



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0003409

(51) **G01N 1/28; G01N 21/00**
2020.01

(13) **Y**

(21) 2-2021-00361

(22) 31/08/2021

(45) 25/12/2023 429

(43) 25/11/2021 404

(73) Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Nhà A30, số 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

(72) Đỗ Văn Mạnh (VN); Lê Xuân Thanh Thảo (VN).

(54) QUY TRÌNH PHÂN TÍCH VI NHỰA TRONG TRẦM TÍCH

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình phân tích vi nhựa trong mẫu trầm tích bao gồm các công đoạn cơ bản:

- chuẩn bị mẫu cần phân tích;
- xử lý hết chất hữu cơ trong mẫu cần phân tích bằng cách bổ sung từ từ hỗn hợp dung dịch chứa H_2O_2 , $FeSO_4$ và axit sulfuric 95-98% vào mẫu, khuấy đều và gia nhiệt để tăng tốc độ phản ứng, trong đó lượng axit sulfuric bổ sung được lấy theo tỷ lệ thể tích V_{sulfuric} : $V_{\text{(dung dịch chứa } H_2O_2, FeSO_4 \text{)}}$ nằm trong khoảng từ (0,5ml:100ml) đến (3,5ml đến 100);
- xử lý tiếp với axit HCl loãng để loại bỏ các chất vô cơ gốc cacbonat;
- gia nhiệt ở nhiệt độ không quá 60°C để tạo ra hỗn hợp lỏng sệt;
- tách tỷ trọng hỗn hợp để thu phần dung dịch chứa vi nhựa;
- lọc chân không nhằm giữ lại các hạt vi nhựa trên giấy lọc thủy tinh kích thước lỗ lọc 0,7 μm ; và
- xác định khối lượng vi nhựa; chiều dài, hình dáng, kích thước và thành phần hoá học của vi nhựa.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích thuộc lĩnh vực công nghệ hóa học môi trường, cụ thể là đề cập đến quy trình phân tích vi nhựa (microplastic) trong mẫu trầm tích (bãi triều và đáy biển sâu). Thông qua việc áp dụng các kỹ thuật loại bỏ chất hữu cơ, tách tỉ trọng, lọc chân không cùng với thiết bị kính hiển vi soi nổi và máy quang phổ hồng ngoại, kết quả phân tích thu được gồm: hàm lượng (tổng số lượng vi nhựa), tính chất vật lý: kích thước, hình dạng, màu sắc và tính chất hóa học: loại polyme.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Sự hiện diện của vi nhựa trong đại dương đã được phát hiện vào đầu những năm 1970. Thuật ngữ về vi nhựa (microplastic, MP) mới được đề xuất vào năm 2004 và nhanh chóng thu hút sự quan tâm, chú ý của nhiều nhà khoa học. “Vi nhựa” là các hạt nhựa rất nhỏ bé, khó có thể quan sát bằng mắt thường bởi kích thước của chúng từ 1 μm đến 5 mm với các hình dạng khác nhau như dạng sợi, dạng mảnh, dạng hạt, v.v..

Ngày nay, vi nhựa có mặt khắp nơi và đã được tìm thấy từ các vùng cực đến vùng xích đạo, từ thềm lục địa, ven biển đến đại dương và chúng có mặt trong cột nước, trầm tích biển và trong các loài động vật biển. Vấn đề đáng lo ngại là các hạt vi nhựa này có thể hoạt động như một nguồn gây ô nhiễm hóa học, chứa chất hóa dẻo, chất tạo màu, chất chống oxy hóa, v.v., và các phụ gia được kết hợp vào nhựa trong quá trình sản xuất, hoặc chúng có thể là chất trung gian cho các chất ô nhiễm hóa học như POPs, kim loại nặng, v.v., hấp thụ trên bề mặt và vận chuyển đi ra xa so với nguồn phát sinh và gây ra những mối nguy hiểm nghiêm trọng đối với sinh vật và có thể mang theo cả rủi ro sinh thái (Xem tài liệu: Phuong NN, Fauvelle V, Grenz C, et al. (2021), “Highlights from a review of microplastics in marine sediments”, *Science of The Total Environment*, 777, 146225, doi:10.1016/j.scitotenv.2021.146225).

Trầm tích biển bao gồm các bãi biển, ven biển và biển sâu được xem là điểm đến cuối cùng và là nơi bị ảnh hưởng nhiều nhất bởi ô nhiễm vi nhựa. Cùng với sự phân rã các mảnh nhựa lớn để tạo thành vi nhựa tại các bãi biển, các chất phụ gia được thêm vào trong quá trình sản xuất các sản phẩm nhựa có thể được giải phóng dưới tác động của các yếu tố như bức xạ mặt trời, yếu tố sinh học hoặc cơ học.

Đã biết quy trình xác định vi nhựa, trong đó mẫu trầm tích được hoà tách chất hữu cơ bằng hệ dung dịch H_2O_2 và FeSO_4 , sau đó tuyển nổi dung dịch thu được bằng dung dịch NaCl . Dung dịch vi nhựa thu được được đem đi lọc chân không bằng giấy lọc. Sau đó, xác định vi nhựa có trên giấy lọc theo các thông số như hình dạng, kích thước, khối lượng và thành phần hoá học. Quy trình này có một số hạn chế. Thứ nhất, do còn dư lượng chất oxy hoá nên giấy lọc bị chuyển thành màu vàng, dẫn đến khó xác định hình dạng, kích thước của nhựa khi quan sát trên kính hiển vi. Thứ hai, do vi nhựa có tỷ trọng đa dạng, việc tuyển nổi bằng NaCl không tách được hoàn toàn các vi nhựa, đặc biệt là các vi nhựa có trọng lượng riêng lớn. Điều này làm cho kết quả phân tích chưa đủ chính xác.

Khắc phục một trong các nhược điểm nêu trên, đã có đề xuất sử dụng kết hợp với dung dịch kẽm clorua có tỷ trọng lớn hơn để tách triệt để vi nhựa, tuy nhiên do kẽm clorua rất đắt nên giải pháp này cũng không khả quan, bên cạnh việc vẫn chưa khắc phục được sự chuyển màu của giấy lọc.

Do đó, có nhu cầu đối với quy trình phân tích vi nhựa giúp xác định, phân tích hiệu quả thành phần vi nhựa trong trầm tích, ít nhất là khắc phục được các nhược điểm nêu trên.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đưa ra được quy trình phân tích vi nhựa trong mẫu trầm tích và thu được các kết quả về số lượng, kích thước, hình dạng, màu sắc và loại polyme. Cụ thể đối tượng áp dụng quy trình là mẫu cát bãi biển hoặc mẫu trầm tích biển sâu với giới hạn kích thước vi nhựa phát hiện là $0,7 - 5.000 \mu\text{m}$.

Cụ thể, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình phân tích vi nhựa trong mẫu trầm tích bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị mẫu cần phân tích bằng cách: sấy khô mẫu ở nhiệt độ không quá 55°C đến khối lượng không đổi; đồng nhất mẫu; và rây mẫu để loại bỏ phần có kích thước lớn hơn 5000 μm ;

(ii) cân lượng mẫu cần phân tích;

(iii) xử lý hết chất hữu cơ trong mẫu cần phân tích bằng cách bổ sung từ từ hỗn hợp dung dịch chứa H_2O_2 , FeSO_4 và axit sulfuric 95-98% vào mẫu, khuấy đều và gia nhiệt để tăng tốc độ phản ứng, trong đó lượng axit sulfuric bổ sung được lấy theo tỷ lệ thể tích $V_{\text{sulfuric}}: V_{\text{(dung dịch chứa H}_2\text{O}_2, \text{FeSO}_4\text{)}}$ nằm trong khoảng từ (0,5ml:100ml) đến (3,5ml đến 100 ml);

(iv) xử lý tiếp với axit HCl loãng để loại bỏ các chất vô cơ gốc cacbonat;

(v) gia nhiệt ở nhiệt độ không quá 60°C để tạo ra hỗn hợp lỏng sệt;

(vi) tách tỷ trọng hỗn hợp lỏng sệt theo phương pháp tuyển nổi lần lượt bằng dung dịch NaCl có tỷ trọng $d = 1,2 \text{ g/ml}$ và dung dịch NaI có tỷ trọng $d = 1,8 \text{ g/ml}$ để thu phần dung dịch chứa vi nhựa;

(vii) lọc chân không nhằm giữ lại các hạt vi nhựa trên giấy lọc thủy tinh kích thước lỗ lọc 0,7 μm ; và

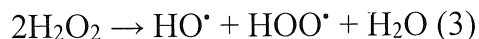
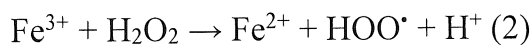
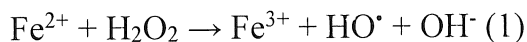
(viii) xác định khối lượng vi nhựa; chiều dài, hình dáng, kích thước và thành phần hoá học của vi nhựa.

Quy trình phân tích vi nhựa trong mẫu trầm tích theo giải pháp hữu ích có các đặc trưng sau:

- Phát hiện được vi nhựa nằm trong khoảng kích thước: 0,7 - 5.000 μm một cách hiệu quả bao gồm cả các vi nhựa có tỷ trọng cao.

- Loại bỏ được triệt để các chất hữu cơ có kích thước tương đương vi nhựa, tránh sai số cho phép đo bằng kỹ thuật WPO (Oxy hóa ướt - wet peroxide oxidation) với chất oxy hóa là H_2O_2 và chất tăng khả năng oxy hoá là axit sulfuric. Các gốc hydroxyl sinh ra trong quá trình phân hủy hydro peroxit sẽ oxy hóa hầu hết các chất hữu cơ tự nhiên thành axit cacboxylic, andehit, CO_2 và H_2O , nhưng chúng không phân huỷ vi nhựa. Sự có mặt của chất xúc tác (FeSO_4)

cho phép phân hủy nhanh chất hữu cơ, được gọi là phản ứng Fenton. Các phản ứng xảy ra gồm:



- Loại bỏ được thành phần cacbonat có thể có từ các mảnh vỏ vụn sinh vật với kích thước tương đương vi nhựa. Từ đó hạn chế được sai số cho phép đo.

- Loại bỏ được sự tác động của dung dịch vi nhựa và chất oxy hoá lên giấy lọc, dẫn đến cải thiện kết quả phân tích đặc trưng vật lý của vi nhựa.

- Sử dụng đa dung dịch tách tỷ trọng để tăng hiệu quả tách vi nhựa lên đến 1,8 g/ml với nguyên lý là dựa vào sự chênh lệch về tỷ trọng giữa dung dịch muối và loại polyme của vi nhựa để phân tách. Các hạt nhựa có tỷ trọng nhẹ hơn có xu hướng nổi lên bề mặt dung dịch, trong khi các vật liệu đặc hơn vẫn ở dưới cùng của gradien dung dịch. Lặp lại bước tách tỷ trọng để tăng hiệu quả tách vi nhựa.

Với các đặc trưng nêu trên, quy trình này đáp ứng được mục tiêu xác định số lượng, kích thước, hình dạng, màu sắc và loại polyme của vi nhựa đồng thời loại bỏ được các yếu tố làm ảnh hưởng đến kết quả đo như lượng hữu cơ, sinh khối trong mẫu, vi nhựa trong không khí, trong dung dịch hóa chất phân tích.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ vắn tắt thể hiện quy trình phân tích vi nhựa trong mẫu trầm tích;

Hình 2 là bản đồ lấy mẫu trong Ví dụ 1;

Hình 3 là biểu đồ thể hiện hàm lượng vi nhựa trong trầm tích ở các mẫu khác nhau;

Hình 4 là hình ảnh phóng to của các vi nhựa trong ví dụ 1.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Quy trình phân tích vi nhựa trong mẫu trầm tích được thể hiện vắn tắt dạng sơ đồ như trên Hình 1. Cụ thể quy trình này được tiến hành như sau:

Chuẩn bị mẫu

Chuẩn bị mẫu cần phân tích bằng cách: sấy khô mẫu ở nhiệt độ không quá 55-60°C đến khối lượng không đổi; đồng nhất mẫu; và rây mẫu để loại bỏ phần có kích thước lớn hơn 5000 μm . Nhiệt độ sấy cao hơn 60°C không được sử dụng do có thể kích thích quá trình oxy hóa nhiệt của vi nhựa, ảnh hưởng đến phổ hồng ngoại, mật độ hạt, v.v.. Do sự phân bố của vi nhựa trong các nền môi trường như trầm tích bãi biển là không đồng nhất và không tuân theo bất cứ một quy luật nào nên việc đồng nhất này là vô cùng quan trọng. Việc đồng nhất được thực hiện bằng cách cho mẫu ra khay inox chữ nhật ($40 \times 60 \times 5$ cm), trộn đều bằng thìa thép không gỉ (inox) từ ba đến năm lần, dàn đều thành lớp phẳng. Lấy mẫu trung bình theo phương pháp đường chéo cho đến khi được khoảng 100 g. Cho lượng mẫu này vào cốc thủy tinh chịu nhiệt 250 ml. Tiếp theo, sàng mẫu qua lưới có kích thước mắt lưới là 5000 μm nhằm loại bỏ những vật liệu có kích thước không phải là vi nhựa. Phần mẫu chứa các vật liệu có kích thước bé hơn 5000 μm này được sử dụng để phân tích. Cân một lượng mẫu cần phân tích, chẳng hạn như 10g.

Xử lý chất hữu cơ và cacbonat

Mục đích của bước này là loại bỏ các chất hữu cơ và vô cơ có kích thước tương đồng với vi nhựa. Để loại bỏ chất hữu cơ mà không ảnh hưởng đến vi nhựa, trong lĩnh vực này các hệ oxy hóa fenton trên cơ sở H_2O_2 và FeSO_4 đã được sử dụng rộng rãi. Tuy nhiên, trong giải pháp hữu ích này, tác giả đã bổ sung vào hệ chất này một lượng nhỏ axit sulfuric đậm đặc với vai trò là chất tăng tốc độ oxy hóa và kết quả là hiệu quả xử lý chất hữu cơ được cải thiện.

Các hóa chất dùng trong bước này bao gồm:

- Dung dịch H_2O_2 30%,
- Dung dịch Fe(II) 0,05 M. Dung dịch này có thể được tạo ra bằng cách hoà tan 7,5 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ vào 500 ml nước cất siêu sạch và có bổ sung 2,5 đến 17,5 ml H_2SO_4 95-98%.

Tiến hành quá trình bằng cách bổ sung từ từ 20 ml dung dịch H_2O_2 30% và 20 ml dung dịch Fe(II) vào cốc chứa 10 g trầm tích khô đã dán nhãn, khuấy

đều, gia nhiệt ở 40 - 60°C trong 8h bằng bể ổn nhiệt hoặc bếp điện. Kiểm tra nếu vẫn còn chất hữu cơ thì tiếp tục bổ sung thêm 10 ml H₂O₂ 30% vào cốc.

Một điểm cần lưu ý rằng trong mẫu trầm tích bãi biển là có vụn vỏ của các loài sinh vật bám đáy với thành phần cacbonat khá lớn. Do đó, cần thêm một lượng nhỏ HCl 4,5% để loại bỏ. Quá trình này kết thúc khi dừng xuất hiện bọt khí.

Dung dịch sau phản ứng được đem đi sấy ở nhiệt độ không quá 60°C cho đến khi gần khô mẫu (tạo ra dạng lỏng sệt) để đảm bảo loại bỏ được lượng H₂O₂ tồn dư trong mẫu mà không làm ảnh hưởng đến đặc trưng của vi nhựa. Mẫu chứa vi nhựa có dạng lỏng sệt được đem đi tách tỷ trọng để thu vi nhựa.

Tách tỷ trọng

Dựa trên tỷ trọng tương đối của các polyme (thường trong khoảng ~ 1,0 - 1,4 g/ml) để phân nhóm và lựa chọn dung dịch tách tỷ trọng phù hợp. Quy trình này sử dụng 02 dung dịch muối để tách tỷ trọng, bao gồm:

- NaCl 5,33 M (d = 1,2 g/ml): 200 g NaCl và 590 ml nước cất siêu sạch
- NaI 10 M (d = 1,8 g/ml): 30 g NaI và 20 ml nước cất siêu sạch.

Giới hạn tách tỷ trọng các polyme của vi nhựa trong quy trình như sau:

Tên polyme	Tên viết tắt	Tỷ trọng (g/cm ³)
<i>Dung dịch NaCl 5,33 M (d = 1,2 g/ml)</i>		
Polystyren (giãn nở)	PS	0,01 - 1,06
Polypropylen	PP	0,85 - 0,92
Polyetylen tỷ trọng thấp	LDPE	0,89 - 0,93
Etylen vinyl axetat	EVA	0,93 - 0,95
Polyetylen tỷ trọng cao	HDPE	0,94 - 0,98
Polyamide	PA	1,12 - 1,15
Nylon 6,6	PA 6,6	1,13 - 1,15
<i>Dung dịch NaI 10 M (d = 1,8 g/ml)</i>		
Polymetyl metacrylat	PMMA	1,16 - 1,20
Polycarbonat	PC	1,20 - 1,22
Polyuretan	PU	1,20 - 1,26
Polyetylen terephtalat	PET	1,38 - 1,41
Polyvinyl clorua	PVC	1,38 - 1,41

Các bước thực hiện như sau:

- Dung dịch NaCl được thêm vào cốc sau bước xử lý hữu cơ với tỷ lệ 3:1, sau đó khuấy đều. Để yên trong vòng 60 phút, sau đó dùng chính dung dịch NaCl này cho vào cốc để tạo dòng chảy, đưa phần nổi trên bề mặt cốc tràn ra chậu thủy tinh (chảy tràn). Lặp lại bước này 1 – 2 lần để tăng hiệu quả tách vi nhựa. Ở lần cuối tiến hành tách cạn phần dung dịch NaCl, cho vào chai thủy tinh để tận dụng cho lần phân tích tiếp theo.

- Tiếp tục bổ sung thêm dung dịch NaI cũng với tỷ lệ 3:1 để tiếp tục tách tỷ trọng các polyme còn lại có $d > 1,2$ g/ml theo phương pháp chảy tràn như trên. Lặp lại bước này 1 – 2 lần để tăng hiệu quả tách vi nhựa. Ở lần cuối tiến hành tách cạn phần dung dịch NaI, cho vào chai thủy tinh để tận dụng cho lần phân tích tiếp theo.

- Dung dịch chảy tràn thu được dùng để lọc chân không trong bước tiếp theo.

Lọc vi nhựa

Sử dụng bộ lọc chân không với giấy lọc sợi thủy tinh GF/F đường kính 47 mm, kích thước lỗ lọc $0,7\ \mu\text{m}$ để lọc các vi nhựa. Sử dụng nước cất siêu sạch tráng rửa nhiều lần để đảm bảo chuyển hết toàn bộ vi nhựa lên trên giấy lọc. Giấy lọc được đựng trong đĩa peptri thủy tinh 60 mm có dán nhãn để phục vụ cho việc đo phổ hồng ngoại, soi kính hiển vi và cân khối lượng vi nhựa.

Xác định vi nhựa

- Sử dụng kính hiển vi soi nổi với độ phóng đại thích hợp để xác định tính chất vật lý của vi nhựa, bao gồm các thông số:

- + Số lượng vi nhựa
- + Kích thước (μm): chia làm các khoảng theo bước nhảy $50\ \mu\text{m}$ (0-50; 51-100; ..., 4500 – 5000 μm)
- + Hình dạng: mảnh, sợi, viên, ..
- + Màu sắc: xanh, đỏ, trắng, ...

- Sử dụng thiết bị quang phổ hồng ngoại để xác định tính chất hóa học (loại polyme) của vi nhựa: sử dụng kính hiển vi hồng ngoại và đo ở chế độ truyền qua sử dụng đầu dò MCT, được làm lạnh bằng Nito lỏng với số lần quét (scan) tùy thuộc vào mật độ vi nhựa có trong mẫu, có thể 128 lần. Với đầu dò này cho độ nhạy và tốc độ phân tích cao, với khoảng khổ $7800 - 650 \text{ cm}^{-1}$. Quang phổ của từng hạt được ghi nhận và so sánh với thư viện quang phổ polyme. Chỉ có độ trùng khớp hơn 70% mới có thể được chấp nhận là vi nhựa.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1: phân tích vi nhựa trong mẫu bùn tại Vịnh Đà Nẵng

Phân tích vi nhựa trong mẫu bùn tại vịnh Đà Nẵng. Các vị trí lấy mẫu và kí hiệu các mẫu như thể hiện trên Hình 2. Các mẫu được đem đi phân tích vi nhựa theo quy trình giống nhau như sau.

Các mẫu được chứa trong khay inox riêng biệt, được ghi kí hiệu tương ứng. Sấy khô mẫu ở nhiệt độ 55°C trong tủ sấy đến khối lượng không đổi. Sau đó nghiền ép mẫu bằng thìa inox 5 lần, nghiền phẳng trên khay. Tiến hành lấy khoảng 100g mẫu theo phương pháp đường chéo. Mẫu thu được tiếp tục được sàng qua sàng cỡ lỗ $5000\mu\text{m}$. Lấy 10g mẫu ở mỗi loại để tiến hành phân tích.

Bổ sung từ từ dung dịch H_2O_2 30% và dung dịch sắt (II) sulfat (chứa H_2SO_4 với tỷ lệ 3ml H_2SO_4 95% cho 500ml dung dịch sắt sulfat) vào cốc chứa 10 g trầm tích khô đã dán nhãn, khuấy đều, gia nhiệt ở 60°C trong 8 giờ bằng bể ổn nhiệt. Kiểm tra nếu vẫn còn chất hữu cơ thì tiếp tục bổ sung thêm 10 ml H_2O_2 30% vào cốc. Xử lý đến khi hết các chất hữu cơ. Tiếp tục nhỏ từ từ dung dịch HCl 4,5% để loại bỏ cacbonat. Quá trình này kết thúc khi dùng xuất hiện bọt khí. Tổng thời gian cho công đoạn này là 8 giờ 30 phút.

Dung dịch sau phản ứng được đem đi sấy ở nhiệt độ 50°C cho đến khi vừa khô mẫu (tạo ra dạng lỏng sệt). Mẫu chứa vi nhựa có dạng lỏng sệt được đem đi tách tỷ trọng để thu vi nhựa.

Thực hiện tách tỷ trọng bằng dung dịch NaCl và NaI như mô tả ở phần trên để thu được dung dịch chứa vi nhựa. Cho 30 ml dung dịch NaCl ($d=1,2 \text{ g/ml}$) vào cốc chứa mẫu dạng lỏng sệt, khuấy đều và để yên trong vòng 60 phút. Các

hạt vi nhựa có tỉ trọng nhẹ sẽ nổi lên trên bề mặt. Tiếp đến, sử dụng dung dịch NaCl để làm đầy và chảy tràn phần chất nổi bên trên ra chậu thủy tinh. Lặp lại công việc này 2 lần để tăng hiệu quả tách vi nhựa. Sau đó, thêm 30 ml dung NaI ($d = 1,8 \text{ g/ml}$) vào cốc và thực hiện tương tự. Thu phần dung dịch có chứa các vi nhựa nổi trên bề mặt bằng phương pháp chảy tràn để thực hiện việc lọc chân không. Lặp lại công việc này 2 lần để tăng hiệu quả tách.

Sử dụng bộ lọc chân không với giấy lọc sợi thủy tinh GF/F đường kính 47 mm, kích thước lỗ lọc $0,7 \mu\text{m}$ để lọc các dung dịch chảy tràn trên để thu hồi vi nhựa. Sử dụng nước cất siêu sạch tráng rửa nhiều lần để đảm bảo chuyển hết toàn bộ vi nhựa lên trên giấy lọc. Giấy lọc sau khi lọc được bảo quản trong đĩa peptri thủy tinh 60 mm có dán nhãn để phục vụ cho việc xác định vi nhựa. Kết quả cụ thể như sau.

Về hàm lượng vi nhựa: hàm lượng vi nhựa được quy đổi ra g vi nhựa / kg trầm tích, cụ thể như thể hiện trên Hình 3. Như thể hiện trên Hình 3, các trầm tích có hàm lượng vi nhựa khác nhau từ tương đối lớn (các mẫu ven bờ) đến tương đối nhỏ (các mẫu ngoài vịnh). Như vậy, rõ ràng là phương pháp này hiệu quả do có thể xác định được khoảng rộng lượng vi nhựa trong trầm tích.

Về tính chất vật lý vi nhựa (hình dạng, kích thước, màu sắc):

Do tám giấy lọc không bị chuyển màu do các chất oxy hoá còn tồn dư trong dung dịch vi nhựa nên dễ dàng thực hiện quá trình quan sát, phân tích bằng kính hiển vi soi nổi.

+ Về kích thước chiếm ưu thế là $2.001 - 3.000 \mu\text{m}$ chiếm 39,7%; các kích thước $300 - 500 \mu\text{m}$, $501 - 1.000 \mu\text{m}$ và $1.001 - 2.000 \mu\text{m}$ lần lượt chiếm 14,9; 15,9 và 29,5%.

+ Các hạt nhựa thu được chủ yếu có màu đỏ, xanh và trong suốt.

+ Hình dạng vi nhựa chủ yếu ở dạng sợi chiếm đến 48,4%; tiếp đến là dạng mảnh là 26,2%; dạng cầu là 12,9% và dạng khác 12,5% (xem Hình 4).

Về tính chất hóa học vi nhựa (loại polyme):

Kết quả phân tích vi nhựa bằng phương pháp quang phổ, đã xác định được thành phần hóa học trong các mẫu trầm tích lấy tại vịnh Đà Nẵng. Kết quả cho

thấy toàn bộ các thành phần vi nhựa phổ biến như: polyamit (PA), polypropylen (PP), polyetylen (PE), polystyren (PS), polycarbonat (PC), polyvinylclorua (PVC) và polyetylen tỷ trọng cao (HDPE) nằm rải rác trong tất cả các mẫu. Tuy nhiên, thành phần vi nhựa polyamit (PA) lại có mặt trong tất cả các mẫu.

Bảng 1. Tổng hợp chủng loại vi nhựa tương ứng của 18 mẫu nghiên cứu

Tên mẫu	Loại polyme	Tên mẫu	Loại nhựa
ĐN 1	PA, PP, PVC	ĐN 10	PA, PVC, PS
ĐN 2	PA, PE, PP	ĐN 11	PA, PC, PVC, PS
ĐN 3	PA, PP, PS	ĐN 12	PA, PP, PVC, PS
ĐN 4	PA, PP, PVC, PS	ĐN 13	PA, HDPE, PP, PS
ĐN 5	PA, PP, PVC, PS	ĐN 14	PA, PP, PVC
ĐN 6	PA, PVC, PS	ĐN 15	PA, PP, PS
ĐN 7	PA, PP	VB1	PA, PE, PP, PS
ĐN 8	PA, PVC, PS	VB2	PA, PE, PP, PS
ĐN 9	PA, PC, PS	VB3	PA, PE, PP, PVC, PS

Trong tổng số 18 mẫu được phân tích, số mảnh/hạt tìm thấy là 39.638 hạt. Các loại polyme chính của các vi hạt được phát hiện trong các mẫu là PA và PP với tỷ lệ tương ứng là 28,5 và 21,2% tổng số hạt được xác định; tiếp theo PS, PVC và PC, PE và HDPE chiếm 15,3; 14,5 và 10,6%, 9,4 và 0,5% của các hạt tương ứng.

Như vậy, quy trình của giải pháp hữu ích cũng rất hữu ích khi phân tích vi nhựa do có thể tách triệt để cả các nhựa có dải tỷ trọng rộng, khác biệt nhau.

Ví dụ so sánh 1:

Thực hiện việc phân tích vi nhựa với mẫu VB1 theo phương pháp thông thường, cụ thể là không bổ sung thêm H_2SO_4 95-98% vào bước loại bỏ chất hữu cơ đồng thời phân dung dịch từ bước này không được làm khô trước khi tách tỷ trọng. Thực nghiệm cho thấy tổng thời gian để hoàn thành việc loại bỏ chất hữu cơ đến 15 tiếng, trong đó lượng H_2O_2 30% bổ sung thêm lên đến 50 ml. Phân dung dịch sau khi lọc chân không làm cho giấy lọc bị biến màu (vàng) nên gây ảnh hưởng đến việc xác định các đặc điểm vi nhựa bằng kính hiển vi soi nổi và

phổ hồng ngoại. Kết quả xác định hàm lượng vi nhựa trong mẫu phân tích đạt 6090 vi nhựa/kg trầm tích khô trong khi đó với quy trình đề xuất giá trị này là 8900 vi nhựa/kg trầm tích khô.

Từ đó có thể thấy được tính ưu việt của quy trình đề xuất trong giải pháp hữu ích ở điểm:

- Tiết kiệm thời gian phân tích: Thời gian oxy hoá chất hữu cơ, xác định vi nhựa bằng kính hiển vi soi nổi và phổ hồng ngoại.
- Giấy lọc chứa vi nhựa không bị biến đổi màu so với phương pháp thông thường.
- Hàm lượng vi nhựa thu được lớn hơn so với phương pháp thông thường chứng tỏ phép phân tích có độ nhạy và hiệu quả cao hơn.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Quy trình phân tích vi nhựa trong mẫu bùn đã áp dụng các kỹ thuật loại bỏ chất hữu cơ, tách tỷ trọng và lọc chân không nhằm phát hiện ra được các vi nhựa có trong mẫu nước với các đặc điểm về hình dạng, kích thước, màu sắc và loại polyme. Quy trình đơn giản, dễ thực hiện và đặc biệt phù hợp với điều kiện nghiên cứu của các phòng thí nghiệm tại Việt Nam.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình phân tích vi nhựa trong mẫu trầm tích bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị mẫu cần phân tích bằng cách: sấy khô mẫu ở nhiệt độ không quá 55°C đến khối lượng không đổi; đồng nhất mẫu; và rây mẫu để loại bỏ phần có kích thước lớn hơn 5000µm;

(ii) cân lượng mẫu cần phân tích;

(iii) xử lý hết chất hữu cơ trong mẫu cần phân tích bằng cách bổ sung từ từ hỗn hợp dung dịch chứa H_2O_2 , FeSO_4 và axit sulfuric 95-98% vào mẫu, khuấy đều và gia nhiệt để tăng tốc độ phản ứng, trong đó lượng axit sulfuric bổ sung được lấy theo tỷ lệ thể tích $V_{\text{sulfuric}}: V_{\text{(dung dịch chứa H}_2\text{O}_2, \text{FeSO}_4\text{)}}$ nằm trong khoảng từ (0,5ml:100ml) đến (3,5ml đến 100ml);

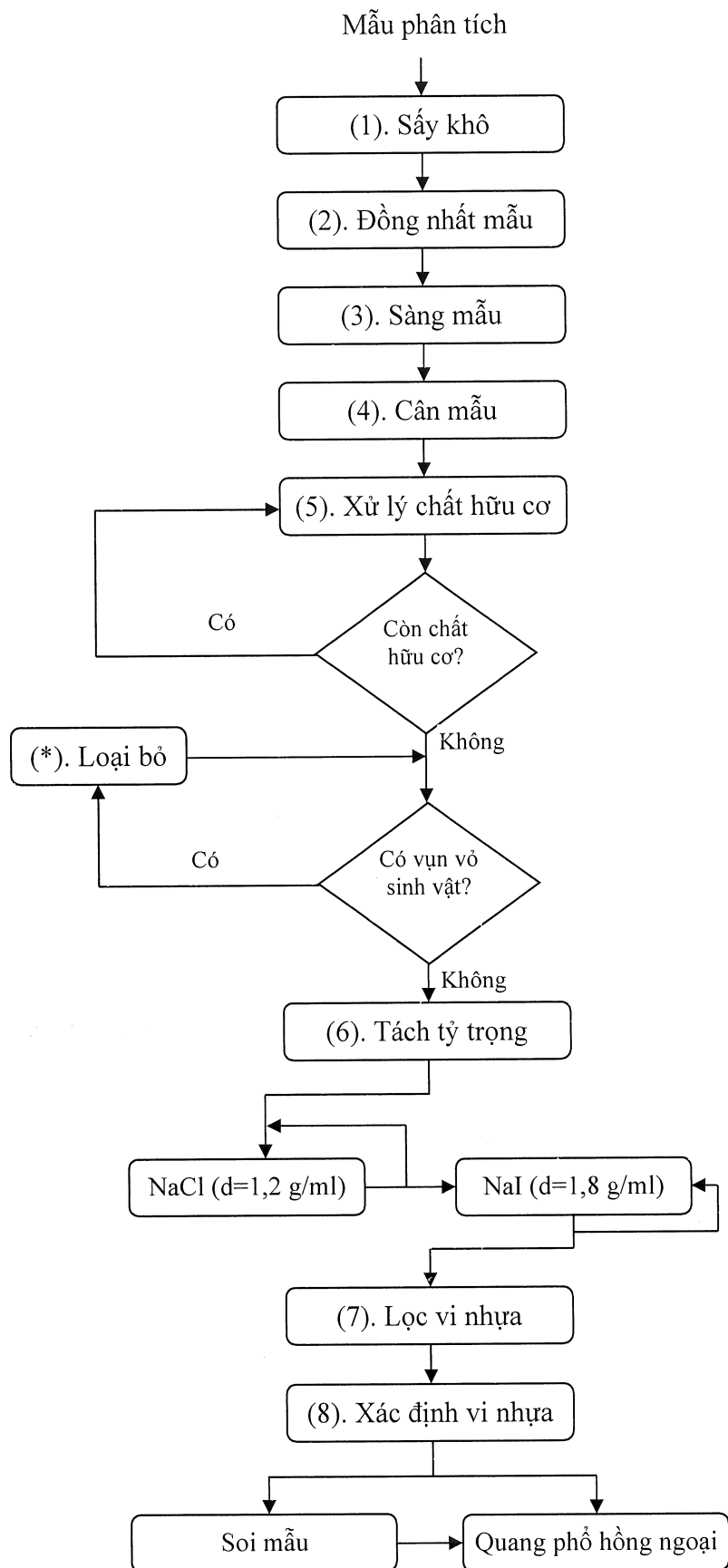
(iv) xử lý tiếp với axit HCl loãng để loại bỏ các chất vô cơ gốc cacbonat;

(v) gia nhiệt ở nhiệt độ không quá 60°C để tạo ra hỗn hợp lỏng sệt;

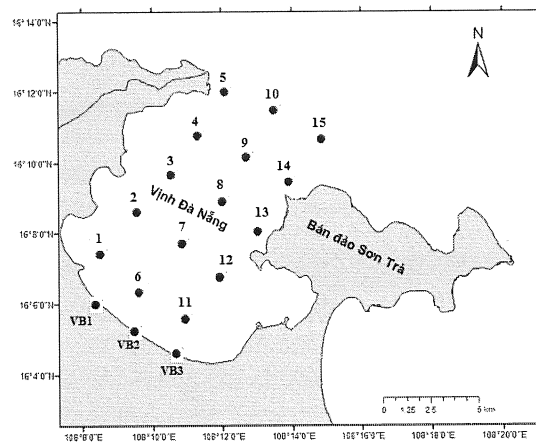
(vi) tách tỷ trọng hỗn hợp lỏng sệt theo phương pháp tuyền nổi lần lượt bằng dung dịch NaCl có tỷ trọng $d = 1,2 \text{ g/ml}$ và dung dịch NaI có tỷ trọng $d = 1,8 \text{ g/ml}$ để thu phần dung dịch chứa vi nhựa;

(vii) lọc chân không nhằm giữ lại các hạt vi nhựa trên giấy lọc thủy tinh kích thước lỗ lọc 0,7 µm; và

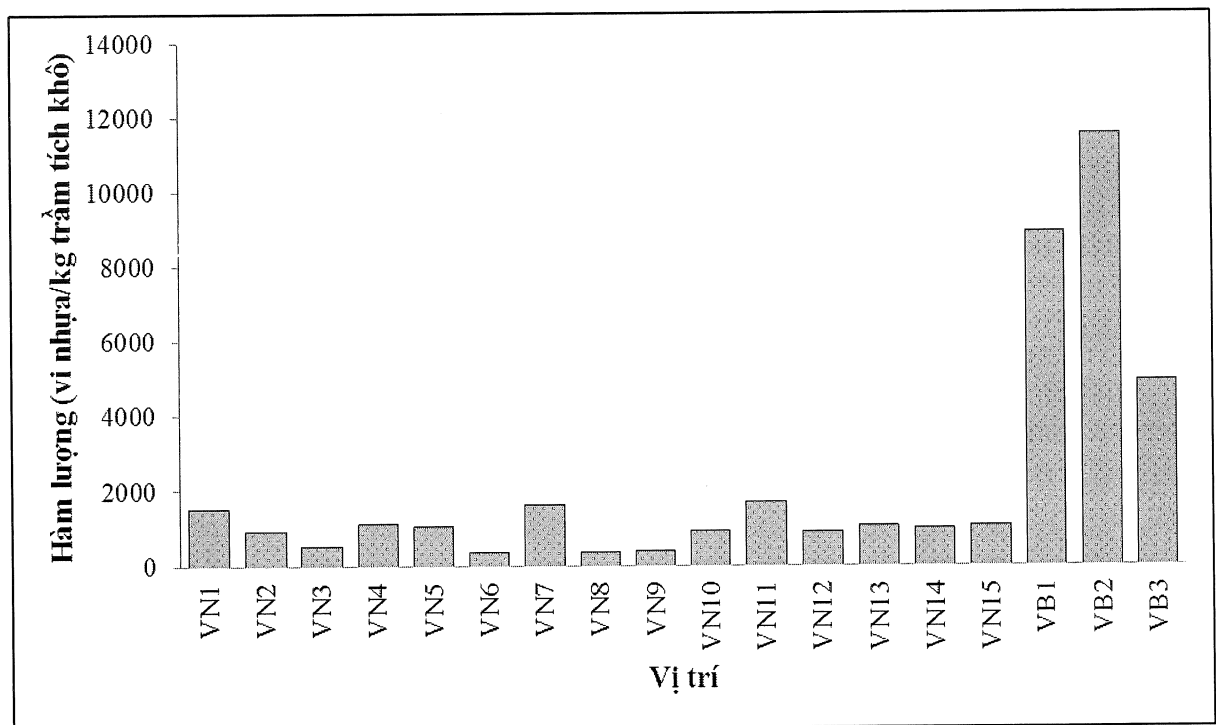
(viii) xác định số lượng vi nhựa; chiều dài, hình dáng, kích thước và thành phần hoá học của vi nhựa.

Hình 1

Hình 2



Hình 3



Hình 4

