

锰中毒的防治

沈阳市职业病防治院 编

人民卫生出版社



锰中毒的防治

沈阳市职业病防治院 编

人 民 卫 生 出 版 社

锰中毒的防治

开本：787×1092/32 印张：2 插页：1 字数：39千字

沈阳市职业病防治院 编

人 民 卫 生 出 版 社 出 版

(北京书刊出版业营业许可证出字第〇四六号)

• 北京市宣武区迎新街100号 •

北 京 印 刷 二 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 • 各地新华书店经售

统一书号：14048·3378

1974 年 3 月第 1 版—第 1 次印刷

定 价： 0.17 元

印数：1—17,300

毛主席语录

路线是个纲，纲举目张。

备战、备荒、为人民。

应当积极地预防和医治人民的疾病，推广人民的医药卫生事业。

前 言

在毛主席革命路线指引下，经过伟大的无产阶级文化大革命和批林整风运动，我国社会主义建设事业欣欣向荣，蓬勃发展。当前医药卫生战线广大革命群众，在党的十大精神鼓舞下，以党的基本路线为纲，深入开展批林批孔，继续搞好教育卫生革命，形势一片大好。

锰是炼钢及特种钢材制造业等工业部门不可缺少的原料，随着工业生产的发展，锰合金及其各种化合物的生产和使用日益广泛。毛主席教导我们：“人是第一个可宝贵的”、

“应当积极地预防和医治人民的疾病，推广人民的医药卫生事业”，我们应当十分注意保护工人同志的健康，贯彻“预防为主”的方针，做好疾病的预防工作，更好地适应社会主义革命和建设的需要。为此，我们编写了这本小册子，供从事职业病防治工作的工人医生、专业卫生技术人员和安全技术人员参考。由于我们路线斗争觉悟不高，技术水平也低，在内容方面，必有不少错误，望批评指正。

编写过程中，中国医学科学院卫生研究所，北京医学院附属第三医院，上海市职业病防治院，上海市杨浦区中心医院，上海市化学工业局职业病防治所，中山医学院，天津市职业病防治院等单位提出宝贵意见，特此致谢。

编 者

目 录

一、理化性质	1
二、锰及其化合物的工业应用	9
三、锰对机体的影响	10
(一)生理作用	10
(二)毒性	11
(三)病理改变	12
四、锰的吸收, 排出和分布	14
五、发病原理	15
六、临床表现	16
(一)急性中毒	16
(二)慢性中毒	17
典型病例	20
七、诊断和鉴别诊断	25
(一)锰中毒的诊断分级	25
(二)鉴别诊断	26
八、治疗	27
九、预后	30
十、劳动能力鉴定	30
十一、职业禁忌症	31
十二、预防	31
(一)组织措施	31
(二)生产技术措施	32
(三)医疗卫生措施	35
附录	37

一、空气中锰浓度的测定(过硫酸铵法)·····	37
二、粪锰测定(过硫酸铵氧化法)·····	43
三、尿锰的测定(高碘酸钾氧化法)·····	45
四、几种钢材和锰合金含锰量·····	47
五、焊剂种类及其 MnO 平均含量·····	48
六、各种含锰焊条的含锰量·····	49
参考文献·····	53

一、理化性质

锰是一种钢灰色有光泽的，硬性，脆性金属。1774年 Gahn 首先把它分离出来。锰存在于软锰矿，褐锰矿，黑锰矿，水锰矿等矿中，水，植物，动物亦含小量的锰。锰的分子量为 54.9381，原子序数 25，原子价有 2，3，4，6，7，有三种同素异形体： α -型，立方的，在 742°C 以下安定； β -型，立方的，在 742~1191°C 范围内安定； γ -型或电解的锰，正方的，在 1190°C 以上安定。密度 7.23，熔点 1260°C，沸点 1900°C。锰可形成数个系列的化合物。如表 1：

表 1

价 数	名 称	离 子	化合物之色	氧 化 物
2	亚 锰 manganous	Mn^{2+}	微红	MnO
3	锰 manganic	Mn^{3+}	微绿	Mn_2O_3
4	四价锰酸盐 manganites	MnO_3^{--}	绿	MnO_2
6	六价锰酸盐 manganates	MnO_4^{--}	暗绿	
7	高 锰 酸 盐 permanganates	MnO_4^-	暗紫	Mn_2O_7

锰的各种化合物的理化性质，详见表 2：

表 2 锰矿、合金及化合物的理化性质

名 称	分 子 式	分子量	密 度	形 状	溶解, 分解
片水锰矿 pyrochroite 又名氢氧化锰 m. hydroxide	$Mn(OH)_2$	88.95	$15^{\circ} 3.258$	白色而带红的三方晶体	热则分解
硫锰矿 alabandite 硫化锰 m. Sulfide	MnS	87.00		桃红色、绿色或棕绿色粉末	不溶于水
成软锰矿 pyrolusite 又名二氧化锰 m. binoxide	MnO_2	86.94	5.026	黑色斜方晶体或棕黑色粉末	不溶于水
菱锰矿 rhodochrosite 又名碳酸锰 m. Carbonate	$MnCO_3$	114.95	3.1	新淀析时为白色粉末 见空气渐变成棕色	不溶于水
氯锰矿 scacchite 氯化锰 m. chloride	$MnCl_2$	125.84	$25^{\circ} 2.977$	桃红色 立方晶体	溶于水、醇
水锰矿 manganite	$Mn_2O_3 \cdot H_2O$			暗灰色乃至铁黑色, 不透明	
锰菱铁矿 manganosiderite	天然的锰及铁的碳酸盐				

名 称	分 子 式	分子量	密 度	形 状	溶解, 分解
铋砷锰矿 manganosfibite	成自 MnO 而附带 As_2S_3 及 Sb_2S_3 的矿物				
锰钨铁矿 manganotantalite	成自 MnO 及 Ta_2O_5 , Sn , W 等的矿物				
钨锰矿 m. tungstate	MnWO_4		7.17	暗红色结晶	能溶于盐酸
黑锰矿 hausmannite	$2\text{MnO}_3 \cdot \text{MnO}_2$	228.81	4.856	黑色正方晶体	不溶于水, 能溶于盐 酸
方锰矿 manganosite 又名氧化锰 m. oxide	MnO	70.94	5.43~ 0.46	绿色立方晶体	不溶于水, 溶于酸
磷锰矿 reddingite	$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	480.86	3.102	淡玫瑰红或黄白色斜 方晶及颗粒	
三氧化二锰 m. sesquioxide	Mn_2O_3	157.87	4.50	黑色立方晶体	不溶于水、醋酸, 溶 于其他酸类
亚铁氰化锰 m. ferrocyanide	$\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	447.99		绿白色粉末	不溶于水, 溶于盐酸
氟硼酸锰 m. fluogallate	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ga} \cdot \text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	346.59	2.22	桃红色斜方晶体	溶于水, 热至 230° 分解

名 称	分 子 式	分 子 量	密 度	形 状	溶解, 分解
氟硅酸锰 m. fluosilicate	$\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	305.94	1.903	玫瑰红色六方柱晶	能溶于水, 热则分解
甘油磷酸锰 m. glycerophosphate	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{MnO}_2\text{PO}_4$	225.00		白色或微红色无臭粉末	微溶于水
次磷酸亚锰 m. hypophosphite	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	202.93		桃红色的晶体或粉末	加热时放出自行燃着的磷化氢
硝酸锰 m. nitrate	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	287.87	1.82	微红色或无色单斜晶体	能溶于水、醇
油酸锰 (十八碳烯酸锰) m. oleate	$\text{Mn}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$	617.86		棕色颗粒质块	能溶于醚、油酸
草酸锰 m. oxalate	$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	178.99		白色晶粉	150°分解, 微溶于水
亚硒酸锰 m. selenite	$\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	217.93		单斜晶体	加热熔解, 不溶于水
硅酸锰 m. silicate 又名 m. metasilicate 又名 rhodonite(蔷薇辉石)	MnSiO_3	131.02	3.48	红色晶体	不溶于水
丁二酸锰 m. succinate	$\text{MnC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	243.07		白色晶粉	溶于水

名 称	分 子 式	分子量	密 度	形 状	溶解, 分解
亚硫酸锰 m. sulfite	MnSO_3	135.00		红白色晶粉	
硫氰酸锰 m. thiocyanate	$\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	225.15			能溶于水、醇
砷化锰 m. arsenide	MnAs Mn_2As Mn_3As_2	129.86 184.80 314.66	5.55		不溶于水, 热至400° 分解 不溶于水 不溶于水
硼化锰 m. boride	MnB	65.75	15°6.2	晶粉	
溴化锰 m. bromide 又名 m. dibromide	MnBr_2	214.76	4.385		溶于水, 热则分解
碳化锰 m. carbide	Mn_3C	176.83	17°6.89	四面体	溶于酸, 遇水分解
苯甲酸亚锰 m. benzoate	$\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	369.23		淡红色粉末	能溶于水、醇
硼酸亚锰 m. borate	$\text{MnB}_4\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	354.30		棕白色粉末	不溶于水、醇; 与水 接触过久分解
丁酸亚锰 m. butyrate	$\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	265.117		玫瑰红色晶体	能溶于水; 在空气中 氧化而变棕色

名 称	分 子 式	分子量	密 度	形 状	溶解, 分解
臭砷酸锰 m. cacodylate	$\text{Mn}[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2]_2$	328.92		红白色晶体粉	能溶于水
氯铂酸亚锰 m. chloroplatinate	$\text{MnPtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	571.67	2.692	三方晶体	热则分解
铬酸锰 m. chromate	$2\text{MnO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	277.90		棕色粉末	部分能溶于水, 同时水解
柠檬酸锰 m. citrate	$\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$	543.02		红白色粉末	微溶于水
连二硫酸锰 m. dithionate	MnS_2O_6	215.06	1.757	三斜晶体	能溶于水
氟化锰 m. fluoride	MnF_2	92.94	3.98	红色正方晶体或带 红色粉末	不溶于水
碘化锰 m. iodide	MnI_2	308.75	5.01	黄棕色、桃红色、潮解 性晶块或白色粉末	溶于水, 约在80°分解
碘铂酸锰 m. iodoplatinate	$\text{MnPtI}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1173.59	3.60	三方晶体	热则分解
磷化锰 m. phosphide	MnP	85.91	$21 \div 5.39$	暗灰色	不溶于水, 微溶于 稀硝酸
硒化锰 m. selenide	MnSe	133.90	$15 \div 5.95$	灰色立方晶	不溶于水, 遇稀酸 分解

名 称	分 子 式	分 子 量	密 度	形 状	溶解, 分解
硅化锰 m. silicide	MnSi	83.02	15.90	四面体	不溶于水, 微溶于酸
锰氰酸 manganocyanic acid	$H_4Mn \cdot (CN)_6$	215.08			不溶于水, 微溶于醇, 热则分解
醋酸亚锰 m. acetate	$Mn(C_2H_3O_2)_2$	173.03	1.74		能溶于水
硫酸锰铵 m. ammonium sulfate	$MnSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	392.06		淡红色晶体	能溶于水
砷酸亚锰 m. arsenate (又名manganese arsenate)	$MnHASO_4$	194.87		红白色粉末	微溶于水
戊酸锰 m. valerate	$Mn(C_5H_9O_2) \cdot 2H_2O$	293.22		棕色粉末	溶于水
偏磷酸锰 m. metaphosphate	$Mn_2(PO_3)_6 \cdot 2H_2O$	619.74		桃红色晶	溶于热水
(正)磷酸锰 m. orthophosphate	$MnPO_4 \cdot H_2O$	167.92		绿灰色晶粉	能溶于沸浓硫酸、浓盐酸
硫酸锰 m. sulfate	$Mn_2(SO_4)_3$	398.06		绿色晶体	能溶于盐酸等, 遇水分解, 热至160°分解

名 称	分 子 式	分子量	密 度	形 状	溶解, 分解
亚磷酸锰 m. orthophosphate	$MnHPO_3 \cdot H_2O$	152.93		带红色的晶体	热至200°失水, 微溶于水
原硅酸锰 m. orthosilicate 又名 m. tephroite (锰橄 榄石)	Mn_2SiO_4	201.96	2.54.043	肉红色乃至灰色斜 方晶体	
(半)酚磷酸锰 m. phenolsulfonate 又名 m. sulfocarbonate	$Mn \cdot [C_6H_4(OH)SO_3]_2 \cdot 7H_2O$	527.38		带红色的晶体	能溶于水、醇
焦磷酸锰 m. pyrophosphate	$Mn_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$	337.87		白色粉末	不溶于水
邻羟苯甲酸锰 m. salicylate	$Mn(C_7H_5O_3)_2$	329.17		白色晶粉	能溶于水、醇
硒酸锰 m. selenate	$MnSeO_4 \cdot 2H_2O$	233.93	2.949	斜方片晶或针晶	能溶于水
硼磷芥 m. boron	含硼20~25% 锰60~65%				
锰铜芥 m. copper	锰与铜的合金				
锰钛芥 m. titanium	含锰达53%的合金 钛达31%				

二、锰及其化合物的工业应用

锰是冶金等工业中不可缺少的原料。近年来，随着我国社会主义建设的飞跃发展，锰及其合金和化合物已广泛应用在机器制造业，飞机发动机制造，造船业，电子管和无线电仪器以及干电池制造，化肥，农药，人造橡胶，石油工业用水的除垢，玻璃陶瓷等行业上。详见表3。

表3 锰矿、合金及化合物的工业应用

锰及其合金化合物		用 途
锰 矿 石		生产冶炼砂锰，中炭锰铁，锰铁等炼钢用的中间合金和作为自来水、石油工业用水的除垢剂
二氧化锰		干电池制造、焊料、焊药和埋弧焊所用的焊剂，玻璃脱色剂，可用于橡胶工业，陶瓷做黑色紫色
锰 合 金	锰 黄 铜	锰能显著升高黄铜对海水和氯化物的耐蚀性，而广泛用于造船业
	铝 青 铜	(铝青铜的Mn可升高工艺性质和耐蚀性)应用于海轮制造业中各种零件，应用于飞机发动机制造业
	锰 青 铜	制造高温时要求有足够性质的零件和制件
	硅锰青铜	在化学等工业中制造金属铜，排水管，过滤器和飞机发动机零件
	白铜(含锰的)	作高速水，高压和高温等沉重条件工作的冷凝器管
	考铜(含锰的)	高温计中做补偿导线和热电偶的负极，也可用于无线电仪器中
康铜(含锰的)		制造变阻器，热电偶

锰及其合金化合物		用 途
锰合金	锰 铜	制造电阻仪器，精密电气测量仪器
	锰 合 金	制造内燃机火花塞的各种线材，电子管零件，飞机、汽车发动机的火花塞
	变形镁合金	锰为其主要成分，可作自由锻件，板、棒材
	钛基合金	锰可影响钛的强度和硬度(极度升高)但塑性大大降低
	变形铝合金	锰是其主要成分之一
锰化合物	醋 酸 锰	肥料，化学工业上作催化剂，皮革业亦用
	硫 酸 锰	家禽和动物用的饲料，纺织品漂白
	锰酸盐和高锰酸盐	氧化剂，消毒，漂白
	氯 化 锰	染料
	铬 酸 锰	瓷器着色剂
	代 森 锰	防治多类的各种锈病，马铃薯疫病，萝卜、白菜黑斑病
	硅 盐 锰	制造陶器用釉，特种玻璃的色料
	四氧化三锰	用于制陶瓷和玻璃颜料
	环烷酸锰	清漆，催干剂
	碳 酸 锰	用做染料

三、锰对机体的影响

(一) 生理作用

锰是机体的正常微量元素之一，人体每日需锰量约3~9毫克，谷类含锰量最高，海味及乳品最低，茶及咖啡中也