

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

Đỗ Văn Mạnh^{1,2*}, Đặng Thị Thơm^{1,2}, Lê Xuân Thanh Thảo¹, Nguyễn Duy Thành², Huỳnh Đức Long¹, Nguyễn Thị Linh¹, Doãn Thị Thùy Linh¹, Vũ Đình Ngô³, Dương Hồng Anh⁴, Phạm Hùng Việt^{4*}

¹Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

²Học viện KH&CN, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

³Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

⁴Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 1/9/2021; ngày chuyển phản biện 6/9/2021; ngày nhận phản biện 4/10/2021; ngày chấp nhận đăng 12/10/2021

Tóm tắt:

Ô nhiễm vi nhựa trong môi trường đang là vấn đề được thế giới và Việt Nam quan tâm, đặc biệt đối với môi trường ven biển. Nghiên cứu được thực hiện với đối tượng là trầm tích tại 3 bãi biển ở Đà Nẵng là Mỹ Khê, T20 và Sơn Thủy. Việc phân tích định tính và định lượng vi nhựa được thực hiện bằng hệ thiết bị kính hiển vi ghép nối với quang phổ hồng ngoại chuyển hóa Fourier (μ FTIR). Quy trình phân tích đã được áp dụng thích nghi với điều kiện tại phòng thí nghiệm gồm 5 bước: (1) Làm khô và đồng nhất mẫu; (2) Làm sạch mẫu; (3) Tách vi nhựa bằng tuyển nổi; (4) Lọc lấy vi nhựa; (5) Định lượng và nhận dạng vi nhựa. Kết quả cho thấy, mật độ vi nhựa tổng số ở 3 bãi biển Sơn Thủy, T20, Mỹ Khê lần lượt là 1.460 ± 758 , 1.799 ± 370 và 29.232 ± 2.577 mảnh/kg trầm tích khô. Vi nhựa được phân loại theo các kích cỡ khác nhau, trong đó, loại có kích thước nhỏ hơn $150 \mu\text{m}$ chiếm tỷ lệ lớn nhất: 77,83% ở Sơn Thủy, 87,96% ở T20 và 65,91% ở Mỹ Khê. Thành phần hóa học của vi nhựa với các loại polymer khác nhau đã được xác định chính xác, trong đó 3 loại polymer PTFE [Polytetrafluoroethylene (Teflon)], EVOH (Ethylene vinyl alcohol) và PA [Polyamide (Nylon)] chiếm ưu thế trong các mẫu. Kết quả sơ bộ về đặc tính của trầm tích tại 3 bãi biển ở Đà Nẵng là cơ sở cho những nghiên cứu tiếp theo về rác thải vi nhựa ở dải ven bờ, ngoài khơi và các mẫu liên quan khác để đưa ra kết luận về nguồn gốc ô nhiễm vi nhựa trong thủy quyển ven biển Việt Nam trong tương lai.

Từ khóa: quy trình phân tích vi nhựa thích nghi, rác thải vi nhựa, trầm tích bãi biển.

Chỉ số phân loại: 1.5

Đặt vấn đề

Theo định nghĩa, vi nhựa là các tiểu phần nhựa với bản chất là các polymer tổng hợp dạng rắn không tan trong nước có kích thước nhỏ hơn 5 mm xuống tới vài micromet [1]. Vi nhựa đã và đang được cho là đối tượng gây ô nhiễm môi trường mang tính toàn cầu và đáng báo động bởi sự tích tụ rộng rãi của chúng trong môi trường nước ngọt, nước biển, trầm tích và sinh vật thủy sinh [2-5]. Về bản chất, ngoài thành phần nền là các polymer, vi nhựa còn chứa nhiều hóa chất độc hại đi kèm như các chất hóa dẻo, chất tạo màu, chất chống oxy hóa và các phụ gia... do đó, chúng sẽ là nguồn gây ô nhiễm khi xâm nhập vào các chuỗi thức ăn, để ảnh hưởng đến môi trường thủy sinh và sức khỏe con người.

Sự có mặt của rác thải vi nhựa trong môi trường biển có nguồn chính là ô nhiễm từ đất liền. Do vậy, việc xác định đặc tính của rác thải vi nhựa trên bãi biển có thể được coi là bằng chứng hữu ích cho việc định hướng các nghiên cứu về ô nhiễm vi nhựa trong môi trường biển, bao gồm cả trong nước biển, trầm tích đáy biển, cũng như hệ sinh thái ven biển, động thực vật thủy sinh và dây chuyền thức ăn [6-10]. Các đặc tính của vi nhựa được quan tâm là mật độ, kích cỡ, màu sắc (đen,

xanh, trắng, đỏ...), hình dạng (dạng mảnh, sợi, hạt hoặc màng mỏng...) và thành phần hóa học của polymer như Polystyrene (PS), Polypropylen (PP), Low density polyethylene (LDPE), High density polyethylene (HDPE), Polyvinyl chloride (PVC), Nylon... có thể được xác định bằng các phương pháp phân tích khác nhau.

Việt Nam được xác định là quốc gia phát thải nhựa lớn thứ 4 trên thế giới với khoảng 0,28-0,73 triệu tấn nhựa thải vào môi trường biển hàng năm [11]. Kết quả khảo sát năm 2019 của Tổ chức Bảo tồn thiên nhiên quốc tế (IUCN) Việt Nam và Trung tâm Hỗ trợ phát triển xanh (Greenhub) cho thấy, rác thải nhựa chiếm 92,2% số lượng và 64,8% khối lượng trên tổng số rác thải được thu gom trên các bãi biển của Việt Nam [12]. Trong 28 thành phố ven biển ở nước ta, Đà Nẵng nổi tiếng về phát triển du lịch biển với đường bờ biển dài hơn 90 km cùng nhiều bãi biển đẹp. Với tốc độ đô thị hóa nhanh và sự gia tăng của các hoạt động phát triển kinh tế đã khiến thành phố phải chịu nhiều áp lực về môi trường, trong đó có cả ô nhiễm rác thải nhựa.

Thực tế cho thấy, mặc dù vấn đề ô nhiễm vi nhựa đang rất được quan tâm nhưng số lượng nghiên cứu đã thực hiện

*Tác giả liên hệ: Email: dovanmanh@yahoo.com, phamhungviet@hus.edu.vn

Characterisation of microplastic debris in beach sediment of the coastal zone in Vietnam: A preliminary study in Da Nang

Van Manh Do^{1,2*}, Thi Thom Dang^{1,2},
Xuan Thanh Thao Le¹, Duy Thanh Nguyen²,
Duc Long Huynh¹, Thi Linh Nguyen¹, Thi Thuy Linh Doan¹,
Dinh Ngo Vu³, Hong Anh Duong⁴, Hung Viet Pham^{4*}

¹Institute of Environmental Technology, VAST

²Graduate University of Science and Technology, VAST

³Viet Tri University of Industry

⁴University of Science, Vietnam National University, Hanoi

Received 1 September 2021; accepted 12 October 2021

Abstract:

Microplastic (MP) pollution has become a global concern and a hot issue in Vietnam, especially along the coastal hydrosphere. The investigation was carried out by collecting the sediment samples from three typical urbanised beaches in Da Nang: My Khe, T20, and Son Thuy. The qualitative identification and quantitative analysis of MP samples were conducted using micro-Fourier-transform-infrared spectroscopy (μ FTIR). A tailored analysis based on adaptation procedure of well-known ones was applied including 5 steps: (1) Drying and homogenising sediment sample; (2) Digestion and cleaning sediment sample; (3) MPs separation by the flotation; (4) MPs sample filtration; (5) MPs quantification and identification. The obtained data showed that the abundances of MPs at three beaches of Son Thuy, T20, and My Khe were $1,460 \pm 758$, $1,799 \pm 370$, and $29,232 \pm 2,577$ items/kg dry sediment, respectively. MPs were classified by different sizes, in which the one with sizes being smaller than $150 \mu\text{m}$ was accounted for the highest proportion of 77.83% at Son Thuy, 87.96% at T20, and 65.91% at My Khe beach. The chemical composition of MPs with various polymers was precisely identified, in which three dominant polymers were determined as PTFE [Polytetrafluoroethylene (Teflon)], EVOH (Ethylene vinyl alcohol), and PA [Polyamide (Nylon)]. Preliminary results of MPs analysis in sediment samples of the three selected beaches in Da Nang can be interpreted as a solid basis for further investigation of MP debris in the shoreline, offshore, and other related samples towards conclusions about the sources of MP pollution in the marine environment in Vietnam's coastal hydrosphere in future.

Keywords: beach sediment, microplastic debris, tailored analytical adaptation procedure for microplastics.

Classification number: 1.5

vẫn còn hạn chế, bởi đây là vấn đề mới, thiếu trang thiết bị và phương pháp phân tích vi nhựa chưa được hoàn thiện. Trong nghiên cứu này, trên cơ sở tham khảo dữ liệu từ các công trình công bố trên các tạp chí có uy tín, nhóm nghiên cứu đã lựa chọn các điều kiện phù hợp để đưa ra một quy trình phân tích vi nhựa trong trầm tích với 5 bước, bao gồm các công đoạn xử lý mẫu và nhận biết định tính cấu trúc hóa học các hợp chất polymer cũng như phân tích định lượng các mẫu vi nhựa bằng kỹ thuật phân tích hình ảnh trên cơ sở sử dụng hệ thiết bị kính hiển vi ghép nối với μ FTIR. Quy trình này đã được áp dụng cho việc xác định một số đặc tính của vi nhựa trên bãi biển Đà Nẵng, đóng góp vào các nghiên cứu ban đầu về rác thải vi nhựa tại Đà Nẵng, đồng thời góp phần định hướng nghiên cứu về vi nhựa trong môi trường biển ở Việt Nam nói chung.

Nội dung nghiên cứu

Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Các mẫu trầm tích được lấy tại 3 bãi biển Mỹ Khê, T20 và Sơn Thủy của Đà Nẵng trong tháng 3/2021 để phân tích mật độ vi nhựa tổng số, kích cỡ và thành phần hoá học của vi nhựa theo quy trình phân tích vi nhựa thích nghi trong nghiên cứu này. Các vị trí lấy mẫu vi nhựa trong trầm tích tại 3 bãi biển được minh họa ở hình 1.



Hình 1. Các vị trí lấy mẫu trầm tích bãi biển tại Đà Nẵng.

Phương pháp nghiên cứu

Mẫu trầm tích bãi biển để phân tích vi nhựa được lấy theo phương pháp tham khảo từ một số tài liệu: hướng dẫn của Cơ quan Quản lý khí quyển và đại dương quốc gia Mỹ (NOAA) [13]; các nghiên cứu của Frias và cs (2018) [1], Sartain và cs (2021) [14] và được điều chỉnh để phù hợp với điều kiện thực tế tại các khu vực lấy mẫu. Khu vực lấy mẫu được chọn bằng cách đánh dấu một đường cắt ngang có chiều rộng 100 m, song song với đường bờ biển. Các mẫu được thu thập dọc theo đường bờ trên (triều cao), đường bờ giữa (triều giữa) và đường mép nước (triều thấp). Mỗi đường kẻ này được chia thành 4 khoảng cách bằng nhau (hình 2). Mẫu trầm tích bãi biển được thu thập bằng xẻng kim loại. Tại mỗi bãi biển, mẫu đơn được

lấy ngẫu nhiên trong 3 khoảng chia thuộc 3 đường triều theo diện tích lấy mẫu trong khung inox có kích thước 50×50 cm, ở độ sâu 0-5 cm tại 4 góc và điểm giao nhau của hai đường chéo, 5 mẫu đơn nền trên được trộn đều sẽ tạo ra một mẫu tổ hợp khoảng 1.000 g. Cứ như vậy, mẫu tổ hợp cuối cùng được lấy tại 3 đường triều và trộn đều lại với khối lượng khoảng 1.000 g sẽ đại diện cho khu vực được lấy mẫu. Mẫu được bảo quản trong lọ thủy tinh Duran (Đức) 1.000 ml có dán nhãn mẫu và mang về phòng thí nghiệm phân tích. Lấy lặp lại 3 lần mẫu tổ hợp tại mỗi bãi biển với khoảng cách 200 m dọc theo đường bờ tại bãi biển đó. Tại phòng thí nghiệm, trước khi phân tích, mẫu trầm tích được làm khô theo tiêu chuẩn hóa khối lượng trầm tích [1, 13], mật độ vi nhựa trong trầm tích bãi biển được tính theo khối lượng trầm tích khô (mảnh vi nhựa/kg trầm tích khô). Các mẫu được phân tích với độ lặp lại 3 lần nhằm đảm bảo tính đại diện cho kết quả nghiên cứu của mỗi khu vực lấy mẫu. Như vậy, tổng số mẫu vi nhựa được phân tích là 27 (3 mẫu/bãi biển × 3 lần × 3 bãi biển).



Hình 2. Đánh dấu các điểm lấy mẫu tại mỗi vị trí nghiên cứu.

Quy trình xử lý mẫu bao gồm các bước: làm sạch, tách bằng tuyến nổi, lọc lấy vi nhựa được xây dựng thích nghi trên cơ sở tổng hợp theo tài liệu tham khảo [5, 15-17], lựa chọn và thử nghiệm với các mẫu thực tế. Mẫu vi nhựa sau xử lý được phân tích bằng kính hiển vi hồng ngoại Micro-FTIR Nicolet iN10 MX (Thermo Fisher Scientific, Hoa Kỳ) tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội để xác định mật độ tổng số, kích cỡ và thành phần hóa học của vi nhựa.

Kiểm soát chất lượng (QA/QC)

Để tránh ô nhiễm vi nhựa trong quá trình xử lý và phân tích mẫu, cần phải tuân thủ những nguyên tắc làm sạch khu vực làm việc bằng cồn trước khi thực hiện quy trình, mang quần áo bông và găng tay nitrile trong phòng thí nghiệm; sử dụng thiết bị và vật chứa bằng thủy tinh hoặc kim loại để lấy mẫu và phân tích, xác định vi nhựa trong phòng kín có che chắn, nước cất và các dung dịch hóa chất được lọc qua màng lọc cỡ 0,22 µm (MCE, Membrane Solutions, Mỹ) trước khi sử dụng; kiểm tra sự xuất hiện vi nhựa trong không khí bằng cách đặt 1 màng lọc thủy tinh (loại sử dụng cho bộ lọc chân không, GF/A 1,6 µm, đường kính 47 mm, Membrane Solutions, Mỹ) vào đĩa petri, mở nắp. Thao tác này được thực hiện đồng thời khi phân tích vi nhựa trong các mẫu [1, 5]. Kết quả thí nghiệm cho thấy, không có vi nhựa nào được phát hiện trong các màng lọc này.

Để đánh giá hiệu quả thu hồi của quy trình đề xuất trong nghiên cứu này, 20 hạt vi nhựa PE và PVC (Sigma - Aldrich, Mỹ) kích thước khoảng 1 mm đã được trộn 3 mẫu trầm tích lấy tại 3 bãi biển với khối lượng khoảng 100 g trầm tích/mẫu. Các mẫu trộn sau đó được phân tích theo quy trình thích nghi đề xuất. Tỷ lệ thu hồi của các vi nhựa chuẩn lần lượt là 95,0±7,1 và 90,0±0,0%. Kết quả này cho thấy, khả năng thu hồi vi nhựa hiệu quả từ quy trình được sử dụng trong nghiên cứu này tương tự như nghiên cứu của Wu và cs (2020) [18].

Xử lý số liệu

Toàn bộ kết quả của quá trình thực nghiệm đều được lấy giá trị trung bình, lặp lại 3 lần và xử lý bằng phần mềm Microsoft Excel 2016. Phương pháp phân tích phương sai một yếu tố (Oneway Anova) được sử dụng để kiểm tra sự khác biệt về mật độ vi nhựa giữa 3 bãi biển với sự khác biệt có ý nghĩa thống kê khi $p < 0,05$.

Kết quả và thảo luận

Quy trình thích nghi phân tích mẫu vi nhựa trong trầm tích bãi biển

Quy trình phân tích mẫu vi nhựa trong trầm tích bãi biển gồm 5 bước: (1) Làm khô và đồng nhất mẫu trầm tích; (2) Làm sạch mẫu; (3) Tách vi nhựa bằng tuyến nổi; (4) Lọc lấy vi nhựa; (5) Định lượng và nhận dạng vi nhựa.

Làm khô và đồng nhất mẫu trầm tích: mẫu trầm tích bãi biển được làm khô trước khi phân tích như sau: cân chính xác 100 g mẫu trầm tích sau khi đã loại bỏ phần rác thô, mẫu cân được sấy khô ở nhiệt độ 55-60°C trong vòng 48-72 giờ trong tủ sấy DX402 (Yamato, Nhật Bản) đến khối lượng không đổi. Mức nhiệt và thời gian sấy mẫu này không làm ảnh hưởng đến hình dạng và tính chất của vi nhựa trong mẫu [4]. Với nhiệt độ sấy cao hơn, có thể kích thích quá trình oxy hóa nhiệt của vi nhựa, có thể ảnh hưởng đến phổ hồng ngoại, mật độ hạt... [2]. Khi đủ thời gian và cân đến giá trị không đổi, mẫu được lưu giữ ở nhiệt độ phòng, trong bình hút ẩm. Sau đó, đồng nhất mỗi mẫu 10 g được cân bằng cân phân tích (AND-Japan/HR-202i, Nhật Bản) có độ chính xác 0,1 mg và đựng trong cốc thủy tinh chịu nhiệt 1.000 ml (Duran, Đức) có dán nhãn để thực hiện bước tiếp theo.

Làm sạch mẫu: các mẫu trầm tích bãi biển có chứa nhiều vật chất hữu cơ, bước làm sạch được thực hiện để loại bỏ các chất hữu cơ, các tạp chất gây sai số cho việc định lượng vi nhựa. Để làm sạch mẫu cho phân tích nhựa, có hai phương pháp được sử dụng là phân hủy bằng enzyme và hóa học.

Khi phân hủy bằng enzyme, mẫu chứa vi nhựa được xử lý bằng một phức hợp các enzyme (chitinase, proteinase, lipase, amylase) để loại bỏ các chất hữu cơ (carbohydrate, protein, lipid), trong khi các mảnh vi nhựa không bị ảnh hưởng [19]. Tuy nhiên, việc bảo quản và nhiệt độ phản ứng của enzyme cần thiết phải kiểm soát nghiêm ngặt. Hiện nay, giá thành của các enzyme thương mại do các hãng cung cấp còn khá cao nên

việc dùng phương pháp này để làm sạch mẫu vẫn luôn được cân nhắc và cải tiến, đặc biệt là việc đánh giá ô nhiễm vi nhựa cho các mẫu sinh học như hàu, sò, cá... Do đó, phương pháp này không nhất thiết phải sử dụng cho phân tích vi nhựa trong mẫu trầm tích.

Trong phương pháp phân hủy hóa học, mẫu chứa vi nhựa có thể được xử lý với các hóa chất khác nhau như dung dịch 30% H_2O_2 hoặc H_2O_2 kết hợp với H_2SO_4 . Nhiều nghiên cứu cho thấy, H_2SO_4 và HNO_3 có thể phá hủy hình thái của vi nhựa [4, 17]. Hiệu quả xử lý chất hữu cơ bởi các axit, kiềm khác nhau là thấp ở nhiệt độ phòng khi lượng lớn các chất hữu cơ vẫn còn lại sau quá trình xử lý. Việc sử dụng thêm Fe^{2+} kết hợp với H_2O_2 sẽ hiệu quả hơn để phá hủy các chất hữu cơ hỗn tạp trong mẫu vi nhựa cần phân tích bởi cơ chế oxy hóa mạnh của phản ứng Fenton khi kết hợp Fe^{2+} với H_2O_2 trong điều kiện dưới $70^\circ C$ mà không ảnh hưởng đến hình thái và việc nhận dạng phổ hồng ngoại của vi nhựa khi phân tích polymer [20, 21]. Do vậy, nghiên cứu này đã lựa chọn, sử dụng kết hợp Fe^{2+} với H_2O_2 trong bước làm sạch mẫu để phân hủy các chất hữu cơ.

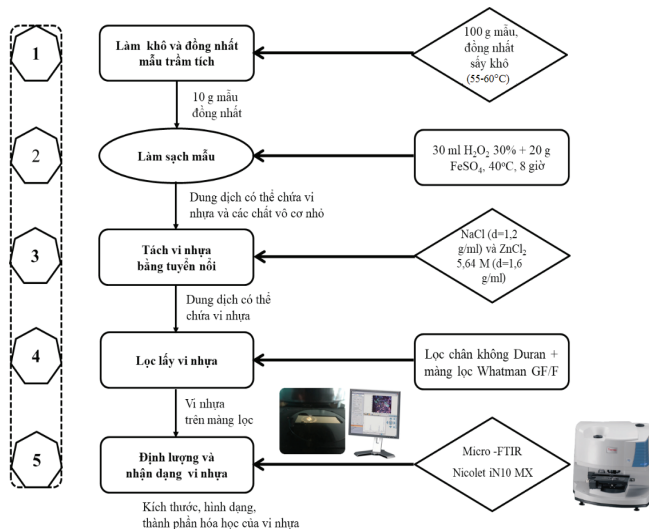
Tách vi nhựa bằng tuyển nổi: các mẫu trầm tích thường chứa nhiều vật chất gây ảnh hưởng tới quá trình định lượng và nhận dạng vi nhựa [22]. Sự khác nhau về tỷ trọng trong mẫu có thể sử dụng để phân tách vi nhựa ($d=0,80-1,45$ g/ml) từ tập hợp vật chất của trầm tích ($2,65$ g/ml). Vì vậy, việc trộn mẫu trầm tích với dung dịch muối tỷ trọng cao có thể làm vi nhựa nổi lên bề mặt dung dịch và tách ra được. Dung dịch muối được dùng phổ biến là NaCl ($d=1,2$ g/ml) [4]. Tuy nhiên, các loại vi nhựa có tỷ trọng cao hơn chứa polyvinyl chloride ($d=1,16-1,58$ g/ml), polyformaldehyde ($d=1,41-1,61$ g/ml), polyethylene terephthalate ($d=1,38-1,43$ g/ml) không thể tách được bằng dung dịch NaCl [23]. Quy trình từ tài liệu [15, 16] cũng sử dụng dung dịch NaCl ($d=1,2$ g/ml) cho mục đích tách vi nhựa bằng tuyển nổi, tuy nhiên vẫn không tách được chính xác lượng vi nhựa ra khỏi cát [24, 25]. Nhiều nghiên cứu đã thảo luận và đánh giá ưu và nhược điểm khi dùng các dung dịch $CaCl_2$ ($d=1,3$ g/ml), NaI ($d=1,8$ g/ml), $ZnCl_2$ ($d=1,6$ g/ml) cho mục đích tách vi nhựa bằng tuyển nổi. Một số nghiên cứu đã sử dụng kết hợp NaCl và NaI cũng đạt được tỷ lệ tách chiết vi nhựa cao, tuy nhiên NaI có giá thành cao. Một số nghiên cứu đã sử dụng dầu canola với nước để lọc hoặc dầu olive kết hợp với NaCl. Dựa trên các đánh giá về ưu, nhược điểm của việc sử dụng các dung dịch có tỷ trọng cao nêu trên, nghiên cứu này đã lựa chọn và làm thực nghiệm với dung dịch NaCl 5,33 M ($d=1,2$ g/ml), $ZnCl_2$ 5,64 M ($d=1,6$ g/ml) theo tỷ lệ 1:3. Kết quả cho thấy, vi nhựa trong mẫu trầm tích được tách với hiệu quả 96-100% đối với loại có kích thước 1-5 mm và 96% với loại <1 mm, ít gây độc hại cho môi trường và con người [26]. Sau bước này, phần dung dịch nổi bên trên sẽ được chuyển sang bước lọc lấy vi nhựa.

Lọc lấy vi nhựa: mẫu trầm tích sau khi được tách vi nhựa bằng tuyển nổi nêu trên được lọc lấy vi nhựa bằng bộ lọc chân không Duran sử dụng màng lọc bằng sợi thủy tinh Whatman, GF/F 0,47 μm , đường kính 47 mm. Màng lọc chứa vi nhựa

được bảo quản riêng rẽ từng mẫu trong phòng thí nghiệm để định lượng và nhận dạng vi nhựa.

Định lượng và nhận dạng vi nhựa: các quy trình phân tích vi nhựa theo [15-17] có kết quả thu được không đề cập đến dữ liệu về thành phần polymer, trong khi đây là một thông số quan trọng để đánh giá các nguồn gây phát thải từ môi trường. Trong nghiên cứu này, việc định lượng và nhận dạng vi nhựa theo phương pháp sử dụng kính hiển vi ghép nối với $\mu FTIR$ trên cơ sở thiết bị Micro-FTIR Nicolet iN10 MX. Mẫu vi nhựa 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, vi nhựa 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 vi nhựa có trong mẫu [27]. Detector này cho độ nhạy và tốc độ phân tích cao, với khoảng phổ $7.800-650$ cm^{-1} . Sau đó, phần mềm chuyên dụng OMNIC Picta (Thermo Scientific, Madison, Mỹ) sẽ hỗ trợ cho việc quét, ghi phổ và đo kích thước các hạt vi nhựa 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 của từng mảnh vi nhựa với độ tương đồng (% matching) khi so sánh với thư viện quang phổ hồng ngoại cho các cấu trúc hóa học của polymer IR spectra library HR Hummel Polymer and Additives và hình ảnh phổ của từng mảnh vi nhựa. Phương pháp này có thể xác định được các vi nhựa có kích thước vài micromet mà không phá hủy mẫu. Đây là phương pháp có nhiều thuận lợi trong việc xác định các thành phần hóa học của vi nhựa, độ chính xác cao. Tuy nhiên, thời gian phân tích tùy thuộc vào số lượng các hạt vi nhựa có trong mẫu [28]. Sau khi có các dữ liệu này, cần tiếp tục tổng hợp, phân nhóm, xử lý số liệu để có bộ kết quả cuối cùng về vi nhựa gồm: mật độ, kích thước, hình dạng và cấu trúc hóa học của polymer các mẫu vi nhựa (hình 3).

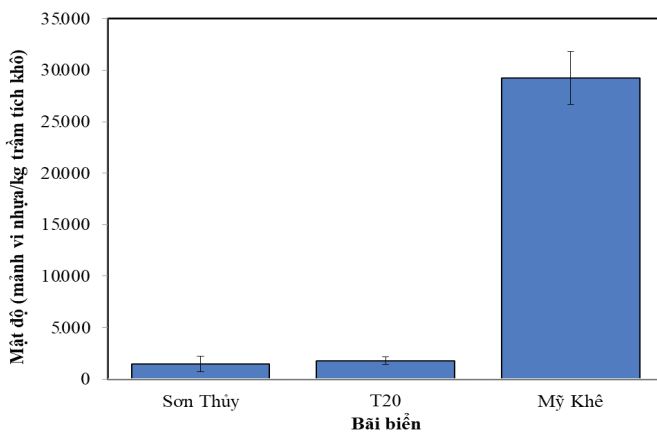


Hình 3. Quy trình phân tích vi nhựa trong mẫu trầm tích bãi biển.

Một số kết quả phân tích vi nhựa trong trầm tích bãi biển ở Đà Nẵng

Quy trình phân tích vi nhựa thích nghi gồm 5 bước xây dựng ở trên đã được áp dụng để phân tích vi nhựa trong các mẫu trầm tích lấy tại 3 bãi biển Sơn Thủy, T20 và Mỹ Khê ở Đà Nẵng. Kết quả mật độ vi nhựa tổng số, kích cỡ và chủng loại thành phần vi nhựa được trình bày cụ thể dưới đây.

Mật độ vi nhựa tổng số tại 3 bãi biển khảo sát: mật độ vi nhựa tổng số tại 3 bãi biển khảo sát Sơn Thủy, T20 và Mỹ Khê lần lượt là 1.460 ± 758 , 1.799 ± 370 và 29.232 ± 2.577 mảnh vi nhựa/kg trầm tích khô (hình 4).



Hình 4. Mật độ vi nhựa tại 3 bãi biển ở Đà Nẵng.

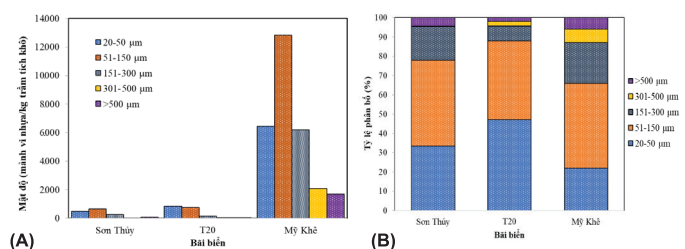
Mật độ vi nhựa cao nhất được tìm thấy tại bãi biển Mỹ Khê và cao hơn đáng kể so với 2 địa điểm còn lại. Kết quả phân tích phương sai một yếu tố cho thấy sự khác biệt có ý nghĩa thống kê về mật độ vi nhựa giữa 3 bãi biển này ($p < 0,05$). Như đã trình bày, bãi biển Mỹ Khê là nơi tập trung đông không chỉ người dân địa phương mà còn thu hút rất đông khách du lịch đến tham quan, tắm biển và kéo theo nhiều hoạt động kinh doanh, dịch vụ biển, thể thao dưới nước... hơn hẳn so với 2 địa điểm còn lại. Mặc dù bãi biển T20 cũng tập trung đông khách du lịch nhưng so với Sơn Thủy thì số liệu thu được về mật độ vi nhựa không có sự khác biệt, dù bãi biển Sơn Thủy chủ yếu phục vụ hoạt động tắm biển của người dân địa phương và là nơi có các thuyền bè đánh bắt hải sản của ngư dân neo đậu. Điều này chứng tỏ, các hoạt động sản xuất, sinh hoạt của con người là tác nhân chính có thể gây nên tình trạng ô nhiễm vi nhựa. Trong nghiên cứu của To Thi Hien và cs [9] ở các bãi biển tại Tiền Giang và Vũng Tàu năm 2020 cũng cho thấy, mật độ vi nhựa cao hơn ở các bãi biển nếu có nhiều hơn hoạt động của con người, ví dụ như tắm biển, điều này càng chứng tỏ ô nhiễm vi nhựa bị ảnh hưởng rất lớn từ các hoạt động của con người. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của Zhu và cs (2020) [27], Schröder và cs (2021) [10]. Nghiên cứu của Kor và cs (2020) [29] cho thấy, dân số, nguồn nước thải và hệ thống thoát nước thải, hướng gió, du lịch, hoạt động công nghiệp ở vùng phụ cận môi trường biển được coi là những nhân tố chính ảnh hưởng đến sự phân bố cũng như sự phong

phú của vi nhựa trong môi trường biển nói chung.

Hiện nay, tại Đà Nẵng, rác thải nhựa ngoài việc được thu gom, tái chế thì phần lớn sẽ chôn lấp cùng với chất thải rắn sinh hoạt tại bãi rác của thành phố, tại đây chúng có thể bị phân hủy thành vi nhựa và rò rỉ vào nước rỉ rác. Từ đây, nước rỉ rác sau khi được xử lý sẽ được vận chuyển đến một số kênh rạch và cuối cùng thải ra vịnh Đà Nẵng. Hơn nữa, nước thải sinh hoạt từ các khu dân cư, nhà hàng, khách sạn liên kề cũng có thể là nguồn gốc của vi nhựa trên các bãi biển. Thêm vào đó, nước thải công nghiệp, đặc biệt từ ngành dệt may sau khi được xử lý cũng thải ra sông ở hạ lưu và biển. Ngoài ra, các hoạt động nuôi trồng, đánh bắt thủy hải sản cũng có thể là một nguồn phát thải vi nhựa đáng kể. Tất cả những dẫn chứng này có thể lý giải cho sự đa dạng và phân bố của vi nhựa tại đây.

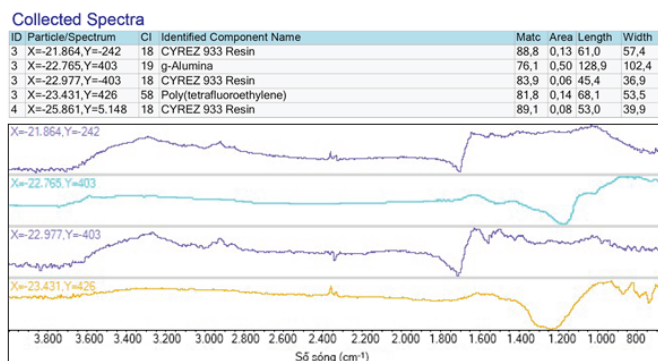
Giá trị trung bình của mật độ vi nhựa trong nghiên cứu này (10.830 mảnh/kg trầm tích khô) tương đương với nghiên cứu của Quynh Anh Tran Nguyen và cs (2020) [30] tại khu vực Đà Nẵng với mật độ vi nhựa là 9.238 mảnh/kg trầm tích khô. Khác với nghiên cứu của chúng tôi là lấy mẫu tổ hợp trên 3 đường triều song song với mép nước, nghiên cứu của nhóm tác giả này thu mẫu trên một mặt cắt được phác họa từ mép nước, ở độ sâu 0-5 và 5-10 cm tại 8 bãi biển trải dài toàn bộ bờ biển Đà Nẵng. Tuy nhiên, có thể thấy được sự tương đồng về mật độ vi nhựa tại cùng phạm vi nghiên cứu. Cũng cần phải làm rõ hơn về lý do chúng tôi lấy mẫu tại độ sâu 0-5 cm là vì đã có nhiều công bố đề cập đến xu hướng tập trung nhiều vi nhựa ở lớp trầm tích bề mặt hơn ở sâu bên dưới [30-32], do đó, cách lấy mẫu trong nghiên cứu này có tính đại diện hơn cho khu vực nghiên cứu.

Sự phân bố kích cỡ vi nhựa: vi nhựa tìm thấy trong các mẫu trầm tích ở 3 bãi biển Đà Nẵng có phân bố kích cỡ $22,7-1.272,6 \mu\text{m}$ và kích thước trung bình là $113,9 \pm 152,8 \mu\text{m}$. Các vi nhựa có kích cỡ nhỏ hơn $150 \mu\text{m}$ chiếm ưu thế ở cả 3 bãi biển Sơn Thủy, T20 và Mỹ Khê với tỷ lệ tương ứng là 77,83, 87,96 và 65,91% (hình 5A). Trong đó, vi nhựa có kích cỡ 51-150 μm là nhóm có số lượng trung bình cao nhất ở bãi biển Mỹ Khê (12.825 mảnh/kg trầm tích khô) và Sơn Thủy (649 mảnh/kg trầm tích khô), còn ở bãi biển T20 cao nhất là nhóm vi nhựa $< 50 \mu\text{m}$, với số lượng 846 mảnh/kg trầm tích khô (hình 5B). Các kết quả kích cỡ vi nhựa tìm thấy trong các mẫu trầm tích ở bãi biển Đà Nẵng là phù hợp với một số nghiên cứu vi nhựa trong các mẫu trầm tích bãi biển trước đây là nhựa có kích cỡ nhỏ chiếm số lượng cao hơn [6, 10, 21].



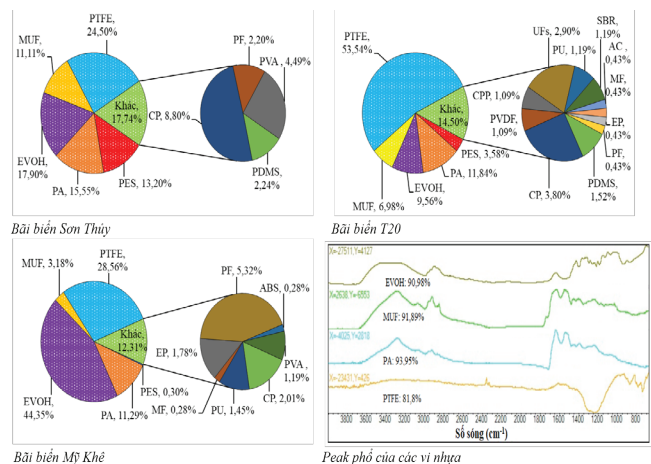
Hình 5. Phân bố kích cỡ của vi nhựa tại 3 bãi biển ở Đà Nẵng.

Sự phân bố vi nhựa theo chủng loại: bằng phương pháp μ FTIR có thể định danh được từng mảnh vi nhựa khi quét và so sánh phổ hồng ngoại của chúng với thư viện phổ polymer IR spectra library HR Hummel Polymer and Additives. Hình 6 là kết quả (vị trí, kích thước, phổ hồng ngoại, thành phần hóa học và độ tương đồng khi so sánh với phổ chuẩn trong thư viện) khi đo một số mảnh vi nhựa bằng kính hiển vi hồng ngoại Micro-FTIR Nicolet iN10 MX.



Hình 6. Minh họa kết quả đo vi nhựa trên kính hiển vi hồng ngoại Micro-FTIR Nicolet iN10 MX.

Thành phần hóa học của vi nhựa là tiêu chí cơ bản nhất trong xác định ô nhiễm vi nhựa [4]. Tổng cộng có 19 loại polymer khác nhau được phát hiện trong mẫu trầm tích tại 3 bãi biển nghiên cứu, trong đó tỷ lệ chủng loại vi nhựa chiếm ưu thế theo thứ tự PTFE (24,50-53,54%)>EVOH (9,56-44,35%)>PA (11,29-15,55%) (hình 7).



Hình 7. Thành phần hóa học của vi nhựa tại 3 bãi biển Sơn Thủy, T20 và Mỹ Khê.

Các polymer chiếm ưu thế (PTFE, PA, EVOH) có tỷ trọng cao hơn so với nước biển: PTFE 2,1-2,2 g/cm³, PA 1,14 g/cm³ và EVOH 1,1-1,2 g/cm³, nên chúng có thể theo dòng nước biển tích lũy ở bề mặt bãi biển nhiều hơn [33]. Theo báo cáo của Ủy ban châu Âu về các loại vi nhựa bổ sung vào các sản phẩm [34], PTFE được bổ sung vào các mỹ phẩm và sản phẩm chăm sóc cá nhân như kem dưỡng da, chống nắng, mỹ phẩm

trang điểm... để tạo độ mịn mượt và căng bóng, do đó có thể thấy hoàn toàn hợp lý về dữ liệu thành phần hóa học của vi nhựa. Ngoài ra, loại polymer này còn được dùng trong các loại quần áo chống thấm nước như đồ bơi, phao bơi... EVOH thì được dùng nhiều cho ứng dụng màng bọc thực phẩm, quần áo bảo hộ và là thành phần chính của các hộp, tuýp chứa mỹ phẩm với khả năng bảo quản tốt. Trong khi đó, PA được dùng nhiều trong hoạt động đánh bắt cá, dây cáp, vì độ bền cao, khả năng chống mài mòn tốt [35] và thành phần này cũng có trong các sản phẩm như đồ bơi, áo lót, áo choàng...

So sánh kết quả của chúng tôi với nghiên cứu của Quỳnh Anh Tran Nguyen và cs (2020) [30] cho thấy, mức độ tương đối cao về thành phần hóa học của vi nhựa dù cho nghiên cứu này phân tích thành phần hóa học của 10 sợi vi nhựa với thành phần chính là các polymer gồm PA, PVA, PES. Điểm đáng lưu ý là nghiên cứu này và của chúng tôi đều không phát hiện thấy thành phần PE, PP trong mẫu vi nhựa. Liên hệ với thực tế có thể thấy rõ, chính quyền thành phố đang có những chính sách quản lý tốt rác thải bãi biển. Do đó, không hề có sự xuất hiện của vi nhựa nào từ quá trình lão hóa polymer (Aging) tạo thành từ sự phân mảnh các sản phẩm như chai đựng đồ uống, hộp đựng thức ăn, bàn ghế để ngoài trời hay các vật dụng đồ bếp làm từ PP và PE.

Kết quả xác định mật độ vi nhựa tổng số, phân bố kích cỡ vi nhựa và thành phần hóa học của polymer trong các mẫu trầm tích tại bãi biển nêu trên khẳng định việc thích nghi quy trình phân tích vi nhựa là cần thiết và mang lại hiệu quả cao trong phân tích vi nhựa bằng hệ thiết bị kính hiển vi hồng ngoại Micro-FTIR Nicolet iN10 MX. Ngoài ra, từ quy trình phân tích này, vi nhựa vẫn có thể được phân loại về hình dạng (sợi, mảnh, tròn...) dựa vào kích thước chiều dài và chiều rộng các hạt vi nhựa được thiết bị đo ghi trên máy tính. Đồng thời, mẫu vi nhựa sau khi xử lý bằng quy trình này vẫn có thể soi chụp ảnh, định dạng màu sắc trên kính hiển vi soi nổi Leica LED3000 SLI (Leica Microsystems, Switzerland) có gắn camera chụp hình với độ phóng đại thích hợp.

Kết luận

Đây là nghiên cứu thuộc nhóm các nghiên cứu ban đầu về đặc tính của rác thải vi nhựa trên bãi biển với đối tượng là trầm tích lấy từ 3 bãi biển ở Đà Nẵng. Áp dụng quy trình phân tích vi nhựa đã tối ưu hóa gồm 5 bước từ xử lý mẫu tới phân tích công cụ đã thu được tập hợp số liệu về mật độ vi nhựa tổng số, kích cỡ và đặc biệt là chủng loại vi nhựa được xác định bằng kính hiển vi hồng ngoại Micro-FTIR Nicolet iN10 MX với độ tin cậy cao. Kết quả của nghiên cứu này góp phần khẳng định thêm về kết quả đã được công bố về hiện trạng vi nhựa tại các bãi biển ở Đà Nẵng của nhóm tác giả Quỳnh Anh Tran Nguyen và cs (2020) [30]. Những kết quả này còn tạo cơ sở cho những nghiên cứu tiếp theo về bản chất, nguồn gốc các rác thải vi nhựa ở dải ven bờ và môi trường sinh thái biển, mở ra khả

năng đánh giá quá trình di chuyển của vi nhựa cũng như các hóa chất liên kết trong chuỗi thức ăn tự nhiên cho các nghiên cứu về hệ sinh thái biển của Việt Nam trong tương lai.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được thực hiện thông qua đề tài mã số NVCC30.06/21-21 do Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam quản lý. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. Frias, et al. (2018), *Standardised Protocol for Monitoring Microplastics in Sediments*, JPI - Oceans Baseman, DOI: 10.13140/RG.2.2.36256.89601/1.
- [2] N.N. Phuong, V. Fauvelle, C. Gren (2021), "Highlights from a review of microplastics in marine sediments", *Science of the Total Environment*, **777**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146225.
- [3] Y. Matsuguma, et al. (2017), "Microplastics in sediment cores from Asia and Africa as indicators of temporal trends in plastic pollution", *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **73**, pp.230-239.
- [4] L. Yang, et al. (2021), "Microplastics in freshwater sediment: a review on methods, occurrence, and sources", *Science of the Total Environment*, **754**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141948.
- [5] Y. Adomat, T. Grischek (2021), "Sampling and processing methods of microplastics in river sediments - A review", *Science of the Total Environment*, **758**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143691.
- [6] H. Aslam, et al. (2019), "Evaluation of microplastics in beach sediments along the coast of Dubai, UAE", *Marine Pollution Bulletin*, **150**, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.110739.
- [7] M. Tiwari, et al. (2019), "Distribution and characterization of microplastics in beach sand from three different Indian coastal environments", *Marine Pollution Bulletin*, **140**, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.01.055.
- [8] M.C. Chen, T.H. Chen (2020), "Spatial and seasonal distribution of microplastics on sandy beaches along the coast of the Hengchun Peninsula, Taiwan", *Marine Pollution Bulletin*, **151**, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.110861.
- [9] To Thi Hien, et al. (2020), "The distribution of microplastics in beach sand in Tien Giang province and Vung Tau city, Vietnam", *Journal of Engineering and Technological Sciences*, **52**, pp.208-221.
- [10] K. Schröder, E. Kossel, M. Lenz (2021), "Microplastic abundance in beach sediments of the Kiel Fjord, western Baltic sea", *Environmental Science and Pollution Research*, **28**, DOI: 10.1007/s11356-020-12220-x.
- [11] J.R. Jambeck, et al. (2015), "Marine pollution: plastic waste inputs from land into the ocean", *Science*, **347**, pp.768-771.
- [12] <http://moit.gov.vn/bao-ve-moi-truong/buoc-dau-danh-gia-hien-trang-o-nhiem-rac-thai-nhua-tai-mot-s.html>.
- [13] S. Opfer, C. Arthur, S. Lippiatt (2012), *NOAA Marine Debris Shoreline Survey Field Guide*, U.S. Department of Commerce, National Oceanic and Atmospheric Administration, National Ocean Service, Office of Response and Restoration, NOAA Marine Debris Program 2012.
- [14] <http://extension.msstate.edu/publications/microplastics-sampling-and-processing-guidebook>.
- [15] J. Masura, et al. (2015), *Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for Quantifying Synthetic Particles in Waters and Sediments*, NOAA Marine Debris Division.
- [16] <https://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-201901231515>.
- [17] A. Besley, et al. (2017), "A standardized method for sampling and extraction methods for quantifying microplastics in beach sand", *Marine Pollution Bulletin*, **114**, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.08.055.
- [18] P. Wu, et al. (2020), "Spatial-temporal distribution of microplastics in surface water and sediments of Maozhou river within Guangdong-Hong Kong-Macao greater bay area", *Science of the Total Environment*, **717**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135187.
- [19] V.C. Shruti, et al. (2019), "Microplastics in freshwater sediments of Atoyac river basin, Puebla city, Mexico", *Sci. Total Environ.*, **654**, pp.154-163.
- [20] R.R. Hurley, et al. (2018), "Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices", *Environ. Sci. Technol.*, **52**, pp.7409-7417.
- [21] A.S. Tagg, et al. (2015), "Identification and quantification of microplastics in wastewater using focal plane array-based reflectance micro-FT-IR imaging", *Analytical Chemistry*, **87**, pp.6032-6040.
- [22] R.C. Hale, et al. (2020), "A global perspective on microplastics", *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **125**, DOI: 10.1029/2018JC014719.
- [23] J. Li, H. Liu, J. Paul Chen (2018), "Microplastics in freshwater systems: a review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection", *Water Research*, **137**, DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.056.
- [24] M. Zobkov, E. Esiukova (2017), "Microplastics in Baltic bottom sediments: quantification procedures and first results", *Marine Pollution Bulletin*, **114**, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.10.060.
- [25] L. Rivoira, et al. (2020), "Microplastic in marine environment: reworking and optimisation of two analytical protocols for the extraction of microplastics from sediments and oysters", *MethodsX*, **7**, DOI: 10.1016/j.mex.2020.101116.
- [26] <https://aslopubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.4319/lom.2012.10.524>.
- [27] X. Zhu, et al. (2020), "Microplastic pollution in nearshore sediment from the bohai sea coastline", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, DOI: 10.1007/s00128-020-02866-1.
- [28] S. Mariano, et al. (2021), "Micro and nanoplastics identification: classic methods and innovative detection techniques", *Frontiers in Toxicology*, **3**, DOI: 10.3389/ftox.2021.636640.
- [29] K. Kor, A. Ghazilou, H. Ershadifar (2020), "Microplastic pollution in the littoral sediments of the northern part of the Oman sea", *Marine Pollution Bulletin*, **155**, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111166.
- [30] Quynh Anh Tran Nguyen, et al. (2020), "Characteristics of microplastics in shoreline sediments from a tropical and urbanized beach (Da Nang, Vietnam)", *Marine Pollution Bulletin*, **161**, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111768.
- [31] J.E. Martinelli Filho, R.C.P. Monteiro (2019), "Widespread microplastics distribution at an Amazon macrotidal sandy beach", *Marine Pollution Bulletin*, **145**, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.05.049.
- [32] X. Yu, et al. (2016), "Occurrence of microplastics in the beach sand of the Chinese inner sea: the Bohai sea", *Environ. Pollut.*, **214**, pp.722-730.
- [33] <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/density>.
- [34] A. Scudo, et al. (2017), *Intentionally Added Microplastics in Products*, Final Report of the Study on Behalf of the European Commission.
- [35] J. Wang, et al. (2019), "High levels of microplastic pollution in the sediments and benthic organisms of the South Yellow sea, China", *Sci. Total Environ.*, **651**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.007.