

**BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM  
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN**

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

---



**Đinh Hải Ngọc**

**NGHIÊN CỨU ĐÁNH GIÁ Ô NHIỄM VI NHỰA TRONG MÔI  
TRƯỜNG NƯỚC BIỂN VÙNG VEN BỜ HẢI PHÒNG**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH HÓA HỌC**

*Hà Nội, 2022*

**BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM  
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN**

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



**Đinh Hải Ngọc**

**NGHIÊN CỨU ĐÁNH GIÁ Ô NHIỄM VI NHỰA TRONG MÔI  
TRƯỜNG NƯỚC BIỂN VÙNG VEN BỜ HẢI PHÒNG**

Chuyên ngành: Hóa phân tích  
Mã số: 8440118

**LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH HÓA HỌC**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:  
TS. Dương Thanh Nghị

*Hà Nội, 2022*

**LỜI CAM ĐOAN**

*Tôi xin cam đoan kết quả nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn toàn chịu trách nhiệm.*

*Hải Phòng, ngày 25 tháng 11 năm 2022*

**Người cam đoan**

**Đinh Hải Ngọc**

## Lời cảm ơn

Để hoàn thành được Luận văn cao học này, tôi xin bày tỏ lời cảm ơn sâu sắc tới TS. Dương Thanh Nghị đã trực tiếp định hướng, tận tình hướng dẫn tôi.

Tôi xin trân trọng gửi lời cảm ơn tới ban lãnh đạo cùng các thầy cô giáo Khoa Hóa học, Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã truyền đạt kiến thức và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình học tập và thực hiện luận văn.

Tôi xin cảm ơn Lãnh đạo Viện Tài nguyên và Môi trường biển và cán bộ Phòng Hóa học môi trường biển - Viện Tài nguyên và Môi trường biển đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình học tập và làm nghiên cứu đề tài.

Tôi xin cảm ơn Ban chủ nhiệm đề tài cấp Viện Tài nguyên và Môi trường biển: “Nghiên cứu phương pháp phân tích thành phần hóa học vi nhựa trong môi trường biển Cát Bà”, mã số: TMB.2021.NVCS2; đề tài cấp thành phố Hải Phòng: “Nghiên cứu xây dựng, quản lý và sử dụng bộ mẫu sinh vật biển thuộc quần đảo Cát Bà”, mã số: ĐT.MT.2021.876; Dự án COMPOSE được tài trợ bởi Viện nghiên cứu phát triển Pháp –IRD, Bộ ngoại giao Pháp; đề tài cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam: “Nghiên cứu mức độ ô nhiễm và đề xuất giải pháp quản lý chất thải vi hạt nhựa (microplastics) trong môi trường biển ven bờ Hải Phòng – Quảng Ninh”, mã số: VAST06.02/19.20 đã tạo điều kiện cho tôi tham gia khảo sát thu mẫu, cung cấp các tài liệu và số liệu về vi nhựa để tôi nghiên cứu trong luận văn.

Tôi xin cảm ơn cán bộ Phòng Phân tích thí nghiệm tổng hợp địa lý – Viện Địa lý đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình làm nghiên cứu phổ hồng ngoại FTIR.

Cuối cùng tôi xin bày tỏ lòng biết ơn đến Gia đình, người thân, bạn bè và đồng nghiệp đã giúp đỡ và động viên, tạo điều kiện cho tôi hoàn thành luận văn này./.

**Học viên**

**Đinh Hải Ngọc**

## Mục lục

LỜI CAM ĐOAN .....	i
Lời cảm ơn .....	ii
Mục lục.....	iii
Danh mục các ký hiệu và chữ viết tắt .....	vi
Danh mục các bảng .....	viii
Danh mục các hình vẽ, đồ thị.....	ix
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU .....	3
1.1. TỔNG QUAN VỀ VI NHỰA.....	3
1.1.1. Định nghĩa.....	3
1.1.2. Nguồn gốc và phân loại vi nhựa .....	5
1.1.3. Ảnh hưởng của vi nhựa đến môi trường biển .....	7
1.1.4. Tình hình nghiên cứu vi nhựa trên thế giới và tại Việt Nam.....	9
1.1.4.1. Tình hình nghiên cứu vi nhựa trên thế giới.....	9
1.1.4.2. Tình hình nghiên cứu vi nhựa tại Việt Nam .....	10
1.1.5. Đặc điểm điều kiện tự nhiên khu vực nghiên cứu .....	11
1.1.5.1. Vị trí địa lý .....	11
1.1.5.2. Điều kiện kinh tế - xã hội.....	11
1.1.5.3. Hiện trạng chất lượng môi trường.....	12
1.2. TỔNG QUAN VỀ CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH VI NHỰA.....	12
1.2.1. Phương pháp thu mẫu vi nhựa .....	12
1.2.2. Phương pháp phân tích mẫu trong phòng thí nghiệm.....	14
1.2.2.1. Phương pháp sử dụng sàng .....	14
1.2.2.2. Phương pháp lọc.....	14
1.2.2.3. Phương pháp phân tách tỷ trọng .....	15

1.2.2.4. Phương pháp phân hủy hóa học .....	15
1.2.3. Phương pháp định lượng vi nhựa .....	17
1.2.3.1. Phương pháp quang học .....	17
1.2.3.2. Phương pháp quang phổ hồng ngoại .....	18
1.2.3.2. Phương pháp quang phổ Raman .....	20
1.2.3.3. Phương pháp kính hiển vi quét điện tử (SEM) .....	22
1.2.3.4. Phương pháp nhiệt phân sắc ký khí khối phổ .....	23
1.2.3.5. Đánh giá chung về các phương pháp .....	25
<b>CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....</b>	<b>28</b>
<b>2.1. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU .....</b>	<b>28</b>
2.1.1. Đối tượng nghiên cứu .....	28
2.1.2. Phạm vi nghiên cứu .....	28
<b>2.2. NGUYÊN VẬT LIỆU .....</b>	<b>29</b>
2.2.1. Hóa chất, chất chuẩn .....	29
2.2.1.1. Chất chuẩn .....	29
2.2.2. Dụng cụ, thiết bị .....	30
2.2.2.1. Thiết bị .....	30
2.2.2.2. Dụng cụ .....	31
<b>2.3. NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....</b>	<b>31</b>
2.3.1. Thực nghiệm về độ thu hồi vi nhựa .....	32
2.3.2. Đánh giá hiện trạng vi nhựa trong môi trường nước biển vùng ven bờ Hải Phòng .....	34
<b>CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU .....</b>	<b>38</b>
<b>3.1. THỰC NGHIỆM ĐỘ THU HỒI VI NHỰA .....</b>	<b>38</b>
3.1.1. Thực nghiệm mẫu nước sạch .....	38
3.1.2. Thực nghiệm mẫu nước (ngọt, lợ, mặn) .....	39
3.1.3. Thực nghiệm quy trình .....	43

3.2. HIỆN TRẠNG VI NHỰA TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BIÊN VÙNG VEN BỜ HẢI PHÒNG .....	47
3.2.1. Hiện trạng vi nhựa.....	47
3.2.2. Kích thước, màu sắc vi nhựa.....	52
3.2.3. Thành phần hóa học vi nhựa .....	54
KẾT LUẬN VÀ KHUYẾN NGHỊ .....	58
KẾT LUẬN.....	58
KHUYẾN NGHỊ.....	59
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	60
PHỤ LỤC.....	72

### Danh mục các ký hiệu và chữ viết tắt

<b>Từ viết tắt</b>	<b>Tên đầy đủ</b>	<b>Ý nghĩa</b>
PE	Polyethylene	Nhựa Polyethylene
PP	Polypropylene	Nhựa Polypropylene
PS	Polystyrene	Nhựa Polystyrene
PET	Polyethylene terephthalate	Nhựa Polyethylene terephthalate
PVC	Polyvinyl chloride	Nhựa Polyvinyl chloride
LDPE	Low density polyethylene	Nhựa Low density polyethylene
HDPE	High density polyethylene	Nhựa High density polyethylene
SBR	Cao su styren-butadien	Nhựa Cao su styren-butadien
EPR	Ethylene Propylene	Nhựa Ethylene Propylene
PBT	Poly butylene terephthalate	Nhựa Poly butylene terephthalate
PUR	Polyurethane	Nhựa Polyurethane
BPA	Bisphenol A	Chất ô nhiễm Bisphenol A
NP	Nonylphenol	Chất ô nhiễm Nonylphenol
BFR	Brominated flame retardants	Chất ô nhiễm Brominated flame retardants
SEM-EDS	Scanning electron microscopy - Energy dispersive X-ray spectroscopy	Kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết nối phổ tán xạ năng lượng tia X
Pyr-GC-MS	Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass spectrometry	Thiết bị nhiệt phân nối sắc ký khí và quang phổ phổ khối
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy	Thiết bị quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
ATR-FTIR	Attenuated total reflectance - Fourier-transform infrared spectroscopy	Thiết bị đo phản xạ toàn phần suy giảm kết nối



		quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
D	Mingxiao Di	
MJ	Julie Masura	
MA	Áron Móri	
S	Emilie Strady	

**Danh mục các bảng**

Bảng 1.1. Các loại nhựa chủ yếu có mặt trong môi trường biển [4].....	3
Bảng 1.2. Danh sách các loại nhựa được sản xuất phổ biến nhất và các chất phụ gia nhựa liên quan của chúng [26] .....	7
Bảng 1.3. Tổng hợp các muối khác nhau sử dụng trong phân tách vi nhựa...	17
Bảng 1.4. Độ hấp thụ phổ IR và Raman đối với một số hợp chất .....	20
Bảng 1.5. Đánh giá các phương pháp phân tích định tính/định lượng vi nhựa .....	25
Bảng 2.1. Tọa độ khu vực nghiên cứu .....	28
Bảng 2.2. Nhựa chuẩn được sử dụng .....	29
Bảng 2.3. Các quy trình phân tích thực nghiệm.....	33
Bảng 3.1 Kết quả hiện trạng vi nhựa trong môi trường nước ven bờ Hải Phòng .....	47
Bảng 3.2. Vi nhựa trong môi trường nước mặt trên thế giới .....	50
Bảng 3.3. Kết quả phân tích thành phần hóa học vi nhựa bằng ATR - FTIR	56

## **Danh mục các hình vẽ, đồ thị**

Hình 1.1. Phân loại và kích cỡ rác thải nhựa [15].....	5
Hình 1.2. Nguồn phát sinh và sự tồn tại vi nhựa [17].....	5
Hình 1.3. Sự hấp thụ vi nhựa trong môi trường biển từ các loài sinh vật [23].	6
Hình 1.4. Các cơ quan trong cơ thể cá bị ảnh hưởng khi nuốt phải vi nhựa ....	9
Hình 1.5. Các công bố trên thế giới về vi nhựa giai đoạn 2004 – 2020 .....	11
Hình 1.6. Thiết bị thu mẫu vi nhựa trong môi trường nước .....	14
Hình 1.7. Sàng kim loại trong phân tích vi nhựa .....	15
Hình 1.8. Kính hiển vi soi nổi Lieca S9i.....	18
Hình 1.9. Sơ đồ cấu tạo và hoạt động phổ hồng ngoại IR .....	19
Hình 1.10. Thiết bị kính hiển vi quang phổ hồng ngoại FTIR .....	19
Hình 1.11. Quá trình tán xạ năng lượng trong tán xạ Raman .....	21
Hình 1.12. Raman Hệ đo kính hiển vi Raman Xplora One .....	21
Hình 1.13. Cấu tạo Kính hiển vi điện tử quét (SEM) .....	22
Hình 1.14. Ảnh chụp bề mặt và xác định thành phần nguyên tố vi nhựa.....	23
Hình 1.15. Thiết bị Pyr-GC-MS.....	24
Hình 1.16. Ảnh phổ phân tích thành phần hóa học lưới đánh cá.....	24
Hình 2.1. Sơ đồ vị trí các trạm khảo sát.....	29
Hình 2.2. Các nhựa chuẩn sử dụng thực nghiệm (a-PS, b-PVC, c-PET, d-PE) .....	30
Hình 2.3. Thiết bị kính hiển vi và quang phổ hồng ngoại ATR-FTIR .....	34
Hình 2.4. Các bước thực hiện trong phân tích thành phần hóa học.....	35
Hình 3.1. Kết quả độ thu hồi vi nhựa trong mẫu nước sạch .....	38
Hình 3.2. Ảnh phân tích mẫu theo phương pháp Mingxiao Di .....	40
Hình 3.3. Ảnh phân tích mẫu theo phương pháp Julie Masura .....	41
Hình 3.4. Ảnh phân tích mẫu theo phương pháp Emilie Strady .....	42
Hình 3.5. Kết quả thu hồi vi nhựa trong các mẫu nước ngọt, lợ và mặn.....	43

Hình 3.6. Quy trình phân tích vi nhựa trong môi trường nước biển.....	45
Hình 3.7. Kết quả độ thu hồi phương pháp Strady sau khi thay đổi.....	46
Hình 3.8. Phân bố vi nhựa dạng mảnh – sợi .....	49
Hình 3.9. Hiện trạng mật độ vi nhựa khu vực nghiên cứu.....	50
Hình 3.10. Ảnh vi nhựa dạng sợi qua kính hiển vi .....	52
Hình 3.11. Ảnh vi nhựa dạng mảnh qua kính hiển vi .....	53
Hình 3.12. Sơ đồ phân bố vi nhựa theo màu sắc.....	53
Hình 3.13. Phân bố vi nhựa theo các khoảng kích thước dạng mảnh – sợi....	54
Hình 3.14. Kết quả phân tích phổ FTIR.....	55
Hình 3.15. Bản đồ phân bố các loại nhựa trong môi trường nước ven bờ Hải Phòng.....	57

## MỞ ĐẦU

### 1. Lý do chọn đề tài

Nghiên cứu về vi nhựa được quan tâm nhiều năm trở lại đây, có nhiều phương pháp định tính, định lượng vi nhựa trong môi trường nước đến nay vẫn chưa thống nhất với nhiều quy trình phân tích khác nhau dẫn đến chưa đồng bộ hóa kết quả số liệu. Nghiên cứu định lượng vi nhựa là bước đầu tiên đánh giá được sự có mặt của chúng trong môi trường về hình dáng, kích thước sẽ giúp chúng ta nhìn vi nhựa như là một chất ô nhiễm và từ đó hướng tới những nghiên cứu khoa học tiếp theo về các ảnh hưởng của vi nhựa đến môi trường và có thể là con người.

Nhựa (plastics) là một vật liệu được sử dụng phổ biến trong đời sống của chúng ta. Với sự phát triển của khoa học kỹ thuật, các sản phẩm nhựa được sản xuất với giá thành rẻ có độ bền cao và ứng dụng trong nhiều ngành khác nhau với từng mục đích sử dụng. Tuy nhiên, nhựa là một chất thải có tốc độ phân hủy rất chậm, những mảnh rác thải nhựa lớn sẽ bị phân nhỏ dưới các tác động cơ học thành các hạt nhựa nhỏ có kích thước dưới 5 mm và phải mất hàng trăm năm, thậm chí hàng nghìn năm để một mảnh rác thải nhựa có thể phân hủy trong điều kiện tự nhiên. Có hai nguồn cung cấp vi nhựa trong môi trường hiện nay, (i) là những vi nhựa được sản xuất với kích thước nhỏ (được gọi là primary microplastics) và (ii) là những mảnh, sợi, hạt nhựa được hình thành từ các quá trình phân hủy những vật liệu nhựa cỡ lớn (được gọi là secondary microplastics). Bởi nhiều nguyên nhân (do tự nhiên và con người) vi nhựa được vận chuyển đến môi trường nước và theo dòng chảy các sông, hồ, kênh ra ngoài phía biển.

Hải Phòng là một thành phố ven biển với nhiều hệ thống sông và cửa sông với nhiều hoạt động kinh tế, xã hội. Những hoạt động từ các nhà máy thuộc các khu công nghiệp, cảng biển, du lịch, nuôi trồng thủy sản (lồng bè) đã thải ra môi trường một lượng lớn rác thải trong đó có rác thải nhựa gây mất mỹ quan đối với các khu du lịch; ngoài ra nhựa tiềm ẩn các chất độc gây ảnh hưởng đến môi trường hệ sinh thái, các loài sinh vật biển.

Do đó, việc thực hiện nghiên cứu đề tài: ***“Nghiên cứu đánh giá ô nhiễm vi nhựa trong môi trường nước biển vùng ven bờ Hải Phòng”*** sẽ góp phần

làm tăng thêm sự hiểu biết về vi nhựa, các số liệu hiện trạng vi nhựa tại khu vực biển vùng ven bờ Hải Phòng.

## 2. Mục tiêu nghiên cứu

Xây dựng quy trình phân tích dựa vào kết quả đánh giá độ thu hồi của các quy trình phân tích vi nhựa trong môi trường nước.

Đánh giá hiện trạng vi nhựa trong môi trường nước biển ven bờ tại khu vực nghiên cứu.

## 3. Mục đích của nghiên cứu

### - Ý nghĩa khoa học

Nghiên cứu phát triển một quy trình phương pháp phân tích vi nhựa trong môi trường nước (ngọt, lợ, mặn).

Góp phần bổ sung dữ liệu về hiện trạng vi nhựa trong môi trường nước biển ven bờ Hải Phòng.

### - Những điểm mới của luận văn

Đưa ra quy trình phân tích vi nhựa trong môi trường nước biển ven bờ tách chiết vi nhựa đơn giản nhưng hiệu quả cao.

Áp dụng quang phổ hồng ngoại FTIR trong phân tích thành phần hóa học vi nhựa, đánh giá phân loại chính xác các loại nhựa.


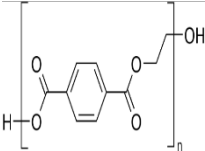

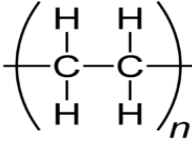

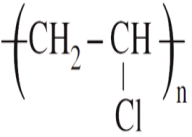

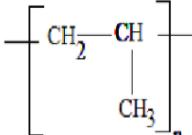
## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU


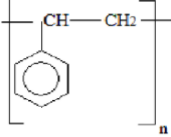

### 1.1. TỔNG QUAN VỀ VI NHỰA

#### 1.1.1. Định nghĩa

Nhựa (plastics) là một vật liệu hữu cơ tổng hợp hoặc bán tổng hợp từ các nguyên tố cacbon (C), hydro (H), nitơ (N) clo (Cl) và lưu huỳnh (S) [1]. Nhựa thường là các polymer có tỷ trọng phân tử cao và có thể chứa nhiều các chất phụ gia khác nhau để cải thiện các đặc tính của nhựa như: tính bền, dẻo, không thấm nước và giá thành thấp nên được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp, nông nghiệp, y tế,... [2, 3]. Các loại nhựa được tổng hợp nhiều nhất polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), polyethylene terephthalate (PET), polyvinyl chloride (PVC), polyethylene tỷ trọng thấp (LDPE) và polyethylene tỷ trọng cao (HDPE).

*Bảng 1.1. Các loại nhựa chủ yếu có mặt trong môi trường biển [4]*

Loại nhựa	Ký hiệu	Khối lượng riêng (g/cm <sup>3</sup> )	Công thức hóa học	Các sản phẩm chính
Polyethylene Terephthalate		1,37	$(C_{10}H_8O_4)_n$ 	Nước ngọt, nước, nước trái cây và chai bia
High and Low density polyethylene		0,91 – 0,94	$(C_2H_4)_n$ 	Bình sữa, chai nước trái cây; thuốc tây, chất tẩy rửa; hộp đựng bơ và sữa chua
Polyvinyl chloride		1,37	$(C_2H_3Cl)_n$ 	Chất tẩy rửa cửa sổ và chai chất tẩy rửa, chai dầu gội, chai dầu ăn, bao bì thực phẩm rõ ràng, thiết bị y tế.
Polypropylene		0,85 – 0,93	$(C_3H_6)_n$ 	Túi nhựa, lưới, ống hút, dây cáp.

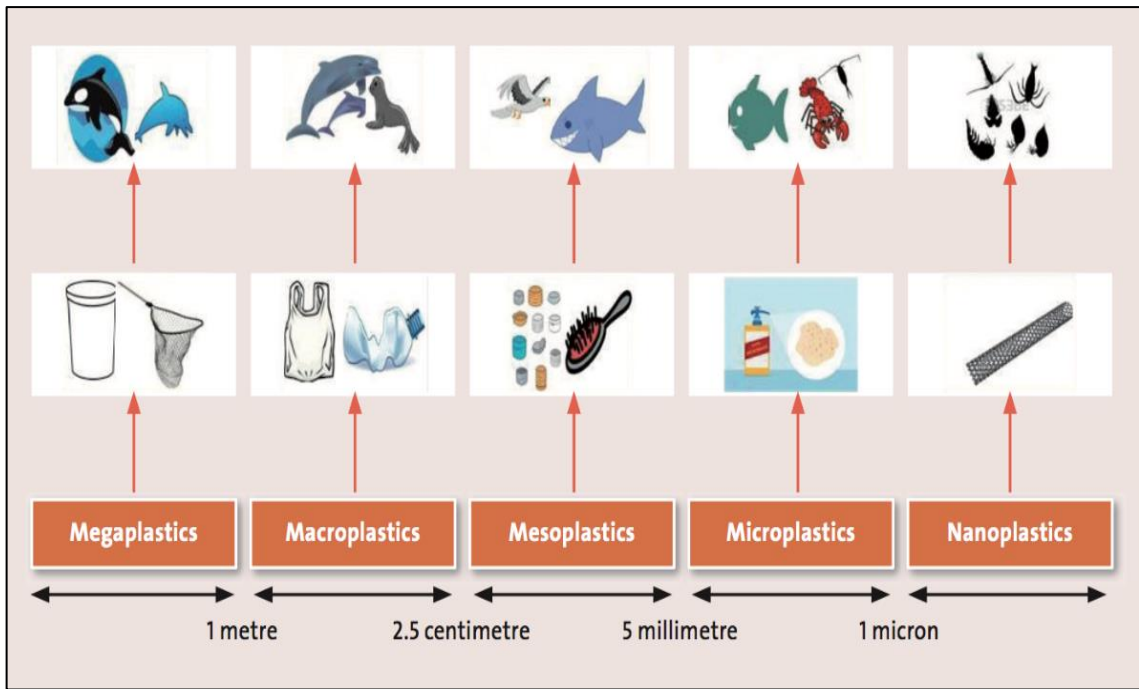
Loại nhựa	Ký hiệu	Khối lượng riêng (g/cm <sup>3</sup> )	Công thức hóa học	Các sản phẩm chính
Polystyrene		1,05	$(C_8H_8)_n$ 	Dây thùng, lưới.
Các loại khác				Đĩa và cốc dùng một lần, khay thịt, thùng trứng, hộp đựng.

Ô nhiễm rác thải nhựa là sự tích lũy vật liệu nhựa (chai lọ nhựa, túi nilon, cốc nhựa,...) trong môi trường gây ảnh hưởng xấu đến môi trường sinh sống của động vật và con người [5]. Ước tính có khoảng 275 tấn rác thải nhựa đang có trong các đại dương [6]; Theo Tổ chức môi trường Liên hợp quốc (UNEP, 2005, 2009), rác thải đại dương là bất kỳ các vật liệu rắn nào khó phân hủy, được hình thành qua sản xuất hoặc chế biến rồi bị loại bỏ, thải bỏ vào môi trường biển và ven biển. Rác thải đại dương bao gồm các vật, đồ dùng được con người chế tạo hoặc sử dụng rồi thải bỏ ra sông, ra biển hoặc bãi biển. Rác thải đại dương có nguồn gốc từ nhiều nguồn và gây ra một loạt các tác động môi trường, kinh tế, an toàn, sức khỏe và văn hóa [2].

Nghiên cứu về vi nhựa (microplastics – MP) đã được thực từ những năm 1970 trong môi trường biển [7–9] và có trong cơ thể động vật biển [10] tuy nhiên chưa có một khái niệm chính xác về vi nhựa lúc đó. Năm 2004, thuật ngữ “vi nhựa” được Richard C. Thompson sử dụng như một định nghĩa về rác thải nhựa kích thước nhỏ [11].

Chất ô nhiễm vi nhựa được định nghĩa bởi nhiều nhà nghiên cứu khoa học khác nhau: theo Cơ quan Khí quyển và Đại dương Quốc gia Hoa Kỳ (NOAA) vi nhựa được định nghĩa là các mảnh của bất kỳ loại nhựa nào có chiều dài nhỏ hơn 5mm [12]; Christopher Blair Crawford định nghĩa vi nhựa là những mẫu nhựa nhỏ, mảnh nhựa nhỏ có kích thước khác nhau và gây ra ô nhiễm môi trường [13]; Murray R. Gregory cho rằng chất ô nhiễm vi nhựa là các mảnh nhựa có hình dạng sợi, mảnh, hạt,..., kích thước nhỏ khó quan sát bằng mắt thường có khoảng kích thước đường kính khoảng 60 – 100µm [14].

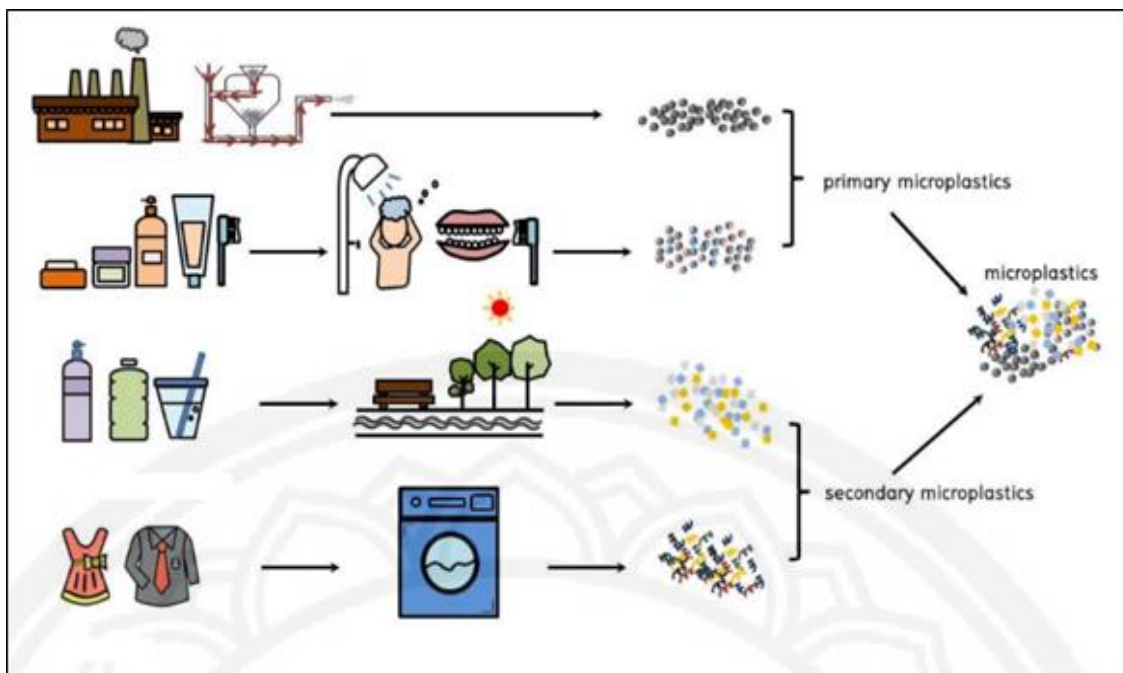




Hình 1.1. Phân loại và kích cỡ rác thải nhựa [15]

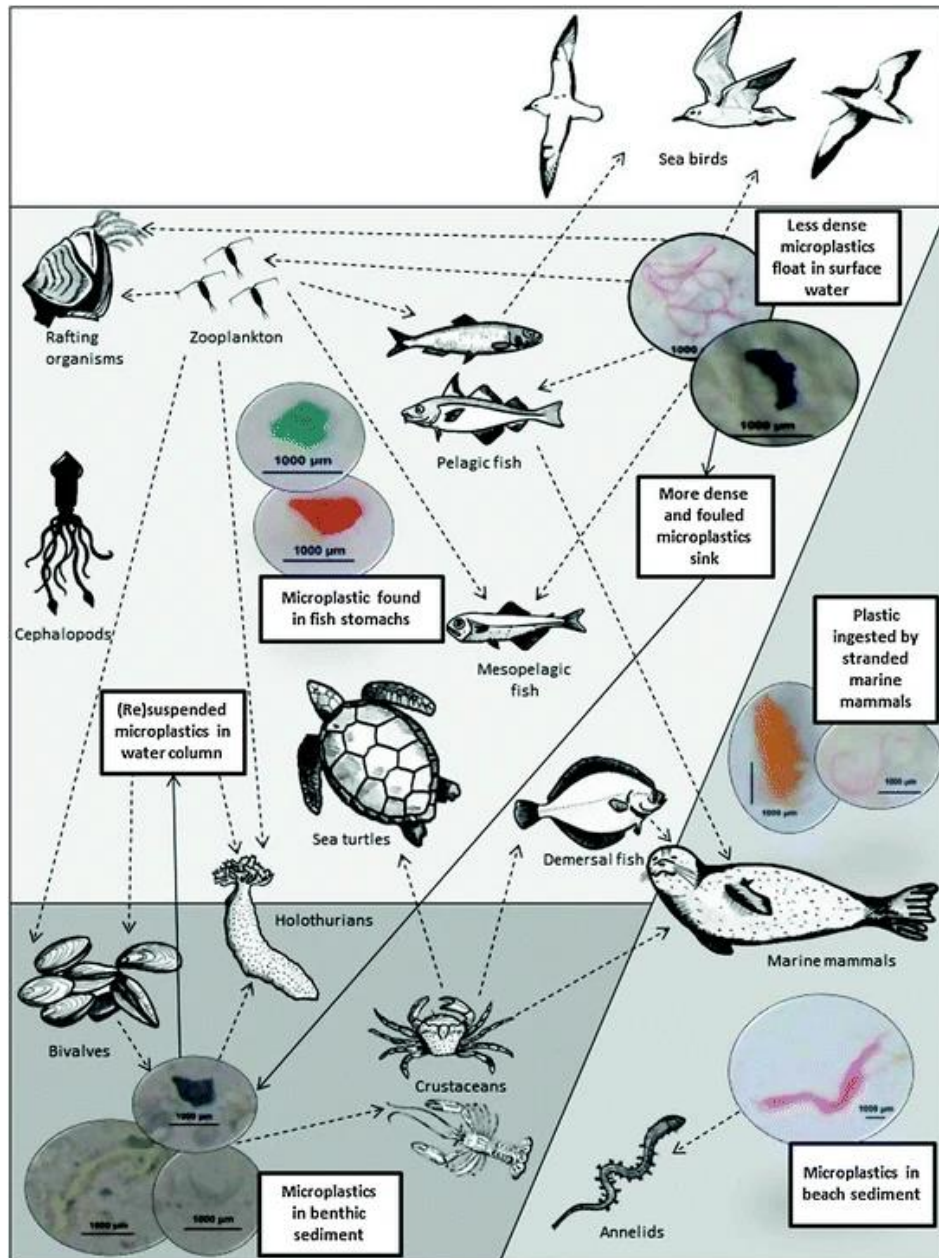
### 1.1.2. Nguồn gốc và phân loại vi nhựa

Vi nhựa (microplastics - MP) trong môi trường hiện nay tồn tại ở 2 nhóm chính: nhóm sơ cấp (primary microplastics) và nhóm thứ cấp (secondary microplastics) [4, 16]. Về hình dạng có thể phân loại vi nhựa thành 5 loại: các mảnh (hạt cứng, răng cưa), hạt siêu nhỏ (hạt cứng, tròn), sợi (sợi nhựa đồng nhất dạng sợi hoặc mỏng), màng (nhựa mỏng), bọt (vật liệu dạng xốp) [1].



Hình 1.2. Nguồn phát sinh và sự tồn tại vi nhựa [17]

Nhóm vi nhựa sơ cấp có nguồn gốc chính trong các sản phẩm chăm sóc sắc đẹp, y tế và ngành dệt may [18], có khoảng 90% vi nhựa được tìm thấy trong mỹ phẩm là PE và một số được làm từ PP, PE PET và nylon [19]. Các màng phim nhựa được sử dụng trong bảo quản các thiết bị y tế là một nguồn phát sinh MP không nhỏ, hoạt động cắt, xé vải trong ngành dệt may hay hoạt động giặt giữ quần áo phát sinh lượng vi nhựa sơ cấp và thứ cấp [20].



Hình 1.3. Sự hấp thụ vi nhựa trong môi trường biển từ các loài sinh vật [21]

Nhóm vi nhựa thứ cấp có nguồn gốc từ những vật liệu nhựa kích thước lớn (>5mm) do các tác động của con người hoặc các quá trình của tự nhiên làm cho vật liệu nhựa lớn bị phân hủy thành các mảnh, sợi, hạt nhựa có kích thước

nhỏ hoặc siêu nhỏ [16]. Các quá trình phân hủy oxy hóa nhiệt, phân hủy cơ học, thủy phân và các hoạt động của vi sinh vật trong môi trường tự nhiên góp phần làm tăng quá trình phân hủy nhựa thành vi nhựa thứ cấp [22]; nhiệt độ và hàm lượng oxy trong nước có thể gây ảnh hưởng đến quá trình phân hủy quang học của nhựa [4]. Bên cạnh các quá trình phân hủy, sự mài mòn vật lý của sóng biển là một nguyên nhân hình thành vi nhựa thứ cấp từ các mảnh nhựa lớn trong đại dương [22].

Nhựa trong môi trường biển và đại dương hiện nay có nguồn gốc chính từ đất liền và được vận chuyển từ các dòng nước, gió, hệ thống thoát nước hoặc các hoạt động của con người. Ước tính rằng khoảng 80% vi nhựa trong các đại dương có nguồn gốc từ đất liền, 18% có nguồn gốc từ các ngành nuôi trồng thủy sản hoặc đánh bắt cá [4, 20]; vi nhựa đã xuất hiện trong hệ thống nước ngọt từ các quá trình cấp nước cho các nhà máy xử lý nước thải, từ bùn thải vào đất nông nghiệp, hầu hết các nhà máy xử lý nước thải hiện tại không có thiết kế nào để loại bỏ hoàn toàn microplastics [19].

### 1.1.3. Ảnh hưởng của vi nhựa đến môi trường biển

Trong quá trình sản xuất, một lượng hóa chất phụ gia được bổ sung trộn lẫn cùng các polyme nhằm nâng cao đặc tính của nhựa (Bảng 1.2). BFR đa phần dùng trong sản xuất các loại nhựa ABS, PS với mục đích làm tăng khả năng chịu lửa và dễ cháy; phthalates trong sản xuất nhựa PVC để làm tăng độ dẻo của chúng [23]; tương tự như phthalates, BPA, NA được sử dụng như một loại chất độn để làm tăng độ dẻo hoặc chịu lửa của nhựa; chất chống oxy hóa giúp ngăn ngừa sự lão hóa của nhựa và làm chậm quá trình oxy hóa trong môi trường [24–26]. Với sự phát triển nhanh trong ngành công nghiệp nhựa trên toàn cầu các hóa chất phụ gia được sử dụng rộng rãi và đa dạng dẫn tới sự ô nhiễm các chất phụ gia nhựa trong môi trường biển toàn thế giới.

*Bảng 1.2. Các loại phụ gia, chất độc hại trong một số loại nhựa [27]*

<b>Loại nhựa</b>	<b>Các loại phụ gia</b>	<b>Các chất độc hại</b>
PP	Chất oxy hóa, chất chống cháy	BPA, Octylphenol, NP BFR, Axit boric, Tris (2-chloroethyl)phosphate

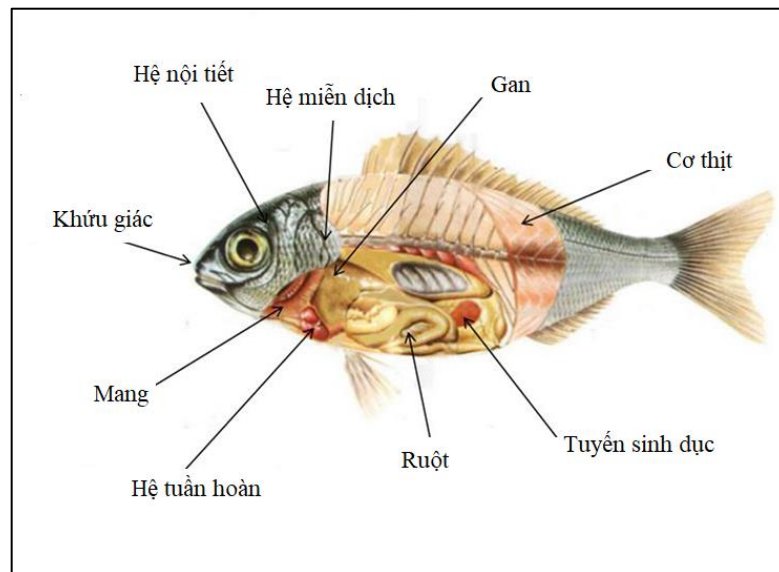
<b>Loại nhựa</b>	<b>Các loại phụ gia</b>	<b>Các chất độc hại</b>
HDPE	Chất oxy hóa, chất chống cháy	BPA, Octylphenol, NP BFR, Axit boric, Tris (2-chloroethyl)phosphate
LDPE	Chất oxy hóa, chất chống cháy	BPA, Octylphenol, NP BFR, Axit boric, Tris (2-chloroethyl)phosphate
PVC	Chất hóa dẻo, chất ổn định	Phthalate, BPA, NP
PUR	Chất chống cháy	BFR, Axit boric, Tris (2-chloroethyl)phosphate

Sự tồn tại của các mảnh nhựa trong môi trường gây tích lũy các chất độc BFR, BPA, NA, Phthalate, ..., có thể gây ảnh hưởng trực tiếp đến các cơ quan nội tiết trong cơ thể của các loài động vật biển ăn phải nhựa và con người khi ăn hải sản.

Tác động đầu tiên của các mảnh nhựa cỡ lớn là sự có mặt của chúng tại các bãi biển, khu du lịch, bãi tắm, ..., làm mất mỹ quan và gây ảnh hưởng đến du lịch và kinh tế biển (ví dụ như nuôi trồng thủy sản, đánh bắt thủy sản). Thêm vào đó vi nhựa có thể chứa những chất phụ gia nhựa vận chuyển trong môi trường biển gây tích lũy các chất độc hại cho chất lượng nước biển [28]. Việc có mặt trong môi trường nước biển thời gian dài khiến các mảnh nhựa cỡ nhỏ và vi nhựa tích lũy, hấp thụ và di chuyển các chất ô nhiễm từ các sản phẩm nhựa cỡ lớn phân hủy ra ngoài môi trường như các chất hữu cơ bền khó phân hủy (POPs) như hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs), biphenyls polychlorin hóa (PCBs) và dichlorodiphenyltrichloroethane (DDTs). Sự tích lũy các chất độc trong nhựa không chỉ gây ảnh hưởng đến chất lượng môi trường mà ảnh hưởng đến các sinh vật biển khi ăn phải chúng: nghiên cứu của Ludovic Hermabessiere và cs, 2017 về ảnh hưởng của các chất phụ gia nhựa đến chất lượng môi trường nước biển và các loài sinh vật biển [27].

Những mảnh vi nhựa tồn tại dai dẳng trong hệ sinh thái biển và do bản chất hạt có kích thước micromet vì vậy những mảnh này bị nhầm lẫn là thức ăn và được một loạt các sinh vật biển ăn vào bao gồm san hô, thực vật phù du, động vật phù du, nhím biển, tôm hùm, cá, v.v. (Hình 1.3). Tác động của vi nhựa

đối với quần thể sinh vật biển là một vấn đề đáng quan tâm vì nó dẫn đến sự cuốn vào và ăn vào có thể gây chết sinh vật biển. Các mảnh vi nhựa chủ yếu đến từ nguồn trên cạn và do đó các hệ sinh thái ven biển bao gồm các rạn san hô đang bị đe dọa lớn do ô nhiễm vi nhựa. San hô tồn tại trong mối quan hệ cộng sinh với tảo đơn bào có trong các mô của khoang san hô. Liên kết tảo là một nguồn năng lượng thông qua quá trình quang hợp. Ngoài ra, san hô thu được năng lượng bằng cách ăn sinh vật phù du để thu nhận các chất dinh dưỡng quan trọng cần thiết cho sự tăng trưởng, phát triển và sinh sản của chúng [15].



Hình 1.4. Các cơ quan trong cơ thể cá bị ảnh hưởng khi nuốt phải vi nhựa

Việc ăn phải vi nhựa của các loài sống dưới nước hay trên cạn có nguy cơ ảnh hưởng đến sức khỏe cao với nhiều tác động độc hại khác. Hơn nữa, việc tiêu thụ thức ăn từ biển trên khắp thế giới tạo điều kiện thuận lợi cho vi nhựa xâm nhập vào chuỗi thức ăn của con người; dẫn đến cơ thể con người có thể bị suy giảm một số chức năng sức khỏe và mắc một số bệnh như ung thư, rối loạn tinh thần, suy giảm phản ứng miễn dịch, v.v. có liên quan đến sự xâm nhập của vi nhựa vào người [29].

#### 1.1.4. Tình hình nghiên cứu vi nhựa trên thế giới và tại Việt Nam

##### 1.1.4.1. Tình hình nghiên cứu vi nhựa trên thế giới

Nghiên cứu về vi nhựa trên thế giới vẫn rất mới mẻ, đa dạng và rất phong phú. Những nghiên cứu cơ bản ban đầu từ những 70 thế kỷ XX với các tác giả như: “*Polystyrene spherules in coastal waters*” và “*Plastics on the Sargasso sea surface*” của **E.J. Carpenter** (1972) [7, 30]; “*A study of degradation of low*

*density polyethylene under natural weathering conditions*” **G. Akay** (1980) [31]; “*The incidence and characteristics of plastic particles ingested by seabirds*” **Peter G. Ryan** (1987) [10]; “*Colour- and form-dependent loss of plastic micro-debris from the North Pacific Ocean* ” **David G. Shaw** (1994) [32]; “*Plastic ‘scrubbers’ in hand cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified*” **Murray R. Gregory** (1996) [33]; “*Sampling of plastic pellets by two types of neuston net and plastic pollution in the sea*” **H. Ogi** (1999) [34] chưa được đánh giá cao hoặc chưa được sự quan tâm của thế giới. Năm 2004, R.C. Thompson đã lần đầu tiên dùng thuật ngữ “*vi nhựa*” mô tả những mảnh nhựa có kích thước nhỏ trong đại dương và khởi đầu cho hàng loạt các nghiên cứu về vi nhựa [11].

Trong giai đoạn từ năm 2004 đến 2010 chỉ có khoảng 70 bài báo công bố liên quan đến vi nhựa nhưng con số này tăng nhanh từ năm 2011 đến 2017 lên 939 bài báo được công bố và tăng mạnh mẽ từ năm 2018 – 2020 khoảng 2335 bài báo liên quan đến vi nhựa trong môi trường biển (Hình 1.5) [35]. Từ tháng 1 năm 2014 đến tháng 5 năm 2021, các nghiên cứu vi nhựa trong môi trường nước được thực hiện chủ yếu là Trung Quốc (619 nghiên cứu), Nhật Bản (126 nghiên cứu), Ấn Độ (52 nghiên cứu) [36] (Xem hình 1.5).

#### 1.1.4.2. Tình hình nghiên cứu vi nhựa tại Việt Nam

Nghiên cứu về vi nhựa tại Việt Nam hiện nay còn nhiều hạn chế, bởi lẽ vấn đề ô nhiễm rác thải nhựa đại dương mới được quan tâm trong những năm trở lại đây, ngoài ra vấn đề trang thiết bị hiện đại trong phân tích đòi hỏi nguồn kinh phí lớn.

Tại Việt Nam, nghiên cứu về vi nhựa chưa nhiều, phần lớn các nghiên cứu là sự hợp tác giữa các tổ chức nước ngoài được tài trợ về kinh phí, thiết bị và hướng dẫn chuyên môn như Dự án COMPOSE – “Xây dựng hệ thống quan sát chất thải nhựa trong xã hội và môi trường” do Đại sứ quán Pháp tại Việt Nam với mục tiêu xây dựng các trạm quan trắc nhựa tại Việt Nam và đã có nhiều kết quả công bố như: xây dựng quy trình phân tích và xác định vi nhựa đến hình thái [37]. Các nghiên cứu phát triển của các nhà khoa học Việt Nam như: nghiên cứu đánh giá ô nhiễm macroplastics và microplastics tại sông Sài Gòn, Việt Nam [38]; ô nhiễm vi nhựa kênh thoát nước tại Đà Nẵng [39]; vi nhựa trong nước trong các vịnh và khu vực cửa sông Hải Phòng – Quảng Ninh





nghiệp – xây dựng chiếm 49,73% với giá trị 137,573 tỷ đồng, các ngành dịch vụ chiếm 39,51% với giá trị 109,320 tỷ đồng. Về thủy sản, sản lượng nuôi trồng đại 73,37 nghìn tấn với tổng diện tích nuôi trồng hơn 11 nghìn ha; sản lượng khai thác đạt 109,34 nghìn tấn với hơn 1738 tàu thuyền đánh bắt. Với 12 khu công nghiệp đã đi vào hoạt động, sản phẩm công nghiệp chủ yếu là các ngành khai khoáng, chế biến – chế tạo, sản xuất và xử lý rác thải – nước thải; sản lượng vật liệu nhựa (64,525 tấn), quạt điện (262,288 cái), điện thoại 12,134,040 cái), máy giặt (1,401,740 cái) và đóng mới 60 tàu các loại [44, 45].

### 1.1.5.3. Hiện trạng chất lượng môi trường

Với số lượng dân cư đông và mật độ dân số cao cùng với sự phát triển kinh tế nhanh, cùng với các hoạt động đô thị hóa khu vực ven bờ Hải Phòng gây ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng môi trường khu vực Đông Bắc Đồ Sơn, Tây Đồ Sơn và khu vực ven bờ biển Cát Hải với các giá trị các thông số chất rắn lơ lửng, chất hữu cơ, chất dinh dưỡng, dầu mỡ khoáng, coliform, Fe đang tăng lên, vượt quá giá trị giới hạn cho phép theo QCVN 10-MT:2015/BTNMT. Kết quả từ nghiên cứu của Lê Văn Nam và cs, 2020 chỉ vùng ven bờ Hải Phòng tiếp nhận lượng lớn nước thải từ vùng cửa sông Bạch Đằng với nguồn sinh hoạt chiếm 41,31%; chăn nuôi 30,27%; công nghiệp 13,5% và nuôi thủy sản 2,27% [46]. Sử dụng chỉ số ô nhiễm WQI đánh giá ô nhiễm chất lượng nước Lê Văn Nam và cs, 2021 đưa ra kết luận các khu vực cửa sông Bạch Đằng, cửa sông Lạch Tray, cửa sông Văn Úc và cửa sông Thái Bình đều có chất lượng nước ở mức rất xấu lúc nước ròng (WQI từ 19 đến 22) và mức xấu lúc nước lớn (WQI từ 43 đến 45). Vùng biển Cát Bà có chất lượng nước ở mức tốt và rất tốt (WQI từ 75 đến 99) [47].

## 1.2. TỔNG QUAN VỀ CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH VI NHỰA

Để xác định vi nhựa trong môi trường nước việc đầu tiên là thu thập vi nhựa, thứ hai là xử lý – phân tách vi nhựa và cuối cùng là định tính/định lượng vi nhựa. Với từng bước có thể sử dụng các phương pháp khác nhau để thực hiện nhưng vẫn đảm bảo được mục đích cần đạt được ở từng bước.

### 1.2.1. Phương pháp thu mẫu vi nhựa

Đánh giá vi nhựa trong môi trường biển được thực hiện nhiều trên thế giới. Quá trình lấy mẫu là bước đầu tiên quyết định mục đích của nghiên cứu



tuy nhiên đến hiện tại chưa có một phương pháp thu mẫu thống nhất do phụ thuộc vào nhiều yếu tố: địa điểm lấy mẫu, chất lượng nước và các điều kiện khác (dòng chảy, gió,..), dụng cụ thiết bị lấy mẫu, thể tích mẫu [48]. Có nhiều cách thức để lấy mẫu vi nhựa trong nước nhưng phần lớn đều dựa trên nguyên tắc giảm thể tích.

Đối với vi nhựa trong nước mặt, phần lớn các nguyên cứu đều sử dụng các thiết bị lưới để kéo trên một diện tích hay một diện tích theo bề mặt nước bằng các loại lưới khác nhau: lưới plankton, lưới manta, lưới neuston với các kích thước mắt lưới khác (từ vài chục micromet đến vài trăm micromet) nhau phụ thuộc vào mục đích của từng nghiên cứu.

Ngoài ra, việc thu mẫu vi nhựa theo cột nước (mặt, đáy) thường sử dụng các thiết bị chuyên dụng lấy mẫu nước Bathometer hoặc máy bơm lấy nước sau đó tính toán lượng thể tích phù hợp để giảm thể tích bằng các lưới với kích thước tùy chọn.

Sự đa dạng vi nhựa trong môi trường nước bị ảnh hưởng lớn của kích thước mắt lưới sử dụng trong thu mẫu. Nghiên cứu của Rachid Dris và cs, 2018 đã ước tính rằng vi nhựa được thu giữ bằng lưới 80 $\mu$ m nhiều hơn 250 lần so với lưới 330 $\mu$ m [49]. Vì vậy, các kỹ thuật thu mẫu vi nhựa trong môi trường nước hiện nay chỉ áp dụng cho phạm vi kích thước nhất định, việc sử dụng các thiết bị lấy mẫu và kích thước lưới khác nhau sẽ dẫn đến các kết quả khác nhau và gây khó trong quá trình so sánh đánh giá kết quả nghiên cứu. Từ đó, sự phong phú hay mật độ vi nhựa trong môi trường nước có thể được biểu diễn ở nhiều đơn vị như: số lượng vi nhựa trên một đơn vị thể tích ( $m^3$ , lít) hay một đơn vị diện tích ( $km^2$ ).





*Hình 1.6. Thiết bị thu mẫu vi nhựa trong môi trường nước*

### 1.2.2. Phương pháp phân tích mẫu trong phòng thí nghiệm

Chuẩn bị mẫu để phân tách vi nhựa ra khỏi môi trường nên là bước quan trọng trong việc kiểm soát số lượng vi nhựa trong mẫu sau đó mới có thể phân tích nhận dạng (kích thước, màu sắc, hình dáng) và định lượng vi nhựa.

#### 1.2.2.1. Phương pháp sử dụng sàng

Sàng là một phương pháp cơ bản để tách vi nhựa khỏi mẫu nước bằng cách sử dụng các sàng kim loại với kích thước mắt lưới khác nhau. Các vật liệu có kích thước lớn hơn kích thước của lưới sàng được giữ lại ở phía bên trên sẽ được loại bỏ. Theo nhiều nghiên cứu khác nhau thì đa phần sử dụng các kích thước lưới từ  $0,2\mu\text{m}$ ,  $80\mu\text{m}$ ,  $330\mu\text{m}$ ,  $1\text{mm}$ ,  $5\text{mm}$  [50–52]. Mẫu nước có thể được sàng trực tiếp hoặc có thể được xử lý phân hủy các hợp chất hữu cơ [53, 54] rồi sau đó mới thực hiện bước sàng để giảm thể tích mẫu. Để nghiên cứu sự khác biệt về kích thước vi nhựa cần sử dụng 3 đến 5 loại kích thước lưới kết hợp lại với kích thước lưới giảm dần để mẫu có thể đi qua; các kích thước khác nhau sẽ được giữ trên các sàng khác nhau [55].

#### 1.2.2.2. Phương pháp lọc

Lọc là phương pháp khác hoàn toàn so với sàng ở việc sử dụng một thiết bị mà chỉ nước hoặc dung dịch mới có thể đi qua. Thiết bị sử dụng là bộ lọc vi sinh [56] sử dụng các màng lọc sợi thủy tinh, màng nitrocellulose, màng polycarbonate với kích thước lỗ màng khác nhau:  $0,22\mu\text{m}$ ,  $0,45\mu\text{m}$ ,  $5\mu\text{m}$ ,  $10\mu\text{m}$ . Trong quá trình lọc, những phát sinh do mẫu nước chứa nhiều mảnh vụn nhỏ hay chứa nhiều tạp chất sẽ gây tắc và tăng thời gian lọc. Hạn chế này có thể được khắc phục với nhiều cách: loại bỏ các vật thể lớn quan sát được bằng

mắt thường hoặc xử lý hóa học loại bỏ các tạp chất khiến dung dịch mẫu trong suốt hơn cho việc lọc được tốt hơn.



Hình 1.7. Sàng kim loại trong phân tích vi nhựa

#### 1.2.2.3. Phương pháp phân tách tỷ trọng

Phân tách tỷ trọng dựa vào sự chênh lệch tỷ trọng giữa các vật liệu cần tách với các vật liệu khác, sử dụng lực nổi của chất lỏng có tỷ trọng trung gian để tách các vật liệu có tỷ trọng nhẹ hơn ra khỏi dung dịch sau khi lắc, trộn kỹ hỗn hợp vật liệu và chất lỏng [56, 57]. Nhựa có tỷ trọng trong khoảng  $0,8 - 1,7\text{g/cm}^3$ , dung dịch muối được sử dụng thường xuyên nhất cho quá trình tách tỷ trọng là dung dịch natri clorua bão hòa ( $\text{NaCl} - 1,2\text{g/cm}^3$ ) vì  $\text{NaCl}$  giá rẻ và thân thiện môi trường [58]. Tuy nhiên,  $\text{NaCl}$  có tỷ trọng thấp nên không thể tách các nhựa có tỷ trọng lớn (PVC, PET) nhưng có thể thích hợp trong tách các nhựa có tỷ trọng thấp (PS, PE, PP) [13, 59]. Để có thể tách các nhựa có tỷ trọng cao một số nghiên cứu đã sử dụng các dung dịch muối bão hòa (Xem bảng 1.3).

#### 1.2.2.4. Phương pháp phân hủy hóa học

Mẫu nước trong môi trường biển được thu thập sẽ chứa nhiều các hợp chất hữu cơ (sinh vật phù du, động vật phù du,...) bám vào vi nhựa. Quá trình

phân hủy hóa học nhằm loại các hợp chất hữu cơ sử dụng các chất oxi hóa, axit hay dung dịch kiềm.

**Phân hủy axit:** Các axit được sử dụng thông thường là HCl, HNO<sub>3</sub> để hòa tan các hợp chất hữu cơ trong mẫu. HNO<sub>3</sub> được cho là axit tốt nhất trong phân hủy các chất trong phân tích vi nhựa, mặt khác HCl được khuyến cáo không nên sử dụng trong phân tích vi nhựa vì khả năng làm biến dạng các loại nhựa PVC, PET [60].

**Phân hủy kiềm:** Sử dụng các bazơ mạnh như KOH, NaOH thường được các nghiên cứu sử dụng trong việc phân hủy các bộ phận cơ thể sinh vật. Sử dụng KOH (10%) trong thời gian từ 2-3 ngày ở nhiệt độ 40°C đem lại quy trình hiệu suất cao trong phân tích vi nhựa trong cá [61]. NaOH (10M) cũng được sử dụng trong nhiều nghiên cứu tuy nhiên trong quá trình phân hủy gây phá hủy các nhựa PVC, PET nên khiến nó bị hạn chế sử dụng. Vì vậy, KOH là một dung dịch kiềm được khuyến nghị sử dụng trong phân tích vi nhựa mà không làm ảnh hưởng đến các đặc tính của vi nhựa [62].

**Phân hủy sinh học:** Các enzym đã được sử dụng trong nhiều nghiên cứu để phân hủy hoặc thủy phân các mô sinh học, vì chúng không làm biến dạng hoặc phân hủy các polyme nhựa, không giống như quá trình phân hủy hóa học, tuy nhiên quá trình phân hủy bằng enzym cũng là một quy trình cần thời gian. Các enzym được báo cáo đã được sử dụng trong quá trình phân hủy bằng enzym cellulase, lipase, chitinase, protease [63–65]. Để thực hiện quá trình phân hủy sinh học, mẫu thường được xử lý với bước làm sạch bằng chất tẩy rửa (natri dodecyl sulfat (SDS)). Ưu điểm chính của quá trình phân hủy bằng enzym là không gây hại cho các polyme nhạy cảm như sợi Nylon và polyester [66].

**Các chất khác:** Trong quy trình phân hủy hóa học, tác dụng của các thuốc thử khác như hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Fenton (hỗn hợp H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và ion Fe<sup>2+</sup>) cũng đã được sử dụng. Thời gian tối thiểu để xử lý hợp chất hữu cơ là từ 12h đến một tuần phụ thuộc vào hàm lượng chất hữu cơ trong mẫu lâu hơn nhiều so với việc sử dụng Fenton. Fenton được sử dụng thường xuyên hơn trong các bài báo gần đây và ưu điểm chính của nó là giảm thời gian phân hủy xuống dưới 1 giờ [67].

*Bảng 1.3. Tổng hợp các muối khác nhau sử dụng trong phân tách vi nhựa*

<b>Loại muối</b>	<b>Tỷ trọng (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Ưu điểm</b>	<b>Nhược điểm</b>
NaCl	1,2	Được sử dụng nhiều, chi phí rẻ, thân thiện môi trường	Khó thu hồi vi nhựa tỷ trọng cao
NaI	1,8	Khả năng thu hồi cao, có thể tái sử dụng	Đắt tiền, khó quan sát trực quan
ZnCl <sub>2</sub>	1,5–1,7	Thu hồi vi nhựa tỷ trọng thấp, cao (PS, PP, PE, PVC, PET,..)	Đắt tiền và nguy hiểm cho người thực hiện
ZnBr <sub>2</sub>	1,7	Thu hồi vi nhựa tỷ trọng thấp, cao (PS, PP, PE, PVC, PET,..)	Đắt tiền, độc hại môi trường

### 1.2.3. Phương pháp định lượng vi nhựa

Phương pháp được sử dụng phổ biến nhất để xác định vi nhựa bao gồm kiểm tra trực quan các loại nhựa có thể có, sau đó là phân tích thành phần hóa cao phân tử, thường liên quan đến việc sử dụng kết hợp các kỹ thuật phân tích quang học, SEM-EDS, FTIR, ATR-FTIR, NMR, Raman và Pyr-GC-MS.

#### 1.2.3.1. Phương pháp quang học

Phương pháp quang học là kỹ thuật đơn giản và được sử dụng khá rộng rãi trong nghiên cứu vi nhựa bằng việc sử dụng nhận biết bằng mắt thường hoặc với sự hỗ trợ của kính hiển vi quang học (kính hiển vi soi nổi). Hình dạng và màu sắc được quan sát và đưa ra nhận định chính xác đó có phải vi nhựa không [13]. Độ chính xác của kết quả nhận dạng được khuyến cáo cần phải tuân theo một loạt các tiêu chí: cấu trúc dạng hữu cơ hay vô cơ với các mảnh; độ dài và màu sắc đối với các sợi, các hạt có trong suốt hay đồng nhất không, tất cả phải được kiểm tra với độ phóng cao trên kính hiển vi [56]. Là một phương pháp thích hợp các trường hợp chi phí thấp và không có thiết bị. Tuy nhiên, luôn có hạn chế trong khả năng nhận dạng vi nhựa bằng mắt thường với các yếu tố chủ quan của người thực hiện [68, 69]. Vì vậy, nên sử dụng một số dụng cụ quang



phổ hoặc các kỹ thuật phân tích khác để xác định vi nhựa bị nghi ngờ, đặc biệt là vi nhựa kích thước nhỏ.



*Hình 1.8. Kính hiển vi soi nổi Leica S9i*

### 1.2.3.2. Phương pháp quang phổ hồng ngoại

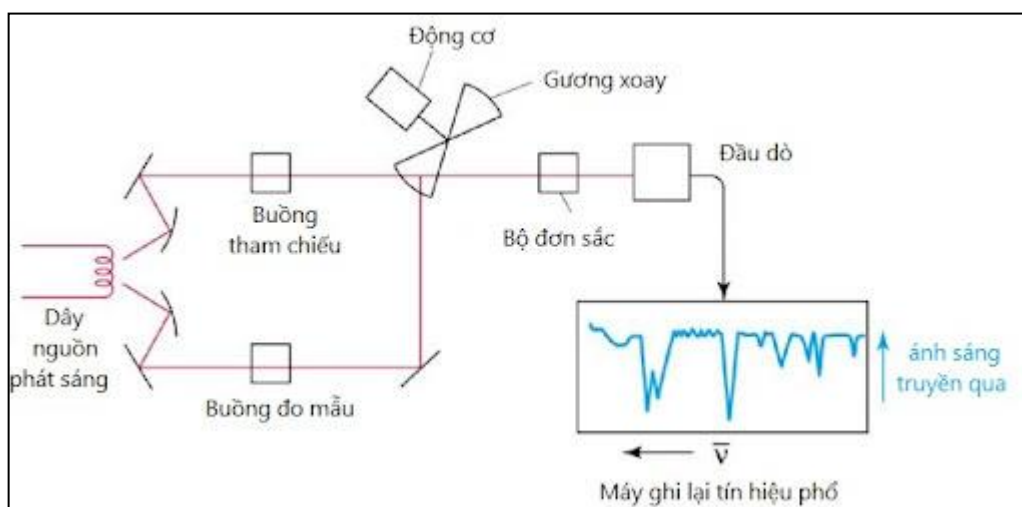
*Cơ sở lý thuyết phổ hồng ngoại [13, 70, 71]*

Theo Paul Drude và William Weber Coblentz, 1905 đã phát hiện sự dao động của các phân tử là một dao động có hệ thống và có thể được chuyển sang chuyển động cơ học. Dao động của phân tử cacbon monoxit hoạt động tương tự dao động cơ học và tần số  $n$  của chuyển động này được suy ra từ Định luật Hooke theo phương trình dưới đây:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

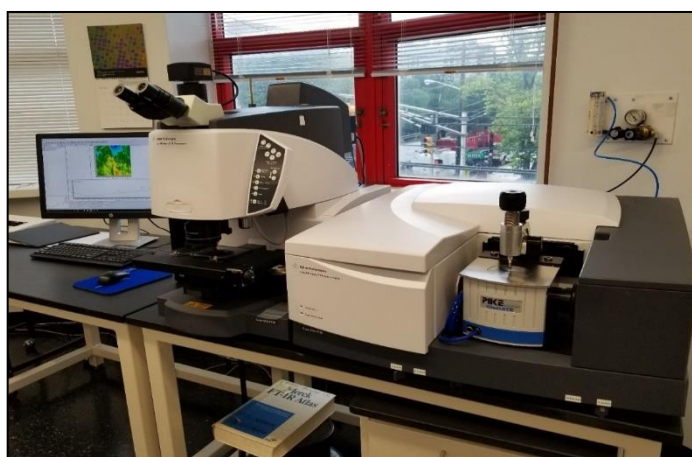
Nguyên tắc cơ bản của phổ hồng ngoại hoạt động dựa theo nguyên tắc này, tần số phụ thuộc vào tính chất hóa học của nhóm dao động, do đó các chất hóa học khác nhau sẽ có tần số dao động khác nhau. Trong 1 polyme có các nhóm dao động điển hình như: CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CO, CN,...

Về cơ bản đây là một kỹ thuật xác định các dao động với nguồn IR tạo ra thông tin về sự hấp thụ IR được kết nối với bản chất của các liên kết hóa học như C-H, C=H, C=C và C=O (Xem bảng 1.4).



Hình 1.9. Sơ đồ cấu tạo và hoạt động phổ hồng ngoại IR

Nghiên cứu về thành phần hóa học vi nhựa bằng quang phổ hồng ngoại thường sử dụng vùng ánh sáng trung hồng ngoại (MIR – mid infrared), phổ MIR được xác định từ  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Kỹ thuật quang phổ hồng ngoại không yêu cầu bất kỳ sự chuẩn bị nào về mẫu và có thể phân tích vi nhựa ở nhiều loại. Ngoài ra, một ưu điểm của phương pháp này là thời gian đo mẫu ngắn và giá thành trên thị trường thấp hơn so với kỹ thuật phổ Raman.



Hình 1.10. Thiết bị kính hiển vi quang phổ hồng ngoại FTIR

Hiện nay, thiết bị đo quang phổ hồng ngoại được chia thành 3 loại: máy FTIR thông thường, kính hiển vi FTIR và máy cầm tay FTIR. Trong 3 thiết bị này thì máy cầm tay FTIR không được sử dụng trong nghiên cứu vi nhựa. Thiết bị FITR thông thường là loại phổ biến và có thể kết hợp với nhiều phụ kiện

khác. Loại này có thể phân tích vi nhựa có kích thước 1mm cho mỗi hạt, màng, bột hoặc film. Việc phân tích vi nhựa có kích thước nhỏ hơn được thực hiện trên kính hiển vi FTIR, kích thước vi nhựa có thể được xác định đạt 10x10 $\mu$ m.

*Bảng 1.4. Độ hấp thụ phổ IR và Raman đối với một số hợp chất*

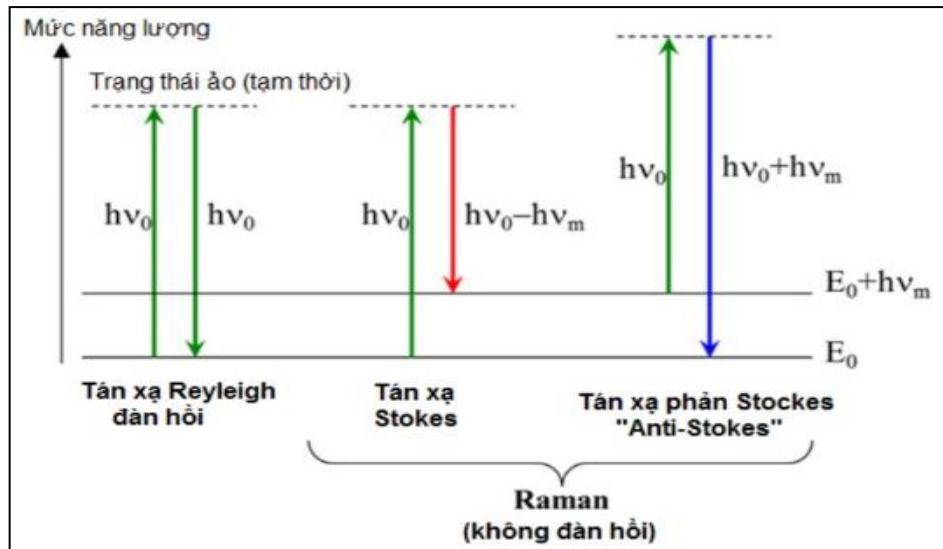
Phổ IR		Phổ Raman	
Độ hấp thụ (cm <sup>-1</sup> )	Nhóm chức	Độ hấp thụ (cm <sup>-1</sup> )	Nhóm chức
3500 - 3700	N-H	3000 -3600	O-H
3300 – 3400	O-H	3150 – 3340	N-H
3000 – 3100	C-H	3280 – 3340	C-H
2840 – 3000	C-H	~3065; ~3015; ~2900	C-H
1715 – 1730	C=O	2870, 2905	CH <sub>3</sub>
1600 – 1650	C=C	2845, 2880, 2896, 2954	CH <sub>2</sub>
1626 – 1662	C=C	2100 – 2300	C≡C
1566 - 1650	C=C	1710 - 1745	C=O
1500 – 1550	N-O	~1623	C=C
1450 – 1375	C-H	~1650	C=C
1380 – 1385	C-H	1410 - 1460	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>
1200 – 1275	C-O	700 - 1260	C-C
1163 – 1075	C-O	1060, 1127	C-C
665 - 730	C=C	500 – 550	>S-S<

### 1.2.3.2. Phương pháp quang phổ Raman

Quang phổ Raman là một kỹ thuật dựa trên sự tán xạ không đàn hồi của ánh sáng (hiệu ứng Raman, được đặt theo tên của C. V. Raman, 1888-1970), được xem là một kỹ thuật quang phổ dao động.

Phần lớn ánh sáng tán xạ bị tán xạ đàn hồi khi một photon trong chùm tia tới bị hấp thụ và kích thích một phân tử trong mẫu đến trạng thái năng lượng ảo. Sau đó, phân tử ngay lập tức giãn trở lại trạng thái dao động cơ bản và phát ra một photon có cùng năng lượng với photon trong chùm tia tới (tán xạ đàn hồi Rayleigh). Tuy nhiên, đôi khi phân tử sẽ giãn ra đến một mức năng lượng dao động cao hơn trạng thái dao động cơ bản, và photon phát ra sẽ có ít năng lượng hơn photon trong chùm tia tới (Stokes chuyển tán xạ Raman). Sự thay đổi tần số này tương đương với tần số dao động của một liên kết phân tử [70].





Hình 1.11. Quá trình tán xạ năng lượng trong tán xạ Raman

Quang phổ Raman cung cấp thông tin liên quan đến năng lượng ở các chế độ bình thường của một phân tử và các dao động được thực hiện giống quang phổ hồng ngoại (IR). Vì mức độ dao động của phân tử phụ thuộc (sự tương tác của các phân tử, độ bền của liên kết, ...) nên cả phổ Raman và phổ IR đều dùng để xác định cấu trúc hóa học một mẫu chất bất kỳ.



Hình 1.12. Raman Hệ đo kính hiển vi Raman Xplora One

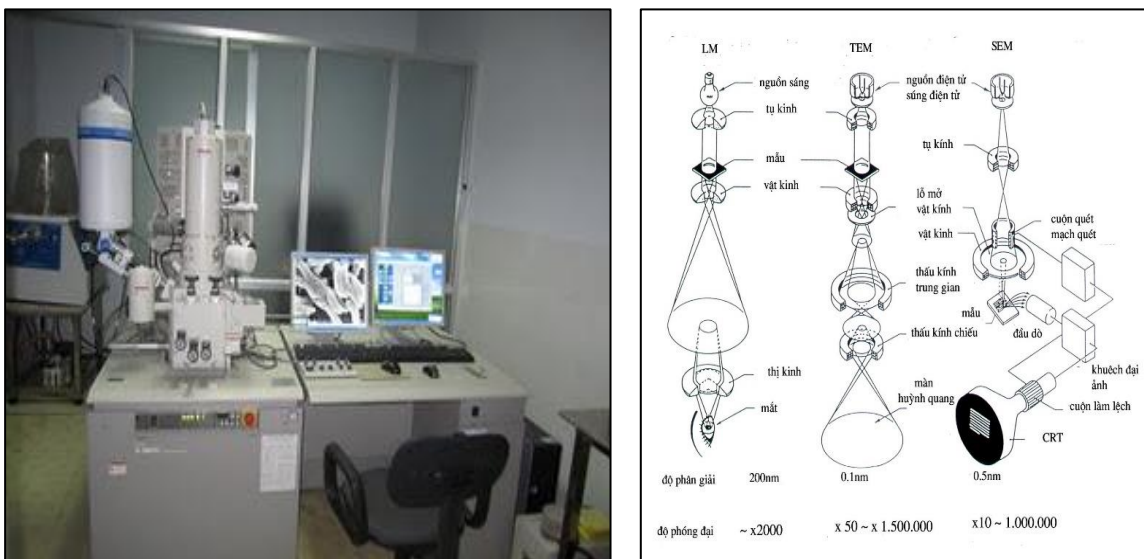
Sự khác biệt giữa phổ Raman và phổ IR là sự tương tác giữa vật chất và bức xạ. Phổ IR đo sự chênh lệch năng lượng giữa các mức dao động để xảy ra sự hấp thụ. Phổ Raman dựa trên sự tán xạ không đàn hồi của ánh sáng đơn sắc, tán xạ không đàn hồi là hiện tượng tần số của các Photon trong ánh sáng đơn sắc bị thay đổi khi tương tác với mẫu. Các Photon của ánh sáng laser được mẫu

hấp thụ rồi sau đó lại được phát xạ lại. Tần số của các Photon phát xạ lại bị thay đổi tăng hoặc giảm so với tần số ánh sáng đơn sắc ban đầu, được gọi là hiệu ứng Raman. Sự thay đổi này cho biết thông tin về sự dao động, xoay vòng và các thay đổi tần số thấp khác trong phân tử [13, 70].

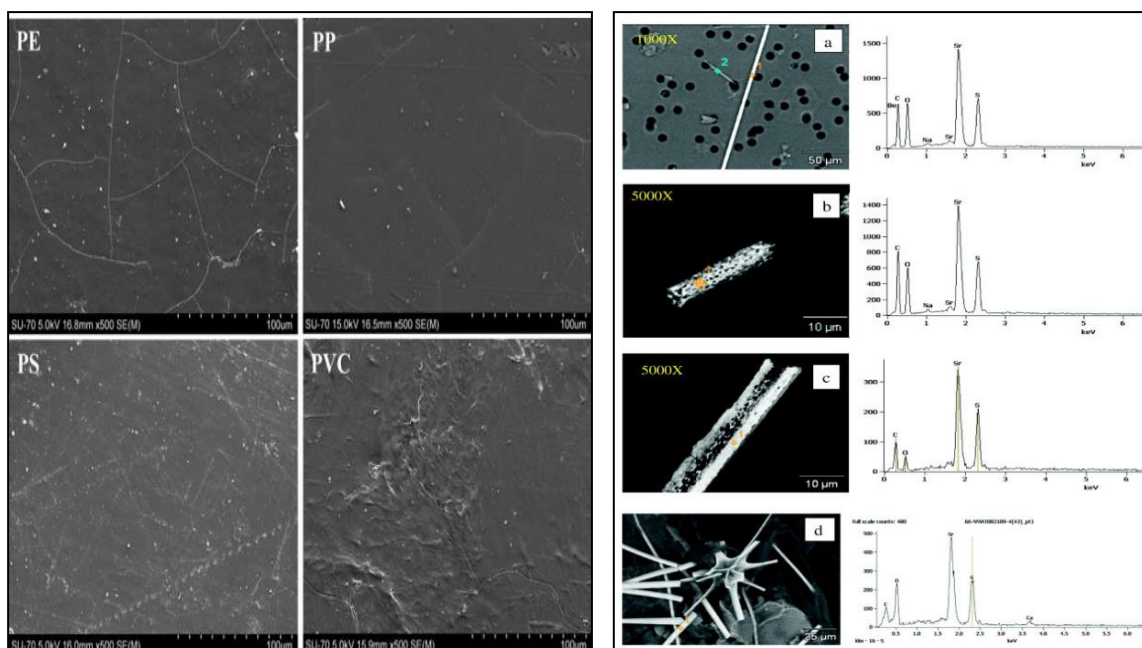
### 1.2.3.3. Phương pháp kính hiển vi quét điện tử (SEM)

Kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope - SEM) sử dụng chùm ánh sáng năng lượng cao hội tụ để tạo ra các tín hiệu trên bề mặt mẫu vật. Các tín hiệu này cho ta các kết quả về bề mặt hình thái bên ngoài, thành phần hóa học, cấu trúc tinh thể của vật liệu mẫu. Độ phóng của SEM dao động từ 20X đến 30.000X với độ phân giải từ 50 đến 100 nm.

Kính hiển vi điện tử quét có thể được sử dụng để phân tích các đặc tính vật lý của vi nhựa được thu hồi từ các mẫu môi trường, cũng như xác định kích thước vật lý của chúng và kích thước cụ thể của bất kỳ bề mặt nào. Do đó, dựa trên hình thái bề mặt, kính hiển vi điện tử quét (SEM) có thể giúp phân biệt một sản phẩm bằng nhựa và một đồ không phải bằng nhựa. Không giống như các kỹ thuật quang phổ hồng ngoại, SEM thường không được sử dụng để xác định loại nhựa. Tuy nhiên, nếu SEM được trang bị phổ tán xạ năng lượng tia X, có thể thực hiện phân tích thành phần hóa học vô cơ của vi nhựa, cũng như danh tính của bất kỳ phụ gia nhựa vô cơ mà vi nhựa có thể chứa. Vì vậy, kỹ thuật SEM đã được sử dụng thành công để phân biệt các vi nhựa nhỏ ( $1\mu\text{m} - <1\text{mm}$ ), bao gồm các vi hạt nhiều màu, với các vật liệu khác [13].



Hình 1.13. Cấu tạo Kính hiển vi điện tử quét (SEM)



Hình 1.14. Ảnh chụp bề mặt và xác định thành phần nguyên tố vi nhựa

Kỹ thuật SEM-EDS là sự kết hợp tốt nhất trong nghiên cứu vi nhựa; ưu điểm vượt trội của phương pháp là sự vượt trội về hình ảnh và kích thước vi nhựa được phân tích. Tuy nhiên có vài điểm cần lưu ý khi sử dụng phương pháp này: SEM-EDS là một thiết bị cồng kềnh và chỉ được sử dụng ở trong phòng thí nghiệm đạt tiêu chuẩn (môi trường chân không), ngoài ra nó đòi hỏi một lượng lớn điện năng và ổn định trong thời gian phân tích, chưa kể đến giá thành thiết bị cao hơn so với các thiết bị khác [70].

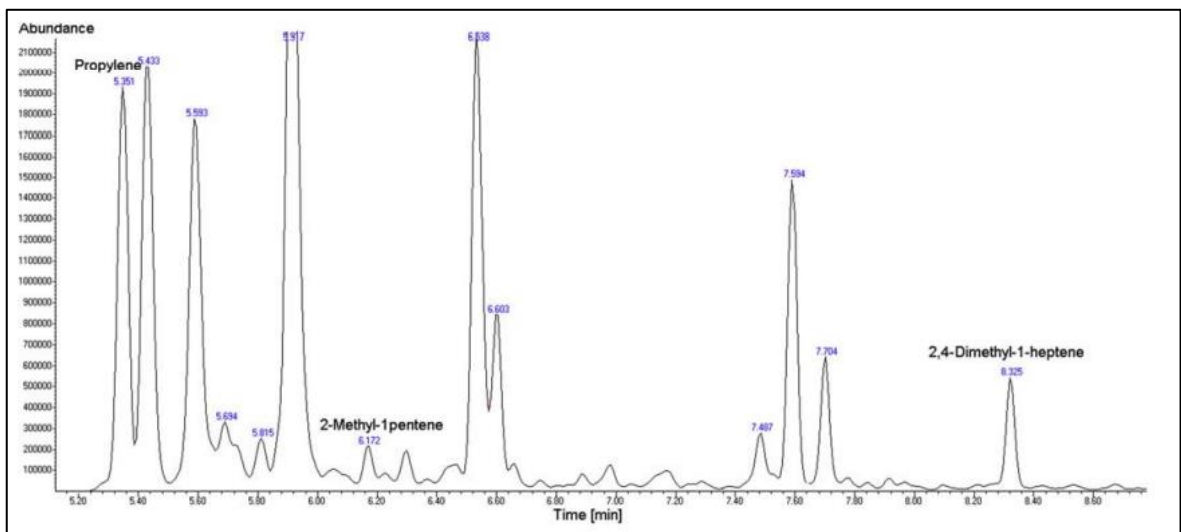
#### 1.2.3.4. Phương pháp nhiệt phân sắc ký khí khối phổ

Thiết bị nhiệt phân sắc ký khí khối phổ (Pyrolysis–Gas Chromatography–Mass spectrometry) là phương pháp phân tích hóa học kết nối 3 thiết bị gồm: nhiệt phân (Pyrolysis) – sắc ký khí (Gas Chromatography) – khối phổ (Mass spectrometry); là một kỹ thuật phân hủy nhiệt các phân tử có trọng lượng lớn cột mẫu thông qua sự phân cắt qua trung gian nhiệt trong điều kiện môi trường trơ hoặc chân không để tạo một phân tử ở lượng thấp. Mỗi một loại nhựa sẽ nhiệt phân các phân tử hóa học đặc trưng được xác định định lượng hoặc định tính với khối phổ MS [72–74].



Hình 1.15. Thiết bị Pyr-GC-MS

Ưu điểm của phương pháp này chính là khả năng xác định các đặc tính của nhựa và các chất phụ gia có trong vật liệu nhựa này [75]. Mẫu sau khi được loại bỏ khỏi môi trường sẽ được trực tiếp đưa vào buồng mẫu và được làm nóng ở nhiệt độ 200–600°C trong điều kiện không có oxy; được đưa trực tiếp vào thiết bị Pyr-GC-MS nên phân tích sẽ không xác định được sự phong phú về tỷ trọng nhựa hay việc xác định được hình thái, kích thước chúng [13, 76]; có thể nói đây vừa là ưu điểm vừa là nhược điểm của phương pháp này. Ngoài ra, phương pháp là một lựa chọn tốt đối với các nghiên cứu ưu tiên về thời gian, chi phí phân tích mẫu [77].



Hình 1.16. Ảnh phổ phân tích thành phần hóa học lưới đánh cá

Kích thước vi nhựa được xác định phù hợp để tiến hành phân tích Pyr-GC-MS được đánh giá rằng trọng lượng nhỏ sẽ cản và làm giảm quá trình phân tích (trọng lượng dưới 10 $\mu$ g) [78]. Giới hạn phát hiện (LOD) của Py-GC-MS, nó thường được chấp nhận nằm trong phạm vi từ pg đến  $\mu$ g vi nhựa và giới hạn phát hiện thấp nhất là dưới 1 $\mu$ g [79, 80].

#### 1.2.3.5. Đánh giá chung về các phương pháp

Qua tổng quan, về mặt lý thuyết tất cả các phương pháp gồm: quang học, SEM-EDS, Pyr-GC-MS, quang phổ FTIR - Raman đều có những ưu, nhược điểm riêng của chúng. Tuy nhiên, quang phổ FTIR – Raman cho thấy khả năng đánh giá được các đặc tính: hình dạng, kích thước hay thành phần cấu tạo của vi nhựa trong thời gian ngắn, kết quả có độ chính xác cao, độ lớn kích cỡ nhỏ (1 $\mu$ m trở lên với kính hiển vi Raman). Phương pháp Pyr-GC/MS và SEM-EDS phù hợp hơn trong việc đánh giá nồng độ các chất phụ gia, thêm vào đó việc phải chuẩn bị mẫu, xây dựng các phổ gốc trước khi phân tích và chưa kể thời gian phân tích kéo dài không phù hợp trong phân tích vi nhựa nếu số lượng mẫu lớn. Kết quả nghiên cứu của tác giả Elke Fries [77] đã thành công trong việc sử dụng thiết bị Pyr-GC/MS để phân tích các phụ gia trong vi nhựa và bài viết của tác giả Lei Mai [81] đã chỉ ra một số điểm giới hạn về thời gian phân tích, kích thước mẫu khi sử dụng nhiệt phân GC/MS hay TDS-GC/MS trong phân tích vi nhựa cũng như đưa ra những phương pháp khác đáng tin cậy hơn như quang phổ FTIR, quang phổ Raman để thay thế.

*Bảng 1.5. Đánh giá các phương pháp phân tích định tính/định lượng vi nhựa*

<b>Phương pháp</b>	<b>Kết quả nhận được</b>	<b>Ưu điểm</b>	<b>Hạn chế</b>
Phương pháp quang học	Hình ảnh mẫu	Hình ảnh, kích thước, màu sắc mẫu. Chi phí thấp	Mất thời gian và đòi hỏi người thực hiện có trình độ. Không cung cấp xác định được thành phần nhựa.
Phương pháp Pyr-GC-MS	Thành phần hóa học của nhựa và các chất phụ gia	Không cần chuẩn bị mẫu, không quan trọng kích thước hình dạng vi nhựa	Mẫu bị phá hủy, không mang tính đại diện, cơ sở dữ liệu phức tạp

<b>Phương pháp</b>	<b>Kết quả nhận được</b>	<b>Ưu điểm</b>	<b>Hạn chế</b>
	xác định được sau phân hủy nhiệt phân.	và hệ thống hoàn toàn tự động.	
Phương pháp SEM - EDS	Hình ảnh mẫu và phổ tán xạ năng lượng tia X	Hình ảnh và kích thước mẫu, phân tích thành phần hóa học cũng như các chất phụ gia. Xác định chính xác và đáng tin cậy	Thiết bị cồng kềnh và đắt tiền, cần các điều kiện nhất định để thiết bị hoạt động ổn định.
Quang phổ Raman	Phổ Raman của mẫu ghi lại các dải dao động đặc trưng và thành phần hóa học của mẫu.	Phân tích vi nhựa có kích thước nhỏ từ 1 đến 20 $\mu\text{m}$ . Độ nhạy tương đối thấp đối với nước. Có thể phân tích nhựa không trong suốt và tối bằng phương pháp RS; ánh xạ hóa học nhanh có thể được thực hiện bằng phương pháp RS, cho phép thu thập / xử lý dữ liệu nhanh và tự động. Xác định chính xác và đáng tin cậy	Yêu cầu kinh nghiệm đối với người sử dụng thiết bị. Có sự can thiệp lớn của huỳnh quang từ các tạp chất sinh học, hữu cơ và vô cơ, cản trở việc xác định các vi nhựa. Mẫu yêu cầu thanh lọc trước khi phân tích; các thông số thu thập Raman thích hợp (ví dụ: bước sóng, công suất laser và tẩy trắng ảnh) rất quan trọng. Bản đồ tự động của micro-RS vẫn đang được phát triển. Việc phân tích bằng RS rất tốn thời gian.
Quang phổ hồng ngoại biến đổi - FTIR	Phổ hồng ngoại ghi lại dao động đặc trưng và thành phần hóa học của mẫu	Kỹ thuật FTIR là phương pháp không phá hủy mẫu, cho kết quả nhanh chóng và khá đáng tin cậy. Thời gian phân tích được rút ngắn đáng kể. Có thể phát	Thiết bị đắt tiền, yêu cầu kinh nghiệm đối với người sử dụng thiết bị. Mẫu dưới 20 $\mu\text{m}$ cho kết quả phổ kém hơn so với mẫu kích thước lớn. Dữ liệu bị nhiễu do sự có mặt các tạp

<b>Phương pháp</b>	<b>Kết quả nhận được</b>	<b>Ưu điểm</b>	<b>Hạn chế</b>
		hiện các hạt kích thước (~20 $\mu$ m)	chất và phụ gia. Cần xử lý loại bỏ các tạp chất trước phân tích.

## CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

#### 2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

Xây dựng quy trình phân tích dựa vào kết quả đánh giá độ thu hồi của các quy trình phân tích vi nhựa trong môi trường nước.

Đánh giá hiện trạng vi nhựa trong môi trường nước biển ven bờ tại khu vực nghiên cứu.

#### 2.1.2. Phạm vi nghiên cứu

Thời gian nghiên cứu: Thời gian thu mẫu: thực hiện từ tháng 1/2022 đến tháng 6/2022.

Địa điểm nghiên cứu: Vùng biển ven Hải Phòng

- 02 mẫu - Cửa sông Lạch Tray; 02 mẫu - Đồ Sơn – Hòn Dấu; 02 mẫu - Cửa sông Bạch Đằng; thời gian ngày 19/1/2022 – thời điểm nước lớn.

- 06 mẫu - Cát Bà – Áng Vẹm, Cái Bèo, Đảo Khi; thời gian ngày 23/04/2022 – thời điểm nước lớn.

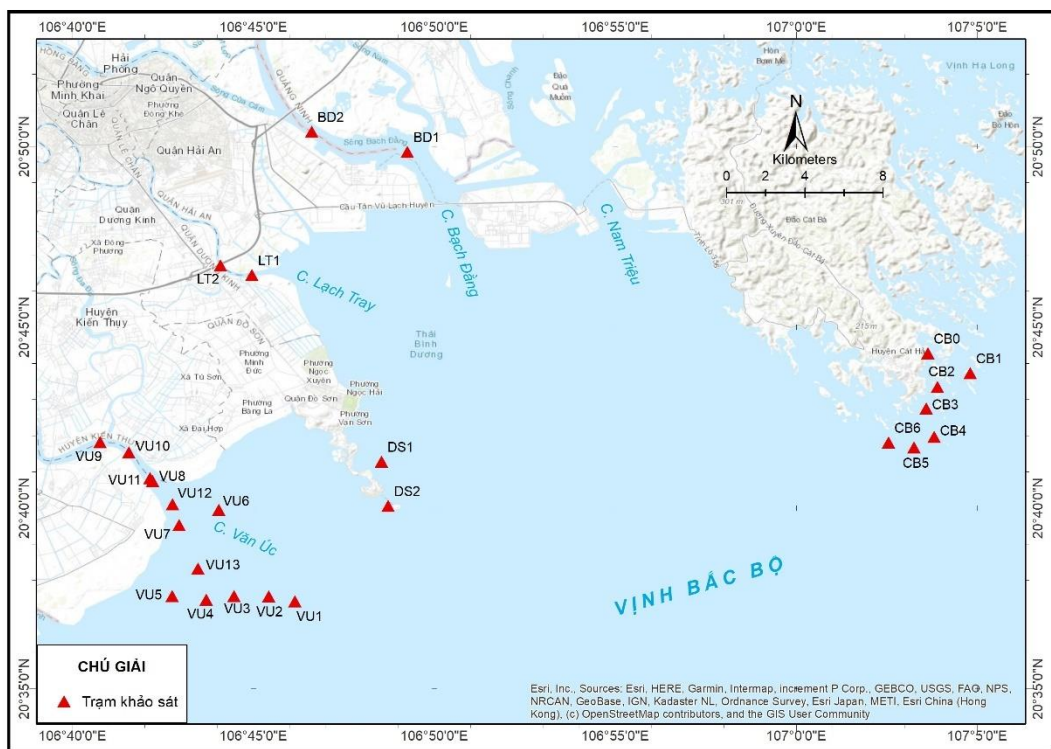
- 13 mẫu - Cửa sông Văn Úc: thời gian ngày 02/6/2022 – 03/6/2022 – thời điểm nước lớn.

**Bảng 2.1. Tọa độ khu vực nghiên cứu**

TT	Khu vực	Ký hiệu	Tọa độ	
1	Đảo Cát Bà	CB0	20°44'16.81"N	107° 3'38.48"E
2		CB1	20°43'43.77"N	107° 4'48.55"E
3		CB2	20°43'21.12"N	107° 3'54.45"E
4		CB3	20°42'45.46"N	107° 3'35.60"E
5		CB4	20°41'57.94"N	107° 3'48.88"E
6		CB5	20°41'40.69"N	107° 3'15.45"E
7		CB6	20°41'49.00"N	107° 2'33.00"E
8	Cửa sông Bạch Đằng	BD1	20°49'51.22"N	106°49'15.73"E
9		BD2	20°50'24.80"N	106°46'37.25"E
10	Cửa sông Lạch Tray	LT1	20°46'26.90"N	106°44'57.91"E
11		LT2	20°46'42.58"N	106°44'5.53"E
12	Cửa sông Văn Úc	VU1	20°37'25.00"N	106°46'9.00"E
13		VU2	20°37'33.24"N	106°45'25.88"E
14		VU3	20°37'34.00"N	106°44'28.00"E
15		VU4	20°37'28.16"N	106°43'42.00"E



16		VU5	20°37'33.75"N	106°42'45.50"E	
17		VU6	20°39'57.19"N	106°44'3.00"E	
18		VU7	20°39'32.00"N	106°42'57.00"E	
19		VU8	20°40'49.42"N	106°42'8.68"E	
20		VU9	20°41'49.56"N	106°40'46.14"E	
21		VU10	20°41'32.58"N	106°41'34.02"E	
22		VU11	20°40'44.58"N	106°42'13.38"E	
23		VU12	20°40'6.18"N	106°42'46.20"E	
24		VU13	20°38'19.68"N	106°43'28.38"E	
25		Hòn Dấu – Đồ Sơn	DS1	20°41'17.30"N	106°48'32.46"E
26			DS2	20°40'3.78"N	106°48'43.81"E



Hình 2.1. Sơ đồ vị trí các trạm khảo sát

## 2.2. NGUYÊN VẬT LIỆU

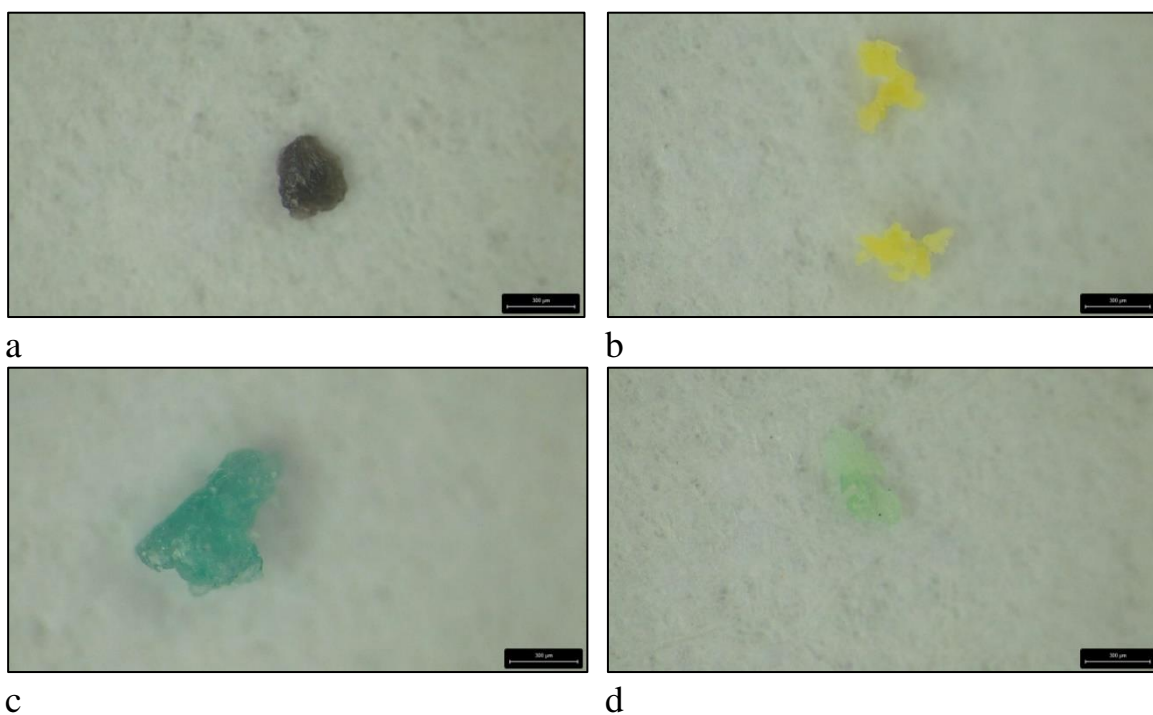
### 2.2.1. Hóa chất, chất chuẩn

#### 2.2.1.1. Chất chuẩn

Trong nghiên cứu đáng giá sử dụng 4 loại nhựa PS, PE, PVC, PET dạng mảnh vỡ với màu sắc, kích thước khác nhau được trình bày trong Bảng 2.2 và Hình 2.2.

Bảng 2.2. Thông tin các loại nhựa được sử dụng làm chất đối chứng

Loại nhựa	Kích thước ( $\mu\text{m}$ )	Khối lượng riêng ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Hình dạng	Màu sắc	Nguồn
Polystyrene (PS)	150 – 250	1,04 - 1,08	Mảnh	Đen	CRT 332.00 (V2020-0064)
Polyetylen (PE)	300 – 700	0,91 - 0,93	Mảnh	Xanh lục	Túi nhựa, chai nhựa
Polyvinyl clorua (PVC)	300 – 700	1,15 - 1,58	Mảnh	Vàng	Ống nhựa, dây điện
Polyetylen terephthalate (PET)	300 - 700	1,29 - 1,4	Mảnh	Xanh lam	Vỏ chai



Hình 2.2. Các nhựa sử dụng làm chất đối chứng thực nghiệm

(a-PS, b-PVC, c-PET, d-PE)

## 2.2.2. Dụng cụ, thiết bị

### 2.2.2.1. Thiết bị

Thông tin về các thiết bị được dùng trong quá trình nghiên cứu được nêu như sau:

- Thiết bị kính hiển vi soi nổi: Hãng sản xuất Leica, Đức, Model: S9i, phần mềm: LAS X

- Thiết bị quang phổ hồng ngoại ATR-FTIR: Hãng sản xuất Agilent, Mỹ, Model: Cary 630, phần mềm: Agilent MicroLab PC software
- Lưới phù du: Hãng sản xuất Wildco, Mỹ; kích thước lưới: 80 $\mu$ m
- Lưu tốc kế: Hãng sản xuất Wildco, Mỹ; Model: 2030R
- Máy cất nước 2 lần: Hãng sản xuất Bibby Scientific, Anh; Model: A4000D
- Máy lọc nước siêu sạch: Hãng sản xuất Thermo Scientific, Mỹ; Model: Micropure (Micropure ST)
- Cân phân tích
- Máy nghiền mẫu ly tâm: Hãng sản xuất Retsch, Đức; Model: ZM 200
- Tủ sấy: Hãng sản xuất Mommert, Đức; Model: UN55
- Sàng kim loại: Hãng sản xuất Tyler, Mỹ; kích thước: 0.1mm; 0,25mm; 1mm; 5mm

#### 2.2.2.2. Dụng cụ

Các dụng cụ dùng trong quá trình nghiên cứu được gồm:

- Lọ Vial: 1mL (Agilent Technologies, USA)
- Ống đong: 100mL, 500mL, 1000 mL
- Cốc thủy tinh: 50mL, 100mL, 250mL, 500mL, 1L
- Bộ lọc vi sinh thủy tinh: 1000mL – Glassco, Anh
- Đĩa petri: Ø 55 mm (Aptaca-Ý)
- Các dụng cụ khác: Đũa, pipet, phễu thủy tinh; banh, kẹp, nhíp

Các dụng cụ thủy tinh trước khi sử dụng được rửa sạch bằng nước cất 2 lần (qua màng lọc sợi thủy tinh Whatman 1.6 $\mu$ m) và được sấy khô.

### 2.3. NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Nghiên cứu thực hiện dựa trên việc đánh giá kết quả thực nghiệm độ thu hồi vi nhựa trong các mẫu nước (ngọt, lợ, mặn) từ phương pháp đã chọn từ đó đưa ra quy trình tối ưu nhất được thực hiện tại phòng thí nghiệm Hóa học môi trường biển – Viện Tài nguyên và môi trường biển.

### 2.3.1. Thực nghiệm về độ thu hồi vi nhựa

Đánh giá độ thu hồi vi nhựa dựa trên thực nghiệm 4 phương pháp phân tích dưới đây:

Phương pháp 1 (Mingxiao Di, Jun Wang, 2018): Phương pháp này sử dụng Hydrogen peroxide 30%  $H_2O_2$  để oxy hóa các chất hữu cơ. Mẫu nước được cho qua rây 48 $\mu$ m, sau đó thêm vào  $H_2O_2$  30% để xử lý mẫu trong 12h. Toàn bộ mẫu được đưa lên màng lọc 0,45  $\mu$ m (GF/F, Whatman) bằng bộ lọc thủy tinh, màng lọc được sấy ở 50°C và được quan sát trên kính hiển vi.

Phương pháp 2 (Julie Masura và cs, 2015): Phương pháp được cơ quan khí quyển và đại dương Quốc gia Mỹ (NOAA) đưa ra tách chiết vi nhựa trong nước và trầm tích. Mẫu nước được cho qua rây 0,3mm, sau đó thêm dung dịch Fenton (20ml  $Fe^{2+}$  0,05M và 20ml  $H_2O_2$  30%) gia nhiệt ở 75°C trong 30 phút (nếu các chất hữu cơ chưa được xử lý hoàn toàn cần thêm vào 20ml  $H_2O_2$  30% và thực hiện cho đến khi chất hữu cơ được xử lý hết). Sau đó 6g NaCl (NaCl 5M) được thêm vào và gia nhiệt ở 75°C (đến khi muối tan hết). Dung dịch được tách tỷ trọng trong phễu thủy tinh trong 24h và loại bỏ phần cặn phía dưới, dung dịch còn lại được đưa lên màng lọc) bằng bộ lọc thủy tinh và được quan sát trên kính hiển vi.

Phương pháp 3 (Áron Mári và cs, 2021): Bài viết này là một nghiên cứu về việc sử dụng thiết bị thủy tinh để phân tách vi nhựa trong nước ngọt bằng dung dịch  $ZnCl_2$  (1,7g/cm<sup>3</sup>) để tách chiết. Mẫu nước được cho qua màng lọc 8,0  $\mu$ m (MCE) sau đó đặt vào vào cốc thủy tinh chứa 15ml  $ZnCl_2$  và thực hiện siêu âm trong 5 phút. Dung dịch trong cốc thủy tinh được thêm vào 500ml  $ZnCl_2$  khuấy nhiệt ở 1000 vòng/phút trong 30 phút. Dung dịch được tách chiết trong 60 phút trong thiết bị thủy tinh, phần dung dịch phía trên được xử lý thêm với  $H_2O_2$  30% ở nhiệt độ 70°C và khuấy 400v vòng/phút trong 60 phút. Cuối cùng mẫu được đưa lên màng lọc 8,0  $\mu$ m (MCE) và được quan sát trên kính hiển vi. Vì điều kiện và trang thiết bị không sẵn có nên bước phân tách được thực hiện trên phễu thủy tinh tương tự như phương pháp của Julie Masura và cs, 2015.

Phương pháp 4 (Emilie Strady và cs, 2021): Phương pháp này sử dụng NaCl (1,18g/cm<sup>3</sup>) để tách chiết. Mẫu trước tiên cần loại bỏ các vật thể lớn và các vi nhựa cỡ lớn >1mm bằng rây kim loại 1mm, toàn bộ vật thể là phía trên

rây được xem xét kỹ và loại bỏ, vi nhựa cỡ lớn được thu thập vào đĩa petri. Phần dung dịch được xử lý bằng 1g Natri Dodecyl Sulfate (SDS) trong 24h ở nhiệt độ 50°C; mẫu được thêm 1 ml Bioezym F và 1ml Bioezym SE; 15ml Hydro peroxide 30% ở nhiệt độ 40°C lần lượt trong 48h. Vi nhựa được phân tách tỷ trọng bằng dung dịch NaCl (1,18g/cm<sup>3</sup>). Phần dung dịch phía trên được thu và lọc qua màng lọc Whatman GF/A 1.6um, quan sát trên kính hiển vi soi nổi.

*Bảng 2.3. Các quy trình phân tích thực nghiệm*

STT	Phương pháp	Sàng lọc mẫu	Xử lý mẫu	Tách tỷ trọng	Kích thước (µm)
1	Mingxiao Di (D) [82]	48µm	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	-	48 – 5000
2	Julie Masura (MJ) [58]	300µm - 5000µm	Fenton (Fe (II) 0,05M, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%)	6g NaCl/20mL mẫu	300 - 5000
3	Áron Mári (MA) [83]	8µm	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	ZnCl <sub>2</sub> (1,7g/cm <sup>3</sup> )	<5000
4	Emilie Strady (S) [37]	250µm - 1000µm	SDS Bioezym SE Bioezym F H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	NaCl (1,18g/cm <sup>3</sup> )	300 - 5000

Lần lượt 4 phương pháp được thử nghiệm với mẫu nước sạch và mẫu thực (nước ngọt, nước lợ và nước mặn); nước từ máy lọc nước siêu sạch UV/UF-TOC (Thermo Scientific - Mỹ - Viện Tài nguyên và Môi trường biển) được sử dụng; nước ngọt (sông Tô Lịch – tọa độ...), nước lợ (cửa sông Lạch Tray – tọa độ 20°46'26.90"N - 106°44'57.91"E) và nước mặn (Hòn Dấu – Đồ Sơn – tọa độ 20°40'3.78"N - 106°48'43.81"E).

Bốn loại nhựa (PS, PE, PET, PVC) được thêm vào các mẫu nước sạch, nước ngọt, nước lợ, nước mặn (n= 10 vi nhựa \* 4 loại = 40 vi nhựa/mẫu). Để kiểm soát kích thước vi nhựa, bốn loại nhựa được nghiền vụn bằng máy nghiền mẫu ly tâm Retsch ZM 200 với giới hạn lưới 500µm. Số lượng vi nhựa xác định được sau cùng cho phép đánh giá hiệu suất tách của phương pháp phân tích.

Hiệu quả thu hồi vi nhựa ( $H_{MR}$ ) = [vi nhựa thu và đếm được trên màng lọc/hạt vi nhựa đưa vào] x100 (n=3).

### 2.3.2. Đánh giá hiện trạng vi nhựa trong môi trường nước biển vùng ven bờ Hải Phòng

Ứng dụng kết quả đánh giá thực nghiệm ở trên đánh giá hiện trạng vi nhựa trong môi trường nước biển ven bờ Hải Phòng với phương pháp được lựa chọn.

#### ***Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu***

##### *a, Phương pháp lấy mẫu*

Mẫu nước biển: được thu bằng lưới phù du kích thước lưới 80 $\mu$ m có gắn thiết bị lưu lượng kế General Oceanic (đảm bảo miệng lưới nằm hoàn toàn dưới mặt nước) [49, 84]. Toàn bộ phân dung dịch phía trong lưới được rửa sạch từ bên ngoài sau đó bảo quản trong bình thủy tinh 500ml.



*Hình 2.3. Thiết bị kính hiển vi và quang phổ hồng ngoại ATR-FTIR*

Mẫu nước cửa sông (Văn Úc): được thu bằng lưới kích thước 80 $\mu$ m với thể tích lựa chọn 20L qua lưới và được bảo quản tương tự mẫu nước biển.

##### *b, Bảo quản mẫu*

Mẫu nước sau khi được thu sẽ được bảo quản lạnh ở 4°C ngoài hiện trường sau đó chờ phân tích ngay hoặc bảo quản trong tủ lạnh ở nhiệt độ 20°C.

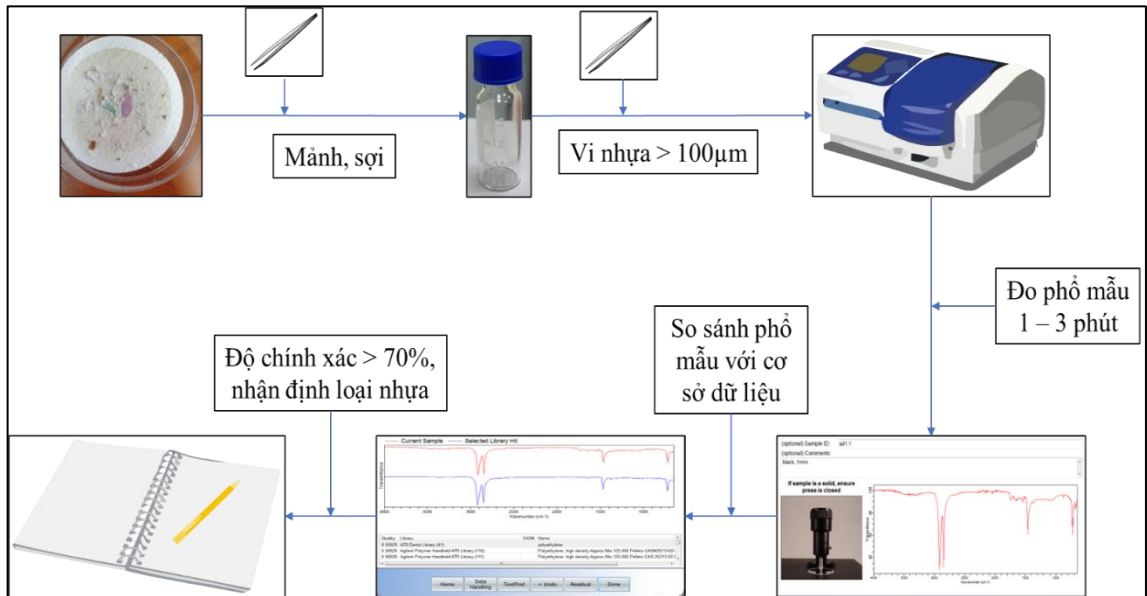
#### ***Phương pháp định lượng vi nhựa***

Vi nhựa được xử lý – tách chiết và được quan sát bằng kính hiển vi soi nổi Leica S9i có độ phóng đại 6,1x - 55x, các sợi và mảnh được đếm và đo

bằng công cụ của phần mềm phân tích ảnh LAS-X (Leica Application Suite X) với giới hạn kích thước <5mm.

Trong quá trình quan sát, mẫu được thực hiện theo hình chữ “Z” từ trên xuống dưới. Vi nhựa có kích thước từ 500µm trở lên (có thể nhận diện bằng mắt thường) được đem xác định thành phần hóa học bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại Agilent FT-IR Cary 630.

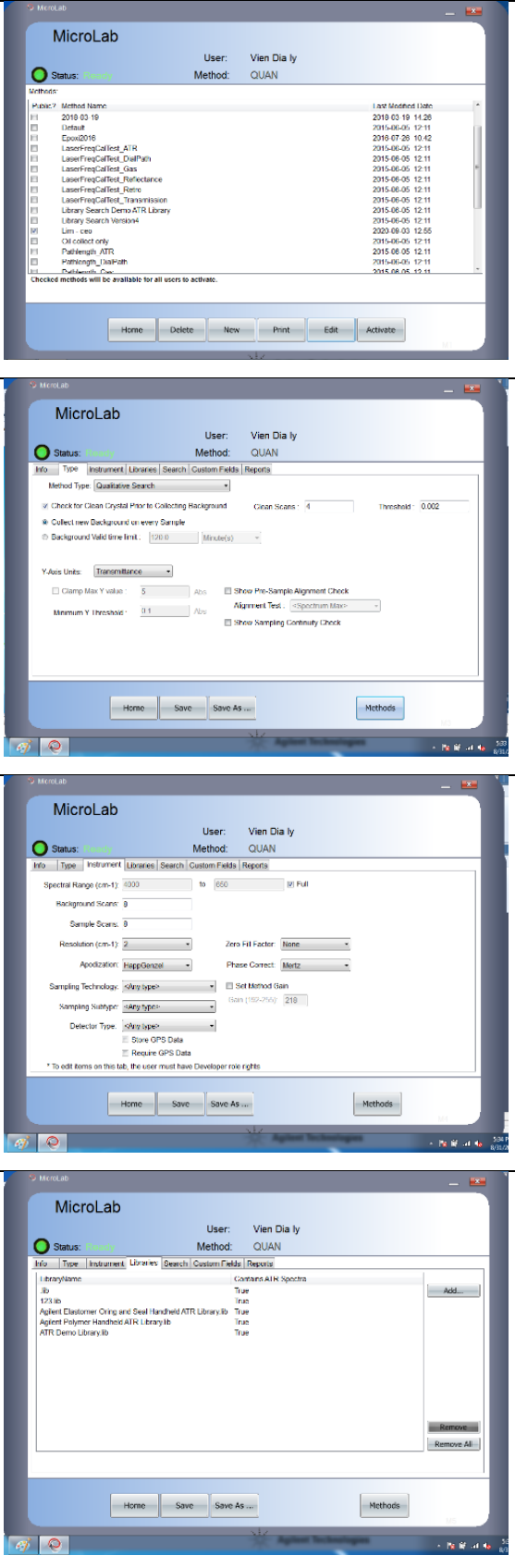
Để thực hiện phân tích trên thiết bị ATR-FTIR cần chuẩn bị mẫu theo các bước như Hình 2.4. Từ 5% đến 10% tổng số vi nhựa được quan sát ở các mẫu sẽ phân tích xác định thành phần hóa học – kết quả phổ có độ tin cậy >70% sẽ được chấp nhận.



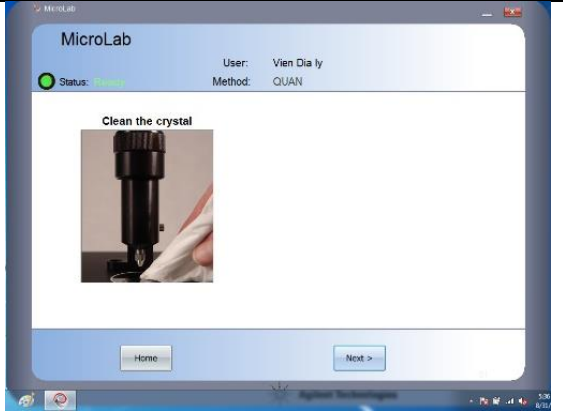
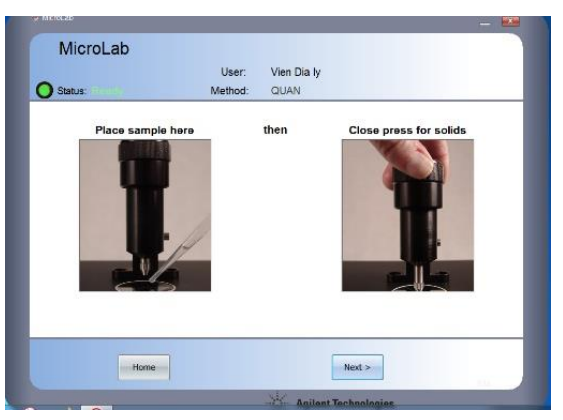
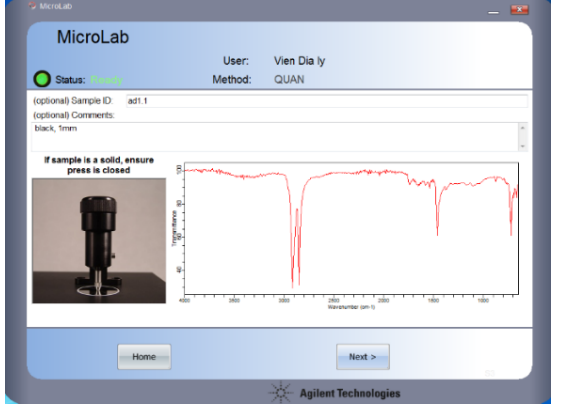
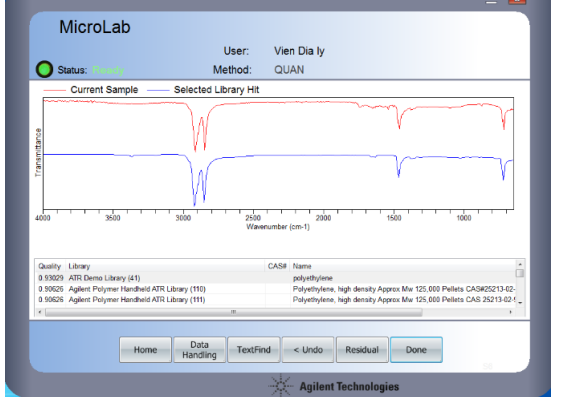
Hình 2.4. Các bước thực hiện trong phân tích thành phần hóa học

**Các bước tiến hành trên ATR-FTIR**

TT	Nội dung	Hình ảnh minh họa
<p>Bước 1</p>	<p>Khởi động phần mềm - MicroLab</p>	

TT	Nội dung	Hình ảnh minh họa
<p>Bước 2</p>	<p>Cài đặt phương pháp</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Lựa chọn phương pháp phân tích</li> <li>- Cài đặt các thông số trên máy</li> <li>- Lựa chọn cơ sở dữ liệu gốc</li> </ul>	 <p>The figure consists of four sequential screenshots of the MicroLab software interface, illustrating the steps to configure a method:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li><b>Method List:</b> Shows a table of available methods with columns for Method Name and Last Method Date. Methods include '2019 03 19', 'Epm2016', 'LaserFreqCallTest_AIR', 'LaserFreqCallTest_CallPath', 'LaserFreqCallTest_Gas', 'LaserFreqCallTest_Reflectance', 'LaserFreqCallTest_Remo', 'LaserFreqCallTest_Transmission', 'Library Search Demo ATR Library', 'Library Search Version4', 'Lims_vso', 'Oil collect only', 'Pathlength_ATR', 'Pathlength_Jaapam', and 'Pathlength_Cw'. Buttons at the bottom include Home, Delete, New, Print, Edit, and Activate.</li> <li><b>Qualitative Search Settings:</b> Shows configuration for 'Method Type: Qualitative Search'. Parameters include 'Check for Clean Crystal Prior to Collecting Background' (checked), 'Clean Scans: 4', 'Threshold: 0.002', 'Collect new Background on every Sample' (checked), and 'Background Valid time limit: 120.0 Minute(s)'. Y-Axis Units are set to 'Transmittance'. Other options include 'Clamp Max Y value: 5 Abs', 'Minimum Y threshold: 0.1 Abs', 'Show Pre-Sample Alignment Check', 'Alignment Test: Spectrum Max', and 'Show Sampling Continuity Check'. Buttons include Home, Save, Save As..., and Methods.</li> <li><b>Instrument Parameters:</b> Shows configuration for 'Spectral Range (cm-1): 6000 to 650 (Full)', 'Background Scans: 0', 'Sample Scans: 0', 'Resolution (cm-1): 2', 'Zero Fill Factor: None', 'Apodization: HappOldeniz', 'Phase Correct: Mertz', 'Sampling Technology: Solrx type', 'Set Method Stan', 'Sampling Subtype: Solrx type', 'Scan (100-200): 210', and 'Detector Type: Solrx type'. There are checkboxes for 'Store GPS Data' and 'Require GPS Data'. A note states: '* To edit items on this tab, the user must have Developer role rights'. Buttons include Home, Save, Save As..., and Methods.</li> <li><b>Library Selection:</b> Shows a table of libraries with columns for Library Name and Contains ATR Spectra. Libraries include 'ib', '12X ib', 'Agilent Elastomer Oving and Seal Handheld ATR Library ib', 'Agilent Polymer Handheld ATR Library ib', and 'ATR Demo Library ib'. All 'Contains ATR Spectra' values are 'True'. Buttons include Home, Save, Save As..., and Methods.</li> </ol>



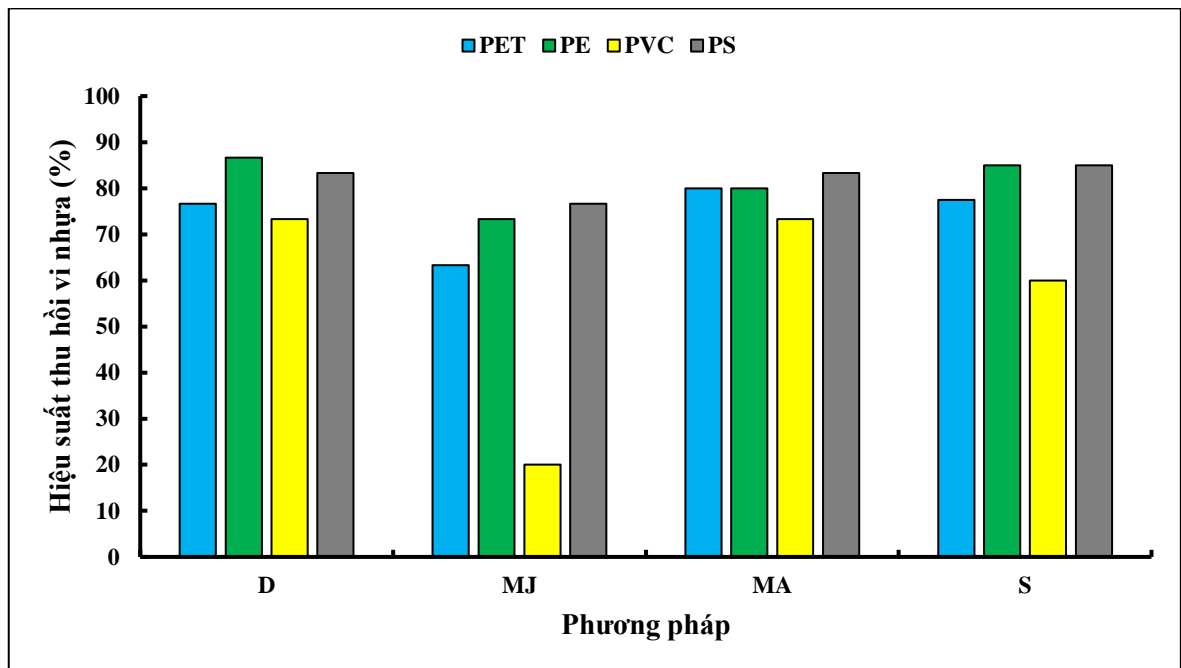
TT	Nội dung	Hình ảnh minh họa
Bước 3	Làm sạch khay đựng mẫu và cài đặt máy về zero	
Bước 4	Dùng nhíp gấp mẫu và cố định mẫu	
Bước 5	Quét phổ mẫu	
Bước 6	So sánh kết quả với cơ sở dữ liệu	

## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

### 3.1. THỰC NGHIỆM ĐỘ THU HỒI VI NHỰA

#### 3.1.1. Thực nghiệm mẫu nước sạch

Tỷ lệ phần trăm thu hồi các loại vi nhựa PET, PE, PVC và PS của bốn phương pháp được thể hiện trong Bảng 3.1. Các kết quả nghiên cứu cho thấy độ thu hồi vi nhựa với mẫu nước sạch ( $n=3$ ) có giá trị trung bình dao động trong khoảng từ 58% đến 80% ở cả 4 phương pháp. Nếu xét về độ thu hồi vi nhựa trung bình thì thứ tự sẽ được sắp xếp như sau: D ( $80\% \pm 6,61\%$ ) > MA ( $79,17\% \pm 2,89\%$ ) > S ( $78,13\% \pm 2,39\%$ ) > MJ ( $58,33\% \pm 7,64\%$ ). Ba trên bốn phương pháp thu hồi được cả 4 loại nhựa, riêng có phương pháp Masura không thu hồi được vi nhựa PVC.



Hình 3.1. Kết quả độ thu hồi vi nhựa trong mẫu nước sạch

Nhìn chung, độ thu hồi PS ở các phương pháp đều cao  $82,71\% \pm 4,48\%$ ; tiếp đến là PE  $81,46\% \pm 6,25\%$ , PET  $74,38\% \pm 7,50\%$ , PVC  $56,67\% \pm 25,24\%$ . Trong đó, xem xét đối với các mảnh vi nhựa PS, hiệu quả thu hồi của phương pháp S ( $87,5\%$ ) > D, MA ( $83,3\%$ ) > MJ ( $76,7\%$ ). Đối với các mảnh vi nhựa PET và PE, thứ tự hiệu quả thu hồi vi nhựa như sau: phương pháp S ( $77,5\%$ ;  $87,5\%$ ) > D ( $76,67\%$ ;  $85,00\%$ ) > MA ( $80\%$ ;  $80\%$ ) > MJ ( $63,3\%$  và  $73,3\%$ ). Đối với các mảnh vi nhựa PVC, hiệu quả thu hồi vi nhựa của phương pháp D và

MA đạt 73%, trong khi đó phương pháp S và MJ có hiệu suất thu hồi thấp hơn 60 và 20% tương ứng.

Các số liệu thực nghiệm trong nghiên cứu này cho thấy, đối với mẫu nước sạch không chứa các chất hữu cơ, chất lơ lửng, phương pháp Mingxiao Di cho hiệu suất thu hồi vi nhựa cao nhất và thích hợp nhất. Tuy nhiên, trong nghiên cứu tiếp theo, bốn phương pháp này tiếp tục được ứng dụng trong các mẫu nước ngọt, nước mặn và nước lợ có bổ sung nhựa đối chứng để đưa ra được các đánh giá khách quan trong việc lựa chọn phương pháp phân tích vi nhựa phù hợp.

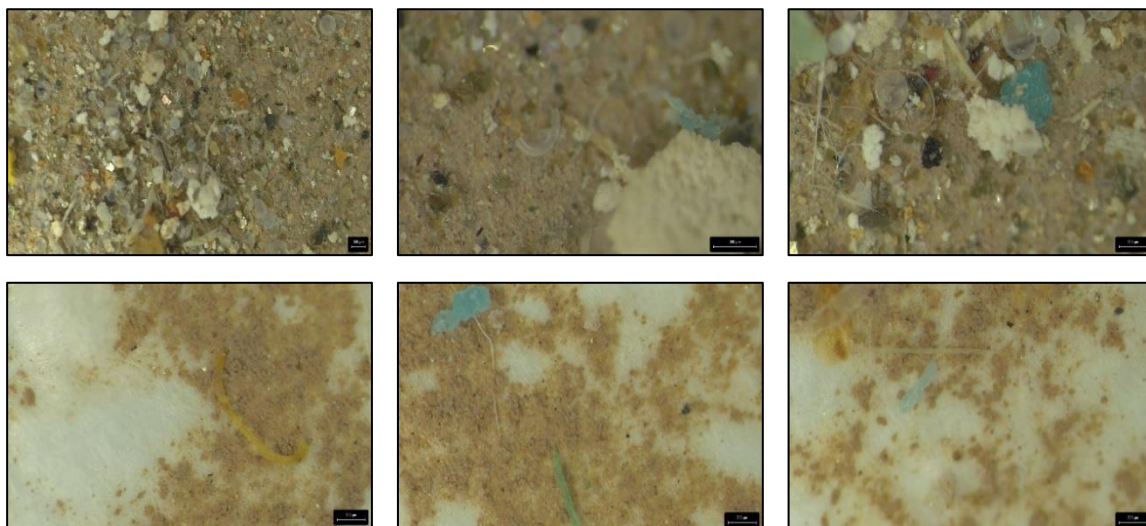
### 3.1.2. Thực nghiệm mẫu nước (ngọt, lợ, mặn)

Các kết quả đối với mẫu nước (ngọt, lợ, mặn) cho thấy có một xu thế về thứ tự tỷ lệ độ thu hồi tương đương với thử nghiệm trong mẫu nước sạch. Phương pháp D có độ thu hồi trung bình vi nhựa cao nhất ( $79,44\% \pm 5,67\%$ ), vi nhựa được thu hồi trong nước ngọt 75%, nước lợ 86%, nước mặn 78%; phương pháp S có độ thu hồi trung bình vi nhựa cao thứ hai ( $69,72\% \pm 4,81\%$ ), vi nhựa được thu hồi trong mẫu nước lợ nước mặn là 73%, 72,5%, nước ngọt 62,5%; Phương pháp MA có độ thu hồi trung bình vi nhựa cao thứ ba ( $66,39\% \pm 6,31\%$ ), vi nhựa được thu hồi trong nước ngọt và nước mặn là 71% và 69%, nước lợ 59%. Phương pháp MJ có độ thu hồi trung bình vi nhựa thấp nhất ( $48,89\% \pm 12,73\%$ ), vi nhựa được thu hồi trong nước ngọt 52%, nước lợ 35%, nước mặn 60%. Độ thu hồi vi nhựa PET cao nhất ( $73,89 \pm 3,85\%$ ), PE ( $73,61 \pm 4,74\%$ ) cao thứ hai, PS ( $71,39\% \pm 8,22\%$ ) cao thứ ba và PVC thấp nhất với ( $45,56\% \pm 3,37\%$ ) được thể hiện trong Hình 3.5.

Nhìn chung, trong bốn phương pháp đưa ra thử nghiệm có ba phương pháp thu hồi được bốn loại vi nhựa, mỗi phương pháp đều có ưu điểm và nhược điểm riêng như sau:

❖ Phương pháp D chỉ sử dụng dung dịch  $H_2O_2$  30% để oxy hóa vật liệu hữu cơ là một cách hiệu quả để làm sạch mẫu nước (Van Cauwenberghe et al., 2015) [85] cho kết quả độ thu hồi cao và vừa thu hồi được cả bốn loại nhựa, với các bước xử lý mẫu đơn giản, không tiêu tốn hóa chất và thời gian xử lý ngắn trong ngày nên việc bị mất mẫu trong toàn bộ quá trình phân tích khó có thể xảy ra. Các kết quả của Karami và cs, 2017 đã đưa ra việc sử dụng  $H_2O_2$ , từ 15% đến 35% trong quá trình oxy hóa chất hữu cơ thường được báo cáo là

hiệu quả hơn so với các phương pháp sử dụng dung dịch kiềm (NaOH) hoặc axit (HCl) [61]; và nghiên cứu của Mak và cs, 2020 cũng ghi nhận kết quả tương tự khi sử dụng  $H_2O_2$  30% đối với mẫu nước cho thấy hiệu quả thu hồi vi nhựa có kích thước 400 - 900 $\mu m$  là PE ( $90,8 \pm 3,0\%$ ), PS ( $85,0 \pm 12,7\%$ ), PVC ( $87,5 \pm 12,3\%$ ), PET ( $46,5 \pm 6,5\%$ ) [86].



*Hình 3.2. Ảnh phân tích mẫu theo phương pháp Mingxiao Di*

Tuy nhiên, phương pháp này có một số nhược điểm như sau: (i) việc sử dụng sàng kim loại kích thước 48 $\mu m$  làm tăng khả năng giữ được nhiều vi nhựa nhất có thể nhưng cũng làm tích lũy các vật chất lơ lửng có kích thước nhỏ (vài trăm  $\mu m$ ) không phải là nhựa có nhiều trong môi trường nước cửa sông và ven biển gây khó khăn và tốn thời gian trong quá trình nhận diện được vi nhựa với các vật chất khác (Hình 3.3); (ii) chất lượng nước phân tích cũng cần được quan tâm khi mẫu nước sông Tô Lịch trong quá trình oxi hóa  $H_2O_2$  vẫn chưa thể xử lý hết các hợp chất hữu cơ (Hình 3.2) chứa nhiều trong nước thải sinh hoạt của con người. Điều này cho thấy, đối với các mẫu nước giàu chất hữu cơ, có thể đòi hỏi quá trình oxi hóa  $H_2O_2$  ở nhiệt độ cao hơn. Tuy nhiên, nghiên cứu của Karami và cs, 2017 đã báo cáo về hạn chế của việc sử dụng dung dịch  $H_2O_2$  30% ở 50 $^{\circ}C$  và trong thời gian dài có thể dẫn đến đến sự hòa tan một phần và biến màu của các hạt sinh học, làm thay đổi màu sắc của PET, làm suy thoái cấu trúc polyme, đặc biệt là PVC và PS [61]. Theo Möller và cs, 2021 việc điều chỉnh nhiệt độ là một khía cạnh thiết yếu của quy trình oxy hóa: Làm mát có thể là cần thiết để ngăn ngừa thiệt hại do nhiệt đối với vi nhựa trong quá trình phản ứng tỏa nhiệt cao [87].

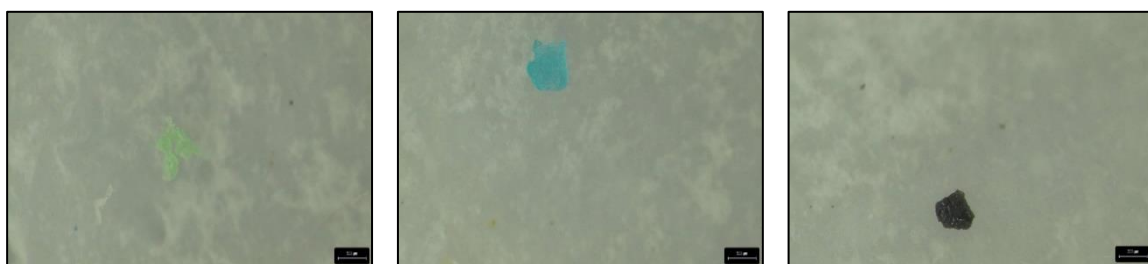
❖ Phương pháp MJ xử lý mẫu bằng dung dịch Fenton (một dung dịch kết hợp giữa  $H_2O_2$  và muối sắt  $Fe^{2+}$ ) đem lại hiệu quả trong việc oxy hóa các hợp chất hữu cơ, tuy nhiên khi quan sát bằng kính hiển vi cho thấy dung dịch Fenton gây kết tủa vàng ảnh hưởng đến màu sắc giấy lọc, làm mất màu một số vi nhựa và gây khó khăn trong quá trình quan sát vi nhựa (Hình 3.3). Weisser và cs, 2021 báo cáo hiện tượng tương tự cũng xuất hiện trong một số trường hợp do phản ứng Fenton có thể tạo ra sắt bị oxy hóa, dẫn đến kết tủa màu da cam [88]. Munno và cs, 2018 khuyến cáo rằng quá trình phản ứng của Fenton sẽ sinh nhiệt lượng và đòi hỏi phải điều chỉnh nhiệt độ thích hợp trong quá trình phân tích [89].



Hình 3.3. Ảnh phân tích mẫu theo phương pháp Julie Masura

❖ Phương pháp MA sử dụng dung dịch muối bão hòa  $ZnCl_2$  ( $1,7g/cm^3$ ) khối lượng riêng lớn đã không gặp khó khăn trong quá trình tách vi nhựa ra khỏi các mẫu nước, thu hồi được bốn loại nhựa với tỷ lệ cao trên 80%, mặc dù vẫn thấp hơn nhiều so với nghiên cứu của Coppock và cs, 2017 sử dụng  $ZnCl_2$  ( $1,5g/cm^3$ ) thu hồi được 95,8% vi nhựa có trong trầm tích [90]. Tuy nhiên, khi thử nghiệm phương pháp này trên các mẫu giàu phù sa cho thấy khó khăn trong việc quan sát và nhận dạng vi nhựa. Điều này có thể giải thích rằng việc sử dụng  $ZnCl_2$  làm chất tuyển nổi, khiến độ nhớt môi trường tăng, khi tuyển nổi có thể kéo theo các chất hữu cơ nhỏ trôi theo vi nhựa, do đó ảnh hưởng đến việc thu hồi chúng từ các mẫu nước giàu chất hữu cơ [91]. Thụy và cs, 2022 cũng cho rằng khi sử dụng dung dịch muối bão hòa  $ZnCl_2$  cho hiệu quả thu hồi vi nhựa cao, tuy nhiên cần phải xem xét đến vấn đề sau: (i) giá thành của muối  $ZnCl_2$ , (ii) độc tính của dung dịch  $ZnCl_2$  đối với động vật và thực vật thủy sinh nếu như không có quy trình xử lý hợp lý trước khi đưa ra ngoài môi trường, (iii) dung dịch  $ZnCl_2$  cũng có hại cho các kỹ thuật viên trong các trường hợp hít phải và tiếp xúc qua da cần điều trị chăm sóc cụ thể [57].

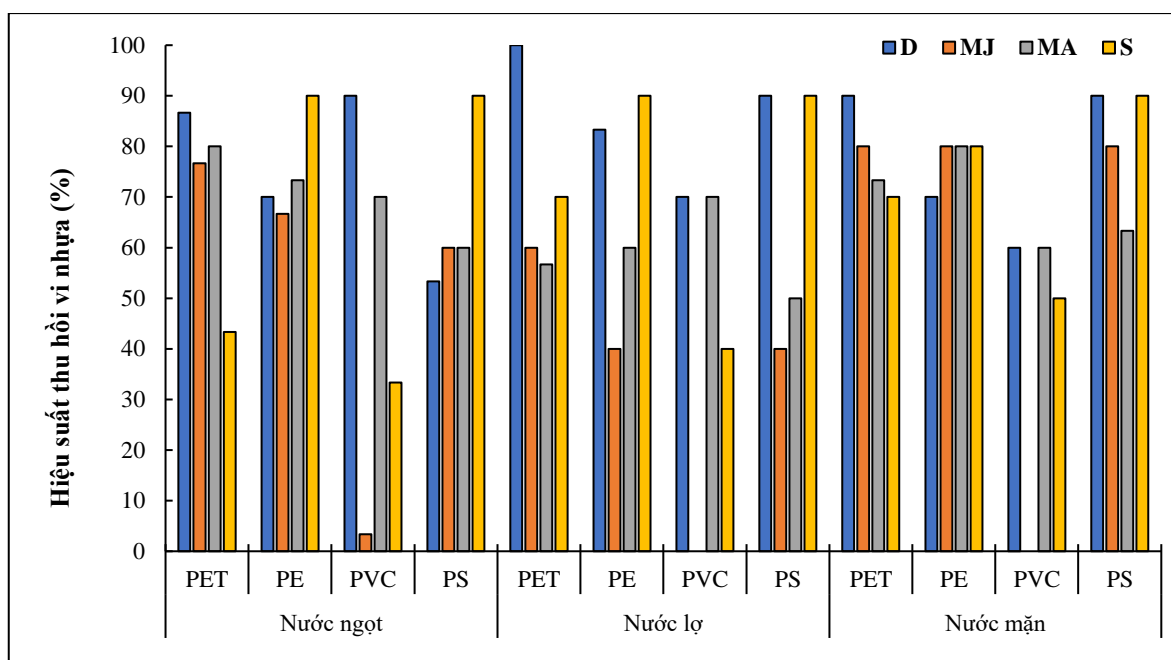
❖ Phương pháp S sử dụng dung dịch NaCl bão hòa trong thu hồi vi nhựa đáp ứng các tiêu chí về giá thành rẻ, không gây hại với môi trường và có thể được coi là thích hợp để sử dụng trong các bước tách vi nhựa trong các mẫu nước khác nhau. Bên cạnh đó, quá trình xử lý hợp chất hữu cơ bằng SDS, Biozym F, Biozym SE và  $H_2O_2$  30% ở nhiệt độ thấp  $40^\circ C$  vừa giúp làm sạch các chất hữu cơ có trong mẫu nước, vừa làm sạch vi nhựa mà không ảnh hưởng đến đặc tính của vi nhựa. Việc rây mẫu qua sàng kim loại đem lại hai lợi ích lớn, thứ nhất làm giảm thể tích mẫu giúp cho việc giảm lượng hóa chất cần sử dụng trong quá trình “overflow” tách chiết nhựa và thứ hai là làm giảm các chất rắn lơ lửng có trong các mẫu giàu phù sa. Nhược điểm của phương pháp này đó là độ thu hồi các hạt vi nhựa có tỷ trọng lớn chưa được tốt. Tuy nhiên, có thể cải thiện khả năng thu hồi vi nhựa, kể cả đối với PVC bằng cách lặp lại bước tuyển nổi ít nhất ba lần trên cùng một mẫu [92].



Hình 3.4. Ảnh phân tích mẫu theo phương pháp Emilie Strady

Như vậy, với các kết quả đánh giá độ thu hồi vi nhựa trong mẫu trắng và mẫu thực thì phương pháp của Strady có độ thu hồi tương đối ổn định ( $78,13\% \pm 2,39\%$  với mẫu trắng và  $69,72\% \pm 4,81\%$  trong mẫu thực). Sử dụng các hóa chất SDS, Biozym,  $H_2O_2$  xử lý các hợp chất hữu cơ nhưng không làm ảnh hưởng đến bản chất nhựa (màu sắc, kích thước, đặc tính); dung dịch NaCl bão hòa được dùng tuyển nổi nhựa có độ thu hồi thấp hơn so với  $ZnCl_2$  nhưng  $ZnCl_2$  được khuyến cáo có ảnh hưởng đến chất lượng môi trường nước xung quanh và cả người làm thí nghiệm [67]. Ngoài ra, mất khoảng 4,17£ để có 1L NaCl ( $1,18 - 1,2g/cm^3$ ) trong khi đó mất tới 172,95£ cho 1L NaI ( $1,5g/cm^3$ ); 35£ cho 1L  $ZnCl_2$  ( $1,5g/cm^3$ ) và 65£ cho 1L  $ZnCl_2$  ( $1,8g/cm^3$ ) [90].





Hình 3.5. Kết quả thu hồi vi nhựa trong các mẫu nước ngọt, lợ và mặn

### 3.1.3. Thực nghiệm quy trình

Phương pháp phân tách tỷ trọng là phương pháp được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu vi nhựa ở các môi trường khác nhau (nước, trầm tích, sinh vật); vì vậy về mặt lý thuyết việc sử dụng NaCl 1,18 g/cm<sup>3</sup> của Emilie Strady là rất tốt đối trong việc thu hồi PP, PE, PS, PA, nylon,... và gặp khó trong việc thu hồi nhựa PVC, PET. Kết quả nghiên cứu của Janika Reineccius sử dụng (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) 1,6g/cm<sup>3</sup> tỷ lệ thu hồi đạt >90% với 7 loại nhựa (PE, PP, PS, PVC, PET, PA, PMMA) với các kích thước từ 454 - 749μm [93]; sự kết hợp giữa 2 dung dịch NaCl 1,2g/cm<sup>3</sup> và NaI 1,8g/cm<sup>3</sup> tỷ lệ thu hồi đạt từ 91% đến 99% với 6 loại nhựa (PP, PS, PE, PVC, PET, PUR) có kích thước trong khoảng 1000μm. Nghiên cứu của Kara J. Wiggan sử dụng H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> để oxy hóa các hợp chất hữu cơ, thử nghiệm thu hồi đạt 79% với PE, PS có kích thước từ 500 - 1000μm mà không thay đổi hình thái của chúng [94]; cho nên quá trình kết hợp giữa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và các enzyme [63–65] sẽ đạt hiệu quả tốt hơn so với việc sử dụng dung dịch kiềm, axit để làm sạch mẫu.

Lựa chọn phương pháp của Strady để phân tích vi nhựa cho mẫu nước biển ven bờ Hải Phòng là phù hợp với các đặc tính chất lượng nước (nước sông hồ, nước cửa sông và nước biển) cho thấy những ưu điểm trong quá trình xử lý loại bỏ các tạp chất hữu cơ. Tuy nhiên, còn một số hạn chế cần được thay đổi trong phương pháp này, ví dụ như: thu hồi nhựa PET, PVC chưa được hiệu quả,

giới hạn kích thước ( $>250\mu\text{m}$ ), hay quá trình tách chiết “overflow” cho nên dưới đây là 4 đề xuất để thay đổi giúp phương pháp đạt tỷ lệ thu hồi cao cần có một số thay đổi như sau:

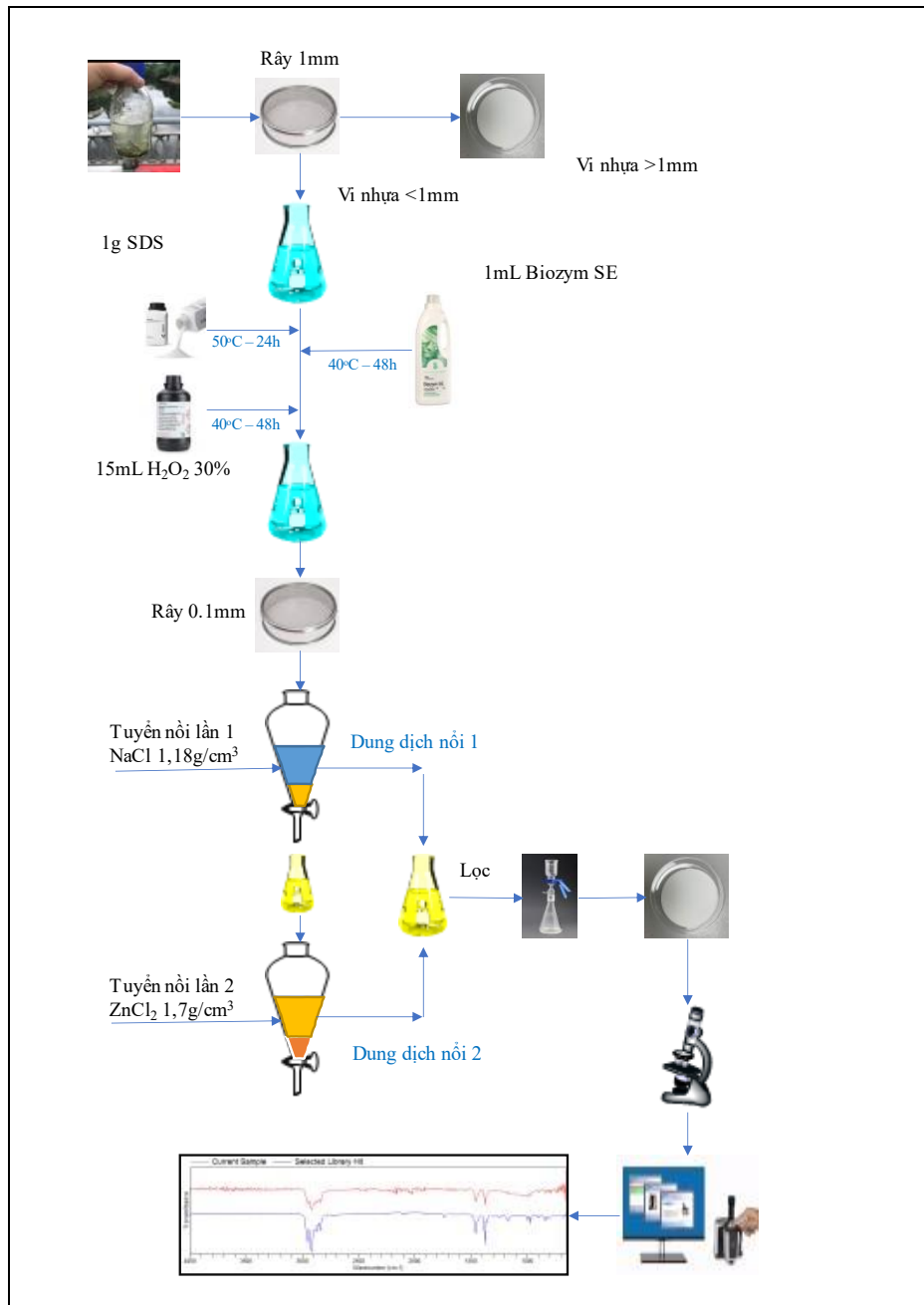
- Thứ nhất: giảm kích thước rây kim loại từ  $250\mu\text{m}$  xuống  $100\mu\text{m}$ .
- Thứ hai: sử dụng  $\text{ZnCl}_2$  ( $1,7\text{g}/\text{cm}^3$ ) tách chiết vi nhựa còn lại trong dung dịch cặn được loại bỏ từ quá trình tách chiết  $\text{NaCl}$  ( $1,18\text{g}/\text{cm}^3$ ) trước đó.
- Thứ ba: thay thế quá trình tách chiết bằng kỹ thuật “overflow” bằng việc sử dụng thiết bị chiết thủy tinh (phễu hoặc bình chiết quả lê). Giải thích vì kỹ thuật “overflow” đòi hỏi người thực hiện phải cẩn thận, thao tác đúng và chính xác mà không làm ảnh hưởng đến sự lắng đọng của mẫu.
- Thứ tư: xác định thành phần hóa học vi nhựa bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại trên thiết bị Agilent FT-IR Cary 630.

Quy trình phân tích (Hình 3.6) sẽ được tiến hành thực nghiệm với mẫu trắng và mẫu thực với các bước tương tự thực nghiệm trong phần 3.1.1 và 3.1.2.

Kết quả tỷ lệ thu hồi nhựa với quy trình đề xuất đạt trung bình trong mẫu trắng tăng từ  $78,13\% \pm 2,39\%$  lên đến  $83,75\% \pm 3,23\%$  và trong mẫu thực là từ  $69,72\% \pm 4,81\%$  đến  $75,56\% \pm 6,14\%$ . Tỷ lệ thu hồi PET, PVC tăng lên đáng kể sau khi sử dụng  $\text{ZnCl}_2$  trong phần lớn các mẫu thực (Hình 3.7). Từ những kết quả về thu hồi nhựa và quá trình thực nghiệm, một số đánh giá về điểm mới của phương pháp sau khi thay đổi được trình bày sau đây:

- Thứ nhất: giảm kích thước rây kim loại từ  $250\mu\text{m}$  xuống  $100\mu\text{m}$  đem lại nhiều lợi ích: (i) tăng khả năng thu hồi được nhiều nhựa nhất; (ii) tăng giới hạn kích thước đối với các sợi, mảnh có kích thước  $100\mu\text{m}$  trở lên thay vì từ  $250\mu\text{m}$  trở lên, điều này dẫn đến việc đánh giá tỷ trọng, độ phong phú vi nhựa trong môi trường sẽ phản ánh được chân thực hơn và không làm ảnh hưởng đến quá trình xác định thành phần hóa học vi nhựa bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại FTIR.



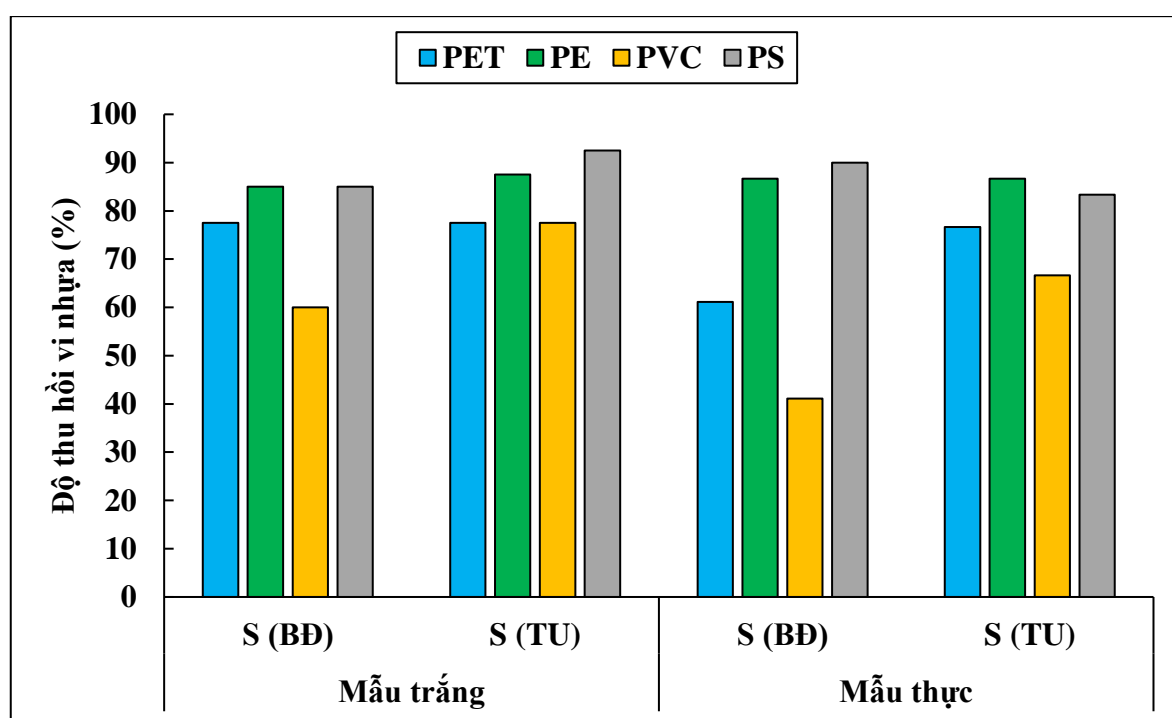


Hình 3.6. Quy trình phân tích vi nhựa trong môi trường nước biển

- Thứ hai: bổ sung  $\text{ZnCl}_2$  ( $1,7\text{g}/\text{cm}^3$ ) tuyền nổi với dung dịch cạn được loại bỏ từ quá trình tách chiết ban đầu sử dụng  $\text{NaCl}$  ( $1,18\text{g}/\text{cm}^3$ ) đã đem lại hiệu quả tốt và mục đích chính là cải thiện giúp thu hồi được những loại nhựa có khối lượng riêng lớn điển hình là PET, PVC và có thể những loại nhựa khác có trong dung dịch cạn. Hai là là cải thiện giúp thu hồi được những loại nhựa có khối lượng riêng lớn điển hình là PET, PVC và có thể những loại nhựa khác có trong dung dịch cạn

- Thứ ba: thay thế quá trình tách chiết bằng kỹ thuật “overflow” bằng việc sử dụng thiết bị chiết thủy tinh (phễu hoặc bình chiết quả lê). Việc thay thế này mang lại nhiều lợi ích cho người phân tích khi đã đơn giản hóa trong quá trình tách chiết giúp người thực hiện được dễ dàng không đòi hỏi yêu cầu nhiều kỹ năng từ người thực hiện. Ngoài ra, một điểm lưu ý khác là sử dụng phễu sẽ tiết kiệm chi phí phân tích khi giảm được số lượng giấy lọc mẫu so với trước và giảm lượng hóa chất (NaCl) sử dụng.

- Thứ tư: đưa phương pháp quang phổ hồng ngoại trong nghiên cứu thành phần vi nhựa và lựa chọn thiết bị ATR-FTIR với chi phí thấp nhất phù hợp với điều kiện kinh tế tại Việt Nam. Thêm vào đó, phân tích trên ATR-FTIR dễ thao tác thực hiện và đưa ra kết quả phân tích nhanh chóng với độ tin cậy cao.



Hình 3.7. Kết quả độ thu hồi phương pháp Strady sau khi thay đổi

Tóm lại, phương pháp Emilie Strady với những thay đổi ở trên (Hình 3.6) là một giải pháp tốt trong việc xử lý loại bỏ các tạp chất khỏi mẫu và đạt kết quả thu hồi nhựa cao sau khi thực hiện kết hợp tuyển nổi giữa NaCl, ZnCl<sub>2</sub> mặc dù nhiều khuyến cáo về việc ZnCl<sub>2</sub> gây ảnh hưởng đến môi trường và người thực hiện tuy nhiên với việc chỉ sử dụng với phần cặn từ quá trình tuyển nổi đầu tiên (NaCl) đã hạn chế giảm thiểu lượng hóa chất sử dụng ZnCl<sub>2</sub> xuống mức thấp nhất.

### 3.2. HIỆN TRẠNG VI NHỰA TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BIỂN VÙNG VEN BỜ HẢI PHÒNG

Áp dụng quy trình phân tích thực nghiệm ở trên (Hình 3.6) đánh giá hiện trạng mức độ ô nhiễm vi nhựa trong môi trường nước biển ven bờ vùng Hải Phòng ở 5 khu vực Cát Bà, Hòn Dấu cửa sông Bạch Đằng, cửa sông Lạch Tray, cửa sông Văn Úc.

#### 3.2.1. Hiện trạng vi nhựa

Hiện trạng vi nhựa được thực hiện dựa trên số lượng vi nhựa đo đếm được (n) trong quá trình quan sát nhận diện bằng phương pháp quang học với thiết bị kính hiển vi soi nổi Leica S9i (Phòng Hóa học môi trường biển – Viện Tài nguyên và môi trường biển) trên một đơn vị thể tích mẫu ( $m^3$ ). Hiện trạng vi nhựa tại khu vực nghiên cứu phản ánh ở 26 vị trí thu mẫu được thể hiện trong Bảng 3.1 dưới đây.

*Bảng 3.1. Kết quả hiện trạng vi nhựa trong môi trường nước ven bờ Hải Phòng*

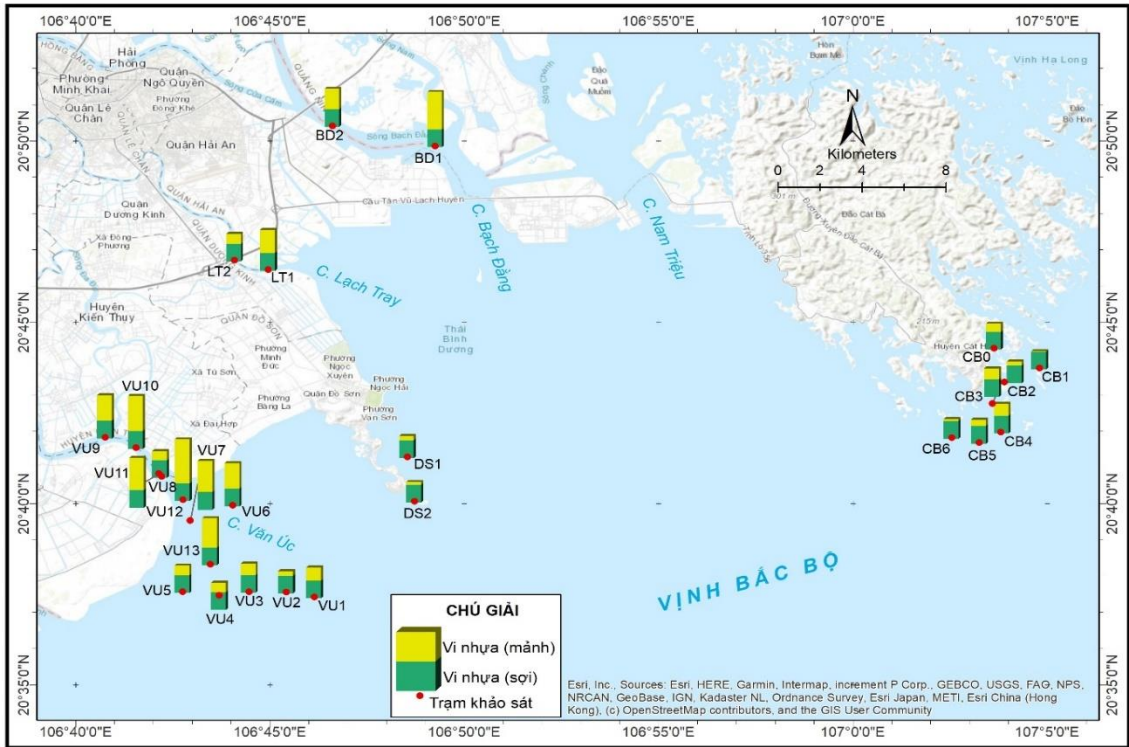
TT	Khu vực	Ký hiệu	Phương pháp thu mẫu	Vi nhựa (n)	Vi nhựa (n)		Hàm lượng mật độ ( $n/m^3$ )
					Mảnh	Sợi	
1	Đảo Cát Bà	CB0	Lưới phù du 80 $\mu$ m (kéo lưới)	158	50	108	21,31
2		CB1		33	1	32	2,44
3		CB2		130	24	106	10,33
4		CB3		29	11	18	4,38
5		CB4		259	104	155	23,49
6		CB5		203	54	149	21,15
7		CB6		114	12	102	15,28
8	Cửa sông Bạch Đằng	BD1		75	51	24	6,48
9		BD2		73	39	34	5,80
10	Cửa sông Lạch Tray	LT1		597	339	258	14,12
11		LT2		494	179	315	12,60
12	Hòn Dấu	DS1		62	12	50	4,18

TT	Khu vực	Ký hiệu	Phương pháp thu mẫu	Vi nhựa (n)	Vi nhựa (n)		Hàm lượng mật độ (n/m <sup>3</sup> )
					Mảnh	Sợi	
13		DS2		38	5	33	2,74
14	Cửa sông Văn Úc	VU1	Lưới phù du 80µm (100L)	35	15	20	1750
15		VU2		100	21	79	5000
16		VU3		75	30	45	3750
17		VU4		43	15	28	2150
18		VU5		25	9	16	1250
19		VU6		22	13	9	1100
20		VU7		25	16	9	1250
21		VU8		17	11	6	850
22		VU9		22	13	9	1100
23		VU10		6	4	2	300
24		VU11		9	3	6	450
25		VU12		7	5	2	350
26		VU13		8	5	3	400

Trong tổng số 26 mẫu, mật độ vi nhựa dao động trong khoảng 2,44 – 5000 n/m<sup>3</sup>, giá trị trung bình là  $763,24 \pm 1240,1$  n/m<sup>3</sup>. Cụ thể khu vực Cát Bà mật độ vi nhựa đạt  $14,05 \pm 8,52$  n/m<sup>3</sup>; khu vực Hòn Dấu mật độ vi nhựa đạt  $14,05 \pm 8,52$  n/m<sup>3</sup>; các khu vực cửa sông Bạch Đằng, Lạch Tray, Văn Úc mật độ vi nhựa tương ứng đạt là  $6,14 \pm 0,48$  n/m<sup>3</sup>,  $13,36 \pm 1,08$  n/m<sup>3</sup> và  $1515,4 \pm 1406,4$  n/m<sup>3</sup>.

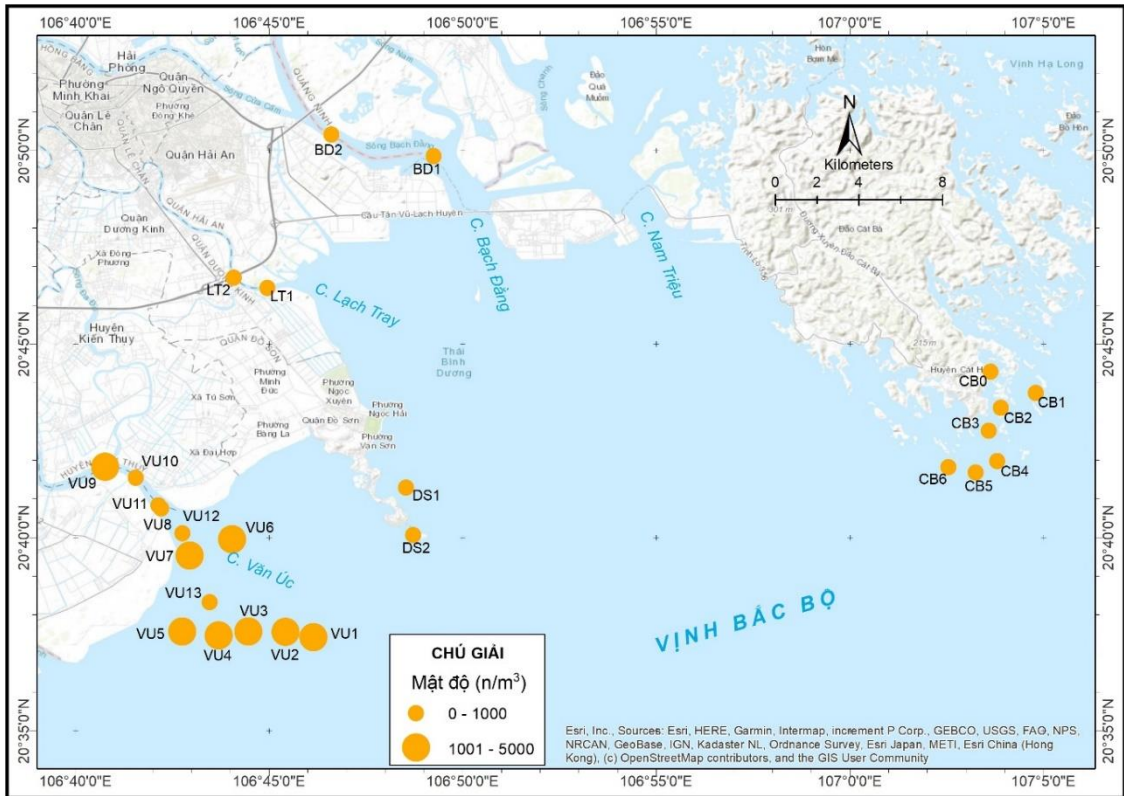
Số lượng vi nhựa quan sát được là 2659 vi nhựa (n) với 1041 vi nhựa dạng mảnh và 1618 vi nhựa dạng sợi; vi nhựa dạng sợi phân bố trong mẫu chiếm 61% có nhiều trong các vùng nước cửa sông (đặc biệt là cửa sông Lạch Tray, Văn Úc) và ngoài biển xa bờ Cát Bà. Khu vực biển Cát Bà vi nhựa có mật nhiều tại điểm CB0 (khu vực dân sinh, nuôi trồng thủy sản, bến tàu neo đậu) và các điểm CB4, CB5, CB6 ngoài xa từ 15,28 đến 23,49 n/m<sup>3</sup>; các khu vực cửa sông Bạch Đằng, Lạch Tray mật độ thấp rất nhiều so với cửa sông Văn Úc. Mặc dù số lượng vi nhựa xác định tại Văn Úc ít hơn với 4 khu vực còn lại nhưng các kết quả về mật độ vi nhựa tại Văn Úc ( $1515,4 \pm 1406,4$  n/m<sup>3</sup>) thu

mẫu bằng lưới 80 $\mu$ m cao hơn nhiều lần so với các khu vực còn ( $11,1 \pm 7,5$  n/m<sup>3</sup>) thu mẫu bằng kéo lưới 80 $\mu$ m trên bề mặt nước.



Hình 3.8. Phân bố vi nhựa dạng mảnh – sợi

Phương pháp thu mẫu góp phần quyết định kết quả định lượng vi nhựa gây nên sự khác biệt về số liệu. Cùng sử dụng lưới (lưới phù du, lưới neuston, lưới mantraw) nhưng các kích thước lại khác nhau đã ảnh hưởng đến số lượng nhựa được thu hồi [49] chưa nói đến việc sử dụng các thiết bị khác nhau như: lấy nước bằng các bơm nước, lấy nước bằng dụng cụ chuyên dụng (ví dụ Van Dorn) hay đơn giản hơn tất cả là dùng xô múc nước. Sự khác biệt này đã được chứng minh trong nghiên cứu của Yifan Zheng và cs, 2021 [48] đánh giá sự khác biệt về số liệu khi sử dụng 3 cách thức lấy mẫu khác nhau: mẫu qua rây kim loại trực tiếp là 1600–4000 n/m<sup>3</sup>, mẫu qua lưới là 10–50 n/m<sup>3</sup> và mẫu dùng lưới kéo là 0,13–0,24 n/m<sup>3</sup>; hay kết quả của Kinsley McEachern và cs, 2019 sử dụng thiết bị Van Dorn là  $940 \pm 520$  n/m<sup>3</sup>, và dùng lưới kéo là  $4,5 \pm 2,3$  n/m<sup>3</sup>. Như vậy, để đánh giá vi nhựa trong môi trường nước hiệu quả, mang tính khách quan và đại diện được cho khu vực nghiên cứu việc đầu tiên cần thực hiện là lựa chọn sử dụng phương pháp thu thập mẫu.



Hình 3.9. Hiện trạng mật độ vi nhựa khu vực nghiên cứu

Ngoc Nam Phuong và cs, 2022 đánh giá mức độ ô nhiễm vi nhựa ở 15 quốc gia khu vực Châu Á trong đó có Việt Nam đã nhận định rằng các nghiên cứu có mục đích, phương pháp khác sẽ có những kết quả khác nhau tùy thuộc vào vị trí nghiên cứu, phương pháp thu thập mẫu, phương pháp xử lý mẫu [36].

Bảng 3.2. Vi nhựa trong môi trường nước mặt trên thế giới

Khu vực nghiên cứu	Phương pháp thu mẫu	Hàm lượng mật độ vi nhựa (n/m <sup>3</sup> )	Phân loại nhựa	TLTK
Cửa sông Trường Giang, Trung Quốc	Bơm, 100L	157,2 ± 75,8	PE, PET, PP, PA, loại khác	[95]
Vịnh Tampa, Florida	1L – Van Dorn	940 ± 520	-	[96]
Kênh thoát nước Đà Nẵng, Việt Nam	Xô 100L	1482 ± 1060	PE, PP, PS, PET, PVC	[39]

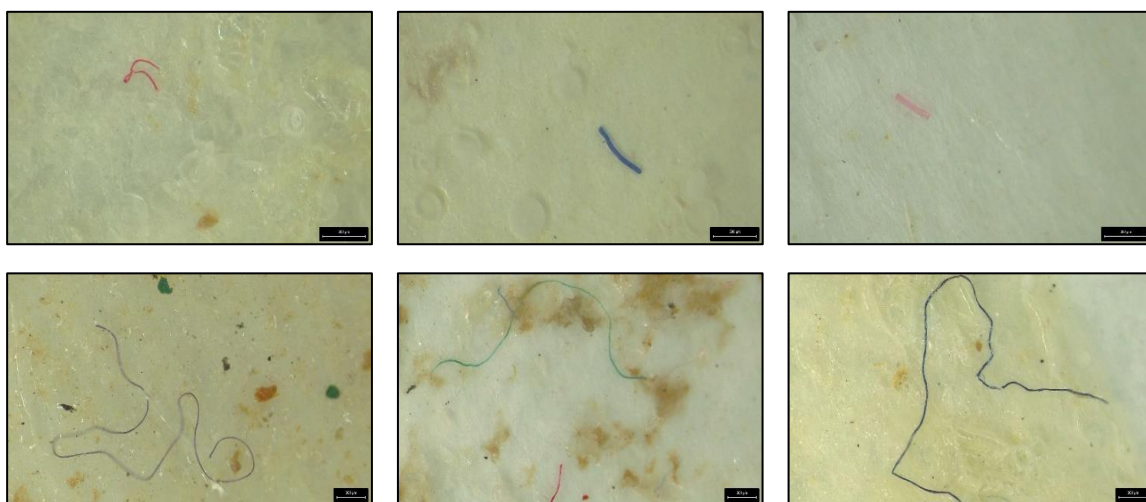
<b>Khu vực nghiên cứu</b>	<b>Phương pháp thu mẫu</b>	<b>Hàm lượng mật độ vi nhựa (<math>n/m^3</math>)</b>	<b>Phân loại nhựa</b>	<b>TLTK</b>
Ven biển Chu Hải, Trung Quốc	Xô 20L	16610	PE, PP, PS, PVC, PET, PA	[97]
Cửa sông Baram, Malaysia	Xô 10L	9300 - 18000	PE, PS, PET, nitrile, silicon polymer	[98]
Eo biển Đài Loan	Lưới Mantra, 330 $\mu$ m	0,026	PE, HDPE, PP, PET	[99]
Biển Bohai, Trung Quốc	Lưới 330 $\mu$ m	$0,33 \pm 0,34$	PE, PP, PS	[100]
Vịnh Benoa, Bali, Indonesia	Lưới Manta 300 $\mu$ m	0,61 – 0,62	PE, PP, PS, PA, loại khác	[101]
Biển Đông Á	Lưới neuston 350 $\mu$ m	$3,7 \pm 10,4$	-	[102]
Vịnh Tampa, Florida	Lưới phù du 330 $\mu$ m	$4,5 \pm 2,3$	-	[96]
Ven Biển Hàn Quốc	Lưới Manta 330 $\mu$ m	1,92–5,51 (<2 mm); 2,30–38,77 (2–5 mm)	PE, PS, polyester alkyd	[103]
Ven biển Thanh Hóa, Việt Nam	Lưới phù du 80 $\mu$ m	15,5 – 44,1	-	[104]
Ven biển Hải Phòng, Việt Nam	Lưới phù du 80 $\mu$ m	2,44 – 5000	PE, PS, PP, PET, PVC, loại khác.	Nghiên cứu này
Ven Biển Hàn Quốc	Lưới 50 $\mu$ m	582–924 (<2 mm); 10–375 (2–5 mm)	PE, PS, polyester alkyd	[103]
Sông Sài Gòn, Việt Nam	Lưới phù du 80 $\mu$ m	172.000 - 519.000 (sợi); 10 – 233 (mảnh)	PE, PP, polyester, loại khác	[38]

Ghi chú: “-” chưa xác định



### 3.2.2. Kích thước, màu sắc vi nhựa

Trong quá trình phân tích nhận dạng vi nhựa thực tế và tham khảo các tài liệu nghiên cứu trước, vi nhựa trong nghiên cứu này được nhận dạng với 2 hình thái dạng mảnh (film, xốp, viên) và dạng sợi. Vi nhựa có kích thước bề rộng từ 1 - 10 $\mu\text{m}$  với độ dài sợi giới hạn từ 100 $\mu\text{m}$  đến 5000 $\mu\text{m}$  được nhóm vào vi nhựa dạng sợi; còn lại tất cả các vật thể nhựa (viên, xốp, film, mảnh vỡ) sẽ được nhóm vào vi nhựa dạng mảnh với giới hạn kích thước tối thiểu là 20\*10<sup>3</sup>  $\mu\text{m}^2$  và tối đa là 25\*10<sup>6</sup>  $\mu\text{m}^2$ .



Hình 3.10. Ảnh vi nhựa dạng sợi qua kính hiển vi

Về kích thước vi nhựa dạng sợi được phân loại với 5 khoảng kích cỡ gồm: từ 0,1 - 1mm; 1 - 2mm; 2 - 3mm; 3 - 4mm; 4 - 5mm trong đó khoảng từ 0,1 - 2mm được cho là các sợi nhỏ, bé khó quan sát bằng mắt thường vì độ dài ngắn và bề rộng chỉ có thể quan sát trên kính hiển vi, trong khi đó các sợi từ 2 - 5mm thông thường đều có thể quan sát trực tiếp bằng mắt thường đôi khi cũng rất khó quan sát vì chúng dài nhưng bề rộng thường rất nhỏ. Tương tự vi nhựa dạng mảnh được phân loại với 6 khoảng kích thước gồm: từ 20\*10<sup>3</sup>-100\*10<sup>3</sup> $\mu\text{m}^2$ , 100\*10<sup>3</sup>-200\*10<sup>3</sup> $\mu\text{m}^2$ , 200\*10<sup>3</sup>-300\*10<sup>3</sup> $\mu\text{m}^2$ , 300\*10<sup>3</sup>-400\*10<sup>3</sup> $\mu\text{m}^2$ , 400\*10<sup>3</sup>-500\*10<sup>3</sup> $\mu\text{m}^2$  và trên 500\*10<sup>3</sup> $\mu\text{m}^2$ .

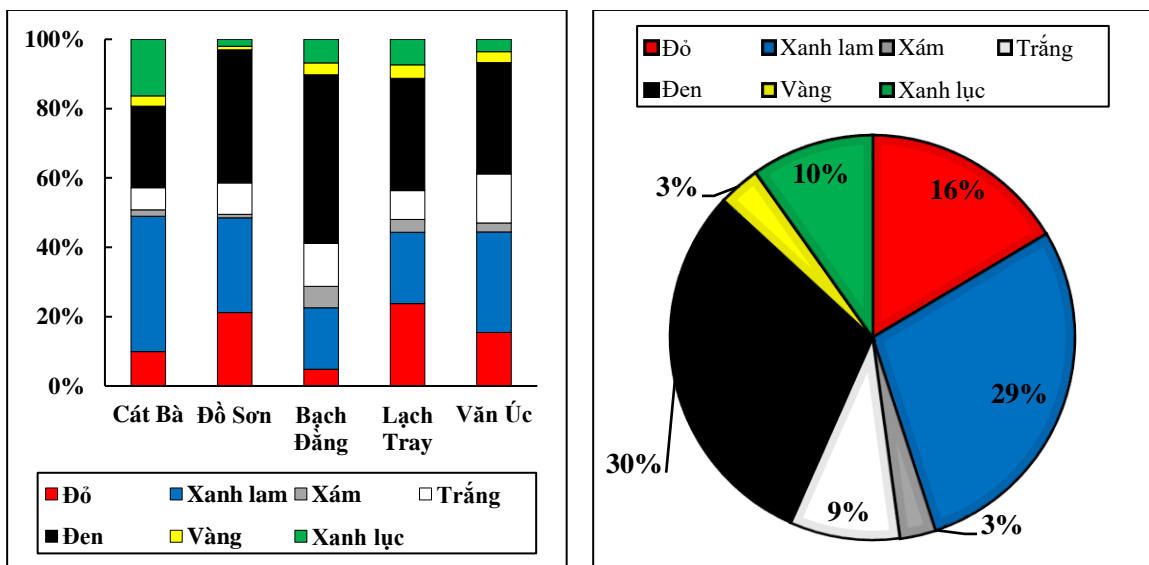






Hình 3.11. Ảnh vi nhựa dạng mảnh qua kính hiển vi

Về màu sắc vi nhựa dạng sợi, mảnh đều được nhận diện với 7 màu sắc chủ yếu là: trắng, đen, xanh lam, xanh lục, vàng, đỏ và xám là những màu sắc chủ yếu của đa phần các loại nhựa.

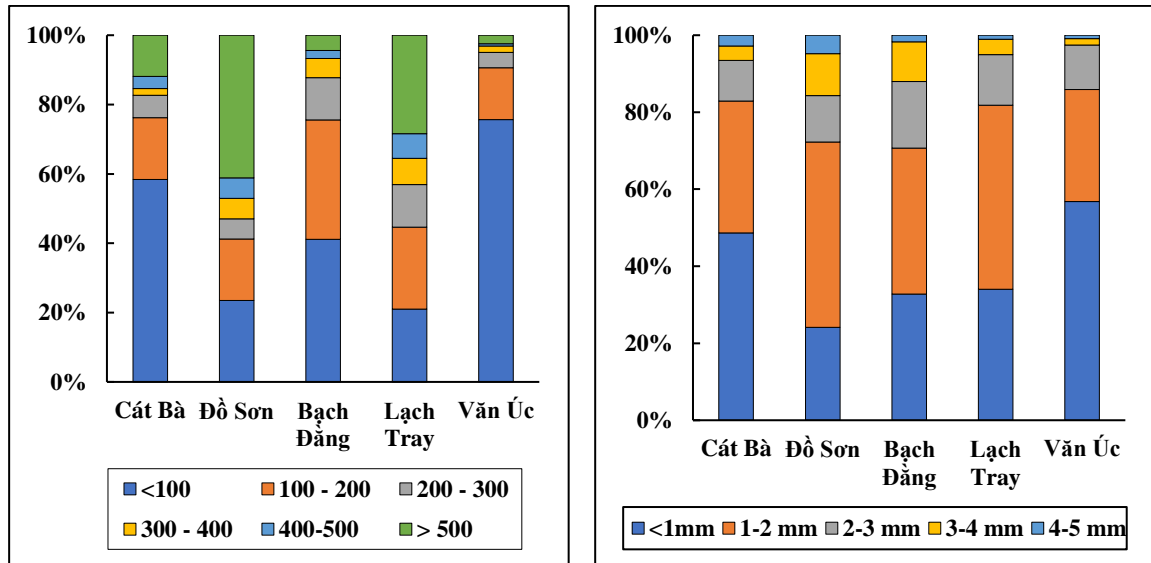


Hình 3.12. Sơ đồ phân bố vi nhựa theo màu sắc

Trong mẫu nước biển ven bờ Hải Phòng quan sát được 7 loại màu sắc và chủ yếu vi nhựa có màu đen, xanh lam, màu đỏ tương ứng tỷ lệ 30%, 29% và 16% chiếm đến 75% tổng số vi nhựa quan sát; còn lại màu xanh lục, vàng, trắng và xám chiếm từ 3% đến 10% trên tổng số vi nhựa (Hình 3.7). Cụ thể phân bố ở 5 điểm nghiên cứu như sau: màu đen và màu xanh lam chiếm tỷ lệ tương ứng tại Cát Bà (23% - 39%), Đồ Sơn (38% - 27%), Bạch Đằng (49% - 18%), Lạch Tray (32% - 21%), Văn Úc (32% - 29%); ngoài ra, màu đỏ có nhiều tại Đồ Sơn, Lạch Tray, Văn Úc tương ứng (21% - 24% và 15%); màu xanh lục có nhiều ở Cát Bà (16%).

Về kích thước, đối với vi nhựa dạng mảnh có kích thước nhỏ từ  $20 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$  đến dưới  $200 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$  chiếm đến 66% tổng số vi nhựa, các mảnh nhựa cỡ

lớn quan sát được bằng mắt thường ( $>500 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$ ) chiếm 18% tổng số vi nhựa; đa phần chúng là những bọt xốp, các sợi từ dây thừng hay lưới đánh bắt nuôi trồng thủy sản,....., các mảnh kích cỡ vừa từ  $200 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$  đến  $500 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$  chiếm tỷ lệ ít chỉ từ 4% đến 8%. Cụ thể trong 5 khu vực nghiên cứu, các mảnh nhựa nhỏ chiếm đến 91% (Văn Úc); 76% (Cát Bà – Bạch Đằng); phần lớn mảnh nhựa lớn có nhiều trong mẫu nước tại Đồ Sơn (41%), Lạch Tray (28%), Cát Bà (12%).



Hình 3.13. Phân bố vi nhựa theo các khoảng kích thước dạng mảnh – sợi

### 3.2.3. Thành phần hóa học vi nhựa

Nghiên cứu đã lựa chọn thiết bị quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier Agilent FT-IR Cary 630 để phân loại vi nhựa đã quan sát trên kính hiển vi ( $n=92$ ; khoảng 5% tổng số lượng vi nhựa) được lấy ngẫu nhiên trong 26 mẫu. Số lượng mẫu phân tích khá ít có thể chưa khái quát được nguồn nhựa chủ yếu tại khu vực Hải Phòng.

Vi nhựa quan sát được bằng mắt thường được ưu tiên lựa chọn để phân tích. Nhựa được lựa chọn là các mảnh nhựa cỡ lớn và vừa (quan sát được bằng mắt thường) được ưu tiên hơn vì dễ dàng gấp và thực hiện thao tác trên thiết bị; một số mảnh nhựa cỡ nhỏ, sợi dài có màu sắc nổi trội được gấp cẩn thận vào lọ thủy tinh 1ml sau đó được đậy nắp bảo quản.

Vi nhựa dạng sợi có kích thước ngắn và bề rộng rất nhỏ gây khó trong quá trình thao tác và có thể làm mất mẫu; đây là một nhược điểm khi sử dụng

thiết bị ATR-FTIR bởi việc lựa chọn kích thước vi nhựa đem phân tích rất được chú ý.

Tất cả các mẫu phân tích đều được xác định theo nguyên tắc như sau: (i) so sánh peak mẫu phân tích với các peak tham chiếu từ cơ sở dữ liệu của thiết bị phân tích; (ii) căn cứ vào độ tương đồng của các peak phân tích với peak tham chiếu có tỷ lệ chính xác trên 70% sẽ được chấp nhận. Tất cả các mẫu đều được đánh giá cẩn thận trước khi đưa ra kết luận cuối cùng về loại nhựa.



Hình 3.14. Kết quả phân tích phổ FTIR

Trong tổng số 92 mẫu vi nhựa đem phân tích cho kết quả 89 phổ là các loại nhựa phổ biến ví dụ như: HDPE (High-density polyethylene), LDPE (Low Density Polyethylene), PE (Polyethylene), PS (Polystyren), PP (Polypropylen),

EPR (Ethylene Propylene), PBT (poly butylene terephthalate), SBR (Cao su styren-butadien), PET (Polyethylene terephthalate), .... và một số loại nhựa khác; 3 mẫu còn lại cho kết quả là sợi cellulose và các mảnh gỗ.

*Bảng 3.3. Kết quả phân tích thành phần hóa học vi nhựa bằng ATR - FTIR*

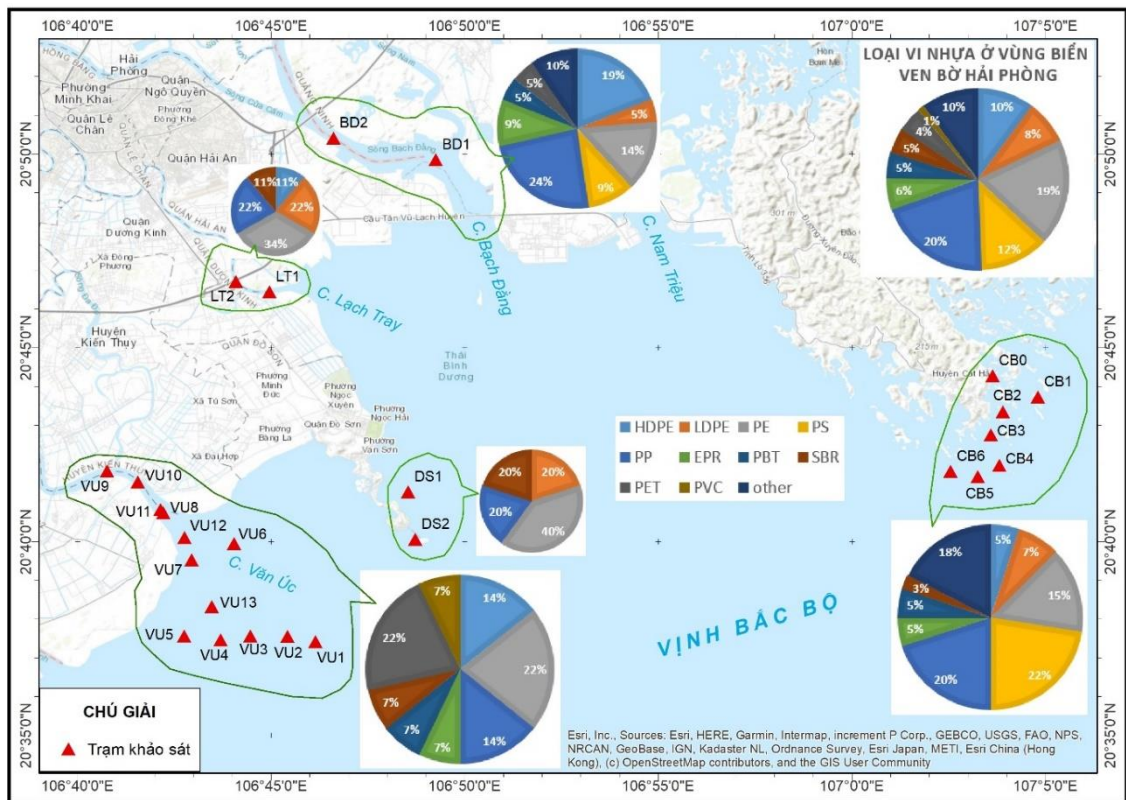
<b>TT</b>	<b>Tên loại nhựa</b>	<b>Ký hiệu</b>	<b>Số lượng (n)</b>	<b>Tỷ lệ số lượng (%)</b>
1	Polyethylene High Density	HDPE	9	10%
2	Polyethylene Low Density	LDPE	7	8%
3	Polyethylene	PE	17	19%
4	Polystyren	PS	11	12%
5	Polypropylen	PP	18	20%
6	Ethylene Propylene	EPR	5	6%
7	Polybutylene terephthalate	PBT	4	4%
8	Cao su styren-butadien	SBR	4	4%
9	Polyethylene terephthalate	PET	4	4%
10	Polyvinylchloride	PVC	1	1%
11	Nhựa còn lại		10	10%

Các kết quả nhựa tại khu vực nghiên cứu chủ yếu là số lượng mẫu nhựa PS, PP và các dạng nhựa có thành phần chủ yếu là PE (PE, HDPE, LDPE) chiếm các tỷ lệ lần lượt là 12%, 20% và 37% tổng số lượng mẫu đem phân tích phổ. Các loại nhựa PE, PP, là những loại nhựa được con người sử dụng nhiều nhất khoảng 50% trong tổng số các loại nhựa (theo Plastics Europe, 2021) [105] và cũng là những loại này nằm trong số 7 loại nhựa phổ biến thông dụng (Bảng 1.1).

Tỷ lệ các loại nhựa khác (chiếm 10% - tổng số lượng mẫu phân tích) gồm các loại như: Ethylene vinyl alcohol, Chlorobutyl, Polyphenylene sulfide, Polyacrylamide, Neoprene là những loại nhựa được phát triển dựa trên các loại nhựa phổ biến nhằm làm tăng các đặc tính hóa học, vật lý của nhựa để áp dụng

sản xuất các vật liệu với mục đích khác nhau ví dụ như: màng bọc thực phẩm chịu được nhiệt độ cao, các sản phẩm cao su trong sản xuất quần áo phao,...

Vi nhựa tại khu vực biên ven bờ Hải Phòng có điểm giống với một số nghiên cứu như nghiên cứu từ khu vực cửa sông Baram, Malaysia, Cửa sông Trường Giang, Trung Quốc; các nghiên cứu tại Việt Nam trên kênh Đà Nẵng, hệ thống sông Sài Gòn; hay vùng ven biển tại một số quốc gia Đài Loan, Hàn Quốc, Trung Quốc (Bảng 3.2) khi xác định đa phần là nhựa PE, PP.



Hình 3.15. Bản đồ phân bố các loại nhựa trong môi trường nước ven bờ Hải Phòng

## KẾT LUẬN VÀ KHUYẾN NGHỊ

### KẾT LUẬN

Trong quá trình thực hiện nghiên cứu đã thu được những kết quả như sau:

- Lựa chọn phương pháp của Emilie Strady với nhiều yếu tố và độ thu hồi phù hợp cho chất lượng nước vùng ven biển ven bờ (ngọt, lợ và mặn).

- Tối ưu hóa phương pháp với các thay đổi: tăng giới hạn kích thước quan sát bằng việc sử dụng rây kích thước 100 $\mu\text{m}$ ; thực hiện quá trình phân tách tỷ trọng với phần cặn mẫu với dung dịch  $\text{ZnCl}_2$  bão hòa 1,7 g/cm<sup>3</sup>. Độ thu hồi của phương pháp đạt trung bình tăng 83,75%  $\pm$  3,23% so với ban đầu là 78,13%  $\pm$  2,39% ở mẫu trắng và trong mẫu thực là 75,56%  $\pm$  6,14% so với ban đầu là 69,72%  $\pm$  4,81%. Ngoài ra, đưa phương pháp quang phổ hồng ngoại FTIR phân tích thành phần hóa học vi nhựa nhằm tăng tính chính xác của phương pháp trong việc nhận diện vi nhựa.

- Áp dụng phương pháp đánh giá hiện trạng vi nhựa trong môi trường biển khu vực Hải Phòng tại 5 khu vực với tổng số 26 mẫu nghiên cứu cho kết quả: vi nhựa dao động trong khoảng 2,44 – 5000 n/m<sup>3</sup>, giá trị trung bình là 763,24  $\pm$  1240,1 n/m<sup>3</sup>. Cụ thể khu vực Cát Bà mật độ vi nhựa đạt 14,05  $\pm$  8,52 n/m<sup>3</sup>; khu vực Hòn Dấu mật độ vi nhựa đạt 14,05  $\pm$  8,52 n/m<sup>3</sup>; các khu vực cửa sông Bạch Đằng, Lạch Tray, Văn Úc mật độ vi nhựa tương ứng đạt là 6,14  $\pm$  0,48 n/m<sup>3</sup>, 13,36  $\pm$  1,08 n/m<sup>3</sup> và 1515,4  $\pm$  1406,4 n/m<sup>3</sup>.

- Về hình thái vi nhựa trong nước biển vùng ven bờ Hải Phòng phân bố ở dạng mảnh (viên, xóp, film, các dạng mảnh vỡ khác) và dạng sợi với tỷ lệ tương ứng là 39% và 61% tổng số vi nhựa; vi nhựa dạng mảnh phần lớn là kích thước nhỏ < 200.000  $\mu\text{m}^2$  hoặc cỡ lớn > 500.000  $\mu\text{m}^2$ ; dạng sợi phần lớn là có chiều dài < 2mm; về màu sắc vi nhựa có màu đen, xanh lam, đỏ chiếm hơn 75% tổng số vi nhựa.

- Xác định thành phần hóa học vi nhựa bằng phương pháp FTIR cho kết quả tại 26 trạm quan trắc vùng biển ven bờ Hải Phòng có nhiều các loại nhựa PS, PP, PE (HDPE, LDPE) chiếm khoảng 70% tổng số lượng hạt vi nhựa phân tích; tỷ lệ còn lại gồm các loại nhựa dạng Ethylene vinyl alcohol, Chlorobutyl, Polyphenylene sulfide, Polyacrylamide, Neoprene.

- Các kết quả vi nhựa thu bằng phương pháp kéo lưới cho độ tin cậy và mang tính khách quan và mang tính đại diện so với các mẫu thu định lượng thể tích.

### **KHUYẾN NGHỊ**

Nghiên cứu về phương pháp xử lý mẫu vi nhựa trong môi trường (nước, trầm tích hay sinh vật) cần được thúc đẩy để đưa ra được một phương pháp thu và xử lý mẫu chuẩn phân tích. Mở rộng nghiên cứu với các mô hình, mô phỏng được hiện trạng, mô phỏng được các kịch bản môi trường xảy ra đối với ô nhiễm nhựa nói chung và vi nhựa nói riêng.

Các hóa chất trong nhựa cần được nghiên cứu và đánh giá sâu hơn, nhựa trong môi trường biển tồn tại lâu ở bề mặt hay đáy trầm tích sẽ gây ảnh hưởng môi trường sinh thái và sức khỏe con người khi tiêu thụ các loài sinh vật biển ăn nhựa tích lũy trong cơ thể của chúng.

Tiếp tục nghiên cứu và đánh giá ô nhiễm vi nhựa trong môi trường nước, trầm tích và sinh vật biển. Mở rộng nghiên cứu xác định hàm lượng các chất phụ gia trong sản xuất nhựa gây ảnh hưởng đến các loài sinh vật biển nuốt vi nhựa. Nghiên cứu các mô hình lan truyền, phân tán vi nhựa trong môi trường nước ở các vùng cửa sông và vùng biển ven bờ.

## DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Anderson J. C., Park B. J., Palace V. P., 2016, Microplastics in aquatic environments: Implications for Canadian ecosystems, *Environmental Pollution*, 218, 269–280. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.074>
2. Thi T. Đ., 2020, *Hồ sơ rác thải nhựa đại dương*.
3. Moore C. J., 2008, Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat, *Environmental Research*, 108(2), 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.07.025>
4. Anthony L. Andrady, 2011, Microplastics in the marine environment, *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
5. Charles Moore, (n.d.), Plastic pollution, In *Encyclopedia Britannica*.
6. Jambeck J., Geyer R., Wilcox C., Siegler T. R., Perryman M., Andrady A., ... Law K. L., 2015, Plastic waste inputs from land into the ocean, *Science*, 347(6223), 768–771.
7. Carpenter E. J., Smith J., 1972, Plastics on the Sargasso Sea surface, *Science*, 175(3), 1240–1241.
8. Blaga, A., Yamasaki R. S., 1976, Surface microcracking induced by weathering of polycarbonate sheet, *J. Mater. Sci*, 11, 1513–1520.
9. Baltz D. M., Morejohn G. V., 1976, Evidence From Seabirds of Plastic Particle Pollution Off Central California, *Western Birds*, 7(January), 111–112.
10. Peter G. Ryan, 1987, The incidence and characteristics of plastic particles ingested by seabirds, *Marine Environmental Research*, 23(3), 175–206. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0141-1136\(87\)90028-6](https://doi.org/10.1016/0141-1136(87)90028-6)
11. Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., Mcgonigle, D. R., A.E., 2004, Lost at sea: where is all the plastic?, *Science*, 304(5672), 838.
12. Arthur C., Baker J., Bamford H., 2009, Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence , Effects , and Fate of Microplastic Marine Debris, *Group*, (January), 530.



13. Christopher Blair Crawford, Brian Quinn, 2016, *Microplastic Pollutants*. <https://doi.org/10.1016/c2015-0-04315-5>
14. Gregory M. R., 1978, Accumulation and distribution of virgin plastic granules on New Zealand beaches, *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 12(4), 399–414. <https://doi.org/10.1080/00288330.1978.9515768>
15. Subhankar Chatterjee and Shivika Sharma, 2019, Microplastics in our oceans and marine health, *Field Actions Science Reports*, (19), 54–61.
16. Wang X., Bolan N., Tsang D. C. W., Sarkar B., Bradney L., Li Y., 2021, A review of microplastics aggregation in aquatic environment: Influence factors, analytical methods, and environmental implications, *Journal of Hazardous Materials*, 402(July 2020), 123496. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123496>
17. Punyaappa-Path S., Punyaappa-Path P., 2020, Microplastics: Origin, Environmental impact, Food and Beverage contamination and Management methods, *Naresuan University Journal: Science and Technology*, 28(2), 72–80.
18. Fendall, L.S. and Sewell M. A., 2009, Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers, *Marine Pollution Bulletin*, 58, 1225–1228.
19. Eriksen Marcus, Mason Sherri, Wilson Stiv, Box Carolyn, Zellers Ann, Edwards William, ... Amato Stephen, 2013, Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes, *Marine Pollution Bulletin*, 77(1–2), 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.007>
20. Cole M., Lindeque P., Halsband C., Galloway T. S., 2011, Microplastics as contaminants in the marine environment: A review, *Marine Pollution Bulletin*, 62(12), 2588–2597. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>
21. Lusher A., 2015, Microplastics in the Marine Environment: Distribution, Interactions and Effects, *Marine Anthropogenic Litter*, 245–307.
22. Auta H. S., Emenike C. U., Fauziah S. H., 2017, Distribution and importance of microplastics in the marine environment A review of the sources, fate, effects, and potential solutions, *Environment International*, 102, 165–176.

<https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.02.013>

23. S. Net , R. Sempéré , A. Delmont , A. Paluselli B. O., 2015, Occurrence, Fate, Behavior and Ecotoxicological State of Phthalates in Different Environmental Matrices, *Environ. Sci. Technol*, 4019–4035.
24. M. Rani, W.J. Shim, G.M. Han, M. Jang, N.A. Al-Odaini, Y.K. Song S. H. H., 2015, Qualitative Analysis of Additives in Plastic Marine Debris and Its New Products, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 69, 352–366.
25. Engler R. E., 2012, The Complex Interaction between Marine Debris and Toxic Chemicals in the Ocean, *Environ. Sci. Technol*, 46(22), 12302–12315.
26. Cheng C. Y., Liu L. L., Ding W. H., 2006, Occurrence and seasonal variation of alkylphenols in marine organisms from the coast of Taiwan, *Chemosphere*, 65(11), 2152–2159.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.017>
27. Hermabessiere L., Dehaut A., Paul-Pont I., Lacroix C., Jezequel R., Soudant P., Duflos G., 2017, Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: A review, *Chemosphere*, 182, 781–793.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.096>
28. Amelia T. S. M., Khalik W. M. A. W. M., Ong M. C., Shao Y. T., Pan H. J., Bhubalan K., 2021, Marine microplastics as vectors of major ocean pollutants and its hazards to the marine ecosystem and humans, *Progress in Earth and Planetary Science*, 8(1). <https://doi.org/10.1186/s40645-020-00405-4>
29. Gola D., Kumar Tyagi P., Arya A., Chauhan N., Agarwal M., Singh S. K., Gola S., 2021, The impact of microplastics on marine environment: A review, *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 16(November 2020), 100552. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100552>
30. Carpenter, E.J., Anderson, S.J., Harvey, G.R., Miklas, H.P., Peck, B.B., 1972, Polystyrene spherules in coastal waters, *Science*, 178, 749–750.
31. Akay, G., Tinçer, T., Ergöz H. ., 1980, A study of degradation of low density polyethylene under natural weathering conditions, *European Polymer*

*Journal*, 16(7), 601–605.

32. David G. Shaw, H. Day R., 1994, Colour- and form-dependent loss of plastic micro-debris from the North Pacific Ocean, *Marine Pollution Bulletin*, 28(1), 39–43.
33. Gregory M. R., 1996, Plastic ‘scrubbers’ in hand cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified, *Marine Pollution Bulletin*, 32, 867–871.
34. Ogi, H.; Baba, N.; Ishihata, S.; Shibata Y., 1999, Sampling of plastic pellets by two types of neuston net and plastic pollution in the sea, *Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ*, 50, 77–91.
35. Zhou C., Bi R., Su C., Liu W., Wang T., 2022, The emerging issue of microplastics in marine environment: A bibliometric analysis from 2004 to 2020, *Marine Pollution Bulletin*, 179(April), 113712. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113712>
36. Phuong N. N., Duong T. T., Le T. P. Q., Hoang T. K., Ngo H. M., Phuong N. A., ... Sempere R., 2022, Microplastics in Asian freshwater ecosystems: Current knowledge and perspectives, *Science of the Total Environment*, 808. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151989>
37. Strady E., Dang T. H., Dao T. D., Dinh H. N., Do T. T. D., Duong T. N., ... Vo V. C., 2021, Baseline assessment of microplastic concentrations in marine and freshwater environments of a developing Southeast Asian country, Viet Nam, *Marine Pollution Bulletin*, 162, 111870. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111870>
38. Lahens L., Strady E., Kieu-Le T. C., Dris R., Boukerma K., Rinnert E., ... Tassin B., 2018, Macroplastic and microplastic contamination assessment of a tropical river (Saigon River, Vietnam) transversed by a developing megacity, *Environmental Pollution*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.005>
39. Tran-Nguyen Q. A., Vu T. B. H., Nguyen Q. T., Nguyen H. N. Y., Le T. M., Vo V. M., Trinh-Dang M., 2022, Urban drainage channels as microplastics pollution hotspots in developing areas: A case study in Da Nang, Vietnam, *Marine Pollution Bulletin*, 175(May 2021), 113323.

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113323>

40. Nghị D. T., Ngọc Đ. H., Huyền B. T. M., Nam L. V., Cường L. Đ., Lìm D. T., ... Strady E., 2020, Ô nhiễm vi nhựa trong môi trường vịnh Hạ Long, In *Các Khoa học về Trái đất và Phát triển bền vững 2020* (pp. 267–275).
41. Nghị D. T., Ngọc Đ. H., Chung K. L. T., Strady E., Huyền B. T. M., Cường L. Đ., ... Lìm D. T., 2020, Đánh giá ô nhiễm microplastic trong môi trường cửa sông Bạch Đằng thuộc hệ thống sông Hồng Việt Nam, *Vietnam J.Chem*, 58(6E12), 140–146.
42. Nghi D. T., Ngoc D. H., Huyen B. T. M., Nam L. Van, Cuong L. D., Lim D. T., ... Strady E., 2020, A study of microplastic pollution in Cua Luc bay, *Vietnam Journal of Marine Science and Technology*, 20(4B), 139–146.
43. Ngọc Đ. H., Nghị D. T., Nam L. V., 2021, Đánh giá hiện trạng và đặc điểm vi nhựa trong môi trường biển Cát Bà, Hải Phòng, *Environment Magazine*, 4, 67–70.
44. Thanh T. Đ., Sản B. Q., Cấn N. V., Lân T. Đ., Quân N. V., Diệu L. V., ... Anh N. T. K., 2015, *Thiên nhiên và môi trường vùng bờ Hải Phòng*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2800.4085>
45. Phòng C. thống kê thành phố H., 2020, *Niên giám thống kê thành phố Hải Phòng 2020*.
46. Nam L. V., Nghị D. T., Sinh L. X., Trang C. T. T., 2020, Đánh Giá Hiện Trạng Môi Trường Nước Vùng Biển Và Hải Đảo Hải Phòng, (November). <https://doi.org/10.15625/vap.2019.000187>
47. Nam L. V., Chi Đ. K., Sinh L. X., Hà N. T. T., 2021, Bước đầu phân vùng chất lượng nước vùng biển ven bờ Hải Phòng bằng WQI, *Tạp chí Môi trường*, 1.
48. Zheng Y., Li J., Sun C., Cao W., Wang M., Jiang F., Ju P., 2021, Comparative study of three sampling methods for microplastics analysis in seawater, *Science of the Total Environment*, 765, 144495. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144495>
49. Dris R., Gasperi J., Rocher V., Tassin B., 2018, Synthetic and non-synthetic anthropogenic fibers in a river under the impact of Paris Megacity :

Sampling methodological aspects and flux estimations, *Science of the Total Environment*, 618, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.009>

50. Tajwar M., Shreya S. S., Gazi M. Y., Hasan M., Saha S. K., 2022, Microplastic contamination in the sediments of the Saint Martin's Island, Bangladesh, *Regional Studies in Marine Science*, 53, 102401. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2022.102401>

51. Prume J. A., Gorke F., Löder M. G. J., 2021, From sieve to microscope: An efficient technique for sample transfer in the process of microplastics' quantification, *MethodsX*, 8(April), 101341. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2021.101341>

52. Nakajima R., Lindsay D. J., Tsuchiya M., Matsui R., Kitahashi T., Fujikura K., Fukushima T., 2019, A small, stainless-steel sieve optimized for laboratory beaker-based extraction of microplastics from environmental samples, *MethodsX*, 6, 1677–1682. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.07.012>

53. Zhao S., Zhu L., Wang T., Li D., 2014, Suspended microplastics in the surface water of the Yangtze Estuary System, China: First observations on occurrence, distribution, *Marine Pollution Bulletin*, 86(1–2), 562–568. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.032>

54. Sui Q., Zhang L., Xia B., Chen B., Sun X., Zhu L., ... Qu K., 2020, Spatiotemporal distribution, source identification and inventory of microplastics in surface sediments from Sanggou Bay, China, *Science of the Total Environment*, 723, 138064. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138064>

55. Wang W., Wang J., 2018, Investigation of microplastics in aquatic environments: An overview of the methods used, from field sampling to laboratory analysis, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 108, 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.026>

56. Hidalgo-Ruz V., Gutow L., Thompson R. C., Thiel M., 2012, Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification, *Environmental Science and Technology*, 46(6), 3060–3075. <https://doi.org/10.1021/es2031505>

57. Duong T. T., Le P. T., Nguyen T. N. H., Hoang T. Q., Ngo H. M., Doan

- T. O., ... Strady E., 2022, Selection of a density separation solution to study microplastics in tropical riverine sediment, *Environmental Monitoring and Assessment*, 194(2). <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09664-0>
58. Masura J., Baker J., Foster G., Arthur C., 2015, Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment, *NOAA Marine Debris Program National*, pp. 1–39.
59. Imhof H. K., Schmid J., Niessner R., Ivleva N. P., Laforsch C., 2012, A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments, *Limnology and Oceanography: Methods*, 10(JULY), 524–537. <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.524>
60. Naidoo T., Goordiyal K., Glassom D., 2017, Are Nitric Acid (HNO<sub>3</sub>) Digestions Efficient in Isolating Microplastics from Juvenile Fish?, *Water, Air, and Soil Pollution*, 228(12). <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3654-4>
61. Karami A., Golieskardi A., Choo C. K., Romano N., Ho Y. Bin, Salamatinia B., 2017, A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish, *Science of the Total Environment*, 578, 485–494. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.213>
62. Dehaut A., Cassone A. L., Frère L., Hermabessiere L., Himber C., Rinnert E., ... Paul-Pont I., 2016, Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization, *Environmental Pollution*, 215, 223–233. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.018>
63. Stock F., Kochleus C., Bänsch-Baltruschat B., Brennholt N., Reifferscheid G., 2019, Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 113, 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.01.014>
64. Lusher A. L., Welden N. A., Sobral P., Cole M., 2017, Sampling, isolating and identifying microplastics ingested by fish and invertebrates, *Analytical Methods*, 9(9), 1346–1360. <https://doi.org/10.1039/c6ay02415g>
65. Miller M. E., Kroon F. J., Motti C. A., 2017, Recovering microplastics from marine samples: A review of current practices, *Marine Pollution Bulletin*, 123(1–2), 6–18. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.08.058>

66. Cole M., Webb H., Lindeque P. K., Fileman E. S., Halsband C., Galloway T. S., 2014, Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms, *Scientific Reports*, 4, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep04528>
67. Phuong N. N., Fauvelle V., Grenz C., Ourgaud M., Schmidt N., Strady E., Sempéré R., 2021, Highlights from a review of microplastics in marine sediments, *Science of the Total Environment*, 777. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146225>
68. Song Y. K., Hong S. H., Jang M., Han G. M., Rani M., Lee J., Shim W. J., 2015, A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples, *Marine Pollution Bulletin*, 93(1–2), 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.01.015>
69. Stark M., 2019, *Letter to the Editor Regarding “are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris,” Environmental Science and Technology* (Vol. 53). <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01360>
70. Caruso J. A., Emons H., Hieftje G., Jinno K., Karst U., Marko-Varga G., ... Richardson S., 2017, *Characterization and Analysis of Microplastics*. [https://doi.org/10.1016/s0166-526x\(17\)30014-4](https://doi.org/10.1016/s0166-526x(17)30014-4)
71. Phạm Luận, 2014, *Các phương pháp phân tích phổ phân tử*. NXb Bách Khoa Hà Nội.
72. Fischer M., Scholz-Böttcher B. M., 2017, Simultaneous Trace Identification and Quantification of Common Types of Microplastics in Environmental Samples by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *Environmental Science and Technology*, 51(9), 5052–5060. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06362>
73. Yang R., Wang B., Li M., Zhang X., Li J., 2019, Preparation, characterization and thermal degradation behavior of rigid polyurethane foam using a malic acid based polyols, *Industrial Crops and Products*, 136(October 2018), 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.073>
74. Chen M., Liu Y., Lin J., Liu C., 2019, Characterization of a novel silicon-

containing hybrid polymer by thermal curing, pyrolysis behavior, and fluorescence analysis, *Journal of Applied Polymer Science*, 136(18), 47409.

75. M.Herrera, G.Matuschek A. K., 2003, Fast identification of polymer additives by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70(1), 35–42.

76. Peñalver R., Arroyo-Manzanares N., López-García I., Hernández-Córdoba M., 2020, An overview of microplastics characterization by thermal analysis, *Chemosphere*, 242. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125170>

77. Fries E., Dekiff J. H., Willmeyer J., Nuelle M. T., Ebert M., Remy D., 2013, Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy, *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, 15(10), 1949–1956. <https://doi.org/10.1039/c3em00214d>

78. Peters Colleen A, Hendrickson E., Minor E. C., Schreiner K., Halbur J., Bratton S. P., 2018, Pyr-GC/MS analysis of microplastics extracted from the stomach content of benthivore fish from the Texas Gulf Coast, *Marine Pollution Bulletin*, 137(October), 91–95. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.049>

79. Strungaru S. A., Jijie R., Nicoara M., Plavan G., Faggio C., 2019, Micro-(nano) plastics in freshwater ecosystems: Abundance, toxicological impact and quantification methodology, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 110, 116–128. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.025>

80. Laurentie M., Amara R., Boricaud B., Hermabessiere L., Kazour M., Paul-Pont I., ... Dehaut A., 2018, Optimization, performance, and application of a pyrolysis-GC/MS method for the identification of microplastics, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410(25), 6663–6676.

81. Hongzhe Chen, Sumin Wang, Huige Guo, Hui Lin, Yuanbiao Zhang, Zouxia Long, Haining Huang, 2019, Study of marine debris around a tourist city in East China: Implication for waste management, *Science of the Total Environment*, 161(1), 834–840.

82. Di M., Wang J., 2018, Microplastics in surface waters and sediments of



the Three Gorges Reservoir, China, *Science of the Total Environment*, 616–617, 1620–1627. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.150>

83. Mári Á., Bordós G., Gergely S., Büki M., Háhn J., Palotai Z., ... Szoboszlai S., 2021, Validation of microplastic sample preparation method for freshwater samples, *Water Research*, 202. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117409>

84. Kataoka T., Nihei Y., Kudou K., Hinata H., 2019, Assessment of the sources and in flow processes of microplastics in the river environments of Japan \*, *Environmental Pollution*, 244, 958–965. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.111>

85. Van Cauwenberghe L., Devriese L., Galgani F., Robbens J., Janssen C. R., 2015, Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects, *Marine Environmental Research*, 111, 5–17. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.06.007>

86. Mak C. W., Tsang Y. Y., Leung M. M. L., Fang J. K. H., Chan K. M., 2020, Microplastics from effluents of sewage treatment works and stormwater discharging into the Victoria Harbor, Hong Kong, *Marine Pollution Bulletin*, 157(April), 111181. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111181>

87. Julia N. Möller, Heisel I., Satzger A., Vizsolyi E. C., Oster S. D. J., Agarwal S., ... Löder M. G. J., 2022, Tackling the Challenge of Extracting Microplastics from Soils: A Protocol to Purify Soil Samples for Spectroscopic Analysis, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 41(4), 844–857.

88. Weisser J., Beer I., Hufnagl B., Hofmann T., Lohninger H., Ivleva N. P., Glas K., 2021, From the well to the bottle: Identifying sources of microplastics in mineral water, *Water (Switzerland)*, 13(6). <https://doi.org/10.3390/w13060841>

89. Keenan Munno, Helm P. A., Jackson D. A., Chelsea Rochman A. S., 2018, Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastic particles, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 37(1), 91–98.

90. Coppock R. L., Cole M., Lindeque P. K., Queir A. M., Galloway T. S., 2017, A small-scale , portable method for extracting microplastics from, 230. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.017>

91. Rivoira L., Castiglioni M., Rodrigues S. M., Freitas V., Bruzzone M. C., Ramos S., Almeida C. M. R., 2020, Microplastic in marine environment: reworking and optimisation of two analytical protocols for the extraction of microplastics from sediments and oysters, *MethodsX*, 7. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2020.101116>
92. Horton A. A., Lahive E., Svendsen C., Williams R. J., Read D. S., Spurgeon D. J., 2017, Presence and Abundance of Microplastics in Sediments of Tributaries of the River Thames, UK, In *Fate and Impact of Microplastics in Marine Ecosystems*.
93. Reineccius J., Bresien J., Waniek J. J., 2021, Separation of microplastics from mass-limited samples by an effective adsorption technique, *Science of the Total Environment*, 788, 147881. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147881>
94. Wiggin K. J., Holland E. B., 2019, Validation and application of cost and time effective methods for the detection of 3–500 Mm sized microplastics in the urban marine and estuarine environments surrounding Long Beach, California, *Marine Pollution Bulletin*, 143(March), 152–162. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.060>
95. Zhao S., Wang T., Zhu L., Xu P., Wang X., Gao L., Li D., 2019, Analysis of suspended microplastics in the Changjiang Estuary: Implications for riverine plastic load to the ocean, *Water Research*, 161, 560–569. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.019>
96. McEachern K., Alegria H., Kalagher A. L., Hansen C., Morrison S., Hastings D., 2019, Microplastics in Tampa Bay, Florida: Abundance and variability in estuarine waters and sediments, *Marine Pollution Bulletin*, 148(July), 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.068>
97. Wang D., Su L., Ruan H. D., Chen J., Lu J., Lee C. H., Jiang S. Y., 2021, Quantitative and qualitative determination of microplastics in oyster, seawater and sediment from the coastal areas in Zhuhai, China, *Marine Pollution Bulletin*, 164(August 2020), 112000. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112000>
98. Choong W. S., Hadibarata T., Yuniarto A., Tang K. H. D., Abdullah F.,

- Syafrudin M., ... Al-Mohaimed A. M., 2021, Characterization of microplastics in the water and sediment of Baram River estuary, Borneo Island, *Marine Pollution Bulletin*, 172(August), 112880. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112880>
99. Wu Q., Liu S., Chen P., Liu M., Cheng S. Y., Ke H., ... Cai M., 2021, Microplastics in seawater and two sides of the Taiwan Strait: Reflection of the social-economic development, *Marine Pollution Bulletin*, 169(May), 112588. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112588>
100. Zhang W., Zhang S., Wang J., Wang Y., Mu J., Wang P., ... Ma D., 2017, Microplastic pollution in the surface waters of the Bohai Sea, China, *Environmental Pollution*, 231, 541–548. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.058>
101. Suteja Y., Atmadipoera A. S., Riani E., Nurjaya I. W., Nugroho D., Cordova M. R., 2021, Spatial and temporal distribution of microplastic in surface water of tropical estuary: Case study in Benoa Bay, Bali, Indonesia, *Marine Pollution Bulletin*, 163(November 2020), 111979. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.111979>
102. Isobe A., Uchida K., Tokai T., Iwasaki S., 2015, East Asian seas: A hot spot of pelagic microplastics, *Marine Pollution Bulletin*, 101(2), 618–623. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.10.042>
103. Kang J. H., Kwon O. Y., Lee K. W., Song Y. K., Shim W. J., 2015, Marine neustonic microplastics around the southeastern coast of Korea, *Marine Pollution Bulletin*, 96(1–2), 304–312. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.04.054>
104. Dao Dinh C., Duong Thi L., Nguyen Quang B., Dao Ngoc N., Dang Tran Q., Nguyen Thi Lan H., ... Dinh Ngoc H., 2021, Distribution and characteristics of microplastics in surface water at some beaches in Thanh Hoa province, Viet Nam, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 10(1S), 193–200. <https://doi.org/10.51316/jca.2021.120>
105. Plastics Europe, 2021, *Plastics the fact 2021*, Plastics Europe Market Research Group (PEMRG) and Conversio Market & Strategy GmbH.

## PHỤ LỤC

## TRANG THIẾT BỊ SỬ DỤNG TRONG KHẢO SÁT



ẢNH NGUYÊN LIỆU, THIẾT BỊ ĐƯỢC SỬ DỤNG



Nhựa PS



Nhựa PET



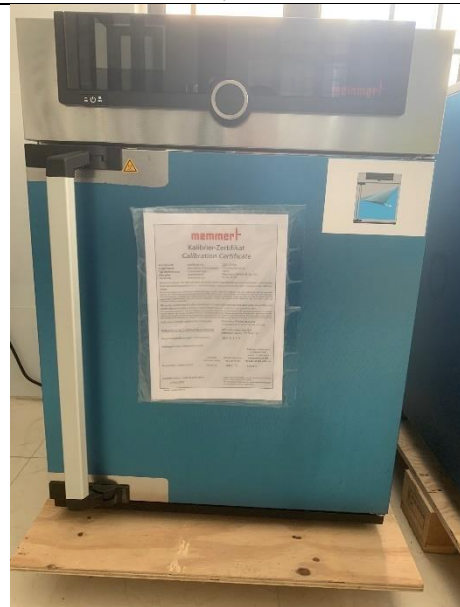
Nhựa PVC



Nhựa PE



Máy nghiền mẫu



Tủ sấy



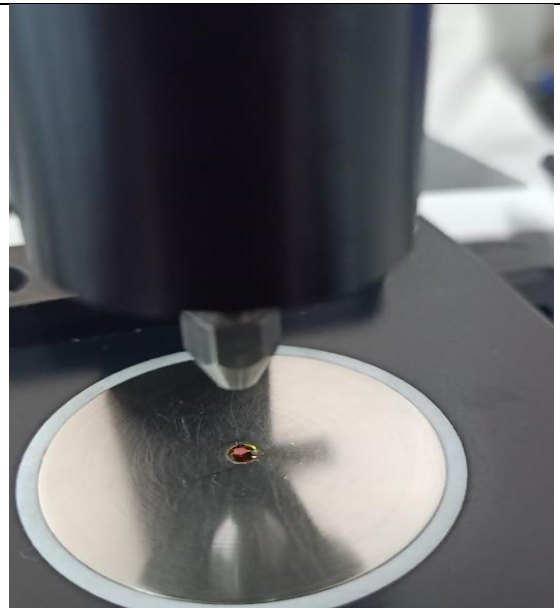
Rây kim loại





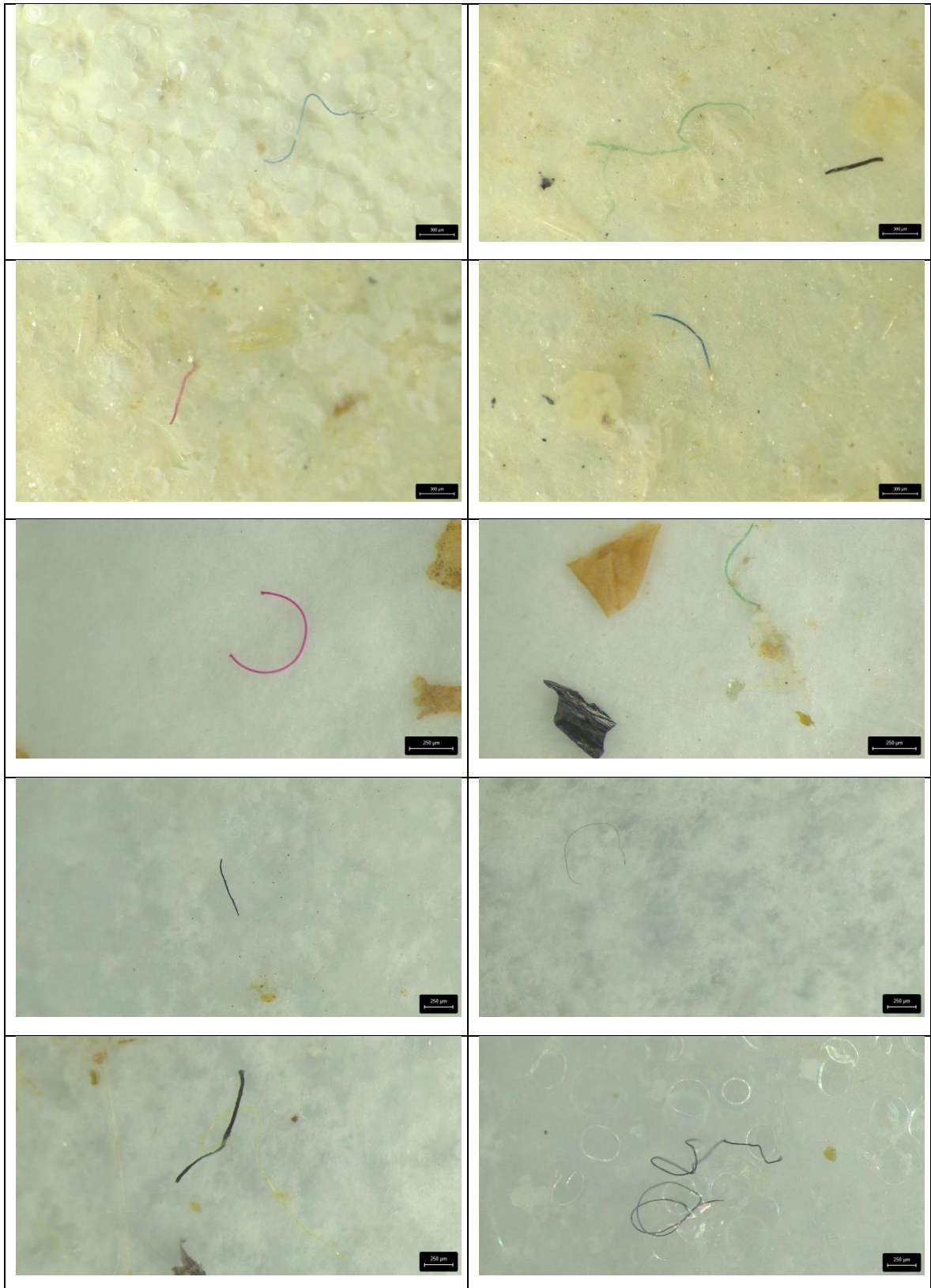
Hóa chất

ẢNH PHÂN TÍCH MẪU

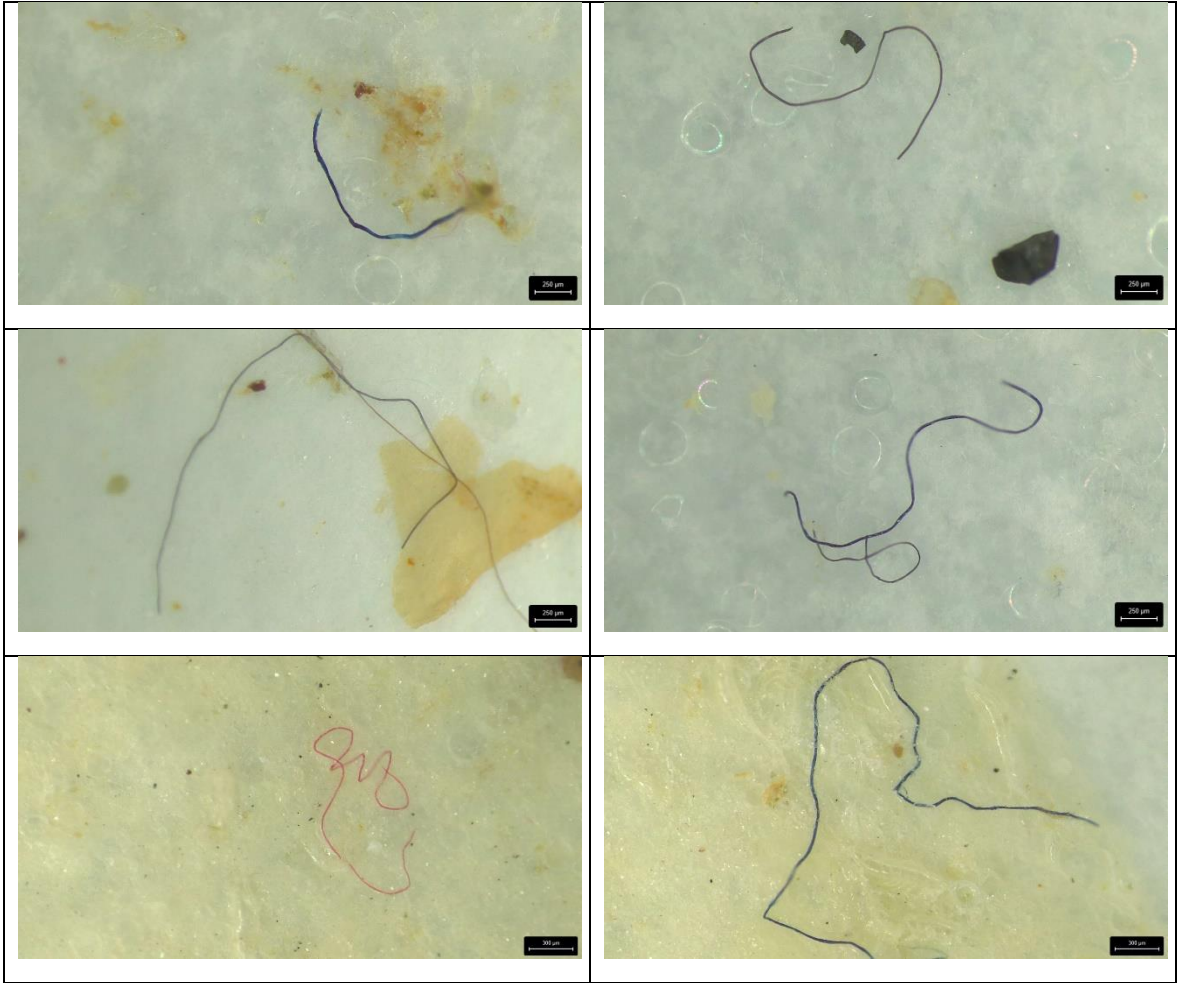


## KẾT QUẢ PHÂN TÍCH VI NHỰA

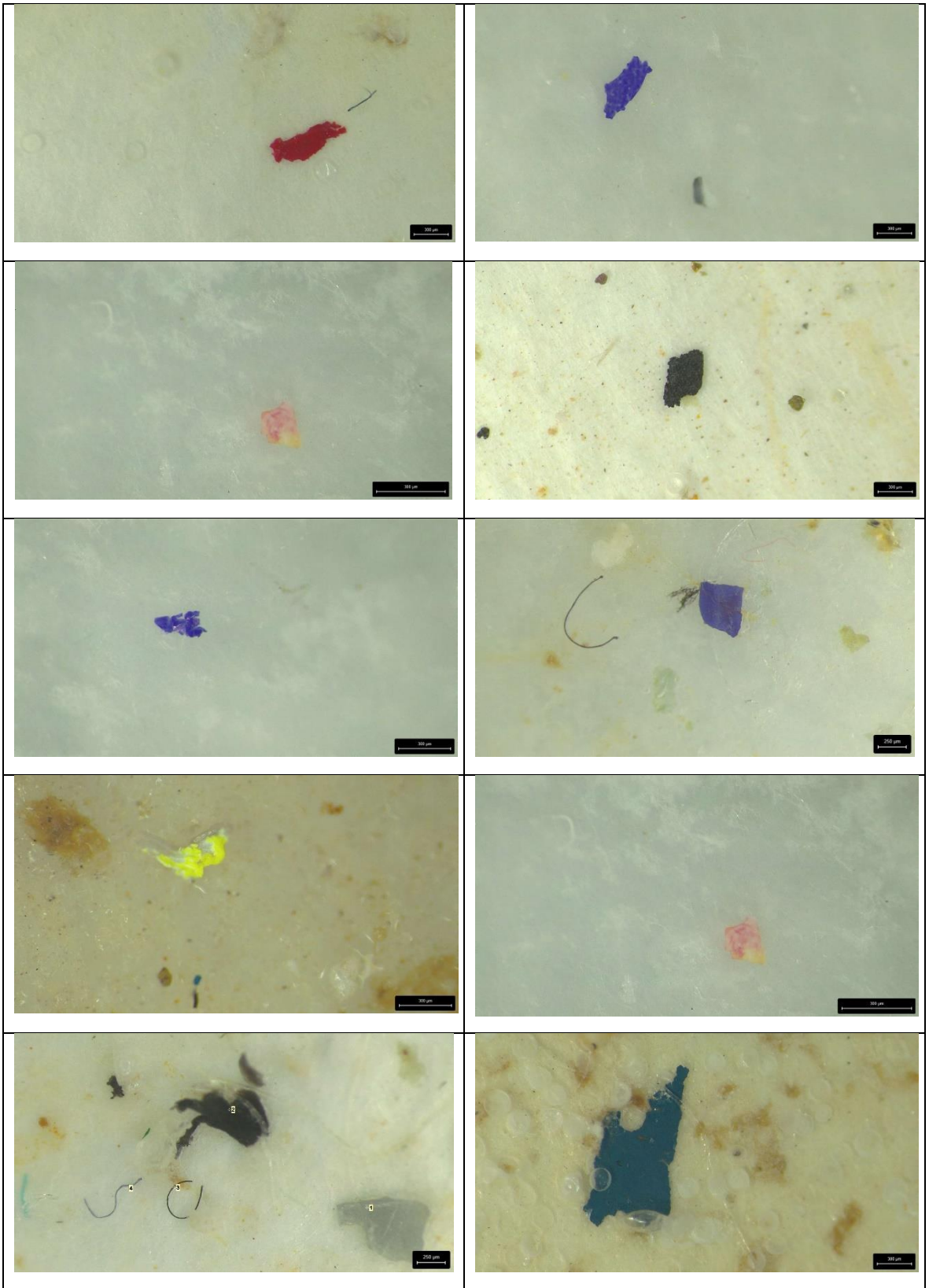
Vi nhựa (Sợi)

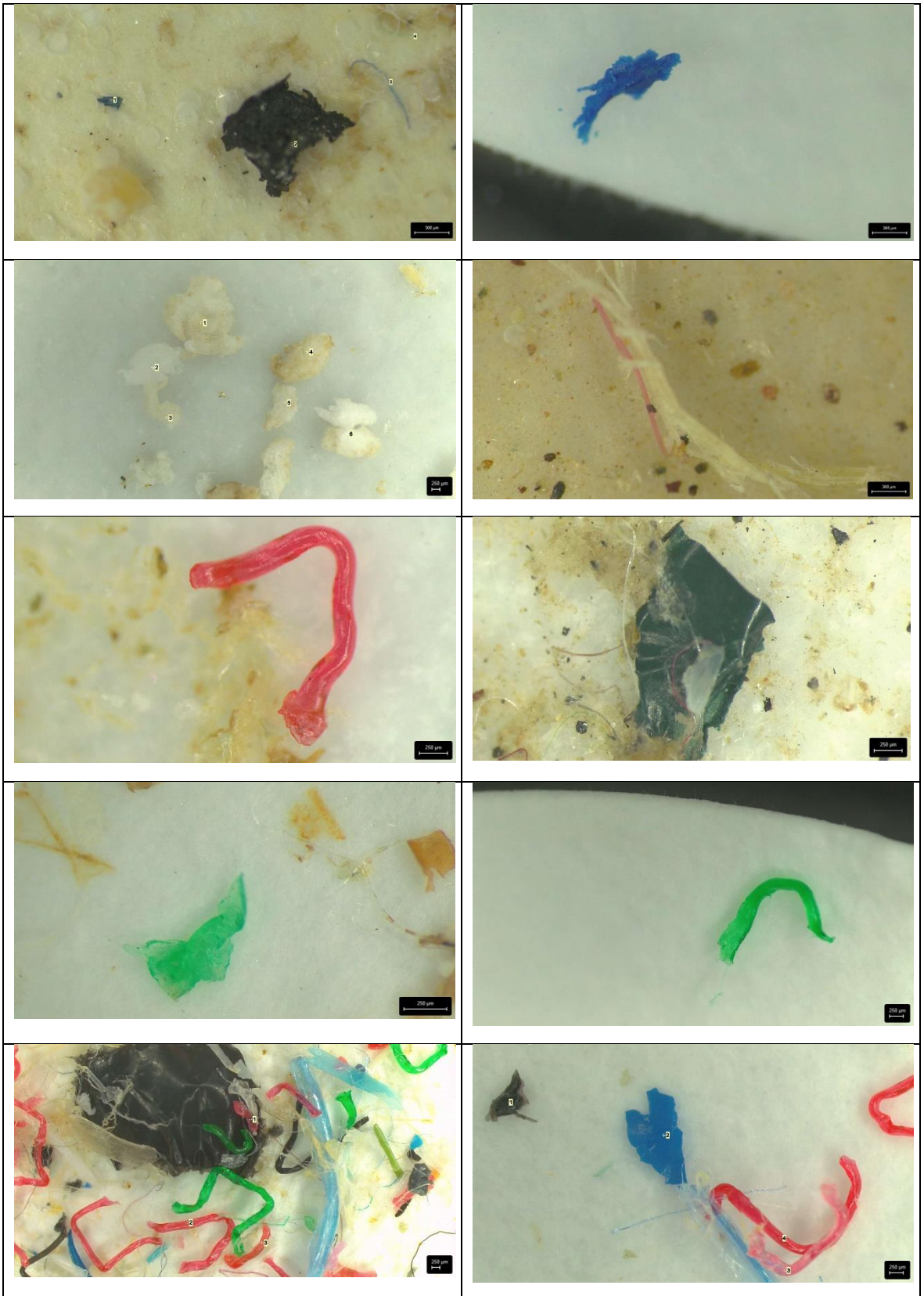






Vi nhựa (Mảnh)





## KẾT QUẢ PHÂN TÍCH PHỔ QUANG PHỔ HỒNG NGOẠI ATR-FTIR

