

# 錳的自述

蘇明德

我「錳」又稱為「海洋金屬」，對人體有正向及負向的影響，你知道是什麼嗎？

我「錳」在化學周期表上的原子序是 25，是「過渡金屬」的一種。我「錳」的熔點很高，約攝氏 1,245 度，沸點更高，約攝氏 2,100 度。注意！我「錳」元素本身有毒。

我「錳」是在地殼中廣泛分布的元素之一。我「錳」的氧化礦物「軟錳礦」早為古代人們熟悉和利用。它在中國古代被當作藥物，稱為「無名異」，首先記載在宋朝人編著的《開寶本草》（973 年）中，爾後的《證類本草》（初稿成於 1108 年，後來陸續修訂）記載：「無名異……生於石上，狀如黑石炭。」

軟錳礦的主要成分是「二氧化錳」（ $MnO_2$ ），西方中世紀時的玻璃匠曾把它應用於玻璃製造業。玻璃工人發現把軟錳礦與熔融的玻璃熔合，能把原本帶有綠色或黃色的玻璃淨化成無色透明。因此，當時的人們把軟錳礦叫做「玻璃肥皂」。正因如此，在希臘語中我「錳」就是「淨化」的意思。

真正的紫水晶因為含有微量的我「錳」而呈現出藍紫色。中世紀時，玻璃製造商用軟錳礦來除掉天然玻璃的綠顏色，只要在溶解的玻璃中加入少量的我「錳」，就可製出明亮清澈的玻璃。如果加進多量的我「錳」，製出來的玻璃就會呈現紫色。



二氧化錳



軟錳礦



瑞典化學家  
許勒



瑞典化學家  
甘恩

但是，一直到 18 世紀的 70 年代以前，西方化學家們仍認為軟錳礦是含「錫」、「鋅」或「鈷」等的礦物。

我「錳」是誰最先發現的呢？化學史把它歸功於瑞典化學家許勒（Carl Wilhelm Scheele, 1742–1786）和甘恩（Johan Gottlieb Gahn, 1745–1818）。不過也有人認為，首先發現我「錳」的是奧地利科學家開恩（Ignatius Gottfried Kaim, 1746–1778），他在 1770 年維也納發表的論文中曾提到：在加熱一份軟錳礦粉末和兩份黑色熔劑的混合物時，可以得到一種灰白色且帶有脆性的金屬。他認為這種金屬塊不同於鐵，這可能是取得了我「錳」金屬的最早證據，但是這一份研究報告並沒有引起當時化學家們的注意。

1774 年，許勒在瑞典科學院做研究氮氣的報告時，曾順便指出軟錳礦中應含有一種新的金屬元素，不過許勒並沒有從軟錳礦中分離出我「錳」金屬，於是他求助於他的朋友—柏格曼（Torbern Olof Bergman, 1735–1784）教授的助手甘恩。在 1774 年

I																	VIII					
A																	A					
1																	18					
II																	III	IV	V	VI	VII	
1	A															A	A	A	A	A	2	
2																	13	14	15	16	17	
3	4															5	6	7	8	9	10	
		III	IV	V	VI	VII	VIII	VIII	I	II												
11	12	B	B	B	B	B	B	B	B	B	13	14	15	16	17	18						
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12											
19	20	21	22	23	24	Mn	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
						錳	鐵															
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54					
55	56	57-	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86					
		71																				
87	88	89-	104	105	106	107	108	109	110	111	112											
		103																				

元素周期表

5月16日許勒寫給甘恩的信中說到：「隨信奉上一一些淨化的軟錳礦，我相信很難從其中檢驗出任何的鐵。我應當更早送給你，只是沒有準備好……我渴望知悉這些純淨的軟錳礦在你的爐子裡將得到什麼結果。我相信你將能儘快送我一些金屬熔塊。」

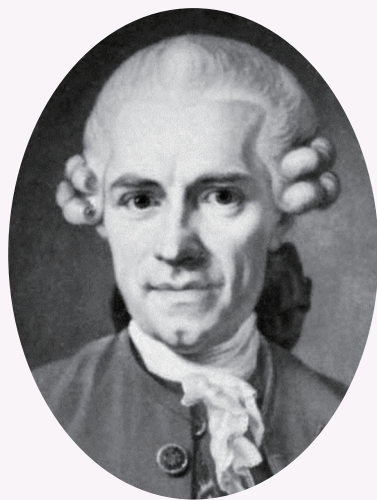
就在同一年，甘恩在一隻坩堝裡盛滿潮溼的木炭末，把用油調過的軟錳礦粉末放置在炭末的中央，上面再鋪上一層木炭末，又用另一隻坩堝罩著，加熱一小時後，當他把罩著的坩堝打開後，在坩堝內發現鈕扣一般大的金屬顆粒，這就是我「錳」金屬的誕生。

因為軟錳礦有磁性，於是柏格曼根據我「錳」的拉丁文名字 *magnes*（意為「磁」）改取英文名字為 *manganese*，我「錳」化學元素符號 *Mn* 由此而來。這一詞來自古色薩利（Thessaly）國（今希臘東部靠近愛琴海地區）的馬格里沙（*Magnesia*）城，因為在這裡曾發現一種具有磁性的鐵的氧化物礦，希臘人就稱它為 *magnes lithos*（磁石）。英文中的 *magnet*（磁石）、*magnetic*（有磁性的）的詞也正是來自這一詞。

後來這種帶磁性的軟錳礦（含「錳」）和天然磁石（含「鐵」）的命名經常混淆不清，也正因如此，有了我「錳」（*manganese*）這個正式英文名稱。但必須強調的是：只有經過特殊處理的我「錳」才會具有磁性。

不過由於純淨的我「錳」極易生鏽，機械強度也遠不如鋼，再加上我「錳」的價格比鋼貴很多，因此在當時，新生的我「錳」並未立即得到重視，一直默默無聞。

我「錳」和鐵（*Fe* 原子序是 26）的化學性質相似，比如說：我「錳」和鐵在常溫下與水的反應緩慢，在高溫時，反應變得迅



柏格曼

速，這時的我「錳」被氧化形成複雜氧化物。我「錳」易溶於稀酸，會有氫氣放出，生成二價錳離子（ $Mn^{2+}$ ）。我「錳」也和濃硫酸、濃硝酸等強酸反應，分別生成二氧化硫（ $SO_2$ ）和二氧化氮（ $NO_2$ ），但這時我「錳」自身又被氧化成二價錳離子。

我「錳」和鐵都屬於普通活躍的金屬元素，因為我「錳」只會慢慢和空氣中的氧作用形成二氧化錳。在高溫情況下，我「錳」和氧的反應會更迅速，甚至可能燃燒發出耀眼的白光。我「錳」也會和氟或氯作用，分別生成二氟化錳（ $MnF_2$ ）及二氯化錳（ $MnCl_2$ ）。

我「錳」在自然界中沒有以純元素的方式存在，而老是與氧或其他元素結合在一起。據估算，我「錳」在地殼中的含量（又叫「豐度」）排列第 12 名。也就是說，我「錳」在地殼中所有元素的含量占大約 0.085 至 0.10%，大約與氟和磷元素的「豐度」一樣。

我「錳」是在所有生物中都找得到的金屬元素之一，即使早在 18 世紀，就有



人做過這樣的表演。把鹽酸加進木頭營火的灰燼中，散發出氯氣—證明有二氧化錳存在，因為這種化學物可以把氯氣從鹽酸中釋放出來。也有人注意到，其他植物的灰燼也會出現同樣的情況。西元 1808 年有人在牛骨中發現到我「錳」，1811 年在人類骨骼中、1830 年在人類血液中發現到我「錳」。

在我「錳」的歷史紀錄上，1825 年是一個里程碑。這一年，俄國「錳鋼」（又叫「鐵錳」）的製作獲得成功，從此我「錳」開始崛起。錳鋼既堅硬又富有韌性，因此深受冶金業和機器製造業的推崇，大量用於軋製鐵軌、架設橋梁、構築大廈、製造滾珠軸承等，用錳鋼做的自行車也深受人們的喜愛。可貴的是，錳鋼在鑄造後，其多餘的碳化物會進入到內部加強材料的強度；而在錳鋼承受重負荷時，那些碳化物又會分散到表面層，而使錳鋼在重負載下變得更加堅硬。

我「錳」在美國的經濟史上扮演了相當重要的角色。我「錳」是製造鋼鐵必需的原料之一，但美國本土不出產我「錳」，必須向其他國家進口。再強調一次，我「錳」最常見於合金，經常和鐵作用生成錳鋼，這種合金約含 13% 的我「錳」及其餘的鐵和碳。又我「錳」另一種常見的合金是矽錳，這種合金包含了我「錳」、矽、鐵和碳，常應用在製作彈簧及一些建築結構材料上。

我「錳」是煉鋼時用錳鐵在去氧時而殘留在鋼中的。我「錳」有很好的去氧能力，能把鋼中的氧化鐵還原成鐵，改善鋼的品質；還可以與硫形成硫化錳（ $MnS$ ），而減輕硫的有害作用，且降低鋼的脆性，改善鋼的熱加工性能。我「錳」能有效地



矽錳



金屬錳



錳鋼





錳結核，分布於深部海底泥水界面附近。

溶於鐵質中形成固體，強化鐵質進而提高鋼的強度和硬度。可以這麼說，我「錳」對鋼而言是個有利元素。

1873年，一艘英國帆船在海洋考察了3年後，帶回了一些從海底挖掘到的黑色球狀物，因其主要成分是我「錳」，因此稱為「錳結核」（又稱「錳礦」）。不過在當時，這一發現並未引起人們的重視。直到20世紀中葉，陸地上的我「錳」資源日益短缺，海洋中的錳結核才引起科學家的普遍關注。據美國科學家估計，世界各大洋的錳結核蘊藏量約有3萬億噸。據研究錳結核是某些微生物從海水中提取出來的，我「錳」金屬也因此博得了「海洋金屬」的美譽。

全球的我「錳」產量每年超過600萬噸，主要來自南非、俄羅斯、巴西、印度和澳洲。即使是開採這些錳礦，也只是為了取得這些錳礦另外所含的銅、鎳和鈷，而不是只有我「錳」。另外，從海洋中開採出來的我「錳」礦石的95%用來製作合金，主要是和非鐵金屬合成，像是銅和鋁；

剩下的5%用來製作錳化合物。前面提到過，在合金中加入我「錳」可以增加硬度、強度和耐蝕性，並改良其性質及降低其磨損度。

再強調一次，我「錳」本身質地非常脆弱，卻經常和其他金屬元素結合成合金使用。含我「錳」量1%的合金，不僅強度增加，也可提升加工性及耐蝕性，因而錳合金常大量運用在火車的鐵軌和機械等方面。

20世紀初，科學家就發現到：我「錳」也能與銅、鎳等製成合金，稱為錳銅合金。這類合金的電阻很高，且不易受溫度影響，是製造電子精密儀器的首選材料。錳銅合金的另一特性是緩衝性好，製成的儀器設備能大大減少震動，降低噪音，是一種典型的減震材料。又我「錳」加入鋼中可形成一種異常堅硬的抗衝擊的錳鋼，是製造步槍槍栓、銀行保管庫、鐵路路軌和挖土機械的理想材料。

我「錳」的化合物在日常生活中也有廣泛的應用。比如說：乾電池中的粉末就是二氧化錳，是乾電池的氧化劑。二氧化錳也可

**在合金中加入錳可以增加硬度、強度和耐蝕性，改良其性質及降低其磨損度。**

做為火柴的助燃劑，或者做為油漆和油墨的催乾劑。又高錳酸鉀 ( $\text{KMnO}_4$ ) 是一種醫院的消毒劑，用少量高錳酸鉀配成的千分之一濃度的紫紅色水溶液有著很強的氧化本領，可以殺死細菌，人們也常用它來消毒水果、杯盤。在醫藥上，高錳酸鉀還可用作洗胃劑、催吐劑和沐浴消毒藥。

其實，在國、高中的化學實驗中，用的最多的一種我「錳」的化合物就是高錳酸鉀，因為它常拿來做為酸性指示劑。高錳酸鉀溶於水後呈深紫色，加入酸後會很快變成非常淡的粉紅色，因此這種顏色變化可用來證明溶液已變成酸性狀態。

另外，近年來科學家們發現一種有機錳化合物可以取代「鉛」類化合物做為汽油的抗震劑，這無疑可大大緩解日益嚴重的「鉛」汙染。

在古代的玻璃中，有時可以見到含高錳酸鉀時會呈現紫紅顏色。19 世紀早期，玻璃工常在玻璃中加入氧化錳（有  $\text{MnO}_2$  和  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  二種成分），用來消除由「鐵」雜質所造成的黃色色調。隨著歲月流逝和長時間的陽光照射，氧化錳會變成高錳酸鹽，進而使玻璃呈現淺紫紅色。遍布新英格蘭（當地華人常稱為「紐英倫」，位於美國大陸東北角，靠近大西洋，毗鄰加拿大的區域）的早期美國住宅的窗玻璃就是這樣的顏色，現在這些房屋的擁有者對此十分珍視。

雖然現在的玻璃工已不再在玻璃中加入我「錳」，但這種著色方法仍然用於現代陶瓷技術中，使其變得更加明亮。

在這裡附帶一提的是，在西元 8 世紀末、9 世紀初時，有個煉金術士名叫 Jabir Ibn Hayyan (721-815)，他是全世界第一個報導用二氧化錳加入玻璃內（當然，那時候的人還不曉得什麼叫二氧化錳）來製



高錳酸鉀，紫紅色晶體，可溶於水呈現紫紅色（左）。高錳酸鉀酸性指示劑（右）。



錳銅合金



8 世紀末、9 世紀初的鍊金士。

造透明玻璃。更重要的是他不僅在無機化學中提出了很多根本性的發現，很可能也是現代化學研究方法的鼻祖。

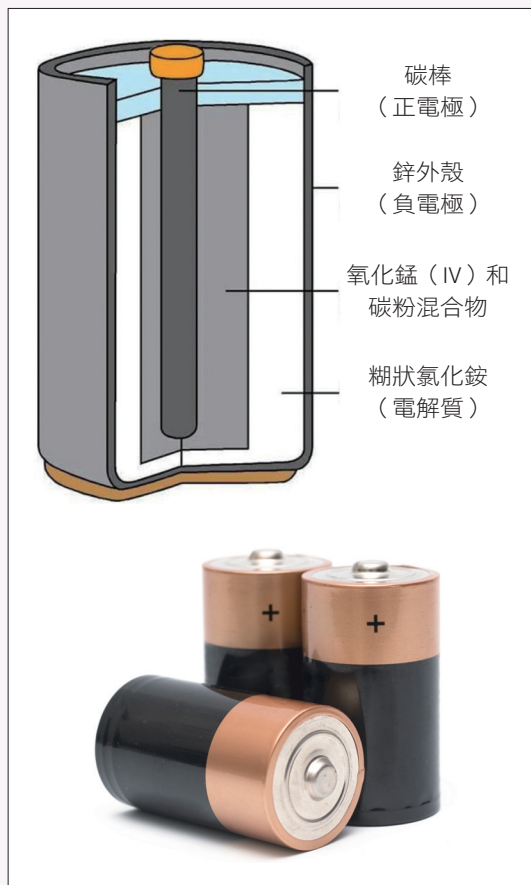
前面提過，二氧化錳是一種在乾電池中普遍使用的我「錳」化合物。這些電池的學名叫「碳鋅乾電池」，其陽極（也就是電池的正極）上端的小扣狀物與碳電極相連，它周圍是含有我「錳」及其他化合物的潮溼電解質糊。

這種電解質糊可發生複雜的化學反應而產生電流，當電池放電時，電解質糊中的我「錳」實質上把碳電極附近產生的氫氣反應掉。氫氣是電池在放電過程中的產物，氫氣的形成過程稱為極化過程，如果不把氫氣去掉，電池將停止工作。氣體是電的不良導體，氫氣的存在使得電子不能順利到達電極，普通的鹼性電池也用二氧化錳做為反應物之一。

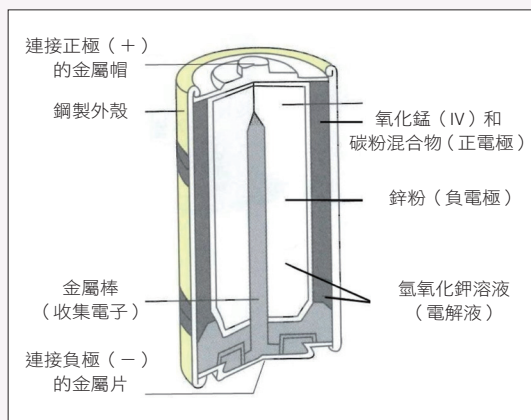
另一種常見的我「錳」的化合物是氯化錳（ $MnCl_2$ ），在牛、馬、羊和其他家畜的飼料裡做為添加劑，也在植物肥料裡加入氯化錳，這樣做可使這些動植物茁壯成長。

還有，少量的我「錳」化合物也被加入磚塊、紡織品、油漆、油墨、玻璃和陶瓷裡做為著色劑，產生玫瑰紅或黃或綠或紫或棕各式各樣的色彩。

與其他許多元素一樣，我「錳」也是人體必需的微量元素。我「錳」確定是人體必需的微量元素約有六十多年的歷史，雖在人體內含量很少，但扮演非常重要的角色。儘管我「錳」在血液中的含量只有0.002～0.003%，我「錳」卻是人體中多種酶（又稱酵素）的核心組成。酶是一種催化劑，可幫助人體細胞內的化學反應加速進行，細胞內若缺少我「錳」，人體的酶就不能有效運行，導致細胞死亡，甚至生病。



碳鋅乾電池（圖片來源：種子發）



鹼性電池





「錳」是維持正常腦功能所不可缺少的一種微量元素之一。（圖片來源：種子發）

我「錳」也可以增強蛋白質代謝，參與維生素 B、C 和 E 的合成，還與鈣、磷、鎂等微量元素的功能一樣與甲狀腺功能有關。

維生素 B<sub>1</sub> 可以幫助醣類在細胞內的氧化作用，以產生熱量和能量。當人體的醣類所提供的能量不足時，便會開始分解蛋白質、脂肪、胺基酸等，在這分解的過程中就需要我「錳」來起作用，如果缺乏我「錳」便無法進行分解，導致能量供應不足。這時人體就會感到非常疲累且有氣無力，所以說我「錳」是人體能量的來源之一。

更重要的是，我「錳」還是維持正常的腦功能所不可缺少的一種微量元素。人體缺少我「錳」會引起神經衰弱綜合症，影響人的智力發展。最近有些報導認為，倘若頭髮中的我「錳」濃度過低，會引發癲癇病，甚至精神分裂症。

我「錳」還可影響骨骼的正常生長和發育。實驗指出用缺少我「錳」的飼料餵養雌性大鼠，所生產的幼鼠骨骼生長不成比例，四股骨骼縮短，脊骨彎曲，頭骨也變形。

此外，人體缺少我「錳」會影響生殖機能。實驗表明，如果在老鼠的食物中去掉我「錳」，這些繁殖能力很強的動物就會絕育。相反的，一旦往食物中添加進我「錳」後，這些老鼠會恢復繁殖能力。

體重 70 公斤的人，體內平均含有約 12 毫克（1 毫克 = 10<sup>-3</sup> 公克）的我「錳」，所有動植物都需要我「錳」這種金屬。不過，我「錳」的真正功能目前仍然不是很清楚，但有證據顯示，我「錳」跟葡萄糖的代謝作用和維生素 B<sub>1</sub> 的生理作用有關係，也跟核醣核酸的遺傳作用有關係。



## 人體所需要錳的量很少，從平常飲食中攝取的就已足夠了。

1932年，克默勒（Arthur Russell Kemmerer）和他的同事們證實我「錳」對老鼠是不可或缺的。1936年時人們發現，只要給雞服用我「錳」，就可以防止雞隻罹患錳缺乏症。我「錳」的化合物因而常添加在肥料和動物飼料中，因為有些土壤可能缺乏我「錳」，動物在這樣的土壤上覓食，會出現錳缺乏症的症狀。

我「錳」雖是人體不可缺少的微量元素，但我「錳」過少或過多都不利，成人的日需要量是3～9毫克。通常茶葉和咖啡裡含有較多的我「錳」，常喝茶或咖啡就可滿足人體需要我「錳」量的三分之一還多。

人們沒有必要另外補充我「錳」，因為人體所需要的我「錳」量很少，從平常飲食中攝取到的我「錳」已經足夠人體本身所需。每天從飲食中攝取的我「錳」平均是4毫克左右，但其含量可能在1到10毫克之間，即使是達到10毫克這麼多，距離危險上限的20毫克還是有很大的距離。我「錳」含量豐富的食物有葵花子、椰子、花生、杏仁、藍莓、橄欖、酪梨、玉米、小麥、麥麩、米、燕麥和茶，法國美食「蝸牛」也含有很豐富的我「錳」。

日常生活中，在做激烈運動前及運動後，像是鐵人三項運動（游泳、自行車、跑步）等，運動營養師通常會建議這時要多攝取地瓜（即番薯），因為地瓜含有微量的我「錳」與銅，可增加體內的酵素作用，進而增強肌耐力。

有學者報導，哺乳類動物的衰老可能與我「錳」的過氧化物酶的減少，而引起抗氧化作用的降低有關，因而長壽可能與我「錳」量的存在有某些關係。比如說：



法國美食「蝸牛」含有豐富的錳。

中國廣西省巴馬縣的長壽老人就發現含我「錳」量明顯高於其他地區。

雖是如此，如果人體中我「錳」的含量過高，會影響中樞神經系統發生錳中毒。輕者產生神經系統障礙症，如震顫麻痺、頭昏頭痛、記憶力減退，容易疲勞等，嚴重的則會表情呆板，肌肉震顫，產生書寫障礙，出現「小字症」（即寫字會越寫越小）及語言障礙，甚至危及生命。日本就曾經發生因亂丟含有二氧化錳的廢乾電池於下水道中，而導致我「錳」滲入地下，居民飲用含我「錳」量嚴重超標井水後集體發瘋的事件。

民國105年一家廠商向台鐵標下便當盒採購案，卻拿我「錳」含量超標2.5倍的便當盒混充，一家不知名的幼兒園也拿超

標 5 倍的我「錳」便當盒當做禮物送畢業生，這些惡劣廠商真是泯滅良心。先前說過我「錳」雖是身體必需的微量元素之一，但攝取我「錳」過量會造成帕金森氏症、生殖能力受損等，只為了賺錢而不顧人體健康、社會責任，真的有夠可惡。

不過，我「錳」的毒性大部分決定於我「錳」自身的化學型式。人們平常攝取的是二價錳離子 ( $Mn^{2+}$ )，並沒有太大的毒性，但是高錳酸鹽離子 ( $MnO_4^-$ ) 毒性就很強。在實驗中，含我「錳」的化合物被發現有致癌與造成畸形的危險。

攝取錳化合物中毒的例子很少，但如果暴露於我「錳」灰塵或蒸氣中，則對健康有害，因此不能在濃度超過每立方公尺 5 毫克的我「錳」的環境中工作，即使短時間工作也不行。工人如果吸進我「錳」金屬發出的廢氣，會造成所謂的「毒氣熱」，出現疲倦、厭食和性欲減退，甚至有帕金森氏症等症狀。

有人曾說：生物學中最重要的過渡金屬元素是鐵。我「錳」可不以為然，舉例來說，像是植物乳桿菌、萊姆病螺旋體（會造成萊姆病的一種細菌病原體；萊姆病是種人畜共同的傳染病，會造成皮膚組織及神經系統異常的病症）這些細菌體都沒有鐵的參與。反倒是我「錳」在這些細菌體

中扮演重要的角色，換言之，這強烈暗示著我「錳」也能做到這些細菌體原本需要「鐵」做的一切。

於是，這引發一個有趣的問題，如果沒有「鐵」的存在（先前說過，我「錳」和鐵有很多化學性質相似，且在化學元素周期表裡，我「錳」就在鐵的隔壁），世界上的動、植物從原始的單細胞演變到現在的多細胞，那麼我「錳」會以什麼樣的形式與角色來參與這些多細胞有機體的運作呢？

我「錳」在人體中的作用有好的一面，也有壞的一面。雖然人體內有很多有機體仍需要我「錳」的參與才能發揮效用，只是對我「錳」的需求量很少。由於預測在不久的將來，各種金屬元素資源會嚴重匱乏，因此我「錳」正受到熱切的注目。如前面所說，海底裡的錳礦儲存量高達 3 萬億噸，因此如何從海底中取得我「錳」，且如何好好開發、利用我「錳」，以便發揮最大效用，科學家們正努力試驗中，且讓我們拭目以待。

---

蘇明德

嘉義大學應用化學系

---

#### 深度閱讀資料

蘇明德 (民 104)，元素周期表在化學上的應用，科學發展，513，44-51。