



中國醫藥大學
牙醫學系碩士班
碩士學位論文

次氯酸鈉沖洗液於診間環境下其儲放方式與濃
度變化的關係

The relationship between ways of storage in clinics and
concentration change of sodium hypochlorite irrigating solutions

指導教授：涂明君 副教授

共同指導教授：林慧怡 副教授

研究生：葉家碩

中華民國壹百零貳年柒月廿陸日

中文摘要

次氯酸鈉於現代根管治療學當中是最重要的沖洗溶液，除了極佳的殺菌消毒功用之外，亦有不錯的溶解組織之功效；然而次氯酸鈉是一個強氧化劑，本身性質極度不穩定，其效能主要取決於溶液當中「有效氯」的濃度。所謂的有效氯 (Available chlorine) 乃是指次氯酸鈉水溶液中所有具有氧化的次氯酸與次氯酸根離子之總和。有效氯的濃度會隨著時間、光線照射、加熱、接觸空氣、有機物消耗、金屬或金屬離子的影響，而產生降解。因此在診間盛放的次氯酸鈉溶液有可能因周遭環境的影響導致濃度發生改變，進而影響根管治療時沖洗的效能。

本研究旨在模擬現有牙科臨床環境與一般盛放次氯酸鈉的方式，依不同變因的改變，使用硫代硫酸鈉與碘化鉀來進行碘滴定法，以觀察分裝後次氯酸鈉沖洗液之濃度變化。

實驗結果顯示，四週過後，接受光線照射並且與空氣接觸的次氯酸鈉有效氯濃度衰退最多 (-62.63%)，其次是與空氣接觸但無光線影響的組別 (-53.46%)，再者為受光線影響但限制與空氣接觸的組別 (-23.26%)，不受光線空氣干擾的次氯酸鈉其有效氯僅衰退-4.65%，經檢驗確實有顯著差異。

是以，次氯酸鈉的有效氯濃度會因為時間而產生衰減，並且光線照射與空氣接觸都將會加快次氯酸鈉濃度衰減的速率。因此，建議於診間使用時應盛放於褐色瓶中防止光線照射，並且應蓋上避免長時間與空氣接觸。

Abstract

Sodium hypochlorite is the most important irrigant in modern endodontology because of its well-known antimicrobial effect and tissue-dissolving activity. However, sodium hypochlorite is an unstable chemical for being a strong oxidizer. The activity of sodium hypochlorite depends on the concentration of available chlorine. The available chlorine is the sum of the concentrations of HOCl and OCl⁻ in sodium hypochlorite solution. Its concentration would be changed by time, light, heat, air, organic, metals and metallic ions. Therefore, the sodium hypochlorite stored in the clinic could be interfered by the surroundings. Its change in concentration may affect the efficacy of irrigation during root canal treatment.

This study is to simulate the ways of storing the sodium hypochlorite on the table in dental clinics, to observe the change in concentration in different situations by using iodometric titration.

The result revealed : 4 weeks later, G1 group (exposed to light without coverage) showed greatest regression in concentration of available chlorine (-62.63%), followed by G3 group (stored in darkness without coverage) -53.46%, G2 group (exposed to light with coverage) -23.26%, and G4 group (stored in darkness with coverage) -4.55%. The analysis

showed significant difference($p < 0.05$) between G1 v.s. G4, G3 v.s. G4 and G2 v.s. G4.

Thus, the concentration of sodium hypochlorite would be regressed as time goes by. Exposing to light and contacting with air would speed the rate of degradation of available chlorine in sodium hypochlorite. For this reason, we recommend the sodium hypochlorite should be kept in brown bottle to prevent the effect of light. Besides, proper coverage would enhance the stability of sodium hypochlorite.



序言或誌謝辭

感謝 涂明君老師與 林慧怡老師在實驗設計上的指導，亦
謝謝生統中心 陳錦華老師的協助。



葉家碩謹誌於
中國醫藥大學牙醫學碩士班
中華民國一百零二年柒月

目錄

	頁次
I. 中文摘要	1
II. 英文摘要	2
III. 序言或誌謝辭	4
IV. 目錄	5
V. 圖表目錄	7
VI. 正文	8
VII. 圖表	41
VIII. 參考文獻	45
IX. 附錄	48
第一章 前言	8
第一節 研究背景	8
一、口腔內微生物與根管感染	8
二、理想的根管沖洗液	9
三、次氯酸鈉的介紹	11
四、次氯酸鈉的組織溶解能力	13
五、次氯酸鈉的殺菌能力	16
六、次氯酸鈉沖洗液濃度的選擇	18
七、影響次氯酸鈉殺菌效能之因素	20
八、如何量測次氯酸鈉的濃度	21

第二節 研究目的	24
第二章 研究方法	26
第一節 研究材料	26
一、實驗材料	26
二、實驗藥品試劑	26
三、實驗器材儀器	26
第二節 研究設計	27
一、實驗架構設計與使用原理	27
二、實驗方程式計算公式	29
三、實驗流程	30
四、實驗分組	32
第三節 統計方法	33
第三章 研究結果	34
第四章 討論	35
第一節 實驗設計討論	35
一、標定硫代硫酸鈉標準溶液的討論	35
二、標定次氯酸鈉有效氯濃度的討論	35
第二節 實驗結果討論	37
第五章 結論與建議	40
第一節 結論	40
第二節 建議	40

圖表目錄

	頁次
表一、實驗結果	41
表二、統計檢定分析。	42
圖一、相對於第 0 週 (Baseline) ，不同環境 下次氯酸鈉有效氯濃度的衰減狀況。	43
圖二、不同環境下次氯酸鈉有效氯隨時間衰 減的情況。	44
圖三、不同環境下次氯酸鈉有效氯衰退速率 之比較。	44
附錄	
一、硫代硫酸鈉標準溶液之標定數據。	48
二、次氯酸鈉有效氯之標定數據。	49

第一章前言

第一節 研究背景

一、口腔內微生物與根管感染

口腔內的細菌組成種類繁多，有些是口內的正常菌落，有些如果出現在口腔之中，則會對正常人的口腔健康造成影響。這些為數眾多的細菌中，可能藉由不同的方式及途徑進入口腔，造成牙齒及口內組織各種疾病的發生。

在口腔中不同的部位，因為生存環境不同，面對的困難及競爭也不同，各種微生物生存所需的基本維生元素及營養來源也不同。舉例來說，在牙周致病菌可以生存的環境，蛀牙的細菌不一定都能存活的很好。而蛀牙的細菌生存的有氧環境以及其賴以為維生的食物營養來源，對於存在牙齒根管中的微生物來說，它們並不一定能夠存活。對於這些微生物而言，它們能適應無氧的，或部份氧氣存在的環境。但是，相對於生存所需的營養來源，就不定能和口內的微生物一般，可以有不同以及眾多的選擇⁽¹⁾。

如果我們以根管內的微生物來說，它們面對的生存環境，是空間以及營養來源均有嚴格限制的牙齒根管及根尖周圍組織。它們所面對的挑戰，是氧氣較為缺乏以及營養來源與牙周或牙齒周遭微生物十分不同的生存環境。為了能夠在如此的環境之下存活，它們必須要能適應環境而衍生出不同的構造以及生存機制。在許多牙齒根管微生物的研究當裡，都可以讓我們了解到，這些微生物的組成與口內中其他部位是有所不同的⁽²⁾。

透過現代化的培養與分析技術，目前的許多研究均指出，造成根管與根尖感染的細菌是多樣的，並且以格蘭氏陰性厭氧菌為大宗⁽³⁾。

而微生物造成根管與根尖周圍炎的成因不外乎是微生物的致病力 (pathogenic degree) 與宿主的防禦 (host defense responses) 相互作用的結果⁽⁴⁾。目前對於根管內的感染問題，除了使用防濕帳來作為對口腔內細菌的阻隔之外，對於根管內用藥與沖洗液的使用已有長足的進展。

二、理想的根管沖洗液

如何選擇一個有效的根管內用藥以及沖洗液來減少細菌感染以及其衍生物對於根尖周圍組織的刺激將有助於在臨床上提高根管治療的成功率⁽⁵⁾。

臨床上對於根管用藥與沖洗液的要求有下列幾點⁽⁶⁾：

- (一) 可以有效殺菌。
- (二) 不會造成根尖周圍組織的刺激。
- (三) 沖洗溶液性質穩定。
- (四) 有足夠且長效的抗菌效果。
- (五) 可以有效作用於根管內的血液與組織液。
- (六) 低表面張力。
- (七) 不會干擾根尖組織的修復。
- (八) 不會對牙齒產生染色等問題。
- (九) 能夠在培養基內失去活性。
- (十) 不會造成細胞免疫反應。

- (十一) 可以移除於清創過程 (cleaning and shaping procedure) 當附著於牙本質管壁的殘屑 (debris) 或管壁塗抹層 (smear layer) 。
- (十二) 不會產生過敏，沒有毒性且不會有使細胞產生癌化的可能。
- (十三) 不會對根管內牙本質產生變性。
- (十四) 不會影響或改變根管封填材的性質。
- (十五) 操作方便。
- (十六) 價格合理。
- (十七) 可提供根管銼針與管壁之間的潤滑效果，減低彼此間的摩擦力。
- (十八) 有足夠的穿透力滲入生物膜或牙本質小管等縫隙。
- (十九) 有優秀的組織溶解力溶解殘餘的牙髓組織。

然而，至今尚無一種沖洗液可以符合上述所有需求。但目前最接近而又廣為臨床上所使用的根管沖洗液乃為次氯酸鈉，除了在抑菌與殺菌的功能上表現出色外，次氯酸鈉對於溶解壞死的牙髓組織之能力亦是於眾多沖洗溶液當中脫穎而出的關鍵^(6,7)。

在根管治療當中，除了髓腔開擴步驟與封填過程當中需保持牙髓腔的乾燥之外，其他的步驟都有賴沖洗液才得以進行。例如牙髓鑽針之插入 (instrumentation) 或修形 (shaping) 都需要沖洗液來協助其潤滑管壁來減低器械與牙齒管壁之摩擦力，使器械得以順利進出而不致因阻力太大造成運動困難甚至器械分離等狀況。另外，沖洗的過程而形成的渦流，則可以將

因修形而產生的渣屑 (debris) 帶離根尖區 , 以避免產生阻塞或造成大量的感染與刺激物穿出根尖 , 造成術後疼痛比例上升 , 或引起急性的根尖周圍炎 , 甚至蜂窩性組織炎⁽⁸⁾。

次氯酸鈉除了可滿足上述等需求之外 , 亦有抑制細菌生長或殺菌的效果。次氯酸鈉的主要殺菌機制在於溶於水中的次氯酸鈉會產生次氯酸 (HClO) , 次氯酸會作用於細菌的蛋白質 , 造成細胞壁的分解。此外 , 由於次氯酸的分子小 , 且不帶電荷 , 故很容易入侵細胞內部 , 與蛋白質發生氧化作用 , 或者破壞其磷酸脫氫酶 (phosphate dehydrogenase) , 使得醣代謝作用失調終導致細胞死亡⁽⁹⁾。

上述這些特點 , 使得次氯酸鈉沖洗液除了其殺菌作用對於受感染的根管系統有著顯著的療效外 , 其抑菌作用與組織溶解效果亦於根管治療的過程當中 , 得應用於分解殘餘的牙髓組織 , 有效斷絕牙髓致病菌的營養來源^(7,9)。

目前臨床上使用的次氯酸鈉沖洗液的濃度為 0.5%~ 6% (5,10-13) , 通常於髓腔開擴後 , 將沖洗液裝載入沖洗針筒後便得以進行沖洗 (irrigation)。由於次氯酸鈉對於生物組織仍有一定的毒性與刺激性 , 遂操作過程當中應謹慎小心 , 除了使用防濕帳做為隔離以避免造成患者噁到或口腔黏膜燒灼傷害外 , 亦得避免將沖洗液推出至根尖孔 (apical foraman) 外 , 造成牙周膜與根尖周圍組織的刺激與壞死 , 進而加劇術後疼痛或化學性傷害⁽¹⁴⁾。

三、次氯酸鈉的介紹

次氯酸鈉 (sodium hypochlorite) ，其化學式為 NaClO ，摩耳質量為 $74.44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，外觀為白色固體，在無水的情況下，溶點為 18°C ，密度為 $1.07\text{-}1.14 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，至 101°C 沸騰分解。次氯酸鈉常以溶液的形式存在，其對水的溶解度於 0°C 下為 $29.3 \text{ g}/100\text{ml}$ ，對生物組織有刺激性與腐蝕性，是一種活性相當高的氧化劑。

次氯酸鈉的化學性質極不穩定，此乃因次氯酸根 (ClO^-) 的結構所致。次氯酸根離子的價層電子對分布方式為四面體結構，氯原子以 sp^3 雜化軌道和氧原子鍵結，而酸根中存在著三個未配對成鍵的孤對電子。由於酸根離子的價層電子對空間構型的高度不對稱性和中心原子『氧』有較大的離子勢 (Z/r) ，進而導致次氯酸鹽的不穩定。因此，具有較傾向獲得電子而轉化為更穩定的氯分子 (Cl_2) 或氯離子 (Cl^-) 的能力，即表現為次氯酸根具有較強的氧化能力⁽¹⁵⁾。

次氯酸鈉的誕生，可追溯於西元1789年法國化學家Claude Louis Berthollet於實驗室中將氯氣通過碳酸鈉溶液而產生，並被命名為Javel water。十九世紀末，另一個科學家E. S. Smith利用電解法電解生理食鹽水產生氯氣和氫氧化鈉溶液，並混合而製造出次氯酸鈉，該製程被稱作Chloralkali process。在此同時，次氯酸鈉已漸漸被各領域廣泛地運用，尤其在戰場上被用來做為洗滌傷口之沖洗液。

不過，現今的工廠則使用虎克製程 (Hooker process) 來大量生產次氯酸鈉。新製程則是在低於 40°C 的環境下，將氯氣通過蒸餾過的氫氧化鈉，並加以電解，而產生次氯酸鈉，氯化鈉與

水等副產物⁽¹⁶⁾。

做為一個強效的氧化劑，次氯酸鈉常被當做漂白劑來使用，市售漂白水的主要成份便是此化合物。在工業上，次氯酸鈉廣泛被用以紡織業，紙漿業以及食品加工與牛奶工業。如此強效的氧化功效除了做為漂白之用外，次氯酸鈉亦可當作毒品古柯鹼的顯示劑。另外，殺菌與消毒的功能亦為次氯酸鈉的一大特色，從居家環境、醫療院所的清潔消毒都可見到次氯酸鈉的蹤跡。在醫療上，次氯酸鈉的組織溶解效果被應用於皮膚癌的治療，亦被用於根管治療作為清理殘髓的利器⁽¹⁷⁾。

四、次氯酸鈉的組織溶解能力

因為有著良好的組織溶解能力，次氯酸鈉以氯化蘇打水之姿 (chlorinated soda solution) 在1941年被Dr. Grossman引用為根管治療的沖洗液。有別於福馬林醛 (formalin aldehyde) 會固化 (fixation) 的方式來破壞組織，次氯酸鈉則是溶解的方式以進行根管清創的功能⁽¹⁸⁾。

次氯酸鈉溶液會以三種方式對有機組織進行分解：

- (一) 皂化反應 (saponification reaction)
- (二) 胺基酸中和反應 (amino acid neutralization reaction)
- (三) 氯胺反應 (chloramination reaction)

皂化反應意即在反應過程當中，次氯酸鈉扮演著有機化合物與脂肪的溶劑，並且與脂肪酸分子進行皂化反應，產生脂肪酸鹽類 (即肥皂) 與甘油 (酒精) ，並且會減低剩餘溶液的表面張力。

次氯酸鈉與水會反應生成次氯酸與氫氧化鈉。氫氧化鈉則會中和掉胺基酸並產生鹽類。由於此過程會消耗掉溶液當中的氫氧根離子，是以整體溶液之pH值將會往下降。

至於次氯酸鈉溶液當中存在的次氯酸 (HClO) 或次氯酸根 (OCl⁻)，則是會針對有機物進行降解 (degeneration) 或水解 (hydrolysis) 作用，並且釋放出氯離子與蛋白質或胺基酸結合，形成氯胺和水。

在氯胺作用當中，氯離子與胺基酸形成氯胺，此舉將會改變其細胞的代謝機制。例如強氧化劑- 氯 (chlorine) 之所以會有殺菌功能，主要是由於會對細菌賴以為生的酵素的巰基 (sulphhydryl group, SH⁻) 進行不可逆的氧化作用，進而導致細菌的凋亡⁽⁹⁾。

目前臨床上使用的次氯酸鈉沖洗液濃度為0.5%~ 6%^(5,10-13)。Trepagnier CM.等人在含有膠原蛋白的牙髓組織溶解實驗中，發現濃度5%的次氯酸鈉溶液與濃度2.5%的次氯酸鈉溶液溶解組織的效果並無顯著差異⁽²⁰⁾。Hand RE. 等人針對壞死的結締組織進行實驗，結果卻顯示5.25%次氯酸鈉溶液的溶解效果遠優於0.5%的次氯酸鈉⁽²¹⁾。而其後的眾多研究結果亦支持次氯酸鈉溶液的濃度越高其組織溶解能力越強^(10, 20-23)。

細探實驗結果的差異便會發現，次氯酸鈉的組織溶解能力會受到許多因素的影響。除了濃度之外，次氯酸鈉溶液本身與組織的接觸時間，還有次氯酸鈉溶液沖洗的量，甚至實驗組織樣本的種類都會影響到實驗的結果⁽²²⁾。

譬如早期根管治療當中常用福馬林醛 (formalin aldehyde) 來對牙髓組織進行失活固定 (fixation)。相較於活的組織

(fresh tissue) ，這些被固定的組織反而非常不易被次氯酸鈉溶液所溶解，而殘存的壞死組織將導至封填無法緻密，甚至成為日後細菌的營養來源，進而造成根管治療的失敗⁽²³⁾。

除了上述因素之外，溫度也會影響次氯酸鈉的組織溶解力，Strtes G.等人則在針對不同溫度的情況下進行不同濃度對次氯酸鈉對組織溶解的比較，其結果顯示1%的次氯酸鈉溶液在攝氏45度時對組織溶解的效力等同於攝氏20度5.25%的次氯酸鈉溶液。而當加熱至攝氏60度時，1%的次氯酸鈉溶液則是有著顯著的組織溶解效果⁽²⁴⁾。

如先前所提，次氯酸鈉溶於水後，會與水反應生成次氯酸與氫氧化鈉：



當中的次氯酸 (Hypochlorous acid) 則又會部分解離成氫離子與次氯酸根離子：



而所謂的「有效氯」 (available chlorine) ，根據Bloomfield S.F.的定義乃 [HOCl] 與 [ClO⁻] 濃度之總和⁽²⁵⁾。有效氯濃度將有助於衡量次氯酸鈉溶液的氧化能力以及估算其殺菌力與溶解效力的參考。

Baker R.J.等人的研究顯示，當次氯酸鈉溶液達到 pH = 10 時，則全部解離並以次氯酸根的形式存在；相反的，當溶液降低至 pH = 4 時，則反應右移至所有的有效氯皆會以次氯酸的形式存在⁽²⁶⁾。

由於次氯酸的氧化能力較次氯酸根來得要強，理想的狀況下應儘可能維持其反應方程式向右移動始得以保有較強的氧化能力。Bloomfield SF.等人認為，低 pH 值環境下的次氯酸鈉有著較佳的抗菌能力⁽²⁵⁾。另外，Morris JC.針對 *Escherichiacoli* 的抗菌實驗當中則發現，次氯酸的殺菌能力是次氯酸根的八十倍之多⁽²⁷⁾。

不過，對於次氯酸鈉的組織溶解力而言，其結果恰恰是相反的。Christensen CE.等人針對豬的肌肉組織所進行的研究結果顯示，當 pH=12 時，5.25%次氯酸鈉的組織溶解能力優於 2.6%；但是在 pH=6 時，不論是 5.25%或 2.6%的次氯酸鈉，其組織溶解力效能變得非常差⁽²⁸⁾，這個結論與先前其他的實驗結果十分一致^(20,23,25)。

是以，次氯酸鈉溶液當中次氯酸的解離與否，會因為酸鹼值的變化而造成平衡方程式往右或往左進行，進而改變有效氯的組成，影響次氯酸鈉溶液的氧化能力、殺菌能力以及組織溶解能力。

五、次氯酸鈉的殺菌能力

當牙髓壞死時，根管內的細菌主要組成為多樣的，由於根尖處算是氧氣濃度較低的區域，因此根管內主要是以格蘭氏陰性厭氧菌為主。格蘭氏陰性菌 (Gram-negative)，泛指革蘭氏染色反應呈紅色的細菌。在革蘭氏染色實驗中，首先添加了結晶紫 (crystal violet)，再添入另一種復染燃料—通常使用番紅 (safranin)，從而將所有的革蘭氏陰性菌染成紅色或粉色。

通過這種測試我們可以區分兩種細胞壁結構不同的細菌。革蘭氏陽性菌在反應後的除色溶液中將呈現龍膽紫的顏色。革蘭氏陰性菌細胞壁中肽聚糖含量低，而脂類含量高。當用乙醇處理時，脂類物質溶解，細胞壁通透性增強，使龍膽紫極易被乙醇抽出而脫色；再度染上復染液番紅的時候，便呈現紅色了。

革蘭氏陰性菌的病原能力通常與其細胞壁組成相關，具體說來有脂多糖層（lipopolysaccharide，又稱為 LPS 或者內毒素（endotoxin））。在人體中，LPS 可以激發一種固有免疫反應（innate immune response）這種反應是通過細胞素製造和免疫系統活化等來描述其特徵的。比如，紅腫就是 LPS 產生並釋放導致的。因為脂多糖在革蘭氏陰性菌的細胞牆表皮，所以大多數或舊型抗生素都不能有效抑制此類細菌。

而造成根管治療完後再次形成慢性根尖周圍炎的細菌則趨近於少數幾種細菌，主要菌種則是以格蘭氏陽性兼性厭氧菌（Gram-positive, facultative anaerobes）為大宗，如糞腸球菌（*Enterococcus*）或放線菌（*Actinomyces*）等。與格蘭氏陰性菌相反的，格蘭氏陽性菌是能夠用革蘭氏染色染成深藍或紫色的細菌。它們細胞壁中含有較大量的肽聚糖，但經常缺乏革蘭氏陰性菌所擁有的第二層膜和脂多糖層⁽²⁹⁾。

Estrela CRA. 等人針對改變酸鹼值對於厭氧菌的酵素活性改變的研究發現，由於細菌的酵素多位於胞質膜（cytoplasmic membrane），此處尚負責代謝作用，細胞生長與細胞分裂等功能，並且參與了細胞壁的形成。另外，脂質的合成，各種電子傳遞以及磷酸氧化等功能亦都於胞質膜上進行。而實驗當中

的氫氧化鈣會釋放出氫氧根離子，提高酸鹼值達 pH=12.5，進而影響細菌胞質膜的代謝作用，並造成不可逆的化學性傷害—透過脂質的過氧化過程（lipid peroxidation process）造成磷酸脂質（phospholipids）或不飽和脂肪酸的分解，導致細菌細胞破損而死亡⁽³⁰⁾，此一反應便是先前所提的皂化反應⁽⁹⁾。

而次氯酸鈉溶液部份的作用機制也是如此，藉著氫氧根的釋放來提高環境的酸鹼值，並造成細菌胞質膜的破壞，來達到抗菌的效果。

不過，次氯酸鈉溶液主要還是以進行胺基酸氯胺反應來形成氯胺來干擾細菌細胞的代謝。有效氯的氧化反應會促使細菌的酵素化學鍵上原本氫離子的位置被氯所取代，造成不可逆性的酵素失活作用（inactivation）：例如細菌的重要酵素—半胱氨酸（cystein）上的巰基（sulphydryl group, SH-）由於氯胺反應造成不可逆的氧化作用而導致細菌的凋亡。

簡而言之，次氯酸鈉溶液可以透過氫氧根離子提高酸鹼值以造成細菌胞質膜的破壞，來達到抗菌的效果⁽⁹⁾，與氯胺反應使得細菌的重要酵素產生不可逆的氧化反應而凋亡^(20,23,25)。而剩下細菌細胞組織等有機物質的溶解，則可以靠著皂化反應將脂肪與脂肪酸分解，產生肥皂與甘油⁽⁹⁾。

六、次氯酸鈉沖洗液濃度的選擇

雖然濃度越高其生物毒性越強，殺菌能力也越有效。然而，因為次氯酸鈉對於生物組織仍有一定的毒性與刺激性，濃度越

高其毒性與刺激性亦越強，因此目前臨床上使用的次氯酸鈉沖洗液濃度為 0.5%~ 6%^(5,10-13)。

Estrela CRA 的實驗結果不論是 1%、 2.5%與 5% 的次氯酸鈉溶液針對格蘭氏厭氧菌或格蘭氏兼性厭氧菌如糞腸球菌 (*Enterococcus faecalis*) ，甚至白色念珠菌 (*Candida albican*) ，其殺菌能力並無顯著不同。也因此該作者建議之作為根管沖洗液的次氯酸鈉濃度只需要 1%便有良好的殺菌效果^(9,31)。

不過，Siqueira J. 等人使用 1%、 2.5%與 5.25% 的次氯酸鈉溶液針對遭糞腸球菌感染的牙齒進行試驗，發現次氯酸鈉雖可以有效降低細菌量，但無法完全消滅糞腸球菌⁽³²⁾。

ShabahangS. 等人的實驗也顯示糞腸球菌在 1.3%與 5.25%的次氯酸鈉沖洗後仍可存活於被感染的牙齒中⁽³³⁾。

會有不同的結論或許是由於實驗環境所致，畢竟要模擬口內的厭氧環境實屬困難，再者根管內的細菌是否能完全被培養出來就目前的技術層面而言仍有其極限。

由於根管內細菌常藏於牙本質小管內深處，OrstavikD. 等人便針對齒內環境的模擬，以牛齒建立了「牙本質感染模型」 (infected dentinal model) ⁽³⁴⁾，Retamozo B. 等人則利用該模型進行相關的實驗，發現 1.3%與 2.5%的次氯酸鈉溶液並無法有效殺死殘存於根管的糞腸球菌，並作出了於該模型當中，使用 5.25%的次氯酸鈉溶液浸泡 40 分鐘才能有效殺死糞腸球菌的結論⁽³⁵⁾。

由於 Haapasalo M. 的實驗發現，糞腸球菌可深入牙本質小管達 800-1000 μm ，而次氯酸鈉僅能滲入牙本質小管 200-300 μm ，這或許是造成次氯酸鈉無法根除糞腸球菌的原因^(11,36)。

基於上述原因，Shabahang S. 與 Torabinejad M 認為使用 MTAD 來移除根管管壁的塗抹層 (smear layer)，將有助於次氯酸鈉沖洗液更深入牙本質小管以根除糞腸球菌的存在^(33,37)。

Gomes B.等人則認為使細菌存活下來的因素有許多，而除了菌種本身，該菌種的狀態亦是一大關鍵，譬如處於飢餓階段 (Starvation stage) 的糞腸球菌對於次氯酸鈉或氫氧化鈣的氫氧根所形成的鹼性環境則有顯著的抗性⁽³⁸⁾；另外，以生物膜形式的多種菌落複合體則是擁有更頑強的存活能力⁽⁵⁾。

不過，大多數的研究仍支持濃度越高的次氯酸鈉，擁有越佳的殺菌能力^(5,32,33,35,38)。並且指出，次氯酸鈉浸泡時間或者與細菌的接觸時間亦是重要因素。簡言之，其沖洗的效率 (殺菌能力) 則是以時間與濃度最為關鍵^(35,36)。

七、影響次氯酸鈉殺菌效能的因素

除了接觸時間與濃度之外，影響次氯酸鈉殺菌效能有許多因素，整理如下^(5,9-13,20-39)：

- (一) pH 值：pH 值對次氯酸鈉的影響很大，當 pH 值越高，則次氯酸鈉的殺菌效能將會降低；反之，次氯酸鈉在 pH 值較低的環境下殺菌能力較強。
- (二) 濃度：在 pH 值、溫度與有機物不變的情況下，有效氯濃度較高，殺菌力較強。

- (三) 溫度：在一定的範圍內，溫度越高其次氯酸鈉的殺菌能力越高，此現象在低濃度的次氯酸鈉溶液較為明顯。
- (四) 有機物：有機物能消耗有效氯，降低其殺菌效果。
- (五) 水的硬度：水中含有的金屬離子如鈣離子 (Ca^{+2}) 或鎂離子 (Mg^{+2}) 會在次氯酸鈉溶液中生成白色結晶物，但對於次氯酸鈉的殺菌能力並無顯著影響⁽³⁹⁾。
- (六) 氨與氨基化合物：在含有氨與氨基化合物的次氯酸鈉溶液當中，有效氯的殺菌效果將大大降低。
- (七) 碘或溴：在次氯酸鈉溶液當中加入少量碘或溴可提高其殺菌能力。
- (八) 硫化物：硫代硫酸鹽與亞鐵鹽類可降低次氯酸鈉溶液的殺菌效果。
- (九) 流動性：根據 StojicicS. 等人的研究顯示，持續的擾動 (continuous agitation)，不論使用傳統的沖洗吸取法 (pipetting)，或者使用音波 (sonic) 或使用超音波 (ultrasonic) 震盪來進行氣穴作用 (cavitation) 或音流作用 (acoustic streaming) 都可以提升次氯酸鈉的組織溶解力⁽²²⁾。
- (十) 表面張力：表面張力越小其殺菌效果越好，使用界面活性劑則可以增加次氯酸鈉的效能^(21,22)。

八、如何量測次氯酸鈉的濃度

目前量測次氯酸鈉濃度的方法有許多種，如下列^(17,39)：

- (一) 碘滴定法 (iodometric titration)：

此方法為測量次氯酸鈉濃度最常用之方法，該法乃利用 I_2 氧化性和 I^- 的還原性為基礎的一種氧化還原方法。基本半反應：



而根據其滴定方式可以分成「直接滴定法 - 碘滴定法」(iodimetry) 與「間接碘量法—滴定碘法」(iodometry)。直接滴定法又名碘氧化滴定法，此時碘分子 (I_2) 是較弱的氧化劑，凡是 $E^0(E^0) <$ 的物質都可用標準溶液直接滴定。

而間接碘量法又名碘還原滴定法，此時碘離子 (I^-) 是中等強度的還原劑。主要用來測定: $E^0(E^0) <$ 的氧化態物質。在一定條件下，用碘離子來還原氧化性物質，然後用硫代硫酸鈉 ($Na_2S_2O_3$) 標準溶液滴定析出的碘。可以於快要達到滴定終點時可以加入澱粉，此時則會與溶液中的碘作用，形成藍色的螯合物。

(二) 電量分析法 (coulometric method) 又名庫侖分析法：

庫侖分析法是建立在電解過程基礎上的電化學分析法。在電解過程當中，在電極上起反應的物質的量與通過電解池的電量成正比。在合適的條件下測量通過電解池的電量，就可以算出在電極上起反應的物質的量，利用此一原理建立的分析方法便是庫侖分析法。

(三) 極譜分析法 (polarographic method)：

極譜分析是一種很有用又有效的電化學分析方法，可用於分析可溶的物質 (包括離子性或非離子性，無機

物或有機物)的組成與濃度。此分析方法利用滴汞電極為工作電極，改善了庫侖分析法的缺點。在以往以電化學的方式對溶液進行分析時，固態金屬電極常常會被溶液本身或生成物污染，造成被分析物質的分解電壓改變，因而無法正確地分析待測物質的量。倘若把固態金屬改成滴汞電極，則因電極上的汞滴持續流入電解池，電極表面至始至終都維持著更新的汞滴而不受到污染，因此用來分析溶液的組成將較傳統的庫侖分析法來得準確。

在進行分析時，汞滴會由電極中的毛細管滴下，同時也會把電壓由小逐漸增大，此時電流也會跟著變大，最後成一定值。這一定值的電流被稱為「極限電流」。它跟溶液中被分析物質的濃度呈現正比關係。而電流與電壓的關係圖便被稱作「極譜」。由於不同的溶液有著不同的極譜和極限電流，所以藉著這個特性，便可以由此推斷出受檢測溶液的組成與濃度。

(四) 化學發光法 (chemiluminescence) :

化學發光法的基本概念便是利用兩種產物起化學反應時，從高能量的中間反應物過渡到低能量的產物時以光的形式所放出的能量。代表的應用為魯米諾 (Luminol) 反應：當與適當的氧化劑混合時，則會發出藍色光芒。法醫學上則使用魯米諾來檢驗犯罪現場含有的痕量血跡。而生物學上則用魯米諾來檢測細胞的銅，鐵及氰化物的存在與否。

(五) 比色法 (colorimetric method) :

物質因為化學結構的不同，在不同波長時的吸光能力會有所差異，使得每一種物質都有自己獨特的吸收光譜圖。而利用該項特性而測量吸收光譜的儀器則叫作分光光度計 (spectrophotometer)。分光光度計使用可見光或紫外光光譜，來分析水中的非金屬離子或離子化合物。

透過分光裝置，則可以產生特定波長的光源。當光源通過測試樣品後，則會有部分光源被該測試樣品吸收，最後投射於感應屏上。因此，計算樣品的吸光值，便可以推算出該受測樣品的濃度，甚至推算出該樣品的種類與含量。

(六) 輻射分解法 (radiolysis method) :

輻射分解法則是藉由高能量光線的照射，來打斷化學鍵的鍵結。例如當使用高能量的輻射線將氯分子打斷成兩個氯離子時，可以借由紫外光或可見光的照射觀測出其變化，進而判斷其組成。

第二節 研究目的

由於次氯酸鈉是一個強氧化劑，本身性質極度不穩定，因此其有效氯濃度變化將會影響其殺菌與消毒的效能⁽⁴⁰⁾。當次氯酸鈉溶於水中時，會形成氫氧化鈉與次氯酸，而次氯酸又會部分解離成氫離子與次氯酸根離子，所謂的有效氯 (Available chlorine) 乃是指次氯酸鈉水溶液中所有具有氧化的次氯酸與次氯酸根離子之總和⁽²⁵⁾。有效氯的濃度會隨著時間、光線照射、加熱、接觸空氣、有機物消

耗、金屬或金屬離子的影響，而產生降解⁽⁴¹⁾。因此如何保存次氯酸鈉溶液，維持其有效氯濃度不致衰減，延長其保存期限（Shelf-life）便成為一重要課題。

雖然 Velvart P. 研究結果顯示降低環境溫度並無法延長 2% 的次氯酸鈉溶液的效期，但其他多數研究仍認為冷藏有助於增加其保存期限；並且也發現低濃度下的次氯酸鈉溶液的貯存期較濃度高的溶液來得長⁽³⁹⁾。

有趣的是，當溶液偏向鹼性時，次氯酸鈉則呈現較為穩定的狀態。然而當酸鹼值下降至 pH=6 時，平衡方程式往次氯酸方向移動⁽²⁶⁾，才會有著較高的有效氯濃度以及擁有較強的殺菌力⁽²⁵⁾。

是以在臨床上作為根管治療的沖洗液，次氯酸鈉於開封後的使用與貯存方式，實關係著其殺菌力與組織溶解力，這將可能是影響根管治療成敗與否的關鍵⁽³⁹⁾。

由於臨床上往往將次氯酸鈉自準備室取出後，使用小容量杯瓶分裝，並置於診間等開放環境供作根管治療沖洗液來使用。但縱合上述的研究文獻，此舉將可能導至次氯酸鈉沖洗液濃度改變，並影響根管治療時沖洗的效能。

是以，本研究旨在模擬現有牙科臨床環境，依不同變因的改變來觀察分裝後次氯酸鈉沖洗液之濃度變化，期能對提供臨床醫師有益的資訊。

第二章 研究方法

第一節 研究材料

一、實驗材料

本實驗使用之次氯酸鈉溶液乃取自中國醫藥大學附設醫院牙醫部根管治療科使用之次氯酸鈉沖洗液：Sodium Hypochlorite Solution® (Active chlorine 5.25%Cl₂ , 500g) , SHIMAKYU's pure chemicals (島久藥品株式會社™ , JAPAN)。台灣代理：友和貿易股份有限公司。

二、實驗藥品試劑

- (一) 一次水：中國醫藥大學藥學系實驗室
- (二) 澱粉：友和貿易股份有限公司
- (三) 硫代硫酸鈉：友和貿易股份有限公司
- (四) 碳酸鈉：友和貿易股份有限公司
- (五) 碘酸鉀：友和貿易股份有限公司
- (六) 碘化鉀：友和貿易股份有限公司
- (七) 硫酸：友和貿易股份有限公司

三、實驗器材儀器

- (一) 燒杯
- (二) 量筒
- (三) 錐形瓶
- (四) 玻棒

- (五) 滴管
- (六) 分量瓶
- (七) 滴定管
- (八) 漏斗
- (九) 包藥紙
- (十) 錫箔紙
- (十一) 濾紙
- (十二) 溫度計
- (十三) 電子秤
- (十四) 加熱器
- (十五) 震盪器
- (十六) 照相機
- (十七) pH測定儀
- (十八) 日光燈
- (十九) 紙箱
- (二十) 盛藥瓶：中和牙科材料行

第二節 研究設計

一、實驗架構設計與使用原理：

次氯酸鈉是一個強氧化劑，本身性質極度不穩定，濃度會隨著時間、光線照射、加熱、接觸空氣、與有機物作用消耗而產生降解，因此若有需要，得隨時監測其濃度變化。

量測次氯酸鈉濃度的方法有許多種，當今最常使用之方法為碘滴定法 (Iodometric titration)。所謂的碘滴定法就是利用 I_2

氧化性和 I⁻ 的還原性為基礎的一種氧化還原方法：基本半反應： $I_2 + 2e \leftrightarrow 2I^-$ 。而根據其滴定的方式，可以分成「直接滴定法 - 碘滴定法」(Iodimetry) 與「間接碘量法—滴定碘法」(Iodometry)。

直接滴定法又名碘氧化滴定法，此時碘分子 (I₂) 是較弱的氧化劑，凡是 $E^0(E^0) <$ 的物質都可用標準溶液直接滴定。而間接碘量法又名碘還原滴定法，此時碘離子 (I⁻) 是中等強度的還原劑。主要用來測定: $E^0(E^0) <$ 的氧化態物質。在一定條件下，用碘離子來還原氧化性物質，然後用硫代硫酸鈉 (Na₂S₂O₃) 標準溶液滴定析出的碘。

在滴定的過程當中，可以於快要達到滴定終點時可以加入澱粉，由於澱粉是一種多醣，分子式是 (C₆H₁₀O₅)_n。多個葡萄糖分子以 α-1,4-糖苷鍵首尾相連而成，在支鏈處則為 α-1,6 糖苷鍵，在空間呈螺旋狀結構。當澱粉遇到碘分子時，因澱粉螺旋結構的中央電洞恰可以容納碘分子，透過凡德瓦力，兩者形成一種藍色錯合物，這種藍色的螯合物，有助於滴定實驗當中的目視與判讀。

硫代硫酸鈉溶液易受 pH，微生物，溶液濃度，空氣中的氧和陽光等因素影響而改變其濃度，故應儲存於暗處並蓋緊以避免光線與空氣接觸。在酸性環境下，硫代硫酸鈉易與氫離子反應形成硫，方程式如下： $Na_2S_2O_3^{2-} + H^+ \rightarrow 2HSO_3^- + S$ 。

此外，由於在弱酸性環境下，有利於微生物的生存，而微生物會造成硫代硫酸鈉的分解。因此可藉由添加微量的碳酸鈉、硼砂或磷酸氫二鈉，將溶液維持在細菌不易生存的弱鹼環境。

不過，如果過鹼則反而會加速溶液中的硫代硫酸鈉被空氣氧化而呈現乳白色。方程式為： $S_2O_3^{2-} + 2OH^+ + 2O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-} + H_2O$ 。若發生此種情況，則應重新配製。

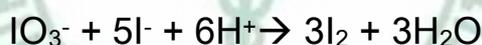
另外，在碘滴定的時候，反而卻需要有足夠的酸來中和為了穩定硫代硫酸鈉濃度所添加的鹼。不然，在鹼性環境中碘分子可能會形成次碘酸根 (IO^-) 造成滴定終點前部份 $S_2O_3^{2-}$ 氧化成 SO_4^{2-} ，致使滴定失真。

在滴定並計算出硫代硫酸鈉標準溶液的濃度之後便可以進行實驗各組別的次氯酸鈉有效氯的滴定。

二、實驗方程式計算公式：

(一) 標定硫代硫酸鈉標準溶液

1. 在弱酸的環境下，碘酸根會與碘離子反應生成碘。



2. 析出的碘會再以硫代硫酸鈉溶液滴定。



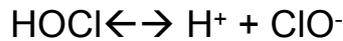
3. 由於 1 mole 的 KIO_3 可以析出 3 mole I_2 ；因此實際被硫代硫酸鈉滴定為 3 mole I_2 ，共會發生 6 mole 電子變化。
4. 依據氧化還原反應，氧化劑得到的電子數等於還原劑提供的電子數，此時為當量點。
5. 所以 $[S_2O_3^{2-}]$ 當量濃度 = (KIO_3 溶質克數 g / KIO_3 溶質當量數 E) / 溶液體積 L

(二) 標定次氯酸鈉有效氯濃度

1. 次氯酸鈉溶於水，會產生下列反應方程式：

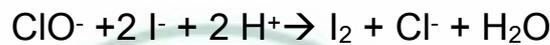
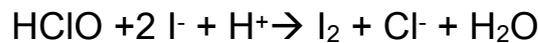


2. 而當中次氯酸又部份解離成氫離子與次氯酸根離子：



所謂有效氯，根據 Dr. Bloomfield S.F. 定義乃 $[\text{HOCl}]$ 與 $[\text{ClO}^-]$ 之總和。

3. 次氯酸溶液在酸性環境下與碘離子作用：



4. 使用硫代硫酸鈉進行滴定則產生下列反應：



5. 1 mole 的 NaClO 可以在水中形成約 1 mole HClO ；

並與 2 mole 碘離子反應生成 1 mole 碘 (I_2)。

是以硫代硫酸鈉滴定為 1 mole I_2 ，共會發生 2 mole 電子變化。

6. 依據氧化還原反應，氧化劑得到的電子數等於還原劑提供的電子數，此時為當量點。

7. 所以，有效氯質量 (w) g = 硫代硫酸鈉的莫耳濃度 (C_M) × 硫代硫酸鈉溶液體積 (V) L × 當量 × 氯的莫耳質量 g

8. 有效氯濃度百分比 (%) 則是 = 有效氯質量 (w) g / 次氯酸鈉沖洗液質量 g × 100%

三、實驗流程：

(一) 配製澱粉指示劑

1. 秤取 2.0g 澱粉以 10mL 去離子水調為糊狀。
2. 再將糊狀物以水洗入 150mL 沸水中，加水使體積成為 200mL，持續攪拌至完全溶解，再沸騰 2~3 分鐘。
3. 置涼後，再用濾紙過濾完成。

(二) 配製 0.1N 硫代硫酸鈉標準溶液

1. 取純水 500mL，加入硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 12.41g 與碳酸鈉 (Na_2CO_3) 0.4g。
2. 攪拌至形成溶液，然後置於棕色分量瓶中，儲放在暗處。

(三) 1M 硫酸溶液 (H_2SO_4) 配置。

1. 由於 H_2SO_4 分子量 98.08 g/mole，98%濃硫酸密度 1.8 g/cm³。一公升 1M 稀硫酸則含有純硫酸 1 莫耳。
2. 1 莫耳純硫酸為 98.98g，等於 98%濃硫酸 100g，經計算約 56mL。
3. 因此 1M 硫酸溶液即是將 98%濃硫酸 56mL 緩慢加入 944mL 純水中即可得。

(四) 1N 硫酸溶液 (H_2SO_4) 配置。

1. 1N H_2SO_4 ，即 0.5M H_2SO_4 。
2. 將 7 mL 98%濃硫酸緩慢加入 243 mL 純水當中。

(五) 1M 碘化鉀溶液 (KI) 配置。

1. 碘化鉀分子量 166.01 g/mole。
2. 將 166.01g 碘化鉀溶於水至 1L，即可得。

(六) 標定硫代硫酸鈉標準溶液

1. 秤取 0.15g 碘酸鉀 (KIO_3) 置於 250mL 的錐形瓶當中。
2. 加入 75mL 的純水用以溶解。
3. 再加入 2.0g 碘化鉀 (KI) 。
4. 攪拌形成溶液後，再加入 1N 硫酸 10mL，此時溶液為暗棕色。
5. 將硫代硫酸鈉標準溶液置於滴定管中，開始滴定，直到溶液變成淺黃色。
6. 加入 5mL 澱粉指示劑，此時呈現深藍色，繼續滴定直到溶液變成無色，是為滴定終點。
7. 記錄硫代硫酸鈉溶液的滴定毫升數。

(七) 次氯酸鈉有效氯的滴定

1. 取 2mL 次氯酸鈉並秤其重量，並置於 250mL 錐形瓶。
2. 加入純水稀釋至約 100mL。
3. 加入 1M 碘化鉀溶液，此時溶液為橘色。
4. 加入 1M 硫酸 20mL，此時溶液為暗棕色。
5. 以硫代硫酸鈉標準溶液開始滴定至淺黃色。
6. 加入 5mL 澱粉指示劑，此時呈現深藍色，繼續滴定直到溶液變成無色，是為滴定終點。
7. 記錄硫代硫酸鈉溶液的滴定毫升數。
8. 依照不同實驗組別的次氯酸鈉，重複進行 1.- 7. 的步驟，並記錄其所消耗之硫代硫酸鈉標準溶液毫升數。

四、實驗分組

- (一) 首先將次氯酸鈉沖洗液 (島久藥品株式會社™) 拆

封並開始進行第 0 週 (baseline) 的滴定實驗。

(二) 接著將依裝入透明瓶/ 褐色瓶 , 加蓋/ 不加蓋等條件進行分組。

1. G1 組 : 將次氯酸鈉沖洗液 (島久藥品株式會社™) 倒入透明盛藥瓶 , 不加蓋 , 置於診間 , 其溫度條件參照中央空調溫度 (24-28°C) , 光照時間隨診間看診時段一致。
2. G2 組 : 將次氯酸鈉沖洗液倒入透明盛藥瓶並蓋上 , 置於診間 , 其光照與溫度條件均隨診間看診時段一致。
3. G3 組 : 將次氯酸鈉沖洗液倒入褐色盛藥瓶 , 不加蓋 , 置於診間陰暗處。
4. G4 組 : 將次氯酸鈉沖洗液倒入褐色盛藥瓶並蓋上 , 置於診間陰暗處。

(三) 之後於第一週、第二週、第三週、第四週上午 9:00 開始 , 將盛藥瓶自診間攜帶至實驗室進行硫代硫酸鈉的滴定實驗。

第三節 統計方法

實驗結果代入方程式與計算公式後 , 計算其平均值 , 以第 0 週 (baseline) 為基準 , 比較不同條件下 , 次氯酸鈉有效氯濃度百分比衰減的狀況 , 並以無母數統計法來計算彼此間的差異 : $p < 0.05$ 表示統計學上具有顯著差異。

第三章 研究結果

實驗結果詳見（表一）。

實驗結果顯示，四週過後，接受光線照射並且與空氣接觸的次氯酸鈉有效氯衰退最多（G1 group：-62.63%），其次是與空氣接觸但無光線影響的組別（G3 group：-53.46%），再者為受光線影響但限制與空氣接觸的組別（G2 group：-23.26%），不受光線空氣干擾的次氯酸鈉有效氯衰減最少（G4 group：-4.65%）（圖一）。

接下來，使用無母數Kruskal-Wallis test檢定統計分析。在事後比較時，我們利用Bonferroni correction來比較，調整後的顯著水準為 $\alpha^*=0.05/6$ 。

兩兩比較的結果，其中在第二周的G1與G3, G2與G4並無顯著差異，其他均有（表二）。

第四章 討論

第一節 實驗設計討論

一、標定硫代硫酸鈉標準溶液的討論

由於硫代硫酸鈉溶液易受 pH，微生物，溶液濃度，空氣中的氧和陽光等因素影響而改變其濃度，所以在配置後應進行標定校正，才可以增加之後滴定次氯酸鈉有效氯濃度的準確性。此次實驗雖欲配製當量濃度 0.1N 的硫代硫酸鈉溶液。不過經標定後硫代硫酸鈉溶液的當量莫耳濃度實際為 0.0852 N。由於硫代硫酸鈉[S₂O₃²⁻] 當量濃度 = (KIO₃ 溶質克數 g / KIO₃ 溶質當量數 E) / 溶液體積 L，因此推測這可能與實驗材料當中，硫代硫酸鈉或碘酸鉀的純度有關。

二、標定次氯酸鈉有效氯濃度的討論

次氯酸鈉是一個強氧化劑，本身性質極度不穩定，濃度會隨著時間、光線照射、加熱、接觸空氣、與有機物作用消耗而產生降解，因此若有需要，得隨時監測其濃度變化。

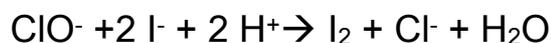
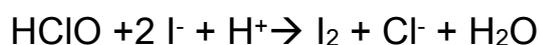
由於臨床上往往將次氯酸鈉自準備室取出後，使用小容量杯瓶分裝，並置於診間等開放環境供作根管治療沖洗液來使用。此舉將可能導致次氯酸鈉沖洗液濃度改變，並影響根管治療時沖洗的效能。

另外，當次氯酸鈉溶於水中時，會形成氫氧化鈉與次氯酸，而次氯酸又會部分解離成氫離子與次氯酸根離子，所謂的有效氯 (Available chlorine) 乃是指次氯酸鈉水溶液中所有具有氧化的次氯酸與次氯酸根離子之總和⁽²⁵⁾。

目前本院牙醫部根管治療科使用之次氯酸鈉沖洗液商品名為 Sodium Hypochlorite Solution® (Active chlorine 5.25% Ci , 500g) , SHIMAKYU's pure chemicals (島久藥品株式會社™ , JAPAN) 。此為日本化學公司製造，台灣代理公司分裝於褐色玻璃瓶販售，標示濃度為有效氯 (Active chlorine) 濃度 5.25%。不過實際上於拆封後即刻進行滴定檢驗，卻發現有效氯濃度僅平均 4.45% (Max. 4.70% v.s. min. 4.22%) 。比較對照組 G4 組：置於褐色盛藥瓶並蓋緊減少與空氣接觸的機會，在一個月後的平均衰減幅度為 -0.21%。倘若衰退斜率為固定，能否可以據此推估其工廠實際製造日期乃為四個月前，或許可值得探討。

本次實驗乃是使用所謂的碘滴定法 (即是間接碘量法，又名碘還原滴定法) 來進行次氯酸鈉有效氯濃度的標定，此時碘離子 (I⁻) 是扮演還原劑的角色：在一定條件下，用碘離子來還原氧化性物質，然後用硫代硫酸鈉 (Na₂S₂O₃) 標準溶液滴定析出的碘。

碘化鉀溶液原為無色透明，加入次氯酸鈉溶液之後，會進行下列氧化還原反應：



次氯酸會與碘離子 (I⁻) 作用生成碘 (I₂) ，因此溶液呈現淡橘色。然而加入硫酸後，在強酸性環境下整個氧化還原反應全都向碘生成方向進行，此時顏色呈現暗棕色。然而，在開始使用硫代硫酸鈉滴定後，由於硫代硫酸根會與碘作用，將碘還原成碘離子，所以顏色又為逐漸褪散，漸至淡黃色，於滴定終點時呈

現無色透明。由於淡黃色與無色透明之間的界限十分模糊，往往造成判讀的困難，這也造成使用碘滴定法容易產生很大的誤差。

解決的辦法可以在滴定的過程當中，於快要達到滴定終點時可以加入澱粉，由於澱粉是一種多醣，分子式是 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。多個葡萄糖分子以 α -1,4-糖苷鍵首尾相連而成，在支鏈處則為 α -1,6糖苷鍵，在空間呈螺旋狀結構。當澱粉遇到碘分子時，因澱粉螺旋結構的中央電洞恰可以容納碘分子，透過凡德瓦力，兩者形成一種非常明顯的藍色錯合物。只要溶液中有碘分子的存在，便會一直呈現藍色，直到碘分子完全耗盡，溶液立刻變為澄清透明，這個現象極有助於滴定實驗當中的目視，減少判讀誤差的機會。

三、實驗結果討論

次氯酸鈉溶液當中的有效氯的濃度會隨著時間、光線照射、加熱、接觸空氣、有機物消耗、金屬或金屬離子的影響，而產生降解。本次實驗係針對診間環當中常見的光線與空氣接觸等兩項變因來進行實驗。

時間間隔的選取，原先是設定為四小時為一區間以符合診次時段實際狀況，然而在少量試驗時發現，不論置放於何處或置放條件改變，短時間內對於次氯酸鈉溶液當中有效氯濃度的改變並不明顯，是才選擇以週為時間間隔的單位。

由(圖一)可以得知，四組的有效氯濃度都會隨著時間有所衰減。不過以G1組衰減的幅度最大，在第四週時，衰退幅度達原本的-62.63%，其次是與空氣接觸但無光線影響的G3組濃度

減少了 53.46%。受光線影響但限制與空氣接觸的 G2 組的有校氯濃度較原始濃度減少 23.26%，不受光線空氣干擾的次氯酸鈉則僅衰減 4.65%。這個結果顯示與空氣接觸對有效氯濃度衰減的影響似乎較光線來得要大，這個結果與先前 Clarkson RM⁽³⁹⁾等人在 2001 年的實驗結果有所不同，探討其可能的原因，除了實驗材料是取自於市售漂白水商品（1%次氯酸鈉），亦有可能是該實驗將次氯酸鈉試品置於窗台邊接受太陽光的照射。然而本實驗的光源則是為了避免陽光的干擾，而選擇無窗的診間為實驗場地，因此光源為單純的診間日光燈或附於治療椅的鹵素燈；是否因此而有所差異，或許可於未來的實驗進行進一步的比較。

由(圖二)的資料分佈，可知在每週下，各組的變異程度並不相同，若以 ANOVA 來檢定每組之平均數是否相等，則違反 ANOVA 的假設，故（表二）使用無母數 Kruskal-Wallis test 檢定，每組(每週下)之中位數是否相等($H_0: M_1=M_2=M_3=M_4$)。在事後比較時，我們利用 Bonferroni correction 來比較，調整後的顯著水準為 $\alpha^*=0.05/6$ 。

兩兩比較的結果，其中在第二周的 G1 與 G3, G2 與 G4 並無顯著差異，其他均有。這代表著，臨床上有否儲存於褐色瓶防止光線照射或者有否蓋緊防止與空氣接觸，都將會減緩次氯酸鈉溶液當中有效氯濃度的衰減速率。

（圖二）則是使用四分位數來表示，可以見得 G2 組第三週與第四週的數值較為分散，由於實驗過程當中為避免干擾到診間日常的運作，乃是將進行實驗中的透明玻璃盛藥瓶並排置於桌子的一隅，然而診間內的日光燈或治療椅的鹵素燈光源均集中在診

間中央，有可能因此造成不同盛藥瓶受光不平均，使得測量結果分布較其他組別明顯分散。

(圖三)則是對各組進行回歸性分析，所得的斜率為增加一週平均濃度的改變量，負斜率表示平均濃度隨時間遞減，明顯可看出 G4 組的衰減的最慢，而與空氣接觸的兩個組別 G1 與 G3 的斜率較大，代表衰退的越快。在過往的研究當中，有提到濃度高的衰減速度較濃度低的次氯酸鈉來得要快，由表二來看，當濃度衰減越多時，曲線斜率似乎越來越和緩，亦可以得到相同的結論。不過在回歸性分析之後，卻發現其衰減速率並未因濃度降低而變慢，反倒是與實驗變因呈現一個固定的線性關係(此為回歸的假設)。因此本實驗的結果似乎顯示，濃度高低與否並不會影響特定環境條件下，次氯酸鈉溶液有效氯濃度的衰減速率，這或許可以成為未來進一步的研究方向。

第五章 結論與建議

第一節 結論

次氯酸鈉有效氯濃度會因為時間而產生衰減，並且光線照射與空氣接觸都將會加快次氯酸鈉濃度衰減的速率。

第二節 建議

由於次氯酸鈉有效氯濃度會因為時間而產生衰減，因此拆封後應儲存於陰暗處，並於診間使用時盛放於褐色瓶中防止光線照射，且應蓋上避免長時間與空氣接觸。



表一、實驗結果

實驗組別	週數	N	Mean	Std Dev	Median	IQR	Maximum	Minimum
baseline	0	10	0.0445	0.0013	0.0445	0.0011	0.0470	0.0422
G1	1	10	0.0272	0.0012	0.0267	0.0007	0.0296	0.0261
	2	11	0.0202	0.0007	0.0200	0.0010	0.0215	0.0191
	3	11	0.0178	0.0007	0.0176	0.0008	0.0194	0.0171
	4	11	0.0166	0.0009	0.0165	0.0015	0.0179	0.0151
G2	1	10	0.0431	0.0012	0.043	0.0013	0.0454	0.0411
	2	10	0.0406	0.0009	0.0406	0.0011	0.0421	0.0392
	3	10	0.0389	0.0023	0.0386	0.0035	0.0427	0.0354
	4	15	0.0341	0.0027	0.0341	0.0033	0.0399	0.0286
G3	1	10	0.0343	0.0014	0.0338	0.0006	0.0381	0.0328
	2	10	0.0267	0.0013	0.0261	0.0021	0.0291	0.0254
	3	12	0.0224	0.0007	0.0224	0.0006	0.0237	0.0209
	4	11	0.0207	0.0010	0.0206	0.0013	0.0229	0.0194
G4	1	10	0.0446	0.0014	0.0442	0.0011	0.0472	0.0427
	2	11	0.0431	0.0027	0.0427	0.0022	0.0487	0.0390
	3	12	0.0439	0.0014	0.0437	0.0028	0.0459	0.0421
	4	11	0.0424	0.0019	0.0424	0.0026	0.0453	0.0390

Baseline：甫拆封於第 0 週進行次氯酸鈉的有效氯量測。

G1：將次氯酸鈉沖洗液倒入透明盛藥瓶，不加蓋，置於診間，其光照與溫度條件均隨診間看診時段一致。

G2：將次氯酸鈉沖洗液倒入透明盛藥瓶並蓋上，置於診間，其光照與溫度條件均隨診間看診時段一致。

G3：將次氯酸鈉沖洗液倒入褐色盛藥瓶，不加蓋，置於診間陰暗處。

G4：將次氯酸鈉沖洗液倒入褐色盛藥瓶並蓋上，置於診間陰暗處。

表二、統計檢定分析

週數	G1	G2	G3	G4	p value*
一	0.0266(0.0007)	0.0425(0.0013)	0.0336(0.0006)	0.0439(0.0022)	<0.0001
二	0.0197(0.0010) ^B	0.0401(0.0011) ^A	0.0258(0.0021) ^B	0.0424(0.0028) ^A	<0.0001
三	0.0172(0.0008)	0.0374(0.0035)	0.0221(0.0006)	0.0426(0.0026)	<0.0001
四	0.0159(0.0015)	0.0327(0.0033)	0.0199(0.0011)	0.0415(0.0011)	<0.0001

Data are presented as median ± IQR. Means followed by same letters indicate no significant difference

*Kruskal-Wallis Test

G1：光空組，將次氯酸鈉沖洗液倒入透明盛藥瓶，不加蓋，置於診間，其光照與溫度條件均隨診間看診時段一致。

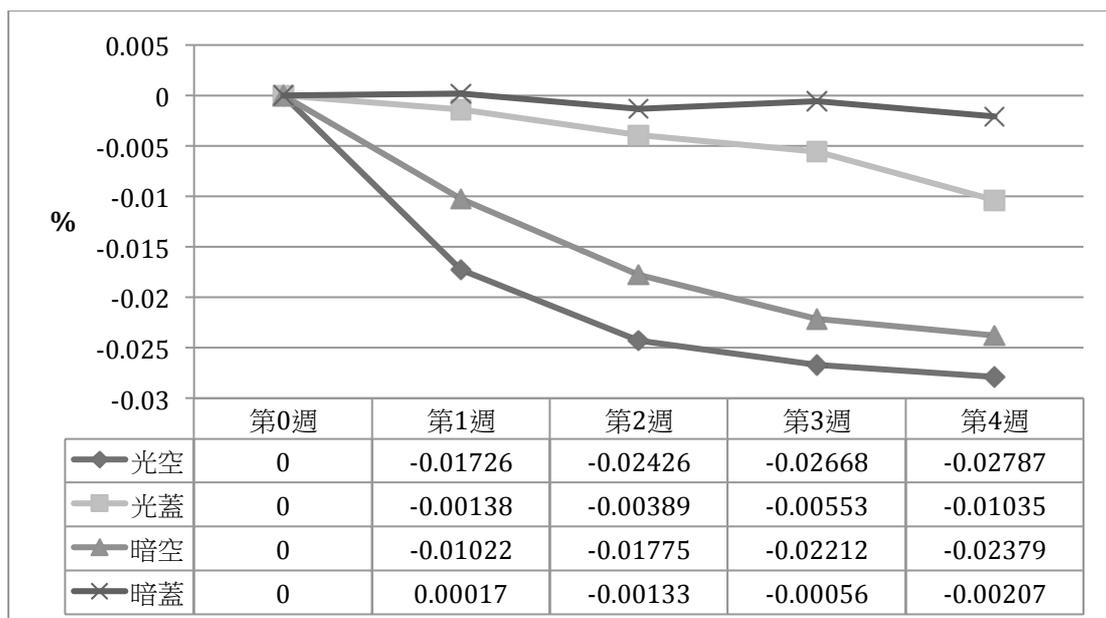
G2：光蓋組，將次氯酸鈉沖洗液倒入透明盛藥瓶並蓋上，置於診間，其光照與溫度條件均隨診間看診時段一致。

G3：暗空組，將次氯酸鈉沖洗液倒入褐色盛藥瓶，不加蓋，置於診間陰暗處。

G4：暗蓋組，將次氯酸鈉沖洗液倒入褐色盛藥瓶並蓋上，置於診間陰暗處。

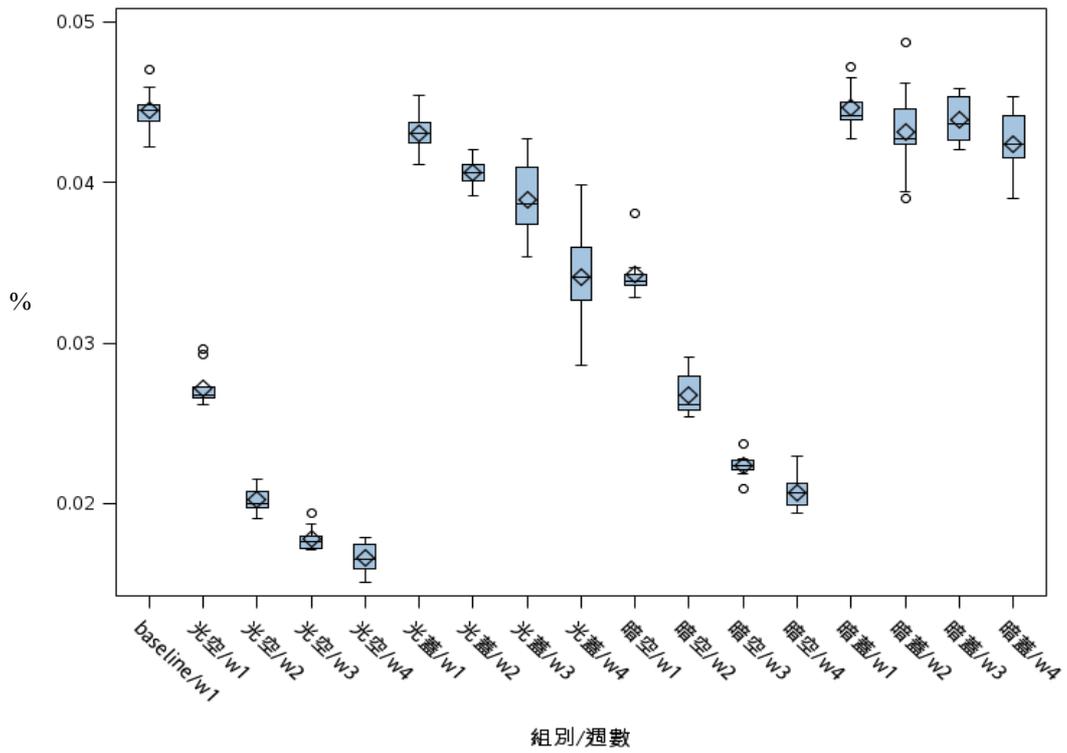
由(圖二)的資料分佈，可知在每週下，各組的變異程度並不相同，若以 ANOVA 來檢定每組之平均數是否相等，則違反 ANOVA 的假設，故使用無母數 Kruskal-Wallis test 檢定，每組(每週下)之中位數是否相等($H_0: M_1=M_2=M_3=M_4$)。在事後比較時，我們利用 Bonferroni correction 來比較，調整後的顯著水準為 $\alpha^*=0.05/6$ 。

兩兩比較的結果，其中在第二周的 G1 與 G3, G2 與 G4 並無顯著差異，其他均有。

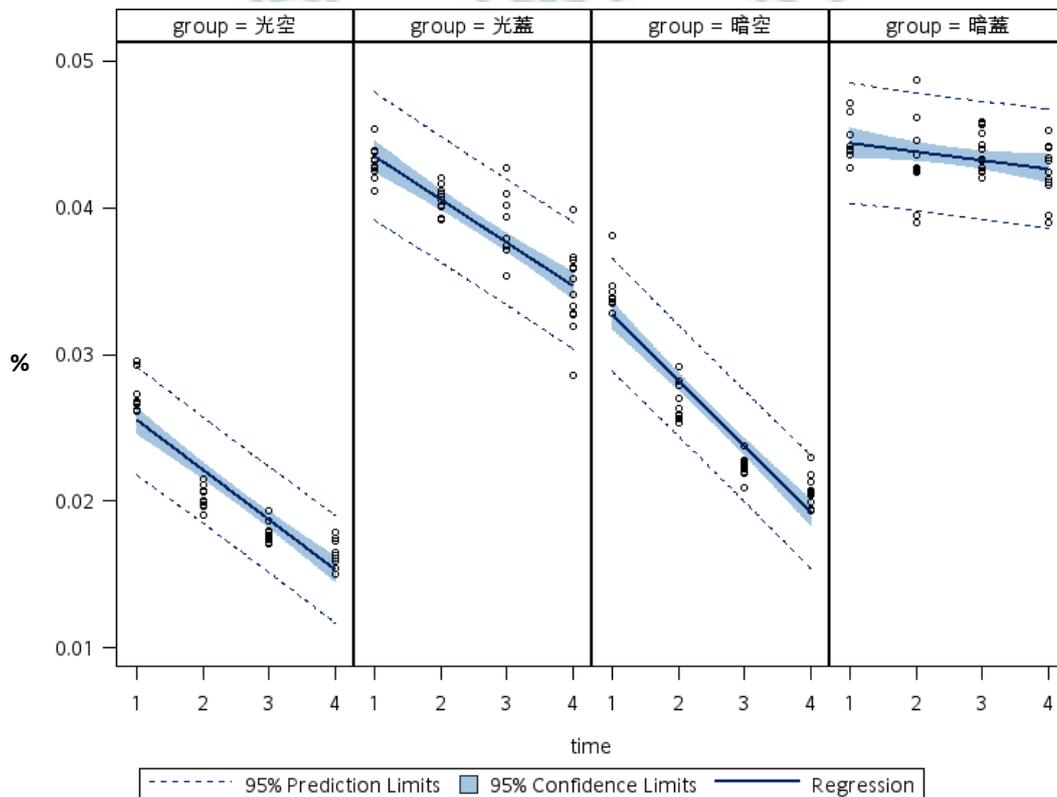


圖一、相對於第 0 週 (Baseline) ，不同環境下次氯酸鈉有效氯濃度的衰減狀況。

- G1：光空組，將次氯酸鈉沖洗液倒入透明盛藥瓶，不加蓋，置於診間，其光照與溫度條件均隨診間看診時段一致。
- G2：光蓋組，將次氯酸鈉沖洗液倒入透明盛藥瓶並蓋上，置於診間，其光照與溫度條件均隨診間看診時段一致。
- G3：暗空組，將次氯酸鈉沖洗液倒入褐色盛藥瓶，不加蓋，置於診間陰暗處。
- G4：暗蓋組，將次氯酸鈉沖洗液倒入褐色盛藥瓶並蓋上，置於診間陰暗處。



圖二、不同環境下次氯酸鈉有效氯隨時間衰減的情況



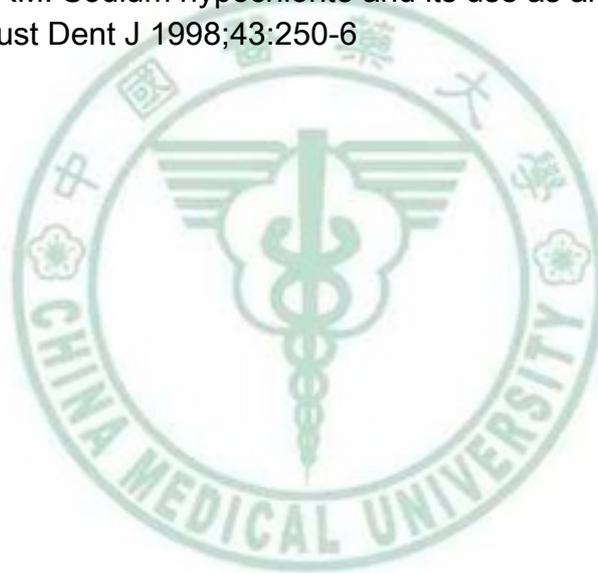
圖三、不同環境下次氯酸鈉有效氯衰退速率之比較。

參考文獻

1. Marsh PD. Are dental diseases examples of ecological catastrophes
Microbiology 2003;149:279-294
2. Sundqvist G. Life as an endodontic pathogen. Endod Topics 2003;6:3-28
3. Sundqvist G. Taxonomy, ecology, and pathogenicity of the root canal flora. Oral Surg Oral Med Oral Pathol 1994;78:522-30
4. Kakehashi S. The effects of surgical exposures of dental pulps in germ-free and conventional laboratory rats. Oral Surg 1965;20:340-349
5. Carson K. Comparison of the antimicrobial activity of six irrigants on primary endodontic pathogens. J Endod 2005;31:471-473
6. Hargreaves K. Pathways of the pulp 10th edition, Ch.8, 246
7. Senia ES. The solvent action of sodium hypochlorite on pulp tissue of extracted teeth Oral Surg Oral Med Oral Pathol 1973;31:96
8. Torabinejad M. Factors associated with endodontic interappointment emergencies of teeth with necrotic pulps. J Endod 1988;14:261
9. Estrela CRA. Mechanism of action of sodium hypochlorite. Braz Dent J 2002;13:113-117
10. Spano J. Solvent action of sodium hypochlorite on bovine pulp and physico-chemical properties of resulting liquid. Braz Dent J 2001;12:154-157
11. L Zou. Penetration of sodium hypochlorite into dentin J Endod 2010;36:793-796
12. XL Hu. Effects of concentrations and exposure times of sodium hypochlorite on dentin deproteinization: attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy study. J Endod 2010;36:2008-2011
13. Baumgartner JC. Efficacy of several concentrations of sodium hypochlorite for root canal irrigation. J Endod 1992;605-612
14. SH Wang. Sodium hypochlorite accidentally extruded beyond the apical foramen. J Med Sci 2010;30:61-65
15. WL Wang. Research progress on the stability of aqueous sodium hypochlorite solution. Inorganic Chemicals Industry, PRC 2007;39:12-30
16. <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/bleach/bleachh.htm> School of Chemistry, University of Bristol, UK.
17. Pasha C. A facile spectrophotometric method for the determination of hypochlorite using rhodamine B. J BrazChemSoc 2007;18:167-170
18. Grossman LI. Solution of pulp tissue by chemical agents. J Endod 1982;8:S10-12

19. Trepagnier CM. Quantitative study of sodium hypochlorite as an in vitro endodontic irrigant. J Endod 1977;3:194-196
20. Hand RE. Analysis of the effect of dilution on the necrotic tissue dissolution property of sodium hypochlorite J Endod 1978;4:60-64
21. Clarkson RM. Dissolution of porcine incisor pulps in sodium hypochlorite solutions of varying composition and concentrations. Aust Dent J 2006;51:245-51
22. Stojicic S. Tissue dissolution by sodium hypochlorite: effect of concentration, temperature, agitation, and surfactant. J Endod 2010;36:1558-1562
23. Abou-Rass M. The effects of temperature, concentration, and tissue type on the solvent ability of sodium hypochlorite. J Endod 1981;7:376-377
24. Sirtes G. The effects of temperature on sodium hypochlorite short-term stability, pulp dissolution capacity, and antimicrobial efficacy. J Endod 2005;31:669-671
25. Bloomfield SF. The relationship between residual chlorine and disinfection capacity of sodium hypochlorite and sodium dichlorisocyanurate solutions in the presence of E. coli and milk. Microbios 1979;10:33-43.
26. Baker RJ. Types and significance of chlorine residuals. J Am Water Works Assoc 1959;51:1185-90
27. Morris JC. Future of chlorination. J Am Water Works Assoc 1966;58:1475-82
28. Christensen CE. Effect of lowering the pH of sodium hypochlorite on dissolving tissue in vitro. J Endod 2008;34:449-452.
29. <http://micro.digitalproteus.com/links.php>
30. Estrela CRA. Mechanism of action of calcium and hydroxyl ions of calcium hydroxide on tissue and bacteria. Braz Dent J 1995;6:85-90.
31. Estrela CRA. The efficacy of different root canal irrigating solutions. Master thesis, Federal university of Goiás 2000
32. Siqueira J. Chemomechanical reduction of the bacterial population in the root canal after instrumentation and irrigation with 1%, 2.5%, and 5.25% sodium hypochlorite. J Endod 2000;26:331-334
33. Shabahang S. Effect of MTAD on *Enterococcus faecalis*-contaminated root canals of extracted human teeth. J Endod 2003;29:576-579
34. Orstavik D. Disinfection by endodontic irrigants and dressings of experimentally infected dentinal tubules. Endo dent Traumatol 1990;6:142-149

35. Retamozo B. Minimum contact time and concentration of sodium hypochlorite required to eliminate *Enterococcus*. J Endod 2010;36:520-523
36. Haapasalo M. In vitro infection and disinfection of dentinal tubules. J Dent Res 1987;66:1375-9
37. Torabinejad M. The antimicrobial effect of MTAD: an in vitro investigation. J Endod 2003;29:400-3
38. Gomes B. In vitro antimicrobial activity of several concentrations of sodium hypochlorite and chlorhexidine gluconate in the elimination of *Enterococcus faecalis*. Int Endod J 2001;34:424-428
39. Clarkson RM. The shelf-life of sodium hypochlorite irrigating solutions. Austral Dent J 2001;46:269-276
40. Johnson BR. Effective shelf-life of prepared sodium hypochlorite solution. J Endod 1993;19:40-43
41. Clarkson RM. Sodium hypochlorite and its use as an endodontic irrigant. Aust Dent J 1998;43:250-6



附 錄

原始資料 (raw data)

一、 硫代硫酸鈉標準溶液之標定數據

次數 n	硫代硫酸鈉消耗毫升數 (mL)
1	44.3
2	43.3
3	43.4
4	44.3
5	42.9
6	42.8
7	44.7
8	45
9	44.3
10	43.3
平均值	43.83
硫代硫酸鈉當量濃度(N)	0.0852



二、次氯酸鈉有效氯之標定數據

實驗組別	次數 n	次氯酸鈉 質量(g)	硫代硫酸 鈉滴定消 耗量(mL)	有效氯的質 量(g)	濃度百分比
Baseline	1	2.02	14.2	0.090096785	0.044602369
	2	2.08	14.2	0.090096785	0.043315762
	3	2.15	14.3	0.090731269	0.04220059
	4	2.03	14.7	0.093269207	0.045945422
	5	2.03	14.2	0.090096785	0.044382653
	6	2.09	14.7	0.093269207	0.044626415
	7	2.15	14.9	0.094538176	0.043971244
	8	2.13	14.7	0.093269207	0.04378836
	9	2.05	14.5	0.092000238	0.044878165
	10	1.93	14.3	0.090731269	0.04701102
第一週					
G1	1	2.04	8.6	0.054565658	0.026747872
	2	2.04	8.4	0.05329669	0.026125828
	3	2	8.6	0.054565658	0.027282829
	4	2.06	8.5	0.053931174	0.026180182
	5	2.01	8.5	0.053931174	0.02683143
	6	2.08	9.7	0.061544987	0.029588936
	7	2.1	9.7	0.061544987	0.029307137
	8	2.03	8.5	0.053931174	0.026567081
	9	2.02	8.5	0.053931174	0.026698601
	10	2.04	8.6	0.054565658	0.026747872
G2	1	2.05	14.2	0.090096785	0.043949651
	2	1.99	12.9	0.081848488	0.041129893
	3	2.04	13.9	0.088193332	0.043232025
	4	1.99	13.6	0.086289878	0.043361748
	5	2.07	13.7	0.086924363	0.041992446
	6	2.11	15.1	0.095807144	0.04540623
	7	2	13.8	0.087558847	0.043779424
	8	2.03	13.7	0.086924363	0.042819883
	9	2.05	13.8	0.087558847	0.042711633
	10	2	13.4	0.08502091	0.042510455
G3	1	2.02	10.9	0.0691588	0.03423703
	2	2.1	11.1	0.070427768	0.033537033
	3	2.07	10.7	0.067889831	0.03279702

	4	2.05	10.9	0.0691588	0.033736
	5	2.02	10.9	0.0691588	0.03423703
	6	2.05	11.2	0.071062253	0.034664514
	7	2	12	0.076138128	0.038069064
	8	2.05	10.9	0.0691588	0.033736
	9	2.02	10.7	0.067889831	0.033608827
	10	2.04	10.9	0.0691588	0.033901372
G4	1	2.03	14.4	0.091365754	0.04500776
	2	2.05	13.8	0.087558847	0.042711633
	3	2.05	14.2	0.090096785	0.043949651
	4	2.04	14.2	0.090096785	0.044165091
	5	2.06	14.3	0.090731269	0.044044305
	6	1.99	14.6	0.092634722	0.046550112
	7	2.03	15.1	0.095807144	0.047195638
	8	2.03	14.4	0.091365754	0.04500776
	9	2.05	14.1	0.0894623	0.043640147
	10	2.04	14.2	0.090096785	0.044165091
第二週					
G1	1	1.97	6.2	0.039338033	0.019968545
	2	2.03	6.1	0.038703548	0.019065787
	3	1.92	6.4	0.040607002	0.02114948
	4	1.93	6.1	0.038703548	0.020053652
	5	1.94	6.1	0.038703548	0.019950283
	6	1.97	6.1	0.038703548	0.019646471
	7	1.97	6.2	0.039338033	0.019968545
	8	2.03	6.3	0.039972517	0.019690895
	9	2.12	6.9	0.043779424	0.020650672
	10	2.02	6.6	0.04187597	0.020730678
	11	1.98	6.7	0.042510455	0.021469927
G2	1	1.96	12.1	0.076772612	0.0391697
	2	1.9	12.6	0.079945034	0.042076334
	3	2.02	13.1	0.083117456	0.041147256
	4	2.02	12.5	0.07931055	0.039262649
	5	2.01	12.7	0.080579519	0.040089313
	6	2.01	12.9	0.081848488	0.040720641
	7	2.05	13.1	0.083117456	0.040545101
	8	2.04	13.4	0.08502091	0.041676916
	9	1.99	12.6	0.079945034	0.040173384
	10	2.03	13.1	0.083117456	0.04094456

G3	1	1.92	7.8	0.049489783	0.025775929
	2	1.98	8	0.050758752	0.025635733
	3	1.9	7.6	0.048220814	0.025379376
	4	1.98	8.1	0.051393236	0.02595618
	5	2	8.3	0.052662205	0.026331103
	6	2.07	8.8	0.055834627	0.02697325
	7	2.07	9.2	0.058372565	0.028199307
	8	2.07	9.5	0.060276018	0.029118849
	9	1.96	8	0.050758752	0.025897322
	10	2	8.8	0.055834627	0.027917314
G4	1	2.09	13	0.082482972	0.039465537
	2	2.05	14.1	0.0894623	0.043640147
	3	2.02	14.2	0.090096785	0.044602369
	4	2.07	13.9	0.088193332	0.042605474
	5	2.07	15.9	0.10088302	0.048735758
	6	2.02	14.7	0.093269207	0.046172875
	7	2.06	13.8	0.087558847	0.042504295
	8	2.05	13.8	0.087558847	0.042711633
	9	2.02	13.5	0.085655394	0.04240366
	10	2.02	13.6	0.086289878	0.042717762
	11	2	12.3	0.078041581	0.039020791
第三週					
G1	1	1.95	5.5	0.034896642	0.017895714
	2	1.99	5.5	0.034896642	0.017536001
	3	2.03	6.2	0.039338033	0.019378341
	4	2.05	5.8	0.036800095	0.017951266
	5	2.05	5.7	0.036165611	0.017641761
	6	2.05	5.6	0.035531126	0.017332257
	7	2.07	5.6	0.035531126	0.017164795
	8	1.95	5.5	0.034896642	0.017895714
	9	2.07	6.1	0.038703548	0.018697366
	10	2.04	5.5	0.034896642	0.017106197
	11	2.11	5.7	0.036165611	0.0171401
G2	1	2.03	13.1	0.083117456	0.04094456
	2	2	12.9	0.081848488	0.040924244
	3	2.01	12	0.076138128	0.037879666
	4	2.01	11.2	0.071062253	0.035354355
	5	2	11.7	0.074234675	0.037117337
	6	1.99	12.6	0.079945034	0.040173384
	7	1.93	13	0.082482972	0.042737291

	8	2.02	11.9	0.075503644	0.037378041
	9	1.98	12.3	0.078041581	0.03941494
	10	2.05	12.1	0.076772612	0.037450055
G3	1	2.03	7	0.044413908	0.021878772
	2	2.05	7.1	0.045048392	0.021974826
	3	2.03	7.1	0.045048392	0.022191326
	4	2	6.6	0.04187597	0.020937985
	5	2.02	7.1	0.045048392	0.022301184
	6	2.01	7.1	0.045048392	0.022412136
	7	2.05	7.3	0.046317361	0.022593835
	8	2.04	7.3	0.046317361	0.022704589
	9	2.03	7.3	0.046317361	0.022816434
	10	2.03	7.1	0.045048392	0.022191326
	11	2.06	7.7	0.048855299	0.023716164
	12	2.03	7.2	0.045682877	0.02250388
G4	1	2.02	14	0.088827816	0.043974166
	2	2	13.4	0.08502091	0.042510455
	3	1.98	13.5	0.085655394	0.0432603
	4	2.05	14	0.088827816	0.043330642
	5	2.02	13.5	0.085655394	0.04240366
	6	2.05	14.3	0.090731269	0.044259156
	7	2	14.2	0.090096785	0.045048392
	8	1.96	13	0.082482972	0.042083149
	9	2.02	13.6	0.086289878	0.042717762
	10	2	14.4	0.091365754	0.045682877
	11	2.02	14.6	0.092634722	0.045858773
	12	2.05	14.8	0.093903691	0.045806679
第四週					
G1	1	2.05	5.2	0.032993189	0.016094238
	2	2	5.5	0.034896642	0.017448321
	3	2.03	5.2	0.032993189	0.016252802
	4	2.02	5.5	0.034896642	0.017275565
	5	2	5.2	0.032993189	0.016496594
	6	2.02	5.5	0.034896642	0.017275565
	7	2.02	5.7	0.036165611	0.017903768
	8	2.02	4.9	0.031089736	0.015390958
	9	1.99	5	0.03172422	0.015941819
	10	1.98	4.7	0.029820767	0.015060993
	11	2	5.5	0.034896642	0.017448321

G2	1	2.01	10.8	0.068524315	0.034091699
	2	1.95	11.2	0.071062253	0.036442181
	3	2.01	11.6	0.07360019	0.03661701
	4	2.01	10.8	0.068524315	0.034091699
	5	2.04	11.3	0.071696737	0.035145459
	6	2.01	10.1	0.064082924	0.031882052
	7	2.05	10.3	0.065351893	0.031878972
	8	2.02	10.4	0.065986378	0.032666524
	9	2.03	11.5	0.072965706	0.035943698
	10	2	11.3	0.071696737	0.035848369
	11	2.02	9.1	0.05773808	0.028583208
	12	1.99	12.5	0.07931055	0.039854548
	13	1.99	10.3	0.065351893	0.032840147
	14	2.04	10.7	0.067889831	0.033279329
	15	2.02	10.4	0.065986378	0.032666524
G3	1	2	6.5	0.041241486	0.020620743
	2	2.02	6.5	0.041241486	0.020416577
	3	1.96	6	0.038069064	0.019422992
	4	1.99	6.5	0.041241486	0.020724365
	5	2.04	6.4	0.040607002	0.019905393
	6	2	6.7	0.042510455	0.021255227
	7	2.03	6.2	0.039338033	0.019378341
	8	2.07	7.1	0.045048392	0.021762508
	9	1.98	6.4	0.040607002	0.020508587
	10	2.03	6.6	0.04187597	0.020628557
	11	2.02	7.3	0.046317361	0.022929387
G4	1	1.98	13.1	0.083117456	0.041978513
	2	1.93	12.9	0.081848488	0.042408543
	3	2.02	13.3	0.084386425	0.041775458
	4	1.96	12.2	0.077407097	0.039493417
	5	1.94	12.7	0.080579519	0.041535834
	6	1.96	13.4	0.08502091	0.043378015
	7	1.97	13.7	0.086924363	0.044124042
	8	2.01	14	0.088827816	0.044192943
	9	2.07	14.1	0.0894623	0.043218503
	10	2.1	15	0.09517266	0.045320314
	11	2	12.3	0.078041581	0.039020791
