

Марганец

Характеристика изотопов. Природный марганец состоит из одного стабильного изотопа ^{65}Mn (100 %). Известны радиоактивные изотопы с массовыми числами $49 \div 54$, $56 \div 58$. Ядерно-физические свойства основных радиоактивных изотопов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Ядерно-физические свойства основных радиоактивных изотопов марганца

Радионуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/(Бк·с)		Дочерний радионуклид (выход)
			характеристическое, γ - и аннигиляционное излучение	β -излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	
^{51}Mn	46,2 мин.	$3\text{Э}, \beta^+$	$9,94 \cdot 10^{-1}$	$9,34 \cdot 10^{-1}$	^{51}Cr радиоакт.
^{52m}Mn	21,1 мин.	$3\text{Э}, \beta^+$, ИП	2,41	1,13	^{52}Mn радиоакт. ($1,75 \cdot 10^{-2}$), ^{52}Cr стаб. ($9,825 \cdot 10^{-1}$)
^{52}Mn	5,591 сут.	$3\text{Э}, \beta^+$	3,34	$7,46 \cdot 10^{-2}$	^{52}Cr стаб.
^{53}Mn	$3,7 \cdot 10^6$ лет	3Э	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$4,01 \cdot 10^{-3}$	^{53}Cr стаб.
^{54}Mn	312,5 сут.	3Э	$8,35 \cdot 10^{-1}$	$4,22 \cdot 10^{-3}$	^{54}Cr стаб.
^{56}Mn	2,5785 ч.	β^-	1,69	$8,29 \cdot 10^{-1}$	^{56}Fe стаб.

Примечание:

3Э — захват электрона; ИП — изомерный переход;

β^- — электронный распад; β^+ — позитронный распад.

Получение. ^{54}Mn и ^{56}Mn получают при облучении марганца, железа, хрома ускоренными частицами по следующим реакциям: $^{55}\text{Mn}(n, 2n)^{54}\text{Mn}$, $^{54}\text{Fe}(n, p)^{54}\text{Mn}$, $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$, $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$.

Применение. ^{52}Mn , ^{54}Mn и ^{56}Mn используют в методе меченых атомов.

Антропогенные источники поступления в окружающую среду. ^{52}Mn , как продукт нейтронной активации, в больших количествах образуется при испытании ядерного оружия. Инъекция радионуклида в конце 1961 г. составила 5,2 ЭБк. Средняя концентрация в воздухе умеренных широт Северного полушария равна $5,6 \cdot 10^3$ Бк/м³. ^{52}Mn находили в почве, растениях, гидробионтах, организме животных и человека [1, 2].

Ожидаемые дозы облучения отдельных органов человека за счет ингаляции ^{52}Mn при испытаниях ядерного оружия (в 10^{-8} Гр):

Таблица 2

Дозы облучения

Орган или ткань	Умеренная зона Северного полушария	Умеренная зона Южного полушария	Весь Земной шар
Лёгкие	27,0	1,4	16,0
Печень	10,0	0,51	6,1
Красный костный мозг	4,5	0,22	2,7
Молочные железы	3,5	0,18	2,1
Гонады	2,9	0,15	1,7
Остальные ткани	7,4	0,37	4,4

Эффективные эквивалентные дозы для жителей умеренной зоны Северного, Южного полушария и всего Земного шара равны соответственно 0,07; 0,0035 и 0,012 мкЗв. Коллективная эффективная эквивалентная доза облучения населения всего Земного шара составляет 130 чел.-Зв [1]. Достаточно полная информация облучения населения за счёт пищевого поступления ^{52}Mn отсутствует.

В незначительных количествах радиоактивные изотопы марганца содержатся в выбросах АЭС в условиях нормального режима их эксплуатации. Нормализованные выбросы из реакторов типа PWR составляют соответственно для ^{52}Mn — 2,2 и ^{56}Mn — 0,025 ГБк/(ГВт·год) и реакторов типа BWR 3,5 и 0,011 ГБк/(ГВт·год) [1].

Поступление, распределение и выведение из организма. Резорбция радионуклида в форме $^{54}\text{MnCl}_2$ у крыс при в/ж введении не превышает $3 \div 4$ %. У крысят всасывание достигает 70 % [3]. Проникновение ^{54}Mn через гематоэнцефалический барьер у новорожденных крысят (моложе 18 дней) в 4 раза выше, чем у взрослых особей. Марганец в основном всасывается через двенадцатиперстную кишку и подвздошный отдел тонкого кишечника.

При длительном введении крысам ^{54}Mn с питьевой водой резорбция радионуклида достигает 0,12 %. В течение первых дней устанавливается равновесное состояние между поступлением и выведением радионуклида. Кратность накопления ^{54}Mn в организме крыс составляет 0,1 [4]. Всосавшийся марганец в крови связывается с β -глобулинами (трансферрином) и распределяется по всему организму с преимущественным концентрированием в тканях, богатых митохондриями. Марганец способен проникать через гематоэнцефалический и плацентарный барьеры. По содержанию ^{54}Mn органы и ткани располагаются в следующем порядке: печень >, почки >, поджелудочная железа >, половые железы >, скелет >, волосы >, мышцы. Со временем концентрация радионуклида в крови, волосах и мышцах снижается, в скелете и половых железах повышается [5]. Внутри клеток марганец концентрируется в основном в митохондриях, в незначи-

тельной степени — в микросомах и ядрах. В костях марганец накапливается главным образом в их неорганической части и лишь небольшая часть связана с органическим веществом.

Содержание ^{54}Mn в органах и тканях крыс (в % введённого количества) в разные сроки после в/в введения радионуклида :

Таблица 3

Содержание ^{54}Mn в органах и тканях

Органы и ткани	Сроки после в/в введения радионуклида			
	1 ч.	1 сут.	4 сут.	32 сут.
Кровь	$3,4 \pm 0,9$	$0,4 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,1$	0
Печень	$22,5 \pm 0,5$	$19 \pm 1,6$	$8,5 \pm 0,7$	$0,2 \pm 0,05$
Почки	$3,5 \pm 0,6$	$2,1 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,2$	$0,05 \pm 0,01$
Селезёнка	$1,2 \pm 0,05$	$0,5 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$0,01 \pm 0,005$
Скелет	$9,1 \pm 0,7$	$3 \pm 0,7$	$3,5 \pm 0,4$	$0,1 \pm 0,001$
Мышцы	$30,0 \pm 1,3$	$24,2 \pm 4,7$	$3,2 \pm 0,1$	$3,2 \pm 1,0$
ЖКТ	$6,1 \pm 0,6$	$2,1 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,4$	$0,002 \pm 0,0006$
Мозг	$1,5 \pm 0,05$	$0,6 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,06$	—
Кожа	$5 \pm 1,05$	—	$2,3 \pm 0,1$	$0,02 \pm 0,005$
Лёгкое	$2,4 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,04$	$0,001 \pm 0,0005$
Сердце	$2,1 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,003$	$0,06 \pm 0,02$	$0,005 \pm 0,001$
Надпочечник	$0,01 \pm 0,005$	$0,02 \pm 0,005$	$0,006 \pm 0,002$	—
Щитовидная железа	$0,002 \pm 0,001$	—	—	—
Слюнная железа	$0,3 \pm 0,1$	$0,005 \pm 0,001$	$0,005 \pm 0,001$	0,0005
Лимфатический узел	$0,05 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,005$	$0,006 \pm 0,002$	0,0005

Таблица 4

Содержание ^{54}Mn (в % суточного введения) в органах и тканях кур при хроническом поступлении радионуклида [6]

Длительность введения сут.	Скелет	Мышцы	Сердце	Лёгкие	Почки	Селезёнка	Печень
30	4,1	1,6	0,04	0,03	1,3	0,3	0,01
60	6,23	0,72	0,04	0,02	1,02	0,2	0,03
70	4,6	0,7	0,03	0,04	1,34	0,3	0,01

Выводится марганец из организма в основном с калом, большая часть радионуклида выделяется в кишечник с желчью, а также с соком поджелудочной железы. В кишечнике марганец повторно реабсорбируется. С мочой выводится $0,1 \div 1,0$ % активности. При в/ж введении крысам ^{54}Mn 98 % активности выводится с T_6 , равным приблизительно 0,5 сут.; T_6 остальной части составляет 10 сут. С таким же T_6 выводится марганец и при парентеральном введении радионуклида [4]. При в/в введении ^{54}Mn за 48 ч. с желчью экскретируется $27 \div 37$ % активности. С мочой за этот период выводится $1 \div 5$ % [5]. Через 3 сут. при в/в введении радионуклида с калом выводится 83 %, с мочой — 3 % активности. В условиях длительного поступления ^{54}Mn крысам с питьевой водой после прекращения поступления радионуклида 72 % активности, задержанной в организме, выводится с T_6 , равным 0,25 сут. и 28 % — 6,5 сут. [4].

Применение комплексонов увеличивает выведение марганца главным образом почками, превышая выведение в контроле в $22 \div 25$ раз. Общее выведение марганца под влиянием комплексонов в $6 \div 7$ раз превышает количество, которое выводится контрольными животными. Изучено всасывание из кишечника ^{54}Mn у 11 добровольцев, получавших радионуклид в количестве 3,7 МБк и 200 мкг стабильного дихлорида марганца ($^{55}\text{MnCl}_2$) в качестве носителя. Резорбция радионуклида составляла в среднем $3 \pm 0,5$ %. Различия в величине всасывания у отдельных лиц достигало 5 раз [7]. Обнаружено две фазы выведения ^{54}Mn из организма. Средний T_6 для быстрой фазы составляет 4 сут., для медленной — 39 сут. С медленной фазой выводится $60 \div 65$ % активности. По Данным [8], у 19 добровольцев T_6 ^{54}Mn из всего организма составляет 37,5 сут/, из печени — 25 сут., из бедренной кости — 57 сут. и из головного мозга — 54 сут., T_6 для крови и плазмы равен 1,5 мин.

По данным [9], всасывание марганца из кишечника человека колеблется в пределах $0,06 \div 0,16$; для всех соединений марганца величина резорбции принята равной 0,1. Кратность накопления в условиях длительного поступления равна $3 \div 4$. Марганец, поступивший в организм, из скелета (0,35) выводится с $T_6 = 40$ сут. Из остального количества фракции 0,1 и 0,15 поступают в печень ($T_6 = 4$ и 40 сут. соответственно). Остальная часть равномерно распределяется во всех других органах и тканях ($T_6 = 4$ и 40 сут. соответственно).

Токсическое действие. Животные. Действие ^{54}Mn на организм исследовали в опытах на крысах при ежедневном поступлении радионуклида с питьевой водой в течение 3, 6, 9 и 12 мес. в количестве 0,43 и 2,02 МБк в сутки [4]. По сравнению с внешним γ -излучением (данные гематологических, физиологических, биохимических, иммунологических, цитологических и гистологических исследований) отмечена высокая биологическая эффективность ^{54}Mn , связанная со специфическим действием радионуклида. При накопленной средней дозе в организме животных 0,4 Гр выявлено токсическое действие радионуклида на ЦНС, биохимические и иммунологические нарушения, увеличение хромосомных aberrаций в клетках костного мозга и учащение доминантных мутаций в половых клетках. Гонадотропное действие ^{54}Mn (доза облучения семенников 1 Гр) проявляется в повышении внутриутробной гибели плодов. У родившихся потомков от подопытных самцов и интактных самок жизнеспособность в первые недели понижена. Гистологические изменения в первую очередь отмечены в головном мозге. В печени и почках белковая дистрофия, в семенниках атрофические изменения. При гистохимии

мических исследованиях обнаружены колебания в содержании нуклеиновых кислот в головном мозге, печени, селезенке и семенниках. Высокую биологическую эффективность ^{54}Mn можно связать с характером внутреннего облучения (мягкое рентгеновское излучение) и с тем, что ^{54}Mn , как биогенный микроэлемент, включаясь в обмен, накапливается в жизненно важных образованиях клеток.

Гигиенические нормативы. Значения дозовых коэффициентов приведены в таблицах 5, 6, 7 .

Таблица 5

Значения дозовых коэффициентов, предела годового поступления (ПГП) с воздухом и допустимой среднегодовой объёмной активности (ДОО) в воздухе для персонала радиоизотопов марганца [НРБ-99]

Радионуклид	Период полураспада, $T_{1/2}$	Тип соединения при ингаляции*	Дозовый коэффициент $\epsilon_{\text{нас}}^{\text{возд}}$, Зв/Бк	Предел годового поступления ПГП _{перс} , Бк/год	Допустимая среднегодовая активность ДОО _{перс} , Бк/м ³
^{51}Mn	0,770 ч.	Б	$2,4 \cdot 10^{-11}$	$8,3 \cdot 10^8$	$3,3 \cdot 10^5$
		П	$4,3 \cdot 10^{-11}$	$4,7 \cdot 10^8$	$1,9 \cdot 10^5$
^{52}Mn	5,59 сут.	Б	$9,9 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^7$	$8,1 \cdot 10^3$
		П	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^7$	$5,7 \cdot 10^3$
^{52m}Mn	0,352 ч.	Б	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^9$	$4,0 \cdot 10^5$
		П	$3,0 \cdot 10^{-11}$	$6,7 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^5$
^{53}Mn	$3,7 \cdot 10^6$ лет	Б	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$6,9 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^5$
		П	$5,2 \cdot 10^{-11}$	$3,8 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^5$
^{54}Mn	312 сут.	Б	$8,7 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^7$	$9,2 \cdot 10^3$
		П	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^7$	$5,3 \cdot 10^3$
^{56}Mn	2,58 ч.	Б	$6,9 \cdot 10^{-11}$	$2,9 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^5$
		П	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^8$	$6,2 \cdot 10^4$

* Примечание:

К типу "П" относятся оксиды, гидроксиды, галогениды марганца.

К типу "Б" относятся иные соединения.

Таблица 6

Значения дозовых коэффициентов, пределов годового поступления (ПГП) с воздухом и пищей, допустимой объёмной активности (ДОА) во вдыхаемом воздухе и уровни вмешательства (УВ) при поступлении с водой для населения радиозологов марганца [НРБ-99]

Радионуклид	Период распада, $T_{1/2}$	Поступление с воздухом				Поступление с водой и пищей			
		Критическая группа*	Дозовый коэффициент,	Предел годового поступления, ления,	Допустимая средняя годовая объёмная активность,	Критическая группа*	Дозовый коэффициент	Предел годового поступления, ления,	Уровень вмешательства
		КГ	$\epsilon_{\text{нас}}^{\text{возд}}$, Зв/Бк	ПГП _{нас} ^{возд} , Бк/год	ДОА _{нас} , Бк/м ³	КГ	$\epsilon_{\text{нас}}^{\text{возд}}$, Зв/Бк	ПГП _{нас} ^{возд} , Бк/год	УВ _{вода} , Бк/кг
⁵² Mn	5,59 сут.	2	$6,8 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^5$	$7,7 \cdot 10^1$	2	$8,8 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^5$	$7,7 \cdot 10^1$
⁵³ Mn	$3,7 \cdot 10^6$ лет	2	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^3$	2	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$4,5 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^3$
⁵⁴ Mn	312 сут.	5	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$5,3 \cdot 10^5$	$7,2 \cdot 10^1$	2	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^2$

* 2 — дети в возрасте 1–2 года, 4 — дети в возрасте 7–12 лет.

**Минимально значимые удельная активность (МЗУА)
и активность в помещении или на рабочем месте (МЗА)
радиоизотопов марганца [НРБ-99]**

Радио- нуклид	МЗУА, Бк/г	МЗА, Бк	Группа радиационной безопасности
^{51}Mn	$1 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^5$	Б
^{52}Mn	$1 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^5$	Б
^{52m}Mn	$1 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^5$	Б
^{53}Mn	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^9$	Г
^{54}Mn	$1 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^6$	В
^{56}Mn	$1 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^5$	Б

Методы определения. В организме определение содержания радиоактивных изотопов марганца проводят по измерению β -излучения от биосубстратов (кровь, моча, кал) и γ -излучения от тела. Определение ^{54}Mn в пробах воды, атмосферных Выпадениях, растительности основано на методе гамма-спектрометрии.

Меры профилактики. При работе с радиоактивными изотопами марганца необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом работ [10].

Неотложная помощь. Дезактивация кожи 1 ÷ 2 % раствором лимонной или соляной кислоты. Внутрь активированный уголь в растворе 0,5 % гидрокарбоната натрия. При ингаляционном поступлении — вдыхание 5 ÷ 10 % пентамина. Отхаркивающие (термопис с содой, терпингидрат). Рвотные средства (апоморфин 1 % — 0,5 мл подкожно) или промывание желудка. Солевые слабительные (сернокислый натрий 30,0 : 200,0). В/в пентамин (5 % — 5 ÷ 10 мл) с последующим проведением курса лечения (10 ÷ 20 инъекций в течение месяца). Очистительные клизмы. Желчегонные (атофан 0,5 г, хологон 0,25 г). Мочегонные (фонуриг 0,25 г, гипотиазид 0,2 г) [11].

Список литературы

- [1] *“Ионизирующие излучения: источники и биологические эффекты.”* НКДАР при ООН. Доклад за 1982 г. Нью-Йорк. 1982. Т. 1, 882 с.; Т. 2, 780 с.
- [2] *“Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Марганец.”* — ВОЗ. Женева, 1985. Вып. 17. — 120 с.

- [3] Mena I. // Ann. Chin Lob. Sci. 1974. Vol. 4(6). P. 487–491.
- [4] “Материалы по токсикологии радиоактивных веществ.” Вып. 7. Марганец-54. Под ред. Летавета А. А., Бурькиной Л. Н. — М.: 1969 — 168 с.
- [5] Георгиевский В. “Физиология сельскохозяйственных животных.” — Л.: 1978. — С. 207-255.
- [6] Корнеев Н. А., Сироткин А. Н. “Основы радиозологии сельскохозяйственных животных.” — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 208 с.
- [7] Mena I., et al. “Chronic Manganese Poisoning. Individual Susceptibility and Absorption in Iron.” // Neurology, 1969. Vol. 17. P. 128–136.
- [8] Cotzias G. C., et al. “Chronic Manganese Poisoning. Clearance of Tissue Manganese Concentrations With Persistence of the Neurological Picture.” // Neurology, 1968. Vol. 18. P. 376–382.
- [9] “Пределы поступления радионуклидов для работающих с ионизирующим излучением.” Публикация N 30 МКРЗ. Ч. 1. — М.: Энергоатомиздат, 1982. — 135 с.
- [10] “Нормы радиационной безопасности (НРБ-99): Гигиенические нормативы.” — М.: Центр санитарно-эпидемиологического нормирования, гигиенической сертификации и экспертизы Минздрава России, 1999, 116 с.
- [11] Борисов В. П. и др. “Неотложная помощь при острых радиационных воздействиях.” — М.: Атомиздат, 1976 — 208 с.