

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ
CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



NGUYỄN DUY THÀNH

**NGHIÊN CỨU ĐÁNH GIÁ VI NHỰA
VÀ MỘT SỐ HỢP CHẤT LIÊN QUAN TÍCH TỤ TRONG VỆM
XANH TẠI KHU VỰC VEN BIỂN QUẢNG NINH**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

HÀ NỘI - 2024

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ

CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



NGUYỄN DUY THÀNH

NGHIÊN CỨU ĐÁNH GIÁ VI NHỰA
VÀ MỘT SỐ HỢP CHẤT LIÊN QUAN TÍCH TỤ TRONG VỆM
XANH TẠI KHU VỰC VEN BIỂN QUẢNG NINH

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Mã số: 9520320

Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ

KT. GIÁM ĐỐC

PHÓ GIÁM ĐỐC



Nguyễn Thị Trung

Người hướng dẫn 1
(Ký, ghi rõ họ tên)

PGS.TS. Đỗ Văn Mạnh

Người hướng dẫn 2
(Ký, ghi rõ họ tên)

GS.TS. Trịnh Văn Tuyên

HÀ NỘI - 2024

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "Nghiên cứu đánh giá vi nhựa và một số hợp chất liên quan tích tụ trong vẹm xanh tại khu vực ven biển Quảng Ninh" là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày 12 tháng 12 năm 2024

Nghiên cứu sinh



Nguyễn Duy Thành

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin bày tỏ lòng cảm ơn sâu sắc tới PGS.TS. Đỗ Văn Mạnh và GS.TS. Trịnh Văn Tuyên, Viện Khoa học công nghệ Năng lượng và Môi trường - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, đã định hướng nghiên cứu, tận tình hướng dẫn, động viên và tạo mọi điều kiện thuận lợi để tôi có thể hoàn thành bản luận án này.

Tôi xin chân thành cảm ơn lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ, Khoa Công nghệ môi trường, Phòng Đào tạo và các phòng chức năng của Học viện đã hỗ trợ tôi hoàn thành các học phần của luận án và mọi thủ tục cần thiết khác trong quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin cảm ơn phòng thí nghiệm Trung tâm Công nghệ môi trường tại TP. Đà Nẵng (Viện Khoa học công nghệ Năng lượng và Môi trường - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam) đã tạo điều kiện để tôi tiến hành các thí nghiệm nghiên cứu và phân tích kết quả thí nghiệm.

Tôi xin chân thành cảm ơn các nhà khoa học đã giúp đỡ, đóng góp nhiều ý kiến quý báu liên quan đến luận án cũng như đánh giá chất lượng luận án để luận án được hoàn thiện.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc nhất đến những người thân trong gia đình đã luôn quan tâm, động viên, ủng hộ và giúp đỡ tôi trong quá trình học tập và nghiên cứu.

Nghiên cứu sinh



Nguyễn Duy Thành

MỤC LỤC

	Trang
LỜI CAM ĐOAN.....	i
LỜI CẢM ƠN.....	ii
DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT	v
DANH MỤC BẢNG	vii
MỞ ĐẦU	1
Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU	7
1.1. Một số tính chất và đặc điểm của MPs.....	7
1.1.1. Tính chất vật lý và hóa học của MPs	7
1.1.2. Đặc điểm và thành phần hóa chất liên quan tới MPs	8
1.1.3. Mối liên quan MPs và một số hóa chất liên quan tồn tại trong môi trường.....	13
1.2.1. Sự tích tụ MPs trong môi trường ven biển trên thế giới.....	19
1.2.2. Sự tích tụ MPs trong môi trường ven biển tại Việt Nam	24
1.3. Rủi ro của MPs và hóa chất tích tụ trong động vật hai mảnh vỏ	26
1.3.1. Rủi ro MPs tích tụ trong động vật hai mảnh vỏ	26
1.3.2. Rủi ro hóa chất liên quan MPs tích tụ trong động vật hai mảnh vỏ	29
1.4. Đặc điểm sinh học của vẹm xanh.....	32
1.5. Đặc điểm khu vực nghiên cứu.....	33
1.5.1. Đặc điểm tự nhiên.....	33
1.5.2. Đặc điểm kinh tế xã hội	33
1.5.3. Đặc điểm môi trường.....	34
Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	36
2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu	36
2.1.1. Đối tượng nghiên cứu	36
2.2. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị	42
2.2.1. Hóa chất	42
2.2.2. Thiết bị và dụng cụ	43
2.3. Thu thập và bảo quản mẫu.....	45
2.3.1. Thu thập và bảo quản mẫu vẹm xanh.....	45
2.3.2. Thu thập và bảo quản mẫu trầm tích	45
2.3.3. Thu thập và bảo quản mẫu nước biển	46

2.4. Phương pháp nghiên cứu	46
2.4.1. Phương pháp tổng quan tài liệu và kế thừa các nghiên cứu	46
2.4.2. Phương pháp xác định MPs và nồng độ các chất (BPA, PAEs và PBDEs)	46
2.4.3. Kiểm soát chất lượng và đảm bảo chất lượng.....	54
2.4.4. Phương pháp tính toán và xử lý số liệu	57
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	63
3.1. Đặc tính MPs tích tụ trong vẹm xanh, nước biển và trầm tích.....	63
3.1.1. Xác định mật độ MPs	63
3.1.2. Xác định hình dạng và kích thước của MPs	72
3.1.3. Xác định thành phần hóa học (polymer) của MPs	77
3.2. Xác định chỉ số tích tụ và chỉ số rủi ro của MPs	82
3.2.1. Xác định chỉ số tích tụ MPs trong vẹm xanh	82
3.2.2. Xác định chỉ số rủi ro của MPs	82
3.3. Xác định nồng độ các hợp chất BPA, PAEs và PBDEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích.....	86
3.3.1. Xác định nồng độ BPA tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích	86
3.3.2. Xác định nồng độ PAEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích	91
3.3.3. Xác định nồng độ PBDEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích	97
3.4. Xác định chỉ số BSAF và đánh giá mối tương quan MPs với hóa chất liên quan tích tụ trong vẹm xanh	103
3.4.1. Xác định chỉ số BSAF	103
3.4.2. Đánh giá mối tương quan MPs với một số hợp chất tích tụ trong vẹm xanh....	104
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	108
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN	111
TÀI LIỆU THAM KHẢO	113
PHỤ LỤC	- 1 -

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

Từ viết tắt	Tiếng Việt	Tiếng Anh
BBP	Benzyl butyl phthalate	Benzyl butyl phthalate
BCR	Tỷ lệ nồng độ sinh học	Bioconcentration Ratio
BDE-100	2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ete	2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether
BDE-154	2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ete	2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphenyl ete	2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphenyl ether
BDE-28	2,4,4'-Tribromodiphenyl ete	2,4,4'-Tribromodiphenyl ether
BDE-47	2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ete	2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether
BDE-99	2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ete	2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether
BEEP	Bis (2-Ethoxyethyl) phthalate	Bis (2-Ethoxyethyl) phthalate
BEP	Bis (2-n-butoxyethyl) phthalate	Bis (2-n-butoxyethyl) phthalate
BMPP	Bis (4-Methyl-2-pentyl) phthalate	Bis (4-Methyl-2-pentyl) phthalate
BPA	Bisphenol A	Bisphenol A
BSAF	Hệ số tích tụ sinh học - trầm tích	Biota sediment accumulation factor
DBP	Dibutyl phthalate	Dibutyl phthalate
DCP	Dicyclohexyl phthalate	Dicyclohexyl phthalate
DDT	Dichloro diphenyl trichloroetan	Dichloro diphenyl trichloroethane
DDT	Dichlorodiphenyltrichloroetan	Dichlorodiphenyltrichloroethane
DDTs	Dichloro diphenyl trichloroetan	Dichloro diphenyl trichloroethane
DEHP	Bis (2-Ethylhexyl) phthalate	Bis (2-Ethylhexyl) phthalate
DEP	Diethyl phthalate	Diethyl phthalate
DiDP	Diisobutyl phthalate	Diisobutyl phthalate
DINP	Dinonyl phthalate	Dinonyl phthalate
DMEP	Bis (2-Methoxyethyl) phthalate	Bis (2-Methoxyethyl) phthalate
DMP	Dimethyl phthalate	Dimethyl phthalate
DnHP	Dihexyl phthalate	Dihexyl phthalate
DnOP	Di-n-octyl phthalate	Di-n-octyl phthalate
DPP	Dipentyl phthalate	Dipentyl phthalate
d.w	Trọng lượng khô	Dry weight
FTIR	Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier	Fourier transform infrared spectroscopy
GC-MS	Sắc ký khí – Quang phổ khối	Gas chromatography – mass spectrometry
HDPE	Polyetylen mật độ cao	High - density polyethylene
LDPE	Polyetylen mật độ thấp	Low - density polyethylene

Từ viết tắt	Tiếng Việt	Tiếng Anh
LLDPE	Polyethylene mật độ thấp tuyến tính	linear-low-density polyethylene
LOD	Giới hạn phát hiện	Limit of detection
LOQ	Giới hạn định lượng	Limit of quantity
MF	Nhựa Melamine Formaldehyde	Melamine formaldehyde resin
MPs	Vi nhựa	Microplastics
MUF	Nhựa Melamine urê formaldehyde	Melamine urea formaldehyde resin
n	Số lượng mẫu	Sample number
NaBr	Natri bromua	Sodium Bromide
NaCl	Natri clorua	Sodium chloride
NaI	Natri iodua	Sodium Iodine
OPEs	Este photphat hữu cơ	Organophosphate esters
OPFRs	Chất gây cháy chậm photphat hữu cơ	Organophosphate flame retardants
PA	Nilon	Polyamide
PAEs	Phthalates este	Phthalates este
PAHs	Hydrocacbon thơm đa vòng	Polycyclic aromatic hydrocarbons
PBDEs	Ete diphenyl polybrom hóa	Polybrominated diphenyl ethers
PC	Polycarbonate	Polycarbonate
PCBs	Biphenyl polyclo hóa	Polychlorinated biphenyls
PE	Polyethylene	Polyethylene
PET	Polyethylene Teraphthalate	Polyethylene Teraphthalate
PF	Nhựa phenol	Phenola resin
PLI	Chỉ số tải lượng ô nhiễm	Pollution Load Index
POPs	Ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy	Persistent Organic Pollutant
PP	Polypropylene	Polypropylene
PS	Polystyrene	Polystyrene
PTFE	Polytetrafluoroethylen	Polytetrafluoroethylen
PU	Polyuretán	Polyurethane
PUR	Poly uretan	Poly urethane
PVA	Poly vinyl alcohol	Poly vinyl alcohol
PVC	Polyvinyl chloride	Polyvinyl chloride
PVDF	Polyvinylidene fluoride	Polyvinylidene fluoride
UF	Urê-formaldehyde	Urea-formaldehyde
ZnCl ₂	Kẽm clorua	Zinc chloride
w.w	Trọng lượng ướt	Wet weight

DANH MỤC BẢNG

	Trang
<i>Bảng 1.1.</i> Một số chất phụ gia được sử dụng phổ biến nhất trong vật liệu nhựa [31]	9
<i>Bảng 1.2.</i> Sự phát tán của MPs ở một số khu vực trên thế giới [49].	14
<i>Bảng 1.3.</i> Nồng độ chất gây ô nhiễm tích tụ trong MPs trên môi trường biển [48][51]	16
<i>Bảng 1.4.</i> Chức năng của phụ gia nhựa và những tác động tiềm ẩn đến sức khỏe [10]	18
<i>Bảng 1.5.</i> Mật độ MPs trong nước của một số hệ sinh thái nước mặn trên thế giới [62]...	19
<i>Bảng 1.6.</i> Mật độ MPs trong trầm tích của một số hệ sinh thái nước mặn trên thế giới [66]	20
<i>Bảng 1.7.</i> Lượng MPs con người hấp thụ hàng năm do tiêu thụ động vật hai mảnh vỏ [70].....	28
<i>Bảng 2.1.</i> Đặc điểm vị trí, ký hiệu và số lượng mẫu	38
<i>Bảng 2.2.</i> Hỗn hợp chuẩn gốc BPA, PBEs và PBDEs	42
<i>Bảng 2.3.</i> Các hóa chất dùng trong phân tích.....	42
<i>Bảng 2.4.</i> Các thay đổi trong quy trình xử lý, phân hủy chất hữu cơ	47
<i>Bảng 2.5.</i> Bảng thông số hiệu chỉnh (Tune).....	53
<i>Bảng 2.6.</i> Tiêu chí mức độ rủi ro cho chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs [101].....	59
<i>Bảng 2.7.</i> Tiêu chí mức độ rủi ro cho chỉ số rủi ro polymer của MPs [17].....	59
<i>Bảng 2.8.</i> Điểm nguy hiểm cho các polymer của MPs (Sn)[17].....	59
<i>Bảng 3.1.</i> Mật độ MPs trung bình tích tụ trong vẹm xanh, nước biển và trầm tích.....	63
<i>Bảng 3.2.</i> So sánh mật độ MPs tích tụ trong các mẫu vẹm xanh giữa các vị trí	69
<i>Bảng 3.3.</i> Nồng độ BPA tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích.....	86
<i>Bảng 3.4.</i> Nồng độ BPA tích tụ trong động vật hai mảnh vỏ tại các vùng biển [183]..	89
<i>Bảng 3.5.</i> Nồng độ \sum_{13} PAEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích.....	92
<i>Bảng 3.6.</i> Nồng độ các cấu tử của PAEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích	94
<i>Bảng 3.7.</i> Nồng độ \sum_5 PBDEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích	97
<i>Bảng 3.8.</i> Nồng độ các cấu tử của PBDEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích.....	99

DANH MỤC HÌNH ẢNH

	Trang
<i>Hình 1.1.</i> Công thức cấu tạo của Bisphenol A	11
<i>Hình 1.2.</i> Công thức cấu tạo của PBDEs.....	11
<i>Hình 1.3.</i> Công thức cấu tạo của PAEs	12
<i>Hình 1.4.</i> Công thức cấu tạo của một số polymer	13
<i>Hình 1.5.</i> Các hóa chất có liên quan đến MPs trong môi trường	15
<i>Hình 1.6.</i> Mật độ MPs tích tụ trong động vật hai mảnh vỏ ở 22 quốc gia [70]	22
<i>Hình 1.7.</i> Phân bố theo không gian của chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs (PLI) trong các loài hai mảnh vỏ từ 22 quốc gia [70].....	27
<i>Hình 1.8.</i> Phân bố theo không gian của chỉ số rủi ro polymer trong các loài hai mảnh vỏ từ 14 quốc gia [70].....	28
<i>Hình 1.9.</i> Vẹm vỏ xanh (<i>Perna viridis</i>)[120].....	32
<i>Hình 2.1.</i> Vẹm vỏ xanh (<i>Perna viridis</i>) (a), trầm tích (b) và nước biển (c)	36
<i>Hình 2.2.</i> Vị trí lấy mẫu nghiên cứu	41
<i>Hình 2.3.</i> Máy khuấy từ gia nhiệt (a), bộ lọc chân không (b), cân (c) và tủ sấy (d)	43
<i>Hình 2.4.</i> Máy quang phổ hồng ngoại μ -FTIR.....	44
<i>Hình 2.5.</i> Bộ Thiết bị sắc ký khí GC-MS	44
<i>Hình 2.6.</i> Giấy bạc bọc mẫu (a), thùng bảo quản mẫu (b) và tủ bảo quản mẫu (c)	45
<i>Hình 2.7.</i> Lấy mẫu nghiên cứu trầm tích bãi biển.....	45
<i>Hình 2.8.</i> Quy trình phân tích xác định MPs trong mẫu vẹm xanh.....	47
<i>Hình 2.9.</i> Sơ đồ hình ảnh thực tế các bước phân tích MPs trong mẫu vẹm xanh	48
<i>Hình 2.10.</i> Nhận dạng MPs bằng máy quang phổ μ - FTIP	50
<i>Hình 2.11.</i> Quy trình phân tích các chất BPA, PAEs và BPDEs	52
<i>Hình 2.12.</i> Sơ đồ hình ảnh thực tế các bước phân tích các chất BPA, PBEs và PBDEs trong vẹm xanh và trầm tích.....	54
<i>Hình 3.1.</i> Mật độ MPs tích tụ trong vẹm xanh, nước biển và trầm tích vùng biển Quảng Ninh	65
<i>Hình 3.2.</i> Mối tương quan tuyến tính giữa giữa MPs tích tụ trong vẹm xanh với nước biển (a), vẹm xanh với trầm tích (b) và nước biển với trầm tích (c).....	66
<i>Hình 3.3.</i> Phân bố MPs theo trọng lượng mô mềm của vẹm xanh.....	67

<i>Hình 3.4.</i> Phân bố hình dạng MPs tích tụ trong vẹm xanh (a), nước biển (b) và trầm tích (c).....	73
<i>Hình 3.5.</i> Hình ảnh về hình dạng của MPs được chụp bằng kính hiển vi soi nổi (a) và μ -FTIR (b) tích tụ trong vẹm xanh.....	74
<i>Hình 3.6.</i> Phân bố kích thước của MPs tích tụ trong vẹm, nước biển và trầm tích	75
<i>Hình 3.7.</i> Thành phần polymer của MPs trong vẹm xanh.....	78
<i>Hình 3.8.</i> Thành phần polymer tích tụ trong nước biển (a) và trầm tích (b).....	78
<i>Hình 3.9.</i> So sánh phổ hồng ngoại của một số polymer tích tụ trong vẹm xanh đo bằng kính hiển vi μ -FTIR (a) và cơ sở dữ liệu trong thư viện phổ của kính hiển vi μ -FTIR (b).....	80
<i>Hình 3.10.</i> Chỉ số rủi ro polymer và chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs tích tụ trong vẹm xanh	83
<i>Hình 3.11.</i> Chỉ số rủi ro polymer và chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs tích tụ trong trầm tích..	84
<i>Hình 3.12.</i> Chỉ số rủi ro polymer và chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs tích tụ trong nước biển	85
<i>Hình 3.13.</i> Nồng độ BPA tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích vùng biển Quảng Ninh...	87
<i>Hình 3.14.</i> Mối tương quan tuyến tính giữa BPA tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích	88
<i>Hình 3.15.</i> Nồng độ PAEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích vùng biển Quảng Ninh ...	92
<i>Hình 3.16.</i> Mối tương quan tuyến tính giữa PAEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích....	93
<i>Hình 3.17.</i> Tỷ lệ nồng độ các cấu tử của PAEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích ...	96
<i>Hình 3.18.</i> Nồng độ PBDEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích vùng biển Quảng Ninh	98
<i>Hình 3.19.</i> Mối tương quan tuyến tính giữa PBDEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích .	99
<i>Hình 3.20.</i> Tỷ lệ nồng độ các cấu tử của PBDEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích	100
<i>Hình 3.21.</i> Mật độ MPs và nồng độ một số hóa chất liên quan tích tụ trong vẹm xanh ..	104
<i>Hình 3.22.</i> Mối tương quan tuyến tính giữa MPs và một số hóa chất BPA (a), PAEs (b) và PBDEs (c) tích tụ trong vẹm xanh.....	106

MỞ ĐẦU

Vi nhựa (microplastic - MPs) được tác giả N. B. Hartmann định nghĩa là các hạt nhựa có kích thước từ 1 đến 5000 μm [1]. Dựa theo nguồn gốc phát sinh MPs được thành hai nhóm gồm MPs sơ cấp và MPs thứ cấp. Các hạt nhựa nhỏ có trong thành phần của các sản phẩm mỹ phẩm, đồ dùng thiết yếu là những MPs sơ cấp [2]. Trong khi đó, sự cắt mảnh từ các loại chất thải nhựa có kích thước lớn hơn gây ra bởi các yếu tố vật lý, hóa học hoặc sinh học đã góp phần hình thành nên MPs và được gọi là thứ cấp [3]. Các MPs này, dù được hình thành trực tiếp hay gián tiếp từ các hoạt động nhân tạo, đều xâm nhập vào môi trường biển thông qua các hệ thống xả thải từ kênh rạch, sông suối. Các MPs còn được coi là vec tơ trung gian lan truyền chất hữu cơ gốc bền khó phân hủy (POPs) tới môi trường biển và chúng được đánh giá là có tác động rất lớn đến hệ sinh thái do kích thước nhỏ và nồng độ gây nguy hiểm có khả năng tích tụ trong mô của sinh vật [4]. MPs hầu hết đều có kích thước tương đồng như động vật phù du hoặc cá con và có thể bị chìm, lắng trong bùn hoặc lớp trầm tích, hay lơ lửng trong nước biển tùy thuộc vào mật độ của polymer, tuổi và mức độ bám bẩn do môi trường gây ra. Do đó, các sinh vật biển như động vật phù du, hai mảnh vỏ và cá khi ăn nhầm MPs sẽ được lưu trữ trong các tế bào hoặc mô [5][6]. Các MPs tích tụ trong nhiều loài sinh vật biển, trầm tích, và nước biển. Sự nhiễm bẩn này ảnh hưởng trực tiếp đến chu kỳ sống của sinh vật thủy sinh, tác động gián tiếp đến chuỗi thức ăn của hệ sinh thái và cuối cùng là con người có thể tiêu thụ chúng [6][7].

Mặt khác, vì MPs được sản sinh từ các ngành công nghiệp khác nhau nên thường mang theo các đặc trưng riêng của các ngành nhiều loại hóa chất phụ gia như chất gây cháy chậm, ổn định nhiệt và các chất hữu cơ khó phân hủy đã được phát hiện rộng rãi trong môi trường tự nhiên [8]. Đặc biệt, các chất như bisphenol A (BPA), phthalates este (PAEs) và polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) đã được sử dụng rộng rãi với vai trò là chất phụ gia quan trọng (chất dẻo hóa, định hình) để tăng cường chức năng trong sản xuất một số chủng loại nhựa [9]. Tuy nhiên, theo một số nghiên cứu gần đây BPA, PAEs và PBDEs đều được xác định là những chất có khả năng gây rối loạn nội tiết [10]. Một số loài sinh vật biển khi tiếp xúc với BPA ở nồng độ vượt giới hạn có thể bị ảnh hưởng tới hệ thống miễn dịch và thần kinh [11], với PAEs có thể gây tổn thương nhiễm độc gen, ức chế sự di chuyển của động vật không xương [12]..., tiếp xúc với

PBDEs có thể gây hại cho hệ sinh sản và sự phát triển của sinh vật [13]. Các chất phụ gia này đã được tìm thấy trong môi trường trầm tích và nước, sự hiện diện của chúng có liên quan mật thiết đến mức độ tích tụ của các MPs [14][15]. Khi nhựa phân hủy, các chất phụ gia như BPA, PAEs và PBDEs có thể bị giải phóng, gây tác động tiêu cực đến môi trường và hệ sinh thái. Cuối cùng, những chất này có thể gây rủi ro cho sức khỏe con người thông qua chuỗi thức ăn [16]. Tuy nhiên, cho đến nay các nghiên cứu về lĩnh vực này vẫn còn mới và hạn chế về số lượng công trình liên quan đến các chất phụ gia từ chất thải nhựa tích tụ trong sinh vật, thực tế các chất phụ gia như BPA, PAEs và PBDEs đã được công nhận là nguy hiểm đối với con người và hệ sinh thái [17].

Liên các chất phụ gia (BPA, PAEs và PBDEs) có liên quan tới MPs và MPs có thể gây ra rủi ro về sức khỏe cho sinh vật hay không vẫn còn là vấn đề còn tồn tại và bỏ ngỏ nhưng một điều không thể phủ nhận được trong thực tế là toàn bộ chuỗi thức ăn trong hệ sinh thái có khả năng sẽ bị ảnh hưởng do sự hiện diện của MPs đã ở khắp mọi nơi. Số lượng nghiên cứu về sự tích tụ MPs và phơi nhiễm một số hóa chất từ chất thải nhựa trong đối tượng hai mảnh vỏ trên thế giới và tại Việt Nam vẫn chưa nhiều kết quả được khám phá. Như vậy, có thể nói còn một số vấn đề lớn hiện vẫn chưa được nghiên cứu đánh giá và làm rõ về khả năng tích tụ MPs và phơi nhiễm một số hóa chất từ nhựa trong đối tượng hai mảnh vỏ và môi trường vùng biển Việt Nam nói chung và tại vùng biển Quảng Ninh nói riêng.

Một vấn đề đáng chú ý khác khi nghiên cứu về MPs tích tụ trong động vật hai mảnh vỏ là khả năng chứng minh vai trò của MPs trong chu trình dinh dưỡng của sinh vật trong hệ sinh thái. Một số hóa chất được sử dụng trong quá trình sản xuất nhựa, do đó khi MPs bị phân mảnh, chúng sẽ giúp phát tán các hóa chất này ra môi trường. Tuy nhiên, cho đến nay, chỉ có một vài nghiên cứu định lượng hoặc mô hình hóa quá trình vận chuyển các hóa chất này từ MPs tới một số loài sinh vật trong chuỗi thức ăn, dẫn đến những hạn chế trong đánh giá độc tính và rủi ro đối với hệ sinh thái và môi trường. Do đó, mối tương quan giữa MPs với một số chất hữu cơ liên quan (BPA, PAEs và PBDEs) và mức độ tích lũy, rủi ro của MPs và các chất hữu cơ này dựa trên các chỉ số độc tính hóa học của các polymer trong động vật hai mảnh vỏ cần được khám phá nhiều hơn trong các nghiên cứu hiện nay.

Việt Nam là một quốc gia ven biển với tiềm năng và lợi thế lớn để phát triển kinh tế biển. Sự hiện diện của MPs ở các vùng ven biển, đặc biệt là sự tích tụ trong các loài

sinh vật biển, đã được quan sát thấy trong một số nghiên cứu gần đây. Mặc dù có các báo cáo nghiên cứu về sự tích tụ MPs ở một số loài khác nhau trên các khu vực biển, nhưng chưa có công trình nào công bố về sự tích tụ MPs trong vẹm xanh (*Perna viridis*) tại Việt Nam. Vì vẹm xanh là loài động vật hai mảnh vỏ được sử dụng làm thực phẩm rất phổ biến ở Việt Nam nói chung và tỉnh Quảng Ninh nói riêng, nên cần thiết phải tiến hành nghiên cứu về khả năng tích lũy MPs và một số hóa chất như BPA, PAEs và PBDEs trong vẹm xanh để cung cấp luận cứ khoa học về mức độ ô nhiễm của các nhân tố này. Kết quả nghiên cứu thu được được trình bày trong luận án này sẽ là căn cứ cơ sở khoa học để đánh giá được sự tích lũy giữa một số hóa chất (BPA, PAEs và PBDEs) với MPs giữa hóa chất và MPs trong mẫu trầm tích và trong vẹm xanh tại một số điểm ven biển tỉnh Quảng Ninh.

1. Mục tiêu của luận án

- Nghiên cứu xác định được mật độ, kích thước, thành phần MPs tích tụ trong loài vẹm xanh (*Perna viridis*), nước biển và trầm tích. Bên cạnh đó nghiên cứu cũng đã xác định được nồng độ một số hóa chất (BPA, PAEs và PBDEs) liên quan MPs.

- Nghiên cứu xác định được chỉ số tích tụ, chỉ số rủi ro của MPs và các chất hữu cơ dựa trên các chỉ số độc tính hóa học của polymers, tải lượng PLI, tích tụ sinh học - trầm tích và đánh giá mối tương quan giữa MPs với một số chất hữu cơ BPA, PAEs và PBDEs.

2. Nội dung của luận án

(i) Nghiên cứu xác định mật độ và đặc điểm MPs trong vẹm xanh, nước biển và trầm tích;

(ii) Nghiên cứu xác định chỉ số tích tụ và chỉ số rủi ro của MPs;

(iii) Nghiên cứu xác định nồng độ các hợp chất BPA, PAEs và PBDEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích;

(iv) Nghiên cứu xác định chỉ số BSAF và đánh giá mối tương quan MPs với hóa chất liên quan tích tụ trong vẹm xanh.

3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

Việt Nam được đánh giá là một trong những nước sử dụng nhiều các sản phẩm nhựa và phát thải rác thải nhựa lớn trên thế giới. Tình trạng nhiễm bẩn MPs (thuộc nhóm các chất ô nhiễm mới nổi) trong môi trường, đặc biệt là môi trường biển ở Việt Nam đã được khẳng định bằng nhiều dẫn liệu khoa học của các công trình nghiên cứu trong nước

và quốc tế. Trong đó, các chất phụ gia/hóa chất đã được sử dụng rộng rãi đưa vào trong quá trình sản xuất nhằm tăng cường chức năng, độ bền của các sản phẩm nhựa (như BPA; PAEs; PBDEs...). Đồng thời, với kích thước rất nhỏ nhưng diện tích bề mặt khá lớn, các MPs đóng vai trò như vật liệu hấp phụ các chất hóa học độc hại trên bề mặt, đặc biệt là các hợp chất hữu cơ khó phân hủy và kim loại nặng. Điều này làm gia tăng nguy cơ ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng đến sức khỏe của sinh vật và con người. Với đặc tính bền theo thời gian, tồn tại và tích tụ lâu dài trong môi trường tự nhiên, các MPs được coi là nguy cơ ô nhiễm môi trường cao, tác động đến hệ sinh thái và sức khỏe của sinh vật cũng như con người qua chuỗi thức ăn.

Vẹm xanh (*Perna viridis*) là loài động vật 2 mảnh vỏ được nuôi và khai thác ngoài tự nhiên làm thực phẩm ưa chuộng cho người dân. Khi MPs tích tụ trong môi trường biển, nguy cơ tích tụ MPs và các hóa chất làm phụ gia liên quan trong đối tượng này là rất lớn, tiềm ẩn rủi ro tác động đến hệ sinh thái, sức khỏe sinh vật và con người. Do vậy, nghiên cứu, đánh giá tích tụ MPs và các chất hữu cơ như BPA, PAEs và PBDEs trong loài vẹm xanh trên các vùng biển của Việt Nam đáp ứng được tính thời sự, tính cấp thiết, ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

Các kết quả nghiên cứu đã cung cấp các dẫn liệu khoa học góp phần làm sáng tỏ thêm bức tranh thực trạng, khả năng và mối tương quan tích tụ MPs, các hợp chất trong động vật hai mảnh vỏ (loài vẹm xanh) và trong môi trường biển ven bờ của Việt Nam (nước biển, trầm tích). Các kết quả nghiên cứu có giá trị tham khảo trong giảng dạy và nghiên cứu.

4. Điểm mới của luận án

- Đã định lượng được số lượng, hình dạng, kích thước, thành phần MPs và một số chất hữu cơ đặc trưng tích tụ trong loài vẹm xanh, nước biển và trầm tích biển ở vùng biển ven bờ tỉnh Quảng Ninh.

- Đã xác định được mối tương quan giữa MPs với một số chất hữu cơ liên quan và mức độ tích tụ, rủi ro của MPs và các hóa chất đi kèm dựa trên các chỉ số độc tính hóa học của polymer, tải lượng PLI, tích tụ sinh học - trầm tích.

- Bước đầu có thể xác định được Vẹm xanh là một trong những loài 2 mảnh vỏ phù hợp làm chỉ thị sinh học cho đánh giá tình trạng phơi nhiễm MPs và các hóa chất liên quan (được đưa vào trong quá trình sản xuất nhóm chất dẻo hoá, định hình, cháy chậm, bền màu...) trong môi trường biển ven bờ của Việt Nam.

Các kết quả nghiên cứu của luận án góp phần bổ sung và làm phong phú thêm phương pháp luận trong nghiên cứu đánh giá mức độ tích lũy MPs và một số hợp chất hữu cơ đặc trưng có liên quan tích tụ trong động vật thân mềm hai mảnh vỏ (Vẹm xanh) với môi trường biển ven bờ (nước, trầm tích) ở Việt Nam.

5. Giả thuyết nghiên cứu của luận án

Giả thuyết chính 1: MPs và các hợp chất liên quan như BPA, PAEs và PBDEs tích tụ trong môi trường biển có khả năng gây ra các tác động tiêu cực đến hệ sinh thái, đặc biệt là đối với loài vẹm xanh (*Perna viridis*). Các hợp chất này có khả năng tích tụ trong mô sinh vật và lắng đọng trong trầm tích, làm tăng nguy cơ ô nhiễm sinh học và hóa học.

Giả thuyết chính 2: Mức độ tích tụ của MPs và các hợp chất BPA, PAEs, PBDEs trong loài vẹm xanh sẽ khác nhau tùy thuộc vào các khu vực ven biển Quảng Ninh do sự khác biệt về hoạt động công nghiệp, mật độ dân cư, và dòng chảy từ các nguồn nước khác nhau. Khu vực có mật độ dân cư đông đúc và hoạt động kinh tế mạnh mẽ sẽ có mức độ tích tụ cao hơn so với khu vực ít dân cư.

Giả thuyết chính 3: Có mối tương quan chặt chẽ giữa mật độ MPs tích tụ trong vẹm xanh với mật độ MPs trong môi trường nước và trầm tích. Điều này chứng minh vẹm xanh có thể đóng vai trò như một chỉ thị sinh học hiệu quả để đánh giá tình trạng ô nhiễm MPs và các chất phụ gia từ nhựa trong môi trường biển.

6. Định hướng nghiên cứu

Dựa trên phương pháp luận và nội dung nghiên cứu đã thực hiện, hướng nghiên cứu của luận án được định hình theo các hướng chính sau:

- Phân tích đặc điểm của MPs và các chất hóa học liên quan: Sử dụng các phương pháp như quang phổ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) và sắc ký khí khối phổ (GC-MS) để định danh hình dạng, kích thước, và thành phần hóa học của các loại MPs tích tụ trong mẫu vẹm xanh, nước biển và trầm tích. Điều này nhằm xác định loại polymer, mức độ ô nhiễm, và các yếu tố nguy cơ hóa học trong khu vực nghiên cứu.

- Đánh giá mức độ phơi nhiễm và tích tụ: Đo đạc và định lượng mức độ tích tụ của MPs và các hợp chất BPA, PAEs, PBDEs trong mẫu sinh học (vẹm xanh) và môi trường (trầm tích, nước biển) để đánh giá nguy cơ phơi nhiễm và ảnh hưởng của các hợp chất này đối với loài vẹm xanh. Phương pháp này kết hợp với xác định hệ số tích tụ sinh học trầm tích (BSAF) để đánh giá mức độ tích lũy hóa học trong vẹm xanh.

- Đánh giá chỉ số rủi ro môi trường: Tính toán chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs (PLI) và chỉ số rủi ro polymer để đánh giá mức độ nguy hiểm của MPs và các hợp chất hóa học liên quan đối với môi trường và hệ sinh thái biển. Kết quả này sẽ đóng vai trò quan trọng trong xác định rủi ro sinh thái của MPs và các chất phụ gia hóa học, đặc biệt là đối với con người thông qua chuỗi thức ăn từ các loài động vật hai mảnh vỏ như vẹm xanh.

- Phân tích mối tương quan giữa MPs và các hợp chất liên quan: Đánh giá mối tương quan giữa mật độ MPs tích tụ trong vẹm xanh với mật độ MPs trong trầm tích và nước biển, đồng thời phân tích tương quan giữa MPs và các hợp chất BPA, PAEs, PBDEs. Phương pháp phân tích thống kê sẽ được áp dụng để làm rõ mối liên hệ giữa các yếu tố này và rủi ro mà chúng có thể gây ra đối với hệ sinh thái và chuỗi thức ăn.

Nghiên cứu này không chỉ cung cấp một cái nhìn toàn diện về mức độ ô nhiễm MPs và các hợp chất hóa học liên quan tại khu vực ven biển Quảng Ninh mà còn có thể ứng dụng để xây dựng các chỉ thị sinh học về ô nhiễm MPs ở các khu vực biển khác.

Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Một số tính chất và đặc điểm của MPs

1.1.1. Tính chất vật lý và hóa học của MPs

Theo các nghiên cứu về khoa học và hoạt động môi trường đã xác định, MPs được xem như chất ô nhiễm trắng cho môi trường và rất phổ biến hiện nay, chúng phơi nhiễm trong các hệ sinh thái trên cạn, dưới nước và phát tán trên khắp các lục địa [23][18]. MPs được định nghĩa là những hạt, mảnh hoặc sợi có kích thước từ 1 μm đến 5000 μm . Chúng có thể được sản xuất trực tiếp, chẳng hạn như trong các sản phẩm tẩy tế bào chết trong chăm sóc cá nhân, hoặc phát sinh từ sự phân mảnh của nhựa lớn hơn, bao gồm sợi nhỏ từ vải dệt hay hạt mài mòn từ lốp xe [1]. Gần đây, lượng MPs trôi nổi trong các đại dương ước tính có khoảng 12,5 đến 125 nghìn tỷ MPs, mật độ thậm chí còn cao hơn khi tích tụ trong các lớp trầm tích [18]. Do sản lượng nhựa toàn cầu không ngừng gia tăng, dẫn đến sự phát thải và tồn tại của nhựa trong môi trường ngày càng cao. Điều này làm tăng mật độ các MPs trong hệ sinh thái tự nhiên. Nhiều loài sinh vật có thể tiêu thụ các MPs này, gây ra những tác động tiêu cực đến sức khỏe như giảm khả năng sinh sản, tăng trưởng và khả năng sống sót. Những ảnh hưởng này có thể làm suy giảm chức năng sinh thái, bao gồm chu trình dinh dưỡng và khả năng lọc nước của hệ sinh thái [19][20].

MPs trong môi trường biển thường được tìm thấy dưới dạng hạt, mảnh hoặc sợi và được cấu tạo từ các loại polymer khác nhau, một số loại có tỷ trọng lớn hơn nước biển sẽ chìm xuống đáy biển và lắng đọng trong lớp trầm tích, bao gồm PA, PS, PVC và acrylic. Tỷ trọng của các polymer PE và PP thấp hơn so với nước biển nên chúng thường trôi nổi lơ lửng và ảnh hưởng đến bề mặt đại dương. Tuy nhiên, sau một khoảng thời gian, các polymer tỷ trọng thấp này có thể bị bán dính bởi các chất khác trong môi trường và bám dính bởi các sinh vật cũng sẽ làm chúng chìm xuống đáy biển [21]. Các công bố cho biết, MPs phổ biến thường gặp ở dạng sợi, chiếm tới 91% tổng số MPs trong nước và không chỉ có nhiều trong môi trường nước mà MPs dạng sợi còn tích tụ nhiều trong các loài động vật hai mảnh vỏ [22][23]. Ngoài hình dạng, thành phần của MPs cũng là một đặc điểm khác được đánh giá về mức độ làm ô nhiễm môi trường [24].

Các sản phẩm nhựa bao gồm các monome liên kết tạo thành cấu trúc polymer, đi kèm với nhiều hóa chất phụ gia. Trong quá trình sản xuất, nhựa được xử lý với các phụ

gia để có các đặc tính cụ thể theo yêu cầu thị trường. Hàng ngàn chất phụ gia được sử dụng như chất hóa dẻo, chất bền màu, chất chống nhiễm khuẩn, chất ổn định nhiệt, chất chống tia cực tím, chất độn và chất gây cháy chậm như PBDEs [17].

Một số loại nhựa chứa các phụ gia hóa học độc hại như chất hóa dẻo, chất làm mềm và chất chống cháy. Các hóa chất này bao gồm các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy như parafin clo hóa chuỗi ngắn (SCCP) và polychlorinated biphenyls (PCB), cùng với các hợp chất polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) như tetrabromodiphenyl ether (tetraBDE), pentabromodiphenyl ether (pentaBDE), octabromodiphenyl ether (octaBDE) và decabromodiphenyl ether (decaBDE). Ngoài ra, các chất gây rối loạn nội tiết như BPA và PAEs cũng hiện diện [17][25]. Những chất này có liên quan đến các vấn đề sức khỏe như ung thư, rối loạn tâm thần, cùng các vấn đề về sinh sản và phát triển ở con người [10].

Trong sản xuất nhựa phụ gia chiếm khoảng 4% trọng lượng của nhựa [24], sau khi được tạo ra, các polymer nhựa không độc hại vì chúng không phản ứng và thường không thể dễ dàng vận chuyển qua màng sinh học do kích thước lớn [25]. Tuy nhiên, các chất không phải là polymer, như phụ gia hóa học hoặc monome dư, có thể gây nguy hiểm cho sức khỏe con người và gây nhiễm bẩn cho môi trường khi chúng phân tách từ mảnh nhựa lớn [26]. Hóa chất từ các mảnh nhựa này có thể tích tụ sinh học ở động vật trong môi trường biển [27]. Ngoài các hóa chất phụ gia có liên quan đến các mảnh vụn nhựa, MPs trong đại dương còn có thể tích tụ các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy khác như PAEs, BPA, PCB và PAHs [28]. Độc tính của MPs thường liên quan đến 3 cơ chế chính, bao gồm: (i) Ước chế tiêu hóa (tắc nghẽn, tổn nhiều năng lượng để tiêu hóa thức ăn); (ii) Thôi nhiễm chất phụ gia có trong nhựa (chất hóa dẻo, chất gây cháy chậm, ...) và (iii) Phơi nhiễm với chất ô nhiễm đi chung với nhựa (chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy - POPs) [29].

1.1.2. Đặc điểm và thành phần hóa chất liên quan tới MPs

MPs có thể chứa hai loại hóa chất: (i) chất phụ gia và nguyên liệu polymer (ví dụ: monome hoặc oligomers) có nguồn gốc từ nhựa; (ii) hóa chất được hấp thụ từ môi trường xung quanh [30]. Trong các vật liệu nhựa phổ biến hiện nay, polymer cơ bản được kết hợp thành một hợp chất nhựa với các chất phụ gia khác nhau, là các hợp chất hóa học được thêm vào để cải thiện hiệu suất, chức năng và đặc tính lão hóa của polymer.

Các chất phụ gia thường được sử dụng phổ biến nhất sản xuất các loại vật liệu

polymer khác nhau là: chất làm dẻo, chất chống ôxy hóa, chất gây cháy chậm, chất tẩy axit, chất bôi trơn, chất ổn định nhiệt và ánh sáng, chất chống tĩnh điện, bột màu Trong số các vật liệu này, gỗ, bột đá, đất sét, cao lanh, than chì, sợi thủy tinh, mảnh bông, đay hoặc vải lanh, bột giấy xenlulo, ... được sử dụng. Mỗi trong số chúng có một vai trò riêng biệt trong cung cấp/tăng cường các đặc tính chức năng (cuối cùng) của một sản phẩm nhựa để tạo ra chất lượng nhựa như màu sắc và độ trong suốt, đồng thời tạo ra sản phẩm nhựa có tính năng cao về khả năng chống phân hủy bởi nhiệt độ, bức xạ ánh sáng, nấm mốc, vi khuẩn và độ ẩm, cũng như cơ học, nhiệt và điện trở [30].

Tất cả các chất phụ gia dung trong sản xuất nhựa chủ yếu được chia thành 4 loại sau: Phụ gia chức năng (chất chống tĩnh điện, chất ổn định, chất gây cháy chậm, chất bôi trơn, chất làm dẻo, chất chống trượt, chất tạo bọt, chất đóng rắn, chất diệt khuẩn...); Chất màu (bột màu, azocolorants hòa tan...); Chất độn (talc, mica, cao lanh, canxi cacbonat, đất sét, bari sunfat) và cốt thép (sợi carbon, sợi thủy tinh) [31]. Các loại phụ gia phổ biến nhất được sử dụng trong quá trình sản xuất nhựa được nêu tại Bảng 1.1.

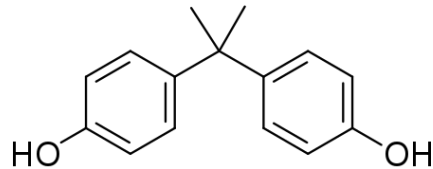
Bảng 1.1. Một số chất phụ gia được sử dụng phổ biến nhất trong vật liệu nhựa [31]

Loại phụ gia	Số lượng điển hình (% w/w)	Các chất
Chất hóa dẻo	10 - 70	Benzyl butyl phthalate (BBP); Diisooheptyl phthalate (DIHP); dipentyl phthalate (DPP), Di (2-ethylhexyl) 1,2-benzenedicarbôxylate (DHNUP); Bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP); Bis (2-methoxyethyl) phthalate (DMEP); Dibutyl phthalate (DBP); Tris (2 chloroethyl) phosphate (TCEP); bdi-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA), dioctyladipate (DOA), diethyl phthalates (DEP), diisobutylphthalate (DiBP); dicyclohexyl phthalate (DCHP), butyl benzyl phthalate (BBP), diheptyl adipate (DHA), heptyl adipate (HAD) và heptyl octyl adipate (HOA).
Chất gây cháy chậm	3-25 (đối với brom hóa) 0,7-3	Chất gây cháy chậm brom với antimon (Sb); Axit boric; Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); tetrabromobisphenol A (TBBPA));

Loại phụ gia	Số lượng điển hình (% w/w)	Các chất
Chất ổn định, chất chống oxy hóa và chất ổn định tia cực tím	0,05-3	Decabromodiphenylethane; Phosphorous flame retardant (e.g. Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) Tris (2-chlorisopropyl) phosphate (TCPP)). hexabromocyclohexane (HBCDD) Bisphenol A (BPA); hợp chất nonylphenol; hợp chất Cadmium và Chì; Octylphenol; 1,3,5-Tris (oxiran-2-ylmetyl) - 1,3,5 - triazinane - 2,4,6-trione (TGIC)/1,3,5 - tris [(2S và 2R) - 2, 3 - epôxypropyl] - 1,3,5 – triazine - 2,4,6 -(1H,3H,5H) - trione (-TGIC), Butylated hydrôxytoluene (BHT), 2- và 3-t-butyl-4 hydrôxyanisole (BHA), tetrakismethylene-(3,5-di-t-butyl-4-hydrôxyhydrocinnamate) metan (Irganox 1010), và bisphenolics như Cyanox 2246 và 425, Tris-nonyl-phenyl phosphate (TNPP), tris (2, 4-di-tert-butylphenyl) photphit, (Irgafos 168).
Chất ổn định nhiệt	0,5-3	Hợp chất Cadmium và Chì; nonylphenol (barium và muối canxi).
Chất chống trượt	0,1-3	Axit amit béo (erucamit sơ cấp và oleamit), este axit béo, stearat kim loại (stearat kẽm) và các loại sáp.
Bột màu hữu cơ	0,001-2,5	Coban (II) diacetat.
Bột màu vô cơ	0,01-10	Hợp chất cadimi; hợp chất crom; hợp chất chì.

Trong quá trình sản xuất nhựa, các chất phụ gia phổ biến được sử dụng bao gồm PAEs, BPA, và chất gây cháy chậmbrom hóa (BFR) như PBDEs. Cụ thể như:

- BPA (*4,4'-(propane-2,2-diyl)diphenol*) là một hợp chất hữu cơ tổng hợp với công thức hóa học $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$, thuộc nhóm dẫn xuất của diphenylmethane và bisphenol, chứa hai nhóm hydroxylphenyl (Hình 1.1). Nó là một chất rắn không màu, hòa tan trong dung môi hữu cơ nhưng rất khó tan trong nước (0,344% trọng lượng ở nhiệt độ 83°C) [32].

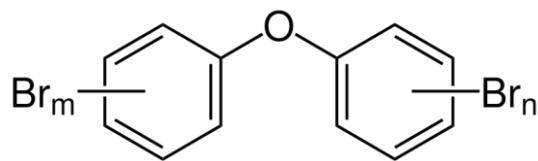


Hình 1.1. Công thức cấu tạo của Bisphenol A

BPA là nguyên liệu ban đầu để tổng hợp chất dẻo, chủ yếu là một số polycarbonat và nhựa epôxy, cũng như một số polysulfone và các vật liệu thích hợp nhất định. Khi sản xuất, nhựa được thêm chất BPA cho ra sản phẩm chắc chắn và dai, được sản xuất thành nhiều loại hàng tiêu dùng phổ biến [34].

BPA là hóa chất đặc trưng của nhóm bisphenol và là một trong những hóa chất được sản xuất rộng rãi nhất trên toàn cầu, với sản lượng vượt hơn ba triệu tấn mỗi năm [33]. BPA chủ yếu được sử dụng làm monome cho nhựa polycarbonate (PC) (65% thể tích được sử dụng) và nhựa epôxy (30% thể tích được sử dụng), chẳng hạn như thành phần chính của lớp lót của lon nhôm [34]. BPA cũng có thể được sử dụng làm chất chống oxy hóa hoặc chất làm dẻo trong các polymer khác (PP, PE và PVC) [35]. Với tính chất không ổn định, BPA có thể bị thôi nhiễm, dẫn đến giải phóng chất phụ gia này từ bao bì thực phẩm và vỏ đồ uống, được coi là nguồn phơi nhiễm cho con người. Mặc dù BPA đã được xác định là chất gây rối loạn nội tiết [36]. Ví dụ: Kết quả nghiên cứu từ các bãi biển đô thị và đại dương của Mỹ và Châu Âu đã báo cáo phạm vi nồng độ BPA từ <1 đến 729,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tích tụ trong nhựa [37].

- PBDEs có công thức phân tử tổng quát là $\text{C}_{12}\text{H}_{10-(m+n)}\text{Br}_{(m+n)}\text{O}$. Đây là nhóm các hợp chất brom hữu cơ bao gồm 209 chất (Hình 1.2).

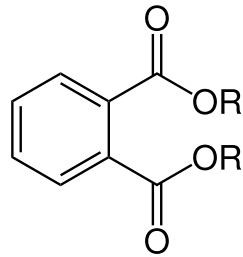


Hình 1.2. Công thức cấu tạo của PBDEs

PBDEs thường được phân loại thành 10 nhóm, tương ứng với số nguyên tử brom trong phân tử từ 1 đến 10. Chúng còn được chia thành hai nhóm chính: nhóm có số nguyên tử brom thấp (từ 1 đến 5) và nhóm có số nguyên tử brom cao (từ 6 đến 10). Các cấu tử PBDEs được xác định dựa trên mỗi nhóm này [38]. PBDEs với vai trò làm chất phụ gia chống cháy, được ứng dụng rộng rãi trong nhiều loại vật liệu như vật liệu xây dựng, nhựa, đồ nội thất, dệt may và các sản phẩm điện tử như máy tính và điện thoại di động.

Tuy nhiên, PBDEs có thể phát tán vào môi trường qua các hoạt động sản xuất công nghiệp và sử dụng chúng, cũng như sử dụng các sản phẩm chứa PBDEs làm phụ gia và đặc biệt là quá trình thải bỏ sản phẩm nhựa chứa PBDEs. Ví dụ: Theo kết quả nghiên cứu MPs ở vùng trung tâm Thái Bình Dương xác định được nồng độ PBDEs trên loại MPs là PP rất cao (9.909 $\mu\text{g}/\text{kg}$) trong khi từ cùng một khu vực nghiên cứu, mức tổng số PDBEs trên PE là rất thấp (0,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$) [37]. PBDEs là những chất kỵ nước nên nhiều công thức được sử dụng trong chất dẻo làm chất gây cháy chậm. Trong đó, ba công thức thương mại chính được gọi là penta-, octa- và deca-BDEs. Những chất phụ gia này phổ biến, độc hại, khó phân hủy và tích tụ sinh học trong môi trường và là vấn đề có thể ảnh hưởng nghiêm trọng tới sức khỏe con người [39].

- Phthalate là este của axit phthalic (axit 1,2-benzen dicarbôxylic) trên đó có hai chuỗi carbon có độ dài khác nhau (Hình 1.3).



Hình 1.3. Công thức cấu tạo của PAEs

PAEs là chất lỏng nhờn không màu, không mùi, có độ bay hơi thấp và độ hòa tan trong nước thấp [40]. Công dụng chính của PAEs là làm chất hóa dẻo được thêm vào vật liệu nhựa cơ bản để mang lại những đặc tính cụ thể như tính linh hoạt, độ dẻo và độ đàn hồi cho polymer và PAEs được sử dụng làm phụ gia chủ yếu trong sản xuất nhựa PVC. Do đó, PVC có thể chứa 10% đến 60% PAEs tính theo trọng lượng [41][42]. Tính chất hoá lý của PAEs được xác định bởi các nhóm chuỗi bên. Khi chiều dài chuỗi bên tăng lên thì trọng lượng và hằng số kỵ nước phân tử của PAEs tăng lên, nhưng độ hòa tan trong nước giảm [42]. Ứng dụng công nghiệp của PAEs thường được xác định bởi trọng lượng phân tử. PAEs có trọng lượng phân tử thấp (ví dụ: dimethyl phthalate [DMP] và diethyl phthalate [DEP]) đã được sử dụng trong sản xuất màng cellulose axetat, vecni, giấy trong suốt, bột đúc và thuốc chống muỗi [43]. PAEs có trọng lượng phân tử cao (chẳng hạn như di-ethylhexyl phthalate [DEHP] và di-n-octyl phthalate [DOP]) chủ yếu được sử dụng trong ống nhựa, gạch lát sàn, đồ nội thất, đồ chơi trẻ em, nội thất ô tô và vật tư y tế để cải thiện tính linh hoạt và khả năng sử dụng [44]. Dibutyl

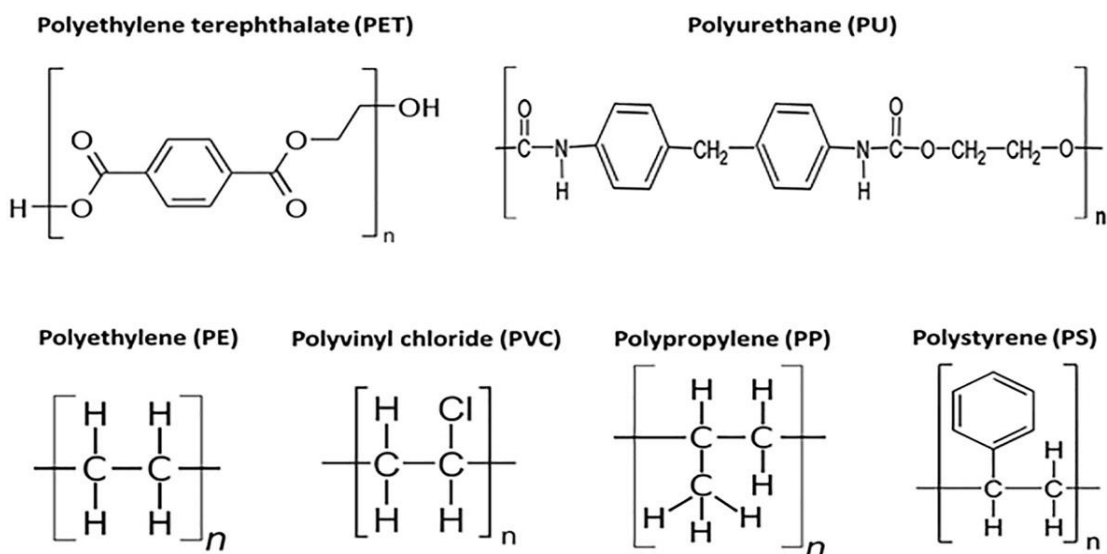
phthalate (DBP), có trọng lượng phân tử trung bình, chủ yếu được sử dụng làm dung môi hoặc chất cố định cho nước hoa, mỹ phẩm, chất phủ và để điều chỉnh tốc độ giải phóng của một số loại thuốc [45].

Không chỉ vậy, PAEs không liên kết hóa học với các polymer nên chúng có thể dễ dàng ngấm vào môi trường trong quá trình sản xuất, sử dụng và thải bỏ [42]. Một số PAEs đã được phát hiện trong môi trường, điều này rất đáng lo ngại do các tác động tiêu cực của chúng đối với con người và hệ sinh thái. Nhiều PAEs đã được ghi nhận là chất gây rối loạn nội tiết, ảnh hưởng đến khả năng sinh sản của con người và động vật, hoặc thậm chí gây ung thư ngay cả khi tiếp xúc ở nồng độ thấp [36][12].

Các chất phụ gia trong hầu hết các trường hợp không liên kết hóa học với polymer, chỉ một số chất gây cháy chậm được polymer hóa với các phân tử nhựa, trở thành một phần của chuỗi polymer. Mặc dù các chất phụ gia với mục đích cải thiện tính chất của các sản phẩm nhựa, nhưng nhiều chất trong số chúng độc hại và có khả năng gây ô nhiễm đất, không khí và nước cao [30]. Các yếu tố chính để xác minh MPs và chất hữu cơ gây ô nhiễm môi trường là tính kỵ nước của MPs, tính ưa dầu của các hợp chất hữu cơ này và tỷ lệ thể tích bề mặt cao của MPs [46]. Điều này dẫn đến các chất POPs được hấp thụ vào các pha không phân cực trong môi trường biển như chất hữu cơ lơ lửng, các hạt trầm tích và MPs [47].

1.1.3. Môi liên quan MPs và một số hóa chất liên quan tồn tại trong môi trường

Nhựa bao gồm các loại chính như PP, PC, PS-E, PS, TPE, PET, PVC, PA ... phổ biến trong môi trường (Hình 1.4).



Hình 1.4. Công thức cấu tạo của một số polymer

Rác thải nhựa với kích thước phân tử lớn gây ô nhiễm tro về mặt sinh hóa, không

chỉ gây hại cho môi trường mà còn tồn tại lâu dài và tích tụ trong đại dương, trầm tích, và nước biển. Các nghiên cứu đã báo cáo sự hiện diện của MPs trong nhiều loài động vật biển như chim biển, cá, rầy cát, rùa biển, giáp xác và động vật hai mảnh vỏ. Nghiên cứu cũng đã tìm thấy sự tích tụ của MPs trong động vật không xương sống như giun đất và động vật chân đốt, cũng như trong thực vật như cây lúa mì. Thậm chí, sự hiện diện của MPs trong muối ăn, nước uống và phân người cũng đã được báo cáo trong nghiên cứu của A. W. Verla và cs., [48].

Ngoài ra, MPs có khả năng khiến môi trường biển bị nhiễm bẩn do các đặc tính, sự phân tán và nguồn gốc sản xuất nhựa. Sự xuất hiện và phân bố của MPs trong môi trường biển với mật độ, kích thước, hình dạng, màu sắc và chủng loại polymer được chứng minh tích tụ trong nhiều sinh vật biển, trầm tích, nước biển và mối tương quan của MPs trong hệ sinh thái biển trên thế giới cũng đã được nghiên cứu nêu tại Bảng 1.2.

Bảng 1.2. Sự phát tán của MPs ở một số khu vực trên thế giới [49].

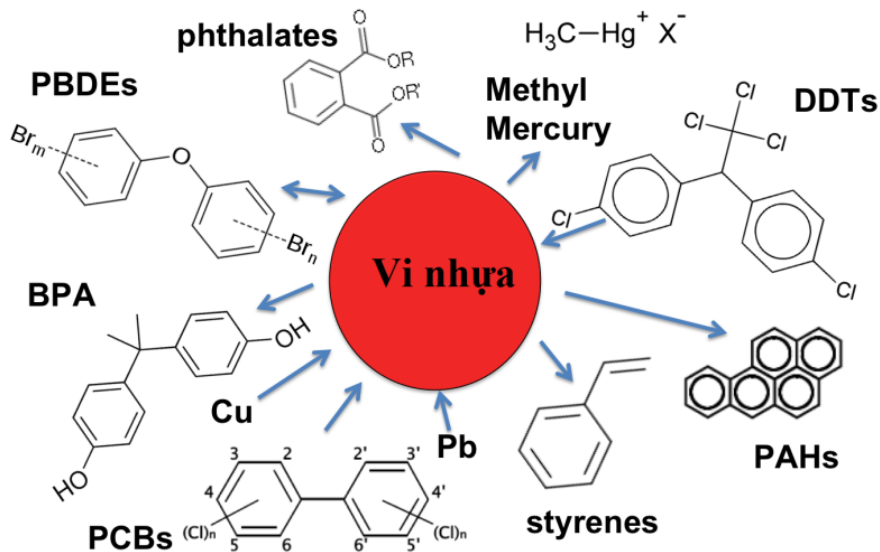
Khu vực	Địa điểm	Mật độ MPs	Loại polymer
Châu phi	vùng biển Nam Phi	257-1215 hạt/m ³	-
	Cảng King, Jamaica	0 - 5,73 hạt/m ³	PE, PP
Mỹ	Vịnh San Francisco, Mỹ	15.000 - 2.000.000 hạt/km ²	
	Vịnh Tampa, Mỹ	1,2 - 18,1 hạt/m ³	
Châu Á	Bột Hải, Trung Quốc	0,01 - 1,5 hạt/m ³	PP, PE, PET, PS
	Hoàng Hải, Trung Quốc	nd - 0,81 hạt/m ³	PE, PP
	Giao Châu, Trung Quốc	20 - 120 hạt/m ³	PP, PE, PE T
	Bờ biển phía Bắc Surabaya, Indonesia	0,38 - 0,61 N/L	PE, PS, PP, PET, PU, PB, PES
	Vịnh Mersin, Thổ Nhĩ Kỳ	0,2 - 5,1 hạt/L	PP, PE, PS
	Kuala Nerus và Kuantan, Malaysia	0,13 - 0,69 hạt/L	PE, PES, PP, PS, PVC
	Vịnh Chabahar, Oman	0,07 - 1,14 hạt/m ³	PE, PS, PP, PVA, PET
	Vùng biển Qatar	0 - 3 mục/m ³	PP, PE, PS, PA, PMMA
Châu Âu	Vùng ven biển Tuscan, Ý	0,16 - 0,27 hạt/m ³	PP, EVA, PE, SBR

Khu vực	Địa điểm	Mật độ MPs	Loại polymer
	Vùng biển Thụy Điển	0 - 70,3 hạt/m ³	PP, PE
	Sông Danube	316,8 - 4664,6 hạt/m ³	-
	Sông Antũa, Bò Đào Nha	58 -1265 hạt/m ³	PE

MPs có thể bị chìm, lắng trong bùn hoặc trầm tích, lơ lửng trong đại dương tùy thuộc vào mật độ của polymer, tuổi và mức độ bám bẩn. Do đó, MPs có thể được các sinh vật biển như động vật hai mảnh vỏ, phù du, cá ăn phải và được tích tụ trong các tế bào hoặc mô.

Tác động có hại của MPs đối với sự tiếp xúc của các sinh vật sống với chúng được phân thành hai loại chính: tác động vật lý và hóa học. Trong khi tác động vật lý liên quan đến hình dạng, kích thước và mật độ của MPs, tác động hóa học lại liên quan đến các hóa chất hấp phụ trên bề mặt và các chất phụ gia của MPs. Mặc dù có một số nghiên cứu về tác động nguy hiểm của MPs đối với môi trường. Tuy nhiên, những thông tin về các hóa chất liên quan đến chúng như các hóa chất liên kết với MPs là nguyên liệu polymer, các chất phụ gia có nguồn gốc từ nhựa và các hóa chất được hấp thụ từ môi trường xung quanh vẫn còn hạn chế [50].

Các hợp chất hoá học liên quan đến MPs bao gồm các chất có trong thành phần của nhựa, các hóa chất sinh ra từ quá trình sản xuất nhựa và những hóa chất được hấp thụ từ môi trường xung quanh như minh họa trong Hình 1.5.



Hình 1.5. Các hóa chất có liên quan đến MPs trong môi trường

Do đặc tính kỵ nước và diện tích bề mặt lớn, MPs còn có thể vận chuyển các chất hóa học, bao gồm các loại chất phụ gia có chủ ý được thêm vào trong quá trình sản xuất

và các chất gây nhiễm bẩn cho môi trường có thể được hấp thụ trên bề mặt MPs, chẳng hạn như styrene, kim loại nặng (Pb, Zn, Co, Cd, Ni, Cu), PAEs, BPA, PAHs và PCB [28]. Như vậy, có thể nhận định MPs là vật trung gian truyền các chất POPs tới sinh vật sống và môi trường biển.

Để định lượng các hóa chất độc hại từ bề mặt MPs hầu hết được thực hiện bằng cách sử dụng các kỹ thuật quang phổ sau quá trình chiết xuất axit yếu đối với các kim loại độc hại, trong khi chiết xuất Soxhlet hỗ trợ n-hexane, metanol (MeOH) hoặc dichloromethane (DCM) đối với các chất ô nhiễm hữu cơ đã được các nhà khoa học công bố rộng rãi (Bảng 1.3).

Bảng 1.3. Nồng độ chất gây ô nhiễm tích tụ trong MPs trên môi trường biển [48][51]

Chất gây ô nhiễm	Dung môi chiết/ thiết bị phân tích	Nồng độ	Vị trí
Σ PAEs	GC-MS	75,3 - 310,2 (ng/L)	Trong nước biển Địa Trung Hải
		244,5 - 1207,1 (ng/L)	Trong nước Vịnh Marseilles
		182,2 - 212,6 (ng/L)	Trong nước sông Rhone
BPA	n-Hexane/GC-MS	<1 - 729,9 (ng/g)	Biển Caribê, Los Angeles USA, Vùng biển miền Bắc Việt Nam, Vùng biển Odaiba Tokyo Nhật Bản...
Σ PBDEs	Hexane/DCM, GC-IMTS	6,2 - 15,7 (ng/g)	Biển Caribê
	Hexane/DCM, GC-IMTS	5,3 - 41,4 (ng/g)	Los Angeles Hoa Kỳ
	Hexane/DCM, GC-IMTS	0,3- 412 (ng/g)	Vùng biển miền Bắc Việt Nam
	Hexane/DCM, GC-IMTS	1,1 - 43,5 (ng/g)	Vùng biển Odaiba Tokyo Nhật Bản

Các kết quả nghiên cứu xác định được nồng độ phthalate là 6,09 $\mu\text{g}/\text{kg}$ trong MPs được thu thập từ biển Bột Hải và biển Hoàng Hải ở Trung Quốc [52]. Tương tự, kết quả nghiên cứu các mẫu nhựa thu từ Nam Đại Tây Dương đã chỉ ra nồng độ BPA từ 1,4 - 4,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ trong 63% và nồng độ PBDEs từ 0,1 - 4,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [53]. Các nghiên cứu cũng chứng minh PBDEs được thêm vào nhựa dưới dạng chất gây cháy chậm có thể được coi

là chỉ số ô nhiễm nhựa của sinh vật thông qua con đường tiêu thụ. Nghiên cứu ở Vịnh Tokyo cho kết quả nonylphenol từ 0,13 - 16 $\mu\text{g/g}$ tích tụ trong hạt nhựa PP, các hợp chất này có nguồn gốc từ các chất phụ gia nhựa hoặc từ các sản phẩm phân hủy của chúng [54]. Một nghiên cứu khác đã phát hiện BPA, PBDEs và NP (chủ yếu là 4-nonylphenol) trong các mẫu nhựa thu thập từ Đại Tây Dương. Nghiên cứu chỉ ra rằng các chất hóa học này chủ yếu bắt nguồn từ một số phụ gia nhựa, với nồng độ PBDEs dao động từ 2,2 đến 11,182 $\mu\text{g/kg}$, cao hơn tới 6 lần so với nồng độ trong nước xung quanh, vốn dao động từ không phát hiện được đến 42,7 pg/L [53]. Các nhà khoa học cũng đã phát hiện nồng độ một số chất như PBDEs cao (0,02 - 9.900 $\mu\text{g/kg}$), nonylphenol (0,3 - 3.940 $\mu\text{g/kg}$) và BPA (tối đa 730 $\mu\text{g/kg}$) trong các mảnh PE và PP được thu thập từ các bãi biển ven đô thị [37]. Như vậy có thể thấy quá trình rửa trôi các chất phụ gia hóa học từ các mảnh vụn nhựa có thể gây tác động tiêu cực về độc tính sinh thái khi chất thải nhựa xâm nhập vào hệ sinh thái dưới nước, chẳng hạn như sông, hồ và đại dương [12].

Sự tích tụ của các hợp chất phụ gia BPA, PBDEs và PAEs trong môi trường được nhiều nơi trên thế giới ghi nhận. Ví dụ như nghiên cứu PAEs trong không khí, nước, trầm tích và cá ở hồ Asan, Hàn Quốc đã xác định hợp chất PAEs đã được tìm thấy có mặt trên toàn bộ khu vực nghiên cứu với nồng độ trung bình của \sum_{14} PAEs là 3,92 - 33,09 ng/m^3 trong không khí, từ nd - 2,29 $\mu\text{g/L}$ trong nước, từ 3,6 - 8973 $\mu\text{g/kg d.w}$ trong trầm tích và nd - 1081 $\mu\text{g/kg d.w}$ ở cá [55]. Kết quả nghiên cứu ở vùng đất ngập nước Cửa sông Dương Tử đã phát hiện nồng độ của Σ_7 PAEs và Σ_9 PBDEs trong các mẫu nhựa lần lượt là 26,8 - 4241,8 $\mu\text{g/g}$ và nd - 250,1 $\mu\text{g/g}$ và mười sáu cấu tử PAEs và tám cấu tử PBDEs thay đổi từ 35,9 - 36225,2 $\mu\text{g/kg}$ và 3,9 - 253,0 $\mu\text{g/kg}$ trong các mẫu trầm tích [15]. Nồng độ BPA trong trầm tích biển và chất lơ lửng được lấy mẫu từ Vịnh Kaštela, Croatia dao động từ 1,05 - 46,31 $\mu\text{g/kg}$ và từ 1,84 - 81,39 $\mu\text{g/kg}$ [14], tại đầm phá vùng đồng bằng sông Po có nồng độ BPA trung bình là $18,64 \pm 9,30$ $\mu\text{g/kg}$ [56] và nồng độ BPA trong các mẫu trầm tích thu thập ở vùng ven biển vịnh Gdansk (Nam Biển Baltic) dao động từ 0,08 - 26,39 $\mu\text{g/kg}$ [57].

Tại Việt Nam, nghiên cứu về các hóa chất liên quan đến MPs trong môi trường vẫn còn rất hạn chế, với chỉ một số ít công trình được công bố. Ví dụ, nghiên cứu tại bãi biển đảo Minh Châu và cửa biển Ba Lạt trong giai đoạn 2007-2014 đã chỉ ra mức độ phơi nhiễm DDTs, PCBs và HCHs trong các hạt nhựa dẻo, với nồng độ lần lượt là: 12,3 - 558; 4,0 - 24,0 và 0,44 - 1,44 $\mu\text{g/kg}$ hay đánh giá nồng độ PBDEs trong trầm tích tại

đầm Thị Nại cho kết quả từ 1,04 - 9,62 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [58][59]. Một nghiên cứu gần đây tại biển Cần Giờ, kênh rạch và sông Sài Gòn đã tập trung vào sự phân bố của MPs trong môi trường nước mặt cũng như hợp chất PAHs liên kết với MPs. Kết quả chỉ ra rằng nồng độ PAHs được xác định dao động trong các khoảng sau: 232,71 - 6.448,66 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 30,94 - 8.940,99 $\mu\text{g}/\text{kg}$ và 432,95 - 3.267,88 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [60].

Nhìn chung, các kết quả nghiên cứu nói trên đã thể hiện các chất phụ gia liên quan đến MPs được phát hiện trong môi trường nước hoặc trầm tích trên toàn thế giới. Trong khi đó, độc tính của các chất phụ gia hiện đang gây lo ngại lớn, vì chúng có thể ảnh hưởng tiêu cực đến hệ thần kinh hoặc gây ra các vấn đề di truyền, thậm chí làm rối loạn chức năng nội tiết và sinh sản ở con người cùng các tác động khác được nêu tại Bảng 1.4.

Bảng 1.4. Chức năng của phụ gia nhựa và những tác động tiềm ẩn đến sức khỏe [10]

Phụ gia nhựa	Chức năng	Ý nghĩa tiềm ẩn tới sức khỏe
BPA	Chất hóa dẻo; chất chống oxy hóa; chất ổn định.	Rối loạn nội tiết.
PAEs	Chất hóa dẻo.	Chất gây rối loạn nội tiết; Gây tử vong phôi; Nhiễm độc tinh hoàn; Độc tính buồng trứng; Thận; độc tính thần kinh; Nhiễm độc gan; nhiễm độc tim; Độc tính sinh sản; Bìu thiếu tinh hoàn; lỗ tiểu thấp; Gây nhiễm độc cho thai nhi.
PBDEs	Giảm tốc độ cháy và phân tán lửa.	Độc tính sinh sản; nhiễm độc gan; độc tính trên thận; Gây ung thư; gây quái thai; Độc tính thần kinh và rối loạn nội tiết.

Ảnh hưởng độc hại của nước thải liên quan đến mảnh vụn nhựa và các chất phụ gia của chúng đã được phát hiện ở nhiều động vật biển khác nhau, chẳng hạn như động vật giáp xác chân chèo, vẹm nâu, giun biển, động vật có vỏ và chim biển. Độc tính trực tiếp có thể xảy ra do các tác động vật lý khi nhựa bị nuốt vào, trong khi độc tính gián tiếp có thể phát sinh từ quá trình giải phóng các hóa chất độc hại từ nhựa.

Những bằng chứng này đã chứng minh mảnh vụn nhựa và phụ gia nhựa có thể gây ra rủi ro sinh thái đối với sinh vật dưới nước. Các MPs và chất phụ gia của chúng xâm nhập vào nguồn nước qua dòng chảy nước thải đô thị, lắng đọng trong khí quyển

và các nhà máy xử lý nước thải. Như vậy, hành động thải MPs vào hệ sinh thái là mối đe dọa tiềm ẩn, bởi kích thước nhỏ, độ nổi và màu sắc hấp dẫn của chúng khiến sinh vật dễ nuốt phải. Điều này có thể dẫn đến sự xâm nhập của MPs vào chuỗi thức ăn và cuối cùng là con người tiêu thụ chúng.

1.2. Sự tích tụ MPs trong môi trường ven biển trên thế giới và Việt Nam

1.2.1. Sự tích tụ MPs trong môi trường ven biển trên thế giới

Sự hiện diện MPs trong môi trường nước: Nhựa tồn tại trong môi trường nước sẽ trải qua quá trình vỡ vụn và co lại để hình thành ra các hạt siêu nhỏ do các quá trình cơ học và quang hóa được gia tăng bởi sóng và ánh sáng mặt trời [61]. MPs tích tụ trong các đại dương đa phần là PE chiếm khoảng 54,5% và 16,5% là PP; phần còn lại bao gồm PVC, PS, PET và PA [21]. Sự tồn tại MPs trong nước biển của một số hệ sinh thái nước mặn trên thế giới được chỉ ra tại Bảng 1.5 có mật độ khác nhau.

Bảng 1.5. Mật độ MPs trong nước của một số hệ sinh thái nước mặn trên thế giới [62]

TT	Địa điểm khảo sát	Mật độ MPs	Thành phần polymer
1.	Vịnh Ba Tư	$4,4 \times 10^4 - 1,5 \times 10^6$ MPs/km ²	LDPE, PP, PET
2.	Nam Thái Bình Dương	$0 - 4,0 \times 10^5$ MPs/km ²	-
3.	Biển Đông Á, Nhật Bản	$1,7 \times 10^6$ MPs/km ²	-
4.	Tây Bắc Đại Tây Dương	$0 - 5,8 \times 10^5$ MPs/km ²	PS
5.	Địa Trung Hải	$0 - 9,0 \times 10^5$ MPs/km ²	PE
6.	Tây Bắc Thái Bình Dương	$6,4 \times 10^2 - 4,2 \times 10^4$ MPs/km ²	PE, PP, PA, PVC, PS
7.	Tây Thái Bình Dương	$0,6 - 9,5 \times 10^4$ MPs/km ²	PP, PET, PE, PMMA
8.	Vịnh Chesapeake	$0,007 - 1,25 \times 10^3$ MPs/km ²	PE, PP
9.	Bờ biển Hoa Đông	$0,167$ MPs/m ³	-
10.	Biển Tây Bắc Địa Trung Hải	$0,12$ MPs/m ²	PS
11.	Đông Bắc Thái Bình Dương	1710 MPs/m ³	-
12.	Bờ biển phía Nam Hàn Quốc	23 MPs/L	PA, PS
13.	Biển Bột Hải, Trung Quốc	$0,22 - 0,53$ MPs/m ³	PE, PET
14.	Biển Vàng, Trung Quốc	$0,05 - 0,174$ MPs/m ³	PE, PET
15.	Biển Đông Trung Quốc	$0,011 - 2,20$ MPs/m ³	PE, PP
16.	Đông Bắc Đại Tây Dương	$2,46$ MPs/m ³	-

Các mảnh vụn nhựa đã được tìm thấy trong nhiều môi trường biển khác nhau, từ

bờ biển, bề mặt biển đến đáy biển, trong trầm tích đáy biển và cơ thể sinh vật biển. Ô nhiễm MPs tập trung chủ yếu ở các vùng ven biển và hoàn lưu cận nhiệt đới, nhưng cũng đã được phát hiện ở những vị trí xa nguồn gây ô nhiễm, chẳng hạn như vùng cực của trái đất [63]. Các số liệu được tìm thấy trong các công trình công bố đăng tải gần đây thể hiện MPs được phát tán rất rộng và lớn, gần như trên khắp toàn cầu. Các yếu tố này sẽ tiềm ẩn mối nguy hại cho môi trường, hệ sinh thái và con người ở mức cao. Nếu con người không có chiến lược ngăn chặn, giảm thiểu kịp thời để có khả năng gây tác hại khi chúng tích tụ đủ lượng và tương tác với cơ thể sinh vật và cuối cùng gây tổn hại giống như một loại đại dịch cho con người như kiểu Covid 19.

Nhìn chung, mật độ MPs trong nước thường cao hơn ở dọc các thành phố ven biển theo mức độ công nghiệp hóa hoặc ở gần các cửa sông.

Sự hiện diện MPs trong môi trường trầm tích: MPs phân bố rộng rãi trong môi trường trầm tích bãi biển đã được báo cáo ở nhiều khu vực trên thế giới như phía Tây Bắc biển Địa Trung Hải, Đức, Canada, Brazil, Bồ Đào Nha, Ý và Trung Quốc [64]. Mật độ của MPs tích tụ trong trầm tích có sự dao động rất lớn giữa các khu vực, chỉ từ một vài hạt ở Bỉ, Nga, Bồ Đào Nha cho đến hàng ngàn MPs/kg d.w trầm tích ở Trung Quốc hay Canada [64]. Theo Browne và cs., tại 18 bãi biển đại diện cho sáu lục địa trên thế giới từ các vùng cực cho đến xích đạo đều đã bị ô nhiễm bởi MPs. Ngoài ra, MPs cũng đã được xác định được thông qua nước thải, một lượng rất lớn MPs đã được phát thải ra môi trường, Ví dụ: một sản phẩm may mặc có thể thải ra hơn 1.900 sợi MPs mỗi lần giặt [65]. Các kết quả nghiên cứu MPs tích tụ trong trầm tích của một số hệ sinh thái nước mặn trên thế giới được tổng hợp trong Bảng 1.6.

Bảng 1.6. Mật độ MPs trong trầm tích của một số hệ sinh thái nước mặn trên thế giới [66]

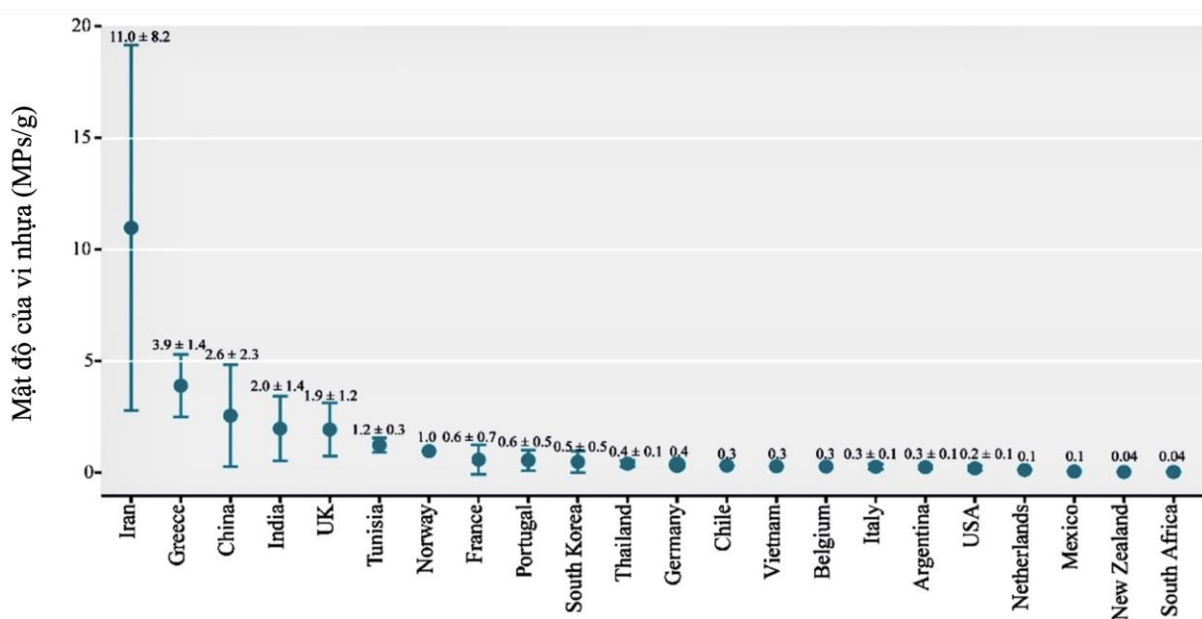
TT	Địa điểm	Môi trường trầm tích	Kích thước MPs (mm)	Mật độ MPs (MPs/kg)
1.	Singapore	Rừng ngập mặn	0,02 - 5	12 - 62,8
2.	Vịnh Thái Lan	Vịnh	0,3 - 5	83 - 165
3.	Hồng Kông	Vịnh	0,1 - 5	44 - 458
4.	Cửa sông Trường Giang, Trung Quốc	Cửa sông và bãi triều	<5	20 - 340
5.	Vịnh Sishili, Bắc Hoàng Hải, Trung Quốc	Cửa sông và vịnh	<5	140 - 1873

TT	Địa điểm	Môi trường trầm tích	Kích thước MPs (mm)	Mật độ MPs (MPs/kg)
6.	Vịnh Sanggou, Trung Quốc	Vịnh và cửa sông	<5	699 - 2824
7.	Cửa sông Châu Giang, phía Nam Trung Quốc	Rừng ngập mặn	<5	100 - 790
8.	Đông Nam Trung Quốc	Rừng ngập mặn	0,05 - 5	8,3 - 5738,3
9.	Vịnh Tampabay, Florida	Vịnh	<5	30 - 790
10.	Vịnh Guanabara, Brazil	Vịnh	0,1 - 5	160 - 1.000
11.	Cửa sông Jinjang, Trung Quốc	Cửa sông	<5	980 - 2340
12.	Cửa sông Jagir, Indonesia	Cửa sông	0,3 - 5	92- 590
13.	Vịnh Xiangshan, Trung Quốc	Vịnh	<5	1.739 - 2.153
14.	Sông Châu Giang, Trung Quốc	Cửa sông	1 - 5	258

Theo nghiên cứu của Shim và cs., mật độ MPs trên các bãi biển ở châu Á, đặc biệt là Đông Á, cao hơn so với các khu vực ở châu Âu, Bắc và Nam Mỹ, Bắc và Nam Địa Trung Hải, Thái Bình Dương và Đại Tây Dương [67]. Tại vùng ven biển Hồng Kông được xem là điểm nóng của ô nhiễm môi trường biển bởi rác thải nhựa với mật độ MPs được xác định được trong trầm tích của 25 vùng biển trung bình là 5.595 MPs/m² [68]. Quá trình nghiên cứu về mật độ MPs tại một số quốc gia châu Á khác thu được kết quả như sau: Trung Quốc: 5.000 - 8.714 MPs/kg trầm tích tại khu vực vịnh Beibu; Nhật Bản: 1.900 MPs/kg trầm tích tại vịnh Tokyo và Hàn Quốc: 0 - 2.088 MPs/m² với MPs có kích thước 1.000 - 5.000 μ m và 1.400 - 62.800 MPs/m² tại 20 bãi cát. Trong khi đó, Singapore là quốc gia có mật độ MPs tích tụ trong trầm tích thấp nhất trong khu vực với 0 - 16 MPs/kg vào năm 2006 và 36,8 \pm 23,6 MPs/kg vào năm 2014 [64].

Sự hiện diện MPs trong động vật hai mảnh vỏ: Với kích thước nhỏ, các MPs dễ bị nhầm lẫn với thức ăn và đã được nhiều loài sinh vật biển, bao gồm cả động vật hai mảnh vỏ, tiêu thụ. Đặc tính ăn lọc của động vật hai mảnh vỏ khiến chúng trở thành đối tượng chính trong nghiên cứu về sự tích tụ của MPs và các chất ô nhiễm khác như chất hữu cơ và kim loại nặng. Động vật hai mảnh vỏ cũng thường là con mồi của nhiều loài động vật không xương sống và có xương sống, đồng thời là nguồn hải sản chính cho con người trên toàn thế giới [69].

MPs tích tụ trong động vật hai mảnh vỏ gồm các loài như vẹm xanh, hào, hến, sò điệp, trai, sò lông, ngao, từ 22 quốc gia được hiển thị trên Hình 1.6 với giá trị nằm trong khoảng 0,04 - 20,0 MPs/gam w.w. Xét theo vị trí địa lý, mật độ MPs trung bình tích tụ trong động vật hai mảnh vỏ được xác định cao nhất là ở Iran ($11,0 \pm 8,2$ MPs/g), tiếp theo là Hy Lạp ($3,9 \pm 1,4$ MPs/g) và Việt Nam có giá trị là 0,3 MPs/g [70]. Khi nghiên cứu sự tích tụ của MPs trong động vật hai mảnh vỏ, Cho Youna và cs., đã nghiên cứu bốn loài động vật hai mảnh vỏ phổ biến ở Hàn Quốc là hào, vẹm, ngao Manila và sò điệp, chiếm 79 - 84% tổng lượng tiêu thụ động vật có vỏ. Kết quả mật độ trung bình của MPs trong bốn loài này là $0,15 \pm 0,20$ n/g và $0,97 \pm 0,74$ n/cá thể. Các loại polyme chính thường là PE, PP, PS và PES [71].



Hình 1.6. Mật độ MPs tích tụ trong động vật hai mảnh vỏ ở 22 quốc gia [70]

LeiSu và cs., sau khi nghiên cứu về tích tụ MPs trong ngao Châu Á ở lưu vực Trung - Hạ sông Dương Tử được phát hiện MPs có mật độ từ 0,3 - 4,9 MPs/g. MPs dạng sợi chiếm 60 - 100% trong ngao [72]. Để đánh giá về MPs trong hào tại Bồ Đào Nha và hào dọc theo bờ biển Đài Loan, Liao và cs., đã nghiên cứu và cho kết quả mật độ MPs từ $3,24 \pm 1,02$ MPs/g [73]. Sayka Jahan và cs., đã đánh giá mối tương quan về ô nhiễm MPs trong trầm tích và hào tại cảng biển phía đông nước Úc cho kết quả MPs trung bình tìm thấy được trong hào sống tại vị trí bên trong cảng dao động từ 0,15 - 0,83 MPs/g w.w, tại vị trí môi trường nền (nơi nằm ngoài bến cảng) thì lượng MPs dao động từ 0,06 - 0,44 MPs/g w.w [6]. Ngoài ra, các nhà khoa học đã nghiên cứu về sự tích tụ của MPs trong hào ở hệ thống cửa sông Paranagua, Brazil và kết quả tìm thấy 18 MPs/150 mg gan hào [74]. Theo như kết quả nghiên cứu thực hiện trên hào Thái Bình Dương và ngao

Manila tại các bãi biển ở 6 vùng ven biển British Columbia, Canada, các nhà nghiên cứu đã tìm thấy mật độ MPs trung bình khoảng $0,04 \pm 0,06$ MPs/g hào, $0,16 \pm 0,22$ MPs/cá thể ngao [75].

Nghiên cứu MPs trong vẹm xanh là một trong những vấn đề được các nhà khoa học quan tâm ở nhiều nơi trên thế giới. Tiêu biểu như, Q. Li và cs., đã nghiên cứu MPs tích tụ trong cơ thể và trong phân vẹm cho kết quả mật độ MPs từ 0,85 -1,02 MPs/cá thể vẹm và 3,69 - 9,16 MPs/g phân vẹm [76]. Hoặc nghiên cứu tại Jakarta cho kết quả MPs tích tụ trong vẹm xanh có kích thước là 3; 6 và 9 cm, mật độ MPs tương ứng là 5,35; 24,99 và 39 MPs/gam [77]. Tại cửa sông Viz, Ấn Độ được báo cáo kết quả trung bình MPs trên mỗi cá thể hai mảnh vỏ tương ứng là $0,50 \pm 0,11$; $1,75 \pm 0,35$ và $4,80 \pm 1,39$ đối với khu vực Ariyankuppam, Panithittu và Chunnambar [78]. Nghiên cứu tại bờ biển Channel (Pháp) đã xác định MPs tích tụ trong vẹm xanh và sò huyết có mật độ từ $0,76 \pm 0,40$ và $2,46 \pm 1,16$ MPs/cá thể và từ $0,15 \pm 0,06$ đến $0,74 \pm 0,35$ MPs/g w.w [79]. Ngoài ra, nghiên cứu trên vẹm (*Mytilus edulis*) tại bãi triều ở Tây Nam nước Anh đã xác định được mật độ MPs dao động từ 1,43 - 7,64 MPs/cá thể [81] hay nghiên cứu trên vẹm xanh (*Perna viridis*) xung quanh Vịnh Sri Racha, Thái Lan cho kết quả mật độ MPs vào mùa khô là $0,15 \pm 0,41$ MPs/cá thể và mùa mưa là $0,22 \pm 0,57$ MPs/cá thể [80][81].

Các yếu tố có thể làm ảnh hưởng đến mật độ MPs tích tụ trong động vật hai mảnh vỏ không chỉ phụ thuộc vào loài được nghiên cứu mà còn bao gồm các thông số sinh học như kích thước sinh vật, hiệu quả bắt giữ, quá trình lọc và tốc độ đào thải. Ngoài ra, nồng độ, loại và kích thước của MPs trong môi trường, cùng với các quá trình không liên quan đến phân hủy như sự bám dính của lông tơ, cũng đóng vai trò quan trọng. Về mặt sinh học, động vật hai mảnh vỏ sử dụng chế độ ăn lọc (filter feeding) là đặc trưng của loài, phụ thuộc vào cấu trúc và con đường dẫn truyền của các loại vật liệu chất mang vào cơ thể [82]. Nhóm tác giả Ward và cs., đã tiến hành nghiên cứu hào và vẹm xanh trong phòng thí nghiệm đã xác định hai loài này có thể tiêu thụ các hạt và sợi MPs lớn hơn 1 mm, nhưng hầu hết các MPs này đều bị đào thải qua con đường tiêu hoá và thải ra ngoài [82]. Ngược lại, các nghiên cứu khác trên sò huyết và ngao cho kết quả chúng có khả năng hấp thụ các MPs lên tới 500 μ m mà không thể hiện tỷ lệ loại bỏ của các MPs này ra bên ngoài, điều này đã chứng minh kích thước của các MPs có thể ảnh hưởng đến sự tích tụ và đào thải của các loài hai mảnh vỏ khác nhau [83].

Ngoài ra, sự tích tụ MPs trong động vật hai mảnh vỏ còn phụ thuộc vào các giai

đoạn phát triển trong vòng đời của sinh vật. Một số nhà nghiên cứu đã phát hiện các mẫu hầu nhỏ (loại 3 và 4) không tích lũy MPs, trong khi đó giá trị MPs trên mỗi gam mô mềm được tìm thấy ở ba loại kích thước còn lại (loại 1, loại 2 và hầu trưởng thành) [83]. Mặt khác, nhóm tác giả Narmatha Sathish và cs., quan sát thấy ngao nhỏ tích tụ MPs cao hơn mẫu trung bình và lớn, thể hiện mối quan hệ sinh học giữa kích thước cơ thể và mật độ MPs dựa trên tỷ lệ diện tích bề mặt lớn của nó so với thể tích [84] và cũng có thể lý giải thêm rằng cá thể nhỏ có tốc độ sinh trưởng nhanh và cần nhiều thức ăn hơn so với cơ thể trưởng thành và do đó chúng cần tốc độ lọc nhiều hơn dẫn tới tích tụ MPs lớn hơn. Các báo cáo đã chứng minh sự khác biệt không đáng kể về mật độ MPs tích tụ trong sinh vật nuôi trồng và sinh vật hoang dã. Do đó, hoạt động nuôi trồng động vật có vỏ dường như không làm tăng lượng MPs mà sinh vật tiêu thụ [83].

1.2.2. Sự tích tụ MPs trong môi trường ven biển tại Việt Nam

Sự hiện diện MPs trong môi trường nước: Đến nay, một số nghiên cứu đã xác định sự phân bố và mật độ tích tụ MPs trong các môi trường nước như sau: Mật độ MPs tại mỗi điểm trên sông Sài Gòn có dạng sợi dao động từ 172.000 đến 519.000 MPs/m³, và mật độ MPs dạng mảnh từ 10 đến 223 MPs/m³ [85]. Tương tự khi nghiên cứu ở sông Đồng Nai, cho kết quả kích thước MPs từ 0,1-5 mm, dao động từ 228.120 đến 715.124 sợi/m³ và từ 11 đến 222 mảnh/m³ [86]. Một nghiên cứu khác tại các kênh rạch, sông Sài Gòn và biển Cần Giờ (TP. Hồ Chí Minh) cho kết quả MPs trung bình là 104,17 ± 162,44 mảnh/m³ ở kênh rạch, 2,08 ± 2,22 mảnh/m³ ở biển, và 0,60 ± 0,38 mảnh/m³ ở sông [60]. Sự có mặt MPs trên cửa sông Bạch Đằng với mật độ trung bình là 2,0 ± 0,90 MPs/ m³ trong nước biển [87] hay nghiên cứu MPs trong nước vùng biển Nam Định kết quả chỉ ra mức độ nhiễm bẩn lớn, mật độ trung bình từ 6 - 8 MPs/m³ với hầu hết các MPs được xác định là PP [88]. Nghiên cứu sự tích tụ MPs trong nước biển tại ba bãi biển (Hải Tiến, Sầm Sơn, Hải Hòa) ở tỉnh Thanh Hóa được phát hiện ở tất cả các vị trí lấy mẫu có mật độ cao, trong đó MPs tích tụ lớn nhất là 44,1 MPs/m³ tại bãi biển Hải Tiến, nhỏ nhất là 15,5 MPs/m³ tại bãi biển Sầm Sơn [89].

Ngoài ra, các kênh, rạch và mương thoát nước trong khu dân cư là nguồn gây nhiễm bẩn MPs rất lớn. Chúng tiếp nhận chủ yếu nước rỉ rác và nước thải sinh hoạt, vì vậy bản thân các nguồn tiếp nhận này đang trở thành một điểm nóng ô nhiễm MPs và sau đó được xả thải ra các con sông và ra môi trường biển. Điển hình như ở thành phố Đà Nẵng, mật độ MPs tìm thấy được là 1.482,0 ± 1.060,4 MPs/m³ trong nước ở các con

kênh khiến Vịnh Đà Nẵng có nguy cơ cao về ô nhiễm MPs [90].

Sự hiện diện MPs trong môi trường trầm tích: Một số nghiên cứu gần đây đã thể hiện rất rõ về sự phân bố và mật độ MPs trong trầm tích. Nghiên cứu tại vùng ven biển Hậu Lộc (Thanh Hóa) đã xác định được mật độ MPs tích tụ trong trầm tích dao động từ $6,41 \pm 1,27$ mg/kg đến $53,05 \pm 5,27$ mg/kg, trung bình là $22,95 \pm 8,9$ mg/kg [91]. Nghiên cứu tại vùng ven biển Tiền Giang và Bà Rịa - Vũng Tàu cho kết quả mật độ MPs dao động từ 0 - 295 MPs/kg cát khô [92]. Sự tích tụ MPs ở vùng ven biển Đà Nẵng khá cao, mật độ MPs trung bình là 9.238 ± 2.097 MPs/kg trầm tích khô, với xu hướng tập trung nhiều hơn ở tầng bề mặt so với tầng sâu hơn [64], hay kết quả nghiên cứu tại sông Đồng Nai và sông Sài Gòn xác định MPs trong trầm tích dao động từ $21,77 \pm 6,9$ mg/kg [86] và MPs tích tụ trong vùng ven cửa sông Bạch Đằng với mật độ trong trầm tích là $373 \pm 167,5$ MPs/kg [87]. Tương tự, nghiên cứu khu vực vịnh Tiên Yên (Quảng Ninh) cho kết quả MPs tích tụ trong trầm tích tầng mặt dao động từ 236 - 1324 MPs/kg, với giá trị trung bình 664 ± 68 MPs/kg [93].

Sự hiện diện MPs trong động vật hai mảnh vỏ: Một số báo cáo về sự tích tụ MPs trong sinh vật thủy sinh tại Việt Nam đã được công bố. Trong đó, nghiên cứu loài vẹm xanh châu Á (*Perna viridis*) cho kết quả mật độ MPs trung bình là $2,60 \pm 1,14$ MPs/cá thể và $0,29 \pm 0,14$ MP/gram w.w, với sáu loại MPs được tìm thấy có tỷ lệ polypropylen (PP) (31%) và polyester (23%) [94]. Nghiên cứu của Oanh và cs., đánh giá MPs trên vẹm xanh được nuôi ở vùng Giao Thủy (Nam Định), Thị Nại (Bình Định) và Huế đã xác định MPs tích tụ trong các mẫu vẹm xanh với mật độ trung bình từ 1,0 - 1,7 MPs/g [95]. Mật độ MPs tích tụ trong hai loài động vật ngao và hào tại khu vực ven biển Cần Giờ (TP. Hồ Chí Minh) là 1,33 MPs/cá thể ngao và 1,11 MPs/cá thể hào [96].

Gần đây, nghiên cứu mật độ MPs trong mô của 5 loài hai mảnh vỏ phổ biến được lấy mẫu từ các vùng ven bờ biển Việt Nam, MPs được phát hiện trong tất cả các mẫu hai mảnh vỏ, với giá trị trung bình là $10,84 \pm 2,61$ MPs/cá thể hoặc $2,40 \pm 1,34$ MPs/g w.w [97]. Nghiên cứu loài hai mảnh vỏ có thể ăn được phổ biến ở Việt Nam là ngao cứng và ngao venus từ hai cửa sông ở thành phố Đà Nẵng cho kết quả mật độ MPs tích tụ từ $2,17 \pm 0,43$ đến $2,38 \pm 1,28$ MPs/g ở ngao venus và từ $4,71 \pm 2,15$ đến $5,36 \pm 2,69$ MPs/g ở ngao cứng [98].

Các số liệu tổng hợp từ những nghiên cứu trình bày tại Mục 1.2 thể hiện sự tích tụ của MPs tương đối cao trong các loài hai mảnh vỏ tại Việt Nam so với các công trình

đã xuất bản trên toàn thế giới. Điều này chứng minh vấn đề ô nhiễm MPs có thể gây ra mối đe dọa nghiêm trọng đối với sinh vật biển trong môi trường nước tại Việt Nam.

1.3. Rủi ro của MPs và hóa chất tích tụ trong động vật hai mảnh vỏ

1.3.1. Rủi ro MPs tích tụ trong động vật hai mảnh vỏ

Hầu hết các hoá chất sử dụng để sản xuất polymer nhựa đều có khả năng gây hại đối với con người và môi trường trong suốt các quy trình sản xuất, sử dụng và thải bỏ chúng. Một rủi ro tiềm ẩn từ các MPs là khả năng tích tụ trong cơ thể sinh vật biển. Đặc biệt, các loài động vật có vỏ hai mảnh rất dễ bị ảnh hưởng do đặc tính ăn lọc, khiến chúng tiếp xúc trực tiếp với MPs trong nước biển. Khi vào cơ thể, MPs được vận chuyển từ dạ dày đến hệ tiêu hóa và có thể thẩm thấu hoặc xuyên qua màng tế bào, do tính sắc nhọn khi bị phân mảnh [100]. Bên cạnh đó, MPs tích tụ trong mô và tế bào là nguyên nhân gây ra phản ứng viêm, đi kèm với stress [99][101].

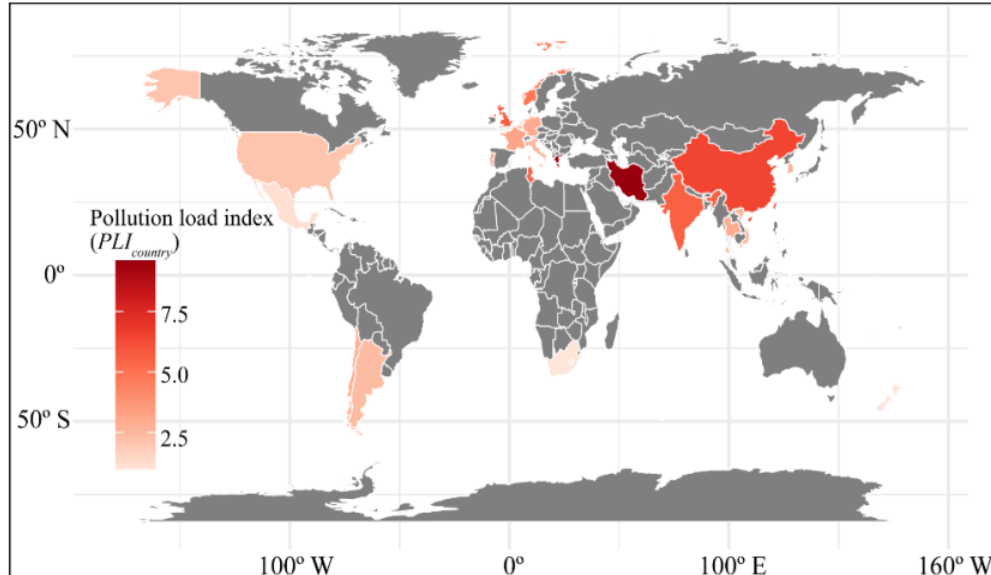
Các nghiên cứu trước đây đã làm sáng tỏ ba con đường MPs tích tụ trong cơ thể, bao gồm ăn uống, bám dính và hợp nhất. Trong số những con đường này, quá trình ăn phải thường được công nhận là con đường chính để MPs hấp thụ vào các sinh vật dưới nước. Vì thế, hệ thống tiêu hóa của động vật có vỏ là nơi chủ yếu tích tụ MPs [76].

Ngày nay mật độ an toàn MPs có thể vượt quá ở các khu vực bị ô nhiễm nặng, mật độ MPs tích tụ trong sinh vật sống ở đáy biển từ 32 đến 144 MPs/kg trầm tích khô được dự đoán là hiện diện trong vùng bồi tụ bãi biển. Có thể nói, ảnh hưởng dọc theo bờ biển tính đến nửa sau của thế kỷ 21 mật độ MPs trong môi trường xung quanh sẽ bắt đầu vượt ra ngoài mật độ an toàn với mức 540 MPs/kg trầm tích [100]. Mức độ rủi ro của ô nhiễm MPs ảnh hưởng đến các hoạt động sản xuất của con người đã chỉ ra các khu vực xung quanh thường được coi là "điểm nóng" và khu vực được coi là có mức độ nhiễm bản MPs cao nhất [101].

Tại nghiên cứu được công bố gần đây đã hướng đến đánh giá rủi ro của MPs tích tụ trong động vật hai mảnh vỏ trên toàn cầu [70]. Dựa trên kết quả tính toán, chỉ số PLI trong các loài hai mảnh vỏ từ 22 quốc gia được trình bày trong Hình 1.7.

Chỉ số tải lượng ô nhiễm (PLI) của MPs là một đại lượng được dùng để đo lường sự ô nhiễm MPs trong môi trường. PLI đo lường sự tích tụ của MPs trong môi trường so với một nguồn tham chiếu, đây là một loại MPs không ô nhiễm. Công thức tính toán PLI sẽ được thực hiện bằng phân chia tỷ lệ giữa mật độ MPs trong môi trường và mật độ MPs trong nguồn tham chiếu [70].

Theo tiêu chí mức độ rủi ro được báo cáo, chỉ số rủi ro của MPs là không đáng kể (cấp độ I) đã được xác định ở các loài động vật hai mảnh vỏ từ 22 quốc gia [70]. Kết quả đánh giá chỉ số rủi ro của MPs trong động vật hai mảnh vỏ trên toàn cầu chỉ ra sự khác biệt về không gian, nhưng tất cả đều thể hiện mức độ rủi ro thấp [101].

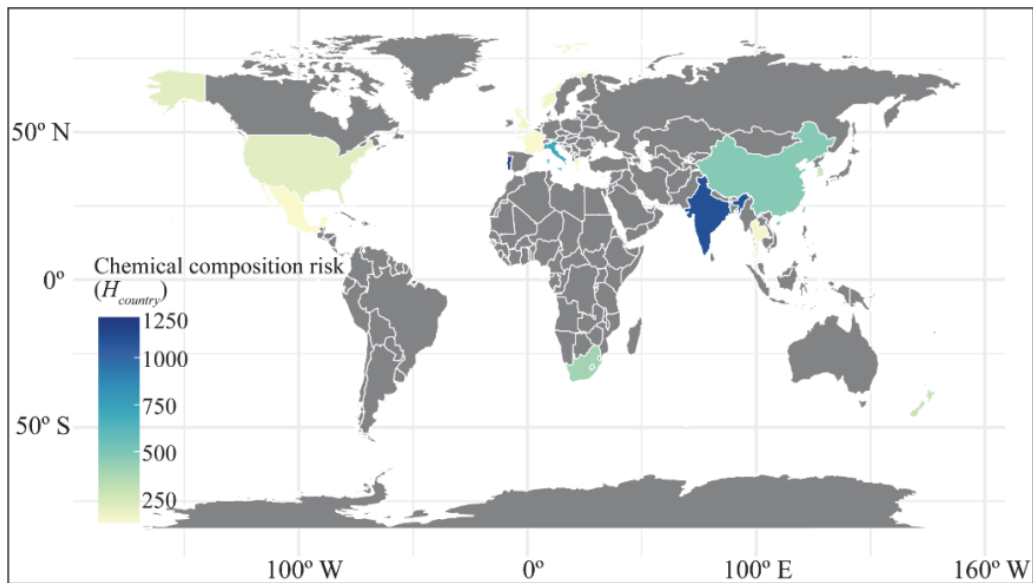


Hình 1.7. Phân bố theo không gian của chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs (PLI) trong các loài hai mảnh vỏ từ 22 quốc gia [70]

Cũng trong nghiên cứu này, chỉ số rủi ro hóa học của động vật hai mảnh vỏ từ 14 quốc gia được tính toán dựa trên điểm nguy hiểm có sẵn của bảy polymer. Ngoài ra, quan sát kết quả trong Hình 1.8 đã thể hiện chỉ số rủi ro thành phần hóa học polymer của MPs trong hai mảnh vỏ từ 14 quốc gia được phân loại như sau: hai quốc gia (Bồ Đào Nha và Ấn Độ) bị ô nhiễm nặng, được xếp hạng mức IV; sáu quốc gia (Ý, Trung Quốc, Nam Phi, New Zealand, Hàn Quốc và Hoa Kỳ) được coi là ô nhiễm vừa phải (mức III); ba quốc gia (Na Uy, Thái Lan và Vương quốc Anh) có nguy cơ polymer nhẹ (mức II); và ba quốc gia (Hy Lạp, Pháp và Mexico) được xếp hạng là mức I, được coi là sự nhiễm bẩn polymer không đáng kể.

Các quốc gia có tỷ lệ rủi ro polymer tương đối cao là do sự tích tụ các polymer có điểm nguy hiểm cao, chẳng hạn như PVC ($S = 10.551$) [70]. PVC được phân loại là loại polymer "nguy hiểm rất cao", có thể giải phóng các monome và hóa chất phụ gia gây ung thư khi đi vào môi trường biển [17]. Một số chất gây ô nhiễm, chẳng hạn như POPs dễ dàng hấp thụ vào bề mặt của PVC dẫn đến các hiệu ứng sinh thái phức hợp [70]. Ngoài ra, PVC với mật độ: 1,16 - 1,58 g/cm³, thường được tích tụ trong các lớp sâu hơn của nước hoặc vùng sinh vật đáy. PVC dễ dàng bị các loài hai mảnh vỏ như trai (trầm tích) và sò điệp (dưới 15 m) tiếp xúc. Vì vậy, các loài động vật hai mảnh vỏ dễ ăn

phải PVC, điều đó có thể đặt ra mối đe dọa nghiêm trọng đối với môi trường sống và sức khoẻ con người.



Hình 1.8. Phân bố theo không gian của chỉ số rủi ro polymer trong các loài hai mảnh vỏ từ 14 quốc gia [70]

Để hiểu rõ hơn mối tương quan giữa chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs và chỉ số thành phần hoá học polymer, tương quan Spearman đã được sử dụng để phân tích dữ liệu từ 14 quốc gia về MPs. Kết quả thể hiện không có mối quan hệ đáng kể giữa rủi ro mật độ MPs và rủi ro thành phần hoá học ($R = -0,123$; $p = 0,675$). Điều này có nghĩa là, động vật hai mảnh vỏ với tải trọng ô nhiễm cao (PLI) chứa nhiều MPs nhưng không nhiều loại polymer nguy hại. Do đó, cần xem xét toàn diện hơn các rủi ro của MPs mà động vật hai mảnh vỏ tiêu thụ, tích tụ và độc tố từ polymer để tránh kết luận thiếu cơ sở. Từ giá trị mật độ MPs tích lũy trong cơ thể động vật hai mảnh vỏ, Ding và cs., đã ước tính được lượng MPs đi vào cơ thể sinh vật theo chu kỳ nhất định (hàng năm) tại một số thời điểm, được thể hiện tại Bảng 1.7.

Bảng 1.7. Lượng MPs con người hấp thụ hàng năm do tiêu thụ động vật hai mảnh vỏ [70]

Quốc gia	Lượng tiêu thụ (g/năm)	Lượng MPs hấp thụ (MPs/năm)
Argentina	236	59
Bỉ	1039	291
Chi-lê	222	71
Trung Quốc	3269	8369
Pháp	1814	1070
Đức	158	57

Quốc gia	Lượng tiêu thụ (g/năm)	Lượng MPs hấp thụ (MPs/năm)
Hy Lạp	351	1370
Ấn Độ	25	49
Iran	0	0
Italy	2077	561
Mexico	296	18
Hà Lan	653	85
New Zealand	328	13
Na Uy	287	279
Bồ Đào Nha	1462	819
Nam Phi	36	1
Nam Triều Tiên	3475	1703
Thái Lan	575	233
Tunisia	52	64
Vương quốc Anh	305	591
Hoa Kỳ	994	199
Việt Nam	844	245

Mặc dù tác động của MPs đến sức khỏe của con người vẫn chưa được biết một cách đầy đủ nhưng tác hại tiềm ẩn đã được đề cập tại các nghiên cứu gần đây của nhiều nhà khoa học trên toàn cầu. Điển hình trong số đó nhắc tới khi MPs xâm nhập vào hệ tiêu hóa của con người, chúng có thể giải phóng các chất phụ gia và chất độc hấp phụ, dẫn đến các tác nhân gây căng thẳng cả về hóa học và vật lý cho các cơ quan bên trong cơ thể con người [17]. Các MPs có kích thước vài micromet hoặc nhỏ hơn có thể được các tế bào hấp thụ [102].

Khi nghiên cứu mối quan hệ giữa sự tích tụ của MPs trong động vật hai mảnh vỏ và nguy cơ gây hại cho sức khỏe con người, đã chứng minh sự cần thiết phải phân tích rủi ro tổng thể của MPs trong các sinh vật biển, để dự đoán mối nguy hiểm tiềm ẩn mà chúng có thể gây ra đối với môi trường biển và con người. Do đó, luận án đã chọn nghiên cứu sự tích tụ MPs trong loài vẹm xanh một loại hải sản phổ biến trong đời sống như một đối tượng nghiên cứu mang tính chất thời sự và cấp thiết.

1.3.2. Rủi ro hóa chất liên quan MPs tích tụ trong động vật hai mảnh vỏ

Động vật hai mảnh vỏ (*Bivalvia*) thuộc họ Thân mềm (*Mollusca*). Chúng là loài quan trọng thiết yếu trong hoạt động của hệ sinh thái dưới biển, và được dùng như chỉ

thị sinh học cho sức khỏe hệ sinh thái trong các khu vực biển, cửa sông và hải đảo [103]. Động vật hai mảnh vỏ rất đa dạng và dễ dàng lấy mẫu, chúng là nhóm có nhiều loài thứ hai trong các nhóm động vật sau động vật thân mềm; ngoài ra, động vật hai mảnh vỏ (ngao, vẹm xanh và hào) là nhóm phong phú thứ hai với 15% các loại động vật thân mềm [104].

Các sinh vật biển nói chung và động vật hai mảnh vỏ nói riêng có thể tiếp xúc với các chất phụ gia thông qua hai con đường: i) tiếp xúc và hấp thụ các hạt nhựa từ môi trường, ở các trạng thái phong hóa khác nhau (tiếp xúc trực tiếp), ii) rửa trôi các chất phụ gia nhựa vào môi trường và tiếp xúc sau đó với các chất phụ gia còn sót lại (phơi nhiễm gián tiếp). Các chất phụ gia nhựa đã được chứng minh là có thể định lượng được bằng MPs được tìm thấy trong trầm tích và nước biển [105][106]. Ngoài ra, động vật hai mảnh vỏ chậm chuyển hóa và bài tiết chất gây ô nhiễm, chúng có thể tích lũy sinh học nhiều hơn ở mật độ thấp so với các động vật không xương sống hoặc động vật có xương sống khác [104]. Do đó, sự tích tụ MPs và chất phụ gia nhựa trong cơ thể động vật hai mảnh vỏ có thể gây ra những tác động có hại đối với toàn bộ hệ sinh thái.

Các loài hai mảnh vỏ bản địa và xâm lấn được sử dụng làm chỉ thị sinh học để giám sát kim loại nặng, MPs, mầm bệnh và hóa chất hữu cơ. Chương trình giám sát "theo dõi vẹm xanh" đã được triển khai từ năm 1975 nhằm xác định xu hướng ô nhiễm ở các khu vực ven biển thông qua quá trình giám sát sự tích tụ sinh học trong các loài hai mảnh vỏ, trong đó vẹm xanh là loài động vật thường được sử dụng làm chỉ thị sinh học cho nhiều loại chất gây ô nhiễm hoặc chất hữu cơ [107][108].

Các nghiên cứu về sự tích tụ MPs trong hào, sò và vẹm xanh đã chỉ ra rằng các loài hai mảnh vỏ này tích tụ nhiều MPs qua con đường tiêu thụ thức ăn. Đặc điểm và thành phần hóa học của MPs bao gồm các chất phụ gia được thêm vào trong quá trình sản xuất và các chất gây ô nhiễm môi trường có thể hấp thụ trên bề mặt MPs, chẳng hạn như styrene, kim loại nặng, PAEs, BPA, PCB, PAHs, và các loại polymer khó phân hủy như PE, PET, PP, PA, PS, PC, PVC, PES... [28][109]. Hơn nữa, các vi khuẩn và vi sinh vật khác cũng được tìm thấy trên mảnh vụn nhựa [110].

Sự tích tụ hóa chất liên quan đến polymer trong hai mảnh vỏ (vẹm xanh và hào) dọc bờ biển Hàn Quốc đã chỉ ra nồng độ Tris (1-chloro-2-propanyl) phosphate (TCPP) và tris (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP) được phát hiện ở mức độ cao (> 80%) OPFRs trong động vật hai mảnh vỏ, tổng nồng độ của OPFRs và chất hóa dẻo động vật hai mảnh

vỏ từ 6,12 - 206 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w [111]. Tương tự nghiên cứu tại bờ biển Galicia, Tây Ban Nha đã phát hiện 8 chất OPEs trong vẹm xanh ở nồng độ từ nd - 291 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w [112] và nghiên cứu trên các loài hai mảnh vỏ (*Mytilus californianus*) tại Vịnh San Francisco, Hoa Kỳ cho kết quả nồng độ PBDEs >30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w và nồng độ OPFRs từ 8,7 - 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w trong đó TCEP được phát hiện ở các mức định lượng ở mức 0,29 và 0,13 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w [113]. Nghiên cứu các mẫu động vật hai mảnh vỏ (vẹm xanh; sò huyết và ngao) từ bờ biển Galicia (Tây Bắc Tây Ban Nha) cho kết quả nồng độ của PAHs từ 6,8 - 317 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w, tiếp theo là PCBs 0,47 - 261 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w), PFCs 0,53 - 62 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w, OCPs 0,07 - 9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w, PBDEs 0,31 - 6,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w và NFRs 0,07-3,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w được tìm thấy trong các mẫu hai mảnh vỏ [114].

Một số nghiên cứu về PBDEs tích tụ trong vẹm xanh tại các vùng biển Ionian và Adriatic cho kết quả nồng độ PBDEs trung bình lần lượt là 1,04 và 0,17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w [115] hay nồng độ Σ PBDEs từ 17,7 đến 32,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ l.w được phát hiện ở Vịnh Thermaikos (Hy Lạp) [116]. Tương tự, alkylphenol và BPA trong các mẫu vẹm xanh từ bờ biển Đại Tây Dương của Tây Ban Nha và Vịnh Biscay cũng được tìm thấy với nồng độ trung bình là 604 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w [117].

Cho tới thời điểm này, khía cạnh ô nhiễm MPs và hóa chất liên quan lĩnh vực này vẫn còn hạn chế tại Việt Nam về số lượng công trình công bố. Có một vài nghiên cứu công bố về nồng độ PAHs tích tụ trong vẹm xanh (*Perna viridis*) ở khu vực Cần Giờ (TP. HCM) cho nồng độ PAHs từ 2,97 - 15,79 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w [118], hay nghiên cứu PAHs tích tụ trong một số động vật biển gồm sò gạo, ngao trắng và ngao vàng ở vùng ven bờ Hải Phòng, báo cáo nồng độ tổng PAHs trong các loài động vật hai mảnh vỏ từ 56,41 - 246,39 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w, trong tôm từ 32,48 - 385,46 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w và trong loài cá từ 34,47 - 517,05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w [119].

Các loài động vật hai mảnh vỏ (sò, hào, ngao và vẹm xanh) rất hữu ích để đánh giá sự tích tụ sinh học của MPs do chúng có vai trò không thiếu phần quan trọng trong chức năng hệ sinh thái. Động vật hai mảnh vỏ có đặc tính ăn lọc trong nước biển, do đó chúng được tiếp xúc trực tiếp với MPs và hóa chất liên quan nhựa trong thủy vực.

Trong nghiên cứu này, sự tích tụ MPs và hóa chất liên quan trong vẹm xanh, nước và trầm tích, cũng như vấn đề rủi ro sinh thái từ thành phần hóa học của MPs, BPA, PAEs và PBDEs tích tụ trong vẹm xanh và môi trường sống của chúng được đánh giá.

1.4. Đặc điểm sinh học của vẹm xanh

Họ Vẹm (*Mytilidae*) với khoảng 75 loài, là một họ lớn trong lớp hai mảnh vỏ, trong đó có 6 loài có thể nuôi. Tại vùng biển Việt Nam, có khoảng 10 loài vẹm sinh sống bao gồm: *Mytilus edulis*, *Mytilus galloprovincialis*, *Mytilus californianus*, *Mytilus trossulus*, *Perna viridis*, *Modiolus modiolus*, *Aulacomya atra*, *Geukensia demissa*, *Lithophaga lithophaga* và *Bathymodiolus thermophilus*. Trong đó, loài vẹm xanh *Perna viridis* có giá trị kinh tế cao nhất. Theo kết quả phân tích, thành phần dinh dưỡng trong thịt vẹm xanh chứa 8,6% chất tro, 17,6% glucid và 53,5% protein.

Vẹm xanh *Perna viridis*, có vỏ lớn có dạng hình quả xoài quéo oval không đều, đỉnh vỏ ở đầu tận cùng của vỏ (Hình 1.9).



Hình 1.9. Vẹm vỏ xanh (*Perna viridis*)[120]

Vẹm xanh phổ biến ở các vùng biển ôn đới trên toàn cầu và được dùng phổ biến làm thủy sản cũng như sinh vật chỉ thị sinh học nhằm phân tích ô nhiễm môi trường ở các vùng cửa sông ven biển [107]. Vẹm xanh cũng là một trong những loài sinh vật đầu tiên mà các nhà nghiên cứu dùng để xác định chất lượng môi trường của nước biển [121]. Sự phổ biến của vẹm xanh với tư cách là vật chỉ thị sinh học môi trường bắt nguồn từ các đặc điểm sinh thái và sinh học của chúng khiến chúng là loài phù hợp để giám sát ô nhiễm. Vẹm xanh không cuống (cung cấp thông tin cụ thể về vị trí), chúng có kích thước trung bình (một cá thể có thể cung cấp đủ số lượng mô để phân tích), chúng hình thành (thường là lớn) các luống vẹm ở vùng nước nông mà từ đó có thể dễ dàng đánh bắt. Ngoài ra, vẹm xanh là những sinh vật cứng cáp nên dễ nuôi trong môi trường nuôi cấy, nên thích hợp cho các nghiên cứu phơi nhiễm trong phòng thí nghiệm cũng như phân tích tại chỗ.

Vẹm xanh lọc thực vật phù du bằng cách bơm và lọc lượng lớn nước qua các

mang lông của chúng. Hành vi này giúp vẹm xanh tích tụ hiệu quả các hóa chất trong nước biển, cung cấp thông tin về nồng độ và sinh học của chất ô nhiễm. Hơn nữa, vẹm xanh rất quan trọng về mặt sinh thái, là nguồn thức ăn và môi trường sống cho nhiều loài khác. Chúng chuyển các chất ô nhiễm từ thấp lên cao trong chuỗi thức ăn ven bờ biển, là thức ăn cho động vật không xương sống (sao biển và cua), chim biển, rái cá biển, hải mã và hải cẩu [121]. Các nghiên cứu đã chứng minh mật độ MPs tích tụ trong vẹm có liên hệ chặt chẽ với hoạt động của con người và có mối tương quan lớn giữa mật độ tích tụ MPs trong vẹm và môi trường nước xung quanh. Kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm đã chứng minh rằng vẹm sinh vật mẫu lý tưởng để cung cấp dữ liệu về hấp thu, tích tụ và độc tính của MPs [47].

Với những ưu điểm trên, luận án đã chọn loài vẹm xanh (*Perna viridis*) và môi trường sống của chúng (nước biển và trầm tích) là đối tượng nghiên cứu sự tích tụ của MPs và một số hóa chất liên quan.

1.5. Đặc điểm khu vực nghiên cứu

1.5.1. Đặc điểm tự nhiên

Quảng Ninh, một tỉnh nằm ở phía Đông Bắc Việt Nam, có địa hình đặc thù với phía Tây dựa lưng vào núi non hùng vĩ và phía Đông hướng về vịnh Bắc Bộ, với đường bờ biển khúc khuỷu dài hơn 250 km. Tọa độ địa lý của Quảng Ninh là từ 106°26' đến 108°31' kinh độ Đông và từ 20°40' đến 21°40' vĩ độ Bắc. Chiều ngang từ Đông sang Tây rộng nhất khoảng 195 km và chiều dọc từ Bắc xuống Nam khoảng 102 km. Do ảnh hưởng của hoàn lưu gió mùa Đông Nam Á, Quảng Ninh có khí hậu nhiệt đới điển hình với mùa hạ nóng ẩm, mưa nhiều và mùa đông lạnh, ít mưa, với tính nhiệt đới nóng ẩm là đặc trưng chủ yếu. Vị trí trong vành đai nhiệt đới khiến nơi đây trải qua hiện tượng mặt trời qua thiên đỉnh hai lần mỗi năm, với tiềm năng bức xạ và nhiệt độ rất lớn [122].

Quảng Ninh có mùa đông lạnh với nhiệt độ không khí trung bình ổn định dưới 20°C và mùa hè với nhiệt độ trung bình ổn định trên 25°C.

Quảng Ninh có khoảng 30 con sông và suối dài trên 10 km, tuy nhiên, phần lớn trong số này đều ngắn và có diện tích lưu vực không vượt quá 300 km². Trong số đó, có bốn con sông lớn là hạ lưu sông Thái Bình, sông Ka Long, sông Tiên Yên và sông Ba Chẽ.

1.5.2. Đặc điểm kinh tế xã hội

Quảng Ninh là một tỉnh miền núi và duyên hải với tổng diện tích khoảng 12.000 km², trong đó có 6.206,9 km² là đất liền và phần còn lại là diện tích mặt biển. Tỉnh này

có dân số khoảng 1,415 triệu người. Điều kiện phát triển kinh tế - xã hội thuận lợi đã góp phần quan trọng vào tiến trình công nghiệp hóa và hiện đại hóa đất nước. Đồng thời, Quảng Ninh sở hữu nguồn tài nguyên khoáng sản phong phú, chiếm tới 90% sản lượng than của cả nước, cùng với nguyên liệu sản xuất vật liệu xây dựng, cung cấp vật tư và nguyên liệu cho các ngành sản xuất trong nước và xuất khẩu. Những yếu tố này đóng góp quan trọng vào sự phát triển kinh tế và tăng trưởng tổng sản phẩm quốc nội (GDP) của tỉnh [122].

Ngoài ra, tỉnh Quảng Ninh có hệ thống cảng biển, cảng nước sâu cùng các cửa khẩu thông thương với nhiều thị trường lớn, điều mà không phải địa phương nào cũng có được. Với sự ưu ái của mẹ thiên nhiên, Quảng Ninh thu hút hàng ngàn du khách đến tham quan, khám phá các di tích lịch sử văn hóa và danh lam thắng cảnh nổi tiếng như vịnh Hạ Long, Yên Tử, bãi cọc Bạch Đằng, đền Cửa Ông, đình Quan Lạn, đình Trà Cổ, núi Bài Thơ... Những yếu tố “thiên tạo” và “nhân tạo” này mang lại cho tỉnh nhiều tiềm năng, thế mạnh và giá trị riêng biệt để phát triển du lịch biển, du lịch sinh thái, du lịch thể thao và du lịch văn hóa tâm linh...

Quảng Ninh đã phát triển thành một trung tâm kinh tế toàn diện với tốc độ tăng trưởng kinh tế (GRDP) đạt hai con số liên tục trong 7 năm (2016 - 2022). Cụ thể, năm 2020 đạt 10,05% và cả năm 2021 và 2022 đều đạt 10,28%. Cơ cấu kinh tế đã chuyển dịch tích cực theo hướng bền vững. GRDP bình quân đầu người vượt mức 8.200 USD, và năng suất lao động tăng hơn 13%. Đồng thời, tỉnh đã mở rộng cơ hội tiếp cận các dịch vụ y tế và giáo dục chất lượng cao, nâng cao chất lượng chăm sóc sức khỏe cho người dân, đặc biệt ở các vùng sâu, vùng xa. Lĩnh vực văn hóa cũng được chú trọng, với nhiều di tích văn hóa được đầu tư bảo tồn và tôn tạo [122].

1.5.3. Đặc điểm môi trường

Quảng Ninh chủ yếu có địa hình đồi núi, chiếm khoảng 80% diện tích đất liền. Khu vực ven biển của tỉnh có nhiều đảo nhỏ, nổi bật là vịnh Hạ Long và Bái Tử Long. Địa hình dốc về phía biển khiến hầu hết các con sông đổ trực tiếp ra biển; tại các cửa sông ven biển, nước bị ảnh hưởng bởi chế độ thủy triều của vịnh Bắc Bộ, dẫn đến tình trạng nhiễm mặn. Một số khu vực có kết cấu địa chất yếu, gây ra hiện tượng sạt lở đất và xói mòn trong mùa mưa. Các dòng sông đổ ra biển, bao gồm 13 con sông chính với tổng lưu lượng dòng chảy đạt 7,567 tỷ m³. Ngoài ra, Quảng Ninh còn có 124 hồ chứa nước với tổng dung tích khoảng 340 triệu m³ [123].

Địa hình đáy biển Quảng Ninh không đồng đều, với độ sâu trung bình khoảng 20 m. Khu vực này có những lạch sâu là dấu tích của các dòng chảy cổ, cùng với các dải đá ngầm tạo điều kiện cho sự phát triển phong phú của các rạn san hô. Các dòng chảy hiện tại kết nối với các lạch sâu dưới đáy biển, hình thành nhiều luồng lạch và hải cảng dọc theo bờ biển uốn lượn, được bảo vệ bởi các đảo che chắn. Điều này mang lại tiềm năng lớn cho cảng biển và giao thông thủy trong khu vực [123].

Vùng biển Quảng Ninh giáp với vịnh Bắc Bộ, một vịnh lớn và kín gió với nhiều đảo che chắn, do đó sóng gió ở đây không mạnh như tại vùng biển Trung Bộ. Chế độ thủy triều ở đây là nhật triều điển hình, với biên độ dao động từ 2-4 m và mỗi kỳ kéo dài từ 11-13 ngày. Thủy triều có ảnh hưởng lớn đến sự tái phân bố trầm tích từ các con sông đổ ra, tạo thành các bãi triều. Sự thay đổi thủy triều hàng ngày giúp phân tán các vật liệu trầm tích, từ đó hình thành nên các bãi triều với ba dạng: cao, trung, thấp và dưới triều. Trong vịnh Bắc Bộ, có dòng hải lưu chảy theo hướng bắc nam, kết hợp với gió mùa đông bắc, khiến vùng biển này trở thành nơi lạnh nhất ở Việt Nam, với nhiệt độ có thể giảm xuống tới 13°C [123].

Kết quả thống kê rác thải nhựa năm 2020 tại các địa phương thể hiện sự chênh lệch đáng kể. Thành phố Hạ Long dẫn đầu với tổng lượng rác thải nhựa lên tới 47,6 tấn/ngày, tương đương hơn 17,3 nghìn tấn/năm; trong đó, riêng từ khu vực đô thị là 35,6 tấn/ngày, tức khoảng 13 nghìn tấn/năm. Thành phố Cẩm Phả đứng thứ hai với 26,1 tấn/ngày, tương đương trên 9,5 nghìn tấn/năm. Huyện Bình Liêu có lượng rác thải nhựa thấp nhất, chỉ đạt 1,9 tấn/ngày, tương ứng với 696 tấn/năm [124].

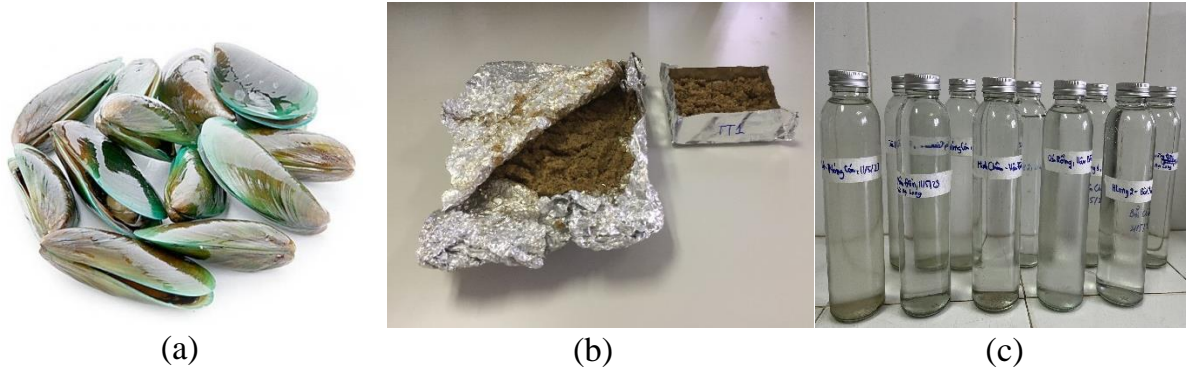
Bởi vì sở hữu nhiều nguồn tài nguyên thiên nhiên dồi dào như thủy - hải sản đa dạng, khoáng sản phong phú cùng vị trí địa lý thuận lợi giao thương trên cả ba con đường bộ - thủy - hàng không nên Quảng Ninh có tầm ảnh hưởng rất quan trọng đến kinh tế, văn hóa, đối ngoại và quốc phòng an ninh của cả nước. Tiềm năng phát triển kinh tế mạnh mẽ thể hiện đặc biệt ở kinh tế biển với tốc độ phát triển cao trong lĩnh vực công nghiệp - dịch vụ và đô thị hóa nhanh chóng. Địa bàn ven biển rộng lớn, cùng với sự gia tăng số lượng khu công nghiệp và khu kinh tế ven biển, tạo điều kiện thuận lợi cho sự phát triển. Chính vì những yếu tố nêu trên, nghiên cứu sinh đã chọn vùng ven biển Quảng Ninh để nghiên cứu đánh giá tác động của các chất ô nhiễm MPs và một số hóa chất tích tụ trong loài vẹm xanh, trầm tích và nước biển.

Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là MPs tích tụ trong vẹm xanh (*Perna viridis*) (Hình 2.1a), trầm tích (Hình 2.1b) và nước biển (Hình 2.1c) và một số hợp chất hữu cơ khó phân hủy liên quan đến MPs bao gồm BPA, PAEs và PBDEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích.



Hình 2.1. Vẹm vỏ xanh (*Perna viridis*) (a), trầm tích (b) và nước biển (c)

- Mẫu vẹm xanh (*Perna viridis*) sinh sống trong môi trường tự nhiên ở vùng ven biển Quảng Ninh, Việt Nam, được nghiên cứu trong luận án này. Vẹm xanh thỏa mãn các tiêu chí của chỉ thị sinh học như: sự phân bố rộng trong khu vực nghiên cứu, ít di chuyển, khả năng tích tụ sinh học và đại diện cho môi trường ven biển. Các mẫu vẹm xanh được thu thập vào mùa xuân (tháng 2/2022) và mùa thu (tháng 8/2022).

- Mẫu trầm tích bãi biển: Mục đích của nghiên cứu mẫu này là đánh giá hiện trạng tích tụ và sự phân bố không gian, cũng như sự hiện diện của các chất MPs, BPA, PAEs và PBDEs trong trầm tích tại từng khu vực nghiên cứu. Các mẫu trầm tích được thu thập cùng thời điểm với mẫu vẹm xanh nhằm bảo đảm tính toàn vẹn của số liệu.

- Mẫu nước biển: Xác định mật độ MPs nhằm đánh giá hiện trạng tích tụ và sự phân bố không gian của chúng trong nước biển, cũng như mối tương quan giữa môi trường sinh sống của vẹm ở các khu vực nghiên cứu tại thời điểm lấy mẫu cùng với mẫu vẹm xanh.

Ngoài ra, luận án còn tiến hành nghiên cứu về hào Thái Bình Dương (*Crassostrea gigas*) để so sánh mức độ tích lũy và tương tác của loài này với vẹm xanh. Mục tiêu là tìm ra cơ sở khoa học giúp đưa ra kết luận thuyết phục hơn. Hào Thái Bình Dương là loài nhuyễn thể hai mảnh vỏ, thường bám vào các giá thể như đá, rạn san hô và móng cầu. Loài này cũng có đặc tính ăn lọc các sinh vật phù du tương tự như vẹm xanh.

2.1.2. Phạm vi nghiên cứu

Các vị trí lấy mẫu vẹm xanh, nước và trầm tích tại vùng biển Quảng Ninh bao gồm 10 vị trí được nêu rõ trong Hình 2.2, với các địa danh và ký hiệu mẫu được nêu trong Bảng 2.1.

Vẹm xanh được chọn làm mẫu nghiên cứu là loài sinh sống trong tự nhiên. Nước biển và trầm tích được thu thập từ cùng các khu vực lấy mẫu vẹm xanh để sử dụng cho nghiên cứu.

Dựa trên cơ sở khoa học, các vị trí lấy mẫu được lựa chọn thông qua khảo sát thực tế về mật độ dân cư, hoạt động nuôi trồng và đánh bắt hải sản, đặc điểm dòng hải lưu... và bản đồ địa giới khu vực tiếp giáp giữa các vùng biển (tính theo tọa độ) như nêu trong Bảng 2.1. Mẫu trầm tích và vẹm xanh được thu thập tại các vị trí trên khu vực ven biển (Hình 2.2).

Mẫu trầm tích bãi biển được thu thập tại 10 vị trí dọc theo bãi biển dài 300 m thuộc khu vực ven biển Quảng Ninh, với khoảng cách giữa các điểm lấy mẫu từ 30 đến 40 m. Mẫu nước biển được lấy từ cùng vị trí với mẫu trầm tích và vẹm xanh, khoảng cách giữa các điểm lấy mẫu từ 2-3 km một mẫu.

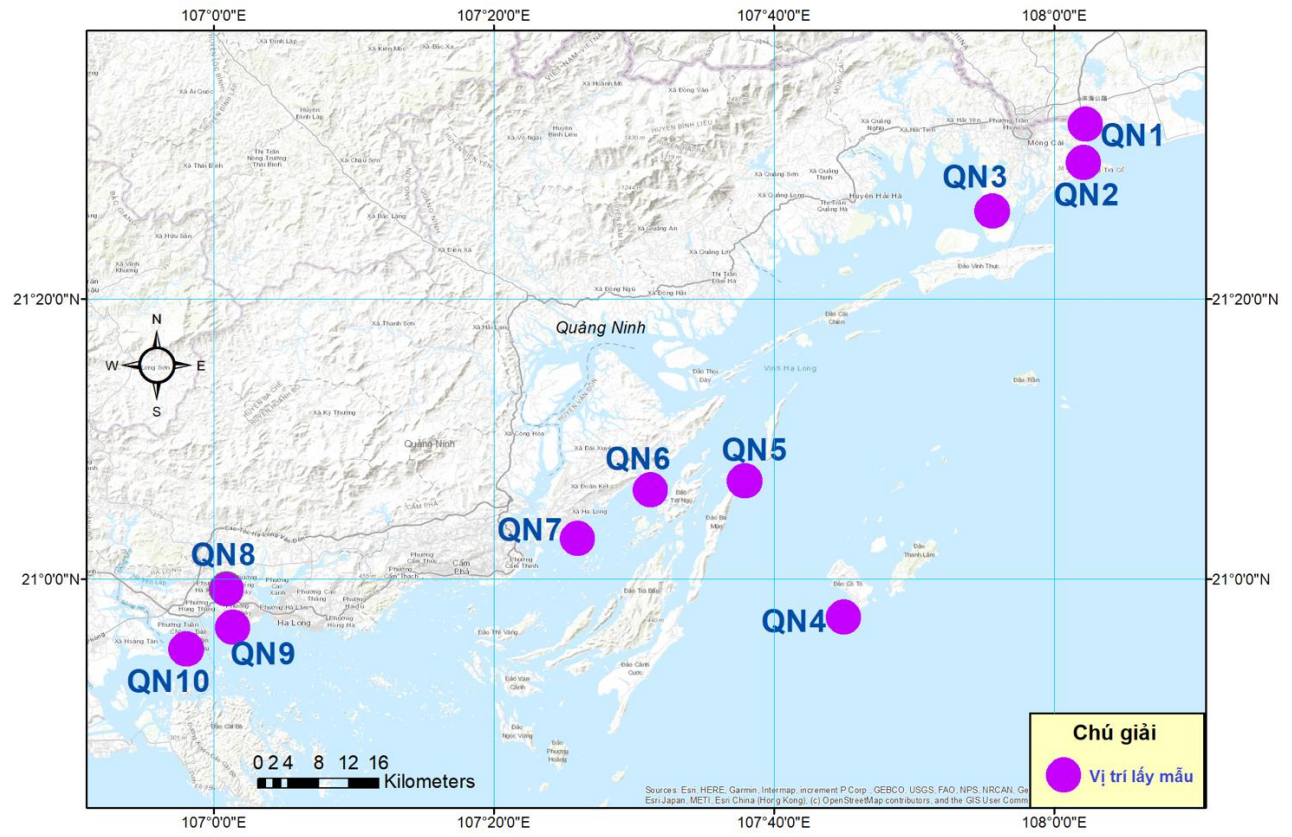
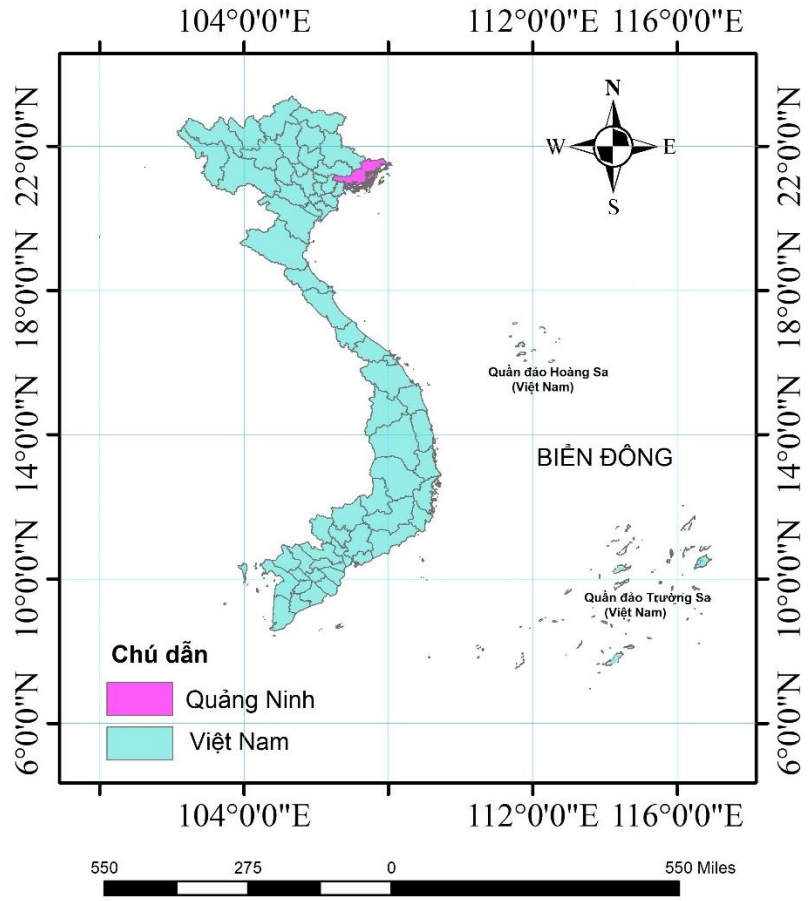
Ngoài khu vực nghiên cứu chính là vùng ven biển Quảng Ninh, NCS cùng nhóm nghiên cứu còn mở rộng phạm vi thu thập mẫu đến các vùng ven biển khác như Đà Nẵng, Quảng Ngãi và nhiều khu vực ven biển khác tại Việt Nam. Mục tiêu là so sánh và đánh giá sự tích tụ của MPs trong hào, trầm tích và nước, nhằm mang lại kết quả phong phú và đa dạng hơn.

Bảng 2.1. Đặc điểm vị trí, ký hiệu và số lượng mẫu

TT	Vị trí	Mã lấy mẫu	Vĩ độ (°N)	Kinh độ (°E)	Đặc điểm	Đặc điểm của mẫu vẹm			Trầm tích (kg d.w)	Nước biển (lít)
						Chiều dài (cm)	Chiều rộng (cm)	Trọng lượng mô mềm (g w.w)		
1	X. Hải Hòa, TP. Móng Cái	QN1	21°31'22.7"	108°02'25.8"	- Hoạt động du lịch, nuôi trồng và đánh bắt hải sản. - Vùng biển tiếp nhận dòng chảy phía Bắc và cửa sông Ka Long.	7,15 ± 0,99	3,24 ± 0,63	6,60 ± 3,09	3	5
2	P. Trà Cổ, TP. Móng Cái	QN2	21°29'30.4"	108°02'13.5"	- Khu vực nuôi trồng và đánh bắt hải sản đông đúc. Hoạt động du lịch phát triển. - Mật độ dân cư đông đúc. - Vùng biển tiếp nhận dòng chảy phương bắc và từ sông Ka Long.	6,94 ± 0,49	3,29 ± 0,23	6,74 ± 1,72	3	5
3	X. Vạn Ninh, TP Móng Cái	QN3	21°26'25.3"	107°55'33.6"	- Chủ yếu là nuôi trồng, đánh bắt và chế biến hải sản. - Mật độ dân cư thưa thớt. - Nằm gần dòng chảy vùng cửa sông Kalong và dòng chảy từ phương Bắc.	8,53 ± 0,83	3,74 ± 0,32	4,65 ± 0,29	3	5

TT	Vị trí	Mã lấy mẫu	Vĩ độ (°N)	Kinh độ (°E)	Đặc điểm	Đặc điểm của mẫu vẹm			Trầm tích (kg d.w)	Nước biển (lít)
						Chiều dài (cm)	Chiều rộng (cm)	Trọng lượng mô mềm (g w.w)		
4	TT. Cô Tô, H. Cô Tô	QN4	20°57'39.5"	107°45'10.1"	- Hoạt động du lịch, nuôi trồng và đánh bắt hải sản. - Tiếp nhận dòng chảy từ phương Bắc.	8,59 ± 0,87	4,26 ± 0,93	6,13 ± 1,70	3	5
5	X. Minh Châu, H. Vân Đồn	QN5	21°31'22.7"	108°02'25.8"	- Hòn đảo khá lớn của Quảng Ninh nhưng mật độ dân số không đông. - Ven đảo có hoạt động du lịch như tắm biển và nghỉ dưỡng. - Dân cư trên đảo chủ yếu sinh sống bằng nghề nuôi trồng và đánh bắt hải sản.	8,14 ± 0,62	3,69 ± 0,42	5,76 ± 1,14	3	5
6	X. Hạ Long, H. Vân Đồn	QN6	21°06'39.5"	107°31'07.1"	- Mật độ dân cư đông đúc. - Các hoạt động du lịch phát triển chủ yếu là nhà hàng và tắm biển. - Hoạt động nuôi trồng và đánh bắt hải sản.	9,54 ± 0,90	3,97 ± 0,32	12,37 ± 4,39	3	5
7	TT. Rông, H. Cái H.	QN7	21°03'24.2"	107°25'59.5"	- Dân cư sinh sống rất đông đúc. - Du lịch, dịch vụ, khai thác hải sản,	11,50 ± 1,27	3,97 ± 0,45	23,02 ± 7,79	3	5

TT	Vị trí	Mã lấy mẫu	Vĩ độ (°N)	Kinh độ (°E)	Đặc điểm	Đặc điểm của mẫu vẹm			Trầm tích (kg d.w)	Nước biển (lít)
						Chiều dài (cm)	Chiều rộng (cm)	Trọng lượng mô mềm (g w.w)		
	Vân Đồn				dầu khí và khoáng sản.					
8	P. Giếng Đáy, TP. Hạ Long	QN8	20°59'19.9"	107°00'56.8"	- Dân cư sinh sống rất đông đúc. - Phát triển hoạt động đóng tàu và vận tải biển. - Nằm gần vùng cửa sông.	8,06 ± 1,94	3,53 ± 0,65	6,25 ± 2,93	3	5
9	P. Bãi Cháy. TP. Hạ Long	QN9	20°56'40.8"	107°01'17.9"	- Mật độ dân cư đông đúc. - Các hoạt động du lịch phát triển chủ yếu là nhà hàng và tắm biển. - Hoạt động nuôi trồng và đánh bắt hải sản.	8,25 ± 0,70	3,69 ± 0,22	5,98 ± 2,19	3	5
10	P. Tuần Châu, TP. Hạ Long	QN10	20°55'06.6"	106°57'58.2"	- Hòn đảo lớn của Quảng Ninh. - Hoạt động du lịch, dịch vụ và vận tải biển rất phát triển. - Hoạt động nuôi trồng và đánh bắt hải sản.	8,13 ± 0,87	3,81 ± 0,31	7,01 ± 1,58	3	5



Hình 2.2. Vị trí lấy mẫu nghiên cứu

2.2. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

2.2.1. Hóa chất

a) Hóa chất sử dụng trong phân tích MPs trong vẹm xanh, nước biển và trầm tích

- Các loại hóa chất cần thiết sử dụng trong tách, chiết MPs: NaCl (d = 1,2 g/mL), H₂O₂ 30 ~ 35%, KOH 10% và nitơ lỏng.

- Mẫu MPs đối chứng (kích thước 1mm).

b) Hóa chất sử dụng trong phân tích BPA, PAEs, PBDEs

Hóa chất chuẩn gốc BPA, PBEs và PBDEs (AccuStandard, N0 M-8270-140ASL) gồm các cấu tử thể hiện ở Bảng 2.2.

Bảng 2.2. Hỗn hợp chuẩn gốc BPA, PBEs và PBDEs

TT	Nhóm chất	Hợp chất	Nồng độ
1	Chất chuẩn bisphenol A (BPA-A-N, 50mg)	BPA	1000 µg/L
2	Chất chuẩn nhóm phthalate (M-8061-R1, 1 mL)	DMP; DEP; DiDP; DBP; DMEP; BMPP; BEEP; DPP; DnHP; BBP; BEP; DCP; DEHP; DNOP và DINP.	1000 µg/L
3	Chất chuẩn nhóm PBDEs (BDE-CM, 1 mL)	BDE-28; BDE-47; BDE-99; BDE-100; BDE-154 và BDE-183	2,5 µg/mL
4	Chất nội chuẩn (AS-E0234, 1 mL)	4,4'-dibromooctafluorobiphenyl	0,1 mg/mL
5	Chất chuẩn thu hồi (C-209S, 1 mL)	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decachlorobiphenyl	35 µg/mL

Bảng 2.2 liệt kê các dung dịch chuẩn thông thường (Native solution standard) với nồng độ 1000 µg/L, được sử dụng để xác định giới hạn phát hiện và định lượng của thiết bị, kiểm tra độ ổn định của tín hiệu, xây dựng đường chuẩn để định lượng và kiểm tra độ lệch của đường chuẩn trong các mẫu phân tích khác nhau.

Các hóa chất khác được sử dụng trong quá trình nghiên cứu thực nghiệm của luận án được liệt kê trong Bảng 2.3. Tất cả các hóa chất này có độ tinh khiết > 99,99%, xuất xứ từ hãng Merck (Đức) hoặc Sigma-Aldrich (Mỹ).

Bảng 2.3. Các hóa chất dùng trong phân tích

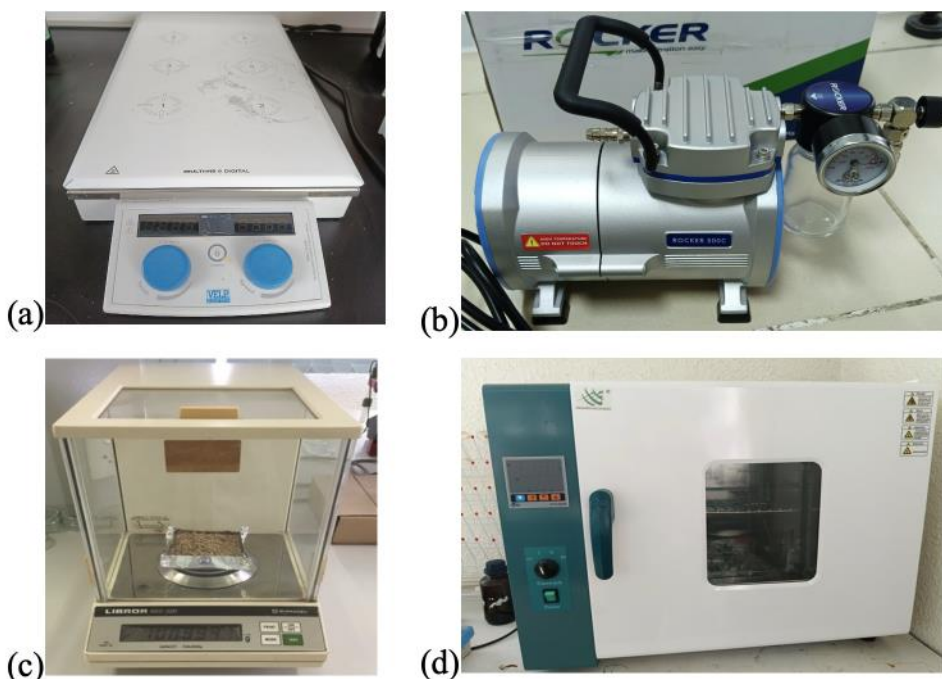
Tên chất	Thông tin
Khí mang	Khí mang: Heli, độ tinh khiết 99,9995% Khí make-up: Khí nitơ, tinh khiết 99,9995%

Tên chất	Thông tin
Dung môi	Khí cô đuổi dung môi: Nitơ, độ tinh khiết 99,99% Tolunene, n-hexane, Acetone, Methanol và Hỗn hợp dung môi chiết Acetone/n-hexane tỉ lệ 1/1, Diclometan (DCM), isooctan, etyl axetat (Hãng sản xuất Merk, tinh khiết cho phân tích lượng vết chất hữu cơ)
Phoi đồng	Phoi đồng được hoạt hóa bằng dung dịch HCl loãng, sau đó được rửa bằng nước cất, axeton và n-hexan
Chất hấp phụ	Silicagel: kích thước 70-230 mesh được hoạt hóa; Than hoạt tính kích thước hạt từ 60-200 mesh được hoạt hóa nhiệt
Nước cất	Nước cất 1 lần, nước cất 2 lần
Muối	Na ₂ SO ₄ độ tinh khiết 99,99%, NaCl (khan) độ tinh khiết 99,99%
Axit, kiềm	H ₂ SO ₄ đặc độ tinh khiết 99,99%, NaOH độ tinh khiết 99,99%
Chất khác	Màng parafilm, phoi nhôm, giấy lọc, bông thủy tinh,..

2.2.2. Thiết bị và dụng cụ

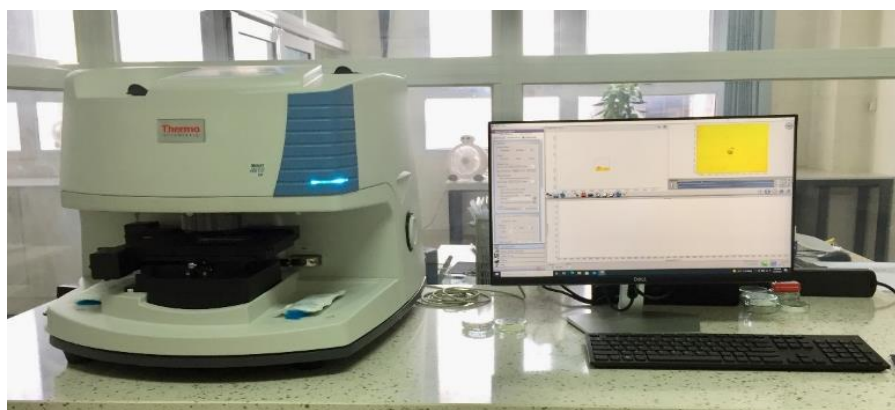
a) Thiết bị và dụng cụ sử dụng trong phân tích MPs

Các thiết bị cần thiết của phòng thí nghiệm như: Máy khuấy từ gia nhiệt (máy khuấy MULTI-HS 6/15, VELP Sciencea, Ý) (Hình 2.3a), bộ lọc đa nhánh (Sartorius 6 nhánh Microsart TM Manifolds 168M6 - MS, Sartorius AG, Đức) được trang bị bơm chân không (Rocker 300C) (Hình 2.3b), tủ sấy (101-1AB) (Hình 2.3d), cân phân tích 2 số (Libror AEG-220) (Hình 2.3c).



Hình 2.3. Máy khuấy từ gia nhiệt (a), bộ lọc chân không (b), cân (c) và tủ sấy (d)

Thiết bị Kính hiển vi Quang phổ hồng ngoại biến đổi μ -FTIR (Nicolet iN10 MX, Thermo Scientific của Hoa Kỳ, S/N-AK2110011) (Hình 2.4).



Hình 2.4. Máy quang phổ hồng ngoại μ -FTIR

Dụng cụ dùng trong phân tích gồm có: cốc thủy tinh 250, 500, 1000 mL; pipet thủy tinh 5, 10, 20 mL; nắp kính đồng hồ thủy tinh phi 13; đĩa petri thủy tinh phi 60; giấy lọc đường kính 47 mm, kích thước lỗ 1,6 μ m (chất liệu thủy tinh hoặc cellulose nitrat); kẹp kim loại; giấy bọc bạc; túi zip hai mặt bạc; thùng xốp hoặc thùng giữ nhiệt và gương vàng, tấm lọc silic.

b) Thiết bị và dụng cụ sử dụng trong phân tích BPA, PAEs, BPDEs

- Các thiết bị cần thiết của phòng thí nghiệm như: cân phân tích (độ chính xác 0,1mg), tủ sấy, tủ nung, bếp gia nhiệt, bể điều nhiệt, máy lắc...

- Thiết bị sắc ký khí GC Agilent 8890 ghép nối khối phổ Agilent 5977B, cột HP5 MS, pha tĩnh Poly (5% diphenyl, 95% dimethyl siloxan), kích thước 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m với bộ lấy mẫu tự động, tất cả thể hiện ở Hình 2.5.



Hình 2.5. Bộ Thiết bị sắc ký khí GC-MS

Dụng cụ cần thiết dùng trong phân tích: Bộ chiết Soxhlet Gerald; Bộ siêu âm để rửa dụng cụ, siêu âm mẫu S30 Elmasonic); Bộ cô cất chân không (STRIKE 202 - STEROGIASS); Bộ cô khí Nitro; Bơm tiêm Hamilton 10 μ L vạch chia 0,2 μ L, 100 μ L

vạch chia 1 μL ; Các dụng cụ thuỷ tinh như: bình tam giác, cốc, bình định mức, bình chiết; Bông thuỷ tinh và các dụng cụ, vật liệu phụ trợ khác.

2.3. Thu thập và bảo quản mẫu

2.3.1. Thu thập và bảo quản mẫu vẹm xanh

Mẫu vẹm xanh được thu thập là vẹm sinh trưởng trong môi trường tự nhiên và được lấy mẫu theo nguyên tắc cộng gộp trung bình chung với 30 cá thể được lựa chọn, đo kích thước đồng đều và các mẫu được bảo vệ bằng màng bọc chất liệu nhôm, sau đó bảo quản bằng thùng bảo ôn (Hình 2.6a và 2.6b) và chuyển về phòng thí nghiệm. Tại phòng thí nghiệm mẫu được để trong tủ lạnh sâu $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Hình 2.6c) để phân tích. Sau đó tám cá thể được chọn ngẫu nhiên để phân tích MPs [125].



Hình 2.6. Giấy bạc bọc mẫu (a), thùng bảo quản mẫu (b) và tủ bảo quản mẫu (c)

2.3.2. Thu thập và bảo quản mẫu trầm tích

Mẫu trầm tích bãi biển được lấy tại 10 vị trí cùng khu vực lấy mẫu vẹm xanh theo phương pháp lấy mẫu tham khảo từ tài liệu của Cơ quan Quản lý Khí quyển và Đại dương Quốc gia Mỹ (NOAA) [126], nghiên cứu của Mạnh và cs., [127][128]. Tại mỗi vị trí, mẫu được lấy tại 9 điểm trải dài trên 300 m dọc theo mặt cắt giữa mực triều cao và đường nước với khoảng cách giữa các điểm từ 30 - 40 m như mô tả trong Hình 2.7.



Hình 2.7. Lấy mẫu nghiên cứu trầm tích bãi biển

Mẫu được lấy ở tầng mặt (0 - 5 cm) vì lượng MPs dồi dào nhất được báo cáo ở độ sâu này [127]. Mỗi mẫu được lấy dưới dạng hỗn hợp tại khu vực lấy mẫu ở 4 góc và giao điểm của 2 đường chéo của khung thép không gỉ kích thước $50 \times 50\text{ cm}$. Sau đó, mẫu được sàng qua lưới thép không gỉ có mắt lưới 5 mm và được bảo quản trong chai

thủy tinh có dán nhãn, bảo quản ở nhiệt độ phòng và vận chuyển đến phòng thí nghiệm để phân tích MPs và phân tích hóa chất BPA, PAEs và PBDEs.

2.3.3. Thu thập và bảo quản mẫu nước biển

Tại cùng vị trí lấy mẫu trầm tích và vẹm xanh, các mẫu nước biển bề mặt cũng được thu thập để đánh giá toàn diện sự hiện diện của MPs trong môi trường ven biển khu vực nghiên cứu. Trước khi lấy mẫu, tất cả các dụng cụ được rửa sạch bằng nước cất. Mẫu nước được thu thập bằng cách đặt xô inox thẳng đứng dưới mặt biển ở độ sâu khoảng 20 cm tương tự như nghiên cứu của Prarat và cs., [129]. Lấy 5 lít mẫu/vị trí. Sau đó, mẫu được đổ lọc qua sàng kích thước lỗ 63 μm . Sử dụng nước cất để rửa giải các hạt trên sàng vào lọ thủy tinh Duran (Đức) 1.000 mL có dán nhãn và bảo quản trong thùng cách nhiệt ở 4 °C và vận chuyển về phòng thí nghiệm bảo quản trong tủ lạnh ở 4 °C cho đến khi phân tích.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Phương pháp tổng quan tài liệu và kế thừa các nghiên cứu

Nghiên cứu này dựa trên quá trình tổng hợp tài liệu liên quan đến thành phần hóa chất của MPs trong động vật hai mảnh vỏ, vẹm xanh, nước biển và trầm tích cả trong và ngoài nước. Luận án cũng tham khảo các công trình và bài báo đã được công bố trên các trang web khoa học uy tín như: mjl.clarivate.com, scholar.google.com, sciencedirect.com, pubmed.ncbi.nlm.nih.gov, các nhà xuất bản như springer.com và wiley.com, cùng với sách xuất bản uy tín trên thế giới như b-ok.org và các luận án nghiên cứu từ các trường đại học danh tiếng như thesis.library.caltech.edu.

Luận án cũng kế thừa và phát triển thông tin từ các công trình nghiên cứu trước đây tại Việt Nam cũng như trên thế giới. Các công trình này đã được công bố trên các tạp chí, luận văn, luận án, sách và được liệt kê đầy đủ trong danh mục tài liệu tham khảo. Ngoài ra, thông tin từ các kết quả nghiên cứu của nhiều chương trình, dự án và đề tài trong hệ thống cơ sở dữ liệu của các đơn vị nghiên cứu và quản lý uy tín tại Việt Nam cũng đã được cập nhật.

2.4.2. Phương pháp xác định MPs và nồng độ các chất (BPA, PAEs và PBDEs)

a. Xác định MPs tích tụ trong vẹm xanh, nước biển và trầm tích

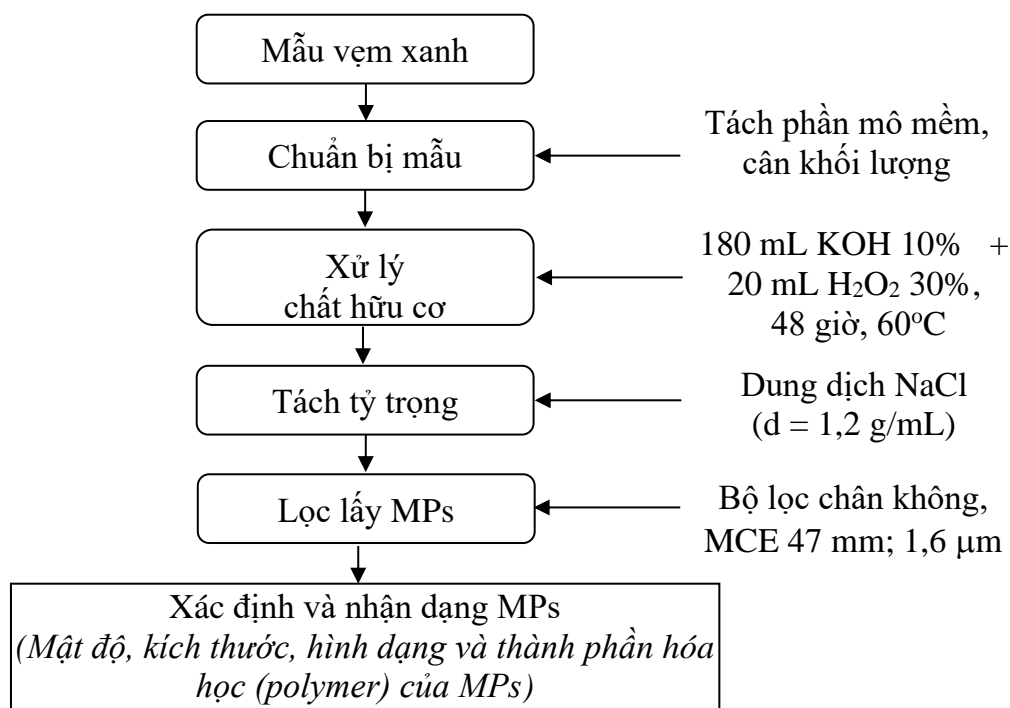
* *Phương pháp xử lý mẫu vẹm xanh:* Quá trình chiết xuất MPs từ mẫu được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm tiền xử lý, phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ và lọc MPs. Quá trình này đã được đề xuất và sử dụng thành công để nghiên cứu MPs trong

các loại mẫu khác nhau tại các nghiên cứu trước đây [128][109] và được điều chỉnh cho phù hợp với điều kiện thí nghiệm. Ngoài ra, khi điều chỉnh H₂O₂ sẽ tăng cường khả năng xử lý hữu cơ trong mẫu và sử dụng HCl 1% để điều chỉnh pH về môi trường axit tránh hiện tượng kết tủa trong dung dịch. Nội dung mô tả cụ thể trong Bảng 2.4 và Hình 2.8.

Bảng 2.4. Các thay đổi trong quy trình xử lý, phân hủy chất hữu cơ

Các thông số cũ [109]	Các thông số mới	Điểm cải tiến
KOH (10%): 180 mL và 20 mL H ₂ O ₂ (30%)	KOH (10%): 90 mL và 10 mL H ₂ O ₂ : 1 g w.w. H ₂ O ₂ được thêm vào từng phần (10 mL/lần thêm hóa chất)	Thêm hóa chất tỷ lệ với mẫu nhằm tăng cường khả năng xử lý hữu cơ trong mẫu.
Thời gian phân hủy: Cố định trong 48 giờ	Thay đổi theo trọng lượng mẫu	Theo tỷ lệ trọng lượng của mẫu.
Điều chỉnh pH: Không có	Dung dịch axit HCl 1%	Tránh kết tủa mẫu, không thu được MPs và dẫn tới kết quả không chính xác

Phân tích MPs trong các mẫu vẹm xanh được thực hiện theo các bước trong quy trình tại Hình 2.8.



Hình 2.8. Quy trình phân tích xác định MPs trong mẫu vẹm xanh

Các bước xác định MPs trong quy trình tại Hình 2.8 được thực hiện trong tủ hút vô trùng để tránh nhiễm tạp MPs trong quá trình xử lý mẫu. Cụ thể như sau:

Bước 1: Mẫu vẹm xanh: Sau khi được lấy ra từ -20°C mẫu vẹm xanh sẽ được rửa

đồng trong vòng 1 giờ tại nhiệt độ phòng.

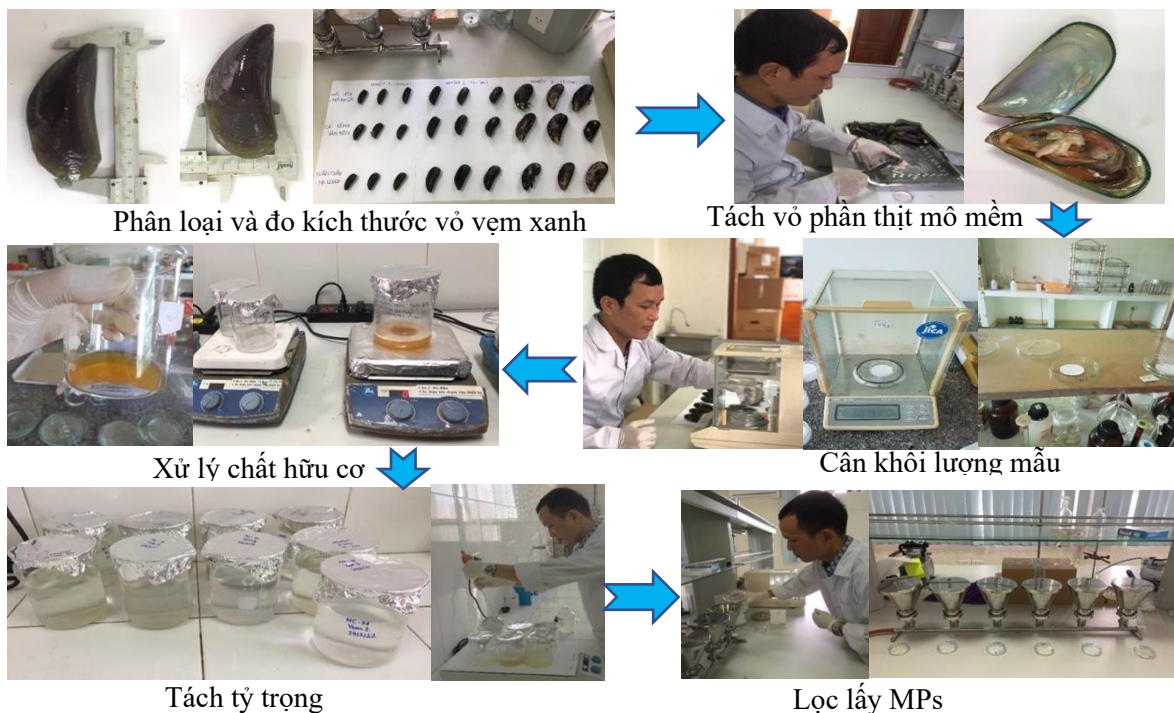
Bước 2: Chuẩn bị mẫu: Loại bỏ chân tơ vì mục đích là phân tích MPs trong cơ thể của vẹm xanh sau đó tháo bỏ lớp vỏ bằng cách sử dụng các dụng cụ kim loại như dao và kẹp. Kiểm tra khối lượng và kích thước của phần mô mềm sau khi được tách vỏ.

Bước 3: Xử lý chất hữu cơ: Mô mềm của mỗi cá thể được cho vào cốc 500 mL có nhãn (Duran, Đức). Tiếp theo, thêm 180 mL KOH 10% và 20 mL H₂O₂ 30%. Các cốc được đậy bằng lá nhôm và đặt trên máy khuấy đĩa nóng đa vị trí kỹ thuật số (máy khuấy MULTI-HS 6/15, VELP Sciencea, Ý) ở 60°C từ 48 đến 96 giờ trong tủ hút. Đồng thời cứ 8 tiếng lại khuấy đều hỗn hợp một lần. Khi chất hữu cơ được loại bỏ hoàn toàn, được biểu thị bằng màu vàng và trong của dung dịch, thì quá trình phân hủy được coi là hoàn thành.

Bước 4: Tách tỷ trọng: dung dịch sau khi gia nhiệt sẽ được chuyển vào phễu tách và dung dịch NaCl (d = 1,2 g/mL) đã được thêm vào để lắng trọng lực dựa trên sự khác biệt về khối lượng riêng.

Bước 5: Sau khi tách tỷ trọng, dung dịch được lọc bằng bộ lọc đa nhánh (Sartorius 6 nhánh Microsart TM Manifolds 168M6 - MS, Sartorius AG, Đức) được trang bị bơm chân không (KNFM, Đức) với bộ lọc cellulose nitrat (đường kính 47 mm, lỗ rỗng, kích thước 0,45µm, Sartorius, Đức). Giấy lọc được đặt trong đĩa petri thủy tinh 60 mm có dán nhãn và được sấy khô ở nhiệt độ phòng.

Các bước chuẩn bị mẫu xác định MPs bằng hình ảnh thực tế được chỉ ra tại Hình 2.9.



Hình 2.9. Sơ đồ hình ảnh thực tế các bước phân tích MPs trong mẫu vẹm xanh

Toàn bộ quá trình nghiên cứu thực nghiệm và phân tích mẫu được thực hiện tại phòng thí nghiệm của Viện Khoa học công nghệ Năng lượng và Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

* *Phương pháp xử lý mẫu trầm tích*: Cân chính xác 100 g mẫu trầm tích sau khi mẫu loại bỏ phần rác thô, mẫu cân được sấy khô ở nhiệt độ 55 - 60°C trong vòng 48 - 72h trong tủ sấy Yamato-Nhật/DX402 đến khối lượng mẫu không đổi. Mức nhiệt và thời gian sấy mẫu này không làm ảnh hưởng đến hình dạng và tính chất của MPs trong mẫu [130]. Với nhiệt độ sấy cao hơn, có thể kích thích quá trình ôxy hóa nhiệt của MPs, có thể ảnh hưởng đến phổ hồng ngoại, mật độ hạt ...[131]. Khi đủ thời gian và cân đến giá trị không đổi, mẫu được lưu giữ ở nhiệt độ phòng, trong bình hút ẩm.

Tiếp theo, đồng nhất mỗi mẫu 10 g mẫu được cân bằng cân phân tích (Libror AEG-220, Nhật Bản) có độ chính xác đến 0,1 mg và đựng mẫu trong cốc thủy tinh chịu nhiệt 100 mL (Duran, Đức) có dán nhãn mẫu và thêm 30 mL H₂O₂ 30% và 30 mL dung dịch sắt (II) 0,05M. Dung dịch trầm tích được để ở nhiệt độ phòng trong 5 phút, sau đó được đặt trên máy khuấy từ gia nhiệt và gia nhiệt đến 60°C trong 30 phút để tăng tốc độ phân hủy chất hữu cơ [127]. Sau đó, các mẫu được lắng trong khoảng 4 giờ hoặc cho đến khi chất hữu cơ được loại bỏ hoàn toàn, được biểu thị bằng màu vàng và trong của dung dịch, thì quá trình phân hủy được coi là hoàn thành. Các quá trình tách và lọc được thực hiện theo cách tương tự như đối với các mẫu vẹm xanh.

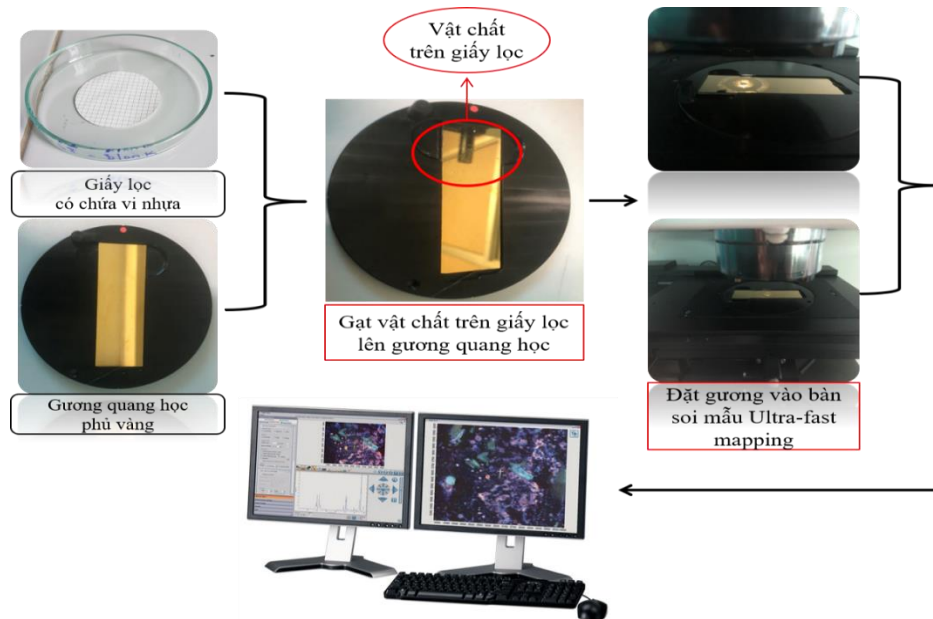
* *Phương pháp xử lý mẫu nước*: Các mẫu nước biển được xử lý duy nhất bằng quá trình ôxy hóa peroxide ước để loại bỏ chất hữu cơ theo phương pháp của Sukhsangchan, R và cs., [132] và GESAMP [133].

Đầu tiên, 300 mL nước biển thô được sàng ước bằng lưới thép không gỉ 5 mm để loại bỏ tất cả các vật thể rác tự nhiên hoặc nhân tạo có kích thước lớn. Mẫu nước biển đã lọc được chuyển vào cốc thủy tinh sạch 500 mL.

Tiếp theo, 20 mL H₂O₂ 30% được thêm vào và hỗn hợp này được khuấy bằng thanh khuấy từ trên bếp điện ở 60°C trong 30 phút để phân hủy chất hữu cơ từ mẫu nước. Sau đó, các mẫu được lắng trong khoảng 4 giờ hoặc cho đến khi chất hữu cơ được loại bỏ hoàn toàn, được biểu thị bằng màu vàng và trong của dung dịch, thì quá trình phân hủy được coi là hoàn thành. Các quá trình tách và lọc được thực hiện theo cách tương tự như đối với các mẫu vẹm xanh.

* *Phương pháp nhận dạng MPs*: Mẫu MPs sau khi xử lý được phân tích tại phòng

thí nghiệm của Viện Khoa học Công nghệ Năng lượng và Môi trường bằng kính hiển vi hồng ngoại Micro-FTIR Nicolet iN10 MX (Thermo Fisher Scientific, Hoa Kỳ) thể hiện tại hình 2.10.



Hình 2.10. Nhận dạng MPs bằng máy quang phổ μ - FTIP

Quy trình phân tích bằng kính hiển vi μ -FTIR (Hình 2.10) như sau:

Bước 1: Dàn mẫu lên tấm phẳng có bề mặt phản chiếu.

Bước 2: Đặt tấm phẳng vào LDIR và đóng cửa lại. Phần mềm sẽ tự động khởi động và phân tích.

Bước 3: Thiết bị sẽ sử dụng sóng đơn để tự động quét mặt của tấm phẳng có chứa mẫu và xác định vị trí của các MPs. Tiếp theo thiết bị sẽ phân lập các MPs được xác định (xuất hiện như những điểm sáng) và thu thập phổ IR của mỗi MPs.

Bước 4: Mỗi phổ sau đó được so sánh với thư viện quang phổ để xác định thành phần polymer của từng MPs. Máy có độ phóng đại cao trong thiết bị sẽ chụp ảnh chi tiết các MPs.

Bằng phương pháp sử dụng kính hiển vi ghép nối với μ -FTIR trên cơ sở thiết bị Micro-FTIR Nicolet iN10 MX, nghiên cứu viên tiến hành định lượng và nhận dạng MPs. Mẫu MPs trên mỗi màng lọc được dàn đều trên khay vàng bằng dụng cụ que gạt chuyên dụng của thiết bị. Khay vàng được lắp vào đúng vị trí của bàn soi mẫu Ultra-fast mapping. Sau đó, MPs được đo ở chế độ phản xạ toàn phần ATR (Attenuated total reflection) sử dụng detector MCT (Mercury – Cadmium - Telluride detector) được làm lạnh bằng nitơ lỏng với số lần quét (scan) tùy thuộc vào mật độ MPs có trong mẫu [134].

Detector này cho độ nhạy và tốc độ phân tích cao, với khoảng phổ 650 - 7.800 cm^{-1} . Sau đó, phần mềm chuyên dụng OMNIC Picta (Thermo Scientific, Madison, Mỹ) sẽ hỗ trợ cho quét, ghi phổ và đo kích thước các hạt MPs xuất hiện trong vùng mẫu trên toàn bộ khay vàng.

Các thông số thu được bao gồm: kích thước (chiều dài, chiều rộng), định danh chủng loại polymer của từng MPs với độ tương đồng (% matching) khi so sánh với thư viện quang phổ hồng ngoại cho các cấu trúc hóa học của polymer như: HR Aldrich μ -FTIR Collection Edition II, HR Polymer Additives và Plasticizers; Hummel Polymer và Additives. Phổ μ -FTIR của tất cả các MPs được ghi lại trong dải phổ từ 4000 đến 650 cm^{-1} với thời gian thu thập là 3 giây và 16 lần quét đồng thời cho mỗi phép đo. Độ phân giải quang phổ là 8 cm^{-1} và kích thước khẩu độ nằm trong khoảng từ $50 \times 50 \mu\text{m}$ đến $150 \times 150 \mu\text{m}$ tùy thuộc vào kích thước của MPs. Dữ liệu thu được cho phép luận án xác định chính xác mật độ MPs trong mỗi mẫu dựa trên tên thành phần đã xác định và độ tương đồng (%) bằng cách sử dụng cơ sở dữ liệu thư viện quang phổ. Các thành phần có độ tương đồng $\geq 75\%$ được coi là chấp nhận được [135][136].

Hình dạng của MPs được xác định bởi chiều dài (L) và chiều rộng (W) (μm) của chúng. Cụ thể, ba dạng MPs chính là hạt ($L = W = 0$), sợi ($L: W < 2$) và mảnh ($L: W \geq 2$) [137][125]. Kích thước của MPs được nhóm lại với các kích thước khác nhau: từ 1 đến 50 μm ; 51 đến 150 μm ; 151 đến 300 μm ; 301 đến 500 μm ; nhóm cuối cùng bao gồm MPs có kích thước $> 500 \mu\text{m}$ [125][137]. Hơn nữa, hình ảnh MPs được chụp ảnh bằng kính soi nổi (Kính soi nổi Leica LED3000 SLI, Đức).

Phương pháp này có thể xác định được các MPs có kích thước vài micromet mà không phá hủy mẫu.

b. Xác định nồng độ các hợp chất (BPA, PAEs và BPDEs) tích tụ trong vệt xanh và trầm tích

** Quy trình phân tích:*

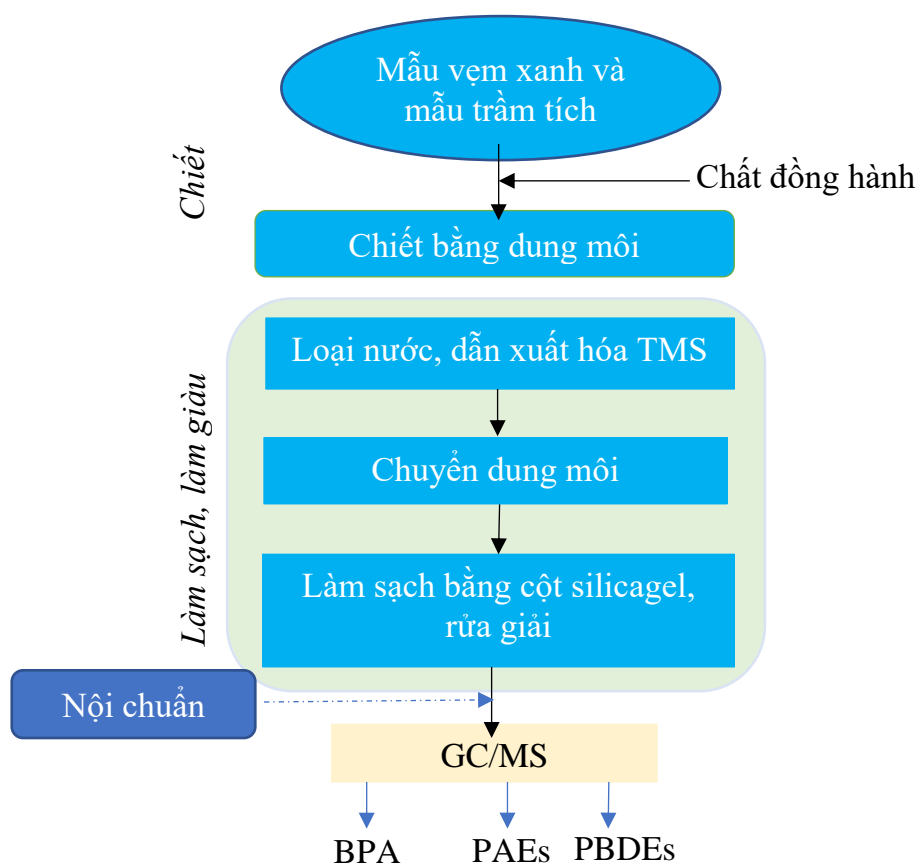
Quy trình phân tích BPA, PAEs và BPDEs được áp dụng trong nghiên cứu này được tham khảo phương pháp chiết xuất tiêu chuẩn US.EPA Method 3540C [138] và làm sạch tiêu chuẩn US.EPA Method 3630C [139] (Hình 2.11).

** Quy trình chuẩn bị mẫu:*

➤ Mẫu trầm tích:

- Trộn đều 1 kg/điểm trầm tích cho vào hộp phơi mẫu và phơi khô tự nhiên.

- Nghiền và lọc qua màng lọc 0,5 mm.
- Mẫu vẹm xanh:
 - Lấy 10 cá thể vẹm xanh/điểm đưa ra rã đông tự nhiên đến nhiệt độ phòng.
 - Xử lý sơ bộ mẫu vẹm xanh: Lấy phần thân mềm trong mẫu vẹm xanh bằng cách dùng lưỡi dao mổ loại nhỏ lách qua 2 mép và ấn vào phần cơ hai bên mép vỏ cứng, phần vỏ sẽ tự tách ra và dùng panh inox kẹp để lấy phần thân mềm ra khỏi vỏ.
 - Mẫu mô mềm được xay nhỏ và lấy toàn bộ ra hộp bảo quản, tráng thiết bị xay mẫu bằng hỗn hợp dung môi chiết. Đưa mẫu vào thiết bị đông khô làm bay hơi hỗn hợp dung môi.



Hình 2.11. Quy trình phân tích các chất BPA, PAEs và BPDEs

* Quy trình chiết mẫu:

- Lấy 100 ± 10 mg mẫu trầm tích và 200 ± 10 mg mẫu vẹm xanh cho vào thimble, thêm vào đó chất chuẩn đồng hành (100 μ L chuẩn đồng hành có nồng độ 1 ppm). Sử dụng bông thủy tinh để chặn phía trên thimble tránh mẫu bị nổi lên và rơi ra ngoài thimble.
- Lấy 350 mL dung dịch acetone/nhexane tỉ lệ 1/1 (v/v) cho vào bình chiết và lắp lên hệ thiết bị chiết soxhlet. Chiết trong vòng 18 giờ với tốc độ 4 - 6 chu kỳ trong vòng 60 phút.
- Sau khi chiết xong thu lấy dịch chiết, lọc qua phễu lọc thủy tinh và Na_2SO_4 .

Dung dịch sau lọc được cô đặc về 5 mL bằng thiết bị cất quay chân không.

* *Quy trình làm sạch mẫu:*

- Lắp cột làm sạch bằng silicagel/than hoạt tính (90/10 m/m), hoạt hóa cột bằng dung môi Dichlometan/n-Hexane (1/3 v/v).

- Cho dịch chiết đã cô đặc vào cột và sử dụng 60 mL dung môi Dichlometan/n-Hexane (1/3 v/v) để rửa giải.

- Dung dịch thu được chuyển dung môi sang toluene và cô đặc về 1 mL, thêm 10 µl chất nội chuẩn có nồng độ 10 ppm.

* *Quy trình phân tích trên thiết bị GC-MS:*

➤ Chương trình thiết bị GC-MS:

- Khối lượng: 35-500 amu.

- Thời gian quét: # 1 giây/quét.

- Nhiệt độ ban đầu: 60 EC, giữ trong 2 phút.

- Chương trình nhiệt độ: 60 - 320 EC ở mức 6 EC/phút.

- Nhiệt độ cuối cùng: 320 EC, giữ cho đến 10 phút.

- Nhiệt độ đầu phun: 280 EC.

- Nhiệt độ đường truyền: 280 EC.

- Nhiệt độ nguồn: Theo thông số kỹ thuật của nhà sản xuất.

- Đầu phun (injector): Grob-type.

- Thể tích tiêm (injection volume): 1 µL.

- Khí mang (carrier gas): 50 cm/giây (Hydro) hoặc 30 cm/giây (Heli).

- Bẫy Ion (ion trap only): Đặt điều chế theo trục, nhiệt độ đa tạp, và dòng phát thải theo khuyến nghị của nhà sản xuất.

➤ Hiệu chuẩn ban đầu trước khi phân tích: Công đoạn hiệu chỉnh (Tune) được thực hiện trước khi phân tích với các thông số như Bảng 2.5.

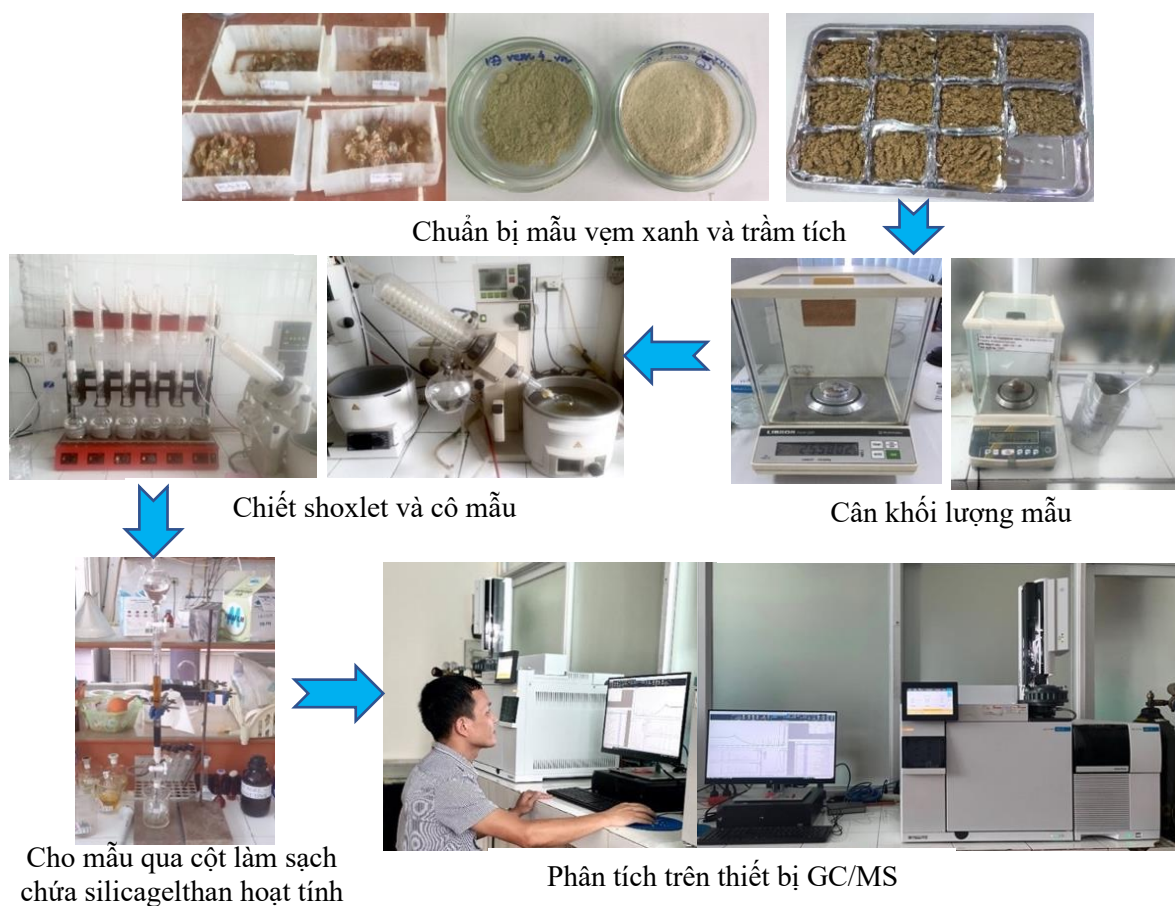
Bảng 2.5. Bảng thông số hiệu chỉnh (Tune)

Khối lượng	Tiêu chí về tỷ lệ của ion
51	30 - 60% của khối lượng 198
68	< 2% của khối lượng 69
70	< 2% của khối lượng 69
127	40 - 60% của khối lượng 198
197	<1% của khối lượng 198
198	Đỉnh cơ sở, tỷ lệ tương đối 100%

Khối lượng	Tiêu chí về tỷ lệ của ion
199	5 - 9% của khối lượng 198
275	10 - 30% của khối lượng 198
365	> 1% của khối lượng 198
441	Hiện diện nhưng ít hơn khối lượng 443
442	> 40% của khối lượng 198
443	17 - 23% của khối lượng 442

- Hệ thống GC/MS phải được hiệu chuẩn bằng decaflurotriphenylphosphine (DFTPP) thông qua một đơn vị hiệu chuẩn thứ 3.

Sơ đồ hình ảnh thực tế các bước phân tích được thể hiện tại Hình 2.12. Các bước chuẩn bị mẫu và xác định BPA, PBEs và PBDEs trong mẫu vẹm xanh và trầm tích bằng hình ảnh thực tế được chỉ ra tại Hình 2.12 tại phòng thí nghiệm của Viện Khoa học công nghệ Năng lượng và Môi trường.



Hình 2.12. Sơ đồ hình ảnh thực tế các bước phân tích các chất BPA, PBEs và PBDEs trong vẹm xanh và trầm tích

2.4.3. Kiểm soát chất lượng và đảm bảo chất lượng

a. Kiểm soát và đảm bảo chất lượng trong phân tích MPs

Để tránh ô nhiễm MPs trong quá trình xử lý và phân tích mẫu, các biện pháp phổ biến như rửa dụng cụ thủy tinh, đeo găng tay phòng thí nghiệm bằng cotton và nitrile, dung dịch lọc, dung dịch ethanol 70% thường được sử dụng để làm sạch khu vực làm việc. Quá trình nhận dạng MPs được thực hiện trong phòng thí nghiệm kín và kính hiển vi nổi được phủ một tấm kính [125]. Giữa quá trình xác minh các hạt, bề mặt tinh thể Ge được lau bằng giấy không bụi. Nước cất và các dung dịch hóa chất được lọc qua giấy lọc 0,22 μm (MCE, Membrane Solutions, USA) trước khi sử dụng.

MPs trong không khí trong phòng thí nghiệm được đánh giá bằng cách đặt giấy lọc thủy tinh (loại dùng để lọc chân không, GF/F 0,7 μm , Whatman, UK) vào đĩa petri mở. Thao tác này được thực hiện song song với quá trình phân tích MPs trong mẫu trầm tích và nước biển. Sau đó, giấy lọc chứa MPs có thể có trong không khí được xác định giống như các mẫu phân tích khác bằng cách xác định dưới kính hiển vi nổi và μ -FTIR. Qua phân tích, không có ô nhiễm MPs trong không khí trong phòng thí nghiệm.

Hiệu quả của quá trình phân hủy mẫu (D) được đánh giá bằng cách xác định mật độ mẫu chưa phân hủy hoặc còn lại rất ít (nhỏ hơn 5%) bị giữ lại trên giấy lọc (nếu có) theo công thức (1)[140]. Hiệu suất phân hủy mẫu được xem là đảm bảo khi $D \geq 95\%$:

$$D(\%) = \frac{W_m - (W_1 - W_0)}{W_m} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó: W_m là khối lượng mẫu đem đi phân hủy; W_0 là khối lượng của giấy lọc đã sấy khô trước khi lọc; W_1 là khối lượng của giấy lọc đã sấy khô sau khi lọc.

Kết quả nghiên cứu thu được với giá trị $D = 95,66\%$. Kết quả này tương tự với nghiên cứu của Karami và cs, ($D > 95\%$) [141]. Hơn nữa, nghiên cứu của Wang và cs., đã chứng minh phương pháp sử dụng kết hợp H_2O_2 30% và KOH 10% ở nhiệt độ nhỏ hơn 65°C không gây thiệt hại đáng kể đến cấu trúc và chất lượng của hầu hết các polymer [142].

Để đánh giá hiệu quả thu hồi của quy trình phân tích trong nghiên cứu này, Luận án tiến hành thử nghiệm trên 05 mẫu vẹm xanh được chọn ngẫu nhiên và làm giàu với số lượng 20 hạt/mẫu của các loại nhựa nguyên sinh khác nhau bao gồm PE và PVC với kích thước 1 mm (Sigma - Aldrich, Mỹ). Số lượng các hạt được phát hiện sau khi phân tích được sử dụng để tính % độ thu hồi của MPs theo công thức (2):

$$R(\%) = \frac{N_a}{N_i} \times 100 \quad (2)$$

Trong đó: N_a là số lượng hạt MPs thu hồi được; N_i là tổng số lượng hạt MPs bổ sung vào mẫu vẹm xanh ban đầu.

Kết quả thu được với hiệu suất thu hồi PE và PVC lần lượt là $95,0 \pm 3,5\%$ và $93,0 \pm 5,7\%$ phù hợp với khoảng tỷ lệ thu hồi MPs bằng phương pháp phân tích với KOH và H_2O_2 như trong nghiên cứu của Munno và cs., [143].

Từ tất cả những dữ liệu vừa nêu trên có thể thấy được quy trình phân tích sử dụng trong nghiên cứu là hoàn toàn phù hợp.

b. Kiểm soát và đảm bảo chất lượng trong phân tích hóa chất (BPA, PAEs và PBDEs) trong vệt xanh và trầm tích

- *Giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ) của BPA, PAEs và PBDEs trên GC-MS:*

Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của thiết bị đối với các hợp chất BPA, PAEs và PBDEs được xác định là lượng chất nhỏ nhất của các chất phân tích khi bơm vào máy để thu được tín hiệu pic trên tín hiệu nền (S/N) bằng 3. Giá trị LOD và LOQ được xác định theo công thức (3) và (4) sau:

$$LOD = \frac{3 \times C_{min}}{S/N} \quad (3)$$

$$LOQ = 3,33 \times LOD \quad (4)$$

Trong đó: S là chiều cao pic của chất phân tích, N là tín hiệu nhiễu nền

Nồng độ BPA, PAEs và PBDEs được pha giảm dần từ 20 $\mu\text{g/L}$ về 1 $\mu\text{g/L}$. Bơm các dung dịch đó lên máy GC-MS với thể tích bơm 1 μL ở chế độ bơm không chia dòng cùng các điều kiện chạy máy đã được tối ưu hóa cho phân tích BPA, PAEs và PBDEs đến khi nồng độ thấp nhất mà tại đó cho giá trị S/N bằng 3 thì lấy giá trị nồng độ đó nhân với thể tích mẫu bơm 1 μL để nhận được giá trị LOD.

Giới hạn phát hiện (LOD) của thiết bị sắc ký GC-MS đối với các hợp chất BPA, PAEs khoảng 0,03 $\mu\text{g/L}$ và PBDEs phân tích trong khoảng 0,06 $\mu\text{g/L}$. Giới hạn định lượng (LOQ) của thiết bị GC-MS đối với các hợp chất BPA, PAEs và PBDEs phân tích trong khoảng 0,1 $\mu\text{g/L}$ và 0,2 $\mu\text{g/L}$.

Nhìn chung, các giá trị LOD và LOQ khá nhỏ, đáp ứng yêu cầu định lượng các hợp chất BPA, PAEs và PBDEs trong các mẫu vệt xanh và trầm tích.

- *Đường chuẩn và khoảng tuyến tính của BPA, PAEs và PBDEs trên GC-MS:*

Các dung dịch chuẩn của BPA, PAEs và PBDEs được pha từ nồng độ 10 $\mu\text{g/L}$ đến 200 $\mu\text{g/L}$ với nồng độ chất nội chuẩn (IS) là 100 $\mu\text{g/L}$ và nồng độ các chất chuẩn đồng hành là 100 $\mu\text{g/L}$.

Các đường chuẩn được lập trên phần mềm của thiết bị GC-MS có phương trình chuẩn có dạng “ $y = ax + b$ ” được xác nhận thông qua hệ số tương quan (R^2). Yêu cầu: $0,99 \leq R^2 \leq 1$.

Kết quả nghiên cứu thể hiện các đường chuẩn của BPA, PAEs và PBDEs đều có độ tuyến tính cao với hệ số tương quan (R^2) lớn hơn 0,99.

- *Độ ổn định của tín hiệu phân tích các chất BPA, PAEs và PBDEs trên GC-MS:*

Xác định độ ổn định của tín hiệu phân tích bằng cách tiến hành bơm lặp lại 6 lần bơm lặp lại các dung dịch chuẩn BPA, PAEs và PBDEs nồng độ thấp 10 $\mu\text{g/L}$ và ở nồng độ cao 100 $\mu\text{g/L}$ trên thiết bị phân tích GC-MS với các điều kiện phân tích mẫu đã lựa chọn. Từ diện tích pic thu được ở trên, tính độ lệch chuẩn tương đối của các tín hiệu pic sắc ký. Kết quả đánh giá độ lệch chuẩn tương đối RSD (%) của tín hiệu pic với độ lệch chuẩn tương đối của diện tích pic sắc ký của BPA, 13 cấu tử PAEs và 5 cấu tử PBDEs sau 6 lần bơm lặp lại ở các mức nồng độ thấp và cao ở trên thấp hơn ngưỡng 10% so với giới hạn cho phép của RSD(%) theo AOAC và EPA 1614c ở các mức nồng độ khảo sát bằng thiết bị GC-MS sử dụng để nghiên cứu.

Trong nghiên cứu này, thiết bị được hiệu chuẩn với BPA, PAEs và PBDEs ở các thông số 5, 10, 25, 50, 100, 200 $\mu\text{g/L}$ và hệ số tương quan của đường chuẩn $R^2 > 0,99$. Tỷ lệ thu hồi của BPA, 13 cấu tử PAEs và 5 cấu tử PBDEs trong mẫu vẹm từ 83,42 - 111,12%. Đối với các mẫu trầm tích, độ thu hồi của BPA, 13 cấu tử PAEs và 5 cấu tử PBDEs dao động từ 73,38 - 137,28%. Được tính bằng độ lệch chuẩn tương đối RSD(%) của từng BPA, PAEs và PBDEs ở mức nồng độ thấp hơn 10%

2.4.4. Phương pháp tính toán và xử lý số liệu

a. Tính toán số liệu

* *Tính toán nồng độ và phân bố MPs:* Mật độ MPs được biểu thị bằng số lượng MPs trên mỗi cá thể (C_i) và số lượng MPs trên 1 gam trọng lượng thịt ướt (C_w) tương tự như nghiên cứu của Ding và cs., [136] theo công thức (5) và (6):

$$C_i = \frac{MPs_i}{n_i} \quad (\text{MPs/cá thể}) \quad (5)$$

$$C_w = \frac{MPs_i}{W_i} \quad (\text{MPs/gam}) \quad (6)$$

Trong đó: MPs_i là số lượng MPs của các cá thể vẹm xanh ở mỗi vị trí lấy mẫu; n_i là số cá thể vẹm xanh ở mỗi vị trí lấy mẫu; W_i là trọng lượng thịt ướt của các cá thể vẹm xanh ở mỗi vị trí lấy mẫu (g).

- Tính toán tỷ lệ phần trăm theo phân bố kích thước, hình dạng, thành phần hóa học polymer của MPs trong mỗi mẫu phân tích theo công thức (7):

$$T\% = \text{MPs}_i / \sum \text{MPs} \quad (7)$$

Trong đó: MPs_i là số lượng MPs phân bố theo mỗi kích thước, hình dạng, thành phần hóa học polymer của MPs trong mỗi mẫu nghiên cứu (MPs); $\sum \text{MPs}$ là tổng số MPs có trong mỗi mẫu phân tích.

* *Phương pháp tính tỷ lệ nồng độ sinh học và hệ số tích tụ trầm tích sinh học*

- *Tỷ lệ nồng độ sinh học (Bioconcentration Ratio - BCR):* là tỷ lệ nồng độ của một chất trong sinh vật sống so với nồng độ của chất đó trong môi trường nước. BCR là giá trị định lượng về khả năng tích tụ sinh học của quần thể sinh vật. BCR đo được là cơ sở để đánh giá nguy cơ tác động bất lợi của các chất độc hại đối với quần thể sinh vật cụ thể. BCR được tính bằng cách sử dụng công thức (8) [144]:

$$\text{BCR} = \frac{C_o}{C_w} \quad (8)$$

Trong đó: C_o là mật độ MPs trung bình trong vẹm xanh (MPs/kg sinh khối); C_w là mật độ MPs trung bình trong nước (MPs/L nước). Khi $\text{BCR} > 1$, tích tụ sinh học được xem xét.

- *Hệ số tích tụ sinh học - trầm tích (Biota sediment accumulation factor - BSAF):* là tỷ lệ giữa nồng độ của một chất trong sinh vật sống và nồng độ của chất đó trong trầm tích bề mặt. BSAF cho từng phần tử trong mẫu được tính theo công thức (9) [144]:

$$\text{BSAF} = \frac{C_o}{C_s} \quad (9)$$

Trong đó: C_o và C_s là nồng độ (mật độ MPs/kg) trung bình của các nguyên tố vi lượng trong vẹm xanh và trong trầm tích. Thông thường, giá trị $\text{BSAF} > 1$ biểu thị sự tích tụ sinh học của nguyên tố vi lượng.

* *Phương pháp đánh giá chỉ số rủi ro của MPs*

- *Chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs:* Để so sánh sự khác biệt về không gian của ô nhiễm MPs, luận án đề xuất sử dụng chỉ số tải lượng ô nhiễm (PLI- Pollution Load Index) cho nghiên cứu này. PLI được xem là thông số cơ sở để theo dõi mức độ ô nhiễm giữa các khu vực khác nhau. PLI được tính toán dựa theo công thức (10) và (11) sau:

$$CF_i = C_i / C_o \quad (10)$$

$$PLI = \sqrt{CF_i} \quad (11)$$

Trong đó: CF_i : là thương số giữa mật độ MPs trong mẫu (C_i) trên giá trị mật độ nhỏ nhất (C_o). Đối với mẫu động vật hai mảnh vỏ, $C_o = 0,04$ MPs/gam, được định nghĩa là lượng MPs dồi dào trung bình tối thiểu theo tài liệu đã tham chiếu [70]. Trong mẫu nước, $C_o = 0,05$ MPs/L được định nghĩa là mật độ trung bình tối thiểu dựa trên các tài liệu hiện có [101]. Trong mẫu trầm tích, $C_o = 154$ MPs/kg được chọn làm chất thay thế tối ưu [145].

Vì không có tiêu chí phân loại nào cho chỉ số PLI, do đó Luận án sử dụng mức độ rủi ro MPs được đề xuất bởi Xu và cs., với các mức độ và khoảng giá trị PLI như trình bày trong Bảng 2.6.

Bảng 2.6. Tiêu chí mức độ rủi ro cho chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs [101]

Giá trị PLI	<10	10 - 20	20 - 30	>30
Mức độ rủi ro	I	II	III	IV

- Chỉ số rủi ro sinh thái từ thành phần polymer của MPs, dùng điểm số nguy hiểm của polymer từ Lithner et al., [17] và kết quả về thành phần polymer của MPs được sử dụng làm chỉ số để tính toán. Mô hình đánh giá rủi ro được sử dụng bởi các nghiên cứu trước đây [101][146]. Điểm nguy hiểm của polymer (H) được tính theo công thức (12).

$$H = \sum \overline{P_n} \times S_n \quad (12)$$

Trong đó: P_n là giá trị trung bình của tỷ lệ phần trăm các loại polymer của MPs được phát hiện trong các mẫu nghiên cứu; S_n là điểm nguy hiểm đối với hợp chất polymer của MPs và được trình bày trong Bảng 2.8.

Theo kết quả về mức độ rủi ro tính toán được dựa trên công thức (12), Luận án tiến hành phân bậc các nguy cơ rủi ro theo thành phần hóa học polymer của MPs như thể hiện trong Bảng 2.7.

Bảng 2.7. Tiêu chí mức độ rủi ro cho chỉ số rủi ro polymer của MPs [17]

Giá trị H	<10	10 - 100	100 - 1000	1000 - 10000	>10000
Mức độ rủi ro	I	II	III	IV	V

Bảng 2.8. Điểm nguy hiểm cho các polymer của MPs (S_n)[17]

Polymer	Viết tắt	Các ứng dụng chính	Điểm nguy hiểm (S_n)
Cellophane	CP	Túi đóng gói thực phẩm.	-
EVOH EVAL film	EVOH	Màng đóng gói thực phẩm hoặc y tế, bao bì blister, phim chống	-

Polymer	Viết tắt	Các ứng dụng chính	Điểm nguy hiểm (S_n)
		thấm...	
Hight Density Poli Etilen	HDPE	Làm hộp sữa, thùng rác, các loại thớt gia dụng và làm ống dẫn chất lỏng.	11
Low Density Polyethylene	LDPE	Dùng sản xuất bao bì nhựa, túi ni lông, bọc thực phẩm, màng co, đồ chơi...	11
Melamine-formaldehyde cond	MF	Dùng sản xuất đồ gia dụng, bát đĩa, dụng cụ nấu ăn...	882
Melamine-urea-formaldehyde resin	MUF	Bề mặt nhiều lớp trên ván dăm dùng làm tủ, kệ, cửa, mặt bàn và mặt bếp, đồ dùng nhà bếp: bát, thìa soong và khay.	882
Polyamide (Nylon)	PA	Các bộ phận chịu mài mòn, các bộ phận cấu trúc truyền động, các bộ phận máy móc hóa chất; ô tô, dệt may; Bánh răng, vòng bi, máy nhà bếp, lưới và dây đánh cá, chai lọ và giấy bạc; Sợi, bàn chải đánh răng, ống, dây câu, ...	50
Polyethylene	PE	Đồ chơi, chai lọ, ống dẫn, đồ gia dụng, ...	11
Polyethylene Teraphalate	PET	Chai đựng nước; bao bì vi, bao bì thức ăn nhanh, màng nhựa...; sợi dệt may, vải gia dụng và trang trí nội thất, sợi công nghiệp...	4
Phenol resin	PF	Công tắc, ổ cắm, phích cắm điện, và các bộ phận cách điện cao; phanh tàu và mặt ly hợp...	1450
Polypropylene	PP	Nắp chai, hộp đựng sữa chua, ống hút, thiết bị gia dụng....	1
Polystyrene	PS	Hộp xốp, bộ đồ ăn bằng nhựa, hộp đựng thức ăn, cốc dùng một lần, đĩa, dao kéo...	30
Polytetrafluoroethylene	PTFE	Được sử dụng cho lớp phủ chịu	-

Polymer	Viết tắt	Các ứng dụng chính	Điểm nguy hiểm (S _n)
		nhiệt, ma sát thấp hoặc bề mặt chống dính cho chảo rán, máng trượt nước, băng keo của thợ sửa ống nước.	
Polyvinyl alcohol	PVA	Sản xuất giấy, định cỡ sợi dọc dệt, keo dán gỗ, bao bì thực phẩm, kính áp tròng, thuốc nhỏ mắt...	1
Polyvinylidene fluoride	PVDF	Được dùng làm màng lót của các bồn chứa hóa chất, màng lót của các loại bơm hóa chất, bơm màng...	-
Urea-formaldehyde cond	UF	Dùng chế tạo keo ván ép, sơn, chất kết dính, chất làm cứng vải...	750

b. Xử lý số liệu

* *Xử lý số liệu phân tích MPs*: Để phân tích sự khác biệt về mật độ của MPs trong vệt xanh và mối quan hệ có thể có của chúng với vị trí lấy mẫu cũng như sự khác biệt của chúng với trọng lượng ướt và phân bố kích thước MPs, Luận án sử dụng phương pháp phân tích phương sai một yếu tố (Oneway ANOVA). Ngoài ra, phân tích tương quan Pearson đã được thực hiện để kiểm tra mối tương quan giữa sự phong phú của MPs trên mỗi cá thể vệt xanh và trọng lượng gram thịt. Sự khác biệt được coi là có ý nghĩa thống kê khi giá trị pvalue < 0,05.

* *Xử lý số liệu phân tích BPA, PAEs và BPDEs*:

Kết quả tính toán cuối cùng được thực hiện dựa trên nền mẫu tương ứng với các công thức cho từng loại nền dựa trên thể tích hoặc khối lượng mẫu ban đầu theo công thức (13):

$$\text{Nồng độ} \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}} = \frac{X_s \times V_t \times D}{V_i \times W_s} \quad (13)$$

Trong đó: X_s là nồng độ đo được trên thiết bị (μg/L); V_t là Thể tích định mức cuối (thể tích cô đặc) (L); D là hệ số pha loãng; V_i là Thể tích mẫu được tiêm vào thiết bị (Thể tích mẫu và chuẩn phải giống nhau và thường là 1)(μL); W_s là Khối lượng mẫu ban đầu được sử dụng (kg).

Tất cả số liệu thu được trong quá trình thực hiện nghiên cứu này đều được tính

toán bởi các hàm trong phần mềm Microsoft Excel như: sử dụng phần bổ trợ Analysis Toolpak để xử lý các tham số như tương quan, phương sai; giá trị trung bình (Average); độ lệch chuẩn (STDEV) để phân tích số liệu. Biểu đồ mật độ MPs và nồng độ các chất BPA, PAEs và PBDEs được vẽ bằng phần mềm ArcGIS 10.8 do ESRI phát triển.

Mô hình hồi qui tuyến tính đơn biến dùng để xem xét mối quan hệ tuyến tính giữa biến phụ thuộc y (biến kết cục) và biến độc lập x (biến dự đoán). Phương trình tuyến tính (đường thẳng) đơn biến có dạng: $y = \alpha + \beta x_i + \varepsilon_i$ (14)

Trong đó: α là điểm cắt trên trục tung, β là độ dốc (trong thống kê gọi là hệ số hồi qui) và ε là phần dư.

Phân tích phương sai một chiều (ANOVA) đối với phân phối chuẩn và kiểm định không tham số (K mẫu độc lập) đối với phân phối bất thường, sau đó là kiểm định Kruskal -Wallis H (K) được sử dụng để kiểm định tầm quan trọng của mối liên hệ giữa các biến. Hệ số tương quan Pearson (phân phối bình thường) và Spearman (phân phối bất thường) được áp dụng để đánh giá mức độ phù hợp và ý nghĩa của mối tương quan. Mức ý nghĩa được đặt ở mức 0,05.

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc tính MPs tích tụ trong vẹm xanh, nước biển và trầm tích

3.1.1. Xác định mật độ MPs

Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng MPs đã xuất hiện trong toàn bộ số mẫu vẹm xanh, môi trường nước biển và trầm tích tại 10 địa điểm lấy mẫu. Sự xuất hiện của MPs không nằm ngoài dự đoán của tác giả, vì các nghiên cứu trước đây cũng đã chỉ ra rằng tại các địa điểm có sự tương đồng về không gian như trong nghiên cứu trên, có xuất hiện các chất ô nhiễm là khó tránh khỏi [81][95][129]. Sự phân bố mật độ MPs trong các mẫu vẹm xanh được xác định trên cá thể và được tính theo trọng lượng ướt (w.w), mẫu nước biển được tính theo lít (L) và mẫu trầm tích được tính theo trọng lượng khô (d.w), toàn bộ kết quả của nội dung nghiên cứu này được tổng hợp chi tiết trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Mật độ MPs trung bình tích tụ trong vẹm xanh, nước biển và trầm tích

Địa điểm lấy mẫu	Vẹm xanh (n = 8)		Nước biển (n = 3; MPs/L)	Trầm tích (n = 3; MPs/kg d.w)
	MPs/cá thể	MPs/g w.w		
QN1	21,63 ± 20,13	3,20 ± 2,30	60,00 ± 8,19	4.900,00 ± 200,00
QN2	25,00 ± 21,00	3,67 ± 2,46	120,00 ± 5,78	3.800,00 ± 346,41
QN3	14,38 ± 5,60	3,09 ± 1,23	43,33 ± 3,34	6.200,00 ± 360,56
QN4	34,75 ± 28,03	5,43 ± 4,21	53,33 ± 4,67	7.600,00 ± 655,74
QN5	25,75 ± 9,91	4,53 ± 1,72	93,33 ± 6,65	6.100,00 ± 529,15
QN6	22,13 ± 12,03	2,14 ± 1,70	63,33 ± 4,16	3.700,00 ± 173,21
QN7	23,63 ± 11,55	1,10 ± 0,53	146,67 ± 4,41	5.000,00 ± 556,78
QN8	15,75 ± 14,07	4,39 ± 6,15	103,33 ± 6,11	6.500,00 ± 435,89
QN9	22,50 ± 13,85	4,04 ± 2,47	100,00 ± 4,50	2.500,00 ± 300,00
QN10	17,13 ± 11,17	2,49 ± 1,54	96,67 ± 7,64	1.700,00 ± 264,58
Trung bình	22,26 ± 16,05	3,41 ± 2,97	88,00 ± 32,55	4.800,00 ± 1.872,02

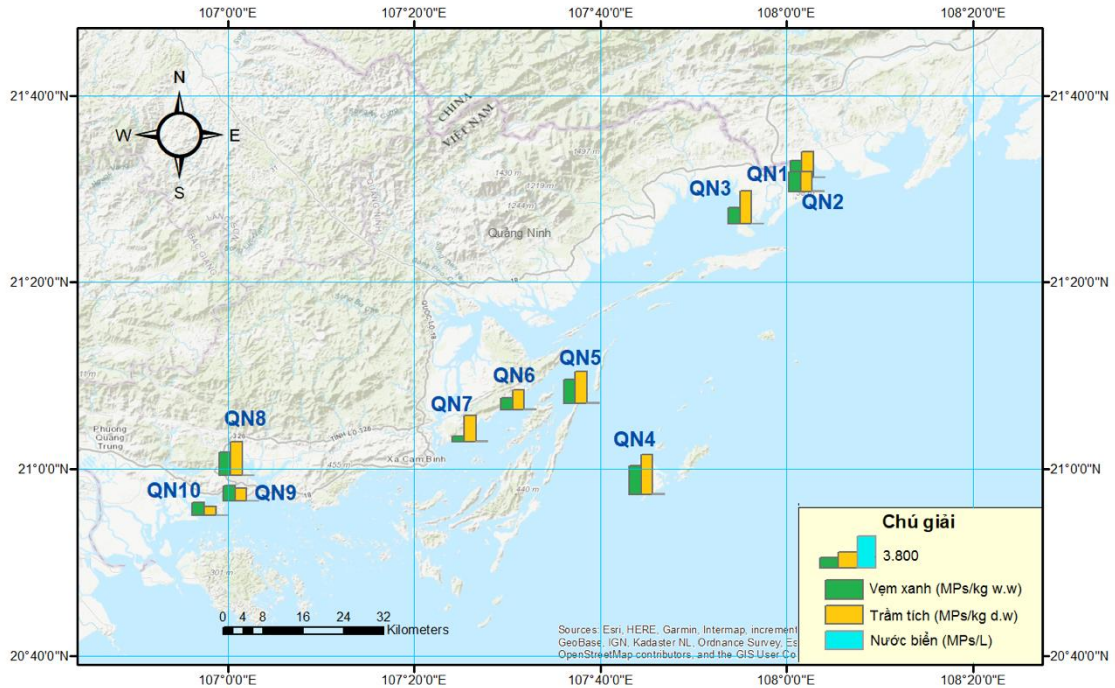
Các số liệu thu được sau quá trình xác định MPs tích tụ trong các cá thể vẹm xanh tại 10 điểm lấy mẫu đã xác định rõ mật độ MPs trong các mẫu vẹm xanh dao động từ 4 đến 78 MPs/cá thể, giá trị trung bình là $22,26 \pm 16,05$ MPs/cá thể. Về trọng lượng mô, mật độ MPs cũng có sự dao động rất lớn từ 0,37 đến 18,24 MPs/g w.w, giá trị trung bình là $3,41 \pm 2,97$ MPs/g w.w được thể hiện chi tiết tại Phụ lục 2. Điểm đáng chú ý trong nghiên cứu này đã chỉ ra mật độ MPs được ghi nhận ở mức cao nhất nhất tại vị trí QN4 ($34,75 \pm 28,03$ MPs/cá thể và $5,43 \pm 4,21$ MPs/g w.w) đây chính là vị trí lấy mẫu

tại khu vực bãi biển du lịch nổi tiếng của đảo Cô Tô, tỉnh Quảng Ninh. Theo số liệu thống kê đã báo cáo vào mùa du lịch, huyện đảo Cô Tô đón hơn 2.880 lượt khách, lượng rác thải phát sinh lên tới 33 tấn/ngày, trong đó rác được thu gom được ở bãi biển khoảng 26 tấn/ngày [147]. Lượng rác thải các tháng còn lại trong năm trên địa bàn toàn huyện vào khoảng 12-15 tấn/ngày (theo thống kê năm 2022) [147]. Trong khi đó, mật độ MPs thấp nhất được ghi nhận ở từng cá thể và mô mềm nằm trong các mẫu được thu thập tại điểm QN3 ($14,38 \pm 5,60$ MPs/cá thể) và QN7 ($1,10 \pm 0,53$ MPs/g w.w). Nhận định giá trị này thường mang tính thời điểm vì mẫu lấy tại vị trí sẽ tùy thuộc vào nhiều yếu tố như chế độ dòng chảy, điều kiện địa hình, mức độ xả thải, điều kiện khai thác, thời gian sinh trưởng của cá thể sẽ dẫn tới kết quả có sự khác nhau.

Trên thực tế nhiều điểm xả thải khi hợp dòng và bị pha loãng nhiều lần thì nồng độ hay mật độ chất ô nhiễm sẽ giảm đi rất nhiều. Ngoài ra, ở những nơi mức độ khai thác hải sản để sử dụng làm thức ăn cho con người càng cao thì mức độ sinh khối sẽ càng thấp, mà tuổi của các cá thể vẹm vạnh có thời gian sinh trưởng khác nhau thì mức độ tích tụ sẽ khác nhau. Từ đó có thể thấy số lượng MPs trong các cá thể vẹm xanh thu được tại hai điểm QN3 và QN7 có mức độ tích tụ nhỏ hơn so với các điểm còn lại là mức độ phản ánh thực tế khác quan (Hình 3.1).

Kết quả phân tích MPs trong mẫu nước biển lại thể hiện một mô hình khác so với các mẫu trầm tích và vẹm xanh. Giá trị MPs dao động từ 43,33 đến 146,67 MPs/L, QN7 ($146,67 \pm 4,41$ MPs/L) là điểm có mật độ MPs trong nước biển cao nhất, trong khi QN3 ($43,33 \pm 3,34$ MPs/L) có mật độ MPs là thấp nhất. Kết quả phân tích MPs trong các mẫu trầm tích thể hiện mật độ MPs tích tụ trong trầm tích ở 10 địa điểm có mức độ dao động từ 1700 đến 7600 MPs/kg d.w. Thực tế ghi nhận MPs trong mẫu trầm tích thu được tại điểm QN4 có mật độ MPs cao nhất (7600 MPs/kg) tại khu vực bãi tắm du lịch đảo Cô Tô giá trị này phản ánh đúng mức tương quan khi kết quả nghiên cứu mật độ MPs tích tụ đối với mẫu vẹm xanh. Điểm đáng chú ý trong nghiên cứu này là đã chỉ ra MPs trong mẫu trầm tích bãi biển thu thập tại phường Tuần Châu (QN10: $1700,00 \pm 264,58$ MPs/) có mật độ MPs thấp nhất so với các địa điểm khác. Điều này chứng minh khu vực bãi biển đảo Tuần Châu là khu du lịch đóng, mức độ lán biển gần đây có sự gia tăng rất nhiều, bên cạnh đó thực tế hoạt động du lịch ảnh hưởng bởi dịch Covid 19 là rõ rệt nên sự ảnh hưởng của chất thải tới khu vực này là không lớn và đã phản ánh trong kết quả thu được về mật độ MPs là phù hợp với thực tế. Để mô phỏng các kết quả thu được rõ

hơn, tác giả thể hiện thêm trên biểu đồ tại Hình 3.1.

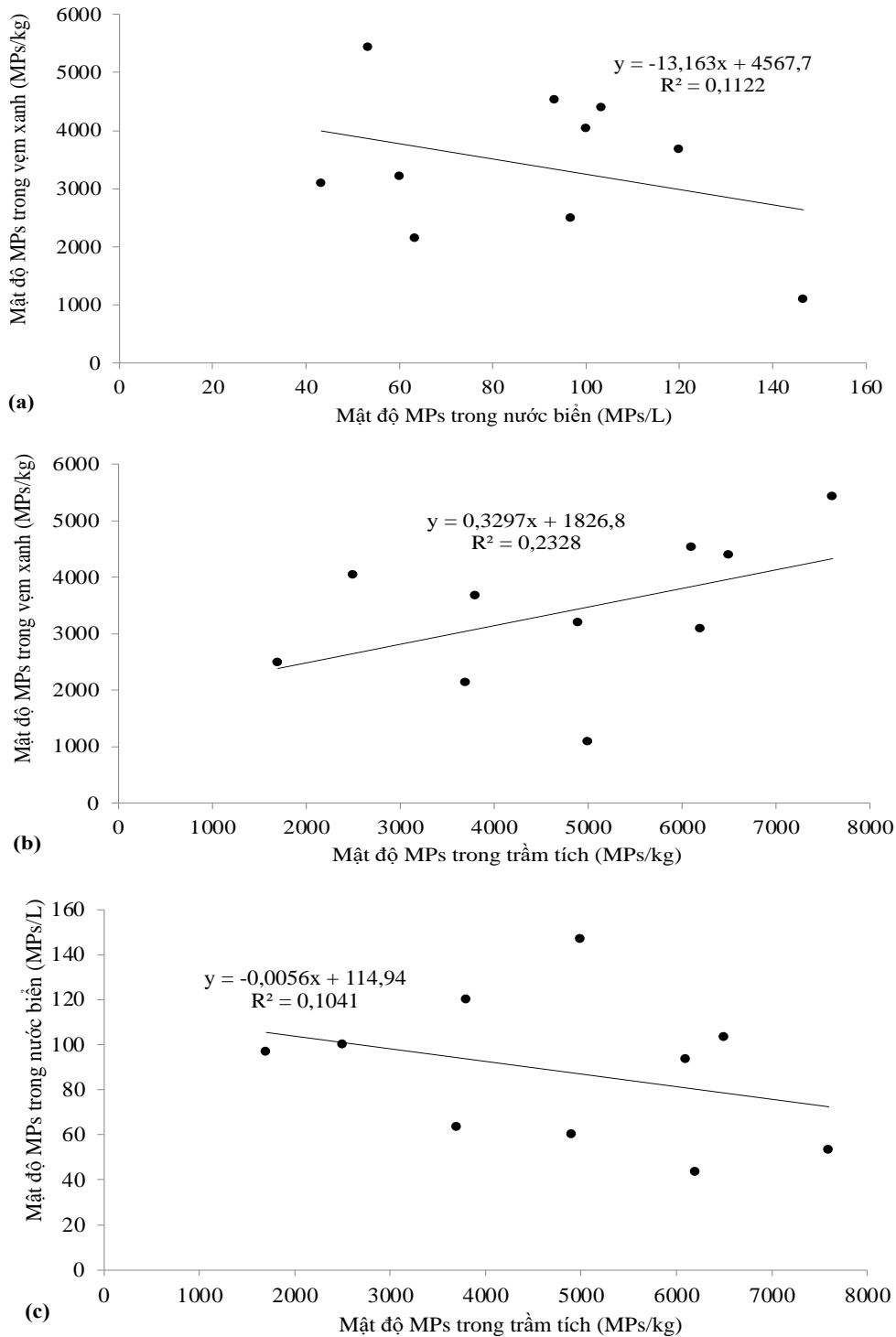


Hình 3.1. Mật độ MPs tích tụ trong vẹm xanh, nước biển và trầm tích vùng biển Quảng Ninh

Khi phân tích phương sai hai chiều cho kết quả không có sự khác biệt về mật độ MPs trong các mẫu trầm tích và nước biển giữa các địa điểm nghiên cứu này (p value = 0,513). Tương tự, kết quả tính toán tương quan Pearson và tương quan tuyến tính đã xác định có mối tương quan thấp hoặc tương quan nghịch giữa mật độ MPs trong nước và trầm tích ($r = -0,3227$, $p > 0,05$; $a = -0,0056$, $R^2 = 0,1041$) (Hình 3.2c) cũng như giữa vẹm xanh và nước ($r = -0,3350$, $p > 0,05$; $a = -13,163$, $R^2 = 0,1122$) (Hình 3.2a) trong khi mối tương quan được quan sát ở mức trung bình giữa mật độ MPs trong trầm tích và vẹm xanh ($r = 0,4825$, $p > 0,05$; $a = 0,3297$, $R^2 = 0,2328$) (Hình 3.2b).

Kết quả phân tích MPs trong nghiên cứu này một lần nữa chứng minh rằng các đặc điểm của mẫu nước phụ thuộc vào thời điểm lấy mẫu, chế độ dòng chảy và thủy triều tại các vị trí thu mẫu. Do đó, mức độ ô nhiễm MPs trong mẫu nước thường có sự biến động, chỉ có thể phản ánh chính xác khi lấy mẫu với tần suất nhiều lần trong ngày, trong tuần hoặc tại các thủy vực có tính chất tĩnh.

Một lần nữa kết quả phân tích MPs trong nghiên cứu này đã chứng minh cho vấn đề đó là đối với mẫu nước thường có tính chất phụ thuộc vào thời điểm lấy mẫu và chế độ dòng chảy cũng như thủy triều tại các vị trí được lấy mẫu. Vì thế các kết quả sẽ phản ánh mức độ tăng giảm khác nhau, mức độ này chỉ ổn định khi được lấy mẫu với tần suất nhiều lần trong ngày, trong tuần hay trong một thủy vực tĩnh.

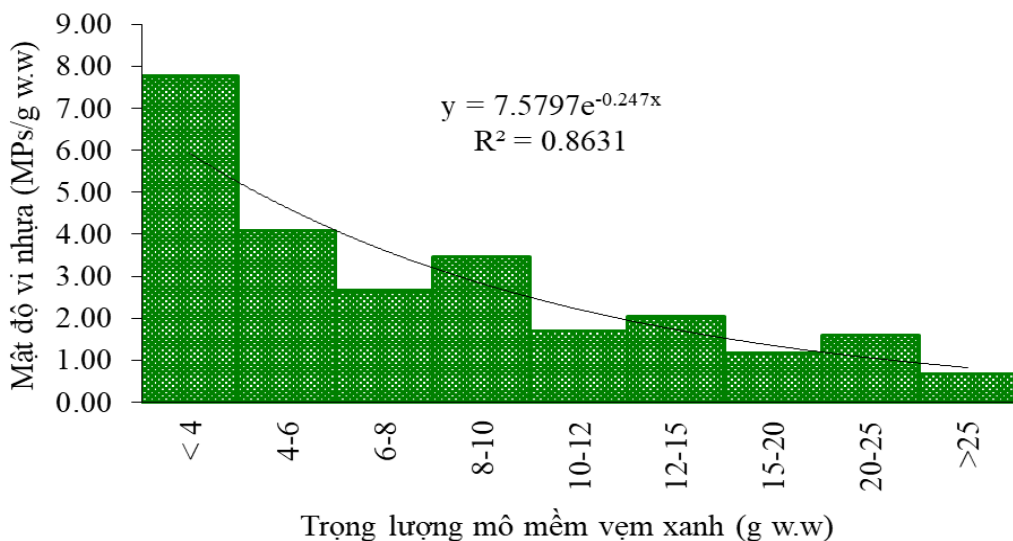


Hình 3.2. Mối tương quan tuyến tính giữa giữa MPs tích tụ trong vẹm xanh với nước biển (a), vẹm xanh với trầm tích (b) và nước biển với trầm tích (c)

Khi so sánh với kết quả trong nghiên cứu của Li và cs., đối với 100% mẫu vẹm (*Mytilus edulis*) và nước biển có chứa MPs, kết quả cũng thể hiện không có mối liên quan giữa lượng MPs trong mô vẹm và nước biển ($R^2 = 0,000$) [47]. Nghiên cứu của Robin và cs., cho kết quả mối quan hệ tuyến tính có ý nghĩa giữa mật độ MPs trong trầm tích bãi biển và vùng nước ven biển lân cận ($R^2 = 0,72$, $p < 0,001$) [148]. Trong khi đó, nghiên cứu của Xu và cs., với kết quả tính tương quan Pearson ($r = -0,232$) thể hiện

không có mối tương quan giữa mật độ MPs trong trầm tích và động vật hai mảnh vỏ [149]. Wu và cs., cho rằng mức độ tích tụ khác nhau của MPs có thể tùy thuộc vào mức độ ô nhiễm MPs trong môi trường biển [150].

Đối với mẫu vẹm xanh được thu thập tại 10 vị trí lấy có có kích thước và trọng lượng cơ thể như chiều dài, chiều rộng và trọng lượng mô mềm của vẹm xanh lần lượt là: 4,80 - 13,50 cm (Trung bình: $8,48 \pm 1,56$ cm); 2,60 - 5,90 cm (Trung bình: $3,81 \pm 0,66$ cm) và 2,37 - 35,56 g w.w (Trung bình: $8,45 \pm 6,14$ g w.w). Các kết quả này được biểu thị tại Hình 3.3.



Hình 3.3. Phân bố MPs theo trọng lượng mô mềm của vẹm xanh

Kết quả tính toán phương sai một chiều đã xác định không có sự khác biệt về mật độ MPs trong vẹm xanh tại các vị trí lấy mẫu, theo trọng lượng mô mềm ($p_{\text{value}} = 0,1395 > 0,05$) và theo từng cá thể ($p_{\text{value}} = 0,3920 > 0,05$). Nghiên cứu của Truchet và cs., cũng thể hiện xu hướng này giữa các loài hai mảnh vỏ và địa điểm nghiên cứu ($p_{\text{value}} > 0,05$) [151]. Kết quả tính tương quan Pearson đã chỉ ra giữa tỷ trọng và khối lượng thịt vẹm không có mối tương quan ($r = -0,3631$). Điều này có nghĩa là đã xác định được xu hướng tương quan nghịch giữa khối lượng thịt vẹm và mật độ MPs với hệ số $a = -0,247$ và $R^2 = 0,8675$ (Hình 3.3). Như vậy có thể thấy rằng những con vẹm nhỏ lọc nước hiệu quả hơn những cá thể lớn. Kết quả này tương tự như kết quả nghiên cứu liên quan đến loài hào của Liao và cs., ($r = -0,011$) [73] và Do và cs., ($r = -0,03$) [125].

Kết quả nghiên cứu MPs tích tụ trong động vật có vỏ của Xu và cs., với loài *A. Squamosus*; *Batillaria zonalis* và *L. Coronata* không chỉ ra được có mối tương quan với trọng lượng cơ thể ($R < -0,407$), ngoại trừ *Donax spp* ($r = 0,572$) [149]. Như vậy, từ kết quả này có thể được hiểu được rằng mức độ tích tụ MPs không phụ thuộc vào khối lượng

mô vẹm xanh dẫn đến mật độ MPs trên trọng lượng thịt thấp hơn được phát hiện ở những con vẹm xanh lớn hơn. Một số nghiên cứu cho rằng động vật hai mảnh vỏ nhỏ hơn có tốc độ lọc cao hơn, có lượng mỡ tích tụ lớn hơn so với những cá thể lớn hơn, do đó gây ra sự tích tụ MPs cao hơn [152][153].

Theo mô tả, các khu vực ven biển QN1, QN2, QN4 và QN5 được thể hiện tại Hình 3.1 nằm trong vùng hải lưu từ Trung Quốc và các con sông từ đất liền, chịu ảnh hưởng trực tiếp của nước thải sinh hoạt từ hoạt động của ngư dân, dân cư sống ven bờ biển và các hoạt động du lịch của thành phố kết hợp với nước thải công nghiệp từ các đô thị. Trong khi nước thải và rác thải đô thị được coi là nguồn chính của MPs trong môi trường nước [154]. Sau đó, MPs có thể được vận chuyển ra biển và bị sóng biển phân mảnh thành những mảnh nhỏ hơn, chúng trôi dạt và tích tụ trong lớp trầm tích bãi biển. Ngoài ra, các mảnh nhựa bị phân hủy trên bãi cát do nhiệt và ánh sáng mặt trời, một phần bị chôn vùi trong lớp cát một phần bị dòng thủy triều cuốn trôi ra biển [127].

Các khu vực nghiên cứu này đều có khu nuôi trồng và đánh bắt hải sản, có phát triển du lịch và chịu ảnh hưởng của dòng chảy của các con sông từ phía Bắc được thể hiện tại Hình 3.1. Các nguồn thải MPs tiềm ẩn có thể bắt nguồn từ nông nghiệp, đánh bắt cá và các hoạt động trên đất liền [125][128]. Vấn đề xả nước thải đô thị và chất thải rắn không được xử lý vào sông ngòi có thể là tác nhân gây ô nhiễm MPs ở khu vực ven biển [154]. Chất thải nhựa được vận chuyển đến các khu vực ven biển bị phân hủy thành các mảnh nhỏ hơn thông qua nhiệt và bức xạ tia cực tím, sau đó trôi dạt và tích tụ trong lớp trầm tích bãi biển. Sự hình thành MPs có thể diễn ra dưới cát do nhiệt độ và ánh sáng mặt trời, có thể được các sinh vật hấp thụ hoặc bị thủy triều cuốn vào nước [128].

Theo kết quả nghiên cứu, giá trị trung bình của MPs trong các mẫu vẹm xanh ở Quảng Ninh tương đối cao hơn so với các nghiên cứu khác ở các vùng ven biển khác nhau ở Châu Á được thể hiện tại Bảng 3.2, ví dụ như mật độ MPs ở vùng nước đen Tĩnh Gia, Thanh Hóa là $2,6 \pm 1,14$ MPs/cá thể và $0,29 \pm 0,14$ MPs/g w.w [94]; tại Đầm Lập An, Lãng Cô, thành phố Huế là $1,0 \pm 0,1$ MPs/g; $1,2 \pm 0,2$ MPs/g; tại đầm Thị Nại, Quy Nhơn, tỉnh Bình Định và $1,7 \pm 0,6$ MPs/g và tại các ao nuôi trồng thủy sản tự nhiên tại Giao Thủy, tỉnh Nam Định [95]. Phaothep Cherdsukjai và cs., đã báo cáo mật độ MPs trong loài vẹm xanh (*Perna viridis*) được thu thập tại Kênh Koh Phee ở Phuket, tỉnh Phuket, bán đảo phía nam Thái Lan có giá trị trung bình là 6,67 MPs/cá thể [155]. Một nghiên cứu khác ở các cửa sông Pondicherry, Ấn Độ cho kết quả mật độ MPs là $3,28 \pm$

0,87 MPs/cá thể và $1,8 \pm 0,54$ MPs/g w.w [78]. Đánh giá sự tích tụ MPs trên 90 cá thể vẹm từ các nơi các nhau ở Thái Lan và kết quả đã phát hiện được có khoảng $7,32 \pm 8,33$ MPs/cá thể [156]. Ở Hồng Kông, các nhà nghiên đã phát hiện sự tích tụ MPs trong vẹm xanh có những khu vực mật độ lên tới 14,7 MPs/cá thể [140].

Bảng 3.2. So sánh mật độ MPs tích tụ trong các mẫu vẹm xanh giữa các vị trí

Vị trí	Mật độ MPs trong vẹm xanh		Tham khảo
	MPs/g w.w	MPs/cá thể	
<i>Vùng ven biển Quảng Ninh</i>	3, 41 ± 2,97	22,26 ± 16,05	<i>Nghiên cứu này</i>
Việt Nam			
Vùng nước đen Tĩnh Gia, Thanh Hóa	0,29 ± 0,14	2,6 ± 1,14	[94]
Đầm Lập An, Huế	1,0 ± 0,1	-	
Đầm Thị Nại, Bình Định	1,2 ± 0,2	-	[95]
Khu nuôi trồng thủy sản Giao Thủy, Nam Định	1,7 ± 0,6	-	
Kênh Koh Phee ở Phuket, Thái Lan	-	6,67	[155]
Chợ hải sản, Thái Lan	1.53 ± 2.04	7,32 ± 8,33	[156]
Cửa sông Pondicherry, Ấn Độ	1,8 ± 0,54	3,28 ± 0,87	[78]
Biển Java ở khu vực ven biển Tambak Lorok, Indonesia	4 - 20	-	[157]
Cảng Tolo, Hồng Kông	0,21 – 1,83	1,60 – 14,7	[140]

Tuy nhiên khi so sánh mật độ MPs tích tụ trong vẹm xanh tại vùng biển Quảng Ninh có kết quả tương đương với kết quả nghiên cứu dọc biển Java ở khu vực ven biển Tambak Lorok, Indonesia là 4 - 20 MPs/g w.w tích tụ trong mô vẹm xanh [157].

Ngoài kết quả nghiên cứu MPs tích tụ trong vẹm xanh, nước biển và trầm tích vùng ven biển Quảng Ninh, một số kết quả nghiên cứu trong quá trình thực hiện luận án mà NCS đã tham gia cùng nhóm tác giả Mạnh và cs., về đánh giá sự hiện diện của MPs trong hào, nước biển và trầm tích tại các vùng ven biển trên khắp Việt Nam chỉ ra mật độ MPs tích tụ trong hào Thái Bình Dương (*Crassostrea gigas*) nuôi ở Vịnh Đà Nẵng, Việt Nam trung bình là $1,88 \pm 1,58$ MPs/g w.w và $18,54 \pm 10,08$ MPs/cá thể [125] và kết quả nghiên cứu hào tại mười sáu tỉnh ven biển trên khắp Việt Nam trong đó có Quảng Ninh cho kết quả trung bình của MPs là $1,18 \pm 0,59$ MP/g w.w hoặc $11,55 \pm 4,83$ MPs/cá thể [158]. Bên cạnh đó, kết quả nghiên cứu MPs trong cát bãi biển gần một nhà máy lọc dầu ở bờ biển miền Trung Việt Nam tại 11 địa điểm lấy mẫu cho kết quả MPs

hiện diện trong tất cả các mẫu được thu thập với mật độ trung bình là 1582 ± 660 MPs/kg [128]. Tương tự, sự tích tụ MPs trong trầm tích tại 3 bãi biển ở Đà Nẵng là Sơn Thủy, Mỹ Khê và T20 cho kết quả mật độ MPs trung bình là 29.232 ± 2.577 , 1.460 ± 758 và 1.799 ± 370 mảnh/kg d.w [127]. Nghiên cứu sự tích tụ của MPs trong các mẫu cát biển và nước mặt tại bãi biển Lệ Thủy, tỉnh Quảng Ngãi cho kết quả MPs trong các mẫu nước biển bề mặt có mật độ MPs dao động từ $19,44 \pm 7,12$ đến $50,56 \pm 2,51$ MPs/L, trung bình là $38,09 \pm 10,84$ MPs/L. Trong các mẫu cát bãi biển, mật độ MPs dao động từ $783,33 \pm 75,28$ đến $1.950,00 \pm 104,88$ MPs/kg với giá trị trung bình là $1.283,33 \pm 378,32$ MPs/kg [159]. Các kết quả nghiên cứu sự tích tụ của MPs trong đối tượng hào, trầm tích, nước biển tại khu vực Đà Nẵng và các khu vực ven biển Việt Nam có giá trị gần giống với kết quả nghiên cứu mật độ MPs trong vẹm xanh, trầm tích và nước biển vùng ven biển Quảng Ninh của luận án. Như vậy, điều này có thể chứng minh hai thành phố và các vùng biển nghiên cứu trên có nét đặc trưng về hoạt động du lịch, đánh bắt hải sản và các hoạt động khác có mức độ phát thải gần tương đồng nhau.

MPs tích tụ trong tất cả các mẫu trầm tích bãi biển và nước biển vùng ven biển Quảng Ninh với kết quả là $4.800,00 \pm 1.872,02$ MPs/kg d.w trong trầm tích và $88,00 \pm 32,55$ MPs/L trong nước biển, cao hơn đáng kể so với các nghiên cứu khác được thực hiện ở Thái Lan, Tây Ban Nha hoặc Thổ Nhĩ Kỳ. Trong đó ghi nhận tại bờ biển tỉnh Rayong, Thái Lan, mật độ MPs ở mẫu cát bãi biển là $338,89 \pm 264,94$ MPs/kg và $1.781,48 \pm 1.598,36$ MPs/m³ ở mẫu nước biển [129], hay nghiên cứu tại bờ biển Tarragona, Tây Ban Nha cho kết quả mật độ MPs là $10,70$ MPs/kg trầm tích và $1,30$ MPs/m³ trong nước biển [135]. Trong nghiên cứu dọc theo bờ biển phía Đông Địa Trung Hải của Thổ Nhĩ Kỳ báo cáo mật độ MPs trung bình trong các mẫu trầm tích và nước biển lần lượt đạt 631 ± 413 MPs/kg d.w và $1,05 \pm 0,55$ MPs/m³ [160]. Nghiên cứu mật độ MPs trong trầm tích bãi biển và nước biển ở bờ biển phía Nam Biển Đen đã xác định được mật độ trung bình là $64,06 \pm 8,95$ MPs/kg và $18,68 \pm 3,01$ MPs/m³ [161]. Trên bờ biển Pakistan, giá trị này là $987,40 \pm 617,06$ MPs/kg và $82,12 \pm 246,14$ MPs/L [162]. Tương tự nghiên cứu tại vùng biển Shenzhen, Trung Quốc cho kết quả mật độ trung bình của MPs trong nước biển là $5,50$ MPs/L và mật độ MPs trong các mẫu cát bãi biển là 6.000 MPs/kg [163].

Tại Việt Nam, kết quả nghiên cứu MPs tích tụ trong nước biển và trầm tích của luận án cao hơn các nghiên cứu mức độ ô nhiễm MPs trong nước biển Giao Thủy là 6 -

8 MPs/m³ và 10 - 14 triệu MPs/km² [88]. Hay tại bãi biển Cần Giờ, một bãi biển dài 20 km với các hoạt động đánh bắt cá và du lịch đa dạng, đã được điều tra về tình trạng ô nhiễm của MPs cho kết quả mật độ MPs dao động từ 0 đến 6,58 MPs/kg d.w [88]. Các hoạt động nuôi trồng thủy sản cũng được xem là nguyên nhân chính gây ô nhiễm MPs trong nước thông qua hoạt động tạo giá thể để bám, cho ăn, đánh bắt và các chất thải liên quan của chúng (bao bì thực phẩm, giá thể treo, lưới đánh cá...). Theo nghiên cứu của Cheng và cs., MPs có nguồn gốc từ nuôi trồng thủy sản lần lượt chiếm khoảng 55,7% và 36,8% trong nước biển và trầm tích ở vịnh Xiangshan, Trung Quốc, nơi có lịch sử nuôi trồng thủy sản lâu đời [164]. Cho và cs., cũng chỉ ra rằng ô nhiễm MPs trong các loài hai mảnh vỏ như hào, vẹm xanh, ngao và sò có thể liên quan đến môi trường sinh sống [71]. Tuy nhiên, theo nghiên cứu của Covernton và cs., giữa các địa điểm nuôi trồng thủy sản và các địa điểm không nuôi trồng cách nhau khoảng 60 - 530 m, mật độ MPs trong mẫu hai mảnh vỏ, trầm tích và nước không khác nhau [75].

Hơn nữa, các nghiên cứu thực hiện trên hai đối tượng vẹm xanh (*Mytilus edulis*) và hào Thái Bình Dương (*Crassostrea gigas*) tại bờ biển Đại Tây Dương thuộc Pháp đã thể hiện kết quả không có sự khác biệt rõ ràng về mật độ MPs tích tụ trong mẫu hào liên quan đến vị trí lấy mẫu, mùa và hành vi sống của chúng. Đối với các địa điểm lấy mẫu được thực hiện trong nghiên cứu này, các nguồn liên quan tới hoạt động sống của con người như hoạt động nuôi trồng thủy sản có thể giải thích cho sự thay đổi của mật độ MPs giữa các địa điểm [165].

Nguồn phát thải rác thải nhựa và MPs tại các bãi biển chủ yếu bởi hoạt động du lịch. Các nghiên cứu đã chứng minh rằng MPs có xu hướng phân bố nhiều hơn ở những bãi biển đông đúc so với những khu vực hoang vắng, nơi có ít hoặc không có hoạt động du lịch [128]. Hoạt động du lịch thường đi đôi với sự phát triển của cơ sở lưu trú (khách sạn, nhà nghỉ, khu nghỉ dưỡng...), dịch vụ ăn uống, giải trí. Các hoạt động này cùng nhau tạo ra một lượng lớn chất thải, nước thải và nước giặt có chứa các MPs. Ngoài ra, người dân và khách du lịch sử dụng các sản phẩm chăm sóc cá nhân như son dưỡng môi, kem dưỡng da, kem chống nắng và đồ trang điểm cũng như mặc quần áo được sản xuất từ sợi tổng hợp như đồ bơi có thể thải ra một lượng lớn MPs [166]. Các hoạt động giải trí trên bãi biển và các môn thể thao dưới nước cũng sử dụng nhiều đồ nhựa khác nhau. Trong một nghiên cứu ở khu vực ven biển Cox's Bazar, Bangladesh, sự khác biệt trong khu vực về mật độ MPs có thể liên quan đến lượng khách du lịch cao và tốc độ tăng

trường nhanh chóng của dịch vụ du lịch và đô thị hóa. Khách du lịch tạo ra một lượng lớn rác thải nhựa ở các khu du lịch hoặc trên bãi biển [168].

Như vậy, MPs phát sinh ra tại địa điểm nghiên cứu cũng có thể do tác động từ người dân địa phương xả nước thải, nuôi trồng thủy sản và đánh bắt cá cũng như công nghiệp là những nguồn phát thải chất thải nhựa và MPs. Ngoài ra, MPs tích tụ trên bãi biển còn do ảnh hưởng của dòng hải lưu và các hoạt động ven biển [92]. Không có sự khác biệt đáng kể về mật độ MPs được tìm thấy giữa các bãi cát tại mỗi đường thủy triều, ngoại trừ đường thủy triều thấp, như vậy các hoạt động của con người trên cát có thể là nguồn chính của MPs chứ không phải là sóng [169]. Nghiên cứu được thực hiện tại tỉnh Rayong của Thái Lan đã thể hiện cùng với hoạt động du lịch, vấn đề xả nước thải từ các khu đô thị và khu công nghiệp cũng có thể là yếu tố góp phần tạo ra lượng MPs lớn hơn trong cát của khu vực ven biển nghiên cứu [129]. MPs có thể bị cuốn xuống hạ lưu sông đến các cửa sông và có thể là nguồn cung cấp MPs đáng kể xâm nhập vào đại dương qua nước mưa và nước thải sau xử lý [125][168].

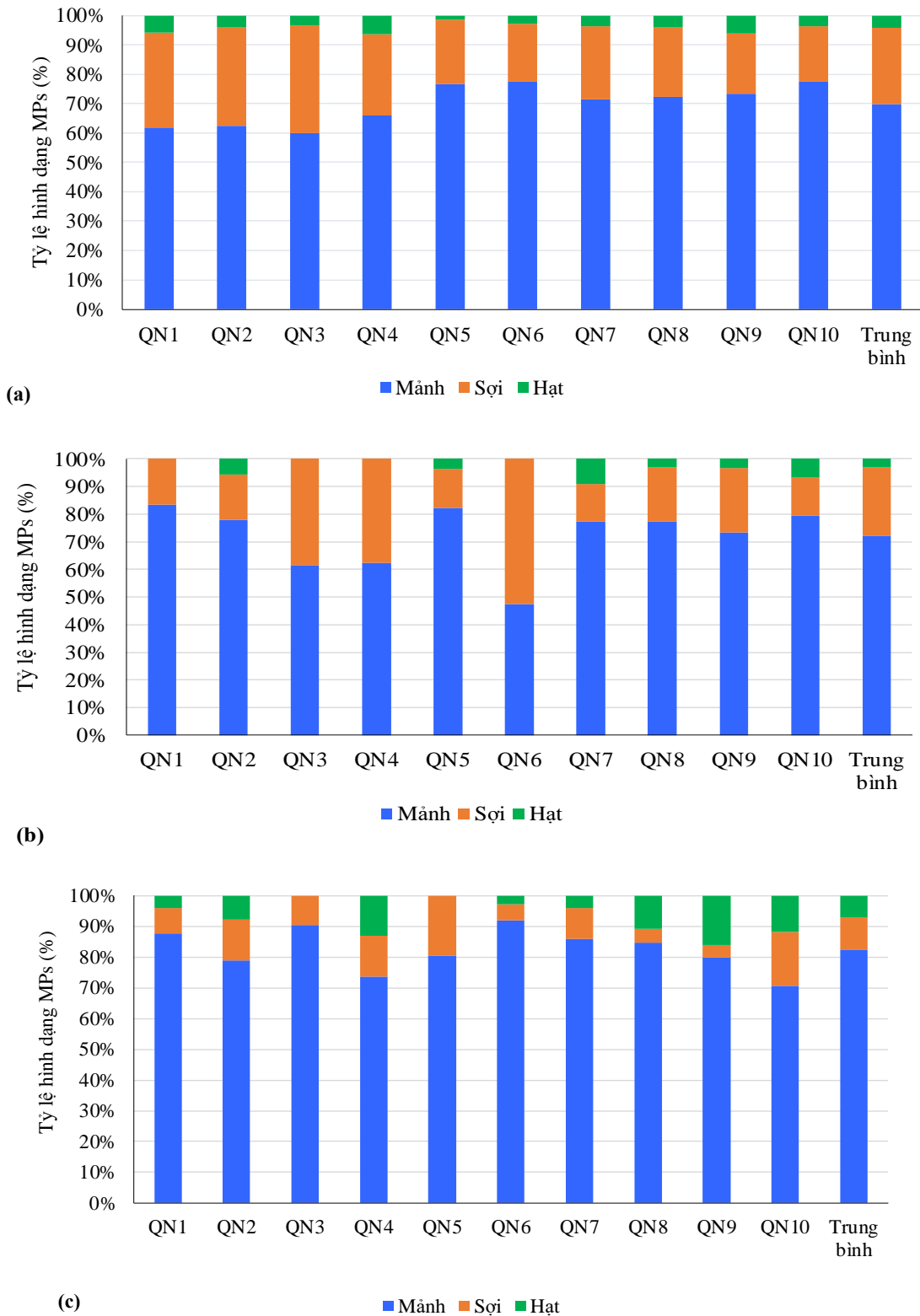
Thực tế tại vùng ven biển Quảng Ninh, nhiều địa điểm là nơi tiếp nhận nguồn nước thải sau xử lý từ các hoạt động như giao thông, sinh hoạt, sản xuất, thương mại, dịch vụ trên đất liền. Ngoài ra, một lượng lớn rác thải nhựa cũng phát sinh từ các hoạt động biển như nuôi trồng, đánh bắt thủy sản, vận tải biển, hoạt động công nghiệp, du lịch biển và các hoạt động vui chơi giải trí. Những nguồn rác thải nhựa này không chỉ gây ô nhiễm môi trường biển mà còn ảnh hưởng nghiêm trọng đến các sinh vật dưới nước và sức khỏe con người.

3.1.2. Xác định hình dạng và kích thước của MPs

Kết quả nghiên cứu các mẫu đã xác định được MPs tích tụ trong vẹm xanh, nước biển và trầm tích có hình dạng chính là dạng mảnh, sợi và hạt. Cụ thể, MPs trong các mẫu vẹm có hình dạng chủ yếu ở dạng mảnh và dạng sợi với tỷ lệ lần lượt là 69,86% và 25,99%. Dạng hạt chiếm tỷ lệ nhỏ nhất với 4,14%. Tương tự, MPs trong các mẫu nước biển với dạng mảnh và sợi chiếm đa số với tỷ lệ lần lượt 72,20% và 24,63% Hình 3.4a. Trong khi đó, ở các mẫu trầm tích dạng mảnh chiếm 82,41% và sợi 10,55% (Hình 3.4b và c).

So sánh với kết quả về dạng mảnh của MPs chiếm tỷ lệ lớn trong vẹm xanh cũng được báo cáo trong một số nghiên cứu tại Thái Lan, MPs dạng mảnh chiếm 75,4 % và dạng sợi chiếm 24,6% [156], tại Giao Thủy, Việt Nam, MPs dạng mảnh chiếm hơn 60%

[95]. Ngoài ra một số nghiên cứu ở các loài hai mảnh khác cho kết quả MPs dạng mảnh cũng khá cao như tại Brunei (74,9%) [170], tại Đài Loan (66,56%) [73] và tại Hàn Quốc cho kết quả MPs dạng mảnh chiếm tới 76% và 24% còn lại là dạng sợi [154].



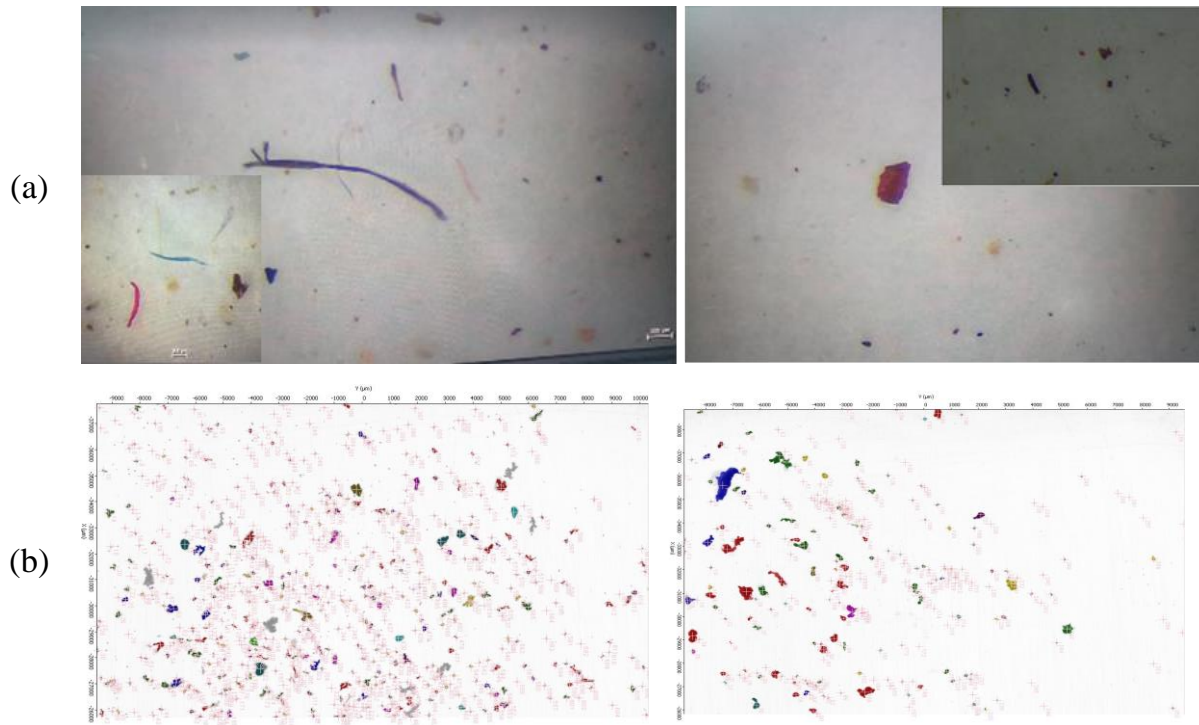
Hình 3.4. Phân bố hình dạng MPs tích tụ trong vẹm xanh (a), nước biển (b) và trầm tích (c)

Kết quả nghiên cứu thể hiện MPs dạng mảnh xuất hiện nhiều có thể là do bắt nguồn từ sự phân hủy của các mảnh nhựa lớn hơn, chẳng hạn như vật liệu đóng gói, chai

nhựa, giấy gói và chất thải nhựa lớn khác. Những mảnh vỡ này có thể phân tán qua môi trường nước và đi vào cơ thể sinh vật [128][171]. Như vậy, có thể nhận định MPs tích tụ trong cơ thể vẹm xanh thông qua thức ăn được lọc trong nước biển, điều này giải thích tại sao dạng MPs này chiếm tỷ lệ cao nhất trong cơ thể vẹm xanh.

Mặt khác, MPs dạng sợi là hình dạng chính được tìm thấy trong các nghiên cứu khác, với tỷ lệ dao động khoảng 90% [97][171]. Sợi tổng hợp có nguồn gốc từ quá trình sản xuất, giặt tẩy và lão hóa tự nhiên của hàng dệt may và không thể loại bỏ hoàn toàn bằng các nhà máy xử lý nước thải. Từ các hoạt động nuôi trồng thủy sản, MPs có thể được tạo ra từ lưới, dây thừng hoặc lưới đánh cá... [150]

Các kết quả quang học về hình dạng của MPs được chụp bằng kính hiển vi soi nổi và μ -FTIR trong vẹm xanh, nước biển và trầm tích được thể hiện trong Hình 3.5 về hình dạng của các mẫu MPs thu được trong nghiên cứu này.

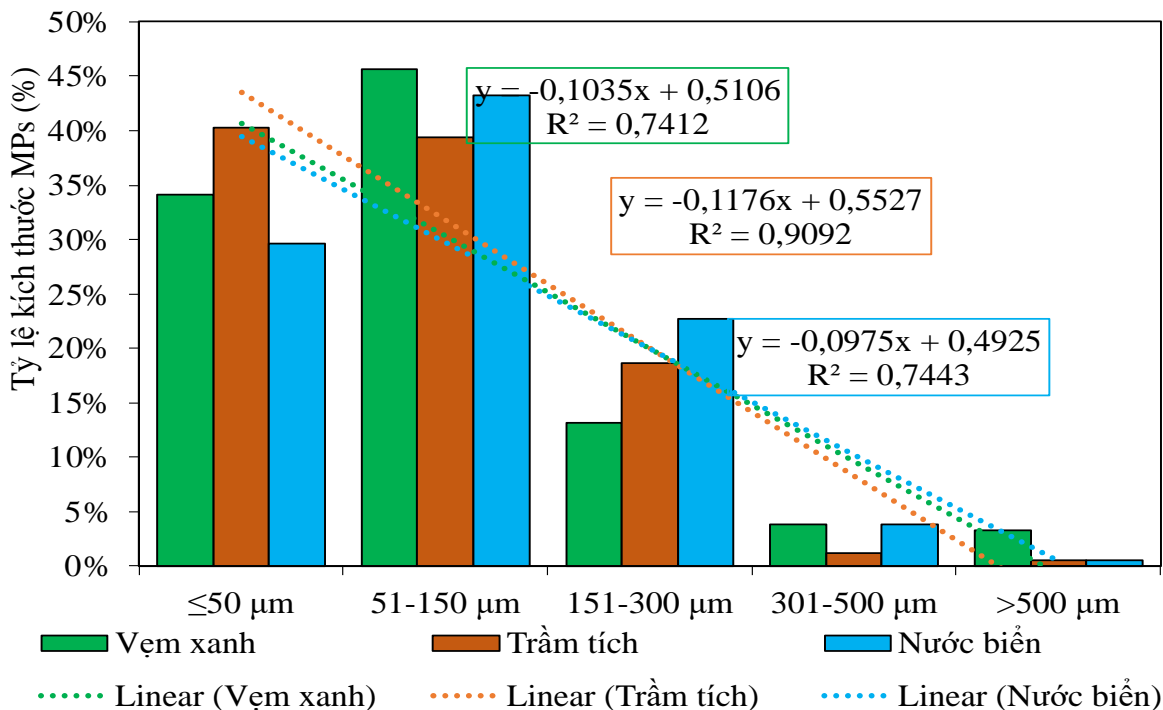


Hình 3.5. Hình ảnh về hình dạng của MPs được chụp bằng kính hiển vi soi nổi (a) và μ -FTIR (b) tích tụ trong vẹm xanh

Các kết quả nghiên cứu đã chỉ ra, dạng mảnh là loại MPs chiếm tỷ lệ cao trong các loài động vật hai mảnh vỏ, với tỷ lệ phổ biến từ 67% đến 79% trong các nghiên cứu trên toàn thế giới [71][73] và trong môi trường nước và trầm tích, mảnh vỡ được phát hiện là hình dạng chiếm ưu thế như kết quả nghiên cứu của Gedik et al., với tỷ lệ lần lượt là 70,5 và 57,6% [160]. Tỷ lệ mảnh vỡ cao hơn rất có thể là kết quả của quá trình phân hủy hoặc mài mòn và/hoặc phong hóa của các sản phẩm nhựa lớn hơn. Những

mảnh vỡ này được vận chuyển trên một khoảng cách dài do chuyển động của nước. [148]. Kích thước của MPs là một trong những thông số để đánh giá sự phân mảnh, phong hóa và phát tán vào môi trường, từ đó đi vào chuỗi thức ăn của hệ sinh thái.

Thông qua những phát hiện về kích thước có thể đánh giá được của các sinh vật trong chuỗi thức ăn thường mắc phải và kích thước của MPs trong nghiên cứu này cũng được đánh giá, kết quả xác định MPs tích tụ trong các mẫu vẹm xanh ở nghiên cứu này có kích thước trung bình là $119,72 \pm 171,93 \mu\text{m}$, dao động từ 19,40 đến 2.377,8 μm . Tương tự, MPs trong các mẫu nước biển có kích thước dao động từ 22,5 đến 795,1 μm và trung bình là $116,99 \pm 110,76 \mu\text{m}$. Trong khi đó, ở các mẫu trầm tích MPs có kích thước dao động từ 22,3 đến 1.032,3 μm và trung bình là $97,61 \pm 89,74 \mu\text{m}$. MPs thuộc nhóm kích thước 0 - 50 μm và 51 - 150 μm chiếm tỷ lệ cao trong cả vẹm xanh và môi trường, với tỷ lệ phân bố lần lượt là 34,17% và 45,62% trong mẫu vẹm; 29,65% và 43,20% trong mẫu nước biển và 40,22% và 39,40% trong mẫu trầm tích ven biển. Phân bố kích thước chi tiết và tỷ lệ của các MPs trong nghiên cứu này được thể hiện trong Hình 3.6.



Hình 3.6. Phân bố kích thước của MPs tích tụ trong vẹm, nước biển và trầm tích

Kết quả nghiên cứu của luận án có kích thước MPs nhỏ hơn so với kích thước MPs tích tụ trong bốn loài hai mảnh vỏ từ Thanh Đảo (Trung Quốc) có giá trị trung bình là 1.145 μm [136] và kết quả nghiên cứu khác cũng được thực hiện ở Trung Quốc cho kết quả kích thước của MPs trong trầm tích dao động từ 345 đến 4.998 μm , trung

bình là 1.830 μm , kích thước MPs tích tụ trong mẫu hai mảnh vỏ từ 74 - 2000 μm [150]. Sự khác biệt trong xu hướng phân bố kích thước nhựa có thể được giải thích bằng động lực môi trường.

Kích thước và hình thái của MPs khá giống nhau giữa những MPs được thu thập trong vẹm xanh và trong nước mà chúng sinh sống. Các nghiên cứu thể hiện mối liên hệ chặt chẽ giữa một số đặc điểm MPs (hình dạng, kích thước, màu sắc và loại polyme) có nguồn gốc từ hoạt động của con người trong các mẫu nước và ở một số loài hai mảnh vỏ [125]. Một điểm cần lưu ý là các chất ô nhiễm hữu cơ thường được hấp thụ hiệu quả hơn trên các MPs nhỏ hơn so với các MPs lớn hơn, do đó các MPs nhỏ hơn có khả năng hấp thụ và giải phóng các chất ô nhiễm hữu cơ cao hơn các MPs lớn hơn [125].

Nhìn chung, mật độ MPs có xu hướng cao hơn ở các kích thước nhỏ (<150 μm) trong cả mẫu vẹm, nước biển và trầm tích với hệ số tuyến tính R^2 là 0,7412; 0,9092 và 0,7443. Xu hướng này cũng đã được thể hiện trong nghiên cứu về 4 loại động vật hai mảnh vỏ ở Trung Quốc [136]. Kết quả thể hiện tại Hình 3.6 tương đồng với nghiên cứu của Dowarah và cs., trong vẹm xanh với tỷ lệ MPs nhỏ hơn 100 μm (77,42%) chiếm đa số [78] và với các nghiên cứu về MPs trong vẹm xanh gần đây tại Giao Thủy, Nam Định và Quy Nhơn, Bình Định và Huế, MPs có kích thước nhỏ < 1000 μm và 1000-2000 μm , lần lượt chiếm 74,15 đến 82,32% và 9,76 đến 14,71% [95].

Mặt khác, kích thước của MPs được tìm thấy trong nghiên cứu này nhỏ hơn đáng kể so với kết quả nghiên cứu ở Thổ Nhĩ Kỳ với chiều dài MPs tích tụ trong nước trung bình là $1.116 \pm 1.175 \mu\text{m}$ và $1.517 \pm 1.362 \mu\text{m}$, thậm chí các MPs có chiều dài lên tới 4.990 μm [160]. Ngược lại với nghiên cứu này, MPs trong mẫu nước và cát tại tỉnh Rayong, Thái Lan với kích thước từ 100 đến 500 μm với tỷ lệ lần lượt là 46% và 58%, MPs nhỏ hơn 100 μm chỉ chiếm 0,27 đến 4,2% [129]. Các MPs kích thước nhỏ có nguồn gốc từ sự phân mảnh của các mảnh lớn hơn, chẳng hạn như MPs kích thước nhỏ hơn 1 mm có thể là kết quả của sự phân hủy của các MPs cỡ lớn (1-5 mm) do các quá trình vật lý, hóa học và sinh học [172]. Một nguyên nhân khác là do sự hấp thụ tia cực tím của nước biển và nhiệt độ tương đối thấp có xu hướng phân hủy nhựa từ từ thành các mảnh nhỏ hơn [173]. Các MPs nhỏ hơn có nhiều khả năng tích tụ trong trầm tích lớn hơn, trong khi các MPs lớn dễ dàng bị cuốn trôi qua các lỗ cát [128].

Khi kết quả nghiên cứu MPs tích tụ trong vẹm xanh, nước biển và trầm tích của luận án so sánh với kết quả nghiên cứu cùng với nhóm tác giả Mạnh và cs., đã xác định

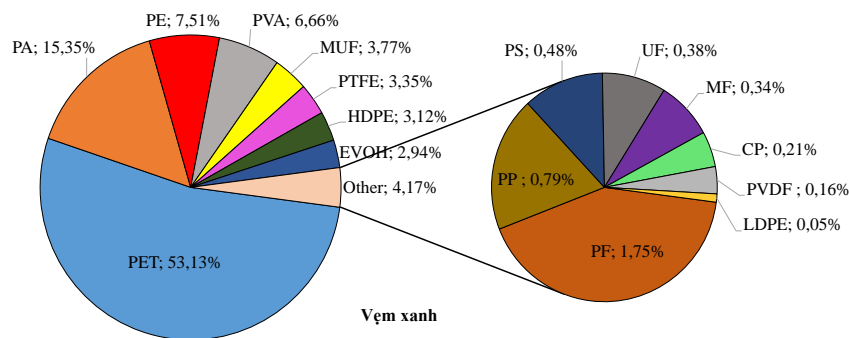
được hình dạng và kích thước MPs trong hào Thái Bình Dương (*Crassostrea gigas*) được nuôi ở Vịnh Đà Nẵng, Việt Nam có 3 dạng chính là mảnh, sợi và hạt tương ứng với 73,71; lần lượt là 25,84 và 0,45% [158], kích thước MPs dao động từ 22,4 - 1.318,8 μm , phổ biến nhất là kích thước dưới 100 μm , chiếm 77,30% [125]. Tương tự, kết quả nghiên cứu hào tại mười sáu tỉnh ven biển trên khắp Việt Nam trong đó có Quảng Ninh cho kết quả MPs dạng mảnh (62,40%), sợi (37,10%) và hạt (0,50%) và kích thước của tất cả các MPs có trong mẫu hào thay đổi từ 20 đến 998 μm , với kích thước trung bình là $112,04 \pm 124,72 \mu\text{m}$ [158], và kết quả nghiên cứu hình dạng và kích thước của MPs trong cát bãi biển gần một nhà máy lọc dầu ở bờ biển miền Trung Việt Nam tại 11 địa điểm lấy mẫu đã chỉ ra dạng sợi chiếm tỷ lệ lớn nhất trong các mẫu với 57,11%, phần còn lại được phân loại là dạng mảnh, với kích thước trung bình của MPs là $83,1 \pm 74,3 \mu\text{m}$, trong đó kích thước nhỏ hơn 50 μm chiếm đa số (41,84%) [128], kích thước MPs tích tụ trong trầm tích thu được tại 3 bãi biển ở Đà Nẵng là Sơn Thủy, Mỹ Khê và T20 dao động từ 22,7- 1.272,6 μm với giá trị trung bình là $113,9 \pm 152,8 \mu\text{m}$, MPs có kích thước nhỏ hơn 150 μm chiếm tỷ lệ lớn nhất: 87,96% ở T20, 77,83% ở Sơn Thủy và 65,91% ở Mỹ Khê [127]. Ngoài ra, kết quả nghiên cứu hình dạng MPs trong các mẫu cát biển và nước mặt tại bãi biển Lệ Thủy, tỉnh Quảng Ngãi đã xác định được kích thước MPs trung bình là $150,90 \pm 1.50,07 \mu\text{m}$, dao động từ 22,5 đến 838,9 μm trong các mẫu nước biển, ở các mẫu cát bãi biển kích thước MPs dao động từ 22,5 - 539,3 μm , trung bình là $84,68 \pm 78,96 \mu\text{m}$, trong đó MPs thuộc nhóm kích thước 0 - 50 μm và 51 - 100 μm chiếm đa số ở tất cả các mẫu với tỷ lệ phân bố lần lượt là 28,75 và 23,75% trong mẫu nước biển; 41,56 và 31,82% trong mẫu cát biển và MPs dạng mảnh chiếm đa số trong cả mẫu nước biển và cát biển với tỷ lệ lần lượt là 57,50 và 92,86% [159]. Các kết quả về hình dạng và kích thước MPs trong vẹm xanh, nước biển và trầm tích bãi biển vùng ven biển Quảng Ninh của luận án thu được giá trị gần giống với các đối tượng mẫu lấy tại ven biển thành phố Đà Nẵng.

Ngoài ra, cần phải đề cập rằng hầu hết MPs được phát hiện trong nghiên cứu này đều nhỏ hơn 1000 μm . Kết quả này chứng minh sự cải thiện về độ phân giải và độ tin cậy của phân tích MPs trong vẹm xanh, nước biển và trầm tích. Điều này cũng làm cơ sở góp phần nâng cao độ tin cậy của số liệu đã phân tích về kích thước MPs trong vẹm và môi trường ven biển Quảng Ninh.

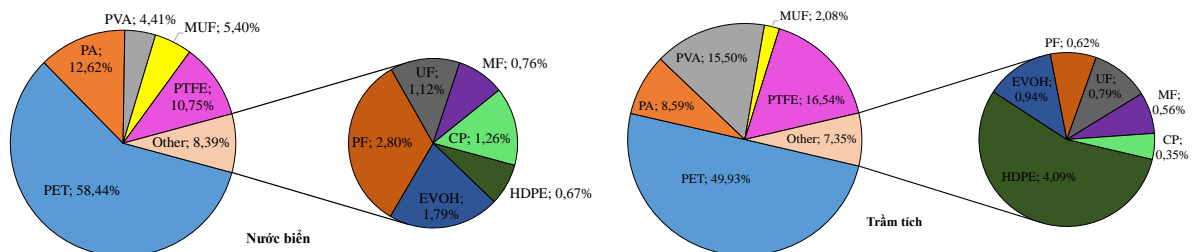
3.1.3. Xác định thành phần hóa học (polymer) của MPs

Kết quả đánh giá MPs được phân tích bằng kính hiển vi hồng ngoại Nicolet iN10MX. Đã xác định được 16 loại polymer của MPs trong cơ thể vẹm và 11 loại polymer của MPs trong môi trường nước biển và trầm tích tại khu vực nghiên cứu, trong đó PET chiếm tỷ lệ cao nhất với 53,13% trong vẹm, tiếp theo là PA và PE lần lượt chiếm 15,35% và 7,51% (Hình 3.7).

Tương tự, kết quả nghiên cứu trong môi trường cũng cho kết quả PET là thành phần được tìm thấy chứa phần lớn trong số các loại polymer được tìm thấy và chiếm 58,44% trong nước biển, 49,93% trong trầm tích. Tỷ lệ có mặt tiếp đến là PA và PTFE chiếm 12,62% và 10,75% trong nước biển, chiếm 8,59% và 16,54% trong trầm tích, toàn bộ số liệu thu được trong nội dung nghiên cứu này được thể hiện trong Hình 3.8 (a và b). Đây là những polymer được sản xuất trong các sản phẩm nhựa phổ biến trong hàng tiêu dùng hàng ngày và vật liệu nhựa công nghiệp. Ví dụ, PET được dùng để sản xuất chai nước; PA trong nguyên liệu làm túi xách, đóng gói đồ nội thất; PE là nguyên liệu để sản xuất quần áo, vỏ nhựa của các thiết bị điện tử, vỏ xe; PTFE được sử dụng cho lớp phủ chịu nhiệt, ma sát thấp, được sử dụng trong những thứ như bề mặt chống dính cho chảo rán, băng keo của thợ sửa ống nước và máng trượt nước



Hình 3.7. Thành phần polymer của MPs trong vẹm xanh



Hình 3.8. Thành phần polymer tích tụ trong nước biển (a) và trầm tích (b)

Bên cạnh kết quả nghiên cứu tại vùng ven biển Quảng Ninh, trong quá trình thực hiện luận án, NCS đã tham gia nghiên cứu cùng nhóm tác giả Mạnh và cs., về thành phần hóa học (polymer) của MPs trong hào, nước và trầm tích tại các vùng ven biển trên khắp Việt Nam cho kết quả như sau: Thành phần MPs tích tụ trong hào (*Crassostrea*

gigas) nuôi ở Vịnh Đà Nẵng có 15 loại polyme đã được phát hiện trong đó nylon là loại polyme có nhiều nhất với 50,56% [125]. Tương tự, kết quả nghiên cứu hầu tại mười sáu tỉnh ven biển Việt Nam (trong đó có vùng ven biển Quảng Ninh) cho kết quả có mười hai loại polymer MP đã được xác định trong đó PET và HDPE được xác định là thành phần polymer chính của MPs, chiếm lần lượt 42,26% và 31,95% tổng số MPs [158]. Thành phần MPs tích tụ trong cát biển và nước mặt tại bãi biển Lệ Thủy, tỉnh Quảng Ngãi với loại polymer chính là PET với tỷ lệ lần lượt là 37,50 và 44,16% trong các mẫu nước biển và cát biển [159] và MPs tích tụ trong trầm tích tại 3 bãi biển ở Đà Nẵng là Sơn Thủy, Mỹ Khê và T20 có thành phần polymer khác nhau, trong đó 3 loại polymer PTFE, EVOH và PA chiếm tỷ lệ cao [127]. Vì PA và PET là các polymer có tỷ trọng lớn hơn so với nước biển (PA: 1,13 - 1,41 g/mL; PET: 1.370 - 1.445 g/mL), do đó chúng có thể lắng xuống và có nhiều khả năng tiếp xúc với các cá thể vẹm xanh, hầu nhiều hơn so với MPs nổi trên bề mặt.

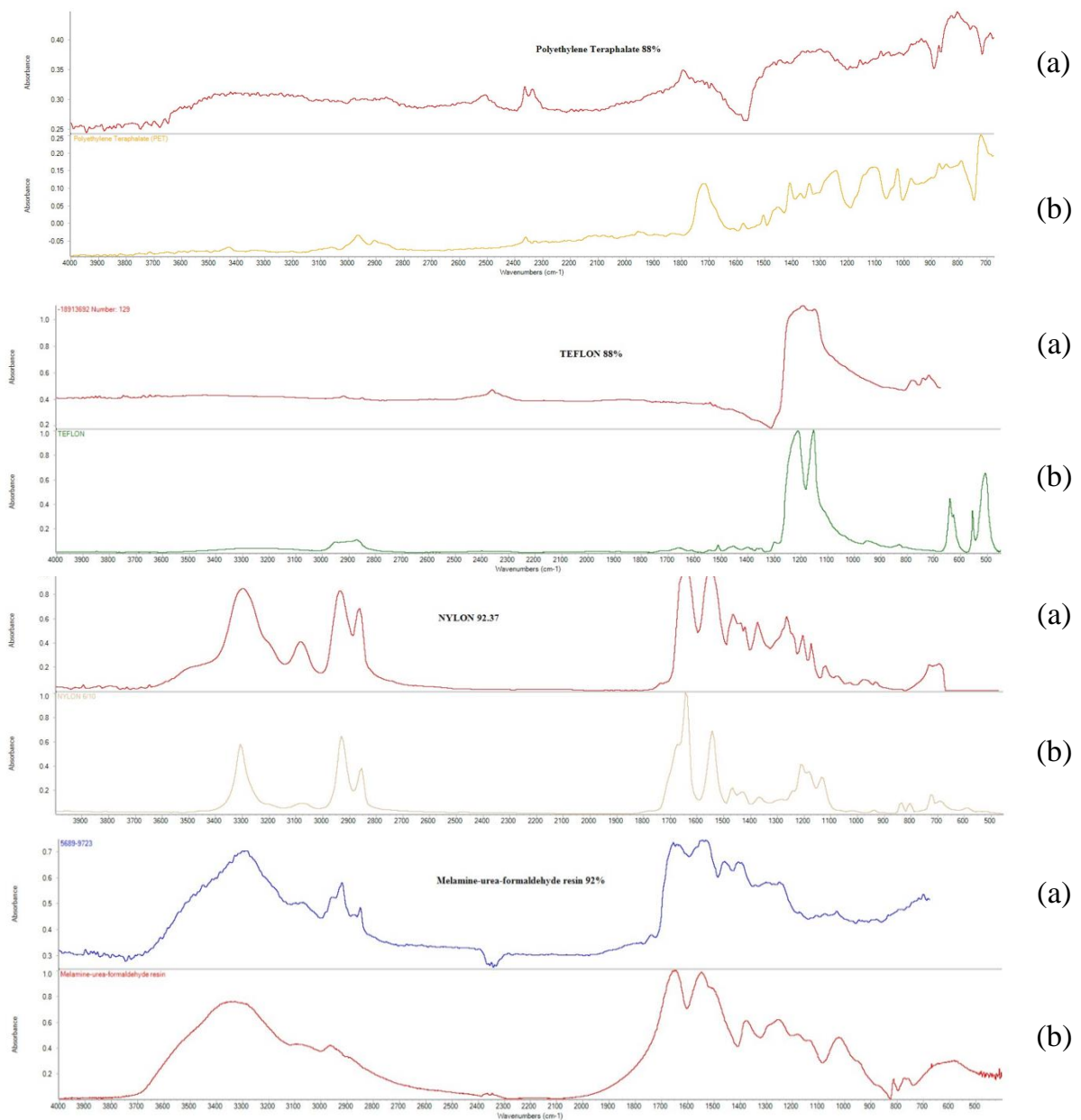
Kết quả nghiên cứu thành phần polymer của MPs tích tụ trong mẫu vẹm của luận án đa dạng hơn so với kết quả nghiên cứu của Nam và cs., có 5 loại MPs được phát hiện với tỷ lệ PP (31%) và PE (23%) [94] hay nghiên cứu của Phaksopaet al., phát hiện 6 loại polymer trong vẹm xanh trong đó PET, PP và PA là những loại nhựa chiếm đa số với tỷ lệ tương ứng là 45%, 40% và 24% [81] và tương đương với nghiên cứu của Ding và cs., với 18 polyme được xác định trong mẫu động vật hai mảnh vỏ được nghiên cứu, bao gồm cả vẹm xanh với mối tương quan giữa các thành phần của MPs trong vẹm và môi trường sống của chúng [136].

Vẹm xanh kiếm ăn bằng cách lọc các động thực vật phù du trong môi trường nước vì vậy sự đa dạng về loại polymer của MPs tích tụ trong vẹm xanh có một mối liên quan chặt chẽ đến sự tồn tại của MPs trong môi trường nước.

Như vậy, kết quả phân tích xác định loại polymer là PA phổ biến trong vẹm xanh có thể được giải thích là do nó được sử dụng rộng rãi trong sinh hoạt như bao gói thức ăn, nuôi trồng thủy sản, trong vải, sợi quần áo, sản phẩm không dệt và dây thừng. Do vị trí của nó gần các cảng tàu công nghiệp, nylon cũng có thể đến từ chất mài mòn công nghiệp, chất tẩy rửa và sơn lớp phủ từ không khí và nước thải. Còn với PET là loại nhựa polyme nhiệt nhôm phổ biến nhất của polyeste và được sử dụng trong sợi may quần áo, hộp đựng chất lỏng và thực phẩm, khuôn đúc nhựa và kết hợp với sợi thủy tinh sản xuất nhựa kỹ thuật. Đặc biệt, vẹm xanh sinh sống ở vùng ven biển, chúng được bám trên dây

neo tàu thuyền, ở các phiến đá hoặc trên các công trình xây dựng dưới đáy biển. Trên thực tế, vẹm xanh là loài ăn lọc nên có khả năng lọc các động thực vật phù du hoặc các chất lơ lửng tự nhiên khác, bao gồm cả MPs trong nước biển do kích thước nhỏ bé của chúng dễ làm thức ăn và điều này dẫn đến tích tụ bên trong cơ thể. Do đó, các loại polymer của MPs được xác định trong các loài đó có thể bị ảnh hưởng bởi môi trường nước xung quanh và các hoạt động của con người giống như một chỉ thị sinh học.

Phổ hồng ngoại của một số polyme (PET (X, Y), EVOH (X, Y) và NYLON (X, Y)...) được đo ở vẹm xanh và được so sánh trong thư viện bằng kính hiển vi μ -FTIR được minh họa trong Hình 3.9.



Hình 3.9. So sánh phổ hồng ngoại của một số polymer tích tụ trong vẹm xanh đo bằng kính hiển vi μ -FTIR (a) và cơ sở dữ liệu trong thư viện phổ của kính hiển vi μ -FTIR (b)

Nói chung, các thành phần MPs được xác định thường là PP, PE, PET, từ các mảnh chai nhựa và bao bì, nhưng trong nghiên cứu của Luận án, chỉ PE/PP chỉ chiếm 7,30% tổng số MPs trong vẹm xanh được phát hiện. Về lý giải của kết quả trên, rất dễ nhận ra rằng do các loại nhựa trên thường có giá trị về mặt kinh tế, dễ thu gom nên số lượng giảm đi. Hơn nữa PE, PP và PS có tỷ trọng nhẹ hơn nước biển ($1,02 \text{ g/cm}^3$) nên dễ dàng bị dòng thủy triều cuốn trôi khỏi trầm tích ra khu vực ven biển. Trong khi đó, các thành phần polyme còn lại gồm PET, PA, PTFE, PVA và MUF có tỷ trọng cao hơn nước biển nên có khả năng tích tụ nhiều hơn ở bề mặt bãi biển.

Kết quả nghiên cứu các polymer của MPs thu được trong mẫu nước và trầm tích có thể được giải thích bởi đặc điểm của khu vực nghiên cứu và tác động của các sản phẩm nhựa được người dân và khách du lịch sử dụng, chẳng hạn như ống hút nhựa, túi nilon, vỏ bọc thực phẩm, cốc nhựa, cũng như từ hoạt động đánh bắt cá, vật liệu xây dựng và thiết bị điện. Thành phần MPs được tìm thấy trong nghiên cứu này có thể liên quan đến các hoạt động của con người, tương tự như kết quả của những nghiên cứu trước đây [128][174].

Kết quả nghiên cứu thực địa đã xác định được các mảnh vụn nhựa trên biển có thể quan sát được bao gồm lưới đánh cá, chai nhựa và giấy gói thực phẩm tương đương với các nghiên cứu khác [173]. Những lý do chính dẫn đến sự tích tụ rác thải trên biển bao gồm việc ngày càng sử dụng nhiều các sản phẩm làm từ nhựa sử dụng một lần, hoạt động đổ chất thải không được kiểm soát cũng như vấn đề quản lý và tái chế chất thải không đầy đủ. Tỷ lệ cao của các thành phần nhựa tổng hợp như PET có thể được giải thích là do chúng được sử dụng phổ biến trong cuộc sống hàng ngày. PET cũng là thành phần chính của MP được tìm thấy ở bờ biển Phuket (33,1 %) [174] và ở lớp cát biển Kuakata (45,5%) [145]. PET là vật liệu làm bao bì thực phẩm, chai nước, sợi quần áo, đồ điện tử, vật liệu xây dựng và ô tô [167]. Ngoài ra, PET còn liên quan chặt chẽ đến các thiết bị đánh cá như lưới đánh cá vì chúng chủ yếu được làm từ sợi PE và PET.

Hơn nữa, các thành phần polymer còn lại cũng có vai trò quan trọng trong các hoạt động thực tế tại khu vực nghiên cứu. MUF được sử dụng phổ biến cho các tấm nhựa ngoài trời, chất kết dính và ván ép. PA được ứng dụng rộng rãi trong lưới đánh cá và dây cáp nhờ vào độ bền cao và khả năng chống mài mòn. Cellophane được dùng trong bao bì thực phẩm. PTFE được sử dụng trong các loại quần áo không thấm nước như đồ bơi và phao bơi. EVOH được dùng để bọc thực phẩm, quần áo bảo hộ và là thành

phần chính của hộp và ống mỹ phẩm nhờ vào đặc tính bảo quản của nó. PVA được sử dụng trong ngành keo dán vải để sản xuất các sản phẩm may mặc. Ngoài ra, PA cũng là nguyên liệu cho các sản phẩm không dệt như đồ bơi, đồ lót, áo choàng và được sử dụng phổ biến trong các sản phẩm phục vụ hoạt động đánh bắt cá vì có độ bền cao và khả năng chịu mài mòn tốt [159][128].

3.2. Xác định chỉ số tích tụ và chỉ số rủi ro của MPs

3.2.1. Xác định chỉ số tích tụ MPs trong vẹm xanh

Khi nghiên cứu chỉ số tích tụ MPs trong vẹm xanh, chỉ số tích lũy sinh học (BCR) và chỉ số tích lũy sinh học - trầm tích (BSAF) cho kết quả có sự tích tụ MPs trong cơ thể vẹm tương đối cao, cụ thể giá trị BCR và BSAF tương ứng là 1,05 và 10,38.

Giá trị BSAF cao thể hiện sự hấp thụ và tích tụ MPs cao từ các cơ quan của vẹm xanh. Nghiên cứu đã chỉ ra các dấu ấn sinh học vẹm xanh có tiềm năng được sử dụng như các kỹ thuật nhạy cảm, chính xác và nhanh chóng để đánh giá tác động sinh học của các chất ô nhiễm môi trường ở vùng nước ven biển.

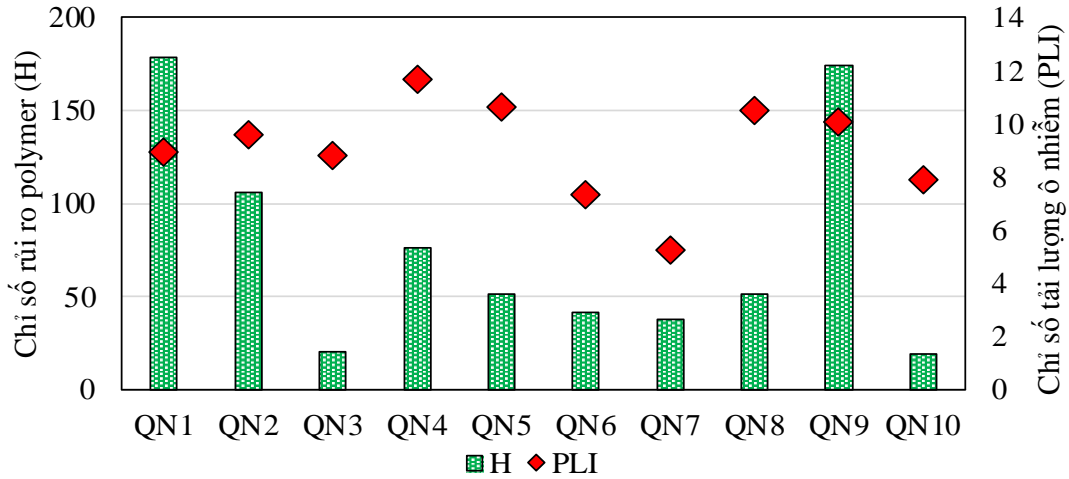
Kết quả nghiên cứu phù hợp với các kết quả nghiên cứu trước đây, đã chứng minh có mối liên quan giữa các chất ô nhiễm (MPs và kim loại) trong nước và trầm tích với loài hai mảnh vỏ [96][175][176]. Như vậy, kết quả nghiên cứu này đã thể hiện loài vẹm xanh có khả năng tích lũy MPs ($BCR > 1$ và $BSAF > 1$). Đặc điểm sống đáy và lọc ăn bằng cách hút nước vào cơ thể rồi thở ra, thức ăn được giữ lại ở các mang. Thức ăn của vẹm xanh là sinh vật và các chất lơ lửng trong nước có thể là nguyên nhân tích tụ MPs của vẹm xanh.

3.2.2. Xác định chỉ số rủi ro của MPs

Nghiên cứu phát hiện chính xác các thành phần polymer của MPs là vô cùng quan trọng, có thể làm cơ sở để đánh giá các nguy cơ tiềm ẩn của MPs đối với con người và hệ sinh thái. Trong nghiên cứu này, cả mật độ và thành phần polymer của MPs đều được sử dụng để đánh giá rủi ro của MPs tích tụ trong vẹm xanh, trầm tích và nước biển. Để đánh giá tác hại sinh thái của MPs, chỉ số độc tính hóa học của polymer MPs và chỉ số tải lượng ô nhiễm của MPs đã được sử dụng.

Chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs trong vẹm xanh tại 10 vị trí nghiên cứu trên vùng ven biển Quận Ninh khá cao, PLI dao động từ 5,23 đến 11,65. Trong đó, vị trí có chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs cao nhất là QN4 có $PLI = 11,56$, tiếp theo là QN5 (10,64), QN8 (10,48), QN9 (10,05) các vị trí này theo tiêu chí mức độ rủi ro ô nhiễm MPs được chỉ

định là cấp II tức là có mức ô nhiễm khá cao. Còn lại các kết quả tại vị trí có chỉ số PLI thấp hơn được chỉ định là cấp độ I tức là có mức ô nhiễm MPs nhẹ hơn bao gồm QN2 có PLI = 9,58, QN1 (8,95), QN3 (8,80), QN10 (7,89), QN6 (7,32) và giá trị thấp nhất là vị trí QN7 có chỉ số PLI = 5,23 (Hình 3.10).



Hình 3.10. Chỉ số rủi ro polymer và chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs tích tụ trong vẹm xanh

Kết quả nghiên cứu trong nghiên cứu của luận án tương đương với chỉ số PLI trong nhuyễn thể hai mảnh vỏ từ Iran có tải lượng MPs PLI = 9,6, tiếp theo là Hy Lạp (9,5), Trung Quốc (6,5), Anh (5,9), Ấn Độ (5,6), Tunisia (5,5), Na Uy (4,9), Pháp (3,2), Thái Lan (3,0) và Đức (3,0). Tải lượng ô nhiễm MPs ở hai mảnh vỏ từ 12 quốc gia khác nhỏ hơn 3, với kết quả PLI như sau: Bồ Đào Nha (2,9), Chile (2,8), Hàn Quốc (2,7), Việt Nam (2,7), Bỉ (2,6), Ý (2,5), Argentina (2,4), Mỹ (2,1), Hà Lan (1,8), Mexico (1,2), New Zealand (1,0) và Nam Phi (1,0) [70].

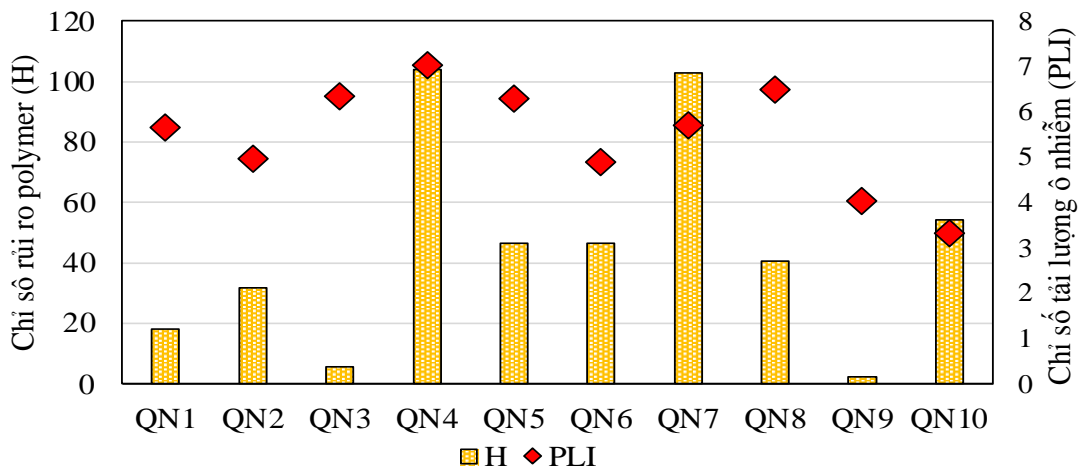
Kết quả nghiên cứu đã xác định chỉ số H tích tụ trong vẹm xanh tại 10 vị trí lấy mẫu có giá trị từ 19,27 đến 178,55 và trung bình là $75,67 \pm 55,89$. Cụ thể, chỉ số rủi ro của vẹm xanh tại các điểm QN1 (178,55), QN2 (106,20) và QN9 (174,17) ở mức nguy hiểm cấp III (100 - 1000) và các điểm còn lại có chỉ số ở mức độ II (100) (Hình 3.10). Theo Lithner và cs., chỉ số H ở cấp độ III có thể gây ảnh hưởng tiêu cực tới sức khỏe con người như: Bệnh ung thư, độc tính đối với sinh sản, độc tính cấp tính, nguy cơ hít thở... và ở mức nguy hiểm cấp II có thể gây kích ứng đường hô hấp, kích ứng da, cay mắt nghiêm trọng, bỏng da nặng và tổn thương mắt.... [17]

Kết quả chỉ số H trong nghiên cứu này như một minh chứng một lần nữa khẳng định kết quả nghiên cứu động vật hai mảnh vỏ của Mạnh và cs., tại 16 tỉnh ven biển Việt Nam với chỉ số H là 42,87 được phân loại là loại nguy cơ III (10 – 100) [158] và thấp hơn kết quả nghiên cứu trong hai mảnh vỏ tại vịnh Đà Nẵng với chỉ số H dao động trong

khoảng 224 - 467, trung bình là 305 ở cấp III (100) và cấp IV (1.000) [125]. Hay kết quả nghiên cứu của Fang và cs, với chỉ số H từ MPs của cá và động vật hai mảnh vỏ dao động từ 3813 - 4478 [146], hoặc kết quả từ nghiên cứu của Ding và cs., với chỉ số H ở mức nguy hiểm từ III (100) đến V (1000) [5]. Đó là bởi vì, mặc dù mật độ MPs tương đối cao và thành phần polymer của MPs đa dạng nhưng chỉ số Sn của các polymer tìm thấy không lớn.

Tuy nhiên, nguồn cung cấp vẹm xanh làm thực phẩm và mật độ MPs cao là những yếu tố thiết yếu ảnh hưởng đến rủi ro phơi nhiễm của con người thông qua tiêu thụ vẹm xanh. Lượng MPs hấp thụ hàng năm ước tính thông qua tiêu thụ động vật hai mảnh vỏ nằm trong khoảng 0 - 8.369 MPs/người/năm [70]. Động vật hai mảnh vỏ nói chung và vẹm xanh nói riêng có thể đóng vai trò là phương tiện vận chuyển để mang MPs vào cơ thể con người, vì vậy cần quan tâm đến vấn đề quản lý sản phẩm nhựa và sử dụng nguyên liệu nhựa để góp phần giảm lượng rác thải nhựa và MPs thải ra môi trường, như vậy mới có thể giảm ô nhiễm MPs trong vẹm xanh giúp giảm thiểu các rủi ro sức khỏe gây ra cho con người.

Kết quả chỉ số tải lượng ô nhiễm của MPs trong trầm tích được thể hiện tương ứng với mật độ MPs tại từng vị trí lấy mẫu (Hình 3.11).



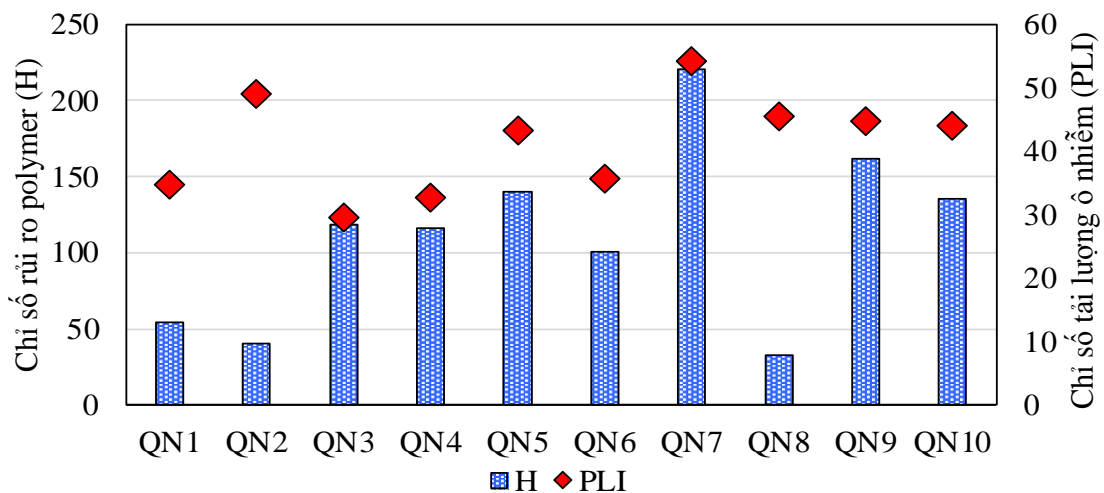
Hình 3.11. Chỉ số rủi ro polymer và chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs tích tụ trong trầm tích

Cụ thể, giá trị cao nhất trong các mẫu trầm tích là tại điểm QN4 với PLI = 7,03, tiếp theo là vị trí QN8 (6,50), QN3 (6,35); QN5 (6,29); QN7 (5,70); QN1 (5,64); QN2 (4,97); QN6 (4,90); QN9 (4,03) và giá trị nhỏ nhất là tại điểm QN10 với PLI = 3,32 (Hình 3.11). Các giá trị PLI này chỉ ra mật độ MPs trong mẫu trầm tích bãi biển ở mức nguy hiểm I, tức là ô nhiễm nhẹ. Tính toán ANOVA một chiều cho kết quả các giá trị PLI khác nhau đáng kể giữa 10 điểm lấy mẫu với giá trị $p < 0,05$.

Kết quả trong nghiên cứu chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs tích tụ trong trầm tích của luận án tương tự với nghiên cứu trầm tích tại bãi biển Kuakata (Bangladesh), trong đó giá trị PLI cũng thể hiện sự khác biệt giữa 8 địa điểm lấy mẫu, dao động từ 1,01 đến 1,43 [145], và cao hơn giá trị trung bình kết quả nghiên cứu tại Quảng Ngãi với $PLI = 3,15$ [128], hay tại Thái Lan, chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs ở mức thấp trong mẫu cát biển có giá trị PLI tại 6 bãi biển được nghiên cứu nằm trong khoảng từ 1,42 đến 3,84 [129]. Mức độ ô nhiễm MPs này tỷ lệ thuận với mật độ MPs tại khu vực nghiên cứu. Nhìn chung, giá trị PLI trung bình dọc bờ biển Quảng Ninh thu được trong nghiên cứu này là 5,47, tương đối thấp hơn giá trị trung bình được báo cáo ở Ấn Độ (5,58) [177].

Tuy nhiên, trong nghiên cứu này chỉ số rủi ro polymer của MPs trong trầm tích khá thấp, dao động từ 2,12 - 103,89, trung bình $45,17 \pm 33,48$ và hầu hết có chỉ số H ở mức I và II, có hai điểm là QN4 (103,89) và QN7 (102,80) là ở mức III (Hình 3.11). Kết quả nghiên cứu trầm tích tại vùng ven biển Quảng Ninh trên thấp hơn nghiên cứu trầm tích thực hiện tại bãi biển Lê Thủy, Quảng Ngãi có chỉ số H trung bình là 256,10, thuộc mức nguy hiểm cấp III (100) và cấp IV (1000) [128].

Kết quả tính toán chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs trong các mẫu nước biển rất cao, có 9/10 vị trí ở mức IV với giá trị PLI dao động từ 32,66 đến 54,16. Cụ thể, chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs vị trí QN7 có $PLI = 54,16$, tiếp theo là QN2 (48,99), QN8 (45,46), QN9 (44,72), QN10 (43,97), QN5 (43,20), QN6 (35,59) QN1(34,64) và QN4 có $PLI = 32,66$. Một vị trí cho kết quả chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs ở mức III là QN3 với $PLI = 29,44$ (Hình 3.12).



Hình 3.12. Chỉ số rủi ro polymer và chỉ số tải lượng ô nhiễm MPs tích tụ trong nước biển
 Kết quả nghiên cứu PLI trong nước biển vùng ven biển Quảng Ninh cao hơn ở

cửa sông Trường Giang (18,4) và vùng lân cận biển Hoa Đông (Trung Quốc) (20,4) [101] hay kết quả nghiên cứu ô nhiễm MPs trong nước mặt Vịnh Đông Sơn (Trung Quốc) (14,2) [178] và chỉ số tải trọng ô nhiễm MPs ở hồ nước ngọt Kumaraswamy (Ấn Độ) dao động từ 1,15 đến 1,68 [179]. Giá trị PLI được xác định bởi sự hiện diện của MPs trong khu vực nghiên cứu. Như đã lập luận trước đây, mật độ MPs phụ thuộc vào các yếu tố kinh tế xã hội, bao gồm mật độ dân số, mức độ công nghiệp hóa, lối sống, tình trạng phát triển kinh tế....

Tương tự, kết quả nghiên cứu đã xác định chỉ số rủi ro của thành phần polyme tại 10 vị trí lấy mẫu nước biển có chỉ số H tại các địa điểm QN3 là 118,46 tiếp theo là QN4 (116,38), QN5 (140,21) QN6 (100,68), QN7 (220,54), QN9 (162,00) và QN10 (135,44) đã vượt quá ngưỡng mức nguy hiểm mức III, các điểm còn lại có chỉ số H ở mức độ II (Hình 3.12). Theo Lithner và cs., chỉ số H ở cấp độ III có thể ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe con người: Gây ung thư, độc tính đối với sinh sản, độc tính cấp tính, nguy cơ hít thở... và ở mức nguy hiểm cấp II có thể gây kích ứng đường hô hấp, kích ứng da, cay mắt nghiêm trọng, bỏng da nặng và tổn thương mắt [17].

Kết quả phân tích chỉ số rủi ro thành phần polyme mẫu nước của nghiên cứu này cao hơn nghiên cứu được thực hiện ở Vịnh Đông Sơn (Trung Quốc), với chỉ số H là 13,7 ở mức nguy hiểm loại II [178] hay trong các mẫu rừng ngập mặn miền Nam Trung Quốc có giá trị H <10 (3,0–9,6) [180].

Tuy nhiên, điểm nguy hiểm của một số polymer MPs tại các vị trí nghiên cứu là khác nhau do thành phần polymer khác nhau nên đánh giá rủi ro chỉ mang tính chất tham khảo. Điều quan trọng là phải thực hiện quản lý rác thải nhựa và sử dụng hiệu quả vật liệu nhựa để giảm thiểu nhựa và MPs thải ra môi trường.

3.3. Xác định nồng độ các hợp chất BPA, PAEs và PBDEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích

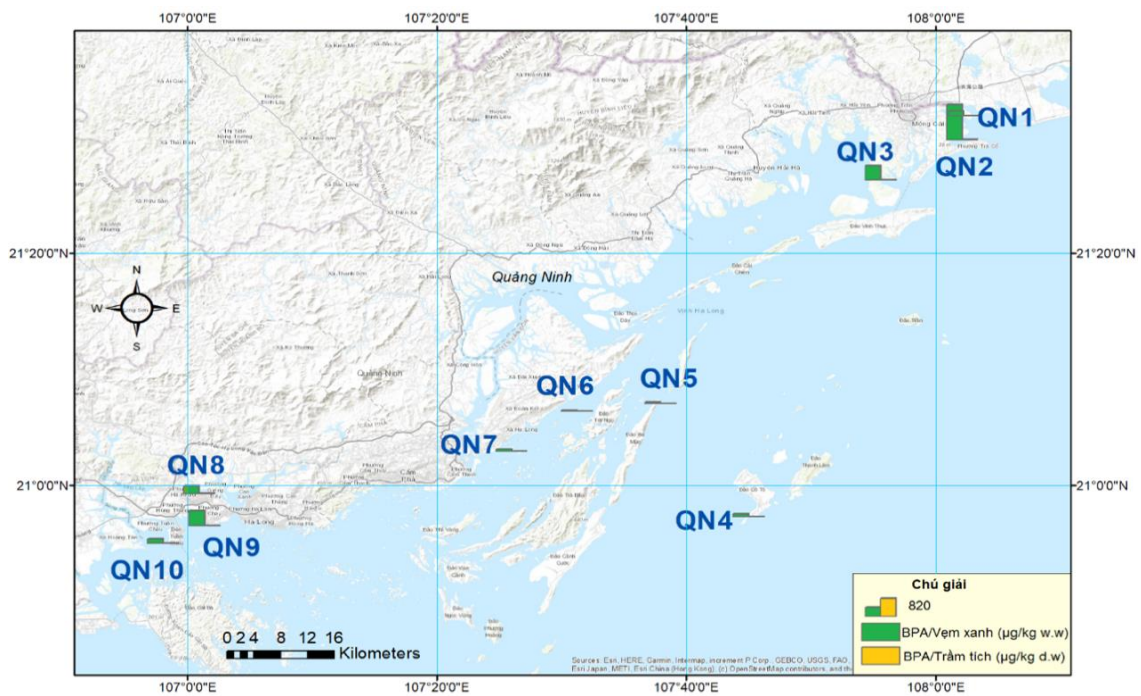
3.3.1. Xác định nồng độ BPA tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích

Có thể thấy trong kết quả nghiên cứu, hầu hết các BPA đều được phát hiện trong các mô thịt của vẹm xanh và trầm tích lấy tại khu vực nghiên cứu. Nồng độ phát hiện của các BPA nghiên cứu trong các mẫu vẹm xanh và trầm tích tại 10 vị trí trên vùng ven biển Quảng Ninh được trình bày tại Bảng 3.3.

Bảng 3.3. Nồng độ BPA tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích

Vị trí	Nồng độ BPA ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	
	Vẹm xanh (n = 3; w.w)	Trầm tích (n = 3; d.w)
QN1	224,24 \pm 25,36	0,03 \pm 0,00
QN2	1.640,37 \pm 42,67	0,03 \pm 0,00
QN3	670,90 \pm 21,86	1,79 \pm 0,16
QN4	125,32 \pm 21,59	1,16 \pm 0,11
QN5	64,76 \pm 10,49	0,56 \pm 0,21
QN6	29,13 \pm 7,14	0,23 \pm 0,09
QN7	99,19 \pm 9,45	0,03 \pm 0,00
QN8	344,84 \pm 43,49	0,59 \pm 0,12
QN9	675,30 \pm 49,20	0,03 \pm 0,00
QN10	195,77 \pm 18,53	0,48 \pm 0,15
Trung bình	406,98 \pm 492,02	0,23 \pm 1,79

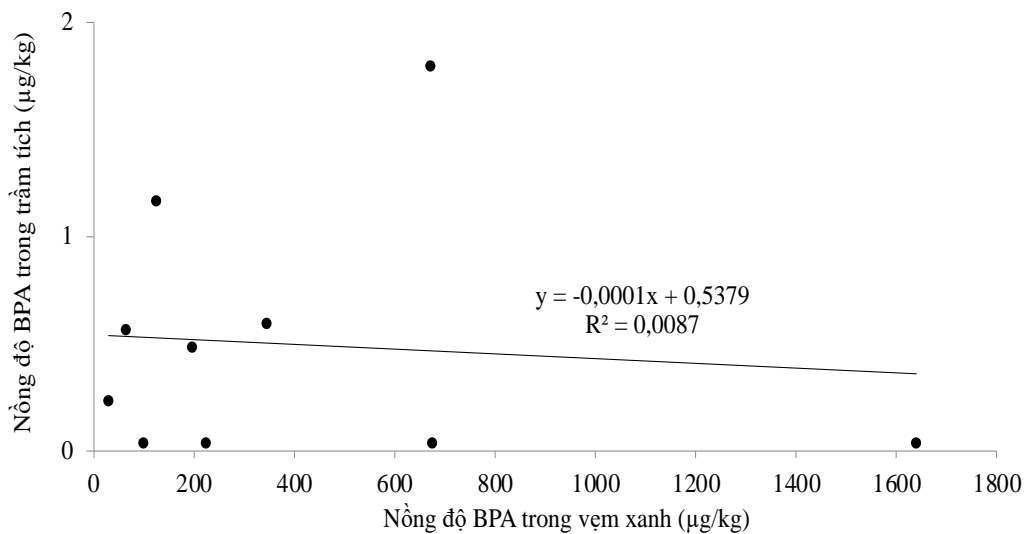
Nhìn chung, nồng độ BPA tích tụ trong các mẫu vẹm xanh tại 10 địa điểm ven biển Quảng Ninh dao động từ 29,13 đến 1640,37 $\mu\text{g}/\text{kg}$ w.w, trung bình là 406,98 \pm 492,02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ w.w. Nồng độ BPA cao nhất trong vẹm xanh được tìm thấy ở vùng biển Trà Cổ (QN2; **1.640,37 \pm 42,67 $\mu\text{g}/\text{kg}$ w.w**), Vạn Ninh (QN3; 670,90 \pm 21,86 $\mu\text{g}/\text{kg}$ w.w) và Bãi Cháy (QN9; 675,30 \pm 49,20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ w.w) được thể hiện trên Hình 3.13.



Hình 3.13. Nồng độ BPA tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích vùng biển Quảng Ninh

Trong các mẫu trầm tích ven biển, BPA có nồng độ dao động từ 0,03 đến 1,79 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w với giá trị trung bình là 0,23 \pm 1,79 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w. Các mẫu trầm tích có nồng độ

BPA cao đáng lưu ý được ghi nhận tại vùng biển Vạn Ninh (QN3; $1,79 \pm 0,16 \mu\text{g}/\text{kg}$ d.w), Cô Tô (QN4; $1,16 \pm 0,11 \mu\text{g}/\text{kg}$ d.w) và Giếng Đáy (QN8; $0,59 \pm 0,12 \mu\text{g}/\text{kg}$ d.w). Với các đặc điểm chung của các vùng biển này là có hoạt động đánh bắt, nuôi trồng thủy sản phát triển, đặc biệt vùng biển Trà Cổ và Vạn Ninh tiếp nhận dòng chảy phía Bắc và là vùng cửa sông Ka Long có thể là nguyên nhân khiến sự tích tụ BPAs cao trong vẹm xanh và trầm tích. Kết quả tính toán tương quan đã thể hiện có mối tương quan giữa nồng độ BPA trong vẹm xanh và mẫu trầm tích ($a = -0,0001$, $R^2 = 0,0087$; $r = -0,0931$) trên toàn khu vực nghiên cứu (Hình 3.14).



Hình 3.14. Mối tương quan tuyến tính giữa BPA tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích

Phát hiện này đã chỉ ra dư lượng BPA trong sinh vật và môi trường là đáng quan tâm, các số liệu thu được từ nghiên cứu này rất có ý nghĩa về mặt khoa học và thực tiễn. Trên thực tế BPA là hợp chất hữu cơ tổng hợp có công thức hóa học $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ thuộc nhóm các dẫn xuất của diphenylmethane và bisphenol, chứa hai nhóm hydroxyphenyl. Đây là một chất rắn không màu, hòa tan trong dung môi hữu cơ, nhưng ít tan trong nước. Tuy nhiên các giá trị thu được trên mẫu trầm tích và sinh vật tại Bảng 3.3 đã chứng minh hợp chất này đã tồn tại và tích tụ trong môi trường tại khu vực nghiên cứu. Vẹm xanh là loài sống cố định, bám vào các vật lơ lửng trong nước, các loài còn lại sống ở tầng đáy. Vì vậy, quá trình trao đổi chất của vẹm xanh trong môi trường nước diễn ra liên tục, cho phép vẹm xanh trở thành một chỉ thị hữu ích để đánh giá ô nhiễm môi trường biển.

Từ kết quả nghiên cứu đã xác định được nồng độ BPA tích tụ trong các mẫu vẹm xanh tại vùng ven biển Quảng Ninh cao hơn nhiều so với các vùng ven biển được công bố trước đây như được chỉ ra trong Bảng 3.4.

Bảng 3.4. Nồng độ BPA tích tụ trong động vật hai mảnh vỏ tại các vùng biển [183]

Vị trí lấy mẫu	Loại động vật hai mảnh vỏ	Phương pháp phân tích	Nồng độ BPA ($\mu\text{g}/\text{kg w.w}$)
Vịnh Naples, Italy	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	HPLC-FL	50 - 100
Vịnh Gdańsk, Ba Lan	<i>Mytilus edulis trossulus</i>	HPLC-FL	6,8 - 197,2
Biển Slovenia, Slovenia	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	HPLC-FL	0,03 - 0,55
Vịnh Biscay, Tây Ban Nha	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	LC-MS/MS	3,3 - 714
Đồng bằng Ebro, Tây Ban Nha	<i>Cerastoderma edule</i>	UHPLC-HRMS	4277,40
Bến du thuyền hồ Mead, Nevada	<i>Dreissena bugensis</i>	LC-MS/MS	47
Tỉnh Hormozgan, Iran	<i>Saccostrea sp</i>	HPLC-UV	340,16
Rừng ngập mặn, Singapore	<i>Perna viridis</i>	LC-MS/MS	0,4 - 63
Vịnh Thái Lan	<i>Perna viridis</i>	HPLC-UV	15,3 - 109,97
Vùng biển Đại Liên, Thanh Đảo, Thượng Hải, Sán Đầu, Thâm Quyển, Trung Quốc	<i>Mytilus edulis, Perna viridis</i>	GC-MS	19,6–437,2
Biển Bột Hải, Trung Quốc	<i>Nev, Rap, Mya, Cyc, Chl, Sca, Mer, Myt, Ost, Amu, and Mac</i>	LC-MS/MS	nd-200
Bờ biển tỉnh Hormozgan ở vùng biển Bắc Vịnh Ba Tư	ở 7 loài 2 mảnh vỏ	GC-MS	340,16
Trong nghiên cứu này	<i>Perna viridis</i>	GC-MS	29,13 - 1640,37

Các kết quả nghiên cứu một số loài động vật hai mảnh vỏ trên thế giới đã xác định nồng độ BPA trung bình ở khu vực Vịnh Algoa ở Nam Phi là 150 $\mu\text{g}/\text{kg d.w}$ [180], hay ở bờ biển phía đông của Vịnh Thái Lan cho kết quả nồng độ BPA từ 15,3 - 109,97 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [181]. Nồng độ BPA cao hơn được tìm thấy ở vùng biển Đại Liên và Thâm Quyển từ $82,9 \pm 3,03$ đến $315,6 \pm 6,50$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ [182]. Trong khi đó nồng độ BPA trong mẫu vẹm

xanh tại vị trí QN2 đã được ghi nhận lên tới 164,037 $\mu\text{g}/\text{kg}$ w.w, giá trị này gần tương đương với khu vực Vịnh Algoa của Nam Phi [180].

Kết quả nghiên cứu về nồng độ BPA trong trầm tích tại các điểm lấy mẫu ven biển Quảng Ninh tương đương với kết quả nghiên cứu tại Bắc Vịnh Ba Tư, với nồng độ BPA trong các mẫu trầm tích có giá trị dao động trung bình là 7.870,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [184]. Tuy nhiên, nồng độ BPA tích tụ trong trầm tích tại vùng ven biển Quảng Ninh thấp hơn nhiều so với nồng độ BPA trong trầm tích biển được lấy mẫu từ Vịnh Kaštela (Croatia) dao động từ 1,05 - 46,31 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [14], hay tại đầm phá vùng đồng bằng sông Po có nồng độ BPA trung bình là $18,64 \pm 9,30$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ [56] và nồng độ BPA trong các mẫu trầm tích được thu thập ở vùng ven biển của Vịnh Gdansk (Nam Biển Baltic) nằm trong khoảng từ 0,08 đến 26,39 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [57].

Kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả Kwon và cs., đã xác định BPA gây ra mối đe dọa nghiêm trọng về môi trường trầm tích bãi biển và sức khỏe [185]. Tại 26 địa điểm ở 19 quốc gia, nồng độ BPA trong cát bãi biển dao động từ 22 đến 215,133 $\mu\text{g}/\text{kg}$, trung bình là $4,247 \pm 12,839$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ [185]. Sự hiện diện của BPA trong môi trường trầm tích đã thể hiện nguy cơ tiềm ẩn về sự tích tụ chất hữu cơ độc hại này với MPs. Một nghiên cứu khác về mức độ tích tụ BPA trong mẫu MPs được thu mẫu tại 11 bãi biển ở Hồng Kông, cho các kết quả nồng độ BPA trung bình dao động từ 0,082 - 0,0989 $\mu\text{g}/\text{kg}$ MPs, với giá trị cao nhất lên tới 4,961 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [185].

Từ kết quả thu được trong nghiên cứu của luận án đã chỉ ra sự hiện diện của BPA trong các mẫu vẹm xanh và trầm tích ven biển có thể xuất phát từ nguồn gốc của các hoạt động sản xuất và trong rác thải nhựa đã phát tán ra ngoài môi trường. Vì thông thường BPA được sử dụng trong quá trình sản xuất nhựa như một phụ gia để định hình và tạo độ cứng cho các sản phẩm nhựa, điều này được chứng minh qua kết quả nghiên cứu của một số tác giả đã xác định MPs có thể hấp phụ và giải hấp BPA trong môi trường thông qua 12 loại MPs đã được kiểm chứng [186]. Các nghiên cứu đã đề cập tới BPA rất chi tiết và đầy đủ như là một hóa chất tổng hợp được sử dụng trong nhiều sản phẩm khác nhau, bao gồm nhựa và nhựa epôxy.

BPA có thể xâm nhập vào môi trường thông qua nước thải công nghiệp và đô thị, cũng như từ các mảnh vụn nhựa xuất phát từ chất thải. Trong trầm tích, BPA có thể gây ra rủi ro về sức khỏe và môi trường, có khả năng ảnh hưởng đến sự tăng trưởng, phát triển và sinh sản của các sinh vật dưới nước và trên cạn. BPA chủ yếu được sử dụng làm

monome cho nhựa polycarbonate và nhựa epôxy.

BPA cũng có thể được sử dụng làm chất chống oxy hóa hoặc chất làm dẻo, để tăng cường độ đàn hồi, độ trong suốt và độ bền của một số sản phẩm nhựa [186][187]. Các chất phụ gia này không liên kết hóa học với polymer và do đó được giải phóng theo thời gian trong suốt vòng đời của nhựa [185]. Nhiều chất phụ gia bao gồm BPA đã được công nhận là nguy hiểm theo công bố của Lithner và cs.,[17]. Điều đáng chú ý là BPA không chỉ là chất gây ô nhiễm môi trường trong hệ sinh thái mà còn là chất gây rối loạn nội tiết, có liên quan đến rối loạn chức năng sinh sản, cùng các tác động khác đối với bệnh tim mạch và ung thư [185][186].

Từ kết quả nghiên cứu thông qua tài liệu tham khảo của các nhóm tác giả G. Kwon; X. Liu; S. Lo và các cs., [185] [186][187] thể hiện nồng độ BPA trong sinh vật và mẫu trầm tích tại khu vực ven biển Quảng Ninh nhiều khả năng có nguồn gốc từ hoạt động sản xuất, sinh hoạt hoặc từ chất thải nhựa.

Nồng độ BPA được tìm thấy trong mẫu vẹm xanh tại mười vị trí trong nghiên cứu của luận án này đều phù hợp với mức độ được báo cáo trước đó trong các nghiên cứu được tổng hợp trong Bảng 3.4. Sự tích tụ và phân hủy của các mảnh vụn nhựa cũng có thể là một đầu vào chính khác của BPA trong đại dương. Tuy nhiên, điều này cũng có thể phụ thuộc vào một số yếu tố như tính chất hóa lý của chất phụ gia và môi trường xung quanh, kích thước lỗ polymer và kích thước phân tử của chất phụ gia [186].

Vấn đề giám sát BPA trong trầm tích rất quan trọng để đánh giá tác động tiềm tàng của nó đối với sinh vật biển và sức khỏe con người. Các kết quả nghiên cứu trên đã chỉ ra rằng BPA có thể được tìm thấy trong các mẫu trầm tích, với nồng độ khác nhau tùy thuộc vào vị trí và điều kiện môi trường. Như vậy, điều quan trọng là phải tiếp tục theo dõi và nghiên cứu BPA trong trầm tích để hiểu rõ hơn về sự phân bố trong môi trường và sâu hơn là các tác động tiềm ẩn của nó. Nếu thực hiện được như vậy có thể giúp cung cấp thông tin giúp cho các nghiên cứu sâu và rộng hơn có thể hỗ trợ cho cơ quan quản lý xây dựng các văn bản pháp quy để bảo vệ hệ sinh thái và sức khỏe cộng đồng.

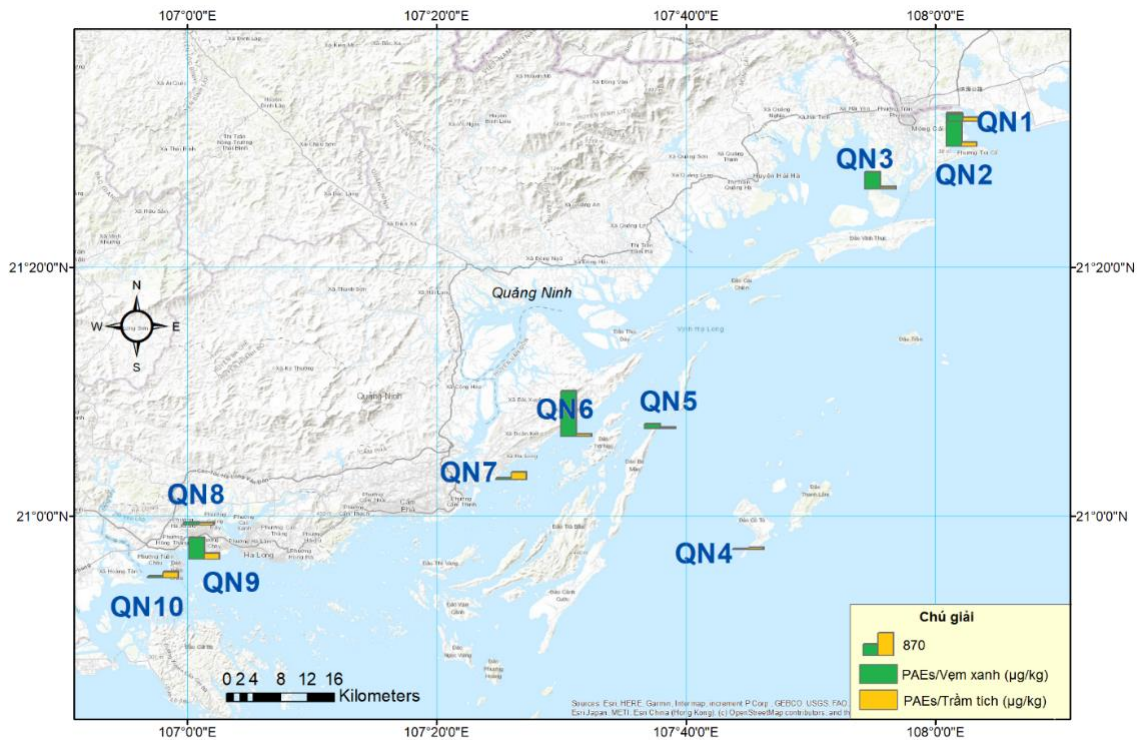
3.3.2. Xác định nồng độ PAEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích

Kết quả nghiên cứu nồng độ PAEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích tại 10 vị trí lấy mẫu đã chỉ ra tất cả các vị trí nghiên cứu đều xuất hiện PAEs với nồng độ theo các mức khác nhau, đặc biệt có những mẫu rất cao được thể hiện tại Bảng 3.5.

Bảng 3.5. Nồng độ Σ_{13} PAEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích

Vị trí	Nồng độ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	
	Vẹm xanh (n = 3; w.w)	Trầm tích (n = 3; d.w)
QN1	276,64 \pm 20,92	162,05 \pm 7,10
QN2	1.277,05 \pm 21,96	150,59 \pm 15,47
QN3	661,98 \pm 67,29	84,44 \pm 6,31
QN4	35,74 \pm 4,29	73,99 \pm 7,68
QN5	173,74 \pm 13,43	47,16 \pm 8,61
QN6	1.747,16 \pm 58,66	97,38 \pm 24,56
QN7	64,74 \pm 13,05	295,48 \pm 22,48
QN8	97,81 \pm 11,51	84,28 \pm 11,92
QN9	827,70 \pm 86,60	215,05 \pm 53,80
QN10	76,70 \pm 16,60	232,82 \pm 29,90
Trung bình	523,93 \pm 595,29	144,32 \pm 81,53

Ngoài ra, kết quả nghiên cứu về khảo sát nồng độ PAEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích đã được thể hiện trong biểu đồ tại Hình 3.15 chỉ ra rằng hầu hết mọi PAEs được chọn đều có mặt ở mỗi địa điểm lấy mẫu vẹm xanh và trầm tích.



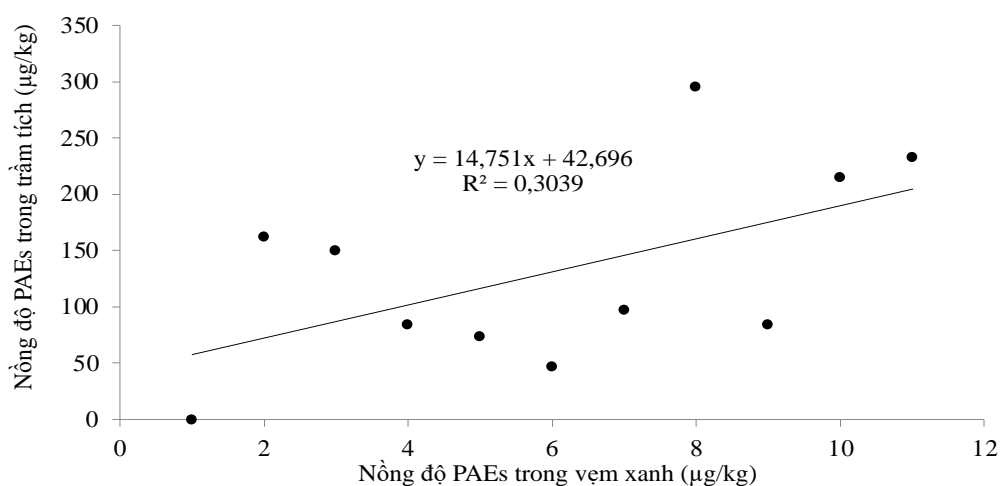
Hình 3.15. Nồng độ PAEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích vùng biển Quảng Ninh

Kết quả trong Bảng 3.5 và mô tả tại Hình 3.15 đã thể hiện rằng hầu hết các PAEs được chọn đều có trong mọi vị trí lấy mẫu vẹm xanh và trầm tích, tuy nhiên không có

sự tương đồng giữa mẫu trầm tích và vẹm xanh. Sự không tương đồng này có thể giải thích thông qua các con đường phát tán ô nhiễm và tích tụ có sự khác nhau. Trong đó, nồng độ hợp chất Σ_{13} PAEs được phát hiện trong mẫu vẹm xanh dao động từ 35,74 - **1.747,16 $\mu\text{g}/\text{kg w.w}$** và với mức trung bình là $523,93 \pm 595,29 \mu\text{g}/\text{kg w.w}$. Nồng độ Σ_{13} PAEs trong trầm tích dao động từ 47,16 - 295,48 $\mu\text{g}/\text{kg d.w}$, trung bình là $144,32 \pm 81,53 \mu\text{g}/\text{kg d.w}$.

Kết quả nghiên cứu các mẫu vẹm xanh đã chỉ ra vị trí bị phơi nhiễm PAEs cao nhất là vùng biển Hạ Long, huyện Vân Đồn (QN6) có nồng độ **1.747,16 \pm 58,66 $\mu\text{g}/\text{kg w.w}$** , tiếp theo là vị trí QN2 (**1.277,05 \pm 21,96 $\mu\text{g}/\text{kg w.w}$**), QN9 ($827,70 \pm 86,60 \mu\text{g}/\text{kg w.w}$), QN3 ($661,98 \pm 67,29 \mu\text{g}/\text{kg w.w}$) và QN1 có nồng độ Σ_{13} PAEs là $276,64 \mu\text{g}/\text{kg w.w}$. Tuy nhiên, PAEs tích tụ trong trầm tích có nồng độ cao nhất xảy ra ở vùng biển Cái Rồng, huyện Vân Đồn (QN7) là **295,48 \pm 22,48 $\mu\text{g}/\text{kg d.w}$** và tiếp theo là các vị trí QN10 là $232,82 \pm 29,90 \mu\text{g}/\text{kg d.w}$, QN9 ($215,05 \pm 53,80 \mu\text{g}/\text{kg d.w}$), QN1 ($162,05 \pm 7,10 \mu\text{g}/\text{kg d.w}$) và QN2 có giá trị nồng độ PAEs là $150,59 \pm 15,47 \mu\text{g}/\text{kg d.w}$.

Kết quả tính toán tương quan đã thể hiện có mối tương quan thấp giữa nồng độ PAEs trong vẹm xanh và trầm tích ($a = 14,751$, $R^2 = 0,3039$; $r = -0,1349$) tại các vị trí lấy mẫu và được chỉ ra trong Hình 3.16.



Hình 3.16. Mối tương quan tuyến tính giữa PAEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích

Nồng độ PAEs có thứ tự từ cao tới thấp được sắp xếp theo vị trí địa lý các điểm mẫu lấy tại QN1, QN2, QN3 và QN9 do các vị trí này nằm trong dòng hải lưu từ Trung Quốc và các con sông lớn chảy ra từ đất liền. Những khu vực này bị ảnh hưởng trực tiếp bởi hành động xả nước thải từ đất liền hoặc các hoạt động của dân cư và du lịch. Ngoài ra, sự khác biệt về nồng độ PAEs giữa trầm tích và vẹm xanh có thể là do thói quen ăn lọc của vẹm xanh khiến nước bị ô nhiễm PAEs xuất hiện trong các mô của chúng và do

đó được tích tụ.

Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra năm trong mười ba cấu tử của PAEs phân tích được phát hiện với tần suất 5 - 34% trong các mẫu vẹm xanh và trong trầm tích có tám trong mười ba cấu tử của PAEs phát hiện từ 5 - 28%, nồng độ của các cấu tử được trình bày chi tiết tại Bảng 3.6. Cụ thể, nồng độ các cấu tử tích tụ nhiều nhất trong vẹm xanh là BMPP (34%), DnHP (33%) và DEHP (10%), tuy nhiên các cấu tử chiếm nhiều nhất trong trầm tích là DnHP (28%), DMEP (21%) và DEHP (12%). Trong khi đó, BEEP và DCP không được tìm thấy trong bất kỳ mẫu vẹm xanh và trầm tích nào. Điều này có thể do đặc tính của điều kiện môi trường tại khu vực khảo sát, mặc dù thực tế BBP là một trong những phthalate được sử dụng rộng rãi nhất nhưng sự hiện diện của nó trong môi trường biển là rất ít [188].

Bảng 3.6. Nồng độ các cấu tử của PAEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích

Tên chất	Vẹm xanh		Trầm tích	
	Nồng độ ($\mu\text{g}/\text{kg w.w}$)	Khoảng giá trị nồng độ ($\mu\text{g}/\text{kg w.w}$)	Nồng độ ($\mu\text{g}/\text{kg d.w}$)	Khoảng giá trị nồng độ ($\mu\text{g}/\text{kg d.w}$)
DMP	42,38 \pm 46,40	2,36 - 171,40	14,75 \pm 21,07	2,79 - 64,33
DEP	25,27 \pm 21,23	3,31 - 80,73	11,31 \pm 12,48	2,82 - 42,92
DiDP	6,18 \pm 8,82	0,03 - 27,64	8,35 \pm 3,98	2,31 - 16,30
DBP	6,95 \pm 15,11	0,03- 51,38	7,57 \pm 3,04	1,46 - 12,15
DMEP	10,00 \pm 25,42	0,03 - 85,09	30,85 \pm 37,11	3,09-128,28
BMPP	180,69 \pm 279,67	0,03 - 859,82	0,03 \pm 0,00	0,03 \pm 0,00
DPP	2,88 \pm 4,70	0,03 - 13,82	0,03 \pm 0,00	0,03 \pm 0,00
DnHP	172,87 \pm 475,36	0,03 - 1597,93	45,32 \pm 43,19	1,68 - 117,99
BBP	10,08 \pm 22,02	0,03 - 73,04	11,61 \pm 6,46	3,95-22,13
BEP	0,61 \pm 1,82	0,03 - 6,06	0,03 \pm 0,00	0,03 \pm 0,00
DEHP	6,87 \pm 18,66	0,03 - 62,58	17,95 \pm 18,85	0,67-55,78
DNOP	50,27 \pm 56,11	0,03 - 124,26	0,03 \pm 0,00	0,03 \pm 0,00
DINP	8,91 \pm 8,05	0,03 - 21,74	1,29 \pm 0,28	0,80-1,84
Σ PAEs	523,93 \pm 564,75	35,74-1747,16	144,32 \pm 77,34	47,16 - 295,48

Sự phân bố này phù hợp với đặc điểm PAEs trong các hệ thủy sinh khác như hồ và vùng ven biển. Zhang và cs., báo cáo các phthalate DEHP và DBP là những loài chiếm ưu thế ở nước biển Hoa Đông [180]. Ở vẹm xanh, DEHP là loại phthalate có nhiều nhất trong các mẫu lấy từ vịnh Thermaikos (Hy Lạp) [189] và kết quả tương tự ở

vẹm xanh từ vùng Tây Bắc Biển Địa Trung Hải [190]. Nghiên cứu được thực hiện bởi Gu và cs., tiết lộ rằng các chất DMP, DBP và DEHP đã chỉ ra khả năng tích tụ sinh học khác nhau ở vẹm xanh (*Mytilus coruscus*): DEHP > DBP > DMP [191].

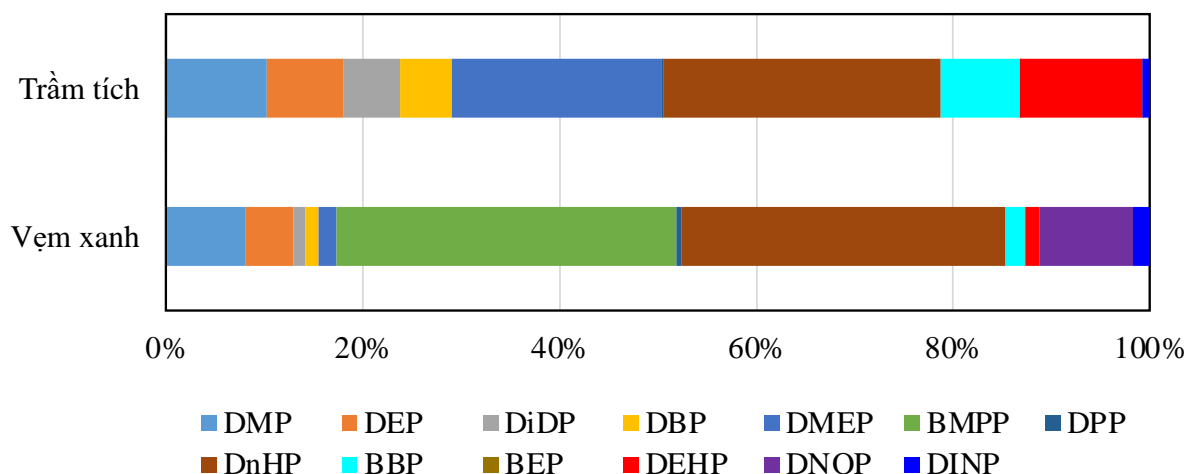
Nồng độ PAEs cao được định lượng ở vẹm xanh đã chứng minh khả năng tích tụ sinh học của các hóa chất này trong cơ thể của vẹm. Kết quả nghiên cứu nồng độ PAEs tích tụ trong vẹm xanh vùng ven biển Quảng Ninh cao hơn các nghiên cứu khác trên thế giới như kết quả nghiên cứu tích tụ trong vẹm xanh tại vùng duyên hải Galicia có dải nồng độ Σ PAEs từ 49,8 đến 1591,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w [188], hay nồng độ Σ PAEs tích tụ trong vẹm xanh ở ven biển Tây Bắc Địa Trung Hải dao động từ 80 đến 714 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w [190].

Kết quả nghiên cứu nồng độ các cấu tử của PAEs (BBP, DEHP, DBP, DMP, DEP và DEHA (di-(2-ethylhexyl adipate))) trong vẹm xanh và sò từ bờ biển Channel (Pháp) đã xác định được nồng độ trung bình là $26,36 \pm 18,16$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ w.w tích tụ trong vẹm xanh [79]. Ek và cs., tìm thấy DEHP ở ngao Baltic và vẹm xanh dọc bờ biển Thụy Điển là 0,14 $\mu\text{g}/\text{g}$ w.w và 0,067 $\mu\text{g}/\text{g}$ w.w, tương ứng [192]. Kết quả nghiên cứu DEHP trong vẹm xanh vùng biển Quảng Ninh thấp hơn nghiên cứu của Tsochatzis và cs., trên vẹm xanh ở Thessaloniki (Hy Lạp) có nồng độ DEHP tối đa lên tới 280 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [189].

Để có căn cứ kết luận liên quan tới nồng độ PAEs tích tụ trong vẹm xanh, trầm tích nơi các cá thể vẹm xanh sinh sống cũng được lấy mẫu, phân tích. Kết quả nghiên cứu thể hiện nồng độ PAEs trong trầm tích vùng ven biển Quảng Ninh tương đương với báo cáo kết quả phân tích các mẫu trầm tích được thu thập từ kênh U-Tapao ở miền Nam Thái Lan với tổng nồng độ của 3 cấu tử PAE tìm thấy trong các mẫu trầm tích dao động từ 190 đến 2.010 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w, với giá trị trung bình là 899,71 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w [193] và được chỉ ra trong Hình 3.17.

Tuy nhiên, kết quả trong nghiên cứu này cao hơn kết quả của L. Dong và cs., với nồng độ phơi nhiễm của Σ PAEs trong trầm tích của trung lưu sông Hán Giang dao động từ $1,12 \times 10^3$ đến $6,61 \times 10^3$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ (với giá trị trung bình là $2,69 \times 10^3$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) [194]. Tuy nhiên, kết quả trong nghiên cứu này thấp hơn kết quả của Chaudhary và cs., nghiên cứu vùng đất ngập nước Harike, Ramsar, Ấn Độ cho kết quả Σ PAEs trong trầm tích dao động từ 35,1 đến 345,2 mg/100g d.w [195]. Hay nghiên cứu của M. Zhang và cs., cho kết quả Σ PAEs trong mẫu trầm tích của biển Bột Hải và biển Hoàng Hải dao động từ 1,24 - 15,8 mg/kg [16]. Một nghiên cứu khác của Y. Cao và cs., về tình trạng ô nhiễm của Σ_{15} PAEs trong nước biển và trầm tích từ phía bắc Biển Đông cho kết quả nồng độ

Σ PAEs trong trầm tích dao động từ 49,2 đến 440 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w [196], và H. Deng và cs., nghiên cứu vùng đất ngập nước cửa sông Dương Tử báo cáo nồng độ 16PAEs trong trầm tích dao động trong khoảng 375,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ đến 36225,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, trong số các cấu tử PAEs riêng lẻ, DIBP có nhiều nhất với 70,8% (115,1 - 32299,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$), tiếp theo là DEHP 14,9% (70,6 - 20008,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$) và DBP 5,3% (35,9 - 1380,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$) [15].



Hình 3.17. Tỷ lệ nồng độ các cấu tử của PAEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích

PAEs cũng đã được phát hiện trong trầm tích từ các địa điểm khác nhau ở Tây Bắc Biển Địa Trung Hải (từ 12 đến 610 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w, trung bình 194 ± 193 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w) [15], trong trầm tích biển và ven biển của Rio de Janeiro, Brazil [197], chứng tỏ rằng trầm tích đóng vai trò là nơi lắng đọng các hóa chất này. Mối tương quan giữa MPs ăn vào và nồng độ của phthalates DEP và DBP đã chứng minh rằng trầm tích có thể hoạt động như một bể chứa các chất gây ô nhiễm này, do đó có sẵn cho các sinh vật ăn sâu.

Theo nghiên cứu của Xu và cs., thì PAEs, đặc biệt là Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) được coi là mối lo ngại trong môi trường biển do chúng có khả năng gây rối loạn nội tiết. Các kết quả công trình công bố của nhóm tác giả đã chỉ ra rằng DEHP có thể ảnh hưởng đến nội tiết ở vẹm xanh tùy thuộc vào mức độ phơi nhiễm. Một ví dụ đã chỉ ra, khi ở nồng độ phù hợp với môi trường 12 và 36 $\mu\text{g}/\text{L}$, DEHP thì hàm lượng này lại gây rối loạn nội tiết cho động vật thân mềm hai mảnh vỏ như gây căng thẳng và rối loạn hoạt động của các enzyme chống oxy hóa [198]. Các nghiên cứu đã chỉ ra khi tiếp xúc thường xuyên với PAEs sẽ phá vỡ sự cân bằng trao đổi chất của vẹm xanh, ảnh hưởng đến chuyển hóa axit amin, chuyển hóa lipid, chuyển hóa năng lượng, điều hòa thẩm thấu và hoạt động thần kinh [191]. Những phát hiện này rất quan trọng để hiểu được tác động độc tính của PAEs đối với sinh vật biển và có thể hỗ trợ trong quá trình đánh giá rủi ro sinh thái.

Sự tích tụ của PAEs trong vẹm xanh được xem là chỉ số quan trọng về ô nhiễm môi trường và có nguy cơ tác động đến sức khỏe của hệ sinh thái biển và tới người tiêu dùng thông qua sử dụng các sinh vật biển làm nguồn thực phẩm hàng ngày.

Thực tế đã chứng minh, PAEs là một nhóm hóa chất được sử dụng làm chất hóa dẻo, thường được tìm thấy trong môi trường, đặc biệt là trong trầm tích, chúng được biết đến với tác hại gây rối loạn nội tiết. Như vậy, các kết quả mới trong nghiên cứu này một lần nữa nhấn mạnh thêm tầm quan trọng của công tác giám sát thông số phthalate trong trầm tích ven biển do vì những rủi ro sinh thái tiềm ẩn của chúng và cần nghiên cứu liên tục để đánh giá chính xác hơn những tác động của chúng đối với môi trường và sức khỏe con người.

3.3.3. Xác định nồng độ PBDEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích

Những kết quả thu được trong nghiên cứu về sự tích tụ hợp chất PBDEs trong vẹm xanh đã chỉ rõ tại Bảng 3.7 với giá trị \sum_5 PBDEs là tổng của năm cấu tử PBDEs.

Đối với tất cả các mẫu vẹm xanh thu được tại 10 vị trí lấy mẫu trên khu vực ven biển Quảng Ninh được đánh giá có sự tích tụ của thông số này và kết quả nồng độ \sum_5 PBDEs trong vẹm xanh được ghi nhận ở mức độ dao động từ 0,06 - 23,50 $\mu\text{g}/\text{kg w.w}$, giá trị trung bình là $8,60 \pm 9,44 \mu\text{g}/\text{kg w.w}$. Tương tự, nồng độ \sum_5 PBDEs trong trầm tích cũng có mức độ dao động từ 0,06 - 7,26 $\mu\text{g}/\text{kg d.w}$ và giá trị trung bình là $1,99 \pm 2,43 \mu\text{g}/\text{kg d.w}$, các mức giá trị \sum_5 PBDEs cho từng mẫu tại 10 vị trí mẫu lấy được chỉ ra cụ thể tại Bảng 3.7.

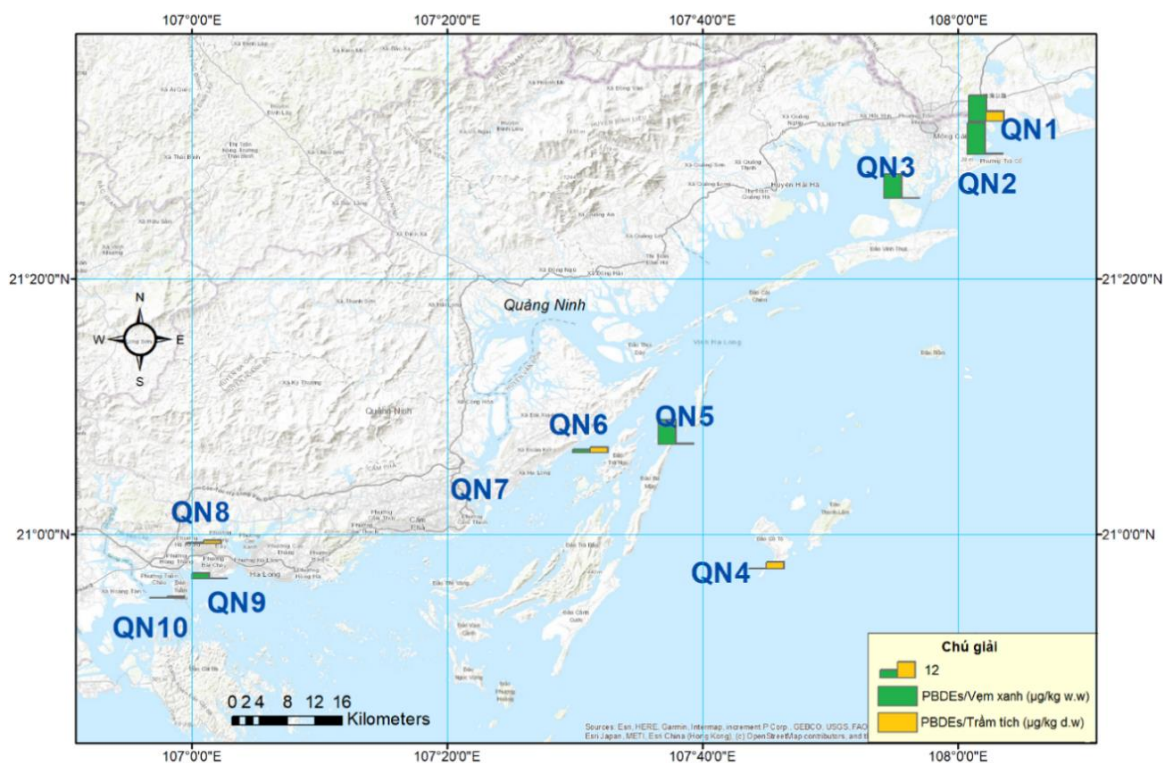
Bảng 3.7. Nồng độ \sum_5 PBDEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích

Vị trí	Nồng độ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	
	Vẹm xanh (n = 3; w.w)	Trầm tích (n = 3; d.w)
QN1	19,34 \pm 1,53	7,26 \pm 1,67
QN2	23,50 \pm 4,76	0,06 \pm 0,00
QN3	18,39 \pm 1,88	0,29 \pm 0,15
QN4	0,06 \pm 0,00	4,87 \pm 1,16
QN5	18,60 \pm 2,29	0,38 \pm 0,26
QN6	2,29 \pm 0,76	4,14 \pm 1,90
QN7	0,06 \pm 0,00	0,06 \pm 0,00
QN8	0,06 \pm 0,00	1,93 \pm 0,45
QN9	3,91 \pm 0,25	0,06 \pm 0,00

Vị trí	Nồng độ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	
	Vệm xanh ($n = 3$; w.w)	Trầm tích ($n = 3$; d.w)
QN10	$0,06 \pm 0,00$	$1,06 \pm 0,67$
Trung bình	$8,60 \pm 9,44$	$1,99 \pm 2,43$

Để mô phỏng giá trị nồng độ các $\Sigma_5\text{PBDEs}$ được rõ hơn trong cách đánh giá trên từng địa điểm, các kết quả nghiên cứu được chỉ ra tại Hình 3.18.

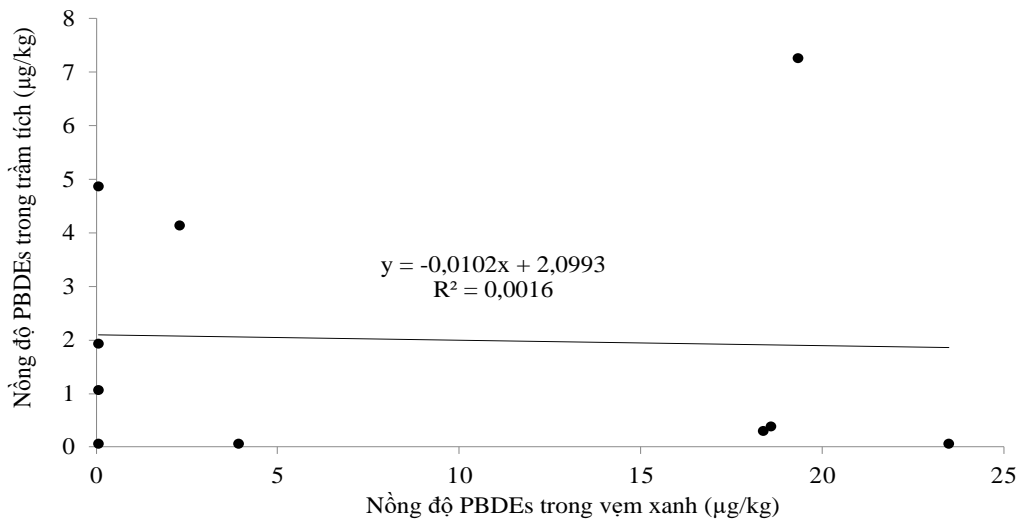
Khoảng giá trị nồng độ $\Sigma_5\text{PBDEs}$ tích tụ trong cơ thể vệm xanh được ghi nhận mức cao nhất ở vùng biển Trà Cỏ, TP. Móng Cái (QN2: $23,50 \pm 4,76 \mu\text{g}/\text{kg w.w}$) tiếp theo là vị trí QN1 ($19,34 \pm 1,53 \mu\text{g}/\text{kg w.w}$), QN5 ($18,60 \pm 2,29 \mu\text{g}/\text{kg w.w}$) và vị trí QN3 là $18,39 \pm 1,88 \mu\text{g}/\text{kg w.w}$, tuy nhiên tại các vị trí QN4, QN7, QN8 và QN10 có nồng độ $\Sigma_5\text{PBDEs}$ rất thấp nhất. Thông qua các mức độ tích tụ giá trị $\Sigma_5\text{PBDEs}$ thu được từ nghiên cứu đã thể hiện các vùng biển Trà Cỏ (QN2), Hải Hoà (QN1) và Vạn Ninh thuộc TP. Móng Cái, nằm trong vùng hải lưu từ phương Bắc và $\Sigma_5\text{PBDEs}$ mang từ đất liền thông qua dòng chảy đổ ra sông Ka Long đây được xem là một nguyên nhân gây nên sự tích tụ các PBDEs tại đây cao hơn các vùng còn lại. Mức độ này có sự tương quan lớn khi xem xét giá trị $\Sigma_5\text{PBDEs}$ trong mẫu trầm tích (Hình 3.18).



Hình 3.18. Nồng độ PBDEs tích tụ trong vệm xanh và trầm tích vùng biển Quảng Ninh
Kết quả về nồng độ $\Sigma_5\text{PBDEs}$ trong mẫu trầm tích tại 10 vị trí được lấy mẫu thì

vùng biển Hải Hoà (QN1: $7,26 \pm 1,67 \mu\text{g/kg d.w}$) được ghi nhận ở mức giá trị cao nhất, lần lượt các giá trị giảm dần tại vị trí QN4 ($4,87 \pm 1,16 \mu\text{g/kg d.w}$) và tiếp theo là QN6 ($4,14 \pm 1,90 \mu\text{g/kg d.w}$).

Để đánh giá hệ số tương quan tích tụ $\sum_5\text{PBDEs}$ trong vẹm xanh và trầm tích, nghiên cứu sinh sử dụng phương trình “ $y = ax + b$ ” thông qua hệ số tương quan tuyến tính (R^2). Kết quả tính toán tương quan tuyến tính cho kết quả có mối tương quan nghịch giữa nồng độ $\sum_5\text{PBDEs}$ trong vẹm xanh và trầm tích ($a = -0,0102$, $R^2 = -0,0016$; $r = -0,1760$) tại 10 vị trí nghiên cứu trên. Kết quả này được chỉ ra tại Hình 3.19.



Hình 3.19. Mối tương quan tuyến tính giữa PBDEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích

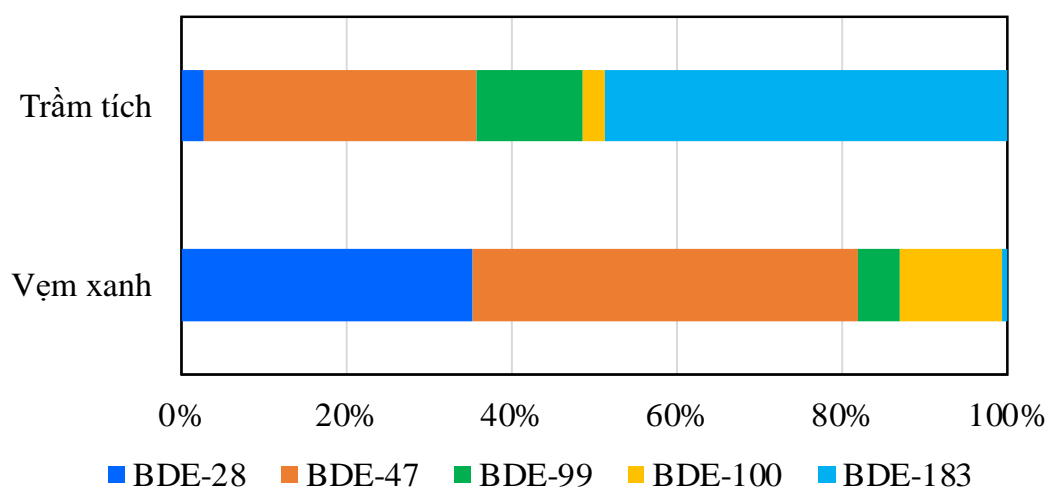
Kết quả nghiên cứu tại Bảng 3.8 thể hiện nồng độ BDE-47 trong vẹm xanh có giá trị cao nhất, dao động từ 0,06 - 18,50 $\mu\text{g/kg}$ và giá trị trung bình là $28,13 \pm 6,45 \mu\text{g/kg w.w}$, tiếp đến là BDE-28 có nồng độ từ 0,06 - 8,93 $\mu\text{g/kg w.w}$ và giá trị trung bình là $5,15 \pm 2,91 \mu\text{g/kg w.w}$. Tuy nhiên, trong mẫu trầm tích ven biển lại xác định được nồng độ BDE-183 có giá trị cao nhất nằm trong khoảng giá trị từ 0,06 - 7,02 $\mu\text{g/kg d.w}$ và giá trị trung bình là $5,19 \pm 1,83 \mu\text{g/kg d.w}$, tiếp theo là nồng độ BDE-47 dao động từ 0,06 - 3,32 $\mu\text{g/kg d.w}$ với giá trị trung bình là $1,02 \pm 0,99 \mu\text{g/kg d.w}$.

Bảng 3.8. Nồng độ các cấu tử của PBDEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích

Tên chất	Vẹm xanh		Trầm tích	
	Nồng độ ($\mu\text{g/kg w.w}$)	Khoảng giá trị nồng độ ($\mu\text{g/kg w.w}$)	Nồng độ ($\mu\text{g/kg d.w}$)	Khoảng giá trị nồng độ ($\mu\text{g/kg d.w}$)
BDE-28	$5,15 \pm 3,54$	0,06 - 8,93	$0,06 \pm 0,00$	$0,06 \pm 0,00$
BDE-47	$8,13 \pm 6,45$	0,06 - 18,50	$1,02 \pm 0,99$	0,06 - 3,32

Tên chất	Vẹm xanh		Trầm tích	
	Nồng độ ($\mu\text{g}/\text{kg w.w}$)	Khoảng giá trị nồng độ ($\mu\text{g}/\text{kg w.w}$)	Nồng độ ($\mu\text{g}/\text{kg d.w}$)	Khoảng giá trị nồng độ ($\mu\text{g}/\text{kg d.w}$)
BDE-99	$3,95 \pm 1,23$	0,06 - 3,95	$1,19 \pm 0,36$	0,06 - 1,55
BDE-100	$2,11 \pm 1,27$	0,06 - 4,28	$0,06 \pm 0,00$	$0,06 \pm 0,00$
BDE-183	$0,06 \pm 0,00$	$0,06 \pm 0,00$	$5,19 \pm 1,83$	0,06 - 7,02
$\sum_5\text{PBDEs}$	$8,60 \pm 9,44$	0,06 - 23,50	$1,99 \pm 2,43$	0,06 - 7,26

Khi xem xét về tỷ lệ phần trăm của 5 cấu tử PBDEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích một cách rõ ràng hơn và được chỉ ra trong Hình 3.20, các giá trị thể hiện dạng đặc trưng cấu tử tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích là khác nhau. Các cấu tử có nhiều nhất trong vẹm xanh là BDE-47 chiếm 46,55%, tiếp theo là BDE-28 với 35,35%, BDE-100 (12,32%), BDE-99 (5,10%) và BDE-183 (0,68%). Tuy nhiên, nồng độ các cấu tử tích tụ trong mẫu trầm tích là BDE-183 có giá trị cao nhất với 48,77%, tiếp theo là BDE-47 chiếm 33,00%, BDE-99 (12,84%), BDE-100 (2,69%) và BDE-28 (2,69%).



Hình 3.20. Tỷ lệ nồng độ các cấu tử của PBDEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích

Trong số 5 cấu tử, nồng độ BDE-47 chiếm tỷ lệ cao trong cả trầm tích và vẹm xanh, tỷ lệ này được chứng minh mức độ tích tụ trong vẹm xanh có mức độ tương đồng phù hợp với nghiên cứu của Sutton và cs., và Bureau và cs., [113][199]. Có thể giải thích tỷ lệ tích tụ trong môi trường đều có mức đặc trưng cho từng cấu tử của BDE riêng biệt, qua các kết quả của nghiên cứu này chứng minh vẹm xanh có thể được sử dụng như một chỉ thị sinh học cho sự tích tụ BDE-47 và đối với sự tồn tại của BDE trong mẫu trầm tích thường là 183. Kết quả trong nghiên cứu của luận án này thể hiện mức độ tích tụ BDE có sự trái ngược hoàn toàn giữa mẫu vẹm xanh và trầm tích. Minh chứng đã chỉ

ra, tỷ lệ cấu tử BDE-183 chiếm ưu thế trong trầm tích, ngược lại tỷ lệ BDE-183 trong vẹm xanh có giá trị rất thấp (Hình 3.20).

Tỷ lệ nồng độ BDE-47 tích tụ trong hai đối tượng đều nằm trong khoảng 33 - 47%. Tuy nhiên, nồng độ tương đối của BDE-99 giảm dần theo thứ tự trầm tích > vẹm xanh. Điều này được giải thích là do BDE-47 có tỷ lệ hấp thu cao hơn thông qua sự đặc trưng của động vật hai mảnh vỏ là hình thức ăn lọc (filter feeding), do đó BDE-47 được tích tụ trong cơ thể và vẹm xanh chưa có cơ chế đào thải hợp chất này ra khỏi cơ thể, điều này được minh chứng trong nghiên cứu của Bureau và cs., [200]. Bên cạnh đó, kích thước phân tử nhỏ là một trong những lợi thế để dễ dàng tích tụ trong cơ thể sinh vật hơn so với kích thước lớn. Điều này minh chứng BDE-47 và BDE-100 có thể cho phép chúng tích tụ sinh học dễ dàng hơn BDE-99.

Kết quả thực tế trung bình chung xác định, nồng độ PBDEs tích tụ trong vẹm xanh ở vùng biển Quảng Ninh được so sánh cao hơn so với nồng độ đo được ở các khu vực khác. Ví dụ như, PBDEs tích tụ trong vẹm xanh tại các vùng biển Ionian và Adriatic cho kết quả nồng độ PBDEs trung bình lần lượt là 1,04 và 0,17 $\mu\text{g}/\text{kg d.w}$ [115] hay nồng độ ΣPBDEs từ 17,7 đến 32,3 $\mu\text{g}/\text{kg d.w}$ được phát hiện trong vẹm xanh ở Vịnh Thermaikos, Hy Lạp [116].

Tương tự, nồng độ PBDEs trong trầm tích tại vùng biển Quảng Ninh được so sánh tương đương so với nồng độ đo được ở các khu vực khác, như PBDE đã được xác định trong trầm tích bề mặt được thu thập từ một số sông hồ ở Hà Nội được báo cáo tổng nồng độ PBDE trong tất cả các mẫu trầm tích dao động từ 0,03 đến 17,5 $\mu\text{g}/\text{kg d.w}$ (trung bình 1,33 $\mu\text{g}/\text{kg d.w}$). Các cấu tử chiếm ưu thế nhất là BDE-47 và BDE-99, chiếm lần lượt 30 và 25% tổng nồng độ PBDE [201], hay báo cáo của S. Romano và cs., nghiên cứu tại đầm Thị Nại, Việt Nam cho kết quả PBDE trong các mẫu đầm phá có giá trị từ 1,04 $\mu\text{g}/\text{kg}$ đến 9,62 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [59].

Tuy nhiên, kết quả trong nghiên cứu này thấp hơn báo cáo của Minh và cs., tại một số khu vực miền Bắc Việt Nam được báo cáo nồng độ PBDEs trong tất cả các mẫu trầm tích nằm trong khoảng 1,31 đến 1715 $\mu\text{g}/\text{kg d.w}$ với giá trị trung bình 324 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Nồng độ (giá trị trung bình và khoảng) của 8 cấu tử PBDEs trong các mẫu trầm tích tại làng Triều Khúc, Hà Nội; làng Bùi Dâu, Hưng Yên và một số làng nghề thủ công ở Bắc Ninh lần lượt là: 537 (363-864); 432 (1,31-1715) và 2,89 (1,77-3,87) $\mu\text{g}/\text{kg}$ với các cấu tử chủ yếu phát hiện được là BDE-209 và BDE-99 [59] và báo cáo của Richman và cs.,

nghiên cứu trầm tích tại sông Niagara với tổng nồng độ PBDE trong trầm tích dao động từ 0,25 đến 188 $\mu\text{g}/\text{kg}$, trong đó cấu tử BDE-209 chiếm từ 39% đến 100% tổng lượng BDE trong các mẫu trầm tích [202]. H. Deng và cs., nghiên cứu vùng đất ngập nước cửa sông Dương Tử Nòng đã phát hiện tám cấu tử PBDE được tìm thấy, nồng độ 8PBDEs thấp nhất là 1,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ và nồng độ cao nhất là 253,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Cấu tử PBDE chiếm ưu thế được tìm thấy trong trầm tích là BDE-209 chiếm 45,6% đến 95,6% [199].

Kết quả nồng độ PBDEs trong trầm tích tại các khu vực nghiên cứu bước đầu chứng minh có sự tích tụ PBDEs trong vùng ven biển Quảng Ninh. Nồng độ các PBDEs trung bình tại 10 vị trí nghiên cứu đã xác định được sự có mặt với tỷ lệ cao của BDE-183 là một hợp chất thuộc lớp polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). Nó thường được sử dụng thương mại như một chất gây cháy chậm được thêm vào các vật liệu xây dựng, vải, nhựa và thiết bị điện tử. Xét về tổng PBDEs, tại khu vực QN1 có nồng độ cao nhất, có thể lý giải do vùng biển xã Hải Hoà, Móng Cái (QN1) là nơi giáp với vùng biển Trung Quốc có nhiều nhánh sông lớn đổ về với hoạt động nuôi trồng, đánh bắt thủy sản phát triển mạnh mẽ và có mật độ dân cư đông đúc, đó có thể là nguyên nhân làm cho sự ô nhiễm môi trường tại khu vực này.

PBDEs là một nhóm hóa chất được sử dụng làm chất gây cháy chậm trong nhiều loại sản phẩm nhựa. Chúng được phát hiện là tồn tại lâu dài trong môi trường và có thể tích tụ trong trầm tích, điều này làm giáng lên mối lo ngại do chúng có thể tác động đến sức khỏe và sinh thái. PBDEs được biết đến với độ hòa tan trong nước thấp và có xu hướng liên kết với trầm tích.

Các kết quả trong nghiên cứu này chỉ ra rằng PBDE hiện diện trong cả sinh vật và trầm tích, gây nguy cơ ô nhiễm cho môi trường và sinh vật. Vì vậy, theo dõi nồng độ PBDE trong trầm tích là rất cần thiết để đánh giá sự phân bố và tác động tiềm ẩn của chúng đối với môi trường và sức khỏe con người. Cần phải có các nghiên cứu và giám sát liên tục để cung cấp thông tin cho các nỗ lực bảo vệ môi trường và quản lý các rủi ro liên quan đến các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy này. Ngoài ra, nhiệm vụ theo dõi nồng độ PBDE trong vẹm xanh rất quan trọng vì những hóa chất này có thể tích tụ sinh học ở người và động vật hoang dã, đồng thời một số cấu tử của PBDEs là chất có thể gây ung thư ở người.

Những phát hiện từ nghiên cứu này rất quan trọng để hiểu những rủi ro sinh thái do PBDE gây ra và cung cấp thông tin cho các nỗ lực bảo vệ môi trường. Bên cạnh đó,

các kết quả nghiên cứu còn thể hiện công tác giám sát chất lượng môi trường tại 10 điểm được lấy mẫu nghiên cứu trên khu vực ven biển Quảng Ninh cần thêm nhiều sự quan tâm hơn nữa của các cơ quan quản lý tại Việt Nam, tuy nhiên không loại trừ khả năng ô nhiễm xuyên biên giới cũng được đề cập tới như một rủi ro. Điều này có thể minh chứng thông qua sự nhận định như QN1 và 2 lại có vị trí tiếp giáp với phía Trung Quốc, BDE cũng được vận chuyển thông qua dòng chảy từ sông Kalong (Hình 2.2).

3.4. Xác định chỉ số BSAF và đánh giá mối tương quan MPs với hóa chất liên quan tích tụ trong vẹm xanh

3.4.1. Xác định chỉ số BSAF

Hệ số tích tụ BSAF là hệ số đánh giá mối liên hệ giữa nồng độ các chất trong môi trường trầm tích và tích tụ trong cơ thể sinh vật sống trong môi trường đó. Giá trị của hệ số BSAF giúp cho các nghiên cứu có thể đánh giá mức độ tích tụ sinh học của loài sinh vật khác nhau phân bố trong môi trường khác nhau. Kết quả nghiên cứu hệ số BSAF cung cấp thông tin về khả năng tích tụ sinh học các hợp chất trong chuỗi thức ăn của các hệ sinh thái, đặc biệt khi có điều kiện không cân bằng giữa trầm tích và vẹm xanh. Các yếu tố tích tụ trầm tích sinh học, dựa trên trọng lượng khô, được tính toán cho ba hợp chất BPA, PBDEs và PAEs trong trầm tích.

Hệ số tích tụ sinh học cho mỗi hợp chất (BPA, PBDEs và PAEs) trong mẫu vẹm xanh và trầm tích trên vùng ven biển Quảng Ninh đã được nghiên cứu và kết quả BSAF của BPA tại 10 vị trí nghiên cứu nằm trong khoảng từ 108,03 đến 584,47, giá trị trung bình là $286,24 \pm 198,95$. Trong 10 vị trí nghiên cứu có các vị trí QN1, QN2, QN7 và QN9 có giá trị là không xác định do nồng độ BPA tích tụ trong trầm tích rất thấp, vị trí có giá trị cao nhất là QN8(584,47), tiếp đến là QN10(407,85), QN3(374,89) và QN6(126,65). Tương tự, giá trị BSAF của Σ PAEs có mức giá trị dao động từ 0,22 đến 17,94, giá trị trung bình là $4,57 \pm 5,57$, trong đó vị trí có giá trị cao nhất là QN6(17,94), tiếp đến là QN2(8,48) và QN3(7,84), vị trí thấp nhất là QN7(0,22). Đối với giá trị BSAF của Σ PBDEs tại 10 vị trí nghiên cứu có mức giá trị dao động từ 0,55 đến 63,41 và giá trị trung bình là $28,89 \pm 32,07$, trong đó các vị trí QN2, QN4, QN7, QN8, QN9 và QN10 có giá trị là không xác định do nồng độ PBDEs tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích dưới ngưỡng phát hiện, vị trí có giá trị cao nhất là QN3(63,41), tiếp đến là QN5(48,95) và QN1(2,66), vị trí thấp nhất là QN6(0,55).

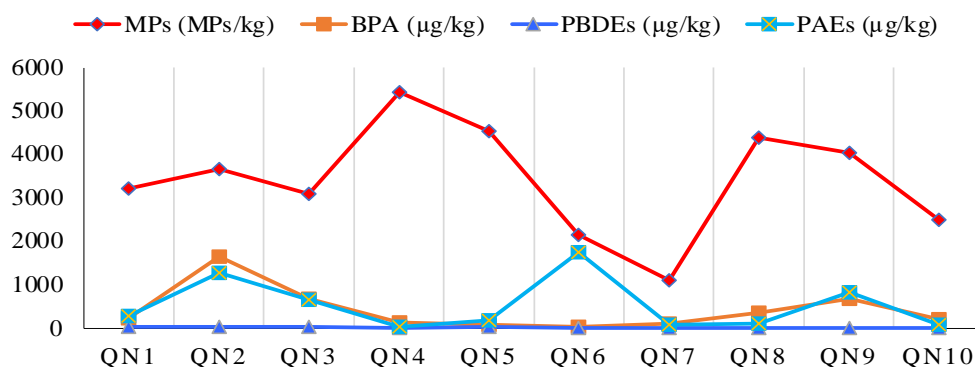
Các giá trị BSAF của các chất và hợp chất trên phản ánh sự đóng góp của trầm

tích trong quá trình tích tụ sinh học của các chất. Những kết quả trên còn thể hiện BPA là chất có khả năng tích tụ sinh học cao nhất, trong khi hợp chất PAEs có khả năng tích tụ sinh học thấp nhất. Ngoài ra, giá trị của BSAF có thể nhỏ hơn 1 nếu vẹm xanh chuyển hóa và đào thải được hóa chất này hoặc hệ thống chưa đạt đến trạng thái ổn định (hóa chất có thể không được cung cấp đầy đủ cho động vật hai mảnh vỏ do quá trình đào thải rất chậm hoặc liên kết rất mạnh) điều này được chỉ ra trong nghiên cứu của Keshavarzifard và cs., [203]

Nhìn chung, giá trị nồng độ các hợp chất tích tụ trong vẹm xanh và trầm tích có liên quan giữa vùng biển với các khu công nghiệp và khu vực bị ô nhiễm. Hơn nữa, sự tích tụ theo mùa khác nhau ở động vật hai mảnh vỏ có liên quan đến sự gia tăng nhiệt độ nước, điều này có thể thúc đẩy khả năng hòa tan các chất BPA, PBDEs và PAEs vào nước và sự tích tụ sinh học của các chất gây ô nhiễm trong vẹm xanh cũng có thể phụ thuộc vào giai đoạn sống, giới tính, tình trạng sinh sản cũng như các yếu tố môi trường nên rất khó để so sánh sự hiện diện của BPA, PBDEs và PAEs từ địa điểm này với địa điểm khác.

3.4.2. Đánh giá mối tương quan MPs với một số hợp chất tích tụ trong vẹm xanh

Trong nghiên cứu này, để đánh giá hệ số tương quan tích tụ giữa MPs với các chất BPA, PBDEs và PAEs tích tụ trong vẹm xanh được lấy mẫu tại vị trí của 10 địa điểm trên khu vực ven biển Quảng Ninh và sử dụng phương trình “ $y = ax + b$ ” để xác định hệ số tương quan tuyến tính (R^2). Kết quả nghiên cứu được chỉ ra trong Hình 3.21.



Hình 3.21. Mật độ MPs và nồng độ một số hóa chất liên quan tích tụ trong vẹm xanh

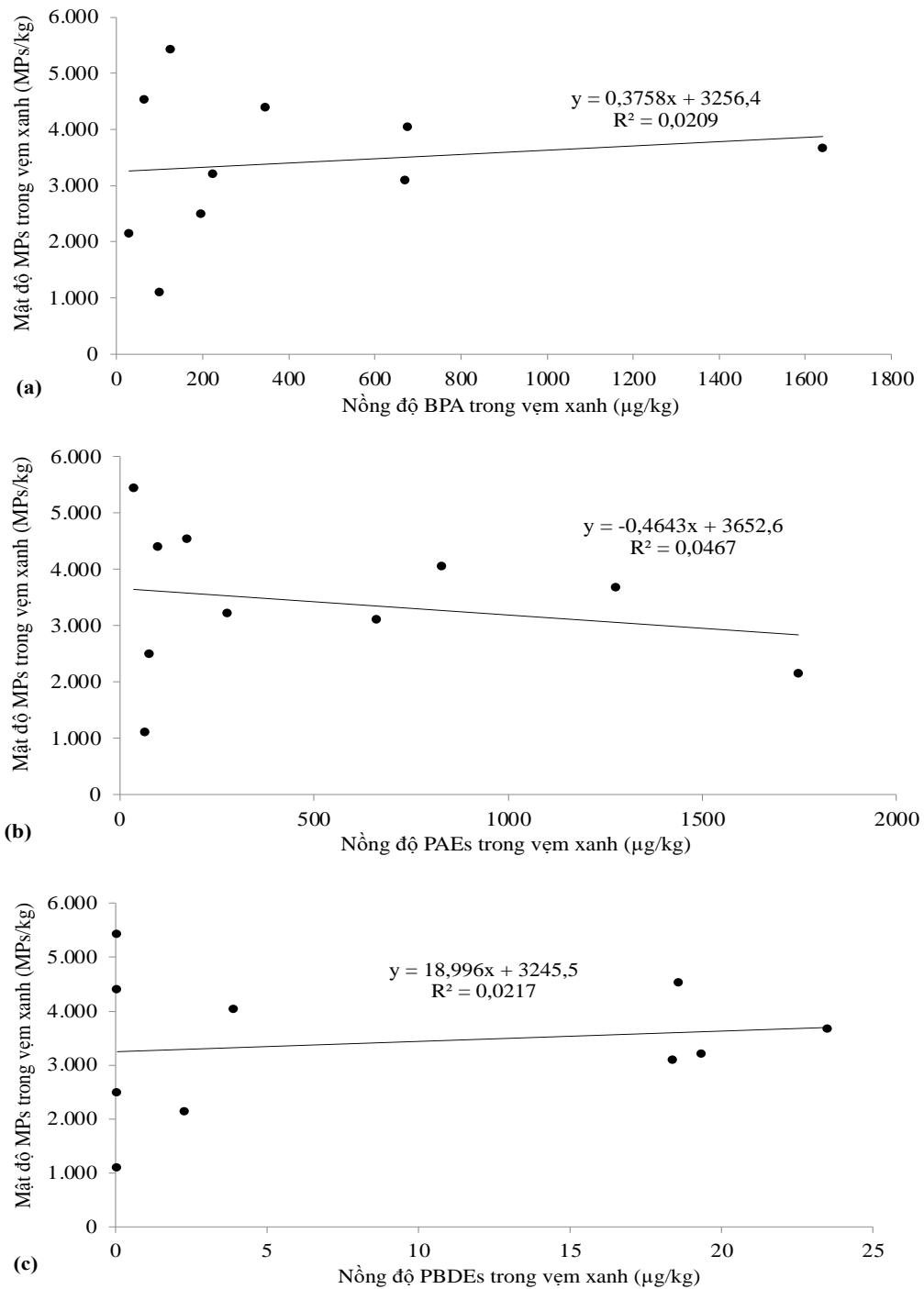
Mật độ MPs trong nghiên cứu này khá cao ở cả vẹm xanh, nước biển và trầm tích, điều này có khả năng góp phần gây ra sự tích tụ các chất BPA, PAEs và PBDEs ở vẹm xanh và do các chất phụ gia từ MPs bị rửa trôi và tích tụ trong môi trường.

Kết quả tính toán mối tương quan giữa MPs với BPA, PBDEs và PAEs đã xác định có mối liên quan thấp về mặt thống kê giữa mật độ MPs với nồng độ BPA ($a =$

0,3758, $R^2 = 0,0209$; $r = 0,14$) và PBDEs ($a = 18,996$, $R^2 = 0,0217$; $r = 0,37$) tích tụ trong vẹm xanh (Hình 3.22 a và c) hay xác định được xu hướng tương quan nghịch giữa sự tích tụ của MPs và PAEs ($a = -0,4643$; $R^2 = -0,0467$; $r = -0,22$) trong vẹm xanh (Hình 3.22b). Như vậy, mối tương quan giữa MPs với các chất BPA và PBDEs tích tụ trong vẹm xanh không rõ ràng làm nổi bật sự tương tác phức tạp giữa các chất ô nhiễm này.

Kết quả trong nghiên cứu này cũng tương tự nghiên cứu đã được báo cáo ở vẹm xanh thu thập từ một số địa điểm ở phía tây Địa Trung Hải và trầm tích vùng đất ngập nước ở cửa sông Dương Tử [199]. Nồng độ PAEs trong các mảnh nhựa đo được thường cao hơn 2 - 3 bậc so với nồng độ trong trầm tích bề mặt, điều này chứng tỏ sự thôi nhiễm các chất phụ gia từ sản phẩm nhựa ra môi trường xung quanh là do các yếu tố môi trường như bức xạ tia cực tím và nhiệt độ cao trong quá trình phân cắt nhựa [3][199].

Các nghiên cứu trước đây cũng tìm thấy mối tương quan giữa các hóa chất phụ gia nhựa và MPs trong nhiều trường hợp khác nhau. Nghiên cứu của Y.Tang và cs., về tác động độc hại do BPA gây ra đã trở nên trầm trọng hơn đáng kể do sự hiện diện của MPs, có thể là do sự tương tác giữa BPAs và MPs cũng như giữa MPs và cá thể ngao [11]. Tương tự, nghiên cứu của X. Liu và cs., báo cáo các polyetylen và polycarbonate mật độ thấp lần đầu tiên được chứng minh là nguồn liên tục giải phóng BPA vào môi trường nước [186]. Nghiên cứu của Baini và cs., đã tìm thấy mối tương quan giữa bốn PAEs và MPs trong các mẫu sinh vật phù du từ Biển Địa Trung Hải phía tây bắc [204] hay Fossi và cs., đã báo cáo rằng PAE được sử dụng làm chất đánh dấu gián tiếp (chất gây ô nhiễm bị hấp phụ) và chất dẻo (chất gây ô nhiễm thành phần) cho MP trong chuỗi thức ăn của cá voi tấm sừng hàm [205] và P.Xu và cs., đã nghiên cứu chỉ ra sự hấp phụ của PBDE trên các polymer PE, PP, PS và PA theo khả năng hấp phụ với thứ tự $PS > PA > PP > PE$ [206]. A.Turner đã nghiên cứu và báo cáo rằng, có khoảng 20 đến 50 tấn PBDE trong rác nhựa đổ ra biển biển. Như vậy, do sự tồn tại và phổ biến của nhựa trong đại dương cũng như hệ số khuếch tán của PBDE ở mức 10^{-20} đến $10^{-27} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, MPs có khả năng hoạt động như một nguồn lâu dài của các hóa chất này mặc dù di chuyển dần dần [207]. Y.Liu và cs., nghiên cứu mối quan hệ của MPs trong các mẫu nước biển và PAEs có mối tương quan chặt chẽ giữa nồng độ PAEs và mật độ của MPs [208], cho thấy chúng có mối liên hệ chặt chẽ với nhau, điều này khẳng định thêm rằng hành vi di chuyển của các chất ô nhiễm hữu cơ là một phương pháp gián tiếp khả thi để truy tìm nguồn MPs trong môi trường.



Hình 3.22. Mối tương quan tuyến tính giữa MPs và một số hóa chất BPA (a), PAEs (b) và PBDEs (c) tích tụ trong vẹm xanh

Sự hấp phụ các chất gây ô nhiễm trong nước của MPs và giải phóng các chất phụ gia của chúng là các quá trình diễn ra đồng thời. Mối tương quan giữa polymer và chất phụ gia thể hiện một mô hình phức tạp và các yếu tố môi trường như độ mặn hoặc pH có thể ảnh hưởng đến tốc độ hấp phụ/giải hấp của các hóa chất này từ polymer đến nước biển, từ đó ảnh hưởng đến tốc độ tích tụ sinh học của chúng trong sinh vật biển [186]. Các loại nhựa PE và PP thể hiện khả năng hấp phụ cao [186]. Cần tiến hành các nghiên

cứu sâu hơn để tìm mối tương quan giữa tổng số MPs với nồng độ BPA, PAEs và PBDEs trong mô mềm của vẹm xanh. Những khác biệt này đã chứng minh hiệu ứng mô và/hoặc vị trí ảnh hưởng đến sự tương tác giữa các chất ô nhiễm này.

Tuy nhiên, do sự thay đổi về đặc điểm của các mảnh nhựa được khảo sát tại hiện trường và những hạn chế về phương pháp, rất khó để phân biệt giữa các chất gây ô nhiễm (như PBDE, BPA, PAEs hoặc kim loại) là chất phụ gia và những chất được nhựa biển hấp thụ từ nước xung quanh. Mặc dù lượng chất gây ô nhiễm hấp thụ vào vật liệu nhựa phụ thuộc vào mức độ ô nhiễm của vùng nước xung quanh, nhưng các hạt nhựa đã được chứng minh là tích tụ tới 10^6 mức độ các chất ô nhiễm hữu cơ (nonylphenol) so với cột nước xung quanh [9].

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết luận

Toàn bộ kết quả thu được trong quá trình thực hiện luận án được được tập thể thầy hướng dẫn và nghiên cứu sinh diễn đạt và thể hiện trong 05 kết luận như sau:

1. Đặc trưng phơi nhiễm MPs trên khu vực nghiên cứu (khu vực ven biển Quảng Ninh):

- Mật độ trung bình của MPs tìm thấy trong vẹm xanh có giá là $3,41 \pm 2,97$ MPs/g w.w và $22,26 \pm 16,05$ MPs/cá thể; trong nước biển và trầm tích lần lượt là $88,00 \pm 30,88$ MPs/L và $4.800,00 \pm 1.775,95$ MPs/kg d.w.

- Hình dạng phổ biến của MPs cả trong vẹm xanh và môi trường ven biển là mảnh, sợi và hạt. Dạng mảnh chiếm đa số với 69,86% ở vẹm và nước biển và trầm tích tương ứng là 72,20% và 82,41%.

- Kích thước MPs từ nhỏ hơn 50 μm và từ 51-150 μm là phổ biến nhất (tương ứng là 34,17% và 45,62% trong vẹm; 29,65% và 43,20% trong nước biển và trong trầm tích ven biển là 40,22% và 39,40%).

- Có 16 loại polymer, trong đó PET, PA và PVA là ba loại chiếm tỷ lệ cao, lần lượt là 60,59%, 16,45% và 7,06% trong vẹm xanh. 11 loại polymer trong nước biển và trầm tích, trong đó nhiều nhất trong nước biển là PET chiếm 58,44% và PA chiếm 12,62%, trong trầm tích là PET chiếm 49,93% và PTFE chiếm 16,54%.

2. Đánh giá mức độ tích lũy BPA, PAEs và PBDEs trong các đối tượng trên khu vực nghiên cứu:

- Nồng độ BPA tích lũy trong trầm tích có giá trị trong khoảng từ 0,03 - 1,79 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w với mức trung bình là $0,23 \pm 1,79$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w.

- Nồng độ hợp chất $\sum_{13}\text{PAEs}$ xác định trong vẹm xanh với 13 cấu tử có giá trị từ 35,74 - 1747,16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ w.w, trung bình là $523,93 \pm 595,29$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ w.w.

- Nồng độ $\sum_{13}\text{PAEs}$ của 13 cấu tử PAEs trong trầm tích có giá trị 47,16 - 295,48 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w, trung bình là $144,32 \pm 81,53$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w.

- Nồng độ $\sum_5\text{PBDEs}$ xác định trong vẹm xanh có giá trị 0,06 - 23,50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ w.w, trung bình $8,60 \pm 9,44$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ w.w.

- Nồng độ $\sum_5\text{PBDEs}$ trong trầm tích dao động từ 0,06 - 7,26 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w và trung bình là $1,99 \pm 2,43$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.w.

3. Đánh giá hệ số tích lũy sinh học cho BPA, PBDEs và PAEs trên khu vực nghiên cứu:

- Kết quả BSAF của BPA tại các vị trí nghiên cứu nằm trong khoảng từ 108,03 đến 584,47, giá trị trung bình là $286,24 \pm 198,95$, giá trị cao nhất thu được tại điểm QN8 (584,47) tiếp đến là QN10 (407,85), QN3 (374,89) và QN6 (126,65).

- Kết quả BSAF của Σ PBDEs tại 10 vị trí nghiên cứu có mức giá trị dao động từ 0,55 đến 63,41 và giá trị trung bình là $28,89 \pm 32,07$, trong đó các vị trí QN2, QN4, QN7, QN8, QN9 và QN10 có giá trị là không xác định do nồng độ PBDEs tích tụ trong vệt xanh và trầm tích dưới ngưỡng phát hiện.

- Kết quả BSAF của Σ PAEs có mức giá trị dao động từ 0,22 đến 17,94, giá trị trung bình là $4,57 \pm 5,57$, trong đó vị trí có giá trị cao nhất là QN6(17,94).

4. Kết quả tương quan giữa tích tụ MPs trong vệt xanh và các hoá chất:

Từ kết quả thu được của luận án, nghiên cứu sinh chưa khẳng định mối tương quan giữa tích tụ MPs và hoá chất do kết quả thống kê MPs với nồng độ BPA ($a = 0,3758$, $R^2 = 0,0209$) và PBDEs ($a = 18,996$, $R^2 = 0,0217$) tích tụ trong vệt xanh (Hình 3.22 a và c) hay xác định được xu hướng tương quan nghịch giữa sự tích tụ của MPs và PAEs ($a = -0,4643$; $R^2 = -0,0467$) trong vệt xanh được đánh giá.

5. Kết quả đánh giá về chỉ số PLI:

- Mật độ MPs trong mẫu vệt xanh được đánh giá ở mức nguy hiểm khá cao, PLI dao động từ 5,23 đến 11,65, trong đó có 4 vị trí ở cấp độ II và 6 vị trí ở cấp độ I.

- Giá trị PLI trong trầm tích bãi biển dao động từ 3,32 đến 7,03, ở mức nguy hiểm I, tức là ô nhiễm nhẹ.

- Tải lượng ô nhiễm MPs trong các mẫu nước biển rất cao, có 9/10 vị trí ở cấp độ IV với giá trị PLI dao động từ 32,66 đến 54,16.

- Chỉ số đánh giá rủi ro (H) ở cấp độ II và III trong vệt xanh, nước biển và trầm tích. Nồng độ sinh học giữa vệt xanh và nước biển tại các vị trí đều cho kết quả cao ($BCR > 1$).

- Hệ số tích tụ sinh học trầm tích tại vị trí nghiên cứu có $BSAF > 1$, trung bình hơn 10 lần.

Kết quả nghiên cứu chứng minh ở vùng ven biển Quảng Ninh các chất phụ gia hóa học và MPs tích tụ trong vệt xanh do môi trường sống của chúng bị ô nhiễm và vệt xanh như là một chỉ thị sinh học tốt để đánh giá mức độ tích tụ MPs và các hóa

chất liên quan trong môi trường biển ven bờ ở Việt Nam.

Kiến nghị

Thông qua các kết quả nghiên cứu thu được từ quá trình thực hiện trong luận án này, để làm sáng tỏ hơn các lập luận khoa học chưa được chứng minh rõ trong nghiên cứu của mình về mối tương quan của tích lũy của MPs trong cơ thể vẹm xanh và hoá chất, nghiên cứu sinh xin đề xuất kiến nghị được thực hiện ở mức sâu và mở rộng hơn theo hướng:

- Bổ sung thêm mẫu lấy tại các điểm nằm sâu hơn trong lục địa tại các đầu phát thải theo điểm xả thải chính và lưu lượng lớn để đánh giá được khả năng phát tán của MPs và các hoá chất theo không gian.

- Nghiên cứu thực nghiệm đánh giá khả năng tích lũy sinh học của vẹm xanh đối với MPs và hóa chất trong môi trường nhân tạo theo thời gian.

- Nghiên cứu thêm để làm rõ cơ chế ảnh hưởng của mức độ tích lũy tới khả năng sinh trưởng, phát triển và tập tính sinh học vẹm xanh khi tiếp xúc với một số hoá chất thường được bổ sung trong quá trình sản xuất nhựa theo các mốc thời gian và nồng độ khác nhau.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Van Manh Do, Van Tuyen Trinh, Xuan Thanh Thao Le, **Duy Thanh Nguyen**, “*Evaluation of microplastic bioaccumulation capacity of mussel (*Perna viridis*) and surrounding environment in the North coast of Vietnam*”, 2023, Marine Pollution Bulletin, ISSN: 1879-3363, SCI, Q1.
2. **Duy Thanh Nguyen**, Xuan Thanh Thao Le, Van Tuyen Trinh, Van Manh Do, “*Evaluation of chemical exposure to the sediment and green mussels (*Perna viridis*) at some coastal sites in Northern Vietnam*”, 2024, ISSN: 2352-4855, SCIE, Q2.
3. Xuan Thanh Thao Le, **Duy Thanh Nguyen**, Minh Tuan Pham, Minh Viet Trinh, Phuoc Cuong Le, Van Manh Do, “*Risk assessment of microplastic exposure: A case study near a refinery factory at the central coast of Vietnam*”, 2023, Marine Pollution Bulletin, ISSN: 0025-326X, SCI, Q1.
4. Van Manh Do, Thi Thom Dang, Xuan Thanh Thao Le, **Duy Thanh Nguyen**, Thi Vi Phung, Dinh Ngo Vu, Hung Viet Pham, “*Abundance of microplastics in cultured oysters (*Crassostrea gigas*) from Danang Bay of Vietnam*” Marine Pollution Bulletin, 2022, ISSN: 1879-3363, SCI, Q1.
5. Xuan Thanh Thao Le, Minh Viet Trinh, **Duy Thanh Nguyen**, Van Manh Do, “*Overall evaluation of microplastic exposure in oysters (*Crassostrea gigas*) in coastal areas of Viet Nam*”, 2024, Regional Studies in Marine Science, ISSN: 2352-4855, SCIE, Q2.
6. **Nguyen Duy Thanh**, Vo Anh Thu, Dang Thi Thom, Duong Tuan Manh, Pham Minh Tuan, Le Xuan Thanh Thao, Vu Dinh Ngo, Trinh Van Tuyen, Do Van Manh, “*Investigation of microplastics existence in mussel (*Perna Viridis*) from Halong bay, VietNam*”, 2022, Vietnam Journal of Science and Technology, ISSN: 2525-2518, SCOPUS, Q4.
7. Do Van Manh, Dang Thi Thom, Le Xuan Thanh Thao, **Nguyen Duy Thanh**, Duong Tuan Manh, Pham Hung Viet, “*Microplastics accumulation in Pacific oysters from Danang bay, Vietnam*”, Vietnam Journal of Science and Technology, ISSN: 2525-2518, SCOPUS, Q4.
8. Le Xuan Thanh Thao, Huynh Duc Long, Nguyen Thi Linh, Vo Anh Thu, Dang Thi Thom, **Nguyen Duy Thanh**, Do Van Manh, “*The evidence of microplastics exposed*

in Le Thuy beach of Quang Ngai, Viet Nam”, 2023, Vietnam Journal of Science and Technology, ISSN: 2525-2518, SCOPUS, Q4.

9. Lê Xuân Thanh Thảo, Huỳnh Đức Long, **Nguyễn Duy Thành**, Đỗ Văn Mạnh, “*Tổng quan các phương pháp xử lý mẫu trong quy trình phân tích vi nhựa*”, 2021, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, ISSN: 0868-3224.

10. Đỗ Văn Mạnh, Đặng Thị Thơm, Lê Xuân Thanh Thảo, **Nguyễn Duy Thành**, Huỳnh Đức Long, Nguyễn Thị Linh, Doãn Thị Thùy Linh, Vũ Đình Ngọc, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt, “*Phân tích đặc tính của rác thải vi nhựa trong trầm tích bãi biển vùng duyên hải Việt Nam: Nghiên cứu ban đầu tại Đà Nẵng*”, 2021, Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam, ISSN 2615-9759.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] N. B. Hartmann *et al.*, “Are we speaking the same language? Recommendations for a definition and categorization framework for plastic debris,” 2019, ACS Publications.
- [2] J. Boucher, *Primary microplastics in the oceans*. 2017. doi: doi.org/10.2305/IUCN.CH.2017.01.en.
- [3] A. L. Andrady, “The plastic in microplastics: A review,” *Mar Pollut Bull*, vol. 119, no. 1, pp. 12–22, 2017.
- [4] J. P. Rodrigues, A. C. Duarte, J. Santos-Echeandía, and T. Rocha-Santos, “Significance of interactions between microplastics and POPs in the marine environment: a critical overview,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 111, pp. 252–260, 2019.
- [5] J. Ding *et al.*, “An examination of the occurrence and potential risks of microplastics across various shellfish,” *Science of the Total Environment*, vol. 739, p. 139887, 2020.
- [6] S. Jahan *et al.*, “Interrelationship of microplastic pollution in sediments and oysters in a seaport environment of the eastern coast of Australia,” *Science of the Total Environment*, vol. 695, p. 133924, 2019.
- [7] W.-M. Wu, J. Yang, and C. S. Criddle, “Microplastics pollution and reduction strategies,” *Front Environ Sci Eng*, vol. 11, pp. 1–4, 2017.
- [8] J. He *et al.*, “Photocatalytic strategy to mitigate microplastic pollution in aquatic environments: Promising catalysts, efficiencies, mechanisms, and ecological risks,” *Crit Rev Environ Sci Technol*, pp. 1–23, 2022.
- [9] O. H. Fred-Ahmadu, G. Bhagwat, I. Oluyoye, N. U. Benson, O. O. Ayejuyo, and T. Palanisami, “Interaction of chemical contaminants with microplastics: principles and perspectives,” *Science of the Total Environment*, vol. 706, p. 135978, 2020.
- [10] Y. Yu, W. Y. Mo, and T. Luukkonen, “Adsorption behaviour and interaction of organic micropollutants with nano and microplastics—a review,” *Science of the Total Environment*, vol. 797, p. 149140, 2021.
- [11] Y. Tang *et al.*, “Immunotoxicity and neurotoxicity of bisphenol A and microplastics alone or in combination to a bivalve species, *Tegillarca granosa*,” *Environmental Pollution*, vol. 265, p. 115115, 2020.
- [12] R. Hauser and A. M. Calafat, “Phthalates and human health,” *Occup Environ Med*, vol. 62, no. 11, pp. 806–818, 2005.

- [13] P. Li *et al.*, “Perinatal low-dose PBDE-47 exposure hampered thyroglobulin turnover and induced thyroid cell apoptosis by triggering ER stress and lysosomal destabilization contributing to thyroid toxicity in adult female rats,” *J Hazard Mater*, vol. 392, p. 122265, 2020.
- [14] I. Anđelić, R. Roje-Busatto, I. Ujević, N. Vuletić, and S. Matijević, “Distribution of bisphenol A in sediment and suspended matter and its possible impact on marine life in Kaštela Bay, Adriatic Sea, Croatia,” *J Mar Sci Eng*, vol. 8, no. 7, p. 480, 2020.
- [15] H. Deng *et al.*, “PAEs and PBDEs in plastic fragments and wetland sediments in Yangtze estuary,” *J Hazard Mater*, vol. 409, p. 124937, 2021.
- [16] Z.-M. Zhang, H.-H. Zhang, Y.-W. Zou, and G.-P. Yang, “Distribution and ecotoxicological state of phthalate esters in the sea-surface microlayer, seawater and sediment of the Bohai Sea and the Yellow Sea,” *Environmental pollution*, vol. 240, pp. 235–247, 2018.
- [17] D. Lithner, Å. Larsson, and G. Dave, “Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition,” *Science of the total environment*, vol. 409, no. 18, pp. 3309–3324, 2011.
- [18] G. Erni-Cassola, V. Zadjelovic, M. I. Gibson, and J. A. Christie-Oleza, “Distribution of plastic polymer types in the marine environment; A meta-analysis,” *J Hazard Mater*, vol. 369, pp. 691–698, 2019.
- [19] S.-P. Y. Yu, M. C. Cole, and B. K. K. Chan, “Effects of microplastic on zooplankton survival and sublethal responses,” *Oceanography and Marine Biology*, 2020.
- [20] N. J. Beaumont *et al.*, “Global ecological, social and economic impacts of marine plastic,” *Mar Pollut Bull*, vol. 142, pp. 189–195, 2019.
- [21] M. N. Issac and B. Kandasubramanian, “Effect of microplastics in water and aquatic systems,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 16, pp. 19544–19562, 2021.
- [22] A. P. W. Barrows, S. E. Cathey, and C. W. Petersen, “Marine environment microfiber contamination: Global patterns and the diversity of microparticle origins,” *Environmental pollution*, vol. 237, pp. 275–284, 2018.
- [23] E. Baroja, E. Christoforou, J. Lindström, and S. Spatharis, “Effects of microplastics on bivalves: Are experimental settings reflecting conditions in the field?,” *Mar Pollut Bull*, vol. 171, p. 112696, 2021.
- [24] E. P. on C. in the F. C. (CONTAM), “Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood,” *Efsa Journal*, vol. 14, no. 6, p. e04501, 2016.

- [25] P. T. Anastas, P. H. Bickart, and M. M. Kirchhoff, *Designing safer polymers*. John Wiley & Sons, 2000.
- [26] A. Lusher, P. Hollman, and J. Mendoza-Hill, *Microplastics in fisheries and aquaculture: status of knowledge on their occurrence and implications for aquatic organisms and food safety*. FAO, 2017.
- [27] E. L. Teuten *et al.*, “Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife,” *Philosophical transactions of the royal society B: biological sciences*, vol. 364, no. 1526, pp. 2027–2045, 2009.
- [28] L. G. A. Barboza, A. D. Vethaak, B. R. B. O. Lavorante, A.-K. Lundebye, and L. Guilhermino, “Marine microplastic debris: An emerging issue for food security, food safety and human health,” *Mar Pollut Bull*, vol. 133, pp. 336–348, 2018.
- [29] J. C. Anderson, B. J. Park, and V. P. Palace, “Microplastics in aquatic environments: implications for Canadian ecosystems,” *Environmental Pollution*, vol. 218, pp. 269–280, 2016.
- [30] J. N. Hahladakis, C. A. Velis, R. Weber, E. Iacovidou, and P. Purnell, “An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling,” *J Hazard Mater*, vol. 344, pp. 179–199, 2018.
- [31] E. Hansen, N. H. Nilsson, D. Lithner, and C. Lassen, “Hazardous substances in plastic materials,” *COWI in cooperation with Danish Technological Institute*, 2013.
- [32] H. Fiege *et al.*, “Phenol derivatives,” *Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry*, 2000.
- [33] L. V Laing *et al.*, “Bisphenol A causes reproductive toxicity, decreases dnmt1 transcription, and reduces global DNA methylation in breeding zebrafish (*Danio rerio*),” *Epigenetics*, vol. 11, no. 7, pp. 526–538, 2016.
- [34] D. A. Crain *et al.*, “An ecological assessment of bisphenol-A: evidence from comparative biology,” *Reproductive toxicology*, vol. 24, no. 2, pp. 225–239, 2007.
- [35] M. Rani *et al.*, “Qualitative analysis of additives in plastic marine debris and its new products,” *Arch Environ Contam Toxicol*, vol. 69, no. 3, pp. 352–366, 2015.
- [36] J. Oehlmann *et al.*, “A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife,” *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, vol. 364, no. 1526, pp. 2047–2062, 2009.
- [37] H. Hirai *et al.*, “Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches,” *Mar Pollut Bull*, vol. 62, no. 8, pp. 1683–1692, 2011.

- [38] W. H. O. (World H. Organization), “Environmental health criteria 162: Brominated diphenyl ethers,” *IPCS International Programme on Chemical Safety; World Health Organization Geneva*, 1994.
- [39] R. E. Engler, “The complex interaction between marine debris and toxic chemicals in the ocean,” *Environ Sci Technol*, vol. 46, no. 22, pp. 12302–12315, 2012.
- [40] J. L. Lyche *et al.*, “Reproductive and developmental toxicity of phthalates,” *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, vol. 12, no. 4, pp. 225–249, 2009.
- [41] R. U. Halden, “Plastics and health risks,” *Annu Rev Public Health*, vol. 31, pp. 179–194, 2010.
- [42] S. Net, R. Sempere, A. Delmont, A. Paluselli, and B. Ouddane, “Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices,” *Environ Sci Technol*, vol. 49, no. 7, pp. 4019–4035, 2015.
- [43] I. Notardonato, C. Protano, M. Vitali, B. Bhattacharya, and P. Avino, “A method validation for simultaneous determination of phthalates and bisphenol A released from plastic water containers,” *Applied Sciences*, vol. 9, no. 14, p. 2945, 2019.
- [44] A. M. Calafat, L. Valentin-Blasini, and X. Ye, “Trends in exposure to chemicals in personal care and consumer products,” *Curr Environ Health Rep*, vol. 2, pp. 348–355, 2015.
- [45] I. Al-Saleh and R. Elkhatib, “Screening of phthalate esters in 47 branded perfumes,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, pp. 455–468, 2016.
- [46] L. Liu, R. Fokkink, and A. A. Koelmans, “Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to polystyrene nanoplastic,” *Environ Toxicol Chem*, vol. 35, no. 7, pp. 1650–1655, 2016.
- [47] N. B. Hartmann *et al.*, “Microplastics as vectors for environmental contaminants: Exploring sorption, desorption, and transfer to biota,” *Integr Environ Assess Manag*, vol. 13, no. 3, pp. 488–493, 2017.
- [48] A. W. Verla, C. E. Enyoh, E. N. Verla, and K. O. Nwarnorh, “Microplastic–toxic chemical interaction: a review study on quantified levels, mechanism and implication,” *SN Appl Sci*, vol. 1, no. 11, pp. 1–30, 2019.
- [49] C. O. Okoye *et al.*, “Toxic Chemicals and Persistent Organic Pollutants Associated with Micro-and Nanoplastics Pollution,” *Chemical Engineering Journal Advances*, p. 100310, 2022.
- [50] C. Campanale, C. Massarelli, I. Savino, V. Locaputo, and V. F. Uricchio, “A detailed review study on potential effects of microplastics and additives of

- concern on human health,” *Int J Environ Res Public Health*, vol. 17, no. 4, p. 1212, 2020.
- [51] A. Paluselli, Y. Aminot, F. Galgani, S. Net, and R. Sempere, “Occurrence of phthalate acid esters (PAEs) in the northwestern Mediterranean Sea and the Rhone River,” *Prog Oceanogr*, vol. 163, pp. 221–231, 2018.
- [52] H. Zhang *et al.*, “Occurrences of organophosphorus esters and phthalates in the microplastics from the coastal beaches in north China,” *Science of the total environment*, vol. 616, pp. 1505–1512, 2018.
- [53] C. M. Rochman, R. L. Lewison, M. Eriksen, H. Allen, A.-M. Cook, and S. J. Teh, “Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish tissue may be an indicator of plastic contamination in marine habitats,” *Science of the total environment*, vol. 476, pp. 622–633, 2014.
- [54] Y. Mato, T. Isobe, H. Takada, H. Kanehiro, C. Ohtake, and T. Kaminuma, “Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment,” *Environ Sci Technol*, vol. 35, no. 2, pp. 318–324, 2001.
- [55] Y.-M. Lee *et al.*, “Distribution of phthalate esters in air, water, sediments, and fish in the Asan Lake of Korea,” *Environ Int*, vol. 126, pp. 635–643, 2019.
- [56] A. Zoppini *et al.*, “Bacterial diversity and microbial functional responses to organic matter composition and persistent organic pollutants in deltaic lagoon sediments,” *Estuar Coast Shelf Sci*, vol. 233, p. 106508, 2020.
- [57] M. Staniszewska, I. Nehring, L. Falkowska, and K. Bodziach, “Could biotransport be an important pathway in the transfer of phenol derivatives into the coastal zone and aquatic system of the Southern Baltic?,” *Environmental Pollution*, vol. 262, p. 114358, 2020.
- [58] D. Q. Le, H. Takada, R. Yamashita, K. Mizukawa, J. Hosoda, and D. A. Tuyet, “Temporal and spatial changes in persistent organic pollutants in Vietnamese coastal waters detected from plastic resin pellets,” *Mar Pollut Bull*, vol. 109, no. 1, pp. 320–324, 2016.
- [59] S. Romano *et al.*, “PBDEs and PCBs in sediments of the Thi Nai Lagoon (Central Vietnam) and soils from its mainland,” *Chemosphere*, vol. 90, no. 9, pp. 2396–2402, 2013.
- [60] N. T. Nguyen, N. T. T. Nhon, H. T. N. Hai, N. D. T. Chi, and T. T. Hien, “Characteristics of Microplastics and Their Affiliated PAHs in Surface Water in Ho Chi Minh City, Vietnam,” *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 12, p. 2450, 2022.
- [61] S. L. Wright, R. C. Thompson, and T. S. Galloway, “The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review,” *Environmental pollution*, vol. 178, pp. 483–492, 2013.

- [62] S. Du *et al.*, “Environmental fate and impacts of microplastics in aquatic ecosystems: a review,” *RSC Adv*, vol. 11, no. 26, pp. 15762–15784, 2021.
- [63] A. L. Lusher, V. Tirelli, I. O’Connor, and R. Officer, “Microplastics in Arctic polar waters: the first reported values of particles in surface and sub-surface samples,” *Sci Rep*, vol. 5, no. 1, pp. 1–9, 2015.
- [64] Q. A. T. Nguyen, H. N. Y. Nguyen, E. Strady, Q. T. Nguyen, and M. Trinh-Dang, “Characteristics of microplastics in shoreline sediments from a tropical and urbanized beach (Da Nang, Vietnam),” *Mar Pollut Bull*, vol. 161, p. 111768, 2020.
- [65] M. A. Browne *et al.*, “Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks,” *Environ Sci Technol*, vol. 45, no. 21, pp. 9175–9179, 2011.
- [66] L. Viet Dung, T. Huu Duc, L. Thi Khanh Linh, T. Thi Dieu Ly, H. Anh Duong, and N. Thi My Hao, “Depth profiles of microplastics in sediment cores from two mangrove forests in northern Vietnam,” *J Mar Sci Eng*, vol. 9, no. 12, p. 1381, 2021.
- [67] W. J. Shim, S. H. Hong, and S. Eo, “Marine microplastics: abundance, distribution, and composition,” in *Microplastic contamination in aquatic environments*, Elsevier, 2018, pp. 1–26.
- [68] L. Fok and P. K. Cheung, “Hong Kong at the Pearl River Estuary: A hotspot of microplastic pollution,” *Mar Pollut Bull*, vol. 99, no. 1–2, pp. 112–118, 2015.
- [69] K. Davidson and S. E. Dudas, “Microplastic ingestion by wild and cultured Manila clams (*Venerupis philippinarum*) from Baynes Sound, British Columbia,” *Arch Environ Contam Toxicol*, vol. 71, no. 2, pp. 147–156, 2016.
- [70] J. Ding, Y. Sun, C. He, J. Li, and F. Li, “Towards risk assessments of microplastics in bivalve mollusks globally,” *J Mar Sci Eng*, vol. 10, no. 2, p. 288, 2022.
- [71] Y. Cho, W. J. Shim, M. Jang, G. M. Han, and S. H. Hong, “Abundance and characteristics of microplastics in market bivalves from South Korea,” *Environmental pollution*, vol. 245, pp. 1107–1116, 2019.
- [72] L. Su, H. Cai, P. Kolandhasamy, C. Wu, C. M. Rochman, and H. Shi, “Using the Asian clam as an indicator of microplastic pollution in freshwater ecosystems,” *Environmental pollution*, vol. 234, pp. 347–355, 2018.
- [73] C.-P. Liao, C.-C. Chiu, and H.-W. Huang, “Assessment of microplastics in oysters in coastal areas of Taiwan,” *Environmental Pollution*, vol. 286, p. 117437, 2021.
- [74] K. S. Vieira *et al.*, “Occurrence of microplastics and heavy metals accumulation in native oysters *Crassostrea Gasar* in the Paranaguá estuarine system, Brazil,” *Mar Pollut Bull*, vol. 166, p. 112225, 2021.

- [75] G. A. Covernton *et al.*, “Microplastics in bivalves and their habitat in relation to shellfish aquaculture proximity in coastal British Columbia, Canada,” *Aquac Environ Interact*, vol. 11, pp. 357–374, 2019.
- [76] Q. Li *et al.*, “Fusion of microplastics into the mussel byssus,” *Environmental pollution*, vol. 252, pp. 420–426, 2019.
- [77] I. Fathoniah and M. P. Patria, “Abundance of microplastic in green mussel *Perna viridis*, water, and sediment in Kamal Muara, Jakarta Bay,” in *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2021, p. 12042.
- [78] K. Dowarah, A. Patchaiyappan, C. Thirunavukkarasu, S. Jayakumar, and S. P. Devipriya, “Quantification of microplastics using Nile Red in two bivalve species *Perna viridis* and *Meretrix meretrix* from three estuaries in Pondicherry, India and microplastic uptake by local communities through bivalve diet,” *Mar Pollut Bull*, vol. 153, p. 110982, 2020.
- [79] L. Hermabessiere *et al.*, “Microplastic contamination and pollutant levels in mussels and cockles collected along the channel coasts,” *Environmental Pollution*, vol. 250, pp. 807–819, 2019.
- [80] N. Scott, A. Porter, D. Santillo, H. Simpson, S. Lloyd-Williams, and C. Lewis, “Particle characteristics of microplastics contaminating the mussel *Mytilus edulis* and their surrounding environments,” *Mar Pollut Bull*, vol. 146, pp. 125–133, 2019.
- [81] J. Phaksopa *et al.*, “Assessment of Microplastics in Green Mussel (*Perna viridis*) and Surrounding Environments around Sri Racha Bay, Thailand,” *Sustainability*, vol. 15, no. 1, p. 9, 2023.
- [82] J. E. Ward *et al.*, “Selective ingestion and egestion of plastic particles by the blue mussel (*Mytilus edulis*) and eastern oyster (*Crassostrea virginica*): implications for using bivalves as bioindicators of microplastic pollution,” *Environ Sci Technol*, vol. 53, no. 15, pp. 8776–8784, 2019.
- [83] F. C. Bom and F. Sá, “Concentration of microplastics in bivalves of the environment: a systematic review,” *Environ Monit Assess*, vol. 193, no. 12, pp. 1–30, 2021.
- [84] M. N. Sathish, K. I. Jeyasanta, and J. Patterson, “Monitoring of microplastics in the clam *Donax cuneatus* and its habitat in Tuticorin coast of Gulf of Mannar (GoM), India,” *Environmental Pollution*, vol. 266, p. 115219, 2020.
- [85] L. Lahens *et al.*, “Macroplastic and microplastic contamination assessment of a tropical river (Saigon River, Vietnam) transversed by a developing megacity,” *Environmental Pollution*, vol. 236, pp. 661–671, 2018.

- [86] H. Phú, H. T. N. Hân, N. L. N. Thảo, Đ. V. Đông, and T. G. Hân, “Nghiên cứu mức độ ô nhiễm vi nhựa trong nước và trầm tích sông Sài Gòn–Đồng Nai,” *Tạp chí Khí tượng Thủy văn*, vol. 731, pp. 69–81, 2021.
- [87] D. T. Nghi, Đ. H. Ngọc, K. L. T. Chung, E. Strady, and B. T. M. Huyền, “Đánh giá ô nhiễm microplastic trong môi trường cửa sông Bạch Đằng thuộc hệ thống sông Hồng Việt Nam,” vol. 140–146, p. 58(6E12), 2020.
- [88] P. N. Nam *et al.*, “Initial survey on microplastic waste in coastal water in Nam Dinh,” *Vietnam Journal of Marine Science and Technology*, vol. 22, no. 2, 2022.
- [89] C. D. Dinh *et al.*, “Distribution and characteristics of microplastics in surface water at some beaches in Thanh Hoa province, Viet Nam,” *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, vol. 10, no. 1S, pp. 193–200, 2021.
- [90] Q. A. Tran-Nguyen, T. B. H. Vu, Q. T. Nguyen, H. N. Y. Nguyen, T. M. Le, and M. Trinh-Dang, “Urban drainage channels as microplastics pollution hotspots in developing areas: A case study in Da Nang, Vietnam,” *Mar Pollut Bull*, vol. 175, p. 113323, 2022.
- [91] L. V. Dũng *et al.*, “Nghiên cứu phương pháp xác định hạt vi nhựa trong môi trường trầm tích bãi triều ven biển, áp dụng thử nghiệm tại xã Đa Lộc, huyện Hậu Lộc, tỉnh Thanh Hóa,” *Tạp chí Khí tượng Thủy văn*, vol. 715, pp. 1–12, 2020.
- [92] T. T. Hien, N. T. T. Nhon, V. T. M. Thu, and N. T. Nguyen, “The Distribution of Microplastics in Beach Sand in Tien Giang Province and Vung Tau City, Vietnam,” *Journal of Engineering & Technological Sciences*, vol. 52, no. 2, 2020.
- [93] Đ. Q. Trần *et al.*, “Đặc điểm thành phần và phân bố hạt vi nhựa trong môi trường trầm tích tầng mặt khu vực vịnh Tiên Yên,” 2020.
- [94] P. N. Nam, P. Q. Tuan, D. T. Thuy, and F. Amiard, “Contamination of microplastic in bivalve: first evaluation in Vietnam,” *Vietnam Journal of Earth Sciences*, vol. 41, no. 3, pp. 252–258, 2019.
- [95] D. T. Oanh *et al.*, “Efficiency assessment of microplastic extraction from green mussel (*Perna viridis*),” *Academia Journal of Biology*, vol. 43, no. 4, pp. 55–66, 2021.
- [96] P. D. Thanh, T. Đ. Thảo, and T. B. Sơn, “Vi nhựa trong trầm tích và trong hai loài nhuyễn thể ngao (*Meretrix lyrata*) và hào (*Crassostrea rivularis*),” *Tạp chí Khoa học Công nghệ và Thực phẩm*, vol. 22, pp. 65–73, 2022.
- [97] T. O. Doan *et al.*, “Microplastic accumulation in bivalves collected from different coastal areas of Vietnam and an assessment of potential risks,” *Environ Monit Assess*, vol. 195, no. 12, p. 1511, 2023.

- [98] Q. A. Tran-Nguyen, T. Q. Nguyen, T. L. T. Phan, M. Van Vo, and M. Trinh-Dang, "Abundance of microplastics in two venus clams (*Meretrix lyrata* and *Paratapes undulatus*) from estuaries in central Vietnam," *Water (Basel)*, vol. 15, no. 7, p. 1312, 2023.
- [99] N. Von Moos, P. Burkhardt-Holm, and A. Köhler, "Uptake and effects of microplastics on cells and tissue of the blue mussel *Mytilus edulis* L. after an experimental exposure," *Environ Sci Technol*, vol. 46, no. 20, pp. 11327–11335, 2012.
- [100] G. Everaert *et al.*, "Risk assessment of microplastics in the ocean: Modelling approach and first conclusions," *Environmental pollution*, vol. 242, pp. 1930–1938, 2018.
- [101] P. Xu, G. Peng, L. Su, Y. Gao, L. Gao, and D. Li, "Microplastic risk assessment in surface waters: A case study in the Changjiang Estuary, China," *Mar Pollut Bull*, vol. 133, pp. 647–654, 2018.
- [102] S. L. Wright and F. J. Kelly, "Plastic and human health: a micro issue?," *Environ Sci Technol*, vol. 51, no. 12, pp. 6634–6647, 2017.
- [103] J. T. Hartmann, S. Beggel, K. Auerswald, B. C. Stoeckle, and J. Geist, "Establishing mussel behavior as a biomarker in ecotoxicology," *Aquatic Toxicology*, vol. 170, pp. 279–288, 2016.
- [104] J. Oehlmann and U. Schulte-Oehlmann, "Molluscs as bioindicators," in *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, vol. 6, Elsevier, 2003, pp. 577–635.
- [105] L. Hermabessiere *et al.*, "Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: a review," *Chemosphere*, vol. 182, pp. 781–793, 2017.
- [106] J. Kwon, S. Chang, S. H. Hong, and W. J. Shim, "Microplastics as a vector of hydrophobic contaminants: Importance of hydrophobic additives," *Integr Environ Assess Manag*, vol. 13, no. 3, pp. 494–499, 2017.
- [107] J. W. Farrington *et al.*, "Edward D. Goldberg's proposal of 'the mussel watch': reflections after 40 years," *Mar Pollut Bull*, vol. 110, no. 1, pp. 501–510, 2016.
- [108] N. G. Dodder *et al.*, "Occurrence of contaminants of emerging concern in mussels (*Mytilus* spp.) along the California coast and the influence of land use, storm water discharge, and treated wastewater effluent," *Mar Pollut Bull*, vol. 81, no. 2, pp. 340–346, 2014.
- [109] J. Teng *et al.*, "Microplastic in cultured oysters from different coastal areas of China," *Science of the total environment*, vol. 653, pp. 1282–1292, 2019.

- [110] A. Keswani, D. M. Oliver, T. Gutierrez, and R. S. Quilliam, “Microbial hitchhikers on marine plastic debris: human exposure risks at bathing waters and beach environments,” *Mar Environ Res*, vol. 118, pp. 10–19, 2016.
- [111] W. Choi, S. Lee, H.-K. Lee, and H.-B. Moon, “Organophosphate flame retardants and plasticizers in sediment and bivalves along the Korean coast: Occurrence, geographical distribution, and a potential for bioaccumulation,” *Mar Pollut Bull*, vol. 156, p. 111275, 2020.
- [112] V. Castro, R. Montes, J. B. Quintana, R. Rodil, and R. Cela, “Determination of 18 organophosphorus flame retardants/plasticizers in mussel samples by matrix solid-phase dispersion combined to liquid chromatography-tandem mass spectrometry,” *Talanta*, vol. 208, p. 120470, 2020.
- [113] R. Sutton, D. Chen, J. Sun, D. J. Greig, and Y. Wu, “Characterization of brominated, chlorinated, and phosphate flame retardants in San Francisco Bay, an urban estuary,” *Science of the Total Environment*, vol. 652, pp. 212–223, 2019.
- [114] M. del R. Rodil Rodríguez, M. E. Villaverde de Súa, J. Cobas, J. B. Quintana Álvarez, R. Cela Torrijos, and N. Carro, “Legacy and emerging pollutants in marine bivalves from the Galician coast (NW Spain),” 2019.
- [115] S. Giandomenico *et al.*, “Chlorinated compounds and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) collected from Apulia Region coasts,” *Mar Pollut Bull*, vol. 73, no. 1, pp. 243–251, 2013.
- [116] I. Dosis, I. Athanassiadis, and X. Karamanlis, “Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mussels from cultures and natural population,” *Mar Pollut Bull*, vol. 107, no. 1, pp. 92–101, 2016.
- [117] N. Salgueiro-González *et al.*, “Occurrence of alkylphenols and bisphenol A in wild mussel samples from the Spanish Atlantic coast and Bay of Biscay,” *Mar Pollut Bull*, vol. 106, no. 1–2, pp. 360–365, 2016.
- [118] T. T. T. Hoàng *et al.*, “Tích lũy hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) trong vẹm xanh (*Perna viridis*) ở khu vực Cần Giờ, Thành phố Hồ Chí Minh,” 2020.
- [119] P. T. Kha, “Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) accumulation in selected marine organisms in coastal area of Haiphong-Quangninh provinces,” *Vietnam Journal of Marine Science and Technology*, vol. 14, pp. 97–102, 2014.
- [120] D. T. Nguyen, X. T. T. Le, X. T. Trinh, and V. M. Do, “Evaluation of microplastic bioaccumulation capacity of mussel (*Perna viridis*) and surrounding environment in the North coast of Vietnam,” *Mar Pollut Bull*, vol. 199, p. 115987, 2024.
- [121] J. Beyer *et al.*, “Blue mussels (*Mytilus edulis* spp.) as sentinel organisms in coastal pollution monitoring: a review,” *Mar Environ Res*, vol. 130, pp. 338–365, 2017.

- [122] Sở Giao thông vận tải Quảng Ninh, “Điều chỉnh quy hoạch tổng thể phát triển GTVT tỉnh Quảng Ninh đến năm 2020 và định hướng đến năm 2030,” www.quangninh.gov.vn/So/sogiaothongvantai/Lists/ThuTucHanhChinhCong/Attachments/969/BCTH%20%20QH%20GTVT%20Quang%20Ninh.pdf, 2017.
- [123] Sở Tài nguyên và Môi trường Quảng Ninh, “Báo cáo Quy hoạch môi trường tỉnh Quảng Ninh đến năm 2020, tầm nhìn đến năm 2030,” <https://www.quangninh.gov.vn/So/sotainguyenmt/Lists/TinTuc/Attachments/598/Bao%20cao%20quy%20hoach%20moi%20truong%20Quang%20Ninh.pdf>, 2014.
- [124] Lê Mạnh Tuyên, “Những giải pháp nâng cao hiệu quả quản lý rác thải nhựa tại tỉnh Quảng Ninh,” *Tạp chí Con số & Sự kiện*, pp. 42–45, 2022.
- [125] T. T. Dang, X. T. T. Le, D. T. Nguyen, T. V. Phung, D. N. Vu, and H. V. Pham, “Abundance of microplastics in cultured oysters (*Crassostrea gigas*) from Danang Bay of Vietnam,” *Mar Pollut Bull*, vol. 180, p. 113800, 2022.
- [126] S. Opfer, C. Arthur, and S. Lippiatt, “NOAA Marine Debris Shoreline Survey Field Guide.,” 2012.
- [127] Đ. V. Mạnh *et al.*, “Phân tích đặc tính của rác thải vi nhựa trong trầm tích bãi biển vùng duyên hải Việt Nam: Nghiên cứu ban đầu tại Đà Nẵng,” *Vietnam J Sci Technol*, vol. 63, no. 11ĐB, 2021.
- [128] X. T. T. Le, D. T. Nguyen, M. T. Pham, M. V. Trinh, and P. C. Le, “Risk assessment of microplastic exposure: A case study near a refinery factory at the central coast of Vietnam,” *Mar Pollut Bull*, vol. 196, p. 115636, 2023.
- [129] P. Prarat and P. Hongsawat, “Microplastic pollution in surface seawater and beach sand from the shore of Rayong province, Thailand: Distribution, characterization, and ecological risk assessment,” *Mar Pollut Bull*, vol. 174, p. 113200, 2022.
- [130] L. Yang, Y. Zhang, S. Kang, Z. Wang, and C. Wu, “Microplastics in freshwater sediment: A review on methods, occurrence, and sources,” *Science of the Total Environment*, vol. 754, p. 141948, 2021.
- [131] N. N. Phuong *et al.*, “Highlights from a review of microplastics in marine sediments,” *Science of the Total Environment*, vol. 777, p. 146225, 2021.
- [132] R. Sukhsangchan, R. Keawsang, S. Worachananant, T. Thamrongnawasawat, and J. Phaksopa, “Suspended microplastics during a tidal cycle in sea-surface waters around Chao Phraya River mouth, Thailand,” *ScienceAsia*, vol. 46, p. 724, 2020.
- [133] P. J. Kershaw, A. Turra, and F. Galgani, “Guidelines for the monitoring and assessment of plastic litter and microplastics in the ocean.,” 2019.

- [134] X. Zhu *et al.*, “Microplastic Pollution in Nearshore Sediment from the Bohai Sea Coastline,” *Bull Environ Contam Toxicol*, May 2020, doi: 10.1007/s00128-020-02866-1.
- [135] N. Expósito, J. Rovira, J. Sierra, J. Folch, and M. Schuhmacher, “Microplastics levels, size, morphology and composition in marine water, sediments and sand beaches. Case study of Tarragona coast (western Mediterranean),” *Science of The Total Environment*, vol. 786, p. 147453, 2021.
- [136] J. Ding, C. Sun, C. He, J. Li, P. Ju, and F. Li, “Microplastics in four bivalve species and basis for using bivalves as bioindicators of microplastic pollution,” *Science of The Total Environment*, vol. 782, p. 146830, 2021.
- [137] N. D. Thanh *et al.*, “Investigation of microplastics existence in mussel (*Perna Viridis*) from Ha Long bay, Viet Nam,” *Vietnam J Sci Technol*, vol. 60, no. 5B, pp. 1–10, 2022.
- [138] U. Epa, “Method 3540C: soxhlet extraction,” <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3540c.pdf>, 1996.
- [139] S. G. E. L. CLEANUP, “METHOD 3630C SILICA GEL CLEANUP,” 1996.
- [140] M. M.-L. Leung *et al.*, “Determination of microplastics in the edible green-lipped mussel *Perna viridis* using an automated mapping technique of Raman microspectroscopy,” *J Hazard Mater*, vol. 420, p. 126541, 2021.
- [141] A. Karami, A. Golieskardi, C. K. Choo, N. Romano, Y. Bin Ho, and B. Salamatinia, “A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish,” *Sci Total Environ*, vol. 578, pp. 485–494, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.213.
- [142] D. Wang *et al.*, “Quantitative and qualitative determination of microplastics in oyster, seawater and sediment from the coastal areas in Zhuhai, China,” *Mar Pollut Bull*, vol. 164, p. 112000, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.marpolbul.2021.112000.
- [143] K. Munno, P. A. Helm, D. A. Jackson, C. Rochman, and A. Sims, “Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastic particles,” *Environ Toxicol Chem*, vol. 37, no. 1, pp. 91–98, 2018.
- [144] S. Jahan and V. Strezov, “Assessment of trace elements pollution in the sea ports of New South Wales (NSW), Australia using oysters as bioindicators,” *Sci Rep*, vol. 9, no. 1, p. 1416, 2019.
- [145] P. Banik *et al.*, “Microplastics in sediment of Kuakata Beach, Bangladesh: occurrence, spatial distribution, and risk assessment,” *Front Mar Sci*, vol. 9, p. 860989, 2022.

- [146] C. Fang *et al.*, “Comparison of microplastic contamination in fish and bivalves from two major cities in Fujian province, China and the implications for human health,” *Aquaculture*, vol. 512, p. 734322, 2019.
- [147] B. T. C. Tú and N. T. Hằng, “Giải pháp phát triển du lịch bền vững tại huyện đảo cô tô, tỉnh Quảng Ninh,” *Scientific Journal of Hanoi Metropolitan University*, pp. 62–70, 2022.
- [148] R. S. Robin *et al.*, “Holistic assessment of microplastics in various coastal environmental matrices, southwest coast of India,” *Science of the Total Environment*, vol. 703, p. 134947, 2020.
- [149] X. Xu, C. Y. Wong, N. F. Y. Tam, H.-S. Lo, and S.-G. Cheung, “Microplastics in invertebrates on soft shores in Hong Kong: Influence of habitat, taxa and feeding mode,” *Science of the Total Environment*, vol. 715, p. 136999, 2020.
- [150] F. Wu *et al.*, “Accumulation of microplastics in typical commercial aquatic species: a case study at a productive aquaculture site in China,” *Science of the Total Environment*, vol. 708, p. 135432, 2020.
- [151] D. M. Truchet *et al.*, “Microplastics in bivalves, water and sediments from a touristic sandy beach of Argentina,” *Mar Pollut Bull*, vol. 173, p. 113023, 2021.
- [152] N. Ruangpanupan, A. Ussawarujikulchai, B. Prapagdee, and S. Chavanich, “Seasonal variation in the abundance of microplastics in three commercial bivalves from Bandon Bay, Gulf of Thailand,” *Mar Pollut Bull*, vol. 197, p. 115600, 2023.
- [153] M. Al Hammadi, S. Knuteson, S. Kanan, and F. Samara, “Microplastic pollution in oyster bed ecosystems: An assessment of the northern shores of the United Arab Emirates,” *Environmental Advances*, vol. 8, p. 100214, 2022.
- [154] Y. Cho, W. J. Shim, M. Jang, G. M. Han, and S. H. Hong, “Nationwide monitoring of microplastics in bivalves from the coastal environment of Korea,” *Environ Pollut*, vol. 270, p. 116175, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2020.116175.
- [155] P. Cherdsukjai, V. Vongpanich, and P. Akkajit, “Preliminary Study and First Evidence of Presence of Microplastics in Green Mussel, *Perna viridis* from Phuket,” *Applied Environmental Research*, vol. 44, no. 1, 2022.
- [156] H. U. E. Imasha and S. Babel, “Microplastics contamination in commercial green mussels from selected wet markets in Thailand,” *Arch Environ Contam Toxicol*, vol. 81, pp. 449–459, 2021.
- [157] A. Khoironi and S. Anggoro, “The existence of microplastic in Asian green mussels,” in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, 2018, p. 12050.

- [158] X. T. Thao Le, V. M. Trinh, D. T. Nguyen, and M. Van Do, “Overall evaluation of microplastic exposure in oysters (*Crassostrea gigas*) in coastal areas of Vietnam,” *Reg Stud Mar Sci*, p. 103840, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2024.103840>.
- [159] Le Xuan Thanh Thao, Huynh Duc Long, Nguyen Duy Thanh, Dang Thi Thom, and Do Van Manh, “The evidence of microplastics exposed in Le Thuy beach of Quang Ngai, Viet Nam,” *Vietnam J Sci Technol*, 2023.
- [160] K. Gedik *et al.*, “The broad-scale microplastic distribution in surface water and sediments along Northeastern Mediterranean shoreline,” *Science of The Total Environment*, vol. 843, p. 157038, 2022.
- [161] Y. Terzi, K. Gedik, A. R. Eryaşar, R. Ç. Öztürk, A. Şahin, and F. Yılmaz, “Microplastic contamination and characteristics spatially vary in the southern Black Sea beach sediment and sea surface water,” *Mar Pollut Bull*, vol. 174, p. 113228, 2022.
- [162] Q. Ahmed, Q. M. Ali, L. Bat, A. Öztekin, S. Memon, and A. Baloch, “Preliminary study on abundance of microplastic in sediments and water samples along the coast of Pakistan (Sindh and Balochistan)-Northern Arabian Sea,” *Turk J Fish Aquat Sci*, vol. 22, no. 7, 2021.
- [163] R. Ding *et al.*, “A case study of distribution and characteristics of microplastics in surface water and sediments of the seas around Shenzhen, southern coastal area of China,” *Science of The Total Environment*, vol. 838, p. 156063, 2022.
- [164] M. Chen *et al.*, “Assessment of microplastics derived from mariculture in Xiangshan Bay, China,” *Environmental Pollution*, vol. 242, pp. 1146–1156, 2018.
- [165] N. N. Phuong, L. Poirier, Q. T. Pham, F. Lagarde, and A. Zalouk-Vergnoux, “Factors influencing the microplastic contamination of bivalves from the French Atlantic coast: location, season and/or mode of life?,” *Mar Pollut Bull*, vol. 129, no. 2, pp. 664–674, 2018.
- [166] M.-C. Chen and T.-H. Chen, “Spatial and seasonal distribution of microplastics on sandy beaches along the coast of the Hengchun Peninsula, Taiwan,” *Mar Pollut Bull*, vol. 151, p. 110861, 2020.
- [167] Y. Luo *et al.*, “Spatial patterns of microplastics in surface seawater, sediment, and sand along Qingdao coastal environment,” *Front Mar Sci*, vol. 9, p. 916859, 2022.
- [168] M. Tajwar, M. Yousuf Gazi, and S. K. Saha, “Characterization and spatial abundance of microplastics in the coastal regions of Cox’s Bazar, Bangladesh: an integration of field, laboratory, and GIS techniques,” *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, vol. 31, no. 1, pp. 57–80, 2022.

- [169] V. T. K. Khuyen, D. V. Le, A. R. Fischer, and C. Dornack, "Comparison of microplastic pollution in beach sediment and seawater at UNESCO Can Gio Mangrove Biosphere Reserve," *Global Challenges*, vol. 5, no. 11, p. 2100044, 2021.
- [170] H. C. Lee, M. M. Khan, N. Asmaa'Jaya, and D. J. Marshall, "Microplastic accumulation in oysters along a Bornean coastline (Brunei, South China Sea): Insights into local sources and sinks," *Mar Pollut Bull*, vol. 177, p. 113478, 2022.
- [171] M. Saldaña-Serrano *et al.*, "Microplastics and linear alkylbenzene levels in oysters *Crassostrea gigas* driven by sewage contamination at an important aquaculture area of Brazil," *Chemosphere*, vol. 307, p. 136039, 2022.
- [172] I. C. A. Marei, F. I. E. Saleh, C. Y. Manullang, A. Soamole, and I. Rehalat, "Occurrence and distribution of microplastics in the beach sediment of Anday Beach, West Papua (Indonesia)," in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, 2021, p. 012070.
- [173] M. K. O. Paler, M. C. T. Malenab, J. R. Maralit, and H. M. Nacorda, "Plastic waste occurrence on a beach off southwestern Luzon, Philippines," *Mar Pollut Bull*, vol. 141, pp. 416–419, 2019.
- [174] P. Akkajit, D. Tipmanee, P. Cherdasukjai, T. Suteerasak, and S. Thongnonghin, "Occurrence and distribution of microplastics in beach sediments along Phuket coastline," *Mar Pollut Bull*, vol. 169, p. 112496, 2021.
- [175] M. E. Miller, C. A. Motti, M. Hamann, and F. J. Kroon, "Assessment of microplastic bioconcentration, bioaccumulation and biomagnification in a simple coral reef food web," *Science of The Total Environment*, vol. 858, p. 159615, 2023.
- [176] P. K. Krishnakumar, M. A. Qurban, and G. Sasikumar, "Biomonitoring of trace metals in the coastal waters using bivalve molluscs," *Trace Elements: Human Health and Environment*, vol. 153, 2018.
- [177] M. Ranjani *et al.*, "Assessment of potential ecological risk of microplastics in the coastal sediments of India: A meta-analysis," *Mar Pollut Bull*, vol. 163, p. 111969, 2021.
- [178] Z. Pan *et al.*, "Microplastic pollution and ecological risk assessment in an estuarine environment: The Dongshan Bay of China," *Chemosphere*, vol. 262, p. 127876, 2021.
- [179] D. Ephsy and S. Raja, "Characterization of microplastics and its pollution load index in freshwater Kumaraswamy Lake of Coimbatore, India," *Environ Toxicol Pharmacol*, vol. 101, p. 104207, 2023.

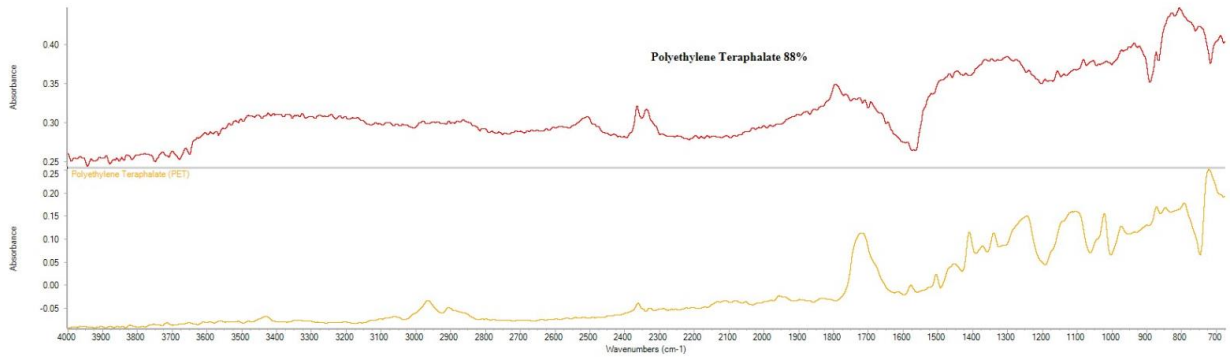
- [180] R. Li, L. Yu, M. Chai, H. Wu, and X. Zhu, "The distribution, characteristics and ecological risks of microplastics in the mangroves of Southern China," *Science of the Total Environment*, vol. 708, p. 135025, 2020.
- [181] Y. Ocharoen, C. Boonphakdee, T. Boonphakdee, A. P. Shinn, and S. Moonmangmee, "High levels of the endocrine disruptors bisphenol-A and 17 β -estradiol detected in populations of green mussel, *Perna viridis*, cultured in the Gulf of Thailand," *Aquaculture*, vol. 497, pp. 348–356, 2018.
- [182] J. M. Y. Chiu *et al.*, "Contamination and risk implications of endocrine disrupting chemicals along the coastline of China: a systematic study using mussels and semipermeable membrane devices," *Science of the total environment*, vol. 624, pp. 1298–1307, 2018.
- [183] E. Baralla, V. Pasciu, M. V. Varoni, M. Nieddu, R. Demuro, and M. P. Demontis, "Bisphenols' occurrence in bivalves as sentinel of environmental contamination," *Science of The Total Environment*, vol. 785, p. 147263, 2021.
- [184] F. A. Jahromi *et al.*, "Bisphenol A (BPA) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface sediment and bivalves from Hormozgan Province coastline in the Northern Persian Gulf: A focus on source apportionment," *Mar Pollut Bull*, vol. 152, p. 110941, 2020.
- [185] B. G. Kwon, S.-Y. Chung, and K. Saïdo, "Sandy beaches as hotspots of bisphenol A," *Environ Res*, vol. 191, p. 110175, 2020.
- [186] X. Liu, H. Shi, B. Xie, D. D. Dionysiou, and Y. Zhao, "Microplastics as both a sink and a source of bisphenol A in the marine environment," *Environ Sci Technol*, vol. 53, no. 17, pp. 10188–10196, 2019.
- [187] H. S. Lo *et al.*, "Bisphenol A and its analogues in sedimentary microplastics of Hong Kong," *Mar Pollut Bull*, vol. 164, p. 112090, 2021.
- [188] N. Carro *et al.*, "Spatial distribution and source identification of phthalates and organochlorine compounds in Galician mussels (NW Spain)," *Mar Pollut Bull*, vol. 194, p. 115393, 2023.
- [189] E. Tsochatzis, P. Karayannakidis, and S. Kalogiannis, "Determination of selected dichloroanilines and phthalates in lyophilised mussels samples with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry after QuEChERS clean-up," *Food Additives & Contaminants: Part A*, vol. 36, no. 8, pp. 1253–1260, 2019.
- [190] J. Castro-Jiménez and N. Ratola, "An innovative approach for the simultaneous quantitative screening of organic plastic additives in complex matrices in marine coastal areas," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, pp. 11450–11457, 2020.

- [191] Y.-Y. Gu *et al.*, “A comprehensive study of the effects of phthalates on marine mussels: Bioconcentration, enzymatic activities and metabolomics,” *Mar Pollut Bull*, vol. 168, p. 112393, 2021.
- [192] C. Ek, K. Winkens Pütz, S. Danielsson, and S. Faxneld, “Screening for pharmaceuticals, phthalates and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bivalves sampled along the Swedish coast,” 2019.
- [193] O. Kingsley and B. Witthayawirasak, “Deterministic assessment of the risk of phthalate esters in sediments of U-Tapao Canal, Southern Thailand,” *Toxics*, vol. 8, no. 4, p. 93, 2020.
- [194] L. Dong, L. Lin, X. Pan, S. Zhang, Z. Lv, and C. Mi, “Distribution Dynamics of Phthalate Esters in Surface Water and Sediment of the Middle-Lower Hanjiang River, China,” *Int J Environ Res Public Health*, vol. 19, no. 5, p. 2702, 2022.
- [195] G. Chaudhary *et al.*, “Contamination of water and sediments of Harike Wetland with phthalate esters and associated risk assessment,” *Water (Basel)*, vol. 15, no. 6, p. 1009, 2023.
- [196] Y. Cao *et al.*, “Phthalate esters in seawater and sediment of the northern South China Sea: Occurrence, distribution, and ecological risks,” *Science of The Total Environment*, vol. 811, p. 151412, 2022.
- [197] R. A. F. Neves, A. Miralha, T. B. Guimarães, R. Sorrentino, M. R. C. M. Calderari, and L. N. Santos, “Phthalates contamination in the coastal and marine sediments of Rio de Janeiro, Brazil,” *Mar Pollut Bull*, vol. 190, p. 114819, 2023.
- [198] H. Xu *et al.*, “Dose-dependent effects of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in mussel *Mytilus galloprovincialis*,” *Front Mar Sci*, vol. 8, p. 658361, 2021.
- [199] R. Sun, C. Pan, Q. X. Li, F. Peng, and B. Mai, “Occurrence and congener profiles of polybrominated diphenyl ethers in green mussels (*Perna viridis*) collected from northern South China Sea and the associated potential health risk,” *Science of the Total Environment*, vol. 698, p. 134276, 2020.
- [200] S. Burreau and D. Broman, “Uptake of PBDEs in pike (*Esox lucius*) from food,” *Organohalogen compounds*, vol. 39, pp. 39–42, 1998.
- [201] P. T. N. Mai *et al.*, “Distribution, accumulation profile, and risk assessment of polybrominated diphenyl ethers in sediment from lake and river systems in Hanoi Metropolitan Area, Vietnam,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, pp. 7170–7179, 2018.
- [202] L. A. Richman, T. Kolic, K. MacPherson, L. Fayez, and E. Reiner, “Polybrominated diphenyl ethers in sediment and caged mussels (*Elliptio complanata*) deployed in the Niagara River,” *Chemosphere*, vol. 92, no. 7, pp. 778–786, 2013.

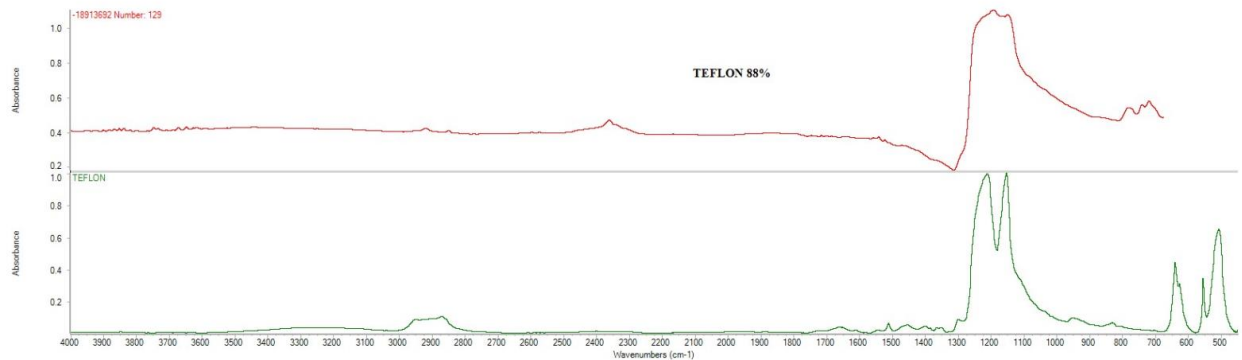
- [203] M. Keshavarzifard, M. P. Zakaria, and T. S. Hwai, "Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to short-neck clam (*Paphia undulata*) from sediment matrices in mudflat ecosystem of the west coast of Peninsular Malaysia," *Environ Geochem Health*, vol. 39, pp. 591–610, 2017.
- [204] M. Bainsi *et al.*, "First detection of seven phthalate esters (PAEs) as plastic tracers in superficial neustonic/planktonic samples and cetacean blubber," *Analytical Methods*, vol. 9, no. 9, pp. 1512–1520, 2017.
- [205] M. C. Fossi *et al.*, "Fin whales and microplastics: The Mediterranean Sea and the Sea of Cortez scenarios," *Environmental Pollution*, vol. 209, pp. 68–78, 2016.
- [206] P. Xu, W. Ge, C. Chai, Y. Zhang, T. Jiang, and B. Xia, "Sorption of polybrominated diphenyl ethers by microplastics," *Mar Pollut Bull*, vol. 145, pp. 260–269, 2019.
- [207] A. Turner, "PBDEs in the marine environment: Sources, pathways and the role of microplastics," *Environmental Pollution*, vol. 301, p. 118943, 2022.
- [208] Y. Liu *et al.*, "Assessing the potential risk and relationship between microplastics and phthalates in surface seawater of a heavily human-impacted metropolitan bay in northern China," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 204, p. 111067, 2020.

PHỤ LỤC

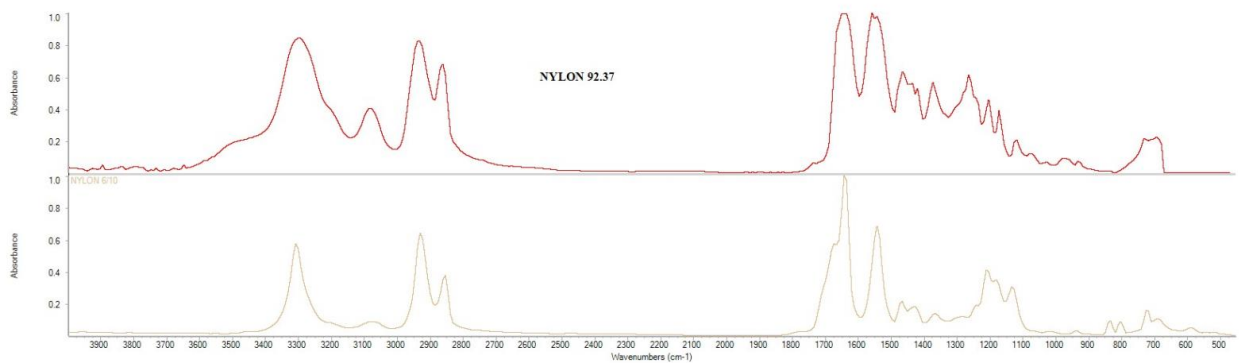
Phụ lục 1: Phổ hồng ngoại của các polymer trong mẫu vệt xanh và mẫu chuẩn



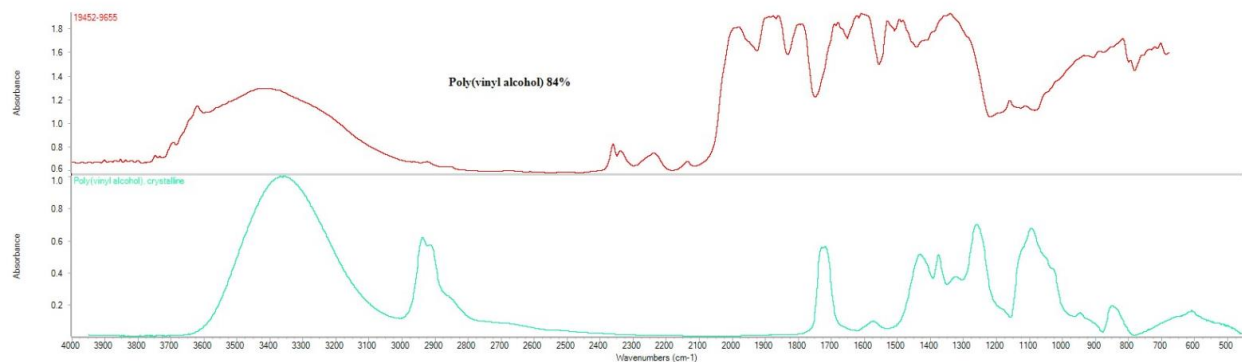
Phổ hồng ngoại của PET trong mẫu vệt xanh và mẫu chuẩn



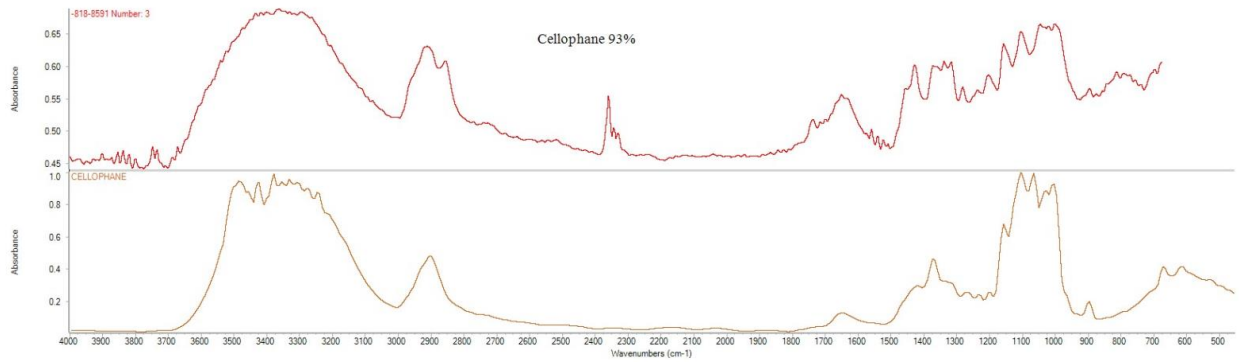
Phổ hồng ngoại của PTFE trong mẫu chuẩn và mẫu vệt xanh



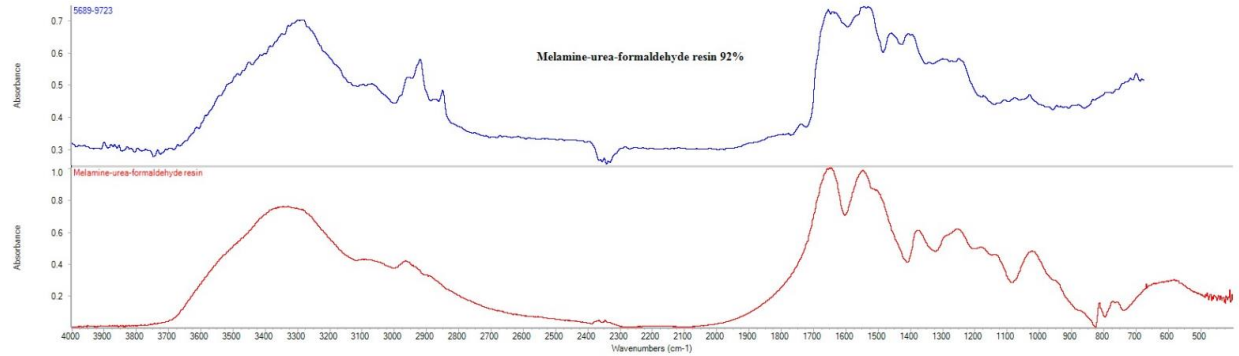
Phổ hồng ngoại của PA trong mẫu chuẩn và mẫu vệt xanh



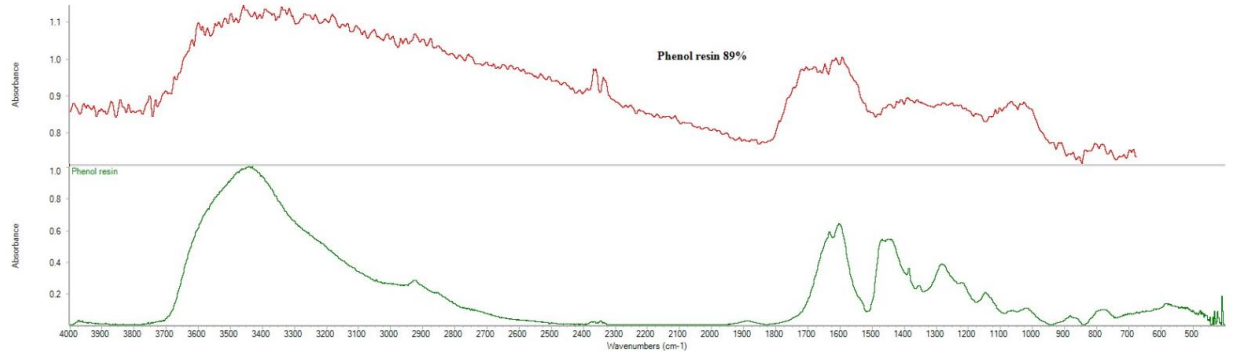
Phổ hồng ngoại của PVA trong mẫu chuẩn và mẫu vệt xanh



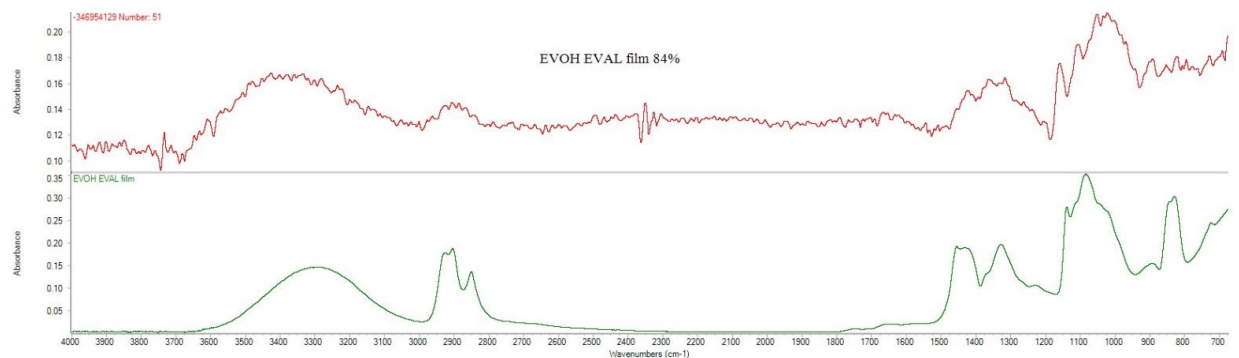
Phổ hồng ngoại của CP trong mẫu chuẩn và mẫu vệt xanh



Phổ hồng ngoại của MUF trong mẫu chuẩn và mẫu vệt xanh



Phổ hồng ngoại của PF trong mẫu chuẩn và mẫu vệt xanh



Phổ hồng ngoại của EVOH trong mẫu chuẩn và mẫu vệt xanh

Phụ lục 2. Mật độ MPs tích tụ trong các cá thể vẹm xanh tại 10 điểm lấy mẫu

No.	Sample	Length, cm	Width, cm	Weight, ww, g	MPs/ individual	MPs/ gram w.w
QN1	1	6,80	3,00	4,95	14,00	2,83
	2	6,50	3,00	4,51	29,00	6,43
	3	7,30	3,00	5,24	4,00	0,76
	9	6,40	3,00	7,60	16,00	2,11
	5	6,70	3,10	4,44	27,00	6,08
	6	7,00	3,00	4,53	4,00	0,88
	7	7,00	3,00	8,18	13,00	1,59
	10	9,50	4,80	13,33	66,00	4,95
	<i>Average</i>	<i>7,15</i>	<i>3,24</i>	<i>6,60</i>	<i>21,63</i>	<i>3,20</i>
	<i>Stdev</i>	<i>0,99</i>	<i>0,63</i>	<i>3,09</i>	<i>20,13</i>	<i>2,30</i>
QN2	9	6,60	3,20	4,15	27,00	6,50
	10	6,70	3,10	7,27	13,00	1,79
	11	7,90	3,70	8,68	14,00	1,61
	12	6,90	3,20	7,56	28,00	3,71
	13	6,70	3,20	5,30	18,00	3,40
	14	7,20	3,40	6,64	19,00	2,86
	15	6,30	3,00	9,03	74,00	8,19
	16	7,20	3,50	5,33	7,00	1,31
	<i>Average</i>	<i>6,94</i>	<i>3,29</i>	<i>6,74</i>	<i>25,00</i>	<i>3,67</i>
<i>Stdev</i>	<i>0,49</i>	<i>0,23</i>	<i>1,72</i>	<i>21,00</i>	<i>2,46</i>	
QN3	1	9,80	3,90	4,69	15,00	3,20
	2	8,80	3,70	4,82	16,00	3,32
	3	8,30	3,70	4,58	6,00	1,31
	4	8,00	3,30	4,45	21,00	4,72
	5	8,20	3,60	4,60	8,00	1,74
	8	8,40	4,30	4,31	11,00	2,55
	10	9,50	4,00	5,25	17,00	3,24
	13	7,20	3,40	4,49	21,00	4,68
	<i>Average</i>	<i>8,53</i>	<i>3,74</i>	<i>4,65</i>	<i>14,38</i>	<i>3,09</i>
<i>Stdev</i>	<i>0,83</i>	<i>0,32</i>	<i>0,29</i>	<i>5,60</i>	<i>1,23</i>	
QN4	2	9,00	3,80	5,80	20,00	3,45
	3	8,30	3,70	4,75	40,00	8,42
	5	9,30	5,30	8,15	78,00	9,57
	7	9,70	5,90	8,32	31,00	3,73
	9	7,80	3,40	5,88	74,00	12,58
	10	9,40	4,70	7,58	24,00	3,17
	14	7,45	3,65	4,73	7,00	1,48
	15	7,75	3,60	3,84	4,00	1,04
	<i>Average</i>	<i>8,59</i>	<i>4,26</i>	<i>6,13</i>	<i>34,75</i>	<i>5,43</i>
<i>Stdev</i>	<i>0,87</i>	<i>0,93</i>	<i>1,70</i>	<i>28,03</i>	<i>4,21</i>	
QN5	3	9,40	4,70	7,60	15,00	1,97
	4	8,50	3,60	7,24	29,00	4,01
	5	7,45	3,65	5,55	35,00	6,31
	6	7,75	3,60	5,57	37,00	6,64

No.	Sample	Length, cm	Width, cm	Weight, ww, g	MPs/ individual	MPs/ gram w.w
	7	7,83	3,50	4,76	19,00	3,99
	9	8,40	3,55	5,88	35,00	5,95
	11	7,85	3,50	5,15	25,00	4,85
	12	7,90	3,40	4,34	11,00	2,53
	<i>Average</i>	<i>8,14</i>	<i>3,69</i>	<i>5,76</i>	<i>25,75</i>	<i>4,53</i>
	<i>Stdev</i>	<i>0,62</i>	<i>0,42</i>	<i>1,14</i>	<i>9,91</i>	<i>1,72</i>
QN6	1	8,80	3,70	6,63	13,00	1,96
	4	8,85	3,75	9,20	16,00	1,74
	5	8,25	3,50	7,23	42,00	5,81
	7	9,35	3,90	14,72	14,00	0,95
	8	10,40	4,30	16,03	26,00	1,62
	9	10,80	4,40	18,45	10,00	0,54
	10	10,30	4,20	11,42	38,00	3,33
	11	9,60	4,00	15,31	18,00	1,18
	<i>Average</i>	<i>9,54</i>	<i>3,97</i>	<i>12,37</i>	<i>22,13</i>	<i>2,14</i>
	<i>Stdev</i>	<i>0,90</i>	<i>0,32</i>	<i>4,39</i>	<i>12,03</i>	<i>1,70</i>
QN7	12	11,30	4,60	12,69	8,00	0,63
	13	13,50	5,10	35,56	16,00	0,45
	14	13,20	4,80	26,66	32,00	1,20
	15	10,80	4,70	23,85	40,00	1,68
	16	10,50	4,40	19,16	25,00	1,30
	17	9,80	4,50	13,44	22,00	1,64
	18	11,30	5,30	29,40	11,00	0,37
	19	11,60	5,70	23,39	35,00	1,50
	<i>Average</i>	<i>11,50</i>	<i>4,89</i>	<i>23,02</i>	<i>23,63</i>	<i>1,10</i>
	<i>Stdev</i>	<i>1,27</i>	<i>0,45</i>	<i>7,79</i>	<i>11,55</i>	<i>0,53</i>
QN8	4	9,20	3,90	8,42	10,00	1,19
	9	5,80	2,80	2,63	48,00	18,24
	11	8,40	3,40	5,75	16,00	2,78
	12	4,80	2,60	2,37	20,00	8,45
	18	10,90	4,70	11,18	5,00	0,45
	19	9,10	3,70	5,44	8,00	1,47
	22	8,00	3,40	6,58	5,00	0,76
	29	8,30	3,70	7,67	14,00	1,83
	<i>Average</i>	<i>8,06</i>	<i>3,53</i>	<i>6,25</i>	<i>15,75</i>	<i>4,39</i>
	<i>Stdev</i>	<i>1,94</i>	<i>0,65</i>	<i>2,93</i>	<i>14,07</i>	<i>6,15</i>
QN9	4	8,30	3,70	4,75	14,00	2,95
	7	7,75	3,60	3,84	13,00	3,38
	8	8,50	3,70	7,10	17,00	2,39
	9	7,20	3,40	4,31	14,00	3,25
	10	7,90	3,40	10,80	14,00	1,30
	12	8,70	3,85	5,67	41,00	7,23
	14	8,10	3,85	5,65	19,00	3,36
	15	9,55	4	5,6709	48,00	8,46
	<i>Average</i>	<i>8,25</i>	<i>3,69</i>	<i>5,98</i>	<i>22,50</i>	<i>4,04</i>
	<i>Stdev</i>	<i>0,70</i>	<i>0,22</i>	<i>2,19</i>	<i>13,85</i>	<i>2,47</i>

No.	Sample	Length, cm	Width, cm	Weight, ww, g	MPs/ individual	MPs/ gram w.w	
QN10	1	8,30	3,70	6,23	4,00	0,64	
	3	8,30	3,60	5,27	14,00	2,66	
	4	7,20	3,50	5,93	8,00	1,35	
	5	8,50	4,00	8,35	37,00	4,43	
	6	7,20	3,50	6,66	28,00	4,20	
	7	9,10	4,20	8,87	15,00	1,69	
	8	9,30	4,30	9,26	9,00	0,97	
	9	7,10	3,70	5,53	22,00	3,98	
	<i>Average</i>		<i>8,13</i>	<i>3,81</i>	<i>7,01</i>	<i>17,13</i>	<i>2,49</i>
	<i>Stdev</i>		<i>0,87</i>	<i>0,31</i>	<i>1,58</i>	<i>11,17</i>	<i>1,54</i>

Phụ lục 3: Thành phần polymer của MPs trung bình tích tụ trong vệt xanh (MPs/cá thể)

Thành polymer	QN1	QN2	QN3	QN4	QN5	QN6	QN7	QN8	QN9	QN10
CP	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,13	0,00	0,13
EVOH	0,25	0,63	0,13	0,25	1,50	1,13	0,63	1,00	0,63	0,25
HDPE	0,00	0,63	0,25	0,38	2,88	1,25	1,63	0,00	0,50	0,00
LDPE	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00
MF	0,63	1,88	0,13	0,50	0,88	0,25	0,13	0,38	2,00	0,00
MUF	2,50	6,00	2,88	1,75	1,63	1,63	2,63	5,38	7,50	2,00
PA	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00
PE	16,13	14,00	9,38	30,38	15,88	12,63	14,00	7,88	9,00	9,38
PET	0,00	0,38	0,00	1,38	0,25	0,38	0,25	0,13	0,88	0,13
PF	0,63	0,38	0,25	0,00	0,00	0,25	0,00	0,13	0,63	0,00
PP	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	0,00	0,25
PS	0,50	0,50	0,25	0,13	0,75	0,50	1,75	0,63	0,50	1,13
PTFE	0,88	0,50	1,00	0,00	1,88	4,00	2,00	0,13	0,25	3,75
PVA	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13
PVDF	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,63	0,00
UF	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tổng	21,63	25,00	14,38	34,75	25,75	22,13	23,63	15,75	22,50	17,13

Phụ lục 4: Thành phần polymer của MPs trung bình tích tụ trong nước biển (MPs/L)

Thành polymer	QN1	QN2	QN3	QN4	QN5	QN6	QN7	QN8	QN9	QN10
CP	0,00	3,33	3,33	0,00	0,00	0,00	3,33	0,00	0,00	0,00
EVOH	0,00	0,00	0,00	0,00	3,33	0,00	6,67	0,00	6,67	3,33
HDPE	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,33	0,00	3,33
MF	3,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,33	0,00	0,00	0,00
MUF	0,00	3,33	0,00	6,67	0,00	6,67	13,33	3,33	16,67	0,00
PA	3,33	33,33	3,33	3,33	13,33	6,67	16,67	3,33	26,67	13,33
PET	40,00	63,33	33,33	40,00	63,33	40,00	56,67	56,67	40,00	50,00
PF	0,00	0,00	3,33	0,00	6,67	0,00	10,00	0,00	0,00	6,67
PTFE	13,33	10,00	0,00	3,33	3,33	6,67	16,67	30,00	3,33	13,33
PVA	0,00	6,67	0,00	0,00	0,00	3,33	26,67	6,67	6,67	3,33
UF	0,00	0,00	0,00	0,00	3,33	0,00	6,67	0,00	0,00	3,33
Tổng	60,00	120,00	43,33	53,33	93,33	63,33	160,00	103,33	100,00	96,67

Phụ lục 5: Thành phần polymer của MPs trung bình tích tụ trong trầm tích (MPs/kg)

Thành polymer	QN1	QN2	QN3	QN4	QN5	QN6	QN7	QN8	QN9	QN10
CP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	100,0	0,0	0,0
EVOH	0,0	0,0	0,0	200,0	0,0	100,0	200,0	0,0	0,0	0,0
HDPE	100,0	0,0	0,0	0,0	500,0	200,0	600,0	600,0	100,0	0,0
MF	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	200,0	0,0	0,0	0,0
MUF	0,0	100,0	0,0	500,0	200,0	100,0	200,0	100,0	0,0	0,0
PA	0,0	400,0	200,0	500,0	0,0	1600,0	0,0	300,0	0,0	300,0
PET	3300,0	2900,0	6000,0	5800,0	2600,0	0,0	2000,0	2300,0	1000,0	400,0
PF	0,0	0,0	0,0	200,0	0,0	0,0	100,0	100,0	0,0	0,0
PTFE	1400,0	100,0	0,0	300,0	0,0	200,0	0,0	2700,0	1200,0	600,0
PVA	0,0	300,0	0,0	0,0	2700,0	1500,0	1600,0	300,0	200,0	300,0
UF	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Tổng	4900,0	3800,0	6200,0	7500,0	6100,0	3700,0	5000,0	6500,0	2500,0	1700,0

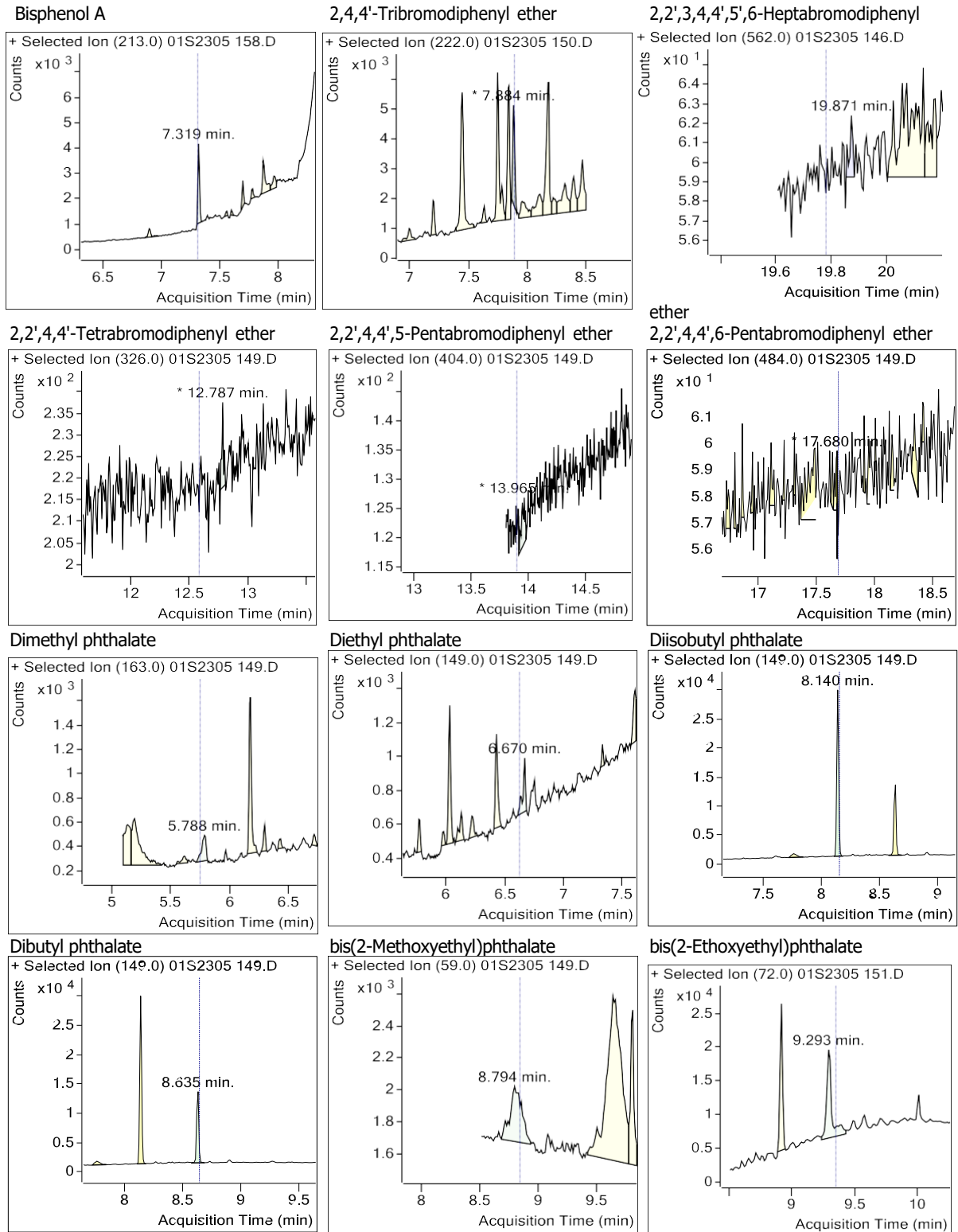
**Phụ lục 6. Nồng độ trung bình các chất BPA, PAEs và PBDEs tích tụ trong vẹm xanh
(µg/kg)**

Chất	QN1	QN2	QN3	QN4	QN5	QN6	QN7	QN8	QN9	QN10
BPA	224,24	1640,37	670,90	125,32	64,76	29,13	99,19	344,84	675,30	195,77
BDE-28	8,79	2,72	8,93	0,06	5,33	1,19	0,06	0,06	3,91	0,06
BDE-47	2,32	18,50	7,53	0,06	11,58	0,74	0,06	0,06	0,06	0,06
BDE-99	3,95	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
BDE-100	4,28	2,28	1,93	0,06	1,69	0,36	0,06	0,06	0,06	0,06
BDE-183	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
DMP	22,71	171,40	36,85	17,66	2,36	5,91	15,85	47,24	54,88	48,92
DEP	24,15	80,73	28,99	18,08	3,31	8,17	8,25	15,59	39,57	25,90
DiDP	5,54	0,03	0,03	0,03	0,83	0,03	9,36	16,54	27,64	1,88
DBP	5,60	0,03	0,03	0,03	1,67	0,03	9,54	1,26	51,38	0,03
DMEP	0,03	0,03	0,03	0,03	14,91	0,03	0,03	0,03	85,09	0,03
BMPP	141,31	859,82	526,82	0,03	11,16	0,03	0,03	0,03	267,74	0,03
DPP	4,78	13,82	9,43	0,03	0,74	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
DnHP	26,47	12,89	37,94	0,03	0,03	1597,93	0,03	0,03	53,43	0,03
BBP	5,39	0,03	0,03	0,03	22,35	0,03	0,03	0,03	73,04	0,03
BEP	6,06	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
DEHP	6,07	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	62,58	0,03
DnOP	10,83	124,26	17,71	0,03	113,98	123,54	0,03	0,03	112,35	0,03
DINP	17,73	14,13	4,24	0,03	2,43	11,61	21,74	17,18	0,03	0,03

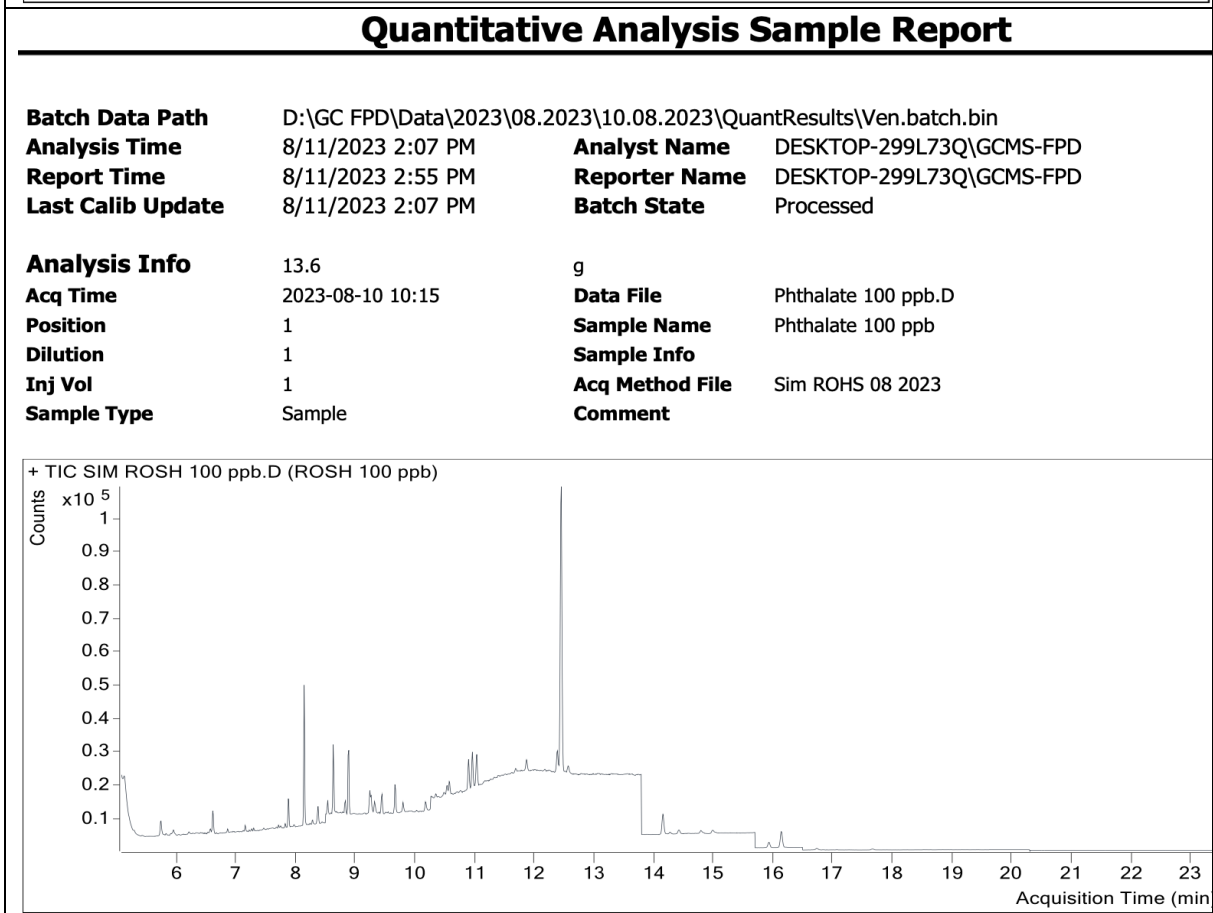
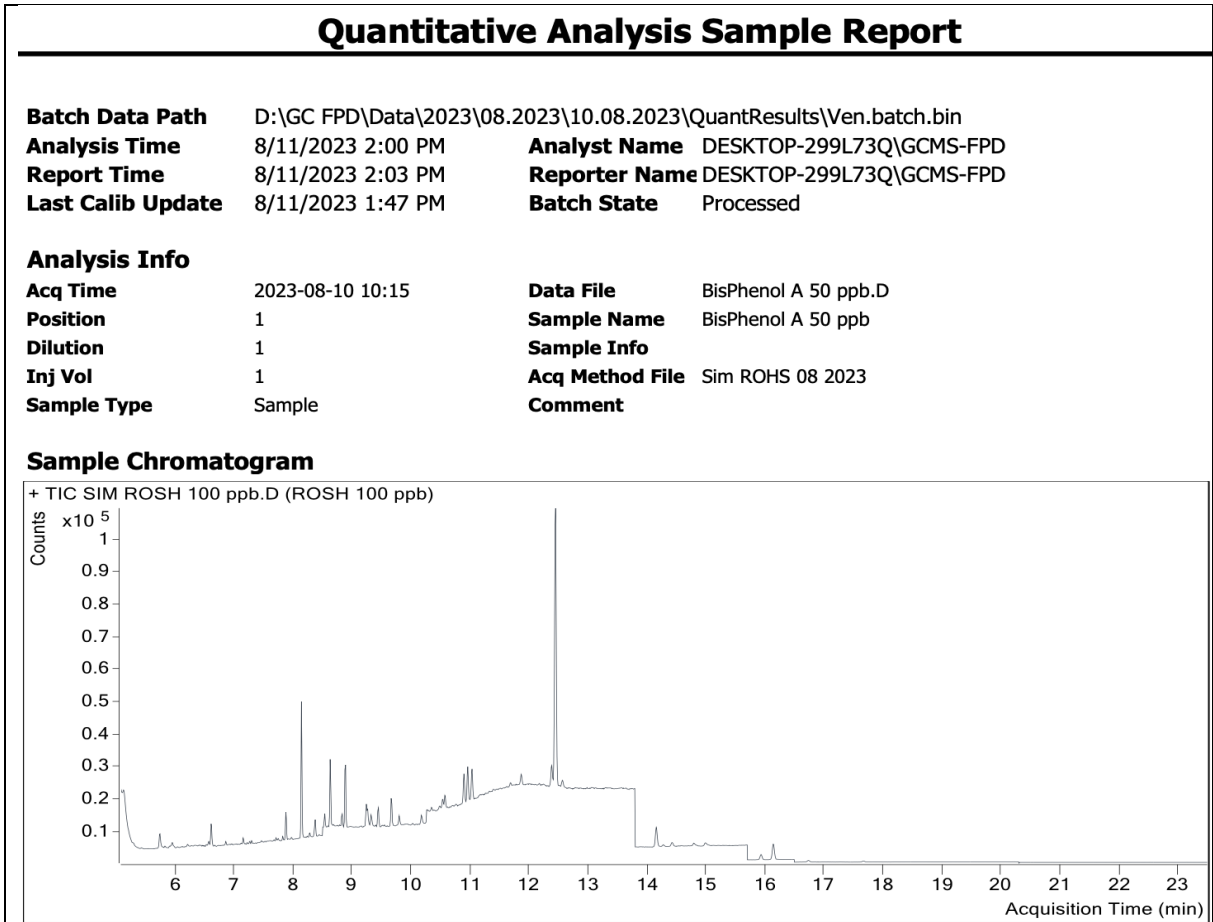
**Phụ lục 7: Nồng độ trung bình các chất BPA, PAEs và PBDEs tích tụ trong trầm tích
(µg/kg)**

Chất	QN1	QN2	QN3	QN4	QN5	QN6	QN7	QN8	QN9	QN10
BPA	0,03	0,03	1,79	1,16	0,56	0,23	0,03	0,59	0,03	0,48
BDE-28	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
BDE-47	0,24	0,06	0,29	3,32	0,38	0,78	0,06	1,1	0,06	1,06
BDE-99	0,06	0,06	0,06	1,55	0,06	0,06	0,06	0,83	0,06	0,06
BDE-100	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
BDE-183	7,02	0,06	0,06	0,06	0,06	3,36	0,06	0,06	0,06	0,06
DMP	2,79	64,33	5,58	3,62	3,85	2,88	6,54	5,04	48,04	4,8
DEP	2,82	42,92	7,05	3,92	4,84	3,73	9,83	5,46	26,95	5,57
DiDP	4,88	14,1	9,68	5,88	6,48	6,95	16,3	8,02	2,31	8,91
DBP	5,35	10,67	9,74	5,63	6,39	6,61	12,15	7,18	1,46	10,53
DMEP	15,11	7,8	4,64	8,16	3,09	40,55	60,69	7,61	128,28	32,52
BMPP	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
DPP	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
DnHP	92,55	4,66	27,34	18,77	1,68	21,54	117,99	19,29	0,03	104,03
BBP	4,58	3,95	5,49	19,65	13,82	8,11	14,94	22,13	5,84	17,57
BEP	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
DEHP	32,68	2,16	13,55	7,23	5,96	6,21	55,78	8,19	0,67	47,05
DNOP	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
DINP	1,29	0,03	1,37	1,13	1,05	0,8	1,26	1,36	1,5	1,84

Phụ lục 8. Một số phổ khối của các chất BPA, PAEs và PBDEs



Phụ lục 9. Một số sắc đồ phân tích BPA, PAEs và PBDEs trong mẫu vệm xanh



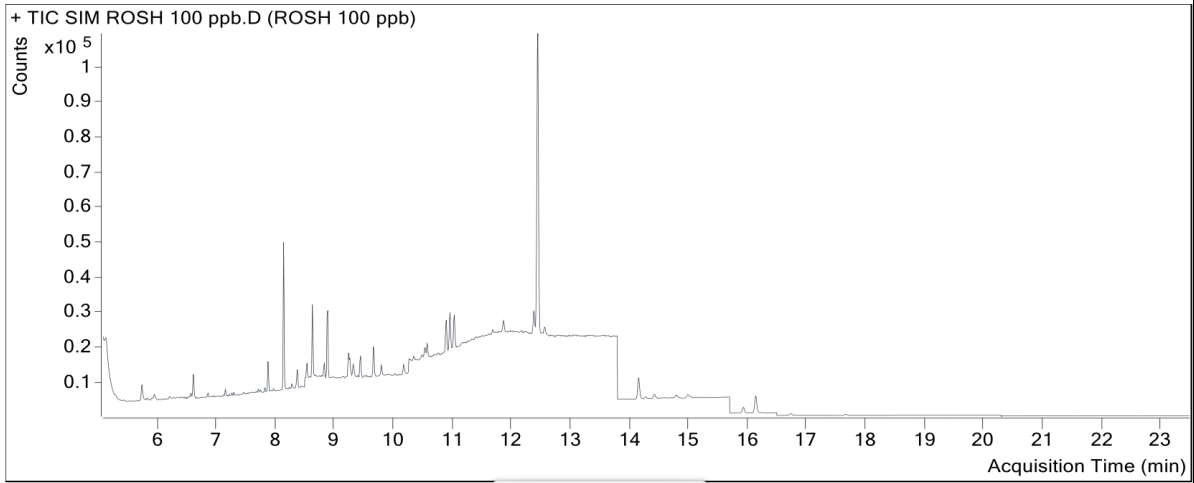
Quantitative Analysis Sample Report

Batch Data Path	D:\GC FPD\Data\2023\08.2023\10.08.2023\QuantResults\Ven.batch.bin		
Analysis Time	8/11/2023 2:07 PM	Analyst Name	DESKTOP-299L73Q\GCMS-FPD
Report Time	8/11/2023 2:09 PM	Reporter Name	DESKTOP-299L73Q\GCMS-FPD
Last Calib Update	8/11/2023 2:07 PM	Batch State	Processed

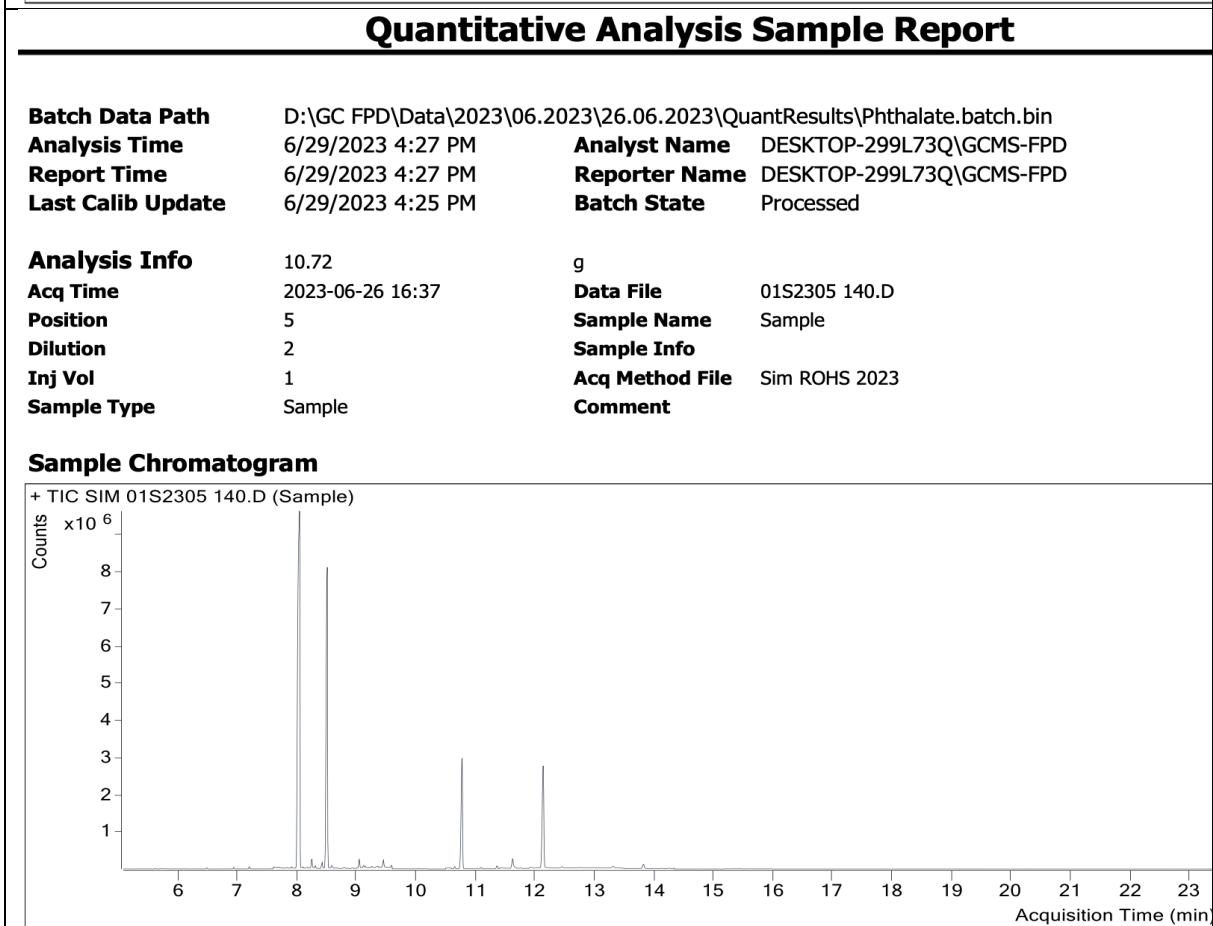
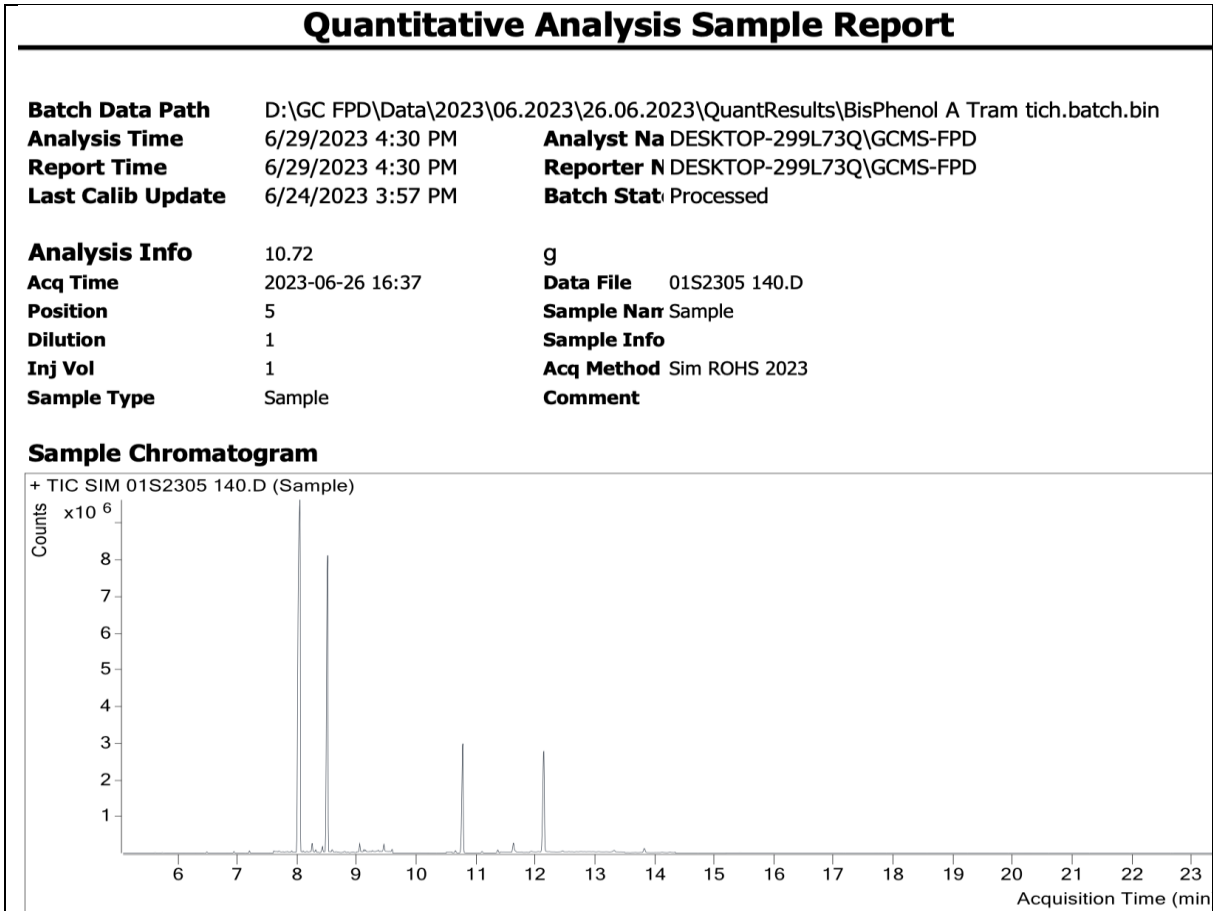
Analysis Info

Acq Time	2023-08-10 10:15	Data File	BPDE 100 ppb.D
Position	1	Sample Name	BPDE 100 ppb
Dilution	1	Sample Info	
Inj Vol	1	Acq Method File	Sim ROHS 08 2023
Sample Type	Sample	Comment	

Sample Chromatogram



Phụ lục 10. Một số sắc đồ phân tích BPA, PAEs và PBDEs trong mẫu trầm tích



Quantitative Analysis Sample Report

Batch Data Path	D:\GC FPD\Data\2023\06.2023\26.06.2023\QuantResults\PBDEs.batch.bin		
Analysis Time	7/1/2023 10:27 AM	Analyst Name	DESKTOP-299L73Q\GCMS-FPD
Report Time	7/1/2023 10:27 AM	Reporter Name	DESKTOP-299L73Q\GCMS-FPD
Last Calib Update	7/1/2023 10:27 AM	Batch State	Processed

Analysis Info	10.72	g	
Acq Time	2023-06-26 16:37	Data File	01S2305 140.D
Position	5	Sample Name	Sample
Dilution	2	Sample Info	
Inj Vol	1	Acq Method File	Sim ROHS 2023
Sample Type	Sample	Comment	

Sample Chromatogram

