



## **Silver till Ryaverket**

**Källor till silver i inkommande avloppsvatten**

**Gryaab Rapport 2014:4**

**Lars Nordén**

**Ann Mattsson**

**Gryaab AB medverkar till en hållbar samhällsutveckling genom att införa och driva system som kostnadseffektivt samlar in och behandlar avloppsvatten från ägarkommunerna. Bolaget ägs av Ale, Göteborg, Härryda, Kungälv, Lerum, Mölndal och Partille kommuner. Bolaget ska begränsa föroreningarna från avloppsvatten till recipient, samt i möjligaste mån även tillvarata avloppsvattnets innehåll. Sedan Gryaabs tillkomst 1970, har miljövårdssatsningar på över 2 miljarder kronor gjorts i tunnlar och reningsverk. Detta har resulterat i att regionens vattendrag har befriats från utsläpp och att vattenmiljön i skärgården har förbättrats.**

2012:2	Tillförsel av läkemedelsrester från sjukhus
2012:3	Miljörapport Ryaverket 2011
2012:4	Miljörapport Syrhåla 2011
2012:5	Kvicksilver till Ryaverket
2012:6	Driftkostnader slamhantering
2012:7	Driftkapacitet slamhantering
2012:8	Viskositetsanalys och karaktärisering av slam
2012:9	Reningskapacitet på Gryaab 2011
2012:10	Provtagning av vatten ur kabelbrunn för teleutrustning
2012:11	Avgiftsfördelning mellan ägarkommuner och Gryaab AB
2012:12	Provtagning med passiva provtagare vid konstnärlig verksamhet
2012:13	Fullskaletest av maximal denitrifikationskapacitet i Efterdenitrifikationen
2012:14	Karaktärisering av inkommande vatten
2012:15	Metaller i fällningskemikalien järnsulfat
2012:16	Anläggningsdata 2012
2012:17	Omvärldsbevakning – om fosfor, avloppsslam till jordbruk och REVAQ
2012:18	Tillrinningen till Ryaverket - Hur blir det 2030?
2013:1	Vad är reningskapaciteten på Ryaverket- och hur kan den öka?
2013:2	Zink till Ryaverket
2013:3	Miljörapport Ryaverket 2012
2013:4	Miljörapport Syrhåla 2012
2013:5	Kadmium till Ryaverket
2013:6	Provtagningskampanj vid Sockerbruket, Klippan
2013:7	Spårning efter nickel och krom 2013
2013:8	Nickel i järnsulfat - hur mycket hamnar i slammet?
2013:9	Referensprovtagning 2012 - delrapport för organiska ämnen
2013:10	ISO 14001 - Identifiering av miljöaspekter på Gryaab
2013:11	Referensprovtagning i Gryaabs tunnlar 2012- delrapport metaller
2014:1	Miljörapport Ryaverket 2013
2014:2	Miljörapport Syrhåla 2013
2014:3	Optimerad BOD-avskiljning

## Sammanfattning

Silver i jonform är giftigt. En av de större källorna till silver i avloppsslam bedöms vara silverbehandlade textilier. Ryaverkets slam klarar nuvarande gränsvärden och bedöms klara framtida gränsvärden för halt silver i slam och mängd silver per ytenhet giva på åkermark. Om REVAQs mål för ackumuleringstakt räknas om till kvot till fosfor uppnås troligen inte det målet med nuvarande minskningstakt.

Av de åtgärder som nämns i i som möjliga åtgärder nedan så är det relativt få som Gryaab har direkt rådighet över. Upplysning i kombination med skärpt lagstiftning kommer att behövas

## Syfte

Silverb mängden i Ryaverkets slam har sjunkit från mitten av 1990-talet till och med 2007. 2008 bröts den positiva trenden och mängden silver i Ryaverkets slam ökade något. Syftet med denna rapport är att ta fram tänkbara åtgärder för att minska mängden silver i inkommande vatten till Ryaverket och därmed också i slammet.

## Fakta om silver

Jordens mantel innehåller i medeltal ca 10 g silver/ton. I den del av jordskorpan som är tillgänglig för gruvdrift förekommer silver i en uppskattad medelhalt av 50–100 mg/ton. Huvuddelen av allt silver fås idag som biprodukt vid bly- och kopparutvinning. Bly- och bly-zink-malmer ger ca 50 % av världsproduktionen av silver, och utvinningen är lönsam för silverhalter ner till några miljondelar (ppm). Silverförande kopparmalmer står för 30 % av silverproduktionen.

Metallens mjukhet gör att den även vid måttliga krav på hållfasthet måste legeras. För tillverkning av mynt, smycken, bordssilver och instrument används kopparlegeringar. *Sterlingsilver* är 7,5 % koppar och 92,5 % silver. Tandfyllningsamalgam består av ca 52 % kvicksilver, 32 % silver samt tenn, koppar och zink. I elektrotekniken används silver i kontaktdon p.g.a. oxidationsbeständigheten och den höga ledningsförmågan. Stora mängder silver används numera för tillverkning av alkaliska silveroxid-zink-batterier. Metalliskt silver används även som katalysator för industriella oxidationsprocesser, t.ex. framställning av etenoxid, vid tillverkning av lödmetall och som beläggning på bordsbestick, smycken, elektronikdetaljer och speglar. Tidigare var det absolut största användningsområdet inom fotografisk industri men sedan det mesta fotografiska industrin digitaliserats så förekommer denna användning idag nästan uteslutande i konstnärlig fotoverksamhet.

Silver har ingen känd essentiell biologisk funktion. Både metalliskt silver och dess salter har en bakteriedödande effekt, vilket utnyttjas bl.a. för vattenrening och sårbehandling. Den farmaceutiska benämningen på silverniträt är lapis. I profylaktiskt syfte har silverniträtlösning droppats i nyfödda barns ögon för att förhindra bindhinneinflammation av från modern överförda gonokocker men denna obligatoriska profylaxen avskaffades i Sverige 1986. Globalt minskar också den medicinska användningen av silverpreparat i takt med att andra baktericider utvecklas.

Silver är ett grundämne som i jonform är mycket giftigt för vattenlevande organismer. Så låga halter som under 1 mikrogram (en miljondels gram) per liter vatten har visat sig störa tillväxt och fortplantning. Dessutom misstänks att den ökande användningen av silver som antibakteriellt medel bidrar till utvecklingen av antibiotikaresistenta bakterier. Kemikalieinspektionen och andra

myndigheter uppmanar därför till försiktighet och menar att silver endast bör användas då det är absolut nödvändigt.

Tester utförda vid ITM (Institutionen för tillämpad miljövetenskap, Stockholms universitet) visar att den akuttoxiska (letala) nivån för silver i vatten ligger så lågt som 3-5 µg/l för planktonalgen *Pseudokirchneriella subcapitata* och i intervallet 50-100 µg/l för kräftdjuren *Nitocra spinipes* och *Acartia tonsa*. Som jämförelse kan nämnas att koppar, en annan dokumenterat giftig metall speciellt för lägre organismer uppvisar akutnivåer på 10 resp 670 µg/l för motsvarande organismer, det är således något mindre giftigt än silver.

## Lagstiftning

Silver betraktas som en biocid (Kemikalieinspektionen, 2011) och är ett ämne som enligt bilaga II till förordning EG nr 1451/2007 ska utvärderas. EU förordningen nr 528/2012 behandlar användning av biocidprodukter i varor. Inget beslut har dock ännu fattats om silver ska vara tillåtet som biocid i varor utan detta ska göras till år 2016 (Kemikalieinspektionen, 2013). Klädesplagg är ett exempel på föremål med biocidfunktion som gäller under den nya lagen som till 2016 tydligt måste visa vilka verksamma ämnen de innehåller eller behandlats med.

Enligt EG 1223/2009 får silvernitrat användas i färg för ögonfransar om det tydligt står på förpackningen. Silver får användas i kosmetika men det står då även ”Renhetskriterier i enlighet med kommissionens direktiv 95/45/EG (E174), vilket innebär att silvret måste vara lika rent som vid användning inom livsmedel (innehåll på minst 99,5 % Ag).

## Historik

Sänkning av mängderna silver i avloppsvatten från mitten av 1990-talet hade sin grund i att alltfler fotolaboratorier digitaliserades liksom röntgensystem hos sjukhus och tandläkare. En stark misstanke om orsaken till den oönskade trenden för mängden silver i slam är den ökade användningen av silver som baktericid i bulkvaror som kläder, tandborstar, tvättmaskiner och ett stort antal andra konsumentprodukter.

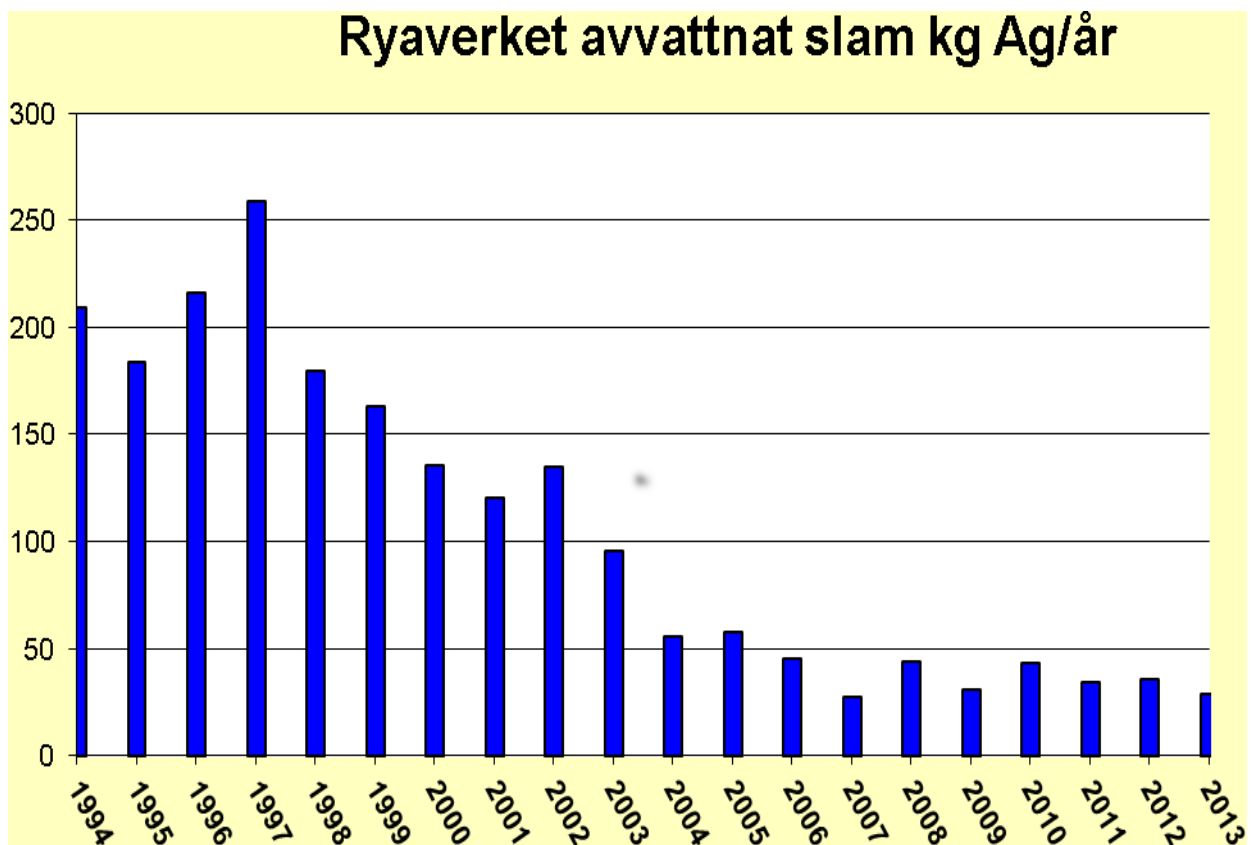
Gryaab, Svenskt Vatten och övriga va-branschen i Sverige har fört diskussioner med de företag som tillverkar silverhaltiga baktericider för användning i bulkvaror. Även i media har va-branschen framgångsrikt fått ut att användningen av silver som ”lukthämmare” i diverse konsumentprodukter är förkastlig.

Silver som används i medicinskt syfte motsvarar en liten mängd och anses av många ha god effekt på t ex svåra brännskador. Mot denna typ av silveranvändning har va-branschen inga invändningar. Problem uppstår när silver används i stora mängder i konsumentvaror. Silver i t ex kläder tvättas ur och hamnar i avloppsvattnet. För att motverka urtvättningen har t o m vätskor innehållande silverjoner marknadsförts för att användas i tvättvattnet vilket leder till ytterligare silverläckage till avloppsvattnet. Ett annat användningsområde för silver har varit att installera silverstavar i tvättmaskiner för att förhindra dålig lukt. Här är syftet att silverjoner ska läcka ut i tvättvattnet vilket leder till ökade silverhalter i avloppsvattnet.

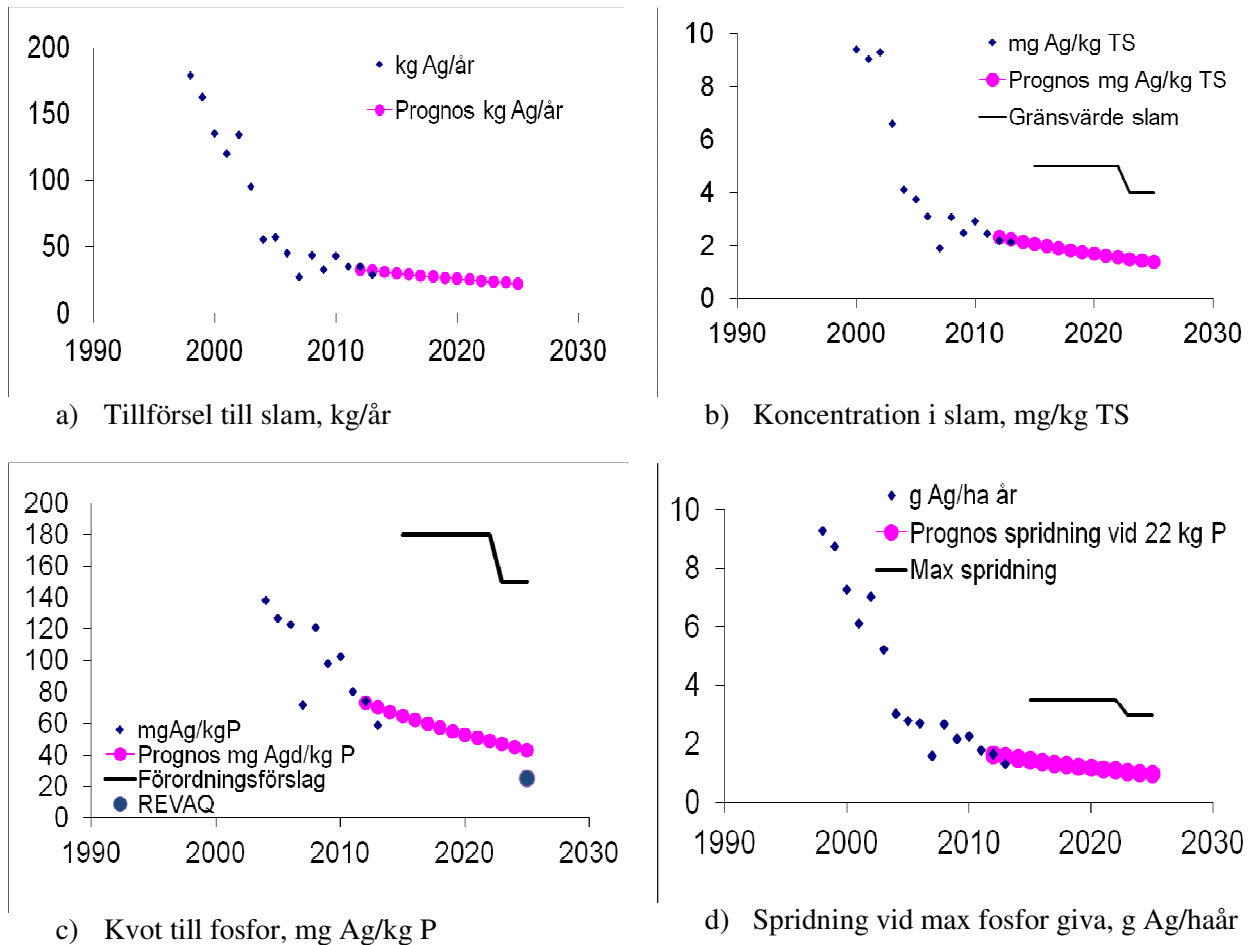
När det gäller silverutsläpp från företag så är de idag marginella, försilvring är en liten bransch och digital fotografering har minskat silverutsläppen från fotobranschen radikalt. En källa som upptäckts

av Gryaab är silverniträt som används vid kloridanalys. I det aktuella fallet släpptes resterna ut i avlopp. Detta stoppades omedelbart av Gryaab.

Mängden silver i inkommande vatten till Ryaverket minskade stadigt till och med 2007 varefter den återigen ökade, om än marginellt. Åren därefter har silvermängden varierat både uppåt och neråt och 2013 minskade mängden återigen till 29 kg, dock inte ner till 2007 års värde, 27 kg. Minskningen 2013 kan vara en effekt av va-branschens kampanjer. Flera klädkedjor har sagt sig inte längre saluföra kläder där silver används som "lukthämmare".



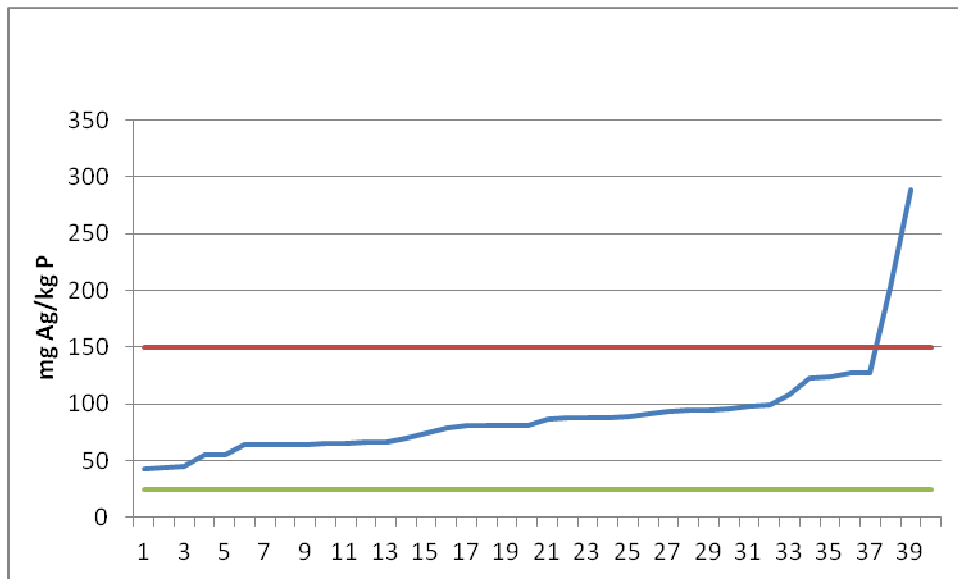
Utveckling av mängd silver per år i Ryaverkets rötslam



**Figur 1 Historisk utveckling och prognos för silver i slam vid Ryaverket.**

En stor del av minskningen under 90-talet och början av 2000-talet beror på att fotografi och röntgenfotografering digitaliserats. För silver är inte mängden i slam reglerad nu (2014). I det nu liggande förslaget till ny slamförordning föreslås reglering, såväl av koncentration silver som silverb mängden i förhållande till fosformängden. Som förslaget ligger nu så ska minst ett av dessa villkor uppfyllas. Som framgår av Figur 1 b och c uppfylls de framtida gränsvärdena idag och om dagens utveckling mot lägre mängder fortsätter så bibehålls marginalen till gränserna trots att dessa skärps 2023 och 2030 (2030 ej i bild). Även det framtida villkoret för hur mycket silver som en slamgiva får tillföra till åkermarken uppfylls (Figur 1 d). Om REVAQs mål för ackumuleringstakt räknas om till kvot till fosfor erhålls den blå punkten i Figur 1 c. Med nuvarande minskningstakt uppnås troligen inte det målet. Om minskningstakten blir mindre än beräknat eller det sker en ökning förvärras situationen ytterligare.

För att ta reda på om Ryaverkets situation är unik har en jämförelse med de övriga REVAQ-verken gjorts för 2012. Syftet med jämförelsen var att bedöma möjligheten för att det finns lokala källor i Göteborgsregionen som förklarar tillförseln av silver. I så fall finns det en möjlighet att åtgärda tillförseln genom lokalt uppströmsarbete.



**Figur 2 Kvot mellan koncentration silver och fosfor i slam från avloppsreningsverk inom REVAQ 2012.**

I Figur 2 redovisas kvoten mellan koncentration av silver och fosfor i slam från 39 reningsverk som var certifierade enligt REVAQ år 2012. Värdena har sorterats från minsta till högsta värde. I den kommande slamförordningen föreslås en maximal kvot på 150 mg Ag/kg P (rött streck). Inom REVAQ finns ett betydligt tuffare mål om att den teoretiska ackumuleringstakten i jordbruksmark ska vara högst 0,2 %/år. Om 22 kg P/år ska spridas innebär det en maximal kvot på ca 25 mg Ag/kg P. För de flesta slammen var kvoten mellan 70 och 100 mg Ag/kg P. I det intervallet är spridningen mellan värdena ungefär vad man skulle förvänta sig med hänsyn till att kvoten är baserad på två analyser som vardera innehåller en analysosäkerhet. Om ett enskilt reningsverks slam har kvoten 80 eller 100 eller 70 finns det troligen ingen anledning att dra slutsatsen att det ena reningsverket lyckats bättre med sitt uppströmsarbete än det andra. Vid Ryaverket har kvoten under senare år varit ca 60-80 mg Ag/kg P vilket inte sticker ut åt något håll.

För några slam är kvoten över eller väsentligt över 100. I det intervallet är spridningen också större mellan de olika slammen. Här kan det finnas någon lokal källa till silver som höjer silverhalten i slammet.

Dock bör man vara medveten om att reningsverkets storlek påverkar resultatet så tillvida att små reningsverk kommer att ha större spridning mellan värdena än stora. Det är alltså statistiskt troligare att ett litet reningsverk hamnar långt till höger eller vänster i diagrammet och att de stora hamnar i mitten. Om vi antar att silvermängden i slammet består av två delar, nationell bakgrundsmängd och lokalt tillskott, så blir det svårt att förklara värden som är väsentligt lägre än den nationella bakgrundsmängden annat än genom spridning i analysresultaten.

Konsekvenser av detta resonemang blir att man genom framgångsrikt lokalt uppströmsarbete kan man uppnå silverkvoter i intervallet 70-100 mg Ag/kg P. Detta uppfyller kraven i den kommande slamförordningen.

Ska REVAQs långsiktiga mål på en teoretisk ökningstakt på mindre än 0,2 % per år (under förutsättning att inget förs bort) i jordbruksmark uppnås så måste den nationella nivån sänkas från 70-

100 till nivån 25 mg Ag/kg P till 2025. Det finns tekniskt två möjligheter att silvertillförseln till reningsverket sjunker. Den ena är att det finns ett lager i samhället eller ledningsnätet som gradvis kommer att minska framöver. Den andra är att tillförseln sjunker med motsvarande mängd nationellt. Med tanke på den långsamma minskningstakten för silvertillförseln till Ryaverket under senare år är det inte troligt att någon av dessa mekanismer skulle räcka för att uppnå målet inom REVAQ med nuvarande styrmedel.

## **Möjlig påverkan och Handlingsplan**

I SVU-rapport 2014-10 har uppskattningar gjorts av hur mycket silver som avleds till Henriksdals reningsverk från olika typer av verksamheter och produkter. Nedanstående uppskattningar har till viss del gjorts genom att översätta dessa siffror till antalet personer som är anslutna till Ryaverket. Uppskattningarna har i flera fall ett stort mått av osäkerhet men är sannolikt i rätt storleksordning. Övriga siffror kommer från egna undersökningar.

I Ryaverkets slam fanns 29 kg Ag år 2013.



**Möjliga åtgärder som Gryaab inte råder ensamt över eller inte råder över alls**

Åtgärder	Tidplan och kommentar	Minskad silvermängd kg/år
Inget amalgam i tänder	När generationen idag 50+ lämnat jordelivet eller sanerat sina tänder. Kan inte påverkas av Gryaab.	3,4
Ingen amalgamfyllning av tandläkare	Lagning med amalgam är idag inte tillåtet, tidplan är när ingen sanering av amalgamfyllningar återstår. Kan inte påverkas av Gryaab	0,4
Inget silver i städprodukter	2018 bör ny svensk lagstiftning ha trätt i kraft. Kan inte påverkas av Gryaab	3,8
Mindre silver i fällningskemikalier vattenreningsverk och vid Ryaverket	Sannolikt svårt att påverka av Gryaab, silver är ingen aktiv substans i fällnings-kemikalier.  Sannolikt försumbara mängder	0,4  < 0,1
Inget silver i livsmedel, t ex tårtutsmyckning	All röntgenframkallning bort vilket är genomfört på de större sjukhusen med bl a Gryaab som påtryckare. Gryaab råder inte över t ex hemsjukvård där silverhaltiga produkter möjligen används. Kvar kommer den medicinska användningen av silver att bli men den är sannolikt försumbar	2,8
Minskad mängd silver från sjukvård		

## Handlingsplan Gryaab

Åtgärder	Tidplan och kommentar	Minskad silvermängd kg/år
Inget silver i textilier	Lobbying och info till konsumenter, tillverkare, klädkedjor mm tills effekt nåtts. 2018 bör ny lagstiftning ha trätt i kraft. Svårt att tidssätta Gryaabs insatser, varje chans till förmedling av budskapet bör tas.	11
Inget silver från fotoverksamhet	Information till i första hand amatör- och konstnärsfotografer. Bör kunna göras under 2015	< 0,1
Fordonstvätt	Var silver från fordonstvätt kommer ifrån är oklart. Bör utredas under 2015.	1,5
Inget dagvatten till Ryaverket	Arbete pågår, Gryaab trycker på och informerar ägarkommunerna. Klart 2015.	0,5
Sanering av avloppsledningar från tandläkarmottagningar	Oklar finansiering. Tandläkarmottagningar bidrar idag inte med så mycket silver till avloppsvattnet, se ovan, men vid rivning, rörbyte mm kan stora mängder Ag komma ut i avloppsnätet. Rutiner bör tas fram i samråd med Miljöförvaltningen.	?