

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH CÁC HÓA CHẤT BẢO VỆ THỰC VẬT CƠ CLO VÀ POLYCLO BIPHENYL TRONG SỮA NGƯỜI BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ

Thủy Châu Tờ⁽¹⁾, Lê Thị Huỳnh Như⁽¹⁾, Nguyễn Văn Hợp⁽²⁾, Hoàng Trọng Sĩ⁽³⁾

(1) Trường Đại học Thủ Dầu Một, (2) Trường Đại học Khoa học - Đại học Huế,

(3) Trường Đại học Y Dược - Đại học Huế

TÓM TẮT

Bằng hệ thống sắc ký khí 7890 A với cột tách HP-5MS (5% phenyl methyl polysiloxan, dài 30m, đường kính trong 0,25mm, bề dày lớp pha tĩnh 0,25 μ m), detector cộng kết điện tử μ -ECD, khí mang N_2 , chúng tôi đã tìm được các điều kiện tiến hành sắc ký và quy trình chuẩn bị mẫu thích hợp để xác định đồng thời các hóa chất bảo vệ thực vật cơ clo (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, p,p' -DDE, o,p' -DDT và p,p' -DDT) và polyclo biphenyl (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 và 180) trong mẫu sữa người. Phương pháp đạt được độ lặp lại tốt (RSD: 0,2 – 7,9%), giới hạn phát hiện thấp (LOD: 0,01 – 0,06 ppb) và đã khẳng định độ đúng qua độ thu hồi (Rev: 80 – 146%).

Từ khóa: DDT, HCH, PCB, sữa người

*

1. Mở đầu

Các hóa chất bảo vệ thực vật cơ clo (OCPs: Organochlorine Pesticides), polyclo biphenyl (PCBs: Polychlorinated Biphenyls)... là các chất ô nhiễm hữu cơ có tính độc hại cao, khó phân huỷ sinh học, tích lũy trong mô mỡ... nên tác động có hại đối với sức khỏe của con người, đa dạng sinh học và môi trường sống. Nhiều kết quả nghiên cứu đã chỉ ra sự liên quan của các hợp chất này tới khả năng gây ra các bệnh về gen, sinh sản, thần kinh, miễn dịch, ung thư... đối với một số loài cá, chim và động vật có vú.

Sữa người là loại mẫu có môi trường mẫu khá phức tạp nên đòi hỏi quy trình xử lý mẫu qua nhiều giai đoạn để tách các chất phân tích và loại bỏ các chất cản trở trước khi định lượng. Phương pháp sắc ký khí (GC) kết hợp với detector khối phổ (MS)

hoặc detector cộng kết điện tử (ECD) thường được sử dụng để định tính và định lượng các hóa chất bảo vệ thực vật cơ clo và polyclo biphenyl.

Bài viết này trình bày kết quả nghiên cứu phương pháp xác định các hóa chất bảo vệ thực vật cơ clo nhóm DDT (p,p' -DDE; o,p' -DDT; p,p' -DDT), nhóm HCH (α -HCH, β -HCH, γ -HCH) và nhóm PCB (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) trong sữa người bằng phương pháp sắc ký khí.

2. Thực nghiệm

2.1. Thiết bị và hóa chất

– **Thiết bị:** hệ thống sắc ký khí 7890 A kết hợp hệ thống bơm mẫu tự động 7683B (Agilent, Mỹ), thiết bị cô quay chân không (Buchi, Nhật), thiết bị đuổi dung môi (Eyela, Nhật), máy ly tâm lạnh (Hettich Zentrifugen, Đức), hệ chiết Soxhlet (Barnstead, Mỹ), hệ chưng cất phân đoạn

(Sigma-Aldrich, Mỹ), cột chiết pha rắn diatomit và florisil.

– *Hóa chất*: các chất gốc nhóm HCH: α -HCH, β -HCH, γ -HCH, nhóm DDT: p,p'-DDE; o,p'-DDT; p,p'-DDT (Accustandard, Mỹ) và chuẩn hỗn hợp PCB "Mix 3" 1 ppm gồm 7 PCB: 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 (Dr. Ehrenstorger, Đức). n-hexan, dietyl ete, axeton loại tinh khiết phân tích (Trung Quốc), được cất lại trên cột cất phân đoạn cao 0,8 m và kiểm tra bằng GC- μ ECD để đảm bảo không chứa các DDT, HCH và PCB. Florisil 30 - 60 mesh (Sigma - Aldrich, Mỹ) được hoạt hóa ở 130^oC trong 12 $\pm$ 1 giờ, Na₂SO₄ (Merck, Đức) được hoạt hóa ở 450^oC trong 4 giờ.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

– *Lấy mẫu*: các mẫu sữa người (5 mẫu) phục vụ nghiên cứu được lấy từ các bà mẹ sinh sống ở xã Thủy Dương, thành phố Huế bằng các dụng cụ chuyên dùng. Mỗi mẫu lấy 30 – 40 mL, đựng trong chai thủy tinh đầy kín, giữ lạnh ở 4^oC ngay sau khi lấy. Mẫu mang về phòng thí nghiệm được bảo quản ở -20^oC cho đến khi phân tích.

– *Phương pháp sắc ký khí (GC)*: các DDT, HCH và PCB được xác định (định tính và định lượng) bằng hệ thống sắc ký khí 7890 A với detector cộng kết điện tử μ ECD, cột mao quản HP-5 MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m), dùng N₂ làm khí mang và khí phụ trợ. Các chất được định tính dựa vào thời gian lưu và định lượng dựa vào diện tích peak bằng phương pháp đường chuẩn.

– *Phương pháp đánh giá độ tin cậy*: độ lặp lại của phương pháp phân tích được đánh giá thông qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD), độ đúng được đánh giá qua độ thu hồi (Rev) khi phân tích mẫu thực tế có thêm chuẩn. Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của phương

pháp phân tích được xác định bằng cách phân tích lặp lại mẫu chuẩn và tính toán qua độ lệch chuẩn (S).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Khảo sát và lựa chọn điều kiện tiến hành sắc ký

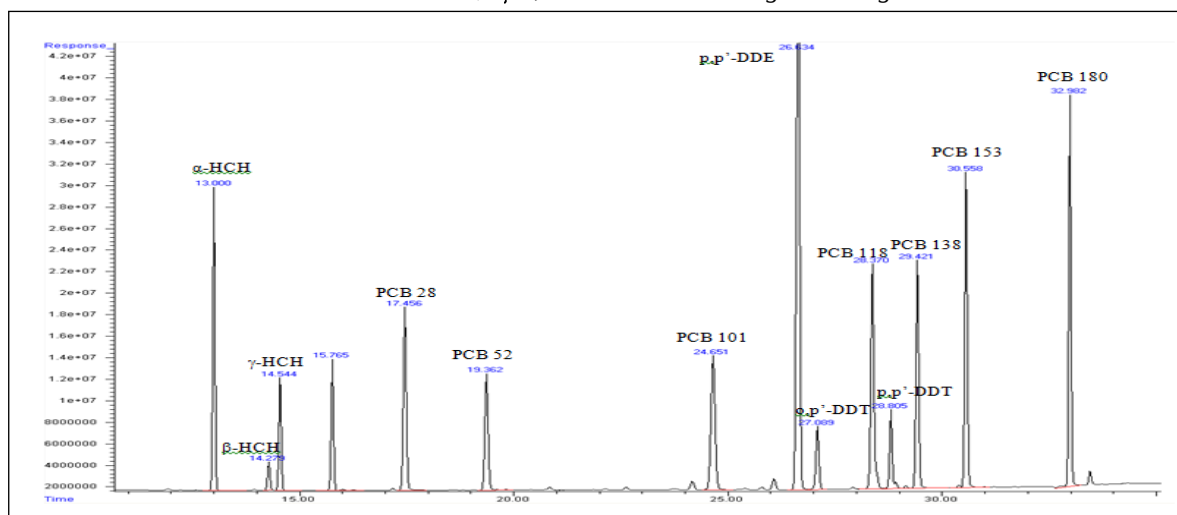
Tiến hành phân tích GC- μ ECD hỗn hợp chuẩn các DDT, HCH và PCB nồng độ 10 ppb mỗi chất theo các điều kiện sắc ký đã công bố của các tác giả (bảng 1). Sau đó dựa trên sự phân tách peak, độ lớn các tín hiệu và thời gian hoàn thành phép phân tích để lựa chọn điều kiện sắc ký phù hợp.

Khi phân tích với các điều kiện sắc ký của các tác giả nêu trên, sắc đồ thu được có sự phân tách peak tốt, không có hiện tượng chồng peak. Tuy nhiên, theo các điều kiện của Agus Sudaryanto và cs, Ennnaceur và cs, mặc dù sắc đồ thu được có sự phân giải peak tốt nhưng tín hiệu peak (chiều cao và diện tích) của các chất thấp hơn khi phân tích theo các điều kiện của các tác giả khác, hơn nữa thời gian phân tích lại quá dài (84 và 86 phút). Khi phân tích theo điều kiện của Annika Smeds và cs, mặc dù thời gian phân tích ngắn, tín hiệu peak cao nhưng độ phân giải peak giữa β -HCH và γ -HCH; PCB 118, p,p'-DDT và PCB 138 không tốt nên sẽ gây khó khăn khi tiến hành phân tích mẫu thực tế - đặc biệt là mẫu sữa người có môi trường mẫu khá phức tạp. Theo các điều kiện của Ulla Raab và cs, độ phân giải peak của các chất tốt hơn so với điều kiện của Annika Smeds và cs, tín hiệu peak cao hơn so với Ennnaceur và cs, Agus Sudaryanto và cs mà thời gian phân tích không quá dài (45,5 phút). Như vậy, với mục tiêu lựa chọn các điều kiện tiến hành sắc ký sao cho tăng được độ nhạy của phương pháp, giảm thời gian phân tích... mà vẫn cho kết quả tin cậy, chúng tôi chọn điều kiện tiến hành sắc ký theo Ulla Raab và cs để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 1. Các điều kiện sắc ký phân tích các DDT, HCH và PCB bằng GC- μ ECD

Tác giả	Nhiệt độ detector (°C)	Nhiệt độ buồng bơm mẫu (°C)	Chương trình nhiệt độ lò			
			Tốc độ tăng nhiệt (°C/phút)	Nhiệt độ đạt tới (°C)	Thời gian giữ (phút)	Tổng thời gian (phút)
Ulla Raab và cs [9]	300	285	-	90	2	44,5
			30	150	0	
			3	204	3	
			8	280	10	
Annika Smeds và cs [3]	300	260	-	130	2	27
			6	280	0	
Agus Sudaryanto và cs [2]	280	260	-	60	1	86
			20	160	10	
			2	260	20	
Ennnaceur và cs [4]	300	250	-	50	2	84
			5	160	0	
			2	260	10	

Các điều kiện khác được cố định: tốc độ dòng pha động: 1,5 mL/phút; tốc độ dòng khí hỗ trợ: 5 mL/phút, thể tích mẫu bơm: 1,0 μ L, kiểu bơm mẫu: không chia dòng



Sắc đồ các DDT, HCH và PCB phân tích theo các điều kiện của Ulla Raab và cs

3.2. Khảo sát và lựa chọn quy trình chuẩn bị mẫu

Sữa người có môi trường mẫu phức tạp, để phân tích chính xác cần có quy trình xử lý mẫu thích hợp đảm bảo không mất chất phân tích, đồng thời loại bỏ được các chất cản trở trước khi tiến hành định lượng. Dựa trên các công trình đã công bố của các tác giả trên thế giới, chúng tôi đề xuất 2 quy trình chuẩn bị mẫu để xác định các DDT, HCH và PCB như sau:

– Quy trình 1: Cho ~10 g sữa hấp thụ lên cột diatomit (diatomit đã làm sạch được nhồi khô lên cột thủy tinh đường kính 2 cm). Rửa giải chất phân tích ra khỏi cột bằng 200 mL diethyl ete với tốc độ rửa giải 1 mL/phút. Dịch chiết thu được đem cô quay chân không đến khô và định mức đến 8,0 mL bằng n-hexan. Lấy 2,0 mL dịch chiết để xác định hàm lượng lipid 6,0mL còn lại được làm sạch qua cột chiết pha rắn chứa 2 g florisil. Rửa giải chất phân tích ra khỏi cột

florisil bằng 40 mL n-hexan với tốc độ 1 mL/phút. Dịch rửa giải được cô đuổi bằng khí N₂ về khoảng 5 mL rồi xử lý bằng H₂SO₄ đậm đặc để loại lipid. Dịch rửa giải sau khi xử lý axit được rửa sạch bằng nước cất và cô giảm thể tích về 1,0 mL bằng dòng khí N₂, làm khan bằng Na₂SO₄ và bơm vào hệ thống GC-μECD.

– *Quy trình 2:* Cho ~10 g sữa vào ống ly tâm, tiến hành ly tâm với tốc độ 3000 vòng/phút trong 90 phút và ở 5^oC để tách lấy lớp chất béo. Làm khô lớp chất béo bằng Na₂SO₄ khan. Cho phần chất béo đã được làm khô vào bao chiết và tiến hành chiết với 200 mL hỗn hợp dung môi n-hexan và diethyl ete (tỷ lệ 1:3) trong 7 giờ bằng kỹ thuật chiết Soxhlet. Dịch chiết sau đó được cô quay chân không đến khô và định mức đến 8,0 mL bằng n-hexan. Các bước tiếp theo tiến hành tương tự như ở quy trình 1.

Đối với mỗi quy trình, chúng tôi tiến hành 2 thí nghiệm song song trên cùng một mẫu: 01 thí nghiệm trên mẫu sữa không thêm chuẩn và 01 thí nghiệm trên mẫu sữa có thêm chuẩn hỗn hợp các DDT, HCH và PCB (thêm 100 μL dung dịch chuẩn hỗn hợp 100 ppb mỗi chất). Độ thu hồi là cơ sở để lựa chọn quy trình chuẩn bị mẫu (bảng 2).

Bảng 2. Độ thu hồi với hai quy trình chuẩn bị mẫu khác nhau

Tên chất	Độ thu hồi (%)	
	Quy trình 1	Quy trình 2
α-HCH	89	65
-HCH	132	299
γ-HCH	108	132
p,p'-DDE	80	204
o,p'-DDT	88	35
p,p'-DDT	127	122
PCB 28	146	-10
PCB 52	115	2
PCB 101	137	0
PCB 118	83	0
PCB 138	138	11

PCB 153	118	17
PCB 180	108	12

Kết quả ở bảng 2 cho thấy quy trình 1 có độ thu hồi các chất phân tích cao (80 - 146%), sắc đồ thu được có đường nền thấp. Đối với quy trình 2, độ thu hồi rất thấp: 8/13 chất có độ thu hồi < 50%, β-HCH và p,p'-DDE có độ thu hồi > 200%. Như vậy, quy trình 1 được lựa chọn để chuẩn bị mẫu phân tích các DDT, HCH và PCB trong mẫu sữa người.

3.3. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp phân tích

Với những điều kiện tiến hành sắc ký đã chọn, chúng tôi tiến hành đánh giá độ tin cậy của phương pháp phân tích thông qua các yếu tố: độ lặp lại, độ đúng, giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ).

– *Độ lặp lại:* tiến hành đo lặp lại 3 lần dung dịch chuẩn hỗn hợp các DDT, HCH và PCB ở 2 mức nồng độ 5 ppb và 50 ppb mỗi chất. Kết quả ở bảng 3 cho thấy: p,p'-DDT và p,p'-DDE có độ lặp lại kém nhất ở cả 2 mức nồng độ 5 và 50 ppb, – các chất còn lại cho độ lặp lại tốt. So sánh với độ lệch chuẩn tương đối tối đa cho phép trong nội bộ phòng thí nghiệm tính theo hàm Horwitz: $RSD_{TN} = \frac{1}{2} RHSD_{Horwitz} = \frac{1}{2} 2(1-0,5 \lg C)_{HH} = \frac{1}{2} 2(1-0,5 \lg 5/109) = 17,8\%$ (ở 5 ppb) = $\frac{1}{2} 2(1-0,5 \lg 50/109) = 12,6\%$ (ở 50 ppb), cho thấy độ lặp lại của phương pháp là chấp nhận được (theo Horwitz, độ lặp lại của phương pháp phân tích chấp nhận được khi $RSD \leq RSD_{TN} = \frac{1}{2} RSDH$).

– *Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ):* Tiến hành phân tích lặp lại 9 lần dung dịch chuẩn hỗn hợp các DDT, HCH và PCB nồng độ 0,5 ppb mỗi chất. Tính toán độ lệch chuẩn S từ 9 phép đo lặp lại. LOD và LOQ được tính theo công thức: $LOD = 3.S$ và $LOQ = 10.S$.

Bảng 3. Độ lặp lại (theo diện tích peak)

Tên chất	Nồng độ 5 ppb				Nồng độ 50 ppb			
	Lần 1 (x10 ⁷)	Lần 2 (x10 ⁷)	Lần 3 (x10 ⁷)	RSD (%)	Lần 1 (x10 ⁷)	Lần 2 (x10 ⁷)	Lần 3 (x10 ⁷)	RSD (%)
α-HCH	3,03	3,05	3,00	0,8	6,50	6,46	6,46	0,4
-HCH	0,41	0,41	0,40	1,4	2,09	2,07	2,07	0,6
γ-HCH	2,03	2,02	2,00	0,8	3,66	3,63	3,61	0,7
p,p'-DDE	9,01	8,86	8,60	2,4	14,4	15,70	15,70	4,9
o,p'-DDT	1,00	1,00	0,96	2,3	1,59	1,59	1,60	0,4
p,p'-DDT	1,06	1,03	1,00	2,9	2,22	2,57	2,54	7,9
PCB 28	3,02	3,09	3,00	1,6	2,87	2,86	2,89	0,5
PCB 52	2,08	2,04	2,01	1,7	1,80	1,79	1,80	0,3
PCB 101	3,05	3,00	3,08	1,3	2,71	2,72	2,73	0,4
PCB 118	4,11	4,00	3,93	2,3	3,58	3,57	3,59	0,3
PCB 153	4,00	4,00	3,85	2,2	3,09	3,09	3,10	0,2
PCB 138	4,13	3,95	4,00	2,3	4,03	4,00	4,02	0,4
PCB 180	4,00	4,09	3,91	2,3	4,78	4,79	4,81	0,3

Kết quả bảng 4 cho thấy phương pháp đạt được giới hạn phát hiện thấp: LOD của các HCH, DDT và PCB tương ứng trong khoảng 0,01 – 0,06 ppb, 0,02 – 0,04 ppb và 0,01 – 0,05 ppb.

Bảng 4. Kết quả xác định LOD và LOQ

Tên chất	LOD (ppb)	LOQ (ppb)	Tên chất	LOD (ppb)	LOQ (ppb)
α-HCH	0,01	0,03	PCB 28	0,02	0,06
β-HCH	0,03	0,10	PCB 52	0,02	0,05
γ-HCH	0,06	0,19	PCB 101	0,01	0,05
p,p'-DDE	0,02	0,08	PCB 118	0,04	0,12
o,p'-DDT	0,04	0,15	PCB 153	0,03	0,09
p,p'-DDT	0,04	0,13	PCB 138	0,03	0,11
			PCB 180	0,05	0,18

– *Độ đúng*: độ đúng của phương pháp phân tích được đánh giá qua độ thu hồi (Rev) khi phân tích mẫu thực tế có thêm chuẩn:

$$\text{Rev}(\%) = \frac{x_2 - x_0}{x_1} 100$$

Trong đó, x_0 : nồng độ chất phân tích trong mẫu (không thêm chuẩn), x_1 : nồng độ chất phân tích thêm chuẩn vào mẫu, x_2 : nồng độ chất phân tích trong mẫu đã thêm chuẩn.

Tiến hành 2 thí nghiệm song song trên cùng một mẫu thực tế: 1 thí nghiệm trên mẫu thực tế không thêm chuẩn và 1 thí nghiệm trên mẫu thực tế có thêm chuẩn các DDT, HCH và PCB (thêm 100 µL dung dịch chuẩn hỗn hợp 100 ppb mỗi chất), khối lượng mẫu sữa là 10 g. Tiến hành xử lý mẫu theo quy trình đã lựa chọn như trên.

Bảng 5. Kết quả xác định độ đúng

Tên chất	x₀ (ng/g lipid)	x₂ (ng/g lipid)	x₁ (ng/g lipid)	Rev (%)
α -HCH	0,2	26,5	29,4	89
β - HCH	42,2	81,0	29,4	132
γ -HCH	0,7	32,4	29,4	108
p,p'-DDE	292	335	29,4	146
o,p'-DDT	6,2	40,0	29,4	115
p,p'-DDT	62,6	103	29,4	137
PCB 28	2,1	25,7	29,4	80
PCB 52	0,8	26,6	29,4	88
PCB 101	2,1	26,6	29,4	83
PCB 118	4,3	41,6	29,4	127
PCB 153	38,2	72,8	29,4	118
PCB 138	45	85,6	29,4	138
PCB 180	21,9	53,7	29,4	108

Độ thu hồi của các chất (bảng 5) dao động trong khoảng 80 đến 146%. Thông thường, khi phân tích các hóa chất bảo vệ thực vật cơ clo và polyclo biphenyl trong các đối tượng có môi trường mẫu phức tạp

như mẫu sinh vật, mẫu sữa..., thì độ thu hồi này nằm trong giới hạn cho phép [7].

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã tìm ra các điều kiện thực nghiệm thích hợp để xác định các hóa chất bảo vệ thực vật cơ clo nhóm DDT, nhóm HCH và các PCB trong mẫu sữa người:

– Các điều kiện tiến hành sắc ký: dùng hệ thống GC- μ ECD với cột tách HP-5MS, khí mang N₂, nhiệt độ buồng bơm mẫu 285°C, nhiệt độ detector 300°C, chương trình nhiệt độ lò: nhiệt độ đầu cột 90°C, giữ 2 phút; tăng lên 150°C với tốc độ tăng nhiệt 30°C/phút; tăng lên 204°C với tốc độ tăng nhiệt 3°C/phút, giữ 3 phút và tăng lên 280°C với tốc độ tăng nhiệt 8°C/phút, giữ 10 phút.

– Quy trình xử lý mẫu: chiết mẫu qua cột chứa 10 g diatomit - rửa giải chất phân tích ra khỏi cột bằng 200 mL diethyl ete - làm sạch mẫu bằng kỹ thuật chiết pha rắn dùng 2 g florisil - rửa giải chất phân tích ra khỏi cột chiết pha rắn bằng 40 mL n-hexan - loại lipid bằng H₂SO₄ đậm đặc.

*

STUDY ON SIMULTANEOUS DETERMINATION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES AND POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN HUMAN BREAST MILK BY GAS CHROMATOGRAPHY

Thuy Chau To⁽¹⁾, Le Thi Huynh Nhu⁽¹⁾, Nguyen Van Hop⁽²⁾, Hoang Trong Si⁽³⁾

(1) Thu Dau Mot University, (2) Hue University of Sciences,

(3) Hue University of Medicine and Pharmacy

ABSTRACT

A method for determination of organochlorine pesticides (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, p,p'-DDE, o,p'-DDT and p,p'-DDT) and polychlorinated biphenyls (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180) in human breast milk has been proposed. The identification and quantification of these compounds was carried out based on gas chromatography system (GC) with micro-electron capture detector (μ ECD) and fused capillary column (HP-5MS, 30 m length $\times$ 0,25 mm I. D. $\times$ 0,25 mm film thickness). After optimization, the determination method obtained the limits of detection, the relative standard deviations and the recoveries in the range of 0.01 – 0.06 ppb, 0.2 – 7.9% and 80 – 146%, respectively.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Beyer, M. Biziuk, “Comparison of efficiency of different sorbents used during clean-up of extracts for determination of polychlorinated biphenyls and pesticide residues in low-fat food”, *Food Research International*, 43 (2010), pp. 831 - 837.
- [2] Agus Sudaryanto, Tatsuya Kunisue, Natsuko Kajiwara, Hisato Iwata, Tussy A. Adibroto, Phillipus Hartono, Shinsuke Tanabe, “Specific accumulation of organochlorines in human breast milk from Indonesia: Levels, distribution, accumulation kinetics and infant health risk”, *Environmental Pollution*, 139 (2006), pp. 107 - 117.
- [3] Annika Smeds, Pekka Saukko, “Identification and quantification of polychlorinated biphenyls and some endocrine disrupting pesticides in human adipose tissue from Finland”, *Chemosphere*, 44 (2001), pp. 1463 - 1471.
- [4] Ennaceur, N. Gandoura, M. R. Driss, “Distribution of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in human breast milk from various locations in Tunisia: Levels of contamination, influencing factors, and infant risk assessment”, *Environmental Research*, 108 (2008), pp. 86 - 93.
- [5] Minh N. H., Someya M., Minh T. B., Kunisue T., Iwata H., Watanabe M., Tanabe S., Viet P. H., Tuyen B. C., “Persistent organochlorine residues in human breast milk from Hanoi and Hochiminh city, Vietnam: contamination, accumulation kinetics and risk assessment for infants”, *Environmental Pollution*, 129 (2004), pp. 431 - 441.
- [6] Minh T. B., Minh N. H., Kunisue T., Watanabe M., Iwata H., Viet P. H., Hue N. D., Qui V., Tuyen B. C., Tanabe S., “Persistent organic pollutants (POPs) in Vietnamese environment – A review of contamination, fate and toxic potential”, *Annual report of FY 2003*, 2003, Japan.
- [7] Neil T. Crosby, John A. Day, William A. Hardcastle, David G. Holcombe, Ric D. Treble, *Quality in the analytical chemistry laboratory*, 1995, John Wiley & Sons.
- [8] Nguyen Minh Tue, Agus Sudaryanto, Tu Binh Minh, Tomohiko Isobe, Shin Takahashi, Pham Hung Viet, Shinsuke Tanabe, “Accumulation of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardant in breast milk from women living in Vietnamese e-waste recycling sites”, *Science of the Total Environment*, 408 (2010), pp. 2155 – 2162.
- [9] Ulla Rabb, Ursula Preiss, Michael Albrecht, Nabil Shahin, Harun Parlar, Hermann Fromme, “Concentrations of polybrominated diphenyl ethers, organochlorine compounds and nitro musks in mother’s milk from Germany (Bavaria)”, *Chemosphere*, 72 (2008), pp. 87 - 94.