



Mangan i cementdamm

Elin Viggh

2012

Miljövetenskap

Examensarbete för kandidatexamen 15 hp

Lunds universitet

Mangan i cementdamm



Elin Viggh

2012

Handledare:

Jan Åke Jönsson

Kemiska institutionen

Lunds universitet

Stefan Sandelin

Cementa AB

Abstract

Manganese is a heavy metal that acts an essential micronutrient for plants and animals, as well as it is toxic in great amounts. Mn^{2+} is the form of manganese that is biologically available for plants and micro organisms living in soil. How much manganese a plant needs and tolerates varies greatly among different species. The amount of available manganese in soil also varies among different soil types, depending on the origin of the minerals in the soil. The available amount of manganese also depends on the plant it self, as different species affect their environment in different ways.

The research that has been made on the effects of cement plants on the environment shows similar results. The content of manganese in the air, in dust deposition and in soil is slightly higher around a cement plant. In most cases it's not obvious that this is due to the cement production, as it is difficult to separate which contamination is due to the actual cement production and what is coming from other activities around the plant such as transports. There are also studies carried out in the same purpose that does not analyze the effects of manganese but of other metals. There is no research available on Swedish cement plants and nothing that specializes in manganese. In literature describing the process of cement manufacturing manganese is considered a non volatile compound that will be incorporated in the burnt clinker.

Today the use of renewable fuel and raw material is increasing to lower carbon dioxide emissions and replace the fossil fuel used by the mineral industries. Limestone used as raw material contains significantly more manganese then the renewable fuel. Limestone contains manganese as manganese oxides which are not volatile in the cement manufacturing process, which means that no great emissions will occur. A very small amount of heavy metals will always evaporate but will be caught in the electro filters in the chimney. A certain amount of dust will also be emitted, how much varies greatly and depends on the type of process used.

Emissions from industries and activities are regulated by Swedish law and the European Union. Manganese is often grouped together with other metals, for example Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Ni and V, and the emission of the total amount of all these metals including manganese is limited. This can pose a problem for the development and use of renewable fuel and raw material for the mineral industries as manganese is present in sedimentary rocks in greater amounts then the other metals it is often grouped with.

Sammanfattning

Mangan är en tungmetall som är essentiell för växter och djur, men också toxisk i stora mängder. Tvåvärt mangan, Mn^{2+} är den form av mangan som är tillgängligt för växter och mikroorganismer som lever i jorden. Hur mycket mangan en växt behöver eller tolererar varierar mycket mellan olika arter. Mängden tillgängligt mangan i mark och jord varierar också mycket, beroende på ursprunget hos de mineraler som finns i ett specifikt område. Hur mycket mangan som är tillgängligt varierar också mellan olika arter av växter då dessa påverkar sin omgivning på olika sätt.

Forskning som gjorts på hur cementfabriker påverkar miljön i sin omgivning visar liktydiga resultat. Halten av mangan i luft, dammedfall och jord är något högre omkring en cementfabrik. Det är dock inte helt givet att dessa föroreningar härstammar från själva cementtillverkningen då det pågår många andra verksamheter runt en fabrik som innebär att partiklar från marken runt om och utsläpp från transporter kommer att ingå i de mätningar på luft, jord och dammedfall som utförs. Det är i några av de studier som utförts klart att mangan från antropogena källor anrikas runt cementfabriker, det som saknas är dock en bestämning av om detta faktiskt beror på cementtillverkningen. Det finns också studier där analys av föroreningar från cementtillverkning utförts där mangan inte ingått. Någon forskning på svenska fabriker finns inte, och inget som är enbart inriktat på mangan. I litteratur som behandlar cementtillverkningsprocessen betraktas mangan som ett icke flyktigt spårämne och dessa kommer vid bränningen i ugnen att bindas till klinkern.

För att minska utsläppen av koldioxid och ersätta fossila bränslen som används av mineralindustrin utvecklas och används idag olika typer av förnybara råvaror och bränslen. För mineralindustrins del innehåller inte det bränsle som används någon större mängd mangan i jämförelse med vad råvaran kalksten gör. Det mangan som finns i kalkstenen förångas inte i bränningen i en cementugn och några större utsläpp sker därför inte. En liten mängd tungmetaller kommer dock alltid att förångas eller följa med som klinkerdamm och det mesta av det fastnar sedan i elektrofiltret i ugnens skorsten. Mangan är inte flyktigt under de förhållanden som råder i cementtillverkningsprocessen utan mangan kommer att anrikas i det damm som recirkulerar och sedan vid bränningen ingå i klinkern som bildas. En del damm kommer dock alltid att släppas ut trots recirkulering, hur mycket varierar stort mellan olika typer av fabriker och processer.

Utsläpp från industrier och verksamheter regleras av lagstiftning och av villkor i tillstånd i de fall verksamheten är tillståndspliktig. Mangan grupperas ofta med andra metaller som Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Ni och V i lagstiftning och villkor för utsläpp. Detta kan det innebära problem vid användandet av förnybara råvaror inom mineralindustrin då mangan förekommer i betydligt större mängd än övriga metaller i råvaror baserade på sedimentära bergarter.

Innehåll

Introduktion

Material och Metod.....;	
--------------------------	--

Bakgrund

Vad är mangan?.....;	
Cementindustrin i Sverige.....	32
Mangan i cement.....	33

Resultat

Mangan, ett spårämne.....	34
Toxicitet hos växter.....	13
Varför är vissa växter mer toleranta än andra? Minskad tillgänglighet...	14
Intern tolerans.....	14
Symptom på manganförgiftning.....	15
Samspel med andra näringsämnen i jord.....	15
Toxicitet hos människa.....	16
Mangan i Lagstiftningen.....	16
Mangan som förorening.....	17
Damm från cementtillverkning.....	18
Litteraturstudie, sammanfattning av kunskapsläget idag.....	19
Förnybara råmaterial, ett praktiskt exempel.....	22

Slutsats och diskussion.....	23
------------------------------	----

Referenser.....	25
-----------------	----

Introduktion

Material och Metod

Detta arbete syftar till att genom en litteraturstudie besvara följande frågeställningar:

- Vad är mangan? Varför är det essentiellt? Varför är det toxiskt?
- Vad händer med mangan i dammutsläpp från cementfabriker?
- Vilka krav rörande utsläpp av mangan finns i svensk lagstiftning?

Arbetet innehåller också ett praktiskt exempel från industrin på hur arbetet med att finna förnybara bränslen styrs av manganinnehåll. Insamling och sökning av litteratur gjordes genom Lunds universitets Lib-Hub, genom Cementas kunskapsbank och via myndigheter och organisationer som exempelvis Naturvårdsverket och Cement Sustainability Initiative.

Bakgrund

Vad är mangan?

Mangan eller Mn, som det kemiskt betecknas, är ett metalliskt grundämne som ingår i den grupp metaller som brukar benämnas tungmetaller. Mangan har många olika oxidationstal, 0, +II, +III, +IV, +VI och +VII, där +II är den mest stabila formen. Mangandioxid (oxidationstal +IV) är en viktig manganförening, ett fast brun-svart ämne som används som utgångspunkt för många andra manganföreningar. Mangan förekommer i naturen i oxider, silikater och karbonater (Atkins och Jones, 2008). Den största naturliga källan till mangan är olika sedimentära bergarter som skiffer, kalksten och sandsten. Mangan är ett spårämne och är essentiellt för djur och växter i små mängder (Nagajyoti, Lee och Sreekanth, 2010).

I biologiska system förekommer mangan mestadels i oxidationstalen +II, +III och +IV. Tvåvärt mangan (Mn^{2+}) är den form som är mest tillgänglig i biologiska system och är den form som kan tas upp och användas av växter. Tillgängligheten hos tre- och fyrvärt mangan är mycket låg. Manganoxider kan bilda medfällningar tillsammans med olika järnoxider. Dessa är amfotära, vilket betyder att mangan reagerar både som syra och som bas (Millaleo et al, 2010).

Hur mycket mangan som är biologiskt tillgängligt i jorden påverkas av både pH och rådande redoxförhållanden. I jord med pH under 5,5 och med en ökad redoxpotential, reduceras oxider till Mn^{2+} och mängden biotillgängligt mangan i jorden ökar. I jord med högre pH, upp till 8, oxideras Mn^{2+} till olika manganoxider som exempelvis MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 och Mn_2O_7 , vilka normalt inte är tillgängliga för växter. Ett högt pH gör också att Mn^{2+} binds till jordpartiklar och därmed minskar mängden tillgängligt mangan i jorden. Om reducerande förhållanden uppstår kan dock växttillgängligt mangan bildas trots att jorden har ett högt pH. Sådana förhållanden kan uppstå vid översvämningar eller tillförsel av organiskt

material. Organiskt material i jorden, bestående av olika organiska molekyler, kan reducera olika fasta manganoxider och då bildas Mn^{2+} vilket ökar mängden biologiskt tillgängligt mangan i jorden. Jordar som innehåller en stor andel organiskt material kommer således att innehålla mer tillgängligt mangan i form av Mn^{2+} vid en höjning av pH. I jord som till större delen består av oorganiskt ursprung kommer en höjning av pH att innebära det motsatta, mindre tillgängligt mangan (Millaleo et al, 2010).

Cementindustrin i Sverige

Idag tillverkas cement på tre platser i landet, Slite på Gotland, Degerhamn på Öland samt Skövde i Västergötland. På dessa platser finns det gott om det viktiga råmaterialet kalksten. Samtliga fabriker drivs av Cementa AB, som är en del av den internationella koncernen HeidelbergCement (Cementa AB, 2011a).

Cementa har ett aktivt miljöarbete, på alla nivåer i verksamheten. Varje fabrik har en miljösamordnare som arbetar med lokala frågor. Organisationen innehåller flera olika miljöteam som samordnar, tar fram och följer upp handlingsplaner. På centralnivå finns en miljöchef som tillsammans med VD har det yttersta ansvaret för miljöarbetet (Cementa AB, 2011b).

Cementas grundläggande miljömål är att:

- Hushålla med jordens resurser
- Skapa resurssnåla processer
- Förbrukat material skall i första hand återanvändas, i andra hand återvinnas. Så lite som möjligt skall hamna på deponi.
- Genom LCA (Livscykelanalys) kan ett materials kretslopp och dess miljöpåverkan utvärderas. Detta ger kunskap om hur väl anpassat ett material är till tanken om god hushållning.

Cementtillverkning är en energikrävande process. För varje ton cement som tillverkas går det åt energi som motsvarar ungefär 120 kg kol och 110 kWh el. 98 % av energin går åt till att driva cementugnen och resterande 2 % till drift av maskiner med mera i kalkbrottet (Gillberg, 1999).

För att minska användningen av fossila bränslen används istället olika typer av avfall som inte kan återvinnas på annat sätt, bland annat däck, slakteriavfall som inte kan användas till djurfoder och en del plast som inte kan materialåtervinnas. 2004 ersatte Cementa 30 % av sitt fossila bränsle med avfall, vilket motsvarar 100 000 ton avfall (Cementa AB, 2011c). Cementugnar är mycket lämpliga för förbränning av avfall då de arbetar vid en stabil och hög temperatur och har en lång processtid. Detta gör att vid förbränning av uttjänta däck blir ingen slagg eller aska kvar efter förbränningen, däremot bildas flygaska (som vid alla annan förbränning). Denna innehåller små mängder tungmetaller. Den största delen av flygaskan tas om hand av de elektrofilter som finns i ugnarna. En liten mängd gasformiga tungmetaller kommer dock alltid att släppas ut, oberoende av vilken typ av bränsle som används (Gillberg, 1999).

Förutom förnybara bränslen används också förnybara råmaterial. Användningen av förnybara råmaterial

sparar energi, ger ett minskat koldioxidutsläpp och sparar på de icke förnybara råmaterialen (Cementa, 2011c).

Mangan i cement

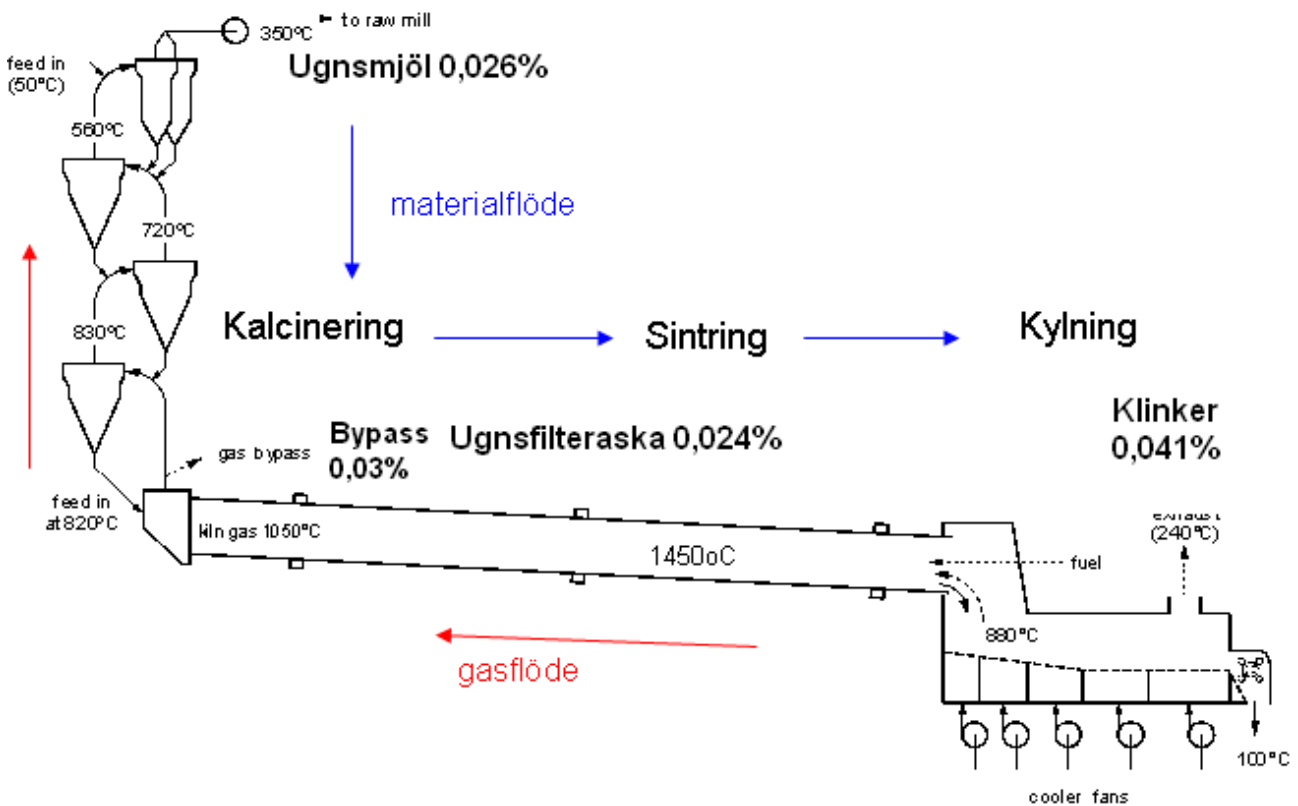
Mangan förekommer i både råmaterial, bränslen och i färdigt cement. Det förekommer inte i någon större mängd utan räknas till den grupp ämnen som brukar kallas spårämnen. Trots att mangan inte förekommer i större mängder påverkar det ändå processen och egenskaperna hos det färdiga materialet (Bhatty, 1995 och Locher, 2006)

Den huvudsakliga källan till mangan i cement är råmaterialet som exempelvis kalksten, sand, lera, bauxit, flygaska och slagg. Kalksten kan innehålla mellan 0.02 % och 0.04 % mangan i form av mineralet rhodochrosit. Slagg innehåller normalt 0,64 % Mn_2O_3 . Den klinker som bildas vid bränningen i cementugnen innehåller också mangan i form av Mn_2O_3 , normalt cirka 0,06 %. Den totala mängden mangan i råmaterialet påverkar egenskaperna hos den färdiga cementen då polymorfismen hos kalciumsilikater i klinker beror på innehållet av manganoxid i råmaterialet. Mangan förekommer i olika oxidationstal beroende på vilka förhållanden som råder i cementugnen (Bhatty, 1995). Mangan är inte flyktigt vid de temperaturer som råder i en cementugn, kokpunkten hos mangan är 1960° C, och förekommer därför inte i det damm från cementtillverkning som släpps ut till omgivningen. De ämnen som räknas som icke flyktiga i processen deltar inte i recirkulerande system genom förångning och kondensering utan genom att recirkulera i det system som återför damm i processen. De anrikas i det recirkulerade dammet men kommer under bränningen i ugnen att bindas i klinkern (Bhatty, 1995 och Locher, 2006). Mätningar visar att mängden mangan är ungefär 1,5 gånger större i klinkern än i det ugnsmjöl som matas in i ugnen. Detta beror på att materialet kalcineras vilket innebär att karbonat från ugnsmjölet har avdrivits. En del mangan från bypassdamm och filteraska återförs till processen och blir en del av klinkern efter bränningen i cementugnen, se tabell 1 (Cementa AB, 2011d). Materialflödet, gasflödet och temperaturen vid olika steg i processen vid tillverkning av cement beskrivs i figur 1.

Tabell 1. Mängden mangan i procent vid olika processteg

Processteg	Mängd mangan i procent
Ugnsmjöl	0,026
Cyklonmjöl	0,029
Bypassdamm	0,03
Kyltorsdamm	0,032
Ugnsfilteraska	0,24
Klinker	0,041
Klinker efter kross	0,041
Klinkerkylardamm	0,035

Ugnprocess



Figur 1. Flöden av gas och material i ugnprocessen vid cementtillverkning, samt mängden mangan i procent vid olika mätpunkter i processen.

Resultat

Mangan, ett spårämne

Mangan är essentiellt för både växter och djur där det spelar en roll som cofaktor i redoxreaktioner hos olika enzym. Hos växter är mangan en del av enzymet Mn-SOD som skyddar mot oxidativ stress. Mangan har också en viktig funktion hos växters fotosyntes där det ingår i det vattenspjälkande system som frigör elektroner i fotosyntesens fotosystem II (González et al, 1998)

Mangan deltar i ATP-syntesen, i biosyntesen av fettsyror, acyllipider, proteiner och klorofyll. Mangan deltar i många metaboliska processer i växten som fotosyntes, respiration, hormonaktivering och syntes av aminosyror (Millaleo et al, 2010).

Upptaget av mangan hos växter sker i zonen som närmast omger växtens rot, den så kallade rhizosfären. I denna zon sker de viktigaste processerna som reglerar upptaget av de flesta näringsämnen som växten behöver. I rhizosfären lever även olika typer av mikroorganismer som deltar i samspelet med näringsämnen

och växter. Upptaget av mangan påverkas av den pH-sänkning som uppstår när växten sänder ut vätejoner (H^+) i form av olika lågmolekylära organiska syror, vilket ökar mängden tillgängligt mangan.

Mikroorganismer i jorden påverkar mängden tillgängligt mangan genom att under syrerika förhållanden öka tillgängligheten genom reduktion av olika manganoxider. Om jorden är syrefattig minskar mängden tillgängligt mangan då mikroorganismer då oxiderar Mn^{2+} . Organiskt material i jorden är alltid negativt laddat vilket gör att det har en stor kapacitet att binda tillgängligt mangan i olika typer av komplex (Millaleo et al, 2010).

Växters upptag av mangan sker i två steg. Första steget är en snabb, reversibel och icke-metabolisk fas där mangan i form av Mn^{2+} fritt tas upp från rhizosfären. Den positivt laddade manganjonen dras till den negativt laddade cellväggen på växtroten. Det andra steget är långsamt och upptaget beror på metabolismen hos den specifika växten men exakt hur detta sker är ännu okänt (Millaleo et al, 2010).

Toxicitet hos växter

Ett överskott av mangan hos växter påverkar växtens enzymaktivitet, fotosyntes och dess upptag, transport och utnyttjande av andra näringsämnen som exempelvis järn, kalcium, fosfor och magnesium (Millaleo et al, 2010). Överskottet av mangan orsakar oxidativ stress hos växten genom bildandet av fria radikaler (González et al, 1998).

Mangan är inte bara ett essentiellt spårämne för växter utan kan också bli toxiskt om det förekommer i överskott. Olika växter verkar vara olika känsliga för exponering för högre halter av tillgängligt mangan än vad växten behöver. Faktorer i växtens närmiljö spelar också stor roll då det påverkar hur mycket mangan som blir biologiskt tillgängligt när mangan tillförs mark och vatten vid exempelvis industriutsläpp eller gödning (El-Jaoual och Cox, 2008). Normalt manganinnehåll i växter varierar stort, mellan 30 och 500 mg per kg torrs substans (Millaleo et al, 2010).

Enligt en litteraturstudie av El-Jaoual och Cox (2008) varierar den kritiska gränsen (definierad som 10 % minskad torrs substansproduktion hos växten) för halten mangan i bladen hos olika växtarter stort, från 160 mg mangan per kg torrs substans hos sojaböna av typen ”Bragg”, till 7100 till 9600 mg mangan per kg/ts hos morot, se tabell 2. Även om det finns stora skillnader mellan olika växter så är skadorna vid manganförgiftning ändå att anse som proportionella mot mängden mangan i överskott som växten ackumulerat (Millaleo et al, 2010).

Tabell 2, Koncentration av mangan då olika växtarter kritiskt påverkas (minskad torrsubstansproduktion med 10 %) av överskott på mangan (El-Jaoual och Cox, 2008)

Art	mg Mn per kg torrsubstans
Sojaböna, ”Bragg”	160
Majs	200
Ärta	300
Sojaböna	600
Bomull	750
Sötpotatis	1380
Solros	5300
Morot	7100-9600

Varför är vissa växter mer toleranta än andra?

Minskad tillgänglighet

Växter påverkar genom sina rötter kemin i marken runt omkring roten. För att kunna ta upp och avge näringsämnen omges roten av rhizosfären. I rhizosfären lever även mikroorganismer som deltar i samspelet med växten och marken, en samexistens som förser både växt och mikroorganism med nödvändiga näringsämnen. Många växter påverkar pH i rhizosfären genom att sända ut H^+ joner vilket gör att pH sjunker. En sänkning av pH gör att mängden tillgängligt mangan i marken för växten ökar (El-Jaoual och Cox, 2008).

Intern tolerans

Olika toleransnivåer beror också på att växter har olika sätt att transportera och lagra mangan som tagits upp. Många växter verkar kunna oxidera den tillgängliga tvåvärda formen av mangan till den icke tillgängliga fyrvärda. Det spelar också roll var växten lagrar mangan. Växter som tolererar högre koncentrationer av mangan lagrar oxiderat (fyrvärd) mangan i roten. Växter som inte kan oxidera mangan transporterar det till bladen där det orsakar skador. Detta förklarar dock inte fullständigt toleransen hos vissa arter, ett exempel är alfalfa (lusern) där skotten och bladen är mycket känsliga för överskott av mangan trots att dess rötter oxiderar och lagrar mangan. Skillnaden mellan olika arter kommer av att toleransen även beror på genetiska variationer i känslighet. Försök har visat att olika genotyper av samma art kan vara olika känsliga för manganöverskott, vilket förklarar skillnaden i tolerans mellan ”Bragg” sojaböna och sojaböna i tabell 1. Generellt klarar vattenväxter av högre halter av mangan än växter på land (El-Jaoual och Cox, 2008).

Symptom på manganförgiftning

Symptomen på förgiftning ser olika ut hos olika arter. Vanliga symptom är fläckar på blad som omges av områden med minskad klorofyllproduktion, så kallad kloros. Fläckarna, som ofta är bruna, är samlingar av oxiderad mangan eller utfällda manganföreningar. I svåra fall av manganförgiftning blir växtens rötter bruna och upptaget av vatten och näringsämnen försvåras (El-Jaoual och Cox, 2008).

Samspel med andra näringsämnen i jord

Mangan samverkar med många andra näringsämnen, bland annat järn (Fe), molybden (Mo), fosfor (P), kisel (Si), kalcium (Ca), magnesium (Mg) och kalium (K). Dessa samspel är komplexa och i många fall inte helt kartlagda (El-Jaoual och Cox, 2008).

Växter med järnbrist ökar sitt upptag av mangan. Studier på sojaböna och bomull visar att effekten av det ökade upptaget av mangan vid järnbrist dels beror på graden av järnbrist men också på känsligheten för manganöverskott hos den specifika växten. Det finns också undersökningar som visar att höga halter av järn i bladen hos sojaböna kan förvärra symptom av manganförgiftning (El-Jaoual och Cox, 2008).

Kisel tros kunna motverka manganförgiftning hos växter. Om lösligt kisel finns tillgängligt tycks detta kunna minska upptaget av mangan. Det finns också undersökningar gjorda på vete som pekar på att kisel motverkar bildningen av fläckar på bladen med högt manganinnehåll, snarare än hindrar upptaget. Andra försök visar att kisel minskar transporten av mangan från rot till blad hos växter och att det bidrar till en jämnare fördelning av mangan i bladen så att högkoncentrerade fläckar inte bildas (El-Jaoual och Cox, 2008).

Manganförgiftning ger upphov till kalciumbrist, så kallad "crinkle-leaf" hos exempelvis bomull och bönor. När det finns ett överskott av mangan i växten hindras transporten av kalcium, framförallt till skotten. Detta beror på att höga halter av mangan minskar växtbladens förmåga att hålla utbytbara katjoner (El-Jaoual och Cox, 2008).

Höga halter tillgängligt mangan i jorden kan orsaka magnesiumbrist hos växter. Magnesium och mangan använder samma typ av upptagsmekanism. Mangan har övertaget och konkurrerar ut magnesium. Därför kan en tillförsel av ett stort överskott av magnesium teoretiskt förhindra manganförgiftning, men överskottet skulle i så fall behöva vara så stort att andra negativa effekter skulle uppstå (El-Jaoual och Cox, 2008).

Hur mangan och fosfor samspekar är inte helt kartlagt. Enligt El-Jaoual och Cox (2008) har flera olika studier gjorts under 1900 talet som visar på olika resultat. Fosfor kan fälla ut mangan i rötterna hos växter, vilket hindrar manganet från att transporteras vidare till stam och blad och orsaka symptom på förgiftning. Dock kan fosfor inte fälla ut mangan som finns i bladen. Det är oklart om fosfor tillförs jord som innehåller höga halter tillgängligt mangan skyddar mot eller faktiskt ökar upptaget av mangan i överskott (El-Jaoual och Cox, 2008).

Molybden reglerar den skadliga påverkan mangan har på den fysiologiska tillgängligheten av järn hos växter. Tillgängligheten av molybden i mark ökar när pH i jorden ökar, till skillnad från mangan vars tillgänglighet normalt minskar. Därför har växter med ett lågt behov av mangan ofta ett stort behov av molybden. Symptomen för molybdenbrist liknar de för manganförgiftning, kloros och bruna döda kanter på bladen. Detta gör att växter som lever i miljöer med högt pH i jorden har ett större behov av molybden och ett mindre behov av mangan. Detta gör dem känsliga för överskott av mangan, speciellt om det råder brist på molybden. Studier visar att tillförsel av små mängder molybden till växter med ett generellt högre behov av molybden som växer i jordar med lågt pH, skyddar mot manganförgiftning (El-Jaoual och Cox, 2008).

Toxicitet hos människa

Även för djur och människor är mangan ett nödvändigt spårämne. Mangan reglerar många av kroppens enzymer. Mangan fungerar bland annat som en cofaktor till enzymen arginas som deltar i produktionen av urea i levern, pyruvat carboxylas som är essentiellt för produktionen av glukos och dismutas som skyddar cellerna mot oxidativ stress. I hjärnan samverkar mangan med enzymet glutamin syntetas, även om det inte är en nödvändig cofaktor (Crossgrove och Wie, 2004).

Försök på råttor visar att långvarig brist på mangan i blodet har samband med en ökad halt av kalcium och fosfor i blodets serum och minskat innehåll av kalcium i skelettet. Manganbrist hos människa är ovanligt hos personer som äter en normal blandad kost. Normal kost innehåller ungefär 2-4 mg mangan per dag. Symptom på brist är exempelvis skador på huden och deformerat skelett. Det finns också studier som pekar på att brist på mangan i blodet förekommer hos personer med epilepsi, benskörhet och Perthes syndrom (en sjukdom som drabbar höftleden) (Crossgrove och Wie, 2004).

Människor exponeras framförallt för toxiska halter av mangan genom inandning och genom dricksvatten. Personer som arbetar i gruvor, fabriker som tillverkar batterier och som svetsare löper ökad risk att exponeras för mangan genom inandning av förorenad luft. Exponering för mangan i för stor mängd under en längre tid kan leda till permanenta skador på hjärnan och nervsystemet och ger symptom som påminner om Parkinsons sjukdom (Crossgrove och Wie, 2004).

Mangan i lagstiftningen

I den svenska lagstiftningen finns gränsvärden, riktvärden och villkor för hur mycket mangan som får förekomma på olika ställen (till exempel i mark vid olika användningsområden) och i olika utsläpp. I den svenska lagstiftningen ingår också beslut och direktiv från EU vilket gör att bestämmelser och gränsvärden för utsläpp ofta är samma inom hela EU.

Genom direktiv 2000/76/EG, även kallat förbränningsdirektivet, om förbränning av avfall gäller samma krav på avfallsförbränning och samförbränning av avfall inom hela EU. För industrier som förbränner och samförbränner avfall i Sverige finns gränsvärden för manganutsläpp angivna i naturvårdsverkets föreskrifter om avfallsförbränning, NFS 2002:28, som baseras på förbränningsdirektivet från EU. I föreskriftens bilaga 2

finns gränsvärden för olika föroreningar i utsläpp för olika typer av verksamheter. I punkt 2.1 anges gränsvärden för cementtillverkare som samförbränner avfall. Gränsvärdet för totalhalten av mangan som Mn, tillsammans med Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Ni och V, är 0,5 mg/Nm³ (antal mg utsläpp per kubikmeter torr rökgas normaliserad till temperaturen 273 K och trycket 101,3 kPa), uttryckt som medelvärde vid en mättid på minst 30 min och upptill 8 timmar (Naturvårdsverket, 2011a).

Då en verksamhet innebär användning av mark, byggnader eller anläggningar på ett sätt som kan innebära olägenhet för människors hälsa eller miljön genom, buller, skakningar, ljus, förorening av mark, luft eller vatten anses den vara miljöfarlig verksamhet enligt miljöbalkens nionde kapitel. Av miljöbalkens kapitel 9 kommer förordningen 1998:899 om miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd som specificerar vilka verksamheter som är anmälnings- respektive tillståndspliktiga samt vilken myndighet som utfärdar tillstånd och har tillsynsansvaret. En cementfabrik är exempel på en verksamhet som är tillståndspliktig enligt förordningen om miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd. Det tillstånd som utfärdas innehåller villkor för exempelvis utsläpp av olika föroreningar och krav på den teknik som används. Dessa villkor kommer i huvudsak att påverka verksamhetens gränser och villkor för utsläpp och har en rättskraft som innebär att tillståndsmyndigheten inte kan i efterhand ändra villkoren. Ett tillstånd varar i princip för evigt men kan omprövas efter 10 år. Omprövning måste också ske vid förändring i verksamheten. Vid brott mot villkoren är sanktionerna i första hand straff som till exempel miljöstraffavgift (Michanek och Zetterberg, 2008).

Mangan som förorening

Enligt den klassificering av hälso- och miljöfarlighet som gjorts av Kemikalieinspektionen (KemI) på ett mycket stort antal ämnen, är mangan klassat i gruppen låg farlighet, eftersom den har faroklass måttligt hälsoskadlig. se tabell 3. KemIs klassificering används av Naturvårdsverket för att uppskatta olika föroreningars farlighet, bland annat vid arbete med förorenad mark enligt MIFO-metoden (Naturvårdsverket, 2011b).

Tabell 3. Exempel på olika föroreningars farlighet (Naturvårdsverket, 2011b).

Låg farlighet	Måttlig farlighet	Hög farlighet	Mycket hög farlighet
Mangan	Aluminium	Kobolt	Arsenik
Järn	Aceton	Koppar	Bly
Kalcium	Zink	Krom (ej Cr ^{IV})	Kadmium
Trä	Träfiber	Nickel	Kvicksilver
Papper		Vanadin	Krom som Cr ^{IV}

Damm från cementtillverkning

Damm från olika industrier är ett stort miljöproblem i många delar av världen. Damm påverkar inte bara atmosfären och luften utan också människor, djur och växter. Växter påverkas både genom att dammet sedimenterar på dess blad och hindrar fotosyntes och indirekt genom att dammet förändrar kemin i jorden runt om växten. När kemin i jorden förändras, förändras mängden tillgängliga näringsämnen vilket kan leda till brist såväl som förgiftningssymptom hos växter. Många studier har gjorts på hur damm påverkar växters fysiologi och hur olika ämnen ackumuleras i växten. Dessa visar att damm har en negativ inverkan på fotosyntesen hos växter då pigment som deltar i fotosyntesen skadas vilket leder till minskad fotosyntes och minskad tillväxt (Semhi et al, 2009).

Vid tillverkning av cement används 2,6 till 2,8 ton råmaterial som kol, klinker och gips för att producera 1 ton färdigt cement och 5 % till 10 % av detta kommer att bilda damm i de olika stegen i tillverkningen. Detta damm tas omhand och återförs eller filtreras men en liten del kommer att släppas ut i omgivningen. Hur mycket damm som släpps ut beror på vilken typ av process som används. Detta varierar stort mellan olika fabriker. Damm från cementfabriker består också av partiklar som kommer från andra källor runt om fabriken, från till exempel transporter (Locher, 2006).

Dammet som bildas vid olika steg i tillverkningen har mycket olika innehåll och partikelstorlek. Därför brukar damm delas in i sex olika typer:

- Damm från råmaterial
- Damm från råmjöl
- Damm från cementugnen
- Klinkerdamm
- Koldamm
- Cementdamm

Med undantag för damm från cementugnen har alla övriga typer av damm samma kemiska sammansättning som utgångsmaterialet (Locher, 2006)

Damm sprids till omgivningen genom den gas som släpps ut efter rening och filtrering. Det damm som släpps ut till omgivningen innehåller framför allt partiklar men också små mängder flyktiga metaller, dioxiner och furaner. Eftersom atmosfären oftast har ett stabilt luftlager kommer utsläppen att spridas som en plym som efter ett visst avstånd kommer att riktas neråt. Detta gör att partiklar från omgivningen dras med för att sedan följa samma spridningsmönster som övriga luftutsläpp (Locher, 2006). Hur dammet sprids beror på meteorologi och topografi i det aktuella området. Generellt färdas små partiklar, i storleken 0,8-1,0 µm, längst och kommer att deponeras längst bort från utsläppskällan. Större partiklar, som är 1 µm eller större, kommer att uppehålla sig i luften i allt från några minuter till flera dagar vilket påverkar var partikeln kommer att deponeras. Bildning av olika typer av aerosoler spelar också in, då dessa har olika livstid i luften (Asubiojo et al, 1991 och Olaleye och Oluyemi, 2009).

Mängden damm som tillförs omgivningen kan mätas som mängden damm som faller ned på en viss yta under en viss tid. En vanlig metod för att mäta nedfallet av damm är Bergendorff-metoden. Nedfallet fångas i en 1,5 liters behållare av plast eller glas som är placerad 1,5 meter ovanför markytan. Provbehållaren töms och innehållet torkas och vägs. Resultatet anges ofta i vikt per yta och kan användas för att beräkna det typiska nedfallet av damm på större ytor. På 1930-talet visade mätningar av dammnedfall från cementfabriker att det mesta av dammet deponerades mellan 1 och 2 km från fabriken. Senare mätningar visar att dammnedfallet minskar med ökande avstånd från fabriken (Locher, 2006).

Litteraturstudie, sammanfattning av kunskapsläget idag

Genom provtagning av damm i luft, damm i nedfall, jord och växtmaterial kan innehållet i damm från en cementfabrik kontrolleras. Genom statistisk analys kan källan till föroreningar bestämmas. Påverkan av damm på omgivande mark, växtlighet och luftkvalitet har studerats på många olika platser. Den forskning som gjorts på dammutsläpp från cementfabriker visar samstämmiga resultat och slutsatser.

Studier på damm från cementtillverkning visar att det finns specifika konsekvenser för just damm från cementtillverkning, bland annat eftersom dammet innehåller kalciumhydroxid. Kalciumhydroxid är alkaliskt och har visat sig kunna denaturera protein i bladen hos växter. Mikroorganismer i jorden påverkas också negativt av damm från cementtillverkning, studier visar att biomassan i jorden minskar signifikant (Semhi et al, 2009).

En studie gjord av Semhi et al (2009), visar hur damm från en cementfabrik i Oman påverkar kemin i jord och växter runt fabriken. Genom att ta prover från dammnedfall, jordprover samt växter undersöktes källan till ackumulerat damm. Dessa prover analyserades sedan för att bestämma innehållet av makronäringsämnen och spårämnen.

För att bestämma innehållet i det damm som nedfallit och deponerats på marken i området togs prover från växtblad. Jämfört med provresultat från kontrollstationen är det enbart förekomsten av kalcium som beror av avståndet till fabriken och således kan anses bero på förorening från cementtillverkningen. Även innehållet av mangan och andra spårämnen analyserades men resultatet visade inte en signifikant högre förekomst i det deponerade dammet (Semhi et al, 2009)

Jordproverna analyserades för att bestämma innehållet av lösliga ämnen, bland annat kalcium, kalium, magnesium, svavel, järn, mangan, nickel, koppar, krom och kobolt. I samtliga jordprov var halten krom högre än i kontrollprovet. Halten lösligt mangan varierade mellan 1,2 µg/g och 1,8 µg/g i proverna tagna närmast fabriken jämför med 0,2 µg/g i kontrollprovet (Semhi et al, 2009)

Slutligen analyserades innehållet av olika ämnen i delar (stam och blad) från växter som samlats in på

provplatserna. Resultatet visar att samtliga prover, jämfört med växter från kontrollstationen, har ett högre innehåll av krom och kobolt. I samtliga prover förutom ett, innehåller växtproverna högre halter av nickel än kontrollprovet. Växter från två av provpunkterna har, liksom jordproverna, högre halt av samtliga spårämnen (bland annat mangan) (Semhi et al, 2009).

Med hjälp av PCA, principalkomponentanalys korreleras provsvaren med plats och kontrollprov för att visa om resultaten beror på förorening från cementdamm eller från andra källor. Resultatet visar att damm från cementfabriken tillför framför allt nickel, kalcium, järn och svavel till marken i en radie av 0,5-10 km runt om cementfabriken. Studien visade på förhöjda halter av mangan i växter som växt i samma område, men det gick inte att bestämma om detta kom från cementfabrikens dammutsläpp (Semhi et al, 2009).

I en studie av Asibujo et al (1991) fann man att damm från två cementfabriker i Nigeria innehöll mangan. Provtagning och analys med två olika röntgenstrålningstekniker (XRF och PIXE analys) visade att marken runt omkring fabrikerna hade förhöjda halter av mangan i det översta jordlagret (0-2 cm). Det område som påverkades av dammet var förhållandevis litet. Totalt togs 27 prov på 8 olika platser. Prov togs på fabriksområdet, 1 km utanför fabriksområdet uppströms den normala vindriktningen samt 1,2 till 9,5 km i vindens riktning. Resultatet visar att halten av samtliga föroreningar från damm avtar vid 5,5 km från fabriken. En omräkning av totalhalterna av varje detekterat ämne till en anrikningsfaktor med Ti som referens visar att mangan inte anrikas i marken runt fabrikerna.

Olaleye och Oluyemi (2009) studerade effekten av dammutsläpp från en cementfabrik i Ewekoro, Nigeria. Studien undersökte både innehållet i damm från fabriken och effekten av damm på vattenmiljön i närliggande vattendrag. Det togs både partikelprover direkt från luften och nedfallsprover för att kunna jämföra dessa. Resultatet visade att dammet innehöll mestadels kalcium (Ca^{2+}) och järn (Fe^{2+}). Förekomsten av spårämnena mangan (Mn^{2+}), zink (Zn^{2+}), och bly (Pb^+) i nedfallsproverna var signifikant högre än i de partiklar som fanns i luften ($p < 0,05$). Se tabell 4 och 5. Vad detta beror på diskuteras dock inte. I Itori, 4,8 km norr om fabriken fanns det mest mangan i både luft och jord. Studien visade också att utsläpp (både damm och vattenutsläpp) från cementfabriken påverkade förekomsten av olika typer av plankton i närliggande vattendrag.

Tabell 4, förekomst av kalcium och mangan i luftburet damm från olika platser runt en cementfabrik i Ewekoro under regnperiod (W) och torrperiod (D) (Olaleye och Oluyemi, 2009).

Provtagningspunkt	Ca (W) µg/g	Ca (D) µg/g	Mn (W) µg/g	Mn (D) µg/g
Packningsområde	75,6	95,4	0,8	0,4
Huvudentré	7,0	10,9	0,3	0,2
Alaguntan (1,5 km öst)	10,5	11,6	0,2	0,2
Itori (4,8 km norr)	12,8	17,0	1,0	1,2
JSQ (1,1 km söder)	10,4	12,4	0,2	0,2
Olapeleke (1 km väst)	10,1	13,3	0,1	0,1
Wasinmi (9,5 km norr)	13,7	18,5	0,2	0,1

Tabell 5, förekomst av kalcium och mangan i nedfallsprover från olika platser runt en cementfabrik i Ewekoro under regnperiod (W) och torrperiod (D) (Olaleye och Oluyemi, 2009).

Provtagningspunkt	Ca (W) µg/g	Ca (D) µg/g	Mn (W) µg/g	Mn (D) µg/g
Packningsområde	3064	3639	65	75
Huvudentré	41478	4244	15	16
Alaguntan (1,5 km öst)	2698	2843	18	18
Itori (4,8 km norr)	3004	2962	100	79
JSQ (1,1 km söder)	2178	2444	44	51
Olapeleke (1 km väst)	2861	2329	67	60
Wasinmi (9,5 km norr)	2612	2698	38	52

En studie av Stravinskienė (2011) undersöker effekterna av utsläpp från en av Europas största cementfabriker, Akmenės cementas, i Litauen. Studien omfattar både analys av spårämnen i jord och analys av påverkan på växtligheten i den barrskog som ligger i omgivningen runt cementfabriken. Jordprover togs från 3 olika undersökningsområden på olika avstånd från fabriken, 0,5-1 km, 3,0-3,5 km och 5,5-6,0 km. Den kringliggande skogen består av drygt 70 år gammal skog av tall (*Pinus sylvestris*) och glasbjörk (*Betula pubescens*). Jordmänen i provtagningsområdena är en typ av torvjord, vilket innebär att den mestadels består av organiskt material som endast är lite påverkat av nedbrytningsprocesser. Resultatet visar att dammet som släpps ut är alkaliskt och därmed ökar mängden av spårämnena strontium, titan, barium och mangan i jorden runt Akmenės cementas. Mängden spårämnen i jord och förna är högre på grund av förorening av damm från cementfabriken, och mängden spårämnen minskar med ökat avstånd från fabriken. Prover togs på två olika djup, 0-10 cm och 10-20 cm och mängden spårämnen var högst i den översta jordmassan. På djupet 10-20 cm var halterna 2-3 gånger lägre. Resultaten presenteras som en totalhalt av mangan, strontium, barium och titan, därför går det inte att utläsa specifika resultat för mangan i rapporten. Totalhalten spårämnen var som

högst i jord från djupet 0-10 cm på avståndet 3,0-3,5 km från fabriken, 1100 +/-50 mg/ kg jord, jämfört med kontrollvärdet på ca 550 mg/kg. Studien visar också att utsläpp av damm från cementfabriken påverkar förekomsten av olika växter, bland annat ökade förekomsten av mossor (*Hylocomium splendens*, husmossa och *Rhytidiadelphus triquetrus*, hakmossa, som är typiska arter för skogstypen) med ökat avstånd från cementfabriken.

I en studie av Ziadat et al (2007) studerades innehållet av tungmetaller i nedfall kring en cementfabrik i Jordanien. Resultatet visade att mängden Pb, Cu, Zn, Ni, Fe, Al, Cr, Cd, Mn var större i nedfall i studieområdet jämfört med kontrollprov. Dock kunde en statistisk signifikant skillnad endast fastställas för mängden bly och koppar. Mängden mangan i nedfallet varierade mellan 90 och 179 mg/kg,

Ahiamadjie et al (2011) mätte föroreningshalten i jorden runt en cementfabrik i Aflao, Ghana. Analys av 34 stycken slumpvis tagna jordprover på jord från djupet 0-20 cm gjordes med avseende på innehållet av Ca, Cu, Mn, Pb och V. Resultatet jämfördes med 2 olika bakgrundsprover och med normalvärden från andra mätningar. Mängden mangan i proverna varierade mellan 1006 mg/kg och 110099 mg/kg. Anrikningsfaktorn för mangan var 0,13 till 31,40 och 5,1 i medel, vilket visar att det finns mangan i jorden som kommer från antropogena källor. Det går dock inte att bestämma från vilken källa eller källor manganet kommer ifrån.

Det finns studier gjorda i samma syfte som ovanstående, men där förekomsten av mangan inte analyserats. Exempel är Gbadebo och Bankole (2007) mätte halten As, Cd, Co, Pb, Al, Fe, Zn och Cr i luft och nedfall från en cementfabrik i Nigeria och Al-Khashman O och Shawabkeh R (2005) som studerade innehållet av Pb, Zn, Cd, Fe, Cu och Cr i jorden runt en cementfabrik i Qadisiya området i Jordanien.

Förnybara råmaterial, ett praktiskt exempel

För att minska utsläppen av koldioxid arbetar branschen hårt med att finna nya förnybara bränslen och råmaterial som kan ersätta fossila bränslen och kalksten. Ett exempel på detta arbete är att använda hyttsten. Hyttstenen är ett slag som bildas vid förbränning ståltillverkning i masugnar, slagget består av omsmälta bergarter som innehåller främst kalk och kisel. Detta slag förädlas sedan till en produkt som kallas hyttsten. Hyttstenen uppfyller många av de krav som ställs på ett material som skall ingå i cementtillverkningsprocessen med hänsyn till kvalitet och funktion. Användning av hyttsten i cementtillverkningen kan förutom ett lägre utsläpp av koldioxid också ge en minskad energiåtgång, ett minskat behov av naturgrus/sand och mindre utsläpp av kvävoxider. Den minskade energiåtgången beror på att mycket energi går till att avdriva koldioxid från kalkstenen och när en del av kalkstenen ersätts med hyttsten där koldioxiden redan är avdriven sparas energi (Cementa AB, 2012).

Problemet med att använda hyttsten i cementtillverkningen är att det sammanlagda innehållet i både råvara och bränsle av en grupp metaller, där mangan ingår, ökar. Detta beror på att hyttstenen liksom kalkstenen innehåller förhållandevis mycket mangan i form av manganoxider, ungefär 0,6 % (Merox, 2012). För

mineralindustrin kan detta bli ett hinder i utvecklingen av nya bränslen och råvaror med det manganinnehållet som finns i de sedimentära bergarterna. Hyttstenen tillför mindre mängd tungmetaller till en process då den största delen bly, nickel, kadmium, koppar och krom avdrivs under förbränningsprocessen i masugnen (Merox, 2012).

Slutsats och diskussion

Kunskapsläget idag visar på att de studier som utförts på mangan från cementdamm inte kan påvisa att det mangan som eventuellt anrikas i naturen runt cementfabriker kommer specifikt från cementtillverkningsprocessen. Det finns också studier där analys av föroreningar från cementtillverkning utförts där mangan inte ingått. Någon forskning på svenska fabriker finns inte, och inget som är enbart inriktat på mangan.

Hur växter påverkas av utsläpp av mangan till luft och jord varierar mycket och beror på hur känslig eller tålig en viss art är för ökad mängd tillgängligt mangan. Dammutsläpp från till exempel cementtillverkning kan höja pH i marken och beroende på ursprunget hos den aktuella jorden kan detta öka eller minska mängden biologiskt tillgängligt mangan (Mn^{2+}). I jord som består till stora delar av delvis nedbrutet organiskt material kommer mängd tillgängligt mangan att öka när pH ökar. I jord som består huvudsakligen av icke organiskt material minskar mängden tillgängligt mangan när pH ökar.

För att ersätta de icke förnybara naturmaterialen använder cement- och mineralindustrin idag olika typer av förnybara råvaror, bland annat hyttsten. För cementindustrins del innehåller inte det bränsle som används någon större mängd mangan i jämförelse med vad råvaran kalksten gör. Det mangan som finns i kalkstenen förångas inte i bränningen i en cementugn och några större utsläpp sker därför inte. Hyttstenen är av samma ursprung som kalkstenen och innehåller samma typ av mangan (manganoxider) och därför bör samma förutsättningar gälla vid användning i cementproduktionen som för kalksten. Eftersom damm från olika delar av processen recirkuleras och återförs kommer mängden mangan i den färdiga klinkern att vara i stort sett samma som den i råmaterialet. En liten mängd tungmetaller kommer alltid att förångas eller följa med som klinkerdamm och det mesta av det fastnar sedan i elektrofiltret i ugnens skorsten. En del damm kommer också alltid att släppas ut trots recirkulering. Hur mycket damm som släpps ut varierar stort och beror av vilken typ av teknik som används vid tillverkningen. Forskning som gjorts på hur cementfabriker påverkar sin omgivning visar liktydiga resultat. Halten av mangan i luft, dammnedfall och jord är något högre omkring en cementfabrik. Det är dock inte helt givet att dessa föroreningar härstammar från själva cementtillverkningen då det pågår många andra verksamheter runt en fabrik som innebär att partiklar från marken runt om och utsläpp från transporter kommer att ingå i de mätningar på luft, jord och dammnedfall som utförs. Därför är det svårt att genom analys av prover från luft, jord och dammnedfall bestämma om det utsläpp som kommer från just cementtillverkningsprocessen bidrar till ett utsläpp av mangan. Det är i några av de studier som utförts klart att mangan från antropogena källor anrikas runt cementfabriker, det som

saknas är dock en bestämning av om detta faktiskt beror av cementtillverkningen.

Utsläpp av mangan från förbränningsanläggningar som även förbränner avfall, styrs dels av det så kallade förbränningsdirektivet (direktiv 2000/76/EG) men också av de villkor som ställs vid utfärdande av tillstånd då verksamheten är tillståndspliktig enligt miljöbalken. Förbränningsdirektivet finns i svensk lagstiftning som naturvårdsverkets föreskrifter om avfallsförbränning, NFS 2002:28. I dessa finns särskilda bilagor för olika typer av verksamheter. Trots detta har mangan grupperats tillsammans med Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Ni och V som förekommer i betydligt mindre mängder i det råmaterial som använts av mineralindustrin. Detsamma gäller även för de typiska villkor som ställs i det tillstånd som styr verksamheter som är att betrakta som miljöfarliga enligt miljöbalkens kapitel 9 och tillståndspliktiga enligt SFS 1998:899, Förordning (1998:899) om miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd, där mangan återigen grupperas tillsammans med andra metaller som förekommer i mycket små mängder och som beter sig helt annorlunda i cementtillverkningsprocessen. Ett typiskt tillstånd innehåller ofta en gräns för totalhalten av olika ämnen i råmaterial och bränsle tillsammans, vilket ställer till problem för industrier som använder råmaterial som kalksten som innehåller betydligt mer mangan än övriga metaller. Lagen betraktar mangan som en förorening tillsammans med övriga metaller som Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Ni och V oberoende av vad källan är. I cement- och mineralindustrins fall är den stora källan till mangan råmaterialet, ett råmaterial som inte går att helt ersätta med något annat.

Industrin begränsas alltså dels av villkor på innehåll i råmaterial och bränsle och av lagstiftning och villkor på utsläpp. Detta har gjort att alternativa råmaterial som kan innebära lägre utsläpp av koldioxid, en minskad energiåtgång och mindre utsläpp av kvävoxider inte kan användas till fullo som alternativt förnybart råmaterial vid cementtillverkning.

För att vidare undersöka den problematik som detta arbete belyser behöver utsläppen från svenska cementfabriker undersökas specifikt med avseende på mangan, dels utsläpp vid olika innehåll av mangan i råmaterial och bränsle enligt förbränningsdirektivet (NFS 2002:28) men också undersökningar av natur, mark och växter i närområdet kring svenska fabriker.

Referenser

Ahiamadjie H, Adukpo O. K, Gryampo O, Nyarku M, Mumuni I. I, Agyemang O, Ackha M, Otoo F och Dampare S. B (2010) *Determination of elemental content in soils around Diamond Cement factory, Aflao*. Research Journal of Environmental and Earth Sciences 3:1, s 46-50.

Al-Khashman O och Shawabkeh R (2005) *Metals distribution in soils around the cement factory in southern Jordan*. Environmental Pollution 3:2006, s 387-394.

Asubiojo O. I , Aina P. O och Oluwole A. F (1991) *Effects of cement production on the elemental composition of soils in the neighborhood of two cement factories*. Water, Air and soil pollution 1991:57-58, s 819-828.

Atkins P och Jones L (2008) *Chemical Principles, The Quest for Insight*, W. H Freeman company, New York.

Bhatty Javed I (1995) *Role of minor elements in cement manufacture and use*. Portland Cement association, Research and development bulletin RD109T.

Cementa AB (2011a) Fakta om Cementa AB, www.heidelbergcement.com/se/sv/cementa/about_us/fakta/index.htm, hämtat från world wide web 1201017.

Cementa AB (2011b) Cementas miljöarbete, www.heidelbergcement.com/se/sv/cementa/about_us/miljo/cementa_miljo.htm, hämtat från world wide web 120117.

Cementa AB (2011c) Erik Viggh, Personligt meddelande.

Cementa AB (2011d) Mätningar utförda av Cementa AB, personligt meddelande från Erik Viggh.

Cementa AB (2012) Intern rapport, Cementa AB forskning och utveckling.

Crossgrove J och Zheng W (2004) *Manganese toxicity upon overexposure*. NMR in Biomedicine. 2004;17:544–553.

El-Jaoual Touria och Cox Douglas A (2008) *Manganese toxicity in plants*, Journal of plant nutrition 21:2, s 353-386.

- Gbadebo A. M och Bankole O. D (2007) *Analysis of potentially toxic metals in airborne cement dust around Sagamu, Southwestern Nigeria*. Journal of applied sciences 7:1, s 35-40.
- Gillberg Björn (1999) *Betong och Miljö, fakta från betongforum*. Berlings Skogs, Trelleborg. Sidan 7-13.
- Gonzales A, Steffen K. L och Lynch J. P (1998) *Light and excess manganese, implications for oxidative stress in common bean*. Plant Physiology 1998:118, s 493-504.
- Locher F (2006) *Cement, principles of production and use*. Verlag Bau+Technik, GmbH.
- Merox (2012) Produktspecifikation hyttsten, hämtat från world wide web 120213, http://www.merox.se/uploads/images/173/prodsp_hyttsten0_8M.pdf
- Michanek G och Zetterberg C (2008) *Den svenska miljörätten*, Iustus förlag, Uppsala.
- Miljöbalk (1998:808) Kapitel 9, Miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd
- Millaleo R, Reyes-Díaz M, Ivanov A.G, Mora M. L och Alberdi M (2010) *Manganese as essential and toxic element for plants: Transport, Accumulation and Resistance mechanisms*, Journal of Soil Science and plant nutrition 10:4, s 476-494.
- Nagajyoti P. C, Lee K. D och Sreekanth T. V. M (2010) *Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review*, Environmental chemistry letters 2010:8, s 199-216.
- Naturvårdsverket (2011a) NFS 2002:28, Naturvårdsverkets föreskrifter om avfallsförbränning, www.naturvardsverket.se/Documents/foreskrifter/nfs2002/NFS2002-28k.pdf, hämtat från world wide web 120116.
- Naturvårdsverket (2011b) Farlighetsbedömning av föroreningar, www.naturvardsverket.se/sv/Start/Tillstandet-i-miljon/Bedomningsgrunder/MIFOFororenade-omraden/Fororeningars-farlighet/, hämtat från world wide web 120116.
- Olaleye V. F och Oluyemi E. A (2009) *Effects of cement flue dusts from a Nigerian cement plant on air, water and planktonic quality*. Environmental monitoring and assessment 2010:162, s 153-162.
- Semhi K, Al-Kirbash S, Abdalla O, Khan T, Duplay J, Chaudhuri S och Al-Saidi S (2009) *Dry atmospheric contribution to the plant-soil system around a cement factory: spatial variations and sources- a case study from Oman*. Water, Air and Soil Pollution 2010:205, s 343-357.

Förordning (1998:899) om miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd

Stravinskienė V (2011) *Pollution of "Akmenės Cementas" vicinity: alkalizing microelements in soil, composition of vegetation species and projection coverage*. Journal of environmental engineering and landscape management 9:2, s 130-139.

Ziadat A H, Batarseh M, El-Hasan T, Berdanie B. W och Jiries A (2007) *Chemical and mineralogical characteristics of dry deposition in the surrounding of a cement factory in Jordan*. Environmental Forensics 7:2, s 169-174.