



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Kortlægning af markedet for bionedbrydelige haglskåle

Miljøprojekt nr. 2162

Marts 2021

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Natanya M. L. Hansen, Teknologisk Institut
Nicolaj Ma, Peter Sommer, Teknologisk Institut
Larsen, Mathias Andersen, Teknologisk Institut
Andreas Peter Vestbø, Teknologisk Institut
Bodil E. Pallesen, Teknologisk Institut

Niels Kanstrup, Dansk Jagtakademi

ISBN: 978-87-7038-281-6

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

Forord	6
Forkortelsesliste	7
Sammendrag og konklusion	8
Summary and conclusion	13
1. Indledning	18
1.1 Formål	18
1.2 Baggrund for undersøgelsen	18
1.3 Afgrænsning	18
2. Markedskortlægning	19
2.1 Formål	19
2.2 Baggrund	19
2.3 Kortlægning af markedet	21
2.3.1 Metode	21
2.3.2 Resultater	22
2.4 Erhvervelse af patroner	24
2.5 Konsultation hos Danmarks Jægerforbund og BASC	25
2.6 Haglskålmateriale	25
2.7 Diskussion af markedskortlægningens resultater	26
2.8 Økonomisk vurdering	26
3. Felttest	28
3.1 Formål	28
3.2 Udførelse af felttest	28
3.2.1 Metode	28
3.3 Resultater	28
3.3.1.1 Hagl	28
3.3.2 Haglskåle	29
3.3.3 Udgangshastighed	29
3.3.4 Hagltæthed og -fordeling	31
3.4 Diskussion	31
4. Lovgivning og standarder inden for bionedbrydelighed	33
4.1 Formål	33
4.2 Eksisterende lovgivning angående bionedbrydelighed	33
4.3 Eksisterende standarder for bionedbrydelighed	34
4.3.1 Europæiske standarder	35
4.3.2 Internationale standarder	35
4.4 Mærkningsordninger og certificeringer	37
4.5 Diskussion	39
5. Teknisk kortlægning	41

5.1	Formål	41
5.2	Beskrivelse af metoden for kortlægningen herunder begrundelsen for valg af materialer fra andre anvendelser	41
5.2.1	Oversigt over produktionsmetoder og valgte materialer	41
5.2.2	Idékatalog over lovende ikke-kommercialiserede materialer	41
5.2.3	Vurdering af nedbrydningsmekanismer	41
5.3	Metodebeskrivelse	42
5.3.1	Bionedbrydning i naturlige miljøer	42
5.4	Oversigt over produktionsmetoder og valgte materialer	43
5.5	Idékatalog over lovende ikke-kommercialiserede materialer	43
5.6	Kortlægning: Vandopløselige polymerer	44
5.6.1	Polyvinylalkohol	45
5.6.1.1	Forarbejdning	46
5.6.1.2	Toksicitet	46
5.7	Kortlægning: Termoplastiske bionedbrydelige polymerer	46
5.8	Kortlægning: Papir og fiberbaserede løsninger	47
5.8.1	Bionedbrydelig binder / fiber kompositter	48
5.8.2	Træ / binder kompositter, herunder WPC	49
5.8.3	Papir herunder coatet papir	50
5.9	Andre materialer	51
5.9.1	Ler, harpiks, keramik	51
5.10	Diskussion af resultater fra den tekniske kortlægning	52
6.	Proof of concept forsøg for bionedbrydelighed af haglskåle	53
6.1	Formål	53
6.2	Introduktion	53
6.3	Materialer og metode	53
6.3.1	Neddeling af haglskåle	53
6.3.2	Totalt kulstofindhold	54
6.3.3	Bionedbrydelighed i kompostjord	55
6.4	Resultater	57
6.4.1	Partikelkarakterisering	57
6.4.2	Totalt kulstofindhold	59
6.4.3	CO ₂ -udvikling og bionedbrydelighed	59
6.4.3.1	Bionedbrydelighed i kompostjord ved 21 °C	59
6.4.3.2	Bionedbrydelighed i kompostjord ved 5 °C	61
6.5	Konklusion	63
7.	Verifikationsprotokol for bionedbrydelige haglskåle	65
7.1	Formål	65
7.2	Introduktion	65
8.	Perspektivering	66
	Referencer	68
	Bilag 1.Vurdering af fordeling af haglskåle i forskellige naturtyper	79
	Bilag 2.Standarder for bionedbrydelighed	80
Bilag 2.1	Europæiske standarder	80
Bilag 2.2	Internationale standarder	81
	Bilag 3.Bionedbrydelighed	83
Bilag 3.1	Miljøer: typiske forhold for bionedbrydning	84

Bilag 4.Bionedbrydelighed og kinetik	88
Bilag 5.Bionedbrydelighed af specifikke plast/polymertyper	90
Bilag 5.1 Polyvinyl(alkohol)	90
Bilag 5.2 Polylaktid (PLA)	90
Bilag 5.3 Polyhydroxybutyrat (PHB)	92
Bilag 5.4 Polyhydroxybutyrat-co-valerat (PHBV)	93
Bilag 5.5 Biologisk nedbrydelige polymerer fra petrokemiske kilder	94
Bilag 5.6 Polybutylensuccinat (PBS)	95
Bilag 5.7 Polybutylenadipatterephthalat (PBAT)	95
Bilag 5.8 Polyethylenglycol (PEG)	95
Bilag 5.9 Cellulose-baserede biopolymerer	95
Bilag 5.10 Cellofan	95
Bilag 5.11 Stivelsesbaserede biopolymerer	96
Bilag 5.12 Proteinbaserede polymerer	96
Bilag 5.13 CO ₂ -baserede biopolymerer	97
Bilag 5.14 Andre biopolymerer	97
Bilag 6.Udkast til verifikationsprotokol	98
Bilag 6.1 Indholdsfortegnelse og parameterdefinition til testplan	105

Forord

Denne rapport dækker projektet "Kortlægning af markedet for bionedbrydelige haglskåle" gennemført i perioden september til december 2020. Projektet er udarbejdet for Miljøstyrelsen af Teknologisk Institut med Dansk Jagtakademi som underleverandør med ansvar for markeds-kortlægning, indkøb af prøver samt felttest af indkøbt ammunition.

Projektets deltagere var:

- Natanya Majbritt Louie Hansen (projektleder), Teknologisk Institut
- Peter Sommer-Larsen, Teknologisk Institut
- Nicolaj Ma, Teknologisk Institut
- Bodil Engberg Pallesen, Teknologisk Institut
- Mathias Andersen, Teknologisk Institut
- Andreas Peter Vestbø, Teknologisk Institut
- Niels Kanstrup, Dansk Jagtakademi

Projektet blev fulgt af Jesper Skovby Jørgensen fra Miljøstyrelsen og var finansieret af Miljøstyrelsen. Projektteamet har undervejs i processen været i dialog med Danmarks Jægerforbund og Danmarks Våbenhandlerforening.

Forkortelsesliste

FT-IR	Fourier-transform infrared spectroscopy
HDPE	Højdensitets polyethylen
LDPE	Lavdensitets polyethylen
PBAT	Polybutylenadipatterephthalat
PBS	Polybutylen Succinat
PE	Polyethylen
PHA	Polyhydroxyalkanoat (gruppebetegnelse)
PHB	Polyhydroxybutyrat
PHBV	Polyhydroxybutyrat-co-valerat
PLA	Polylaktid (Polylactic acid)
PP	Polypropylen
PVAC	Polyvinylacetat
PVAL	Poly(vinylalkohol)
TPS	Termoplastisk stivelse (thermoplastic starch)
WPC	Wood Polymer Composite

Sammendrag og konklusion

Resume

Nærværende projekt har til formål at kortlægge markedet for bionedbrydelige haglskåle i Danmark.

Projektet består af følgende dele: 1) Markedskortlægning 2) Felttest af haglskåle 3) Lovgivning og standarder inden for bionedbrydelighed 4) Teknisk kortlægning 5) Proof of concept forsøg for bionedbrydelighed af haglskåle 6) Verifikationsprotokol for bionedbrydelige haglskåle.

Markedskortlægningen har afdækket, at markedet for haglskåle i Danmark er komplekst og præget af mange udbydere af haglskåle og mange forskellige typer af materialer, ikke mindst varierende typer af plast. Der er udvalgt 16 typer af patronprodukter heraf 14 indeholdende haglskåle, som påberåber sig at være bionedbrydelige. De indkøbte haglskålsprodukter kan inddeles efter følgende kategorier 1) vandopløselige 2) solide 3) fiber-baserede 4) PE (reference). Ved FT-IR analyser er PVAL, PHA samt papir med PE-liner identificerede, mens data-blad viser PBAT som materiale for én type haglskåle.

Felttest med afskydning af 13 produkter indeholdende bionedbrydelige haglskåle viste, at indholdet af hagl og kvaliteten af disse ikke afviger fra traditionelle typer i antal, ensartethed og sfæriskhed. Ligeledes viste de fleste af produkterne tilstrækkelig ensartethed i udgangshastigheden. Skudbilledet målt på hagltæthed og -fordeling lå for de afprøvede produkter inden for generelt accepterede grænser.

Der er i projektet udarbejdet en oversigt over lovgivning og standarder inden for bionedbrydelighed, hvor TÜV Austria's mærkningsordning OK Biodegradable er udpeget til at være af særlig relevans, da testbetingelserne afspejler danske klimaforhold, dog vil de reelle nedbrydningstiderne være længere. I forhold til produktudvikling er den primære udfordring de lange testforløb, hvorfor en hurtig screeningsmetode efterlyses.

Den tekniske kortlægning har taget udgangspunkt i bionedbrydeligheden af haglskåle, hvor relevante miljøer mht. nedbrydning kan opdeles ift. gængse certificeringer i "Biodegradable Soil", "Biodegradable Water" og "Biodegradable Marine". Ingen af de indkøbte produkter er certificeret efter ovennævnte klasser, sandsynligvis fordi en haglskål vanskeligt vil kunne opnå en certificering som produkt pga. de relativt store godstykkelser. Der er kun identificeret vandopløselige haglskåle fremstillet af PVAL på det danske marked. PVAL bionedbrydes under de rigtige forhold, men ikke nødvendigvis fuldstændigt i den danske natur. Der er dog kun lille risiko for, at der dannes toksiske mellemprodukter under nedbrydningen af PVAL, ligesom PVAL ikke selv klassificeres som giftig.

Der er i den tekniske kortlægning udarbejdet et idékatalog over materialer, der potentiel kan anvendes til fremstilling af haglskåle. Disse er vurderet ud fra markedsmodenhed, forarbejdningsmuligheder, priser og egenskaber

Proof of concept forsøg med accelereret bionedbrydelighed af haglskåle i jord (tilpasset efter ISO14855/ISO17556 samt OECD301B) er gennemført med lovende resultater. Nedbrydning er accelereret ved at neddele haglskålene til <2 mm, mens forsøgene er gennemført ved hhv. 5 og 21 °C. Der er testet fire haglskåle af forskellige materialer; PE (reference), PVAL, PHA og papirfibre med PE-liner. Resultaterne ved begge temperaturer viste, at nedbrydning af PVAL og den papirbaserede haglskål var sammenlignelige med referencen (cellulose), mens der

næsten ingen nedbrydning var for PHA. Med udgangspunkt i de gennemførte nedbrydningsforsøg er der udarbejdet et udkast til en verifikationsprotokol. Denne indeholder forslag til forsøg samt opbygningen af en testrapport efter EU-ETV-standarden.

Konklusion

Markedskortlægning

Der er identificeret tre forskellige typer bionedbrydelige haglskåle indeholdt i mindst 14 forskellige patronprodukter, som er tilgængelige på det danske marked. Disse er fundet ved telefonisk eller e-mail kontakt med 11 våbenhandlere og importører i Danmark samt en producent i Spanien. Desuden er der aflagt fysisk besøg ved 7 våbenhandlere og importører i Danmark. Kortlægningen viser, at markedet for haglammunition er kompliceret bl.a. fordi patroner med identiske komponenter og ladning markedsføres under forskellige navne. Kortlægningen har derfor haft fokus på at identificere tilgængelige typer af haglskåle på det danske marked frem for en komplet oversigt over alle tilgængelige patronprodukter. Udbuddet af bionedbrydelige produkter er fortsat ret snævert i forhold til både materialer og dækning af kalibre, hvor 12/70 er det langt mest udbredte. Markedet er dog i hastig udvikling, og der kommer løbende nye produkter på markedet.

Der er kun ret begrænsede informationer tilgængelige om de bionedbrydelige haglskåles egenskaber, herunder nedbrydningstid og udgangsmateriale. For nogle produkter foreligger henvisning til europæiske standarder for bionedbrydelighed af de anvendte typer materiale i produktet. Markedskortlægningen viser endvidere, at der ikke findes danske fabrikanter af haglskåle, hvorfor en ændring i lovgivningen fra ikke bionedbrydelige til bionedbrydelige haglskåle ikke kan forventes at have en økonomisk konsekvens for danske arbejdspladser. Det konstateres ikke, at de produkter på det danske marked, der markedsføres som bionedbrydelige haglskåle, sælges til nogen voldsom overpris. Vi vurderer desuden, at producenter af patroner kan omstille produktionen af haglskåle til at bruge bionedbrydelige materialer uden væsentlige meromkostninger. Konklusionen på markedskortlægningen er, at markedet selv kan sikre en forsyningssikkerhed af bionedbrydelige haglskåle, samt at forbrugerne formentlig er villige til at betale en beskeden merpris.

Der er konstateret en stærkt stigende interesse for bionedbrydelige haglskåle både hos forbrugere og forhandlerne. Der hersker dog stor usikkerhed angående mærkning af produkterne og der er blandt de adspurgte interessenter et fremherskende ønske om afklaring af vilkår og kravspecifikation til produkter. Der er således stor opbakning i branchen til et skift mod mere miljøvenlige løsninger, men der mangler viden om, hvilke krav, der skal stilles til produkterne herunder nødvendige lovkrav.

Visuel analyse af de indkøbte haglskålsprodukter viste, at de fordelte sig således:

- Vandopløselig – 5 haglpatroner
- Solid (angivet bionedbrydelig) – 5 haglpatroner
- Fiber (papir) – 4 haglpatroner
- Solid (PE) – 2 haglpatroner – indkøbt som referencer

Der forelå ikke i alle tilfælde informationer angående materialesammensætning for de indkøbte prøver. FT-IR-analyse af prøverne blev derfor foretaget på Teknologisk Institut for at sikre forskellig kemisk sammensætning blandt de udvalgte prøver til gennemførelse af bionedbrydelighedsforsøgene. En komplet materialeanalyse af alle prøver ligger uden for rammerne af dette projekt.

Ved FT-IR analyse af ni af produkterne blev følgende materialer fundet:

- PVAL i en blød sprøjtestøbekvalitet
- PHA
- Papir med PE-liner
- PE (reference)

Der blev udvalgt en prøve for hver kategori til test for bionedbrydelighed. Efterfølgende blev en haglskål bestående af PBAT identificeret (materialesammensætning på baggrund af dataark).

Felttest

Der er gennemført felttest med 13 af de identificerede haglskålsprodukter indeholdende bionedbrydelige haglskåle (kaliber 12/70 med stålhagl). De repræsenterer de 4 kategorier af haglskåle, der indgår i den samlede analyse fordelt således:

- Vandopløselige bionedbrydelige (BIO-V): 4 fabrikater
- Solide bionedbrydelige (BIO-S): 4 fabrikater
- Fiberbaseret bionedbrydelige (BIO-F): 3 fabrikater
- Klassiske solide ikke-bionedbrydelige (PE): 2 fabrikater.

Felttesten fulgte en standardiseret metode og vurderede produkterne i forhold til antal hagl, vægt og sfæriskhed. Der blev gennemført test af udgangshastighed, hagltæthed og -fordeling. Testen omfattede ikke aspekter af våbenslitage, våbenbeskadigelse eller andre sikkerhedsmæssige forhold.

Indholdet af hagl og kvaliteten af disse afviger ikke fra traditionelle typer i antal, ensartethed og sfæriskhed. For en enkelt type (BIO-V) observeredes, at op til seks hagl sad tilbage i haglskålen efter affyring. Dette er u hensigtsmæssigt både i forhold til ballistik og sikkerhed, men problemet er kendt fra andre typer af haglskåle, herunder også PE-haglskåle.

For de fleste fabrikater synes udgangshastigheden at opnå tilstrækkelig ensartethed, men testen peger i retning af, at nogle typer har stor variation. Her kan være behov for produktudvikling, da testen indikerer, at udgangshastigheden ikke for alle lever op til de danske lovkrav (Bekendtgørelse om våben og ammunition der må anvendes til jagt m.v.¹) eller til de niveauer, der oplyses af fabrikanterne. Interviews og samtaler med våbenhandlere og jægere indikerer dog, at de eksisterende patroner med bionedbrydelige haglskåle generelt lever op til jægerens forventninger i forhold til praktisk anvendelse.

De nye typer af bionedbrydelige haglskåle er forskellige i opbygning og i materialernes soliditet, hvilket dog ikke lader til at have nogen betydelig indflydelse på de ballistiske egenskaber. Dette åbner for et bredt spektrum af materialer, hvor hensynet til de miljømæssige ulemper ved spredning i naturen kan vægtes højt i forhold til de ballistiske egenskaber.

Lovgivning og standarder inden for bionedbrydelighed

Plastmaterialer, som potentielt skal anvendes til fremstilling af haglskåle, er underlagt samme lovgivning uanset om de er bionedbrydelige eller ej. EU-kommissionens engangsplastdirektiv 2019/904 har fokus på de 10 hyppigst fundne engangsartikler af plast samt fiskeriredskaber af plast, der tilsammen udgør ca. 70% af de affaldsgenstande, som findes på de europæiske strande. Haglskåle indgår ikke på direktivets liste af restriktioner, medmindre disse fremstilles af oxo-nedbrydelig plast.

For specifik anprisning om komposterbarhed, skal produkter påvises at være bionedbrydelige, og fx ved industriel komposterbarhed være certificeret efter den harmoniserede standard EN 13432/EN 14995, som skal gennemføres af et uafhængigt tredjepartslaboratorie. Plastikhaglskåle, der opfylder kravene, kan ikke antages at blive nedbrudt under danske forhold, da de høje temperaturer brugt i bionedbrydelighedsprotokollen ikke kan forventes at reflektere de betingelser, der forekommer i den danske natur.

Der findes en række mærkningsordninger, som er relevante for materialer til haglskåle i plast, hvor testforholdene i de tilknyttede standarder ikke anvender accelererede forsøg ved forhøjede temperaturer. Det er især TÜV Austria's mærkningsordning OK Biodegradable, som anvender forsøgsbetingelser, der er relevante for haglskåle afskudt i den danske natur. Fra

¹ <https://www.retsinformation.dk/eli/lta/2016/923>

denne mærkningsordning er især "Biodegradable Soil" (ISO 17556) og "Biodegradable water" (EN 14987) af relevans, idet der her opereres med temperaturer på 20-25 °C, hvilket afspejler de klimatiske forhold i Danmark i sommermånederne. Ligeledes er "Biodegradable marine" af relevans i forhold til at en del jagt med hagl foregår i marint miljø, hvor test foregår ved 30 ± 2°C. Den primære udfordring for denne mærkningsordning er dog det omfattende tidsperspektiv, hvor "Biodegradable water" kan gennemføres på 56 dage, tager de øvrige test 6 måneder ("Biodegradable marine") og 2 år (Biodegradable soil). Der er således behov for en hurtig screeningsmetode til at hjælpe producenterne af bionedbrydelige haglskåle med at komme hurtigere på markedet med deres produkter.

Teknisk kortlægning

Kortlægningen har set på bionedbrydeligheden af bioplast som et element i en miljøtilpasning af haglskåle, som efterlades i den danske natur. Et andet element er opløseligheden af plasten. Forholdene i den danske natur varierer efter hvilke terræntyper, jagten foregår i. Set i et jagtperspektiv skelnes i rapporten mellem "Agerjord", "Skov", "Tørt græsland", "Vådt græsland", "Indlandsvande", "Lavvandede fjorde" og "Hav". Set i et perspektiv af gængse certificeringer for bionedbrydelighed oversættes disse til klasserne "Biodegradable Soil", "Biodegradable Water" og "Biodegradable Marine". Der er ud fra det danske vildtudbytte og et jagtfagligt skøn foretaget en kvantitativ vurdering af skudafgivelse og dermed spredning af haglskåle i disse terræntyper. Mere end 1/3 af jagten vurderet ud fra skudafgivelse foregår på agerjord, hvor certificering i henhold til "Biodegradable Soil" er relevant. Ca. 1/3 af jagten foregår ved søer, vandløb og lavvandede fjorde, hvor certificering i henhold til "Biodegradable Water" og "Biodegradable Marine" er relevant. Den sidste knap en tredjedel foregår først og fremmest i skov og på græsland og en mindre del i havmiljø.

Bionedbrydelighed

Ingen af de undersøgte haglskåle er certificeret efter én af de ovennævnte tre klasser. Ved anprisning af bionedbrydelighed refereres til materialets egenskaber. Typisk vil bionedbrydelighed af et materiale været certificeret for en relativ tynd folie. Haglskålens kraftige dimensioner vil medvirke til, at den nedbrydes væsentlig langsommere end en folie. En haglskål vil derfor vanskeligt kunne opnå en certificering efter kravene i én af de tre klasser. Et materiale eller en folie, der nedbrydes i laboratorieforsøg gældende for certificeringen efter én af de nævnte klasser, vil også nedbrydes under forhold i den danske natur – men langsommere grundet svingninger i årstemperaturen. Det estimeres, at svingningerne i årstemperaturen nedsætter nedbrydningshastigheden 3-5 gange. Det betyder i praksis, at et produkt, der netop nedbrydes inden for den tilladte grænse på 2 år for "Biodegradable Soil" kan være op til 10 år om at blive nedbrudt i jorden i den danske natur.

Jagt forgår fortrinsvis fra efterår til udgangen af januar. Der vil derfor typisk ikke ske megen bionedbrydning før den efterfølgende sommerperiode. Undervejs i bionedbrydningen vil der næsten sikkert for alle typer af bionedbrydelig plast dannes plastfragmenter, der kan karakteriseres som mikroplast.

Især plast af typerne PHA (her i blandt PHB og PHBV) samt termoplastisk stivelse opfylder kravene til én af de tre certificeringer. Alle disse tre plasttyper kan fås i en kvalitet, der kan anvendes til fremstilling af haglskåle ved sprøjttestøbning. Leverandøren af PBAT arbejder på at markedsføre en kvalitet, der kan certificeres efter "Biodegradable Soil".

Vandopløselige plasttyper

Der er kun identificeret vandopløselige haglskåle fremstillet af PVAL på markedet. Det må forventes, at PVAL haglskåle opløses væsentlig hurtigere i den danske natur end andre typer plast nedbrydes. PVAL bionedbrydes under de rigtige forhold, men ikke nødvendigvis fuldstændigt i den danske natur. Der er kun lille risiko for, at der dannes toksiske mellemprodukter under nedbrydningen af PVAL ligesom PVAL ikke selv klassificeres som giftig.

Det er identificeret, at i ét patronmærke er haglskålen fremstillet af PVAL tilsat så meget slip / glidemiddel at det kan ændre både opløselighed og bionedbrydelighed. Kun én leverandør af en PVAL-råvare i en sprøjtestøbekvalitet er identificeret.

Proof of concept forsøg for bionedbrydelighed af haglskåle

Der er gennemført en række forsøg med bionedbrydelighed i jord med en forsøgsgang tilpasset standarderne ISO14855/ISO17556 samt OECD301B for at påvise bionedbrydelighed efter kort tid. For at accelerere nedbrydningen er haglskålene neddelt således, at et større overfladeareal er tilgængeligt, hvilket fremskynder nedbrydningen. Forsøgene er gennemført ved hhv. 5 og 21 °C. Der er testet fire haglskåle af forskellige materialer; PE (reference), PVAL, PHA og papirfibre med PE-liner.

Resultater efter 28 dage viser nedbrydning af PVAL med omtrent samme hastighed som for referencen cellulose ved standard temperatur, en smule lavere nedbrydningshastighed for papirbaseret haglskålmateriale og meget langsom nedbrydningshastighed for PHA. Ved 5 °C er der samme tendens, men nedbrydningsgraden er reduceret med en faktor 2.4-4.6.

Verifikationsprotokol for bionedbrydelige haglskåle

Der er med afsæt i de gennemførte nedbrydningsforsøg udarbejdet et udkast til en verifikationsprotokol, som kan anvendes til at foretage en hurtig screening af bionedbrydelighed for et materiale tiltænkt fremstilling af bionedbrydelige haglskåle. I udkastet er der redegjort for, hvilke elementer der skal være indeholdt i en verifikationsprotokol og der er fremsat et forslag til forsøgsopsætning og -gennemførelse. Der er ligeledes fremsat forslag til opbygningen af en testrapport, som kan benyttes til at verificere nye bionedbrydelige haglskåle efter EU-ETV-standard. Metoden, der foreslås benyttet til verifikationen, er delvist afprøvet under "proof of concept" forsøget med gode resultater som en del af nærværende kortlægning. Resultaterne fra en verifikation kan benyttes til at estimere nedbrydningstiden af en haglskål under danske forhold.

Overordnet konklusion på projektet

Det konkluderes, at der er patroner tilgængelige på det danske marked, som vil nedbrydes, opløses eller bindes til jordkolloider i naturen. Det kan på det nuværende grundlag ikke afgøres om haglskålmaterialet fuldstændigt nedbrydes, eller hvor lang tid nedbrydningen tager i de forskellige miljøer.

Både litteraturstudier og laboratorieforsøg peger på, at haglskåle fremstillet af PVAL både vil nedbrydes og opløses i alle terræntyper, som jagten foregår i. Det kan ikke afgøres om nedbrydningen forløber fuldstændigt, men regn forventes delvist at nedvaske PVAL haglskåle, der spredes på land. I vandmiljø forventes PVAL haglskåle at opløses fuldstændigt.

Litteraturstudiet peger på at haglskåle af PHA også vil kunne nedbrydes i dansk natur, ligeledes også TPS og papirbaserede haglskåle. De accelererede nedbrydningsforsøg indikerer også denne mulighed for en papirbaseret haglskål, mens det ikke er tilfældet for den undersøgte PHA-baserede haglskål.

En bionedbrydelig plast med et relativt højt indhold af korte plantefibre vil være et alternativt, der kan sikre hurtig bionedbrydning og justerbar massefylde.

En haglskål fremstillet ved sprøjtestøbning fra en papirpulp med en vandopløselig binder har potentialet for meget hurtig disintegration af haglskålen og efterfølgende hurtig nedbrydning i naturen.

Summary and conclusion

Summary

The present project aims to map the market for biodegradable shotgun cups/cartridge wads (hereafter referred to as "wads") in Denmark.

The project consists of the following parts: 1) Market mapping 2) Field testing 3) Legislation and standards relevant for biodegradability 4) Technical mapping 5) Proof of concept experiments for biodegradability of wads 6) Verification protocol for biodegradable wads.

The market mapping has shown that the market for wads in Denmark is complex and comprised of many providers of wads and many different types of materials, including various types of plastics. 16 types of cartridge products have been selected, of which 14 contain wads claiming to be biodegradable. The purchased wad products can be divided into the following categories 1) water-soluble 2) solid 3) fiber-based 4) PE (reference). PVAL, PHA and paper with PE-liner have been identified through FT-IR analysis, while the data sheet of one product disclosed PBAT as the material.

Field testing of 13 cartridge products containing biodegradable wads showed that the number of shot pellets and the quality of these do not differ from traditional types in quantity, uniformity or sphericity. Likewise, most of the products showed appropriate uniformity in muzzle velocity. Shot cloud pattern tests of shot density and distribution were within the generally accepted limits for the tested products.

The project has prepared an overview of legislation and standards within biodegradability, where TÜV Austria's labeling scheme OK Biodegradable has been identified as being of particular relevance, as the test conditions reflect Danish climate conditions, although actual biodegradation will be slower. In relation to product development, the primary challenge is the prolonged duration of the test schemes, which necessitates a faster screening method.

The technical mapping has been focused on the biodegradability of wads, where relevant environments in terms of degradation can be divided according to current certifications in "Biodegradable Soil", "Biodegradable Water" and "Biodegradable Marine". None of the purchased products are certified according to the above classes, most likely because a certification would be difficult to obtain for a wad as a finished product due to the relatively large material thicknesses. PVAL-based wads are the only water-soluble wads, which have been identified on the Danish market. PVAL is biodegradable under the right conditions, but not necessarily completely in nature in Denmark. However, there is only a small risk that toxic intermediates are formed during the degradation of PVAL, while PVAL is likewise not classified as toxic. In the technical mapping a catalog of ideas has been prepared covering materials that can potentially be used for the production of biodegradable wads. These have been assessed on the basis of market maturity, processing options, prices and technical properties.

Proof of concept experiments with accelerated biodegradability of wads in soil (adapted to ISO14855 / ISO17556 and OECD301B) have been carried out with promising results. Degradation was accelerated by milling the wads to <2 mm, while the experiments were carried out at 5 and 21 °C, respectively. Four wads of different materials have been tested: PE (reference), PVAL, PHA and paper fiber-based with PE liner. The results at both temperatures showed that degradation of PVAL and the paper-based wad was comparable to the reference (cellulose), while there was almost no degradation for PHA. A draft verification protocol has

been prepared based on the performed degradation experiments. This contains an outline for experiments as well as the structure of a test report according to the EU-ETV standard.

Conclusion

Market mapping

Three different types of biodegradable shotgun cups/cartridge wads (hereafter referred to as "wads") have been found in at least 14 different cartridge products available on the Danish market. These were found by telephone or e-mail contact with 11 gun stores (ammunition retailers) and ammunition importers in Denmark as well as a manufacturer in Spain. Additionally, physical visits have been made to 7 gun stores and ammunition importers in Denmark. The market for shotgun ammunition is complicated, among other things because cartridges with identical components and charges are marketed under different names. The survey has therefore focused on identifying available types of wads on the Danish market rather than a complete overview of all available cartridge products. The range of biodegradable products is still limited in terms of both materials and coverage of calibers, where 12/70 by far is the most widespread. However, the market is developing at a rapid pace and new products are constantly being introduced to the market.

Fairly limited information is available on the properties of biodegradable wads, including degradation time and material composition. Some products refer to European standards for biodegradability relevant for the material type of the product in question. The market mapping also shows that there are no Danish manufacturers of wads, which is why a change in the legislation from non-biodegradable to biodegradable wads is not expected to have an economic impact on Danish workplaces. Cartridge products on the Danish market with wads marketed as biodegradable are sold at slightly higher prices. We estimate that manufacturers of cartridges can switch to use wads from biodegradable materials without this being extremely costly. The conclusion of the market mapping is that the market can ensure a supply of biodegradable wads and that consumers probably are willing to pay a modest additional price for these products.

There has been a significant increase in the interest for biodegradable wads among both consumers and retailers. However, there is much uncertainty regarding the labeling of the products and there is an apparent need among the targeted stakeholders for clarification of terms and specification requirements for the products. Thus, there is obvious support in the industry for a shift towards more environmentally friendly solutions, but there is a lack of knowledge regarding necessary requirements, including crucial legal requirements.

Visual inspection of the purchased wad products showed that they were distributed as follows:

- Water soluble - 5 shotgun cartridges
- Solid (biodegradable) - 5 shotgun cartridges
- Fiber (paper) - 4 shotgun cartridges
- Solid (PE) - 2 shotgun cartridges - purchased as references

Information on the material composition of the purchased samples was not available in all cases. FT-IR analysis of the samples was therefore performed at the Danish Technological Institute to ensure different chemical composition of the samples selected for the biodegradability tests. A complete material analysis of all samples is outside the scope of this project.

The following materials were found by FT-IR analysis of nine of the products:

- PVAL in a soft injection mold quality
- PHA
- Paper with PE liner
- PE (reference)

A sample from each category was selected for biodegradability testing. Subsequently, a wad consisting of PBAT was identified (material composition based on data sheets).

Field testing

Field tests have been carried out with 13 of the identified wad products containing biodegradable wads (caliber 12/70 with steel shot). They represent the 4 categories of wads included in the overall analysis distributed as follows:

- Water-soluble biodegradable (BIO-V): 4 products
- Solid biodegradable (BIO-S): 4 products
- Fiber-based biodegradable (BIO-F): 3 products
- Classic solid non-biodegradable (PE): 2 products

The field test followed a standardized method and assessed the products in relation to the number of shot pellets, their weight and sphericity. Tests of muzzle velocity ($V_{1,5}$) and shot cloud pattern (density and distribution) were performed. The test did not cover aspects of wear or damage of the used weapons or other safety issues.

The number of shot pellets and the quality of these did not differ from traditional types in number, uniformity and sphericity. For a single type (BIO-V), it was observed that up to six shot pellets remained in the wad after firing. This is inappropriate both in terms of ballistics and safety, but the problem is known from other types of wads including PE types.

For most brands, the muzzle velocity seems to achieve sufficient uniformity, but the test also shows that some types exhibit considerable variation. Product development may be needed here, as the test indicates that in some cases the muzzle velocity did not live up to the Danish legal requirements or to the specifications stated by the manufacturers. However, interviews and discussions with arms dealers and hunters, indicated that the existing cartridges with biodegradable wads generally live up to expectations in terms of performance.

Although the new types of biodegradable wads differ in structure and solidity of the materials, this does not seem to have any significant influence on the ballistic properties. Thus, the range of potential materials widens and the consideration of the environmental impact of disposal in nature can be weighted higher than the ballistic properties.

Legislation and standards relevant for biodegradability

Plastic materials that could potentially be used to make wads are subject to the same legislation whether they are biodegradable or not. The EU Commission's disposable plastic directive 2019/904 focuses on the 10 most frequently found disposable plastic articles as well as plastic fishing gear, which together make up approx. 70% of the waste found on European beaches. Wads are not included in the Directive's list of restrictions unless they are made of oxo-degradable plastic.

For specific claims of compostability, products must be demonstrated to be biodegradable, and certified according to the harmonized standard EN 13432 / EN 14995, which must be carried out by an independent third-party laboratory. Plastic wads that meet the requirements cannot be assumed to decompose under Danish climate conditions, as the high temperatures used in the biodegradability protocol do not reflect the conditions found outdoors in Denmark. There exists a number of certification schemes and labels relevant for plastic wads, where the test conditions in the associated standards do not use accelerated tests at elevated temperatures. In particular TÜV Austria's label "OK Biodegradable" uses experimental conditions that are relevant for wads fired in the Danish environment. From this labeling scheme, "Biodegradable Soil" (ISO 17556) and "Biodegradable water" (EN 14987) are particularly relevant, as operation temperatures are 20-25 ° C, which reflects the climatic conditions in Denmark during the summer months. Likewise, "Biodegradable marine" is of relevance since a significant amount shotgun hunting takes place in marine environments, and the related testing takes place at 30 ± 2 ° C. The primary challenge for this labeling scheme, however, is the time-consuming test regime. While "Biodegradable water" can be completed in 56 days, the other tests take 6 months ("Biodegradable marine") and 2 years ("Biodegradable soil"). Thus, there is a need for a rapid screening method to help the manufacturers of biodegradable wads to enter the market faster with their products.

Technical mapping

The survey has looked at the biodegradability of bioplastics as an element in an environmental adaptation of wads, which are left in the Danish nature. Another element is the solubility of the plastic. The conditions in the Danish nature vary according to the types of terrain, where shot-gun hunting takes place. From a hunting perspective and in this report, a distinction is made between "Arable land", "Forest", "Dry grassland", "Wet grassland", "Inland waters", "Shallow fjords" and "Marine". Regarding current certifications for biodegradability, these are translated into the classes "Biodegradable Soil", "Biodegradable Water" and "Biodegradable Marine". Based on reported game yields and estimated quantity of fired shots an assessment of the distribution of wads on the different types of terrain has been performed. More than 1/3 of hunting with shotguns in Denmark takes place on arable land, where certification according to "Biodegradable Soil" is relevant. Approx. 1/3 of hunting takes place near lakes, streams and shallow fjords, where certification according to "Biodegradable Water" and "Biodegradable Marine" is of relevance. The last fraction (almost a third) takes place primarily in forests and on grasslands and a smaller part in the marine environment.

Biodegradability

Of the examined wads none are certified according to any of the above mentioned three biodegradability classes. Biodegradability is claimed with reference to the properties of the material. Typically, the biodegradability of a material will be certified for a relatively thin film. The dimensions (thick walls) of the wad will give a significantly slower degradation than for a foil of the same material. It will therefore be difficult to obtain a certification for a wad according to the requirements of one of the three classes. A material or foil that decomposes in laboratory tests related to the certification according to one of the mentioned classes will also decompose in the Danish environment - but more slowly due to fluctuations in the annual temperature. It is estimated that the fluctuations in annual temperature reduce the decomposition rate 4-5 times. In other words, a product that decomposes just within the 2-year limit according to "Biodegradable Soil" can be up to 10 years to decompose on Danish farmland.

Hunting takes place mainly from autumn to the end of January. Therefore, biodegradation will typically be limited before the subsequent summer period. During biodegradation plastic fragments that can be characterized as microplastic will almost certainly be formed for all types of biodegradable plastic.

In particular, plastics of the types PHA (here including PHB and PHBV) as well as thermo-plastic starch meet the requirements for one of the three certifications. All these three types of plastic are available in a quality that can be used to make wads by injection molding. The supplier of PBAT is working on marketing a quality of material that can be certified according to "Biodegradable Soil".

Water-soluble plastics

Only water-soluble wads made of PVAL are identified on the Danish market. It is expected that PVAL wads will dissolve significantly faster in Danish nature than other types of plastic decompose. PVAL is biodegradable under the right conditions, but not necessarily completely under Danish climate conditions. There is only a small risk that toxic intermediates are formed during the degradation of PVAL, likewise PVAL is not classified as toxic.

One cartridge with a PVAL wad contained a significant amount of slip agent/lubricant, which can change both solubility and biodegradability. Only one supplier of PVAL raw material of injection molding quality has been identified.

Proof of concept experiments for biodegradability of wads

A number of biodegradability tests have been carried out in soil with a test run adapted to the standards ISO14855 / ISO17556 and OECD301B to detect biodegradability within a short time. To accelerate the degradation, the wads are milled yielding a larger surface area thereby accelerating the degradation. The experiments were carried out at 5 and 21 ° C, respectively.

Four wads of different materials have been tested: PE (reference), PVAL, PHA and paper fibers with PE liner.

Results after 28 days show degradation of PVAL to be similar to the reference cellulose material at standard temperature. Degradation of paper-based wad material is at a slightly lower but comparable level, while only very low degradation of PHA is found. At 5 °C the same trend is seen, but the degree of degradation is reduced by a factor of 2.4-4.6.

Verification protocol for biodegradable wads

Based on the degradation experiments carried out, a draft verification protocol has been prepared, which can be used for rapid screening of biodegradability for a material intended for the production of biodegradable wads. The draft outlines the elements that must be included in a verification protocol and furthermore a proposal has been made for experimental setup and implementation. Suggestions have also been made for the outline of a test report, which can be used to verify new biodegradable wads according to the EU-ETV standard. The method proposed for the verification has been partially tested with good results as part of the work on this project in the proof of concept experiments. The results from a verification can be used to estimate the degradation time of a wad under Danish climate conditions.

Overall conclusion of the project

It has been determined that there are wads available on the Danish market that will decompose, dissolve or bind to soil colloids in nature. Based on the currently available data, it is not possible to determine, whether the wad materials will be completely degraded, or how long the degradation will take in the different environments.

Both literature studies and laboratory experiments indicate that wads made of PVAL will both decompose and dissolve in all types of environment relevant for shotgun hunting. In aquatic environments, PVAL wads are expected to dissolve completely.

The literature study indicates that wads of PHA can also be degraded in the Danish environment, which is furthermore applicable to TPS and paper-based wads. The accelerated degradation experiments also indicate this possibility for a paper-based wad, while this was not the case for the specific PHA-based wad of the study.

A biodegradable plastic with a relatively high content of short plant-based fibers will be an alternative that can ensure rapid biodegradation and adjustable density.

A wad made by injection molding from a paper pulp with a water-soluble binder has the potential for very rapid disintegration of the wad and subsequent rapid degradation in nature.

1. Indledning

1.1 Formål

Nærværende rapport er udarbejdet i projektet "Kortlægning af markedet for bionedbrydelige haglskåle". Formålet er at indsamle viden om markedet for både bionedbrydelige og ikke-nedbrydelige haglskåle og haglpatroner i Danmark. Resultater af undersøgelsen skal kunne benyttes som fagligt grundlag ifm. udarbejdelse af bekendtgørelse om forbud mod brug af ikke bionedbrydelige haglskåle. Kortlægningen skal indsamle viden om udbredelsen af bionedbrydelige haglskåle på det danske marked og skal ligeledes afdække, om der er økonomiske konsekvenser ved et forbud mod ikke bionedbrydelige haglskåle. En teknisk kortlægning skal redegøre for, hvilke materialer der i dag anvendes til haglskåle og med udgangspunkt i materialegenskaberne for disse, skal alternative materialer til haglskåle identificeres. Relevant lovgivning inden for bionedbrydelighed samt tilhørende standarder skal kortlægges. Afslutningsvis vil nedbrydningsforsøg tilpasset efter eksisterende standarder blive gennemført som et "proof of concept" af en metode til hurtig screening af bionedbrydelighed under forhold relevante for det danske klima.

1.2 Baggrund for undersøgelsen

Haglpatroner til jagt indeholder to stykker plast; et patronhylster og en haglskål. Haglskålene, som skydes ud sammen med haglene, samles sjældent op i forbindelse med jagt, da de ligger 20-40 m fra skytten. Haglskålen efterlades derfor i naturen, og det estimeres, at dette medfører ca. 20-30 tons plastik i naturen om året (Regeringen 2018).

Der er derfor et ønske om, at haglskåle produceres i et materiale, som nedbrydes når det ender i naturen. Der eksisterer allerede produkter på markedet, som er bionedbrydelige, men der er en manglende viden omkring, hvordan de nedbrydes i den danske natur, og hvad de nedbrydes til. Der mangler endvidere viden om, hvilke materialer der er mest egnede til nedbrydning i den danske natur samt om der findes bedre alternativer.

1.3 Afgrænsning

Der er i projektet gennemført en markedsundersøgelse af tilgængelige produkter på det danske marked samt praktiske tests af indkøbte produkter. Begge aktiviteter har været afhængige af input fra andre aktører uden for projektet, hvor der kun har været muligt at få tilbagemeldinger fra et begrænset antal våbenhandlere og importører. Der er i mindre grad taget kontakt til udenlandske aktører. Der er gennemført bionedbrydelighedstest efter en tilpasset standard af udvalgte produkter for at påvise anvendeligheden til hurtig screening af produkter. Det har inden for den relativt korte tidsramme afsat til projektet ikke været muligt at gennemføre længevarende nedbrydelighedstests.

2. Markedskortlægning

2.1 Formål

Kortlægningen har til formål at afdække udbredelsen af patronprodukter med bionedbrydelige haglskåle på det danske marked herunder antallet af produkttyper og tilgængelige informationer for disse. Det skal desuden undersøges, hvorvidt en udfasning af de nuværende ikke-bionedbrydelige haglskåle vil få en økonomisk konsekvens for danske virksomheder.

2.2 Baggrund

Civil anvendelse af skydevåben omfatter sportsskydning og jagt, hvor begge aktiviteter indebærer et vist omfang af træning. Mens sportsskydning og træning i skydning generelt foregår enten indendørs eller på lukkede baneanlæg, finder jagt i sagens natur sted, der hvor der findes vildt. Hvilket vil sige både i helnatur (fx søer, hav- og kystområder), i seminatur (fx skove og ekstensivt dyrkede landbrugsområder) samt på intensivt dyrkede landbrugsarealer.

Ved affyring af skydevåben spredes ammunitionsdele i det omgivende miljø. Ved riffelskydning gælder dette riffelprojektil, der normalt vejer mellem 5 og 11 g og overvejende er fremstillet af bly. Ved haglskydning spredes både haglene (ca. 30 g) og den pakning, der ligger mellem krudtladningen og haglene (se figur 1). Haglene har oprindeligt været fremstillet af bly, men i dag er der i Danmark et forbud mod anvendelse m.v. af haglpatroner med blyhagl, og der anvendes derfor primært stålhagl.



FIGUR 1. Tværsnit af en haglpatron

Oprindeligt anvendte man en pakning ("forladningen") bestående af skiver eller propper af filt, læder, kork og papir/pap til at adskille krudtet fra haglene. I 1960'erne opdagede man, at man kunne minimere slid på geværløbet med at lægge en tynd film af polyethylen ind til beskyttelse af løbet². Siden hen har man introduceret haglskåle, der opfylder flere funktioner:

- slutter tæt til jagtgeværets løb, så al trykket anvendes til at drive haglene frem
- beskytter bløde hagl (fx bly) mod deformering på deres vej ud gennem løbene
- beskytter mod slid fra hårde hagl (fx stål) på geværløbet

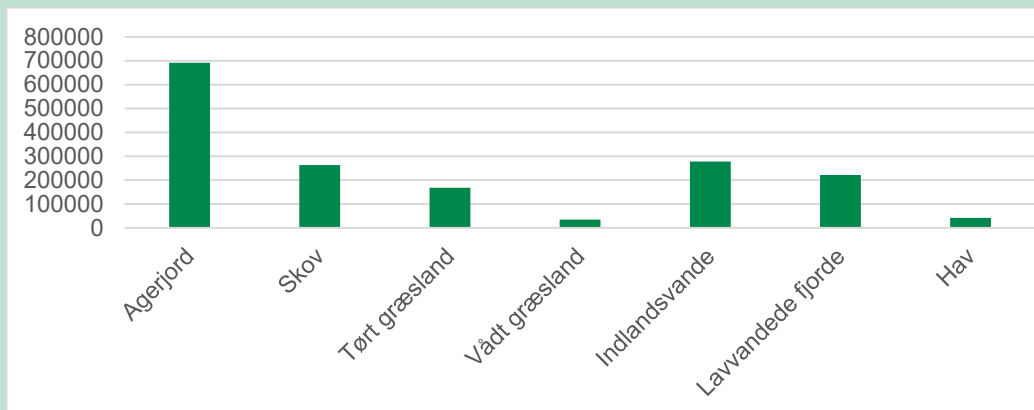
² https://projects.nfstc.org/firearms/module05/fir_m05_t06_09_a.htm

Haglskålen består overordnet af 3 dele: 1) En forende i form af en skål til haglene, 2) et midterstykke, der ses i mange forskellige designs (dog ikke i alle typer), og har til formål at være støddabsorberende så haglene ikke deformeres, og 3) en omvendt skål forneden, der dækker krudtet og sikrer, at krudtet er helt adskilt fra haglene. Sidstnævnte sørger også for at danne en forsegling til geværløbet, så der ikke slipper gas rundt om den, hvorved tryk går tabt med dårligere skudeffektivitet til følge.

Haglskålene har 3-6 slidser for enden, der går et par cm ned gennem cylinderen. Når haglskålen sammen med hagl skydes ud af geværløbet, åbner disse "vinger" sig og sørger for at bremse skålen, mens haglene flyver videre. Vingernes gradvise åbning er designet til at holde haglene sammen en kort tid, hvorefter der sker en vis spredning af haglene. Mens spredning af haglene øger chancen for at ramme målet, vil for stor spredning forårsage, at hagltætheden bliver utilstrækkelig og effektiviteten dermed reduceres. Skiver og propper af papir og fibre bruges stadig i dag i patroner med bløde hagl (f.eks. bly-hagl i England), særlig pga. stigende miljøbevidsthed til trods for deformering af hagl og slitage på geværet.

Plasthaglskåle anvendes både i bly- og stålhaglpatroner, dog anvendes blypatroner ikke i Danmark. En PE-haglskål i kaliber 12/70 vejer ca. 3 g. Det samlede årlige, globale forbrug af haglpatroner (både sportsskydning og jagt) er estimeret til ca. 3 milliarder stk., hvilket potentielt svarer til spredning af 10.000 tons plast. I Storbritannien er det skønnet, at hvis alle haglskåle afskudt under jagt var af plast, ville dette svare til 500 tons plast (Lead Ammunition Group, 2015).

Udledningen af plast ved jagt i Danmark er beregnet til 20-30 tons årligt (Regeringen 2018). Som en del af nærværende studie er foretaget en vurdering af fordelingen af spredningen af haglskåle i forskellige naturlige miljøer. Dette er sket på grundlag af det indberettede vildtudbytte for seneste jagtsæson (2019/2020), hvor der for hver vildtart, der nedlægges med hagl, ud fra et generelt kendskab til jagt, er foretaget et skøn over, i hvilken naturtype arten nedlægges. Det samlede resultat fremgår af Figur 2 og Tabel 1, og beregningsgrundlaget er indsat i Bilag 1. For at konvertere til spredningen af plast fra haglskåle skal indregnes et skudforbrug på 3-5 patroner per nedlagt stykke vildt.



FIGUR 2. Fordeling af vildt nedlagt med hagl i forskellige terræntyper i Danmark baseret på indberettet vildtudbytte fra jagtsæsonen 2019/2020 og et jagtfagligt skøn. Anslåede data for alle terræntyper se også Tabel 1, hvor data er samlet i færre kategorier. Det samlede anslåede udbytte af vildt nedlagt med hagl var 1.699.800.

Sæsonmæssigt finder den langt overvejende del af udledning af haglskåle til naturlige miljøer sted i efterår og vinter. Blandt de vildtarter, der er omfattet af mest intensiv jagt og dermed spredning af haglskåle, hører ringduer, som nogen grad reguleres i sensommeren (august) og

jages jævnt fordelt i efterår og vinter (ind til udgangen af januar). Hovedparten af udbyttet af svømmeænder nedlægges formentlig tidligt på efteråret (september), men ligeledes senere på året (jagttid hele januar med i marine områder). Fasan, som er den hyppigst nedlagte art, og som primært jages i agerlandet, har jagttid fra oktober til januar, og det skønnes, at november er den måned, hvor der nedlægges flest fasaner. En vurdering af umiddelbar nedbrydning i det naturlige miljø bør således tage udgangspunkt i klimatiske og andre faktorer (fx temperatur), der svarer til efterår og vinter.

TABEL 1. Inddelingen af vildtudbyttet (2019/2020) i terræntyper som i Figur 2 og samlet i færre kategorier

Terræntype	Terræntype – hovedkategori	Vildtudbytte (% af total)
Agerjord	Agerjord	41
Skov	Tørt terrestrisk	25
Tørt græsland		
Vådt græsland	Vådt terrestrisk	2
Indlandsvande	Akvatisk	32
Lavvandede fjorde		
Hav		

Til trods for, at udledningen af plast til det naturlige miljø fra jagtammunition har fundet sted over de seneste mange årtier, har der været begrænset offentlig fokus på denne type forurening. Emnet har været berørt videnskabeligt, fx i en undersøgelse gennemført af rådgivningsfirmaet GameConsult i 1991 i samarbejde med Teknologisk Institut og finansieret af Miljøstyrelsen (Kanstrup & Hartmann, 1991). Dette studie konkluderede, at det er muligt at fremstille stålhagpatroner uden plastkomponenter. Dansk Jagtakademi og Aarhus Universitet gennemførte med støtte fra 15. Juni Fonden i 2017-2018 en undersøgelse af omfanget af plastaffald fra strand- og havjagt (Kanstrup & Balsby, 2018). Undersøgelsen konkluderede, at omfanget af plastforurening fra jagtammunition er et betydeligt problem i forhold til både æstetik, jagtens image, og i form af et egentligt bidrag til plast i det marine miljø. Den anbefalede, at myndigheder og organisationer iværksætter en kampagne for at begrænse spredningen af patronhylstre samt stimulere udviklingen og anvendelsen af plastfri og/eller miljøneutrale haglskåle. Undersøgelsen affødte, at Danmarks Jægerforbund sammen med bl.a. Danmarks Våbenhandlerforening siden har arbejdet på en plan for udfasning af ikke-bionedbrydelige haglskåle (Høegh, 2018). Spørgsmålet om plasthaglskåle indgår som et selvstændigt initiativ i regeringens plastikhandlingsplan (Regeringen 2018). I Storbritannien står en række jagtorganisationer bag en anbefaling af udfasning af plasthaglskåle inden for en 5-årig periode (The British Association for Shooting and Conservation et al., 2020). Der er således over de seneste to år kommet betydelig fokus på emnet både i Danmark og udlandet.

Den øgede opmærksomhed er også udmøntet mere konkret, idet jagtudbydere (både i Danmark og Storbritannien) kræver anvendelse af bionedbrydelige haglskåle. Dette har skærpet efterspørgslen og dermed udviklingen og udbuddet af produkter med bionedbrydelige haglskåle.

2.3 Kortlægning af markedet

2.3.1 Metode

Der har været anvendt følgende fremgangsmåder i undersøgelsen:

- Elektronisk spørgebrev til danske våbenhandlere.
- Interviews (besøg eller telefonisk) med forhandlere og importører af jagtammunition.

- Internetsøgning på danske og udenlandske portaler mhp. på analyse af markedet for bionedbrydelige haglskåle og bevågenhed om emnet.
- Erhvervelse af et udvalg af produkter med både bionedbrydelige og ikke bionedbrydelige haglskåle med henblik på analyse af informationsniveau (deklaration) og desuden med henblik på felttest (Fase 2) og udvælgelse af produkter til kemisk analyse (Fase 3).
- Konsultation hos Danmarks Jægerforbund og kontakt til den britisk jagtorganisation BASC (The British Association for Shooting & Conservation).

2.3.2 Resultater

Spørgebrevsundersøgelsen (via SurveyMonkey) gav kun ringe tilbagemelding. Af de ca. 110 adresserede våbenhandlere kom kun respons fra 5, og materialet kunne ikke anvendes til en egentlig kvantitativ bearbejdning, men bruges til at skabe kontakt til konkrete forhandlere med henblik på efterfølgende interviews og besøg. Af de fem respondenter oplyste tre, at de forhandler haglpatroner med bionedbrydelige haglskåle. Tilgængelige oplysninger omfattede produktionslande for patroner (Spanien, Italien, Frankrig, Storbritannien) og pris (fra 100 kr. til 159 kr. pr. 25 stk.).

Interviews bestod i telefonisk eller e-mail-kontakt til 11 våbenhandlere og importører i Danmark samt en producent i Spanien. Desuden blev der aflagt fysisk besøg hos syv våbenhandlere og importører i Danmark. Fra disse kan udledes følgende:

- Markedet for haglpatroner, herunder patroner med bionedbrydelige haglskåle, er kompliceret og præget af høj grad af kommerciel konkurrence. Der er fra producenter, importører og forhandlers side stor bevågenhed om det øgede fokus fra myndigheder, jagtudbydere og jægere på miljøvenlige løsninger og den deraf afledte efterspørgsel på bionedbrydelige produkter.
- Sammenhængen mellem producenter af patronkomponenter og sammensætning af slutprodukter, herunder produktnavne, import, markedsføring m.v. er kompliceret. Patroner med identiske komponenter og ladning markedsføres under forskellige navne, og kan være navngivet efter importør og ikke nødvendigvis producent. En del produkter er patenterede, og der er flere steder tvister om rettigheder. Kortlægningen har derfor haft fokus på at identificere tilgængelige typer af haglskåle på det danske marked frem for en komplet oversigt over alle tilgængelige patronprodukter.
- Der er en stærkt stigende efterspørgsel på haglpatroner med bionedbrydelige haglskåle. Nogle jagtudbydere stiller det ligefrem som krav ved benyttelse af deres jorde/faciliteter. En østdansk forhandler forudså, at 80 % af salget i jagtsæsonen 2020/2021 vil bestå af patroner med bionedbrydelige haglskåle, og at salget af patroner med klassiske PE haglskåle fra næste år vil være begrænset. Dette er if. oplysninger fra andre våbenhandlere mindre udtalt i andre landsdele (primært Jylland), men der er enighed om, at efterspørgslen er stigende. Således ses betydelige regionale forskelle i efterspørgslen og dermed formodentligt også salget af bionedbrydelige haglskåle. Samtidig ekspanderer udvalget af udbudte produkter, hvilket gælder alle dimensioner: Kaliber, anvendelse, type m.v.
- Kun få forhandlere har detaljerede oplysninger om de bionedbrydelige produkters egenskaber i form af nedbrydningstid, -vilkår og -produkter. De fleste henviser til patronernes overordnede deklaration som "bio-nedbrydelige", "foto-nedbrydelige", "opløselige" etc., men kan ikke henvise til mere specificerede beskrivelser af produkterne. Enkelte fabrikanter, importører og forhandlere giver detaljerede oplysninger om nedbrydning af haglskåle.
- Mange forhandlere og importører er positive over for en dansk udredning og en afklaring af vilkår herunder kravsspecifikation til produkter. Nogle afventer at lagere produkter, indtil der er en bedre afklaring om krav, herunder eventuelle lovkrav.



Figur 3. De fire typer af haglskåle: Fra venstre: 1: Bionedbrydelig vandopløselig, 2: bionedbrydelig solid, 3: bionedbrydelige fiber med gaspakning og 4: traditionel ikke-nedbrydelig solid type (oftest PE).

Internetsøgningen gav følgende resultater:

- Der er fokus på spørgsmålet om plast i jagtammunition i en række europæiske lande men også fx USA. For USA's vedkommende er emnet beskrevet fx af Virginia Institute of Marine Service³. Programmer i USA arbejder på at udvikle bionedbrydelige haglskålstyper, fx under patent US101320B2⁴, eller kommercielle produktioner som GreenopsAmmo⁵, downrange⁶ m.fl.
- Mange Europæiske producenter informerer online om deres produkter, fx ELEY HAWK⁷, Bioammo⁸, Trust⁹, Gamebore¹⁰.
- Der findes pt. ikke danske producenter af bionedbrydelige haglskåle, ligesom der ikke i Danmark findes kommerciel fremstilling af haglpatroner.
- Hovedkategorierne af materialerne i bionedbrydelige haglskåle synes at være vandopløselige polymerer (fx PVAL), bionedbrydelige polymerer (fx PHA) og fibre (fx pap dog ofte coatede). I sidstnævnte type er haglskålen todelt, således at der under selve skålen ligger en tynd pakning (angivet til at være bionedbrydelig) til at sikre gastæthed (Figur 3).
- Der findes på det danske og nordeuropæiske marked mindst 25 forskellige fabrikater af jagtpatroner med bionedbrydelige haglskåle af materialer inden for disse kategorier.

³ https://www.vims.edu/ccrm/_docs/marine_debris/wad_factsheet.pdf

⁴ <https://patents.google.com/patent/US101320B2/en>

⁵ <https://www.greenopsammo.com/pages/technology>

⁶ https://downrangemfg.com/index.php?option=com_zoo&task=category&category_id=37&Itemid=51

⁷ <https://www.eleyhawklltd.com/media-events/press-releases/eley-hawk-launches-the-first-disolvable-and-biodegradeable-wad->

⁸ <https://bioammo.es/products/hunting/>

⁹ <https://www.cartuchostrust.com/en/cartridges/eco-shot>

¹⁰ <https://gamebore.com/uk/cartridge/game/12g-dark-storm-precision-steel-biowad>

2.4 Erhvervelse af patroner

På basis af kontakt til danske importører og forhandlere, og ligeledes på grundlag af internetsøgningen er der på det danske detailmarked erhvervet i alt 16 typer (i nogle tilfælde samme fabrikat) af stålhaglpatroner, heraf 14 med bionedbrydelig haglskål og 2 med klassisk PE-skål. Som supplement er medtaget en patron med bismuthagl og klassisk forladning (altså ikke haglskål). De 16 patroner fremgår af Tabel 2, hvor de angives med løbenummer og produktionsland. Desuden er medtaget basisdata for ladning, haglstørrelse, visuel vurdering af haglskåltype, pris samt yderligere oplysninger om bl.a. deklaration af produktet. Alle er kaliber 12/70 undtagen nr. 4, der er 20/70.

TABEL 2. Oversigt over haglpatroner med bionedbrydelige haglskåle på det danske marked*. Til sammenligning er medtaget eksempler på patroner med traditionelle PE-plasthaglskåle.

Nr.	Land	Ladning (g)	Haglstørrelse	Skåltype	Pris (25 stk.)	Info patronæske
1	Italien	32	3	Vandopløselig	109	Water soluble wad
2	Spanien	28	4	Vandopløselig	118	Haglskålen er ugiftig, vandopløselig og komposterbar i henhold til EN13432
3	Spanien	32	4	Vandopløselig	120	Produktet er 100% bionedbrydeligt
4	Spanien	24	4	Vandopløselig	124	Haglskålen er ugiftig, vandopløselig og komposterbar i henhold til EN13432
5	Spanien	32	5	Solid (angivet bionedbrydelig)	119	De biopolymerer, der bruges (både haglskål og hylster) er bionedbrydelige og komposterbare
6	Spanien	24	7	Solid (angivet bionedbrydelig)	99	De biopolymerer, der bruges (både haglskål og hylster) er bionedbrydelige og komposterbare
7	Italien	28	5	Solid (angivet nedbrydelig)	90	Biowad
8	Frankrig	28	4	Fiber (papir)	119	Biodegradable wad
9	UK	28	4	Fiber (papir)	139	Biowad
10	UK	28	5	Fiber (papir)	139	Bio
11	UK	28	4	Fiber (papir)**	350	Ikke relevant
12	UK	32	3	Solid (PE)	99	Ikke relevant
13	Frankrig	28	4	Solid (angivet bionedbrydelig)	129	Biodegradable wad and obturator
14	UK			Solid (angivet bionedbrydelig)		
15	Sverige	28	3	Solid (PE)	99	Ikke relevant
16	Spanien	28	4	Vandopløselig		

*Da markedet er i konstant udvikling, skal listen ses som en komplet oversigt pr. 1. december 2020, hvor listen er færdiggjort. ** Patron med bismuthagl med fiberprop i stedet for haglskål.

De 16 typer fordeler sig med 5 på vandopløselige haglskåle, 5 på solide plasthaglskåle angivet som bionedbrydelige, 4 på fiber (papir suppleret med gaspakning) og 2 på klassiske plasthaglskåle (PE). Produkterne stammer fra fabrikker i følgende lande: Storbritannien, Italien, Frankrig, Sverige og Spanien. Ladningsvægten fordeler sig fra 24 til 32 g. De to på 24 g (nr. 4 og 6) er hhv. kaliber 20/70, der er mindre end 12/70, og en flugtskydningspatron, hvor standardvæg-

ten typisk er 24 g. De øvrige patroner i kaliber 12/70 er typiske jagtpatroner, hvor en ladningsvægt på 28-32 er standard. Det samme gælder haglstørrelserne fra 3-5 (svarende til 3,0-3,5 mm), hvor flugtskydningspatronen (nr. 6) dog har haglstørrelse 7 (2,5 mm).

Prisen på patroner med bionedbrydelige haglskåle fordelte sig fra 90 til 139 kr. pr. 25 styk, når der ses bort fra bismutpatronen med papforladning, som fordyres grundet haglmaterialet. Prisen for ækvivalente patroner med PE-haglskål var blandt de udvalgte produkter typisk lavere (for begges vedkommende 99 kr.).

2.5 Konsultation hos Danmarks Jægerforbund og BASC

Danmarks Jægerforbund har bistået med indsamling af patron typer med bionedbrydelige haglskåle og kvalitetssikret listen over bionedbrydelige haglskåle. Forbundet har desuden suppleret med kilder til information om de enkelte produkter. BASC (British Association for Shooting and Conservation) har bidraget med en liste over patroner med bionedbrydelige haglskåle i Storbritannien. Der er en række fællestræk ved de to lande, og det skønnes, at udviklingen af og efterspørgslen efter patroner med bionedbrydelige haglskåle løber parallelt. Der er dog også en række forskelle, primært grundet i, at Storbritannien har lang tradition som patronproducent, hvorimod Danmark typisk importerer produkter heraf ofte britiske produkter. Desuden anvendes fortsat blyhagl til jagt i Storbritannien.

2.6 Haglskålmaterialer

Følgende haglskålmaterialer er identificeret i undersøgelsen beskrevet nedenfor: 1) PVAL i en blød sprøjttestøbe kvalitet 2) PHA 3) PBAT 4) Papir med PE-liner 5) PE (referencer).

I markedskortlægningen er 16 mærker af haglpatroner identificeret. De er klassificeret efter et skema med haglskåltyperne:

- Vandopløselig – 5 haglpatroner
- Solid (angivet bionedbrydelig) – 5 haglpatroner
- Fiber (papir) – 4 haglpatroner
- Solid (PE) – 2 haglpatroner (referencer)

Ni af haglskålene fra disse patroner er blevet undersøgt med FTIR for at identificere det materiale, der er anvendt til haglskålen. De undersøgte haglskåle stammer fra ikke-afskudte patroner. Desuden er der siden fremsendt dokumentation for en tiende haglskål, der viser, at den er fremstillet af polymeren PBAT. Følgende materialer er fundet:

- 3 haglskåle af termoplastisk PVAL (polyvinylalkohol) med middel hydrolysegrad
- 1 haglskål af PVAL med så stor en mængde tilsat slip-middel, at dette helt dominerer spektret. Efter omsmeltnings fremgår det, at den er lavet af PVAL.
- 1 haglskål af PHA
- 2 haglskåle af PE (FTIR kan ikke vise oxo-additiver, selv hvis de er tilsat). Der er spor af smøremiddel af stearat eller lignende.
- 2 haglskåle af papir med PE-liner. Den ene liner er så kraftig, at vi slet ikke ser papiret i spektret, men det ses visuelt.
- 1 haglskål af PBAT (via dokumentation – ingen analyse)

På den baggrund er fire haglskåle udtaget til bionedbrydningsforsøg:

- En vandopløselig haglskål af PVAL
- En haglskål af bionedbrydelig PHA
- En haglskål af papir med tynd PE-liner
- En PE-reference haglskål

Haglskålen med PE-liner markedsføres som bionedbrydelig. Ved IR-analyse ses signaler fra både cellulose/lignin (papirpulp) og PE, hvorfor det vurderes, at den pågældende liner er relativt tynd. Det forventes at nedbrydningen af denne haglskål vil følge samme forløb som en papirhaglskål med en bionedbrydelig liner. Det vil i forsøgene blive iagttaget, om en PE-liner rest kan ses efter nedbrydning.

En enkelt haglskål blev markedsført som "oxo-degradable PE", denne er fravalgt til bionedbrydelighedsforsøgene, da den automatisk bør udfases på baggrund af "Engangsplastdirektivet" (EU) 2019/904 (EUROPA-PARLAMENTET OG RÅDET FOR DEN EUROPÆISKE UNION, 2019). Kun en omfattende analyse kan identificere om en given plast er oxo-nedbrydelig.

Standarden inden for fx papkrus er enten en PE-liner eller en PLA-liner og selvom PLA nedbrydes lettere end PE kan begge linere potentielt have samme problem: De forsinkes evt. bionedbrydning og/eller efterlader linerrester i naturen. En sådan analyse er dog uden for rammerne af nærværende projekt.

2.7 Diskussion af markedskortlægningens resultater

Der er stigende fokus på brugen af haglpatroner med bionedbrydelige haglskåle, hvilket giver sig udslag i, at der på det danske marked og tilsvarende i andre nordeuropæiske lande er et betydeligt udbud af patroner med haglskåle, der ved en umiddelbar vurdering af fabrikanter, importører og forhandlere kategoriseres som bionedbrydelige. Udbuddet er fortsat ret snævert i forhold til dækning af kalibre, hvor 12/70 er det langt mest udbredte. Der blev dog også fundet produkter i 12/76 og 20/70, og det vurderes ikke, at den manglende dækning i øvrige kalibre kan tillægges produktionstekniske forhold, men alene er et spørgsmål om, at markedet indtil videre er eksperimenterende og rettet mod de områder, hvor der er størst afsætningsvolumen.

Det generelle billede er, at der foreligger ret begrænsede informationer om de bionedbrydelige haglskåles egenskaber, herunder materialesammensætning, nedbrydningstid samt mellem- og slutprodukter. Kun for enkelte produkter foreligger henvisning til europæiske standarder for bionedbrydelighed. Enkelte importører og producenter har givet detaljerede oplysninger om produktindhold og bionedbrydelighed. Der blev fundet en række forskellige materialer ved analyse af et udvalg af prøverne. Denne analyse er ikke en del af det oprindelige projektplan, men er udelukkende foretaget for at sikre, at de testede prøver i bionedbrydelighedsforsøgene er af forskellig kemisk sammensætning. Det skal således ikke ses som en dybdeborende materialeanalyse, da dette ligger uden for rammerne af dette projekt.

2.8 Økonomisk vurdering

Det har i undersøgelsen ikke været muligt at identificere danske producenter af haglskåle eller haglpatroner. Det vurderes derfor, at en ændring af lovgivningen, hvor ikke-nedbrydelige haglskåle forbydes, ikke vil have en direkte indflydelse på danske produktionsarbejdspladser.

Detailprisen for produkter fundet ved kortlægningen indikerer, at patroner med bionedbrydelige haglskåle er lidt dyrere end tilsvarende patroner med klassiske haglskåle. Der er dog store variationer, samtidig med at priserne for de enkelte produkter ændres over tid. Alene i undersøgelsesfasen ændrede et produkt pris fra 99 kr. til et tilbud på 63 kr. for 25 stk. Det er en generel observation, at stigende efterspørgsel og deraf følgende øget produktionsvolumen af nye produkter inden for jagtammunitionssektoren medfører, at prisen med tiden falder (Kanstrup & Thomas, 2019), hvilket gør sig gældende for de fleste masseproducerede typer af produkter. Dette har været tilfældet, da blyhagl blev udfaset til fordel for stålhagl; indledningsvist var de nye produkter markant dyrere, men med tiden er patroner med stålhagl blevet billigere end blyhaglpatroner med samme egenskaber. Undersøgelsen indikerer ikke, at prisen på haglpatroner med bionedbrydelige haglskåle, som de p.t. forefindes på det danske marked, er nogen betydelig forhindring for deres praktiske anvendelse til jagt. Det vil sige, at der ikke forventes en nedgang i salg på baggrund af prisforskellen mellem traditionelle haglskåle og bionedbrydelige haglskåle. Som nævnt ovenfor varierede priserne på patroner med bionedbrydelige haglskåle fra 90 til 139 kr. pr. 25 styk, hvor der i nogle tilfælde forekom yderligere rabat/tilbudspriser. Til sammenligning var prisen for patroner med PE-haglskåle 99 kr. Der forudses derfor

heller ikke umiddelbart nogen væsentlig økonomisk påvirkning af hverken danske forhandlere eller importører ved et forbud mod ikke-nedbrydelige produkter, ligesom en ændring ikke vil give væsentlige meromkostninger på forbrugerniveau.

En dybdeborende analyse af præcis hvilke internationale interessenter vil blive påvirket mest ved et forbud af ikke-bionedbrydelige haglskåle i Danmark er uden for rammerne af nærværende projekt.

3. Felttest

3.1 Formål

Felttesten har til formål at vurdere materialernes egnethed gennem test af haglskåles funktionalitet. Denne testes gennem forsøg, hvor patroner affyres og haglskyens karakteristika fastlægges og om muligt knyttes sammenhængen til materialeegenskaber.

3.2 Udførelse af felttest

3.2.1 Metode

Felttesten omfattede 13 patronfabrikater, der sælges og anvendes til jagt i Danmark og andre nordeuropæiske lande og er alle med fra listen i Tabel 2. Alle er fremskaffet via det danske detailmarked i forbindelse med undersøgelsens markedskortlægning. De repræsenterer de 4 kategorier af haglskåle, der indgår i den samlede analyse fordelt således: Vandopløselige bionedbrydelige (BIO-V): 4 fabrikater; solide bionedbrydelige (BIO-S): 4 fabrikater; fiberbaseret bionedbrydelige (BIO-F): 3 fabrikater; klassiske solide ikke-bionedbrydelige (PE): 2 fabrikater. Alle var i kaliber 12/70 og med stålhagl.

Felttesten fulgte en standardiseret metode indeholdende følgende komponenter:

- Hagl: En patron per fabrikat blev adskilt til optælling af hagl og vurdering af disses sfæriskhed. Udtaget haglskål blev desuden vejlet.
- Udgangshastighed: Målt 1,5 meter fra geværmundingen. Der er for hver patronfabrikat afskudt 5 skud. Der er anvendt kronograf af fabrikatet Millenium CED.
- Haglskåle blev efter affyring så vidt muligt opsamlet og vejlet.
- Hagltæthed og -fordeling: Modificeret Oberfell-Thompson (Skov- og Naturstyrelsen 2002):
 - Våben anvendt for samtlige skud: Miroku MK38 o/u. Trangboring i anvendt løb: Kvart.
 - Skudafstand 35 m.
 - 3 skud per patronfabrikat.
 - For hvert skud optælling af antal hagl (huller) i en 75 cm-cirkel indlagt med centrum i haglsværmens geometriske centrum.
 - For hvert skud optælling af antal 12-cm-cirkler, der kunne indlægges i mønsteret uden kontakt med haglhul (Figur 4).
 - Beregning af hagltæthed (% hagl inden for de 75 cm), og vurdering af fordeling (Figur 4) på baggrund af antal hagl i 75 cm-cirkel og antal haglfri 12 cm-cirkler.

Testen blev gennemført af Danmarks Jægerforbund og Dansk Jagtakademi.

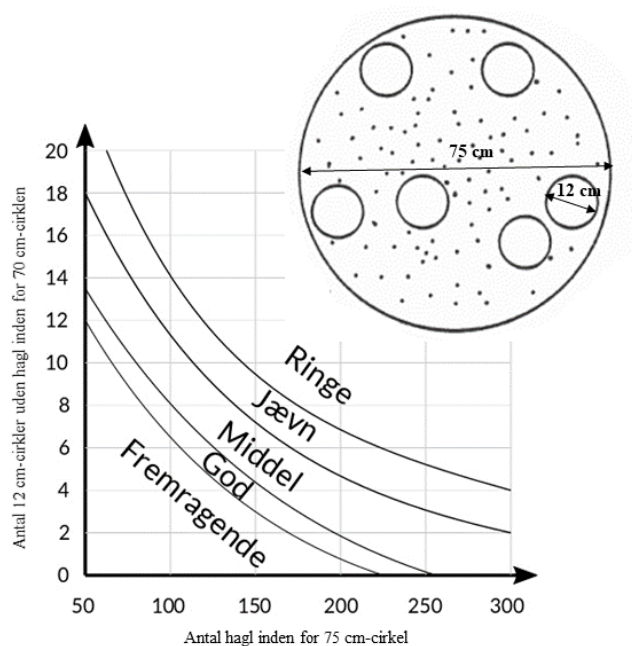
Testen omfattede ikke aspekter såsom våbenslitage, våbenbeskadigelse eller andre sikkerhedsmæssige forhold.

3.3 Resultater

Resultatet af felttesten fremgår af Tabel 3.

3.3.1.1 Hagl

Et kvalitetsmål for ammunition er ensartethed, herunder bl.a. for hagl (Kanstrup & Andersen 2003). Analysen af hagl gav det samlede resultat for produkterne, at haglene var af høj kvalitet set i forhold til sfæriskhed og ensartethed. Der registreredes ikke forskelle mellem patronfabrikaterne. Antal hagl per ladning har sammenhæng med haglstørrelse og ladvingsvægt. At antal hagl varierer inden for samme ladvingsvægt og haglstørrelse kan tillægges, at haglstørrelserne er intervaller for hagldiameter, hvor ét nummer inden for US-nummersystemet dækker et interval på 0,25 mm. Fabrikat nr. 6, der var den eneste med haglstørrelse 7, er egentlig en flugtskydningspatron, som dog vil kunne anvendes til jagt.



FIGUR 4. Værktøj til vurdering af haglfordeling på basis af den modificerede Oberfell-Thompson-model.

3.3.2 Haglskåle

Vægten af haglskålene varierede fra 2,5 til 4 g med en tendens til, at fibertyperne og de klassiske PE-typer var de letteste. Haglskålernes soliditet kom til udtryk i form af vægttabet ved affyringen. Her viste nogle typer en stor tendens til at fragmentere, og det var ikke i alle tilfælde muligt at opsamle stumperne til vejning. Dette registreredes for alle haglskålstyper, og for fabrikatnummer 3, 13 og 15 var det ikke muligt at samle tilstrækkeligt med stumper til en retvisende vejning. Det ses, at vægtændringen fra før til efter skuddet for de vejede produkter ikke er væsentlig.

3.3.3 Udgangshastighed

Det var ikke for alle patronfabrikater muligt at finde fabriksoplysninger om udgangshastigheden, men for et flertal fremgik dette enten af patronæskens eller andre beskrivelser. Vore målinger viste en generel tendens til, at den reelle gennemsnitshastighed målt på 5 skud lå under de hastigheder, der var opgivet af producenten og underlagt de lovkrav, der er til haglammunition i Danmark (for stålhagl min. 400 m/s, Bekendtgørelse om våben og ammunition der må anvendes til jagt). Det skal dog understreges, at det anvendte måleudstyr ikke var kalibreret til standardiseret hastighedsmåling, hvori der indgår krav om temperatur, fugtighed, boring af testvåben m.v. Felttesten skal derfor ikke ses som præcise målinger af absolutte hastigheder og bør primært anvendes komparativt.

Ensartethed er et centralt kvalitetsmål også for udgangshastighed. Den er angivet i Tabel 3 som standardafvigelsen på måleresultaterne (SD). Her sås der for patroner med klassiske PE-skåle mindst variation, mens der var en tendens til, at fibertyperne havde større udsving på udgangshastigheden.

TABEL 3. Resultater af felttest.

Nr.	Ladningsvægt (g)	Haglstørrelse (US)	Skåltype	Vægt før (g)	Vægt efter (g)	Hastighed oplyst (m/s)	Hastighed målt V _{1,5} (m/s)	Hastighed SD (m/s)	Antal hagl	Antal hagl i 75 cm-cirkel	Tæthed (%)	Antal 12- cm-cirkler uden hagl	Fordeling
1	32	3	BIO-V	4,0	4,0	420	398	8	290	161	56	5	Middel
2	28	4	BIO-V	3,6	3,6		376	4	184	125	68	7	Middel
3	32	4	BIO-V	3,8		410	399	6	231	151	65	6	Middel
5	32	5	BIO-S	3,9	3,9	402	378	8	273	153	56	4	God
6	24	7	BIO-S	3,5	3,2	405	392	7	359	188	52	3	Middel
7	28	5	BIO-S	2,8	2,8		417	5	243	125	51	5	God
8	28	4	BIO-F	2,5	2,6		390	7	189	121	64	6	God
9	28	4	BIO-F	2,7	2,3	420	435	19	192	86	45	12	Middel
10	28	5	BIO-F	2,7	2,0	400	365	13	241	99	41	7	God
12	32	3	PE	2,7	2,7	450	443	3	178	105	59	10	Middel
13	28	4	BIO-S	2,6			425	8	186	113	61	10	Middel
15	28	3	PE	2,8		430	412	3	153	86	56	11	Middel
16	28	4	BIO-V	3,6	3,5	410	407	5	201	105	52	9	Middel

3.3.4 Hagltæthed og -fordeling

Tætheden af hagl (her målt ved den %-del af alle hagl i patronen, der træffer inden for 75 cm-cirklen) varierede fra 41 % til 68 %. Denne tæthed er udtryk for flere ballistisk forhold, hvor trangboringsgraden i det anvendte våben er essentiel. I den anvendte metode (Oberfell-Thompson) angives følgende sammenhænge mellem tæthed og trangboring (udformning af geværløbets indre dimensioner):

40 % = cylinderboring

50 % = forbedret cylinder

55 % = kvart

60 % = halv

65 % = trekvart

70 % = fuld

Med det anvendte våben, der var i trangboringsgraden kvart, skulle derfor forventes en tæthed omkring 55 %, hvilket var tilfældet for en del fabrikater. Nogle viste dog tendens til lavere tæthed, særligt to af fibertyperne (de samme to som havde høj SD på udgangshastigheden) viste betydeligt lavere tæthedsprocent, mens nogle af fabrikaterne med vandopløselige skåle lå højt. Der var ikke noget klart mønster i sammenhængen mellem tæthed og skåltyper.

Haglfordelingen fremgår af den højre kolonne i Tabel 3, der er en bedømmelse foretaget ud fra Oberfell-Thompson-metoden (Figur 4) på grundlag af antal hagl i 75 cm-cirklen (fjerdesidste kolonne) og antal haglfri 12 cm-cirkler (næstsidste kolonne). Det ses, at alle patronfabrikater falder ud med bedømmelsen "middel" eller "god".

3.4 Diskussion

Denne felttest er ikke videnskabelig, men der er anvendt en metodologi, der svarer til den tilgang, der i Danmark har været anvendt i forbindelse med bl.a. kampagner til forebyggelse af anskydninger igennem effektivisering af skydevåben (Skov og Naturstyrelsen - Miljøministeriet, 2002) og til afprøvning af nye hagltyper i forbindelse med skiftet fra blyhagl til blyfri hagl til jagt i Danmark (Kanstrup and Andersen, 2003). Det vurderes derfor, at testen er indikativ for kvaliteten og den jagtligge effektivitet af de produkter af haglpatroner med bionedbrydelige haglskåle, der p.t. er på det danske og andre nordeuropæiske markeder.

Der er ikke indikationer af, at selve opbygningen af patroner med bionedbrydelige haglskåle kompromitterer gældende krav til haglpatronernes praktiske anvendelse og effektivitet. Indholdet af hagl og kvaliteten af disse afviger ikke fra traditionelle typer. For en enkelt type (BIO-V) observeredes, at op til seks hagl sad tilbage i haglskålen efter affyring. Dette er uhensigtsmæssigt dels i forhold til ballistik og dels i forhold til sikkerhed. Det er kendt fra andre typer, herunder også PE-haglskåle.

For de fleste fabrikater synes udgangshastigheden at opnå tilstrækkelig ensartethed, men testen peger i retning af, at nogle typer (fx to af de tre fibertyper) har stor spredning. Dette er ikke undersøgt nærmere, men der kan være en sammenhæng med, at disse typer er forsynet med både en haglskål og en underliggende gaspakning (obturator), og gastætheden derfor kan variere. Her kan der være behov for produktudvikling for at sikre større ensartethed. Med de ovennævnte metodeforbehold indikerer undersøgelsen, at udgangshastigheden ikke for alle lever op til de danske lovkrav eller til de niveauer, der oplyses af fabrikanterne. Hvis dette er tilfældet, vurderes det at være et ladeteknisk spørgsmål, der ikke har direkte sammenhæng med haglskålstype. Det bør i så fald være et fokuspunkt.

Uanset patronmaterialer er et haglskud teknisk kompliceret og grundlæggende et dilemma imellem på den ene side at opnå tilstrækkelig hagltæthed og -fordeling til, at byttet træffes af et tilstrækkeligt antal hagl, og på den anden side at de træffende hagl har tilstrækkelig energi til at trænge ind i byttet og forårsage letale skader. Den første del tilgodeses ved store ladninger med små hagl, og den anden ved små ladninger med store hagl. Anslagsenergi kan uanset haglstørrelse øges med øgning af hastighed. I et standardkaliber som 12/70 er ladningsvægten af volumen hensyn begrænset til max 32 g (stålhagl). Haglstørrelsen er lovgivningsmæssigt fastsat til max 4 mm (US nr. 1). For så vidt angår udgangshastighed anbefaler den internationale kommission for våbenafprøvning (CIP¹¹) en værdi på maksimalt 430 m/s for et gennemsnit af ti prøveskud. Dette er fastlagt af bl.a. sikkerhedshensyn (tryk m.v.). Inden for disse begrænsninger synes patroner med bionedbrydelig haglskål at kunne

¹¹ Commission internationale permanente pour l'épreuve des armes à feu portatives

leve op til generelle normer på lige fod med andre patroner. Testen har ikke målt haglenes gennemslagsevne, da det er taget for givet, at denne afspejles i udgangshastigheden, når haglkonformiteten, som det er tilfældet her, er høj.

Haglpatroners jagtligge effektivitet som funktion af haglskålmateriale og -konstruktion kan diskuteres i et mere overordnet perspektiv. Indtil det blev muligt at formstøbe plast, anvendte man ikke haglskåle, men en gaspakning (forladning) fremstillet af naturmaterialer, som også tidligere nævnt. Haglene var på det tidspunkt fremstillet af bly, og for at mindske omfanget af deformation af haglene ved den direkte kontakt mellem hagl og geværløb, anvendtes hærkning af blyhaglene bl.a. med antimon eller ved coatning med nikkel. Med de formstøbte plasthaglskåle forbedredes patronernes funktionalitet dels ved at sikre en mere tæt gaspakning og mere effektivt at forhindre deformation af haglene. Ved indførelse af stålhagl løstes problemet med deformation af haglene. Til gengæld opstod et behov for at beskytte geværløbet mod slitage fra haglladningen, hvor netop plasthaglskålene blev helt essentielle. Fordringen om en haglskål ligger derfor i dag, hvor stålhagl er det langt mest udbredte haglmateriale, primært i beskyttelse af våbnet og ikke i at sikre de ballistiske forhold, hvilket også Kanstrup & Hartmann (1991) godtgjorde. Det er derfor ikke overraskende, at anvendelse af de nye typer af haglskåle, som er forskellige i opbygning og i materialernes soliditet, ikke synes at have nogen betydelig indflydelse på de ballistiske egenskaber. Dette åbner for et bredt spektrum af materialer, hvor hensynet til at undgå de miljømæssige ulemper ved spredning i naturen kan vægtes højt i forhold til de ballistiske egenskaber. Det vigtigste synes her at være at opnå en effektiv gaspakning mellem krudt og hagl. Der vil ligeledes til brug i klassiske haglvåben fortsat være et behov for en konstruktion, der beskytter mod kontakt mellem hagl og geværløb. Det er sandsynligt, men ikke undersøgt her, at betydningen af den direkte kontakt mellem stålhagl og geværløb for nye typer af våben med tilpassede typer af løbsstål er negligibel.

Interviews og samtaler med våbenhandlere og jægere indikerer, at de eksisterende patroner med bionedbrydelige haglskåle generelt lever op til jægerens forventninger i forhold til praktisk jagt. Dog rapporterer nogle jægere, at haglskålene performer markant anderledes end de traditionelle, hvilket i nogle tilfælde vurderes til at udgøre en sikkerhedsrisiko¹².

¹² Konsultationer med Danmarks Våbenhandlerforening.

4. Lovgivning og standarder inden for bionedbrydelighed

4.1 Formål

Der foretages en afdækning af eksisterende lovgivning inden for bionedbrydelighed med relevans for bionedbrydelige haglskåle. Det ønskes klarlagt, hvorvidt der er behov for at udvikle en ny mærkningsordning for bionedbrydelighed tilpasset danske forhold, eller om det er muligt at anvende eksisterende mærkningsordninger på EU-niveau.

4.2 Eksisterende lovgivning angående bionedbrydelighed

Da der hidtil ikke har været tilstrækkelig dokumentation for, at haglskåle fremstillet af bionedbrydelig plast skulle være bedre end konventionelle plasttyper under danske naturforhold, er der ikke indført danske love, som kræver at haglskåle besidder bionedbrydelige egenskaber eller som forbyder salget af ikke-bionedbrydelige haglskåle. Den manglende dokumentation hviler på, at de danske naturforhold adskiller sig betydeligt fra de betingelser som materialer typisk testes under i standarderne, og visse typer bionedbrydelige plasttyper kan kun nedbrydes i industrielle komposteringsanlæg under helt særlige forhold. Samtidigt har der været betydelig modstand i Danmark mod at anvende bionedbrydeligt plast, da det kan hindre genanvendelse af hele plastaffaldspartier, hvis det blandes med andre typer plast (Regeringen 2018). Grundet en vision om et mere cirkulært forbrug og afskaffelse af plast, har den danske regering formuleret en handlingsplan, der skal forsøge at frembringe specifik viden om plasttyper og de mængder der bruges i forskellige sektorer i dansk kontekst. Forbud og udfasning af ikke-nedbrydelige haglskåle indgår som ét ud af 27 konkrete initiativer som regeringen har lagt i handlingsplanen for et cirkulært plastforbrug, der skal implementeres i løbet af den 4-årige finanslovsperiode i 2019-2022 (Regeringen 2018).

På listen af initiativer har regeringen også sat støtte til EU-kommissionens engangsplastik-direktiv 2019/904. Direktivet har sat hovedfokus på håndtering af 10 af de hyppigst fundne engangsartikler af plast samt fiskeriredskaber af plast der tilsammen udgør ca. 70% af de affaldsgenstande som findes på europæiske strande¹³. Her indføres en række restriktioner og tiltag herunder 1) reducere af forbrug, 2) indførelse af markedsrestriktioner, 3) ændring af krav til produktdesign, 4) mærkningskrav, 5) forøget ansvar hos producenter, 6) forøget indsats ved genindsamling, og 7) forøgelse af forbrugerbevidsthed.

I marts 2019 vedtog Europa-Parlamentet endegyldigt restriktioner fra direktivet med tiltrædende kraft i 2021. De plastprodukter som fremtidigt forbydes, omfatter plastvatpinde, engangsbestik og tallerkener af plast, sugerør, engangsbeholdere og kopper i ekspanderet polystyren, omrørere til drinks og ballonpinde. Disse varer forbydes fordi lettilgængelige alternativer allerede eksisterer til en overkommelig pris. Desuden forbydes produkter fremstillet af oxo-nedbrydelig plast, da de neddeles til stykker som anses at være ikke-bionedbrydelig mikroplast, hvilket har en større negativ miljømæssig påvirkning end udgangsmaterialet¹⁴.

¹³ https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/IP_18_3927

¹⁴ <https://www.europarl.europa.eu/news/da/press-room/20190321IPR32111/europa-parlamentet-forbyder-engangsplast-i-2021>

Haglskåle til jagt eller andre jagt-genstande indgår ikke på direktivets liste af restriktioner, hvilket betyder, at medmindre disse fremstilles af oxo-nedbrydelig plast, er de ikke specifikt omfattet af den nye lov. EU-Kommissionen har dog udvist interesse i tilvejebringelsen af en vandopløselig bionedbrydelig haglskål i PVAL med finansiering fra Eco-Innovation programmet¹⁵.

Fra EU er der ikke nogen harmoniseret lovgivning eller certificering, der tilgodeser andre standarder for bionedbrydelighed og kompostering end i industrielt miljø¹⁶. Dog har EU Kommissionen som en implementering af European Green Deal frem til december 2020 åbnet op for konsultation til potentielle lovforslag, der kan konkretisere såkaldte miljøpåstande. Forslagene skal forbedre mærkningsordninger og forhindre såkaldt "Greenwashing" der giver forbrugeren et falsk indtryk af produktets reelle effekt¹⁷.

Producenter af haglskåle af bioplast må ikke overdrive den gavnlige miljømæssige effekt af produktet eller lægge skjul på eventuelle kendte negative indvirkninger. For specifik anprisning om komposterbarhed, må producenter kun hævde komposterbarhed om sine produkter inden for EU, hvis de i forvejen er påvist at være bionedbrydelige, og certificeret efter EN 13432/EN 14995 (European Bioplastics 2017). Det gælder tillige, at der fra producentens side skal skelnes mellem de to termer bionedbrydelighed og komposterbarhed, samt at komposterbarheden skal beskrives som industrielt komposterbar hvis dette er tilfældet, da den høje temperatur på 58 °C som standarden udføres ved, kun kan lade sig gøre i industrielt anlæg.

I en konkret retssag behandlet i november 2020 brugte et firma bag PLA-baseret jordpote udsagn som "100% biodegradable", "Fully biodegradable", "100% compostable". Her afgjorde af Sø- og Handelsretten at de anførte udsagn var vildledende samt at de indhentede certificeringer "Seedling" og "OK Compost" kun var tilstrækkelig til at bevise materialets industrielle komposterbarhed. Afgørelsen forbød den pågældende virksomhed at benytte visse udsagn, der relaterer sig til både bionedbrydelighed og komposterbarhed medmindre kunden samtidig blev informeret om, at materialet ikke kan efterlades i jorden med forventning om at det nedbrydes fuldstændig og at produktet i stedet skal graves op og komposteres i industrielt anlæg før dette er tilfældet¹⁸.

For andre påstande om bionedbrydelighed og komposterbarhed i industrielt miljø refereres dermed til den gældende danske lovgivning. Disse bør overordnet i det omfang det er muligt være så sandfærdige og klare som mulige og må ikke være vildledende for forbrugeren. Dette gælder generelt for salg af produkter på det danske marked, der informerer om de væsentligste egenskaber med reference til det tidligere nævnte sag der påpegede markedsføringsloven §3-6, §20, samt §24¹⁹.

4.3 Eksisterende standarder for bionedbrydelighed

Standarder opdeles i standardiserede testmetoder samt standardiserede specifikationer. Standarder defineres både på europæisk niveau (EN, European Norm) en række standarder defineret af CEN (Comité Européen de Normalisation) samt på internationalt niveau, mens de udvikles og formidles på nationalt niveau gennem igennem Dansk Standard. Inden for det standardiseringsaktiviteter i området for plast er det den ansvarlige tekniske komité ISO/TC 61/SC 14 med det tyske institut for standardisering DIN (Deutsches Institut für Normung) som sekretariat²⁰.

I tilgift til opfyldelse af standardkrav kan plastprodukter, der opfylder visse krav, tildeles certificeringer. Ofte er certificeringen forbundet med en mærkning. Disse adskiller sig fra standarderne, ved at de kan udbydes af private eller offentlige virksomheder, og adskiller sig desuden

¹⁵ <https://ec.europa.eu/environment/eco-innovation/projects/en/projects/cartridge-wad>

¹⁶ https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/P-8-2018-006113-ASW_EN.html

¹⁷ https://ec.europa.eu/environment/eussd/pdf/green_claims/en.pdf

¹⁸ https://bioplasticsnews.com/wp-content/uploads/2020/04/deldom_bs-44586-2018-shr.pdf

¹⁹ <https://danskelove.dk/markedsf%C3%B8ringsloven/>

²⁰ <https://www.iso.org/committee/6578018.html>

ved at de ikke nødvendigvis tildeler legitimitet, medmindre de refererer til etablerede og accepterede standardmetoder og standardiserede specifikationer.

Bionedbrydeligt plast er svært at fastsætte standarder og certificeringer for, da kravene ikke gælder materialets egenskaber, men hvordan disse klarer sig i forskellige miljøer²¹. En haglskål kan bestå af en flere typer materialer herunder plast, men inden for plast findes der en række relevante standarder tilpasset typer og anvendt miljø.

4.3.1 Europæiske standarder

Direktivet om emballage og affald herfra (Europa-Parlamentet og Rådets direktiv 94/62/EF) definerer en række krav om emballage som kan defineres som genanvendelig, med uddybning af disse krav med hvilke typer heraf, der kan betragtes som komposterbare og bionedbrydelige. Standarder for både bionedbrydelighed og komposterbarhed kan i sagens natur kun angive retningslinjer, der kan opnås under kontrollerede forhold. Af samme årsag findes der ikke en europæisk standard for hjemmekompostering (European Bioplastics 2017). Der findes en lang række standarder i forskellige miljøer samt forskellige måleteknikker til evaluering af nedbrydningsprocessen.

4.3.2 Internationale standarder

Bionedbrydelighedsstandarder fra ISO (International Organization for Standardization) bliver lavet under samarbejdsaftaler med blandt andet CEN. Standarderne, der relaterer sig til blandt andet Environmental Management hører under ISO 14000 kategorien.

I bilag 2 gennemgås relevante standarder for bionedbrydelige haglskåle, mens tabel 4 viser en oversigt over relevante standarder for bionedbrydelige plastmaterialer (europæisk og international standard).

TABEL 4. Liste over aktive standarder for CEN & ISO

Standard	Titel	Miljø
EN 13432:2006	Packaging – Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation – Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging	Kompost ²²
EN 14987:2007	Plastics - Evaluation of disposability in waste water treatment plants - Test scheme for final acceptance and specifications	Spildevand ²³
EN 17427	(Under udvikling) Packaging - Requirements and test scheme for carrier bags suitable for treatment in well-managed home composting installations	Kompost ²⁴
ISO 10210:2012	Plastics — Methods for the preparation of samples for biodegradation testing of plastic materials	(prøvefremstilling) ²⁵
ISO 13975:2019	Plastics — Determination of the ultimate anaerobic biodegradation of plastic materials in controlled slurry digestion systems — Method by measurement of biogas production	Slam ²⁶
ISO 14851:2019	Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium — Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer	Vand ²⁷

²¹ <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2020/02/978-87-7038-165-9.pdf>

²² <https://webshop.ds.dk/da-dk/standarder/standard/ds-en-13432-ac2006>

²³ <https://www.en-standard.eu/csn-en-14987-plastics-evaluation-of-disposability-in-waste-water-treatment-plants-test-scheme-for-final-acceptance-and-specifications/>

²⁴ <https://webshop.ds.dk/da-dk/standarder/standard/55-080-s-%C3%A6kke-posser/dsf-pren-17427>

²⁵ <https://www.iso.org/standard/45851.html>

²⁶ <https://www.iso.org/standard/74992.html>

²⁷ <https://www.iso.org/standard/70026.html>

ISO 14852:2019	Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium — Method by analysis of evolved carbon dioxide	Vand ²⁸
ISO 14855:1999	Determination of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration of plastic materials under controlled composting conditions – Method by analysis of evolved carbon dioxide	Kompost ²⁹
ISO 14855-1:2012	Part 1: General method	Kompost eller inokuleret vermikulit ³⁰
ISO 14855-2:2018	Part 2: Gravimetric measurement of carbon dioxide evolved in a laboratory-scale test	Kompost eller inokuleret vermikulit ³¹
ISO 15985:2014	Plastics — Determination of the ultimate anaerobic biodegradation under high-solids anaerobic-digestion conditions — Method by analysis of released biogas	Kommunalt affald ³²
ISO 16929:2020	Plastics — Determination of the degree of disintegration of plastic materials under defined composting conditions in a pilot-scale test	Kompost ³³
ISO 17088:2012	Specifications for compostable plastics	Kompost- ³⁴
ISO 17556:2019	Plastics - Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved	Jord ³⁵
ISO 18830:2016	Plastics — Determination of aerobic biodegradation of non-floating plastic materials in a seawater/sandy sediment interface — Method by measuring the oxygen demand in closed respirometer	Havvand/ sediment ³⁶
ISO 19679:2020	Plastics — Determination of the aerobic biodegradation of non-floating materials exposed to marine sediment — Method by analysis of evolved carbon dioxide	Havvand/ sediment ³⁷
ISO 20200:2015	Plastics — Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test	Kompost ³⁸
ISO 22403:2020	Plastics — Assessment of the intrinsic biodegradability of materials exposed to marine inocula under mesophilic aerobic laboratory conditions — Test methods and requirements	Marint ³⁹
ISO 22404:2019	Plastics — Determination of the aerobic biodegradation of non-floating materials exposed to marine sediment — Method by analysis of evolved carbon dioxide	Havvand/ sediment ⁴⁰
ISO 22766:2020	Plastics — Determination of the degree of disintegration of plastic materials in marine habitats under real field conditions	Dybt havvand ⁴¹

²⁸ <https://www.iso.org/standard/72051.html>

²⁹ <https://www.iso.org/standard/25769.html>

³⁰ <https://www.iso.org/standard/57902.html>

³¹ <https://www.iso.org/standard/72046.html>

³² <https://www.iso.org/standard/63366.html>

³³ <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d464039f-2157-4427-b1ca-4ec85acab202/sist-en-iso-16929-2020>

³⁴ <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:17088:ed-2:v1:en>

³⁵ <https://www.iso.org/standard/74993.html>

³⁶ <https://www.iso.org/standard/63515.html>

³⁷ <https://www.iso.org/standard/78889.html>

³⁸ <https://www.iso.org/standard/63367.html>

³⁹ <https://www.iso.org/standard/73121.html>

⁴⁰ <https://www.iso.org/standard/73123.html>

⁴¹ <https://www.iso.org/standard/73856.html>

ISO 23977-1:2020	Plastics — Determination of the aerobic biodegradation of plastic materials exposed to seawater — Part 1: Method by analysis of evolved carbon dioxide	Havvand ⁴²
ISO 23977-2:2020	Plastics — Determination of the aerobic biodegradation of plastic materials exposed to seawater — Part 2: Method by measuring the oxygen demand in closed respirometer	Havvand ⁴³

4.4 Mærkningsordninger og certificeringer

Da der findes mange standarder og testprotokoller, kan det for forbrugeren generelt være svært at gennemskue, om et plastprodukt er bionedbrydeligt, komposterbart, eller komposterbart i særlige tilfælde. Der er etableret certificeringsordninger med det formål at oplyse forbrugeren om produktets egenskaber, der synliggøres med en mærkning på produktet.

For standarder der følger ISO, ligger der en række overordnede standarder, der skal følges for at kunne promovere gavnlige miljømæssige effekter. Her skelnes mellem tre typer af mærkning, alt efter hvordan evidensen og påstanden om effekten er opbygget internt, af tredjepart, eller der er fortaget gennemgående peer-review livscyklusanalyse. (Tabel 5).

TABEL 5. Typer af ISO-mærkninger

Eco-label	Beskrivelse	Standard
Type I	En frivillig eco-label udviklet af en tredjepart, som indikerer, at et produkt, der er at foretrække af miljømæssige hensyn indenfor en specifik produktkategori, eks. Green Seal.	ISO 14024 ⁴⁴
Type II	Selverklærede påstande om miljømæssige gavnlige aspekter af et produkt eller en service, som kan støttes med evidens, eks. 'fremstillet fra 100% genbrugsmateriale'	ISO 14021 ⁴⁵
Type III	En miljøproduktdeklaration (environmental product declaration, EPD) er en omfattende livscyklusanalyse af et produkt. Hele analysen peer-reviewes af interesserede parter, og resultaterne heraf inkluderes i den offentligt tilgængelige dokumentation af undersøgelsen.	ISO 14025 ⁴⁶

Certificering efter de europæiske harmoniserede standarder skal gennemføres af et uafhængigt tredjepartslaboratorie. Der findes flere forskellige certificeringssystemer for industrielt komposterbar plast, der alle følger samme standard; EN 13432, men benytter sig af forskellige mærkningsordninger⁴⁷.

En af de mest anvendte mærkninger for bionedbrydelighed i Europa er OK Compost som tildeles af TÜV (Technischer Überwachungsverein, tidligere Vinçotte) som er en organisation af Tyske og Østrigske virksomheder som udfører forskellige kontroltest. TÜV AUSTRIA Belgium står for langt størstedelen af akkrediterede test i Europa og har 10 registrerede laboratorier fordelt i Spanien, Frankrig, Holland, Italien, Belgien og USA. I tabel 6 ses en oversigt af de forskellige OK Compost mærkninger.

⁴² <https://www.iso.org/obp/ui#iso:std:iso:23977:-1:dis:ed-1:v1:en>

⁴³ <https://www.iso.org/standard/77503.html>

⁴⁴ <https://www.iso.org/standard/38498.html>

⁴⁵ <https://www.iso.org/standard/23146.html>

⁴⁶ <https://www.iso.org/standard/38131.html>

⁴⁷ <http://www.e-magin.se/paper/96523t54/paper/1#/paper/96523t54/16>

TABEL 6. Mærkningsordning for OK Compost

Miljø	Standard	Temperatur	Kriterie for 90% nedbrydning	Mærke
OK Compost INDUSTRIAL (Industrielt)	EN 13432	50-60 °C	6 måneder	
OK Compos HOME (Hjemmekompostering)	EN 13432 / AS 5810 NF T51-800	20-30 °C	12 måneder	
OK Biodegradable SOIL (Jord)	ISO 17556	20-25 °C	2 år	
OK Biodegradable WATER (Vand)	EN 14987	20-25 °C	56 dage	
OK Biodegradable MARINE (Hav)	ASTM D 708 1 DS/ISO 22403:2020	30 ± 2 °C	6 måneder	

OK Compost Industrial følger EN 13432 / EN 14995 standarden for komposterbarhed. Seedling er et lignende mærket, der bruges som symbol (figur 5). Logoet og det tilhørende certifikat printes på produktet for at vejlede forbrugeren om håndtering af produktet som affald. Mærket er registreret varemærke fra European Bioplastics og følger ISO 14021 standarden for kommunikation om bionedbrydelighed. Mærket kan tildeles af TÜV AUSTRIA og DIN CERTCO. DIN CERTCO har desuden et DIN Geprüft Industrial Compostable mærket, som også følger EN 13432 standarden.


FIGUR 5. Seedling mærket og DIN Geprüft Industrial Compostable mærket.

Eftersom de benyttede ISO standarder i EN 13432 / EN 14995 kan variere baseret på den endelige tidshorisont hvorved 90% bionedbrydelighed opnås, samt for at fremme forbrugeren forståelse for bortskaffelse, anbefaler European Bioplastics yderligere at inkludere de specifikke påstande sammen med henvisning til den benyttede standard, eksempelvis ved at tilføje "suitable for industrial composting/ organic waste collection – not suitable for home composting"⁴⁸.

Den amerikanske har BPI (Biodegradable Products Institute) har også etableret en mærkningsordning for industriel komposterbarhed (Figur 6) der følger ASTM 6400 standarden som er teknisk identisk med ISO 17088 standarden. Certificeringen sker gennem DIN CERTCO.

⁴⁸ https://docs.european-bioplastics.org/2016/publications/EUBP_environmental_communications_guide.pdf



FIGUR 6. BPI Compostable Logo

Desuden findes der andre nationale/regionale certificeringsenheder for industriel komposterbarhed i Italien (Consorzio Italiano Compostatori), Japan (JBPA), Australien (ABA)⁴⁹. Mens ABA bruger seedling mærkning, bliver der også udstedt nationale mærkninger (figur 7).



FIGUR 7. GreenPla (Japan), Jätelaitosyhdistys (Finland), compostabile (Italien).

OK Compost HOME er baseret på en række af standarder (EN 13432 / AS 5810, NF T51-800), der tager højde for den lavere og mere svingende temperatur i havekompost, hvilket gør nedbrydning sværere og mere langsommelig. Denne certificering ligger også til baggrund for et forslag til standardiseret hjemmekompostering EN 17427 (under udvikling). Certificeringerne for OK Biodegradable SOIL, WATER og MARINE kan tildeles alle råvarer, komponenter samt konstituenten, og ligeledes det færdige produkt. De følger ISO 17556, EN 14987 og ASTM D 708 1/ISO 22403 standarderne.

4.5 Diskussion

Omstillingen fra konventionelle plastprodukter til mere miljøvenlige alternativer har allerede stor bevågenhed både nationalt og internationalt – især i EU-regi. En række engangsprodukter i plast er allerede udfasede via forbud og en generel reduktion i brug af plast er i stigende fokus bl.a. ved brug af mindre emballage. Ligeledes eksisterer et forbud mod oxo-nedbrydelig plast, da dette nedbrydes til mikroplast, hvor man endnu ikke kender det fulde omfang af de negative miljømæssige påvirkninger på længere sigt. Haglskåle indgår ikke på direktivets liste af restriktioner, men ville kunne inkluderes som engangsmaterialer i kraft af deres anvendelse. Der findes allerede en række mærkningsordninger og certificeringer for plastprodukter (herunder også bionedbrydelig plast) med tilknyttede standarder, som producenter af haglskåle kan benytte til at certificere deres produkter. Der er dog ikke en enkelt vedtaget mærkningsordning eller certificering, som alle produkter skal leve op til, således står det producenten frit for, hvilken mærkningsordning/certificering, der sigtes efter at opnå for et givent produkt. Dette lægger i sidste ende et stort ansvar over på både forhandlere og forbrugere, som skal navigere i de mange forskellige ordninger.

Med hensyn til de klimatiske forhold i Danmark afspejler en del af teststandarderne for TÜV Austria's OK Biodegradable-mærkningsordning det miljø, som en haglskål vil befinde sig i efter afskydning, alt efter om jagten foregår på land eller i vandigt miljø, samt om den indsamles eller bliver liggende, hvor den er afskudt. I tabel 7 er angivet, hvilke mærkningsordninger der er relevante for nedbrydning af haglskåle i den danske natur. I modsætning til standardiserede tests vil nedbrydningstiden dog være væsentligt længere i naturen end i et kontrolleret miljø i laboratoriet dels pga. temperatursvingningerne og dels pga. variationen i mikrobiologien (se også bilag 3 og 4). Et materiale, der lever op til nedbrydningshastigheden i standarden, kan således ikke forventes at være nedbrudt under naturlige forhold inden for de fastsatte tidsgrænser.

⁴⁹ <https://www.ows.be/tests/industrial-compostability/>

TABEL 7. Mærkningsordninger relevante for nedbrydning af haglskåle i den danske natur.

Mærkningsordning	Bionedbrydelighedsklasse	Teststandard	Test betingelser	Bionedbrydning	Typisk danske forhold	Haglskål relevans
	Hjemmekompostering	TÜV Criteria (TÜV AUSTRIA, 2020) EN 13432 / AS 5810, NF T51-800	Kompostbunke temp. 20-30 °C	90 % nedbrudt på 12 måneder	Middel luft temp. 8,5 °C	Ved indsamling
	Jord	ISO 17556	20-25 °C	90 % på 2 år	Plantedækning (DS/EN 17033:2018, 2018) 3 - 20 °C	Mark, skov, og strand
	Vandmiljø	EN 14987	20-25 °C	90 % på 56 dage	5-20 °C. Middel luft temp. 8,5 °C	Ferskvand
	Havmiljø	ASTM D 708 1 (withdrawn) DS/ISO 22403:2020	30 ± 2 °C	90 % på 6 måneder	Middel 10 °C Lavvandede farvande som vandmiljø	Hav

5. Teknisk kortlægning

5.1 Formål

Den tekniske kortlægning skal afdække hvilke materialer, der egner sig bedst til bionedbrydelige haglskåle i forhold til relevante materialeegenskaber såsom styrke, holdbarhed etc. Der ses både på materialer, som allerede anvendes til haglskåle og på materialer, som kunne være egnede. Det skal bl.a. afklares om der allerede findes produkter på markedet, som opfylder kravet om at nedbrydes under danske forhold eller om der findes et innovationshul, der skal løses inden et eventuelt forbud mod ikke bionedbrydelige haglskåle kan træde i kraft. I forhold til nedbrydningen skal det sandsynliggøres om de bionedbrydelige haglskåle, der findes på markedet, kan nedbrydes under danske forhold. Hvis der ikke allerede forelægger data for bionedbrydelighed af haglskålene, drages der erfaringer fra tilsvarende materialer, som anvendes til andre produkter. På baggrund af kendskab til bionedbrydelige materialer, herunder især de der anvendes til haglskåle, skal det afgøres om de indeholder skadelige stoffer, der frigives ved nedbrydning. Det skal endvidere fastslås, om der er tale om fuldstændig nedbrydning, så der ikke ophobes mikroplast i naturen.

5.2 Beskrivelse af metoden for kortlægningen herunder begrundelsen for valg af materialer fra andre anvendelser

Kortlægningen foregår overordnet som et litteraturstudie af gængse materials bionedbrydelighed. Til litteraturstudiet anvendes tilgængelig litteratur og rapporter, søgning generelt på nettet, Elsevier's abstrakt og citationsdatabase SCOPUS samt Elseviers reference manager MENDELEY.

Materialernes øvrige egenskaber kortlægges ved brug af materialedatabase for plastmaterialer og tilgængelig information på nettet og hos leverandører. Mulighederne for at processere haglskåle vurderes af fagspecialister og i øvrigt på baggrund af litteratur og oplysninger på nettet.

5.2.1 Oversigt over produktionsmetoder og valgte materialer

Haglskåle produceres i dag typisk i plast ved sprøjtestøbning. Hvis andre metoder er anvendt til kendte produkter, beskrives dette. Der konstrueres en eller flere tabeller, der samler de væsentligste data fra ovenstående undersøgelser.

5.2.2 Idékatalog over lovende ikke-kommercialiserede materialer

Det forventes, at der identificeres materialer, hvor bionedbrydeligheden er lovende, og som i dag ikke anvendes til haglskål. De materialer, der har potentialet for at udfylde et "innovationshul" beskrives og metoder til produktion af haglskåle i disse materialer skitseres.

5.2.3 Vurdering af nedbrydningsmekanismer

Nedbrydning af polymerer i naturen sker gennem flere ruter: Mikrobielt, grundet vejrliget, mekaniske neddeling grundet påvirkninger fra maskiner m.m., og evt. opløsning i såvel hav- som ferskvandsmiljøet.

På baggrund af litteraturdata samles tilgængelig viden om nedbrydningsmekanismerne, kinetikdata, data om nedbrydningsprodukter herunder ecotoksiske mellemprodukter.

Vi vil vurdere om data giver baggrund til at overføre resultater til danske forhold – enten i form af data for den bagvedliggende kinetiks afhængighed af temperatur, fugtighed og mikrobiel kultur. Det skal desuden fastslås, om der er tale om fuldstændig nedbrydning, så der ikke ophobes mikroplast i naturen.

5.3 Metodebeskrivelse

Et litteraturstudie foretages for at afdække bionedbrydeligheden af materialer opdelt i grupper. Der søges bredt i litteratur, leverandør- og producenthjemmesider samt rapporter generelt tilgængelige på nettet. Elsevier's abstrakt og citationsdatabase SCOPUS samt Elseviers reference manager MENDELEY anvendes for at afsøge og samle faglitteraturen. Der tages udgangspunkt i, hvilke bionedbrydelige løsninger, der allerede er på markedet og materialerne opdeles i grupper, som vist i tabel 8.

Parallelt med indsamling af data omkring bionedbrydelighed tabuleres centrale materialeegenskaber, såsom mekanisk styrke. Her anvendes UL-Prospector® databasen for plastmaterialer og tilgængelig information på nettet og hos leverandører.

TABEL 8. Inddeling af materialer for bionedbrydelige haglskåle.

	Materialetype	Eksempel
A	Løsninger hvor bionedbrydelig plast er hovedkomponent	
A.1	Bionedbrydelig termoplast	PLA / PBAT
A.2	Bionedbrydelig plast forstærket med naturlige fibre	
A.3	Bionedbrydelig plast forstærket med andre materialer – fx ler	PVAL eller pectin /clay-aerogel komposit (Madyan <i>et al.</i> , 2016) Hydroxoapatit/PVAL-komposit
B	Løsninger hvor opløselig plast er hovedkomponent	
C	Løsninger, hvor biofibre er hovedkomponent fx papir og fiberbaserede kompositter	
C.1	fiberkompositter med bionedbrydelig binder	naturfibre med PHA binder
C.2	Træ / binder kompositter, herunder WPC	PLA m. savsmuld
C.3	Papir herunder coatet papir	Sammenrullet papir, presset
D	Andre materialer	Ler/kalk

5.3.1 Bionedbrydning i naturlige miljøer

I markedskortlægningen blev de naturlige miljøer, som haglskåle spredes i, opdelt efter terræntyper, hvor jagt forhold og vildtudbytte adskiller sig fra hinanden. Disse er gengivet i tabel 9 nedenfor og kaldes terræntype kategoriseret (efter) jagt. Litteraturen om bionedbrydelighed opererer typisk med en lidt anden opdeling, som er et udtryk for tilgængelige mikroorganismer, og den er også gengivet i tabel 1 som terræntype kategoriseret (efter) bionedbrydning.

TABEL 9. Inddelingen af vildtudbyttet i Danmark (2019/2020) i terræntyper (data fra tabel 1) yderligere inddelt efter terræn mhp. bionedbrydningsscenarie.

Terræntype	Terræntype kategoriseret efter jagt	Terræntype kategoriseret efter bionedbrydning	Vildtudbytte (% af total)
Agerjord	Agerjord		41
Skov		Jord	25
Tørt græsland	Tørt terrestrisk		
Vådt græsland	Vådt terrestrisk	N/A	2
Indlandsvande		Ferskvand	
Lavvandede fjorde	Akvatisk		32
Hav		Hav	

I kategoriseringen af miljøer efter bionedbrydning opereres desuden med kategorierne hjemme kompostering, industriel kompostering og deponi. I Danmark er der også grund til at

betragte bioforgasningsanlæg – og deres undertyper - når bionedbrydning af materialer behandles. Det er ikke undersøgt yderligere i dette studie, da fokus er bionedbrydelighed i naturen.

5.4 Oversigt over produktionsmetoder og valgte materialer

Det har ikke været muligt at finde en præcis kravspecifikation på materialet, haglskåle skal fremstilles af. Materialet har siden indførslen af plaststøbte haglskåle primært været LDPE og i mindre grad HDPE. Dette giver en god indikation af, hvilke egenskaber man efterspørger i materialer til haglskåle.

Relevante egenskaber for PE:

- Bøjeligt
- Har en acceptabel styrke
- Kan sprøjtestøbes

Hertil kommer, at PE er blandt de billigste plastmaterialer, der findes på markedet, hvilket ikke er uvæsentligt. Ulempen er at PE er svært nedbrydeligt i naturen.

I dag fremstilles plathaglskåle udelukkende ved sprøjtestøbning. Der er en række europæiske fabrikanten mens der i Danmark kun findes importører. Sprøjtestøbning er den mest udbredte produktionsmetode for plast, da den er billig, sikrer høje tolerancer for dimensionsmål, samt er i stand til at forme de ofte komplekse designs som midterstykket af haglskålen har. Slidserne laves enten som integreret i sprøjtestøbningen eller ved skæring i et efterfølgende trin med kniv (automatiseret proces).

På baggrund af dette vil det være naturligt at haglskåle som udgangspunkt fremstilles ved sprøjtestøbning også når der anvendes andre materialer end dem på markedet pt.

I en søgning efter potentielle erstatningsmaterialer for PE til haglskåle er følgende krav særligt relevante:

- Mekaniske egenskaber (bøje-/slagstyrke) sammenlignelige med PE, således at vingerne kan åbnes gradvist, hvorved der sker stødabsorbering, der minimerer deformation af haglene, og skålen ved krudtet kan forsegles løbet
- Velegnet til sprøjtestøbning
- Konkurrencedygtig pris (til sammenligning koster PE ca. 8 kr/kg)

5.5 Idékatalog over lovende ikke-kommercialiserede materialer

Haglskåle, der markedsføres som bionedbrydelige og vandopløselige, er enten fremstillet ved sprøjtestøbning af nogen af de plasttyper, som er identificeret i tabel 9 eller ved vikling af papiers hylstre. Der er en række materialer, der kan anvendes i specielle sprøjtestøbningsprocesser, og som enten er bionedbrydelige i naturen eller mineraliserer over tid. Tabel 10 angiver materialetyper og fordele og ulemper.

Alle fire materialevalg vil have en innovationshøjde. Brugen af naturfiberfyldt plast vurderes at være den mest modne og tilgængelige proces, mens pulp injection moulding meget vel kan være en direkte vej til en haglskål, der forsvinder hurtigt i naturen og kun er fremstillet af materialer, der allerede er velkendte for deres bionedbrydelighed og er ufarlige i øvrigt.

TABEL 10. Ikke-kommercialiserede materialer relevante til fremstilling af haglskåle.

Materialetype	Produktionsmetode	Pris	Fordele	Ulemper
Naturfiberfyldt bionedbrydelig plast	Sprøjtestøbning for fibre af op til 2 mm længde. Typiske fyldningsgrader 10-40 %.	Højere end for plasten, men med tillæg for compounding.	Hurtigere bionedbrydning end plasten selv, da fibre ofte øger det tilgængelige overfladeareal under nedbrydningen. Densitet kan varieres.	Typisk specialcompounded materialer. Vandindhold i fibre er en udfordring i sprøjte-støbe-processen. Ved høje fyldningsgrader risikerer materialet at blive sprødt.
WPC baseret på bionedbrydelig termoplast	Sprøjtestøbning	Lavere end plasten	Modenhed	WPC-nedbrydning i den danske natur er ikke efterprøvet. Typiske WPC-materialer er kendt for deres holdbarhed også uden-dørs.
Papirmasse med bionedbrydelig eller opløselig binder	Pulp injection moulding	Højere pris for formværktøjer	Det kan være muligt at skabe et produkt, der på kort tidsskala kun efterlader usammenhængende papirfibre, der derefter bionedbrydes hurtigt. Særlig billige råvarer.	Foreløbige forsøg har vist, at teknologien er vanskelig at håndtere. Væsentligt højere cyklustider forventes. Det kan for-dyre produktionen.
Ler- og keramiske materialer	Ceramic injection moulding	Høj pris for produktionsudstyr	Billige råvarer, der mineraliseres i naturen.	En udviklingsfase kræves for at skabe et materiale, der tilstrækkeligt duktigt til ikke at skade geværløbet og ikke disintegrere ved mundingsudgangen.

5.6 Kortlægning: Vandopløselige polymerer

Vandopløselige polymere materialer kan klassificeres efter deres oprindelse:

1. Naturlig oprindelse, bedre kendt som biopolymerer (polysaccharider, proteiner, polypeptider, polynucleotider, polyfosfater og polysilicater)
2. Semisyntetisk oprindelse, der omfatter kemisk modificerede naturlige polymerer, der midlertidigt eller permanent er modificeret således, at de kan forarbejdes med plastforarbejdningsudstyr.
3. Syntetisk oprindelse, baseret på fossile kilder eller vedvarende ressourcer (drop-in materialer).

Takket være deres opløselighed - kvældning i vand - dækker disse polymerer en bred vifte af applikationer i forskellige industrielle / kommercielle segmenter. De inkluderer bl.a. fødevarer-komponenter og fødevarer-tilsætningsstoffer, lim, klister og maling, tekstiler, læder, belægnings-papir, sundhedspleje, olieudvinding, spildevand, biomedicinsk behandling og farmaceutiske anvendelser.

Polymerers opløselighed er en kompleks funktion af kemisk struktur, materiale struktur - fx krystallisation – og evnen til at aggregere og ordne sig i vandige opløsninger.

Den relative balance mellem de funktionelle grupper (struktur, relativ koncentration og placering i den gentagende enhed) og det samlede indhold af kulbrinte (hydrofobisk $-CH_2-$) i de gentagende enheder såvel som deres placering i homopolymer- eller copolymerstrukturer påvirker vandopløselighed. De funktionelle grupper, der er til stede i byggestenene i vandopløselige polymerer, kan være neutrale (ikke-ioniske polymerer) eller ladede (anioniske, kationiske, zwitterioniske, amfotere polymerer) (Tabel 11). Opløsningsernes pH og ionstyrke kan have stor betydning for opløseligheden af sådanne polymerer.

Langt størstedelen af disse polymerer fremstilles ikke i sprøjtestøbekvaliteter. Der findes en del produkter, hvor monomerer fra akrylbaserede typer copolymeriseres ind i termoplast kæder for at gøre disse mere vandelskende, fx Ethylene Acrylic Acid Copolymer (EAA). De er typisk ikke bionedbrydelige. Vi fokuserer derfor alene på poly(vinylalkohol) i dette studie, da PVAL er både bionedbrydeligt og kan fås i en sprøjtestøbekvalitet.

TABEL 11. Oversigt over vandopløselige polymerer (Chiellini et al., 2003).

Vandopløselige polymerer		
ikke-ioniske polymerer	Kationiske polymerer	Anioniske polymerer
Poly(acrylamide)	Poly(diallyldimethyl ammonium chloride)	Poly(acrylic acid)
Poly(N-isopropylacrylamide)	Poly(diallyldiethyl ammonium chloride)	Poly(methacrylic acid)
Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)	Poly(diethylamino ethyl methacrylate)	Poly(maleic acid)
Poly(N-vinyl pyrrolidinone)	Poly(dimethamino ethyl methacrylate)	Poly(fumaric acid)
Poly(ethylene glycol)	Poly(methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium sulfate)	Poly(vinylsulfonic acid)
Poly(ethylene oxide)	Poly(methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium bromide)	Poly(4-vinylbenzoic acid)
Poly(vinyl alcohol)	Poly[(3-methacrylamide)propyl trimethyl ammonium chloride]	Poly[N-(2-methylpropyl sulfonic)acrylamide]
		Poly[N-(2-methylpropyl carbonyloxy)acrylamide]

5.6.1 Polyvinylalkohol

Polyvinylalkohol anvendes bredt fra tapetklister, ilt-barriere coatings i kaffeposer, fortykkelsesmiddel i kosmetik, spiselig glasur på desserter, oste coatings og vandopløselige opvaskemaskine tabs.

Akronymerne PVA, PVAL og PVOH anvendes om polyvinylalkohol, afhængigt af hvilken branche, der anvender polymeren. Vi anvender akronymet PVAL i denne rapport i overensstemmelse med ISO-standard (DS/EN ISO 1043-1:2011, 2012). I forbindelse med anvendelsen som haglpatron fokuserer interessen sig om sprøjtestøbekvaliteter af materialet. Der er identificeret 4 haglpatronmærker med haglskål i PVAL, som sælges som bionedbrydelig. PVAL har traditionelt ikke været anvendt til sprøjtestøbning og iflg. (WITTMANN BATTENFELD, 2017) er det først i de senere år, at materialer og teknologi har været tilgængelig. Figur 8 illustrerer en sprøjtestøbt kapsel i PVAL.



FIGUR 8 Sprøjtestøbt opvaskemiddelkapsel af PVAL. Opløselige folier af PVAL lukket som en pose er resistente over for syrer og alkaliske forbindelser og bruges bredt til dosering af vaske-midler.

Kuraray's MOWIFLEX™ C17 markedsføres som sprøjtestøbekvalitet; som vandopløselig i koldt vand og som certificeret efter TÜV AUSTRIA OK biodegradable water (Kuraray Europe GmbH, 2019b, 2019a).

PVAL dannes fra polyvinylacetat (PVAC) ved hydrolyse (dvs. erstatning af en acetylgruppe med en alkoholgruppe; -OH). Bemærk, at visse brancher forkorter polyvinylacetat med "PVA". Fx findes der rapporter, der anslår mængden af mikroplast i spildevandsslam og finder "PVA" mikroplastpartikler – som altså er PVAC. For at undgå forvirring anbefaler vi at bruge forkortelser som angivet i ovenstående standard. Hydrolysegraden (også kaldet forsæbningsgraden) angiver, hvor stor en del af sidegrupperne, der er alkoholer (-OH) mens resten stadig er acetyleret. En fuldt hydrolyseret eller forsæbet kvalitet er typisk mere end 98 % hydrolyseret. En delvist hydrolyseret kvalitet har typisk hydrolyseringsgrader mellem 70 og 90 %. Fuldt hydrolyserede kvaliteter har en høj krystallinitet, er stivere og opløses kun i kogende varmt vand. De er vanskelige at bionedbryde og bruges typisk som barriere coatings. Delvist hydrolyserede kvaliteter er blødere og opløses i koldt vand, hvilket har stor betydning for bionedbrydeligheden af disse materialer. Ovennævnte MOWIFLEX™ er af denne sidste type.

5.6.1.1 Forarbejdning

Ifølge (WITTMANN BATTENFELD, 2017) kræver det såvel special maskineri og specialviden at sprøjtestøbe PVAL. Formværktøjer udvikles med varmekanaler for minimalt spild og minimal cyklustid, hvilket gør formen dyr at anskaffe.

5.6.1.2 Toksicitet

Der er adskillige studier på PVAL og PVAL co-polymerer som PVAL-PEG graft co-polymer anvendt som fødevarer additiver. Konklusionen er, at der ikke er toksiske udfordringer ved anvendelsen af PVAL (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Meeting (80th : 2015 : Rome, World Health Organization and Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2016). Imidlertid gøres der opmærksom på, at en evt. tilstedeværelse af vinylacetat monomere rester kan være problematisk, idet vinylacetat anses for et muligt karcinogen. Et rest-monomer-indhold vil frigives ved opløsning, og det må overvejes om sådanne monomerer dannes under mikrobiel bionedbrydning. Rest-monomer-indhold forventes at være særdeles lavt i produktet som udgangspunkt. Vi vurderer derfor, at der ikke er toksicitetsudfordringer for PVAL.

5.7 Kortlægning: Termoplastiske bionedbrydelige polymerer

Bionedbrydelig termoplast er en velbeskreven gruppe, hvor vi tager udgangspunkt i tabuleringen af bioplast fra (Simon Hann *et al.*, 2020) (tabel 12). I tabellen er det desuden angivet om produkter af materialet har været mærket efter TÜV Austrias mærkningsordninger. Alle typer fås i en sprøjtestøbningskvalitet.

TABEL 12. Oversigt over bionedbrydelig termoplast

Plast	Biobaseret indhold	Bionedbrydelighed certificering	Producenter eksempler	pris (€/kg)	Vægtfylde ¹⁾ (kg·m ⁻³)
Biobaserede og bionedbrydelige					
PLA	100 %	OK compost industrial	Natureworks	2 €/kg	1250-1450
PHAs	100 %	OK compost industrial & home, OK biodegradable soil, water & marine	Danimer Scientific	5 €/kg	1250
Termoplastisk stivelse	25-100 %	Varierer fx Mater-Bi: OK compost home & industrial & OK biodegradable soil. Desuden en ETV Marine certificering ²⁾	Novamont	2-4 €/kg	1400
Bio-PBS(A)	20-100 %	OK compost home & industrial	Mitsubishi Chemicals	4 €/kg	1250
Fossilt baserede og bionedbrydelige					
PBAT	0-50 %	OK compost industrial, BASF indikerer, at de arbejder på at markedsføre en OK Biodegradable Soil kvalitet	BASF	N/A	1250
PBS(A)	0-20 %	OK compost home & industrial	Mitsubishi Chemicals	N/A	1250
PVAL	0 %	OK biodegradable water	N/A	N/A	1250
LDPE reference					
LDPE	0 %	None	N/A	0,9 €/kg	920

¹⁾ Sprøjtestøbningskvalitet

²⁾ ETV certification (Environmental Technology Verification Programme, 2015)

5.8 Kortlægning: Papir og fiberbaserede løsninger

En måde at gøre materialer mere miljøvenlige på er at blande plasten med fibre. Der findes mange slags biofibre som kan anvendes sammen med en binder el. matrix, der holder sammen på fibrene. Da biofibre meget ofte er billigere end den plast, den erstatter, får man materialemæssigt et billigere materiale. Samtidig er der nogle udfordringer, som man skal være opmærksom på.

Biofibre kan opdeles som træfibre og ikke-træ-fibre (naturfibre). Tabel 13 giver eksempler på de mest anvendte plantefibre i verden, som ikke er træ-baserede. Dertil kommer at biofibre fra animalsk oprindelse kan anvendes, såsom uld og dyrehår.

Generelt har fiber-kompositter indeholdende biofibre har en del fordele men også ulemper i forhold til "rene" plasttyper. Tabel 14 viser fordele og ulemper. Næsten alle af de fordele, der ses her af tabellen, har direkte relevans for bionedbrydelige haglskåle. Dog skal man, når man kigger på ulemperne, i undersøgelsen af materialer på markedet være særlig opmærksomhed på de mekaniske egenskaber. Det er muligt at forbehandle fibrene, så de hæfter bedre til plasten (gældende for biofiber-plast kompositter), hvorved de mekaniske egenskaber forbedres, mens de i nogle tilfælde bliver bedre end for den rene plast. En anden relevant faktor er prisen. Selv om fiber-kompositter generelt er billigere end ren plast, ses mange eksempler på markedet, hvor prisen er væsentlig højere. Det kan skyldes at produktionsvirksomheden er nyopstartet og/eller endnu ikke har fundet et stort marked endnu.

Lige som for ren plast er sprøjtestøbning den mest anvendte metode til masseproduktion med fiber-kompositter. Materialet findes som granulat, og kan behandles lige som alm. plast. Kontrol af fugtighed er dog særlig vigtig for fiber-komposit-granulat, da fibrene har en god evne til at suge fugt til sig. Fugt i materialet under støbning vil give en porøs og ujævn struktur som har ringere styrke.

TABEL 13. De mest anvendte plantefibre i verden (fraregnet træ) (Gholampour & Ozbakka-loglu, 2020).

Gruppe	Fiber	Kilde	Produktion (x 10 ³ ton)
Bast	Hør	Urteagtig plante	830
	Bagasse	Sukkerrør	75000
	Jute	Vegetabilsk plante i lindfamilien	3450
	Bastardjute (Kenaf)	Hibiscus	970
	Hamp	Cannabis	214
	Ramie	Blomstrende plante i nældefamilien	280
Blad	Abaca	Abaca-plante	70
	Sisal	Agave	378
Frø	Kokosbast (Cair)	Kokosnød	1200
	Bomuld	Busk	25000
	Kapok	Pentandra-træ	101
Græs	Bambus	Græsmasse	30000

TABEL 14. Fordele og ulemper ved brug af fiber-kompositter indeholdende biofibre i forhold til plast

Fordele	Ulemper
Lavere vægt	Dårligere mekaniske egenskaber (særligt slagstyrke)
Mere fleksible	Ofte fugtsugende
Fornybare	Lavere holdbarhed ved belastning
Bionedbrydelige	Brænder lettere
Ikke-toksisk	Kvalitet varierer mere
Lavere energiforbrug	Maksimal processingstemperatur begrænset
Ingen restprodukter efter forbrænding	Tilgængeligheden varierer med høstudbytte og arealudnyttelse

5.8.1 Bionedbrydelig binder / fiber kompositter

Bionedbrydeligheden af fiberkompositter baseret på bionedbrydelig plast ses ofte at være bedre end for den rene bionedbrydelige plast.

Fx er den termoplastiske stivelsesblend MaterBi® (fra Novomont, Italien) blandet med savsmuld blevet undersøgt for bionedbrydelig. Her fandt man, at materialet blev hurtigere nedbrudt end ren MaterBi. Man regner med, at årsagen er, at træfibrene danner support for bakterievæksten, der indgår i nedbrydningsprocessen (Azwa *et al.*, 2013) og øger den tilgængelige overflade for bionedbrydning.

PLA er den mest undersøgte bionedbrydelige bioplast som komposit og er blevet undersøgt for, hvordan blanding med mange forskellige fibre har indflydelse på både styrke og bionedbrydelighed. En blanding med cellulosefibre øger fx bionedbrydeligheden for PLA (González-López *et al.*, 2020).

I et andet eksempel har man undersøgt den mindre udbredte bionedbrydelige plast PHBV blandet sammen med fibre fra palmeblade. Bionedbrydelighedstest blev udført if. ASTM G160-98 i op til 5 måneder. Resultatet var, at PHBV med fibrene blev nedbrudt hurtigere end den rene PHBV (Santos Rosa & Maria, 2013).

Generelt kan man regne med, at en biokomposit har mindst lige så gode bionedbrydelighedsegenskaber, som den plast, den er baseret på. Der henvises til bilag 3, 4 og 5 i denne rapport for mere information om bionedbrydelighed, kinetik for bionedbrydelighed samt bionedbrydelighed for specifikke polymerer.

Fra et kommercielt perspektiv, så er der en række store producenter af biokompositter i Europa. Den Belgisk/Østrigske virksomhed Beologic fører en række biokompositgranulater til sprøjtestøbeproduktion, mærket Beograde. De er baseret på PLA, PBAT, TPS, PBS og PHA og fibrene er træ, bambus, hør, kork m.m. Det angives i databladene, at samtlige produkter er bionedbrydelige/komposterbare if. standarden EN 13432 (Beoligoic, 2020). Det har ikke været muligt at få mere information vedr. bionedbrydeligheden for disse produkter. Der er i projektet rekvireret datablade fra Beologic, hvori der også angives mekaniske egenskaber, såsom træk-, bøj- og slagstyrke for deres produkter, se tabel 15 med udvalgte tal.

Den tyske virksomhed FKUR producerer både bioplast og i mindre grad biokompositter. De har nogle bionedbrydelige biokompositprodukter til 3D-print og en enkel listet som sprøjtestøbe-kvalitet (Fibrolon). En anden stor europæisk producent af biokompositter, fra Tyskland, er Tecnaro GmbH. De fører et produkt ArboBlend®, der er en fællesbetegnelse for en stor mængde bionedbrydelige plasttyper med forskellige fibre. De skriver på deres hjemmeside, at de har mere end 3.500 opskrifter i deres portefølje. De fremstiller primært ud fra PHA, PCL, bio-PET og bio-PE (ikke-bionedbrydelige) og PLA (tecnaro.de). Der angives ikke flere oplysninger om bionedbrydelighed end disse, og man må gå ud fra at bionedbrydeligheden for kompositmaterialerne er sammenlignelig med bionedbrydeligheden for den plast, der udgør hovedbestanddelen af materialet.

TABEL 15. Relevante data for kommercielle bionedbrydelige biokompositter (Fra datablad modtaget fra Beologic og tilgængelige data på fkur.com).

Produkt-navn	Densitet	Trækstyrke (MPa)	Bøjningsmodul (MPa)	Charpy slagstyrke (kJ·m ⁻²)	Bionedbrydelighed – EN 13432	Evt. noter
Beograde INJ033	1,25	40	2060	7,5	Ja	Høj styrke, høj stivhed
Beograde-INJ038	1,23	28	1350	12	Ja	Alternativ til PP, høj slagstyrke
Beograde-INJ039	1,37	40	3040	5,5	Ja	Høj stivhed, mineralfiller
Beograde 10 INJ027	1,24	34	2300	5	Ja	Godt visuelt aspekt
Beograde20 INJ044	1,26	35	3010	5,5	Ja	Godt visuelt aspekt
Fibrolon S 7530	1,27	37	3650	3,7	“Biodegradable”	Ikke nærmere angivet bionedbrydelighed

5.8.2 Træ / binder kompositter, herunder WPC

Blandingen af træfibre med en plastbinder, WPC (wood polymer composite), har været anvendt længe kommercielt. Man ser det blandt andet som plader på terrasser, hvor indholdet af træ gør materialet mindre afhængigt af fossile kilder, mens plasten sørger for det er holdbart og vedligeholdelsesfrit. Sædvanligvis består disse materialer af træ blandet med polypropylen, hvor træ udgør 40-70% af totalvægten (la Mantia & Morreale, 2011).

Disse materialer er sædvanligvis billige og fås som granulat, så de kan formes til produkter med god dimensionsmæssig tolerance ved sprøjtestøbning. Lige som for ikke-træ-fiber-kompositter, er materialerne fugtsugende, hvorfor det vigtigt, at produktionen har mulighed for at tørre materialet helt, når det skal blandes og laves til granulat, samt når det anvendes i sprøjtestøbning.

Mens WPC'er hovedsageligt ikke er bionedbrydelige, fordi den anvendte plast ikke er bionedbrydelig, findes der dog flere produkter på markedet og der laves meget udvikling inden for området. Beologic har 2 bionedbrydelige WPC-produkter på markedet (ift. EN 13432). Der findes en del produkter på markedet, hvor træ er blandet med PLA. Tabel 16 angiver granulatucenter af bionedbrydelige biokomposit-materialer inkl. WPC. Den finske virksomhed Sulapac er et eksempel på en producent af sådanne produkter (deres patent "Novel materials for packaging", Patent FI127576B er baseret på PLA).

TABEL 16. Største virksomheder i Europa af biokompositter, indeholdende både træfibre og ikke-træ-fibre (fra projektet "WeRúmA - Material development on the basis of beet chips for market-relevant applications" (Fraunhofer WKI, 2020))

Granulatproducent	Land	Polymer	Produktion i 2018 (tons)*
Beologic	Belgien/Østrig	PHA, PHB, PBS	10000-20000
Tecnaro	Tyskland	PBAT, PBS	5000-10000
APM	Frankrig	PBS	1000-5000
FKuR	Tyskland	PBS, PHA	500-1000
Granulatproducent	Land	Polymer	Produktion i 2018 (tons)*
Beologic	Belgien/Østrig	PHA, PHB, PBS	10000-20000

*) Inkluderer også produktion af granulater med ikke-bionedbrydelige polymerer. Tallet indikerer dog virksomhedens produktionsevne

5.8.3 Papir herunder coatet papir

Traditionelt, som beskrevet tidligere, er papir el. pap blevet anvendt i haglpatroner som skive til at forsegle ift. gassen. I dag ses stadig haglskåle produceret af papir/pap.

Papir og pap er lavet af cellulose, der primært stammer fra træer (det kan også udvindes fra andre kilder, så som bomuld, hamp og græs). Cellulosen adskilles først fra lignin i træet, blandes med vand og kan derefter formes til papirark eller andre produkter. Som produktionsproces anvender i masseproduktion typisk den såkaldte Kraft-proces (stammer fra det tyske ord for "styrke" el. lige som dansk: kraft), hvor cellulosefibre kokes i stærk alkalisk væske, enten natriumsulfid el. natriumhydroxid. Fyldstoffer (fx kaolin) og andre additiver tilsættes for at ændre overfladeegenskaber og farve. Dernæst tørres og presses papirmassen gennem store valser, hvor den kendte papirform fremkommer.

Papirets styrke afhænger af flere faktorer: (1) styrken af de individuelle fibre, (2) den gennemsnitlige længde af fibre, (3) den indbyrdes bindingsevne mellem fibre, hvilken øges ved mekanisk forarbejdning af papirmassen og (4) strukturen og formen af det endelige papirprodukt.

Til produktion af haglskåle af papir/pap i dag, ses eksempler på, at materialet rulles og presses til en cylinder og limes sammen. I enderne er skæres nogle vinger ud som presses sammen ind mod hinanden, så de mødes på midten og danner en aflukket ende. Materialet er ofte belagt med en polymerliner for at gøre det mindre porøst og fugtafvisende.

Da haglskåle af papir allerede findes i dag kommercielt, er de blevet testet i forbindelse med felttesten (figur 9). Med udgangspunkt i vores test samt med det aspekt, at der allerede er produkter på markedet, må det konkluderes, at materialeegenskaberne er gode nok til at blive brugt som haglskåle.



FIGUR 9. Haglskål af papir. Til venstre ses den ubrugte haglskål. Til højre set en haglskål efter affyring. Man ser tydeligt mærkerne efter haglene på væggen på den afskudte haglskål. I den ubrugte haglskål, er der ikke disse mærker.

En nyere innovation inden for papir og masseproduktion er den såkaldte Pulp Injection Molding (papiersprøjttestøbning), som er været udviklet af Daiho Industrial Co. i Japan i begyndelsen af 00'erne. Deres produkt baserer sig på 2 ting: 1) Et materiale-blend i granulatform, som består af papirfibre, stivelse, PVAL og vand, og 2) En sprøjttestøbeprocess, hvorved materialet fremføres under 100 °C og presses ind i en varm sprøjttestøbeform. Vandet fordamper under processen og det næste tørre emne udstødes. Materialet har træk-, bøj- og slagstyrke på niveau med PE. Virksomheden har fremvist eksempler på, at deres produkter bliver helt nedbrudt i muldjord i løbet af 3 måneder (DAIHO INDUSTRIAL CO., 2010).

En produktion med DAIHO's metode (de er pt. de eneste på markedet, men deres patent udløb i 2019) vil kunne gøre det muligt, at lave en sprøjttestøbeproduktion af hurtigt bionedbrydelige haglskåle bestående af papir, stivelse og PVAL.

Mens papir har lang holdbarhed, hvis det opbevares tørt, vil det blive nedbrudt relativt hurtigt, hvis det ender i naturen. Det er normalt at antage, at det tager 2-5 måneder for papir at blive nedbrudt i naturen (Science Learning Hub, 2020). Cellulose i sig selv er blevet undersøgt specifikt iht. ISO 14855-1 (kompostering) som en film. Her fandt man, at det opfyldte kravene givet i standarden (Saha, Madhu & Kadu, 2019).

5.9 Andre materialer

5.9.1 Ler, harpiks, keramik

PV Lerduer er en dansk producent af lerduer og deres tidslinje viser, hvordan de er gået fra miljøbelastende til mere og mere miljøvenlige materialer i deres produktion. I 2004 producerede de lerduer i bitumen og senest er de gået videre til at fremstille lerduer af harpiks og kalk i 2009. Produktionsformen er formstøbning, og i 2014 fremstillede de 10000 stk. lerduer i timen (PV Lerduer, 2020).

Selv om det ikke er set anvendt som haglskåle, er det ikke umuligt at tænke sig, at en blanding som harpiks og kalk eller med brug af ler kan anvendes til haglskåle lige som det er anvendt til

lerduer. Ler kan formuleres, så det har forskellige mekaniske egenskaber, så det bliver mere eller mindre hårdt og bøjeligt, så det kan passe til haglskåleproduktion.

Keramisk sprøjttestøbning (CIM, Ceramic Injection Moulding) er en metode til masseproduktion af emner i keramik. På samme måde som plastsprøjttestøbning, skydes materiale ind i en form, hvorved et produkt emne bliver formet. I CIM består materialet af en blanding af et keramisk materiale (som pulver) samt en binder. Efter formgivningen fjernes binderen ved at varme, så den fordamper, eller ved at opløse den i et opløsningsmiddel. Derefter sintres emnet i en ovn ved temperaturer op til 1800 °C i enten oxiderende eller reducerende atmosfærer, hvorved den får sin styrke. CIM er en dyrere proces end plastsprøjttestøbning, men fordelene vil være at der er tale om materialer, som findes i stor mængde i naturen. Materialerne, som stammer fra naturen, kommer tilbage i naturen, og derfor har det en mindre miljøbelastning end plast.

Keramiske emner kendetegnes ved en høj bøjestykke, hårdhed og kemisk resistens. De keramiske materialer findes bl.a. som aluminiumoxid. Hårdheden vil gøre, at materialet i en haglskål vil splintres ved afskydning og udstødning af geværløbet, så det vil ikke have den fordel man vil få med vinger, der spreder sig (kontrol af spredemønster), samt at det kræver store krav til tolerancer, så haglskålen slutter tæt i patronen. Der vil også være nogle sikkerhedsmæssige aspekter for brugeren at tage hensyn til.

5.10 Diskussion af resultater fra den tekniske kortlægning

Det har ikke været muligt at finde en kravspecifikation på materialer anvendt til haglskåle. Der er derfor taget udgangspunkt i egenskaberne for mest udbredte materiale; PE. Dette materiale har følgende relevante egenskaber man efterspørger i materialer til haglskåle; bøjelighed, god styrke, egnet til sprøjttestøbning og konkurrencedygtig pris. Analysen af de indkøbte haglskåle viste, at en række materialer er anvendt for at gøre dem mere bionedbrydelige herunder PVAL, PHA, PBAT samt papir med PE-liner. Disse materialer varierer i egenskaber fra væsentligt blødere og svagere end PE til mere at ligne den stivere PP. Resultaterne for felttesten viste, at alle haglskålene udviste en tilfredsstillende performance i anvendelsen, hvorfor det konkluderes, at hvis haglskålen kan støbes, så kan den anvendes til formålet. Litteraturstudie viser, at der findes alternative materialer til de allerede fundne/anvendte materialer, men at disse i nogle tilfælde er udfordret på prisen i forhold til PE.

6. Proof of concept forsøg for bionedbrydelighed af haglskåle

6.1 Formål

Det var ønsket at verificere den deklarerede bionedbrydelighed af udvalgte haglskåle tilgængelige på det danske marked. Som led i dette er laboratorieforsøg tilrettelagt baseret på ISO 14855/ISO 17556, hvorved disse fungerer som et indledende "proof of concept" for en metode til hurtig screening af bionedbrydelighed. Materialerne er testet over en periode på 28 dage og metoden kan potentielt anvendes til fremtidig screening af haglskåle på det danske marked. Laboratorieforsøgene gengiver nedbrydningsbetingelser ved 5 °C og 21 °C i kompostjord, hvor temperaturpåvirkning af nedbrydningen af haglskålene i jordlaget eftervises, mens det undersøges om biologisk nedbrydning er sandsynlig indenfor en rimelig tidsperiode ved disse temperaturer. Eftersom mekanisk neddeling bruges til at accelerere starten på nedbrydningsprocessen, afspejler forsøgene ikke nødvendigvis den faktiske nedbrydningshastighed i naturen, men det giver mulighed for at foretage en sammenligning mellem de udvalgte haglskåle.

6.2 Introduktion

Aerob bionedbrydelighed af udvalgte haglskåle blev udført med udgangspunkt i standarderne ISO 14855/ISO 17556 med modifikation af blandet andet den specificerede temperatur, der bedre afspejler danske klimaforhold, samt en simplificering af testmetoden til screening af haglskålene. Den europæiske standard EN 13432 til industriel komposterbarhed inkluderer ISO 14855 som test for bionedbrydelighed, men denne specificerer en nedbrydningsstemperatur på 58 ± 2 °C samt en pH værdi på 7-9 med krav om $\geq 90\%$ bionedbrydelighed indenfor en tidsramme af 6 måneder. Standarden ISO 17556 til jordkompostering benytter temperatur på $20-25 \pm 2$ °C, med krav om $\geq 90\%$ bionedbrydelighed indenfor 2 år. Ingen af de relevante standarder kommer ned på de laveste temperaturer under danske forhold, som gerne skal afspejles i forsøget. Tages der udgangspunkt i den danske jordtemperatur, er den anslået til at svinge mellem cirka 5 og 20 °C (Bilag 3). Derfor opsættes et bionedbrydelighedsforsøg på hver af de to yderpunkter for temperatur, så der kan anslås et temperaturspænd hvori nedbrydningen reelt kan foregå.

Haglskålene neddeles for at fremskynde nedbrydningsprocessen. Af ISO 14855 fremgår det, at der kan bruges pulver, granulat eller små emner med et maksimalt overfladeareal på 4 cm², mens det i ISO 17556 fremgår, at et histogram for partikelfordelingen anbefales at have topunkt omkring 250 µm. I forsøgene tilknyttet denne rapport blev en karakterisering af partikelstørrelsen inden bionedbrydning foretaget for at give et referencepunkt for sammenligning med de kendte standarder. Kriteriet for $\geq 90\%$ bionedbrydelighed er relevant at opretholde i henhold til tidligere nævnte standarder, men grundet den begrænsede projektperiode blev en tidshorisont på 28 dage brugt i henhold til OECD 301B for at vurdere hastigheden af bionedbrydningen. Metoden giver udelukkende indblik i frigivelse af organisk kulstof til CO₂. Økotoksicitet vurderes ikke, men separate metoder til bestemmelse af økotoksiske stoffer bør undersøges fremadrettet, hvor dette anses for at være relevant

6.3 Materialer og metode

6.3.1 Neddeling af haglskåle

Til bionedbrydelighedstesten blev fire haglskåle af forskellige materialer udvalgt, henholdsvis af PE, PVAL, PHA og Papirfibre med PE-liner samt gaspakning (figur 10).



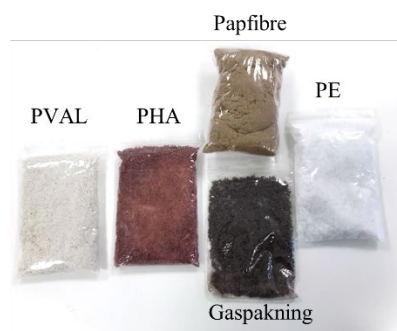
FIGUR 10. De fire udvalgte haglskåle til test af bionedbrydelighed.

De udvalgte haglskåle blev klippet i små stumper <5 mm, og findelt til <2 mm pulver med en kværn (FRITSCH).

Neddeling af haglskålene blev gjort i to trin. Først blev haglskålene klippet til stykker på <5mm. Herefter stykkerne pulveriseret til <2 mm (FRITSCH Rotor Speed Mill, figur 11 og 12). Efter neddeling blev diameter af partiklerne opmålt i to retninger ved mikroskopi (Dino Lite USB, Dino Capture software) for bestemmelse af partikelstørrelse.



FIGUR 11. Mekanisk neddeling af papirfiberhaglskålen (til højre) resulterede i lange fibre, i mod sætning til de termostøbte haglskåle, som PHA (til venstre).



FIGUR 12. Pulveriserede haglskåle af PVAL, PHA, Papirfibre/Gaspakning og PE.

6.3.2 Totalt kulstofindhold

Totalt kulstofindhold i haglskålene analyseret ved forbrænding i kulstofanalysator med induktionsovn (LECO CS200). Instrumentet blev kalibreret med en LKSD-4 standard (Canada Centre for Mineral and Energy Technology). Tre replikater på cirka 20 mg blev afvejet, og der blev tilsat pulveriseret wolfram som accelerator, hvorefter prøve og accelerator blev til-dækket med kvartssand (analyserent, glødet og rensat) for at undgå eksplosiv forbrænding. Forbrændingen forgik ved 1200 °C i ren oxygen, hvorefter CO₂ i forbrændingsgassen blev analyseret ved IR detektion, og absorbansen på peaket (maximal måling) blev omregnet til indhold af kulstof i prøven.

6.3.3 Bionedbrydelighed i kompostjord

Bionedbrydeligheden af haglskålene blev foretaget i kompostjord i 1000 mL glasbeholdere (DURAN GLS80) ved 21 °C og 5 °C. Til beholderne blev to PTFE slanger (6 mm I.D. / 8 mm O.D.) tilkoblet med to slangestudser i låget (DM-Fit AMCB0802M, Nordgren C00290800), hvoraf den ene studs var gennemgående med forbindelse fra begge sider, og den anden studs kun havde tilkobling fra oversiden. På den gennemgående studs blev et stykke PTFE indsat i undersiden af låget, så slangen nåede ned til bunden af flasken. På oversiden af samme studs blev en flaske med 1000 mL 1M NaOH til CO₂-fjernelse forbundet ved luftindtaget for kompostbeholderen med PTFE rør. På den anden studs blev Drechsel flasken forbundet med PTFE slange.

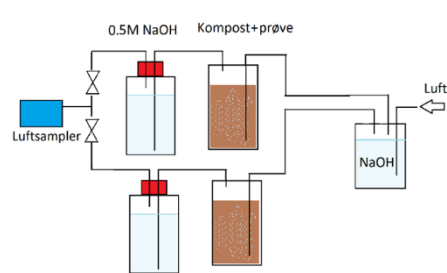
Kompost fra have- og parkaffald behandlet 6 måneder i komposteringsanlæg (Glatved, Djursland) blev afhentet i april og opbevaret udendørs i højbed 7 måneder inden brug i forsøget. Komposten blev sigtet gennem en 4 mm sigte for at fjerne store stykker (grene, sten, regnorme mv.) og gøre mediet mere homogent før testen. En portion blev frataget til tørstof- og askeanalyse ved opvarmning til henholdsvis 105 °C og 550 °C, samt måling af pH værdi ved opblanding af 1 del jord til 5 dele Millipore vand. Den anvendte kompostjord havde en pH-værdi på 6.7, et tørstofindhold på 54.7 ±0.3%. Askeindhold var på 81.5 ±0.1% og var højere end <70% defineret for ISO 14855 standarden. For hver haglskålsprøve blev en mængde kompostjord svarende til 300 g tørstof afvejet i en pose, og blandet med 50 g prøve og 50 g vand svarende til forholdet specificeret i ISO 14855 standarden. Som positiv reference blev cellulosepulver anvendt (20 µm, Sigma-Aldrich). Mængden af prøve og tilsvarende mængde vand blev tilsat for dels at have nok kulstof til detektion og dels at opretholde kompostens relative vandindhold. Dernæst blev blandingen æltet, så prøven blev fordelt ligeligt. En beholder med blank prøve blev lavet ved afvejning 300 g kompost.

65 g uorganisk drænmateriale (Leca, 10-20 mm) tørret ved 105 °C blev tilsat i bunden af hver kompostbeholder, sammen med 50 mL vand. Den blandede kompostjord med prøvemateriale blev tilsat ovenpå, og et hult rum blev formet i komposten med en lang glasspatel så røret i låget kunne nå bunden når låget blev påskruet (figur 13). Den samlede mængde tørstof i hver beholder var 54,3%.



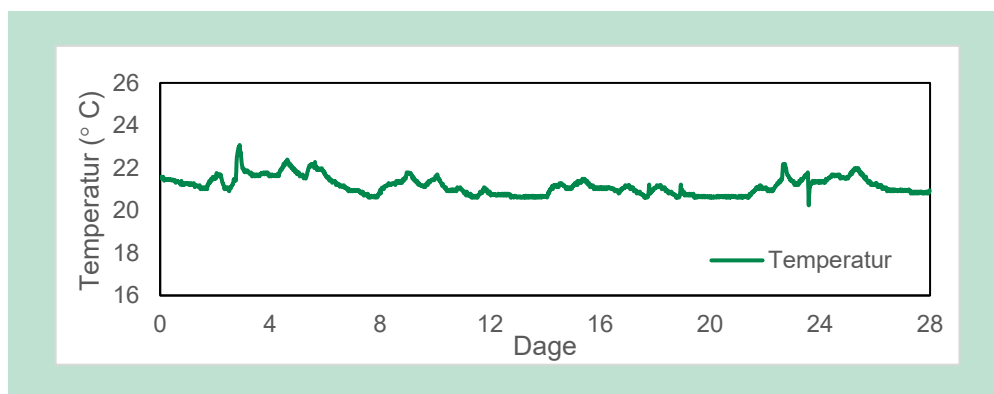
FIGUR 13. Venstre: Kompostbeholder. Midt: Blanding af neddelte haglskåle med kompost. Højre: Lukning af kompostbeholder.

Luftsamplers (Gilian GilAir Plus) blev indstillet til et flow på 200 L/h. Hver sampler blev forbundet til en to-vejs fordeling og tilkoblet to Drechsel flasker med 500 mL 0.5M NaOH til absorption af CO₂ og to kompostbeholdere (Figur 14). Luftflowet gennem mellem de to beholdere blev kontrolleret til at være ligeligt fordelt (100 L/h) på at observere boblehastigheden i absorbereren samt et elektronisk flowmeter (Siargo MF5607).



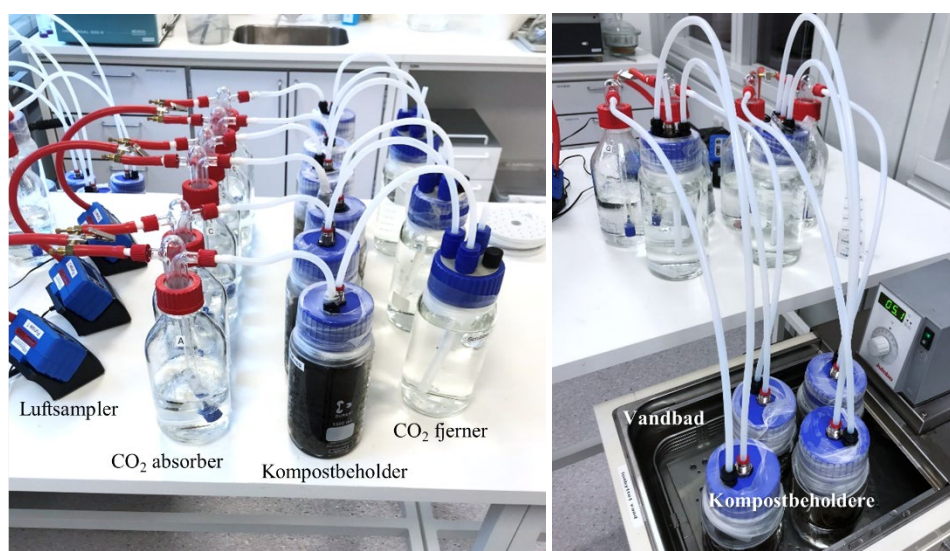
FIGUR 14. Forsøgsopsætning bestående af to parallelkoblede kompostbeholdere med prøve pr. luftsampler, for at reducere antallet af pumper og NaOH scrubbere nødvendig for at udføre testen.

For beholderne ved stuetemperatur blev et termometer (INKBIRD IBS-Th1 Plus) brugt til logging af temperaturen (gennemsnitstemperatur 21,2 °C, figur 15).



FIGUR 15. Oversigt over temperatur i testbetingelserne ved stuetemperatur med en gennemsnitstemperatur på 21,2 ± 1,9 °C.

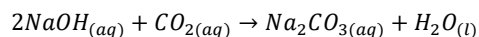
For beholderne ved kold temperatur blev vandbad med køleelement brugt til at holde temperaturen på 5 °C (figur 16).



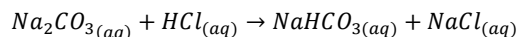
FIGUR 16. Forsøgsopsætning med bionedbrydelighed ved 21 °C (venstre) og 5 °C (højre).

For at måle mængden af CO₂ frigivet ved bionedbrydning, blev hver prøve komposteret med lufttilførsel i separate beholdere, der opfanger udgangsluften i en Drechsel-flaske

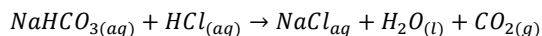
I absorberen bliver CO₂ opløst, og natriumhydroxiden omdannet til karbonat (Tosin, Pischedda & Degli-Innocenti, 2019)



Til kvantificering bliver 0.5M HCl titrant brugt til en to-trins titrering af karbonat. Først under dannelse af bikarbonat med et slutpunkt omkring pH 8.6:



Dernæst under dannelse af CO₂ som afgasses fra opløsningen indtil et slutpunkt omkring pH 4.0:



Ved en omdannelse af 1 mol af CO₂ pr. mol HCl tilsat, kan mængden af CO₂ udtrykkes som volumen af HCl titrant tilsat mellem trin 1 og 2:

$$m_{CO_2} [mg] = (V_2 - V_1) mL * 0.5 \frac{mmol HCl}{mL} * 44 \frac{mg CO_2}{mmol} * \left(\frac{V_{absorber}}{V_{sampling}} \right)$$

hvor V_1 og V_2 er volumen af HCl titrant der skal bruges for at nå henholdsvis første og andet slutpunkt. $V_{absorber}$ er volume af titrant i absorberen før prøveudtagning, som er afhængig af tiden (t), idet volumen bliver reduceret med 25 mL for hver sampling.

Den teoretiske omsætning til CO₂ beregnes baseret på molmassen af CO₂ ift. haglskålens totale kulstofindhold, hvis kulstoffet regnes som værende udelukkende organisk bundet:

$$ThCO_2 \left[\frac{mg}{g} \right] = C_{total} \left[\frac{g}{g} \right] * \frac{44 \left[\frac{g}{mol CO_2} \right]}{12 \left[\frac{g}{mol C} \right]} * 1000 \left[\frac{mg}{g} \right]$$

Den relative bionedbrydelighed på et givent tidspunkt beregnes i forhold til en referencekompost, så mængden af CO₂ fra komposten fratrækkes. Standarderne ISO 14855 og ISO 17556 tillader 10% under det teoretiske maksimum i testperioden, idet metoden ikke kan tage højde for kulstof, der bruges til mikroorganismernes cellevækst.

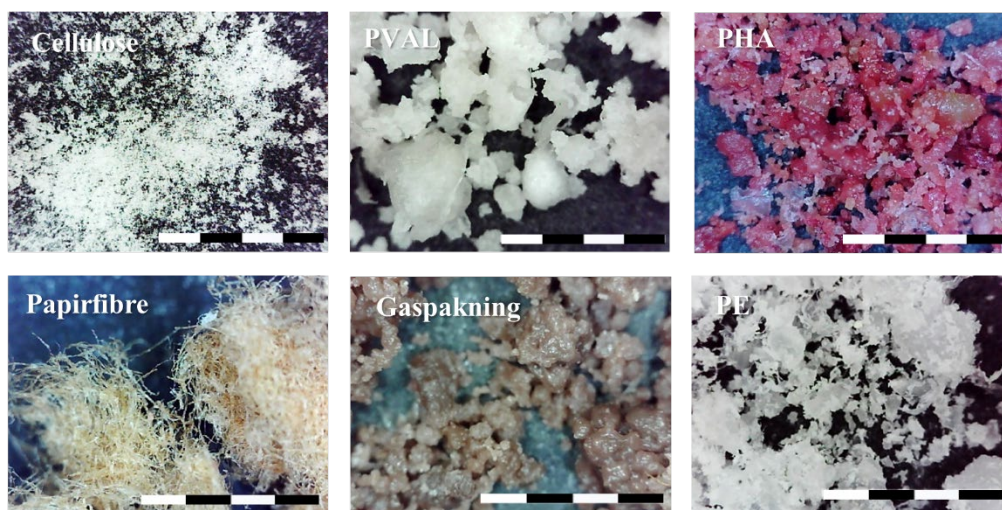
$$Bionedbrydning(t) [\%] = \frac{m_{CO_2, sample}(t) - m_{CO_2, reference}(t)}{ThCO_2 * m_{sample}}$$

25 mL væske fra absorberen blev samlet med jævne mellemrum og titreret til henholdsvis pH 8.6 og pH 4.0 med 0.5M HCl på autotitrator (848 Titrimo plus, Metrohm) til kvantificering af CO₂. NaOH i absorberen blev udskiftet når koncentration af titreret hydroxid var under det halve af oprindelig koncentration.

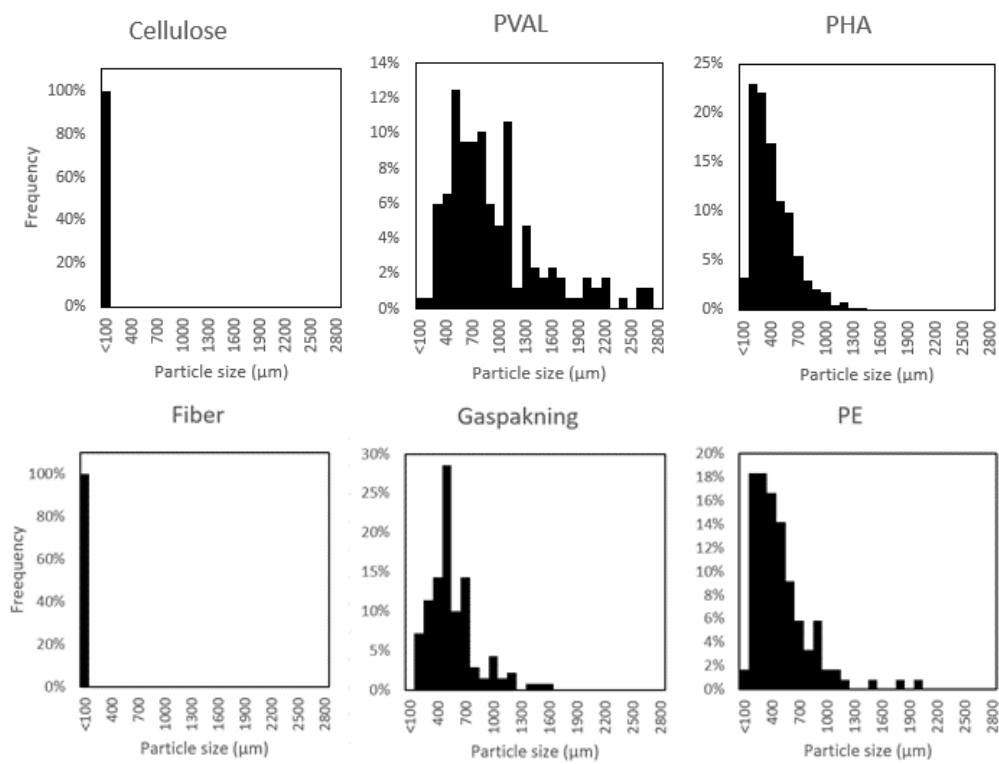
6.4 Resultater

6.4.1 Partikelkarakterisering

Efter neddeling til <2 mm blev haglskålene samt cellulosereferencen analyseret ved mikroskopi (figur 17). Opmåling af partiklerne i to retninger gav en distribution, der blev opdelt i intervaller af 100 µm (figur 18). Heraf kunne afledes maksimum, samt median- og gennemsnitsstørrelse (tabel 17). Neddelingen resulterede for PVAL i pulver med gennemsnitsdiameter på 903 µm, som ofte var sammenklumpede agglomerater, hvorved der blev fundet partikler større end de 2 mm som prøverne blev neddelt ved. PHA, PE og gaspakningerne blev fundet med en gennemsnitsdiameter på henholdsvis 344, 446 og 573 µm. Samtlige partikler er i overensstemmelse med specifikationerne i de to standarder ISO 14855 og ISO 17556, men anbefalingen i den sidstnævnte om maksima omkring 250 µm blev også opretholdt mht. PHA og PE. Fiberhaglskålen gav fibre med en nogenlunde fast diameter med et meget stort overfladeareal, men som det pointeres i standarden, er formen af stykkerne underordnet i forhold til nedbrydningen.



FIGUR 17. Mikroskopering af haglskålmaterialeerne efter mekanisk neddeling. Hver inddeling på målestokken svarer til 1 mm.



FIGUR 18. Histogram af partikelstørrelserne efter mekanisk neddeling.

TABEL 17. Median- og gennemsnitsstørrelse af partiklerne fra mikroskopisk undersøgelse.

	Cellulose	PVAL	PHA	Fiber	Gaspakning	PE
Toppunkt (μm)		400-500	100-200	<100	400-500	100-300
Median (μm)	20 ^{a)}	780	250	30	500	355
Gennemsnit (μm)		903	344	36	573	446

a) Baseret på rapporteret partikelstørrelse af anvendt mikrokrySTALLINSK cellulose (Sigma-Aldrich).

6.4.2 Totalt kulstofindhold

Det målte kulstofindhold i prøverne blev for samtlige prøver brugt til beregning af maksimal teoretisk CO₂ pr. kompostbeholder på 50 g (Tabel 18).

TABEL 18. Totalt kulstofindhold og teoretisk CO₂ pr. kompostbeholder á 50 g mekanisk ned-delt haglpatron.

	Cellulose	PVAL	PHA	Fiber	Gaspakning	PE
Totalt kulstof (%)	44,44 ^{a)}	52,84 ± 0,01	59,71 ± 0,02	54,47 ± 0,02	62,24 ± 0,01	85,71 ± 0,01
Teoretisk CO₂ (mg/g)	1629	1938	2189	1997	2282	3138
Teoretisk CO₂ (mg/50 g)	81473	96879	109468	103629 ^{b)}		156884

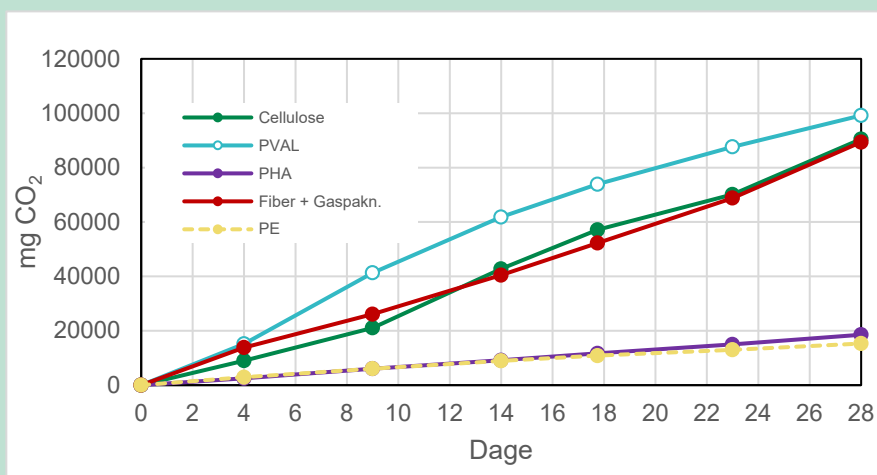
a) Teoretisk værdi for cellulose. b) Samlet værdi for papirhaglskålens komposition.

6.4.3 CO₂-udvikling og bionedbrydelighed

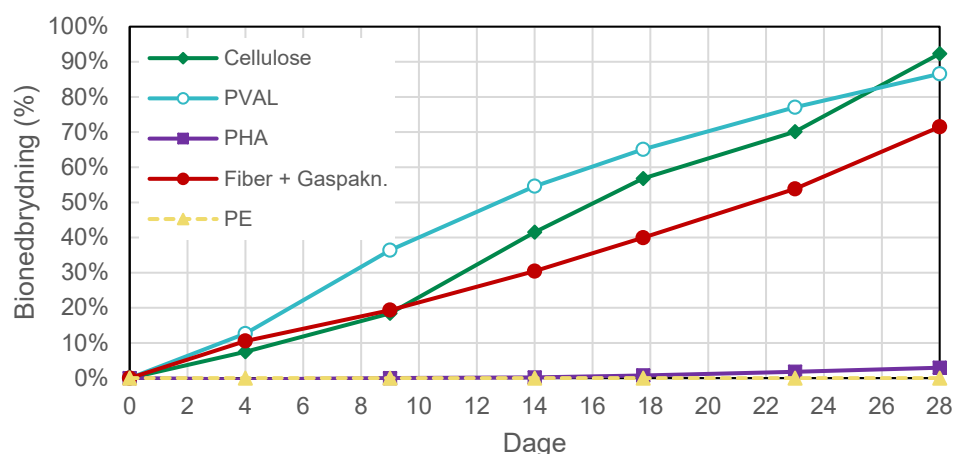
Udviklingen af CO₂ for 50 g prøve i 300 g tørvægt kompostjord (536 g våd vægt) blev målt i absorberne ved titrering. Blank-prøven blev testet for at konstatere aktivitet i kompostjorden (1400 ± 121 mg CO₂/dag). Cellulose blev brugt som positiv referenceprøve, mens PE blev antaget ikke-bionedbrydelig og brugt til negativ reference til beregning af relativ bionedbrydning.

6.4.3.1 Bionedbrydelighed i kompostjord ved 21 °C

På baggrund af "proof of concept"-forsøgene med nedbrydning af haglskåle i kompostjord ved 21 °C lader det til at de testede haglskåle af PVAL og papirfiber har potentiale til at være fuldt nedbrydelige indenfor en rimelig tidshorisont, på trods af at fuld nedbrydning ikke er opnået. PHA udviser begrænset bionedbrydelighed, idet CO₂-udvikling lå meget tæt på værdierne for PE (figur 19, figur 20 og tabel 19).



FIGUR 19. Akkumuleret CO₂ udvikling ved 21 °C.



FIGUR 20. Bionedbrydelighed ved 21 °C for haglskåle som % af teoretisk CO₂ efter korrigeret med værdier for negativ reference (PE).

TABEL 19. Forsøgsdata for nedbrydning haglskåle ved 21 °C.

Dag	Blank	Cellulose		PVAL		PHA		Papirfibre + Gaspakning		PE	
	CO ₂ (mg)	CO ₂ (mg)	Bioned. (%)	CO ₂ (mg)	Bioned. (%)	CO ₂ (mg)	Bioned. (%)	CO ₂ (mg)	Bioned. (%)	CO ₂ (mg)	Bioned. (%)
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	6273	9006	7,5	15178	12,7	2509	-0,4	13839	10,6	2904	0
9	12979	21071	18,4	41322	36,4	6056	0	26097	19,3	6056	0
14	19430	42775	41,5	61835	54,6	9155	0,2	40465	30,4	8939	0
18	24048	57131	56,8	73900	65,1	11676	0,8	52256	40,0	10852	0
23	32392	70126	70,1	87650	77,1	14975	1,8	68798	53,8	12998	0
28	38483	90504	92,3	99183	86,6	18543	3,0	89392	71,5	15304	0

Negativ reference (PE)

Fra beholderen med PE blev der målt 408-726 mg CO₂/dag i de første 14 dage. Dette var lavere end blank-prøven, men grundet anbefalingerne i ISO 14855 om justering af vandindholdet til 50-55%, var der for blank-prøven samlet set en lavere mængde vand i beholderen grundet udelukkelse af prøve, hvilket kunne have betydning for kompostjordens evne til at udvikle CO₂. Som anbefalet i ISO 17556 blev PE benyttet som negativ reference.

Positiv reference (Cellulose)

Celluloseprøven udledte betydeligt mere CO₂ (2252-4341 mg CO₂/dag) end den negative reference, hvilket bekræfter en tydelig mikrobiel aktivitet i kompostjorden. Der blev set en stigning i nedbrydningshastigheden fra omkring dag 9. Efter 14 dage var 41,5% af kulstoffet omsat, og herefter var den næsten fuldstændigt nedbrudt til 92,3% efter 28 dage. ISO 14855 benytter en validitet af bionedbrydelighedstesten når mere end 70% af cellulosereferencen er nedbrudt efter 45 dage. På trods af en lavere temperatur end standardens fastsatte 58 °C, ser cellulosen ud til at kunne efterleve betingelsen inden for forsøgets tidsramme.

PVAL

Baseret på udvikling af CO₂ og pct. bionedbrydning var PVAL den hurtigst nedbrudte prøve med 2306-5229 mg CO₂/dag. 54,6% nedbrydning var observeret efter de første 14 dage, og 86,6% efter 28 dage. Den hurtige startfase på nedbrydningen påtænkes at være en effekt af vandopløselige egenskaber, som PVAL har. Allerede under prøveforberedelse var der tegn på opløsning ved sammenblanding med kompostjord. Opløste stykker PVAL var stadig synlige mellem dag 4 og 8, og omkring dag 14 var der synlig mikrobiel vækst i hvide områder af kompostjorden. Ved dag 28 var der kun få spor af PVA tilbage, og den mikrobielle vækst var omtrent så synlig som ved dag 14. Eftersom PVAL var hurtigere til at blive nedbrudt end cellulose, er der derfor stærk belæg for at antage, at haglskåle af PVAL er bionedbrydelige, hvilket også tidligere er rapporteret i litteraturen (se bilag 5). Derudover vides det ikke om der vil være en aftagende effekt, som kan resultere i en stationær tilstand før en fuldstændig bionedbrydelighed opnås.

Papirfiber + Gaspakning

De mekanisk neddelte papirfibre samt partikler af gaspakningen blev afvejet til testen i forholdet 1:2,776, som var massefordelingen i den oprindelige fiberskål. Haglskålen blev nedbrudt næsten lineært i testperioden og frigav 2452-4119 mg CO₂/dag. Efter 14 dage var den 30,4% nedbrudt, og efter 28 dage var den 71,5% nedbrudt. Den er derfor sammenlignelig bionedbrydelighed med cellulosen i de første 9 dage, men herefter har cellulose-referencen dog en vækstfase, hvilket ikke i den gældende tidsperiode kunne ses for papirfiber skålen. FTIR-analyse konkluderede at papirfibre var linet med en PE-coating (se markedskortlægning), der kan give anledning til afledning af mikroplastik og muligvis eksisterer i så små mængder at de ikke vil have indvirkning på opfyldelse af bionedbrydelighedskriteriet på $\geq 90\%$. En komplet vurdering af et materiales bionedbrydelighed skal derfor også tage højde for udledningen små mængder af konventionel plastik, som skal undersøges separat. Desuden kan den mekaniske neddeling i bionedbrydelighedstesten give øget adgang til fibre bag den ellers ikke bionedbrydelige PE-liner. Eftersom der findes standard protokoller til at teste hele testemner til kompostering, eksempelvis ISO 16929, anbefales det, at der tages udgangspunkt i sådanne, med justering så temperaturen tilpasses danske forhold.

PHA

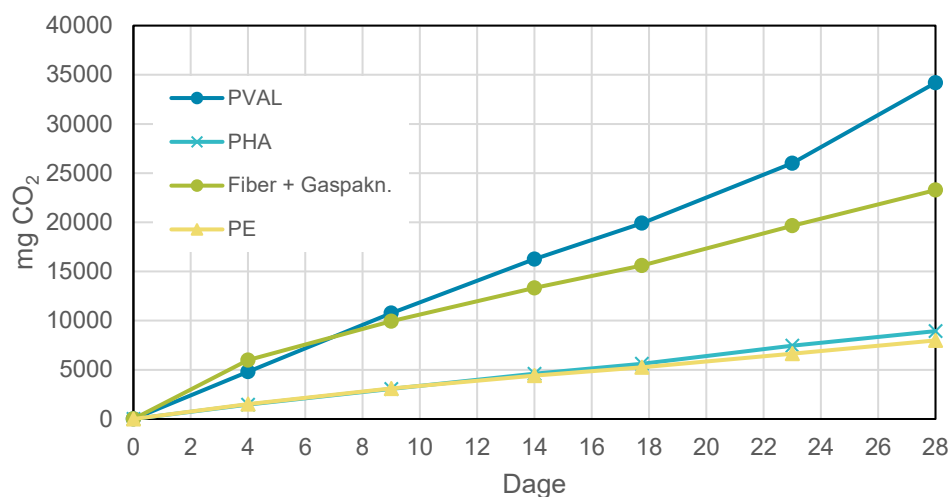
PHA viste svage tegn på bionedbrydelighed i testperioden på ($<3\%$). Der blev frigivet 619-713 mg CO₂/dag i løbet af de første 14 dage, hvilket var på niveau med den negative PE kontrol. Længere tid er krævet for at vurdere om PHA kan nedbrydes med en hurtigere reaktionshastighed. Det er muligt, at der ikke er den korrekte mikroorganisme til stede i kompostmediet, men fremvækst af denne kan ikke kontrolleres i forsøget. De foreløbige resultater er dog tilstrækkelige til at konkludere at der kan være perioder hvor materialet ikke eller kun langsomt nedbrydes.

6.4.3.2 Bionedbrydelighed i kompostjord ved 5 °C

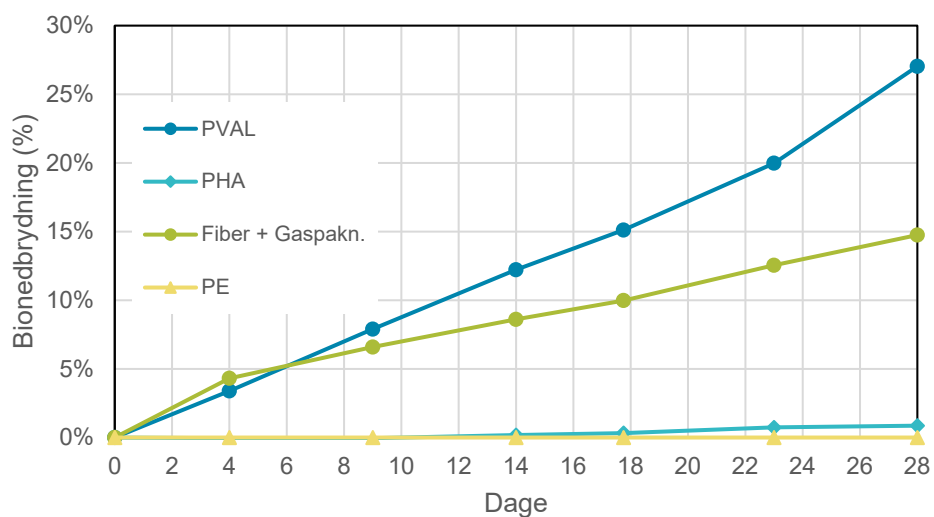
Bionedbrydelighed ved lavere temperatur viste sig som antaget at resultere i lavere mikrobiel aktivitet, men på trods af den lave temperatur var en lignende tendens som ved 21 °C at finde mellem de forskellige haglskåle (figur 21, figur 22 og tabel 20).

Negativ reference (PE)

Fra beholderen med PE blev der målt 227-379 mg CO₂/dag i de første 18 dage. Dette var halvdelen af aktiviteten ved 21 °C og den nedsatte biologiske aktivitet gav derfor haglskålene reduceret bionedbrydning i den tilsvarende periode ved 5 °C.



FIGUR 21. Akkumuleret CO₂ udvikling ved 5 °C.



FIGUR 22. Bionedbrydelighed ved 5 °C for haglskåle som % af teoretisk CO₂ efter korrigering med værdier for negativ reference (PE).

PVAL

PVAL frigav 974-1636 mg CO₂/dag og der blev observeret 12,2% nedbrydning efter de første 14 dage, og 27,0% efter 28 dage. Dette svarer til 3,2-4,6 gange lavere aktivitet end ved 21 °C, men stadig kan en detekteret bionedbrydelighed ved denne temperatur betragtes som en succes, da haglskålene vil nedbrydes på stort set alle tider af året, blot med lavere hastighed i vinterperioden med koldere jordlag.

TABEL 20. Forsøgsdata for nedbrydning haglskåle ved 5 °C.

Dag	PVAL		PHA		Papirfibre + Gaspakning		PE	
	CO ₂ (mg)	Bioned. (%)	CO ₂ (mg)	Bioned. (%)	CO ₂ (mg)	Bioned. (%)	CO ₂ (mg)	Bioned. (%)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	4801	3,4	1464	0	5986	4,3	1518	0
9	10756	7,9	3051	0	9936	6,6	3015	0
14	16250	12,2	4604	0,2	13327	8,6	4410	0
18	19903	15,1	5620	0,3	15603	10,0	5262	0
23	26003	20,0	7455	0,7	19647	12,5	6646	0
28	34183	27,0	8935	0,9	232873	14,7	7990	0

Papirfiber + Gaspakning

Haglskålen blev nedbrudt aftagende i testperioden og frigav 678-1496 mg CO₂/dag. Der er derfor sammenlignelig bionedbrydelighed med fiberhaglskålen i de første 9 dage, men aftager derefter. Fiberhaglskålen blev nedbrudt 8,6% efter 14 dage, og 14,7% efter 28 dage. Til sammenligning var haglskålen 2,3-3,8 gange hurtigere om at nedbrydes i den samme periode ved 21 °C.

PHA

PHA viste ikke tegn på høj bionedbrydelighed i testperioden. Der blev frigivet 271-366 mg CO₂/dag, hvilket er tilsvarende niveau som PE. Den lave bionedbrydelighed på 0,9% efter 28 dage er ikke overraskende i betragtning af at resultaterne ved 21 °C viste tilsvarende tendens. Længere tid er krævet for at vurdere om PHA har nogen bio nedbrydelighed ved lavere temperatur. Det er muligt at der ikke er tilstedeværelse af den korrekte mikroorganisme til stede i kompostmediet, og da nedbrydningen forventes at være langsommere end ved 21 °C, vil der med udgangspunkt i forsøgets tidshorisont ikke være mulighed for at drage konklusion på om der kan ske bionedbrydelighed ved 5 °C.

6.5 Konklusion

Samtlige forsøgsresultater repræsenterer haglskåle ved accelererede betingelser, eftersom overfladearealet er forøget betydeligt i forhold til hele haglskåle. På baggrund af proof of concept forsøgene med bionedbrydning af haglskåle i kompostjord, viser de foreløbige resultater fra det igangværende forsøg, at PVAL er hurtigt bionedbrydelig (86,6% efter 28 dage ved 21 °C) med en bionedbrydelighed der er sammenlignelig med cellulose. Bionedbrydning kan også forekomme ved 5 °C, men reduceret med en faktor 3.2-4.6. Bionedbrydning af papirfiber-haglskålen med gaspakning er mere eller mindre på niveau med cellulosen i den første periode ved 21 °C uden kendskab til en senere forventet stationære tilstand. Dog fremlagde tidligere FTIR-analyse at papirfibre var linet med en PE-coating (se markedskortlægning), der muligvis udgør så lille en andel af den samlede vægt, at den ikke vil have indflydelse på bionedbrydelighedstesten, men kan give anledning til mikroplastik i jordbunden og forhindre bionedbrydning i naturen. PHA viste ingen eller svage tegn på nedbrydelighed i forsøget både ved 21 °C og 5 °C. Længere tids studie er krævet for at vurdere om PHA har nogen bionedbrydelighed overhovedet. På baggrund af den type kompostjord, der er brugt, er det muligt at der ikke har været tilstedeværelse af den korrekte sammensætning af mikroorganismer i kompostmediet, men fremvækst af en sådan sammensætning kan ikke kontrolleres inden for projektets rammer, da det vil kræve test af andre medier til sammenligning. Ligeledes bør flere replikater

og en abiotisk kontrol bruges til udelukkelse af fejlkilder der kan give anledning til øgede målinger af CO₂ på resultaterne. Kompostjord var blot et af de mulige medier, der vil kunne anvendes i en verifikationsproces. Hjemmekompostering, vand- og havmiljø også kunne være relevante at teste i under danske forhold i længerevarende studier. Videre undersøgelse af flere haglskåle og ved disintegration af hele haglskålen (eks. ISO 16929 med modifikation af temperatur) og økotoksicitet (eks. OECD 208 med modifikationer som beskrevet i EN 13432), bør foretages med henblik på at dække behovet for viden om bionedbrydelige haglskåle.

Man kan estimere arealet af de gennemsnitlige partikelstørrelser under antagelse af, at partiklerne er sfæriske. Man kommer herved frem til at overfladen på det granulerede PE, PHA og PVAL, i forhold til den oprindelige haglskåls overflade, er gennemsnitlig ca. 8 gange større $\pm$ en standardafvigelse på 3. Ser man på det granulerede PVAL, som er tæt ved 90% omsat efter 28 dage ved 21 °C, så vil det med stor sandsynlighed tage væsentligt længere tid at nedbryde haglskålen i sin oprindelige form. Hvis man antager at nedbrydningstiden er direkte proportional med overfladearealet vil 90 % nedbrydning tage ca. 8 måneder ved 21 °C. Ved 5 °C vil det tilsvarende tage ca. 48 måneder. Under gennemsnitlige danske temperaturer vil en PVAL haglskål sandsynligvis være nedbrudt efter 1-2 år. Haglskålen af fiber og PE gastætningsskive ser også ud til at blive hurtigt omsat, idet 71,5% af materialet nedbrudt efter 28 dage ved 21 °C. Da 25 % af massen udgøres af en svært nedbrydelig PE gastætningsskive og der må antages at være en PE liner som bindemiddel stemmer det overens med, at over 90% af papirfibrene er omsat efter 28 dage. En ren fiberhaglskål eller en fiberhaglskål med en bionedbrydelig binder vil derfor sandsynligvis også kunne nedbrydes på 1-2 år under danske forhold. Hvis en fiberhaglskål omvendt indeholder en PE- eller PP-binder, vil binderen blive frigivet over 1-2 år som mikroplast, hvilket må anses som værre end alternativet. Der er behov for flere undersøgelser af nedbrydningshastighedens afhængighed af partikelstørrelsen for mere præcist at kunne estimere nedbrydningstiden for intakte haglskåle.

7. Verifikationsprotokol for bionedbrydelige haglskåle

7.1 Formål

Formålet med denne testprotokol er at specificere testprocedurerne for test af bionedbrydelighed af bionedbrydelige haglskåle til jagtpatroner. Dette inkluderer definitioner, specifikke krav og betingelser for test, måle- og prøvetagningsmetoder, behandling og fortolkning af måleresultater samt rapporteringsspecifikationer. Beskrivelse af den specifikke producent/ansøger samt teknologi og det specifikke måleudstyr. Metoder og måledage vil ud fra protokollen blive beskrevet i en testplan udarbejdet af testorganisationen. I bilag 6 findes udkastet til en verifikationsprotokol inkl. et bilag med indholdsfortegnelse med de overskrifter som testplanen skal indeholde. Denne protokol skal derfor ses som retningslinjer for hvordan bionedbrydelighed af haglskåle skal dokumenteres gennem EU-ETV.

7.2 Introduktion

Udvikling af bæredygtige haglskåle, der kan nedbrydes i naturen kan betragtes som en innovativ miljøteknologi og kan derfor verificeres efter ETV standarden. Det er denne verifikationsprotokols formål at foreslå den bedste måde at teste bionedbrydeligheden af disse bionedbrydelige haglskåle inden for EU ETV-standard. Verifikationen hører under teknologiområdet Materialer, affald og ressourcer, fordi den forbedre ressourceeffektiviteten gennem materialsubstitution til f.eks. biomasse, fiberprodukter, bioplaster eller andre bionedbrydelige materialer. Denne testprotokol tager udgangspunkt i ISO14855 samt OECD301B.

Mere generelle krav til de involverede parter i testen og de enkelte procestrin til test og verifikation er fastlagt i de generelle retningslinjer, som er beskrevet i "General Verification protocol" (GVP 2018). Målet med Environmental Technology Verification (ETV) er generelt at fremme miljøteknologier ved at give teknologiudviklere, producenter og investorer adgang til tredjepartsvalidering for effekten af innovative miljøteknologier. Dette hjælper producenter med at bevise påståede effekter for deres produkter og hjælper teknologikøbere med at identificere produkter der passer til deres behov. Formålet med ETV er at fremme udvikling, spredning og implementering af innovative miljøteknologier.

Protokollen er en central del af verifikationsprocessen da den er udgangspunktet for den testplan og senere test, der udføres af testorganisationen (test body). Testplanen skal godkendes af verifikationsorganisationen (verification body) inden testen kan gå i gang. Når testen er udført, udarbejdes en testrapport der sendes til verification body, der validerer data og foretager en vurdering og konklusion der nedfældes i en verifikations rapport og en verifikations udtalelse (verification statement), der publiceres på ETV hjemmesiden (se side 17 GVP 2018).

8. Perspektivering

Følgende punkter er anbefalinger til yderligere afklaring for specifikke haglskålsprodukter:

- Bionedbrydning af haglskåle, der markedsføres som bionedbrydelige kan testes efter kravene til de tre certificeringer i OK Biodegradable.
- Studier af haglskåles faktiske nedbrydning i de fire terræntyper agerjord, skov, marint og ferskvand i dansk natur kan testes i kontrollerede langtidsforsøg.
- Opløseligheden af PVAL haglskåle i de tre terræntyper kan testes i kontrollerede langtidsforsøg.
- PVAL haglskåles faktiske nedbrydning i de tre terræntyper agerjord, skov og ferskvand i dansk natur kan testes i kontrollerede langtidsforsøg.
- Det kan testes om mikroplastfragmenter fortsætter nedbrydningen til de er fuldstændigt forsvundet.
- I det vandige miljø forventes meget store forskelle på om haglskålens vægtfylde er således, at den netop flyder under overfladen, om den flyder klart ovenpå eller om den sedimenteres. Det kan undersøges om det vil være en væsentligt for bionedbrydeligheden, at haglskålen netop flyder under overfladen. Tilsvarende kan det undersøges, om vægtfylden har betydning for vandopløselige haglskåle.
- Sammenhængen mellem accelererede nedbrydningsforsøg i laboratoriet og egenskaberne af kommercielle bionedbrydelige haglskåle testet i ovenstående langtidsforsøg kan underbygges og forstærkes gennem yderligere test
- En testprotokol for accelererede nedbrydningsforsøg kan valideres som grundlag for accept eller afvisning af haglskålsprodukter.

Generelle betragtninger på baggrund af undersøgelserne i rapporten:

- Industrien har fokus på spørgsmålet om bionedbrydelighed, og det forudses, at der kommer mange nye produkter, af bionedbrydelige materialer til mange forskellige applikationer. Der vil være et behov for løbende at teste og verificere/certificere nye bionedbrydelige produkter for at sikre at de lever op til lovgivningen og det producenterne lover. Fabrikanten og forhandleren har udtrykt et ønske om klare retningslinjer for produktspecifikationer.
- Prisen på verificering af et nyt produkt forventes ikke at være en barriere da testen kan gennemføres på under en måned. Konkret pris bør anslås så branchen og jægerne stadig motiveres til at implementere de nye materialer og bringe dem på markedet.
- Studiet har ikke forholdt sig detaljeret til spørgsmålet om acceptabel nedbrydningstid. Dette vil være subjektivt. Anskues haglskålene alene som et æstetisk problem i naturen, vil en meget hurtig nedbrydning til ikke-synlige komponenter uanset disses kemiske egenskaber, være et mål (fx fra jagtsæsonens ophør til forsommeren). Det samme gælder i forhold til haglskålene som en risiko i form af makroplastik, der kan udgøre en risiko for makrofauna. Hvis spørgsmålet kun ses fra en mikroplast-synsvinkel, vil en komplet nedbrydning til basisstoffer som kuldioxid, vand og mineraler være at foretrække, også selv om dette tager længere tid. En samlet afvejning peger i retning af en nedbrydning, der i løbet af nogle måneder har bevirket, at haglskålen er fragmenteret til mindre dele og i løbet af et år er nedbrudt komplet eller næsten komplet til komponenter uden eller næsten uden miljørisiko, vil være acceptabel. Der er meget store variationer fra år til år og fra biotop til biotop, at det kan være svært at opnå lige hurtig nedbrydning af samme materiale, under forskellige vilkår.
- Et materiale kan opnå godkendelse som bionedbrydeligt efter OK Biodegradable certificering, selvom det ikke er 100% bionedbrydeligt, da der stilles krav i forhold til tidsperspektivet for 90% nedbrydning. Dette betyder eksempelvis, at en bionedbrydelig haglskål med en tilpas tynd ikke-bionedbrydelig liner (dvs. mindre end 10 vægt-%) kan opnå certificering som bionedbrydelig.

- Studiet har ikke forholdt sig detaljeret til acceptable lokale koncentrationer af nedbrydningsprodukter, herunder polymerer. I store systemer, fx i det marine miljø, vurderes påvirkningen fra nedbrydningsprodukter fra haglskåle som en enkelt kilde til at være ubetydelig. I mere lukkede systemer, fx søer med højt jagttryk (fx andejagt), kan der forventes en større potentiel påvirkning.
- Haglskåle er blot én anvendelse af plast, der forurener det naturlige miljø, og der er stor fokus på andre anvendelser, der påvirker miljøet. Også her arbejdes med løsninger rettet mod plasttyper, der nedbrydes til miljøneutrale restprodukter. Der er her et behov for løbende koordinering og vidensudveksling med henblik på at nå bæredygtige løsninger.

Nærværende kortlægning har vist at der findes reelle alternativer til de mest hyppigt anvendte PE-baserede haglskåle, da disse kan substitueres med PVAL og fiberkompositter, der har vist sig at være forholdsvis bionedbrydelige under dansk forhold. Der mangler dog fortsat et stykke arbejde mht. at få etableret en verificeringsordning for disse produkter. Dette handler bl.a. om hvilke parametre der skal testes for og hvilke krav der skal være opfyldt, førend et produkt kan kaldes bionedbrydeligt under danske forhold. Det skal også undersøges hvilken sammenhæng, der er imellem bionedbrydelighed i accelererede tests sammenlignet med langtidsstudier. Det lovgivningsmæssige grundlag skal undersøges yderligere, herunder hvilke krav det er realistisk og formålstjenligt at stille. Laboratorieforsøgene viste, at den udviklede testmetode (beskrevet i protokoludkastet) vil kunne bruges til at verificere bionedbrydeligheden af haglskåle. Der er dog fortsat brug for understøttende studier i form af kontrollerede længerevarende forsøg til at sammenligne med de accelererede forsøg førend en verifikationsordning og evt. certificering kan implementeres.

Det stærke fokus på at udfase ikke nedbrydelig plast i vores samfund drives af en udvikling henimod øget bæredygtighed. Mange andre brancher arbejder på at udvikle nye bionedbrydelige materialer til en lang række anvendelser, med et fælles mål om mere bæredygtige løsninger. Dette vil forventeligt generere flere nye bionedbrydelige materialer, der også kan bruges inden for jagtammunitionsområdet, ikke mindst til fremstilling af haglskåle. Specielt fiberkompositter med organiske bindere forventes at have en stor fremtid, da der ikke umiddelbart er en miljørisiko fra nedbrydningsprodukterne. En længere nedbrydningstid for fiberbaserede haglskåle kunne potentielt være nemmere at acceptere, da de i mindre grad vil skæmme naturen. Der er dog behov for yderligere udvikling for at finde de bedste bionedbrydelige bindere til denne applikation.

Referencer

Alexopoulos, A., Plessas, S. & Bezirtoglou, E. (2009) "WATER MICROBIAL ECOLOGY – AN OVERVIEW," in *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*.

Arai, T. *et al.* (2004) "Biodegradation of bombyx mori silk fibroin fibers and films," *Journal of Applied Polymer Science*, 91(4), pp. 2383–2390. doi: 10.1002/app.13393.

ASTM D5209 - 92 (1992) *Standard Test Method for Determining the Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in the Presence of Municipal Sewage Sludge (Withdrawn 2004)*, ASTM International, West Conshohocken, PA. Available at: <https://www.astm.org/Standards/D5209.htm> (Accessed: November 25, 2020).

Auras, R., Harte, B. & Selke, S. (2004) "An overview of polylactides as packaging materials," *Macromolecular Bioscience*, 4(9), pp. 835–864. doi: 10.1002/mabi.200400043.

Austin, B. & Austin, D. A. (2012) *Bacterial fish pathogens: Disease of farmed and wild fish, Bacterial Fish Pathogens: Disease of Farmed and Wild Fish*. doi: 10.1007/978-94-007-4884-2.

Azwa, Z. N. *et al.* (2013) "A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres," *Materials and Design*. Elsevier Ltd, pp. 424–442. doi: 10.1016/j.matdes.2012.11.025.

Bagheri, A. R. *et al.* (2017) "Fate of So-Called Biodegradable Polymers in Seawater and Freshwater," *Global Challenges*, 1(4), p. 1700048. doi: 10.1002/gch2.201700048.

Bahramian, B., Fathi, A. & Dehghani, F. (2016) "A renewable and compostable polymer for reducing consumption of non-degradable plastics," *Polymer Degradation and Stability*, 133, pp. 174–181. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.08.014.

Bastioli, C. *et al.* (1995a) "Physical state and biodegradation behavior of starch-polycaprolactone systems," *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 3(2), pp. 81–95. doi: 10.1007/BF02067484.

Bastioli, C. *et al.* (1995b) "Physical state and biodegradation behavior of starch-polycaprolactone systems," *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 3(2), pp. 81–95. doi: 10.1007/BF02067484.

Bastioli, C. (2020) *Handbook of Biodegradable Polymers, Handbook of Biodegradable Polymers*. De Gruyter. doi: 10.1515/9781501511967.

Behr, A. & Seidensticker, T. (2018) *Einführung in die Chemie nachwachsender Rohstoffe, Einführung in die Chemie nachwachsender Rohstoffe*. Springer Berlin Heidelberg. doi: 10.1007/978-3-662-55255-1.

Beoligoic (2020) *Beologic Home Page*. Available at: www.beologic.com.

Bernhard, M. *et al.* (2008) "Aerobic biodegradation of polyethylene glycols of different molecular weights in wastewater and seawater," *Water Research*, 42(19), pp. 4791–4801. doi: 10.1016/j.watres.2008.08.028.

- Bootklad, M. & Kaewtatip, K. (2013) "Biodegradation of thermoplastic starch/eggshell powder composites," *Carbohydrate Polymers*, 97(2), pp. 315–320. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.05.030.
- Boyandin, A. N. *et al.* (2013) "Microbial degradation of polyhydroxyalkanoates in tropical soils," *International Biodeterioration and Biodegradation*, 83, pp. 77–84. doi: 10.1016/j.ibiod.2013.04.014.
- Boyd, C. E. & Tucker, C. S. (1998) *Pond Aquaculture Water Quality Management, Pond Aquaculture Water Quality Management*. Springer US. doi: 10.1007/978-1-4615-5407-3.
- Briese, B. H., Jendrossek, D. & Schlegel, H. G. (1994) "Degradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by aerobic sewage sludge," *FEMS Microbiology Letters*, 117(1), pp. 107–111. doi: 10.1111/j.1574-6968.1994.tb06750.x.
- Brown, D. M. *et al.* (2020) "Is the Arrhenius-correction of biodegradation rates, as recommended through REACH guidance, fit for environmentally relevant conditions? An example from petroleum biodegradation in environmental systems," *Science of the Total Environment*, 732. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139293.
- Buchanan, C. M., Gardner, R. M. & Komarek, R. J. (1993) "Aerobic biodegradation of cellulose acetate," *Journal of Applied Polymer Science*, 47(10), pp. 1709–1719. doi: 10.1002/app.1993.070471001.
- Chamas, A. *et al.* (2020) "Degradation Rates of Plastics in the Environment," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(9), pp. 3494–3511. doi: 10.1021/acssuschemeng.9b06635.
- Chen, H. (2014) *Biotechnology of lignocellulose: Theory and practice, Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*. doi: 10.1007/978-94-007-6898-7.
- Chen, R. & Jakes, K. A. (2001a) "Cellulolytic biodegradation of cotton fibers from a deep-ocean environment," *Journal of the American Institute for Conservation*, 40(2), pp. 91–103. doi: 10.1179/019713601806113076.
- Chen, R. & Jakes, K. A. (2001b) "Cellulolytic biodegradation of cotton fibers from a deep-ocean environment," *Journal of the American Institute for Conservation*, 40(2), pp. 91–103. doi: 10.1179/019713601806113076.
- Chiellini, E. *et al.* (2003) "Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials," *Progress in Polymer Science (Oxford)*. Pergamon, pp. 963–1014. doi: 10.1016/S0079-6700(02)00149-1.
- Colin B. Munn (2020) *Marine Microbiology Ecology & Applications*. 3rd edn. CRC Press.
- Costa, S. *et al.* (2017) "Lignin biodegradation in pulp-and-paper mill wastewater by selected white rot fungi," *Water (Switzerland)*, 9(12). doi: 10.3390/w9120935.
- Dadsetan, M. *et al.* (2003) "In vivo biocompatibility and biodegradation of poly(ethylene carbonate)," *Journal of Controlled Release*, 93(3), pp. 259–270. doi: 10.1016/j.jconrel.2003.08.010.
- DAIHO INDUSTRIAL CO., LTD. (2010) *PULP INJECTION MOLDING*. Available at: http://daiho-hq.com/image/pim/PIM_English.pdf.
- Domenek, S. *et al.* (2004) "Biodegradability of wheat gluten based bioplastics," *Chemosphere*, 54(4), pp. 551–559. doi: 10.1016/S0045-6535(03)00760-4.

Domininghaus, H. (2012) *Kunststoffe*. Edited by P. Elsner, P. Eyerer, & T. Hirth. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. doi: 10.1007/978-3-642-16173-5.

DS/EN 17033:2018 (2018) *Plast – Bionedbrydelige jorddæklfolier til brug i landbrug og gartneri – Krav og prøvningsmetoder*.

DS/EN ISO 1043-1:2011 (2012) *Plast - Symboler og forkortede termer - Del 1: Grundlæggende polymerer og deres særlige karakteristika*. Dansk Standard.

DS/EN ISO 14855-1:2012 (2012) *Bestemmelse af den maksimale aerobe bionedbrydelighed for plastmaterialer under kontrollerede komposteringsbetingelser - Metode til analyse af udviklet kuldioxid - Del 1: Generel metode*. Dansk Standard. Available at: <https://webshop.ds.dk/danmark/standards/standard/ds-en-iso-14855-12012>.

DS/ISO 22403:2020 (2020) *Plastics – Assessment of the intrinsic biodegradability of materials exposed to marine inocula under mesophilic aerobic laboratory conditions – Test methods and requirements*. Dansk Standard.

Du, L. C. et al. (2004) "Synthesis and degradation behavior of poly(propylene carbonate) derived from carbon dioxide and propylene oxide," *Journal of Applied Polymer Science*, 92(3), pp. 1840–1846. doi: 10.1002/app.20165.

Endres, H.-J. & Siebert-Raths, A. (2009) *Technische Biopolymere - Hanser Fachbuch*. Der Carl Hanser Verlag. Available at: <https://www.hanser-fachbuch.de/buch/Technische+Biopolymere/9783446416833> (Accessed: November 27, 2020).

Environmental Technology Verification Programme (2015) *Aerobic Biodegradation of Mater-Bi AF03A0 and Mater-Bi AF05S0 (Mater-Bi of Third generation) under marine condition | Eco-innovation Action Plan, Statement of verification*. Available at: https://ec.europa.eu/environment/ecoap/etv/aerobic-biodegradation-mater-bi-af03a0-and-mater-bi-af05s0-mater-bi-third-generation-under_en.

Eubeler, J. P. et al. (2009) "Environmental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 28(9), pp. 1057–1072. doi: 10.1016/j.trac.2009.06.007.

EUROPA-PARLAMENTET OG RÅDET FOR DEN EUROPÆISKE UNION (2019) *Europa-Parlamentets og Rådets direktiv (EU) 2019/904 af 5. juni 2019 om reduktion af visse plastprodukters miljøpåvirkning, Den Europæiske Unions Tidende L155/1, 5. juni 2019*. Available at: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2019/904/oj>.

European Bioplastics (2017) "ACCOUNTABILITY IS KEY - Environmental Communication Guide for Bioplastics" Available at: https://docs.european-bioplastics.org/publications/EUBP_Environmental_communications_guide.pdf

Florian, M.-L. E. (1987) "Deterioration of organic materials other than wood," in Pearson, C. (ed.) *Conservation of Marine Archaeological Objects*. Elsevier, pp. 21–54. doi: 10.1016/C2009-0-24193-6.

Fraunhofer WKI (2020) *Technology for Wood and Natural Fiber-Based Materials*. Available at: <https://www.wki.fraunhofer.de/en/departments/hnt/profile/research-projects/material-development-on-the-basis-of-beet-pulp.html>.

- Gholampour, A. & Ozbakkaloglu, T. (2020) "A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications," *Journal of Materials Science*, 55(3), pp. 829–892. doi: 10.1007/s10853-019-03990-y.
- González-López, M. E. *et al.* (2020) "Accelerated weathering of poly(lactic acid) and its biocomposites: A review," *Polymer Degradation and Stability*, 179. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109290.
- Gutarowska, B. & Michalski, A. (2012) "Microbial Degradation of Woven Fabrics and Protection Against Biodegradation," in *Woven Fabrics*. InTech. doi: 10.5772/38412.
- Gutierrez-Wing, M. T. *et al.* (2010) "Anaerobic biodegradation of polyhydroxybutyrate in municipal sewage sludge," *Journal of Environmental Engineering*, 136(7), pp. 709–718. doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000208.
- Guzman, A. *et al.* (2011) "Pilot study of the influence of thermoplastic starch based polymer packaging material on the growth of diatom population in sea water environment," *Polish Journal of Chemical Technology*, 13(2), pp. 57–61. doi: 10.2478/v10026-011-0025-6.
- Guzman-Sielicka, A., Janik, H. & Sielicki, P. (2012) "Degradation of Polycaprolactone Modified with TPS or CaCO₃ in Biotic/Abiotic Seawater," *Journal of Polymers and the Environment*, 20(2), pp. 353–360. doi: 10.1007/s10924-011-0384-3.
- Haines, J. R. & Alexander, M. (1975) "Microbial degradation of polyethylene glycols," *Journal of Applied Microbiology*, 29(5), pp. 621–625. doi: 10.1128/aem.29.5.621-625.1975.
- Heimowska, A. (2020) "Degradability of different packaging polymeric materials in sea water," *Green Ships, Eco Shipping, Clean Seas: Proceedings of the 12th Annual General Assembly of the International Association of Maritime Universities, Aga-iamu 2011*.
- Hernández-Muñoz, P. *et al.* (2003) "Development and Characterization of Biodegradable Films Made from Wheat Gluten Protein Fractions," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(26), pp. 7647–7654. doi: 10.1021/jf034646x.
- Hermann, B. G. *et al.* (2011) "To compost or not to compost: Carbon and energy footprints of biodegradable materials' waste treatment," *Polymer Degradation and Stability*, 96(6), pp. 1159–1171. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.026.
- Høegh, J. U. (2018) "Grønne patronvalg," *Mit Jagtblad oktober*. Available at: <https://magasin.mitjagtblad.dk/mit-jagtblad-oktober-2018/gronne-patronvalg>.
- Hofsten, B. v & Edberg, N. (1972) "Estimating the Rate of Degradation of Cellulose Fibers in Water," *Oikos*, 23(1), p. 29. doi: 10.2307/3543924.
- Ho, K.-L. G. *et al.* (1999) "Degradation of polylactic acid (PLA) plastic in Costa Rican soil and Iowa State University compost rows," *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 7(4), pp. 173–177.
- Hoshino, A. *et al.* (2001) "Influence of weather conditions and soil properties on degradation of biodegradable plastics in soil," *Soil Science and Plant Nutrition*, 47(1), pp. 35–43. doi: 10.1080/00380768.2001.10408366.
- International Wool Textile Organisation (IWTO) (2020) *BIODEGRADABILITY*. Available at: <https://iwto.org/sustainability/biodegradability/> (Accessed: November 27, 2020).

Ishigaki, T. *et al.* (2004) "The degradability of biodegradable plastics in aerobic and anaerobic waste landfill model reactors," *Chemosphere*, 54(3), pp. 225–233. doi: 10.1016/S0045-6535(03)00750-1.

Itävaara, M., Siika-aho, M. & Viikari, L. (1999) "Enzymatic degradation of cellulose-based materials," *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 7(2), pp. 67–73.

Jibia, S. A. *et al.* (2018) "Biodegradation of Wool by Bacteria and Fungi and Enhancement of Wool Quality by Biosurfactant Washing," *Journal of Natural Fibers*, 15(2), pp. 287–295. doi: 10.1080/15440478.2017.1325430.

John, J., Tang, J. & Bhattacharya, M. (1998) "Processing of biodegradable blends of wheat gluten and modified polycaprolactone," *Polymer*, 39(13), pp. 2883–2895. doi: 10.1016/S0032-3861(97)00553-3.

Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Meeting (80th: 2015 : Rome, I., World Health Organization and Food and Agriculture Organization of the United Nations (2016) *Safety evaluation of certain food additives and contaminants, Who Food Additives Series*. Available at: https://findit.dtu.dk/en/catalog?q=Polyvinyl+alcohol+author%3AJeurissen&show_single=off&utf8=%E2%9C%93 (Accessed: September 29, 2020).

Kanstrup, N. & Andersen, L. T. (2003) "Forbud mod dårlige haglpatroner," *Jæger* 5. Available at: <https://www.jaegerforbundet.dk/media/10312/j%C3%A6ger-2003-maj-forbud-mod-%C3%A5rlige-patroner.pdf>.

Kanstrup, N. & Balsby, T. J. S. (2018) "Plastic litter from shotgun ammunition on Danish coastlines – Amounts and provenance," *Environmental Pollution*, 237, pp. 601–610. doi: 10.1016/j.envpol.2018.02.087.

Kanstrup, N. & Hartmann, P. (1991) *Plastikfri jagthaglpatroner. En undersøgelse af våbenslitage, skudeffektivitet m.v. ved brug af jernhaglpatroner med filtforladning og paphylster*. Game Consult.

Kanstrup, N. & Thomas, V. G. (2019) "Availability and prices of non-lead gunshot cartridges in the European retail market," *Ambio*, 48(9), pp. 1039–1043. doi: 10.1007/s13280-019-01151-8.

Karamanlioglu, M. & Robson, G. D. (2013) "The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic acid) (PLA) coupons buried in compost and soil," *Polymer Degradation and Stability*, 98(10), pp. 2063–2071. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.004.

Kawaguchi, T. *et al.* (1983) "Examination of Biodegradability of Poly (ethylene carbonate) and Poly (propylene carbonate) in the Peritoneal Cavity in Rats," *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 31(4), pp. 1400–1403. doi: 10.1248/cpb.31.1400.

Kijchavengkul, T. *et al.* (2010) "Atmospheric and soil degradation of aliphatic-aromatic polyester films," *Polymer Degradation and Stability*, 95(2), pp. 99–107. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.048.

Kim, H.-S. H.-J. *et al.* (2006) "Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly(butylene succinate) bio-composites in natural and compost soil," *Polymer Degradation and Stability*, 91(5), pp. 1117–1127. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.002.

Kliem, S., Kreutzbruck, M. & Bonten, C. (2020) "Review on the biological degradation of polymers in various environments," *Materials*, 13(20), pp. 1–18. doi: 10.3390/ma13204586.

Kolstad, J. J. *et al.* (2012) "Assessment of anaerobic degradation of Ingeo™ polylactides under accelerated landfill conditions," *Polymer Degradation and Stability*, 97(7), pp. 1131–1141. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.003.

Kuraray Europe GmbH (2019a) *Kuraray MOWIFLEX*. Available at: https://www.kuraray-poval.com/fileadmin/technical_information/brochures/mowiflex/mowiflex_injection_moulding.pdf (Accessed: September 29, 2020).

Kuraray Europe GmbH (2019b) *Kuraray MOWIFLEX lost core injection moulding*. Available at: https://www.kuraray-poval.com/fileadmin/technical_information/brochures/mowiflex/mowiflex_lost_core_injection_moulding.pdf (Accessed: September 29, 2020).

Lamot, E. & Voets, J. P. (1978) "Microbial biodegradation of cellophane," *Zeitschrift für allgemeine Mikrobiologie*, 18(3), pp. 183–188. doi: 10.1002/jobm.19780180305.

Lead Ammunition Group (2015) *Lead Ammunition, Wildlife and Human Health*. <http://www.leadammunitiongroup.org.uk/reports/>. Available at: <http://www.leadammunitiongroup.org.uk/reports/>.

Lim, S. W. *et al.* (1999) "Structure and properties of biodegradable gluten/aliphatic polyester blends," *European Polymer Journal*, 35(10), pp. 1875–1881. doi: 10.1016/S0014-3057(98)00273-0.

Luinstra, G. A. (2008) "Poly(propylene carbonate), old copolymers of propylene oxide and carbon dioxide with new interests: Catalysis and material properties," *Polymer Reviews*, 48(1), pp. 192–219. doi: 10.1080/15583720701834240.

Luzier, W. D. (1992) "Materials derived from biomass/biodegradable materials," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 89(3), pp. 839–842. doi: 10.1073/pnas.89.3.839.

Mackenzie, F. T., Byrne, R. H. & Duxbury, A. C. (2020) *Seawater*, *Encyclopædia Britannica*. Available at: <https://www.britannica.com/science/seawater>.

Madyan, O. A. *et al.* (2016) "Enhancing mechanical properties of clay aerogel composites: An overview," *Composites Part B: Engineering*. Elsevier Ltd, pp. 314–329. doi: 10.1016/j.compositesb.2016.04.059.

la Mantia, F. P. & Morreale, M. (2011) "Green composites: A brief review," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(6), pp. 579–588. doi: 10.1016/j.compositesa.2011.01.017.

Matavulj, M. & Molitoris, H. (2000) "Biodegradation of polyhydroxyalkanoate-based plastic (BI-OPOL) under different environmental conditions I. Weightloss of substrate," *Hoppea*, pp. 735–749.

Mateo-Sagasta, J., Raschid-Sally, L. & Thebo, A. (2015) *Global wastewater and sludge production, treatment and use, Wastewater: Economic Asset in an Urbanizing World*. doi: 10.1007/978-94-017-9545-6_2.

Mergaert, J. *et al.* (1993) "Microbial degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in soils," *Applied and Environmental Microbiology*, 59(10), pp. 3233–3238. doi: 10.1128/aem.59.10.3233-3238.1993.

- Mergaert, J. *et al.* (1994) "Microbial degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in compost," *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 2(3), pp. 177–183. doi: 10.1007/BF02067443.
- Mergaert, J. *et al.* (1995) "In situ biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in natural waters," *Canadian Journal of Microbiology*, 41(SUPPL. 1), pp. 154–159. doi: 10.1139/m95-182.
- Mierau, I. *et al.* (1997) "Casein and peptide degradation in lactic acid bacteria," *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, 14(1), pp. 279–302. doi: 10.1080/02648725.1997.10647945.
- Mohee, R. & Unmar, G. (2007) "Determining biodegradability of plastic materials under controlled and natural composting environments," *Waste Management*, 27(11), pp. 1486–1493. doi: 10.1016/j.wasman.2006.07.023.
- Muroi, F. *et al.* (2016) "Influences of poly(butylene adipate-co-terephthalate) on soil microbiota and plant growth," *Polymer Degradation and Stability*, 129, pp. 338–346. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.018.
- Nishida, H. & Tokiwa, Y. (1993) "Distribution of poly(β -hydroxybutyrate) and poly(ϵ -caprolactone) aerobic degrading microorganisms in different environments," *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1(3), pp. 227–233. doi: 10.1007/BF01458031.
- OECD Guidelines for the Testing of Chemicals - Section 3 (2002) *Test No. 307: Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil*. OECD. doi: 10.1787/9789264070509-en.
- Okafor, N. (2011) *Environmental Microbiology of Aquatic and Waste Systems*, *Environmental Microbiology of Aquatic and Waste Systems*. Springer Netherlands. doi: 10.1007/978-94-007-1460-1.
- Pérez, J. *et al.* (2002) "Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview," *International Microbiology*, 5(2), pp. 53–63. doi: 10.1007/s10123-002-0062-3.
- Phua, Y. J. *et al.* (2012) "Biodegradability studies of poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites under controlled compost soil conditions: Effects of clay loading and compatibiliser," *Polymer Degradation and Stability*, 97(8), pp. 1345–1354. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.024.
- Poulsen, T. G. & Bester, K. (2010) "Organic micropollutant degradation in sewage sludge during composting under thermophilic conditions," *Environmental Science and Technology*, 44(13), pp. 5086–5091. doi: 10.1021/es9038243.
- Puglia, D. *et al.* (2014) "Influence of organically modified clays on the properties and disintegrability in compost of solution cast poly(3-hydroxybutyrate) films," *Polymer Degradation and Stability*, 99(1), pp. 127–135. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.11.013.
- PV Lerduer (2020) *Duer*. Available at: <http://www.pvlerduer.dk/dk/duer-112/>.
- Ramlee, N. A. & Tominaga, Y. (2018) "Preparation and characterization of poly(ethylene carbonate)/poly(lactic acid) blends," *Journal of Polymer Research*, 25(2). doi: 10.1007/s10965-018-1451-4.

Regeringen (2018) Plastik uden spild. Regeringens plastikhandlingsplan. Miljø- og Fødevarministeriet. https://www.regeringen.dk/media/6017/regeringens_plastikhandlingsplan_web_fi-nal.pdf

Reinhart, D. R. & Al-Yousfi, A. B. (1996) "The impact of leachate recirculation on municipal solid waste landfill operating characteristics," *Waste Management and Research*, 14(4), pp. 337–346. doi: 10.1006/wmre.1996.0035.

Renou, S. *et al.* (2008) "Landfill leachate treatment: Review and opportunity," *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), pp. 468–493. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.077.

Rudnik, E. (2008) *Compostable Polymer Materials*, *Compostable Polymer Materials*. doi: 10.1016/B978-0-08-045371-2.X5001-X.

Rudnik, E. & Briassoulis, D. (2011) "Degradation behaviour of poly(lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing," *Industrial Crops and Products*, 33(3), pp. 648–658. doi: 10.1016/j.indcrop.2010.12.031.

Rutkowska, M. *et al.* (2002) "Effect of Modification of Poly(ϵ -Caprolactone) on its Biodegradation in Natural Environments," *International Polymer Science and Technology*, 29(11), pp. 77–84. doi: 10.1177/0307174x0202901116.

Saha, N., Madhu, G. & Kadu, D. (2019) "Evaluation of Biodegradability Characteristics of Cellulose-based Film as per IS/ISO 14855-1," *Journal of Applied Packaging Research*, 11(3). Available at: <https://scholarworks.rit.edu/japr/vol11/iss3/2> (Accessed: November 26, 2020).

Santos Rosa, D. dos & Maria, D. (2013) "Biocomposites: Influence of Matrix Nature and Additives on the Properties and Biodegradation Behaviour," in *Biodegradation - Engineering and Technology*. InTech. doi: 10.5772/56290.

Sato, K. *et al.* (2010) "Analysis of a change in bacterial community in different environments with addition of chitin or chitosan," *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 109(5), pp. 472–478. doi: 10.1016/j.jbiosc.2009.10.021.

Scheunert, I. (1994) "Mikrobieller Abbau organischer Fremdstoffe im Boden," *Chemie in unserer Zeit*, 28(2), pp. 68–78. doi: 10.1002/ciuz.199400008.

Science Learning Hub (2020) *Measuring biodegradability*. Available at: <https://www.sciencelearn.org.nz/resources/1543-measuring-biodegradability>.

Shin, P. K., Kim, M. H. & Kim, J. M. (1997) "Biodegradability of degradable plastics exposed to anaerobic digested sludge and simulated landfill conditions," *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 5(1), pp. 33–39.

Sikorska, W. *et al.* (2015) "Degradability of polylactide and its blend with poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate] in industrial composting and compost extract," *International Biodeterioration and Biodegradation*, 101, pp. 32–41. doi: 10.1016/j.ibiod.2015.03.021.

Simon Hann *et al.* (2020) *Bio-based and Biodegradable Plastics in Denmark*. Danish Environmental Protection Agency. doi: <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2020/02/978-87-7038-165-9.pdf>.

Skov og Naturstyrelsen - Miljøministeriet (2002) *Færre anskydninger - ja tak! - for vildtets skyld: gode råd om personlig skudstatistik / tilpasning af haglgeværet / prøveskydning af haglpatroner*. Folder.

Solaro, R., Corti, A. & Chiellini, E. (2000) "Biodegradation of poly(vinyl alcohol) with different molecular weights and degree of hydrolysis," *Polymers for Advanced Technologies*, 11(8–12), pp. 873–878. doi: 10.1002/1099-1581(200008/12)11:8/12<873::AID-PAT35>3.0.CO;2-V.

Su, Y. *et al.* (2019) "Occurrence of microplastics in landfill systems and their fate with landfill age," *Water Research*, 164, p. 114968. doi: 10.1016/j.watres.2019.114968.

Tabasi, R. Y. & Ajji, A. (2015a) "Selective degradation of biodegradable blends in simulated laboratory composting," *Polymer Degradation and Stability*, 120, pp. 435–442. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.020.

Tabasi, R. Y. & Ajji, A. (2015b) "Selective degradation of biodegradable blends in simulated laboratory composting," *Polymer Degradation and Stability*, 120, pp. 435–442. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.020.

Tansengco, M. & Dogma Jr., I. (1999) "Microbial degradation of poly- β -hydroxybutyrate using landfill soils," *Acta Biotechnologica*, 19(3), pp. 191–203. doi: 10.1002/abio.370190302.

Teramoto, N. *et al.* (2004) "Biodegradation of aliphatic polyester composites reinforced by abaca fiber," *Polymer Degradation and Stability*, 86(3), pp. 401–409. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.04.026.

The British Association for Shooting and Conservation *et al.* (2020) *A joint statement on the future of shotgun ammunition for live quarry shooting*. Available at: <https://baso.org.uk/a-joint-statement-on-the-future-of-shotgun-ammunition-for-live-quarry-shooting/> (Accessed: December 8, 2020).

Torres, F. G. *et al.* (2011) "Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops," *International Journal of Biological Macromolecules*, 48(4), pp. 603–606. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2011.01.026.

Tosin, M., Pischedda, A. & Degli-Innocenti, F. (2019) "Biodegradation kinetics in soil of a multi-constituent biodegradable plastic," *Polymer Degradation and Stability*, 166, pp. 213–218. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.034.

Tsuji, H. & Suzuyoshi, K. (2002a) "Environmental degradation of biodegradable polyesters 1. Poly(ϵ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in controlled static seawater," *Polymer Degradation and Stability*, 75(2), pp. 347–355. doi: 10.1016/S0141-3910(01)00240-3.

Tsuji, H. & Suzuyoshi, K. (2002b) "Environmental degradation of biodegradable polyesters 2. Poly(ϵ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in natural dynamic seawater," *Polymer Degradation and Stability*, 75(2), pp. 357–365. doi: 10.1016/S0141-3910(01)00239-7.

Tuomela, M. *et al.* (2000) "Biodegradation of lignin in a compost environment: A review," *Bio-resource Technology*, 72(2), pp. 169–183. doi: 10.1016/S0960-8524(99)00104-2.

TÜV AUSTRIA (2020a) *TÜV AUSTRIA's OK compost HOME and EN 13432 Certification Programs*. Available at: https://www.tuv-at.be/fileadmin/user_upload/docs/ok-compost-march-2020/US_proverb_Statement_TUEV_AUSTRIA_OK_compost_HOME_20191127_en-US.pdf.

TÜV AUSTRIA (2020b) *TÜV AUSTRIA's OK compost HOME and EN 13432 Certification Programs*. Available at: https://www.tuv-at.be/fileadmin/user_upload/docs/ok-compost-march-2020/US_proverb_Statement_TUEV_AUSTRIA_OK_compost_HOME_20191127_en-US.pdf.

- Vaz, C. M. *et al.* (2003) "Casein and soybean protein-based thermoplastics and composites as alternative biodegradable polymers for biomedical applications," *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 65(1), pp. 60–70. doi: 10.1002/jbm.a.10416.
- Venelampi, O. *et al.* (2003) "The biodegradation and disintegration of paper products in the composting environment," *Compost Science and Utilization*, 11(3), pp. 200–209. doi: 10.1080/1065657X.2003.10702128.
- Vikman, Minna, Itävaara, M. & Poutanen, K. (1995) "Biodegradation of Starch-Based Materials," *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 32(4), pp. 863–866. doi: 10.1080/10601329508010298.
- Vikman, M., Itävaara, M. & Poutanen, K. (1995) "Measurement of the biodegradation of starch-based materials by enzymatic methods and composting," *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 3(1), pp. 23–29. doi: 10.1007/BF02067790.
- Volova, T. G. *et al.* (2010) "Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical coastal waters and identification of PHA-degrading bacteria," *Polymer Degradation and Stability*, 95(12), pp. 2350–2359. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.08.023.
- Wang, H. *et al.* (2015) "Soil burial biodegradation of antimicrobial biodegradable PBAT films," *Polymer Degradation and Stability*, 116, pp. 14–22. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.03.007.
- WITTMANN BATTENFELD (2017) *PVAL: new ground broken and conquered*. Available at: <https://www.wittmann-group.com/news/details/pval-new-ground-broken-and-conquered/8ccce0e77cd62a8107fd31cd93c86000.html> (Accessed: September 29, 2020).
- Wüstenberg, T. (2017) *Cellulose und Cellulosederivate*. Behr's Verlag. Available at: <https://www.behrs.de/titel/cellulose-und-cellulosederivate/70> (Accessed: November 27, 2020).
- Yagi, H. *et al.* (2013) "Thermophilic anaerobic biodegradation test and analysis of eubacteria involved in anaerobic biodegradation of four specified biodegradable polyesters," *Polymer Degradation and Stability*, 98(6), pp. 1182–1187. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.010.
- Yagi, H. *et al.* (2014) "Mesophilic anaerobic biodegradation test and analysis of eubacteria and archaea involved in anaerobic biodegradation of four specified biodegradable polyesters," *Polymer Degradation and Stability*, 110, pp. 278–283. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.08.031.
- Yang, H.-S., Yoon, J.-S. & Kim, M.-N. (2005) "Dependence of biodegradability of plastics in compost on the shape of specimens," *Polymer Degradation and Stability*, 87(1), pp. 131–135. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.07.016.
- Zain, A. H. M., Ab Wahab, M. K. & Ismail, H. (2018) "Biodegradation Behaviour of Thermoplastic Starch: The Roles of Carboxylic Acids on Cassava Starch," *Journal of Polymers and the Environment*, 26(2), pp. 691–700. doi: 10.1007/s10924-017-0978-5.
- Zgoła-Grześkowiak, A. *et al.* (2006) "Comparison of biodegradation of poly(ethylene glycol)s and poly(propylene glycol)s," *Chemosphere*, 64(5), pp. 803–809. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.10.056.
- Zhang, X. *et al.* (2010) "Biodegradation of chemically modified wheat gluten-based natural polymer materials," *Polymer Degradation and Stability*, 95(12), pp. 2309–2317. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.09.001.

Zhao, Y.-Q. *et al.* (2010) "Silkworm silk/poly(lactic acid) biocomposites: Dynamic mechanical, thermal and biodegradable properties," *Polymer Degradation and Stability*, 95(10), pp. 1978–1987. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.015.

Websider for fundne produkter:

<https://www.huntinglife.net/webshop/190-haglammunition-jagt/33141-clever-mirage-bio-soluble-t2-1270-str-528gram-25-stk-haglpatron/>

<https://ipaper.ipapercms.dk/DLG/LandogFritid/MikeHammer/jagtfolder-2018/?Page=4>

<https://www.landogfritid.dk/Landingpages/NyeLandingpages/Greenshot>

<https://ipaper.ipapercms.dk/Guntex/jagtoutdoorkatalog2020-21/?page=304>

<https://ipaper.ipapercms.dk/DLG/LandogFritid/MikeHammer/jagtfolder-2018/?Page=4>

<https://bioammo.es/products/hunting/> og <https://ipaper.ipapercms.dk/Guntex/jagtoutdoorkatalog2020-21/?page=300>

<https://bioammo.es/products/hunting/> og <https://ipaper.ipapercms.dk/Guntex/jagtoutdoorkatalog2020-21/?page=300>

<https://ipaper.ipapercms.dk/Guntex/jagtoutdoorkatalog2020-21/?page=302>

<https://gamebore.com/tech> og https://www.youtube.com/watch?v=ACYn_ZcK1P0&ab_channel=TGSOutdoors

<https://ipaper.ipapercms.dk/Guntex/jagtoutdoorkatalog2020-21/?page=302>

<https://www.landogfritid.dk/Landingpages/NyeLandingpages/Greenshot>

Bilag 1. Vurdering af fordeling af haglskåle i forskellige naturtyper

Tabel I. Beregningsgrundlag for vurdering af fordeling af haglskåle i forskellige naturtyper (også vist i Figur 2 og Tabel 1). Fordeling for hver art eller artsgruppe er foretaget ud fra et skøn baseret på generelt kendskab til jagt i Danmark.

Artsgruppe	Udbytte m hagl	Anslået fordeling for hver type vildt efter terræntype						
		Skov	Agerjord	Tørt græsland	Vådt græsland	Indlandsvande	Lavvandede fjorde	Hav
Rådyr	35.000	0,5	0,3	0,2				
Hare	38.000	0,3	0,6	0,1				
Kanin	3.500		0,5	0,4	0,1			
Ræv	15.000	0,3	0,4	0,2	0,1			
Andre pattedyr	3.000	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	
Agerhøne	18.000		0,8	0,2				
Fasan	606.000	0,2	0,6	0,2				
Ringdue	152.000	0,1	0,8	0,1				
Gråand	400.000	0,1	0,1			0,6	0,2	
Andre svømmeænder	152.000				0,1	0,2	0,7	
Dykænder	45.000					0,1	0,1	0,8
Gæs	86.000		0,7		0,1		0,2	
Måger	12.000						0,5	0,5
Blishøne	5.300					0,1	0,9	
Skovsneppe	40.000	0,9		0,1				
Kragefugle	84.000	0,2	0,6	0,1	0,1			
Andre fugle	5.000					0,5	0,5	

Bilag 2. Standarder for bionedbrydelighed

Bilag 2.1 Europæiske standarder

EN 13432 / EN 14995

EN 13432:2006 refererer til en standard for industriel kompostering med standardiserede specifikationer og standardiserede test, der gennemføres i sekvens så der undervejs i processen kan vurderes om materialet skal diskvalificeres eller om den resterende serie af tests bør gennemføres for en eventuel endelig godkendelse af kriterierne.

Testkravene for standarden EN 14995:2006 dækker en bredere vifte af andre applikationer end emballage men er teknisk identisk med EN 13432, hvilket betyder at alle plastprodukter, der er i overensstemmelse med EN 13432, også i overensstemmelse med EN 14995 og omvendt.

Der skal som led i kriterierne foretages en grundig karakterisering materialet. Består emballagen af flere materialer skal hvert materiale evalueres separat. Herunder skal der indgå oplysninger og identifikation af materialets grundbestanddele såsom total organisk kulstof samt analyse for tungmetaller, der skal overholde de definerede grænseværdier. Oxo-bionedbrydelige plasttyper godkendes ikke af EN 13432⁵⁰.

Bionedbrydelighed testes i laboratorieskala ved brug af internationale standarder såsom ISO 14855:1999 eller tilsvarende internationale standard. I standarden nævnes i øvrigt ISO 14851:1999 og ISO 14852:1999 der er beregnet til polymere materialer. I standarden bestemmes bionedbrydeligheden sædvanligvis i aerobe forhold ved 58 °C. Alternativt kan protokoller for bioforgasning eller anaerob bionedbrydelighed anvendes ved ISO 15985 eller ISO 14853. sig til polymere materialer.

Forholdet mellem materialets masse og overfladeareal er afgørende for hvor hurtig et emballagemateriale nedbrydes. Derfor skal der til en neddelingsprøve fremstilles og afmåles emner der er tilsvarende masse: overfladeareal⁵¹ eller den tilsvarende EN 14045. Kontrolleret prøvning i oprindelig størrelse (i teknisk komposteringsanlæg) kan også accepteres. Nedbrydningen godkendes hvis $\geq 90\%$ af materialet passerer en 2 mm sigte efter 12 ugers kompostering. Temperaturen i komposten skal følge en naturlig udvikling på mellem 60-75 °C efter 7 dage, 55-65 °C efter 28 dage, 50-60 °C efter 56 dage og under 45 °C fra dag 57.

Herefter bestemmes kvaliteten af den færdige kompost, både ved en måling af pH, saltindhold, udvaskbare stoffer, N, P, Mg og K. Desuden skal kompostjorden testes for økotoksisk påvirkning ved en spiringstest OECD 208, der bestemmer mængden af udsprungne spirer i kompostjord efter 12 uger henholdsvis med og uden prøven i.

EN 13432 er en harmoniseret teknisk standard, som betyder at den er offentliggjort i Det Europæiske Fællesskab i Statstidende og derfor skal gennemføres i Europa af de nationale standardiseringsorganer. Derudover formodes materialer, som overholder denne standard, at være i overensstemmelse med EU-direktiv 94/62/EF om emballage og emballageaffald⁵². Den bruges dog kun til at beskrive et materiale i sammenhæng med industriel kompostering, og en plasthaglskål der opfylder kravene kan ikke forventes alene at bruges som evidens til at blive nedbrudt under danske forhold, da de høje temperaturer brugt i bionedbrydelighedsprotokollen ikke nødvendigvis afspejler de betingelser der forekommer i den danske natur. Den mikrobiologiske aktivitet fordobles som udgangspunkt for hver stigning på 8–10 °C i intervallet 10–50

⁵⁰ <http://www.e-magin.se/paper/96523t54/paper/1#/paper/96523t54/17>

⁵¹ <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:16929:ed-3:v1:en>

⁵² <https://biobagworld.com/da/miljoet/biologisk-nedbrydeligt-og-komposterbart/>

°C, og der regnes ikke med aktivitet under 5°C. Forskellige typer af mikroorganismer er fremherskende ved forskellige temperaturintervaller. Ved temperatur i området af 6–20 °C er det primært svampe og actinomyceter, der er aktive, hvor det ved 21–45 °C især er mesofile bakterier. Ved 46–71°C som EN 13432 foregår ved vil det især være termofile bakterier der er aktive⁵³.

EN 13427

Denne standard EN 13427:2000 angiver betingelser forbundet med standardspecifikationerne i EN 13432:2006 og henvender sig til den markedsførende producent eller virksomhed forud for lanceringen af produktet.

Standarden forudsætter at sammensætningen af emballagematerialerne bør være bionedbrydelige, og at emballagen eller emballagekomponenterne skal være i overensstemmelse med EN 13432:2006. Derudover må produktet som den komposterbare emballage indeholder, ikke være toksiske eller farlige. Neddeling af den anvendte emballage må ikke forårsage driftsforstyrrelser i metoder og maskiner i et komposteringsanlæg.

EN 14987

Denne standard specificerer en testmetode som kan verificere om et plastmateriale kan nedbrydes i spildevandsanlæg, så det ikke skaber problemer for miljøet og afløbssystemer. Materialet verificeres for nedbrydning under aerobe betingelser og for at være vandopløseligt eller vanddispersibel.

EN 17427

Denne standard er foreslået baseret på certificeringsordningen OK Compost Home til hjemme-kompostering, men er endnu ikke udgivet. Den følger samme struktur som EN 13432 i forhold til karakterisering, bionedbrydelighed, disintegrering og kompostkvalitet. Dog er temperaturen for nedbrydningsprocessen væsentlig lavere så den afspejler et havekomposteringsmiljø.

Bilag 2.2 Internationale standarder

ISO 14855

Standard test for anaerob bionedbrydelighed som påkrævet af standarden EN 13432:2006 under kontrollerede komposteringsforhold. Denne standard er også offentliggjort i europæisk standard som EN 14046. Bionedbrydeligheden testes ved at blande fraktioneret prøve med kompostjord og inkubere denne under konstant luftflow ved 58 °C i op til 6 måneder og måle CO₂ udviklingen i forhold til en negativ kontrol udelukkende med kompostjord samt en positiv reference (mikrokrystallinsk cellulose). En prøve kan siges at være biologisk nedbrydelig, hvis der genindvindes ≥90% af organisk kulstof som CO₂, inden prøveperioden er overstået. CO₂'en kan genindvindes ved at opsamle gennemstrømningsgassen med natriumhydroxid eller bariumhydroxid, og tilbage-titrere med en syre for at finde mængden af absorberet CO₂. En CO₂-måler, eksempelvis af typen NDIR (nondispersiv infrarød), kan også benyttes i kombination med en masse-flowmåler til at bestemme mængden af frigivet kulstof undervejs i forløbet. Standarden ISO 14855:1999 bliver refereret til i EN 13432:2006, men en nyere 2-delt standard med ISO 14855-1:2005 og ISO 14855-2:2018 skelner mellem opsamling af CO₂ ved generel måling af kuldioxid, eller ved gravimetrisk bestemmelse af kuldioxid med et mere omfattende system, der tager højde for påvirkninger af måleresultatet, hvis der udvikles eksempelvis NH₃ under forløbet.

ISO 16929

Benyttes til at teste disintegrationsgraden af plast i aerob pilotskala, typisk over 30 kg, under veldefinerede forhold over en periode på 12 uger. Den standardiserede testmetode består i at

⁵³ <https://www2.mst.dk/udgiv/publikationer/2003/87-7972-742-5/html/kap04.htm>

blande testmaterialet med frisk bioaffald i et veldefineret blandingsforhold og tilføje en konstant strøm luft. Temperatur, pH, jordfugtighed, og sammensætning af udstrømningsgassen er alle definerede. Succeskriteriet er baseret på at $\geq 90\%$ af det oprindelige materiale passerer en sigte på 2 mm. Den tilbageværende kompostjord kan bruges til test af kemiske stoffers grænseværdier og økotoxisk effekt som defineret i eksempelvis EN 13432:2006.

ISO 17088

Denne standard er en international analog til EN 13432, der blandt andet tilvejebringer andre eksisterende krav og standarder gældende i USA, Canada, EU og Japan. Kravene til størrelsen er ændrede, hvorved disintegration testes er også lempet, da der kan benyttes laboratorieskala test ISO 20200 eller ISO 14855-1 for disintegrationstesten i stedet for den mere omfattende pilotskala kompostering ISO 16929. Der gælder samme krav for at $\geq 90\%$ af materialet skal passere 2 mm samt at $\geq 90\%$ af organisk kulstof skal konverteres til CO_2 i løbet af testperioden. Grænseværdier for tungmetaller i materialet er defineret for de enkelte lande, hvor de amerikanske grænseværdier ligger op til 10 gange højere end de europæiske defineret i EN 13432.

ISO 17556

Denne standard benyttes i forbindelse med test af aerobisk nedbrydning i jord omkring stuetemperatur 20-25 °C. Til proceduren bruges enten en metode til at måle oxygenforbruget i et respirometer, eller ved absorption af CO_2 på en tilsvarende måde som ISO 14855. Udover beholdere med jord og testmateriale, benyttes en blank med inert materiale uden prøve samt et referencemateriale som cellulose. Standarden benyttes til evaluering ved mærkningsordningen 'OK Compost SOIL', med betingelse om $\geq 90\%$ kulstofkonvertering efter 2 år.

OECD 301

Organisation for Economic Co-operation and Development har udgivet guidelines til seks forskellige metoder (A-F) til at screene for bionedbrydeligheden i kemikalier i et aerobt flydende medie. Metoderne er A) DOC Die-Away, B) CO_2 Evolution (Modificeret Sturm Test), C) MITI (I) (Ministry of International Trade and Industry, Japan), D) the Closed Bottle, E) Modified OECD Screening og F) Manometrisk Respirometry.

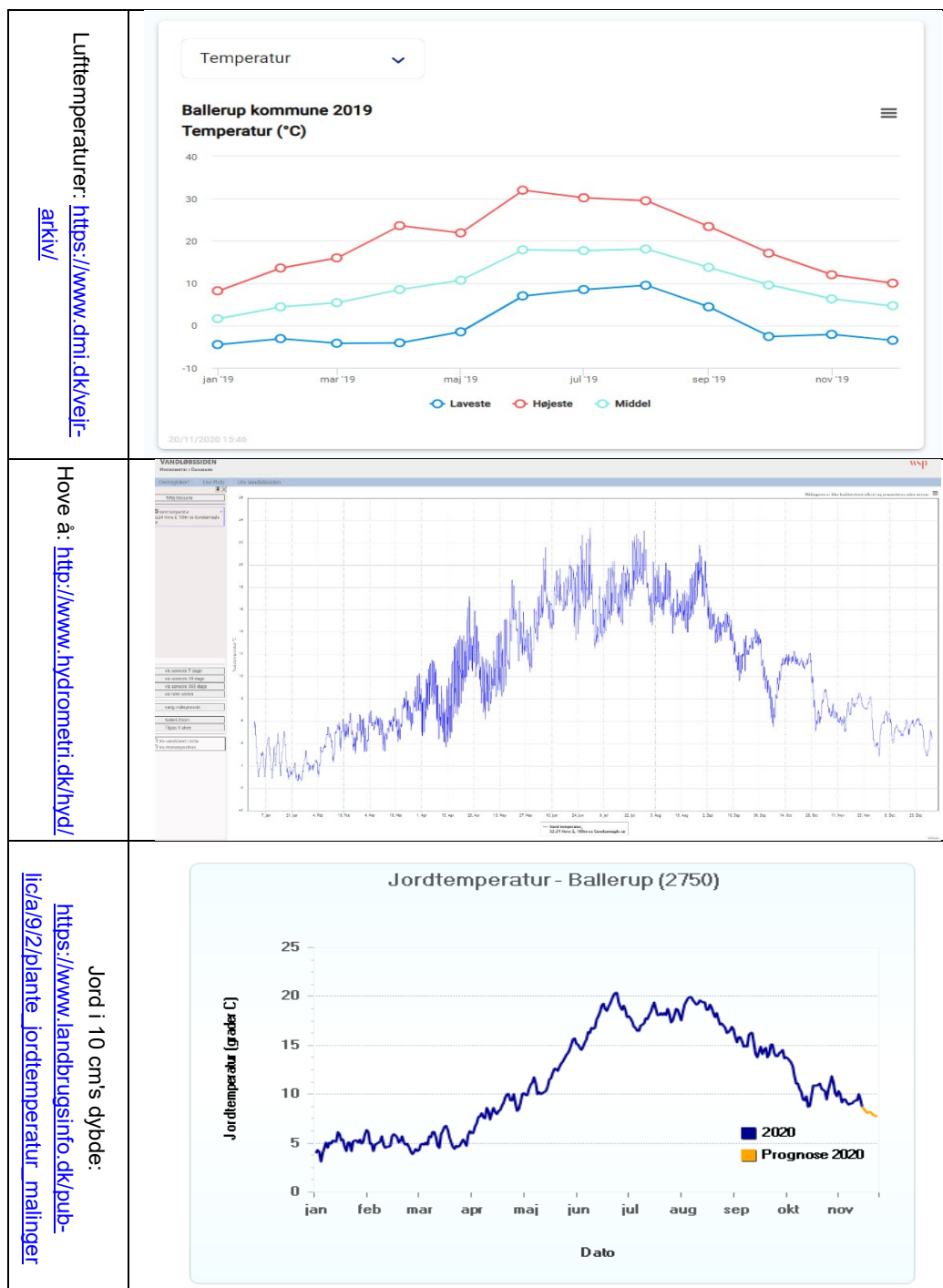
I standarden benyttes en opløsning eller opslæmning af testmaterialet i et blandet mineralsk medie som inokuleres (eksempelvis med spildevand) og inkuberes med prøven under aerobe forhold. Temperaturen holdes ved 22 °C. En blank køres uden sample, og anilin, natriumacetat eller natriumbenzoat bruges som organisk kulstofholdig reference.

Testperioden er normalt 28 dage, hvor CO_2 -produktionen, opløst organisk kulstof og oxygen måles. Kriterierne for at prøven anses for at være bionedbrydelig er ved fjernelse af $\geq 70\%$ opløst organisk kulstof og måling af $\geq 60\%$ af teoretisk CO_2 -produktion eller teoretisk iltbehov inden for 10 dage i 28 dages perioden⁵⁴.

⁵⁴ <https://www.oecd-ilibrary.org/docserver/9789264070349-en.pdf?expires=1606368321&id=id&accname=guest&checksum=38C7D84E2920B63E92FF3A98383214>
89

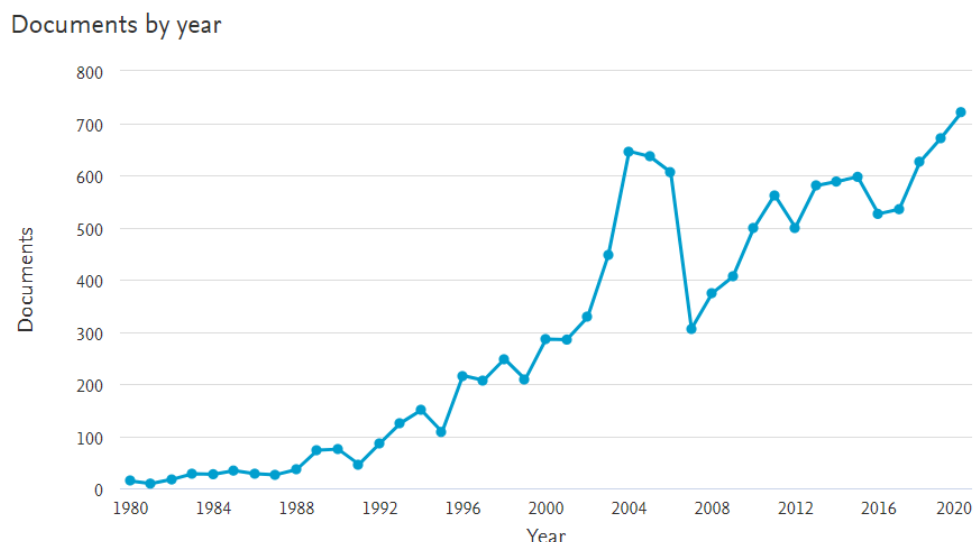
Bilag 3. Bionedbrydelighed

Studier af bionedbrydelighed er mange og omfattende og giver sjældent let tilgængelige anvisninger på om et studie af bionedbrydeligheden kan overføres til danske forhold. Typiske danske vejrforhold er angivet i figur I med Ballerup kommune som eksempel.



FIGUR I. Årsvariation for temperaturer i luft, vandløb og agerjord i eller nær Ballerup Kommune

Overordnet findes ved brug af søgemaskinen Scopus® og søgeordet "biodegradation" kombineret med varianter af plastics og polymers og biopolymers mere end 15.000 litteraturreferencer. Som figur II nedenfor viser, så har der været en høj publikationsaktivitet siden årtusindskiftet.



FIGUR II: Søgning på "biodegradation" AND (plastic OR plastics OR bioplastic OR bioplastics OR polymer OR biopolymer) opdelt i antal litteraturreferencer pr. år. Emner indenfor medicin og sundhed er ekskluderet, da de ofte handler om brugen af biokompatible og opløselige polymerer i kroppen. Det samlede H-indeks for søgningen er 245, dvs. 245 artikler er citeret mere end 245 gange. Med andre ord er bionedbrydelighed af plast et felt med megen fokus og konstant udvikling.

Bilag 3.1 Miljøer: typiske forhold for bionedbrydning

Tabel II angiver nogle af de faktorer, der påvirker bionedbrydeligheden af materialer. I nogenlunde overensstemmelse med mærkningen fra TÜV opdeles de forskellige miljøer, som nedbrydning foregår i, efter en naturlig opdeling på jord-, vand- og anlagte miljøer. De typiske forhold i disse miljøer er summeret i det følgende.

Havvand

Havvand er generelt kendetegnet ved et højt saltindhold på 2-4 % fortrinsvis i form af ionerne Cl^- , Na^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ .

Temperaturer varierer fra 30 °C på overfladen om sommeren til 0,1 °C på havbunden om vinteren og afhænger ikke kun på sæsonen, men også på dybden og den geografiske placering (Mackenzie, Byrne & Duxbury, 2020). Normalt antages en temperatur på 15 °C som middeltemperatur. Havvandets pH-værdi er 7,5-8,4 dvs. det er et lidt basisk miljø (Colin B. Munn, 2020). Mikroorganismer i havvand omfatter især bakterier, arkæer og plankton. Kun meget få mug-, gær-, eller skimmelsvampe kan overleve i havvand; anaerobe mikroorganismer dominerer i de dybe lag med lavt iltindhold (bakterier og arkæer) mens både anaerobe og aerobe mikroorganismer (bakterier, plankton) eksisterer i overfladevand (Chen & Jakes, 2001a). Tilgængeligheden af lys spiller en vigtig rolle i aktiviteten af fotosyntetiske mikroorganismer (cyanobakterier, alger) (Alexopoulos, Plessas & Bezirtoglou, 2009).

TABEL II17. Vigtige faktorer, der påvirker biologisk nedbrydning

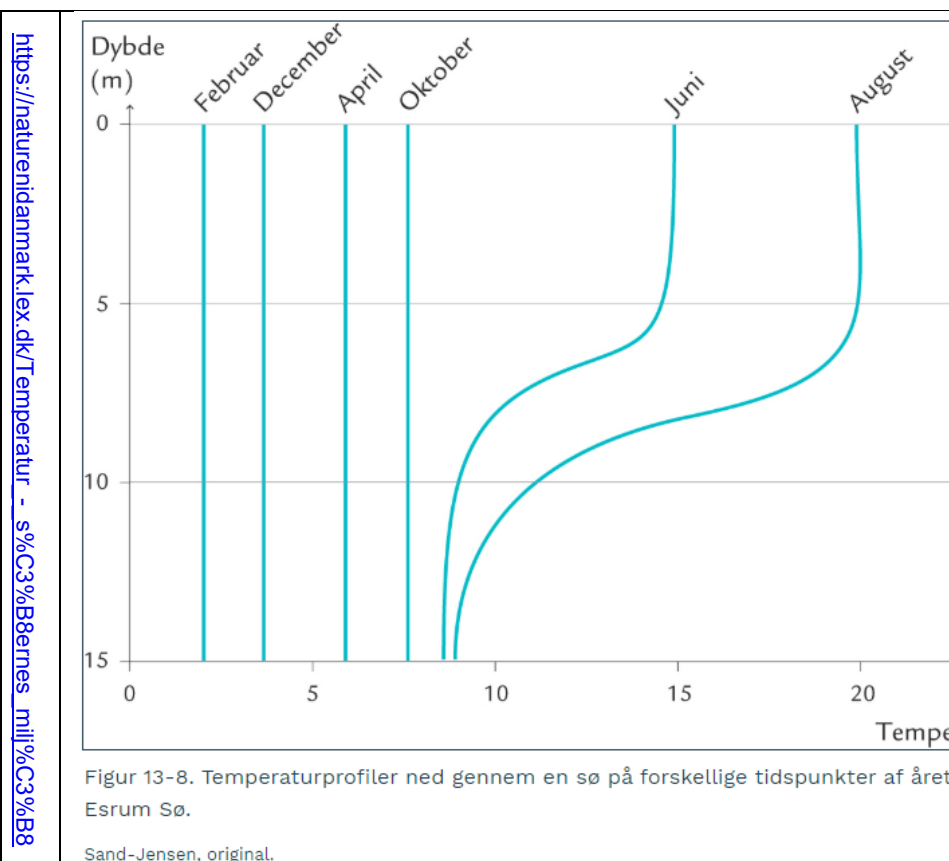
Fysisk-kemiske forhold	Materialeegenskaber	Enzymatiske virkninger
Fugt / vandindhold	Molvægt og molvægtsfordeling	Mikrobiel aktivitet
pH-værdi	Polymerens kemiske sammensætning	Mikrobiel mangfoldighed
Temperatur	Sterisk konfiguration	Mikrobiel population
Tilgængelighed af ilt	Størrelse, form og overfladeareal	
Tilgængelighed af næringsstoffer	Smeltning og glasovergangstemperatur	
Redox potentiale	Polymer krystallinitet	
	Porøsitet	
	Materialetykkelse	
	Tilsætningsstoffer	
	Fyldstoffer	
	Smeltning og glasovergangstemperatur	
	Polymer krystallinitet	
	Porøsitet	
	Materialetykkelse	
	Tilsætningsstoffer	
	Fyldstoffer	

Ferskvand

Ferskvand kan grundlæggende opdeles i stillestående og dynamiske farvande. Miljøforholdene er de samme som i havvand, men den afgørende forskel er det lave saltindhold på mindre end 1 ‰ (Okafor, 2011). Temperaturer afhænger af sæsonen, nedbør, placering og vanddybde. I vandløb følger temperaturen årets variation i lufttemperatur, undtagen hvis denne dykker under nul. Vandløb fryser sjældent til og temperaturerne ligger mellem typisk fra 2 °C til 20 °C. Søer er naturligvis mere dybdeafhængige, hvor overfladevandet følger lufttemperaturen og bundvandet stabiliserer sig på en nogenlunde konstant værdi for dybe søer, som fx Esrum sø, hvor bundtemperaturen varierer mellem 2 °C til 9 °C (figur III). pH-værdien for ferskvand er mellem 6 og 9 (Okafor, 2011), (Boyd & Tucker, 1998). Bakterier og svampe er hovedsageligt ansvarlige for den biologiske nedbrydning i ferskvand, hvor svampe overvejende findes nogle få millimeter under vandoverfladen.

Jord

Parametrene for biologisk nedbrydning i jord varierer mere end i andre miljøer, da jordstrukturen varierer meget fra region til region. Groft sand med partikelstørrelser op til 2 mm giver meget plads til gasdiffusion, mens dette er stærkt forhindret i en kompakt, lerjord med partikelstørrelser <2 µm. Afhængig af nedbør og klima varierer temperaturer og pH-værdier: sidstnævnte kan være mellem 2 og 11. Dette påvirker også det mikrobielle miljø og aktiviteten af mikroorganismer i jorden (Bastioli, 2020). Imidlertid antages det generelt, at nedbrydning i jord foregår aerobt (Scheunert, 1994). Forholdene i jorden adskiller sig efter region og sammensætning i en sådan grad, at selv grove vejledningsværdier næppe kan gives her. OECD-retningslinje 307 definerer en laboratorietest for biologisk nedbrydning i jord. Denne foregår ved en temperatur på 20 ± 2 °C, en varighed på 120 dage og en pH-værdi på 5,5-8 (OECD Guidelines for the Testing of Chemicals - Section 3, 2002).



FIGUR III. Årsvariation temperatur – dybde profil for Esrum sø

Kompostering

Et komposteringsmiljø er typisk af begrænset størrelse og komposteringen foregår ved kun let forhøjet temperatur. Svampe, jordbakterier og blågrønalger understøttes evt. af kompostorme i en aerob bionedbrydning og komposteringsmiljøet er karakteriseret ved høj fugtighed. Forskellige råmaterialer kan bruges som kompostmateriale, men der anvendes hovedsageligt grønt affald og landbrugsrester med et relativt lavt nitrogenindhold. Målet er en relativ luftfugtighed på 45-60% og en pH-værdi mellem 6,5 og 8,0 (Rudnik, 2008). Der er i øjeblikket ingen ISO-standard for hjemmekompostering. Imidlertid bruges certifikatet "OK Compostable Home" over hele verden. Dette definerer polymerer som komposterbare i hjemmet, hvis mindst 90% (målt efter CO₂-frigivelse) nedbrydes inden for 12 måneder ved omgivelsestemperaturer på 25 °C (TÜV AUSTRIA, 2020b). TÜV har udgivet et sæt retningslinjer, der sikrer overensstemmelse med nationale standarder og CEN / TC 261 har sendt en ny standard prEN 17427 - "PACKAGING - REQUIREMENTS AND TEST SCHEME FOR CARRIER BAGS SUITABLE FOR TREATMENT IN WELL-MANAGED HOME COMPOSTING INSTALLATIONS" til godkendelse. Den stiller krav svarende til TÜVs vejledning og samtidigt er der krav til måling af økotoxicitet af de formulerede poser.

Industriel kompostering

Sammenlignet med hjemmekompostering opererer industrielle komposteringsanlæg ved forhøjede temperaturer, typisk 50-60 °C (Auras, Harte & Selke, 2004), hvilket øger aktiviteten af termofile bakterier og svampe. Perioden for biologisk nedbrydning kan således afkortes betydeligt. Derudover varierer kompostbunkens størrelse og volumen. Drejning og beluftning af komposten kan yderligere fremskynde nedbrydningen (Hermann *et al.*, 2011). DIN EN 14855 specificerer en temperatur på 58 °C og en maksimal varighed på 6 måneder for industriel kompostering (DS/EN ISO 14855-1:2012, 2012).

Spildevandsslam

I Europa produceres årligt ca. 8 millioner tons tørstof af slam, som opnås i rensningsanlæg ved sedimentering. Spildevandsslam er et vigtigt organisk affald, fordi det indeholder vigtige næringsstoffer og kan bruges som gødning. Biogas kan også produceres af spildevandsslam (Mateo-Sagasta, Raschid-Sally & Thebo, 2015). På grund af tilstedeværelsen af organisk kulstof, fosfor, nitrogen og andre næringsstoffer muliggør spildevandsslam optimale vækstbetingelser for mikroorganismer. Den mikrobielle aktivitet er derfor signifikant højere end havvand eller ferskvand (Poulsen & Bester, 2010). Afhængig af sammensætningen af spildevandsslam kan nedbrydning være aerob eller anaerob. Temperaturer mellem 37 og 50 ° C betragtes som fordelagtige her (Bastioli, 2020). Betingelser for aerob nedbrydning af polymerer i spildevandsslam følger EN ISO 14852:2018.

Deponi

Analogt med havvand og ferskvand finder biologisk nedbrydning sted på lossepladser under anaerobe forhold. Den anaerobe nedbrydning finder indledningsvist sted under tørre betingelser ved podning med mikroorganismer fra fordøjelsestanke. For at fremskynde nedbrydningen kan der tilsættes fugt og ilt under og efter anlæggets drift. PH-værdien ligger mellem 5,8 og 8,5 (Bastioli, 2020), (Renou et al., 2008). Gencirkulation af det forurenede perkolat opsamlet i bunden af lossepladsen og returnering til cirkulation for at forhindre, at det kommer ind i jorden og grundvand, kan forbedre en losseplads ydeevne markant (Reinhart & Al-Yousfi, 1996).

Bilag 4. Bionedbrydelighed og kinetik

Prøvninger af bionedbrydelighed foregår ved fastlagte betingelser og det vil derfor altid være nødvendigt at omsætte resultaterne af prøvninger til faktiske forhold i naturen. Hastigheden hvormed nedbrydning foregår beskrives ved processernes kinetik. En helt overordnet opdeling af en aerob nedbrydning af plast i jord kan fx være (Tosin, Pischedda & Degli-Innocenti, 2019):

Trin 1 Depolymerisering: plast $\rightarrow$ monomerer / oligomerer

Trin 2 Optagelse og metabolisme: monomerer / oligomerer $\rightarrow$ biomasse

Trin 3 Mineralisering: biomasse + O₂ $\rightarrow$ CO₂ + H₂O

Men opdelingen kan i alt væsentlighed bruges for alle materialer. Det første trin er en nedbrydning af materialet til komponenter, som et bredt udsnit af mikroorganismer kan nedbryde. Trin 2 og 3, som er mikroorganismers omsætning af næringsbasen kan være mere eller mindre forbundet. Hastigheden for trin 1 vil være meget afhængigt af hvilke mikroorganismer, der kan nedbryde hvilke materialer, og dermed tilgængelighed af de egnede mikroorganismer. En prøvning vil typisk kvantificere på den udviklede CO₂ og derfor ikke være en kvantificering af de enkelte procestrin.

For langsomt nedbrydelige materialer vil trin 1 typisk være langsomst og dermed være hastighedsbestemmende for hele processen. Det antages ofte, at dette trin kan beskrives med en første orden kinetik:

$$-\frac{dm}{dt} = k \cdot SA$$

hvor $-\frac{dm}{dt}$ er hastigheden hvormed emnet taber vægt. SA er "tilgængeligt" overfladeareal (Surface Area) og k er en hastighedskonstant, der afhænger af de betingelser, som nedbrydninger er målt under.

Materialets geometri bestemmer forholdet mellem tilgængeligt overfladeareal og den samlede masse. Effekten kan være voldsom: Under samme forhold vil den samme masse af LDPE udformet som en 15 µm film nedbrydes 400 gange hurtigere end en pellet af samme masse og 250 gange hurtigere end, hvis emnet er en stav (Chamas *et al.*, 2020).

Hastighedskonstanten afhænger af en række faktorer, hvor temperaturen spiller en hovedrolle. For simple kemiske reaktioner vil hastighedskonstanten typisk være udtrykt ved et Arrhenius udtryk:

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

hvor den temperaturafhængige hastighedskonstant er udtrykt ved en aktiveringsenergi, E_A og den absolutte temperatur T, den præeksponentielle faktor k₀ og gaskonstanten R.

En sådan skalering af hastighedskonstanten er faktisk foreslået i REACH / EFSA-anbefalinger for vurdering af degraderingen af pesticider i naturlige miljøer.

Kombineret med en årsprofil T(tid) for temperaturen i miljøet og en tidsmæssig kumulering af nedbrydningen vil føre til en midlet hastighedskonstant:

$$\frac{\langle k \rangle}{k(T_{ref})} = \int_{januar}^{december} e^{-\frac{E_A}{R}(\frac{1}{T(tid)} - \frac{1}{T_{ref}})} d(tid)$$

Der er mange gode grunde til, at denne lov ikke vil være præcis for bionedbrydning af plast i naturen. Det er fx dokumenteret, at en Arrhenius skalering ikke kan anvendes for nedbrydningen af alkaner (Brown *et al.*, 2020). Imidlertid er det en baggrund for at give en overordnet anbefaling af at bruge test målt ved en referencetemperatur på 20-25 °C, hvis temperaturen i miljøet ligger i dette interval en del af året.

I øvrigt, er der anbefalinger for at bruge en referencetemperatur, der ligger nærmere en middeltemperatur – typisk omkring 12 °C. Bionedbrydeligheden ved en sådan temperatur kan dog være så lav, at det ikke er praktisk muligt.

Den virkelige bionedbrydningshastighed vil være stærkt påvirket af muligheden for at udvikle de rette mikroorganismekulturer, der nedbryder plasten, samt af ændringen af det tilgængelige overfladeareal for det aktuelle produkt (haglskål).

For mekanismer se:

<http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Depolymerization.html>

Nedbrydning af polymerkæder spiller også ind. Der skelnes mellem to mekanismer: tilfældigt kædebrud hvor polymerkæden brydes i to dele tilfældigt, og endestillet kædebrud hvor kæden nedbrydes fra enderne. Nedbrydningen kan forårsages af såvel mikroorganismer som af kemiske såvel som fysiske påvirkninger. Ved nedbrydningen kan dannes reaktive eller inaktive fragmenter, beskrevet som R nedenfor:

Tilfældigt kædebrud (Random Scission): $P_n \rightarrow R_r + R_{n-r}$

Endestillet kædebrud (End-chain Scission): $P_n \rightarrow R_{n-1} + R_1$

En polymerkæde med sidegrupper kan også angribes på sidegruppen – i princippet uden at kæden brydes. Hvis kæden i den forbindelse brydes, vil mekanismen typisk være tilfældigt kædebrud.

Haglskåle af vandopløselige polymerer forsvinder under danske forhold næsten ligegyldigt, hvor haglskålen ender. For en langsomt bionedbrydelig og vandopløselig haglskål (fx lavet af PVAL) på en mark, vil polymeren ligge som en hinde på jorden bagefter. Her spiller det ind, hvilken mekanisme polymeren nedbrydes efter, fordi en endestillet nedbrydning typisk vil tage længere tid om at skabe så korte polymer fragmenter, så de siver ned i jorden. Der vil i så fald ikke være tale om mikroplast, men om ugiftige fragmenter, der siver ned i jorden og derefter nedbrydes over tid eller bindes som humus.

Bilag 5. Bionedbrydelighed af specifikke plast/polymertyper

I det følgende gennemgås bionedbrydeligheden for typiske biopolymerer. Teksten følger ret nøje et review fra 2020 (Kliem, Kreutzbruck & Bonten, 2020). For de enkelte plasttyper beskrives resultater gældende for jord og vand og også anlagte miljøer for fuldstændighedens skyld og for at have en reference for de udførte bionedbrydningsforsøg. På grund af de sammenlignelige forhold betragtes industriel kompostering og kompostering under ét i det følgende (under overskriften "kompostering").

Bilag 5.1 Polyvinyl(alkohol)

PVAL nedbrydes af specifikke bakteriestammer under aerobe forhold. Bakterier og svampe angriber en opløst eller geleret polymer. Mekanismen er altid tilfældigt kædebrud og derfor vil polymerkæderne hurtigt forkortes og lettere kunne vaskes ud af en gel-masse ligesom viskositeten af en PVAL-opløsning hurtigt falder under biodegradering. Nedbrudte polymerer vil således også hurtigere vaskes ned i jorden. Det følgende er baseret på et 2003 review (Chiellini et al., 2003), men nyere artikler viser samme billede.

Spildevand og rensningsanlæg

Delvist hydrolyseret PVAL nedbrydes i aktiveret slam efter en akklimatiseringsperiode, hvor en PVAL-aktiv mikrobiel kultur har udviklet sig. 100 % mineralisering kan opnås lige så hurtigt som for cellulose. Akklimatisering kan opnås på en måned under laboratorieforhold (Solaro, Corti & Chiellini, 2000).

Kompostering

Under forhold som i et industrielt komposteringsanlæg (jf. ASTM D 5338-92) nedbrydes PVAL langsomt og i begrænset omfang. 25 % mineralisering på 300 dage er rapporteret.

Jord

Nedbrydningen af PVAL i jord viser, hvor kompliceret bionedbrydning af plast faktisk er. Forhold, der spiller ind er:

- Molekylvægtsfordelingen for PVAL: I jord vil kortere kæder absorberes næsten irreversibelt til lerpartikler, mens længere kæder fortrinsvis forbliver i en evt. vandfase.
- PVAL bundet til lerpartikler bionedbrydes ikke (eller kun meget langsomt)
- Ved tilfældigt kædebrud af lange PVAL-molekyler i vandfasen dannes kortere kæder, der på et eller andet tidspunkt absorberes.
- Der sker ingen bionedbrydning, hvis ikke en PVAL-akklimatiseret mikrobiel kultur udvikles.
- PVAL med lavere hydrolysegrad opløses lettere og bionedbrydes hurtigere end fuld hydrolyseret PVAL.
- Sprøjtetøbekvaliteten af PVAL, der anvendes til haglskåle, har lav hydrolysegrad.

Et forsøg med nedgravede PVAL-film i forskellige lokationer viste højest 10 % nedbrydning over 2 år målt på vægtændring.

Bilag 5.2 Polylaktid (PLA)

Polylaktid er en biogen polyester og kan produceres ved direkte polykondensering fra monomeren mælkesyre, som fremstilles på industriel skala ved forgæring af biomasse. Den mest

udbredte rute går over laktid, som er en ringslutning af to mælkesyrer, gennem en ringåbningspolymerisation under brug af metalkatalysatorer. Mælkesyre er tilgængelig i to isomere former, D- og L-mælkesyre. Forholdet mellem de to isomere former i polymeren har stor indflydelse på dens egenskaber. Den udbredte syntesevej til PLA er ringåbningspolymerisationen af meso-laktid, der skaber en ataktisk og amorf polymer. Ved at øge taktisiteten fås PLA polymerer med stigende krystallinitet, som fremmer anvendelsen til sprøjtestøbte produkter. Glasovergangstemperaturen for PLA på 50-80 °C er lav sammenlignet med de fleste polyestere, hvilket dog ikke begrænser en evt. anvendelse i en haglskål. PLA i en sprøjtestøbekvalitet findes evt. med plantefiber forstærkning fra mindst fem producenter iflg. UL-Prospector databasen anno 2020.

En copolymer af mælkesyre og glykolsyre - Poly(lactic acid-co-glycolic acid) (PLGA) – anvendes til medicotekniske anvendelser og er væsentligt mere nedbrydelig end PLA. Der findes kun specialleverandører og copolymeren er særdeles dyr. Det anses derfor ikke for at være det oplagte materialevalg til haglskåle.

PLA nedbrydes bedst under forhøjet temperatur – altså under betingelser som i et industrielt komposteringsanlæg.

Nedbrydningsprocessen for PLA foregår via en sekventiel mekanisme, hvor det første trin involverer en simpel kemisk hydrolyse for at reducere molekylvægten af PLA. I et andet trin metaboliserer mikroorganismer direkte de dannede mælkesyreoligomerer (Kolstad et al., 2012).

Havvand

De lave temperaturer og den lave bakterietæthed i havvand er ikke egnede til biologisk nedbrydeligt PLA. Hverken masse gennemsnittet molær masse (M_w), spredningen eller den samlede masse viste en signifikant ændring efter 10 uger i ægte havvand med en vandtemperatur på 25 °C. Dette resultat, baseret på filmchips med en tykkelse på kun 0,05 mm, var uafhængig af krystalliniteten af den anvendte PLA (Tsuji & Suzuyoshi, 2002a). I et andet studie (Bagheri et al., 2017) blev der ikke fundet noget massetab for 0,32 mm tykke PLA-film under simulerede betingelser, selv over en periode på et år. PLGA udviste et fuldstændigt massetab efter 270 dage og omdannelsen fortsatte helt til mælkesyre, hvilket blev påvist ved hjælp af højtydende væskekromatografi (HPLC).

Ferskvand

Selv i ferskvand viste PLA intet massetab under simulerede forhold ved 25 °C vandtemperatur. PLGA blev fuldstændigt nedbrudt også i ferskvand.

Jord

Baseret på Karamanlioglu & Robson (2013) bliver det klart, at den vigtigste faktor, der påvirker den biologiske nedbrydning af PLA, er temperatur. Under ellers identiske betingelser blev den biologiske nedbrydning af filmstrimler med en tykkelse på 0,2 mm ved 25, 37, 45 og 50 °C sammenlignet. Selv efter et år ved henholdsvis 25 og 37 °C kunne intet massetab påvises; men ved 37 °C blev et fald i molmassen fra 160 til næsten 70 kDa målt. Imidlertid kunne et massetab på mere end 40% og en signifikant reduktion i molmassen påvises efter 8 uger, hvis temperaturen blev øget til 45 °C. En stigning i temperaturen til 50 °C reducerer denne tid til kun 5 uger. I Rudnik & Briassoulis (2011) blev nedbrydningen evalueret på baggrund af filmens trækstyrke, der faldt fra 53 til 24 MPa over 11 måneder, hvilket indikerer sprødhed på grund af ældningsprocesser. Imidlertid blev hverken den molære masse eller den samlede masse overvejet i nævnte undersøgelse. Ho et al. (1999) viser et fald i den gennemsnitlige molære masse på ca. 30% efter 12 uger ved en jordtemperatur på 27 °C.

Kompostering

Den høje bakterielle aktivitet i kompost har en positiv effekt på den biologiske nedbrydning af PLA. Ved 37 °C kunne et samlet massetab på 22% måles efter et år samtidigt med, at den molære masse halveredes. Selv ved 25 °C var molmassen allerede faldet markant. Ved at

øge temperaturen til 45 °C (9 uger) eller 50 °C (6 uger) steg massetabet til næsten 60% (Karamanlioglu & Robson, 2013). Et fald i molmassen fra 0,3 mm tykke folier til kun 7 kDa (M_w , 0 = 105 kDa) blev påvist i (Sikorska et al., 2015); temperaturen var 59 °C her. Ved 45-70 °C tog det kun 17 dage at reducere molmassen fra 150 til 4,5 kDa.

Spildevandsslam

En anden metode til evaluering af nedbrydningen er beregningen af den biologiske nedbrydning via CO₂-frigivelse. I (Yagi et al., 2014) undersøges PLA-pulver med en partikelstørrelse på 120-250 µm i anaerobt spildevandsslam. Ved en temperatur på 37 °C blev en biologisk nedbrydning på 43% påvist efter 277 dage. De samme forfattere udførte eksperimentet ved 55 °C (Yagi et al., 2013), hvilket øgede biologisk nedbrydning til 75% på kun 75 dage. (Kliem, Kreutzbruck & Bonten, 2020) citerer en artikel om "Determining Biodegradability of Polylactic Acid under Different Environments" og her blev biologisk nedbrydning af en 0,3 mm tyk PLA-film undersøgt i en spildevandsbehandling ved 25-32 °C, og kun et fald i molær masse fra 150 til 50 kDa inden for 15 måneder blev fundet. Her anbefaler forfatterne selv, at en temperatur over glasovergangstemperaturen skal vælges til biologisk nedbrydning af PLA. Referencen kan imidlertid ikke valideres.

Deponi

Kliem, Kreutzbruck & Bonten (2020) citerer en artikel om "Determining Biodegradability of Poly-lactic Acid under Different Environments" for nedbrydelighedstest i et ægte deponeringsmiljø, som viste et fald i den molære masse af PLA-film til 17 kDa. Den observerede farveændring, fra klar til hvid-uigennemsigtig, antyder en sprødhed med en tilknyttet stigning i krystallinitet. Fragmentering af folierne blev observeret efter 11 måneder, men disse fragmenter var stadig påviselige efter 15 måneder. Referencen kan imidlertid ikke valideres.

Bilag 5.3 Polyhydroxybutyrat (PHB)

På grund af deres bionedbrydelighed har polyhydroxyalkanoater (PHA) og deres vigtigste repræsentant, PHB, tiltrukket sig stigende opmærksomhed i de senere år. I modsætning til PLA kan PHA fremstilles ved fermentering direkte i bakterier, som beriger polymeren intracellulært som et opbevaringsmateriale (Behr & Seidensticker, 2018). PHB sammenlignes ofte med polypropylen (PP) med hensyn til dets egenskaber (Domininghaus, 2012), men det er meget stivere og mere skørt uden forudgående modifikation. Sammenlignet med andre biopolymerer har PHB gode barriereegenskaber mod vand og ilt og er derfor af særlig interesse for fødevarereemballage (Volova et al., 2010).

Havvand

PHB viste sig at være en af de få plastmaterialer, der er biologisk nedbrydeligt i havvand. I et simuleret havvandsmiljø ved 25 °C blev et samlet vægttab på 7% påvist efter et år ved hjælp af 0,32 mm tykke film (Bagheri et al., 2017). Det bemærkes, at der ikke blev påvist nogen ændring i molær masse. I litteraturen observerer vi imidlertid en stor variation blandt nedbrydningshastighederne for PHB. I (Volova et al., 2010) blev et samlet massetab på 42% (film med 0,1 mm tykkelse) eller 38% (granulater med 5 mm tykkelse) målt efter kun 160 dage, selvom temperaturen på 29 °C svarer meget til den tidligere kilde. Afvigelsen til Tsuji & Suzuyoshi (2002a) er endnu tydeligere, hvor et vægttab på 60% allerede blev registreret efter 35 dage. Det, som de alle har til fælles, er imidlertid observationen om, at molær masse og spredning ikke ændrer sig eller kun ændrer sig let, så nedbrydningen af polymerkæderne er ensartet og ikke afhænger af kædelængden.

Ferskvand

Som det blev set før i tilfældet med PLA, adskiller nedbrydningen af PHB i ferskvand sig ikke væsentligt fra den i havvand. Bagheri *et al.* (2017) demonstrerede et massetab på 8,5% efter et år under simulerede forhold svarende til undersøgelsen nedbrydningen i havvand. Undersøgelser i Mergaert *et al.* (1995) bekræfter bionedbrydeligheden i ferskvand, men et samlet

massestab på 7% blev målt efter 180 dage og 35% efter 358 dage. Imidlertid ville yderligere oplysninger om det anvendte materiale, dets geometri eller om de fremherskende miljøforhold være ønskelige.

Jord

Det meget detaljerede arbejde fra Mergaert et al. (1993) undersøgte nedbrydningen af PHB i forskellige jordarter med forskellige pH-værdier ved varierende temperaturer og fugtighed over en periode på 200 dage. Derudover blev der anvendt sprøjtestøbte trækprøveemner med en tykkelse på 2 mm i stedet for de tynde folier, der ofte bliver brugt. Resultatet var en stærkt temperaturafhængig nedbrydning med et massestab på 0,05% / dag ved 15 °C, 0,12% / dag ved 28 °C og 0,45% / dag ved 40 °C. Sidstnævnte markante stigning tilskrives især den øgede svampeaktivitet ved temperaturer på omkring 40 °C. Derudover blev der påvist mere end 200 forskellige mikroorganismer. Boyandin et al. (2013) bekræftede også biologisk nedbrydning af PHB i en tropisk jord. De observerede et massestab på 98% efter et år i tilfælde af folier og 15% i tilfælde af granulater (tykkelse: 5 mm).

(Industriel) kompostering: På trods af øget bakteriel aktivitet i kompost blev der i (Mergaert et al., 1994) observeret et samlet massestab på kun 6% på et trækprøveemne fremstillet af PHB. Temperaturen på 6–32 °C er under det optimale for udviklingen af mange bakteriekulturer. En periode på 150 dage blev overvejet. Ved en temperatur på 55 °C observerede Tabasi & Ajji (2015a) næsten 80% bionedbrydning målt som CO₂-udvikling efter 30 dage (Tabasi & Ajji, 2015b). Fuldstændig synlig opløsning efter kun 28 dage ved 58 °C er også rapporteret (Puglia et al., 2014).

Spildevandsslam

Den høje bakteriedensitet i spildevandsslam er fordelagtig ved biologisk nedbrydning. Følgelig påvises et komplet massestab ved 35 °C efter 12 uger for plader med en tykkelse på 0,5 mm og efter 19 uger for en pladetykkelse på 3,5 mm (Gutierrez-Wing et al., 2010). Biologisk nedbrydning ved CO₂-frigivelse blev også undersøgt her, men variationen af tidsperioderne mellem de enkelte eksperimenter tillader kun den konklusion, at en positiv påvisning var mulig. Imidlertid observerede Nishida & Tokiwa (1993) et massestab på ca. 30% ved 30 °C i spildevandsslam efter 13 dage.

Deponi

Sidstnævnte arbejde undersøgte også nedbrydningen af PHB i lossepladsmiljø og viste efter 13 dage ved 30 °C et massestab på ca. 10% (Nishida & Tokiwa, 1993). Ved stuetemperatur nedgraves PHB-pulver på en losseplads med et massestab på mere end 90% efter 4 uger (Tansengco & Dogma Jr., 1999). Nedbrydningseksperimenter blev også udført med tre specifikke bakteriestammer, som allerede havde nedbrudt PHB-pulveret fuldstændigt efter 5 eller 7 dage.

Bilag 5.4 Polyhydroxybutyrat-co-valerat (PHBV)

Ud over de korte methylsidekæder i PHB indeholder copolymeren PHBV ethylsidekæder på grund af valeratfunktionaliteten. På grund af den resulterende steriske hindring mellem kæderne falder krystallinitet og smeltetemperatur med stigende valeratindhold. Stivheden aftager også med stigende duktilitet, hvilket har en positiv indflydelse på bearbejdigheden af polymeren. På samme tid har valeratindholdet en væsentlig indflydelse på en forøget nedbrydelighed af polymeren.

Havvand

Ligesom PHB er PHBV biologisk nedbrydeligt i havvand. Ved en temperatur på 29 °C blev der observeret et samlet massestab på 46% af filmene, der var 0,1 mm tykke og 13% af granulerne, der var 5 mm tykke i løbet af en periode på 160 dage (Volova et al., 2010). PHBV, der undersøges her, har et valeratindhold på 11 mol%. Matavulj et al. observerede et fuldstændigt

massetab efter 350 dage uden at give information om polymersammensætningen eller de aktuelle miljøforhold (Matavulj & Molitoris, 2000).

Ferskvand

Undersøgelser i Luganosøen i Schweiz har vist, at PHBV med 21 mol% HV nedbrydes fuldstændigt inden for 254 dage, selv ved en temperatur på kun 6 °C (Eubeler et al., 2009). I (Mergaert et al., 1993) blev valeratindholdet også taget i betragtning som en påvirkende parameter. En PHBV med 10 mol% HV udviste et samlet massetab på 77% efter 358 dage; med en 20 mol% HV blev der observeret et fuldstændigt massetab i samme periode og under de samme betingelser. Indflydelsen af geometrien bliver tydelig på basis af (Matavulj & Molitoris, 2000): Her blev strimler skåret ud af en flaske (30 x 10 x 1 mm). Ved lave temperaturer blev et massetab på kun 29% målt efter 350 dage.

Jord

PHBV er også let biologisk nedbrydeligt i jord. Over en periode på 200 dage viste træprøveemner fremstillet af PHBV med 10 mol% HV et gennemsnitligt massetab på 0,09% / dag, 0,14% / dag og 0,64% / dag ved gennemsnitstemperaturer på 15, 28 og 40 °C, henholdsvis (Mergaert et al., 1993). En direkte sammenligning med homopolymeren PHB er mulig, hvilket beviser den bedre nedbrydelighed af PHBV. Sammenligningen af filmskiver med en tykkelse på 1 mm og granulater med en tykkelse på 5 mm i (Boyandin et al., 2013) viste, at efter 365 dage nedbrydes 61% af filmen, mens kun 35% af granulerne nedbrydes. Et komplet væggtab af strimler fra flasker blev opnået efter 525 dage (Luzier, 1992).

Kompostering

Relativt lave temperaturer er tilstrækkelige til nedbrydning af PHBV i kompost. Strimler af PHBV med en tykkelse på 1 mm viste et samlet massetab på 100% efter 70 dage ved 20-24 °C (Matavulj & Molitoris, 2000). Trækprøveemner med en tykkelse på 2 mm opnåede et samlet massetab på 4% (10 mol% HV) eller 30% (20 mol% HV) efter 150 dage.

Spildevandsslam

Briese et al. bekræfter et fuldstændigt massetab af PHBV-flaskestykker med 15% HV-indhold efter 12 uger og også vise indflydelsen af pH-værdien på biologisk nedbrydning (Briese, Jendrossek & Schlegel, 1994). Ved en pH-værdi under 6 eller over 8 falder nedbrydningen til under 10%. I (Shin, Kirn & Kim, 1997) blev et massetab på 89% efter 100 dage målt i spildevandsslam ved 35 °C ved anvendelse af plastfilm fremstillet af PHBV. Derudover steg kulstofindholdet i gasfasen i den hermetisk forsegledede prøve til 50%.

Deponering

I et simuleret lossepladsmiljø med udvaskning kunne et samlet massetab på 60% bestemmes efter 350 dage ved en temperatur på 35 °C (Volova et al., 2010). Ved en temperatur på 20-24 °C på en reel losseplads blev strimler på 1 mm tykke imidlertid helt nedbrudt efter 280 dage (Matavulj & Molitoris, 2000).

Bilag 5.5 Biologisk nedbrydelige polymerer fra petrokemiske kilder

Biopolymerer, der ikke produceres på basis af vedvarende råmaterialer, kan også vise biologisk nedbrydning. Disse polymerer inkluderer polycaprolacton (PCL), der opnås ved ringåbning polymerisation af ϵ -caprolacton. PCL nedbrydes fuldstændigt i havvand på få uger (Tsuji & Suzuyoshi, 2002b), (Rutkowska et al., 2002), (Heimowska, 2020). Betingelserne i anaerobt spildevandsslam er også egnede (Rutkowska et al., 2002), men den langsommere nedbrydelighed af 3 mm tykke træprøveprøver er igen tydelig, hvor mindre end 5% massetab påvises efter 120 dage (Bastioli et al., 1995a). I direkte sammenligning nedbrydes PCL i jord, men kun meget langsomt (Bastioli et al., 1995a), hvilket kan forklares med en lav population af mikroorganismer. I kompost kan fuldstændig nedbrydning observeres inden for få uger (Bastioli et al., 1995a; Rutkowska et al., 2002), (Yang, Yoon & Kim, 2005).

Bilag 5.6 Polybutylensuccinat (PBS)

PBS produceres i øjeblikket stadig af råolie, men vil fremover også være tilgængelig i (delvist) biobaseret form. Det er nedbrydeligt i jord, men efter 180 dage nedbrydes kun 11% (Hoshino et al., 2001) eller 28% i tilfælde af film (Teramoto et al., 2004). I (Phua et al., 2012) illustreres afvigelsen mellem evalueringsmetoderne: et massetab på 9% måles efter 180 dage, men bestemmelsen af den biologiske nedbrydning via frigivet CO₂ resulterer i en nedbrydning på 65%. Nedbrydning detekteres også i komposteringsmiljøer (Yang, Yoon & Kim, 2005), (Zhao et al., 2005), (Kim et al., 2006).

Bilag 5.7 Polybutylenadipaterephthalat (PBAT)

PBAT er en alifatisk-aromatisk, lineært struktureret copolyester. PBAT nedbrydes langsomt i jorden: I (Muroi et al., 2016) vises et samlet massetab på 22% af filmene, der er 1 mm tykke over en periode på 168 dage. Yderligere oplysninger om nedbrydning i jord kan findes i (Kijcha-vengkul et al., 2010), (Wang et al., 2015). Nyere forskning viser imidlertid klart, at PBAT ikke nedbrydes i hav- og ferskvand (Bagheri et al., 2017).

Bilag 5.8 Polyethylenglycol (PEG)

PEG er en alifatisk polyether, hvor produktion på lang sigt forventes baseret på vedvarende råmaterialer. I tilfælde af PEG blev indflydelsen af molær masse på biologisk nedbrydning undersøgt i detaljer. Op til en molær masse på 10 kDa er granulater af PEG fuldstændigt nedbrydelige på kort tid, selv i havvand. Fra 26 kDa opad kan der slet ikke registreres nedbrydning. I ferskvand er molære masser op til ca. 60 kDa helt nedbrydelige (Bernhard et al., 2008). Yderligere undersøgelser vedrører den kemiske analyse af nedbrydningsprodukter (Zgoła-Grześko-wiak et al., 2006) eller de mikroorganismer, der er involveret i nedbrydning (Haines & Alexander, 1975), (Obradors & Aguilar, 1991).

Bilag 5.9 Cellulose-baserede biopolymerer

Cellulose er det mest udbredte organiske materiale i miljøet (Domininghaus, 2012), og på grund af dets klare bionedbrydelighed under alle miljøforhold bruges det ofte som et positivt referencemateriale i bionedbrydelighedstest, for eksempel i (ASTM D5209 - 92, 1992). Ud over bakterier og svampe kan encellede protozoer, der er aktive i vand, også metabolisere cellulose (Pérez et al., 2002). Der er undersøgelser af den positive nedbrydning i havvand (Chen & Jakes, 2001b) og i sedimenter op til 60 cm tykkelse (Florian, 1987). Perioden for nedbrydningen er forholdsvis kort: efter kun en måned i anaerobt spildevandsslam og ved lave temperaturer på 10-17 °C blev der påvist et samlet massetab på 40% (Hofsten & Edberg, 1972). Bomuld består af 95–97% cellulose (Chen, 2014) og spiller en vigtig rolle i tekstilteknologi. Cellulose i bomuldsklude har en høj grad af krystallinitet på op til 73%, hvilket gør biologisk nedbrydning vanskeligere. I amorfe regioner er de molekulære kæder mindre stærkt bundet til hinanden og dermed lettere tilgængelig for et enzymatisk angreb (Wüstenberg, 2017). Papirmasse opnås hovedsageligt ved kemisk nedbrydning af træ eller halm, hvorved lignin og hemicellulose fjernes. Afhængigt af celluloseindholdet af forskellige træsorter, er en anden del af papirmasse opnået direkte fra træmasse (Endres & Siebert-Raths, 2009). Selv under ugunstige forhold (næringsfattigt havvand ved 1–14 °C) kan en bleget, ligninfri, sulfitbehandlet papirmasse nedbrydes biologisk. Efter 120 dage kan der dog kun registreres et samlet tab på 10% (Hofsten & Edberg, 1972). Tilsvarende nedbrydes papirmasse hurtigere i ferskvand og spildevandsslam, selv i tilfælde af industrielt spildevand med højt ligninindhold. Især er enzymerne i forskellige svampe fuldt ud i stand til at nedbryde papirmasse (Costa et al., 2017).

Bilag 5.10 Cellofan

Cellofan fremstilles af cellulose ved kemisk behandling og bruges hovedsageligt i form af film, fx i mad-emballage (Behr & Seidensticker, 2018). Nedbrydning foregår i en vandig opløsning (Lamot & Voets, 1978) og i spildevandsslam (Shin, Kim & Kim, 1997); sidstnævnte artikel viser

også, at coatet cellophan nedbrydes langsommere. Cellofan kan nedbrydes i alle terræntyper (Behr & Seidensticker, 2018). Selvom cellofan nedbrydes, er det fx vist i udvaskning fra deponi, at nedbrydningen giver anledning til mikroplastpartikler (Su et al., 2019). Teknologisk Institut har også ikke offentliggjorte undersøgelser fundet forurening med cellofanpartikler i "havplast" – altså recyklat baseret på plast indsamlet på strande og i havet.

Esterificering af cellulose tillader produktion af forskellige celluloseacetater, der overvejende er termoplastiske. De vigtigste celluloseestere er celluloseacetat (CA), cellulosepropionat (CP) og celluloseacetat butyrat (CAB). Den biologiske nedbrydning af disse estere afhænger af den respektive syrerest, antallet af estergrupper og deres fordeling og graden af polymerisation. Generelt falder nedbrydeligheden stærkt med stigende andel af estergrupper. I en laboratorietest i spildevandsslam ved 25 °C blev 10 % nedbrydning af celluloseacetat påvist efter 22 dage sammenlignet med 70% for cellulose på baggrund af CO₂-udvikling (Itävaara, Siika-aho & Viikari, 1999). Andre undersøgelser rapporterer imidlertid om fuldstændig nedbrydning inden for 10-12 dage på deponi (Ishigaki et al., 2004) og i spildevandsslam ved 30 °C (Buchanan, Gardner & Komarek, 1993).

Bilag 5.11 Stivelsesbaserede biopolymerer

Stivelse kan fås fra majs, kartofler eller hvede og dermed fra fornybare ressourcer. Behandling af råmaterialet består af adskillige trin, indtil den rene stivelse er isoleret. Nativ stivelse har mange polære grupper, hvilket sikrer dannelsen af hydrogenbindinger og dermed høj vandabsorption. Det antages, at stivelse er helt biologisk nedbrydeligt under alle miljøforhold, men forfatterne er kun bekendte med undersøgelser af nedbrydning af nativ stivelse i kompost. Disse undersøgelser viser, at stivelsesfilm nedbrydes fuldstændigt inden for kort tid (30-84 dage), men cellulose kræver som referencemateriale kun 10 dage under de samme betingelser (Minna Vikman, Itävaara & Poutanen, 1995), (Vaverková et al., 2012), (Torres et al., 2011). Det skal dog bemærkes, at disse undersøgelser udførte kompostering ved en forhøjet temperatur på ca. 60 °C.

Ved at behandle nativ stivelse med naturlige blødgørere, såsom glycerin eller urinstof, kan der fremstilles et termoplastisk materiale. Denne termoplastiske stivelse (TPS) er fuldstændig amorf og anvendes normalt i kombination med andre polymere materialer (Endres & Siebert-Raths, 2009). Undersøgelser af film med et stivelsesindhold på 85% viser langsom nedbrydning i havvand (Guzman-Sielicka, Janik & Sielicki, 2012), (Guzman et al., 2011), men perioden på ca. et halvt år for nedbrydning af havvand er forholdsvis kort. Nedbrydningen i jord foregår meget hurtigere; i (Bootklad & Kaewtatip, 2013) og (Zain, Ab Wahab & Ismail, 2018) blev et samlet massetab på henholdsvis 100% og 72,6% målt efter 30 dage ved temperaturer på 30 og 25 °C, hhv.. Det er interessant at bemærke, at der under industrielle komposteringsforhold kun blev påvist et samlet massetab på 45% efter 49 dage (Vikman, Minna, Itävaara, M. & Poutanen, K., 1995), mens i en anden undersøgelse blev kun 40% påvist efter 70 dage (M. Vikman, Itävaara & Poutanen, 1995).

Da forarbejdningen af ren TPS er en stor udfordring, blandes det ofte med andre polymerer for at øge anvendelsesområdet for materialet. Undersøgelser af blandinger af TPS med PCL er særlig hyppige, hvilket forbedrer fugtmodstanden markant. Disse blandingers bionedbrydelighed er meget god; i havvand opnås et komplet vægttab efter kun 5 uger (Rutkowska et al., 2002), (Heimowska, 2020). Eksemplet med spildevandsslam viser igen den store indflydelse af prøvegeometrien: I (Bastioli et al., 1995b) blev der vist et samlet massetab på 29% efter 111 dage på træprøveemner, mens Rutkowska et al. (2002) rapporterer et fuldstændigt massetab i spildevandsslam efter kun 4 uger. Yderligere undersøgelser bekræfter nedbrydningen i jord (Bastioli et al., 1995b), (di Franco et al., 2004) og i komposteringsmiljøer (Bastioli et al., 1995b), (Vaverková et al., 2012), (Mohee & Unmar, 2007).

Bilag 5.12 Proteinbaserede polymerer

Proteiner er polymerer, der består af aminosyrer og er derfor ligesom cellulose og stivelse af naturlig oprindelse. Som hovedprotein i mælk er kasein en af de hyppigst repræsenterede proteinbaserede polymerer. I en isoton saltopløsning viser kasein allerede et samlet massetab på

45% efter 30 dage (Vaz et al., 2003), men frigivelsen af ammoniak under nedbrydning påvirker mange mikroorganismer og hæmmer deres aktivitet (Mierau et al., 1997). Derimod forårsager et lavt saltindhold og et let alkalisk miljø et betydeligt tab af masse inden for få dage (Austin & Austin, 2012).

Gluten er overvejende den vandopløselige proteinkomponent i hvedemel og bruges ofte som et bindemiddel. Ligesom termoplastisk stivelse er den afhængig af brugen af blødgørere til at opnå de rette forarbejdningsegenskaber. Gluten nedbrydes fuldstændigt i jord på 30-50 dage (Domenek et al., 2004), (Park, Hettiarachchy & Were, 2000), (Lim et al., 1999); for nedbrydning i komposteringsmiljøer kan der findes værdier mellem 15% samlet massetab på 70 dage (John, Tang & Bhattacharya, 1998) og 100% biologisk nedbrydning på 12 dage (Zhang et al., 2010). I kombination med spildevandsslam blev der påvist biologisk nedbrydning på 85% på 36 dage (Domenek et al., 2004). Resultaterne i (Hernández-Muñoz et al., 2003) er interessante, hvor massetabet af de to hovedkomponenter af gluten; gliadin og glutenin bestemmes til henholdsvis 100% og 30%, efter kun en dag. Det her anvendte medium er destilleret vand, hvilket antyder, at i stedet for egentlige nedbrydningsprocesser kun detekteres vandopløselighed i nævnte studie.

Uld er også en naturlig biopolymer og adskiller sig fra kasein og gluten hovedsageligt i et højere svovlindhold på grund af aminosyren cystein. Den biologiske nedbrydning af uld frigiver derfor metan og kuldioxid såvel som meget giftigt hydrogensulfid (Gutarowska & Michalski, 2012). I havvand er skader på overfladen af fibre allerede synlige efter 21 dage. I øjeblikket kendes mere end 299 forskellige svampestammer, hvis enzymer kan nedbryde uld (International Wool Textile Organisation (IWTO), 2020); en hurtig nedbrydning i jord kan påvises inden for få måneder (Jibia et al., 2018).

Bilag 5.13 CO₂-baserede biopolymerer

Omdannelsen af CO₂ til polymere materialer er en mulig genanvendelsesmulighed for drivhusgasser. Copolymerisationen af kuldioxid med propylenoxid producerer polypropylencarbonat (PPC). Høje temperaturer er fordelagtige for den biologiske nedbrydning af PPC. I havejord blev der observeret et samlet massetab på kun 3,2% efter 6 måneder (Du et al., 2004). Ved 40 °C i et komposteringsmiljø blev der målt et massetab på 8% samtidig med en stor stigning i polydispersitet (Bahramian, Fathi & Dehghani, 2016). Under forholdene i et industrielt komposteringsanlæg (60 °C) kan et fuldstændigt totalt massetab påvises efter kun 3 måneder (Luinstra, 2008).

Til polymerisation af polyethylencarbonat (PEC) copolymeriseres kuldioxid med ethylenoxid i stedet for propylenoxid. PEC bruges hovedsageligt i den farmaceutiske industri som et coatingmiddel eller i medicinsk teknologi til bionedbrydelige stenter. Litteraturen giver derfor kun undersøgelser af biologisk nedbrydning in vivo. Implantation i rotter resulterede i et samlet massetab på 50% efter 2 uger for folier (Dadsetan et al., 2003). I (Kawaguchi et al., 1983) opnås et fuldstændigt massetab af granulat efter 14 dage. PEC's nedbrydningsadfærd afhænger også stort set af dets molære masse, carbonatindholdet i polymerkæden og den anvendte katalysator (Ramlee & Tominaga, 2018).

Bilag 5.14 Andre biopolymerer

Der er et væld af biologisk nedbrydelige polymerer baseret på naturlige kilder. Eksempler er fibre af (edderkop) silke, der er biologisk nedbrydeligt i vandige opløsninger (Zhao et al., 2010), (Arai et al., 2004) og chitin, der nedbrydes langsomt i jord (Sato et al., 2010). Chitosan, som fremstilles ved deacetylering af chitin, har brug for flere måneder for at nedbrydes i jord (Sato et al., 2010). Lignin er hovedkomponenten i plantecellevæggen og nedbrydes meget langsomt, selv ved forhøjede temperaturer (Tuomela et al., 2000), hvilket også er tilfældet for mekanisk bearbejdet papirmasse med et højt indhold af lignin (Venelampi et al., 2003).

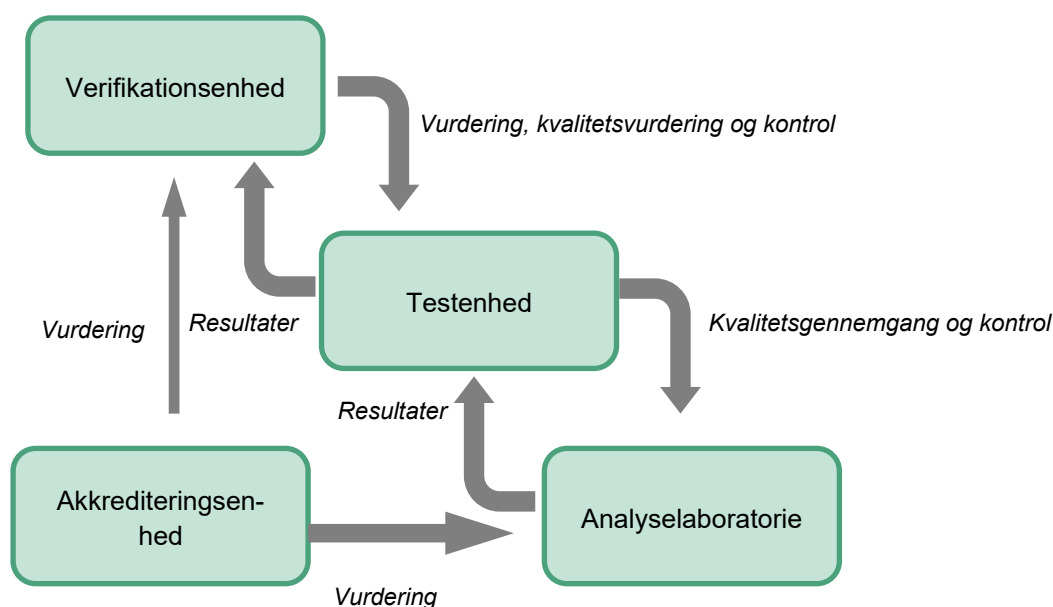
Bilag 6. Udkast til verifikationsprotokol

1. Beskrivelse af ansøger og testorganisationen

I dette afsnit skal det fremgå hvilken producent eller producenter, der ønsker sit produkt verificeret inklusive kontaktoplysninger på en kontaktperson fra virksomheden.

Verifikationsorganets navn skal fremgå samt den person der er ansvarlig for verifikationen. Verifikationsorganet vil i Danmark typisk varetages af ETA Denmark, der er udpeget af EU-ETV.

Det er verifikationsorganet/verifikatoren, der er ansvarlig for udviklingen af den specifikke verifikationsprotokol efter bestemmelserne i (GVP 2018) samt relevant vejledning og input fra den tekniske arbejdsgruppe. Ligeledes skal kontaktoplysninger på den testansvarlige fremgå samt tekniske eksperter og tekniske assistenter. Der skal også være en beskrivelse af organisationsdiagrammet med beskrivelse af arbejdsfordelingen (se FIGUR IV).



FIGUR IV Viser hvordan de forskellige dele i organisationen samarbejder og kontrollerer kvaliteten

2. Beskrivelse af teknologien og applikationen

Dette kapitel indeholder en beskrivelse af teknologien samt den tilsigtede anvendelse inklusive matrix, formål, teknologier, tekniske forhold.

2.1 Resumé beskrivelse af teknologien

Bionedbrydelige haglskåle er som udgangspunkt designet til at bionedbryde i naturen under naturlige forhold. I Danmark vil det sige mellem gennemsnitlige højeste gennemsnitlige dagtemperatur 2,6°C om vinteren til den gennemsnitlige højeste dagtemperatur om sommeren på 19,5°C med en forventning om gradvist stigende temperaturer. Da størstedelen af jagtammunition benyttes på land, skal bionedbrydeligheden kunne finde sted på jordoverfladen eller delvist nedsænket heri under anaerobe forhold.

2.2 Tilsigtet anvendelse inklusive matrix, formål, teknologier, tekniske forhold

Haglskålen anvendes til at indkapsle haglene i en haglpatron og sikre, at trykket fra den affyrede krudtladning ikke slipper forbi haglene. Matrixen er den kontekst som teknologien er beregnet til. I dette tilfælde gælder verifikationen for alle haglskåle, der er beregnet til jagtpatroner. Haglskålene kan være lavet af biobaseret fiber, stivelse, PLA, PHA, PVA, og kompositter mv. Haglskålen er ikke nødvendigvis udformet som en skål, men kan være en simpel pude (pakning) mellem krudt og haglladning. Det er målet med en kommende lovgivning på området at udfase og dermed substituere haglskåle af svært nedbrydeligt plast med bionedbrydelige alternativer, der på kort tid kan nedbrydes til i naturen uden skadelige nedbrydningsprodukter.

2.3 Tilhørende miljøpåvirkninger

Det skal beskrives, hvilket miljøpåvirkninger, der kan forventes fra nedbrydningen af materialet, og hvad der er gjort for at reducere eventuelle risici. Dette glæder både mikrofaua og mikrofaua samt økotoxikologisk.

3. Definition af verificeringsparametre

Verifikationsparametrene er de parametre, som teknologien bliver vurderet ud fra. Der kan både være primære parametre, der beskriver den miljømæssige effekt og sekundære parametre, der beskriver funktionaliteten.

3.1 Ydelsesparametre

Den vigtigste verifikationsparameter er nedbrydningshastigheden målt i procent nedbrydning efter 28 dage. Ifølge OECD 301B er kravet for bionedbrydelighed 60% fjernelse af organisk kulstof efter højst 28 dage. Nedbrydningshastigheden måles som frigivelsen af CO₂ fra nedbrydningen af haglskålen. Der skal være under 20% afvigelse mellem replikater. Det totale kulstofindhold i prøven måles kemisk i starten af forsøget og dette definerer 100 % nedbrydning.

3.2 Driftsparametre

Dette punkt omhandler funktionaliteten af haglskålen. Hvordan påvirker den skuddet og har det indvirkning på skuddets samlede effektivitet målt på udgangshastighed og haglenes ydre ballistik.

3.3 Miljøparametre

Hvis det kan forventes, at der er negative øget miljøpåvirkninger i forbindelse med nedbrydningen af materialet, skal dette undersøges. Dette glæder både mikrofaua og mikrofaua samt økotoxikologisk. Økotoxikologien vil i jord for planter og invertebrater kan f.eks. testes efter følgende standarder: EN 14735, EN ISO 22030 ISO (2006) Soil quality – Effects of pollutants on juvenile land snails (Helicidae).

3.4 Yderligere parametre

Det skal oplyses, hvad udsalgsprisen er per patron fra den specifikke producent ved køb af en kasse. Det skal desuden oplyses, hvor ammunitionen kan købes, og om den har opnået nogen form for certificering.

3.5 Parameterdefinitionstabel

Heri indgår overvejelser af lovgivningsmæssige krav, applikationsbaserede behov, vigtige miljøfaktorer og avanceret ydeevne for lignende teknologier.

Primære parametre

Relateret sig til ydeevnen af teknologien i forhold til at opfylde dens formål (også kaldet teknisk eller operationel ydeevne).

Parameter	Minimumskrav	Enhed	Testmetoder
CO ₂ -produktion	5 målinger i perioden. En pr uge og 2 gange i den første uge. 3 gentagelser pr produkt. Inkuberes ved henholdsvis 21 og 5 °C.	mg akkumuleret	Impinger system (prEN/DIS 21877, NEN 2826, VDI 3496), Titration, GC-TCD, PAS, NDIR, CRDS
TOC/D indhold haglskåle	Før opstart	mg/g sample	EN 1484
Nedbrydelighedsprocent efter 28 dage	3 replikationer <20% forskel	%	OECD 301b, ISO14855, ISO 17556

Sekundære parametre

Parameter	Minimumskrav	Enhed	Testmetoder
Dry Matter	1 analyse/prøve	% i kompost	god laboratorie praksis
Ash	1 analyse/prøve	% i kompost	god laboratorie praksis
pH	1 analyse/prøve	i kompost	god laboratorie praksis
Vejledende pris	min. gennemsnit af 2 priser	kr./paton	
Udsalgssteder			

4. Krav til testdesign og datakvalitet

Protokollen for bionedbrydelighed af haglskålene tager udgangspunkt i standarderne ISO 14855/ISO 17556 og OECD 301, men er modificeret bl.a. mht. temperaturen så den bedre afspejler danske forhold, samt en simplificering af testmetoden til screening af haglskålene. Den europæiske standard EN 13432 til industriel komposterbarhed inkluderer ISO 14855 som test for bionedbrydelighed, men denne specificerer en nedbrydningsstemperatur på 58 ± 2 °C samt en pH værdi på 7-9 med krav om $\geq 90\%$ bionedbrydelighed indenfor en tidsramme af 6 måneder. Standarden ISO 17556 til jordkompostering benytter temperatur på $20-25 \pm 2$ °C, med krav om $\geq 90\%$ bionedbrydelighed indenfor 2 år. Ingen af de relevante standarder kommer ned på temperaturer, der afspejler danske vinterforhold. Det modificerede testdesign tager udgangspunkt i gennemsnitsdagtemperaturer, der i den høje ende af skalaen svinger mellem cirka 5 og 20 °C. For at repræsentere disse yderpunkter skal der udføres et bionedbrydelighedsforsøg ved hver af de to temperaturer. Gennemsnittet for nedbrydningshastigheden antages at være repræsentativ for den gennemsnitlige årlige nedbrydelighed. Hvert produkt skal testes i replika på 3. Der må ikke være mere end 20 % variation mellem gentagelserne. Haglskålene skal neddeles for at fremskynde nedbrydningsprocessen. Vi har i denne test valgt en tidshorisont på 28 dage i henhold til OECD 301B for at vurdere hastigheden af bionedbrydningen under danske forhold. Den estimerede nedbrydningsstid for en intakt haglskål kan udregnes ud fra forholdet mellem overfladearealet af den intakte haglskål og overfladearealet af den fragmenterede haglskål. Der antages at være en lineær sammengæng mellem nedbrydningshastighed og overfladearealet per haglskål. Metoden giver udelukkende indblik i frigivelse af organisk kulstof til CO₂.

4.1. Test design

Neddeling af haglskåle

Haglskålende skal optimalt neddeles så partikelfordelingen får en meridian på omkring 250 µm. De største partikler må ikke være over 2 mm.

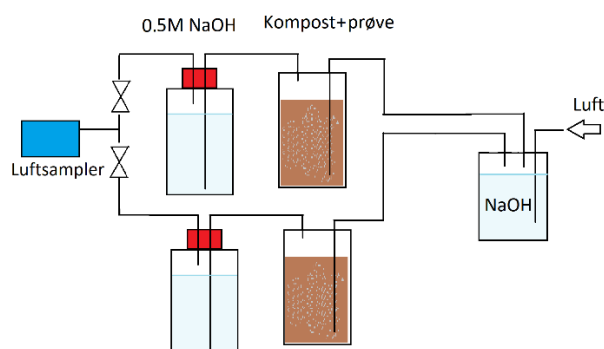
Til neddelingen kan f.eks. bruges en FRITSCH Rotor Speed Mill eller anden neddeler. Efter neddeling måles diameter af partiklerne i to retninger ved mikroskopi for at bestemme af partikelstørrelse og overfladeareal.

Totalt kulstofindhold

TOC måles ved højtemperaturoxidation ifølge EN 1484. Totalt kulstofindhold i haglskålene analyseres ved forbrænding i en kulstofanalysator, hvorefter CO_2 i forbrændingsgassen kan analyseres ved NDIR-detektion.

Test set up

Bionedbrydeligheden af haglskålene foretages i standardiseret kompostjord, der optimalt kommer fra haveparkaffald og har milekomposteret i 6 måneder. Kompostjord skal efter færdigmodning have stået min 4 måneder. Komposten skal sigtes gennem en 4 mm sigte for at fjerne store stykker (grene, sten, regnorme) og gøre mediet mere homogent.



FIGUR V. Forsøgsopsætning bestående af to parallelkoblede kompostbeholdere med prøve pr. luftsampler

En bioreaktor bestående af en 1000 mL BlueCap-Flasker (med in- og outlet) inkuberes ved 21 °C og 5 °C tilsat 300 g DW kompost, 65 g uorganisk tørret drænmateriale (Leca, 10-20 mm), 50 g granuleret haglskål-prøve samt 50 mL vand.

Bioreaktorens headspace forbindes med den 500 ml gasvaskeflaske (impinger) indeholdende 0,5 mM NaOH, der optager den CO_2 , der bliver produceret i bioreaktoren. Luften suges gennem systemet til en programmerbar pumpe indstillet til 100 L/h. Flowet kan evt. splittes i 2 og kontrolleres med et elektronisk flowmeter. For at undgå af måle på CO_2 fra atmosfæren renses luften for CO_2 inden den kommer ind i bunden af bioreaktoren vha. en NaOH fælde, hvor luften bobles igennem, se figur V. Alle slanger og samlinger er i PTFE for af undgå diffusion.

Som positiv reference forberedes en prøve med 50 g cellulosepulver (20 μm , Sigma-Aldrich) samt 50 ml vand. Der forberedes ligeledes en blank prøve, hvor der udover de 300 g DW kompost tilsættes 50 g tørt sand og 50 ml vand. Den samlede mængde tørstof i hver beholder skal være omkring 50 %.

Logbook

Alle aktiviteter vedrørende systemdriften skal noteres i en logbog sammen med dato, klokkeslæt og navnet på den ansvarlige person. Dette inkluderer men er ikke begrænset til manuelle korte stop, justeringer osv. Hvis der opstår fejl, skal det noteres, og hvad der blev gjort for at rette fejlen.

4.2. Referenceanalyse og målinger

Der skal udføres en kvalitetssikring af måleudstyret til måling af CO_2 . Dette gøres ved at tilsætte en kendt mængde af CO_2 fra en referencegas til systemet, der ligger inden for det måleinterval, hvor der forventes at skulle måles. Der laves en linearitetstest med min. 4 punkter.

Kulstofanalyser skal analyseres af et akkrediteret og uafhængigt laboratorium (f.eks. Eurofins), der sikrer kvalitetsniveauet opnået af ISO / IEC 17025.

4.3. Datastyring

Datalagring, overførsel og kontrol skal ske i overensstemmelse med kravene beskrevet i testorganet DANETV testcentrets kvalitetsmanual.

4.4. Kvalitetssikring

Kvalitetssikringen af testene skal omfatte kontrol af testsystemet samt kontrol af datakvaliteten og integriteten af data. Verifikationsprocessen vil være underlagt audit fra verifikationsenheden.

Testplanen og testrapporten skal gennemgås af en intern ekspert. Desuden skal testplanen og testrapporten gennemgås af den ansvarlige verifikationsekspert samt en repræsentant fra teknologiproducent/forslagsstiller. Testplanen skal godkendes af verifikationsorganet og teknologiproducent/forslagsstiller.

Alle analyser skal udføres efter ISO 17025-akkreditering. Hvis dette ikke er muligt, skal der gives en detaljeret forklaring på afvigelsen.

4.5. Testrapportkrav

Testrapporten skal følge skabelonen i kvalitetsmanualen til DANETV Test Center.

5. Evalueringsmetoder

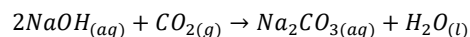
Testplanen skal ud over intern review evalueres af en ekspert, der udpeges af verifikationsorganet. Det skal her sikres, at testplanen lever op til kravene i denne protokol og de generelle krav for EU-ETV.

5.1. Beregning af ydeevne parametre

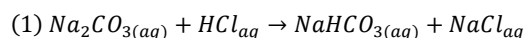
CO₂-produktionen kan måles på forskellige måde herunder impinger metoden.

Impinger metoden

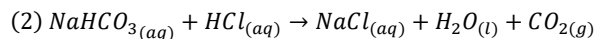
Den producerede mængde CO₂ bliver fanget i et impingersystemet, (EN/DIS 21877) hvor CO₂ bliver opløst og omdannet til karbonat:



Til kvantificering af den producerede mængde CO₂ bruges 0.5M HCl titrant i en to-trins titrering af karbonat. Først under dannelse af bikarbonat med et slutpunkt omkring pH 8.6:



Dernæst under dannelse af CO₂ som afgasses fra opløsningen indtil et slutpunkt omkring pH 4.0:



Ved en omdannelse af 1 mol af CO₂ pr. mol tilsat HCl, kan mængden af CO₂ udtrykkes som volumen af HCl titrant tilsat mellem trin 1 og 2:

$$m_{CO_2}[mg] = (V_2 - V_1) mL * 0.5 \frac{mmol HCl}{mL} * 44 \frac{mg CO_2}{mmol} * \left(\frac{V_{absorber}}{V_{sampling}} \right)$$

hvor V_1 og V_2 er volumen af HCl titrant, der skal bruges for at nå henholdsvis første og andet slutpunkt. $V_{absorber}$ volumen af titanten i absorbatoren før prøveudtagning finder sted, dette afhænger af tiden (t), da dette volumen reduceres ved prøveudtagning eller øges, når absorptionsopløsningen genopfyldes.

Procentvis nedbrydning af haglskålen

Den teoretiske omsætning til CO₂ beregnes baseret på molmassen af CO₂ ift. haglskålens totale kulstofindhold, hvis kulstoffet regnes som værende udelukkende organisk bundet:

$$ThCO_2 \left[\frac{mg}{g} \right] = C_{total} \left[\frac{g}{g} \right] * \frac{44 \left[\frac{g}{mol CO_2} \right]}{12 \left[\frac{g}{mol C} \right]} * 1000 \left[\frac{mg}{g} \right]$$

Den relative bionedbrydelighed på et givent tidspunkt beregnes i forhold til en referencekompost, så mængden af CO₂ fra komposten fratrækkes. Standarderne ISO 14855 og ISO 17556 tillader 10% under det teoretiske maksimum i testperioden, idet metoden ikke kan tage højde for kulstof, der bruges til mikroorganismernes cellevækst, dette vurderes dog ikke at være signifikant, da komposten allerede har nået et stationært stadie, hvor den der dør lige så mange mikroorganismer, som der udvikles.

$$Bionedbrydning(t) [\%] = \frac{m_{CO_2, sample}(t) - m_{CO_2, reference}(t)}{ThCO_2 * m_{sample}}$$

5.2. Evaluering af testkvalitet

Kvaliteten af testdesignet og antallet af prøveudtagninger i forhold til den forventede effekt og variationen mellem replikater skal evalueres ud fra en styrkeberegning. Der er således et krav at testdesignet med overvejende sandsynlighed vil kunne tilvejebringe data, der vil kunne påvise en signifikant effekt af den testede af materialevalget.

6. Eksisterende data

Hvis der foreligger eksisterende data for nedbrydeligheden af produktet, skal disse data evalueres.

6.1. Resumé af eksisterende data

Hvis der findes eksisterende data fra en tidligere test eller certificering, skal disse opsummeres i dette kapitel med relevante referencer.

6.2. Evaluering af eksisterende datakvalitet

Hvis datakvaliteten lever op til kvalitetskravene i denne protokol, kan data benyttes på lige fod med data, der følger ETV skabelonen.

6.3. Accepterede eksisterende data

Data, der kan leve op til kvalitetskravene, opstilles i dette kapitel.

6.4. Konklusion om behovet for yderligere tests og foranstaltninger

Det konkluderes her, om der kan reduceres i antallet af prøver evt. med baggrund i accepterede data. Et eksempel kunne være en tilsvarende afprøvning ved 20 °C men over 90 dage. I dette tilfælde vil det som tillæg kun være nødvendigt at udføre test ved 5 °C.

7. Verifikationsplan

Tabel III viser de forskellige faser i verifikationen, hvem der er ansvarlige for dem og hvem der er reviewer.

TABEL III. Ansvarsfordeling på faserne i verifikationen.

Organisation	Task	Verification body	External technical expert
Verification body	Specific verification protocol	Review	Review
Test body	Test plan	Review	-
Test body	Test system performance and test body quality management system	Test system audit	-
Test body	Test performance	Test performance audit	-
Test body	Test report	Review	-
Verification Body	Verification report	Review	Review
Verification Body	Statement of verification	Review	Review

8. Kvalitetssikring

Personalet og eksperterne, der er ansvarlige for kvalitetssikring samt for de forskellige kvalitetssikringsopgaver, kan ses i tabel III. Alle relevante anmeldelser udarbejdes ved hjælp af ETV-revisionsrapportskabelonen. En revision af testsystemet udføres af testorganisationen.

9. Referencer

Environmental Technology Verification pilot programme. General Verification Protocol. Version 1.3. 2018.

OECD 301 B: CO2 Evolution (Modified Sturm Test)

ISO 14855 Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions — Method by analysis of evolved carbon dioxide — Part 1: General method

ISO 14852:2018 Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium — Method by analysis of evolved carbon dioxide

ISO 17556 :2019 Plastics — Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved

DS/EN 13432 + AC:2006. Emballage - Krav til emballage, som kan genanvendes ved kompostering og bionedbrydning - Prøvningsmetoder og evalueringskriterier for endelig godkendelse af emballage

DS/EN ISO/IEC 17025:2017. Generelle krav til prøvnings- og kalibreringslaboratoriernes kompetence

TS EN 14735 Karakterisering af affald - Forberedelse af affaldsprøver til økotoksicitetstest

TS EN ISO 22030 Jordkvalitet - Biologiske metoder - Kronisk toksicitet i høje planter

ISO (2006) Soil quality – Effects of pollutants on juvenile land snails (Helicidae) – Determination of the effects on growth by soil contamination. ISO 15952. International Standardization Organization, Geneva.

Bilag 6.1 Indholdsfortegnelse og parameterdefinition til testplan

- 1. Introduktion
 - 1.1. Navn på teknologi
 - 1.2. Forslagsstillerens navn og kontaktperson
 - 1.3. Reference til den specifikke verifikationsprotokol
 - 1.4. Navn på testorgan / testansvarlig
- 2. Testdesign
 - 2.1. Testlokation
 - 2.1.1. Typer af testlokation
 - 2.1.2. Adresser
 - 2.1.3. Beskrivelser
 - 2.1.4. Særlige behov (f.eks. adgangsbegrænsninger eller godkendelse, træningsbehov)
 - 2.2. Test
 - 2.2.1. Testmetoder
 - 2.2.2. Testpersonale
 - 2.2.3. Testplan
 - 2.2.4. Testudstyr
 - 2.2.5. Type og antal prøver
 - 2.2.6. Driftsbetingelser
 - 2.2.7. Driftsmålninger
 - 2.2.8. Teknisk vedligeholdelse
 - 2.2.9. Sundhed, sikkerhed og affald
- 3. Analyse og målinger
 - 3.1. Analytisk laboratorium
 - 3.2. Analytiske parametre og måleparametre
 - 3.3. Krav til analytisk ydeevne
 - 3.4. Opbevaring og opbevaring af prøver
 - 3.5. Datastyring
 - 3.6. Datalagring, overførsel og kontrol
- 4. Kvalitetssikring
 - 4.1. Testplan gennemgang
 - 4.2. Ydelseskontrol - analyse og målinger
 - 4.3. Test systemkontrol
 - 4.4. Procedurer til kontrol af dataintegritet
 - 4.5. Testsystemrevisioner
 - 4.6. Testrapport gennemgang
- 5. Testrapport
 - 5.1. Ændringsrapport
 - 5.2. Rapport om afvigelser
- 6. Referencer
- Bilag 1 Vilkår og definitioner
- Bilag 2 Referencemetoder
- Bilag 3 In-house testmetoder
- Bilag 4 Interne analysemetoder og målinger
- Bilag 5 Datarapporteringsformularer

Kortlægning af markedet for bionedbrydelige haglskåle

Projektet har haft til formål at kortlægge markedet for bionedbrydelige haglskåle i Danmark. Samtidig er der samlet op på gældende lovgivning og standarder for bionedbrydelighed.

På baggrund af en teknisk kortlægning er der udarbejdet et idékatalog over materialer, der potentielt kan anvendes til fremstilling af haglskåle. Disse er vurderet ud fra markedsmodenhed, forarbejdningssmuligheder, priser og egenskaber.

Endvidere er proof of concept forsøg med accelererede nedbrydningsforsøg i jord gennemført for haglskåle i 4 materialer. Det kan på dette grundlag ikke afgøres om haglskålmaterialet fuldstændigt nedbrydes, eller hvor lang tid nedbrydningen tager i de forskellige miljøer.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk