



行政院環境保護署

110 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗 專案

含氯污染物高解析被動式採樣器 開發測試及現地應用評估

期末報告(定稿)

主辦單位： 行政院環境保護署
專案執行單位：國立中興大學／環境工程學系
專案主持人：梁振儒 教授
專案執行期間：110 年 02 月 24 日起至
111 年 02 月 28 日止

中華民國 111 年 02 月 印製





行政院環境保護署
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

■申請計畫書 □期中報告 審查意見回覆對照表
□修正計畫書 □期末報告

計畫年度	110 年度	計畫類型	□ 研究型 ■ 模場型
計畫類別	■調查 □整治 □其他		主持人：梁振儒
計畫名稱	含氯污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 本計畫名稱中有“被動式採樣器開發測試”，應該有一個具體的實驗產品，做為計畫目標與成果。 2. 主持人已於 J. of Hazardous Materials 發表 Passive membrane sampler for VOCS contamination in unsaturated and saturated media。本計畫欲進行之工作與上述有何不同與精進？		委員一： 1. 謝謝委員，本計畫已完成第一年之執行，並於第一年期間成功設計開發及製造出一吋之被動式採樣器，此外亦將開發之採樣器完成實驗室測試評估及初步於彰化與桃園之實場測試。採樣器之資訊(含採樣器實體照片)與第一年測試結果於第二年申請計畫書中進行簡要說明，請委員參閱。 2. 已發表於 J. of Hazardous Materials 之文章內容主要為實驗室規模之研究成果，係探討被動式採樣器設計概念、批次實驗及二維砂箱模擬結果。因此第二年欲執行之目標為將第一年所開發之被動式採樣器大規模施作於實場中，進行高密度佈點驗證實場應用性，並搭配適當模式軟體對污染場址進行高解析之調查評估。	
委員二 1. 具可行性。 2. 未對應修正初審意見。		委員二： 1. 感謝委員肯定。 2. 謝謝委員，本研究為二年期計畫，已於109年完成第一年之各項執行內容，相關研究成果在各委員給予寶貴意見下已更趨近完整。此次之申請為欲執行第二年之申請計畫書，關於各委員所提供之意見與問題，於第一年期間之申請計	



	畫書、修正計畫書、期中報告與期末報告中，計畫執行團隊已進行妥善之回覆，亦將所有回覆之內容整理於期末報告(定稿版)之中，再煩請委員審閱。
委員三 一、主持人與計畫執行團隊 1. 主持人協同主持人與執行團隊的研究及技術研究發展績效良好。 2. 主持人與執行團隊的研究能力及技術發展能力佳，足以勝任本計畫延續性。 二、本專案對土水污染及整治的潛在價值與意義 1. 本專案計畫對國內土壤及地下水污染調查或整治工作的發展具有貢獻。 2. 本計畫書撰寫具體(延續性)，對研究方法的說明完整，研究方法與試驗流程具可行性。 3. 本計畫的成果具有潛在的實場應用性。 4. 本計畫為多年期的模場試驗計畫，具計畫的延續性。 5. 主持人與執行團隊曾執行過土污基金會的模場或研究研究計畫，之前的專案執行績效佳。 6. 建議說明本計畫成果實務應用的適用情境與應用的限制條件，例如：質地差異過大時的操作方式，土壤質地分層顯著時，分層接觸時間的異同等等。 7. 建議說明初步的，簡要的操作的 SOP。	委員三： 一、主持人與計畫執行團隊 感謝委員對於主持人與計畫執行團隊肯定。 二、本專案對土水污染及整治的潛在價值與意義 1. 感謝委員意見1-5項對於本計畫之肯定，本計畫已於第一年獲得良好之結果，第二年計畫將會進一步探討所開發之被動式採樣器大規模施作以驗證於實場之可行性。 2. 針對意見6，感謝委員之建議，本研究所開發之被動式採樣器為放置於地下水監測井中進行採樣，並利用費克定律(Fick's Law)為基礎，污染物採樣時之擴散動力來自於濃度梯度(外界污染物濃度與採樣器內純水中之濃度差異)；污染物是藉由 PDMS 透析膜為傳輸媒介滲透至採樣器內部純水之中。因此施作過程放置於井管中並未實質接觸到土壤，因此並無土壤質地直接影響採樣器之限制。然而，不同土壤質地及周圍地下水遭受污染時，其污染物傳輸狀況不盡相同，關於委員所提及之問題，計畫執行團隊於第二年執行過程中亦會多加留意，將井中不同深度之採樣濃度與地質條件交互比對，以了解土壤質地對污染濃度分布之影響差異。 3. 感謝委員之建議，本計畫所設計之被動式採樣器及使用方式已於第一年執行期間完成相關作業，簡要之操作 SOP 已於第一年期末報告(定稿版)中第76及77頁中陳述，此外第二年申請計畫書中第23及24頁亦已提供此 SOP 程序，請參閱。



委員四 1. 有提出詳細優化被動式採樣器之內容，建議增加一寸跟兩吋管採樣分析之差異，並說明第二年是否完成兩吋採樣器之製作？此採樣器是否可放入兩吋地下監測井中。 2. 建議從攜帶便利性、偵測空間分布性及平衡時間評估本案高解析 PDMS 被動式採樣器與商業化聚乙烯被動式採樣袋之差異。	委員四： 1. 謝謝委員，經過優化之被動式採樣器，其一吋與兩吋之主要差異在於內部所含有之純水體積。提高採樣器內部純水體積，可進一步提升採樣後之樣品含量，以利於後續送至實驗室分析之便利。此外，第二年計畫初期即會完成兩吋採樣器之製作，並接著應用於實場試驗之中。所製備之二吋採樣器外徑為 4.5 公分，可置於兩吋或大於兩吋之監測井中使用。 2. 感謝委員之建議，本研究所開發之被動式採樣器，其體積約莫為環檢所標準方法之聚乙烯被動式擴散採樣袋之 1/3，且主體為鐵氟龍製品，攜帶、運送及樣品保存上較被動式擴散採樣袋便利。此外，本研究之被動式採樣器由於其體積小，經過連續串接之後，在同一監測井中可於不同採樣深度進行佈點取樣，因此空間分布性相較聚乙烯被動式擴散採樣袋良好，其兩種採樣方式之相關比較表列於申請計畫書中進行簡要說明(如第 21 頁所示)，後續會依據委員建議強化所建議之優點加以論述。
委員五 1. 本案未將委員意見陳述並說明。 2. 第2年人事費編列太多，不合理。	委員五： 1. 感謝委員，本研究為二年期計畫，已於 109 年完成第一年之各項執行內容，相關研究成果在各委員給予寶貴意見下已更趨近完整。此次之申請為欲執行第二年之申請計畫書，關於各委員所提供之意見與問題，於第一年期間之申請計畫書、修正計畫書、期中報告與期末報告中，計畫執行團隊已進行妥善之回覆，亦將所有回覆之內容整理於期末報告(定稿版)之中，再煩請委員撥空審



	閱。 2. 關於委員所提出之問題，係由於本計畫於第二年期間將進行大規模實場試驗，且計畫施作之兩場址位在彰化與桃園。在考量需要頻繁採樣、人力協助及駕駛車輛出差部分，並且本研究第二年主要為現場執行之工作項目，考量安全性及實場應用之確切執行，擬聘任一名專任博士後研究員主要協助計畫執行，另搭配碩士研究生及臨時人員等從旁協助，因此人事費用較高。相關人事費用之編列，皆符合計畫申請規定。
委員六 第一年進度合理，可持續。	委員六： 感謝委員的肯定。
委員七 1. 缺自我檢核表及成果績效自評表。 2. 研究第一年已證明被動式採樣器具有追蹤 TCE 污染範圍之潛力，第二年設計大規模實場採樣驗證，成果值得期待。 3. 具未來可作為國內標準採樣方法的可能性。	委員七： 1. 謹遵委員意見辦理，自我檢核表及成果績效自評表已於計畫書修正稿中補上，謝謝委員提醒。 2. 感謝委員對於本計畫之肯定。 3. 謝謝委員，本計畫於第二年執行期間將努力往此目標邁進。
委員八 (五)雜項費用其他，部份品項重複編列建議酌減。	委員八： 經費編列已重新檢核並進行調整，感謝委員提醒。



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

□申請計畫書 ■期中報告 審查意見回覆對照表
□修正計畫書 □期末報告

計畫年度	110 年度	計畫類型	□ 研究型 ■ 模場型
計畫類別	■調查 □整治 □其他	主持人：梁振儒	
計畫名稱	含氯污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估(二)		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 - 被動式採樣器於選定兩場址進行現地測試，兩場址分別為飽和含水層及未飽和含水層，具有代表性，且建立現場採樣之標準作業流程(SOP)，研究成果預期具有很高的應用性。 - 實場採樣使用過之被動式採樣器，經分析得知鐵氟龍材質仍具有微量之污染物吸附，此為必然的結果，因為鐵氟龍為極疏水性的物資，對於一般天然有機物吸附力很強，氯化有機溶劑可能還好，研究中建議鐵氟龍經過適當清洗及1天105°C 烘乾後即可去除污染物吸附殘留之狀況，烘乾程序可作為被動式採樣器之標準清洗程序，此謂之「適當清洗」，宜有明確之程序，是否浸泡於界面活性劑溶液即可？另外，PDMS 半滲透膜在14天的被動式採樣之後，可以了解微細顆粒堵塞的狀況是否每次重新採樣必須更新？建議予以評估。		委員一： - 感謝委員的肯定。 - 感謝委員的建議，此處所指的適當清洗為使用過之被動式採樣器利用自來水與市售商業之界面活性劑進行刷洗即可(已增添說明於期末報告初稿之中)。此外，委員所提及之 PDMS 半滲透膜於本研究中為拋棄式，因此於重新採樣時皆會填裝新的 PDMS 半滲透膜以防止微細顆粒堵塞等情形。	
委員二 - 本計畫(第二年)提列期中報告查核點兩項皆呈現於報告內容，進度掌控良好。 - 優化採樣器之成果宜檢核。		委員二： - 感謝委員的肯定。 - 感謝委員的建議，優化採樣器之成果檢核已增添說明，請參閱期末報告5.1節與圖5.1。	



委員三 - 圖5.8顯示 B 場址之 TCE 濃度分布，兩種採樣方式之 RPD 有很大的差異，即飽和含水層之 RPD 遠大於未飽和含水層，宜說明原因。 - 所開發之被動式採樣器未來應用於大規模採樣尚有那些瓶頸待克服？宜深入分析。	委員三： - 感謝委員，由期末報告(初稿)中重新整理過之圖5.8結果可觀察到，B 場址監測井 SW03、SW04及 SW08之 TCE 檢測數值與被動式採樣器之分析結果 RPD 具有良好相關性，對應期末報告(初稿)表5.2中 RPD 數值皆小於20%；SW07則是兩者檢測數據差異超過20%。此部分可以進一步觀察到 SW07 之 TCE 濃度較高(>1 mg/L)，因此可以發現於高濃度環境下，不同採樣方式存在有較大的差異性，原因初步推測係因高濃度樣本於樣本轉移、運送以及稀釋分析時，存在有較大誤差之風險所致。此一狀況在 DCE 檢測部分亦相同，SW03與 SW08之 PDB 及 LFS 兩種採樣方式與被動式採樣器之分析結果 RPD 差異超過20%，兩口監測井於飽和含水層之 DCE 濃度皆大於1 mg/L。因此針對不同採樣方式於高濃度環境採樣及分析之差異性，須要再以更進一步之試驗數據加以探討。 - 感謝委員的建議，本研究針對目前的研究成果，擬定未來應用於大規模採樣時，尚需考量與克服的瓶頸如下： - 針對非 TCE 與 DCE 之有機氯化污染物、重金屬或鹽類物質，可進一步研究被動式採樣器之適用性。 - 被動式採樣器應用於較深之監測井(井深達10 m 以上)，需考量目前串接及放置方式是否妥當。 - 若場址正在進行整治作業，需考量整治過程添加之化學藥劑或生物試劑對被動式採樣器之影響。
委員四 - 本研究成果已於110年6月1日獲得專利，值得肯定(專利所有人為中興大學)。 - 鼓勵繼續技術轉移予業者使用，俾達研究之目的。	委員四： 感謝委員的肯定。



委員五

1. 本研發計畫「含氯污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估」為模場型新式採樣技術設備研發計畫，目前已完成第二年度上半年研究工作並如期提出期中報告。
2. 本計畫期中報告已針對第一年度所開發之含氯污染物高解析被動式採樣器進行設備改良與測試，測試結果改良後之被動式採樣器功能與採樣成效良好。
3. 依據期中報告所列舉之執行項目與成果，期中報告內容符合原計畫之規劃進度。
4. 根據本計畫實驗結果顯示：「本計畫所開發之被動式採樣器進行14天之平衡時間，因此於採樣操作過程中不易受到採樣動作所造之井管氣體擾動影響，可更為真實反應未飽和含水層之TCE污染濃度。飽和含水層實驗部分，本研究所開發之被動式採樣器與PDB有良好之相關性，且於低濃度條件具有更靈敏之採樣檢測優勢」，下半年度透過更進一步的分析與測驗，應可獲得更為精確、具體之操作參數與成效，有利於本項設備之商業化應用。

委員五：

感謝委員的建議與肯定。



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

□申請計畫書 □期中報告 審查意見回覆對照表
□修正計畫書 ■期末報告

計畫年度	110 年度	計畫類型	□ 研究型 ■ 模場型
計畫類別	■調查 □整治 □其他		主持人：梁振儒
計畫名稱	含氣污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估(二)		
委員審查意見		計畫單位回覆	
黃志彬委員 - 摘要內容明確，充分展現本研究的動機、方法及主要成果。 - 報告對第一年及第二年的研究目的及目標，做了清楚的陳述。 - 改良後之1吋採樣器與2吋採樣器於使用前，進行染劑試驗，觀察採樣器中的染劑溶液是否會透過滲透 PDMS 膜進行傳輸，如圖 5-3，建議可以同時放置改良前 PDMS 採樣器作比較。 - 使用過後之採樣器，其部分外觀由鐵氟龍之白色轉變為泛黃色（如圖 5.5 所示），其原因為地下水含有鐵礦等礦物質存在，由於此泛黃狀態無法藉由適當刷洗完全去除，有可能不是無機礦物質，因為鐵氟龍是非常疏水性的表面，因此比較疏水的天然有機物藉由疏水性吸附上去的可能性較高（因為可用清潔劑刷洗去除）。 - 因為鐵氟龍是疏水性相當強的有機高分子，若要避免天然有機物吸附，是否使用較不疏水的高分子有機材料(PE 或 PS)，也是可以評估的。		委員一： - 感謝委員的肯定。 - 感謝委員的肯定。 - 感謝委員的建議，第一年及第二年改良前後採樣器差異性對照之照片及細部說明呈現於圖 5.1 中。另外，第一年之 1 吋被動式採樣器染劑測試照片已加入圖 5.3 中。 - 感謝委員提供的說明與建議，本研究之被動式採樣器於使用後所附著之黃褐色物質可能為天然地下水中有機與無機之混合物。有機部分包含委員所說明之較疏水的天然有機物藉由疏水性表面吸附所致；無機部分則是被動式採樣器取出後表面混合物質會隨著放置時間而逐漸轉變為深褐色，該現象可能為礦物氧化所致，相關之解釋於 p. 41-42 中加以說明。 - 謝謝委員的建議，本研究之被動式採樣器主體為鐵氟龍材質，此材質確實為疏水性相當強之高分子物質，因此被動式採樣器使用過程可能會發生較疏水之天然有機物吸附。然而，研究過程中發現此一狀況可藉由簡易之清洗程序克服，因此並不造成使用上太大之障礙。此外，本研究選用鐵氟龍	



之原因為其較不易與污染物產生化學反應或吸附作用，鐵氟龍為環境檢驗分析上所建議使用之材料，若使用 PE 或 PS 作為被動式採樣主體，則可能會有較顯著之污染物吸附情形發生，不易被清洗，進而導致採樣器取樣、分析過程受到干擾，因此於被動式採樣器設計上暫未考量使用 PE 或 PS 等塑料材質製作。

蔡俊鴻委員

1. 報告內容完整。
2. 開發技術具推廣潛勢。
3. 不同場地(如:不同污染物質組合、濃度差異)適用性，請補充說明解析，以供後續參考。

委員二：

1. 感謝委員的肯定。
2. 感謝委員對此被動式採樣器應用之肯定。
3. 感謝委員的建議，本研究計畫測試之兩處場址皆為受 TCE 污染之場址，並伴隨 DCE 之副產物生成，過程中並未監測到其他污染物質，兩處場址之測試結果已於期末報告中進行說明，兩場址之污染狀況主要由 TCE 及 DCE 組成，本研究此次之標的主要乃是針對 TCE 及其衍生之副產物加以評析。對於其他類型污染物質，則有待未來實際應用上加以探究。然而，根據 PDMS 膜之特性，被動式採樣器應可適用於其他有機污染物質之平衡傳輸。因此若面對其他混合污染之場址，被動式採樣器可初步藉由地下水採樣於實驗室進行測試，確認污染物平衡傳輸結果後，可進而於場址執行大規模採樣調查。此一部份，本研究於該計畫結束後，將持續於其他場址進行試驗，以建立更完善之被動式採樣器應用資訊。

張木彬委員

1. 報告內容充實，後續可再加強實場應用推廣。

委員三：

1. 感謝委員的建議與肯定。



陳玲慧委員 1. 本實場 (模場)型研究計畫，目標及標的物明確，已按照原擬之工作項目，第1年及第2年之達成情形均已確實達成，並有相當豐碩之成果。 2. 第二年所做的2吋優化改良型被動式採樣器，於39頁充分說明其改良位置之比較，非常清楚，惟仍有些缺點，可於後續再精進。 3. 本計畫對於 A、B 場址之取樣過程及分析，均於報告敘述相當精細且完整，甚而提供三維濃度分布圖，得後續提供其他場址分析報告之參考。	委員四： 1. 感謝委員的建議與肯定。 2. 本研究對於改良後之被動式採樣器之說明已有微幅的修改以更加明確表述，請參閱 p. 38-39。 3. 感謝委員的肯定。
侯善麟委員 1. 本研發案「含氯污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估」已完成第二年度現地模場測試與相關研發工作，順利完成「含氯污染物高解析被動式採樣器」於含氯有機物污染場址之井網採樣測試並獲得良好成效，對於含氯污染物被動式採樣技術提供新穎設備與選項、具有高度商業應用潛力。相關研究方法、流程與成果均已詳列於期末報告。 2. 本案研發工作項目、成果 (含論文發表、技術開發及移轉、專利申請及研究生培養等)及期程進度皆符合原提計畫目標及預期。 3. 本研發案開發之「含氯污染物高解析被動式採樣器」具有可重複使用、節省人力及設備成本、高解析度及精確性等優勢，建議研發團隊可考慮積極推廣、應用。	委員五： 1. 感謝委員的建議與肯定。 2. 感謝委員的肯定。 3. 此採樣器已申請獲得專利，後續研究團隊會積極加以推廣。



110年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗申請計畫書

一、專案基本資料表

申請編號：（由本署填寫）

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案技術編碼		LAB-S-I-C1-P		
專案類別(單選)		☐ 研究型 ☒ 模場型		研究主題		☐ 整治 ☒ 調查 ☐ 其他		
申請機構系所		國立中興大學 環境工程學系						
機構地址		台中市南區興大路145號 中興大學土木環工大樓5F 535室						
專案主持人		梁振儒		職等／職稱		特聘教授兼教務長		
協同主持人				職等／職稱				
專案名稱	中文	含氯污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估						
	英文	Development of high resolution passive sampler and evaluation of field application for chlorinated solvent contamination						
	關鍵字	含氯有機物、污染調查、被動式採樣、三氯乙烯、二氯乙烯						
執行期程		自民國 110 年 2 月 24 日起 至民國 111 年 2 月 28 日止						
專案主持人		姓名：梁振儒		E-mail：cliang@nchu.edu.tw		專線：04-22856610 手機：0937009106		
專/兼任人員		姓名：王麒維		E-mail：home3021581@hotmail.com		專線：04-22840441#524 手機：0987432069		
經費分析總表	專案預估 總經費		第一年 申請金額		第二年 申請金額		編列說明	
	1.	人事費用	676,979		707,141		(1~5項相加之50%為限)	
	2.	貴重儀器使用含維護費	0		0		(與計畫實驗相關)	
	3.	消耗性器材與主要費用	500,000		705,440		(與計畫主體相關)	
	4.	其它研究相關費用	150,000		94,560		(含差旅與租賃費用)	
	5.	雜項費用	45,749		46,950		(1~6項相加之5%為限)	
	6.	行政管理費	137,272		155,909		(1~5項相加之10%為限)	
	7.	自籌款	0		0		(申請單位自行籌備款項)	
	申請補助金額(1~6項)		1,510,000		1,710,000		總金額：3,220,000	
計畫總金額(1~7項)		1,510,000		1,710,000		總金額：3,220,000		

說明：

1. 本署以部份補助為原則，得指定不補助項目，不補助項目應為自籌款項，應自行核銷不得申請。
2. 非實驗性質之專案，若第一項費用編列金額超出比率，須於申請公文內向本署說明，俾利審查。
3. 補助專案經費編列自申請起經專案核准後，經費編列中各項費用單價與需求只可減少與下修。

專案主持人：梁振儒

日期：





土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

110 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：110 年 01 月 07 日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☐ 研究型 ☒ 模場型
研究主題	☐ 整治 ☒ 調查 ☐ 其他		
執行機構	國立中興大學環境工程學系	專案主持人	梁振儒
專案名稱	含氯污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 期末		

二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於欄位中。

(一) 學術面

目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未因產名 達成學術發 或出稱)
項目							
A 學 術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文					
		(2)研討會論文	1	1	1		
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0		撰寫中
		(2)研討會論文					
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告					
	4.專著 (本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會					
		(3)論壇					
6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術						
	(2)技術平台						
B 人 才 培 育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	2	2		
		(2)博士	1	1	1		
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					
		(3)形成研究中心					
		(4)形成實驗室					
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					



(二) 產業面

項目			目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、技術轉移相關詳細資料)
A 智慧 財產權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明					
			新型/設計					
			合計					
		申 請 中	發明					
			新型/設計	1	1	1		
			合計	1	1	1		
B 研發 技術轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數						
		授權金(仟元)						
		衍 生 利 益 金 (仟元)						
	3.技術移轉 (專利)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金 (仟元)						
	4.技術移轉 (應用技術)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍 生 利 益 金 (仟元)						
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)						
		(2)品種/系 (件數)						
	C 產學研 合作	6.促成合作 研究	件數					
金額(仟元)								
7.促成投資		件數						
		投資金額 (仟元)						
8.促成取得 業界科專		件數						
		業界投資金額 (仟元)						
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)						



(三) 政策面

目標達成程度			申請預估數	期中達成數	期末達成數	結案後半年達成率	備註 (說明未達成原因或其他詳細資料)
項目							
A 服務便民	1.技術服務	次數					
		收入(仟元)					
	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
B 政策推動	3.協助政府推動 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
C 技術效益	4.整治技術提升(%)						
	5.整治成本降低(%)						
	6.提升能源效率(%)						
7.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

三、請依前述學術面、產業面、政策面等預期量化成果，具體敘明研究成果對本署政策推動之助益。(200字為限)

學術面(如國內外研討會、期刊投稿件數、或人才培育碩博士生說明) 開發被動式採樣器應用於實際之現地污染調查，可有效訓練參與研究之同學其工程設計與污染調查評估規劃之實務能力，培育土水污染整治調查之人才，且亦可將成果融入大學及研究所教學，以擴大研究效益。此外，計畫第一年實驗室規模之研究成果，已順利投稿至國際期刊 J. of Hazardous Materials，進一步透過第二年之大規模場址測試過程，其研究成果預期可再針對國內研討會與國際期刊分別進行發表，以提供新穎被動式採樣器開發之相關學術資訊。
產業面(如合作研發產業、申請專利、洽談技術移轉廠商件數說明) 高解析被動式採樣器於第一年初步測試後，藉由第二年大規模實場施作驗證，提升該技術之成熟度，並進一步將被動式採樣器進行調整與優化改良。經過適度改良及已取得新型專利，預期可與產業內相關廠商進行合作，並朝向國內標準方法認證之商業化被動式採樣器邁進。
政策面(如整治費用降低、特定污染物整治效益提升、或提供政府作為監測/管制標準、污染址管理等政策及法規研訂之參考) 高解析被動式採樣器可用於廣泛監測調查，且於現有之監測井進行，可作為大規模的調查與污染長期追蹤，達到早期預防並掌握污染潛勢以及確立污染範圍劃定管制區；對於需進行處理之污染場址，亦可作為整治技術可行性評估之依據。經由監測井中高密度佈設採樣，結合平面佈設採樣進行三維空間污染濃度調查，反映真實地表下污染物特徵，有助於產業界對污染情形之掌握，進而選用合適之整治處理技術。



研究成果中文摘要

2020 年國內列管的土壤及地下水污染場址中，受碳氫化合物污染之場址數量高達 86.4%，其中以含氯脂肪族碳氫化合物占 56.4 %。然而，氯化有機溶劑為重質非水相液體(Dense Non Aqueous Phase Liquid, DNAPL)，因其比水重與揮發之特性，易形成複雜之地表下污染情境造成含氯污染物調查之困難度。透過高解析場址調查建立場址概念模型(Conceptual Site Model, CSM)可有助於定位污染物洩漏位置，作為整治技術可行性評估之依據。地表下氣相及水相污染物採樣技術，可分為主動式採樣(Active sampling, AS)與被動式採樣(Passive sampling, PS)，其中被動式採樣具備操作方法簡易且不干擾污染物狀況等優點，通常可更真實反應地表下之污染分布狀況。鑑於國內發展高解析場址調查對土壤及地下水整治之重要性，本計畫開發可同時適用於未飽和含水層氣體污染物及飽和含水層地下水液相污染物之高解析被動式採樣器，並進行現地應用驗證，提升被動式採樣技術之應用層面，並藉由高密度多深度之被動式採樣佈點，有效掌握實場 DNAPL 污染源及地下水污染團之分布。基於第一年之研究成果，本計畫於第二年擬進一步改良第一年之被動式採樣器，並於具較高及較低三氯乙烯(Trichloroethylene, TCE)地下水污染之二處污染整治場址進行大規模實場採樣驗證，利用所獲得之數據進行三維氣相及液相濃度分布斷層攝影(Vapor and Aqueous Phase Tomography, VPT and APT)軟體解析，應用於評析建立污染場址概念模型，最後根據上述結果探討被動採樣器未來作為國內標準採樣方法之可行性。

第二年計畫研究結果顯示，改良之被動式採樣器具有相對較大的擴散界面表面積，可更有效應用於 TCE 等污染物之擴散移動與平衡。實場採樣使用過之被動式採樣器，經分析得知鐵氟龍材質仍具有微量之污染物吸附，經過適當清洗及 1 天 105°C 烘乾後即可去除污染物吸附殘留之狀況，烘乾程序可作為被動式採樣器之標準清洗程序。於低及高濃度不同污染場址現地應用評估實驗中，使用相對差異百分比對不同採樣方式所獲得之分析結果進行比較，本研究所開發之被動式採樣器進行 14 天之平衡時間，因此於採樣操作過程中不易受到採樣動作所造成之井管氣體擾動影響，可更為真實反應未飽和含水層之 TCE 污染濃度。飽和含水層實驗部分，本研究所開發之被動式採樣器與商用聚乙烯被動式採樣袋(Passive diffusion bag, PDB)有良好之相關性，且於低濃度條件具有更靈敏之採樣檢測優勢。進一步以高密度多深度佈署被動式採樣器於場址之中，其所獲得之分析數據成功藉由 OriginLab 繪製污染物三維濃度分布圖並建立 CSM，可更有效掌握場址 DNAPL 污染源及地下水污染團之分布，提升場址調查與整治之功效。此外，被動式採樣器之設計為可重覆使用，因此相較於傳統之 PDB 之花費更為節省，實具有廣泛應用與商業化之潛力。



關鍵字：被動式採樣、氯化有機溶劑、三氯乙烯、聚二甲基矽氧烷、未飽和含水層、揮發性有機物監測



研究成果英文摘要

Among Taiwan EPA regulated contaminated soil and groundwater sites in 2020, organic hydrocarbons contamination account for 86.4%, in which chlorinated aliphatic hydrocarbons account for 56.4%. Chlorinated solvents are classified as Dense Non-Aqueous Phase Liquids (DNAPLs), which are highly volatile and with densities greater than water. Once accidentally released in the environment, they would move downwards due to their density and result in groundwater contamination. The complexity of the contaminated subsurface makes it challenging to investigate locations of chlorinated solvent contamination. High-resolution site investigation exhibits the potential for precisely tracking positions and distributions of contamination, thereby as a basis for designing a remediation project. Gaseous and aqueous samplings can be categorized as active and passive sampling methods. The passive sampling owns advantages of simple operation and undisturbing to contamination and may reflect true contamination distribution. Based on the results of the first-year project, the first objective of the second year's study was to improve and modify the passive sampler manufactured in the first year. Then, the second objective was further conducted at two remediation sites with an extensive evaluation to ensure the passive sampler's applicability. The third objective attempted to establish a conceptual site model using vapor and aqueous phase tomography and assess the feasibility of the passive sampler to be adopted as a standard sampling method.

The preliminary results of the second-year project showed that the modified passive sampler has a relatively large ratio of water volume to interfacial membrane surface area, which enables enhanced diffusion movement and balance of contaminants such as trichloroethylene (TCE) into the sampler. The field used passive samplers showed that the Teflon materials adsorbed trace residual contaminants, but they can be completely removed after cleaning and drying at 105°C for one day. The drying procedure should be included as one step in the standard cleaning procedure of the passive sampler. In the field evaluation at two remediation sites, the relative percent difference (RPD) was used for comparison among analytical results obtained by different sampling methods. The passive sampler developed by this research was placed in wells within the portion of the unsaturated zone for a balance time of 14 days, so it would not be affected by gas disturbance as passive sampling suffered during the operation process in the well. Hence,

**摘要**

the results obtained can more truly represent the TCE concentration in the unsaturated aquifer. In the saturated aquifer experiment, the results obtained by the passive sampler correlated highly with those obtained by the commercial polyethylene passive diffusion bag. The sampler developed exhibited higher sensitivity under low contaminant concentration conditions. The passive samplers were further deployed in the site well with high density and multiple depths. The analysis data were successfully used to draw a three-dimensional concentration distribution map of contaminants through OriginLab software and establish a conceptual site model (CSM). These results demonstrated effectively grasping the distribution of DNAPL contaminant sources and groundwater contaminant clusters at the site and improved the efficacy of site investigation. In addition, the passive sampler is designed to be reusable, so it is more cost-effective than commercial polyethylene passive diffusion bag and has the potential for broad application and commercialization.

Keywords: Passive sampler; Chlorinated solvents; Trichloroethylene; Polydimethylsiloxane (PDMS); Unsaturated aquifer; Monitoring of volatile organic compounds (VOCs)



目次

研究成果中文摘要.....	
研究成果英文摘要.....	
目次.....	1
圖次.....	2
表次.....	4
(一) 前言	5
(二) 研究目的	13
2.1 第二年之研究目的.....	13
2.2 模場試驗場址資料.....	14
(三) 文獻探討	21
(四) 研究方法與過程(含工作進度甘特圖).....	25
4.1 優化高解析被動式採樣器及其應用	26
4.2 低及高濃度不同污染場址現地應用評估	27
4.3 氣相及液相濃度分布斷層攝影技術評析	35
4.4 分析方法	35
4.5 研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖)	37
(五) 結果與討論	38
5.1 優化高解析被動式採樣器及其應用	38
5.2 低及高濃度不同污染場址現地應用評估	45
5.3 氣相及液相濃度分布斷層攝影技術評析	58
(六) 結論	65
(七) 參考文獻	66



圖次

圖 1.1	第一年之被動式採樣器(A)各細部元件、(B)組裝成品及(C)被動式採樣器放置於篩管中示意。	7
圖 1.2	被動式採樣器組裝流程。	11
圖 2.1	A 場址之土壤質地特性。	16
圖 2.2	A 場址之三氯乙烯污染分布狀況。	17
圖 2.3	B 場址之土壤質地特性。	19
圖 2.4	B 場址之三氯乙烯污染分布狀況。	20
圖 3.1	多層被動式採樣器。	21
圖 3.2	商用聚乙烯被動式採樣袋。	22
圖 3.3	AGI SAMPLE MODULE®。	22
圖 3.4	VPT 現地調查採樣設置範例。	24
圖 3.5	VPT 三維濃度斷層攝影解析示意圖。	24
圖 4.1	第二年研究目標之流程規劃。	25
圖 4.2	第一年之被動式採樣器設計規格。	26
圖 4.3	A 場址監測井分布相關位置。	28
圖 4.4	B 場址監測井分布相關位置。	32
圖 4.5	監測井中飽和及未飽和含水層之不同採樣方法採樣位置配置規劃示意圖。 (方法 1 手提式 VOC 偵測器、方法 2 LFS、方法 3 PDB 及方法 4 被動式採樣器。)	34
圖 4.6	手提式 VOCs 偵測器及氣體採樣袋。	35
圖 5.1	被動式採樣器改良位置比較圖。	39
圖 5.2	改良之 1 吋採樣器與 2 吋採樣器之(A)細部配件圖、(B)設計圖及(C)組裝成品。	40
圖 5.3	第一年 1 吋被動式採樣器與第二年被動式採樣器之染劑試驗狀況。(註：採樣器中皆含有染劑)	41
圖 5.4	被動式採樣器之回收過程其採樣器外觀狀態。	42
圖 5.5	2 吋被動式採樣器之使用前後對照圖。	43
圖 5.6	被動式採樣器清洗流程。	44
圖 5.7	A 場址測試之四口監測井位置、基本資料及被動式採樣器放置位置示意圖。	48
圖 5.8	A 場址之(A) MW59、(B) MW60、(C) MW61 及(B) MW72 中，不同採樣方式之 TCE 與 DCE 濃度隨深度變化之分布。	50



目次、圖次及表次

圖 5.9 B 場址測試之四口監測井位置、基本資料及被動式採樣器放置位置示意圖。	54
圖 5.10 B 場址之(A) SW03、(B) SW04、(C) SW07 及(B) SW08 中，不同採樣方式之 TCE 與 DCE 濃度隨深度變化之分布。	56
圖 5.11 A 場址 9 月份地表下(A) DCE 及(B) TCE 之三維濃度分布圖。	59
圖 5.12 A 場址 12 月份地表下(A) DCE 及(B) TCE 之三維濃度分布圖。	60
圖 5.13 B 場址 8 月份地表下(A) DCE 及(B) TCE 之三維濃度分布圖。	62
圖 5.14 B 場址 10 月份地表下(A) DCE 及(B) TCE 之三維濃度分布圖。	63



表次

表 1.1	被動式採樣器與環檢所標準方法被動式擴散採樣袋之採樣方法比較。.....	9
表 1.2	被動式採樣器標準作業流程。.....	12
表 2.1	此計畫擬進行模場試驗之三氯乙烯污染土壤與地下水整治場址。.....	14
表 4.1	A 場址地下水監測井基本資料。.....	29
表 4.2	B 場址地下水監測井基本資料。.....	33
表 5.1	A 場址被動式採樣器與不同採樣方式之 RPD 數據分析結果。.....	51
表 5.2	B 場址被動式採樣器與不同採樣方式之 RPD 數據分析結果。.....	57



(一) 前言

經濟與工業發展為一國家發展之重要指標，隨著大量工廠設置同時也因地下管線、儲槽洩漏或人為操作不當等因素，可能使危害化學物質意外進入土壤及地下水中，因而對環境造成污染。根據美國超級基金於 1987 至 2014 年間，針對污染場址進行幾項重點污染物(Contaminant of concern)之統計調查[1]，在地下水、土壤及底泥中揮發性有機污染物(Volatile organic compounds, VOCs)、重金屬(Heavy metals)、非揮發性有機污染物(Semivolatile organic compounds, SVOCs)與其他(Others)種類之含量所占比例差異甚大，其中地下水污染方面以 VOCs 占大多數高達 86.0%。2020 年在國內列管的地下水污染場址中，受碳氫化合物污染之場址數量最多高達 86.4%，其中以含氯脂肪族碳氫化合物(Chlorinated aliphatic hydrocarbons, CAHs)為最多(占 56.4%)，而最常出現之物質為三氯乙烯(Trichloroethylene, TCE)，其占污染物種類之 25.6% [2]。常見之土壤及地下水污染物氯化有機溶劑為重質非水相液體(Dense Non-Aqueous Phase Liquid, DNAPLs)，具有高疏水性，且液體密度大於 1.0 g/cm^3 ，一旦洩漏進入飽和含水層(Saturated zone, SZ)中，將受到重力影響逐漸向下移動至停留於低透水土壤層，形成殘留相的污染源，並會隨著時間緩慢的溶解釋出而成為溶解相之污染；此外，在 DNAPL 移動的過程中通過未飽和含水層(Unsaturated zone, UZ)時，也會受到土壤孔隙大小及毛細作用所影響，導致部分污染物殘留於較細顆粒之土壤孔隙中，並於土壤孔隙間揮發成氣相污染物，複雜之地表下污染情境造成含氯污染物調查之困難度。

近年來，美國環保署提出透過(1)審查數據質量目標 (Data Quality Objective, DQO) 程序確定決策規則並優化設計；(2)污染場址調查三合技術(Triad Approach)包含系統性規劃、動態工作策略及現場即時量測技術；(3)高解析場址調查(High Resolution Site Characterization, HRSC)，以適當的採樣頻率(時間間隔)及監測範圍(空間布點)詳加了解污染物分布、傳輸和宿命；最後擬定土壤之採樣策略以偵查污染與調查污染面積與體積，方能建立完善的場址概念模型(Conceptual Site Model, CSM) [3]。

透過高解析場址調查建立場址概念模型可有助於定位污染物洩漏位置，並掌握污染物可能之暴露途徑與現地場址污染物之分布情況，達到早期預防並掌握污染潛勢以及確立污染範圍劃定管制區，並可作為整治技術可行性評估之依據。此外，土壤及地下水污染整治過程中，無論初期調查階段用以執行風險評估、污染整治階段之連續監測評估污染物隨時間與空間之變化趨勢，以及監控污染物濃度與分布確認場址污染改善完成等，亦需大量檢測分析污染物。因此如何透過快速及準確的採樣方式進行污染場址調查是高解析場址調查之一項關鍵。

現今國內應用於高解析場址調查工具可分為土壤採樣、地下水採樣、水文地質



含氯污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

試驗、污染濃度探測及其他等類別；而針對含氯污染物之 DNAPL 及污染團適用的採樣方式，在土壤採樣有(1)直接灌入方式(Direct-push methods)可用於鬆散或未壓實之土壤，但受限於地層貫穿阻力無法運用於礫石地質及較深層或受壓實之土壤樣品，常見工具有活塞式採樣器、薄管採樣器、雙套管採樣器等；(2)土壤岩心採樣(Soil/rock core sample examination)可搭配即時監測有機氣體分析、紫外光螢光檢測等技術直接判別污染物濃度，但因需取出岩心量測易造成含氯污染物逸散，而有污染物低估之情形；(3)土壤氣體調查(Soil gas survey)是最些微侵入式調查工作，用以描繪未飽和含水層 VOC 分布，藉以限縮判斷 DNAPL 可能之污染源頭。而在地下水採樣常見調查技術有(1)DNAPL 垂直向分布剖析(DNAPL profiling)可提供井中不同深度 DNAPL 分布，但不適用於判別地下水污染團；(2)地下水質垂直向剖析(Groundwater quality profiling) 可提供 3-D 地下水污染濃度分布，協助推估 DNAPL 範圍，常見工具有 Waterloo 水質分析器、多階段採樣監測、聚乙烯被動式擴散採樣器(Polyethylene diffusion bag samplers)。其中，聚乙烯被動式擴散採樣器是經由被動式擴散採樣，儘管需較長時間，但較能真實反應污染垂直分布狀況，因此聚乙烯被動式採集器是目前國內廣泛用於現地採樣之被動式採樣器；然而此聚乙烯被動式採樣器不適合應用於 DNAPL 可能存在之污染源，其與 DNAPL 接觸恐有材質溶出之疑慮，此外，採樣後需將水樣倒出至樣本品中，此過程可能造成污染物之溢散產生誤差。

鑑於國內發展高解析場址調查對土壤及地下水整治之重要性，本研究計畫為開發可同時適用於未飽和含水層氣體及飽和含水層地下水採樣之含氯污染物高解析被動式採樣器並進行現地應用驗證，有助於掌握實場 DNAPL 污染源及地下水污染團之分布。根據環保署土壤及地下水整治基金管理會(簡稱土污基管會)針對控制/整治計畫書所採用之整治技術比例資料顯示，現地化學氧化法(In situ chemical oxidation, ISCO)及生物整治技術(Bioremediation)為兩項廣泛使用之技術工法，其中現地化學氧化法多以電子移轉、氫加成或取代之機制對有機污染物進行破壞，且其反應極為快速，反應速率常數多大於 $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，因此不易監測到中間副產物之生成，大多可礦化含氯污染物至最終產物氯離子、二氧化碳及水；此外，生物整治以厭氧生物處理方式進行整治時，則容易導致含氯污染物之降解停留於順-1,2-二氯乙烯(cis-1,2-dichloroethene, 1,2-DCE)及氯乙烯(Vinyl chloride, VC)等副產物。經土污基管會網站查詢可發現氯乙烯占台灣地下水污染物種類百分比約 11.5%，而 1,2-DCE 為 10.3%，因此本計畫選定含氯污染場址最常出現之污染物質 TCE 及其副產物 1,2-DCE 兩種污染物作為本研究採樣監測之目標污染物。

本研究計畫於第一年已完成開發可同時應用於偵測未飽和含水層氣相污染物及飽和含水層液相污染物之高解析被動式採樣器(Passive sampler)，並執行氣相及液相之實驗室被動式採樣器適用性之批次試驗、3D 土壤砂箱模擬驗證試驗及二處環保署公告之整治場址初步實場應用模擬試驗。其所獲得之研究結果依各項目如下進



行說明：

(1) 進行高解析被動式採樣器之設計開發及製造。

圖1.1為本研究開發之高解析被動式採樣器，其方法係利用透析原理以聚二甲基矽氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)半透膜進行傳輸，當濃度梯度存在時，外界污染物會穿透半透膜進入採樣器內部，使內外濃度達到平衡[4-7]。其細部構造如圖1.1(a)及(b)所示，整體之採樣器為鐵氟龍材質，不易吸附污染物，總長10 cm，外徑2.3 cm，加上 PDMS 半透膜後，再以 O-ring 固定並上蓋密封，使水完整的保留在採樣器中。除此之外，在圖1.1(b)中，可發現採樣器之鐵氟龍蓋上有凹槽設計，其中以半徑0.2 cm 之小洞貫穿，並以水線串接多個採樣器，以達成監測井中垂直向高密度佈設被動式採樣之目的，其示意圖如圖1.1(c)所示。

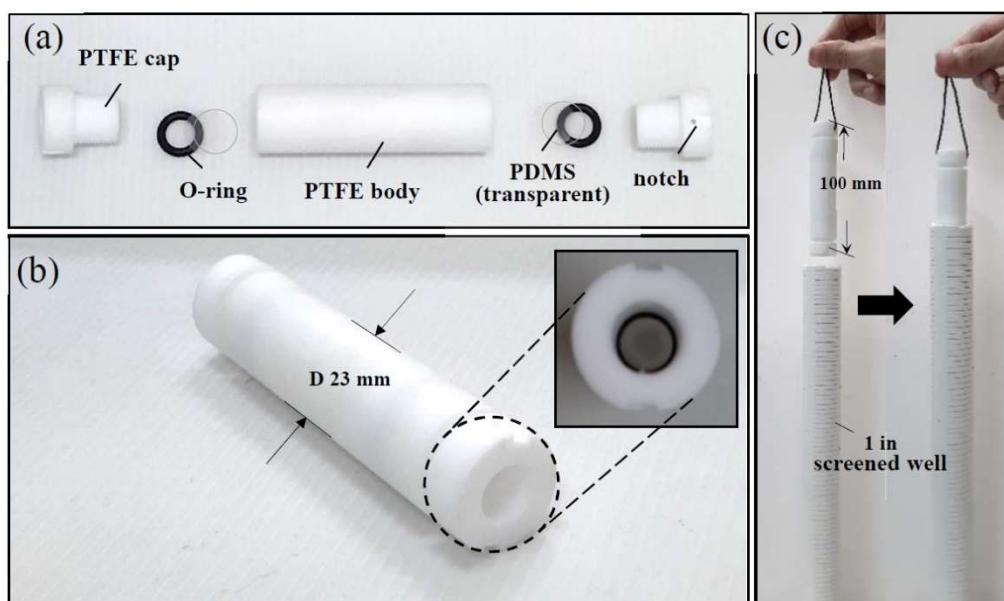


圖 1.1 第一年之被動式採樣器(a)各細部元件、(b)組裝成品及(c)被動式採樣器放置於篩管中示意。

進一步將所開發之被動式採樣器放入具有染劑溶液之反應瓶中進行染劑試驗，其目的是為了觀察反應瓶中染劑溶液是否會透過滲透 PDMS 膜進行傳輸，由實驗結果可觀察到第0天及第7天被動式採樣器中的水溶液皆保持透明澄清。此外，於反應前後分別測量反應瓶及被動式採樣器中水溶液之吸光度，顯示被動式採樣器中之水溶液吸光值皆為 0，且反應瓶中水溶液吸光值保持不變(<10%)。因染劑分子量大，無法滲透 PDMS 膜而進入採樣器中，又採樣器內水



含氣污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

溶液在反應後保持澄清無色，此結果顯示反應瓶中水溶液無其他路徑進入採樣器中(例如滲漏)，僅可透過滲透 PDMS 膜進行傳輸。藉此測試所有製造之採樣器，作為品質控管之依據。

本研究計畫所設計之被動式採樣器內部為體積 5 cm^3 之水溶液，並利用表面積 1.9 cm^2 之 PDMS 間做為與外界之區隔，其水體積與 PDMS 膜表面積之比值為 $2.6 (5\text{ cm}^3/1.9\text{ cm}^2)$ 。被動式多層採樣器(Passive multilayer sampler, MLS) [8] 則是由 150 cm^3 之水量與 28.3 cm^2 之 PDMS 表面積(膜直徑=3 cm)所組成，其體積與膜表面積之比值為 $5.3 (150\text{ cm}^3/28.3\text{ cm}^2)$ 。此外，商用透析採樣器為一帶孔之塑料管構造，其尺寸為長 1 至 1.5 英尺，外徑為 1.45 英寸(厚度約 0.005 英寸)，體積為 324.6 cm^3 (長 1 英尺)。由於商用透析採樣器帶孔之結構，其外部約有 10.4 cm^2 之膜表面積(18 個直徑約為 0.85 cm 之圓形孔)，其體積與膜表面積之比值為 $31.2 (324.6\text{ cm}^3/10.4\text{ cm}^2)$ [9]。根據上述之數值，其一般而言比值越低，則兩相之間的界面表面積發生擴散的情形相對越高。因此基於上述幾種設計之間的水體積與膜表面積之比值比較，可以發現本研究所設計之被動式採樣器其具有相對較大的擴散界面表面積，可有效應用於 TCE 等污染物之擴散移動與平衡。商用聚乙烯被動式採樣袋(Passive diffusion bag, PDB)通常長為 1 英尺，直徑為 1.2 英寸[9]。兩端封閉使用低密度聚乙烯管，其內部體積為 222.4 cm^3 ，界面表面積為 291.9 cm^2 ，比值為 $0.76 (222.4\text{ cm}^3/291.9\text{ cm}^2)$ 。PDB 採樣器的尺寸比大多數 PDMS 透析採樣器具有更大的擴散界面表面積。然而，PDB 採樣器之應用僅限於檢測非極性 VOC，而本研究使用之 PDMS 則具有對 VOC 和無機溶質進行採樣之潛力。

- (2) 被動式採樣器之批次試驗以探討三氯乙烯於氣相及液相狀況下，探討達反應平衡之採樣時間及適用之濃度範圍。

通過上述染劑試驗之測試，確認反應瓶中水溶液僅可透過滲透 PDMS 膜進行傳輸後，接著進行水相 TCE 與採樣器之平衡實驗，找出此採樣器在水相 TCE 中所需之平衡時間，作為實場應用時取回採樣器分析之依據；除此之外，將採樣器放置於不同濃度之 TCE 污染水中，模擬實場可能出現的污染情況，並於達平衡時間後，分析並確認此採樣器可應用的濃度範圍。第一階段將被動式採樣器放置於 3 及 25 mg/L 兩濃度之 TCE 水溶液中，分別於放置不同天後取出被動式採樣器並分析反應瓶中水相 TCE 濃度。其由實驗結過得知採樣器於 3 mg/L 之 TCE 水溶液中，在第 4 天即達平衡；而於 25 mg/L 之 TCE 水溶液中，在第 10 天可達到平衡，顯示濃度愈低所需之平衡時間愈短。綜合此階段試驗得知於此濃度範圍採樣器所需之平衡時間需 > 10 天。第二階段則以 10 天為平衡時間之基準點，然而為確保足夠之平衡反應時間，此第二階段之實驗將採樣器分別放置 10 天及 14 天後再取回予以分析，美國 Beacon Environmental Services Inc. 之被動式採樣



前言

器之建議平衡反應時間亦為14天[10]，並且將被動式採樣器置於濃度為0.05, 3, 25, 40, 50, 100, 150 mg/L 之 TCE 水溶液中觀察其平衡情況。由實驗結果可知本研究開發之被動式採樣器於水相中平衡反應時間須達14天，且此採樣器可適用之 TCE 濃度範圍為0.05~150 mg/L。

接著以氣相 TCE 為目標污染物，模擬未飽和含水層之情況。在氣相 TCE 為 2.6及26 mg/L 之條件下，將採樣器置入並於不同反應平衡時間後，分別取瓶中 TCE 氣體及採樣器中 TCE 水溶液進行分析，兩比值等於亨利常數(0.34@ 20°C)時即達平衡。根據實驗結果得知，因氣相 TCE 濃度愈高，氣體愈容易藉由擴散而較快達成平衡，而兩不同 TCE 濃度組別之氣/液相濃度比例(C_g/C_{aq})皆在第12天達成平衡，分別為0.32及0.36。此外，將不同天數之數據平均後之比例為0.342，接近20°C 下之亨利常數0.34，由此結果可知此採樣器在氣/液相間之傳輸符合亨利定律，可應用於進行氣相污染物之被動式採樣，氣相 TCE 濃度2.6~26 mg/L 範圍，平衡反應時間需>12天。

經氣相與液相實驗結果可得知，TCE 在中低濃度條件下，被動式採樣器之擴散平衡時間為10天；因此，為確保樣品採樣之準確性，第一年計畫建議以14天作為平衡時間之標準。此採樣器所需平衡時間與環檢所標準方法之監測井地下水揮發性有機物被動式擴散採樣袋採樣方法一致；本計畫開發之被動式採樣系統與環檢所標準方法之監測井地下水揮發性有機物被動式擴散採樣袋採樣方法 (NIEA W108.50C) [11]比較如下表1.1所示。

表 1.1 被動式採樣器與環檢所標準方法被動式擴散採樣袋之採樣方法比較。

項目	NIEA W108.50C 被動式採樣袋	土基會補助計畫開發之被動 式採樣器
適用污染物類型	VOCs	VOCs、無機溶質
監測井中採樣區域	飽和含水層	飽和與未飽和含水層
平衡時間	14天	14天
適用井口尺寸	2吋以上	1吋以上
重複使用性	不可重複使用	可重複使用
取樣方式	達平衡時間後，需將採樣袋表面清潔後開蓋或破袋，將採樣袋中之水樣移至採樣瓶。	達平衡時間後，直接蓋上 PTFE 蓋，送至實驗室；分析時直接將分析取樣針穿刺透析膜取出水樣分析。



含氯污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

- (3) 透過砂箱試驗進行三氯乙烯污染物主動式採樣與被動式採樣結果比較，並以三維斷層掃描方式呈現污染物分布。

砂箱模擬試驗中，透過將3D 視覺化呈現被動採樣器與主動採樣器於模擬 TCE 污染之三維砂箱監測所獲得之數據，其被動採樣器與主動採樣器所繪製之 TCE 3D 濃度空間分布圖之圖像差異，推測係因主動式採樣應用於矽砂和砂質土壤介質中，因受採樣幫浦抽氣影響，容易產生氣流干擾而產生錯誤之 TCE 濃度分布推估所致。被動式採樣相較於主動式採樣，其放置於監測位置時，並不會造成該處位置之污染物擾動，因此獲得之數據可較準確用以描繪場址概念模型，應驗被動式採樣可彌補主動式採樣之短處。第一年所開發之被動採樣器似乎相較於主動採樣器為一種更有效且更準確之採樣選擇，特別是用於評估未飽和含水層中之氣相 TCE 污染物。上述第一年之第一至第三項實驗結果亦已完成投稿至國際期刊並刊登，Liang, C.*, Chang, J.-S., Chen, T.-W., Hou, Y. 2021. Passive membrane sampler for assessing VOCs contamination in unsaturated and saturated media. *Journal of Hazardous Materials* 401: 123387, 1-8。

- (4) 為確保開發設計之被動式採樣器能妥善應用於現地，將被動式採樣器於兩選定場址進行現地應用測試，於飽和含水層及未飽和含水層進行監測，確保施作之程序細節建立採樣之標準作業流程(Standard operating procedure, SOP)。針對未飽和含水層以2種採樣方式(開發之被動式採樣器及主動式 VOC 偵測器)進行比較評估；針對飽和含水層以三種不同採集方式(PDB、微洗井採樣(Low-flow sampling, LFS)、開發之被動式採樣器)進行比較評估，以利於進行可能之採樣器設計改良。

本研究開發設計之被動式採樣器其組裝流程如圖1.2所示，其實場應用上之被動式採樣器放置流程操作說明亦如表1.2說明。依被動式採樣器組裝流程組裝採樣器，於現場應用時可將採樣器以尼龍繩固定於不同採樣深度位置，尼龍線下端綁重物，再依表2被動式採樣器標準作業流程緩慢放置採樣器至井中，並固定於井口，利用不同深度之取樣分析以達高解析檢測之目的。待採樣平衡14天後取樣、密封採樣器保存於4°C，送回檢驗實驗室分析。



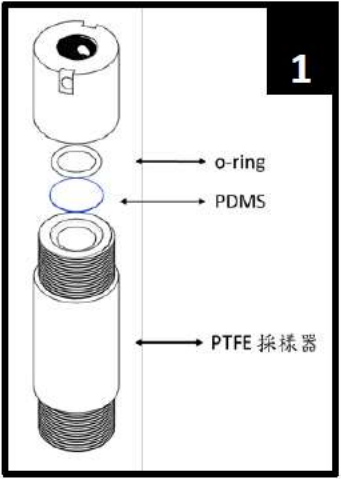
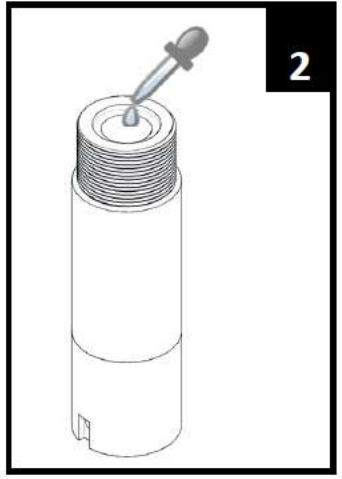
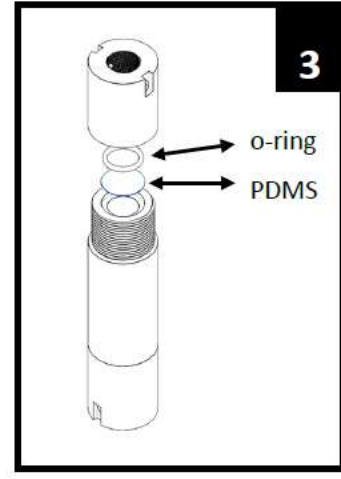
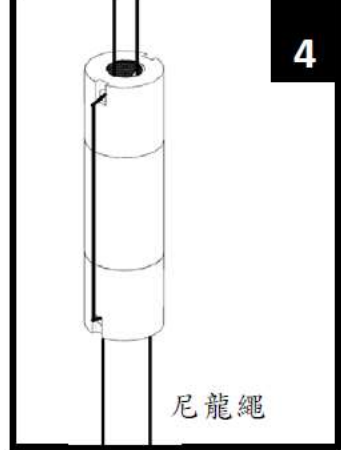
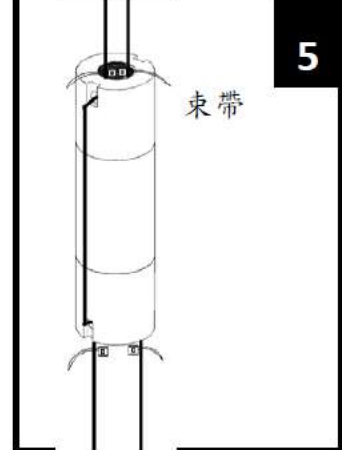
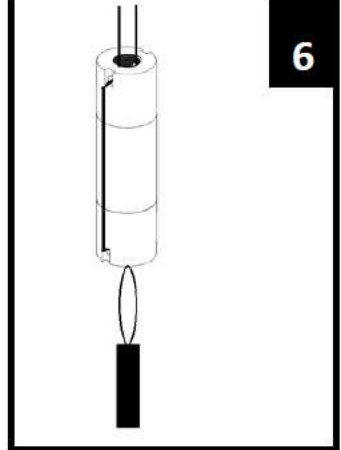
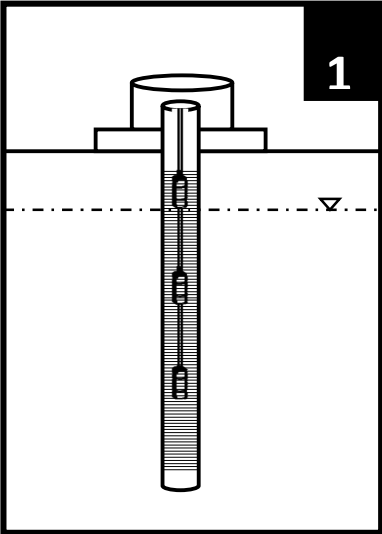
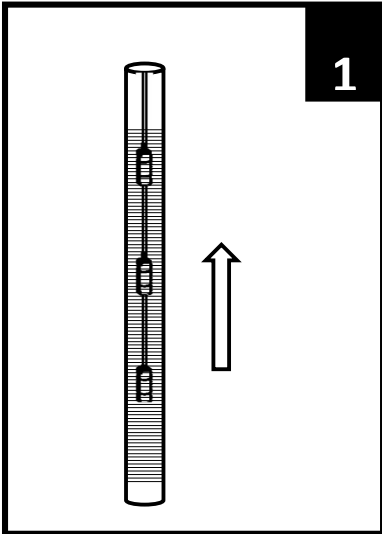
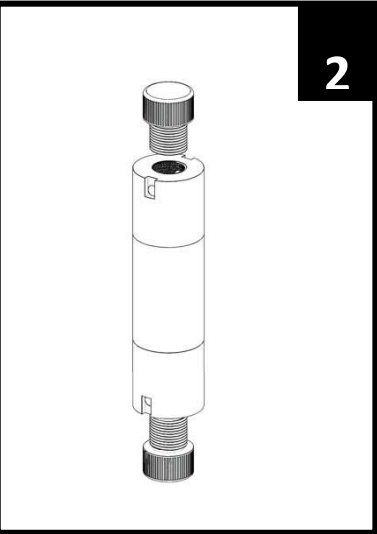
 1 ● 將採樣器之一端依圖中之方向安裝 ● 放置 PDMS 膜 ● 放置 o-ring 至採樣器內的凹槽內 ● 固定上蓋鎖緊。 註: PDMS 膜為耗材, 每次採樣皆須更新。	 2 ● 將步驟 1 之採樣器組裝完成之側朝下。 ● 沿採樣器內壁緩慢加入純水, 至純水液面微凸出凹槽, 填充過程中需確保沒有氣泡。	 3 ● 將裝滿純水之採樣器, 依序放置 PDMS 膜、o-ring 並鎖緊上蓋。 註: 上蓋鎖緊後, 需確認採樣器 PDMS 膜內無氣泡。
 4 ● 將裝滿純水之採樣器以 4 mm 直徑尼龍製之水線串接採樣器。	 5 ● 確認採樣器位置後, 以束帶固定採樣器上下端, 再剪除多餘之束帶。	 6 ● 採樣器下端可用重錘增加配重。
備註： (1) 建議於採樣一週內, 進行被動式採樣器裝填與組裝 (2) 每次採樣前, 兩端皆需更換成新的 PDMS 膜 (3) 建議以尼龍材質之水線與束帶, 串接被動式採樣器(尼龍繩直徑需小於4 mm)。		

圖 1.2 被動式採樣器組裝流程。



含氣污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

表 1.2 被動式採樣器標準作業流程。

被動式採樣器放置流程	被動式採樣器取樣流程	
 1 ● 將採樣器緩慢放置監測井中，放置到所需之深度後，將尼龍繩固定於井口。 ● 平衡 14 天後，即可取出採樣器採樣。 註：可根據需求放置多個深度之採樣器	 1 ● 將採樣器從井中緩慢拉出。	 2 ● 將固定採樣器之尼龍繩剪斷後，立即以 PTFE 蓋將上下兩端密封。

完成上述被動式採樣器之操作使用 SOP 後，第一年研究計畫之初步實場試驗以桃園較低污染濃度場址及彰化較高污染濃度場址(相關場址資訊可參閱第一年之計畫申請書及報告，報告中含有場址土地使用申請書、地方主管機關確核表及縣市政府環保局許可公文)，兩處場址進行現地應用評估，對於低濃度場址之採樣結果，可知被動式採樣器可測得之物質濃度較聚乙烯被動式採樣器、LFS 兩種方法靈敏，可測得其他兩種方法無法測得之污染濃度；此外，可知被動式採樣器所得之濃度亦可能較其他兩種方法所得之濃度為高，其原因可能為被動式採樣器無需開啟採樣器，可避免微量之 VOC 污染物逸散，另對於高濃度場址之採樣結果可知，三種採樣方法所得之數據具較高之相關性，與低濃度污染採樣結果相較 VOC 逸散之影響程度較低。對於未飽和層之氣體採樣，傳統手持式 PID 之採樣所得之數據變異甚大，被動式採樣器之數據較為穩定可做為未飽和層氣體之採樣器。根據本研究第一年初步實場測試試驗證實，本研究開發之被動式採樣器具有追蹤評估 TCE 於未飽和及飽和含水層之污染位置範圍之潛力。



(二) 研究目的

2.1 第二年之研究目的

本研究計畫已完成第一年之開發可同時運用於偵測未飽和含水層氣相污染物及飽和含水層液相污染物之高解析被動式採樣器，並執行氣相及液相之實驗室被動式採樣器適用性之批次試驗、3D 土壤砂箱模擬驗證試驗及初步實場應用模擬。根據第一年之成果，本研究第二年將對第一年所使用之被動式採樣器進行優化，以克服第一年使用上之缺點及提升其應用於實場之適用性，並進一步將優化後之採樣器進行大規模實場測試。第二年實場測試部分由於因應桃園較低污染濃度場址其廠務狀況，因此本研究計畫改以彰化縣北斗鎮一金屬零件加工廠做為較低污染濃度之測試場址。第二年實場測試上選取在不同控制或整治場址，針對較低污染濃度場址(A 場址)及較高污染濃度場址(B 場址)之含氯化合物污染場址(相關場址資訊可參閱計畫申請書，申請書中附件有兩場址土地使用申請書、地方主管機關確核表及縣市政府環保局許可公文)，進行未飽和含水層及飽和含水層採樣比較之現地應用試驗，分別以開發之被動式採樣器、PDB 及 LFS 三種方式對飽和含水層地下水污染物；及以開發之被動式採樣器與手持式 VOCs 偵測器對未對飽和含水層氣相污染物進行採樣、分析並加以比較實際應用之結果。此外，本研究使用之被動式採樣器亦利用單口監測井不同深度之取樣分析搭配不同平面監測井布點以達高解析檢測之目的，所獲得之結果亦進一步藉由 OriginLab 科學繪圖軟體進行分析藉以建立三維濃度斷層攝影解析之 CSM，詳細研究目標陳述如下：

- (1) 根據第一年之成果進行優化高解析被動式採樣器及其應用。
- (2) A 場址(較低污染濃度場址)及 B 場址(較高污染濃度場址)之含氯化合物污染場址現地應用評估。

以公告的受 TCE 污染之土壤及地下水控制/整治場址(低污染濃度 A 場址及高污染濃度 B 場址)，於既有之監測井，搭配適當的採樣頻率(時間間隔)及監測範圍(空間布點)以進行採樣及現地應用調查評估。其中監測範圍以既有之監測井挑選低中高污染濃度各 2~3 口，並搭配以不同深度放置被動式採樣器進行採樣，達到高解析分析之目的。未飽和含水層及飽和含水層採樣比較之現地應用試驗，分別以開發之被動式採樣器、PDB 及 LFS 三種方式對飽和含水層地下水污染物；及以開發之被動式採樣器與手持式 VOCs 偵測器對未對飽和含水層氣相污染物進行採樣、分析並加以比較實際應用之結果。

- (3) 氣相及液相濃度分布斷層攝影(Vapor and Aqueous Phase Tomography, VPT and APT)技術評析。



含氯污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

經由上述使用被動式採樣器以高密度三維空間污染濃度調查，可反映真實地表下污染物特徵，逐步由濃度分布趨勢推估污染物存在位置，達到高解析場址調查之目的；比較經由各種不同之採樣方式所獲得之數據，進一步利用 OriginLab 科學繪圖軟體繪製 3D 分布圖以評估藉此建立 CSM，更有利後續整治工作之進行。最後，將被動式採樣器所獲得之成果進行成本效益評估，探討其作為未來國內標準採樣程序之可行性。

2.2 模場試驗場址資料

本計畫以環保署公告為整治場址(包含受 TCE 及其他含氯污染物之土壤與地下水)共二處，以進行現地被動式採樣應用評估，場址資料則見表 2.1。

本研究於第一年計已進行兩場址之現地初步施作應用評估，完成測試所開發之被動式採樣器之使用程序 SOP，並進一步針對採樣器改良或修正平衡時間與參數，確保高解析場址調查之準確性；第二年進一步於整治/控制場址利用已開發之被動式採樣器，進行適當的採樣頻率(採樣時間間隔)及不同污染監測範圍(空間布點)詳加了解污染物分布、傳輸和宿命；進一步偵查污染與調查污染面積與體積，並建立 CSM。

表 2.1 此計畫擬進行模場試驗之三氯乙烯污染土壤與地下水整治場址。

場址公告 列管狀態	場址名稱	土壤/地下水污染物
整治場址	A 場址	<u>較低濃度污染場址</u>
		100 年公告地下水檢測濃度：三氯乙烯為 17.3 mg/L(超過第二類地下水污染管制標準(0.05 mg/L)，可能污染範圍為該公司營運區範圍。
	B 場址	109 年監測結果(經過整治後)為三氯乙烯濃度約 0.99 mg/L。
		<u>較高濃度污染場址</u>
		104 年公告地下水檢測濃度：三氯乙烯為 3.48 mg/L 超過第二類地下水污染管制標準(0.05 mg/L)及順-1,2-二氯乙烯 1.68 mg/L 超過第二類地下水污染管制標準(0.7 mg/L)。
		107 年監測結果(經過整治後)為三氯乙烯濃度約 19.6 mg/L 及順-1,2-二氯乙烯約 3.12 mg/L。

資料來源：土壤及地下水污染整治網 2021



2.2.1 A 場址背景資料說明

土壤及地下水污染整治網資訊：

A 場址創立於民國 84 年，主要從事金屬表面、五金零件處理，其製程為將五金零件利用有機溶劑進行各種表面加工或脫脂等，目前仍持營運中。此場址依據環保署執行「運作中工廠土壤及地下水污染含氯有機溶劑污染潛勢調查及查證計畫(第 2 期)(甲)」調查結果，地下水檢測濃度：TCE 為 17.3 mg/L(地下水污染管制標準：0.05 mg/L)，超過地下水污染管制標準，可能污染範圍為該公司營運區範圍，圖 2.1 與 2.2 分別為 A 場址之土壤質地特性及三氯乙烯污染分布狀況。

場址特性：

本場址土壤遭受三氯乙烯、鉻、鋅、銅及鎳污染，地下水遭受三氯乙烯污染，其與 A 場址公司之五金零件加工製程具關聯性。重金屬污染源推測為垃圾場鄰近三氧化鉻、鋅泥廢空桶清洗區局部之 RC 地面龜裂破損造成重金屬滲漏至地表下，RC 地面已重新鋪設完成可阻斷重金屬污染。地下環境三氯乙烯污染源推測為環保署監測井 MW9935-05 東側之原三氯乙烯清洗區（現更改為正溴丙烷清洗區），因三氯乙烯發生洩漏並污染地下水，故 A 場址公司於 101 年 10 月將脫脂劑更換為二氯甲烷，但又因二氯甲烷洩漏，故再度於 102 年 7 月將脫脂劑更換為正溴丙烷，且已將滲漏處修復完畢。

由圖 2.1 中顯示 A 場址在地表 8 公尺內地質，多以細砂地質為主(其相對應導電度約為 25 至 50 mS/m)；地表至地表下 1 至 3 公尺不等深度，是以中粗砂為主(其相對應導電度小於 25 mS/m)，偶夾粉黏土質薄夾層；在地表下 6 至 8 公尺，存在一層厚度約為 1 至 2 公尺粉黏土層；由薄膜界面探測器(MIP-EC)測值研判，接續粉黏土層依序為厚度均為 1 公尺之細砂層及粉黏土層，而此黏土層無延伸至場址東側外圍(利用 MIP-EC 測值研判之地層分布，係由地層判釋資料與相對應導電度推估得到，而非實際地質判釋結果)。A 場址分別於 101 年 9 月及 10 月，針對 13 口場址監測井，進行水位量測及流向模擬，顯示本場址 A 場址地下水位介於地表下 2.7 至 1.5 公尺間，約為海平面上 36.06 公尺至 37.16 公尺；而場址性地下水流向為由南向北或南向西北方向流動。

Figure 1 consists of three parts: (a) Cross-sections of soil profiles, (b) Aerial photograph of the site, and (c) Legend for symbols and scale.

(a) Cross-sections of soil profiles: The figure shows three cross-sections of soil profiles. The top section shows profiles S24, S11, S02, S05, S07, and S20. The middle section shows profiles S24, S11, S04, S08, S14, and S27. The bottom section shows profiles S24, S11, S04, S08, S14, and S27. Each section includes a vertical axis for depth (深度, m) and a horizontal axis for elevation (EL).

(b) Aerial photograph of the site: The photograph shows the industrial zone boundary (金順利工業廠區週界) and sampling points (土壤採樣點) S01, S02, S03, S04, S05, S06, S07, S08, S09, S10, S11, S12, S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21, S22, S23, S24, S25, S26, S27, S28, S29, S30, S31, S32, S33, S34, S35, S36, S37, S38, S39, S40, S41, S42, S43, S44, S45, S46, S47, S48, S49, S50, S51, S52, S53, S54, S55, S56, S57, S58, S59, S60, S61, S62, S63, S64, S65, S66, S67, S68, S69, S70, S71, S72, S73, S74, S75, S76, S77, S78, S79, S80, S81, S82, S83, S84, S85, S86, S87, S88, S89, S90, S91, S92, S93, S94, S95, S96, S97, S98, S99, S100. The boundary is marked with a red line.

(c) Legend for symbols and scale: The legend includes symbols for soil types: 礫石 (Gravel), 粉土 (粉砂) (Silt (fine sand)), 黏土 (Clay), 砂質礫石 (Sandy gravel), 粗砂 (Coarse sand), 中砂 (Medium sand), 細砂 (Fine sand), 粉土質砂 (Silty sand), 黏土質粉土 (Clayey silt), and 粉土質黏土 (Silty clay). The scale bar indicates 0, 20, 40, and 80 Meters.

16

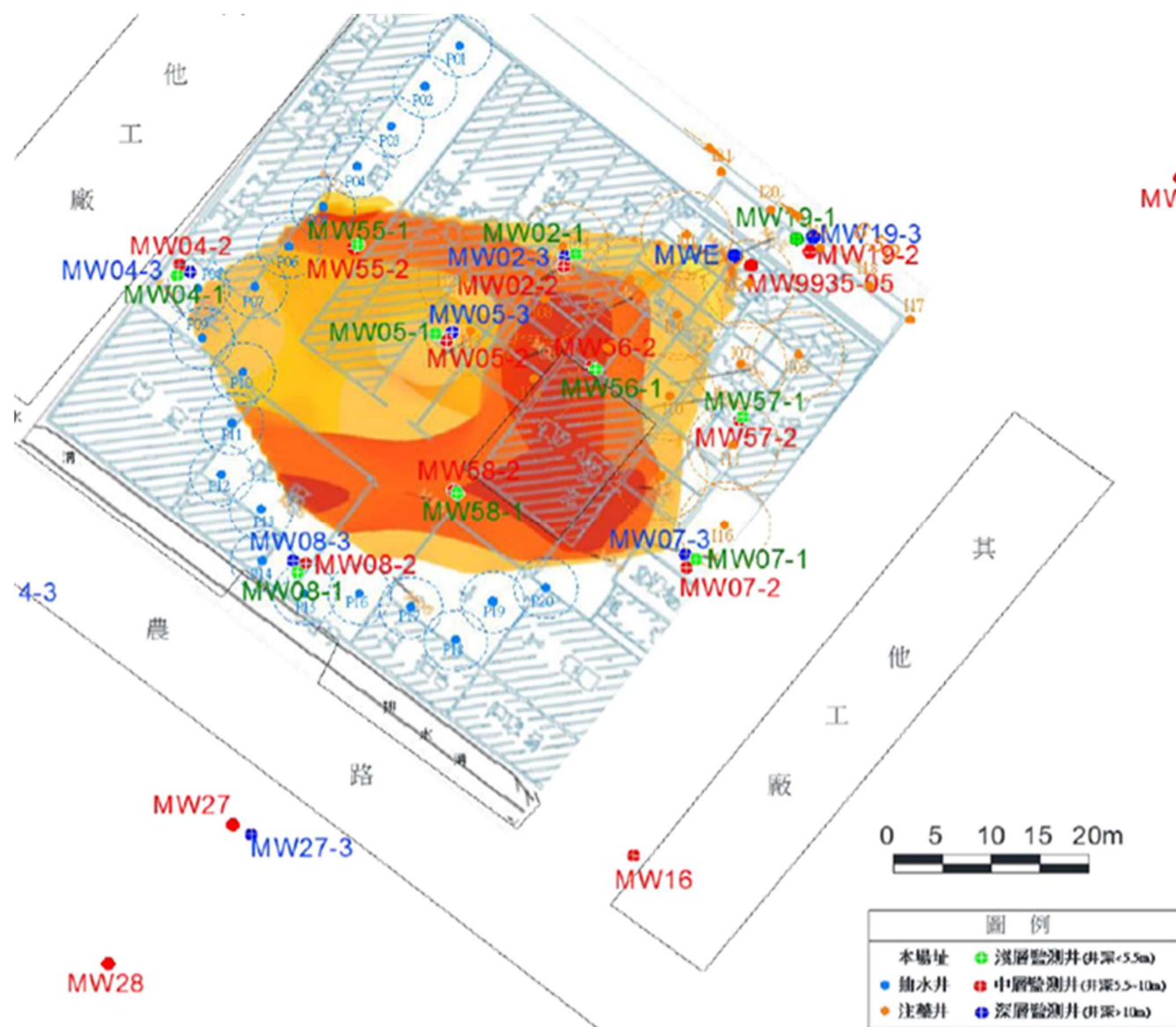


圖 2.2 A 場址之三氯乙烯污染分布狀況。



2.2.2 B 場址背景資料說明

土壤及地下水污染整治網資訊：

B 場址佔地面積約為 650 平方公尺位於鹿港鎮，於民國 81 年 5 月開始營運至今，登記產業類別為金屬製品製造業，主要從事五金零件材料表面清洗以及塗料、塗裝製程，產品以皮帶頭及衛浴五金為主。製程中使用 TCE 作為表面清洗劑，後續再進行塗裝上膜作業。環保署進場執行地下水調查結果，「含氯運作區」：LFS 檢測結果，地下水檢出順-1,2-二氯乙烯(1.68 mg/L)超過管制標準 2.40 倍、TCE (1.11 mg/L)超過管制標準 22.20 倍；「廢棄物暫存區」：LFS 檢測結果，地下水檢出順-1,2-二氯乙烯(1.68 mg/L)超過管制標準 2.40 倍、TCE (3.48 mg/L)超過管制標準 69.60 倍，圖 2.3 及 2.4 為目前 B 場址之土壤質地特性及三氯乙烯污染分布狀況。

場址特性：

B 場址污染物為 TCE，主要用於清洗製程中金屬鑄件品油污，場址清洗作業方式為將須塗裝或烤漆之物件以掛件及輸送帶方式輸送至一封閉式清洗設備中(此設備架高與地面無直接接觸，若有滲漏可直接肉眼觀察到，此外其底部均設置有不銹鋼材質槽體，以防止滲漏至地面)，清洗後再輸送至塗裝區，清洗劑均經加熱蒸餾冷凝後回收再利用。由圖 2.3 中土壤地質取樣紀錄資料，顯示本場址以回填土(0~1 m)、褐色粗砂及粉土(1~2 m)、黃色細砂(2~7 m)為主；彰化縣境內豐枯水期地下水流場變化不大，地下水流向主要是沿八卦山向西北方向流動，流動方向大致與地勢變化雷同，本場址地下水流場易受到鄰近民井抽取地下水之影響。

B 場址運作方式包括有引掛、清洗、烘乾、塗裝及廢棄物暫存區等相關製程作業。廢棄物暫存區則位於本場址之東北區域。本場址使用 TCE 主要用於清洗製程中金屬鑄件品油污，而使用過的 TCE 於設備中需由不織布來過濾雜質後回收再利用，故上述不織布每隔一段時間需清洗，不織布清洗前會先進行晾曬乾燥後，再放置洗衣機中清洗，清洗後廢水直接管排入鎮公所管轄之生活污水排水溝，再匯流至西側灌溉溝渠，此作業區為本場址「廢棄物暫存區」旁，故推測本場址東側地下水污染來源為因不織布清洗後廢水中含有 TCE 入滲至地表下所造成。目前本場址已不再使用 TCE，而更改為溴丙烷。TCE 及 1,2-DCE 為主要之污染物，圖 2.4 呈現目前地下水井及場址周遭民井分布位置及三氯乙烯污染分布狀況，其中地下水 TCE 曾監測到高濃度 20 mg/L，因此該場址適合用以驗證高濃度污染物之採樣分析。

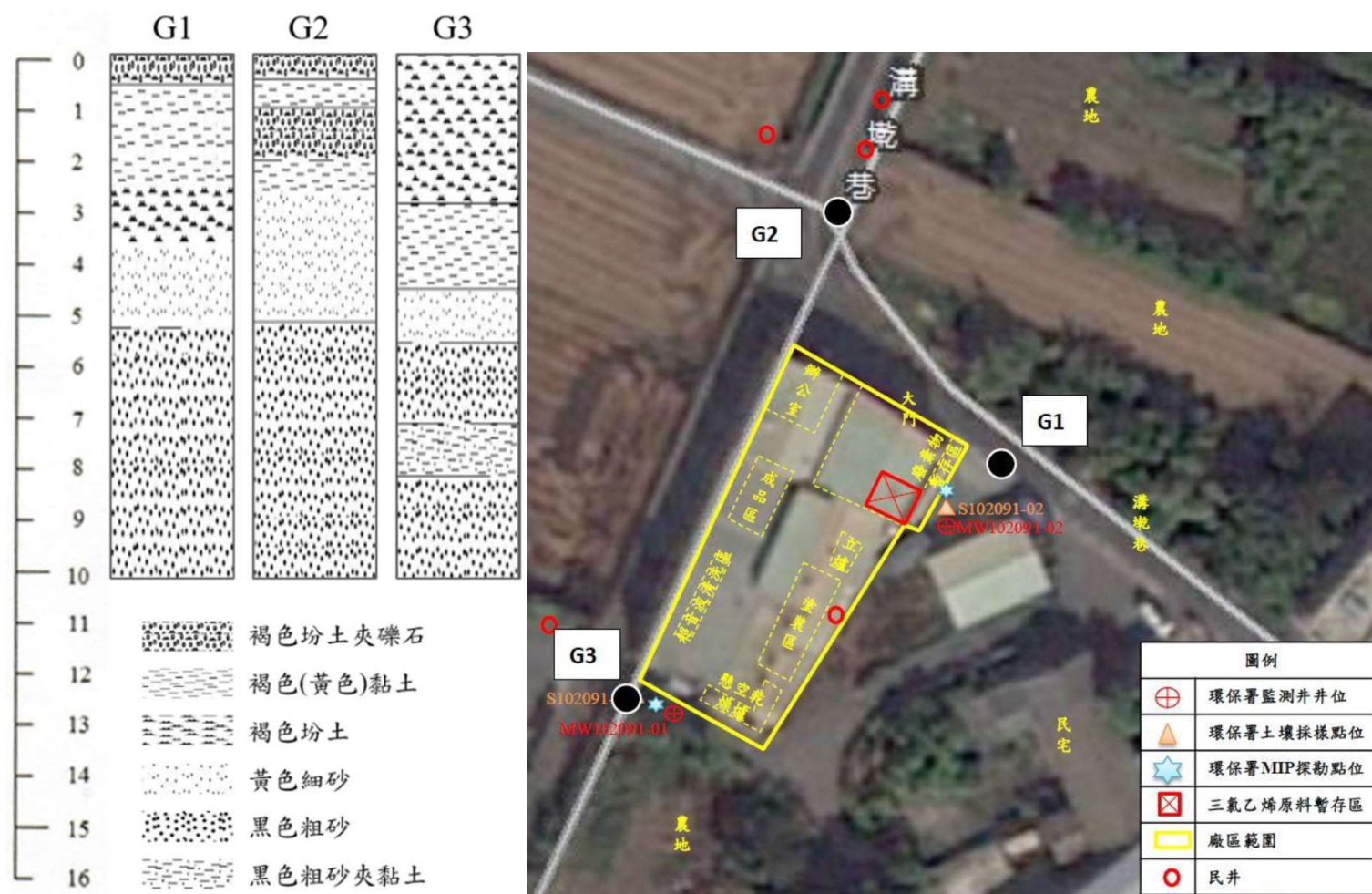


圖 2.3 B 場址之土壤質地特性。



圖 2.4 B 場址之三氯乙烯污染分布狀況。



(三) 文獻探討

為了偵測土壤層中污染物分布，採樣器的選擇具有其重要性。每種被動式採樣器的材料、組成及應用上大不相同，大致上可分為於氣相中採樣及於水相中採樣兩大項。因此藉由參考以下可應用於未飽和含水層且已商業化之被動式採樣器的操作方法作為本實驗採樣器材開發的基礎。

Gore-Sorber® Passive Sampler 可安裝於約 0.5 in 直徑的孔洞中。操作上先利用滑錘上配有的鑽頭於土壤層中鑽孔，開孔後達特定深度，將活性碳吸附劑接於鐵氟龍繩上並放入孔洞，並用軟木塞塞住孔洞密封，再標記樣本位置以供檢索取回。取回時將鐵氟龍繩拉起後，將活性碳收集於容器中以待分析。BEACON sampler (BEACON BeSure Soil Gas Sampler™) 裝置是先於土壤層中準備約直徑 1 in 的鑽孔中，在孔中放置環狀的金屬管，再放入 7 ml 採樣瓶，於瓶身外綁金屬線並連接至地表上，以便取回樣本。其中採樣瓶裝入疏水性吸附劑並蓋上具有孔隙的採氣蓋後倒置，使氣體能穿過採氣蓋被吸附劑吸收，最後在金屬管蓋上鋁蓋，再使用部分土壤回填，即設置完成[12, 13]。

被動式多層採樣器(Passive Multilayer Sampler, MLS)可在監測井中設置數個採樣透析單元裝置，能跨越飽和及未飽和含水層，其裝置與設置方式如圖 3.1 所示[14]。每個採樣透析單元中設有一橫向倒置的透析單元圓柱體裝置(dialysis cell)，內含 20 mL 蒸餾水，圓柱體兩側皆有一層半透膜包覆，具有讓環境中的 VOCs 分子通過，水分子則無法滲透，達到與外界有機污染物質交換的能力；而每個單元皆為獨立裝置。將透析單元裝置與不鏽鋼管連接置入開篩井中之目標深度，待污染物濃度平衡後取回，可直接取出圓柱體中之液體上機分析污染物成分[8]，並將水樣中分析濃度藉由亨利常數換算

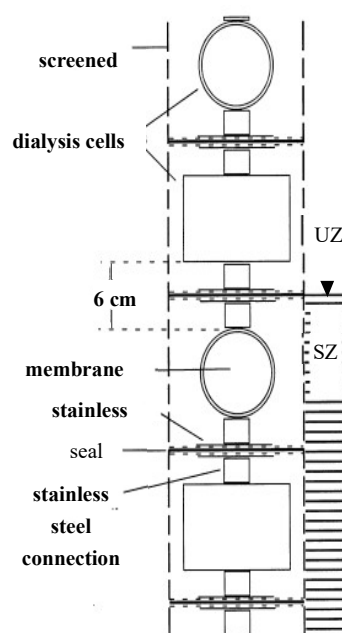


圖 3.1 多層被動式採樣器。

回氣相中之污染物濃度，即可得知氣相污染物之分布；在飽和含水層之採樣，此採樣器達平衡時，內部水體之污染物濃度即會與外界水體濃度相當，藉以獲得地下水體污染物之分布狀況。然而此裝置尚在研究階段，仍有許多待克服之技術問題，例如量產商業化之成本或使用方便性。



含氣污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

PDB 為物質利用薄膜擴散平衡方式進行採樣之被動式採樣器[15]，最初於 1990 年代研發，主要目的即為針對地下水採樣所設計。PDB 之原型為源自聚乙烯蒸汽擴散採樣器，此採樣器主要是用於確定淺層地下水中 VOC 排放至溪流中的位置。操作之原理為將瓶口帶有低密度聚乙烯膜(Low-density polyethylene membrane, LDPE)的玻璃小瓶填充去離子水，接著安裝於井中，接著地下水中的 VOC 物質可與聚乙烯膜內的水進行平衡反應。PDB 自開發以來已被廣泛地與低流量地下水採樣等技術進行比較測試，擁有許多採樣方式比較之紀錄與文獻可供參考，因此現今已成為地下水 VOC 被動式檢測技術中最廣為使用之技術。現今的商業化 PDB (如圖 3.2 所示)為一次性使用商品，可放置於井中而不受生物降解之影響，因此可以執行長時間之監測採樣。PDB 可適用於大多數的 VOC、部分 SVOC(萘)以及些許溶解性碳氫化合物(甲烷、乙烷及乙烯)之採樣，但幾種可溶性極性 VOC (丙酮等)，則需要花費較多的時間才能通過 LDPE 進行膜擴散，因此較不建議使用之。



圖 3.2 商用聚乙烯被動式採樣袋。

AGI (Amplified Geochemical Imaging) Sample Module® (如圖 3.3 所示)，前身為 GORE-SORBER® Module，是一種吸附型的被動採樣器。AGI 採樣器是在 2000 年所開發，目的是用於對土壤氣體、樹木材質及地下水中的有機化合物進行採樣[15]。該裝置依靠擴散和吸附兩種機制將欲分析之物質吸附於採樣器中的樹脂。在預定的採樣時間期滿後，將採樣器自井中回收，並直接送到 AGI



圖 3.3 AGI Sample Module®。

特地實驗室進行分析。分析過程將採樣器吸附收集之樣品於實驗室中藉由萃取與脫附後進行測量，並計算部署期間之質量通量或吸收之有機化合物總質量。有機物濃度之計算使用製造商開發的近似計算法，或者可於部署期間使用另一種採樣方法收集的現場樣品進行比較。AGI Sample Module 用於檢測 VOC 及 SVOC 等物質已有許多數據證實有效，包括鹵化溶劑、脂肪烴和芳香烴、醚、醇、酮、多環芳香烴、硝基芳香炸藥及其分解產物、殺蟲劑、除草劑和多氯聯苯。然而，AGI Sample Module 具有一些使用上之限制，包括其無法對無機成分物質進行採樣，並且分析之結果為



通量概念而不是直觀之濃度結果，因此需要進行額外之試驗以將通量結果與地下水中的有機化合物濃度連結，或者必須使用開發商提供之近似法計算其濃度。此外，AGI Sample Module 僅來自一個供應廠商，因此施作成本固定且相對較高，樣品只能由供應廠商認可之特定實驗室進行分析。

被動式採樣方法中其中一種採樣器可藉由透析原理進行被動式採樣，而半透膜扮演重要之角色，半透膜顧名思義為能夠使物質穿透之薄膜。聚二甲基矽氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS)，能在環境存在濃度梯度之狀況下，使污染物穿透薄膜，直到達成內外平衡。除此之外，其有高疏水性，且不易吸附污染物，因此常作為被動式採樣器之薄膜使用[4-7]。除上述提及之採樣器以外，另有其他不同形式之被動式採樣器被應用於受氯化有機溶劑污染之場址，如下所列舉，而本研究則參考上述之採樣器進行設計。半透膜接口探測器 (Membrane Interface Probe, MIP)[16]，為美國 Geoprobe 公司研發的產品，此採樣器利用外部加熱器將環境溫度提升至 120°C，使周遭之 VOC 汽化後，與採樣器內部產生極大之濃度梯度，並藉由中端之半透模進行傳輸，以達到採樣的目的。被動式通量採樣器 (Passive Flux Meter, PFM) [17]，則應用於飽和含水層中，利用吸附劑吸附地下水中污染物，再進行萃取所得到之質量及流經地下水之水體體積比即為所求之污染物濃度。井間介入性示蹤劑測試 (Partitioning Interwell Tracer Tests, PITT) [18-20]，於土壤中加入介入性及非介入性示蹤劑，當非介入性示蹤劑接觸 NAPL 時，不會與之反應；反之，介入性示蹤劑則會溶解於 NAPL 中，使其濃度降低，而造成介入性示蹤劑之流動相對於非介入性示蹤劑產生明顯之滯後現象，再藉由數學模式計算污染物濃度。

傳統被動式採樣仍有多種限制，例如偵測空間分布不佳或平衡時間過長，導致濃度誤差過大等問題[21]，氣相或液相斷層攝影 (Vapor or Aqueous Phase Tomography, VPT or APT) 技術評析[22, 23]，可輔助應用於解析被動式採樣所得之數據，加以進行高解析場址污染調查。Mainhagu et al. 曾利用在監測井未飽和含水層開篩區間，於不同深度放置活性炭吸附被動式採樣器，如圖 3.3 所示，以抽氣方式產生負壓引導井中氣體流動，透過活性炭吸附之氣相污染物經萃取後可得知其質量[24, 25]，加上控制抽氣流量可得通過活性炭之氣體體積，兩者相除後，即得每個深度之氣體濃度。早期軟體產業不發達加上當時無多深度採樣之概念，大多僅以二維污染物濃度分布圖作為判斷污染源之標準，但二維污染物濃度分布圖僅可傳達單層污染物濃度之訊息，於應用上受限甚多，因污染物傳輸方式複雜，單憑其分析污染物位置，容易造成判斷錯誤；反觀現今之進步，三維空間之濃度分布已廣為盛行，因此破除二維地圖之限制，改以三維場址概念模型 (Conceptual Site Model, CSM) 作為有力之污染狀態判斷依據[26-29]。因此，氣相斷層攝影於同一時間內獲得多處深度之污染物濃度，並對照各監測井監測地點相對位置與深度一併匯入 3D 繪圖軟體後，利用線性插值的方法將濃度的分布繪出如圖 3.5 之 VPT 圖形呈現方式[23]，由圖中可清楚觀察到



含氯污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

污染物之濃度及其分布狀況，能降低誤判濃度分布之評估，且直接判斷出污染源位置[23]。因此，經由高密度三維空間污染濃度調查，可反映真實地表下污染物特徵，逐步由濃度分布趨勢推估污染物存在位置，達到高解析場址調查之目的；藉此建立明確之 CSM，更有利後續整治工作之進行。

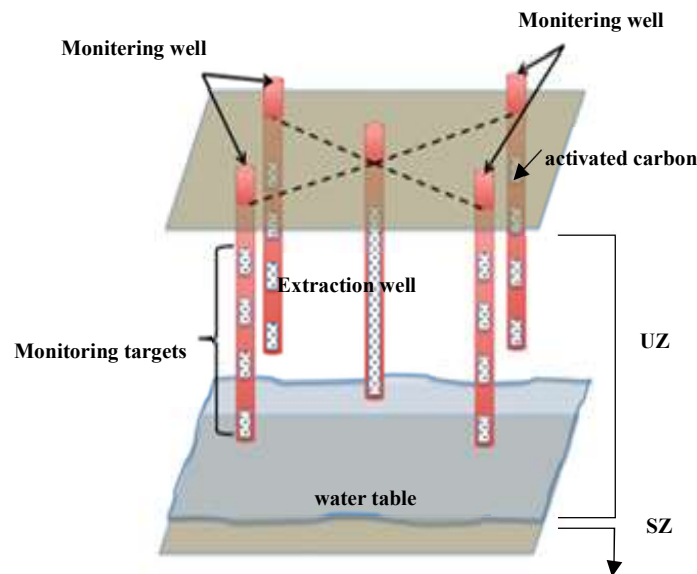


圖 3.4 VPT 現地調查採樣設置範例。

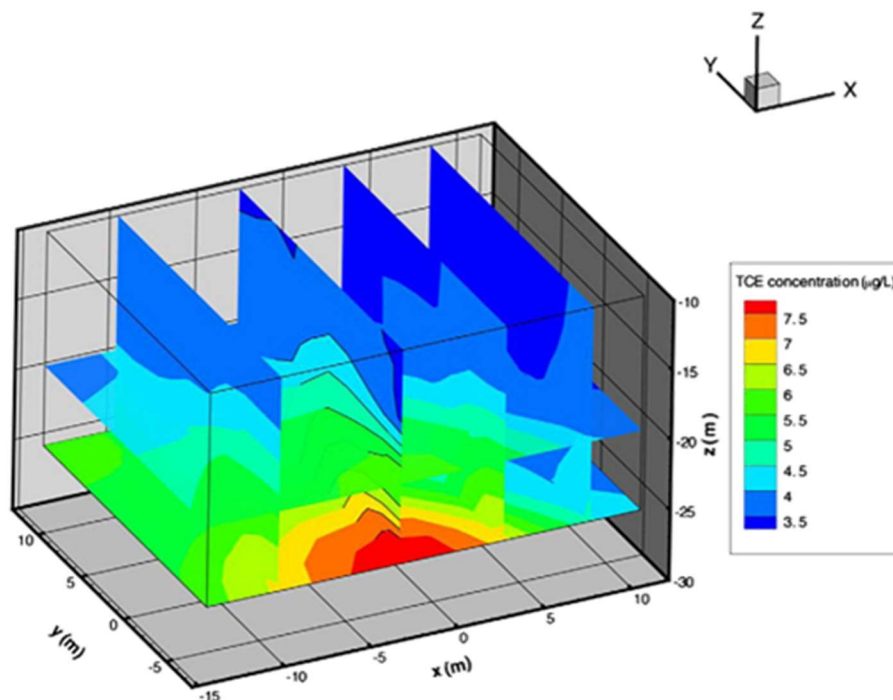


圖 3.5 VPT 三維濃度斷層攝影解析示意圖。



(四) 研究方法與過程(含工作進度甘特圖)

第二年之計畫試驗包含三項目標，實驗架構如下圖 4.1 流程所示，另詳述執行方式如後續說明。

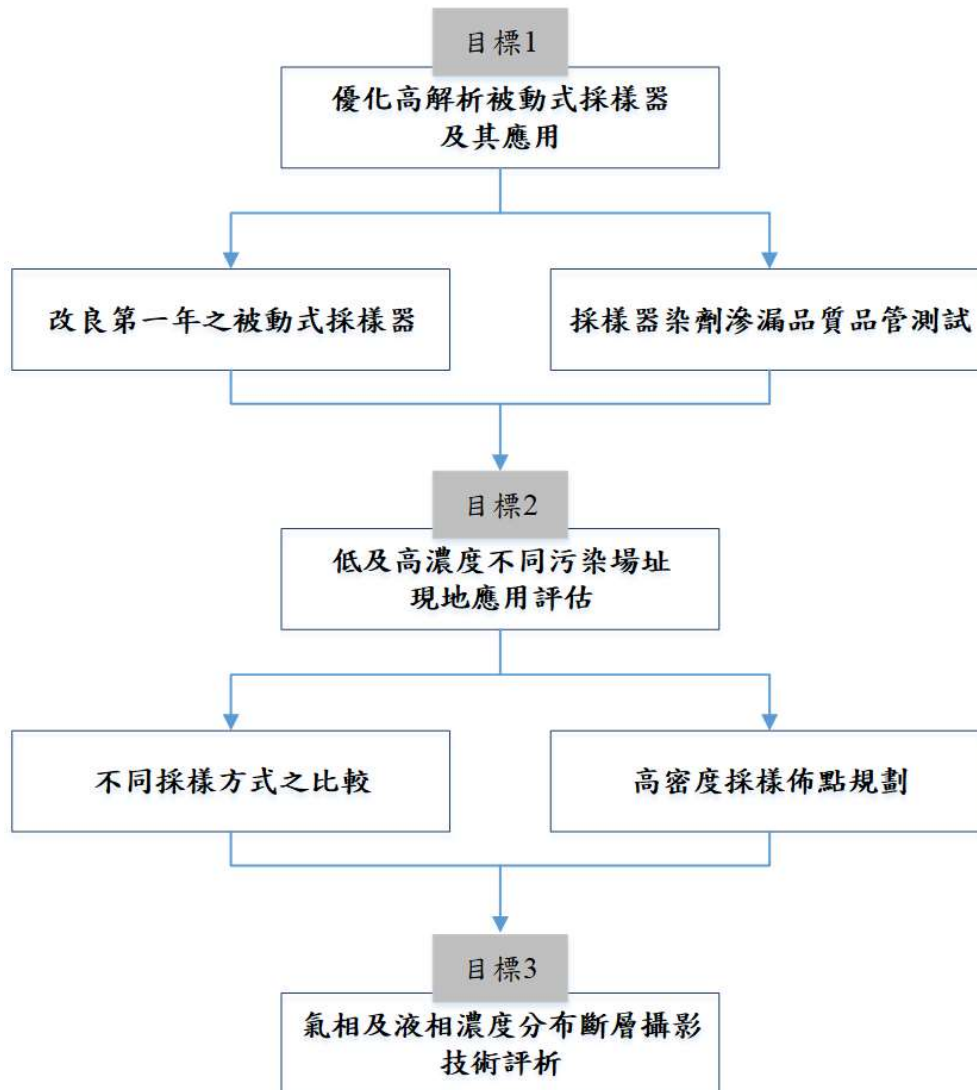


圖 4.1 第二年研究目標之流程規劃。



含氣污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

4.1 優化高解析被動式採樣器及其應用

經由第一年實驗室及現地試驗之使用及所獲得之數據分析後，將針對採樣器之使用進行檢視，考量修改採樣器優化之必要性，包含下列項目：

- (1) 改良第一年之1吋採樣器(如圖4.2所示)，第一年使用之被動式採樣器經過測試後發現其使用上有部分缺點可再予以改進，其改進項目如圖4.2中標註所示。各標註說明如下：(1)放置PDMS膜之位置於採樣器螺紋內部，因位置過深導致PDMS膜擺放不易；(2)第一年之被動式採樣器水線串接孔較小，執行串接作業較不方便；(3)固定PDMS膜之螺旋蓋設計過長，且固定方式為將螺旋蓋旋入壓住O-ring及PDMS，此一方式推測較易導致內部液體洩漏或裝放PDMS位置偏移；(4)封口用之螺旋蓋之螺紋設計過長，導致現場使用完畢不易迅速將被動式採樣器封蓋保存。除了修正第一年之採樣器於使用上之不便外，並考慮前述所提及之水體積與膜表面積之比值因子重要性，以及增加可分析之樣本體積，進一步設計2吋採樣器用以後續之實驗與實場試驗。
- (2) 評估其重複使用後之採樣器完整性，探討採樣器於監測井內使用其間造成之雜質外部累積影響，並將使用過之採樣器再次進行第一年之染劑滲漏品質品管測試。
- (3) 長時間使用後對於操作之方便性檢討，例如採樣器結構組裝(螺紋設計等)、水線串聯、吊掛、放置深度、回收採樣器、保存等操作程序。

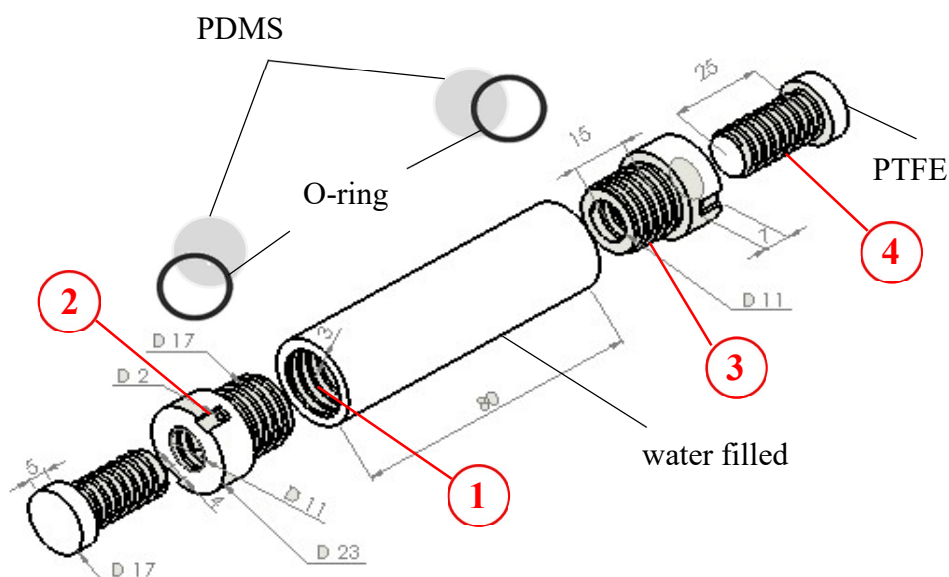


圖 4.2 第一年之被動式採樣器設計規格。



4.2 低及高濃度不同污染場址現地應用評估

本研究之第二年實場試驗場址為已公告受 TCE 污染之土壤及地下水控制/整治場址(低污染濃度 A 場址及高污染濃度 B 場址)，並於既有之監測井，搭配適當的採樣頻率(時間間隔)及監測範圍(空間布點)以進行採樣現地應用調查評估。其中監測範圍以既有之監測井挑選不同污染濃度各 2~3 口，並搭配以不同深度放置被動式採樣器進行採樣，達到場址高解析分析之目的。於未飽和含水層及飽和含水層採樣比較之現地應用試驗中，本研究分別以開發之被動式採樣器、PDB 及 LFS 三種方式對飽和含水層地下水污染物；及以開發之被動式採樣器與手持式 VOCs 偵測器對未對飽和含水層氣相污染物進行採樣、分析並加以比較實際應用之結果。

A 場址

A 場址既有標準監測井如圖 4.3 所示共計有 74 口，地下水監測井基本資料如表 4.1，根據上述之圖 2.1 之 A 場址三氯乙烯污染來源與污染物分析數值分布及 TCE 濃度分布推估，其顯示 A 場址高濃度污染區域坐落於監測井 MW56 群井及 MW61 等，中濃度污染區域則位在 MW59 與 MW72 等，低濃度污染區域則是 MW60 與 MW64 等；然而該場址已整治多年，許多設立之監測井已許久未用，加以其過去採用之整治工法多為生物整治法，設立較早之監測井(MW58 群井之前設立之監測井)可能有生物膜堆積會堵塞之情形，因此 MW59 之後近三年內設立之全開篩監測井較符合本研究之需求。此外，實場操作之監測井位仍需配合現場狀況而定，必要時須予以調整，因此在經過初步場勘後，第二年度之實場試驗布點針對 MW59、60、61、64 及 72 之監測井進行試驗，其挑選之五口監測井呈十字分布狀，有利於進一步執行目標 3 之氣相及液相濃度分布斷層攝影技術評析。

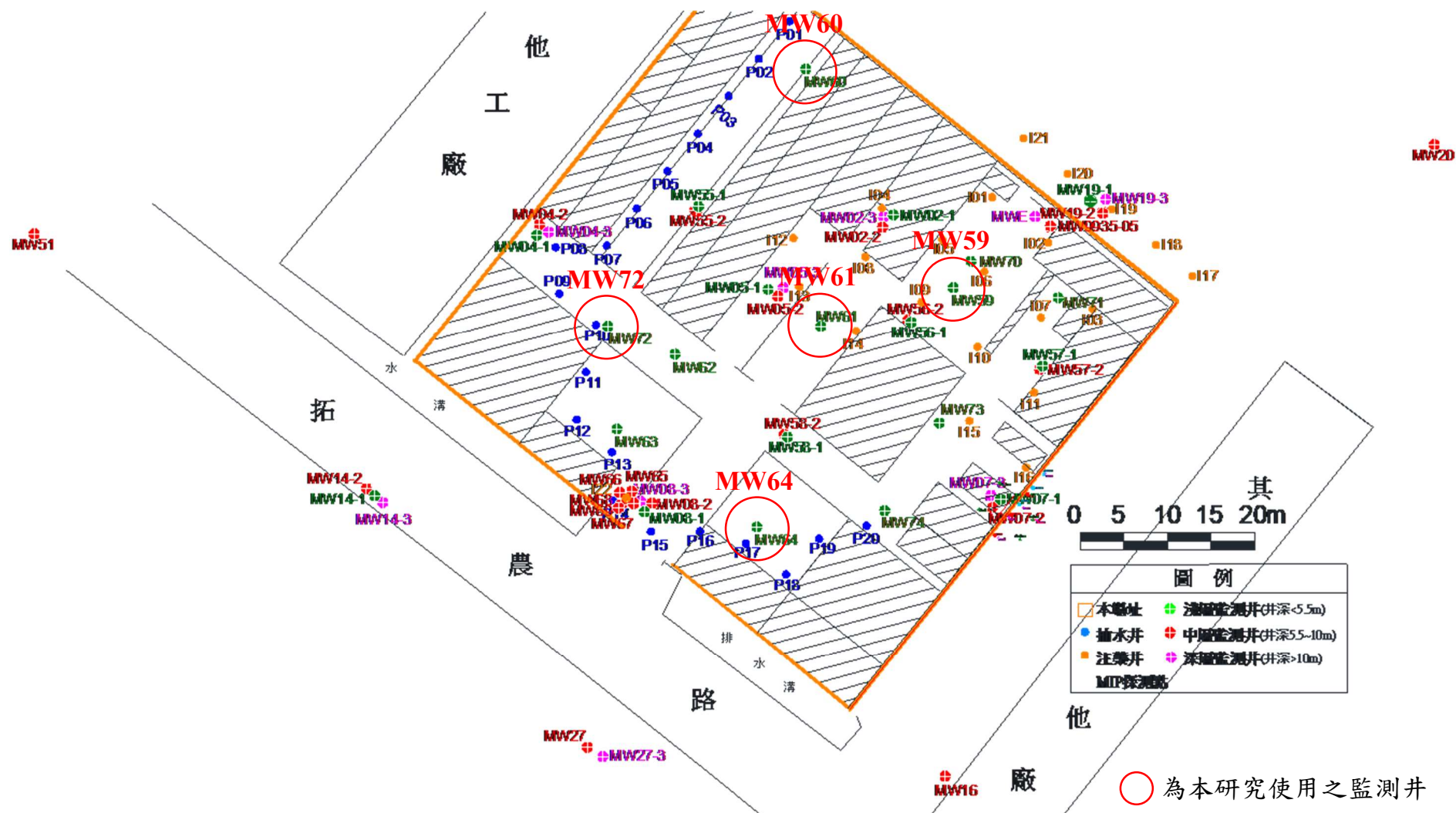


圖 4.3 A 場址監測井分布相關位置。



表 4.1 A 場址地下水監測井基本資料。

監測井編號	深度 (公尺)	開篩位置 (公尺)	井管尺寸 (吋)	座標(TWD97 二度分帶)	
				X	Y
MW9935-05	9	3.0~9.0	2	204861	2639834
MW-E	13.4	11.9~13.4	2	204859	2639835
MW02-1	4.5	3.0~4.5	2	204843	2639835
MW02-2	7.5	6.0~7.5	2	204842	2639834
MW02-3	13.5	12.0~13.5	2	204842	2639835
MW04-1	4.5	3.0~4.5	2	204802	2639833
MW04-2	8.0	6.5~8.0	2	204802	2639834
MW04-3	13.5	12.0~13.5	2	204803	2639833
MW05-1	4.5	3.0~4.5	2	204829	2639827
MW05-2	9.0	7.5~9.0	2	204830	2639826
MW05-3	13.5	12.0~13.5	2	204830	2639827
MW07-1	4.5	3~4.5	2	204855	2639803
MW07-2	7.0	5.5~7.0	2	204854	2639802
MW07-3	13.5	12.0~13.5	2	204854	2639803
MW08-1	5.4	4.0~5.4	2	204814	2639801
MW08-2	7.9	6.4~7.9	2	204815	2639802
MW08-3	13.4	11.2~13.4	2	204814	2639802
MW11	7.7	1.7~7.7	2	204808	2639893
MW11-3	13.5	12.0~13.5	2	204806	2639892
MW14-1	5.0	3.5~5.0	2	204783	2639803
MW14-2	7.3	5.8~7.3	2	204782	2639804
MW14-3	13.5	12.0~13.5	2	204784	2639802
MW16	8.4	2.4~8.4	2	204849	2639771
MW19-1	5.2	3.7~5.2	2	204866	2639837
MW19-2	8.5	7.0~8.5	2	204867	2639835



含氣污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

MW19-3	13.5	12.0~13.5	2	204867	2639837
MW20	9.1	3.1~9.1	2	204905	2639843
MW21	8.5	2.5~8.5	2	204874	2639930
MW21-3	14.0	12.5~14.0	2	204873	2639930
MW23	8.0	2.0~8.0	2	204732	2639947
MW24	8.3	2.3~8.3	2	204779	2639905
MW24-3	13.9	12.4~13.9	2	204781	2639904
MW27	8.6	2.6~8.6	2	204808	2639774
MW27-3	13.9	12.4~13.9	2	204810	2639773
MW28	8.0	2.0~8.0	2	204795	2639759
MW35	8.0	2.0~8.0	2	204575	2640054
MW38	8.0	2.0~8.0	2	204621	2639726
MW40	8.0	2.0~8.0	2	204742	2640034
MW43	8.0	2.0~8.0	2	203813	2640263
MW45	8.0	2.0~8.0	2	204302	2640220
MW46	8.0	2.0~8.0	2	204272	2640160
MW47	8.0	2.0~8.0	2	204290	2640107
MW48	8.0	2.0~8.0	2	204479	2640059
MW49	8.0	2.0~8.0	2	204152	2639966
MW50	8.0	2.0~8.0	2	204908	2639997
MW51	8.0	2.0~8.0	2	204744	2639833
MW52	8.0	2.0~8.0	2	204879	2639744
MW53	8.0	2.0~8.0	2	204372	2639684
MW54	8.0	2.0~8.0	2	204511	2639674
MW55-1	3.9	2.4~3.9	2	204821	2639836
MW55-2	8.1	6.6~8.1	2	204820	2639836
MW56-1	4.0	2.5~4.0	2	204845	2639823
MW56-2	7.9	6.4~7.9	2	204845	2639823



研究方法與過程

MW57-1	4.0	2.5~4.0	2	204860	2639818
MW57-2	8.1	6.6~8.1	2	204860	2639817
MW58-1	4.0	2.5~4.0	2	204831	2639810
MW58-2	8.1	6.6~8.1	2	204830	2639810
MW59	8.0	0.0~8.0	2	204850	2639827
MW60	8.0	0.0~8.0	2	204833	2639852
MW61	8.0	0.0~8.0	2	204835	2639822
MW62	8.0	0.0~8.0	2	204818	2639819.
MW63	8.0	0.0~8.0	2	204811	2639811
MW64	8.0	0.0~8.0	2	240827	2639799
MW65	7.0	0.0~7.0	2	204813	2639803
MW66	7.0	0.0~7.0	2	204812	2639803
MW67	7.0	0.0~7.0	2	204813	2639802
MW68	7.0	0.0~7.0	2	204812	2639802
MW69	7.0	0.0~7.0	2	204811	2639802
MW70	8.0	0.0~8.0	2	204841	2639832
MW71	8.0	0.0~8.0	2	204862	2639826
MW72	8.0	0.0~8.0	2	204810	2639822
MW73	8.0	0.0~8.0	2	204848	2639811
MW74	8.0	0.0~8.0	2	204842	2639801

MW59、60、61、64 及 72 為本研究計畫進行測試之監測井號。



含氯污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

B 場址

B 場址既有標準監測井如圖 4.4 所示共有 11 口，地下水監測井基本資料如表 4.2，另外廠區外亦有其他民井可供監測，根據上述圖 2.2 之 B 場址三氯乙烯濃度污染分布及三氯乙烯等污染物分析數值分布，其顯示 B 場址高濃度污染區域坐落於監測井 SW09 及 SW08，中濃度污染區域則位在 SW06 與 SW07，低濃度污染區域則是 SW03 與 SW04。然而，經過現場勘查之後，發現 SW09 位在 B 場址工廠作業核心區域，考量操作上會影響該廠之廠務運作，且 SW06 位在馬路口中央具有安全上之危害，因此第二年度之實場試驗布點針對此 SW03、04、07 及 08 之監測井進行試驗。



圖 4.4 B 場址監測井分布相關位置。



表 4.2 B 場址地下水監測井基本資料。

監測井編號	深度 (公尺)	開篩位置 (公尺)	井管尺寸 (吋)	座標(TWD97 二度分帶)	
				X	Y
N00426	7.2	1.7~7.2	2	197236	2663744
N00427	7.2	1.7~7.2	2	197246	2663766
SW01	7.632	6.0~7.5	2	197123	2663799
SW02	7.731	6.0~7.5	2	n.a.	n.a.
SW03	6.143	4.5~6.0	2	197224	2663748
SW04	6.125	4.5~6.0	2	197255	2663759
SW05	7.657	6.0~7.5	2	n.a.	n.a.
SW06	6.215	4.5~6.0	2	197255	2663759
SW07	6.200	4.5~6.0	2	197244	2663773
SW08	6.185	4.5~6.0	2	197227	2663772
SW09	9.636	8.5~9.5	2	n.a.	n.a.

SW03、04、07 及 08 為本研究計畫進行測試之井號；n.a.: not available.



含氯污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

A 場址及 B 場址採樣規劃

採樣頻率(時間間隔)：預計針對各場址之枯豐水期，每間隔 2~3 個月執行一次 A 場址及 B 場址檢測分析，共計執行三次；用以後續建立 CSM 隨時間變化之濃度分布結果。

監測範圍(空間布點)：監測範圍為挑選各場址之低中高污染濃度區域數口監測井進行，第一次採樣中未飽和含水層置放一個被動式採樣器及使用手持式 VOCs 偵測器以鐵氟龍管深入至定點抽區採樣；飽和含水層則以地下水位面下預計置放 2~3 個被動式採樣器，每口井進行多深度採樣，井位同時置入 PDB 及以 LFS 做為交互比較，如圖 4.5 所示。第二次及第三之採樣則僅放置被動式採樣器，且每口監測井以固定之間距至少置入 5~8 個，藉由本研究所開發之被動式採樣器於每口監測井不同深度放置數個採樣器，以達單井高解析之採樣分析目的，用以後續建立 CSM。

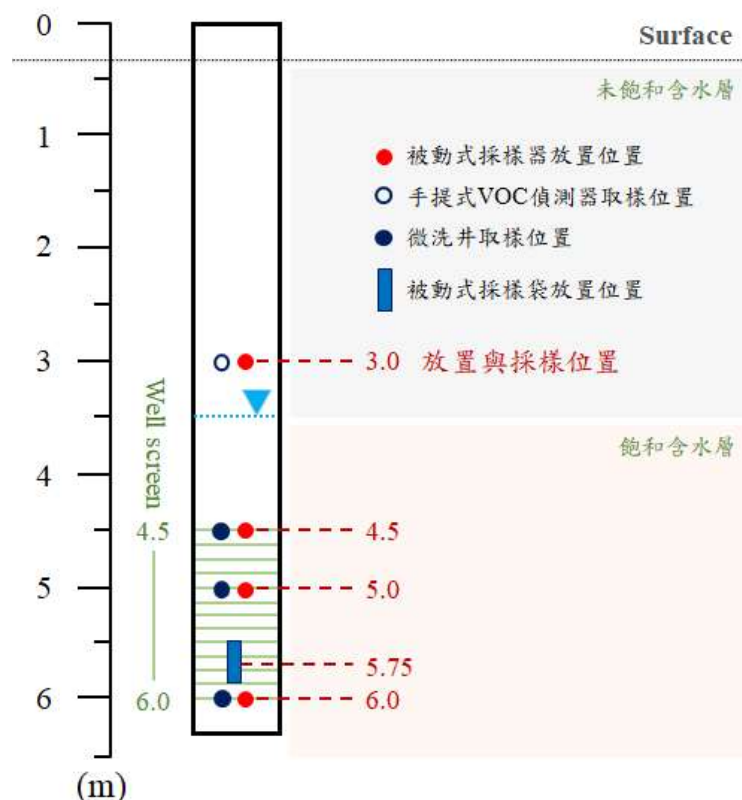


圖 4.5 監測井中飽和及未飽和含水層之不同採樣方法採樣位置配置規劃示意圖。
(方法 1 手提式 VOC 偵測器、方法 2 LFS、方法 3 PDB 及方法 4 被動式採樣器。)



4.3 氣相及液相濃度分布斷層攝影技術評析

經由上述 4.2 節低及高濃度不同污染場址現地應用評估中第二階段使用被動式採樣器於多口監測井以高密度方式佈署，進而進行三維空間污染濃度調查，可反映真實地表下污染物特徵，逐步由濃度分布趨勢推估污染物存在位置，達到高解析場址調查之目的。藉由場址中所佈署之高密度被動式採樣器所獲得之數據，進一步利用 OriginLab 科學繪圖軟體繪製 3D 分布圖以評估藉此建立 CSM，以了解場址中污染物詳細分布狀況。最後，將被動式採樣器所獲得之成果進行成本效益評估，探討其作為未來國內標準採樣程序之可行性。

4.4 分析方法

染劑試驗中，食用藍色一號水溶液之吸光度測定是利用紫外光/可見光分光光譜儀在 630 nm 的波長下進行吸光值量測而得，此實驗為確認反應瓶及被動式採樣器中個別水溶液之吸光度是否有改變。

主動式採樣分析以手提式 VOCs 偵測器—MiniRAE 3000 (圖 4.6)，為美國 RAE Systems 公司之產品，其構造中含有光離子偵測器，電流強度為 10.6 eV，以異丁烯(Isobutylene)作為檢量線之校正氣體，可每秒量測揮發性污染物濃度並記錄數據，再以 RAE Systems by Honeywell 公司提供之修正因子(Correction Factor, CF)進行氣體間濃度轉換。



圖 4.6 手提式 VOCs 偵測器及氣體採樣袋

偵測方法分成兩種，一種為將偵測器接上鐵氟龍管插入監測井中，利用儀器偵測之 VOCs 濃度訊號乘上揮發性污染物之修正因子獲得其氣相濃度，本研究使用三氯乙烯之修正因子為 0.54，計算式如式(4-1)；另一種為在偵測器側邊外接採



含氯污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

氣袋收集井中的氣體(氣體採樣袋如圖 4.6 所示)，並參照行政院環保署公告之「空氣中揮發性有機化合物檢測方法—不銹鋼採樣筒/氣相層析質譜儀法(NIEA A715.15B)」[10]，以氣相層析儀搭配質譜儀(Gas chromatography/Mass spectrometry, GC/MS)進行分析。本研究僅以讀取偵測器上之濃度與三氯乙烯修正因子之乘積代表主動式採樣分析結果，作為與被動式採樣結果比較之用。

$$\text{TCE 氣相濃度 (ppmv)} = \text{PID 訊號} \times 0.54 (\text{CF}_{\text{TCE}}) \quad (4-1)$$

被動式採樣所獲得之水體分析方法參照行政院環保署公告之「水中揮發性有機化合物檢測方法—吹氣捕捉／氣相層析質譜儀法(NIEA W785.55B)」[30]，以 GC/MS 進行分析。採樣器中的 TCE 水溶液得到其濃度後，利用亨利定律換算氣相 TCE 的濃度值，再藉由理想氣體方程式將氣相濃度轉換成百萬分濃度。以下計算式(4-2)為無因次亨利定律，因實驗溫度為 20°C，但分析時室溫約為 25°C，所以採用 TCE 之無因次亨利常數值介於 0.34 (20°C)~0.40 (25°C) [14]，以式(4-2) 20°C 為例，予以式(4-3)換算氣相濃度，再以式(4-4)將濃度轉換成百萬分濃度。

$$H = \frac{\text{氣相中 TCE 之濃度}}{\text{水相中 TCE 之濃度}} = 0.34 (20^\circ\text{C}) \quad (4-2)$$

$$\text{氣相中 TCE 濃度}(\text{mg/L}) = 0.34 \times \text{水相中 TCE 濃度}(\text{mg/L}) \quad (4-3)$$

氣相中 TCE 百萬分濃度(ppmv)

$$= \text{氣相中 TCE 濃度}(\text{mg/L}) \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{mg}} \times \frac{1}{131.4} \frac{\text{mol}}{\text{g}} \times 24 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \times 10^6 \quad (4-4)$$



研究方法與過程

4.5 研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖)

工作項目	年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
第一年 實驗室及現地實場試驗														
目標1 優化高解析被動式採樣器。														
目標2 低及高濃度不同污染場址現地應用評估。						※								
目標3 氣相及液相濃度分布斷層攝影技術評析。												※		
工作進度估計百分比 (累 積 數)	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	95%	100%		
預定查核點	期中	目標1被動式採樣器成品優化及目標2低及高濃度不同污染場址現地目標。												
	期末	延續目標2低及高濃度不同污染場址現地應用評估及目標3氣相及液相濃度分布斷層攝影技術評析。												



(五) 結果與討論

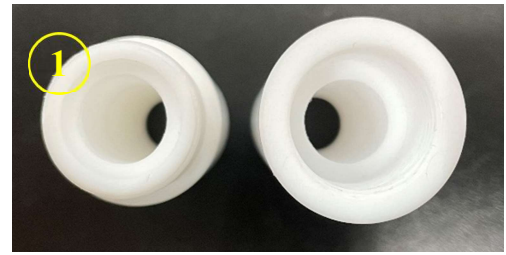
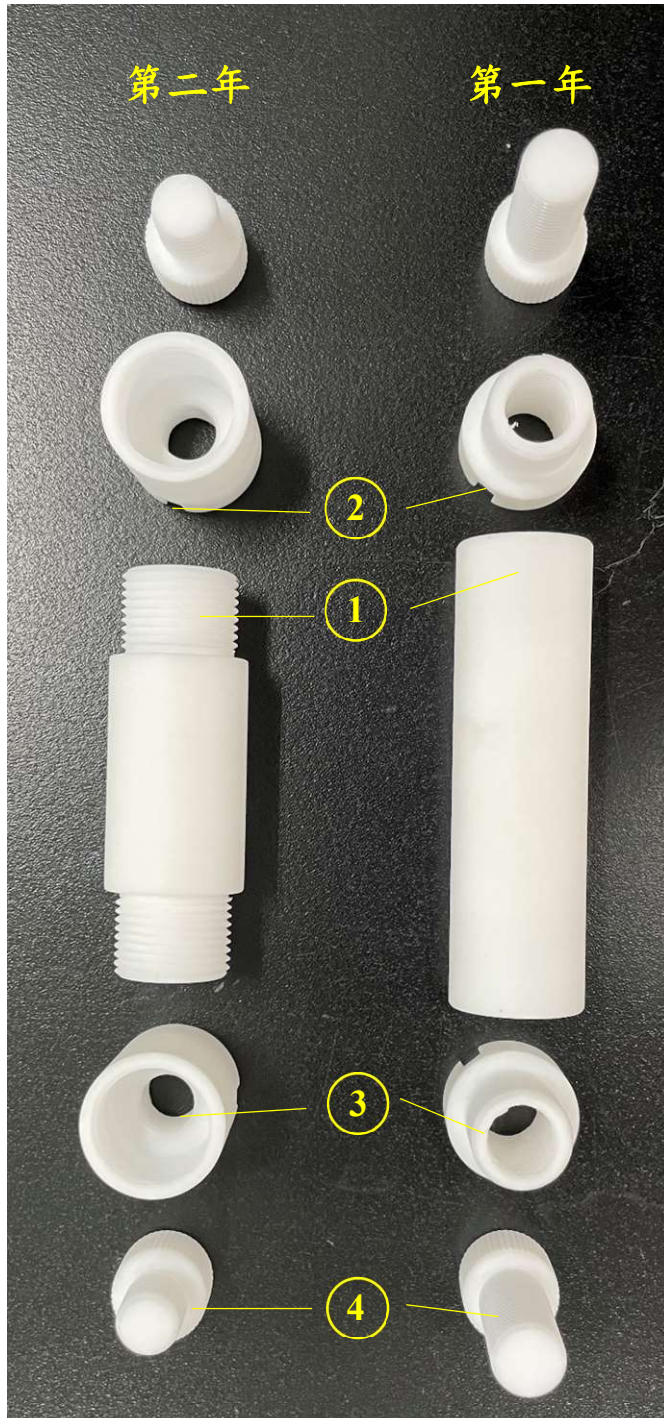
5.1 優化高解析被動式採樣器及其應用

本研究第一年計畫所開發之被動式採樣器外觀如前述圖 1.1 所示，其係利用透析原理以 PDMS 半透膜進行物質傳輸，當置於環境中且存在有污染物濃度梯度時，外界污染物會穿透半透膜進入採樣器內部，使內外濃度達到平衡。其細部構造如圖 1.1 (a)及(b)所示，整體採樣器之製作使用較不易吸附污染物之鐵氟龍材質，其總長 10 cm，外徑 2.3 cm，加上 PDMS 半透膜後，再以 O-ring 固定並上蓋密封，使水完整的保留在採樣器中。

根據第一年之實場試驗結果，本研究於計畫第二年執行初期即著手改良第一年之 1 吋採樣器，改良之結果如圖 5.1 被動式採樣器改良位置比較圖所示。首先，標註 1 放置 PDMS 膜之位置於採樣器螺紋內部，位置過深導致 PDMS 膜擺放不易，因此改良放置 PDMS 膜之位置於採樣器螺紋口附近，使 PDMS 膜擺放較為簡易。標註 2 中第一年之被動式採樣器水線串接孔較小，執行串接作業較不方便，因此改良之被動式採樣器將水線穿孔放大，使水線串結時較易作業。標註 3 中固定 PDMS 膜之螺旋蓋設計過長，且固定方式為將螺旋蓋旋入壓住 O-ring 及 PDMS，此一方式推測較易導致內部液體洩漏或裝放 PDMS 位置偏移，因此配合標註 1 之改良凹槽，將固定 PDMS 膜之螺旋蓋設計更為貼合。標註 4 中封口用之螺旋蓋之螺紋設計過長，導致現場使用完畢不易迅速將被動式採樣器封蓋保存，因此改良之被動式採樣器將封口用螺旋蓋之螺紋改良較短，以利於完成採樣並回收採樣器時迅速封閉樣本。除了修正第一年之採樣器外，亦同時考慮前述所提及之水體積與膜表面積之比值因子重要性，提高內部容量以增加可分析之樣本體積，進一步設計 2 吋採樣器用以後續之實驗與實場試驗。第二年改良之 1 吋採樣器與 2 吋採樣器之(a)細部配件圖、(b)設計圖及(c)組裝成品如圖 5.2 所示，其中 1 吋採樣器之內部體積為 6.4 mL (水體積與 PDMS 膜表面積之比值為 3.4 ($6.4 \text{ cm}^3/1.9 \text{ cm}^2$))；2 吋採樣器之內部體積則提升至約 25.6 mL (水體積與 PDMS 膜表面積之比值為 3.4 ($25.6 \text{ cm}^3/7.6 \text{ cm}^2$))。根據上述之數值顯示，第二年所改良之 1 吋與 2 吋被動式採樣器其水體積與 PDMS 膜表面積之比值低於商業化之被動式採樣袋之比值 5.3 (如同前言之第六段內容所陳述)，可以發現本研究所改良之被動式採樣器雖內部水體積增加，但仍具有相對較大的擴散界面表面積之比值，可有效應用於 TCE 等污染物之擴散移動與平衡。



結果與討論



改良放置 PDMS 膜之位置於採樣器螺紋口附近，使 PDMS 膜擺放較為簡易。



將水線穿孔放大，使水線串結時較易作業。



配合改良處 1 之凹槽，將固定 PDMS 膜之螺旋蓋設計貼合。



將封口用螺旋蓋之螺紋改良較短，以利於完成採樣並回收採樣器時迅速封閉樣本。

圖 5.1 被動式採樣器改良位置比較圖。



含氣污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

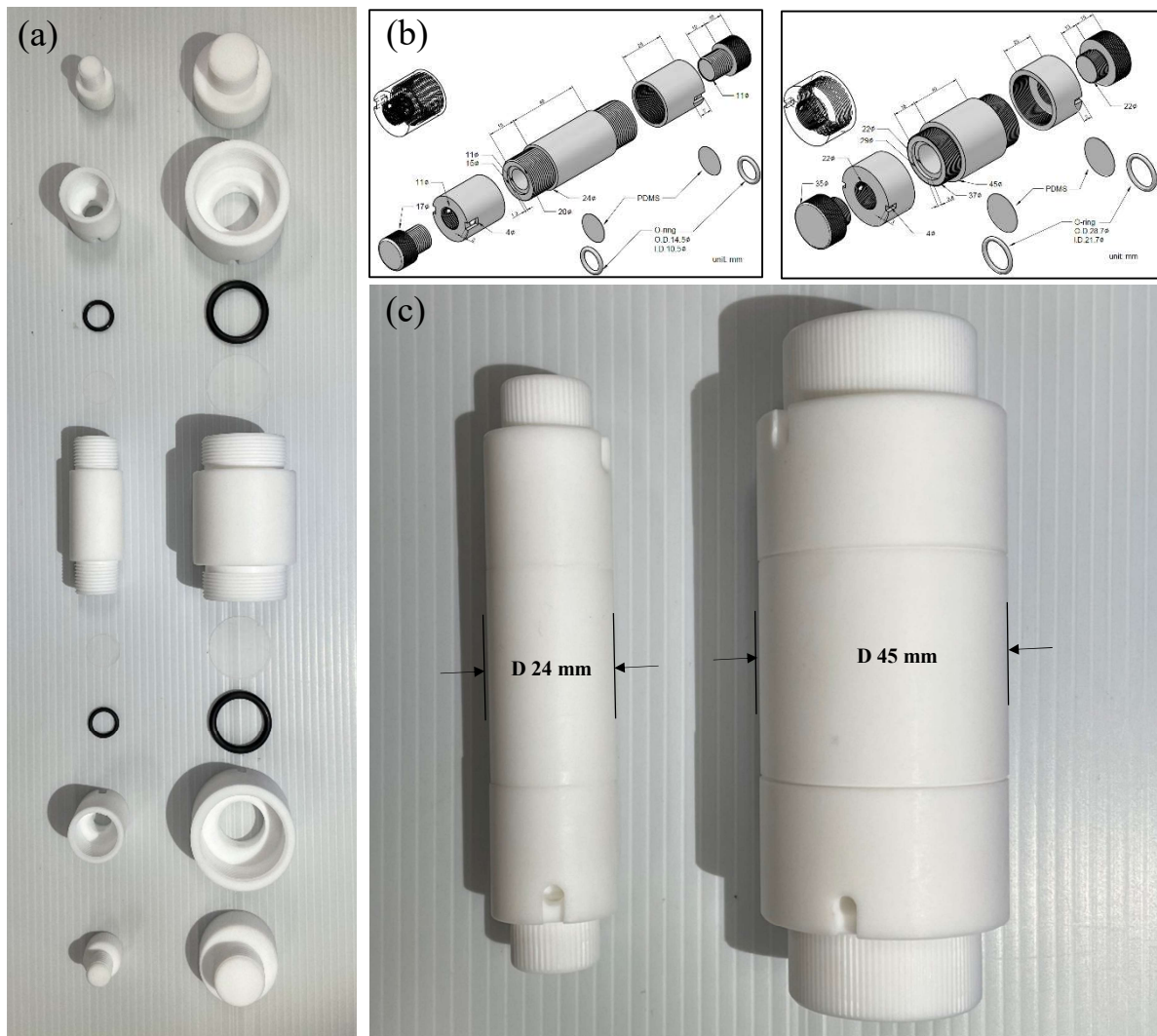
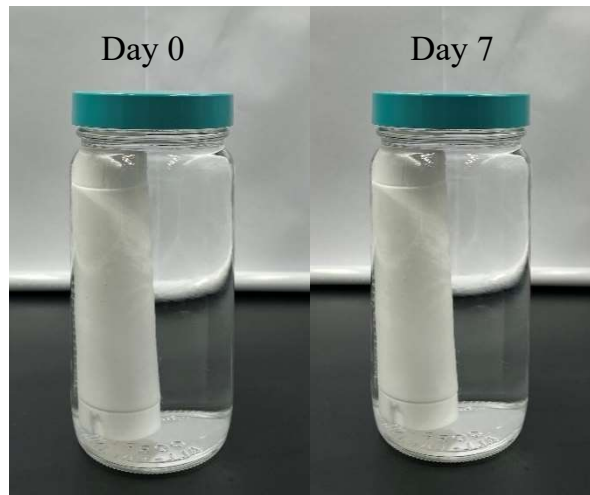


圖 5.2 改良之 1 吋採樣器與 2 吋採樣器之(a)細部配件圖、(b)設計圖及(c)組裝成品。

改良後之 1 吋採樣器與 2 吋採樣器於使用前，亦進行第一年所設計之染劑試驗，觀察採樣器中的染劑溶液是否會透過滲透 PDMS 膜進行傳輸，導致溶劑滲出影響反應瓶內之純水。由試驗結果可觀察到第 0 天及第 7 天放置有採樣器(內含有 150 mg/L 食用藍色色素染劑)之反應瓶，其採樣器外部純水皆保持透明澄清(如圖 5.3 所示)。此外，於試驗前後分別測量反應瓶中純水之吸光度，數據顯示反應瓶中純水吸光值皆為 0。該試驗確保改良之被動式採樣器並不會使分子量較大之染劑滲透 PDMS 膜而影響採樣器內外介質，其結果亦顯示採樣器中的溶液無其他路徑流出採樣器外(例如滲漏)，僅可透過滲透 PDMS 膜進行傳輸，證實採樣器品質與內部接合情形與第一年製作之狀況一樣良好。



第一年 1 吋被動式採樣器



第二年 1 吋被動式採樣器



第二年 2 吋被動式採樣器



圖 5.3 第一年 1 吋被動式採樣器與第二年被動式採樣器之染劑試驗狀況。(註：採樣器中皆含有染劑)



含氣污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

將改良後之 2 吋被動式採樣器應用於低濃度與高濃度污染場址之試驗中，經 14 天平衡時間後，其採樣器回收過程可由圖 5.4 被動式採樣器之回收過程其採樣器外觀狀態發現部分採樣器外部有些許雜質或土屑堆積，但堆積之雜質並不會顯著影響回收過程與分析狀況，且於回收過程中以少許乾淨之純水簡單洗滌即可沖洗採樣器外部雜質。



圖 5.4 被動式採樣器之回收過程其採樣器外觀狀態。

使用過後之採樣器，其部分外觀由鐵氟龍之白色轉變為泛黃色(如圖 5.5 所示)，其原因為地下水含有鐵礦等礦物質存在，導致 14 天平衡時間中附著於採樣器表面，此泛黃狀態無法藉由適當刷洗完全去除。然而，將使用過之被動式採樣器清洗後再度進行染劑試驗，其試驗結果發現第 0 天及第 7 天放置有使用過之採樣器(內含有 150 mg/L 食用藍色色素染劑)之反應瓶，其採樣器外部純水皆保持透明澄清，證實經現場使用過之採樣器其外觀雖呈現泛黃狀態，但整體品質與內部接合情形並未受到影響。



圖 5.5 2 吋被動式採樣器之使用前後對照圖。

本研究之被動式採樣器為鐵氟龍加工製品，其鐵氟龍已屬於塑膠製品中不易吸附有機溶劑之材質。然而於低濃度與高濃度污染場址之應用試驗中，使用過之採樣器於純水清洗，且更換全新的 O-ring 及 PDMS 膜後，經過內部重新填水測試可以觀測採樣器吸附之微量污染物仍會脫附於填充之純水中(TCE 約 0.01~0.05 mg/L)。因此，本研究針對上述之狀況設計清洗程序試驗，其試驗內容為準備 10 個使用過之採樣器，其中 5 個僅經過簡單清洗後注入純水測試，另外 5 個則清洗後再以烘箱於 105°C 下烘乾 1 天後注入純水測試。兩組別採樣器各放置於室溫下平衡 7 天，7 天後藉由 GC/MS 分析採樣器內部純水結果可知，經過 1 天烘乾後的採樣器可以大幅去除污染物吸附殘留之狀況(即污染物訊號低於最低檢量線濃度(<0.0010 mg/L))。因此烘乾程序可作為被動式採樣器之標準清洗程序，並搭配使用市售界面活性劑清洗，經由此程序處理後之採樣器於下次使用過程即可忽略前次試驗之污染物吸附干擾，完整之被動式採樣器清洗流程如圖 5.6 所示。



含氣污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

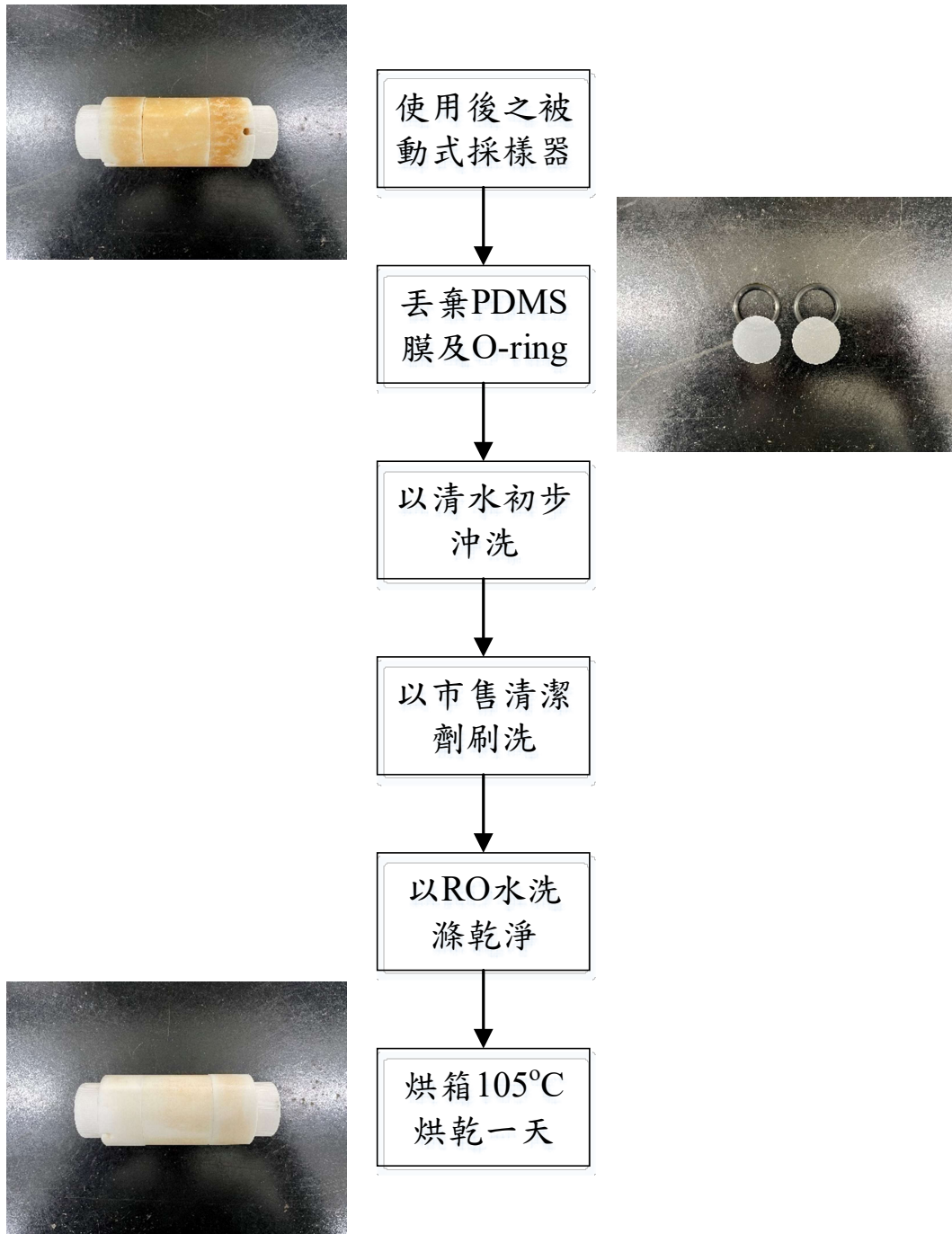


圖 5.6 被動式採樣器清洗流程。



5.2 低及高濃度不同污染場址現地應用評估

於低及高濃度不同污染場址現地應用評估實驗中，本研究第二年實場試驗場址採用已公告受 TCE 污染之土壤及地下水控制/整治場址(低污染濃度 A 場址與高污染濃度 B 場址)，並於既有之監測井，搭配適當的採樣頻率(時間間隔)及監測範圍(空間布點)以進行現地應用調查評估。第一階段現地應用調查評估所監測之範圍以既有之監測井挑選低至高污染濃度共計 4 口進行試驗，並搭配以不同深度放置被動式採樣器進行採樣，達到場址高解析分析之目的。於未飽和含水層中，本研究使用開發之被動式採樣器與手持式 VOCs 偵測器(藉由儀器抽取氣體樣本於氣體採樣袋(Gas sampling bag, GSB)內)對未對飽和含水層氣相污染物進行採樣；飽和含水層中，本研究使用開發之被動式採樣器與 PDB 對飽和含水層地下水污染物進行採樣，另於被動式採樣器放置位置以 LFS 方式進行採樣，所獲得之樣本皆加以分析比較進行討論。

低濃度 A 場址為經過多年整治之土壤及地下水整治場址，其現場所涵蓋之監測井共計 74 口，圖 5.7 即為本研究於 A 場址測試之四口監測井位置、基本資料及被動式採樣器放置位置示意圖。選用圖中四口監測井之主要原因係考量配合工廠之運作、監測井實際狀況及場址污染物分布情形，將上述情況經綜合評估後而挑選所得。由圖 5.7 中量測水深與井頂高程之數值可得知，A 場址四口監測井之地下水位皆位在井頂下約 3.6~3.7 m 之處，對應圖中被動式採樣器放置位置示意圖，顯示本階段實驗所設置之各種採樣方式位置可滿足對未飽和含水層與飽和含水層之濃度分布分析。

根據美國地質調查局(United States Geological Survey)針對商用被動式採樣袋與新開發之透析採樣器所撰寫之適用評估報告書[9]，其評估過程使用相對差異百分比(Relative percent difference, RPD)對兩種採樣方式所獲得之分析結果進行比較。其 RPD 之計算方式如下式(1)所示：

$$RPD = (100) \frac{|C_1 - C_2|}{0.5(C_1 + C_2)} \quad (1)$$

其中， C_1 與 C_2 分別為兩種採樣器之採樣濃度，經式(1)計算後所得之 RPD 單位為百分比(%)。

該評估報告書中指出，針對一般 VOC 濃度範圍(>0.01 mg/L)之檢測，新開發之透析採樣器採樣所獲得之數據對比已商業化之商用被動式採樣袋採樣所獲得之數據，其 RPD 合理之可信賴區間為 20%，亦代表兩者 RPD 小於 20%即具有良好相關性，新開發之透析採樣器具有等同於商用被動式採樣袋之實場應用可行性。針對較低 VOC 濃度範圍(<0.01 mg/L)之檢測，其兩者檢測數據差異<0.003 mg/L，



含氣污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

即代表具有良好之相關性。因此本研究後續試驗中不同採樣方式之分析數據亦使用上述之公式計算，並將不同場址所獲得之 RPD 數值分別列於表中進行探討。

根據上述之數據處理方式，本研究將第一階段所獲得之 A 場址採樣結果整理於圖 5.8 及表 5.1 所示，圖 5.8 為 A 場址之(a) MW59、(b) MW60、(c) MW61 及(b) MW72 四口監測井中，不同採樣方式之 TCE 與 DCE 濃度隨深度變化之分布，表 5.1 則為 A 場址被動式採樣器與不同採樣方式之 RPD 數據分析結果。首先，由圖 5.8 四口監測井之未飽和含水層數值可以觀察到，藉由手持式 VOCs 偵測器抽取氣體之 GSB 分析結果，其監測井 MW59、60、61 之第 0 天及第 14 天 TCE 檢測結果與本研究開發之被動式採樣器差異較大，其表 5.1 中 RPD 數值超過 20%或兩者檢測數據差異 >0.003 mg/L；MW72 則是兩種方式皆未檢出 TCE。DCE 數據部分則可以於表 5.1 觀察到 MW60 之 GSB 第 0 天採樣結果與被動式採樣器之 RPD 具有良好相關性(RPD = 2.1%)；MW61 之 GSB 第 14 天採樣結果與被動式採樣器之 RPD 具有良好相關性(RPD = 0.5%)；其餘數據則是差異較大或未檢出。上述之數值差異推測為 GSB 採樣方式使用手持式 VOCs 偵測器進行氣體抽取採樣，會於採樣過程中擾動井管內之氣體，以及造成非採樣位置之周圍氣體一併進入氣體採氣袋之中，進而影響實際污染物之分析所致。因此若有較高濃度之氣相 TCE 存在於採樣位置周圍，則將會高估採樣後分析之數值。此部分與第一年計畫初步現場試驗結果相似，手持式 PID 採樣所使用之鐵氟龍管內徑與外徑分別為 4 和 6 mm，PID 抽氣泵抽氣流量為 330 mL/min，鐵氟龍管管長約為 6 m，為使氣體取樣時樣本具代表性，於採樣前置換至少 3 倍之鐵氟龍管之體積(226 ml)，置換 3 倍鐵氟龍管之體積約需抽氣 41 秒，為使換氣量至少大於 226 ml，抽氣時間增加至 1 分鐘(總抽氣量此時約 330 ml)。此外，採氣袋收集之井管氣體樣品約 500 ml，換氣量與採氣袋收集之井管體積加總約為 830 ml，此體積換算於 2 吋井中影響之深度範圍約為 0.41 m 之井管內體積，此一因素將使操作過程產生之氣流引導氣相濃度之擾動。

另一部分，於第 14 天採樣時，因被動式採樣器尚放置於井中(2 吋井)，致使井中並無多餘空間，使 PID 之鐵氟龍管及水位計無法一同進入井中確認採樣之深度，所以必須先將被動式採樣拉出井外，才得以進行取樣，此動作亦可能會造成井管內氣體與水體之擾動，因而使 PID 於未飽和含水層之採樣受到干擾。此外，GSB 數據所呈現的是第 0 天與第 14 天當下採樣時之採樣位置濃度，因此容易受到環境變化而影響污染物濃度判別。然而，本研究開發之被動式採樣器因進行 14 天之平衡時間，因此於採樣操作過程中不易受到當下採樣動作所造成之井管氣體擾動影響，以及短時間內之環境變化(例如地下水位改變)之影響，可更為真實反應未飽和含水層之 TCE、DCE 污染狀況。

接著觀察圖 5.8 四口監測井之飽和含水層分析結果，可以發現 PDB 對四口監測井皆未有檢出 TCE，然而被動式採樣器則在 MW59 及 MW61 檢出微量之 TCE



(MW59 6 m: 0.0047 mg/L ; MW59 7 m: 0.0025 mg/L ; MW61 6 m: 0.0017 mg/L ; MW61 7 m: 0.0010 mg/L)。利用上述美國地質調查局之評估方式，其 MW59 及 MW61 監測井檢測數據屬於低濃度污染(<0.01 mg/L)，將 PDB 與被動式採樣器兩種採樣方式之數據經過計算後，於表 5.1 顯示兩者檢測數據皆差異<0.003 mg/L，代表本研究之被動式採樣器與 PDB 具有良好之相關性。此外，由數據結果亦可進一步發現，由於 PDB 對 A 場址之四口監測井皆未有檢測到 TCE，推測可能原因為 PDB 取樣後需將樣本轉移至其他密封玻璃容器，而後方可送至分析實驗室進行分析，進而導致微量污染物揮發所致。由此可證實本研究開發之被動式採樣器於低濃度污染條件下，相對 PDB 有更好之採樣檢測優勢。另外，觀察四口監測井 LFS 之 TCE 檢測結果可以發現，四口監測井於地表下 6 m 及 7 m 處第 0 天與第 14 天之分析結果與被動式採樣器之差異不大，其表 5.1 中 RPD 均顯示具有良好相關性(<20%或<0.003 mg/L)。接著，觀察 DCE 之數據，MW59、60 及 61 之 PDB 與被動式採樣器於 6 m 或 7 m 之分析結果 RPD 具有良好相關性(例如 MW59 6 m 處於第 0 天與第 14 天之表 5.1 計算數值分別為 0.0029 mg/L 及 0.0030 mg/L)，唯 MW72 顯示出較大差異，然而 PDB 分析濃度位於被動式採樣器 6 m 與 7 m 之間，推測該監測井濃度分布應是隨著深度增加而減少。相似之狀況亦可於 LFS 之數據觀察到，雖然 MW59、60 及 61 之 LFS 於第 0 天及第 14 天檢測數據有所差異，表示間隔兩周之 LFS 採樣檢測數據變動較大，可能原因推測該場址進行整治導致地表下環境有所改變。然而，進一步觀察表 5.1 可以發現，三口監測井皆有其中一天檢測數據與被動式採樣器之分析結果 RPD 具有良好相關性(例如 MW60 之 LFS 與被動式採樣器於 7 m 處第 0 天之 RPD 為 16.1%)，顯示被動式採樣器與 LFS 結果差異不大，且可更真實反應 14 天內濃度狀況，而不受短時間內環境變動影響。MW72 之 LFS 檢測數據顯示出與被動式採樣器較為顯著之差異，此部分原因推測 MW72 為 A 場址中屬於較中低濃度範圍之監測井。然而，A 場址於 14 天實驗過程中之地下水位變動較大，其中 MW72 之地下水位由 4.17 m 上升至 3.78 m，可能導致短時間內地表下污染物污染範圍擴大或傳輸較為複雜，進而影響較低濃度監測井之檢測結果。

含氣污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

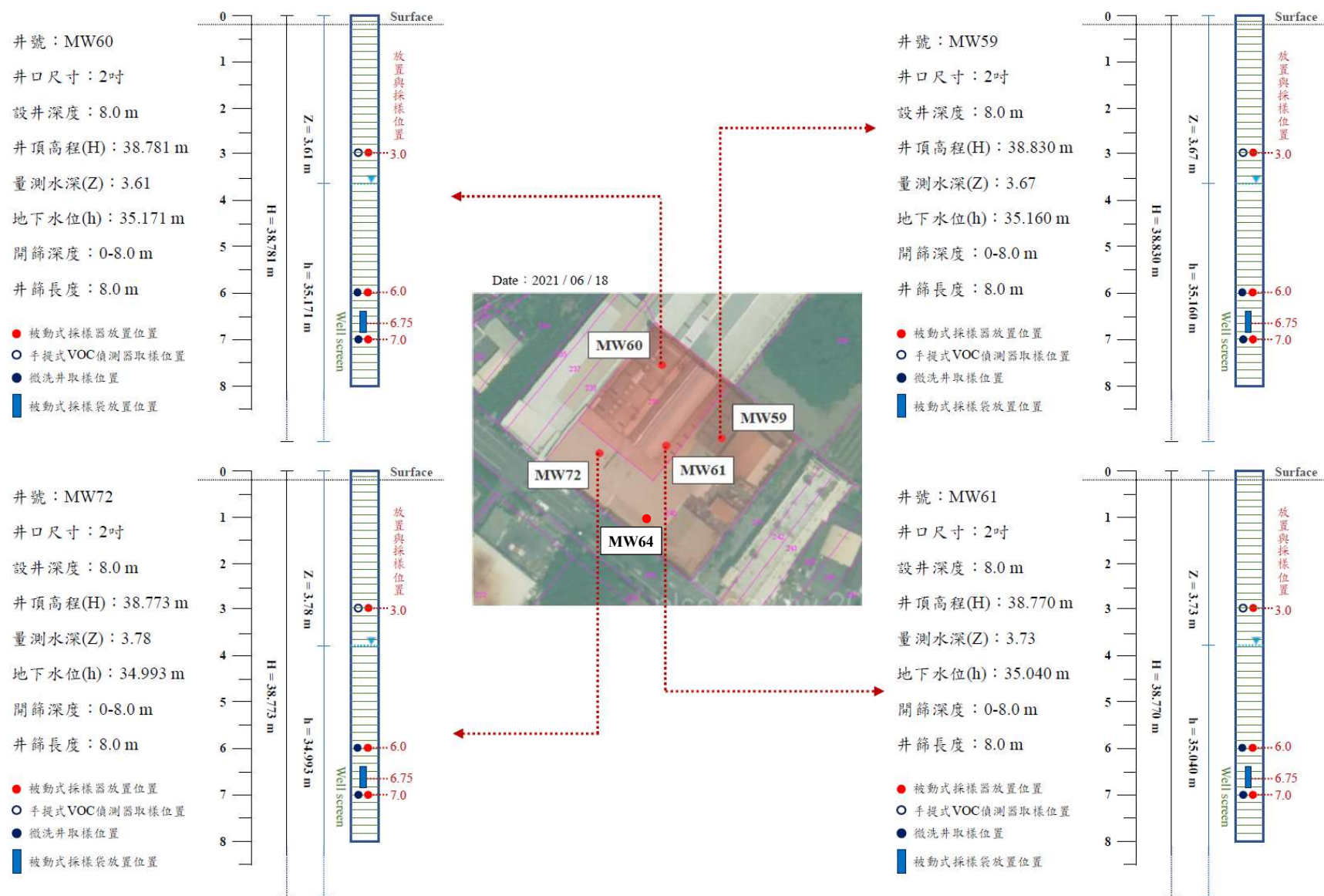
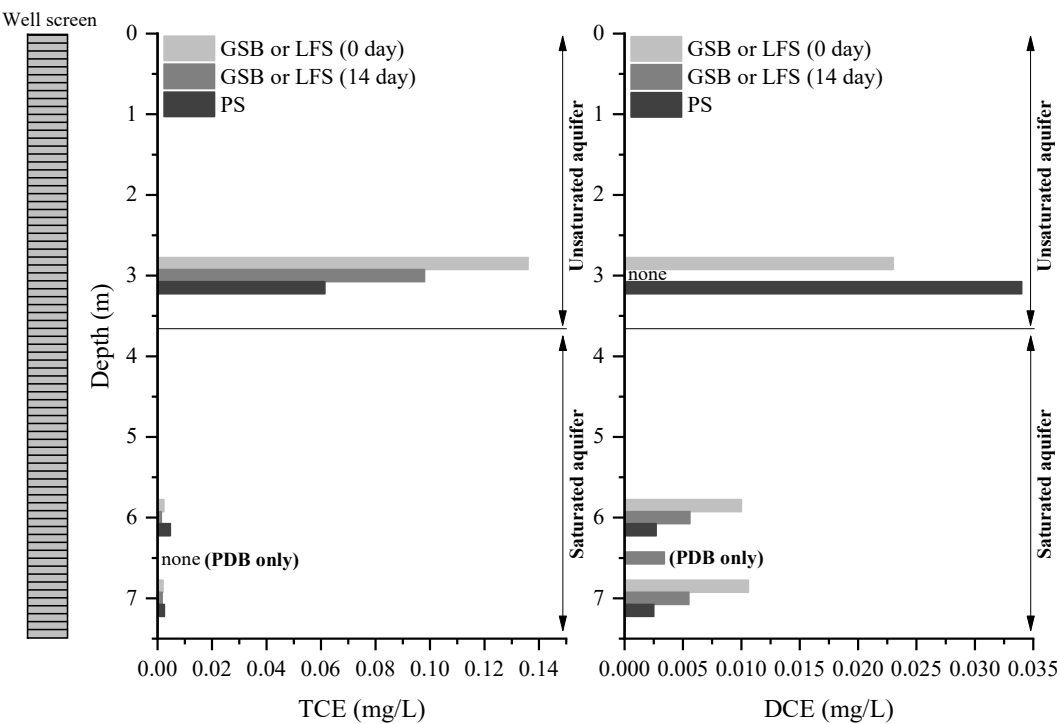


圖 5.7 A 場址測試之四口監測井位置、基本資料及被動式採樣器放置位置示意圖。

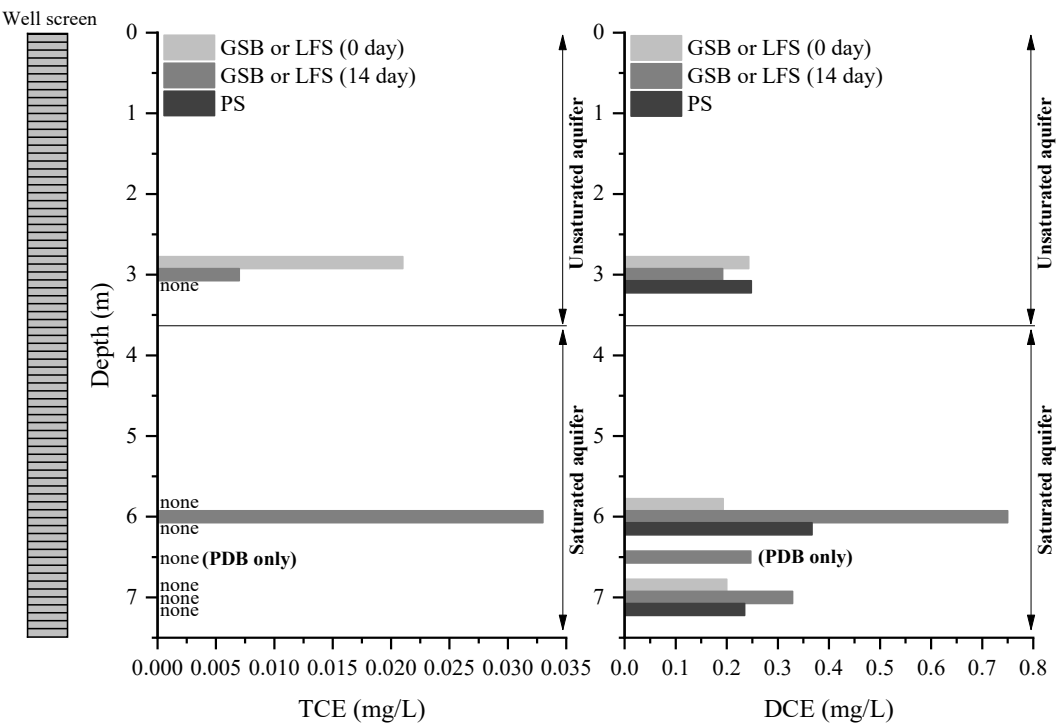


結果與討論

(a) MW59



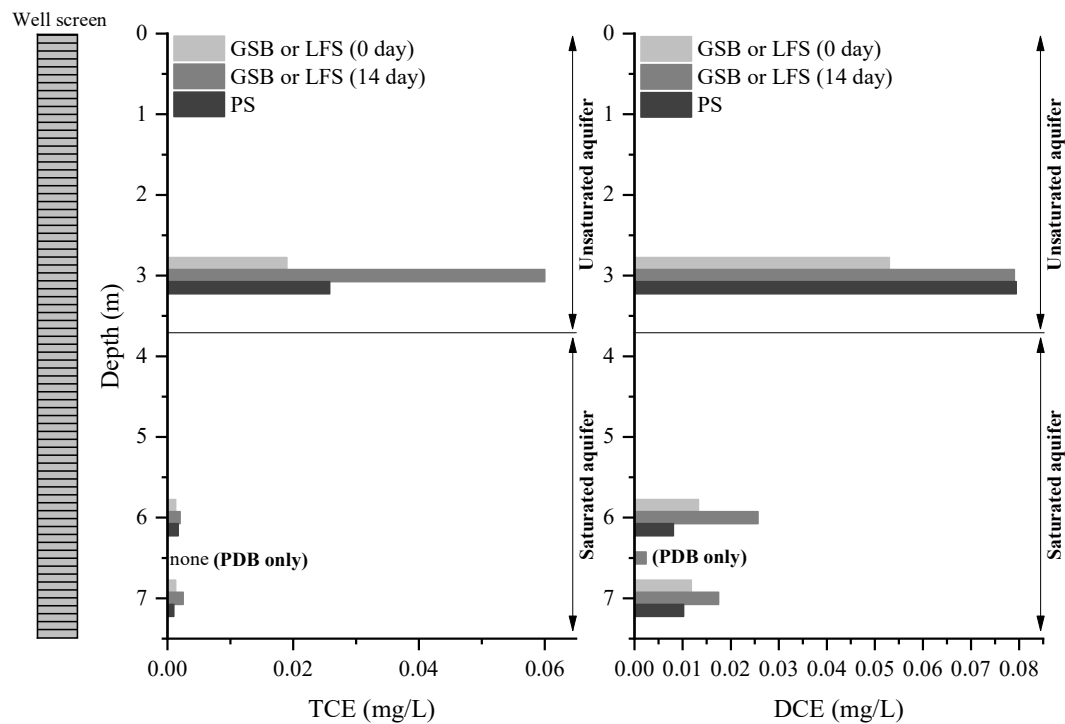
(b) MW60





含氯污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

(c) MW61



(d) MW72

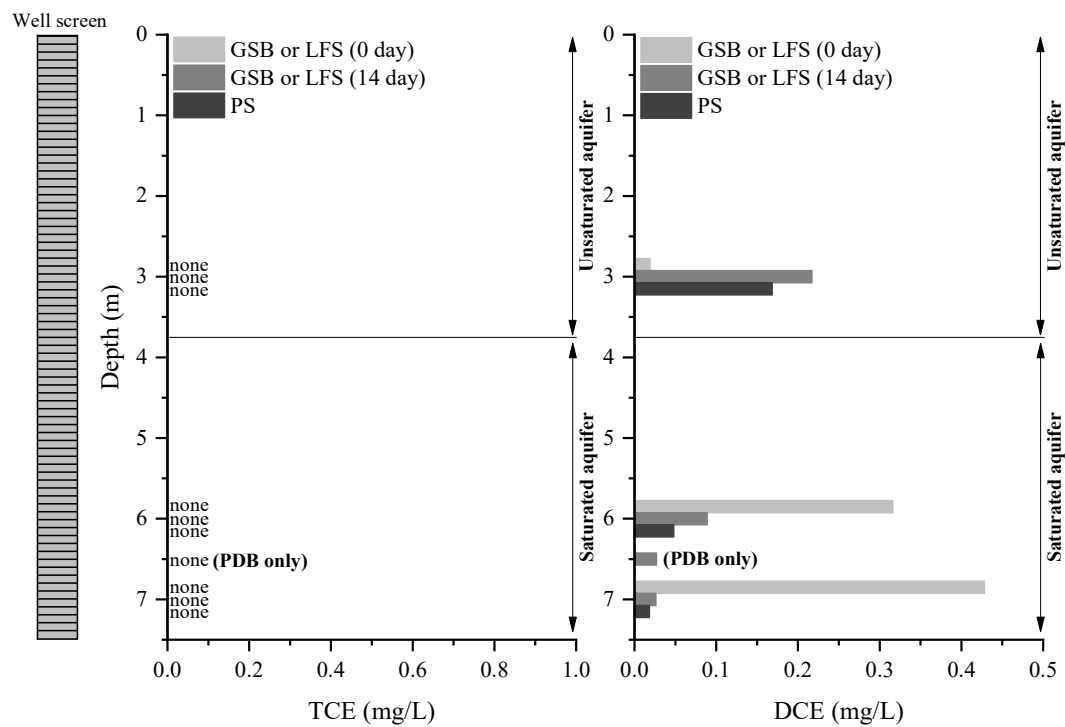


圖 5.8 A 場址之(a) MW59、(b) MW60、(c) MW61 及(b) MW72 中，不同採樣方式之 TCE 與 DCE 濃度隨深度變化之分布。

表 5.1 A 場址被動式採樣器與不同採樣方式之 RPD 數據分析結果。

Well	Compound	3 m		6 m		6.75 m	7 m	
		GSB 0 day	GSB 14 day	LFS 0 day	LFS 14 day	PDB*	LFS 0 day	LFS 14 day
MW59 Groundwater table 4.58 → 3.67	TCE	75.6%	45.9%	0.0024 mg/L	0.0033 mg/L	0.0047 mg/L 0.0025 mg/L	0.0005 mg/L	0.0008 mg/L
	DCE	38.6%	200%	0.0073 mg/L	0.0029 mg/L	0.0007 mg/L 0.0009 mg/L	0.0081 mg/L	0.0030 mg/L
MW60 Groundwater table 4.50 → 3.61	TCE	200%	0.0070 mg/L	0%	200%	0% 0%	0%	0%
	DCE	2.1%	25.5%	62.1%	68.6%	39.1% 5.0%	16.1%	33.3%
MW61 Groundwater table 4.64 → 3.73	TCE	30.4%	79.7%	0.0004 mg/L	0.0003 mg/L	0.0017 mg/L 0.0010 mg/L	0.0003 mg/L	0.0015 mg/L
	DCE	39.9%	0.5%	48.6%	104.1%	0.0057 mg/L 0.0078 mg/L	0.0016 mg/L	52.7%
MW72 Groundwater table 4.17 → 3.78	TCE	0%	0%	0%	0%	0% 0%	0%	0%
	DCE	159.5%	25.2%	147.3%	59.9%	56.0% 39.5%	183.8%	35.8%

*：PDB 因佈署於兩個被動式採樣器之間，因此 RPD 數值有兩個，分別是上方與 6 m 處及下方與 7 m 處之被動式採樣器數值進行進算。



含氣污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

高濃度 B 場址為金屬製品製造小型工廠，其現場所涵蓋之監測井共計 11 口，由於廠區內機台與作業人員眾多，因此導致可操作實驗之範圍有限，圖 5.9 為本研究於 B 場址測試之四口監測井位置、基本資料及被動式採樣器放置位置示意圖。選用圖中四口監測井之主要原因係考量上述提及之廠區狀況及場址污染物分布情形，將上述情況經綜合評估後而挑選所得。由圖 5.9 中量測水深與井頂高程之數值可得知，B 場址四口監測井之地下水位皆位在井頂下約 3.9~4.2 m 之處，對應圖中被動式採樣器放置位置示意圖，顯示本階段實驗所設置之各種採樣方式位置可滿足對未飽和含水層與飽和含水層之分析。

B 場址採樣結果整理於下圖 5.10 及表 5.2 所示，圖 5.10 為 B 場址之(a) SW03、(b) SW04、(c) SW07 及(b) SW08 中，不同採樣方式之 TCE 與 DCE 濃度隨深度變化之分布，表 5.2 為 B 場址被動式採樣器與不同採樣方式之 RPD 數據分析結果。首先，由圖 5.10 四口監測井之未飽和含水層 TCE 數值可以觀察到，藉由手持式 VOCs 偵測器抽取氣體之 GSB 分析結果，其監測井 SW07 於第 0 天與第 14 天之 TCE 檢測數值(分別為 0.157 mg/L 及 0.157 mg/L)大於本研究所開發之被動式採樣器(0.0938 mg/L)，且 RPD 數值亦超過 20% (如表 5.2 所示)；SW03、SW04 及 SW08 則是第 0 天或第 14 天之其中一天檢測數據與被動式採樣器之分析結果 RPD 具有良好相關性(例如 SW04 之 GSB 第 14 天 TCE 採樣結果與被動式採樣器之 RPD 為 2.2%；SW08 之 GSB 第 0 天 TCE 採樣結果與被動式採樣器之 RPD 為 8.8%)。DCE 部分則是 SW04 與 SW07 於第 0 天或第 14 天之其中一天檢測數據與被動式採樣器之分析結果 RPD 具有良好相關性(例如 SW04 之 GSB 第 0 天 DCE 採樣結果與被動式採樣器之差異為 0.0015 mg/L，小於 0.003 mg/L)。綜觀上述 B 場址之數值差異推測與前述 A 場址之未飽和含水層結果相似，應為使用手持式 VOCs 偵測器進行採樣時，會於採樣過程中擾動井管內之氣體，以及造成非採樣位置之周圍氣體一併進入氣體採氣袋之中，進而影響實際污染物之分析所致。然而，可以觀察到當污染物濃度相對較低之條件下，推測擾動井管內之氣體影響相對較小，因此於兩種採樣方式所測得之結果較為接近。

接著觀察圖 5.10 四口監測井之飽和含水層分析結果，其數值與未飽和含水層結果相似，在 PDB 與 LFS 兩種採樣方式中，其監測井 SW03、SW04 及 SW08 之 TCE 檢測數值與被動式採樣器之分析結果 RPD 具有良好相關性(例如 SW03 三種方式均未檢出 TCE；SW08 中僅被動式採樣器於 6 m 處檢測 0.078 mg/L)，其表 5.2 中 RPD 數值皆小於 20%；SW07 則是 PDB 與 LFS 兩者檢測數據差異超過 20%。此部分可以再度證實 LFS 易受環境影響，進而導致於第 0 天及第 14 天之檢測數據有所差異，尤其是當場址正在進行整治作業時其影響更甚，其中本研究於 B 場址於進行第 14 天測試時正值顧問公司執行灌藥處理作業。另一方面，在高濃度環境下，不同採樣方式本就可能存在有較大的差異性，原因推測係因高濃度樣本於樣本轉



結果與討論

移、運送以及稀釋分析時，存在有較大誤差之風險所致。上述所提及之狀況在 DCE 檢測部分亦相同，SW03 之 PDB 及 LFS 兩種採樣方式與被動式採樣器之分析結果 RPD 差異超過 20%；SW08 則是 PDB 與被動式採樣器於 5 m 處之 RPD 為 6.2%，LFS 與被動式採樣器於第 0 天 5 m 處之 RPD 為 4.4%，LFS 與被動式採樣器於第 14 天 6 m 處之 RPD 為 20%，顯示被動式採樣器可更真實反應 14 天內濃度狀況，而不受短時間內環境變動影響。

含氣污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

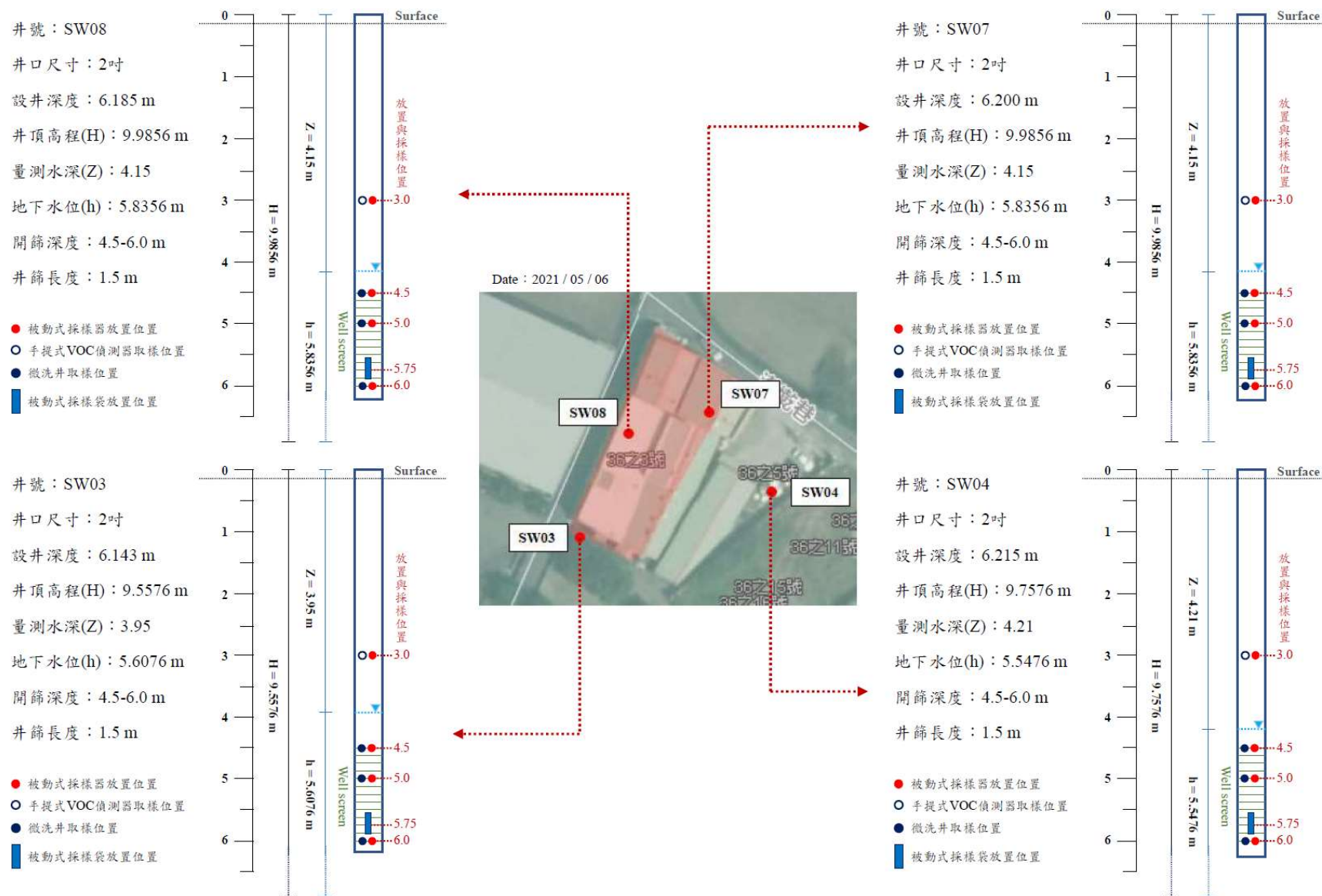
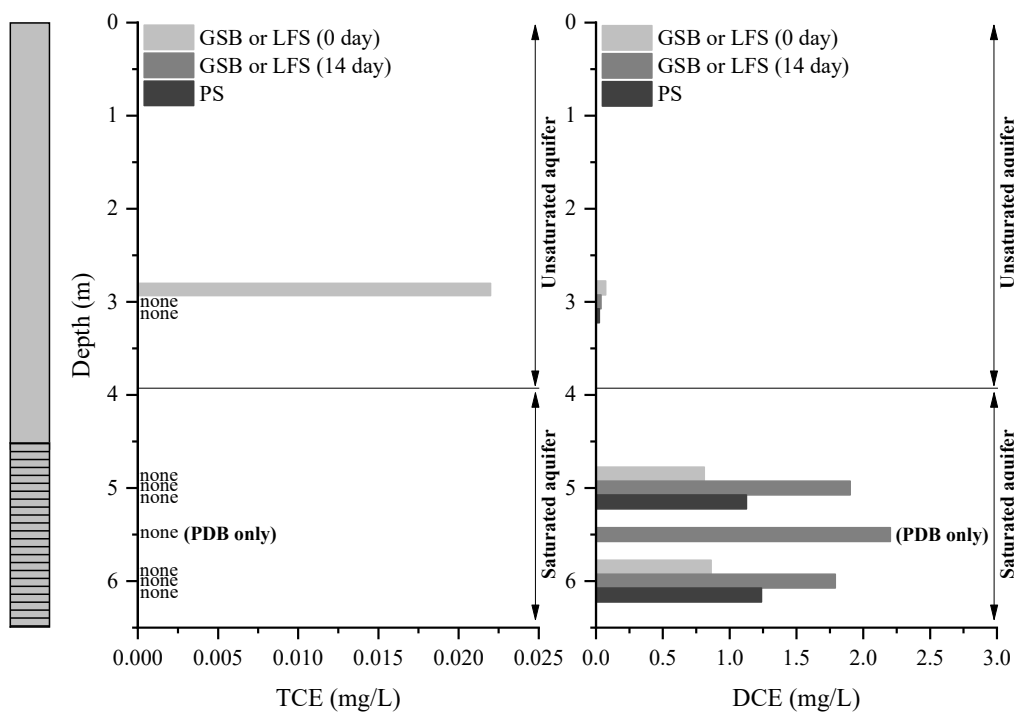


圖 5.9 B 場址測試之四口監測井位置、基本資料及被動式採樣器放置位置示意圖。

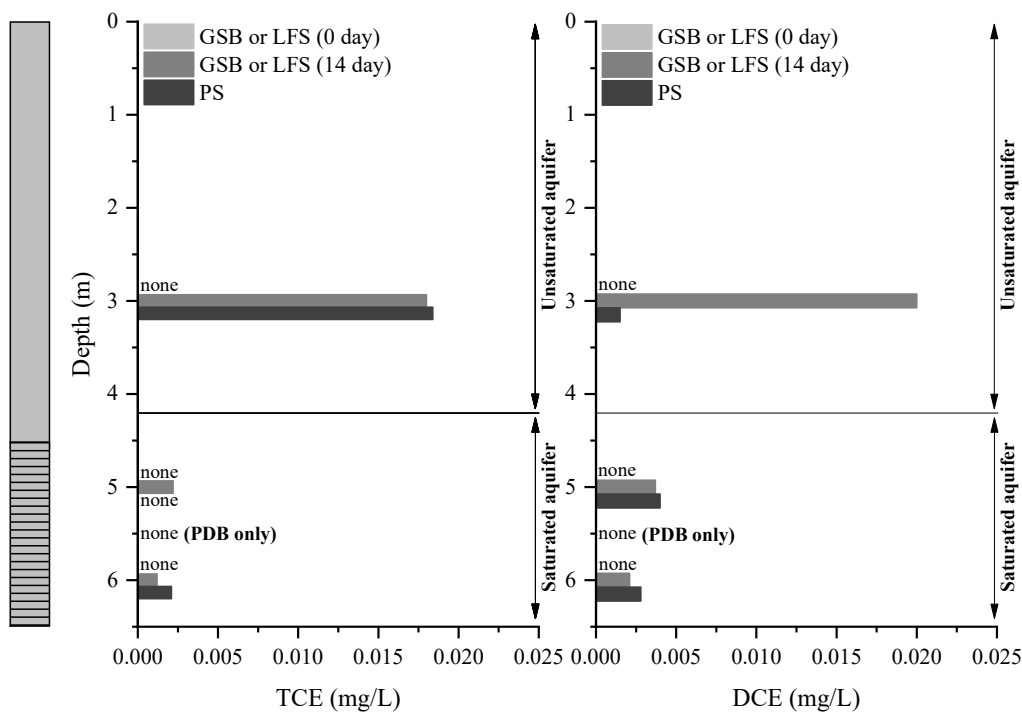


結果與討論

(a) SW03



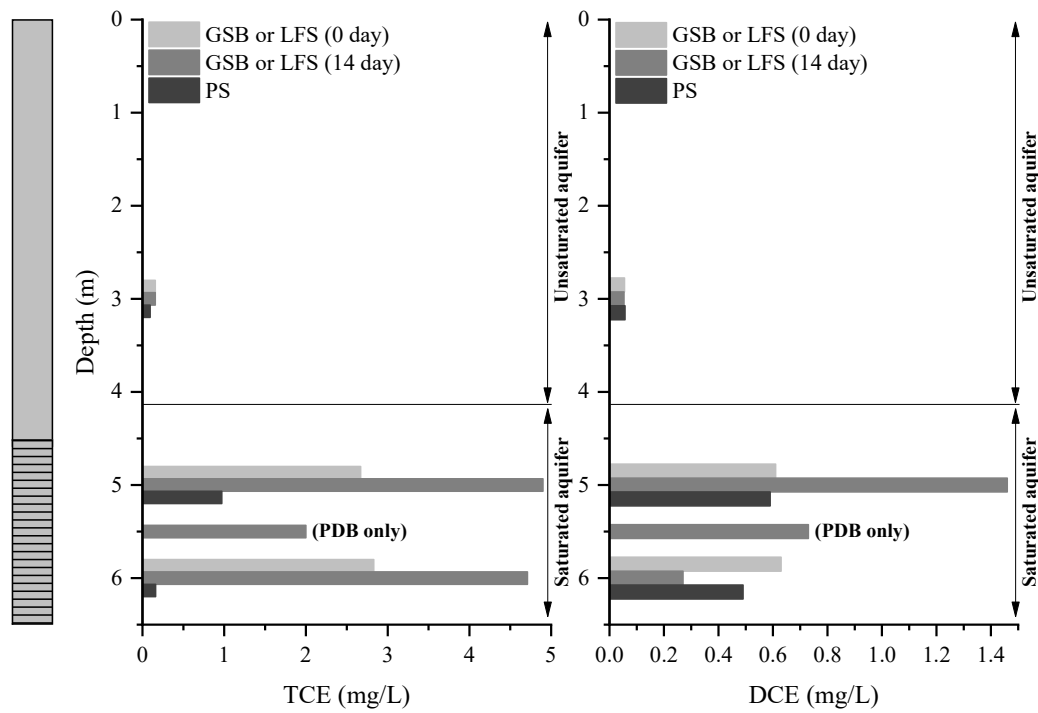
(b) SW04





含氯污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

(c) SW07



(d) SW08

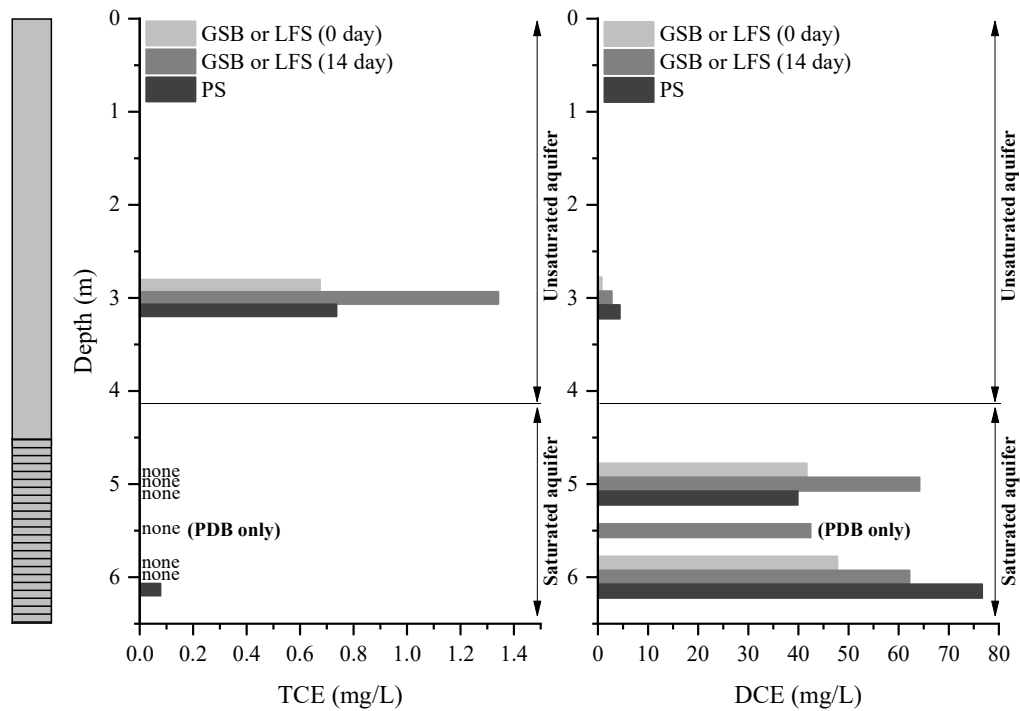


圖 5.10 B 場址之(a) SW03、(b) SW04、(c) SW07 及(b) SW08 中，不同採樣方式之 TCE 與 DCE 濃度隨深度變化之分布。

表 5.2 B 場址被動式採樣器與不同採樣方式之 RPD 數據分析結果。

Well	Compound	3 m		5 m		5.75 m	6 m	
		GSB 0 day	GSB 14 day	LFS 0 day	LFS 14 day	PDB*	LFS 0 day	LFS 14 day
SW03 Groundwater table 3.95 → 4.21	TCE	200%	0%	0%	0%	0% 0%	0%	0%
	DCE	95.7%	39.7%	32.6%	51.3%	64.8% 56.1%	35.9%	36.5%
SW04 Groundwater table 4.21 → 4.25	TCE	200%	2.2%	0%	0.0022 mg/L	0% 0.0021 mg/L	0.0021 mg/L	0.0009 mg/L
	DCE	0.0015 mg/L	172.1%	0.0040 mg/L	0.0003 mg/L	0.0040 mg/L 0.0028 mg/L	0.0028 mg/L	0.0007 mg/L
SW07 Groundwater table 4.15 → 4.22	TCE	50.4%	50.4%	93.4%	133.9%	69.4% 170.4%	178.6%	186.9%
	DCE	1.8%	5.5%	3.3%	84.9%	20% 39.3%	25%	57.9%
SW08 Groundwater table 4.15 → 4.34	TCE	8.8%	58.2%	0%	0%	0% 0.0780 mg/L	0.0780 mg/L	0.0780 mg/L
	DCE	137.9%	45.1%	4.4%	46.7%	6.2% 57.4%	46.4%	20%

*：PDB 因佈署於兩個被動式採樣器之間，因此 RPD 數值有兩個，分別是上方與 5 m 處及下方與 6 m 處之被動式採樣器數值進行進算。



5.3 氣相及液相濃度分布斷層攝影技術評析

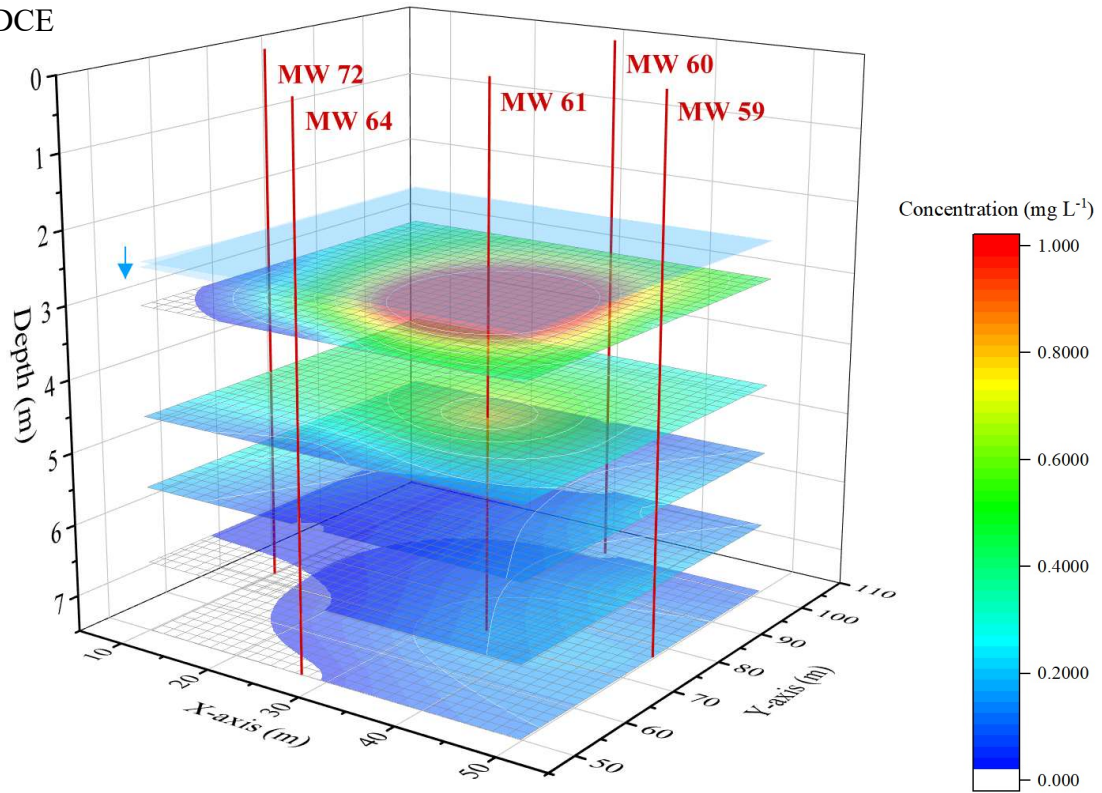
根據低及高濃度不同污染場址現地應用評估之第二階段實驗，本研究於 A 場址之監測井分別放置 8 個被動式採樣器(即地表下 3、4.5、5、5.5、6、6.5、7 及 7.5 m 之位置)，且額外增設佈署 MW64 進行測試(位置如圖 5.7 所示)，以達到於 A 場址內呈現十字狀採樣位置，有效呈現地表下污染物分布狀況。本研究目前所獲得之檢測數據使用 OriginLab 科學繪圖軟體進行繪圖處理，並以其中克利金法(Kriging method)對實際獲得數據(TCE、DCE 濃度及地下水位變化)進行資料分析，藉此評估建立該場址之 CSM。

圖 5.11 及 5.12 則分別為 A 場址於 10 及 12 月份地表下 DCE 及 TCE 之三維濃度分布圖，圖中的 X 及 Y 軸分別為該場址各監測井之相對位置；Z 軸則為地表下之深度；紅色直條線為五口監測井分布位置；五口監測井於不同深度所獲得之濃度分布圖於圖中分層顯示，8 個深度共可得到 8 個濃度分布切面(為了使圖片呈現清晰，圖 5.11 及 5.12 中僅顯示 5 個濃度分布切面)；右下方之條狀圖則為三維濃度分布圖之濃度分布狀態(每張三維濃度分布圖根據檢測最高濃度之不同，其濃度分布狀態設定亦有所調整)；水藍色之切面則為採樣第 0 天及第 14 天地下水位面之變化。由圖 5.11 之結果可以觀測到 A 場址 TCE 主要污染區域為 MW59 及 MW61 淺層深度位置，DCE 則是集中於 MW59，污染狀況與 2.2.1 節中 A 場址背景資料說明一致。然而，藉由三維濃度分布圖亦可進一步了解兩種污染物質皆是隨著深度增加而濃度下降，因此可以很明顯得知該場址之污染狀況位於淺層深度，並污染物質由 MW59 與 MW61 向 MW60、MW64 及 MW72 位置傳輸過去。惟 10 月份採樣規劃錯估該場址之地下水位變化，導致該次試驗無法監測到未飽和含水層之污染狀況，因此於 12 月份之採樣規劃中，五口監測井皆增加 1 個被動式採樣器於地表下 1.5 m 深度位置。由圖 5.12 之 A 場址於 12 月份地表下污染物之三維濃度分布圖之結果可以再次應證，A 場址之 TCE 與 DCE 污染位置皆位於該場址淺層深度，尤其是 1.5 m 至 3 m 間未飽和含水範圍內，且本次監測濃度相較 10 月份之結果高，推測係因為地下水位的變化導致污染物回升之情形。然而，本研究僅針對被動式採樣器進行佈署監測及數據分析，若可藉由被動式採樣器所建立之三維濃度分布圖及 CSM，進一步配合場址詳細水文地質條件及整治計畫運作方式，則可以大幅改善整治工程效率。



結果與討論

(a) DCE



(b) TCE

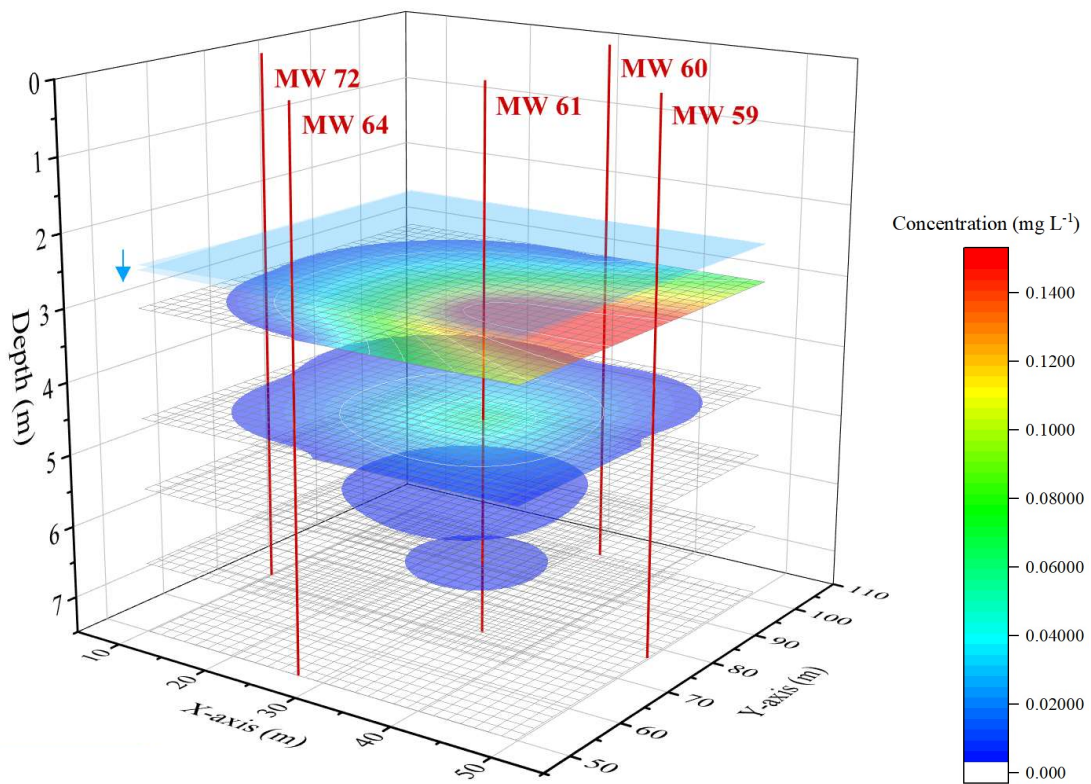
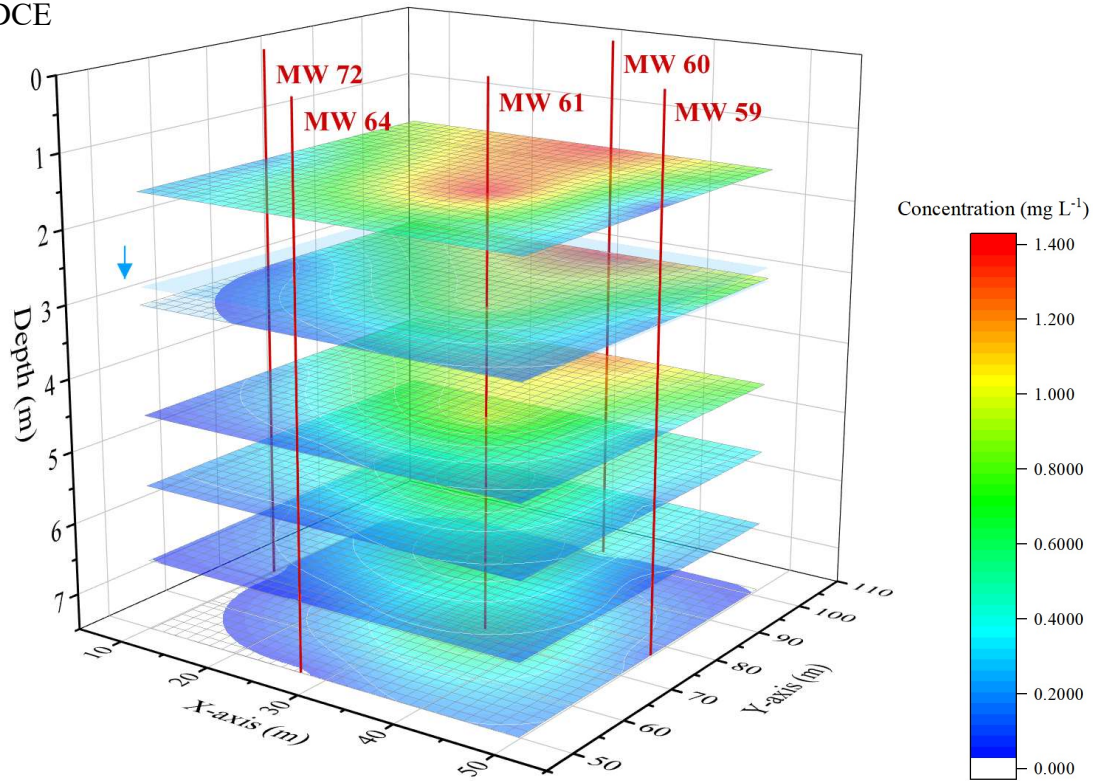


圖 5.11 A 場址 9 月份地表下(a) DCE 及(b) TCE 之三維濃度分布圖。



含氯污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

(a) DCE



(b) TCE

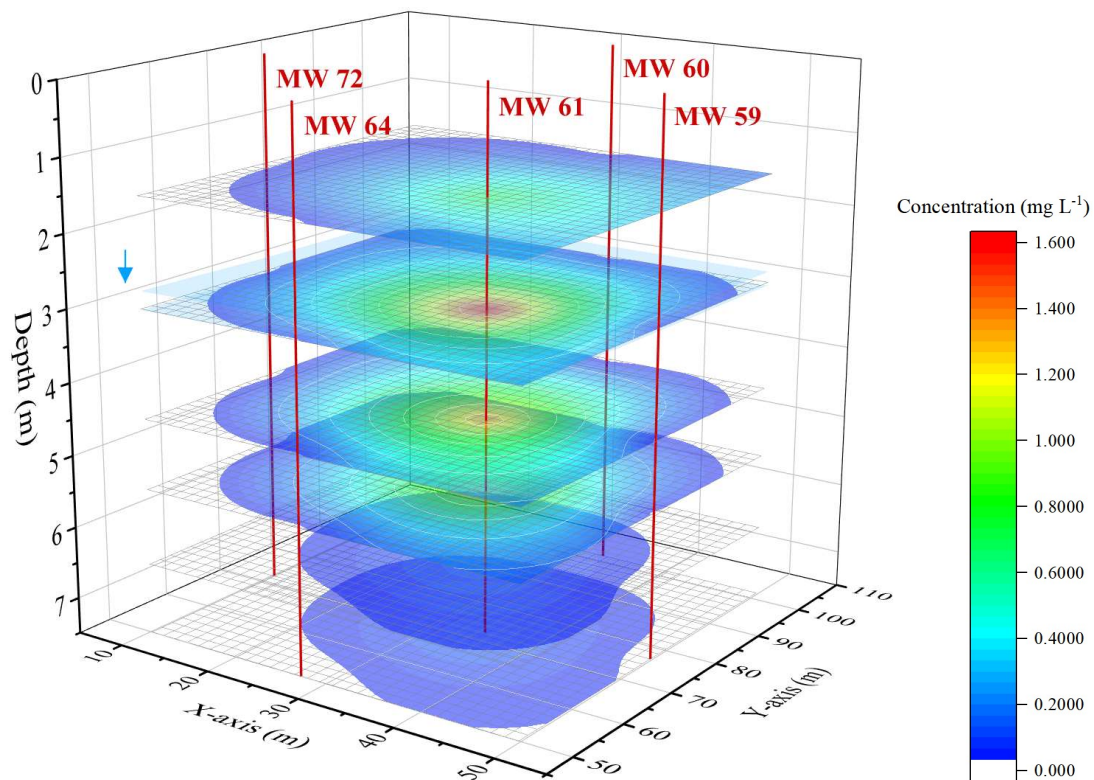


圖 5.12 A 場址 12 月份地表下(a) DCE 及(b) TCE 之三維濃度分布圖。



結果與討論

根據低及高濃度不同污染場址現地應用評估之第二階段實驗，本研究於 B 場址之監測井分別放置 6 個被動式採樣器(即地表下 3、4、4.5、5、5.5 及 6 m 之位置)，其中由於 B 場址作業區域關係，因此該階段試驗並未再增設其他監測井進行測試，僅以第一階段之四口監測井 SW03、SW04、SW07 及 SW08 進行。試驗中所獲得之檢測數據使用與上述 A 場址相同之方式處理，利用 OriginLab 科學繪圖軟體進行資料分析及繪圖，所得之結果如下圖 5.13 及 5.14 所示。

圖 5.13 及 5.14 則分別為 B 場址於 8 及 10 月份地表下 DCE 及 TCE 之三維濃度分布圖。首先，由圖 5.13 可以觀察到 B 場址 TCE 與 DCE 主要污染位置皆位於 SW08，並以 SW08 為中心向四周濃度逐漸降低，但該區域內之污染濃度仍屬較高濃度，尤其以 DCE 更為顯著(DCE 濃度達 4~6 mg/L)，此部分與 2.2.2 節中 B 場址背景資料說明相符合，代表被動式採樣器與既有之法定採樣方法調查結果一致。另外，觀察垂直深度的調查結果，可以發現 B 場址的污染情境與 A 場址相近，皆是屬於淺層深度污染，污染濃度隨著地表深度增加而降低。然而，觀察地下水位變化可以發現 B 場址於 8 月試驗過程中的水位變化超過約 1.5 m，以至於佈署於地表下 3 m 深度的採樣器無發明確界定為飽和含水層或未飽和含水層之數值，因此於 10 月份之採樣規劃中，本研究於四口監測井中另增加 1 個被動式採樣器於地表下 1.5 m 深度位置。由圖 5.14 之 B 場址於 10 月份地表下污染物之三維濃度分布圖之結果可以發現，地下水位變化相對 8 月份之結果變化幅度較小，TCE 分布位置與 8 月份結果相同，位在 SW08 淺層土壤，但 10 月份結果更可進一步得知位在地表下 1.5 m 處之濃度更高(約 2 mg/L)，DCE 濃度則是相對於 8 月份結果低，且並未觀察到在 1.5 m 處之濃度高於 3 m 處。此一現象可以推測該場址為 TCE 污染場址，DCE 為 TCE 進行整治處理之副產物，在 1.5 m 的位置發現較高濃度之 TCE，但並未觀測到較高濃度之 DCE 生成，可能為該位置之 TCE 尚未反應降解。然而，本研究現階段僅針對 B 場址四口監測井進行被動式採樣器測試，所獲得之污染物三維濃度分布圖須進一步佐以整治計畫之資料進行驗證。



含氯污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

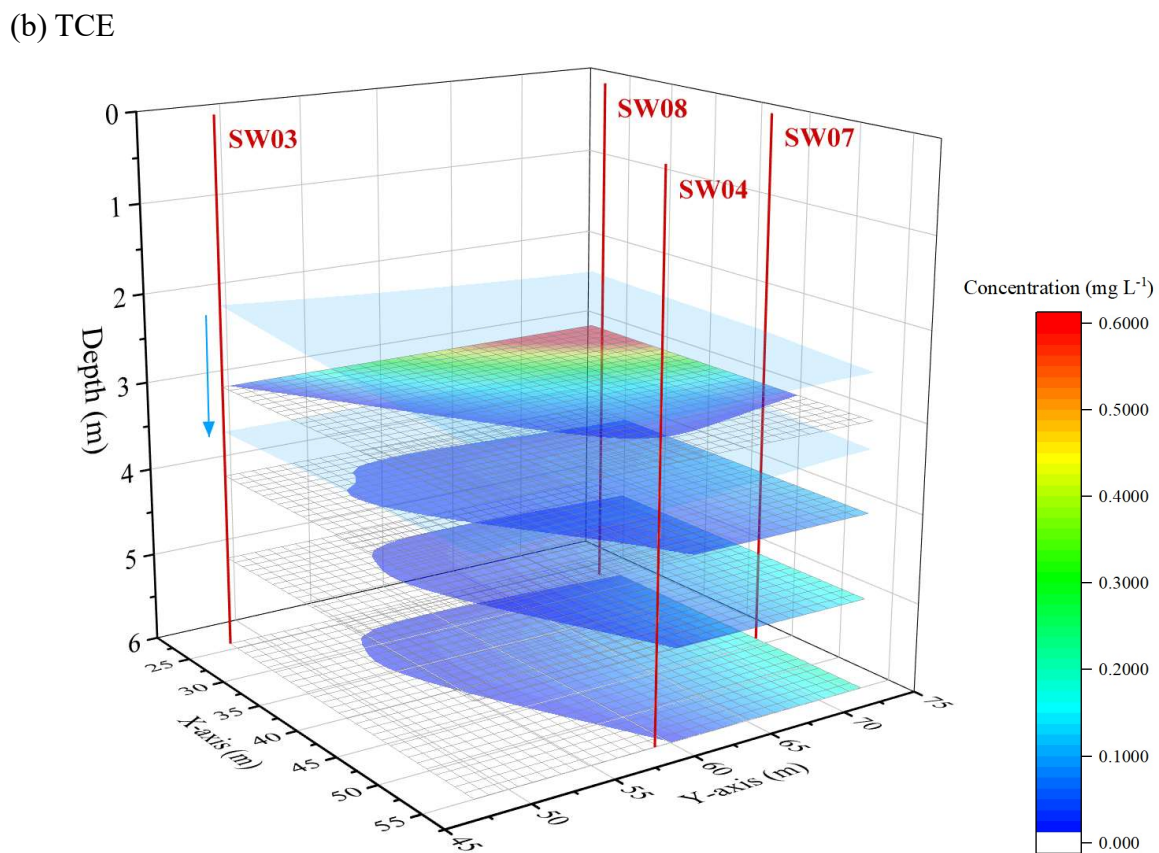
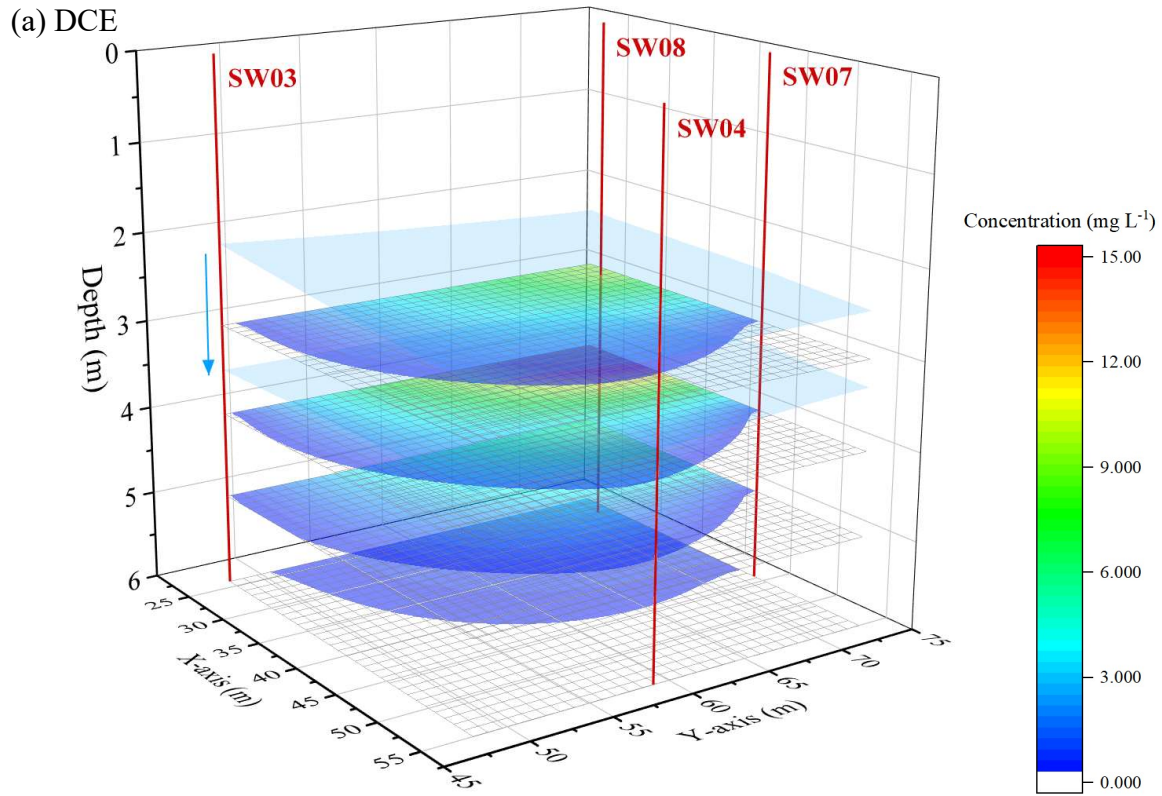


圖 5.13 B 場址 8 月份地表下(a) DCE 及(b) TCE 之三維濃度分布圖。

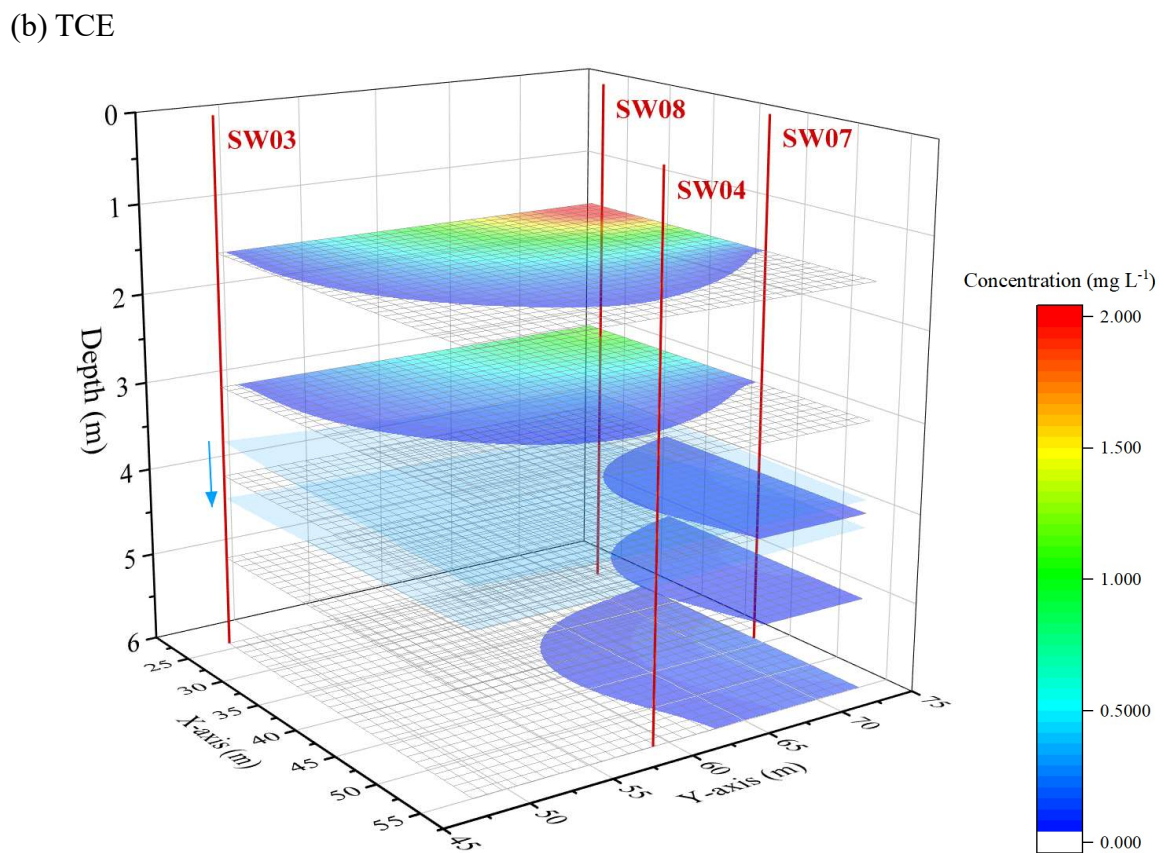
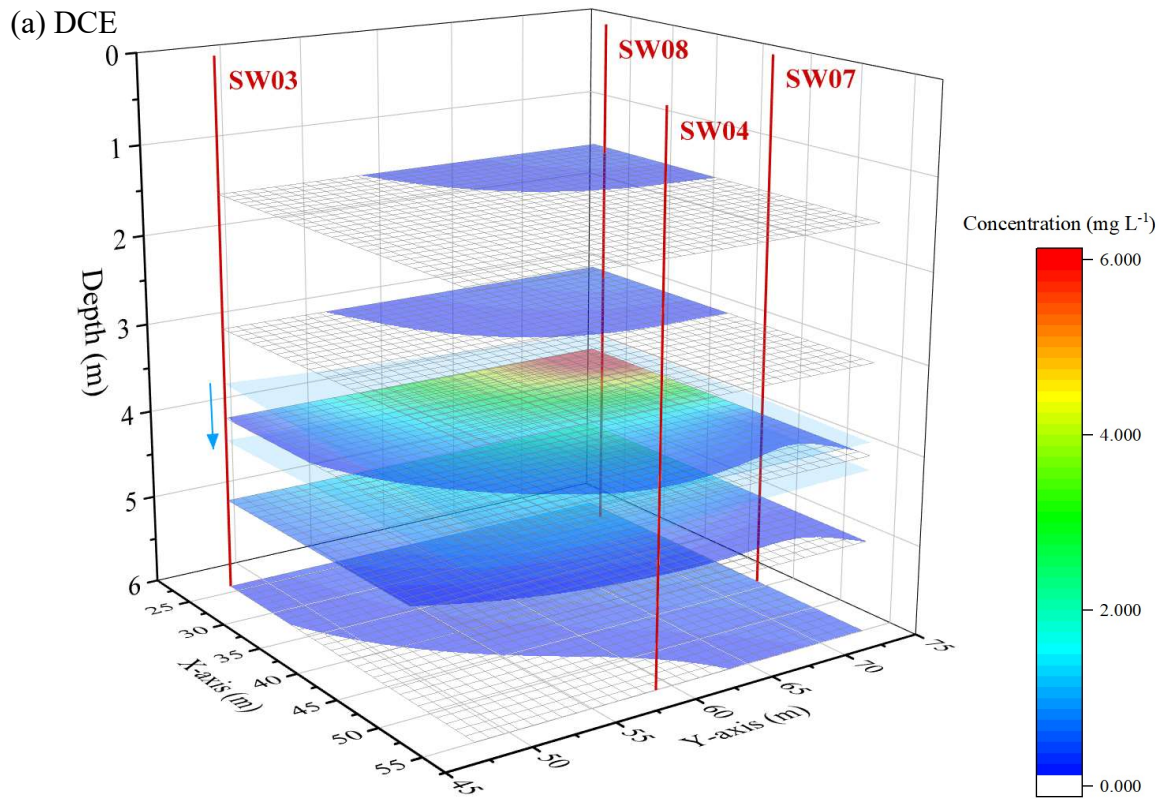


圖 5.14 B 場址 10 月份地表下(a) DCE 及(b) TCE 之三維濃度分布圖。



含氣污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

傳統之 PDB 目前國內售價一個約 1,000 元台幣，尺寸較大且無法重複使用，14 天採樣完畢後需要將其轉移至玻璃樣本瓶方可運送至分析實驗室進行分析，過程中容易有污染物揮發風險。本研究所開發之被動式採樣器目前製作價格約 3,000 元，主體為鐵氟龍材質經過清洗與烘乾程序後可重複使用，其中需替換之材料有 O-ring 及 PDMS 半透膜(一次使用約 60 元台幣)。若將一採樣計畫設計採樣次數為 10 次，則傳統之 PDB 需花費約 10,000 元台幣，而本研究之被動式採樣器需花費約 3,600 元台幣，相當具有應用之潛力。此外，本研究之被動式採樣器可重複使用之特性，具有環保概念之優勢，若規劃進行大規模之場址調查，亦可藉由其體積小可高密度串聯佈署之方式，有效得知場址污染物三維濃度分布並建立 CSM，大幅提升污染場址調查及整治之效力。



(六) 結論

本研究計畫之第二年針對所開發之被動式採樣器進行改良，改良內容為修正第一年之採樣器其旋蓋之螺紋過深，導致採樣器於封口時造成之不便外，亦同時考慮前述所提及之水體積與膜表面積之比值因子重要性，提高內部容量以增加可分析之樣本體積，進一步設計 2 吋採樣器用以後續之實驗與實場試驗。第二年改良之 1 吋採樣器與 2 吋採樣器之內部體積為 6.4 mL (水體積與 PDMS 膜表面積之比值為 3.4 ($6.4 \text{ cm}^3/1.9 \text{ cm}^2$))；2 吋採樣器之內部體積則提升至約 25.6 mL (水體積與 PDMS 膜表面積之比值為 3.4 ($25.6 \text{ cm}^3/7.6 \text{ cm}^2$))，可以發現所改良之被動式採樣器內部水體積增加，具有相對較大的擴散界面表面積，以應用於 TCE 等有機污染物之被動式監測。

現場使用過後之被動式採樣器，因為地下水含有鐵礦等礦物質存在，使用後其部分外觀由鐵氟龍之白色轉變為泛黃色，此狀態並不會影響重複使用試驗之操作與採樣分析。此外，於計畫第二年測試過程中之經驗，建立採樣器使用後之清洗標準程序，其經過 105°C 下烘乾 1 天，可大幅去除污染物吸附殘留之可能性。

於低及高濃度兩處不同污染場址現地應用評估實驗中，使用相對差異百分比對不同採樣方式所獲得之分析結果進行比較，由實驗結果可發現，於未飽和含水層之採樣，本研究所開發之被動式採樣器因進行 14 天之平衡時間，因此於採樣操作過程中不易受到當下採樣動作所造成之井管氣體擾動影響，相對於手持式 VOCs 偵測器抽取氣體之氣體採樣袋分析結果，可更為真實反應未飽和含水層之 TCE 污染濃度。飽和含水層實驗部分，本研究所開發之被動式採樣器與 PDB 有良好之相關性，於低濃度污染條件下，因被動式採樣器取樣完成後，可直接封蓋保存送至分析實驗室分析，因此不易有揮發等因素影響污染物分析，對低濃度條件有更好之採樣檢測優勢。在氣相及液相濃度分布斷層攝影技術評析中，於 A 場址與 B 場址高密度多深度佈署被動式採樣器，其所獲得之分析數據成功藉由軟體繪製污染物三維濃度分布圖並建立 CSM。由污染物三維濃度分布圖可更有效掌握場址 DNAPL 污染源及地下水污染團之分布，亦可進一步藉由上述之資訊提升場址調查或整治之功效。此外，被動式採樣器之設計為可重覆使用，因此相較於傳統之 PDB 之花費更為節省，實具有廣泛應用與商業化之潛力。



(七) 參考文獻

- [1] United States Environmental Protection Agency (USEPA), Superfund Remedy Report (EPA-542-R-17-001), in: Office of Land and Emergency Management (Ed.), USEPA, Office of Land and Emergency Management, Washington, DC., 2017.
- [2] 行政院環境保護署, 105 年度土壤及地下水污染整治年報, 土壤及地下水污染整治基金管理會, 2017.
- [3] J. Baldock, A. Sexton, K. Leahy, A. Thomas, H. Tillotson, S. Pitkin, M. Rossi, Integrated use of a combination of high-resolution techniques to characterize a site impacted by Volatile Organic Compounds to develop a sustainability-led remedial strategy, Battelle Remediation Conference Proceedings, Monterey, CA., 2012.
- [4] B. Zabiegała, T. Górecki, J. Namieśnik, Calibration of permeation passive samplers with silicone membranes based on physicochemical properties of the analytes, Analytical Chemistry 75 (2003) 3182-3192.
- [5] S. Seethapathy, T. Górecki, Polydimethylsiloxane-based permeation passive air sampler. Part II: Effect of temperature and humidity on the calibration constants, Journal of Chromatography A 1217 (2010) 7907- 7913.
- [6] S. Seethapathy, T. Górecki, Polydimethylsiloxane-based permeation passive air sampler. Part I: Calibration constants and their relation to retention indices of the analytes, Journal of Chromatography A 1218 (2011) 143-155.
- [7] O. Goli, T. Górecki, H.T. Mugammar, M. Marchesi, R. Aravena, Evaluation of the suitability of the Waterloo Membrane Sampler for sample preconcentration before compound-specific isotope analysis, Environmental Technology & Innovation 7 (2017) 141-151.
- [8] D. Ronen, E.R. Graber, Y. Laor, Volatile Organic Compounds in the saturated–unsaturated interface region of a contaminated phreatic aquifer, Vadose Zone Journal 4 (2005) 337-344.
- [9] D.A. Vroblesky, T. Pravecek, Evaluation of passive diffusion bag and dialysis samplers in selected wells at Hickam Air Force Base, Hawaii, July 2001, US Department of the Interior, US Geological Survey 2002.
- [10] 行政院環保署, 空氣中揮發性有機化合物檢測方法—不銹鋼採樣筒／氣相層析質譜儀法(NIEA A715.15B), 2014.
- [11] 行政院環保署, 監測井地下水揮發性有機物被動式擴散採樣袋採樣方法(NIEA W108.50C), 2009.



參考文獻

- [12] Beacon Environmental Services Inc., BeSure Passive Soil-Gas Technology, 2019.
- [13] Department of Environmental Protection, State of New Jersey (NJDEP), Guidance: Field Sampling Procedures Manual, NJDEP, New Jersey, 2005.
- [14] Y. Laor, D. Ronen, E.R. Graber, Using a passive multilayer sampler for measuring detailed profiles of gas-phase VOCs in the unsaturated zone, *Environmental Science & Technology* 37 (2003) 352-360.
- [15] T.E. Imbrigiotta, P.T. Harte, Passive sampling of groundwater wells for determination of water chemistry, United States Geological Survey, Reston, Virginia, 2020.
- [16] B. McAndrews, K. Heinze, W. DiGuseppi, Defining TCE plume source areas using the membrane interface probe (MIP), *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 12 (2003) 799-813.
- [17] M.D. Annable, K. Hatfield, J. Cho, H. Klammler, B.L. Parker, J.A. Cherry, P.S.C. Rao, Field-scale evaluation of the passive flux meter for simultaneous measurement of groundwater and contaminant fluxes, *Environmental Science & Technology* 39 (2005) 7194-7201.
- [18] N.E. Deeds, G.A. Pope, D.C. McKinney, Vadose zone characterization at a contaminated field site using partitioning interwell tracer technology, *Environmental Science & Technology* 33 (1999) 2745-2751.
- [19] V. Dwarakanath, N. Deeds, G.A. Pope, Analysis of partitioning interwell tracer tests, *Environmental Science & Technology* 33 (1999) 3829-3836.
- [20] P.E. Mariner, M. Jin, J.E. Studer, G.A. Pope, The first vadose zone partitioning interwell tracer test for nonaqueous phase liquid and water residual, *Environmental Science & Technology* 33 (1999) 2825-2828.
- [21] J. Mainhagu, C. Morrison, M. Truex, M. Oostrom, M.L. Brusseau, Measuring spatial variability of vapor flux to characterize vadose-zone VOC sources: Flow-cell experiments, *Journal of Contaminant Hydrology* 167 (2014) 32-43.
- [22] M.L. Brusseau, J. Mainhagu, C. Morrison, K.C. Carroll, The vapor-phase multi-stage CMD test for characterizing contaminant mass discharge associated with VOC sources in the vadose zone: Application to three sites in different lifecycle stages of SVE operations, *Journal of Contaminant Hydrology* 179 (2015) 55-64.
- [23] J. Mainhagu, C. Morrison, M.L. Brusseau, Using vapor phase tomography to measure the spatial distribution of vapor concentrations and flux for vadose-zone



含氯污染物高解析被動式採樣器開發測試及現地應用評估

VOC sources, *Journal of Contaminant Hydrology* 177-178 (2015) 54-63.

- [24] B.H. Conant, R.W. Gillham, C.A. Mendoza, Vapor transport of trichloroethylene in the unsaturated zone: field and numerical modeling investigations, *Water Resources Research* 32 (1996) 9-22.
- [25] M.L. Brusseau, V. Rohay, M.J. Truex, Analysis of soil vapor extraction data to evaluate mass-transfer constraints and estimate source-zone mass flux, *Groundwater Monitoring & Remediation* 30 (2010) 57-64.
- [26] D. Pedretti, M. Masetti, G.P. Beretta, M. Vitiello, A revised conceptual model to reproduce the distribution of chlorinated solvents in the Rho aquifer (Italy), *Groundwater Monitoring & Remediation* 33 (2013) 69-77.
- [27] M. Jancin, W.F. Ebaugh, Shallow lateral DNAPL migration within slightly dipping limestone, southwestern Kentucky, *Engineering Geology* 65 (2002) 141-149.
- [28] United States Environmental Protection Agency (USEPA) CLU-IN, Sediments Conceptual Site Models, 2019.
- [29] N.B. Basu, P. Suresh, C. Rao, I.C. Poyer, S. Nandy, M. Mallavarapu, R. Naidu, G.B. Davis, B.M. Patterson, M.D. Annable, K. Hatfield, Integration of traditional and innovative characterization techniques for flux-based assessment of dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) sites, *Journal of Contaminant Hydrology* 105 (2009) 161-172.
- [30] 行政院環保署, 水中揮發性有機化合物檢測方法—吹氣捕捉／氣相層析質譜儀法(NIEA W785.55B), 2012.