

ZAWARTOŚĆ DIOKSYN I METALI CIĘŻKICH W APARACIE ASYMLACYJNYM SOSNY ZWYCZAJNEJ (*Pinus sylvestris* L.) I BRZOZY BRODAWKOWATEJ (*Betula pendula* ROTH) ROSNĄCYCH W SĄSIEDZTWIE LOKALNEGO SKŁADOWISKA ODPADÓW

Andrzej Czerniak, Agata Poszyler-Adamska

Katedra Inżynierii Leśnej, Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu

Wstęp

Lokalne składowiska odpadów są często umiejscawiane w sąsiedztwie terenów zalesionych wyniesionych w stosunku do powierzchni składowiska. Zanieczyszczenie terenów przyległych może następować przede wszystkim w wyniku pylenia transportowanych i składowanych odpadów, a w mniejszym stopniu w następstwie migracji pionowej w gruncie.

Ocenę chemicznej jakości środowiska przyrodniczego w sąsiedztwie składowisk odpadów można dokonywać prowadząc badania bioindykacyjne. Bioindykatorami są na ogół organizmy stenotopowe o wąskim zakresie tolerancji w stosunku do określonego czynnika środowiskowego. Właściwości bioindykacyjne mogą się przejawiać na poziomie cech biochemicznych i fizjologicznych komórek, cech anatomicznych i fizjologicznych tkanek i organów, cech morfologicznych, anatomicznych i biorytmicznych całych organizmów, cech troficznych i konkurencyjnych populacji i biocenozy. Najczęściej stosowanymi drzewiastymi indykatorami stanu lasu są sosna zwyczajna (*Pinus sylvestris* L.) i brzoza brodawkowata (*Betula pendula* ROTH). Ocenie podlegają zwykle cechy morfologiczne drzew: kształt, wielkość i stan korony, długość i żywotność pędów, uszkodzenia strzał, przyrost wysokości, rozmieszczenie igieł, długość igieł, przebarwienia i defoliacje aparatu asymilacyjnego. STEPIEŃ i ORZECHOWSKI [2002] uważają, że stan zdrowotny drzew można również określać mierząc wielkość oporu elektrycznego drewna pni. Analizie poddawane są także inne cechy: przyrost pierśnicy i miąższości, przyrosty roczne, zmiany anatomiczne i morfologiczne korzeni [JÓZEFACIUKOWA i in. 1993], skład chemiczny igieł [MALZAHN 2002] i przyrostów rocznych drewna [OPYDO i in. 2002] oraz kwasowość korowiny [PAŁOWSKI i in. 2002]. Wskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska może być także ocena tempa starzenia się i odcinania liści [DOBROWOLSKA i in. 2002].

Celem prezentowanych badań była ocena kumulacji dioksyn i metali cięż-

kich w aparacie asymilacyjnym sosny zwyczajnej i brzozy brodawkowatej rosnących w leśnej strefie cketonowej sąsiadującej ze składowiskiem odpadów.

Dioksyny (PCDD/PDF) są to mutagenne związki, których toksyczne działanie polega na uszkodzeniu struktury DNA i powolnym, ale skutecznym uszkodzeniu namnażających się komórek organizmów żywych. Związki te powstają jako niepożądany produkt uboczny w trakcie niektórych procesów przemysłowych, procesów spalania lub na skutek awarii. Podstawowym źródłem emisji do środowiska są odpady przemysłowe, herbicydy, pestycydy, oleje transformatorowe. Dioksyny powstają w wyniku niekontrolowanego spalania w piecach węglowych, kotłowniach i na przyzmach odpadów zawierających w swym składzie chlor związanym w formie organicznej lub nieorganicznej [GROCHOWALSKI 2000]. Źródłem tych związków mogą być pożary składowisk odpadów komunalnych i przemysłowych. Początki badań nad dioksynami sięgają XIX wieku, kiedy to pojawiły się masowo przypadki zachorowań na zapalenie gruczołów łojowych (tzw. trądzik chlorowy – *chloracne*). Dopiero w XX wieku skojarzono tę chorobę z produkcją polichlorowanych fenoli, a następnie ze zidentyfikowaną 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyną (TCDD), będącą zanieczyszczeniem 2,4,5-trichlorofenolu. Wtedy to rozpoczęto intensywne badania oddziaływania dioksyn na organizmy żywe. Szacuje się, że proces rozpadu dioksyn w środowisku pod wpływem różnych czynników może trwać nawet kilka lat (np. dla TCDD czas ten wynosi 3–5 lat). Natomiast całkowity jej rozpad w glebie na głębokości 15 cm (bez udziału światła) zachodzi po 14 latach. Na zmniejszenie się ilości ksenobiotyków typu PCDD/PCDF ma duży wpływ promieniowanie nadfioletowe degradujące ich powierzchniowe skupiska. Najszybciej proces ten zachodzi na powierzchniach liści drzew i traw.

Pobieranie pierwiastków śladowych z gleb przez rośliny przekracza często ich zapotrzebowanie fizjologiczne. Metale ciężkie mogą stymulować rozwój roślin przez nawożenie lub oddziaływać na nie toksycznie. Toksyczne zawartości pierwiastków śladowych dla roślin są często kilkakrotnie wyższe od ich zawartości naturalnych, pokrywających zapotrzebowanie fizjologiczne. Toksyczność pierwiastków zależy od biochemicznej roli, jaką spełniają one w procesach metabolicznych. W badaniach chemoindykacyjnych ważne jest określenie fizjologicznego poziomu metali w roślinach oraz wartości granicznej. Podawane w literaturze zakresy zawartości metali uznawane za naturalne i toksyczne dla roślin są często rozbieżne. W niniejszej pracy dla celów porównawczych przyjęto poziomy fizjologiczne i fitotoksyczne za KABATĄ-PENDIAS i PENDIAS [1999] oraz GRESZTĄ i PANEK [1989].

Metody badań

Badania prowadzono w sąsiedztwie składowiska odpadów komunalnych zlokalizowanego w gminie Orchowo w Wielkopolsce. Sąsiadujące z wysypiskiem lasy administrowane są przez Nadleśnictwo Gniczno. Odpady deponowano przez kilkanaście lat w wyrobisku nieczynnej piaskowni. Na podstawie wykonanych odwiertów geotechnicznych stwierdzono, że uziarnienie gruntów głębszego podłoża odpowiadało piaskom średnim i grubym oraz żwirom i pospółkom. Głębokość wyrobiska wynosiła ok. 12 m. Miąższość zdeponowanych odpadów sięgała ok. 3 m. Składowane odpady były sukcesywnie przykrywane wapnem posodowym oraz zalądowywane materiałem glebowym. Różnica rzędnych sąsiadującego te-

renu leśnego i powierzchni składowiska wynosiła ok. 9 m.

Na wyniki badań chemoindykacyjnych istotnie wpływa sposób pobrania materiału roślinnego, ponieważ rozmieszczenie pierwiastków w organach roślinnych nie jest równomierne. GIERTYCH [2002] wykazał, że stosując igły sosny w badaniach bioindykacyjnych należy uwzględnić pochodzenie populacji, warunki oświetlenia korony, wiek igieł, oraz stopień uszkodzenia aparatu asymilacyjnego. Aparat asymilacyjny pobierano zgodnie z zaleceniami określonymi przez Uczestników IV Krajowego Sympozjum nt. Reakcji biologicznych drzew na zanieczyszczenia przemysłowe zorganizowanego w roku 2001 przez Instytut Dendrologii PAN w Kórniku. Igły i liście pobierano ze zinwentaryzowanych i trwale oznaczonych drzew. Materiał badawczy pobierano w ostatniej fazie intensywnego rozwoju ze szczytowych partii koron drzew korzystając z podnośnika dźwigowego o zasięgu pionowym 25 m. Przy pobieraniu próbek aparatu asymilacyjnego uwzględniano pochodzenie populacji, oświetlenie, wiek oraz stopień uszkodzenia. W związku z dowiedzionymi różnicami zawartości pierwiastków w igłach 1-rocznych i 2-letnich badania prowadzono wyłącznie na igłach 1-rocznych.

Próbki aparatu asymilacyjnego do badań zawartości metali ciężkich pobierano z dwóch transektów strefy ekotonowej lasu rosnącego w sąsiedztwie składowiska. Transekty wyznaczono na skraju lasu oraz w odległości 50 m od skraju lasu. Badaniami chemoindykacyjnymi objęto aparat asymilacyjny drzew gatunków głównych z piętra górnego. Igły i liście pobierano przez 3 kolejne okresy wegetacyjne z wytypowanych metodami dendrometrycznymi reprezentatywnych drzew obu gatunków.

Pobrane próbki roślinne suszono w temperaturze pokojowej, przemywano wodą zdejonizowaną, ponownie suszono i rozdrobniono. Pomiary zawartości poszczególnych pierwiastków (Zn, Pb, Ni, Cd, Cr, Cu, Co, Fe) wykonano na spektrofotometrze Varian Spectra A 200. Wyniki przedstawiono w formie tabelarycznej jako średnie z 3 próbek.

Próbki aparatu asymilacyjnego do badań zawartości kongenerów PCDDs i PCDFs pobierano ze skraju lasu. Dioksyny oznaczano na unikatowej aparaturze Laboratorium Zespołu Analiz Śladowych Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Poziom toksyczności analizowanych próbek wyrażony jako wartość standaryzowana TEQ, obliczono przy pomocy tzw. współczynnika równoważnego toksyczności TEF na podstawie wyników analiz chemicznych zawartości masowej wszystkich kongenerów PCDDs i PCDFs posiadających atomy chloru w położeniach 2, 3, 7 i 8. Wartość liczbowa parametru TEQ jest wartością sumaryczną parametrów cząstkowych otrzymanych z pomnożenia wyniku analitycznego stężenia pojedynczego kongeneru przez odpowiedni współczynnik TEF.

Wyniki i dyskusja

W wyniku przeprowadzonych analiz sumaryczną zawartość kongenerów PCDDs i PCDFs w próbkach igieł sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) określono na poziomie 4,74 ng PCDD/F-TEQ·kg⁻¹, a w próbkach liści brzozy brodawkowatej (*Betula pendula* Roth) na poziomie 2,65 ng PCDD/F-TEQ·kg⁻¹ (tab. 1). Dla porównania zawartość kongenerów PCDDs i PCDFs w liściach brzozy rosnących na terenie popożarzyskowym wynosiła 126,96 ng PCDD/F-TEQ·kg⁻¹.

Tabela 1; Table 1

Zestawienie zawartości kongenerów PCDDs i PCDFs w próbkach aparatu asymilacyjnego
sosny zwyczajnej i brzozy brodawkowatej

Content of congeners PCDDs and PCDFs in assimilatory organs samples
from *Pinus sylvestris* L. and *Betula pendula* ROTH

Kongener; Congener PCDDs/PCDFs	TEF	Oznaczona masa; Determined mass (m _i)		Cząstkowy Corpuscular; TEQ (m _i x TEF)	
		ng·kg ⁻¹		ng-TEQ·kg ⁻¹	
		<i>Pinus sylvestris</i> L.	<i>Betula pendula</i> ROTH	<i>Pinus sylvestris</i> L.	<i>Betula pendula</i> ROTH
2,3,7,8-TCDD	1	0,038	0,408	0,03778	0,40839
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	1,616	0,311	1,61568	0,31051
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0,1	0,220	0,543	0,02200	0,0543
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0,1	0,400	0,172	0,04000	0,01719
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0,1	0,280	0,264	0,02800	0,02642
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0,01	12,741	1,414	0,12741	0,01414
OCDD	0,0001	27,815	11,842	0,00278	0,00118
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,680	4,48	0,06804	0,44803
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0,05	1,299	2,063	0,06496	0,10313
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0,5	2,712	1,878	1,35593	0,93897
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0,1	1,889	1,139	0,18890	0,11389
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0,1	2,209	1,15	0,22088	0,11496
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0,1	8,288	0,52	0,82878	0,05202
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0,1	0,318	< 0,203	0,03175	0,02025
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0,01	8,948	2,039	0,08948	0,02039
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0,01	1,755	< 0,361	0,01755	0,00361
OCDF	0,0001	5,107	6,261	0,00051	0,00063
Wynik oznaczenia; Result of determination		ng PCDD/F-TEQ·kg ⁻¹		4,74043	2,64801

Zawartość ciężkich w aparacie asymilacyjnym sosny zwyczajnej i brzozy brodawkowatej
Content of heavy metals in assimilatory organs of *Pinus sylvestris* L. and *Betula pendula* ROTH

Gatunek; Species	Metale Metals	Transekt; Transect	Okresy wegetacji; Vegetational period			Stężenie szkodliwe Harmful concentration
			I	II	III	
			mg·kg ⁻¹			
<i>Pinus sylvestris</i> L. <i>Betula pendula</i> ROTH	Cd	skraj lasu; forest edge	0,48	0,51	0,66	5,0–10,0
		las; forest	0,50	0,48	0,57	
		skraj lasu; forest edge	0,87	0,92	0,96	
		las; forest	0,72	0,82	0,80	
<i>Pinus sylvestris</i> L. <i>Betula pendula</i> ROTH	Co	skraj lasu; forest edge	0,19	0,21	0,14	15,0–50,0
		las; forest	0,10	0,11	0,10	
		skraj lasu; forest edge	0,89	0,92	0,96	
		las; forest	0,80	0,82	0,91	
<i>Pinus sylvestris</i> L. <i>Betula pendula</i> ROTH	Cr	skraj lasu; forest edge	0,10	0,12	0,17	8,0–20,0
		las; forest	0,10	0,10	0,14	
		skraj lasu; forest edge	0,22	0,26	0,31	
		las; forest	0,20	0,27	0,19	
<i>Pinus sylvestris</i> L. <i>Betula pendula</i> ROTH	Cu	skraj lasu; forest edge	1,67	1,81	1,59	> 20,0
		las; forest	1,60	1,46	1,50	
		skraj lasu; forest edge	2,80	2,99	2,41	
		las; forest	2,80	2,43	2,71	
<i>Pinus sylvestris</i> L. <i>Betula pendula</i> ROTH	Ni	skraj lasu; forest edge	0,10	0,09	0,15	10,0–100,0
		las; forest	0,10	0,11	0,10	
		skraj lasu; forest edge	0,10	0,21	0,12	
		las; forest	0,10	0,13	0,09	
<i>Pinus sylvestris</i> L. <i>Betula pendula</i> ROTH	Pb	skraj lasu; forest edge	3,60	3,41	4,60	30,0–300,0
		las; forest	3,51	3,40	3,79	
		skraj lasu; forest edge	5,39	6,25	5,83	
		las; forest	4,90	4,60	3,29	
<i>Pinus sylvestris</i> L. <i>Betula pendula</i> ROTH	Zn	skraj lasu; forest edge	22,56	20,19	21,70	100,0–400,0
		las; forest	21,50	20,19	21,20	
		skraj lasu; forest edge	40,00	38,02	38,00	
		las; forest	37,10	36,28	35,80	
<i>Pinus sylvestris</i> L. <i>Betula pendula</i> ROTH	Fe	skraj lasu; forest edge	170,70	149,50	169,20	-
		las; forest	160,60	154,00	164,98	
		skraj lasu; forest edge	194,00	202,10	197,20	
		las; forest	194,00	187,30	190,40	

Stężenie analizowanych metali ciężkich w pobranym materiale roślinnym było również niewielkie (tab. 2). Wyniki analiz chemicznych wykazały brak kumulacji metali ciężkich zarówno w aparacie asymilacyjnym pobranym z drzew rosnących na skraju lasu, jak i u drzew rosnących w transekcje wyznaczonym w odległości 50 m od skraju lasu.

Na podstawie badań chemoindykacyjnych pobranych próbek aparatu asymilacyjnego stwierdzono brak migracji pionowej do strefy korzeniowej otuliny drzewostanowej metali ciężkich i dioksyn ze składowiska odpadów. Powierzchniowe wapnowanie wapnem posodowym i sukcesywne załadowywanie odpadów w składowisku ograniczyło proces pylenia i osiadania zanieczyszczeń na powierzchni aparatu asymilacyjnego i gleby.

Wnioski

1. W wyniku przeprowadzonych analiz sumaryczną zawartość kongenerów PCDDs i PCDFs w próbkach aparatu asymilacyjnego sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) i brzozy brodawkowatej (*Betula pendula* Roth) rosnących w sąsiedztwie lokalnego składowiska odpadów określono na poziomie 4,74 i 2,65 ng PCDD/F-TEQ·kg⁻¹.
2. Wyniki analiz chemicznych wykazały brak kumulacji metali ciężkich zarówno w aparacie asymilacyjnym pobranym zarówno ze skraju lasu, jak i z transektu wyznaczonego w odległości 50 m od skraju lasu.
3. Na podstawie badań chemoindykacyjnych aparatu asymilacyjnego stwierdzono brak migracji pionowej do strefy korzeniowej otuliny drzewostanowej metali ciężkich i dioksyn ze składowiska odpadów. Przepływ pierwiastków śladowych do zbiorników wodnych został ograniczony w wyniku filtrującego i buforującego oddziaływania gruntów głębszego podłoża.

Literatura

DOBROWOLSKA I., KURCZYŃSKA E., DMUCHOWSKI W. 2002. *Zanieczyszczenie środowiska a anatomiczne i komórkowe podstawy odcinania liści u drzew*, w: *Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe*. Red. R. Siwecki, Instytut Dendrologii Kórnik PAN, Bogucki Wyd. Nauk., Poznań: 659–670.

GIERTYCH M. 2002. *Wykorzystywanie igieł sosny w bioindykacji skażonego środowiska*, w: *Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe*. Red. R. Siwecki, Instytut Dendrologii Kórnik PAN, Bogucki Wyd. Nauk., Poznań: 285–291.

GRESZTA J., PANEK E. 1989. *Wpływ metali ciężkich na drzewa. Życie drzew w skażonym środowisku*. PWN Warszawa-Poznań: 195–221.

GROCHOWALSKI A. 2000. *Badania nad oznaczaniem polichlorowanych dibenzodioskyn, dibenzofuranów i bifenyli*. Zesz. Nauk. Politechniki Krakowskiej, Monografia 272, Kraków.

JÓZEFACIUKOWA W., DOBROWOLSKA D., FARFAL D. 1993. *Wybrane charakterystyki syste-*

mów korzeniowych drzew jako bioindykatory stanu lasu. Prace Instytutu Badawczego Leśnictwa seria „B” nr 18, *Metody oceny stanu lasu stan aktualny i kierunki ich doskonalenia*. Warszawa: 104–105.

KABATA-PENDIAS A., PENDIAS II. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wydawn. Nauk. PWN, Warszawa: 398 ss.

MALZAHN E. 2002. *Bioindykacja środowiska leśnego w strefie małych zagrożeń*, w: *Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe*. Red. R. Siwecki, Instytut Dendrologii Kórnik PAN, Bogucki Wyd. Nauk., Poznań: 249–258.

OPYDO J., UFNALSKI K., SIWECKI R. 2002. *Zawartość metali ciężkich w pierścieniach przyrostów rocznych dębów w wybranych drzewostanach dębowych*, w: *Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe*. Red. R. Siwecki, Instytut Dendrologii Kórnik PAN, Bogucki Wyd. Nauk., Poznań: 771–793.

PAŁOWSKI B., ŁUKASIK I., CIEPAŁ R., KORCZAK T. 2002. *Bioindykacja środowiska miejskiego przy użyciu kory drzew*, w: *Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe*. Red. R. Siwecki, Instytut Dendrologii Kórnik PAN, Bogucki Wyd. Nauk., Poznań: 369–372.

STĘPIEŃ E., ORZECZOWSKI M. 2002. *Aktualne problemy diagnozowania stanu zdrowotnego drzew w inwentaryzacji*, w: *Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe*. Red. R. Siwecki, Instytut Dendrologii Kórnik PAN, Bogucki Wyd. Nauk., Poznań: 217–226.

Słowa kluczowe: składowisko odpadów, aparat asymilacyjny, dioksyny, metale ciężkie

Streszczenie

Oceniono kumulację dioksyn i metali ciężkich w aparacie asymilacyjnym sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) i brzozy brodawkowatej (*Betula pendula* ROTH) rosnących w leśnej strefie ekotonowej sąsiadującej ze składowiskiem odpadów. Próbkę aparatu asymilacyjnego do badań zawartości metali ciężkich pobierano z dwóch transektów, tzn. ze skraju lasu oraz w odległości 50 m od skraju lasu. Próbkę aparatu asymilacyjnego do badań zawartości kongenerów PCDDs i PCDFs pobierano ze skraju lasu.

Zawartość kongenerów PCDDs i PCDFs w próbkach igiel sosny zwyczajnej określono na poziomie 4,74 ng PCDD/F-TEQ·kg⁻¹, a w próbkach liści brzozy brodawkowatej na poziomie 2,65 ng PCDD/F-TEQ·kg⁻¹. Stwierdzono także brak kumulacji metali ciężkich zarówno w aparacie asymilacyjnym pobranym ze skraju lasu, jak i z transektu wyznaczonego w odległości 50 m od skraju lasu.

Na podstawie przeprowadzonych badań chemoindykacyjnych aparatu asymilacyjnego stwierdzono brak migracji pionowej do strefy korzeniowej otuliny drzewostanowej metali ciężkich i dioksyn ze składowiska odpadów. Powierzchniowe wapnowanie wapnem posodowym i sukcesywnie załadowywanie odpadów w składowisku ograniczyło proces pylenia i osiadania zanieczyszczeń na powierzchni aparatu asymilacyjnego i gleby.

CONTENT OF DIOXINS AND HEAVY METALS
IN THE ASSIMILATORY ORGANS OF *Pinus sylvestris* L.
AND *Betula pendula* ROTH GROWING IN THE NEIGHBOURHOOD
OF LOCAL DUMPING SITE

Andrzej Czerniak, Agata Poszyler-Adamska
Department of Forest Engineering,
Agricultural University, Poznań

Key words: dumping site, assimilatory organs, dioxins, heavy metals

Summary

The aim of the presented investigations was an evaluation of cummulation of dioxins and heavy metals in the assimilatory organs of *Pinus sylvestris* L. and *Betula pendula* ROTH growing in the forest ecotone zone neighbouring with a local dumping site. The researched assimilatory organ samples collected for evaluation of heavy metal content were taken from two transects i.e. from the forest edge and 50 m. away from the edge. The assimilatory organs samples for the congeners PCDDs and PCDFs content investigations were collected from the forest edge.

The content of congeners PCDDs and PCDFs in needles of *Pinus sylvestris* L. was usually observed at the level of 4.74 ng PCDD/F-TEQ·kg⁻¹, while *Betula pendula* ROTH leaves showed the level of 2.65 ng PCDD/F-TEQ·kg⁻¹. The absence of heavy metals cummulation was also observed both in the assimilatory organs collected from the forest edge and 50 m away from it.

The absence of vertical migration to the root zone of the wood stand buffer zone of both heavy metals and dioxins from the dumping site was observed on the basis of the carried out chemoindicational observations of the assimilatory organs. The process of dusting and deposition of pollutants on the surface of assimilatory organs and soil was limited by soda lime surface application and successive covering of the site with soil.

Dr hab. inż. Andrzej **Czerniak**
Katedra Inżynierii Leśnej
Akademia Rolnicza im. Augusta Cieszkowskiego
ul. Mazowiecka 41
60-623 POZNAŃ
e-mail: aczerni@au.poznan.pl