UNIVERSITY OF
EASTERN FINLAND

FOSFORI, LOPPUVA LUONNONVARAMME?

Ukko Pulkkinen, 242961

PRO GRADU –TUTKIELMA

Epäorgaaninen kemia

Kemian aineenopettajan koulutusohjelma

589/2018

FOSFORI, LOPPUVA LUONNONVARAMME?

Ukko Pulkkinen, 242961.

Ohjaajat: Pipsa Hirva FT, Leila Alvila FT, Kari Sormunen KT.

TIIVISTELMÄ

Tämän pro gradu -tutkielman lähtökohtana ovat maailman fosforitalouden kestävyysvaje- ja ympäristöongelmat, joihin etsitään parhaillaan uusia ratkaisuja. Tutkielma on kaksiosainen, sen ensimmäisessä osassa perehdytään kemian näkökulmasta fosforin ominaisuuksiin ja käyttöön sekä laajemmin sen talteenottoon ja kierrätykseen jätevesistä. Toisessa osassa aiheen ympärille luodaan opetuskokonaisuus hyödyntäen peda.net –alustaa (www.peda.net). Päätavoitteena on kartoittaa nykyään käytettyjä ja kehitteillä olevia menetelmiä tai mahdollisuuksia fosforin kierrättämisessä sekä ympäristöhaittojen vähentämisessä kemian näkökulmasta ja muodostaa kerätyn tiedon pohjalta lukioon soveltuva opetuskokonaisuus aiheesta. Tutkielma on siis tyypiltään monimuotogradu, jonka ensimmäisessä osassa menetelmänä on kirjallisuuskatsaus ja toisessa ammatillisen tehtävän toteuttaminen.

Fosfori on ominaisuuksiltaan mielenkiintoinen alkuaine ja sillä on lukuisia tärkeitä käyttökohteita eri kemianteollisuuden aloilla. Esimerkkinä mainittakoon laaja organofosfaattien yhdistejoukko, joiden käyttökohteita ovat muun muassa tuholaismyrkyt, herbisidit, muovien lisäaineet, katalyytit, eriväriset orgaaniset valodiodit ja lääkeaineet. Merkittävin osa, määrällisesti yli 80 %, fosforiteollisuudesta keskittyy lannoitteiden tuotantoon. Fosforin käyttö lannoitteena mahdollistaa tehokkaan ruuantuotannon, eikä sen käyttöä ravinteena voida mitenkään korvata, koska fosfori on osallisena useissa elintärkeissä biologisissa prosesseissa. Fosforilannoitteiden käytöllä on kuitenkin ollut paikallisesti tuhoisia seurauksia ympäristölle, kun ravinteita on päässyt valumien ja jätevesien kautta vesistöihin aiheuttaen rehevöitymistä. Fosfori ei myöskään ole uusiutuva luonnonvara ja nykyisten arvioiden mukaan olemme muutaman kymmenen vuoden kuluttua saavuttamassa pisteen, jonka jälkeen fosforin tuotannon lisääminen ei onnistu. Fosforilannoitteiden kysyntä tulee kuitenkin väestönkasvun seurauksena lisääntymään, mikä luo tarpeen tehostaa fosforitalouden hyötysuhdetta muun muassa kierrättämällä fosforia.

Fosforia voidaan kierrättää talteenottamalla sitä jätevesistä. Nykyään jätevedenpuhdistus keskittyy päästöjen minimoimiseen, eikä raaka-aineiden talteenottoon. Tarvitaan siis uusia menetelmiä, joilla fosfori saadaan talteenotettua helposti kierrätettävään muotoon. Näitä menetelmiä voivat olla esimerkiksi kemiallinen saostus strutviittina, $MgNH_4PO_4$, ja biologinen talteenotto hyödyntäen eräiden mikro-organismien kykyä sitoa fosforia rakenteisiinsa polyfosfaatteina tai todennäköisemmin jokin kemiallisen ja biologisen menetelmän yhdistelmä. Fosforin kierrätys jätevesistä ei kuitenkaan yksin tule ratkaisemaan fosforitalouden ongelmia, vaan fosforitalouden hyötysuhdetta tulee saada muutenkin parannettua. Tämä onnistuu, kun fosforin tuotantomenetelmiä tehostetaan ja etenkin lannoitekäytön hyötysuhdetta parannetaan uudentyyppisillä lannoitteilla ja lannoitusmenetelmillä. Myös fosforin käyttökohteista tulee karsia pois muut kuin välttämättömät.

Aiheen ympärille saatiin rakennettua eheyttävä ja kolmevaihemallia mukaileva opetuskokonaisuus, joka toteuttaa monilta osin vuoden 2015 lukio-opetuksen opetussuunnitelman perusteita. Opetuskokonaisuus käsittelee aihetta kokonaisvaltaisesti ja oppiainerajat ylittäen ilmiönä. Sen tutkimusvaihe on vielä erikseen jaettu kolmeen teemaan, joissa hyödynnetään monipuolisesti materiaalia eri lähteistä sekä suomen, että englannin kielellä ja niihin sisältyy lisäksi neljä mielenkiintoista kokeellista tutkimusta. Opetuskokonaisuus kattaa noin puolikkaan lukiokurssin tuntimäärän, mutta siitä voidaan hyödyntää vain valikoituja osia tai se saadaan myös helposti laajennettua kokonaisen kurssin mittaiseksi muiden oppiaineiden sisältöjä lisäämällä.

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ 1

SISÄLLYSLUETTELO 3

1. JOHDANTO 4

2. TUOTANTO JA KÄYTTÖ 5

2.1. TUOTANTO 5

2.2. FOSFORIN KÄYTTÖ MAATALOUDESSA 7

2.3. FOSFORIN MUUT KÄYTTÖKOHTEET 10

3. FOSFORIVARAT JA YMPÄRISTÖNÄKÖKULMAT 13

4. FOSFORIN TALTEENOTTOMENETELMÄT 15

4.1. FYSIKAALISET MENETELMÄT 15

4.2. KEMIALLISET MENETELMÄT 16

4.3. BIOLOGISET MENETELMÄT 22

5. OPETUSKOKONAISUUS 24

6. JOHTOPÄÄTÖKSET 28

7. KIRJALLISUUSVIITELUETTELO 31

8. LIITTEET 35

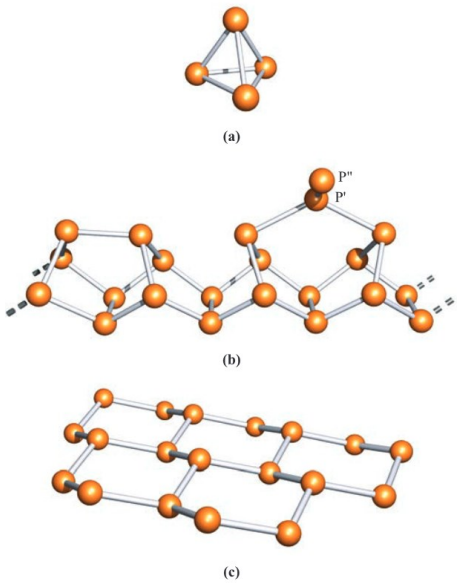
1. JOHDANTO

Fosfori on jaksollisen järjestelmän 15. ryhmään, eli typpiryhmään, kuuluva NTP-oloissa kiinteä alkuaine. Puhtaana alkuaineena se on moniatominen epämetalli, jolla on useita allotrooppeja, kuten valkoinen, punainen ja musta fosfori. Fosfori on kuitenkin hyvin reaktiivinen alkuaine, eikä siten esiinny puhtaana luonnossa. Taulukkoon 1 on listattu tärkeimpiä fosforin fysikaalisia ominaisuuksia.[1]

***Taulukko 1**. Fosforin fysikaalisia ominaisuuksia* [1]

Ominaisuus	Arvo fosforille
Järjestysluku, Z	15
Elektronirakenne	$[Ne]3s^2 3p^3$
Sulamispiste, sp [K]	317
Kiehumispiste, kp [K]	550
1. Ionisaatioenergia, IE_1 [$kJmol^{-1}$]	1012
Valenssisäde, r_{cov}, [pm]	110
Elektronegatiivisuus, Pauling, X^p	2,19

Fosforin allotroopeista tyypillisimpiä ovat valkoinen ja punainen fosfori, niiden molekyylirakenteet on esitetty kuvassa 1 a) ja b).[1] Valkoinen fosfori on erittäin reaktiivista, myrkyllistä ja epästabiilia valkoista vahamaista kiinteää ainetta, jonka molekyylirakenne on tetraedri.[1, 2a, 3] Kuumentamalla valkoista fosforia saadaan tuotettua punaista fosforia. Valkoinen fosfori muuttuu myös valon vaikutuksesta punaiseksi fosforiksi. Punainen fosfori on huomattavasti stabiilimpaa, mutta kuitenkin hyvin reaktiivista, punaista kiteistä tai amorfista ainetta. Punaisen fosforin molekyylirakenteen voidaan ajatella olevan polymeroitunutta valkoista fosforia, jossa jokaisesta P_4 tetraedristä katkeaa yksi P-P sidos ja molekyylit yhdistyvät toisiinsa.[1] Edelleen kuumentamalla punaista fosforia on mahdollista valmistaa violettia fosforia. Musta fosfori on kaikkein stabiilein fosforin allotroopeista, ja sen molekyylirakenne on esitetty kuvassa 1 c). Musta fosfori on helposti murenevaa mustaa, grafiittia muistuttavaa, kiteistä ainetta, jonka kiderakenne koostuu päällekkäisistä ortorombisista molekyylitasoista.[1, 2a, 3] Fosforille tunnetaan myös diatominen allotrooppi, jossa P atomien välillä on kolmoissidos. Difosfori kuitenkin esiintyy vain siirtymämuotona muiden allotrooppien välillä, eikä sitä saada eristettyä.[2b]



Kuva 1. *Fosforin allotrooppien rakenteita a) valkoinen, b) punainen ja c) musta fosfori*[1]

Fosfori on löydetty verrattain aikaisin, jo 1600-luvulla, ja se onkin 13. tunnistettu alkuaineemme. Fosforin löytäjänä pidetään saksalaista alkemistia Hennig Brandia, joka onnistui valmistamaan valkoista fosforia virtsasta vuonna 1669. Myöhemmin fosforia valmistettiin virtsan lisäksi myös luista ja lintujen ulosteista, kunnes noin 1800-luvun puolivälissä valmistuksessa siirryttiin käyttämään fosfaattikiveä (phosphate rock, PR).[2a,3]

2. TUOTANTO JA KÄYTTÖ

2.1. TUOTANTO

Fosforin tuotannon raaka-aineena käytetään erilaisia fosfaattikiviä, kuten fluori- tai klooriapatiitteja $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$, jossa $X = F, Cl$ tai OH. Fosfaattikivivarat ovat jakautuneet maankuoreen varsin epätasaisesti, nykyisellään Kiina, Yhdysvallat ja Marokko tuottavat 70 % kaikesta louhitusta fosfaattikivestä. Fosfaattikiveä louhitaan noin 240 Mt vuosittain (2015).[4,5]

Alkuainemuotoista fosforia tuotetaan yleensä reaktioyhtälön (1) mukaisesti.[4]

$$2Ca_3(PO_4)_2(s) + 6SiO_2(s) + 10C(s) \xrightarrow{\Delta} 6CaSiO_3(s) + P_4(g) + 10CO(g) \qquad (1)$$

Kalsiumfosfaattia (fosfaattikivistä) siis kuumennetaan piidioksidin, eli hiekan, ja hiilen kanssa sähköuuneissa hyvin korkeisiin lämpötiloihin (~ $1500\ °C$) jolloin muodostuu kalsiumsilikaattia, hiilimonoksidia ja valkoista fosforia. Kaasumainen fosfori johdetaan ulos reaktioseoksesta ja kiinteytetään. Valkoisesta fosforista voidaan edelleen tuottaa muita fosforin allotrooppeja, joista merkittävimpänä punaista fosforia valmistetaan kuumentamalla valkoista fosforia hapettomissa oloissa.[4]

Koko fosforiteollisuus huomioiden, alkuainemuotoisen fosforin tuotanto on kuitenkin määrällisesti melko vähäistä, ja fosforiteollisuus onkin valtaosaksi keskittynyt fosforihapon, H_3PO_4, tuotantoon.[4,5] Valkoisesta fosforista voidaan valmistaa huippupuhdasta fosforihappoa reaktioyhtälön (2a, b) mukaisesti.[4]

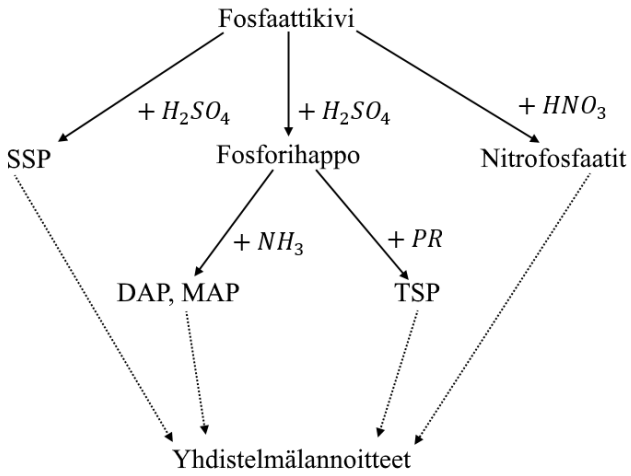
$$P_4(s) + 5\ O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s) \tag{2a}$$

$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \rightarrow 4H_3PO_4(aq) \tag{2b}$$

Eli valkoinen fosfori ensin poltetaan fosforipentoksidiksi, jonka jälkeen suoritetaan synteesi veden kanssa ja saadaan tuotteena fosforihappoa. Noin 70 % vuosittain tuotetusta valkoisesta fosforista käytetään fosforihapon valmistukseen tällä menetelmällä.[6] Fosforin tärkeimpään käyttökohteeseen, eli lannoitteiden valmistukseen, fosforihappoa valmistetaan suoraan fosfaattikivistä. Tavallisimmin käytetyssä valmistusprosessissa louhittu apatiitti ensin murskataan ja käsitellään väkevällä rikkihapolla, jolloin muodostuu fosforihappoa reaktioyhtälön (3) mukaisesti.[4]

$$Ca_3(PO_4)_2\ (s) + 3H_2SO_4(aq) \rightarrow 2H_3PO_4(aq) + 3CaSO_4(s) \tag{3}$$

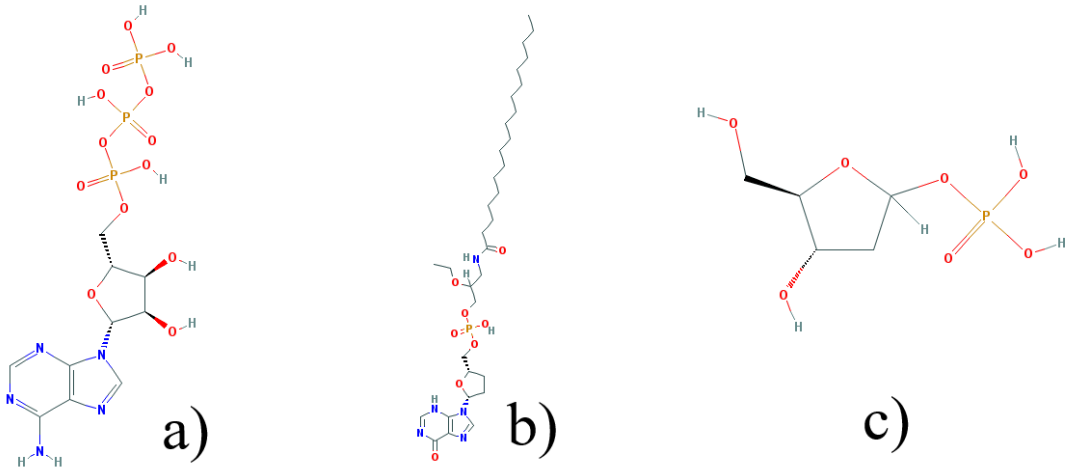
Sivutuotteena saatava niukkaliukoinen kalsiumsulfaatti saostuu ulos liuoksesta reaktio-olosuhteista riippuen joko dihydraattina tai hemihydraattina, myös muita sivutuotteita voi muodostua riippuen käytetyn raaka-aineen tarkasta koostumuksesta.[4,6,7] Kalsiumsulfaattihydraatit ja muut kiinteät sivutuotteet suodatetaan pois liuoksesta, jonka jälkeen laimeaa fosforihappoliuosta voidaan aiotusta käyttötarkoituksesta riippuen edelleen puhdistaa ja väkevöittää vettä poistamalla.[7] Suoraan fosfaattikivistä valmistettua fosforihappoa on kuitenkin lähes mahdoton saada puhdistettua kokonaan, mutta lannoitteiden valmistukseen ja useisiin muihin käyttötarkoituksiin, tällä tavoin valmistettu fosforihappo on riittävän puhdasta.[4,6,7] Kuvassa 2 on esitetty fosforilannoitteiden valmistusta yksinkertaistettuna kaaviona ja siinä mainituilla yhdistelmälannoitteilla tarkoitetaan lannoitteita, jotka sisältävät fosforin lisäksi ainakin typpeä ja kaliumia. Lannoiteteollisuuden tarpeisiin kuluu yli 80 % kaikesta vuosittain louhitusta fosfaattikivestä, eli lannoitekäyttö on määrällisesti tärkein kaikista fosforin käyttökohteista ja muutenkin fosforia käytetään paljon ruuantuotannossa rehujen sekä ruuan lisäaineina.[7] Tästä huolimatta fosforin tärkeyttä kemianteollisuuden eri aloilla ei pidä sivuuttaa. Seuraavissa kappaleissa kerrotaan tarkemmin fosforin käytöstä maatalouden ja teollisuuden näkökulmista.



Kuva 2. *Kaaviokuva fosforilannoitteiden valmistuksesta*[7]

2.2. FOSFORIN KÄYTTÖ MAATALOUDESSA

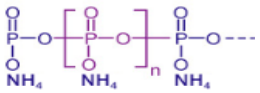
Kaikki tunnetut organismit tarvitsevat fosforia elääkseen. Kuten kuvasta 3 havaitaan, fosfori on osa muun muassa sellaisten elämälle välttämättömien molekyylien rakennetta kuin DNA, RNA ja ATP. DNA- ja RNA-molekyylit vastaavat geneettisen tiedon säilyttämisestä ja kopioimisesta, niiden rakenteen olennaisena osana on vuorottelevista fosfaatti-deoksiriboosi molekyyleistä koostuva perusrunko. ATP-molekyylit, eli adenosiinitrifosfaattimolekyylit, puolestaan toimivat solujen energiavarastoina ja energian kuljettimina. Niiden toiminta perustuu fosfaattiryhmien välisten suurienergisten kemiallisten sidosten purkautumiseen ja muodostumiseen, eli esimerkiksi soluhengityksessä ATP-molekyylistä irtoaa fosfaattiryhmä, jolloin vapautuu energiaa ja syntyy adenosiinidifosfaatti molekyyli, ADP. Päinvastainen tapahtuu yhteyttämisessä, jossa viherhiukkaset käyttävät energiaa valmistaakseen ATP-molekyylejä ADP-molekyyleistä. Näiden elintärkeiden prosessien ohella fosfori on osana eliöiden rakenteissa esimerkiksi solukalvoissa erilaisina fosfolipideinä ja luissa kalsiumfosfaattina.[8,9,10]



Kuva 3. *a) ATP-molekyylin b) fosfolipidin c) fosfaatti-deoksiriboosin rakenne* [11a,b,c]

Käytännössä fosforilannoitteiden käyttö mahdollistaa viljelyssä suuremmat sadot, paremman laadun sekä siementen tuotannon ja nopeamman kasvun.[8] Fosforilannoitteiden kirjo on valtava ja niiden koostumus vaihtelee yksinkertaisista fosfaattisuoloista aina poly- ja nanofosfaatteihin sekä fosforikomplekseihin. Kaikille käytettäville yhdisteille on kuitenkin yhteistä se, että ne vapauttavat maaperään vesiliukoisia fosfaatti-ioneja, joita kasvit voivat hyödyntää. Erot yhdisteiden välillä syntyvät siitä, mitä muita ioneja ne vapauttavat ja miten ravinteiden vapautus tapahtuu.[7,10] Taulukkoon 2 on listattu tavallisimpia nykyään käytettyjä fosfaattilannoitteita.

Taulukko 2. *Tavallisimpia fosforilannoitteita*[7]

Lannoite	**Fosfaattiyhdiste**	**Ravinnekoostumus (N–P) [%]**
Superfosfaatit, SSP/TSP	$Ca(H_2PO_4)_2$	0-20/0-46
Ammoniumdivetyfosfaatti, MAP	$NH_4(H_2PO_4)$	11-52
Diammoniumvetyfosfaatti, DAP	$(NH_4)_2HPO_4$	18-46
Ammoniumpolyfosfaatti, APP		10-34

Taulukossa esiintyvä *N–P* ravinnekoostumus ilmaisee lannoitteen koostumuksen kahden tärkeimmän ravinteen, eli typen (N) ja fosforin (P_2O_5) osalta. Superfosfaatit, SSP ja TSP, ovat historiallisesti eniten käytettyjä lannoitteita, mutta viime aikoina on alettu suosia ammoniumfosfaatteja, koska niitä käyttämällä saadaan samalla tyydytettyä lannoitustarvetta typen osalta ja niiden fosforipitoisuus on myös vähintään yhtä hyvä kuin TSP-lannoitteissa.[5,7] Superfosfaatit ja ammoniumfosfaatit ovat toiminnaltaan yksinkertaisia, ne vapauttavat maahan välittömästi suuren määrän vesiliukoisia fosfaatti-ioneja. Kehittyneempiin fosforilannoitteisiin lukeutuvat erilaiset polyfosfaattiyhdisteet ja orgaaniset fosfaattikompleksit sekä nanofosfaatit.[10,12] Polyfosfaatit, kuten ammoniumpolyfosfaattit, ovat polymeroituneista fosfaattiryhmistä koostuvia yhdisteitä, ja ne ovat joko suoloja tai estereitä. Lannoitekäyttöön tarkoitettuja fosforikomplekseja ovat muun muassa sitruunahappoon, omenahappoon ja erilaisiin humushappoihin pohjautuvat fosfaattikompleksit.[10]
Ammoniumpolyfosfaattilannoitteissa 50–70% fosfaateista on polymeroituneena vaihtelevan pituisiin fosfaattiketjuihin, näiden fosfaattiketjujen tulee hajota yksinkertaisemmiksi fosfaateiksi joita kasvit voivat hyödyntää. Hajoamista voi tapahtua erilaisten entsyymien avulla tai itsestään depolymerisaation kautta riippuen suuresti maaperän olosuhteista.[7,10]

Polyfosfaateilla ja fosfaattikomplekseilla tavoitellaan parempaa lannoituksen hyötysuhdetta, eli niillä pyritään parantamaan kasvien käyttöön päätyvien fosfaatti-ionien osuutta fosfaatti-ionien kokonaiskulutuksesta. Lannoitekäytössä ongelmana on fosfaatti-ionien hukkaantuminen joko poiskulkeutumisena tai niiden sitoutumisena maaperään. Yksinkertaiset fosfaattisuolat vapauttavat maaperään nopeasti paljon fosfaatti-ioneja. Kasvit eivät kuitenkaan pysty hyödyntämään tai varastoimaan kerralla kaikkea fosfaattia jolloin merkittävä osa fosfaatti-ioneista pääsee huuhtoutumaan veden mukana sekä reagoimaan edelleen sellaiseen muotoon, jota kasvit eivät voi hyödyntää. Näitä kehittyneempiä lannoitteita käyttämällä voidaan ehkäistä fosfaatti-ionien hukkaantumista, koska ne muun muassa vapauttavat fosfaatti-ioneja hitaammin ja niiden samalla vapauttamat muut ionit voivat vaikuttaa maaperän olosuhteisiin fosfaatti-ionien säilymistä suosivalla tavalla.[10]

Eläinrehujen lisäaineina käytetään erilaisia fosfaattisuoloja, kuten kalsium-, kalium- ja magnesiumfosfaatteja, sekä polyfosfaatteja. Samoja yhdisteitä ja fosforihappoa käytetään myös valmiiden ruokatuotteiden lisäaineina esimerkiksi happamuuden säätöön, stabilointiin, hapettumisen estoon ja kohotusaineina.[13]

2.3. FOSFORIN MUUT KÄYTTÖKOHTEET

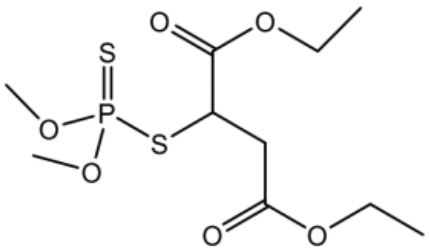
Fosfaattiyhdisteitä on pitkään käytetty veden kovuuden vähentämiseen. Veden kovuudella tarkoitetaan siihen liuenneiden vapaiden kalsium- ja magnesiumionien pitoisuutta. Kovuutta pyritään vähentämään, koska nämä ionit muodostavat kerrostumia putkistoihin ja laitteisiin saostuessaan pois vedestä niukkaliukoisina suoloina sekä heikentävät pesuaineiden toimivuutta. Yksinkertaistettuna pesuaineiden likaa irrottavat pinta-aktiiviset molekyylit, eli tensidit, koostuvat hydrofobisesta ja hydrofiilisestä osasta. Hydrofobinen osa pystyy muodostamaan heikkoja sidoksia puhdistettavassa kappaleessa olevien rasvaliukoisten molekyylien kanssa ja hydrofiilinen pää muodostaa sidoksia vesimolekyylien kanssa, joten syntyy likaa irrottava vaikutus. Lopulta tensidit piirittävät kokonaan rasvaliukoisen molekyylin synnyttäen veteen helposti liukenevan misellin. Positiivisesti varautuneet magnesium- ja kalsiumionit häiritsevät anionisten tensidien toimintaa muodostamalla pysyviä sidoksia tensidimolekyylin hydrofiilisen osan kanssa, jolloin pesutulos voi merkittävästi heikentyä. Fosfaattiyhdisteet vähentävät veden kovuutta reagoimalla kalsium- ja magnesiumionien kanssa muodostaen veteen hyvin liukenevia ja pysyviä kompleksejа. Veden pehmennyksessä käytetyin fosfaattiyhdiste on ollut natriumtrifosfaatti, jota tavallisesti lisätään suoraan pesuaineisiin, mutta myös muita fosfaattisuoloja sekä polyfosfaatteja voidaan käyttää. Viime aikoina fosfaattipäästöjen vähentämiseksi fosfaattiyhdisteiden käyttöä veden kovuuden laskemiseen on rajoitettu ja jotkin maat ovat kokonaan kieltäneet esimerkiksi natriumtrifosfaatin käytön.[14,15]

Fosfori muodostaa epäorgaanisten yhdisteiden lisäksi hyvin laajan joukon organofosforiyhdisteitä, joiksi lasketaan kaikki yhdisteet, joissa on vähintään yksi $P-C$ sidos.[16,17] Organofosforiyhdisteiden luokkia ovat esimerkiksi fosfiinit ($PH_{3-n}-R_n$), fosfiitit ($P(OR)_3$), fosfoniitit ($R-P(OR)_2$), fosfonaatit ($R-PO(OR)_2$), organofosfaatit ($PO(OR)_3$), fosfoamidit ($PR_{3-n}-(NR_2)_n$) sekä erilaiset tiofosfaatit. Karkeasti voitaisiin ajatella organofosfaattien olevan joko fosfiinin PH_3, tai fosforihapon H_3PO_4 johdannaisia.[17]

Organofosforiyhdisteiden käyttökohteita ovat muun muassa

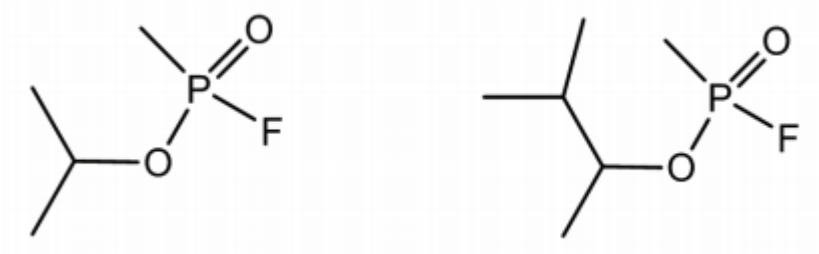
- tuholaismyrkyt ja herbisidit
- lääkeaineet
- muovien lisäaineet
- palonsuoja-aineet
- kompleksinmuodostusyhdisteet
- katalyytit
- korroosion suoja-aineet
- voiteluaineet. [16,17a,18]

Monet organofosforiyhdisteet, etenkin organofosfaatit ja tiofosfaatit, ovat voimakkaita hermomyrkkyjä. Niiden vaikutus perustuu asetyylikoliiniesteraasientsyymin inhibointiin. Tällöin keskushermoston välittäjäaineena toimiva asetyylikolinii ei hydrolysoidu vaan kerääntyy hermosolujen liitoskohtiin lopulta pysäyttäen hermoimpulssien kulun. Näin ollen organofosforiyhdisteitä voidaan käyttää tuholaismyrkkyinä ja paljon käytettyjä yhdisteitä ovat esimerkiksi tiofosfaatit malationi, sulfoteppi, fentioni ja fosmetti. Kuvassa 4 on esitetty malationin rakennekaava.[18,19]



Kuva 4. *Malationin rakennekaava*[19]

Aikaisemmin on käytetty myös enemmän puhtaasti organofosfaattipohjaisia tuholaismyrkkyjä, mutta niiden käytöstä on luovuttu koska tiofosfaatit ovat paljon turvallisempia. Myös yksinkertaisempia myrkyllistä fosfiinikaasua vapauttavia yhdisteitä, kuten alumiinifosfidia, voidaan käyttää tuholaisten torjuntaan. Eräät organofosforiyhdisteet lukeutuvat kaikista tunnetuista yhdisteistä myrkyllisimpiin ja niitä voidaan käyttää kemiallisina aseina. Tallaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi VX, sariini, tabuuni ja somaani. Sariinin ja somaanin rakennekaavat on esitetty kuvassa 5. [18,19]



Kuva 5. *Sariinin ja somaanin rakennekaavat*

Herbisideinä, eli rikkaruohojen torjunta-aineina, organofosfaatteja on käytetty vähemmän aikaa, mutta uusia yhdisteitä kehitellään koko ajan. Tunnetuin, ja ehkä myös ristiriitaisin, yhdiste on glyfosaatti. Sen toiminta perustuu kasveissa olevan EPSP-entsyymin (5-enolipyruvyylisikimaatti-3-fosfaatti) inhibointiin, jolloin kasvien normaali aminohappotuotanto häiriintyy.[17a]

Lääkeaineiksi organofosforiyhdisteet soveltuvat fosfaatin tärkeän biologisen roolin vuoksi. Samoin kuin hermomyrkkynä toimiessaan, lääkeaineen organofosforiyhdiste on tavallisesti suunniteltu inhiboimaan jotakin normaalia biologista prosessia. Organofosforiyhdisteitä voidaan käyttää antibiootteina ja antiviraaleina, mutta etenkin niillä on potentiaalia toimia syöpälääkkeinä. Esimerkiksi syklofosfamidi ja N-fosfoasetyyli-L-asparagiinihappo, (PALA), ovat tunnettuja ja paljon käytettyjä solunsalpaajia.[17a]

Organofosforiyhdisteistä voidaan valmistaa myös polymeerejä, mutta niitä käytetään myös muovien lisäaineina kuten pehmentiminä ja stabilointiaineina. Esimerkiksi polyfosfoesterit ovat suurilukuinen ja paljon tutkittu joukko organofosforipolymeerejä.[20] Eräs joidenkin organofosforiyhdisteiden merkittävä ominaisuus on niiden palonestokyky. Yhdisteitä, kuten difenyylioktyylifosfaattia, trifenyylifosfaattia ja trikresolifosfaattia, käytetään tähän tarkoitukseen muovien lisäaineina ja esimerkiksi trikresolifosfaatti toimii samalla myös pehmentimenä. Organofosforien palonestokyky perustuu pääasiassa niiden palaessaan synnyttämään suureen määrään karstaa, joka toimii lämmöneristeenä. Muovien lisäksi organofosforiyhdisteitä käytetään palonestossa myös litiumioniakuissa.[16,17a,21,22,23]

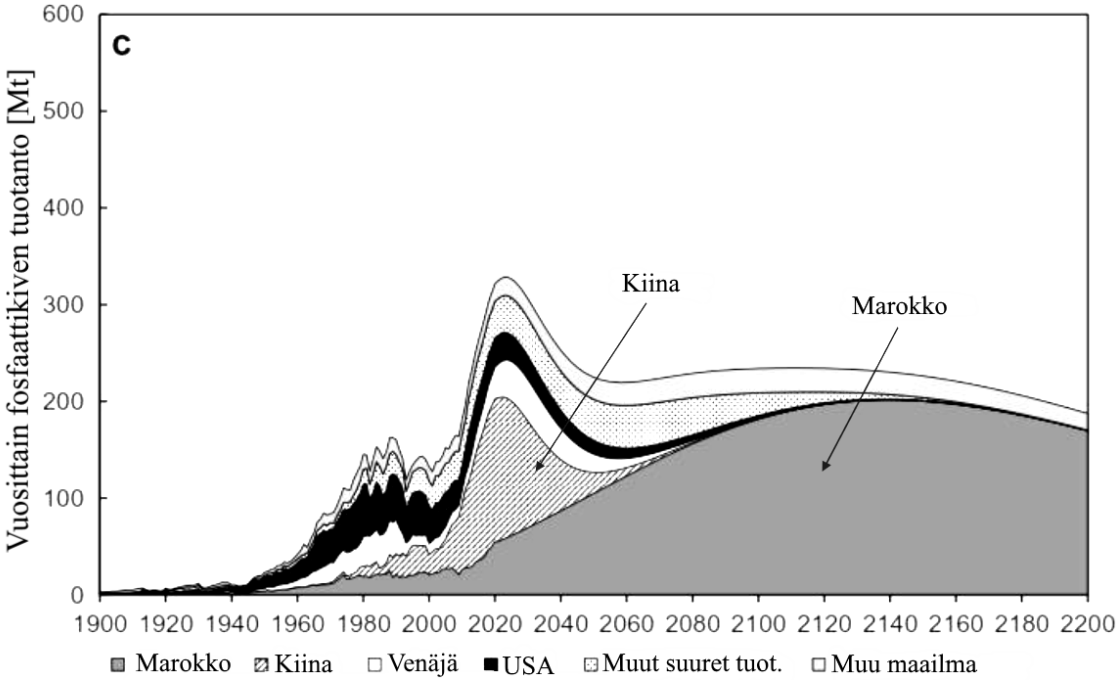
Fosforilla on hyvä kyky muodostaa vaihteleva määrä sidoksia monien muiden aineiden kanssa ja lisäksi tyhjien d-orbitaalien suoma mahdollisuus vastaanottaa elektroneita vahvoilta donoreilta. Tämän vuoksi organofosforiyhdisteet ovat ideaaleja aineita toimimaan ligandeina siirtymämetallikomplekseissa, joita käytetään esimerkiksi katalyytteinä. Organofosforipohjaisia katalyyttejä, kuten nikkelin alkyylidimetyylifosfiinin nikkelikomplekseja, käytetään esimerkiksi alkeenien homogeenisessa kopolymeroinnissa. On myös havaittu, että tietyt kiraaliset fosfiiniligandit toimivat erinomaisina enantiomeeriselektiivisinä katalyytteinä.[17b]

Organofosforipohjaisia siirtymämetallikomplekseja käytetään myös erilaisissa niiden valofyysisiä ominaisuuksia hyödyntävissä tekniikoissa kuten kemiallisissa sensoreissa, aurinkopaneeleissa ja luminoivissa materiaaleissa. Valofyysisillä omaisuuksilla tarkoitetaan viritystilojen syntymistä ja purkautumista ilman kemiallista muutosta yhdisteessä. Uutta tutkimusta alueella on tehty etenkin uusien orgaanisten valodiodien kehittämiseksi (OLED, organic light emitting diode). Esimerkiksi kuparin, hopean ja kullan siirtymämetallikomplekseja voidaan käyttää tähän tarkoitukseen ja niillä saadaan tuotettua laaja skaala erivärisiä ledejä.[24,25,26]

Fosforia hyödynnetään myös sen yhdisteiden rakenteiden selvittämisessä ^{31}P–NMR-spektroskopiassa. Koska fosfori on monotrooppinen alkuaine, ^{31}P–NMR-spektrien mittaaminen onnistuu hyvin pienellä määrällä näytettä verrattuna esimerkiksi ^{13}C–NMR -mittaukseen. Fosforin kemialliset siirtymät esiintyvät hyvin laajalla alueella ja fosfori myös kytkeytyy voimakkaasti muiden NMR-aktiivisten ydinten kanssa. Fosforin NMR-spektroskopialla on mahdollista yhdisteen primäärin rakenteen lisäksi selvittää yhdisteen konfomaatiota ja koordinaatiota.^{31}P–NMR-spektroskopia soveltuu hyvin myös kvantitatiiviseen analyysiin.[17c]

3. FOSFORIVARAT JA YMPÄRISTÖNÄKÖKULMAT

Fosfori on erittäin tärkeä luonnonvara niin maatalouden kuin teollisuudenkin näkökulmasta. Fosforin käyttö maataloudessa on kuitenkin määrällisesti huomattavasti runsaampaa ja sen käyttöä ravinteena ei voida korvata muilla tavoilla. Lähitulevaisuudessa kasvavat ruuantuotannon tarpeet lisäävät voimakkaasti fosforilannoitteiden kysyntää ja käyttöä aiheuttaen ongelmia maapallon fosforitaloudelle. Fosfori on uusiutumaton luonnonvara, eli uuden fosfaattikiven muodostumisen geologinen sykli on ihmiskunnan kannalta liian pitkä, joten maapallon olemassa olevat fosfaattivarat ennen pitkää loppuvat. Fosfaattivarojen loppumisesta esitetyt arviot vaihtelevat välillä <100 – 400 vuotta. Ennen varojen totaalista loppumista saavutetaan kuitenkin piste, jossa fosforin tuotantoa ei voida enää kasvattaa johtuen fosforirikkaiden fosfaattikiviesiintymien vähenemisestä. Nykyisten arvioiden mukaan fosforihuippu saavutettaisiin jo 2030 -luvulla, eli vaikka fosfaattivarat eivät kokonaan ehdy vielä satoihin vuosiin, niin fosforin riittävyydestä syntyy kuitenkin ongelma jo paljon aikaisemmin. Arviot vaihtelevat paljon, koska fosforin käytön lisääntymisen ja uusien fosfaattikiviesiintymien löytämisen ennustaminen on vaikeaa. Kuvassa 6 on esitetty eri maiden fosfaattikiven tuotannon historia ja arvio tuotannosta tulevaisuudessa. Fosforivarannot ovat lisäksi jakautuneet hyvin epätasaisesti maankuoreen, joten esimerkiksi Euroopan fosfoririippuvuus muusta maailmasta pahenee tulevaisuudessa, kun paikalliset fosfaattikiviesiintymät ehtyvät.[5,8,12,27,28,29,30]



Kuva 6. *Fosfaattikiven tuotanto eri maissa* [27]

Toinen fosforin käytön ongelmista ovat mittavat fosforipäästöt ympäristöön. Yhdyskuntien jätevedet sisältävät merkittäviä määriä fosforia, suurin osa siitä on peräisin ihmisten ja eläinten ravintoketjun kautta kiertävästä fosforista, mutta myös teollisuudessa syntyy fosforipäästöjä jätevesiin. Fosforia myös huuhtoutuu lannoitetuilta pelloilta veden mukana ympäröivään maastoon ja lopulta vesitöihin sekä pohjavesiin. Liialliset fosforipäästöt aiheuttavat vakavia ongelmia vesiekosysteemeille: vesikasvustot, etenkin levät ja muut ravinteista eniten hyötyvät kasvit, lisääntyvät voimakkaasti aiheuttaen biodiversiteetin köyhtymistä. Fosforia myös varastoituu vesistöjen pohjasedimenttikerroksiin, jolloin se saattaa aiheuttaa pitkäaikaisia ongelmia, vaikka lisäpäästöt estettäisiinkin. Juomavesivaroina käytettyjen pohjavesien saastuminen fosforiyhdisteillä ja syanobakteerien lisääntyminen vesistöissä fosforipäästöjen seurauksena aiheuttavat niin ikään jopa välittömiä terveysriskejä ihmisille.[5,12,30,31,32.]

Fosforivarojen ehtymiseen ja fosforipäästöjen syntymiseen on esitetty yhdeksi ratkaisuksi fosforin kierrätyksen tehostaminen ja lisääminen. Vaikka fosforia ei voi korvata, niin sitä voidaan kierrättää lähes loputtomasti. Fosforin kierrätystä tapahtuu jonkin verran jo nykyäänkin, mutta se on keskittynyt korkean fosforipitoisuuden omaavien jätteiden, kuten lannan, suoraan uudelleenkäyttöön lannoitteina. Fosforijätteen suora uudelleenkäyttö ei kuitenkaan ole ongelmatonta eikä usein tehokasta edes lannoitekäytössä, koska käytettävän jätteen ravinnetasapaino ei normaalisti ole ideaali jolloin sitä joudutaan käyttämään tarpeettoman suuria määriä, mikä taas voi johtaa fosforin kannalta ylikulutukseen ja siten ympäristöriskien kasvuun.

Fosforin riittävyyden turvaamiseksi ja ympäristön suojelemiseksi liiallisilta fosforipäästöiltä fosforin kierrätystä on siis tehostettava nykyisestä ja laajennettava koskemaan matalan fosforipitoisuuden jätteitä. Myös fosforin tuotantomenetelmiä on kehitettävä, jotta olemassa olevat fosfaattikivivarat saadaan paremmin hyödynnettyä. Nykyiset tuotantomenetelmät soveltuvat huonosti heikompilaatuiselle fosfaattikivelle. Myös sellaisiakin radikaaleja ratkaisuja, kuten tuotantokasvien geenimanipulointia fosforin käytöltään toisenlaiseksi on ehdotettu. [5,10,12,33]

4. FOSFORIN TALTEENOTTOMENETELMÄT

Fosforia voidaan talteenottaa esimerkiksi maatalouden jätteistä, jätevesistä ja fosforipäästöjen kohteeksi joutuneista vesistöistä. Mahdollisia käytettäviä talteenottomenetelmiä on useita ja niiden käyttökelpoisuus riippuu pitkälti käytettävästä fosforijätteen lähteestä. Seuraavissa kappaleissa esitellään tarkemmin menetelmiä fosforin talteenottamiseksi jätevesistä, jotka voidaan jakaa karkeasti fysikaalisiin, kemiallisiin ja biologisiin menetelmiin.[33]

4.1. FYSIKAALISET MENETELMÄT

Fysikaalisissa talteenottomenetelmissä pyritään fosforia sisältävien orgaanisten partikkelien erottelemiseen muusta jätteestä. Fysikaaliset menetelmät soveltuvat lähinnä jätevesien käsittelyyn. Käytettyjä menetelmiä ovat suspensiossa olevien fosforia sisältävien partikkelien suodatus ja talteenotto selektiivisiin kalvoihin tai käänteisosmoosiin perustuvilla reaktoreilla. Fosforin talteenotto suodattamalla on menetelmänä hyvin yksinkertainen: orgaanisia partikkeleita sisältävää vettä lasketaan rakeisen suodatusmateriaalin, kuten esimerkiksi hiekan, läpi jolloin partikkelit suodattuvat erilleen vedestä. Menetelmän heikkoutena on se, ettei veteen liuennutta fosforia saada talteen vaan ainoastaan suspensiossa olevat fosforia sisältävät partikkelit voidaan poistaa. Orgaaniset partikkelit eivät myöskään sisällä kovin paljon fosforia, noin 2-3 % kokonaispainostaan, eli suodatettua materiaalia joudutaan vielä rikastamaan, mikäli eroteltua fosforia aiotaan jatkokäyttää. Menetelmä toimii kuitenkin hyvin fosforipäästöjen vähennykseen jätevesissä.[33]

Selektiiviset kalvot ovat puoliläpäiseviä kalvoja, jotka päästävät läpi ominaisuuksistaan riippuen tiettyjä partikkeleita, molekyylejä tai ioneja. Läpäisevyyteen vaikuttaa partikkelien tai molekyylien koko, varaus ja muu vuorovaikutus kalvomateriaalin kanssa. Myös käänteisosmoosi perustuu puoliläpäisevään selektiiviseen kalvoon, mutta siinä erotellaan liuotin, eli tässä tapauksessa vesi, partikkeleista. Käänteisosmoosissa osmoottinen paine kumotaan ulkoisella paineella, jolloin on mahdollista siirtää liuotinta väkevämmästä liuoksesta laimeampaan. Selektiivisten kalvojen etuna suodatukseen verrattuna on se, että myös liuennutta fosforia saadaan poistettua käsiteltävästä vedestä. Käyttämällä useampia erilaisia kalvoja saadaan eri muodoissa oleva fosfori eroteltua ja prosessi on samalla hyvin tehokas. Selektiivisiä kalvoja käytetään etenkin yhdessä biologisten fosforin talteenottomenetelmien kanssa bioreaktoreissa jäteveden puhdistuksessa. Käänteisosmoosiin perustuva fysikaalinen erottelu menetelmä kuluttaa kuitenkin paljon energiaa.[33,34]

4.2. KEMIALLISET MENETELMÄT

Fosforin talteenoton kemialliset menetelmät pohjautuvat muun muassa fosforin saostamiseen, väliaineeseen absorboitumiseen ja elektrolyysi- sekä pyrolyysitekniikoihin. Jätevesien käsittelyssä käytetään erilaisia saostuksia ja absorptiota tai elektrolyysitekniikoita käytettävän jätteen laadusta riippuen. Maatalouden kiinteistä jätteistä, kuten lannasta ja teurasjätteistä, voidaan pyrolyysilla tuottaa fosforipitoista tuhkaa, jota voidaan suoraan uudelleen käyttää esimerkiksi lannoitteena.[12,34,35]

Ehkä viime aikoina eniten tutkittu ja kiinnostusta herättänyt fosforin kemiallinen talteenottomenetelmä jätevesistä on saostus strutviittina, eli tavallisimmin magnesiumammoniumfosfaatin heksahydraattina $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Metalliatomina voi magnesiumin sijasta olla myös koboltti tai nikkeli ja ammoniumionin tilalla voi olla myös kaliumioni. Strutviittimineraalien kiteytyminen jätevesissä on tunnettu jo pitkään, sillä niiden spontaani kiteytyminen aiheuttaa ongelmia jätevedenpuhdistamojen putkiverkostoissa ja laitteissa. Strutviitin saostumista kuvaa reaktioyhtälö (4).[35]

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \qquad (4)$$

Strutviitin kidejärjestelmä on ortorombinen, jossa ryhmät PO_4^{3-}, $Mg(H_2O)_6^{2+}$ ja NH_4 ovat liittyneet toisiinsa vetysidoksin. Strutviitti on veteen ja emäksiin niukkaliukoinen, mutta liukenee hyvin happoihin. Koska strutviitti koostuu moolisuhteessa 1:1:1 kolmesta markroravinteesta (N, P ja Mg), on sillä sellaisenaan kaupallista potentiaalia

lannoitteena, mutta strutviitin täytyy tällöin saostua jätevesistä hallitusti hyvälaatuisina kiteinä.[35]

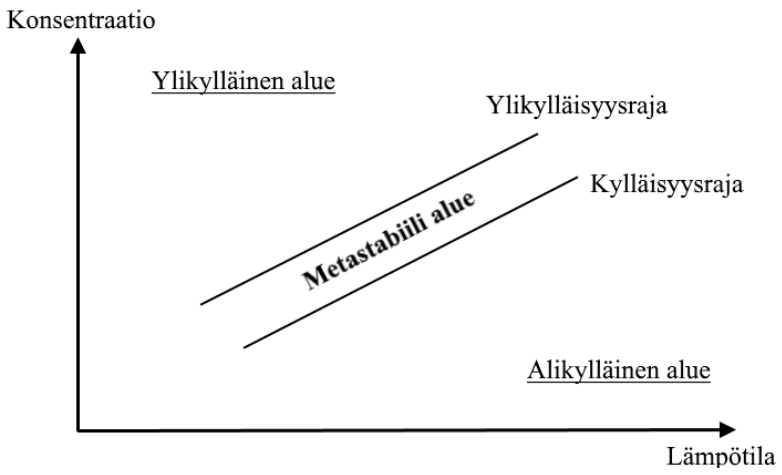
Strutviitin kiteytymisessä, kuten missä tahansa muussakin kiteytymisessä, on kaksi vaihetta: nukleaatio ja kiteen kasvu. Nukleaatiolla tarkoitetaan kidealkioiden muodostumista ja se voi tapahtua kahdella eri prosessilla. Homogeenisessä nukleaatiossa (primääri nukleaatio) kidealkio syntyy spontaanisti lähtöaineistaan sopivissa olosuhteissa. Heterogeenisessä nukleaatiossa (sekundääri nukleaatio) kiteet muodostuvat substraattina toimivan epäpuhtauden tai erikseen lisätyn alkukiteen pinnalle. Jätevesissä strutviitin kiteytyminen on heterogeeninen prosessi, koska läsnä on aina kiinteitä epäpuhtauksia. Strutviitilla heterogeenistä nukleaatiota rajoittava tekijä on diffuusio substraatin pinnalla. [35]

Kidealkioiden muodostuttua ne alkavat kasvaa varsinaisiksi kiteiksi. Kiteiden kasvussa voidaan ajatella olevan myös kaksi vaihetta: liuenneiden lähtöaineiden kulkeutuminen kidealkion pinnalle sekä näiden aineiden lopullinen integraatio kidehilaan pintareaktioiden kautta. Lähtöaineiden kulkeutuminen tapahtuu joko konvektion tai diffuusion tai molempien vaikutuksesta. Nukleaation merkitys strutviittin kiteytymisen määrään on selvästi kasvuvaihetta tärkeämpi, mutta kasvuvaihe määrää kiteiden lopullisen laadun, joka on strutviitin kaupallisen hyödyntämisen kannalta merkityksellistä.[35]

Yksinkertaistettuna strutviitin kiteytymisen määrää sen kylläisyys liuoksessa. Liuos voi olla liuenneen yhdisteen suhteen joko alikylläinen, kylläinen tai ylikylläinen. Kiteytyksen aloittamiseksi pyritään tuottamaan ylikylläinen liuos, jossa kiteytettävää yhdistettä on liuenneena enemmän kuin liuotin normaalisti sitä liuottaisi. Strutviitin tapauksessa tämä saavutetaan yleensä lisäämällä liuokseen siitä puuttuvaa lähtöainetta eli magnesiumia (Mg^{2+}) ja tai nostamalla pH:ta.[35] Ylikylläisyyden määrää kuvataan ylikylläisyysasteen, SSR (Supersaturation ratio), avulla, joka voidaan ilmaista todellisen liukoisuustulon, P, arvon ja tasapainoliukoisuustulon, P_{eq}, arvojen suhteena, kuten kaavassa (5).[36]

$$SSR = \frac{P}{P_{eq}} \tag{5}$$

Ylikylläisyysasteen avulla voidaan tarkemmin arvioida strutviitin kiteytymistä. Ylikylläisyysasteita on kolme: ylikylläinen, metastabiili ja alikylläinen. Ylikylläisellä kylläisyysasteella ($SSR \gg 1$) liuos on riittävän ylikylläinen spontaaniin nukleaatioon. Metastabiililla kylläisyysasteella ($SSR > 1$) tarkoitetaan ylikylläistä liuosta, jossa ei tapahdu nukleaatiota, mutta kiteiden kasvu on kuitenkin mahdollista. Alikylläisessä liuoksessa ($SSR < 1$) kiteytymistä ei voi tapahtua, vaan kiteet liukenevat liuokseen. Kuvassa 7 esitetään kylläisyysasteet alueina konsentraatio–lämpötila koordinaatistossa.[35,36]



***Kuva* 7.** Kylläisyysasteet [36]

Ylikylläisyysasteella on suuri merkitys strutviitin kiteytymisen nopeuteen ja laatuun. Noin kolminkertainen ylikylläisyysaste voi pienentää induktioaikaa, eli nukleaatioon ja havaittavan kokoisten kiteiden kasvuun yhteensä kuluvaa aikaa, sekä nopeuttaa kiteiden kasvua monikymmen kertaisesti. Kiteiden laatuun ylikylläisyysaste vaikuttaa, koska kiteiden kasvu on mahdollista pienemmillä ylikylläisyysasteilla kuin nukleaatio, joten muodostuvien kiteiden määrä ja koko vaihtelevat suhteessa ylikylläisyysasteeseen. Ylikylläisyysasteella on myös havaittu olevan vaikutusta muodostuvien kiteiden lopulliseen muotoon.

Liuoksen pH vaikuttaa niin ikään useisiin kiteytyksen parametreihin. Strutviitin liukoisuus riippuu suuresti pH:sta, joten ylikylläisyysaste on myös siihen verrannollinen: pH:n noustessa ylikylläisyysaste nousee strutviitin liukoisuuden vähetessä, eli täten pH vaikuttaa ylikylläisyysasteen kautta induktioaikaan, kiteiden kasvunopeuteen ja kokoon. pH voi myös muuttaa kiteytysliuoksessa olevien lähtöaineiden mooliosuuksia koska ammonium-ionit reagoivat ammoniakkikaasuksi liian emäksisissä olosuhteissa jolloin typen osuus liuoksessa pienenee. Optimi pH-alueeksi on useissa tutkimuksissa esitetty aluetta 8,5–9,5.[36,37,38]

Strutviitin liukoisuus on myöskin suoraan verrannollinen lämpötilaan, korkeammissa lämpötiloissa strutviitin liukoisuus paranee, jolloin ylikylläisyysaste pienenee, eli kiteytyminen on vaikeampaa korkeammissa lämpötiloissa. Lämpötilan vaikutus liukoisuuteen on kuitenkin pienempi kuin pH:n. Kiteiden kasvuun lämpötilan vaikutus on päinvastainen, korkeammissa lämpötiloissa diffuusion merkitys korostuu ja kiteiden kasvu nopeutuu. Tästä johtuen lämpötila vaikuttaa myös kiteiden lopulliseen muotoon.[36,37,38]

Muita kiteytykseen vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa kiteytysliuoksen sekoitusnopeus, lähtöaineiden moolisuhteet ja ulkoisten alkukiteiden käyttö.

Kiteytystulokset paranevat voimakkaassa sekoituksessa: induktioaika lyhenee, kiteiden kasvu voimistuu ja saanto paranee. Tosin suuremmilla sekoitusnopeuksilla nukleaatio on suotuisampaa ja kiteiden pirstoutuminen mekaanisesta rasituksesta lisääntyy, jolloin kiteet jäävät pienemmiksi. Minimi moolisuhteena strutviitin kiteyttämiselle pidetään suhdetta 1: 1: 1, mutta on havaittu, että kiteytystulokset hienoisesti paranevat, kun magnesiumin määrää lisätään: Kasvattamalla Mg/P moolisuhdetta arvosta 1 arvoon 2 saavutetaan ~10 % parannus fosforin erottelussa. Optimaalisena Mg/P moolisuhteena pidetään kuitenkin noin arvoa 1,4, koska tällä saavutetaan hyvä kompromissi saostuksessa käytettävien kemikaalien määrässä ja fosforin erottelutehokkuudessa. Ulkoisten alkukiteiden käytöllä voidaan parantaa fosforin erottelutehokkuutta, mutta etenkin sillä on kiteiden kokoa merkittävästi suurentava vaikutus.[36,37,38]

Taulukossa 3 on esitetty strutviitin kiteytymiseen vaikuttavia muita lähtöaineiden reaktioita.

Taulukko 3. *Strutviitin kiteytymiseen vaikuttavia reaktioita tislatussa vedessä* [36]

Reaktio	pK (25 °C)
$MgOH^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + OH^-$	2,56
$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$	9,3
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2\,PO_4^- + H^+$	2,15
$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$	7,2
$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+$	12,35
$MgH_2PO_4^+ \rightleftharpoons H_2\,PO_4^- + Mg^{2+}$	0,45
$MgHPO_4 \rightleftharpoons PO_4^{2-} + Mg^{2+}$	2,91
$MgPO_4^- \rightleftharpoons PO_4^{3-} + Mg^{2+}$	4,8
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	14

Kuten taulukosta 3 nähdään, strutviitin kiteytymiselle suotuisimmalla pH-alueella fosfaatti esiintyy vetyfosfaattina ortofosfaatin sijaan. Täten reaktioyhtälö (4) voidaan kirjoittaa muotoon:

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-} + 5H_2O + OH^- \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O. \qquad (6)$$

Yhtälön (6) mukainen muoto reaktiosta korostaa strutviitin kiteytymisen pH-riippuvuutta. Sen lisäksi, että strutviitin pH vaikuttaa suuresti strutviitin liukoisuuteen, strutviitin muodostumisella on myös itsessään pH:ta laskeva vaikutus, koska jokainen mooli syntyvää strutviittia eliminoi myös yhden moolin hydroksidi-ioneja, jolloin pH laskee.[35]

Tiivistettynä strutviitin kiteytykseen ja siten fosforin erottelutehokkuuteen vaikuttavat tekijät tärkeysjärjestyksessä ovat seuraavat:

1) pH
2) ylikylläisyysaste
3) sekoitus
4) alkukiteiden käyttö
5) lämpötila
6) lähtöaineiden moolisuhteet.

Todellisissa jätevesisysteemeissä strutviitin kiteytymisen kontrollointi on vielä huomattavasti edellä kuvattua mutkikkaampaa. Jätevesissä on ensinnäkin läsnä paljon muita aineita jotka vaikuttavat strutviitin kiteytymiseen. Suoraan kiteytymistä häiritsevät muun muassa kalsium- ja karbonaatti-ionit, jotka voivat suoraan reagoida strutviitin lähtöaineiden kanssa muodostaen vakaampia yhdisteitä kuin strutviitti. Jäteveden koostumus onkin siis mahdollisimman tarkasti tunnettava, jotta fosforin erottelussa strutviitin avulla onnistuttaisiin optimaalisesti.[34,36,37,38]

Strutviitin kiteytykseen jätevesistä tällä hetkellä käytettävät laitteistot voidaan jakaa karkeasti kolmeen luokkaan: selektiivisen ioninvaihdon sisältävät laitteistot, mekaanisesti sekoittavat reaktorit ja nesteellä tai kaasulla kuplitetut reaktorit. Selektiivisellä ioninvaihdolla varustetuissa laitteistoissa jätevesi lasketaan kationit ja anionit poistavien kolonnien läpi, jolloin jätevedestä saadaan eroteltua ammonium- ja fosfaatti-ionit. Näin saadaan tuotettua ammoniumin ja fosfaatin osalta rikastettua jätevettä, josta sitten suoritetaan strutviitin kiteytys lisäämällä lähtöaineita (Mg^{2+}, PO_4^-) oikeassa moolisuhteeseen ja säätämällä pH sopivaksi ($NaOH$).[39]

Mekaaniseen sekoitukseen perustuvissa reaktoreissa jätevettä sekoitetaan yleensä lämpötilakontrolloidussa tankissa ja seokseen lisätään tavallisesti magnesiumkloridia ($MgCl_2$) lähtöaineiden oikean moolisuhteen saavuttamiseksi. Lisäksi pH:ta kontrolloidaan natriumhydroksidilisäyksin. Kiteet johdetaan integroituun keräystankkiin reaktorin pohjalta.[39]

Eniten tutkittu ja kaupallisesti käytössä oleva laitteistotyyppi on neste- tai kaasukuplitettu reaktori. Tässäkin reaktorityypissä kiteytymiselle luodaan otolliset olosuhteet lisäämällä lähtöaineita, tavallisimmin vain magnesiumia ($Mg(OH)_2$), oikeaan moolisuhteeseen ja säätämällä pH:ta natriumhydroksidilla. Sekoitus hoituu reaktorin pohjan läpi johdetulla nesteellä tai kaasulla, esimerkiksi puhtaalla vedellä tai ilmalla. Jätevesi tulee myös reaktorin alaosaan, josta se joutuu virtaavan veden tai kaasun sekoittamaksi ja ylöspäin vietäväksi. Kiteytyminen tapahtuu reaktorin keskiosassa ja muodostuvat strutviittikiteet pysyvät suspensiossa sekoituksen

vaikutuksesta. Käsitelty jätevesi johdetaan pois reaktorin yläosasta ja kiteytynyt strutviitti aina jaksoittain reaktorin alaosasta. Muodostuneita pienempiä kiteitä saatetaan johtaa takaisin reaktoriin alkukiteinä toimimista varten.[39]

Strutviitin lisäksi fosforia voidaan saostaa jätevesistä muinakin metallisuoloina kuten:

- rautafosfaattina $FePO_4$
- alumiinifosfaattina $AlPO_4$
- kalsiumfosfaattina $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

Rautafosfaatti ja alumiinifosfaatti vaativat kiteytykselleen happamat olosuhteet, rautafosfaatti saostuu parhaiten pH-alueella 4-6 ja alumiinifosfaatti alueella 5-7. Tämä on selvä etu strutviittiin verrattuna, koska jätevesien ollessa usein happamia, ei pH:ta tarvitse usein säätää ollenkaan tai korkeintaan hyvin vähän kiteytyksen aikana. Rautafosfaatin kiteytyksessä käytetyin reagenssi on rauta(III)kloridi, $FeCl_3$, ja alumiinifosfaatin kiteytyksessä alumiinisulfaatti, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Kalsiumfosfaatti vaatii strutviitin tapaan emäksiset olosuhteet kiteytymiselleen: pH:n tulisi olla yli yhdeksän. Reagenssina kaliumfosfaatin kiteytykseen käytetään pääasiassa kalsiumhydroksidia, $Ca(OH)_2$.[39]

Saostaminen näinä metallisuoloina on toistaiseksi käytetyin fosforin poistomenetelmä jätevesistä, mutta toisin kuin strutviitin tapauksessa, rauta- ja alumiinifosfaatilla on hyvin vähän kaupallista potentiaalia, joten niitä ei juurikaan käytetä fosforin talteenottoon ja kierrätykseen takaisin fosforiteollisuuden raaka-aineeksi. Kalsiumfosfaatilla luonnollisesti on kaupallista potentiaalia, koska se on jo muutenkin fosforiteollisuuden pääraaka-aine, mutta tätäkin kiteytysmenetelmää on lähinnä käytetty fosforin poistamiseen jätevesistä eikä niinkään fosforin talteenottoon. Kalsiumfosfaatille on kuitenkin kehitetty kokeiluasteella oleva talteenottomenetelmä, jossa käytetään edellisessä kappaleessa kuvailtua nestekuplitettua reaktorityyppiä ja silika-alkukiteitä. Menetelmä tuottaa pellettejä, joiden fosforipitoisuus on jopa 11 %. Kun kiteytyksen tarkoitus on vain fosforin poisto jätevedestä, ei tarvita kalliita laitteistoja, vaan kiteytysreagenssit voidaan lisätä suoraan jäteveteen ja lopputuotteena saadaan fosforilla rikastunutta lietettä. Fosforin talteenotto lietteestä on mahdollista esimerkiksi käsittelemällä sitä suolahapolla, jolloin syntyy fosforihappoa, mutta lietteen jatkokäsittely ei useinkaan ole käytännöllistä verrattuna fosforin talteenottoon suoraan uudelleen käytettävissä muodoissa.[39]

Kemialliseen adsorptioon perustuvia menetelmiä on myös tutkittu ja kokeiltu runsaasti. Nämä menetelmät perustuvat suodatukseen, jossa jätevesi johdetaan adsorptiomateriaaleilla pakattujen kolonnien läpi, jolloin liuoksessa olevien fosfaatti-ionien ja adsorptiomateriaalin välillä tapahtuu kemiallinen reaktio ja jäteveden fosforipitoisuus pienenee. Adsorptiomateriaali vähitellen täyttyy fosfaatti-ioneista, jotka

myöhemmin voidaan vapauttaa regeneroimalla adsorptiomateriaali kemiallisen käsittelyn kautta. Menetelmän etuina ovat muun muassa laitteistojen passiivisuus ja suhteellinen huoltovapaus, koska ylimääräistä lietettä ei muodostu, hyvät fosfaatin poistotulokset ja mahdollisuus ketjuttaa muidenkin yhdisteiden, kuten ammoniumionien, poisto samaan laitteistoon. Haittapuolina ovat adsorptiomateriaalien ja regenerointi kemikaalien kalleus ja usein vaadittava jäteveden esikäsittely riippuen käytetystä adsorptiomateriaalista. Adsorptiomateriaaleja on kuitenkin runsaasti ja osa niistä, kuten kivihiilituhka (lentotuhka), aluna lieju tai rautaoksidijäte alumiinin valmistuksesta ovat halpoja sivutuotteita muilta teollisuudenaloilta. Perinteisempiä absorptiomateriaaleja ovat esimerkiksi rauta- ja alumiinihydroksidit.[39]

4.3. BIOLOGISET MENETELMÄT

Biologisilla menetelmillä tarkoitetaan fosforin poisto- ja talteenottomenetelmiä, joissa jokin elävä organismi on vastuussa fosforin sitomisesta omaan käyttöönsä. Perinteiset, jo pitkään käytössä olleet menetelmät keskittyvät fosforipäästöjen vähentämiseen esimerkiksi keinotekoisten kosteikoiden avulla. Niissä lukuisat kasvit, levät ja planktonit sekä jopa bakteerit kasvavat kosteikon läpi hitaasti virtaavien jätevesien ravinteiden avulla kasvattaen biomassaansa ja näin estäen ravinteiden hallitsemattoman pääsyn ympäristöön. Käytetyimpiä kasveja ovat esimerkiksi vesihyasintti, limaska ja pistia. Kasviperäisten laitosten toimintavarmuus on suuri tarpeeksi lämpimän ilmaston omaavilla alueilla ja ne eivät vaadi juuri muuta huoltoa kuin kasvimassan ajoittaista poistoa. Kasvimassaa voidaan hyödyntää rehuna eläimille ja kalantuotantoa on jopa suoraan kytketty vedenpuhdistamojen yhteyteen sellaisissa laitoksissa, joissa suurin osa fosforin poistosta tapahtuu levien välityksellä. Leviä voidaan myös hyödyntää biopolttoaineiden valmistuksessa.[39]

Edistyneempiä biologisia menetelmiä edustavat EBPR-menetelmät (Enhanced biological phospohorus removal), joissa käytetään hyväksi eräiden mikro-organismien (PAO, polyphosphate accumulating organism) kykyä sitoa suuria määriä fosforia rakenteisiinsa polyfosfaatteina. EBPR-menetelmissä jätevesi ja mikro-organismit altistetaan sykleissä ensin anaerobisille ja sitten aerobisille olosuhteille. Anaerobisissa olosuhteissa mikro-organismit kuluttavat osan energiavarastoina toimivista polyfosfaateistaan ja varastoivat jätevesistä yksinkertaisia orgaanisia molekyylejä polyhydroksialkaonaateiksi. Aerobisissa olosuhteissa puolestaan mikro-organismit pyrkivät uudelleen kartuttamaan polyfosfaattivarastojaan ja kuluttavat edellä varastoimansa polyhydroksialkanoaatit tähän tarkoitukseen. Menetelmä toimii, koska aerobisessa vaiheessa organismeihin kerääntyy enemmän fosforia kuin anaerobisessa

vaiheessa kuluu. Riittävän monen syklin jälkeen jätevedestä erottuu kiinteä faasi (WAS, wastewater activated sludge), joka sisältää mikro-organismien lisäksi muita kiinteitä tuotteita.[34,39,40]

EBPR-menetelmillä tuotettu ravinnerikastettu liete voi sisältää jopa 5 massaprosenttia fosforia kuivapainostaan, kun taas esimerkiksi kemiallisin menetelmin tuloksena on tavallisesti 2-3 %. Fosforin talteenoton kannalta tämä on merkittävä tehokkuusparannus. Lietteestä fosfori voidaan talteenottaa kemiallisesti happohydrolyysillä. Liete ensin kuivataan ja tuhkataan, jonka jälkeen se käsitellään suolahapolla. Tuotteena saadaan näin fosforihappoa, joka voidaan edelleen jalostaa esimerkiksi lannoitteiksi. Toinen kemiallinen vaihtoehto on käyttää korkean lämpötilan happohydrolyysiä rikkihapolla ja fosforin kiteyttäminen rautafosfaattina. Kiteytys vaatii ylimäärän rauta(III)ioneja ja saadaan alkamaan pH:ta laskemalla. Happohydrolyysimenetelmien haittapuolena on lopputuotteiden kontaminoituminen monilla muilla metalli-ioneilla, riippuen käytetyn jäteveden koostumuksesta ja lähteestä. Kontaminaation määrää voidaan kuitenkin vähentää muun muassa tarkalla pH:n säädöllä ja ei-toivottujen ionien poistolla joko saostamalla tai selektiivisellä ioninvaihdolla.[34,39]

Vaikka biologisilla menetelmillä jätevedestä tuotettu lietteen laatu onkin parempi kuin muilla menetelmillä tuotettu, niin fosforin kierrättäminen uudelleenkäytettävään muotoon vaatii kuitenkin useita lisävaiheita, jotka heikentävät edellä esiteltyjen menetelmien kannattavuutta. Tämän vuoksi viime aikoina on biologisten menetelmien tutkimuksessa keskitytty kehittämään systeemejä, jotka toimivat ilman lietteenkäsittelyvälivaiheita. Systeemit hyödyntävät EBPR-syklin anaerobisessa vaiheessa kasvavaa vesifaasin fosfaatti-ionipitoisuutta: polyfosfaatteja varastoivat mikro-organismit kuluttavat anaerobisessa vaiheessa energiavarastojaan, eli toisin sanoen luovuttavat fosfaatti-ioneja liuokseen. Osa fosfaatti-ioneilla rikastuneesta jätevedestä voidaan johtaa ulos biologisesta reaktorista ja fosfaatit kiteyttää jollakin kemiallisella menetelmällä, kuten strutviittina. Riittävän fosfaatin vapautumisen takaamiseksi jäteveteen on lisättävä tai tuotettava orgaanisia yhdisteitä, tavallisimmin lyhytketjuisia rasvahappoja. Myös biologisia talteenottoa näistä fosforilla rikastetuista jätevesivirroista mikrolevien avulla on tutkittu.[34,39,41,42]

Biologisten menetelmien etuna on kemiallisiin ja fysikaalisiin menetelmiin verrattuna vähäinen ympäristökuormitus, koska niissä ei tarvita suuria määriä kemikaaleja tai energiaa laitteistojen pyörittämiseen. Varsinkin fosforin poisto jätevesistä on biologisilla menetelmillä erittäin tehokasta tarvittaviin resursseihin nähden, mutta jos fosforia halutaan kierrättää tehokkaasti vaativat biologisetkin menetelmät merkittäviä lisäpanostuksia laitteistoihin. Fosforin poiston lisäksi biologisilla menetelmillä on samanaikaisesti typpeä poistava vaikutus, jota voidaan vielä erikseen tehostaa nimenomaan typpeä poistavilla organismeilla, eli biologisilla menetelmillä on mahdollista yhden tyypin laitteilla poistaa suurin osa jäteveden ravinnepäästöjä. Haittapuolena on laitteistojen epävarma toiminta, koska käytetään eläviä organismeja.

Ravinteiden poistoon käytettävät keinotekoiset kosteikot soveltuvat vain lämpimille alueille ja myös EBPR-menetelmät ovat osoittautuneet lämpötilasensitiivisiksi. EBPR-puhdistamojen toiminnassa saattaa olla biologisen toiminnan käynnistysvaikeuksia tai organismit eivät pysy hengissä riittävän monen syklin ajan.[34,39]

5. OPETUSKOKONAISUUS

Tutkielman toinen osa käsittelee kirjallisuusosan pohjalta rakennettua *"Mitä tapahtui järvelle?"*–opetuskokonaisuutta. Tavoitteena oli suunnitella lukiotasolle sopiva, eheyttävä ja kolmevaihemallin mukainen opetuskokonaisuus, jonka aiheena olisi fosfori ja siihen liittyvät ympäristö- sekä kestävyysongelmat. Eheyttävällä opetuksella tarkoitetaan mielekkäiden oppilaslähtöisten oppimisympäristöjen käyttämistä tai oppiainerajat ylittävää opetusta. Kolmevaihemallin mukainen opetus koostuu skenaario-, tutkimus- ja päätöksentekovaiheesta, joissa oppilaat ensin skenaariovaiheessa tutustutetaan käsiteltävään ongelmaan tai aiheeseen mielenkiintoa herättävällä tavalla. Tutkimusvaiheessa aiheeseen perehdytään monipuolisesti erilaisten tehtävien ja tutkimusten kautta. Päätöksentekovaiheessa oppilaat pääsevät tuomaan esille tutkimusvaiheessa muodostamiaan käsityksiä ja luokka pyrkii muodostamaan yhteisen kannan käsiteltävänä olleeseen aiheeseen tai ongelmaan. Opetuskokonaisuudesta valmistettiin opettajan ja oppilaan osiot sisältävä opetusmateriaali, joka on julkaistu vapaasti käytettäväksi peda.net alustalle.[43] Kaikki opetuskokonaisuuden materiaalit on myös esitetty tämän tutkielman liitteissä 1-3.

Opetuskokonaisuuden materiaali kattaa noin puolikkaan lukiokurssin tuntimäärän. Kuvassa 8 on esitetty tuntijakoehdotelma kuvankaappauksena peda.net-sivuston opettajanmateriaalista.

Tuntijakoehdotelma

- Skenaariovaihe, 45 min
- Tutkimusvaihe I, 6 x 45 min
  - Kirjallisuuteen tutustuminen ja tehtävien teko, 45 min
  - Kokeelliset tutkimukset, 4 x 45 min
    - Liuenneet ravinteet tutkimus 2 x 45 min
    - Valumakoe, 2 x 45 min
  - Tehtävien ja kokeellisten töiden läpikäynti, 45 min
- Tutkimusvaihe II, 4 x 45 min
  - Kokeelliset tutkimukset, 2 x 45 min
    - Kasvatuskokeen aloitus, 45 min
    - Leväkokeen aloitus, 45 min
  - Kirjallisuuteen tutustuminen ja tehtävien teko, 45 min
  - Tehtävien läpikäynti, 45 min
- Tutkimusvaihe III, 5 x 45 min
  - Kirjallisuuteen tutustuminen ja tehtävien teko sekä läpikäynti, 2 x 45 min
  - Esitysten teko fosforin kestävyysvajeen ratkaisuista, 2 x 45 min
  - Kasvatus- ja leväkokeen tulosten kerääminen ja läpikäynti, 45 min
- Päätösvaihe, 2 x 45 min
  - Ryhmien esitykset ja opponointi, 45 min
  - Opetuskokonaisuuden loppukeskustelu, 45 min

Kuva 8. *Opetuskokonaisuuden tuntijakoehdotelma*

Ehdotelmassa on siis yhteensä 18 oppituntia, joista skenaariolle on varattu 1, tutkimusvaiheelle 15 ja päätösvaiheelle 2. Skenaariona toimii fiktiivinen tarina, jossa joukko lukiolaisia lähtee retkelle koulun lähellä olevalle järvelle aikomuksenaan käydä uimassa, mutta paikalle päästyään he huomaavat järven rehevöityneen kelvottomaksi. Tarina on tarkoitus joko lukea oppilaille, tai antaa se heille itselleen luettavaksi, samalla kun taustalla soi *”Varrella virran”* –kappale. Skenaariotarinan lopussa esitetään opetuskokonaisuuden tavoite, eli oppilaiden on tarkoitus tutkimusvaiheessa selvittää mitä rehevöityminen on, mistä se johtuu ja ottaa kantaa tarinassa esitettyihin mahdollisiin syihin sekä syyllisiin järven rehevöitymisen takana. Tarinan lukemisen jälkeen sen sisällöistä keskustellaan oppilaiden kanssa oppilailla rehevöitymisestä olevien ennakkotietojen kartoittamiseksi.

Tutkimusvaihe on vielä itsessään jaettu kolmeen erilliseen vaiheeseen, joissa kaikissa on oma teemansa. Ensimmäisessä vaiheessa on tarkoitus tutustua tarkemmin rehevöitymisen syihin, toisessa fosforin lannoitekäyttöön ja kolmannessa fosforin kestävyysvajeongelmaan. Jokaisessa tutkimusvaiheessa on kirjallisuuteen tutustumis- ja tehtäväosio, joissa oppilaille annetaan valmiiksi etsittyä materiaalia luettavaksi ja tehtäviä tehtäväksi tämän materiaalin pohjalta. Materiaaleja on sekä suomeksi että englanniksi ja niiden tekstilajit vaihtelevat uutisista aina tieteellisiin artikkeleihin. Kaksi ensimmäistä tutkimusvaihetta sisältävät lisäksi yhteensä neljä kokeellista tutkimusta, joille on varattu seitsemän oppituntia. Kolmannessa tutkimusvaiheessa on tarkoitus tehtävien lisäksi tuottaa esitys jostakin fosforin kestävyysvajeen ratkaisuksi ehdotetusta tekniikasta. Tutkimusvaiheesta toiseen siirtyminen sisältää aina edeltävässä vaiheessa

opiskeltuja asioita yhteen kokoavan oppitunnin, koska tutkimusvaiheet on suunniteltu siten, että ne pohjautuvat edellisen vaiheen keskeisille tuloksille. Näin ollen on hyvä varmistaa, että kaikki oppilaat ovat samalla tasolla aiheen ymmärryksen kanssa ennen kuin siirrytään uuteen tutkimusvaiheeseen.

Kokeellisilla tutkimuksilla on tarkoitus osoittaa käytännössä oikeiksi kirjallisuudesta opiskeltu teoria rehevöitymistä aiheuttavista ravinteista, niiden päätymisestä vesistöihin ja lannoitteiden vaikutuksista kasvien kasvuun. Tutkimusten ideat ovat kohtalaisen yksinkertaisia, mutta liuenneet ravinteet –tutkimuksen ja valumakokeen toteutukset saattavat olla lukiolaisille työläitä. Liuenneet ravinteet –tutkimuksessa rehevöityneestä vesistöstä kerätystä näytteestä määritetään fosfaatti-ionien pitoisuus spektrofotometrisesti tai vaihtoehtoisesti titrauksella. Tutkimuksessa hyödynnetään kaupallisesti saatavilla olevia fosfaatti-ionien määrityssarjoja sekä spektrofotometrisesti määritettäessä mittausautomaatiovälineitä. Valumakokeessa tutkitaan typpi- ja fosfaattiravinnevalumien syntymistä yksinkertaisella koejärjestelyllä ja kvantitatiivisilla osoitusreaktiolla. Leväkokeella on tarkoitus osoittaa juuri fosforin olevan se ravinne, joka saa aikaan vesistöissä levänkasvun kiihtymistä ja rehevöitymistä, sekä lisäksi tutkia vieläkö pesuaineista löytyy fosfaatteja. Kasvatuskokeen on puolestaan tarkoitus demonstroida lannoituksen välttämättömyyttä tehokkaan ruuantuotannon turvaamisessa. Kokeellisista tutkimuksista kasvatuskoe ja valumakoe ovat alun perin kehitetty Itä-Suomen yliopiston opetusalan ammattilaiseksi ja yhteiskunnalliseksi toimijaksi kehittyminen opintojaksolle vuonna 2016 ja ne on todettu käytännössä toimiviksi opintojakson opetuskokeilussa Juhani Ahon koululla Iisalmessa.[44,45] Leväkokeen työohje on kirjoitettu mukaillen Cornellin yliopiston työohjetta samasta aiheesta ja liuenneet ravinteet –tutkimuksen työohjeen pohjana on käytetty mittausautomaatiovälinevalmistaja PASCO:n vesinäytteiden kenttämittausohjetta.[46,47]

Kolmannessa tutkimusvaiheessa opiskelijat tutustuvat ensin uutisiin ja lehtiartikkeleihin, joissa kerrotaan fosforin kestävyysvajeesta ja vastaavat niiden pohjalta osion tehtäviin. Tehtävät johdattelevat opintojakson lopputyöhön, eli esityksiin fosforin kestävyysvajeongelman ratkaisuista. Oppilaiden on tarkoitus valmistaa ryhmittäin esityksiä näistä ratkaisuista käyttäen lähteinä tieteellisiä artikkeleita ja osia tämän pro gradu tutkielman kirjallisuusosasta. Opetuskokonaisuuden päätösvaiheessa ryhmät esittelevät työnsä ja opponoivat jonkun muun ryhmän esityksen. Opetuskokonaisuuden päättää keskustelutilaisuus, jonka kuluessa luokka muodostaa yhteisen kannan siitä, millainen ongelma rehevöityminen ja fosforin kestävyysvaje heidän mielestään on. Vaihtoehtoisena työtapana voidaan myös käyttää väittelyä, mikäli oppilaiden keskuuteen on syntynyt toisistaan poikkeavia näkökulmia. Aivan lopuksi palataan takaisin skenaarioon ja käsitellään siinä esiin tulleet kysymykset luokan kanssa.

Tutkimusvaihe on jaettu osiin myös siksi, että näin opetuskokonaisuudesta on helpompi hyödyntää vain tiettyjä osia opettajan niin halutessa. Opetuskokonaisuudesta voidaan

esimerkiksi jättää pois viimeinen tutkimusvaihe, jolloin kokonaiskesto lyhenee huomattavasti. Mikäli opetuskokonaisuudesta halutaan enemmän oppiainerajat ylittävä, niin tutkimusvaiheita voidaan korvata paremmin esimerkiksi biologian sisältöjä vastaavilla osioilla tai opetuskokonaisuus voidaan laajentaa melko helposti vastaamaan lähes kokonaisen lukiokurssin laajuutta lisäämällä siihen uusia tutkimusvaiheita muista oppiaineista. Tällöin opetuskokonaisuus saattaisi sopia esimerkiksi ilmiölähtöisen oppimisen koulukohtaiseksi kurssiksi.

Peda.net –alustalla julkaistu versio opetusmateriaalista toimii samalla mallina siitä, kuinka materiaali voidaan järjestää johonkin toiseen koululla käytössä olevaan sähköiseen alustaan. Tämä rakenne on esitetty kuvassa 9 olevassa kuvankaappauksessa. Opetusmateriaali on myös koottu kahteen peda.net –sivulta löytyvään tekstitiedostoon materiaalin siirtämisen helpottamiseksi.

Kuva 9. *Ehdotus opetuskokonaisuuden sähköisen alustan rakenteesta*

Materiaalin on tarkoitus olla oppilaalle nähtävillä vain käsiteltävä aihe kerrallaan, eli esimerkiksi eri tutkimusvaiheiden sivustot avattaisiin oppilaille vasta vähän ennen kyseiseen vaiheeseen siirtymistä. Opetuskokonaisuuden toteutuksessa on myös ajateltu hyödynnettävän sähköistä alustaa esimerkiksi tehtävien palautuksissa ja kokeellisten töiden tulosten kirjaamisessa.

Oppilaiden arviointiin opetuskokonaisuudessa on useita mahdollisuuksia. Arvioinnissa on ajateltu käytettävän ainakin ryhmien esityksiä arvioitavina töinä ja niiden arviointi voidaan käytännössä toteuttaa vertaisarviointina ryhmien välillä. Vertaisarviointi voidaan lisäksi laajentaa ryhmien sisäiseksi ja koskemaan koko opetuskokonaisuuden

kestoa. Opetuskokonaisuuden aikana tehtyjä tehtäviä voidaan myös ottaa mukaan arviointiin ja kokeellisista töistä voidaan lisäksi kirjoituttaa lyhyet raportit.

Opetuskokonaisuuden suunnittelussa on otettu kattavasti huomioon vuoden 2015 lukion opetussuunnitelman perusteet. Ensinnäkin opetuskokonaisuus nojaa lukiokoulutuksen arvoperustaan sekä yleisiin oppimistavoitteisiin käsittelemällä kestävään kehitykseen liittyvää laaja-alaista ilmiötä oppiainerajat ylittäen. Myös se, että opetuskokonaisuuden toteutuksessa hyödynnetään monentyyppisiä materiaaleja, joista osa on englanniksi, on opetussuunnitelman hengen mukaista. Opetuskokonaisuus linkittyy lisäksi opetussuunnitelmassa mainittuihin aihekokonaisuuksiin esimerkiksi ”Kestävä elämäntapa ja globaali vastuu” sekä ”Monilukutaito ja mediat” kohtien osalta. Kemian ja biologian osalta opetuskokonaisuus vastaa useita näille aineille asetettuja opetuksen tavoitteita ja liittyy suoraan esimerkiksi KE1, KE2 ja BI2 lukiokurssien tavoitteisiin sekä keskeisiin sisältöihin.[48]

6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Fosforilla on takanaan mielenkiintoinen historia osana kemian tutkimusta ja kemianteollisuudessa sillä on useita erittäin merkittäviä sovelluksia etenkin materiaalikemian ja orgaanisen kemian aloilla. Tulevaisuudessa fosfori näyttäsi olevan mukana useissa korkean tekniikan sovelluksissa, kuten katalyyteissa ja orgaanisissa valodiodeissa, joissa hyödynnetään fosforin hyviä kompleksinmuodostusominaisuuksia sopivina ligandeina. Fosforin rooli biologisissa prosesseissa takaa myös sen merkityksen lääketeollisuuden raaka-aineena.

Maatalouden tarpeet ovat kuitenkin fosforiteollisuutta dominoivassa asemassa sekä fosforin kokonaiskulutusta, että merkitystä ihmiskunnan kannalta ajatellen. Fosforia käytetään maataloudessa esimerkiksi tuholaismyrkyissä ja herbisideissä, mutta ennen kaikkea ravinneaineena lannoitteissa. Ravinteena fosfori on välttämätön ja korvaamaton kaikille eliöille. Maapallon väestömäärän kasvaessa myös fosforilannoitteiden kysyntä tulee niin ikään lisääntymään. Fosforilannoitteiden käyttö ei kuitenkaan ole ongelmatonta, vaan se on paikoin johtanut vakaviin ympäristöongelmiin. Fosforipäästöt vesistöihin ovat eräs merkittävimmistä rehevöitymiseen johtavista tekijöistä ja rehevöityminen puolestaan saattaa merkittävästi vähentää paikallisesti luonnon monimuotoisuutta. Fosforipäästöjen vähentämiseksi fosforia on poistettu jätevesistä jo vuosikymmenten ajan fysikaalisesti suodattamalla, kemiallisesti saostamalla ja biologisesti assimiloimalla kasvi- tai mikro-organismimassaan.

Fosfori on uusiutumaton luonnonvara ja valitettavasti vasta muutaman viime vuosikymmenen aikana ollaan ymmärretty, että maapallon fosforivarat saattavat merkittävästi ehtyä jo aikaisimmillaan 2030-luvun aikana siten, että tuotantomääriä ei saada enää nostettua. Arviot tämän fosforihuipun saavuttamisesta kuitenkin vaihtelevat suuresti ja kokonaan fosfori ei ole loppumassa satoihin vuosiin. Epätasaisesti maankuoreen sijoittuneet fosfaattikivivarannot ja fosforin tuotannon kallistuminen hyvälaatuisten fosfaattikiven vähetessä tulevat kuitenkin osaltaan lisäämään fosforitalouden ongelmia, joten sen tehostamiseen sekä tasapainottamiseen vaihtoehtoisilla menetelmillä on syytä suhtautua vakavasti. Yksi näistä menetelmistä on fosforin talteenotto ja kierrätys jätevesistä. Aiemmin käytetyt jäteveden puhdistusmenetelmät käsittelevät fosforia saasteena, joka täytyy poistaa, mutta nykyään ymmärretään, että jätevesien ravinneaineet voivat olla tulevaisuudessa merkittävä resurssi. Fosforin kierrättämiseksi jätevesistä takaisin kaupallisesti mielekkääseen muotoon on esitetty viimeaikaisissa tutkimuksissa muun muassa kiteytystä strutviittina ja erilaisia kehittyneempiä biologisia menetelmiä. Todennäköisesti tulevaisuudessa fosforia ja muita ravinneaineita kierrättävä jätevedenpuhdistamo tulee käyttämään sekä biologisen, että kemiallisen menetelmän yhdistelmää. Fosforin kierrätys jätevesistä ei kuitenkaan yksin tule ratkaisemaan tätä kestävyysvajeongelmaa tai edes kokonaan lopettamaan fosforipäästöjä vesistöihin. Olemassa olevien fosforivarantojen käyttö tuleekin maksimoida, eli fosforin tuotantoprosessia pitää saada hyötysuhteeltaan paremmaksi, sen käyttökohteista tulee karsia pois epätärkeät kohteet, fosforin talteenottomahdollisuuksia tulee laajentaa ja etenkin fosforilannoitteiden hyötysuhdetta tulee parantaa kehittelemällä uudentyyppisiä lannoitteita sekä selvittämällä optimaalisin tapa käyttää niitä. Nykyisellään eniten fosforia hukkaantuu, kun sitä epätehokkaassa lannoitekäytössä varastoituu pintamaahan sellaiseen muotoon, jota tuotantokasvit eivät voi hyödyntää.

Tutkielman toisena osana oleva kirjallisuusosan aiheita käsittelevä opetuskokonaisuus, *”Mitä tapahtui järvelle”*, onnistuu sille asetetuissa tavoitteissa. Opetuskokonaisuus toteuttaa eheyttävän opetuksen periaatetta oppiainerajat ylittävyytensä osalta ja mukailee kolmevaihemallia melko tarkasti. Opetuskokonaisuuden vahvuuksiin lukeutuu etenkin kattava, mutta kuitenkin opettajan pedagogiselle vapaudelle tilaa jättävä materiaali, johon lukeutuu neljä mielenkiintoisia kokeellista tutkimusta, joista kaksi on käytännössä todettu toimiviksi. Opetuskokonaisuus käsittelee rehevöitymistä ja ravinnepäästöjä ilmiönä huomioiden kokonaisvaltaisesti aiheen eri puolia. Materiaaleina käytetään erityyppisiä lähteitä monipuolisesti ja osa materiaalista on myös englannin kielellä. Kaikki nämä seikat toteuttavat vuoden 2015 lukion opetussuunnitelman perusteisiin kirjattuja yleisiä tavoitteita, keskeisiä sisältöjä ja arvoperustaa. Opetuskokonaisuuden heikoimpina puolina voidaan pitää sen kestoa oikeiden toteutusmahdollisuuksien näkökulmasta ja sen melko suljettua luonnetta. Koko pituudessaan opetuskokonaisuus vaatisi noin puolikkaan lukiokurssin, joten tämä vähentää paljon toteutusmahdollisuuksia. Opetusmateriaalista on kuitenkin tätä ajatellen tehty hyvin modulaarinen, jolloin opetuskokonaisuudesta voidaan hyödyntää lyhyempiä

osioita muunkin opetuksen yhteydessä. Tyyliltään opetuskokonaisuus on varsin suljettu, eikä erityisen oppilaslähtöinen. Tämä on toisaalta tietoinen valinta, koska ottaen huomioon opetuskokonaisuuden laajuuden, suljetulla oppimisympäristöllä varmistetaan nopeampi aiheissa eteneminen. Lisäksi vaikka opetuskokonaisuuden aikana oppilaita vahvasti johdatellaan samoihin lopputuloksiin, mihin tämän tutkielman kirjallisuusosassa on päädytty, niin mahdollistavat monipuolisten materiaalien hyödyntäminen ja sopivien opetustapojen valinta myös muihin lopputuloksiin päätymisen. Opetuskokonaisuutta ei tämän ennen tämän tutkielman valmistumista voitu käytännössä kokeilla, joten sen kokeilu olisi tälle tutkielmalle looginen jatkumo.

7. KIRJALLISUUSVIITELUETTELO

1. Housecroft, C.E.; Sharpe, A.G. Inorganic Chemistry, 4. painos, Pearson Education Ltd, Harlow, **2012**, s. 493-496.

2. Shriver, D.; Weller, M.; Overton, T.; Rourke, J.; Armstrong, F. Inorganic Chemistry, 6. painos, W. H. Freeman and Company, New York, **2010**, a) s. 409-414; b) s.52.

3. Royal Society of Chemistry, www.rsc.org, **2017**, *Periodic Table: Phosphorus*; http://www.rsc.org/periodic-table/element/15/phosphorus, 23.12.2017.

4. Riegel, E. R.; Kent, J. A. Riegel's Handbook of Industrial Chemistry, 10. painos, Springer Science & Busines Media, New York, **2003**, a) s. 102-105 b) s. 111-112

5. Jasinski, S. M. 2015 Minerals Yearbook, U.S Department of the Interior, **2016***,* s. 56.1-56.9.

6. United States Environmental Protection Agency, Compilation of Air Pollutant Emission Factors Volume I: Stationary Point and Area sources, 5. painos, **1995**, s. 8.5-8.5.3.

7. International Plant Nutrition Institute, www.ipni.net, **2010**, *Phosphorus Fertilizer Production and Technology*, http://www.ipni.net/article/IPNI-3187, 30.12.2017

8. International Plant Nutrition Institute, *Better Crops*, **1999**, 1, s. 6-7.

9. Bruulsema, T.; *P. Plant Nutrition Today,* **2016**, Spring, s. 2.

10. Herrera-Estrella, L.; López-Arredondo, D.; *Trends Plant Sci,* **2016**, 21, 462.

11. Pub Chem, www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov, **2018**, yhdistenumero a) 5957, b) 452649, c) 439287, 21.1.2018

12. Whithers, P. J. A.; Elser, J. J.; Hilton, J.; Ohtake, H.; Schipper, W. J.; van Dijk, K. C.; *Green Chem,* **2015**, 17, 2087.

13. European Commission, www.ec.europa.eu, **2017**, *Food Improvement Agents, Food Additive Database;* https://ec.europa.eu/food/safety/food_improvement_agents/additives/database_en, 13.11.2017.

14. Gilbert, P. A.; De Jong, A. L.; *Giba Found Symp.* **1977**, 57, 253.

15. European Commission, www.europa.eu, **2011**, *EP supports ban of phosphates in consumer detergents;* http://europa.eu/rapid/press-release_IP-11-1542_en.htm, 21.1.2018.

16. Edmundson, R. Dictionary of Organophosphorus Compounds, 1. painos, CRC Press, Lontoo, **1987**, s ix-x.

17. Mazzacurati, M.; Advanced Studies on the Synthesis of Organophosphorus Compounds, Väitöskirja, Bolognan yliopisto, **2007**, a) s. 3-12; b) s. 17; c) s. 27-30.

18. Pope, C. N. *J. Toxicol. Environ Health*, **1999**, 2, 161.

19. Upadhyay, S.; Sharma, M. K.; Rao, V. K.; Bhattacharya, B. K.; Sharda, D.; Vijayaraghavan, R. Organophosphorus Compounds ─ Toxicity and Detection Approach, InTech, Rijeka, **2011**, s. 315-320.

20. Montembault, V.; Fontaine, L. Phosphorus-Based Polymers: From Synthesis to Applications, RSC Publishing, Lontoo, **2014**, s. 97-124.

21. Staniek, P. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat Elem,* **1999**,147, 391.

22. Morford, R. V.; Kellam E. C.; Hofmann, A.; Baldwin, R.; Allcock H. R. *Solid State Ionics,* **2000**, 133, 171.

23. Nam, T.; Shim, E.; Kim, J.; Kim, H.; Moon, S. *J Power Sources,* **2008**, 180, 561.

24. Kondrasenko, I.; Tsai, Z.; Chung, K., Chen, Y.; Ershova, Y.; Doménech-Carbó, A.; Hung, W.; Chou, P.; Karttunen A. J.; Koshevoy, I. *Appl Mater Interfaces,* **2016**, 8, 10968.

25. Fernandez-Moreira, V.; Camara, J.; Smirnova, E. S.; Koshevoy, I.; Laguna, A.; Tunik, S. P.; Blanco, C. M.; Gimeno, C. *Organometallics*, **2016**, 35, 1141.

26. Chakkaradhari, G.; Chen, Y.; Karttunen, A. J.; Dau, M. T.; Jänis, J.; Tunik, S. P.; Chou, P.; Ho, M.; Koshevoy, I. O. *Inorg Chem,* **2016**, 55, 2174.

27. Rosemarin, A. Global Status of Phosphorus; *Phosphorus a Limited Resource ─ Closing the Loop*, Konferenssi, Malmö, **2016**.

28. Walan, P.; Davidsson, S.; Johansson, S.; Höök, M. *Resour Conserv Recycl.,* **2014**, 93, 178.

29. Mohr, S.; Evans, G. Projections of Future Phosphorus Production, **2013**, PHILICA.com, Article number 380.

30. Vaccari, D. A., Strigul, N. *Chemosphere*, **2011**, 84, 792.

31. Petkuviene, J.; Zilius, M.; Lubiene, I.; Ruginis, T.; Giordani, G.; Razinkovas-Baziukas, A.; Bartoli, M. *Estuaries and Coasts,* **2015**, 10, 1007.

32. Powley, H. R.; Dürr, H. H.; Lima, A. T.; Krom, M. D.; Van Cappellen, P. *Environ Sci Technol,* **2016**, 50, 8722.

33. Storm, P. F. Technologies to Remove Phosphorus from Wastewater, Rutgers University, **2006**.

34. Reardon, R. Technical Introduction of Membrane Separation Processes for Low TP limits, Konferenssi, WERF, P3, **2006**.

35. Le Corre, K. S.; Valsami-Jones E.; Hobbs P.; Parsons, S. A. *Crit Rev Environ Sci Technol,* **2009***,* 39, 433.

36. Forrest, A. L.; Fattah, K. P.; Mavinic, D. S.; Koch, F. A. International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, IWA Publishing, Lontoo, **2009**, s.203-212.

37. Ren, W.; Zhou, Z.; Wan, L.; Hu, D.; Jiang, L.; Wang, L. *Desalin Water Treat,* **2016**, 57, 15515.

38. Crutchik, D.; Garrido, J. M. *Chemosphere*, **2016**, 154, 567.

39. Sengupta, S.; Nawaz, T.; Beadry, J. *Curr Pollution Rep,* **2015**, 1, 155.

40. Braak, E.; Auby, S.; Priveteau, S.; Guilayn, F.; Daumer, M. *Environ. Technol.,* **2016**, 37, 1398.

41. Zou, H.; Wang, Y. *Bioresour. Technol.,* **2016**, 211, 87.

42. Valverde-Pérez, B.; Fuentes-Martínez, J. M.; Flores-Alsina, X.; Gernaey, K. V.; Huusom, J. K.; Plósz, B. G. *Chem. Eng. J.,* **2016**, 296, 447.

43. Pulkkinen, U. www.peda.net, **2018**, *Mitä tapahtui järvelle?*, https://peda.net/p/ukkop/mtj, 28.2.2018.

44. Pulkkinen, U.; Naakka, A.; Lipsanen, S. *Valumakoe*, Työohje, Itä-Suomen yliopisto, **2016**.

45. Lipsanen, S.; Pulkkinen, U.; Naakka, A. *Kasvatuskoe*, Työohje, Itä-Suomen yliopisto, **2016**.

46. Enviromental Inquiry, www.ei.cornell.edu, **2018**, *Eutrophication Experiments*; http://ei.cornell.edu/watersheds/Eutrophication_Experiments.pdf, 4.2.2018.

47. Water Quality Field Quide, 1. painos, PASCO scientific, Roseville, **2010**, s. 67-69.

48. Opetushallitus, Lukion opetussuunnitelman perusteet 2015, Next Print Oy, Helsinki, **2015**.

8. LIITTEET

Liite 1. *”Mitä tapahtui järvelle?”*-opetuskokonaisuuden opettajan opas

Liite 2. *”Mitä tapahtui järvelle?”*-opetuskokonaisuuden esitysmateriaali

Liite 3. *”Mitä tapahtui järvelle?”*-opetuskokonaisuuden työohjeet

LIITE 1

Mitä tapahtui järvelle?

Opettajan opas

Johdanto

Tämä opetuskokonaisuus on osa pro gradu -tutkielmaa *”Fosfori, loppuva luonnonvaramme?”*. Opetuskokonaisuuden tarkoituksena on perehdyttää opiskelija 15. alkuaineemme, fosforin, käyttöön maataloudessa ja sen aiheuttamiin ympäristö- sekä kestävyysongelmiin. Opetuskokonaisuudessa mukaillaan kolmevaihemallia, eli se koostuu skenaario-, tutkimus- ja päätöksentekovaiheesta. Skenaariovaiheessa oppilaille esitellään tutkittava aihe ja ongelma, johon tutkimusvaiheessa perehdytään kokonaisvaltaisesti kirjallisuuden sekä kokeellisen työskentelyn avulla. Päätöksentekovaiheessa oppilaat muodostavat yhteisesti keskustelun avulla näkemyksen ongelmasta ja sen ratkaisuista.

Opetuskokonaisuus on tarkoitettu lukioon suoritettavaksi joko eheyttävänä opetuksena kemian ja biologian (mahdollisesti myös maantieteen) sisältöihin liittäen tai kemian tutkimuskurssin yhteyteen.

Tähän opettajan oppaaseen on koottu opetuskokonaisuuden suositeltu tuntijako ja huomioita oppituntien rakenteesta sekä suunnitelluista työmenetelmistä. Kokonaisuudessaan opetuskokonaisuus on noin ½ -kurssin mittainen ja tähän suunnitelmaan on luonnosteltu 18 x 45 minuutin oppituntia. Kokonaan opetuskokonaisuutta toteutettaessa on tärkeää suunnitella huolella varsinkin kokeellisten töiden ajoitus, koska kaksi niistä ovat lopulliselta kestoltaan noin kaksi viikkoa. Opetuskokonaisuus on myös mahdollisuus toteuttaa vain osittain ja ainakin kokeellisia töitä voidaan karsia muuttamatta itsessään opetuskokonaisuuden tavoitteita.

Opetuskokonaisuudesta saadaan myös laajempi, jos siihen otetaan mukaan lisäksi esimerkiksi biologian tai maantiedon sisältöjä sopiviin kohtiin.

Opetuskokonaisuuden materiaali on tarkoitettu sähköisesti oppilaille jaettavaksi ja opetuskokonaisuuden peda.net sivu toimii mallina, jonka opettaja voi halutessaan kopioida oman koulunsa sähköiseen alustaan. Materiaali on myös tarkoitettu jaettavaksi oppilaille osissa, eli esimerkiksi eri tutkimusvaiheet on tarkoitettu oppilaille nähtäväksi vasta kyseisen vaiheen alussa tai hieman ennen sen alkua, jos vaihe sisältää ennakkotehtäviä. Materiaalin käyttöönottamisen ja omaan sähköiseen alustaan siirtämisen helpottamiseksi kaikki materiaali löytyy myös peda.net sivulta ladattavasta tekstitiedostosta.

Oppilaiden arvioinnin toteutukseen on opetuskokonaisuudessa useita mahdollisuuksia. Oppilaiden ryhminä tekemiä tehtäviä ja opetuskokonaisuuden päätösvaiheeseen tehdyt esitykset voidaan arvioida. Lisäksi voidaan hyödyntää oppilaiden vertaisarviointia ryhmien välillä ja sisällä.

Seuraavalla sivulla on ehdotus opetuskokonaisuuden tuntijaosta, minkä jälkeen jokainen vaihe esitellään erikseen.

Tuntijakoehdotelma

- Skenaariovaihe, 45 min
- Tutkimusvaihe I, 6 x 45 min
    - Kirjallisuuteen tutustuminen ja tehtävien teko, 45 min
    - Kokeelliset tutkimukset, 4 x 45 min
        - Liuenneet ravinteet tutkimus 2 x 45 min
        - Valumakoe, 2 x 45 min
    - Tehtävien ja kokeellisten töiden läpikäynti, 45 min
- Tutkimusvaihe II, 4 x 45 min
    - Kokeelliset tutkimukset, 2 x 45 min
        - Kasvatuskokeen aloitus, 45 min
        - Leväkokeen aloitus, 45 min
    - Kirjallisuuteen tutustuminen ja tehtävien teko, 45 min
    - Tehtävien läpikäynti, 45 min
- Tutkimusvaihe III, 5 x 45 min
    - Kirjallisuuteen tutustuminen ja tehtävien teko sekä läpikäynti, 2 x 45 min
    - Esitysten teko fosforin kestävyysvajeen ratkaisuista, 2 x 45 min
    - Kasvatus- ja leväkokeen tulosten kerääminen ja läpikäynti, 45 min
- Päätösvaihe, 2 x 45 min
    - Ryhmien esitykset ja opponointi, 45 min
    - Opetuskokonaisuuden loppukeskustelu, 45 min

Skenaariovaihe, 45 min

Skenaariotekstin lukemisen ajaksi opettaja voi laittaa tehokeinona taustalle soimaan hiljaisella voimakkuudella Kirkan ─ Varrella virran kappaleen tai oppilaat voivat kuunnella sen itse omilla laitteillaan.

Skenaarion tarinan lukemisen jälkeen on hyvä kartoittaa oppilaiden ennakkokäsityksiä keskustelemalla. Monet lukiolaiset varmastikin tietävät, että kyseessä on järven rehevöityminen, joka ilmenee esimerkiksi kasvillisuuden lisääntymisenä ja ympäristön monimuotoisuuden vähenemisenä. Nämä seikat voidaan suoraan poimia tarinasta. Erityistä huomiota voidaan kiinnittää kertomuksessa esitettyyn veden sameuteen ja vedessä kelluvaan vihreään kasvustoon. Oppilaat tulisi saada johdateltua siihen, että nämä seikat viittaavat leväkasvustoihin. Oppilailla saattaa olla jo ennakkotietona sinileväkasvustojen esiintyminen rehevöityneissä vesistöissä. Ennakkokäsityksiä on myös todennäköisesti rehevöitymiseen johtavista seikoista, eli voidaan ottaa myös kantaa siihen, miksi järvi on rehevöitynyt.

Skenaarioon tutustumisen jälkeen on luontevaa muodostaa työryhmät ja mahdollisesti aloittaa tutkimusvaiheen tehtäviin ja kokeellisiin töihin tutustuminen. Tutkimusvaihe on jaettu kolmeen osioon, joissa käsitellään eri teemoja. Tutkimusvaiheen kokeelliset työt on ajateltu suoritettavan noin neljän oppilaan ryhmissä.

Tutkimusvaihe I, 6 x 45 min

- Kirjallisuuteen tutustuminen ja tehtävien teko, 45 min
- Kokeelliset tutkimukset, 4 x 45 min
    - Liuenneet ravinteet tutkimus 2 x 45 min
    - Valumakoe, 2 x 45 min
- Tehtävien ja kokeellisten töiden läpikäynti, 45 min

Ensimmäisellä tutkimusvaiheen tunnilla perehdytään rehevöitymisen syihin kirjallisuuteen tutustumalla ja tekemällä aiheeseen liittyvät tehtävät ryhmissä. Tehtävät voidaan palauttaa sähköisesti opettajalle, jos niitä halutaan käyttää osana opetuskokonaisuuden arvostelua. Mikäli halutaan, että oppilaat itse hankkivat näytteet rehevöityneestä vesistöstä, voidaan ensimmäisen tunnin lopulla suunnitella näytteenottoretki ja toteuttaa se ylimääräisellä oppitunnilla tai oppilaiden kotitehtävänä. Tähän kuluvaa aikaa ei ole laskettu mukaan yllä esitettyyn aikatauluun.

Kokeellisilla tutkimuksilla pyritään käytännössä osoittamaan oikeiksi tehtävissä havaitut seikat rehevöitymiseen vaikuttavista ravinteista ja ravinnevalumien syntymisestä. Ensimmäisen vaiheen tutkimukset saattavat sisältää lukiolaisille uusia työmenetelmiä ja olla näin melko haastavia, joten niihin kannattaa varata reilusti aikaa. Töistä voidaan myös kirjoittaa lyhyet palautettavat raportit opetuskokonaisuuden arvostelua varten.

Tehtävien ja kokeellisten töiden läpikäyntiin on syytä varata kokonainen oppitunti, jonka aikana teoria käydään läpi keskustellen asianmukaisella tavalla. Erityisesti tulisi kiinnittää huomiota siihen, että oppilaat ymmärtävät ensimmäisen tutkimusvaiheen jälkeen fosforin roolin rehevöitymisessä, koska seuraavat tutkimusvaiheet keskittyvät kokonaan fosforiin. Muiden ravinteiden, etenkin typen, osuutta ei kuitenkaan pidä vähätellä tai sivuuttaa.

Tutkimusvaihe II, 4 x 45 min

- Kokeelliset työt, 2 x 45 min
    - Kasvatuskokeen aloitus, 45 min
    - Leväkokeen aloitus, 45 min
- Kirjallisuuteen tutustuminen ja tehtävien teko, 45 min
- Tehtävien läpikäynti, 45 min

Toinen osio tutkimusvaiheesta on syytä aloittaa kokeellisilla töillä, koska sekä kasvatus- että leväkoe vaativat noin kaksi viikkoa aikaa valmistuakseen. Näiden kokeellisten töiden suoritukset eivät ole haastavia tai työläitä lukiolaisille, joten niihin riittänee helposti yksi 2 x 45 minuutin tuplatunti. Kokeellisten töiden lisäksi oppilaat ennättänevät myös tekemään toisen tutkimusvaiheen alkutehtävän fosforista, mutta se voidaan jättää myös kotitehtäväksi.

Koska kirjallisuusosion lähteet ovat tällä kertaa suurimmaksi osaksi englanniksi, opettaja voi harkinnan mukaan myös käsitellä niiden sisältöä yhteisesti. Osioon liittyvät tehtävät voidaan jälleen kerran palauttaa sähköisesti ja huomioida arvostelussa. Tehtävien läpikäyntiin on taas hyvä varata kokonainen oppitunti. Tässä osiossa tulisi kiinnittää huomiota siihen, että oppilaat ymmärtävät fosforin olevan korvaamaton lannoite, joka turvaa tehokkaan ruuantuotannon onnistumisen. Myös lähitulevaisuuden fosforilannoitteiden käytön lisääntymisen syitä on hyvä pohtia yhteisesti ja tästä aiheesta voidaan myös saada aikaiseksi hyvää keskustelua oppilaiden kanssa, mikäli joillekin on muodostunut käsitys lannoitteiden käytön vähenemisestä esimerkiksi päästöjen vähentämiseksi.

Tutkimusvaihe III, 5 x 45 min

- Kirjallisuuteen tutustuminen ja tehtävien teko sekä läpikäynti, 2 x 45 min
- Esitysten teko fosforin kestävyysvajeen ratkaisuista, 2 x 45 min
- Kasvatus- ja leväkokeen tulosten kerääminen ja läpikäynti, 45 min

Viimeisen tutkimusvaiheen materiaali on pitkälti englanniksi, joten kirjallisuuteen tutustumiseen kannattaa käyttää runsaasti aikaa. Lisäksi opettajan harkinnan mukaan asioita on hyvä käsitellä yhteisesti, jos englanninkielinen materiaali on opiskelijoille liian haastavaa. Tehtäviä on vähemmän kuin muissa osioissa, mutta niihin on tarkoitettu vastattavan hieman pidemmillä vastauksilla. Tehtävien läpikäynnissä on syytä painottaa fosforin uusiutumattomuutta, mutta on hyvä tuoda myös esille näkökulmaa siitä, ettemme voi tarkasti tietää fosforivarantojen absoluuttista määrää.

Tehtävien läpikäynnin jälkeen ryhmien on hyvä opettajan avustamana valita aiheet esityksilleen fosforin kestävyysvajeen ratkaisuista. Opetuskokonaisuuteen valmiiksi etsityn materiaalin pohjalta sopivia esityksien aiheita ovat ainakin seuraavat:

- fosforin kierrätys kemiallisesti
- fosforin kierrätys biologisesti
- fosforilannoitteiden hyötysuhteen parantaminen
- ruuantuotantotapojen muuttaminen
- tuotantokasvien geenimanipulointi
- fosforin tuotannon tehostaminen.

Lisäksi ainakin fosforin kierrätykseen voidaan valita useita näkökulmia riippuen mistä kierrätettävä fosfori on peräisin. Ryhmille valitaan lisäksi opponentit ja ohjeistetaan ryhmiä, että he saavat opponoitavalta ryhmältään esitysmateriaalin ennakkoon nähtäväksi, jotta he voivat miettiä valmiiksi kysymyksiä esityksestä. Esitys voi toimia opetuskokonaisuuden arvioitavana työnä ja se voidaan esimerkiksi vertaisarvioida.

Toinen esitysten tekoon suunnitelluista artikkeleista (Herrera-Estrella et al.) ei ole vapaasti luettavissa internetissä, mutta opettaja voi ostaa artikkelin (31,50 $) ja näyttää sitä oppilaille tai oman harkinnan mukaan käyttää muita keinoja artikkelin saamiseksi oppilaille jaettavaksi (Google).

Kasvatus- ja leväkokeen tulosten keräämiseen ja niiden purkuun voi varata kokonaisen oppitunnin tai esimerkiksi lopun ja alun tämän osion muiden aiheiden tunneista.

Päätösvaihe, 2 x 45 min

- Ryhmien esitykset ja opponointi, 45 min
- Opetuskokonaisuuden loppukeskustelu, 45 min

Päätösvaiheen alkuun ryhmät pitävät vuorollaan esityksensä ja esitykset opponoidaan toisten ryhmien toimesta. Esityksiin ja opponointeihin käytettävä aika voi olla myös kaksi 45 minuutin oppituntia riippuen ryhmien määrästä ja siitä halutaanko esityksistä vielä erikseen keskustella koko muun luokan kanssa yhteisesti.

Loppukeskustelussa voidaan ottaa esille niitä teemoja, jotka ovat erityisesti jääneet mieliin oppilaiden tekemistä töistä ja tehtävistä. Koko luokan kesken voidaan ottaa kantaa, siihen millainen ongelma rehevöityminen tai fosforin kestävyysvaje on ja millaisia toimenpiteitä näiden ongelmien ratkaiseminen vaatii. Keskusteluun on hyvä tuoda myös esille vastakkaista näkökulmaa ainakin fosforin kestävyysvajeeseen liittyen. Jos oppilaat ovat käyttäneet paljon internet lähteitä opetuskokonaisuuden aikana he ovatkin jo saattaneet törmätä artikkeleihin tai mielipidekirjoituksiin, joissa fosforin loppumista ei pidetä todellisena ongelmana. Mikäli halutaan, niin aiheesta voidaan myös pitää väittely. Aivan viimeisenä palataan takaisin skenaarioon, opetuskokonaisuuden jälkeen oppilaille pitäisi olla melko selvää mistä skenaariossa esitetyn järven tila johtui ja kuka loppujen lopuksi on syyllinen järven tilaan!

LIITE 2

Mitä tapahtui järvelle?

Esitysmateriaali

Tutkimusvaihe I – Mistä rehevöityminen johtuu?

Skenaariossa kuvattu järvi on selvästi päässyt rehevöitymään ajan kuluessa. Tässä osiossa tehtävänäsi on selvittää mistä rehevöityminen tarkalleen ottaen johtuu. Osioon liittyvien kokeellisten töiden avulla tutkitaan rehevöityneen vesistön tilaa ja ravinnevalumien syntymistä.

Tutustu ensin rehevöitymiseen seuraavien lähteiden avulla ja vastaa sitten kysymysosion tehtäviin. Voit käyttää apunasi myös muita internetlähteitä tai esimerkiksi biologian oppikirjaa.

- WWF, https://wwf.fi/alueet/itameri/rehevoityminen/ , luettu 10.3.2018.
- Yhteinen ympäristö e-oppi, https://peda.net/yhdistykset/bmol-ry/koulutus/eyy/yhteinen_ymparisto/rehev%C3%B6ityminen , luettu 10.3.2018.
- Ympäristö.fi, http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Vesi/Vesistojen_kunnostus/Jarvien_kunnostus/Kunnostustarvetta_aiheuttavia_tekijoita/Rehevoityminen , luettu 10.3.2018
- Sinilevästop, http://sinilevastop.wikidot.com/tieto:rehevoitymisen-syyt , luettu 10.3.2018
- Pelastajärvi.fi, http://www.pelastajarvi.fi/opiskele , 10.3.2018.

1) Mitä tarkoitetaan rehevöitymisellä ja mistä se johtuu?
2) Mistä merkeistä rehevöityneen vesistön voi tunnistaa?
3) Mitä vaikutuksia rehevöitymisestä voi olla
   a) ympäristölle?

b) ihmisille?

4) Mitkä ravinteet aiheuttavat rehevöitymistä?

5) Miten ravinteet päätyvät vesistöihin?

6) Mikä ravinne on yleensä Suomen sisävesissä kasvua rajoittavana tekijänä, eli niukkuustekijänä?

7) Mikä ravinne erityisesti kiihdyttää sinilevän kasvua?

Tutkimusvaihe II – Fosfori ravinteena

Alkutehtävä: Ennen varsinaiseen tutkimusosioon siirtymistä ota selvää mitä fosfori on kemiallisesti. Selvitä ainakin fosforin:

- järjestysluku ja elektronirakenne
- sijoittuminen jaksollisessa järjestelmässä
- joitakin tärkeimpiä ominaisuuksia.

Käytä apunasi internettiä ja kemian oppikirjaa.

Ensimmäisessä tutkimusosiossa tutustuttiin rehevöitymiseen ja todettiin, että etenkin fosforin joutuminen vesistöihin saa aikaan rehevöitymistä sekä lisää sinileväkukintoja. Fosforia voi joutua vesistöihin muun muassa jätevesien mukana, mutta suurimmat päästöt tapahtuvat maataloudesta. Tässä toisessa tutkimusosiossa perehdytään tarkemmin fosforiin ravinteena. Lisäksi kokeellisien töiden avulla tutkitaan fosforin vaikutusta kasvien kasvuun ja vesistöjen rehevöitymiseen.

Tutustu ensin fosforin käyttöön ravinteena seuraavien lähteiden avulla ja vastaa sitten kysymysosion tehtäviin. Voit käyttää apunasi myös muita internetlähteitä.

- Yara, http://www.yara.fi/lannoitus/ravinnetietoa/fosfori/fosfori-kasvinravinteena/ , luettu 10.3.2018.

- IPNI,http://www.ipni.net/publication/bettercrops.nsf/0/53639639D7A590D68525798000820183/$FILE/Better%20Crops%201999-1%20p06.pdf , luettu 10.3.208
- IPNI, http://www.ipni.net/article/IPNI-3187 , luettu 10.3.2018.

1. Miksi fosforia käytetään lannoitteena maataloudessa?
2. Millaisessa muodossa fosfori on lannoitteissa?
3. Missä biologisissa prosesseissa fosfori on osallisena?
4. Voidaanko fosforilannoitteet korvata jotenkin?
5. Tuleeko fosforilannoitteiden käyttö vähenemään vai lisääntymään lähitulevaisuudessa?

Lisätehtävä: Ota selvää millaisia fosforin yhdisteitä käytetään lannoitteina ja miten niitä valmistetaan. Voit hyödyntää IPNI.net materiaalia ja muita internetlähteitä.

Tutkimusvaihe III – Fosfori ja kestävä kehitys

Edeltävissä osioissa on tutustuttu fosforin rooliin rehevöitymisessä ja merkitykseen maataloudelle lannoitteena. Tässä osiossa tarkastellaan tarkemmin maapallon fosforitaloutta.

Tutustu ensin seuraaviin uutisiin sekä artikkeleihin ja vastaa sitten tehtäväosion kysymyksiin.

- Yle, https://yle.fi/uutiset/3-5898054 , luettu 10.3.2018.
- Triple Pundit, https://www.triplepundit.com/2015/05/coming-preventable-phosphorus-crisis/ , luettu 10.3.2018.

- Wikitribune, https://www.wikitribune.com/story/2017/08/10/science/is-phosphorus-running-out-and-why-does-it-matter/2352/ , luettu 10.3.2018.
- State of the Planet, http://blogs.ei.columbia.edu/2013/04/01/phosphorus-essential-to-life-are-we-running-out/ , luettu 10.3.2018.
- Mother Jones, https://www.motherjones.com/environment/2013/05/fertilizer-peak-phosphorus-shortage/ , luettu 10.3.2018.
- SEI,https://dakofa.com/fileadmin/user_upload/1600_Arno_Rosemarin_Stockholm_Environment_Institute.pdf , luettu 10.3.2018

1. Ovatko maapallon fosforivarannot käymässä vähiin tai loppumassa kokonaan ja kuinka nopeasti? Erittele fosforin loppumisen syitä ja seurauksia.
2. Erääksi ratkaisuksi fosforin loppumisen estämiseksi on esitetty fosforin kierrättämistä. Selvitä mihin tämä perustuu.
3. Ota selvää mitä muita menetelmiä fosforin loppumisen ehkäisemiseksi voidaan käyttää. Listaa vähintään neljä menetelmää.

Tutustu tarkemmin yhteen fosforin loppumisen estämiseksi esitettyyn ratkaisuun ja valmista siitä lyhyt (10 min) esitys, jossa käsittelet vähintään seuraavia seikkoja.

- Mihin menetelmä perustuu
- Mitä vahvuuksia ja heikkouksia menetelmään liittyy?
- Onko menetelmä yksin riittävä ratkaisemaan fosforin kestävyysongelmat?

Käytä apunasi seuraavia tieteellisiä artikkeleita ja kirjoituksia

- Greening the global phosphorus cycle: How green chemistry can help achieve planetary P sustainabilty, Withers et al. https://doi.org/10.1039/C4GC02445A *
- Phosphorus: The Underrated Element for Feeding the World, Herrera-Estrella et al. https://doi.org/10.1016/j.tplants.2016.04.010 **
- Pulkkinen, U. Fosfori, loppuva luonnonvaramme?, Pro gradu-tutkielma, **2018**, s. 15-24.

* Valitse sivulla "Download this article"
** Pyydä opettajaasi neuvomaan artikkeliin käsiksi pääsyssä

Päätösvaihe

Opetuskokonaisuuden päätöstä varten valmistaudu huolella oman ryhmäsi esitykseen fosforin kestävyysvajeongelman ratkaisuun ja toisen ryhmän esityksen opponointiin.

Esitysten jälkeen opetuskokonaisuus nivotaan yhteen keskustelulla opetuskokonaisuuden aikana esiin nousseista teemoista ja pyritään myös selvittämään mistä skenaariossa esitetyn järven tila voisi johtua. Valmistaudu siis tähänkin keskusteluun palauttamalla mieleesi skenaario ja kaikki opetuskokonaisuuden aikana tehdyt tehtävät sekä kokeelliset työt.

LIITE 3

Mitä tapahtui järvelle?

Työohjeet

Liuenneet ravinteet -tutkimus, opettajan ohje

Liuenneet ravinteet -tutkimuksen avulla on tarkoitus kokeellisesti tutkia rehevöityneen vesistön ravinneainepitoisuuksia fosforin osalta ja verrata niitä rehevöitymättömän vesistön ravinneainepitoisuuksiin.

Toivottu johtopäätös: Fosforin pitoisuudet ovat moninkertaisia rehevöityneessä vesistössä kuin normaalitilaiseen vesistöön verrattuna.

Työssä käytettävä spektrofotometrinen fosfaatti-ionien määritys on kohtalaisen vaativa lukiolaiselle, mutta kaupalliset testisarjat helpottavat työn suoritusta merkittävästi. Työhön vaaditaan jonkinlainen mittausautomaatiolaite tai spektrofotometri. Spektrofotometrisen määrityksen ohella tarjolla on titraukseen perustuvia kaupallisia sarjoja, jos koululla ei ole käytettävissä kolori- tai spektrofotometriä. Esimerkiksi IS-VET myy useita erilaisia mittaussarjoja fosfaatti-ioneille.

Mitattavien näytteiden itse hankkiminen on oppaille mieluinen ja kiinnostusta lisäävä työvaihe, joka voidaan toteuttaa joko opetuksen yhteydessä tai kotitehtävänä. Mikäli näytteiden ottoa ei voida suorittaa oppilastyönä, opettaja voi hakea näytteitä tai jopa valmistaa itse näytteitä sopivilla fosfaatti-ioni pitoisuuksilla, mutta tällöin työn autenttisuutta menetetään merkittävästi.

Liuenneet ravinteet tutkimus, oppilaan ohje

Tässä työssä tutkitaan rehevöityneestä järvestä kerätyn vesinäytteen fosfaattipitoisuuksia. Ennen työn varsinaista suoritusta suunnittele ja toteuta näytteenottoretki jonkin lähellä olevan rehevöityneen vesistön luokse ja mikäli mahdollista myös normaalitilaisen vesistön luokse!

Tarvikkeet

- Mittausautomaatiolaitteisto (esimerkiksi Vernier LabQuest)
- Kolorimetri tai spektrofotometri
- Fosfaatti-ionien määrityssarja (esimerkiksi ezSample)

Työn suoritus

1. Valmista fosfaatti-ionien määritykseen tarvittavat näyteliuokset (rehevöitynyt ja normaali vesi) ja standardit käytettävän sarjan ohjeen mukaan
2. Mittaa kolori- tai spektrofotometrillä fosfaatti-ioniliuoksien absorbanssit käytettävän sarjan suosittamalla aallonpituudella
3. Piirrä absorbansseista ja fosfaatti-ionien pitoisuuksista kalibraatiosuora ja määritä tutkimiesi näytteiden fosfaattipitoisuudet

Oliko näytteiden fosfaattipitoisuuksien välillä eroja? Rehevän järven fosforipitoisuuden rajana voidaan pitää arvoa 25 µg/l, vastaavatko tuloksesi tätä rajaa? Mitä johtopäätöksiä voit työn perusteella tehdä?

Lannoitteiden valumakoe, opettajan ohje

Valumakokeen avulla on tarkoitus kokeellisesti tutkia lannoitteiden fosfaatti-ionien kulkeutumista veden mukana pois maaperästä kemiallisin osoitusreaktion.

Toivottu johtopäätös: Lannoitteiden fosfaatti-ionit kulkeutuvat hyvin helposti veden mukana maaperästä pois.

Kokeen mittasuhteet on suunniteltu pieniksi helpon lähestyttävyyden vuoksi, mutta työstä saa helposti vaikuttavamman mittasuhteita suurentamalla ja suorittamalla työ käyttämällä esimerkiksi sankkoja pakastusrasioiden sijaan. Lannoitteeksi suositellaan kiinteää ja fosforin suhteen mahdollisimman voimakasta lannoitetta (P-arvo mielellään noin 4). Mikäli mahdollista, työ kannatta testata etukäteen toimivaksi käytettävällä maanäytteellä, koska maaperän fosfaattipitoisuudet vaihtelevat ja tällöin myös lannoittamaton valumavesi saattaa sisältää fosfaatteja. Fosfaatti-ionien lisäksi voidaan tutkia ammonium tai nitraatti-ionien kulkeutumista sopivilla osoitusreaktioilla tai ioniselektiivisillä mittausautomaatioantureilla, mikäli sellaisia on käytettävissä.

Lannoitteiden valumakoe, oppilaan ohje

Tässä työssä tutkitaan kulkeutuvatko lannoitteiden ravinneaina olevat fosfaatti-ionit pois maaperästä veden mukana.

Tarvikkeet

- Laakea muoviastia
- 2 kpl ohutseinäisiä pakastusrasioita
- Pintamaata tai multaa
- NPK -lannoitetta
- Pipettejä
- 2 kpl 100 ml keitinlaseja
- Suppilo ja suodatinpaperia
- 3 kpl koeputkia
- Ammoniummolybdaattia
- Väkevää typpihappoa
- Fosfaatti-ioneja sisältävää liuosta

Työturvallisuus

Työssä käytettävä typpihappo on voimakkaasti syövyttävää ja ammoniummolybdaatti ärsyttää voimakkaasti silmiä ja ihoa. Kemikaaleja käsitellessä on käytettävä suojahanskoja ja laseja sekä työtakkia. Työssä syntyvä jäte käsitellään happojätteenä.

Työn suoritus

Valumanäytteiden kerääminen:

1. Tee sopivalla työkalulla toisen pakastusrasian pohjaan useita reikiä ja täytä se pintamaalla
2. Laita toinen pakasterasia laakeaan muoviastiaan väärinpäin ja aseta mullalla täytetty pakasterasia tämän pakasterasian päälle.
3. Kaada noin puoli litraa vettä mullalla täytettyyn pakasterasiaan ja odota, että vesi valuu laakeaan muoviastiaan.
4. Kerää näytteeksi n. 50 ml vettä pipetillä laakean muoviastian pohjalta suodattaen vesi suppilon ja suodatinpaperin avulla 100 ml keitinlasiin.
5. Tyhjennä muoviastia vedestä ja toista valutuskoe, mutta lisää nyt tasainen kerros kiinteää lannoitetta mullan pinnalle.

Valumanäytteiden analysointi:

1. Ota kumpaakin valumanäytettä koeputkiin noin sentin korkeudelle.
2. Ota verrokiksi fosfaatti-ioneja sisältävää liuosta kolmanteen koeputkeen noin sentin korkeudelle.
3. Lisää koeputkiin muutama tippa väkevää typpihappoa.
4. Lisää koeputkiin pieni määrä kiinteää ammoniummolybdeeniä.
5. Fosfaatti-ioneja sisältäviin koeputkiin tulisi muodostua kirkkaan keltaista saostumaa. Vertaile näytteitä ja verrokkia.

Millaisia tuloksia sait? Kulkeutuvatko ravinteet veden mukana? Mitä johtopäätöksiä voit kokeen perusteella tehdä?

Kasvatuskoe, opettajan ohje

Kasvatuskokeen avulla on tarkoitus kokeellisesti tutkia lannoitteiden vaikutusta kasvien kasvuun vertaamalla retiisinsiementen kasvunopeutta lannoitetussa ja lannoittamattomassa kasvuympäristössä. Kasvatuskokeeseen tulisi varata noin 10-14 päivää aikaa.

Toivottu johtopäätös: Lannoitetussa ympäristössä retiisinsiemenet kasvavat huomattavasti paremmin kuin ei lannoitetussa.

Retiisinsiemenet on havaittu työssä toimiviksi, mutta työ onnistunee myös esimerkiksi herneillä. Työssä käytettävän lannoitteen tulisi olla kohtalaisen voimakasta ja sisältää ainakin typpeä sekä fosforia. Lannoitteeksi voidaan valita kiinteä tai nestemäinen lannoite ja lannoittaminen täytyy suorittaa kyseisen lannoitteen ohjeen mukaisesti. Työn tulosten pitäisi olla hyvin selkeitä, mutta tulosten varmistamiseksi kokeita kannatta tehdä useita. Retiisinversojen pituuden mittaamisen lisäksi voidaan arvioida versojen ulkonäköä ja kuntoa. Työtä voi varioida käyttäen kasvatukseen useita eri lannoitetyyppejä tai voidaan myös tutkia eri lannoitepitoisuuksien vaikutusta kasvuun.

Kasvatuskoe, oppilaan ohje

Tässä työssä on tarkoitus tutkia lannoituksen vaikutusta retiisin kasvunopeuteen.

Tarvikkeet

- Retiisinsiemeniä
- Kasvatusruukkuja
- Alusastioita ruukuille
- Lannoittamatonta multaa
- NPK-lannoitetta

Työn suoritus

1. Valmistele kaksi kappaletta kasvatusruukkuja täyttämälle ne löyhästi lähes täyteen multaa.
2. Lisää toiseen ruukuista lannoitepakkauksen ohjeen mukaan lannoitetta sopiva määrä. Merkitse lannoitettu ruukku esimerkiksi maalarinteipillä ja tussilla.
3. Istuta retiisinsiemenet ruukkuihin noin 1 senttimetrin syvyyteen ja kastele multaa hieman.
4. Aseta ruukut alusastialle ja mahdollisimman valoisan paikkaan.
5. Lisää vettä tarvittaessa kokeen aikana. Multa ei saisi kuivaa kokonaan.
6. Mittaa retiisinversojen pituudet 10-14 päivän kuluttua kokeen alkamisesta.

Miten retiisit kasvoivat? Onko ruukkujen välillä eroja? Miten selität havaintosi ja mitä päätelmiä voi kokeen perusteella tehdä?

Levätutkimus, opettajan ohje

Levätutkimuksen avulla on tarkoitus kokeellisesti tutkia fosfaattilannoitteiden ja pesuaineiden vaikutusta levän kasvuun. Levätutkimukseen kuluu aikaa vähintään kaksi viikkoa.

Toivottu johtopäätös: Fosfaateilla lannoitettu levä kasvaa huomattavasti paremmin kuin lannoittamaton tai ainoastaan typellä lannoitettu levä. Kuluttajille myytävät pesuaineet eivät saa Euroopan unionin alueella enää sisältää fosfaatteja, joten niillä ei ole levän kasvuun vaikutusta.

Tarvittavat levänäytteet voidaan hankkia joko luonnonvesistä *Liuenneet ravinteet* -tutkimuksen yhteydessä tai erikseen rehevöityneestä vesistöstä. Myös esimerkiksi akvaarioliikkeistä on mahdollista saada pieniä määriä levää, mutta tällöin sitä joutunee esikasvattamaan suuremmaksi määräksi. Levänäytteiden tulisi olla mahdollisimman homogeenisia, mikäli tuloksista halutaan analyyttisiä. Riippuen leväkasvuston tyypistä, silmämääräinen levän kasvun arvioiminen voi olla hankalaa. Tällöin arviointia voidaan helpottaa käyttäen sopivaa valon lähdettä ja kameraa. Kameralla otetaan vakiovalotusta käyttäen kuva näytteiden läpi kohti valonlähdettä ja kuvankäsittelyohjelman avulla arvioidaan kuvista näytteiden valonläpäisyä. Puhdasta fosforilannoitetta on harvemmin saatavilla, joten työssä voidaan käyttää jotakin veteen liukenevaa fosfaattisuolaa kuten natriumfosfaattia.

Levätutkimus, oppilaan ohje

Tässä tutkimuksessa tutkitaan miten lannoiteaineet ja pesuaineet vaikuttavat levän kasvuun rehevöityneessä vedessä.

Tarvikkeet

- 6 kpl noin 1l kirkkaita muovisia tai lasisia purkkeja
- Alumiinifoliota
- Leväistä vettä
- Fosfaattilannoitetta tai fosfaattisuolaa
- Typpilannoitetta
- Pyykinpesuainetta
- Kamera

Työn suoritus

1. Valmista 6 kappaletta levänäytteitä lisäämällä purkkeihin puolet leväistä vettä ja puolet vesijohtovettä.
2. Lisää purkkeihin seuraavasti lannoitteita ja pesuainetta
    a. Kontrolli, ei lisätä mitään
    b. Vähän fosforilla lannoitettu, lisää noin 1 gramma fosforilannoitetta tai noin 0,1 g fosfaattisuolaa
    c. Paljon fosforilla lannoitettu, lisää noin 2 grammaa fosforilannoitetta tai noin 0,2g fosfaattisuolaa
    d. Vähän typellä lannoitettu, lisää noin 1 gramma typpilannoitetta
    e. Paljon typellä lannoitettu, lisää noin 2 grammaa typpilannoitetta
    f. Pesuaineella lannoitettu, lisää noin 2 grammaa pesuainetta
3. Peitä purkit alumiinifoliolla ja tee folioon paljon pieniä reikiä
4. Aseta purkit aurinkoiseen paikkaan

5. Havainnoi purkkeja kahden viikon ajan. Pidä kirjaa muutoksista ja ota purkeista päivittäin kuvat.
6. Kahden viikon kuluttua vertaile purkeissa olevaa levän määrää ja levän kasvua ottamiesi kuvien avulla

Oliko levän kasvussa purkkien välillä eroja? Mitä johtopäätöksiä voit kokeen perusteella tehdä?