تقدير الرصاص والكادميوم والنحاس في معلبات الأغذية في مدينة الحلة-العراق

علي لؤي علي الفلوجي
رئاسة جامعة بابل، بابل- العراق
البريد الالكتروني: ali.l.alfalluji@gmail.com

الخلاصة:
يهدف البحث إلى الكشف عن التلوث بالعناصر الثقيلة في بعض الأغذية المعلبة في السوق المحلية من خلال تقدير تراكيز الرصاص، النحاس، والكادميوم لـ(10) عينات مختلفة (ثلاثة نماذج من كل عينة) من منتجات غذائية معلبة منتجة محلياً أو مستوردة من الخارج، والتي سحبت بصورة عشوائية من الأسواق المحلية لمدينة الحلة في صيف 2015.بينت النتائج وجود تلوث كيميائي بالعناصر الثقيلة بأضعاف تراكيز الحدود المسموح بها في معظم المعلبات الغذائية وبالتالي عدم صلاحيتها للاستهلاك البشري لعدم مطابقتها للمواصفات القياسية، من خلال التجاوز الكبير لحدود تراكيز العناصر الثقيلة في مقدار حجم التلوث وحسب تسلسلها (النحاس > الرصاص > الكادميوم) عن الحدود المسموح بها من قبل منظمة الصحة العالمية (WHO) ومنظمة الأغذية والزراعة العالمية (FAO) في الأمم المتحدة.لقد بلغ أعلى معدل تركيز لعنصر النحاس في معلب الحمص (11.44) جزء بالمليون واقل معدل تركيز في معلب (تغذية اللحم) بحدود (1.8) جزء بالمليون وهو أعلى من الحد المسموح لعنصر النحاس والذي يبلغ (1.5). بالإضافة إلى ذلك، وجد هنالك تلوث كيميائي بعنصر الكادميوم للمعلبات الغذائية (ماعدا معلب الزيتون بمعدل تركيز 0.08) التي مصدرها الحبوب والخضراوات حسب تسلسلها في مقدار حجم التلوث وكالاتي: معجون الطماطة> بزاليا وجزر> عصير عنب> البيبسي> باقلاء وفول الصويا> الحمص> فاصوليا الحمراء من خلال معدل تراكيزها و على التوالي: [0.5 > 0.36 > 0.34 > 0.29 > 0.23 > 0.21 > 0.21] عن الحد المسموح للكادميوم الذي يبلغ (0.1)، بينما بلغ الكادميوم في المعلبات التي مصدرها اللحوم الحيوانية تراكيز أعلى من الحد المسموح والبالغ (0.2) بالنسبة للمعلبين حسب التسلسل: تغذية لحم > لنشن لحم بتركيز بلغ [0.34 >0.23] على التوالي.لم يسجل وجود الرصاص في جميع العينات ماعدا معجون الطماطة بمقدار أربع أضعاف الحد المسموح به. إن وجود هذه المعلبات يعني غياب الرقابة الصحية والبيئية على ما ينتج وما يستورد وما متوفر منها في الأسواق المحلية، مما يهدد السلامة والأمن الغذائي الوطني بشكل مباشر.
الكلمات الدلالية: التلوث الكيميائي بالعناصر الثقيلة، الرصاص، الكادميوم، النحاس، المعلبات الغذائية

Determination of Lead, Cadmium, and Copper in Food Cans in Hilla City-Iraq

Ali L. Ali Al-Faluji
Presidency of Babylon University, Babylon-Iraq
E-mail: ali.l.alfalluji@gmail.com

Abstract:
This study aimed to detect the chemical pollution by heavy metals for several food cans common at the local markets. Determination of average concentrations of Lead, Copper, and Cadmium (ppm) for (10) different samples (three for each sample) from the food productions with metallic cans that produced locally or imported, the samples were taken randomly from the local markets of al-Hilla city at summer 2015.The results showed an existence of chemical pollution by heavy metals over the allowed limits in most of the samples, that would make these products not suitable for human consumption because they do not meet the standard.Due the huge exceeding of heavy metals concentrations according to the sequence (copper >lead > cadmium) over the allowed limits (ppm) of WHO and FAO that belong to the United Nations. The highest average of lead concentration in chickpea was (11.44), where the less average was in Altagthiyah lamb cans (1.81), and this value is already higher than the allowed limit for copper (1.5).In addition, there are chemical pollution by cadmium in the food cans that origin from seeds and vegetables (except in the olive cans with concentration of 0.08) according to their sequence of chemical pollution amount as follows:
Tomato syrup >carrots > grape juice > pepsi > peas and soya seeds > chickpea > red beans by their concentrations average as follow: [0.5, 0.36, 0.34, 0.29, 0.23, 0.21, and 0.21 respectively] over the allowed limits for cadmium which is (0.1), while in contrast, the concentration of cadmium in food cans with origin of animal meat has been reached higher value than the allowed limit (0.2) for two

types of cans according the following sequence: Altagthiyah lamb > Luncheon lamb, that reached to [0.34 and 0.23 respectively].

Keywords: Chemical Pollution, Heavy Metals, Lead, Cadmium, Food Cans

المقدمة:

إن الأغذية المعلبة بالحاويات المعدنية تكون معرضة للتلوث الكيميائي وذلك لأسباب عديدة منها بشكل مباشر من خلال النباتات الغذائية الملوثة أصلا بالعناصر الثقيلة كالرصاص، الكادميوم، الكروم، والنحاس وغيرها عن طريق قابليتها على التطاير والحركة والانتقال الفيزيائي عبر السلسلة الغذائية بصيغ كيميائية عضوية متحدة أو لا عضوية حرة في طبقات التربة، المياه، النبات، والهواء وبالتالي يؤدي ذلك إلى تسبب مشاكل صحية في المستقبل في حالة زيادة الاستهلاك من هذه النباتات الغذائية الملوثة بشكلها الطازج أو المعلب من قبل المجتمع.[1-3]

إن الأسباب الغير مباشرة نتيجتها نشاطات الإنسان المختلفة وما رافقه من تطور صناعي في كافة المجالات بما فيها تقنية صناعة الأغذية و تزايد مصادر تلوث المواد الغذائية خصوصا إذا كانت تعاني ظروف خزن وحفظ غير مطابقة للشروط القياسية من درجات حرارية عالية ورطوبة وعوامل بيئية ملوثة أخرى بغض النظر عن تطبيق شروط التعليب القياسية أم لا ومنها نوعية العلب المصنوعة من ألواح الصفيح المطلي أو غير المطلي بالقصدير، سمك الطلاء الداخلي، ونوعية المواد المضافة كمواد حافظة تمنع تماس جدار العلبة مع الغذاء.[5-7]

هنالك العديد من الأبحاث والدراسات العلمية التي تناولت تلوث الغذاء[8] والماء[9] بالإضافة إلى الهواء، التربة، والنبات[10] بالعناصر الثقيلة وأهمها الرصاص،[11] الكادميوم،[12] الكروم،[13] الزئبق،[14] والنحاس.[15-16]

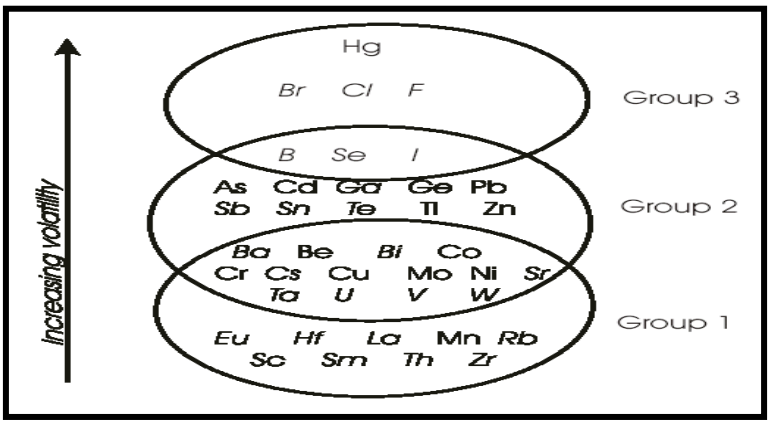
إن تلوث الغذاء بالرصاص كعنصر ثقيل سام سببه استخدامات مركباته الكيميائية في الكثير من عمليات الإنسان وفعالياته اليومية ومنها مستحضرات التجميل والأصباغ واستخدامه في طلاء الأوعية المعدنية، أنابيب نقل المياه، وكمضادات للقرقعة في وقود البنزين كمصدر رئيسي لتلوث صحة الإنسان والبيئة خصوصا من الغازات المنبعثة لعوادم السيارات عند الزحام المروري.[17]

ان عنصر النحاس يعد من العناصر الثقيلة الضرورية للصحة والحياة، ويمكن ان يكون ساما إذا تعرض الإنسان لمستوى مرتفع منها، أما عنصر الكادميوم فانه يوصف كملوث سام سهل الانتشار لأنه يستعمل بكثرة في الصناعة كما في صناعة البطاريات والألواح الكهربائية والبلاستيك والمطاط وفي طلاء المعادن والأصباغ.[18]

إن التلوث بالعناصر الثقيلة له علاقته مباشرة بصحة الإنسان من خلال حدوث حالة التسمم الغذائي، ومنها أصابه الجهاز العصبي المركزي، الجهاز الكلوي، وحدوث فقر الدم بوساطة تأخير نضج الخلايا الحمراء في نخاع العظم وتثبيط تخليق صبغة الهيموغلوبين.[19-20]

أكدت الدراسات العلمية السابقة في مدينة الحلة وجود حالة تلوث بالعناصر الثقيلة في البيئات المختلفة (الهواء، الماء، التربة، النباتات الغذائية)،[1-2] حيث بلغ تركيز الرصاص في هواء مدينة الحلة ($2.83\ \mu g/m^3$)[21] بينما كانت الحدود القياسية المسموح بها في كل من الهواء، النباتات والمحاصيل الغذائية، ومياه الشرب قد بلغت على التوالي ($2.0\ \mu g/m^3$)، ($0.3\ mg/Kg$)، ($0.05\ mg/L$).[22-23] الجدول الآتي يبين الحدود المسموح بها في الأغذية لتراكيز العناصر الثقيلة قيد الدراسة بوحدة الجزء بالمليون. نظراً لانفتاح السوق المحلية بشكل واسع لاستيراد كميات كبيرة متنوعة ومختلفة من الأغذية المعلبة بدون ضوابط ومن مناشئ مختلفة ومجهولة من داخل وخارج العراق وفقدان الرقابة الصحية من قبل الأجهزة على ما يستورد وينتج محلياً من معلبات الأغذية. ومن جهة أخرى، قلة الأبحاث العلمية التي تختص بهذه الدراسات التخصصية لبيان مستوى تراكيز العناصر الثقيلة الضرورية وغير الضرورية في المعلبات الغذائية.

لذا فان البحث يهدف إلى معرفة مستوى التلوث الكيميائي بالعناصر الثقيلة من خلال تقدير تراكيز العناصر الثقيلة السامة الغير ضرورية كالرصاص والكادميوم والضرورية منها كعنصر النحاس، بالإضافة إلى تسليط الأضواء عليها نتيجة عدم إتباع الضوابط والشروط القياسية في التعليب والخزن والتداول والحفظ والى كيفية المحافظة على المعلبات الغذائية لضمان تحقيق السلامة الصحية و الأمن الغذائي الوطني.



شكل (1). تصنيف العناصر الثقيلة من خلال سلوكها الفيزيائي خلال عملية الاحتراق كغازات متطايرة [4]

جدول (1). الحدود القصوى المسموح بها في الأغذية لتراكيز العناصر الثقيلة (جزء بالمليون ppm)

العنصر الثقيل	الحدود المسموح بها في الأغذية/ (ppm)	
الرصاص[23]	جميع المواد الغذائية في الحالة السائلة	1.0
	جميع المواد الغائية في الحالة الصلبة	6.0
النحاس[24]	0.05 -1.5	
الكادميوم[25]	للحبوب والخضراوات	0.1
	اللحوم الحيوانية والدواجن	0.2
	الأسماك واللحوم البحرية الأخرى	2

المواد والأجهزة وطرائق العمل المستخدمة:

أجريت الدراسة على (10) عينات من المنتجات الغذائية المعلبة بالعلب المعدنية المنتجة محلياً والمستوردة حيث جمعت ثلاثة نماذج لكل عينة بصورة عشوائية من الأسواق المحلية لمدينة الحلة في صيف 2015.

تضمنت طريقة العمل الكشف عن الملوثات الكيميائية اللاعضوية للعناصر الثقيلة بصيغتها الحرة والتي شملت العناصر (الرصاص, الكادميوم, والنحاس) حيث قدرت هذه العناصر كمياً باستخدام جهاز امتصاص الطيف الذري اللهبي Flame Atomic Absorption Spectrometer (Model PYEUNICAM).

1. المواد والأجهزة المستخدمة:

1- جهاز مطياف الامتصاص الذري اللهبي Atomic absorption/Flam Emission نوع AA-7000 من شركة Shimadzu.

2- فرن حراري من شركة (Gallen Kamp).

3- حامض النتريك وحامض البيروكلوريك.

2. طريقة العمل:[26]

1- أخذت عينة من كل علبة ثم جففت حتى ثبات الوزن على درجة 105 مْ.

2- حفظت بعد الطحن في أكياس من البولي اثلين مع بطاقات تعريف لكل عينة.

3- رمد (1) غم من العينة على درجة 550 مْ.

4- حل الرماد في حامض النتريك وحامض البيروكلوريك بنسبة (1:1).

5- أكمل الحجم إلى 50 مل باستخدام ماء المقطر . وبذلك أصبحت العينات جاهزة للقياس بواسطة جهاز المطياف الذري اللهبي.

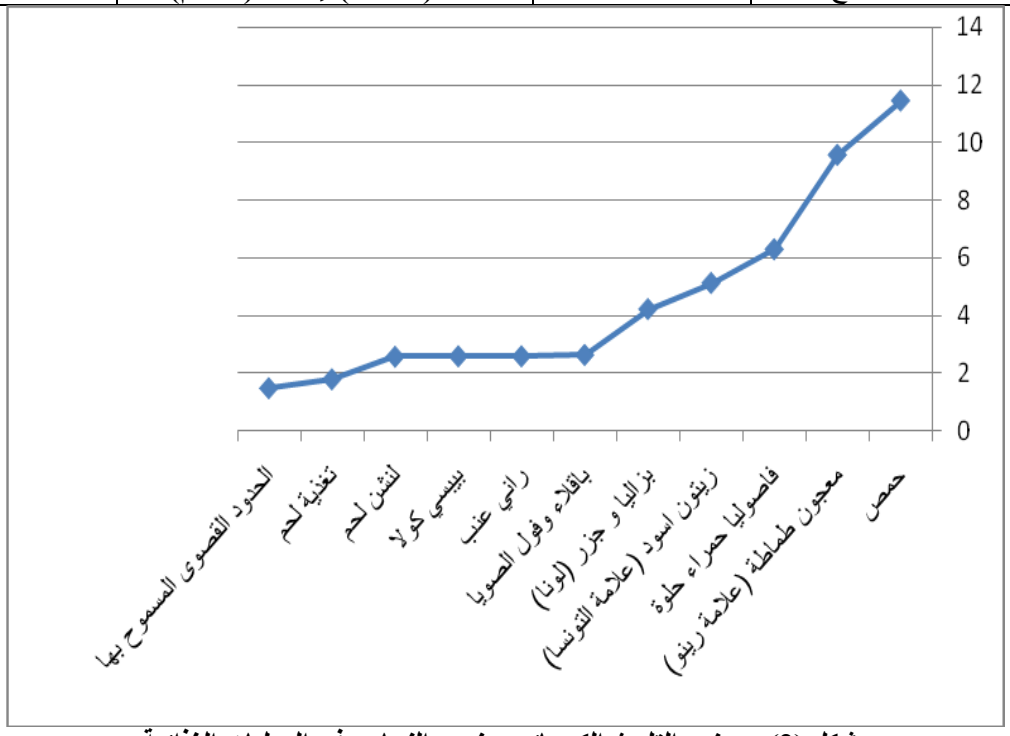
النتائج والمناقشة:

يوضح جدول (2) وجود تلوث كيميائي من خلال معدلات تراكيز (الجزء بالمليون) العناصر الثقيلة (الرصاص، الكادميوم، والنحاس) في عينات المعلبات الغذائية ذات الاستهلاك الواسع، بلغ عنصر النحاس أعلى تركيز له في عينة معلب الحمص (11.44) واقل قراءة عند عينة معلب تغذية لحم بتركيز (1.81). وبالمقارنة، كانت أعلى قراءة لعنصر الكادميوم (0.36) في عينة البزاليا والجزر واقل قراءة في عينة الزيتون الأسود بتركيز (0.08) كمعلبات غذائية مصدرها الحبوب والخضراوات في حين بلغت في عينتي التغذية لحم و اللنشن لحم التراكيز على التوالي (0.34) و (0.23) كمعلبات مصدرها اللحوم الحيوانية متجاوزة الحد المسموح للكادميوم في كل مصدر غذائي حسب الجدول (1). ان القراءة الأعلى والوحيدة لتركيز الرصاص وجدت في عينة معجون الطماطا بتركيز (3.90) في حين لم تسجل أي قراءة له في العينات الأخرى بسبب تلوث نبات الطماطة أصلا أو نتيجة سوء عملية التعبئة والتعليب ونوع المعدن وظروف الخزن السيئة أو التأثير السلبي للمادة الحافظة بسبب انتهاء صلاحيتها نتيجة لتركيبها الكيميائي الملوث أو تفاعلها مع معدن العلبة.[7]

جدول (2). معدلات تراكيز العناصر الثقيلة (جزء بالمليون ppm) في بعض المعلبات الغذائية الشائعة

اسم المعلب الغذائي	عنصر النحاس	عنصر الكادميوم	عنصر الرصاص
حمص	11.445	0.21	0.0
معجون طماطة (علامة رينو)	9.57	0.5	3.90
فاصوليا حمراء حلوة	6.305	0.21	0.0
زيتون اسود (علامة التونسا)	5.14	0.08	0.0
بزاليا و جزر (لونا)	4.235	0.3675	0.0
باقلاء وفول الصويا	2.65	0.2375	0.0
راني عنب	2.605	0.3425	0.0
بيبسي كولا	2.605	0.29	0.0

لنشن لحم	2.585	0.2375	0.0
تغذية لحم	1.81	0.3425	0.0
الحدود القصوى المسموح بها	**1.5**	**0.1 (الحبوب) ; 0.2 (اللحوم)**	**1.0**



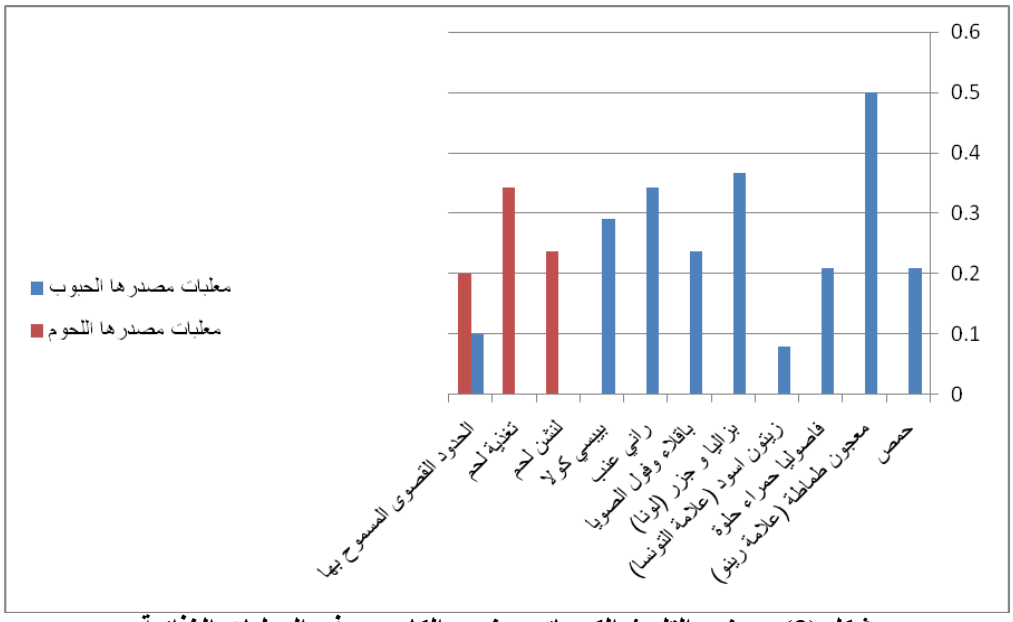
شكل (2). يوضح التلوث الكيميائي بعنصر النحاس في المعلبات الغذائية

إن الشكل (2) يوضح حجم الزيادة في التلوث الكيميائي بعنصر النحاس تبعا لنوع المعلب الغذائي وظروف صناعة تعليبه وخزنه المجهولة الغير مطابقة لشروط التعليب، وبالتالي فان المعلبات اتبعت الترتيب الآتي: حمص> معجون طماطة> الفاصوليا> الزيتون> البزاليا> الباقلاء> راني عنب> بيبسي> لنشن لحم> تغذية لحم

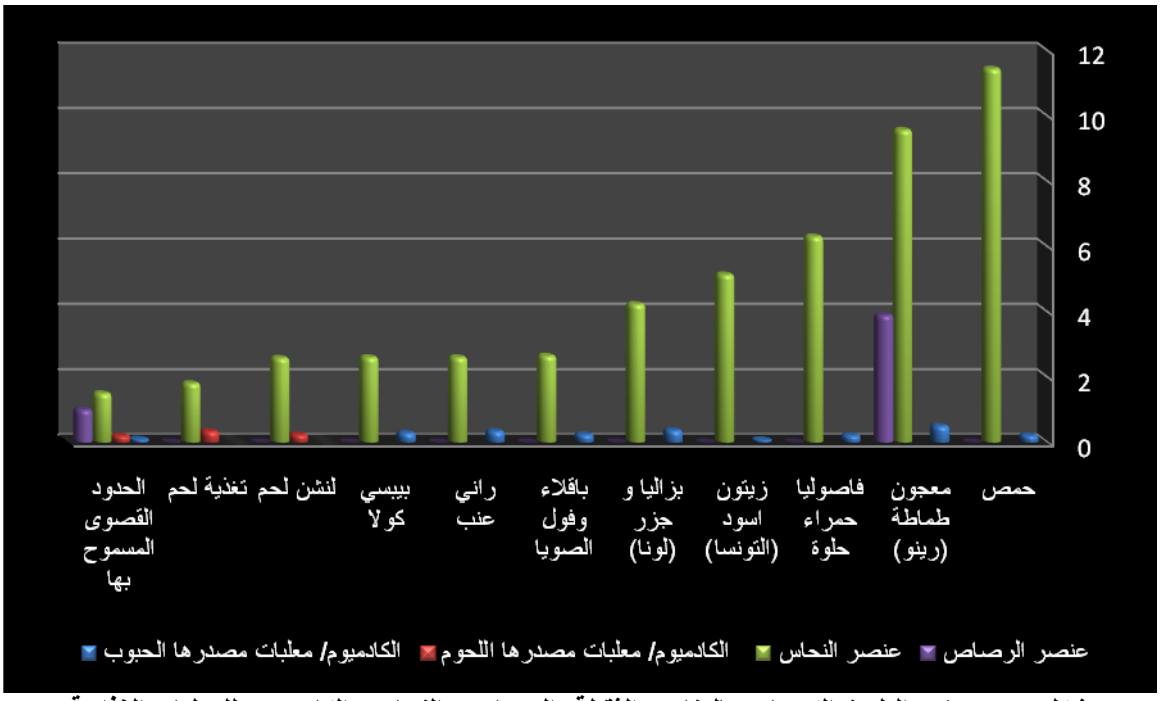
الشكل رقم (3) يوضح حجم التلوث الكيميائي بعنصر الكادميوم من خلال تجاوز تراكيزه في عينات العلب المعدنية الحد المسموح به حسب مصدرها الغذائي سواء كانت حبوب وخضراوات أو لحوم حيوانية، حيث بلغت أعلى قراءه له بحدود (0.5) خمسه أضعاف ما مسموح به في معلب معجون الطماطة (علامة رينو) في حين كانت أقل قراءه في معلب الزيتون الأسود (علامة التونسا) بحدود (0.08). بينما كانت قراءته في معلب تغذية لحم أعلى من معلب لنشن لحم كمعلبات مصدرها اللحوم الحيوانية كما موضح تفصيلا في شكل (4).

وبالتالي فان التلوث يمكن أن يعود سببه إلى ظروف الخزن والحفظ الغير جيدة من حرارة عالية أو رطوبة أو بسبب انتهاء الصلاحية من خلال عدم ذكر كثير من الملاحظات والمعلومات الضرورية عن المنتج في الدلالة الإعلامية الموجودة على العلبة والتي تصف على سبيل المثال: بلد المنشأ، ظروف الخزن والنقل والحفظ اللازمة من درجات حرارة ورطوبة معينة والعلامات التحذيرية من تاريخ الصنع وانتهاء الصلاحية، المواد الحافظة ورموزها وتراكيبها الكيميائية وحالة وجود عناصر ثقيلة مساهمة فيها أم لا كمعقدات أيونية، وهل يطبق المصنع أو المعمل نظام جودة (نظام آيزو عالمي) في صناعة المنتجات الغذائية.

بالإضافة إلى ذلك، ضرورة تجنب العيوب الفيزيائية التي تصاحب عملية النقل الميكانيكي أو التخزين للمنتجات المعلبة أو سوء تعبئة المادة الغذائية في العلب المخصصة كما في التشوه الحاصل في صفائح المعلبات الغذائية، الانتفاخ المؤقت نتيجة لظروف التعليب الفيزيائية من تسخين وتبريد أثناء التعقيم، الصدأ الداخلي كما في كبريتات الحديد والخارجي الذي قد يؤدي إلى ثقب العلبة، وغيرها.



شكل (3). يوضح التلوث الكيميائي بعنصر الكادميوم في المعلبات الغذائية



شكل (4). يوضح التلوث الكيميائي بالعناصر الثقيلة (الرصاص، النحاس، الكادميوم) للمعلبات الغذائية

إن شكل (4) يعطي صورة واضحة للتلوث الكيميائي من خلال عرض معدل التراكيز العالية للعناصر الثقيلة (الرصاص، النحاس، والكادميوم) مقارنة بالحدود القصوى المسموح بها.

الاستنتاجات والتوصيات:

1. من خلال نتائج البحث والتلوث بوجود تراكيز عالية من العناصر الثقيلة هنالك ضرورة لمعالجة هذاالتلوث في بدايته من خلال معالجة مياه الأنهار.

2. الحد من طرح المخلفات المتنوعة في البيئات المختلفة لضمان الحصول على ماء شرب خالي من العناصر الثقيلة وأيضا الحصول على مستوى زراعي خالي من العناصر الثقيلة لضمان عدم تناقلها عبر السلسلة الغذائية.

3. تطوير وتحسين محطات المعالجة الموجودة كما في محطة المعيميرة في مدينة الحلة وزيادة كفاءتها لمعالجة مياه الصرف كيميائيا من العناصر الثقيلة قبل طرحها إلى مجرى النهر أو استخدام الحمأة المنشطة فيما بعد كسماد عضوي في زراعة النباتات الغذائية الاستهلاكية من قبل الفلاحين.

4. ضرورة معالجة مخلفات المصانع قبل طرحها إلى النهر.
5. ضرورة تخصيص مواقع للطمر الصحي بعيدة عن المناطق الزراعية والسكنية لضمان عدم التلوث.
6. الحد من استخدام المبيدات والأسمدة الكيميائية للأراضي الزراعية خصوصا الأسمدة اللاعضوية منها.
7. كخطوة إجرائية سريعة، من الضروري متابعة تركيز كافة العناصر الثقيلة في سائر الأغذية والمعلبات من خلال إجراء مسح وطني شامل لجميع المعلبات والمنتجات الغذائية محلية الصنع أو المستوردة بوساطة تفعيل أداء الأجهزة الرقابية وفرق المتابعة الصحية والبيئية، لغرض الوقوف على مدى تعرض الإنسان لهذه المعادن الثقيلة السامة لتحقيق توصيات معتمدة على أساس علمي صحيح.
8. هذه البحوث والدراسات تتطلب وضع خطة علمية مدروسة من خلال جرد ومتابعة المعامل والمصانع داخل العراق وأسلوب صناعتها وجرد الاستيراد من الخارج وفق استبيان خاص لذلك ومعرفة حجم الاستهلاك البشري لمجاميع الأغذية وتحليل محتوياتها وإجراء تحليلات إحصائية لبيان مدلولاتها.

المصاد

1. Dakhil N. Taha, Alaa K. H. Al-Khalaf, Ali L. Ali, Determination of Pollution Level of Heavy Metals in some of Food Agricultural Plants, that irritated by Treatment Station for sewage water in Hilla City/ Iraq, Special Issue, *Journal of Babylon University*, Proceeding of 4th International Conference of Environmental Sciences, 3-5 December 2012.

2. رياض حسن الانباري، غفران فاروق جمعه، *المجلة العراقية لبحوث السوق وحماية المستهلك*، مجلد (2) العدد (**3**)، رقم الصفحة 104-116 ، 2010.

3. غياث سمينة، ملك الجبة، *مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية*، المجلد (18)، العدد (**2**)، 2002.

4. L. Clarke, and L. Sloss, *Trace elements: emissions from coal combustion and gasification*, London, (Fig.7), P.37, 1992.

5. Gilbert, J., *Analysis of food contamination*, Elsevier App. Sci. Pups., London,1, 1984.

6. Zakreweski, S.F., *Principle of environmental toxicology*, Asc professional reference book, Washington, DC,1, 1991.

7. سامية محمد علي الحوشي، *مجلة أسيوط للدراسات البيئية*، العدد (**21**)، 2001.

8. Kennish, M. J., *Ecology of Estuaries. Anthropogenic effects*, CRC. Press, Inc., Boca Raton, F1, 1992.

9. سراب محمد محمود، محمد عمار الراوي، المجلة العراقية لبحوث السوق وحماية المستهلك، مجلد (2)، العدد (**3**)، رقم الصفحة 75- 103، 2010.

10. Wilda A. M ., *Environment*, Cambridge University Press , 1, 89-210, 1993; Zakreweski, S.F., *Principle of environmental toxicology*, Asc professional reference book, Washington, DC,1, 1991.

11. حارث يعرب محمود، *مجلة ديالى للعلوم الزراعية*، 3 (**1**)، 101-106، 2011.

12. Sumainah, Gh. M. and Haj Ali., A., *Honey as Bioindicator of Environmental Contamination*, 3rd Alex. Conf. Fd. Sci.-Tech., p. 1-15, 1997.

13. Tsalev L., Zaprinov K., Atomic absorption spectrometry *in Occupation and Environmental Health*, (Vol.1).CRC INC, Florida, 1985.

14. Storelli, M. M. and Marcotrigiano, G. O., *Fish for human consumption : risk of contamination by mercury. Food Add. & cont.* , **17**, 1007-1011, 2000.

15. Ysart, G., Miller, p., Crews, H., Robb, P., Baxter, M., L'Argy, C. D., Lofthouse, S., Sargent, C., and Harrison, N., *Dietary Exposure Estimates of 30 Elements from the UK Total Diet Study. Food Additives and Contaminants*, 16(**9**), p. 391-403, 1999.

16. WHO, *Toxicological Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants*, 33 meeting of the JECFA. WHO Food Additives Series, No 24, 1989, (Cambridge: Cambridge University Press).

17. Cohen R., *Review of lead toxicology relevant to the safety assessment of lead, Fd* Chem Toxic., Pergamon Press Plc, 29, 485-507, 1991.

18. Row, D. R. and Abdel-Majid, I. M., *Handbook Of Waste Water Reclamation and Reuse*, CRC Press, Inc. 550, 1995.

19. Waldbott L., *Health effect of environmental pollutants*, Second edition, Saint Louis: The CV Mosby Company, 1978.

20. Fergusson E., *The heavy elements chemistry environmental impact and health effects*, Pergamon Press, 1991.

21. Dakhil N. Taha, Alaa K. Hashim, and Isra'a A., *Journal of Babylon University*, **3**, 2005.

22. أحمد السروي، *الملوثات المائية (المصدر ، التأثير، التحكم والعلاج)*، دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع، القاهرة- مصر، 2008.

23. FAO/WHO. Joint FAO/ WHO food standers program, *codes Alimentarins commission contamination*. CAC/ Vol. XV11. FAO, Roma, 1984.

24. Codex Alimentarins Commission (FAO/WHO). *Food Additives and Contaminates*. Joint FAO/WHO Food Standards Program, ALLNORM 01/12A. 1-289, 2001.

25. Anonymous, *Health Guide Line For The Use Of Waste Water in Agriculture and Aquaculture*. Tech. Rep. Sci. 778, 10, Report of WHO Science Group. WHO. Geneva, Switzerland, 1998.

26. Khandekar, R.N. , R. Tripathi , R.M. Raghnnath and V.C Mishra, *Indian J. Environ Health*, **30**, 98-103, 1988.