1815 = 0.37056.$$

Knowing this value of  $c$  we easily compute  $A$  and  $b$  and obtain the equation

$$(4.1) \quad y = 1476.2 [1 - 10^{-0.37056(x + 1.2836)}],$$

or

$$(4.1) \quad y = 1476.2 - 493.7 (0.42603)^x.$$

The usual analysis of variance gives:

Source of variation	Degrees of freedom	Sums of squares	Mean square
Rows	4	91 936	22 984 *
Columns	4	227 096	56 774 **
Treatments	4	891 256	222 814 **
Residual	12	51 928	4 327
Total	24	1 262 216	

With equation (4.1) or (4.2) we can compute the expected values  $\hat{y}_j$  of  $y$ , which are given below.

	A	B	C	D	E
Expected mean values	982.5	1386.6	1459.9	1473.2	1475.4
Observed mean values	984.0	1386.0	1458.0	1486.0	1464.0



Now we can apply (3.1) and split the sum of squares attributed to treatments into two portions, as shown below.

Source of variation	Degrees of freedom	Sums of squares	Mean square
Regression by Mitscherlich's law	2	889 756	444 878 **
Deviations from regression	2	1 500	750

The deviations from regression provide a new estimate for the residual variance. This estimate is not statistically different from the residual of the whole experiment. Therefore the applicability of the law in this case is proved.

The variances of  $a$ ,  $\beta$  and  $q$  can be computed by Stevens' method. They are respectively

$$s_a^2 = 2029, s_\beta^2 = 6227, s_q^2 = 0,02668.$$

## 5 — THE APPLICABILITY OF THE LAW

There is much controversy on the general applicability of Mitscherlich's law. It is undoubtedly true that in many cases the law cannot be applied, and that is the reason why think it is necessary to test the applicability in each case investigated.

In many cases where Mitscherlich's first approach equation is not suitable, the second approach formula can be applied. But even in some cases, where there is no injurious effect of the fertilizer, both formulas are not adequate.

Even in cases where the yields fundamentally follow Mitscherlich's first approach formula, chance deviations from the expected values may cause a large experimental error and thus may not permit the fitting of the law to the data. This conclusion can be too mathematically demonstrated.

Let us assume, for example, an experiment with three levels  $x_1, x_2, x_3$ , with  $x_2 - x_1 = x_3 - x_2$ . If the yields follow Mitscherlich's law, we must have for  $i = 1, 2, 3$  the expected values

$$\hat{y}_i = A [1 - 10^{-c(x_i + b)}]$$

But, on the account of the experimental error, we have, instead of  $\hat{y}_i$ , a stochastic variable  $y_i$  with mean  $\hat{y}_i$  and variance  $\sigma^2$ .

In the case we are discussing we must have (3, pp. 11-13) when  $\bar{y}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) is the observed mean of the  $r$  replicates at the three levels,

$$(5.1) \quad \begin{aligned} \bar{y}_1 &< \bar{y}_2 < \bar{y}_3, \\ \bar{y}_3 &< 2\bar{y}_2 - \bar{y}_1. \end{aligned}$$

On the account of (5.1) the probability of applicability of the law to the observed data is

$$P = \left(\frac{r}{2\pi\sigma^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(\bar{y}_1 - \hat{y}_1)^2 r}{2\sigma^2}} d\bar{y}_1 \int_{\bar{y}_1}^{\infty} e^{-\frac{(\bar{y}_2 - \hat{y}_2)^2 r}{2\sigma^2}} d\bar{y}_2 \int_{\bar{y}_2}^{2\bar{y}_2 - \bar{y}_1} e^{-\frac{(\bar{y}_3 - \hat{y}_3)^2 r}{2\sigma^2}} d\bar{y}_3.$$

It is easy to show that we have  $P < 1$ , that is, there is the possibility of the inapplicability of the law even when it is essentially suitable. Except in rare cases where the experimental error  $\sigma$  should be extremely large, or the difference  $x_2 - x_1 = x_3 - x_2$  extremely small,  $P$  cannot approach the value zero. Taking any value between 0 and 1, for instance

$P = 0.8$ , this means that the law can be applied only in 80% cases tested. This possibility can be increased by the use of suitable designs, diminishing the experimental error, and keeping the difference  $x_2 - x_1 = x_3 - x_2$  sufficiently large to obtain a value of  $P$  as near 1 as possible, but not large enough to cause injurious effects from the fertilizers.

## 6 — CONCLUSIONS

Efficient estimates of the parameters of Mitscherlich's first approach law can be obtained by the method of least squares without too difficult computations. Sometimes the estimates obtained prove that the formula cannot be applied.

The analysis of variance and tests for the applicability of the formula can be associated.

Mitscherlich's equation may not be applicable to some cases, even when essentially correct, when chance variation affecting the data is too large.

The new methods give more prominence to Mitscherlich's law and allow its use in the analysis of variance of certain types of fertilizer experiments.

The computation of the variances of the parameter  $\bar{d} = 10 - c$  by Stevens' method gives a sound basis to the study of the constancy of  $c$  in experiments with soil.

## 7 — NOTE

We are grateful to Professor F. G. Brieger, who corrected this English translation, and to Dr. Raul Edgard Kalckmann, who supplied the experimental data.

## 8 — BIBLIOGRAFIA (REFERENCES)

- 1 — KENDALL, Maurice G. (1948). "The Advanced Theory of Statistics", vol. II. London: Charles Griffin.
- 2 — KLETSCHKOWSKY, W. M. and P. A. Shelesnow. (1931). "Ueber Verschiebungen der Wirkungsfaktoren von Sticks-

toff und Phosphorsaure. Landwirtschaftliche Jahrbücher, LXXIV, pp. 353-404.

- 3 — PIMENTEL GOMES, Frederico e Eurípedes Malavolta. (1949). "Considerações Matemáticas sobre a Lei de Mitscherlich". Piracicaba, Brasil.
- 4 — PIMENTEL GOMES, Frederico e Eurípedes Malavolta. (1949). "Aspectos Matemáticos e Estatísticos da Lei de Mitscherlich". Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", vol. 6, pp. 193-229. Piracicaba, Brasil.
- 5 — PIMENTEL GOMES, Frederico. (1950). "A Lei de Mitscherlich e a Análise da Variância em Experiências de Adubação". Seminários de Estatística Aplicada (3ª série), pp. 115-127. Campinas, Brasil.