

RETROSPEKTIVNI BIOMONITORING ONESNAŽENOSTI EKOSISTEMOV ŠALEŠKE DOLINE S SVINCEM IN FLUORIDI Z UPORABO ROGOVJA SRNJAKOV

Boštjan POKORNY¹

Izvlaček

V Šaleški dolini oziroma v okolici Termoelektrarne Šoštanj (TEŠ) smo določili vsebnosti svinka in fluoridov v zgodovinski seriji 129 rogovij srnjakov, uplenjenih v obdobju 1961–2004. Najvišje vsebnosti obeh onesnažil smo izmerili v vzorcih iz sredine prejšnjega stoletja ($Pb: \bar{a} = 4,21 \pm 2,57 \text{ mg/kg}$, max = 7,28 mg/kg; $F^-: \bar{a} = 1453 \pm 113 \text{ mg/kg}$, max = 2590 mg/kg), najniže pa v tistih iz obdobja 2000–2004 ($Pb: \bar{a} = 0,58 \pm 0,11 \text{ mg/kg}$, min = 0,15 mg/kg; $F^-: \bar{a} = 500 \pm 113 \text{ mg/kg}$, min = 110 mg/kg). Onesnaženost okolja z anorganskimi onesnažili je v preučevanem območju v zadnjih desetletjih kontinuirano upadala, kar potrebuje učinkovitost ukrepov za zmanjševanje onesnaževanja okolja (postavitev in rekonstrukcija daljinskega toplovodnega sistema ogrevanja, prehod na neosvinčen bencin, postavitev naprav za razzvepljanje dimnih plinov TEŠ). Ugotovljena visoko značilna soodvisnost med letnimi emisijami anorganskih onesnažil iz TEŠ in povprečnimi letnimi vsebnostmi Pb oziroma F- v rogovju srnjakov kaže, da vsebnosti obeh onesnažil v rogovju odlično odsevajo upad emisij iz TEŠ, posledično pa potrjujejo tudi uspešnost sanacijskih ukrepov, opravljenih na njej.

Ključne besede: srnjad, rogovje, retrospektivni biomonitoring, onesnaženost okolja, svinec, fluoridi, Šaleška dolina, Termoelektrarna Šoštanj

HISTORICAL BIOMONITORING OF ENVIRONMENTAL POLLUTION WITH LEAD AND FLUORIDES IN THE ŠALEK VALLEY WITH THE AID OF ROE DEER ANTLERS

Abstract

Contents of lead and fluorides were determined in the historical set of 129 roe deer antlers, shot in the period 1961–2004 in the vicinity of the Šoštanj Thermal Power Plant (ŠTPP), the Šalek Valley, Slovenia. The highest levels of both pollutants were determined in antlers from the sixties/eighties ($Pb: \bar{a} = 4.21 \pm 2.57 \text{ mg/kg}$, max = 7.28 mg/kg; $F^-: \bar{a} = 1453 \pm 113 \text{ mg/kg}$, max = 2590 mg/kg), while the lowest levels were found in the most recent antlers (2000–2004 period: $Pb: \bar{a} = 0.58 \pm 0.11 \text{ mg/kg}$, min = 0.15 mg/kg; $F^-: \bar{a} = 500 \pm 113 \text{ mg/kg}$, min = 110 mg/kg). Pollution with inorganic substances has continuously decreased in the study area during the last decades, which confirms the efficiency of some ecological remediation measures carried out in the Šalek Valley (e.g. construction of the remote heating system, introduction of unleaded petrol, and particularly construction of the flue gas cleaning devices at the ŠTPP, respectively). Indeed, highly positive correlations between annual emissions of gaseous pollutants from the ŠTPP and the mean yearly Pb/F- levels in roe deer antlers indicate that the decrease of Pb/F- contents in antlers reflects a significant reduction of emissions from the ŠTPP; consequently, it confirms the effectiveness of remediation measures implemented on/at the ŠTPP itself.

Key words: roe deer, antlers, historical biomonitoring, environmental pollution, lead, fluorides, Šalek Valley, Šoštanj Thermal Power Plant

UVOD

INTRODUCTION

Onesnaženost okolja lahko ugotavljamo s pomočjo bioindikatorjev (biomonitorjev) – organizmov, ki s svojimi življenskimi funkcijami, razširjenostjo, kemično sestavo, fiziološkimi odzivi in morfološko-anatomskimi značilnostmi odsevajo razmere v okolju (ARNDT / NOBEL / SCHWEIZER 1987, BATIČ 1994, 1997). Ena največjih prednosti bioindikaci-

je (biomonitoringa) je možnost opravljanja retrospektivnih analiz (PETERLE / SAWICKA-KAPUSTA 1991); zaradi pomanjkanja podatkov iz preteklosti je namreč zgolj s sedanjimi (novimi) meritvami emisij, imisij in vsebnosti onesnažil v različnih (a)biotskih medijih nemogoče zanesljivo ugotoviti pretekle trende. Njihovo poznavanje je velikega pomena za: (i) določitev najpomembnejših virov emisij v določenem časovnem trenutku; (ii) spremljanje in vrednotenje uspešnosti

¹ doc. dr. B. P., ERICO Velenje, Inštitut za ekološke raziskave, Koroška 58, 3320 Velenje, SVN; bostjan.pokorny@erico.si

različnih sanacijskih ukrepov (npr. postavitev čistilnih naprav na točkovnih virih emisij).

Raziskovalci v zadnjem času veliko pozornosti namenjajo metodam, ki omogočajo natančno določitev vira onesnaženja (uporaba razmerij stabilnih izotopov svinca; npr. ÅBERG *et al.* 1999, FLAMENT *et al.* 2002), in izboru ustreznih vrst vzorcev za retrospektivno rekonstrukcijo onesnaženosti okolja. Za slednje najpogosteje uporabljajo med sabo ločene in razmeroma natančno datirane plasti v jezerskih sedimentih (npr. RENBERG *et al.* 2002) ter v šotiščih (npr. SHOTYK 2002, WEISS *et al.* 2002); lupine školjk (npr. OUTRIDGE / McNEELY / DYKE 2000); človeško zbovje (npr. TVIN-NEREIM *et al.* 1997); branike dreves (npr. WATMOUGH / HUTCHINSON 2002, PADILLA / ANDERSON 2002) in v njih vraslo skorjo (npr. SATAKE / TANAKA / KIMURA 1995, BELLIS / Mc LEOD / SATAKE 2002). Vendar obstajajo pri uporabi naštetih tipov vzorcev za zgodovinski biomonitoring nekateri zelo pomembni zadržki: (a) potencialna disperzija in translokacija onesnažil (npr. lateralna translokacija med branikami, vertikalno spiranje v sedimentih oz. šotiščih); (b) nekateri vzorci (npr. jezerski sedimenti, šotišča, školjke) so dostopni le na posameznih zelo specifičnih lokacijah, ki ne odsevajo nujno onesnaženosti okolja v splošnem; (c) težavno vzorčenje (npr. pojavljanje žepov skorje v deblu navzven ni vidno); (d) nezanesljivo datiranje vzorcev (SATAKE *et al.* 1999). Zaradi tega postaja vedno bolj popularna uporaba retrospektivnega bioindikatorja, katerega uporaba ni omejena z naštetimi zadržki – rogovja različnih vrst jelenov, še zlasti srnjadi (zbrano v TATARUCH / KIERDORF 2003).

Rogovje srnjadi (*Capreolus capreolus* L.) je zaradi ustreznih ekoloških in sociobioloških značilnosti vrste (npr. velika sposobnost kopičenja strupenih snovi – posledica prehrane z rastlinskimi vrstami, ki so znane kot zelo dobri bioakumulatorji; vrsta ni ogrožena in ima ekološki optimum skoraj povsed v Evropi; teritorialen način življenja z arealom aktivnosti, ki je praviloma bistveno manjši od 100 ha; relativno dolga življenjska doba (glej POKORNY *et al.* 2001)), svoje morfološije, velike sposobnosti kopičenja onesnažil, vsakoletne in časovno natančno določene rasti (samo-standardizacija metode) ter preproste dosegljivosti vzorcev (vsakoletni redni pregledi trofej, zelo velik odstrel vrste v Sloveniji in v celotnem evropskem prostoru, obstoj dobro datiranih zbirk trofej za več desetletij ali celo stoletje nazaj) odličen pripomoček za ugo-

tavljanje onesnaženosti okolja in sprememb v onesnaženosti (npr. KIERDORF / KIERDORF 2000a, 2005, POKORNY 2003, TATARUCH / KIERDORF 2003). Še zlasti pomembno je dejstvo, da omogoča rogovje t.i. "dose-response" pristop oz. hkratno uporabo metod akumulacijske bioindikacije (določanje vsebnosti onesnažil z afiniteto do odlaganja v kosteh; zbrano v KIERDORF / KIERDORF 2005) in reakcijske bioindikacije (meritve nihajoče asimetrije rogovja kot zgodnjega kazalca izpostavljenosti različnim vrstam okoljskega stresa; glej POKORNY / ADAMIČ / RIBARIČ-LASNIK 2004a,b).

Rogovje je obnovljiva kostna tvorba, ki vsako leto na novo zraste na kostnih nastavkih na čelnici samcev vseh vrst jelenov. Cikel rasti je odvisen od tvorbe spolnih hormonov (le-ta je neposredno odvisna od fotoperiode), zato se čas rasti rogovja med leti skoraj ne spreminja. Srnjak praviloma odvrže staro rogovje pozno jeseni, takoj zatem pa mu začneta rasti novi veji; njuna rast se zaključi zgodaj spomladi, ko srnjak z njih očisti mah, rogovje pa postane mrtva kostna tvorba, ki jo nosi na glavi naslednjih nekaj mesecev oz. do pozne jeseni (SIMONIČ 1976). V obdobju rasti (praviloma november/december – marec/april) se skupaj z nujno potrebnimi mineralnimi snovmi v živem tkivu rogovja kopijočjo tudi onesnažila, ki imajo veliko afiniteto do odlaganja v mineraliziranih tkivih. Po končani rasti (dokončni okostenitvi) rogovja tok mineralnih snovi in onesnažil vanje ni več mogoč, zato odsevajo vsebnosti onesnažil v doraslem rogovju kumulativno izpostavljenost osebka v natančno določenem času rasti rogovja (zadnja zima), kar zagotavlja naravno samo-standardizacijo tega tkiva. Rogovja uplenjenih (ali iz lovišč kako drugače izločenih) srnjakov se kot trofeje hranijo v zelo dobro datiranih zbirkah, kar omogoča opravljanje zanesljivih zgodovinskih raziskav za več desetletij in celo stoletij nazaj (TATARUCH / KIERDORF 2003, KIERDORF / KIERDORF 2005).

Kot kostna tvorba kopiči rogovje v obdobju svoje rasti številna v kosteh odlagajoča se onesnažila (t.i. *bone-seeking pollutants*), med katerimi so najpomembnejši svinec (Pb), fluoridi (F⁻) in stroncij (zbrano v TATARUCH / KIERDORF 2003, KIERDORF / KIERDORF 2005). SAWICKA-KAPUSTA (1979) sicer navaja, da je rogovje tudi odličen bioindikator onesnaženosti z žveplovimi spojinami, a so vsebnosti žvepla v rogovju bolj kot od onesnaženosti okolja odvisne od starostno povzročenih fizioloških sprememb v organizmu (MEDVEDEV 1995), predvsem pa od stopnje mineralizaci-

je rogovja (KIERDORF / KIERDORF 2005). Za določitev časovnih trendov je v srednjeevropskem prostoru izmed nevarnih snovi visoke prioritete še posebno zanimiv svinec (v telesu sesalcev se 90 % absorbiranega Pb deponira v skeletu; LANDIS / YU 1998), saj so se emisije tega elementa v okolje v dvajsetem stoletju dramatično spremenjale, pri čemer je treba izpostaviti: (a) relativno velike emisije zaradi intenzivnega sežiganja premoga v termoelektrarnah, industriji in za ogrevanje gospodinjstev v prvi polovici stoletja; (b) skokovit dvig emisij zaradi izrazitega povečanja prometa in uporabe svinca kot dodatka gorivu v obdobju po drugi svetovni vojni; (c) izjemno učinkovito globalno zmanjšanje emisij zaradi uvedbe neosvinčenega bencina in prepovedi uporabe osvinčenega bencina v osemdesetih in devetdesetih letih; (d) učinkovito lokalno zmanjšanje emisij zaradi uvedbe številnih okolju prijaznih tehnologij, kot so sistemi daljinskega ogrevanja gospodinjstev in postavitev čistilnih naprav na velikih točkovnih virih emisij v zadnjih desetletjih dvajsetega stoletja (zbrano v POKORNY / RIBARIČ-LASNIK / GLINŠEK 2004).

Podbne spremembe so se zgodile tudi v Šaleški dolini, kjer je določitev časovnih sprememb v onesnaženosti okolja še posebno zanimiva zaradi njenega elektroenergetskega potenciala (Termoelektrarna Šoštanj (TEŠ) je najpomembnejši proizvajalec električne energije v slovenskem prostoru) in ovrednotenja učinkovitosti številnih ukrepov za zmanjšanje emisij v okolje – npr. graditev sistema daljinskega ogrevanja s toplo vodo iz TEŠ v sedemdesetih letih, postavitev čistilnih naprav na četrtem in petem bloku TEŠ v letih 1995 in 2000. Na lokalnem nivoju Šaleške doline je poleg določitev trendov v onesnaženosti okolja s svincem (zanj je spremicanje onesnaženosti posledica okoljskih sprememb primarno na globalni, delno pa tudi na lokalni ravni) izjemno pomembno tudi poznavanje sprememb v onesnaženosti s fluoridi; njihov najpomembnejši antropogeni vir je sežiganje premoga (zlasti termoelektrarne), zato je časovni trend odvisen zlasti od okoljskih sprememb na lokalni ravni.

Upoštevaje navedena dejstva so bili glavni cilji raziskave: (i) rekonstrukcija časovnih trendov v onesnaženosti okolja Šaleške doline s svincem in fluoridi na podlagi izmerjenih vsebnosti Pb in F⁻ v veliki časovni seriji vzorcev rogovij srnjakov, uplenjenih v Šaleški dolini po letu 1960; (ii) primerjava vsebnosti Pb in F⁻ ter njihovih trendov v rogovju srnjakov iz Šaleške doline s podatki iz drugih evropskih držav; (iii)

določitev soodvisnosti med povprečnimi letnimi vsebnostmi Pb oz. F⁻ v rogovju srnjakov in povprečnimi letnimi emisijami iz TEŠ, kar naj bi potrdilo možnost uporabe rogovja srnjakov kot uporabnega pripomočka za nadzor podatkov o izpustih nevarnih snovi iz TEŠ, posledično pa tudi omogočilo neposredno ovrednotenje učinkovitosti uresničenih ukrepov za zmanjšanje emisij na izpostavljenost življenjske združbe v obravnavanem območju. Stranski cilj je bil določitev vpliva starosti srnjakov na vsebnosti Pb in F⁻ v rogovju, s čimer smo žeeli potrditi/ovreči dvom, da lahko izpostavljenost osebkov skozi celotno življenjsko obdobje in kasnejša translokacija v skeletu deponiranih onesnažil v rogovje pomembno vpliva na vsebnosti Pb oz. F⁻ v njem, kar bi lahko zmanjšalo možnost uporabe rogovja kot retrospektivnega bioindikatorja (TATARUCH / KIERDORF 2003).

MATERIAL IN METODE DELA MATERIAL AND METHODS

RAZISKOVALNO OBMOČJE RESEARCH AREA

Vsebnosti svinca in fluoridov smo določili v 129 vzorcih rogovij srnjakov (95 odraslih, 34 lanščakov), uplenjenih v obdobju 1961 – 2004 v lovski družini Oljka (Šmartno ob Paki), in sicer v revirjih Veliki Vrh, Skorno in Slatine. Poleg Velikega Vrha (2,5 – 5 km južno od TEŠ), ki z nadmorsko višino 520 – 620 m leži tik pod zgornjo plastjo zračne inverzije in je najbolj onesnaženo območje Šaleške doline (zbrano v POKORNY 2003), leži v višinskem pasu, ki je izpostavljen emisijam iz TEŠ, tudi revir Skorno (nadmorska višina 500 – 650 m, 4 – 6 km jugozahodno od TEŠ). Ravninski revir Slatine je emisijam iz elektrarne manj izpostavljen (nadmorska višina 320 – 430 m, oddaljenost od TEŠ: 8 – 10 km), a je zanj značilen intenziven promet (skozi poteka magistralna cesta, ki povezuje Savinjsko dolino s Šaleško dolino). Vendar v predhodnih analizah nismo ugotovili značilnih razlik v vsebnostih Pb ali F⁻ med revirji (POKORNY / JUSTIN 2004), zato smo vse rogovje obravnavali kot prostorsko enoten vzorec iz Šaleške doline.

Geografske, klimatske, geološke, pedološke, vegetacijske in ekološke značilnosti Šaleške doline so bile že večkrat zelo podrobno predstavljene (npr. ŠALEJ 1999, POKORNY

2003), zato podajamo le najpomembnejše podatke o spremnjanju emisij, ki so bistveni za razumevanje pričujočega prispevka. Najpomembnejši točkovni vir emisij v raziskovalnem območju je TEŠ, v kateri so v obdobju 1956 – 2004 za skupno proizvodnjo 121.324 GWh električne energije sežgali skoraj 138 milijonov ton lignita; ob tem so bile v zrak izpuščene velikanske količine plinastih onesnažil, poleg njih pa samo v obdobju 1990 – 2004 približno 45.000 t prahu (ROTNIK 2005). Upoštevaje razlike med poznanimi vsebnostmi težkih kovin v lignitu in pepelu smo ocenili, da je bilo v obdobju 1980 – 2001 v zrak povprečno letno izpuščeno približno 22 t Pb, 61 t Cr, 43 t Ni, 15 t Cu, 298 t Zn, 0,2 t Cd, 0,3 t Hg in 4,5 t As (POKORNÝ 2003). Vendar je za obdobje po letu 1983 značilen kontinuiran upad emisij; le-ta je bil še zlasti izrazit po postavitvi naprav za razšveplanje dimnih plinov na četrtem (1995) in petem (2000) bloku TEŠ. Tako so letne količine v zrak izpuščenega SO₂ s približno 120.000 t v začetku osemdesetih let upadle na okrog 80.000 t v prvi polovici devetdesetih, nato pa na 50.000 t po letu 1995, 18.000 t v letu 2001 in 8.000 t v letu 2004. Podobno so emisije prahu iz več kot 8.000 t v letu 1993 upadle na okrog 2.000 t po letu 1995 in pod 500 t po letu 2000 (ROTNIK / RIBARIČ-LASNIK 2002, RONIK 2005).

VZORČENJE ROGOVJA IN OCENA STAROSTI SRNJAKOV

ANTLER'S SAMPLING AND ESTIMATE OF BUCK'S AGE

Vzorce rogovja smo zbrali z uveljavljeno metodo vrtanja (npr. CHYLA *et al.* 1996, KIERDORF / KIERDORF 2000a). Na zadnji strani obeh vej (1 – 1,5 cm nad rožo) smo z ročnim vrtalnim strojem in 8-mm svedrom izvrtili (nastali luknji smo kasneje zapolnili s silikonskim kitom rjave barve) do 3 g kostne tvorbe rogovja srnjakov. Starost srnjakov, ki jim je pripadal določeno rogovje, smo v primeru dostopnosti spodnje čeljusti ocenili z uporabo metode razvojne stopnje in obrabe zobovja (glej SIMONIČ 1976). V primeru, da spodnje čeljusti ni bilo na voljo, smo starost ocenili na podlagi okostenlosti lobanjskih šivov in nosnega pretina, ki zagotavlja 85 % zanesljivost razlikovanja med različno starimi živalmi (KRŽE 2000). Ker starosti ni mogoče povsem natančno določiti z nobeno izmed uporabljenih metod, smo opredelili le

tri starostne kategorije: enoletne (12 do 20 mesecev, t.j. lanščaki), mlade (2 – 4 leta) in stare (nad 5 let) živali.

PRIPRAVA VZORCEV IN KEMIJSKE ANALIZE

SAMPLE PREPARATION AND CHEMICAL ANALYSES

Izvrtev vzorcev rogovja smo z vodnim mlinčkom (*A-10 Kika Labortechnik*) zmleli v prah. Le-tega smo za analize težkih kovin pripravili z mokrim sežigom v mikrovalovni napravi *CEM MSP 1000* (zatehta vzorca: 0,5 g; reagent: 10 ml HNO₃, konc. z dodatkom 2 ml H₂O₂). Vsebnosti svinca smo določili s tehniko induktivno sklopljene plazme z masnospektrometrično detekcijo (ICP-MS; *Hewlett Packard 4500*). Vsebnosti fluoridov smo po kombiniranem suhem (zatehta: 200 mg, T: 560 °C) in kislinskem sežigu (reagenti: 10 ml NaOH, 4 ml HCl konc.; čas: 92 min; T_{max}: 560 °C) določili v raztopini s pomočjo ionoselektivne elektrode (*Metrohm 6.0258*).

STATISTIČNE METODE

STATISTICAL PROCEDURES

Vsebnosti Pb v rogovju imajo desno asimetrično (logaritemsko) porazdelitev; normalnost porazdelitve in homogenost varianc smo za ta element dosegli z logaritemsko (log₁₀) transformacijo izmerjenih vsebnosti; nasprotno se vsebnosti fluoridov v rogovju porazdelujejo normalno, zato zanje nismo uporabili nobene transformacije osnovnih podatkov. Primerjavo povprečnih vsebnosti v rogovju med tremi starostnimi kategorijami srnjakov in med revirji smo naredili z analizo kovariance (za Pb, zaporedno leto po letu 1961 kot kovariata) oziroma z dvofaktorsko analizo variance ustreznih neodvisnih spremenljivk (za fluoride). Razlike med petletnimi/desetletnimi obdobji smo ugotovljali z enostavno analizo variance s posteriornim izračunom Tukeyeve resnične značilne razlike. Izračun Spearmanovega korelacijskega koeficiente rangov (za Pb) oziroma Pearsonovega korelacijskega koeficiente linearne regresije (za fluoride) smo uporabili za določitev povezave med letnimi emisijami iz TEŠ in vsebnostjo onesnažil v rogovju. Vse statistične analize smo naredili s pomočjo programskega paketa *Statistica for Windows 5.5* (STATSOFT 1999). Kot statistično značilne smo privzeli rezultate, če je bila velikost statističnega tveganja p < 0,05. Vse

v nadaljevanju podane vsebnosti so izražene v mg/kg suhega vzorca (Pb) oziroma mg/kg pepela (F⁻).

REZULTATI IN RAZPRAVA

RESULTS AND DISCUSSION

SVINEC V ROGOVJU SRNJAKOV IZ ŠALEŠKE DOLINE

LEAD IN ANTLERS OF ROE DEER FROM THE ŠALEK VALLEY

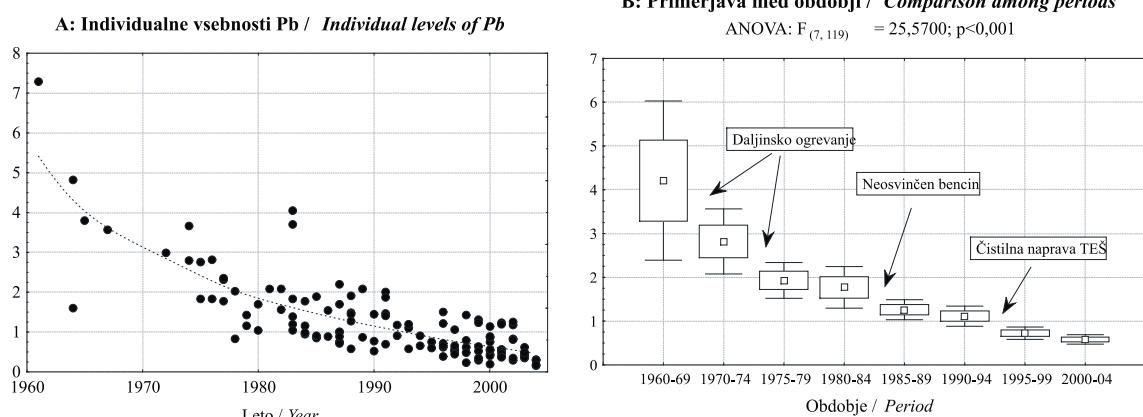
Vpliv starosti srnjakov na vsebnosti svinca v njihovem rogovju

Influence of buck's age on lead levels in roe deer antlers

V 129 vzorcih rogovja srnjakov, uplenjenih v obdobju 1961 – 2004 v Šaleški dolini, smo izmerili med 0,15 in 7,28 mg/kg svinca (povprečna vsebnost: $1,23 \pm 0,17$ mg/kg). Večna variabilnost v vsebnostih Pb v rogovju bi poleg časovnih sprememb lahko bila tudi posledica starostno povzročenih razlik med srnjaki zaradi potencialne mobilizacije predhodno odloženega svinca iz skeleta. Histološke raziskave so namreč pokazale, da znatna količina kalcija v času rasti rogovja prodira vanj po predhodni mobilizaciji iz skeleta (TATARUCH

/ KIERDORF 2003); svinec ima v organizmu zelo podobne lastnosti kot kalcij, ki ga v okostju tudi nadomešča, zato bi bilo mogoče, da tudi zanj obstaja podoben prenos iz skeleta v rogovje. V tem primeru vsebnosti Pb v rogovju ne bi bile zgolj odsev kratkotrajne (prek zadnje zime) izpostavljenosti osebkov, temveč tudi pretekle (skozi celotno življenjsko dobo) akumulacije v okostju. Po tej teoriji, ki jo je po nam znanih podatkih na zelo majhnem vzorcu rogovja navadnega jelena potrdila le DOBROWOLSKA (2002), naj bi rogovje starejših osebkov v splošnem vsebovalo več svinca kot rogovje mlajših (glej tudi TATARUCH 1995).

Vendar med lanščaki ($\bar{a}_1 = 1,21$ mg/kg, n = 34), mladimi ($\bar{a}_{2-4} = 1,11$ mg/kg, n = 59) in starimi srnjaki ($\bar{a}_{5+} = 1,42$ mg/kg, n = 36) nismo ugotovili statistično značilnih razlik v vsebnosti svinca v njihovem rogovju (ANCOVA po logaritemski transformaciji, leto kot kovariata: $F_{(2,123)} = 0,7785$, p = 0,46), kar kaže, da so vsebnosti Pb v rogovju predvsem odsev vnapisa tega elementa v organizem srnjakov v času rasti rogovja, medtem ko je translokacija iz skeleta manj pomemben dejavnik. Zaradi neobstoja razlik med starostnimi kategorijami smo zato v vseh nadaljnjih analizah združili podatke v enoten vzorec (ne glede na ocenjeno starost živali); podobno smo združen vzorec uporabili tudi v prostorskem smislu, saj med tremi revirji nismo ugotovili razlik v vsebnostih Pb v rogovju (ANCOVA, leto kot kovariata: $F_{(2,105)} = 0,0400$, p = 0,96).



Slika 1: Upad vsebnosti svinca v rogovju srnjakov iz Šaleške doline v obdobju 1961 – 2004 (prilagojeno po POKORNÝ / RIBARIČ-LASNIK / GLINŠEK 2004); A: vsebnosti Pb v vsakem posameznem rogovju (črta ponazarja prilagoditveno funkcijo po metodi najmanjših kvadratov odstopanj); B: primerjava med časovnimi obdobjji (za n glej preglednico 1)

Fig. 1: Decrease of Pb level in antlers of roe deer, shot in the Šalek Valley in the 1961–2004 period (adopted from POKORNÝ / RIBARIČ-LASNIK / GLINŠEK 2004); A: Pb levels in individual samples (hatched line represents best-fitted function obtained by the least squares method); B: comparison among five-year periods (for n, see table 1)

Časovno spremenjanje vsebnosti Pb v rogovju v obdobju 1961 – 2004

Temporal variability of antler's lead content in the 1961 – 2004 period

Najvišje vsebnosti svinca smo izmerili v najstarejših vzorcih rogovja, najnižje pa v najmlajših (slika 1), kar kaže, da se je onesnaženost okolja s Pb v Šaleški dolini v zadnjih petdesetih letih stalno zmanjševala. Pri tem so zlasti izraziti trije mejniki – (i) v sedemdesetih letih (zmanjševanje porabe premoga za ogrevanje gospodinjstev, postavitev in rekonstrukcija daljinskega toplovodnega sistema ogrevanja v Šaleški dolini); (ii) v drugi polovici osemdesetih let (začetek uvajanja neosvinčenega bencina); (iii) po letu 1995 (ukinitve prodaje osvinčenega bencina, postavitev naprave za razšveplanje dimnih plinov na 4. bloku TEŠ).

Ugotovljeni trend je povsem v skladu z dognanji, do katerih so z uporabo rogovja različnih vrst jelenov prišli raziskovalci v drugih evropskih državah (preglednica 2); vendar so bile vsebnosti Pb v rogovju srnjakov iz Šaleške doline v primerljivih obdobjih nižje kot drugod po Evropi, kjer so bile najvišje vsebnosti izmerjene v šestdesetih in sedemdesetih letih prejšnjega stoletja (do 166,3 mg/kg v rogovju srnjaka, uplenjenega leta 1967 v Nemčiji; KIERDORF / KIERDORF 2004), najnižje pa v zadnjih letih dvajsetega stoletja (praviloma <2,0 mg/kg; glej preglednico 2). Šaleška dolina torej ni bila nikoli močno onesnažena s tem elementom, kar potrjujejo tudi primerjave z nekaterimi drugimi območji Slovenije – v primerljivih obdobjih so bile vsebnosti Pb v rogovju srnjakov

iz Šaleške doline primerljive s Posavjem (referenčno območje) in za dva velikostna razreda nižje kot v Zgornji Mežiški dolini, kjer je najvišja izmerjena vsebnost v osemdesetih letih dosegla 554 mg/kg, v obdobju 2000 – 2003 pa je povprečna vsebnost še vedno presegala 5,0 mg/kg (POKORNY / JU-STIN 2004). Ugotovitev potrjujejo tudi novejše raziskave z uporabo nekaterih drugih bioindikatorjev – v Šaleški dolini smo npr. ugotovili relativno nizke vsebnosti Pb v trosnjakih višjih gliv, ki so znane kot odličen pripomoček za razlikovanje med onesnaženimi in neonesnaženimi območji (AL SAYEGH-PETKOVŠEK *et al.* 2002).

Soodvisnost med vsebnostmi Pb v rogovju in emisijami iz TEŠ

Correlation between emissions and Pb levels in roe deer antlers

Za potrditev velikega potenciala rogovja srnjakov kot retrospektivnega bioindikatorja onesnaženosti okolja je izjemno zanimiva soodvisnost med letnimi emisijami iz TEŠ in povprečnimi letnimi vsebnostmi Pb v rogovju srnjakov (slika 2). Ker ne poznamo emisij Pb (le-te bi sicer lahko okvirno ocenili iz količine sežganega premoga, nastalega pepela in sadre ter vsebnosti Pb v njih, a bi bila takšna ocena za namene iskanja soodvisnosti preveč nezanesljiva), smo namesto njih kot neodvisne spremenljivke uporabili letne emisije prahu (zaradi nezanesljivosti podatkov iz preteklosti le za obdobje 1990 – 2004) in SO₂ (za obdobje 1980 – 2004). Emisije slednjega so dobro poznane (ROTNIK / RIBARIČ-LASNIK

Preglednica 1: Značilnost razlik vsebnosti Pb v rogovju srnjakov med petletnimi obdobji (ANOVA po logaritemski transformaciji, Spjotvoll-Stoline posteriorni test)

Table 1: Significance of differences in Pb levels in roe deer antlers between five-year periods (ANOVA after the log-transformation of data, Spjotvoll-Stoline post-hoc test)

Obdobje / Period	1970 – 1974	1975 – 1979	1980 – 1984	1985 – 1989	1990 – 1994	1995 – 1999	2000 – 2004
1960–1969 (n = 5)	NS	NS	*	***	***	***	***
1970–1974 (n = 4)		NS	NS	*	**	***	***
1975–1979 (n = 10)			NS	NS	NS	***	***
1980–1984 (n = 15)				NS	NS	***	***
1985–1989 (n = 19)					NS	**	***
1990–1994 (n = 15)						NS	***
1995–1999 (n = 25)							NS
2000–2004 (n = 34)							

Opomba / Note: ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; NS: razlike niso značilne / differences are not significant

Preglednica 2: Izmerjene vsebnosti Pb (mg/kg) v rogovju predstavnikov različnih vrst iz družine jelenov v Evropi

Table 2: Pb concentrations (mg/kg) in antlers of different deer species in Europe

Vrsta / Species	Država / Country	Območje / Area	Obdobje / Period	Vsebnost Pb / Pb content			Vir / Source
				ā	Min	Max	
Srnjad / Roe deer	Nemčija / Germany	Köln	1932–1979	5,8	2,3	12,0	1
			1980–1998	1,7	0,4	4,7	
		Vestfalija	1990–1999	1,6	0,3	14,0	2
		Porurje	1951–1999	NP	0,6 _(1990/99)	19,0 _(1951/69)	3
	Poljska / Poland	Sarland	1961–1999	NP	0,7 ₍₁₉₉₈₎	58,1 ₍₁₉₆₄₎	4
		Bialowieza	1961–1974	3,8	NP	NP	5
			1938–1950	6,0	NP	NP	
		Šlezija	1951–1973	14,8	3,8	33,3	5, 6
			1993–1994	1,9	0,6	3,9	
		Rogow	1985–1985	1,50	0,24	3,16	7
		Wroclaw	1982–1986	20,4	NP	NP	8
	Slovaška / Slovakia	NP	1881–1918	25,0	5,9	75,0	9
			1980–1990	3,0	1,4	9,6	
	Švedska / Sweden	NP	1968–1983	2,7	0,2 ₍₁₉₈₂₎	8,5 ₍₁₉₇₂₎	10
	Anglija / England	Cumbria	1985–1986	2,9	NP	NP	11
Jelenjad / Red deer	Slovenija / Slovenia	Mežiška d.	1930–1939	15,7	9,11	37,3	
			1980–1989	72,5	6,47	554	
			2000–2003	5,81	2,69	7,74	12
	Anglija / England	NP	1960–1961	2,90	NP	NP	
	1970–1981	2,33	NP	NP	11		
	1977–1985	1,80	NP	NP			
	Nemčija / Germany	Vestfalija	1944–1984	4,0	1,2	9,2	
	1985–1997	3,4	0,3	11,0	13		
	Slovaška / Slovakia	NP	1935–1945	NP	0,4	7,8	
			1980–1990	NP	0,3	3,1	9
	Avstrija / Austria	NP	1909–1990	NP	0,6 ₍₁₉₉₀₎	8,8 _(1961/65)	14
Severni jelen / Reindeer	Rusija / Russia	Karelija	1986–1990	22,4	5,1	65,4	15

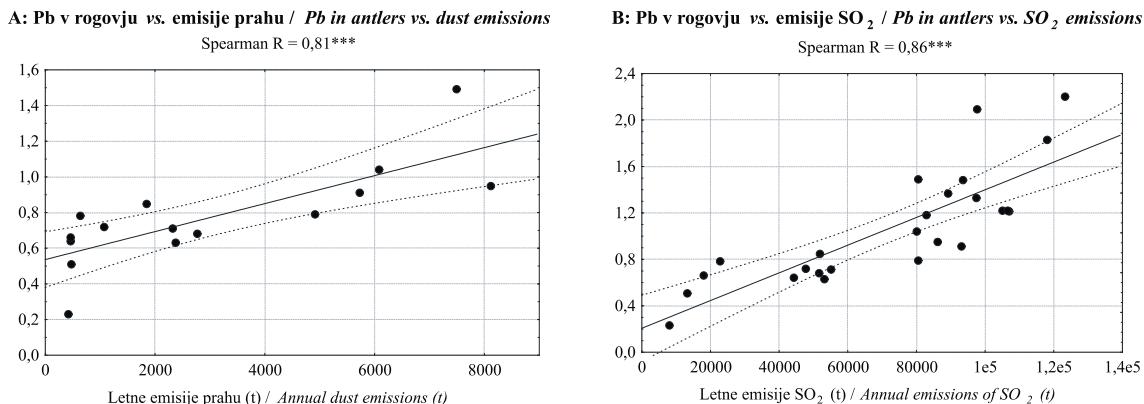
NP: ni podatka / no data available.

Viri / Sources:

1 – KIERDORF / KIERDORF (2000a), 2 – KIERDORF / KIERDORF (2000b), 3 – KIERDORF / KIERDORF (2002a), 4 – KIERDORF / KIERDORF (2001a), 5 – SAWICKA-KAPUSTA (1979), 6 – CHYLA *et al.* (1996), 7 – SAWICKA-KAPUSTA / DUDZINSKI / CICHONSKA (1991), 8 – LORENZ / CHYLA / GORSKI (1991), 9 – TATARUCH / SCHÖNHOFER (1993), 10 – KARDELL / KÄLLMAN (1985), 11 – SAMIULLAH / JONES (1991), 12 – POKORNY / JUSTIN (2004), 13 – KIERDORF / KIERDORF (1999a), 14 – TATARUCH (1995), 15 – MEDVEDEV (1995).

2002, ROTNIK 2005) in so v zelo visoki pozitivni soodvisnosti z letnimi emisijami prahu ($r = 0,89^{***}$ za obdobje 1990 – 2004), zato lahko domnevamo, da skozi celotno preučevano obdobje zelo dobro odsevajo tudi količino emitiranega prahu (in z njim posledično Pb) iz TEŠ. V obeh primerih je korelacija visoko značilna (slika 2), kar kaže, da vsebnosti Pb v rogovju srnjakov odlično odsevajo upad emisij iz TEŠ; posledično potrjujejo tudi uspešnost uresničenih sanacijskih ukrepov na njej.

Upoštevaje značilne soodvisnosti med vsebnostmi Pb v rogovju in letnimi emisijami ter ugotovljene časovne trende, ki so identični vsem dosedanjem ugotovitvam o zmanjševanju onesnaženosti okolja s Pb v drugi polovici 20. stoletja (glej preglednico 2), lahko povzamemo, da je rogovje srnjakov idealen pripomoček za zgodovinski biomonitoring onesnaženosti okolja s tem elementom. Podobno kot drugod po Evropi se je onesnaženost tudi v Šaleški dolini v zadnjih tridesetih letih močno zmanjšala, pri čemer ni bila nikoli prav poseb-



Slika 2: Soodvisnost med letnimi emisijami prahu oziroma SO₂ iz TEŠ in povprečno letno vsebnostjo Pb v rogovijskih oziromih srnjakov iz Šaleške doline

Fig. 2: Correlation between annual emission of dust or SO₂ from the ŠTPP and mean yearly Pb level in antlers of roe deer, shot in the Šalek Valley

no velika. Z vidika vrednotenja izpostavljenosti populacij in vpliva onesnažil nanje je zelo pomembno, da smo hkrati z zmanjševanjem vsebnosti Pb v rogovijskih oziromih ugotovili tudi zmanjševanje njegove nihajoče asimetrije (zgodnjega odzivnega bioindikatorja okoljskega stresa) in obstoj visoko značilne pozitivne soodvisnosti med obema parametroma (POKORNY / ADAMIČ / RIBARIČ-LASNIK 2004b). Ugotovitev kaže, da se z izvedbo sanacijskih ukrepov v Šaleški dolini v zadnjih desetletjih ni zmanjšala zgolj onesnaženost okolja, temveč se je zmanjšal tudi vpliv stresnih dejavnikov na biocenozo, kar ima za posledico večjo razvojno stabilnost živalskih populacij.

FLUORIDI V ROGOVJU SRNJAKOV IZ ŠALEŠKE DOLINE

FLUORIDES IN ANTLERS OF ROE DEER FROM THE ŠALEK VALLEY

Vpliv starosti srnjakov na vsebnosti fluoridov v njihovem rogovju

Influence of buck's age on fluoride levels in roe deer antlers

Živali potrebujejo za formacijo rogovja veliko mineralnih snovi, ki jih pridobijo z resorpcijo iz lobanjskih kosti; v tem procesu se sproščajo tudi v skeletu vezani fluoridi, ki se kasneje nalagajo v rogovju. Zaradi tega vsebnosti fluoridov v njem niso zgolj odsev trenutne izpostavljenosti osebkov, tem-

več tudi pretekle akumulacije v skeletu oziroma izpostavljenosti skozi celotno življensko obdobje (KIERDORF / KIERDORF 2001b). Skladno s tem smo ugotovili visoko značilne razlike v vsebnostih fluoridov (ANOVA: $F_{(2, 113)} = 17,4136$, $p < 0,001$) skozi celotno raziskovalno obdobje med lanščaki ($\bar{a}_1 = 576 \text{ mg/kg}$, $n = 28$), mladimi ($\bar{a}_{2,4} = 982 \text{ mg/kg}$, $n = 54$) in starimi srnjaki ($\bar{a}_{5+} = 1368 \text{ mg/kg}$, $n = 34$) (preglednica 3). Naraščanje vsebnosti fluoridov s starostjo srnjakov kaže, da je časovne in prostorske primerjave treba opravljati znotraj iste starostne kategorije, kar nekoliko zmanjšuje primernost rogovja srnjakov kot bioindikatorja onesnaženosti s fluoridi (težave z zbiranjem vzorcev, napake pri določitvi starosti splošno zrelih srnjakov).

Časovno spreminjanje vsebnosti fluoridov v rogovju v obdobju 1961 – 2003 Temporal variability of antler's fluoride content in the 1961 – 2003 period

V 116 vzorcih rogovja srnjakov, uplenjenih v obdobju 1961 – 2003 v Šaleški dolini, smo izmerili od 110 do 2.590 mg/kg fluoridov (povprečna vsebnost: $997 \pm 110 \text{ mg/kg}$; preglednica 3). Najvišje vsebnosti so bile izmerjene v vzorcih iz osemdesetih let prejšnjega stoletja (slika 3), ko so bile največje tudi emisije iz šoštanjske termoelektrarne. Z upadom emisij iz TEŠ so se pričele kontinuirano zmanjševati tudi vsebnosti fluoridov v rogovju, pri čemer sta bila zlasti izrazita mejnika v letih 1995 in 2000, t.j. po začetku obratovanja obh

Preglednica 3: Vsebnosti fluoridov v rogovju srnjakov, uplenjenih v Šaleški dolini v obdobju 1961 – 2003 (v mg/kg pepela)

Table 3: Fluoride levels in antlers of roe deer, shot in the 1961 – 2003 period in the Šalek Valley (mg/kg ash weight)

	n	$\bar{a} \pm t_{0.05} * SE$	SD	Me	Min	Max
1960 – 1969						
Lančaki / Yearlings	0	/	/	/	/	/
Mladi srnjaki / Young adults	2	1235	261	1235	1050	1420
Stari srnjaki / Elderly adults	3	797 ± 1230	495	780	310	1300
1970 – 1974						
Lančaki / Yearlings	1	680	-	-	-	-
Mladi srnjaki / Young adults	2	1645	827	1645	1060	2230
Stari srnjaki / Elderly adults	0	/	/	/	/	/
1975 – 1979						
Lančaki / Yearlings	4	750 ± 448	281	675	500	1150
Mladi srnjaki / Young adults	2	800	255	800	620	980
Stari srnjaki / Elderly adults	3	1510 ± 796	320	1690	1140	1700
1980 – 1984						
Lančaki / Yearlings	3	856 ± 245	99	810	790	970
Mladi srnjaki / Young adults	5	1246 ± 494	398	1420	650	1630
Stari srnjaki / Elderly adults	6	1950 ± 432	411	1875	1550	2590
1985 – 1989						
Lančaki / Yearlings	4	738 ± 337	211	655	590	1050
Mladi srnjaki / Young adults	7	1629 ± 567	613	1890	770	2340
Stari srnjaki / Elderly adults	7	1664 ± 488	528	1500	920	2520
1990 – 1994						
Lančaki / Yearlings	3	447 ± 217	87	470	350	520
Mladi srnjaki / Young adults	7	1299 ± 590	636	1070	470	2200
Stari srnjaki / Elderly adults	4	1355 ± 416	261	1360	1040	1660
1995 – 1999						
Lančaki / Yearlings	7	521 ± 295	319	410	300	1210
Mladi srnjaki / Young adults	11	796 ± 206	306	800	380	1180
Stari srnjaki / Elderly adults	6	957 ± 422	402	900	510	1500
2000 – 2003						
Lančaki / Yearlings	6	323 ± 318	303	215	110	930
Mladi srnjaki / Young adults	18	566 ± 134	269	535	130	1010
Stari srnjaki / Elderly adults	3	460 ± 738	297	330	250	800
Celotno obdobje 1961 – 2003 / Whole period 1961 – 2003						
Vse kategorije / All age classes	116	997 ± 110	597	945	110	2590

Opomba / Note:

V stolcih si sledijo: število vzorcev (n), aritmetične sredine z odkloni zaupanja ($\bar{a} \pm t_{0.05} * SE$), standardni odkloni (SD), mediane (Me), minimalne (Min) in maksimalne (Max) izmerjene vsebnosti. / Columns are presented as follows: sample sizes (n), arithmetic means with confidence limits ($\bar{a} \pm t_{0.05} * SE$), standard deviations (SD), medians (Me), minimal (Min) and maximal (Max) measured contents, respectively.

naprav za razšveplanje dimnih plinov. Ugotovitev kaže, da se je onesnaženost okolja s fluoridi v Šaleški dolini po začetku uresničevanja sanacijskih ukrepov na TEŠ stalno zmanjševala, in da se je izboljšanje stanja okolja zelo hitro pokazalo tudi v manjši obremenjenosti živiljenjske združbe v preučevanem območju.

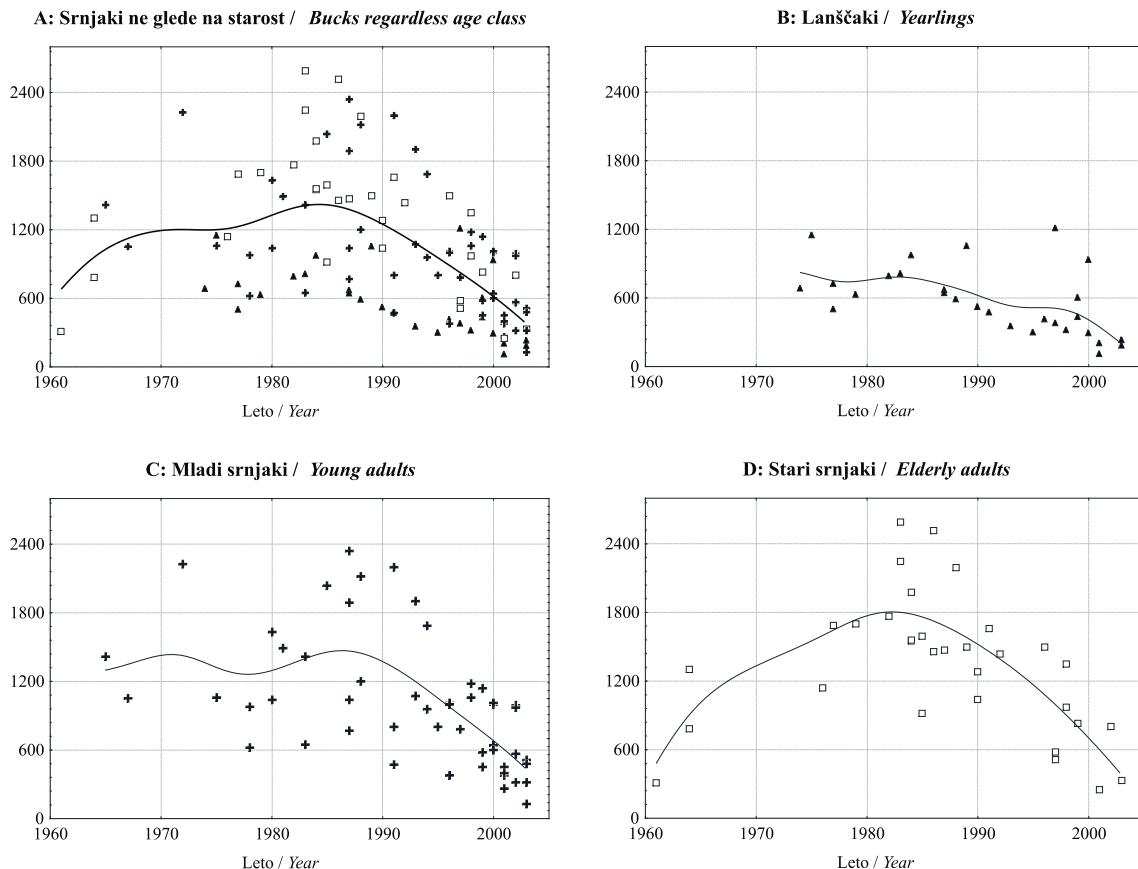
V nasprotju s Pb, katerega glavni vir emisij v Šaleški dolini je nemogoče opredeliti (kompleksen vpliv prometa, industrije, elektroenergetske dejavnosti, v preteklosti tudi in-

dividualnih kurišč, potencialen daljinski transport iz Zgornje Mežiške doline), je sežiganje premoga v TEŠ brez dvoma najpomembnejši vir fluoridov v raziskovalnem območju. Venljenski lignit vsebuje v povprečju 126 – 138 mg F/kg suhe snovi, kar je manj kot rjavni premog iz Zasavja (136 – 180 mg/kg), a bistveno več kot indonezijski črni premog (6 – 7 mg/kg), ki ga kurijo v ljubljanski toplarni (BERIČNIK-VRBOVŠEK 1999, 2000). Zaradi razmeroma velikih emisij iz TEŠ (pred postavitvijo čistilne naprave na 5. bloku so emisij-

ske koncentracije F^- znašale približno $11,0 \text{ mg/m}^3$) so v preteklosti iglice smreke iz emisijskega območja TEŠ vsebovale bistveno več F^- (do $4,9 \text{ mg/kg}$ suhe snovi v tekočem letniku in $13,1 \text{ mg/kg}$ v enoletnih iglicah) kot tiste iz okolice Ljubljane (do $3,8 \text{ oz. } 2,0 \text{ mg/kg}$) ali s Pokljuke ($<1,8 \text{ mg/kg}$) in so presegale v Avstriji veljavno mejno vrednost za fluoride v iglicah smreke (*ibid.*). Po postavitvi naprave za razžveplanje dimnih plinov na 5. bloku TEŠ so vsebnosti fluoridov v dimnih plinih močno upadle (na tem bloku iz $8,1 \text{ mg/m}^3$ v januarju 2001 na približno $1,0 \text{ mg/m}^3$ v juliju istega leta; na bloku 4 so bile emisijske koncentracije v celotnem letu 2001 približno $0,2 \text{ mg/m}^3$, na bloku 3 pa $10 - 13 \text{ mg/m}^3$) (BERIČNIK-VRBOVŠEK 2002). Posledično so se znižale tudi vsebnosti fluoridov v iglicah smreke, ki pa so v najbolj izpostavljenih predelih (Veliki Vrh, Zavodnje – max. $7,7 \text{ mg/kg}$ suhe snovi v tekočem

letniku in $10,0 \text{ mg/kg}$ v enoletnih iglicah) še vedno ostale na meji v Avstriji dovoljenih vrednosti (*ibid.*).

Med petletnimi obdobji obstajajo značilne razlike v vsebnostih fluoridov v rogovju srnjakov iz Šaleške doline tako za mlade (ANOVA brez transformacije podatkov: $F_{(7,46)} = 6,7652$, $p < 0,001$) kot tudi stare srnjake ($F_{(6,25)} = 6,7605$, $p < 0,001$) (glej tudi preglednico 4). Zaradi relativne majhnosti vzorca enoletnih srnjakov razlike za to starostno kategorijo niso značilne ($F_{(6,21)} = 2,1976$, $p = 0,08$), čeprav je iz grafikona 3 očitno, da so tudi v njihovem rogovju vsebnosti fluoridov v zadnjih treh desetletjih kontinuirano upadale. Kljub temu, da bi bilo z vidika večje standardizacije metode (natančno poznavanje starosti živali) nadaljnje analize najbolje omejiti na to kategorijo, je zaradi manj privlačne trofeje (manjše rogovje, praviloma na stopnji šilarja) in selektivnega odstrela trofejno



Slika 3: Spreminjanje vsebnosti fluoridov v rogovju srnjakov iz Šaleške doline v obdobju 1961–2003; A: združen vzorec ne glede na starost (▲: lanščaki; +: mladi srnjaki; □: stari srnjaki); B: lanščaki; C: mladi srnjaki; D: stari srnjaki (krivulje ponazarjajo prilagoditveno funkcijo po metodi najmanjših kvadratov odstopanj)

Fig. 3: Temporal trends of fluoride contents in antlers of roe deer, shot in the period 1961–2003 in the Šalek Valley; A: pooled sample regardless the age class (▲: yearlings; +: young adults, □: elderly adults); B: yearlings; C: young adults; D: elderly adults, respectively (lines represent best-fitted function obtained by the least squares method)

zelo slabih enoletnikov – gumbarjev in slabih šilarjev (vzorčenje njihovega rogovja sploh ni mogoče) za enoletne srnjake zelo težko zbrati dovolj velik vzorec; zato rogovja lanščakov v nadaljnje statistične analize nismo vključili.

Ugotovljeni trend izrazitega zmanjšanja onesnaženosti okolja s fluoridi v zadnjih desetletjih dvajsetega stoletja je povsem v skladu z dognanji, do katerih so z uporabo rogovja srnjakov prišli nemški raziskovalci (zbrano v KIERDORF / KIERDORF 2005); vendar so bile vsebnosti fluoridov pri nas v primerljivih obdobjih (dekadah) nižje kot v močno onesnaženih območjih (npr. Porurje; glej preglednico 5), kar kaže, da Šaleška dolina ni bila nikoli ekstremno onesnažena s fluoridi.

Soodvisnost med vsebnostmi fluoridov v rogovju in emisijami iz TEŠ

Correlation between emissions and fluoride levels in roe deer antlers

Soodvisnost med letnimi emisijami plinastih onesnažil oziroma prahu iz TEŠ in povprečnimi letnimi vsebnostmi fluoridov v rogovju srnjakov iz Šaleške doline (slika 4) je še celo močnejša, kot smo jo ugotovili za Pb (poglavje 3.1.3). Najbolj zanesljivi podatki o emisijah obstajajo za SO₂, in sicer vse od leta 1980 naprej (ROTKNIK / RIBARIČ-LASNIK 2002, ROTNIK 2005); zanje lahko predvidevamo, da zelo

dobro odsevajo tudi emisije vseh drugih onesnažil, ki se čistijo na filtrih oziroma napravah za razvrščanje dimnih plinov.

Soodvisnosti med povprečnimi letnimi vsebnostmi fluoridov v rogovju odraslih srnjakov iz Šaleške doline in letnimi emisijami SO₂ iz TEŠ so zelo visoko značilne tako za mlade (obdobje 1980 – 2003: r = 0,84, p < 0,001, n = 18) in stare (r = 0,85, p < 0,001, n = 18) kot tudi za združeno kategorijo odraslih srnjakov (slika 4a). Podobno smo visoko značilne pozitivne soodvisnosti ugotovili tudi med povprečnimi letnimi vsebnostmi fluoridov v rogovju in letnimi emisijami prahu (zaradi nezanesljivosti podatkov iz preteklosti le za obdobje 1990 – 2003), in sicer spet za mlade (r = 0,86, p < 0,001, n = 12), stare (r = 0,75, p < 0,05, n = 10) in tudi združeno kategorijo odraslih srnjakov (slika 4b).

Ugotovljene pozitivne soodvisnosti kažejo, da podobno kot v primeru svinca tudi vsebnosti fluoridov v rogovju srnjakov iz Šaleške doline odlično odsevajo upad emisij plinastih onesnažil in prahu iz Termoelektrarne Šoštanj; posledično potrjujejo tudi uspešnost opravljenih sanacijskih ukrepov na njej. Podobno kot za Pb lahko tudi za fluoride ugotovimo, da je rogovje srnjakov idealen pripomoček za zgodovinski biomonitoring onesnaženosti okolja z njimi. Določanju vsebnosti fluoridov (podobno pa tudi Pb) v rogovju srnjakov bi bilo zato smiselno v prihodnje nameniti še večjo pozornost, in sicer v smislu permanentnega nadzora nad emisijami iz velikih

Preglednica 4: Značilnost razlik vsebnosti fluoridov v rogovju srnjakov med petletnimi obdobji (ANOVA, Spjotvoll-Stoline posteriorni test)

Table 4: Significance of differences in fluoride levels in roe deer antlers between five-year periods (ANOVA, Spjotvoll-Stoline post-hoc test)

Obdobje / Period	1960–69 (n = 3)	1970–74 (n = 0)	1975–79 (n = 3)	1980–84 (n = 6)	1985–89 (n = 7)	1990–94 (n = 4)	1995–99 (n = 6)	2000–03 (n = 3)
1960–69 (n = 2)		/	NS	*	NS	NS	NS	NS
1970–74 (n = 2)	NS		/	/	/	/	/	/
1975–79 (n = 2)	NS	NS		NS	NS	NS	NS	NS
1980–84 (n = 5)	NS	NS	NS		NS	NS	**	**
1985–89 (n = 7)	NS	NS	NS	NS		NS	NS	*
1990–94 (n = 7)	NS	NS	NS	NS	NS		NS	NS
1995–99 (n = 11)	NS	NS	NS	NS	*	NS		NS
2000–03 (n = 18)	NS	NS	NS	NS	***	*	NS	

Opombe / Notes:

***: p < 0,001; **: p < 0,01; *: p < 0,05; NS: razlike niso značilne / differences are not significant

Na levi strani so podani rezultati za mlade, na desni pa za stare srnjake. / Results for young and elderly adults are presented on the left and the right side of the table, respectively.

Preglednica 5: Izmerjene vsebnosti fluoridov (mg/kg pepela) v rogovju srnjakov in navadnih jelenov v Evropi

Table 5: Fluoride concentrations (mg/kg ash weight) in antlers of European roe deer and red deer

Vrsta / Species	Država / Country	Območje / Area	Obdobje / Period	Vsebnost F ⁻ / F ⁻ content			Vir / Source
				ā	Min	Max	
Srnjad / Roe deer	Nemčija / Germany	Köln-Rath	1932–1949	1.743	752	2.486	1
			1950–1959	1.963	473	2.883	
			1960–1969	2.026	926	3.713	
			1970–1979	1.131	469	2.070	
			1980–1989	743	302	1.392	
			1990–1998	245	158	506	
	Porurje		1951–1969	3.953	1.882	8.178	2
			1970–1979	2.852	885	7.140	
			1980–1989	1.808	110	4.800	
			1990–1999	896	116	2.713	
	Westphalia		1990–1999	1.677	113	11.995	3
	Saška		1961–1999	NP	425	7.451	4
Jelenjad / Red deer	Škotska / Scotland	NP	NP	NP	105	170	5
	Anglija / England	NP	NP	NP	202	2.010	5
	Slovenija / Slovenia	Mežiška d.	1930–1939	90	50	140	6
			1980–1989	475	200	1.080	
			2000–2003	303	190	400	
	Nemčija / Germany	Arnsberg	1820–1859	57	27	78	7
			1863–1889	196	86	291	
			1892–1941	793	379	1.253	
			1946–1984	895	566	1.110	
			1985–1993	542	438	770	
	Bad Berleburg		1944–1984	439	176	818	7
			1985–1997	523	188	1.251	
	ob Češki		NP	2.078	597	4.680	8
Češka / Bohemia	N Češka		NP	845	NP	NP	9
	Nejdek		NP	12.244	NP	NP	10
	Poljska / Poland	W del Poljske	NP	NP	600	697	11

NP: ni podatka / no data available.

Viri / Sources:

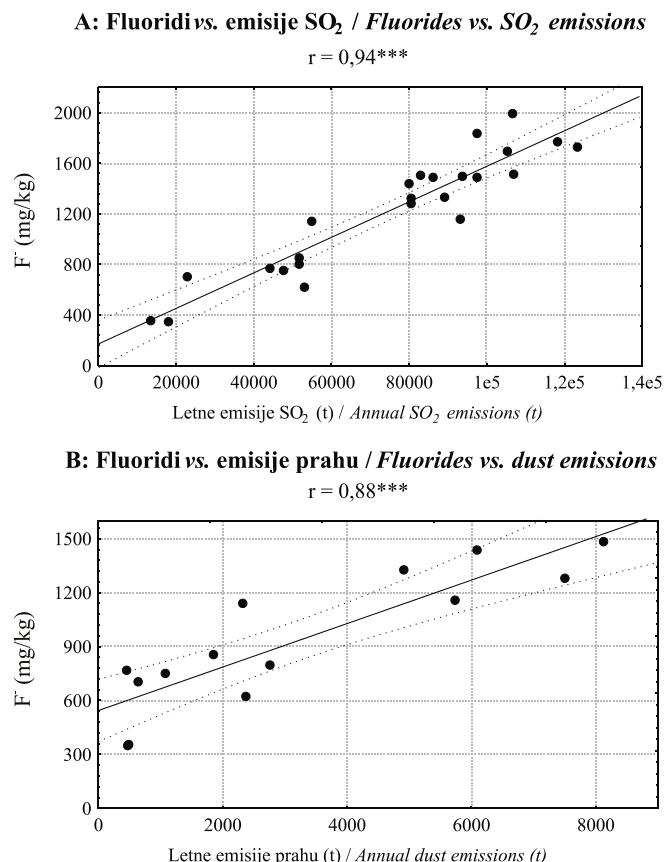
1 – KIERDORF / KIERDORF (2000a); 2 – KIERDORF / KIERDORF (2001a); 3 – KIERDORF / KIERDORF (2002b); 4 – KIERDORF / KIERDORF (2001b); 5 – WALTON / ACKROYD (1988); 6 – POKORNY / JUSTIN (2004); 7 – KIERDORF / KIERDORF (2000b); 8 – KIERDORF / KIERDORF (1999b); 9 – KIERDORF et al. (1997); 10 – KIERDORF / KIERDORF / SEDLACEK (1996); 11 – SAMUJLO et al. (1996).

točkovnih virov (npr. termoenergetski objekti, steklarne, kemična industrija) ter kontrole njihovih posledic na živiljenjsko združbo v celotnem slovenskem, po možnosti pa tudi širšem evropskem prostoru.

ZAKLJUČKI CONCLUSIONS

Vzporedno z intenziviranjem antropogenih pritiskov na okolje se v zadnjih desetletjih na velikih točkovnih virih pospešeno uresničujejo ukrepi za zmanjšanje emisij strupenih snovi; posledično postajajo vedno pomembnejše metode, ki

omogočajo spremljanje trendov v onesnaženosti okolja in uspešnosti opravljenih sanacijskih ukrepov. Naštetih informacij ne moremo pridobiti zgolj z zakonsko predpisanimi fizikalno-kemijskimi meritvami anorganskih medijev, temveč je zanje potrebna tudi uporaba (sicer neobveznih) bioindikacijskih metod, organizmov in vrst; med slednjimi je v kopenskih ekosistemih zaradi svojih socio-bioloških in ekoloških značilnosti (npr. vseevropska razširjenost in pogostnost, teritorialen način življenja z majhnim arealom aktivnosti, razmeroma dolga živiljenjska doba, znatna stopnja akumulacije onesnažil, enostavno in etično sprejemljivo vzorčenje ter možnost retrospektivnega pristopa) še posebno primerna srnjad.



Slika 4: Soodvisnost med letnimi emisijami SO_2 oziroma prahu iz TEŠ in povprečno letno vsebnostjo fluoridov v rogovju srnjakov iz Šaleške doline

Fig. 4: Correlation between annual emission of SO_2 or dust from the ŠTPP and mean yearly fluoride level in antlers of roe deer, shot in the Šalek Valley

Med najprimernejša tkiva srnjadi, ki jih lahko s pridom uporabimo kot kazalce kakovosti/onesnaženosti njenega življenskega okolja, spada rogovje. Le-to je – zaradi svoje morfologije, velike sposobnosti kopicanja anorganskih onesnažil, vsakoletne intenzivne rasti v točno določenem obdobju leta (naravna standardizacija metode) in trofejne vrednosti (dostopnost vzorcev skozi čas) – zelo primeren ciljni organ za določitev prostorske ter časovne variabilnosti onesnaženosti okolja z onesnažili, ki imajo afiniteto do kopicanja v kosteh. Zlasti pomembna je možnost njegove uporabe v retrospektivnih raziskavah, ki omogočajo spremljanje posledic različnih antropogenih posegov v prostor in tudi vrednotenje uspešnosti uresničenih sanacijskih ukrepov.

S kemijskimi analizami rogovja srnjakov, uplenjenih v obdobju 1961 – 2004 v Šaleški dolini, smo ugotovili izrazit in kontinuiran upad vsebnosti svinca in fluoridov s časom, kar kaže, da se je onesnaženost okolja z anorganskimi onesnažili

v preučevanem območju v zadnjih desetletjih stalno zmanjševala. Obstoj visoko značilnih soodvisnosti med letnimi emisijami onesnažil iz TEŠ in povprečnimi letnimi vsebnostmi Pb oziroma fluoridov v rogovju potrjuje, da so (poleg nekaterih drugih ukrepov, kot je npr. postavitev daljinskega sistema ogrevanja ter uvedba neosvinčenega bencina) sanacijski ukrepi na TEŠ pomembno prispevali k zmanjšanju imisij in že imajo izrazit pozitiven učinek na manjšo obremenjenost življenske združbe v kopenskih ekosistemih Šaleške doline.

SUMMARY

During the last decades, intensification of anthropogenic pressures on the environment has been coinciding with many efforts orientated toward minimizing of exposures to ecosystems (e.g. initiation of some ecological remediation measures for reducing emissions of toxic substances into the

environment). The resulting complex situation demands the development of new monitoring methods and programmes, which enable determination of recent stage and trends of environmental pollution, its effects on the biocenosis, as well as assessment of effectiveness of existing ecological remediation measures.

Due to their morphology, high accumulation rate, intensive annual growth during a well-defined period (self-standardisation of the method) and wide availability of historical samples, antlers of roe deer, which is one of the most suitable species for bioindication of environmental pollution in terrestrial ecosystems, represent a very suitable biomonitoring tool for assessing temporal and/or spatial variations in environmental contamination with bone-seeking pollutants, such as lead or fluorides. Indeed, possibility for linking the accumulative bioindication with the reactive one (i.e. measurement of fluctuating asymmetry) on the same sample set enables a ‘dose-response’ approach, which gives antlers a tremendous advantage over many other biomonitoring tools.

Determination of the temporal variability of lead and fluorides in roe deer antlers is highlighted, since emissions of both pollutants have undergone dramatic changes during the 20th century (intensive coal combustion in the first decades; a rapid increase of traffic in the second half of the century with subsequent introduction of unleaded petrol; introduction of some ecological remediation measures on large emission sources in the last decades). However, many of these changes had occurred before adequate environmental monitoring programmes began; therefore, antlers may help in reconstruction of trends in lead and fluoride pollution and their effects on the biocenosis also for earlier periods, for which data on emission rates are lacking.

Therefore, the main aims of the study were as follows: (i) reconstruction of temporal trends in Pb and fluoride burdens in the environment of the Šalek Valley on the basis of contaminants levels in a large historical set of 129 roe deer antlers, obtained from animals shot in the period 1961–2004 in the vicinity of the largest Slovene thermal power plant of Šoštanj (ŠTPP); (ii) comparison of temporal trends of Pb and fluoride levels in roe deer antlers from the Šalek Valley with other European data; and (iii) determination of the relation between mean annual Pb or fluoride levels in antlers and annual emis-

sions from the ŠTPP, which may enable direct assessment of the effectiveness of remediation measures done, regarding the exposure of the biocenosis in the Šalek Valley.

The most significant results and conclusions of the study are as follows: (1) Continuous temporal decline of Pb and fluoride levels in roe deer antlers indicates that the ambient pollution has continuously decreased in the Šalek Valley during recent decades. The highest levels of both pollutants were determined in antlers from the sixties/eighties (Pb: $\bar{a} = 4.21 \pm 2.57$ mg/kg, max = 7.28 mg/kg; F: $\bar{a} = 1453 \pm 113$ mg/kg, max = 2590 mg/kg), while the lowest levels were found in the most recent antlers (2000–2004 period: Pb: $\bar{a} = 0.58 \pm 0.11$ mg/kg, min = 0.15 mg/kg; F: $\bar{a} = 500 \pm 113$ mg/kg, min = 110 mg/kg). This confirms the efficiency of some ecological remediation measures implemented in the Šalek Valley (e.g. construction of the remote heating system, introduction of unleaded petrol, construction of the flue gas cleaning devices at the ŠTPP, respectively). (2) Although the temporal decline is strongly in accordance with European studies, it should be emphasised that in comparable periods, Pb and fluoride concentrations in antlers from the study area were lower in comparison with other European data, which indicates that the Šalek Valley has never been heavily polluted with lead or fluorides. (3) Three important milestones of decreasing pollution are obvious in the Šalek Valley: (i) in the mid-1970s, as the consequence of a rapid decrease in coal combustion due to the construction of the remote heating system; (ii) in the late 1980s, as a result of the introduction of unleaded petrol all over the Europe; (iii) after 1995 and 2000, when two large flue-gas cleaning devices were constructed at the ŠTPP. (4) Highly positive correlations between annual emissions of gaseous pollutants from the ŠTPP and the pollutant levels in antlers indicate that the decrease of Pb and fluoride contents in antlers reflects a significant reduction of emissions from the ŠTPP; consequently, it confirms the effectiveness of remediation measures implemented at the ŠTPP itself.

All our results confirmed roe deer antlers as a perfect biomonitoring tool for assessment of environmental pollution in space and time. Indeed, due to a widespread distribution of the species they should be systematically used as an indicator of environmental pollution/quality throughout Europe.

VIRI

REFERENCES

- ÅBERG, G. / PACYNA, J. M. / STRAY, H. / SKJELKVÅLE, B. L., 1999. The origin of atmospheric lead in Oslo, Norway, studied with the use of isotopic ratios.- *Atmosph. Environ.* 33: 3335-3344.
- AL SAYEGH-PETKOVŠEK, S. / POKORNY, B. / RIBARIČ-LASNIK, C. / VRTAČNIK, J., 2002. Vsebnosti Cd, Pb, Hg in As v trošnjakih gliv iz gozdne krajine Šaleške doline.- *Zb. Gozd. Les.* 67: 5-46.
- ARNDT, U. / NOBEL, W. / SCHWEIZER, B., 1987. Bioindikatoren: Möglichkeiten, Grenzen und neue Erkenntnisse.- Stuttgart, Verlag Eugen Ulmer, 388 s.
- BATIČ, F., 1994. Bioindikacija onesnaženosti zraka in njen pomen pri vzpostavljivosti integralnega monitoringa.- V: Batič, F. (ed.), Varstvo zraka – stanje in ukrepi za izboljšanje stanja v Sloveniji. Ljubljana, Zavod za tehnično izobraževanje, s. 12/1-12/10.
- BATIČ, F., 1997. Bioindikacija in stresna fiziologija: princip pri ekosistemskih raziskavah gozdnih ekosistemov.- V: Znanje za gozd (zbornik ob 50. obletnici Gozdarskega inštituta Slovenije). Ljubljana, Gozdarski inštitut Slovenije, s. 93-102.
- BELLIS, D. J. / MCLEOD, C. W. / SATAKE, K., 2002. Pb and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic analysis of a tree bark pocket near Sheffield, UK, recording historical change in airborne pollution during the 20th century.- *Sci. Total Environ.* 289: 169-176.
- BERIČNIK-VRBOVŠEK, J., 1999. Fluoridi na vplivnih območjih termoenergetskih objektov v Sloveniji.- Poročilo DP-415/99, Velenje, ERICo Velenje, 44 s.
- BERIČNIK-VRBOVŠEK, J., 2000. Fluoridi na vplivnih območjih termoenergetskih objektov v Sloveniji.- Poročilo DP-38/2000, Velenje, ERICo Velenje, 48 s.
- BERIČNIK-VRBOVŠEK, J., 2002. Fluoridi na vplivnih območjih termoenergetskih objektov v Sloveniji.- Poročilo DP-16/02/02, Velenje, ERICo Velenje, 34 s.
- CHYLA, A. / LORENZ, K. / GAGGI, C. / RENZONI, A., 1996. Pollution effects on wildlife: roe deer antlers as non-destructive bioindicator.- *Environ. Protect. Engin.* 22: 65-70.
- DOBROWOLSKA, A., 2002. Toxic metal contents in red deer antlers.- V: 5th International Deer Biology Congress (abstract book), Quebec City, s. 43.
- FLAMENT, P. / BERTHO, M. L. / DEBOUDT, K. / VERON, A. / PUSKARIC, E., 2002. European isotopic signatures for lead in atmospheric aerosols: a source apportionment based upon $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios.- *Sci. Total Environ.* 296: 53-57.
- KARDELL, L. / KÄLMLAN, S., 1985. Heavy metals in antlers of roe deer from two Swedish forests, 1968-1983.- *Ambio* 15: 232-235.
- KIERDORF, H. / KIERDORF, U., 1999a. Bleigehalte in Rothirschgeweinen aus Nordrhein-Westfalen: Ein Beitrag zum historischen Biomonitoring.- *Z. Jagdwiss.* 45: 96-106.
- KIERDORF, H. / KIERDORF, U., 1999b. Reduction of fluoride deposition in the vicinity of a brown coal-fired power plant as indicated by bone fluoride concentrations of roe deer (*Capreolus capreolus*).- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 63: 473-477.
- KIERDORF, H. / KIERDORF, U., 2000a. Roe deer antlers as monitoring units for assessing temporal changes in environmental pollution by fluoride and lead in a German forest area over a 67-year period.- *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39: 1-6.
- KIERDORF, H. / KIERDORF, U., 2000b. Vergleichende Untersuchungen zum Bleigehalt von Rehgeweinen aus verschiedenen Regionen Nordrhein-Westfalens (Deutschland) im Zeitraum 1990-1999.- *Z. Jagdwiss.* 46: 270-278.
- KIERDORF, H. / KIERDORF, U., 2001a. Reconstruction of temporal trends in environmental pollution with fluorine and lead in the region Iserlohn/Hemer CM (Markischer Kreis, Germany), by analyses of roe deer antlers.- *Z. Jagdwiss.* 47: 201-210.
- KIERDORF, U. / KIERDORF, H., 2001b. Fluoride concentrations in antler bone of roe deer (*Capreolus capreolus*) indicate decreasing fluoride pollution in an industrialized area of western Germany.- *Environ. Toxicol. Chem.* 20: 1507-1510.
- KIERDORF, H. / KIERDORF, U., 2002a. Reconstruction of a decline of ambient lead levels in the Ruhr area (Germany) by studying lead concentrations in antlers of roe deer (*Capreolus capreolus*).- *Sci. Total Environ.* 296: 153-158.
- KIERDORF, U. / KIERDORF, H., 2002b. Assessing regional variation of environmental fluoride concentrations in western Germany by analysis of antler fluoride content in roe deer (*Capreolus capreolus*).- *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 42: 99-104.
- KIERDORF, H. / KIERDORF, U., 2004. The use of antlers to monitor temporal variation in environmental lead levels: a case study from an industrialized area in Germany.- *Eur. J. Wildl. Res.* 50: 62-66.
- KIERDORF, U. / KIERDORF, H., 2005. Antlers as biomonitor of environmental pollution by lead and fluoride: a review.- *Eur. J. Wildl. Res.* 51: 137-150.
- KIERDORF, H. / KIERDORF, U. / SEDLACEK, F., 1996: Biomonitoring der Fluoridbelastung des Lebensraumes von Wildwiederkäuern aus Immissionsgebieten Nord-böhmens (Tschechische Republik).- *Z. Jagdwiss.* 42: 41-52.
- KIERDORF, U. / RICHARDS, A. / SEDLACEK, F. / KIERDORF, H., 1997. Fluoride content and mineralization of red deer (*Cervus elaphus*) antlers and pedicles from fluoride polluted and uncontaminated regions.- *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 32: 222-227.
- KRŽE, B., 2000. Srnjad: biologija, gojtitev, ekologija.- Ljubljana, Zlatorogova knjižica, Lovska zveza Slovenije, 271 s.
- LANDIS, W. G. / YU, M. H., 1998. Introduction to environmental toxicology: impacts of chemicals upon ecological systems.- Boca Raton, Lewis Publishers, s. 177-182.
- LORENZ, K. / CHYLA, A. / GORSKI, J., 1991. Impacts of environmental pollution on the creation of anomalous roe deer antlers.- V: Bobek, B. / Perzanowski, K. / Regelin, W. (eds.), Global trends in wildlife management. Trans. 18th IUGB Congress, Krakow, Swiat Press, s. 399-400.
- MEDVEDEV, N., 1995. Concentrations of cadmium, lead and sulphur in tissues of wild, forest reindeer from north-west Russia.- *Environ. Pollut.* 90: 1-5.
- OUTRIDGE, P. M. / McNEELY, R. / DYKE, A. S., 2000. Historical trends of stable lead isotopes, mercury and other trace metals in marine bivalve shells from the Canadian arctic.- V: Nriagu, J. (ed.), 11th Annual international conference on heavy metals in the environment. Michigan, CD-ROM, Contribution Number 1179.
- PADILLA, K. L. / ANDERSON, K. A., 2002. Trace element concentration in tree-rings biomonitoring centuries of environmental change.- *Chemosphere* 49: 575-585.
- PETERLE, T. J. / SAWICKA-KAPUSTA, K., 1991. Pollution effects on wildlife: conveners' report.- V: Bobek, B. / Perzanowski, K. / Regelin, W. (eds.), Global trends in wildlife management. Trans. 18th IUGB Congress, Krakow, Swiat Press, s. 441-443.
- POKORNY, B., 2003. Notranji organi in rogovje srnjadi (*Capreolus capreolus* L.) kot bioindikatorji onesnaženosti okolja z ioni težkih kovin.- Doktorska disertacija, Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za gozdarstvo in obnovljive gozdne vire, 193 s.
- POKORNY, B. / JUSTIN, B., 2004. Smnjad kot bioindikator onesnaženosti okolja z anorganskimi onesnažili.- Poročilo DP-25/02/04, Velenje, ERICo Velenje, 44 s.

- POKORNY, B. / ADAMIČ, M. / RIBARIČ-LASNIK, C., 2004a. Nihajoča asimetrija (s poudarkom na asimetriji rogova cervidov) kot zgodnji pokazatelj stresa: principi, dosedanja dognanja in možnosti uporabe.- Zb. Gozd. Les. 73: 137-159.
- POKORNY, B. / ADAMIČ, M. / RIBARIČ-LASNIK, C., 2004b. Nihajoča asimetrija rogova srnjakov (*Capreolus capreolus* L.) kot kazalec onesnaženosti okolja in pripomoček za upravljanje s populacijami.- Zb. Gozd. Les. 74: 5-40.
- POKORNY, B. / RIBARIČ-LASNIK, C. / GLINŠEK, A., 2004. Roe deer antlers as a historical bioindicator of lead pollution in the Šalek Valley, Slovenia.- J. Atmosph. Chem. 49: 175-189.
- POKORNY, B. / RIBARIČ-LASNIK, C. / DOGANOC, D. Z. / ADAMIČ, M., 2001. Ledvice srnjadi (*Capreolus capreolus* L.) kot bioindikator onesnaženosti okolja s težkimi kovinami.- Zb. Gozd. Les. 64: 143-186.
- RENBERG, I. / BRANNVALL, M. L. / BINDLER, R. / EMTERYD, O., 2002. Stable lead isotopes and lake sediments: a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history.- Sci. Total Environ. 292: 45-54.
- ROTNIK, U., 2005. BiLTEŠ 2004: poročilo o proizvodnji, vzdrževanju in ekoloških obremenitvah okolja 2004.- Šoštanj, Termoelektrarna Šoštanj, 117 s.
- ROTNIK, U. / RIBARIČ-LASNIK, C., 2002. Termoelektrarna Šoštanj: letno poročilo 2001.- Šoštanj, Termoelektrarna Šoštanj, 154 s.
- SAMIULLAH, Y. / JONES, K. C., 1991. Deer antlers as pollution monitors in the United Kingdom.- V: Bobek, B. / Perzanowski, K. / Regelin, W. (eds.), Global trends in wildlife management. Trans. 18th IUGB Congress, Krakow, Swiat Press, s. 415-420.
- SAMUJLO, D. / MACHOY-MOKRZYNSKA, A. / DABKOWSKA, E. / NOWICKA, W. / PATERKOWSKI, W., 1994. Fluoride accumulation in European deer antlers.- Environ. Sci. 2: 189-194.
- SATAKE, K. / TANAKA, A. / KIMURA, K., 1995. Accumulation of lead in tree trunk bark pockets as pollution time capsules.- Sci. Total Environ. 181: 25-30.
- SATAKE, K. / IDEGAWA, R. / OHATA, M. / FURUTA, N., 1999. Historical environmental monitoring using bark pockets as pollution time capsules.- V: Wenzel, W. W. / Adriano, D. C. / Alloway, B. / Doner, H. E. / Keller, C. / Lepp, N. W. / Mench, M. / Naidu, R. / Pierzynski, G. M. (eds.), Biogeochemistry of trace elements. Proceedings of extended abstracts, Vienna, s. 1074-1075.
- SAWICKA-KAPUSTA, K., 1979. Roe deer antlers as bioindicators of environmental pollution in southern Poland.- Environ. Pollut. 19: 283-293.
- SAWICKA-KAPUSTA, K. / DUDZINSKI, W. / CICHONSKA, M., 1991. Heavy metal concentrations in roe deer antlers from Rogow (Central Poland).- V: Bobek, B. / Perzanowski, K. / Regelin, W. (eds.), Global trends in wildlife management. Trans. 18th IUGB Congress, Krakow, Swiat Press, s. 421-424.
- SHOTYK, W., 2002. The chronology of anthropogenic, atmospheric Pb deposition recorded by peat cores in three minerogenic peat deposits from Switzerland.- Sci. Total Environ. 292: 19-31.
- SIMONIČ, A., 1976. Srnjad – biologija in gospodarjenje.- Ljubljana, Lovska zveza Slovenije, Zlatorogova knjižica, 606 s.
- STATSOFT, Inc., 1999. Statistica for Windows 5.5 ('99 Edition).- Tulsa, StatSoft, CD-ROM.
- ŠALEJ, M., 1999. Historično-geografski oris Šaleške doline in njenega obroblja.- V: Ravnikar, T. / Brišnik, D. (eds.), Velenje: razprave o zgodovini mesta in okolice. Velenje, Mestna občina Velenje, s. 10-19.
- TATARUCH, F., 1995. Red deer antlers as biomonitor for lead contamination.- Bull. Environ. Contam. Toxicol. 55: 332-337.
- TATARUCH, F. / KIERDORF, H., 2003. Mammals as biomonitor.- V: Markert, B. A. / Breure, A. M. / Zechmeister, H. G. (eds.), Bioindicators & biomonitoring: principles, concepts and applications. Amsterdam, Elsevier Science, s. 737-772.
- TATARUCH, F. / SCHÖNHOFER, F., 1993. Reconstruction of environmental contamination of past decades by chemical analyses of red and roe deer antlers.- V: Proc. 21st IUGB-Congress, 2: 23-28.
- TVINNREIM, H. M. / EIDE, R. / RIISE, T. / WESENBERG, G. R. / FOSSE, G. / STEINNES, E., 1997. Lead in primary teeth from Norway: changes in lead levels from the 1970s to the 1990s.- Sci. Total Environ. 207: 165-177.
- WALTON, K. C. / ACKROYD, S., 1988. Fluoride in mandibles and antlers of roe and red deer from different areas of England and Scotland.- Environ. Pollut. 54: 17-27.
- WATMOUGH, S. A. / HUTCHINSON, T. C., 2002. Historical changes in lead concentrations in tree-rings of sycamore, oak and Scots pine in north-west England.- Sci. Total Environ. 293: 85-96.
- WEISS, D. / SHOTYK, W. / BOYLE, E. A. / KRAMERS, J. D. / APPLEBY, P. G. / CHEBURKIN, A. K., 2002. Comparative study of the temporal evolution of atmospheric lead deposition in Scotland and eastern Canada using blanket peat bogs.- Sci. Total Environ. 292: 7-18.

ZAHVALA ACKNOWLEDGEMENTS

Delo je nastalo v sklopu raziskovalnega projekta “Rogove srnjadi kot akumulacijski in odzivni bioindikator onesnaženosti okolja” (L1-3427-1007-01), katerega izvedbo sta omogočila Termoelektrarna Šoštanj ter tedanje Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport. Za pomoč pri pridobivanju in pripravi vzorcev ter za opravljene kemijske analize sem hvaležen sodelavcem z Inštituta za ekološke raziskave ERICo Velenje – Meti Zaluberšek, Jožici Vrzelak, Andreju Glinšku, Boštjanu Mikužu in Mitiju Brglezu.