

Joanna Szyszlak-Bargłowicz\*, Wiesław Piekarski\*

**ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH PIERWIASTKÓW METALI CIĘŻKICH  
W BIOMASIE ŚLĄZOWCA PENSYLWAŃSKIEGO  
(*SIDA HERMAPHRODITA RUSBY*)**

**CONTENT OF CHOSEN HEAVY METALS IN BIOMASS OF VIRGINIA  
FANPETALS (*SIDA HERMAPHRODITA RUSBY*)**

**Słowa kluczowe:** biomasa, ślázowiec pensylwański, (*Sida hermaphrodita Rusby*), metale ciężkie.  
**Key words:** biomass, Virginia fanpetals, (*Sida hermaphrodita Rusby*), heavy metals.

*Energy utilization of Virginia fanpetals (*Sida hermaphrodita Rusby*) concerns mainly biomass of its stems and leaves, harvested mainly in late autumn and winter. Heavy metals present in the biomass play significant role during incineration.*

*Condensation of volatile metals leads to formation of submicron particles of fly ash (aerosols). These particles are hard to filter in ash filters and they pose ecological and health threats.*

*In this paper results of research on content of chosen heavy metals: Cd, Pb, Zn, Cu in leaves and stems of Virginia fanpetals were presented. The statistical analysis of obtained results showed essential statistically differences in Cd, Cu and Zn content in the biomass of leaves and stalks Virginia fanpetals. Content of Cd, Pb, Zn, Cu in leaves of Virginia fanpetals was not excessive (toxic).*

*When compared to requirements set in German norm DIN 51731, biomass of leaves and stems of Virginia fanpetals characterized with lower than permissible content of Cd, Pb and Zn. Among analysed elements only content of Cu in leaves of Virginia fanpetals was significantly higher than content permitted by this norm.*

---

\* Dr inż. Joanna Szyszlak-Bargłowicz i prof. dr hab. inż. Wiesław Piekarski – Katedra Energetyki i Pojazdów, Wydział Inżynierii Produkcji, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Głęboka 28, 20-612 Lublin; tel.: 81 445 61 79; e-mail: joanna.szyszlak@up.lublin.pl

## 1. WPROWADZENIE

Wykorzystanie odnawialnych źródeł energii dla wielu państw staje się ważnym elementem bezpieczeństwa energetycznego. Spowodowane to jest wzrastającymi cenami energii oraz pierwszymi oznakami działalności człowieka, które dotyczą zmian klimatu. Jednym z możliwych do wykorzystania odnawialnych źródeł jest biomasa [Wiese, Kujawski 2006]. To właśnie biomase przypisano dominującą rolę w przyjętej dla Polski nowej strategii rozwoju źródeł odnawialnych [Domański 2006].

Prawo energetyczne nakłada na wytwórców energii elektrycznej obowiązek posiadania określonej ilości tzw. zielonej energii w rocznej sprzedaży energii – w 2010 r. ma to być 9%. W rozporządzeniu Ministra Gospodarki w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków użytkownika i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej oraz zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii [2005] określono ilościowy udział biomasy pochodzącej z upraw energetycznych we współspalanej biomase. W roku 2008 ma on wynosić 5% i zwiększać się aż do 60% w roku 2014.

Zaspokojenie zapotrzebowania na biomasę wiązać się będzie z tworzeniem plantacji wielkoobszarowych, często lokalizowanych na obszarach gruntów rolnych odłogowanych i zdegradowanych, wymagających zagospodarowania i rekultywacji. Można przypuszczać, że skład chemiczny biomasy będzie zmieniał się pod wpływem różnych warunków glebowych. Skład chemiczny, w tym zawartość poszczególnych pierwiastków metali ciężkich, może mieć znaczący wpływ na jakość przetwarzanego surowca [Srogi 2007]. Słoma, ziarna i trawy zawierają znacznie mniejsze ilości metali ciężkich niż drewno i kora. Wynika to z długiego okresu wegetacji drzew, co powoduje większą akumulację w nich metali ciężkich. Większym stężeniem metali ciężkich w leśnym drewnie sprzyja również mniejsza wartość pH gleb leśnych, co zwiększa rozpuszczalność większości soli metali ciężkich [Rybak 2006].

Aktualnie potrzebne są charakterystyki jakościowe paliw wytwarzanych na bazie biomasy pozyskiwanej z roślin energetycznych, ponieważ biomasa od różnych producentów, ze względu na silnie rozproszoną podaż i zróżnicowane źródła pochodzenia, będzie się istotnie różnić [Szczukowski, Stolarski 2005].

Rozważając możliwość wykorzystania biomasy na cele energetyczne, zwrócono uwagę na ślázowiec pensylwański (*Sida hermaphrodita* Rusby) [Styk, Styk 1994; Borkowska, Styk 2003; Kowalczyk-Juśko 2005; Gadomski 2005]. Łodygi ślázowca pensylwańskiego dostarczają dużej ilości suchej masy, którą można wykorzystać jako produkt do spalania bezpośrednio po zebraniu z pola [Szyszlak i in. 2006]. Energetyczny kierunek wykorzystania tej rośliny dotyczy przede wszystkim biomasy (łodygi i liście), najczęściej zbieranej w okresie późnej jesieni i zimowym, po zakończeniu wegetacji [Antonkiewicz 2005; Borkowska, Styk 2003; Borkowska, Styk 2006].

## 2. MATERIAŁ I METODY

Próbki materiału roślinnego pochodziły z doświadczenia polowego, w którym uprawiano ślazuwiec pensylwański, na powierzchni 0,4 ha. Doświadczenie zostało założone na glebie o składzie granulometrycznym przedstawionym w tabeli 1.

**Tabela 1.** Skład granulometryczny gleby, na której założono doświadczenie polowe

**Table 1.** Granulometric composition of soil on in which the experiment was established

Skład mechaniczny [%]		
Piasek (2,0–0,01) mm	Pył (0,01–0,02 mm)	Czastki sypialne (<0,02 mm)
30	35	35

Według podziału utworów glebowych na grupy i podgrupy granulometryczne (BN – 78/9180 – 11) glebą, na której założono doświadczenie, jest glina lekka pylasta. Zawartość próchnicy w tej glebie wynosiła 2,30%, zawartość podstawowych składników mineralnych, przyswajalnych form wynosiła w mg na 100 g gleby: P – 13,6; K – 22,2; Mg – 8,4 i pH 7,4. W pierwszym roku uprawy doświadczenie zostało nawiezione saletrą amonową (N–34%), superfosfatem pojedynczym (P–19%) i siarczanem potasu (K–50%) w proporcji N: P: K = 158: 88: 116 = 1,8: 1: 1,3. Nawożenie azotowe wprowadzono w dwóch dawkach. W drugim roku uprawy zmniejszono ilość zastosowanych nawozów i działki doświadczalne nawiezione saletrą amonową (N–34%), superfosfatem pojedynczym (P–19%) i siarczanem potasu (K–50%), w proporcji N: P: K = 79: 44: 58 = 1,8: 1: 1,3. Azot wprowadzono również w dwóch dawkach.

Przedmiotem badań była zawartość wybranych pierwiastków metali ciężkich – Cd, Pb, Zn, Cu – w liściach i łodygach ślazuwca pensylwańskiego, a także ocena zawartości wymienionych pierwiastków metali ciężkich w glebie przy jednoczesnym określeniu jej odczynu.

Obiektem badań były liście i łodygi ślazuwca pensylwańskiego. Oznaczeń poszczególnych metali ciężkich dokonano w sześciu powtórzeniach. Badania obejmowały także glebę z miejsca uprawy ślazuwca pensylwańskiego.

Pobrano 20 pierwotnych próbek gleby, składających się na jedną próbkę ogólną o masie ok. 0,5 kg. Próbki pierwotne pobierano zgodnie z instrukcją dla próbek glebowych z gruntów ornych i użytków zielonych, opracowanej przez stację chemiczno-rolniczą, zgodnie z PN–R–04031:1997. Próbki glebowe pobierano za pomocą łasek glebowych i sita o średnicy oczek 1 x 1 mm. Jesienią, po zakończeniu wegetacji roślin pobrano również próbki liści i łodyg ślazuwca pensylwańskiego, które następnie wysuszono. Badania prowadzono przez dwa kolejne lata, w drugim i trzecim roku użytkowania doświadczenia polowego.

Analizę fizykochemiczną próbek glebowych i analizę chemiczną próbek roślinnych wykonano w Okręgowej Stacji Chemiczno-Rolniczej w Lublinie, akredytowanej przez Polskie

Centrum Akredytacji (Certyfikat Akredytacji o Nr AB 312, wydany 16 października 2006 r.). Zastosowano następujące metody analityczne:

**I. Analiza próbek gleby mineralnej:**

- pH, PN-ISO 10390:1997;
- fosfor, KQ/PB-07\* (gleby węglanowe);
- potas, KQ/PB-07\* (gleby węglanowe);
- magnez PN-R-04020:1994 (gleby mineralne i węglanowe);
- cynk, miedź PN-SO 11047:2001, PB-17 – metoda ASA;
- ołów, kadm, PN-ISO 11047:2001, PB-47 – metoda ASA;
- skład granulometryczny, PN R-04062:1998, PB-33\* – metoda areometryczna;
- oznaczenie próchnicy, PB-34\* – metoda Turina;

Oznaczenie: \* – metoda nieakredytowana.

**II. Analiza próbek materiału roślinnego:**

- cynk, miedź, mangan, PB-16 – metoda ASA,
- kadm, ołów, PB-28 – metoda ASA.

### 3. WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Wartości pH gleby, na której uprawiany był ślázowiec pensylwański, były zbliżone. W pierwszym roku prowadzenia badań pH wynosiło 7,36, w drugi roku prowadzenia badań wynosiło 7,39 (gleby obojętne). Zawartość pierwiastków metali ciężkich w tej glebie przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Zawartość pierwiastków metali ciężkich w glebie, na której uprawiany był ślázowiec pensylwański [badania własne]

**Table 2.** Content of heavy metals in soil in which Virginia fanpetals was cultivated [Author's own research]

Pierwiastek	Cd	Pb	Zn	Cu
Zawartość w 1. roku prowadzenia badań [mg·kg <sup>-1</sup> s.m.]	0,3	11,36	56,11	14,95
Zawartość w 2. roku prowadzenia badań [mg·kg <sup>-1</sup> s.m.]	0,27	11,37	58,44	14,75

Zawartość analizowanych pierwiastków metali ciężkich w liściach i łodygach ślázowca pensylwańskiego przedstawiono w tabeli 3. Wartości poprzedzone znakiem < oznaczają wartość poniżej granicy oznaczalności przyrządu pomiarowego.

**Tabela 3.** Zawartość wybranych pierwiastków metali ciężkich w biomase ślázowca pensylwańskiego (badania własne)**Table 3.** Content of chosen heavy metals in biomass of Virginia fanpetals (Author's own research)

Pierwiastek	Zawartość w 1. roku prowadzenia badań [mg·kg <sup>-1</sup> s.m.]		Zawartość w 2. roku prowadzenia badań [mg·kg <sup>-1</sup> s.m.]		Zawartość średnia [mg·kg <sup>-1</sup> s.m.]	
	liście	łodygi	liście	łodygi	liście	łodygi
Cd	0,23–0,27	<0,08–0,12	0,18–0,38	0,13–0,19	0,295 <sup>a</sup>	0,125 <sup>b</sup>
Pb	<0,90–1,02	<0,9	<0,9–1,42	<0,9	1,04	<0,9
Zn	29,25–37,6	4,26–7,76	33,7–50,9	6,30–10,1	38,46 <sup>a</sup>	6,75 <sup>b</sup>
Cu	4,67–7,41	1,75–2,59	5,97–9,68	2,07–2,69	7,05 <sup>a</sup>	2,365 <sup>b</sup>

Średnie w wierszach oznaczone różnymi literami w indeksie oznaczają, że wystąpiły istotne statystycznie różnice między badanymi cechami na poziomie  $\alpha = 0,05$ .

Na podstawie analizy statystycznej otrzymanych wyników badań zawartości metali ciężkich w biomase ślázowca pensylwańskiego stwierdzono istotne statystycznie różnice między zawartością poszczególnych pierwiastków w liściach i łodygach tej rośliny, na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$  w odniesieniu do zawartości kadmu, miedzi i cynku. Analiza statystyczna otrzymanych wyników badań zawartości ołowiu w liściach i łodygach ślázowca pensylwańskiego nie była możliwa ze względu na zawartość tego pierwiastka  $< 0,9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , tj. poniżej granicy oznaczalności przyrządu pomiarowego.

Zawartość kadmu, ołowiu, cynku, i miedzi w liściach i łodygach ślázowca pensylwańskiego nie była nadmierna (toksyczna), występowała w granicach zawartości tych pierwiastków w różnych roślinach o umiarkowanej wrażliwości na ich nadmiar oraz w granicach zawartości w roślinach uprawnych Polski [Kabata-Pendias, Pendias 1999].

Zawartość kadmu, ołowiu, cynku i miedzi w analizowanych próbkach gleby nie przekroczyła wartości dopuszczalnych stężeń określonych w rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [rozporządzenie Ministra Środowiska 2002].

Analizując podaną przez Kabatę-Pendias i Pendiasa [1999] zawartość kadmu, ołowiu, cynku i miedzi w powierzchniowych poziomach gleb gliniastych w Polsce i dopuszczalną ich zawartość w glebach użytkowanych rolniczo, stwierdzono, że w analizowanych próbkach gleby zawartość tych pierwiastków nie przekroczyła średnich naturalnej zawartości w tym typie gleby, jak również dopuszczalnej zawartości w glebach użytkowanych rolniczo.

Wisz i Matwiejew [2005], rozważając prowadzone badania biomasy w aspekcie przydatności do energetycznego spalania, zwracają uwagę, że badania dotyczące oznaczenia zawartości mikroelementów, w tym metali ciężkich, są prowadzone stosunkowo rzadko.

W celu porównania uzyskanych wyników badań przedstawiono w tabeli 4 wyniki badań prowadzonych w Centralnym Laboratorium Energopomiar Sp. Z o.o., opartych na analizach ośmiu próbek brykietów drzewnych, dwóch próbek zrębków i po jednej próbce brykietu ze słomy i peletów.

**Tabela 4.** Zawartość wybranych pierwiastków metali ciężkich w niektórych rodzajach biomasy [Wisł, Matwiejew 2005]**Table 4.** Content of chosen heavy metals in chosen types of biomass [Wisł, Matwiejew 2005]

Pierwiastek	Zawartość [ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.]			
	brykiet drzewny	zrębki	pelety	brykiet ze słomy
Cd	0,07–0,36	0,39–1,0	0,47	<0,1
Pb	1,95	2–6,93	<0,1	18
Zn	9,75–47,7	8,8–71,0	20,5	20
Cu	8,46–23,6	14,0–25,7	16,4	17

Zawartość większości analizowanych pierwiastków metali ciężkich w biomase liści i łodyg ślazuwca pensylwańskiego (tab. 3) była mniejsza niż w biomase badanej przez Wisł i Matwiejewa [2005].

Według Rybaka [2006] metale śladowe zawarte w biomase odgrywają ważną rolę w czasie spalania. Kondensacja lotnych metali prowadzi do tworzenia się submikronowych cząstek lotnego popiołu (aerozoli). Cząstki te trudno jest odpylać w filtrach pyłowych oraz powodują zagrożenia ekologiczne i zdrowotne. Większe zawartości kadmu i cynku powodują zawracanie popiołu. Zalecane zawartości tych pierwiastków w biopaliwie zapewniające ich bezproblemowe użytkowanie wynoszą odpowiednio <0,0005% wag. kadmu oraz <0,08% wag. cynku.

Jak dotąd w Polsce nie opracowano norm dotyczących zakresu analizy lub wymagań stawianych biomase przeznaczanej na cele energetyczne w wyniku spalania. Certyfikacja granulowanych paliw z naturalnego drewna w Niemczech odbywa się na podstawie normy DIN 51731. W normie tej, oprócz kształtu granulatu i brykietów, gęstości jednostki, zawartości wody, popiołu, wartości opałowej, określono również skład chemiczny. Dopuszczalna zawartość kadmu wynosi <0,5  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , ołowiu <10  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , cynku <100  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  i miedzi <5  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Jak wynika z przedstawionych w tabeli 3 wyników badań biomasa liści i łodyg ślazuwca pensylwańskiego zawierała mniejsze ilości kadmu, ołowiu i cynku niż wartości dopuszczalne. Również zawartość miedzi w łodygach nie przekroczyła wartości dopuszczalnej, jedynie zawartość tego pierwiastka w liściach nieznacznie przekroczyła wartość podaną w przytaczanej normie jako graniczną.

#### 4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Rozważając wykorzystanie biomasy ślazuwca pensylwańskiego na cele energetyczne, do bezpośredniego spalania, należy wziąć pod uwagę konieczność systematycznych badań analitycznych obejmujących również oznaczenie zawartości metali ciężkich. Na podstawie przeprowadzonej analizy otrzymanych wyników badań sformułowano następujące wnioski:

- 1) analiza statystyczna otrzymanych wyników badań wykazała istotne statystycznie różnice w zawartości kadmu, miedzi i cynku w biomase liści i łodyg ślazuwca pensylwańskiego;

- 2) zawartość kadmu, ółowiu, cynku i miedzi w liściach i łodygach ślázowca pensylwańskiego nie była nadmierna (toksyczna);
- 3) biomasa liści i łodyg ślázowca pensylwańskiego zawierała mniejsze ilości kadmu, ółowiu i cynku niż wartości dopuszczalne, określone w niemieckiej normie DIN 51731.

Pośród analizowanych pierwiastków jedynie zawartość miedzi w liściach ślázowca pensylwańskiego była nieznacznie większa niż wartość określona w tej normie.

## PIŚMIENNICTWO

- ANTONKIEWICZ J. 2005. Potencjał energetyczny ślázowca pensylwańskiego. *Aura*. 3: 7–9.
- BORKOWSKA H., STYK B. 2003b. Ślázowiec pensylwański. W: Kościć B. (red.). *Rośliny energetyczne*. WAR, Lublin.
- DOMAŃSKI R. 2006. Źródła i konwersja energii w przyszłości w Polsce i na świecie. *Energetyka Zeszyt tematyczny IX*: 9 –12.
- GADOMSKI M. 2005. *Wszechstronny ślázowiec. Poradnik gospodarski*. 2: 28.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa.
- KOWALCZYK-JUŠKO A. 2005. Atrakcyjny ślázowiec. *Aeroenergetyka* 1: 12 –14.
- RYBAK W. 2006. *Spalanie i współspalanie biopaliw stałych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- SROGI K. 2007. Termiczne wykorzystanie biomasy w procesie pirolizy. *Czysta Energia* 1: 21–23.
- STYK B., STYK W. 1994. Ślázowiec pensylwański – surowiec energetyczny. *Ann. UMCS*, s. E, suppl. 49: 85–87.
- SZCZUKOWSKI S., STOLARSKI M. 2005. Charakterystyka biomasy wierzby wiciowej jako paliwa. *Więś Jutra* 7(84): 34–35.
- SZYSZLAK J., PIEKARSKI W., KRZACZEK P., BORKOWSKA H. 2006. Ocena wartości energetycznych ślázowca pensylwańskiego dla różnych grubości pędów rośliny. *Inż. Roln.* 6 (81): 304–311.
- WIESE J., KUJAWSKI O. 2006. Biogaz zyskuje na znaczeniu. *Czysta Energia* 10: 39–40.
- WISZ J., MATWIEJEW A. 2005. Biomasa – badania w laboratorium w aspekcie przydatności do energetycznego spalania. *Energetyka* 9: 631–636.
- BN–78/9180–11.** Gleby i utwory mineralne. Podział na frakcje i grupy granulometryczne.
- DIN 51731.** Niemiecka norma dotycząca jakości granulatu drzewnego. CERTCO Deutsches Institut für Normung (DIN).
- PN R – 04031:1997.** Analiza chemiczno-rolnicza gleby. Pobieranie próbek.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleb oraz standardów jakości ziemi.** Dz.U. 2002. Nr 165 poz. 1359.

**Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 19 grudnia 2005 w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej oraz zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii. Dz.U. 2005. Nr 262 poz. 2187.**