

2m11.2829.4

Université de Montréal

Évaluation des concentrations atmosphériques du manganèse
et du méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT)
provenant de l'essence sans plomb

par
Christiane Thibault

Département de santé environnementale et santé au travail
Faculté de médecine

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M. Sc.)
en santé environnementale et santé au travail

Août 2000
© Christiane Thibault, 2000



WA

5

U58

2000

v.017

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :
"Évaluation des concentrations atmosphériques du manganèse et
du méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT)
provenant de l'essence sans plomb"

Présenté par:
Christiane Thibault

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Dr Robert Tardif
Dr Joseph Zayed
Dr Michel Gérin

président-rapporteur
directeur de recherche
membre du jury

Mémoire accepté le : 23 août 2000

SOMMAIRE

Le méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT) est un dérivé organique du manganèse (Mn). Ce produit est ajouté à l'essence sans plomb comme agent antidétonant et ainsi améliore l'indice d'octane. Utilisé dans l'essence canadienne sans plomb depuis 1977, le MMT a connu une augmentation importante de son utilisation et ce, surtout à partir de l'année 1990, alors que le plomb dans l'essence était totalement banni. La proportion de Mn dans le MMT varie de 24,4% à 25,2%. À chaque litre d'essence, 72 mg de MMT contenant 18 mg de Mn peuvent être ajoutés lors de la préparation. La moyenne nationale est approximativement de 9 mg L⁻¹ en Mn. Toutefois, les concentrations moyennes récemment mesurées dans l'essence sont de 6,5 mg L⁻¹ pour le Mn et 25,8 mg L⁻¹ pour le MMT.

Le MMT possède une demi-vie d'environ 15 secondes lorsqu'il est exposé à la lumière. Il se photodégrade en un mélange dont les principaux composés sont le trimanganèse tétr oxyde, le cyclopentadiène, le méthylcyclopentadiène et le monoxyde de carbone. À l'heure actuelle, il existe malheureusement peu de recherches qui évaluent le devenir environnemental du MMT associé à son utilisation dans l'essence et les risques potentiels sur la santé publique. Lors de la combustion du MMT, des particules de Mn, principalement sous formes de sulfate et phosphate de Mn sont rejetées dans l'environnement.

Il existe plusieurs études montréalaises sur l'évaluation de la contamination environnementale et sur l'exposition humaine au Mn provenant de la combustion de MMT. Cependant, des incertitudes persistent quant à l'utilisation du MMT dans l'essence. Nous croyons donc qu'il est opportun d'assurer un suivi de la contamination environnementale causée par le Mn provenant de la combustion du MMT.

Les objectifs généraux de ce projet de recherche visent à documenter le niveau de contamination environnementale reliée au MMT et au Mn et d'évaluer l'exposition humaine à ces contaminants. Deux études ont été réalisées afin de répondre à ces objectifs.

Une première étude a été effectuée dans la région de Montréal. Cinq microenvironnements ayant un potentiel élevé de contamination par le Mn et le MMT de la région de Montréal ont été choisis comme sites d'échantillonnage. Il s'agit d'une station d'essence, d'un stationnement souterrain, d'une voie rapide d'une autoroute, d'un site au cœur du centre-ville et d'un autre près d'une raffinerie de pétrole. L'échantillonnage a été réalisé pendant une période de trois jours consécutifs (12 heures par jour) en automne 1996 et ce, pour chaque site énuméré ci-haut.

Pour l'échantillonnage du MMT, une méthode utilisant un barboteur a été développée. Celle-ci fut adaptée à partir de la méthode de l'"Occupational Safety and Health Agency" (OSHA). Cette méthode permet également d'échantillonner le Mn total (Mn_T). Un appareil conçu pour capturer les poussières plus petites que $5 \mu m$ a été utilisé pour échantillonner le Mn_R (Mn respirable $< 5 \mu m$). Tous les échantillons ont été analysés par activation neutronique (INAA). Les concentrations moyennes obtenues pour le Mn_R , le Mn_T et le MMT (exprimé en équivalent Mn) sont respectivement 36 ng m^{-3} , 103 ng m^{-3} et 5 ng m^{-3} . Le ratio Mn_R/Mn_T varie de 25% à 43% (moyenne 35%) tandis que les ratios de MMT/Mn_T sont en moyenne d'environ 5%. Les concentrations les plus élevées ont été obtenues à la station d'essence pour le MMT et près de la voie rapide d'une autoroute pour le Mn_R (53 ng m^{-3}). Cette concentration dépasse de peu la concentration de référence ($RfC=50 \text{ ng m}^{-3}$) proposée par l'agence américaine de protection de l'environnement (U.S. EPA).

Cette étude a permis de quantifier la présence de MMT dans l'air, d'obtenir des données récentes et de constater que le risque potentiel relié aux émissions de MMT fugitives semble être faible. Il a été aussi observé que la contribution du Mn_R à la dose d'exposition multimédia est faible bien que certains résultats dépassent la RfC.

Une seconde étude a été effectuée à Burlington-Hamilton (Ontario) en mai 1998 suivant les mêmes protocoles d'échantillonnage et d'analyse que l'étude présentée ci-haut. Le but ultime de cette étude était d'obtenir de nouvelles données sur la contamination environnementale du MMT et du Mn retrouvées dans une autre ville canadienne afin de les comparer entre elles.

L'échantillonnage a été effectué dans le garage souterrain d'un centre commercial et d'une université et aussi près d'une pompe d'une station d'essence pendant quatre jours consécutifs. Les concentrations moyennes de Mn_R , Mn_T et MMT sont respectivement 62 ng m^{-3} , 170 ng m^{-3} et 38 ng m^{-3} . Plus de la moitié des résultats obtenus pour le Mn_R sont supérieurs à la RfC et la concentration moyenne la plus élevée a été retrouvée dans le garage souterrain d'une université. Le ratio de Mn_R/Mn_T varie de 20% à 65% dont la moyenne est de 38%. Les résultats de cette deuxième étude indiquent qu'il existe un risque potentiel d'exposition au MMT et que de fortes concentrations de Mn_R sont retrouvées dans certains microenvironnements.

Ces études exploratoires ont permis de répondre à certaines interrogations concernant la présence du MMT dans l'air ambiant, de fournir un suivi environnemental et d'évaluer l'exposition humaine au Mn.

Mots-clés : Méthylcyclopentadiényle Manganèse Tricarbonyle (MMT), Manganèse respirable, Manganèse total, Contamination environnementale, Exposition humaine

TABLE DES MATIÈRES

Sommaire.....	iii
Mots clés.....	v
Table des matières.....	vi
Liste des tableaux.....	ix
Liste des figures.....	xi
Liste des abréviations et des sigles.....	xii
Remerciements.....	xiii
CHAPITRE I - INTRODUCTION.....	1
1.1 Le méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle.....	2
1.1.1 Historique.....	2
1.1.2 Définitions et propriétés physico-chimiques.....	2
1.1.2.1 MMT.....	2
1.1.2.2 Mn provenant de la combustion du MMT.....	3
1.2 Exposition environnementale au MMT et au Mn.....	4
1.2.1 Présence du MMT dans l'air ambiant.....	5
1.2.2 Présence du Mn dans l'air ambiant.....	5
1.3 Toxicité.....	6
1.3.1 MMT.....	6
1.3.2 Mn.....	9
OBJECTIFS DE L'ÉTUDE.....	11
CHAPITRE II - Manuscrit publié dans la revue "NeuroToxicology".....	12
Airborne Manganese Particulates and Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) at Selected Outdoors Sites in Montreal.....	13
Introduction.....	13
Methods.....	14

Atmospheric Mn _R Sampling.....	14
Atmospheric MMT and Mn _T Sampling.....	14
Statistical Analysis.....	14
Results.....	15
Discussion.....	15
Acknowledgements.....	17
References.....	17

CHAPITRE III - Manuscrit soumis à la revue "Archives of Environmental Contamination and Toxicology" 20

Comparison of Atmospheric Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl and Manganese in Different Urban Areas.....	21
Abstract.....	22
Introduction.....	23
Methods.....	26
Atmospheric MMT Sampling.....	26
<i>Air Ampling method with an impinger</i>	26
Atmospheric Mn sampling.....	27
<i>Mn respirable</i>	27
<i>Mn total</i>	27
Chemical Analysis.....	27
<i>Determination of MMT by instrumental neutron activation analysis (INAA)</i>	27
<i>Determination of Mn_T and Mn_R by instrumental neutron activation analysis (INAA)</i>	28
Results.....	29
Discussion.....	30
Acknowledgment.....	33
References.....	34

CHAPITRE IV - DISCUSSION ET CONCLUSION	43
Discussion.....	44
Conclusion.....	46
BIBLIOGRAPHIE	47

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I	Propriétés physico-chimiques du MMT et de ses principaux produits de combustion.....	4
Tableau II	Description des études toxicologiques sur la DL ₅₀ du MMT.....	7
Tableau III	Études relatives aux expositions chroniques et sub-chroniques au MMT.....	8

CHAPITRE II

Tableau 1	Atmospheric Concentration of MMT, Mn _R and Mn _T in Five Microenvironments in Montreal.....	15
Tableau 2	Ratios between MMT, Mn _T and Mn _R as Established in Five Microenvironments in Montreal.....	16
Tableau 3	Mn _R , Mn _T and Mn _R /Mn _T Ratios for Ambient Environment and Different Types of Workers.....	16
Tableau 4	Environmental Exposures to Atmospheric Mn _R	17

CHAPITRE III

Tableau 1	Atmospheric concentration of MMT, Respirable Mn and Total Manganese in Three Microenvironments located in Burlington-Hamilton(Ontario).....	39
Tableau 2	Ratios between Mn_T and Mn_R found in Three selected Microenvironments.....	40
Tableau 3	Comparing Atmospheric Mean Concentration of MMT, Mn_R and Mn_T of similar urban areas of two different cities.....	41

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Apparatus for atmospheric Mn _T and MMT sampling	42
----------	--	----

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

HCl	Acide chlorhydrique
Inh.	Inhalation
I.P.	Voie intrapéritonéale
INAA:	<i>Instrumental neutron activation analysis</i>
LD ₅₀ :	Dose létale pour 50% des individus
MMT:	Méthylcyclopentadiényle Manganèse Tricarbonyle
Mn:	Manganèse
Mn _R :	Manganèse respirable (< 5 µm)
Mn _T :	Manganèse total
OSHA:	<i>Occupational Safety and Health Agency</i>
P.O.	<i>Per os</i> (voie orale)
RfC:	Concentration de référence
S.C.	Sous-cutanée
TDI:	<i>Tolerable Daily Intake</i>
U.S. EPA:	<i>U.S. Environmental Protection Agency</i>

REMERCIEMENTS

L'auteure désire remercier sincèrement toutes les personnes qui ont rendu possible la réalisation de ce projet par leurs encouragements, en particulier, son directeur de recherche, le Dr Joseph Zayed, pour l'avoir supportée et guidée tout au long de ce travail.

L'auteure désire aussi remercier tous ses collègues de travail de la direction de la santé publique de la Montérégie pour leurs encouragements sans cesse renouvelés et leurs précieux conseils dans la réalisation de ce mémoire.

Finalement, l'auteure tient aussi à remercier tout spécialement son conjoint et sa famille pour leur support, leur amour et leur patience.

With grateful thanks and love to Jacques, my husband, for his support, help and constructive
abuse

À Jeaninne, Denis, Sis, Mig, Lalou et Béa

Votre humour et joie de vivre me donnent la force de continuer...

CHAPITRE I
INTRODUCTION

1.1 Le méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle

1.1.1 Historique

Le méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT) est un dérivé organique du manganèse (Mn) ajouté à l'essence sans plomb pour jouer le rôle d'agent antidétonant et pour améliorer l'indice d'octane (Cooper 1984; Environnement Canada 1987; Hinderer 1979). Le MMT est utilisé au Canada depuis 1977. Son utilisation a augmenté depuis qu'il a remplacé le plomb (The Royal Society of Canada 1986). Aux États-Unis, on a interdit son emploi jusqu'en 1997 en raison des émissions d'hydrocarbures et aux nuisances générées aux convertisseurs catalytiques. De plus, Ethyl Corp., le principal fabricant nord-américain de MMT, a plusieurs fois demandé à la U.S. EPA des exemptions sur l'interdiction de l'ajout de nouveaux additifs (y compris le MMT) dans l'essence sans plomb. En 1994, Ethyl Corp. a vu rejetées ses demandes d'exemption par l'U.S. EPA parce qu'il existait trop d'incertitudes quant à l'effet sur la santé des émissions de manganèse provenant de l'usage du MMT (Wood et al 1994; Frumkin et al 1997; Davis 1998). Toutefois, à partir de 1998, un jugement de la cour américaine permettait son utilisation.

Il est important de préciser que le MMT ne procure qu'un taux très limité d'octane dans l'essence canadienne. Ce taux est évalué approximativement à 0,5 à 1 unité (Wood et al 1994). Les États-Unis ont cependant comblé leurs besoins en matière d'octane en effectuant des changements au niveau du raffinage dans le but d'augmenter la teneur aromatique et le pourcentage d'hydrocarbures à chaîne ramifiée et en utilisant des additifs oxygénés (l'éthanol, le méthanol et le MTBE).

1.1.2 Définitions et propriétés physico-chimiques

1.1.2.1 MMT

Le MMT, aussi appelé AK-33X (Antiknock 33X) ou Hitech 3000, contient environ entre 24,4% à

25,2% de Mn (Environment Canada 1987; Moore et al 1974). C'est un liquide orangé ayant une odeur herbacée. Le MMT est volatil et soluble dans l'eau (McGinley et al 1987). Toutefois sa volatilité est inférieure à celle de l'essence. L'exposition via les émanations est donc considérée comme étant faible considérant que la pression de vapeur est relativement basse ($4,7 \times 10^{-2}$ mm Hg; 20°C) (Wood et al, 1994). Le MMT a une stabilité thermique et une décomposition photochimique rapide (Hysell et al 1974). En présence de lumière solaire, sa demi-vie a été estimée à environ 15 secondes (Ter Haar et al 1975). Il se photodégrade en un mélange dont les principaux composés sont le trimanganèse tétr oxyde, le cyclopentadiène, le méthylcyclopentadiène et le monoxyde de carbone (Garrison et al 1995).

À chaque litre d'essence, 72 mg de MMT contenant 18 mg de Mn peuvent être ajoutés lors de la préparation. La moyenne nationale pour le Mn est approximativement de 9 mg L^{-1} . Toutefois, les concentrations moyennes récemment mesurées dans l'essence sont de $6,5 \text{ mg L}^{-1}$ pour le Mn et de $25,8 \text{ mg L}^{-1}$ pour le MMT (Zayed et al 1999a).

1.1.2.2 Mn provenant de la combustion du MMT

Lors de la combustion du MMT, il se forme des particules de Mn, (phosphate et sulfate de Mn) dont le diamètre médian se situe entre $0,2$ à $0,4 \text{ }\mu\text{m}$ (Zayed et al 1999b). Ces particules se retrouvent à 99% dans la fraction respirable ($< 5 \text{ }\mu\text{m}$) et 86% possèdent un diamètre médian plus petit que $1 \text{ }\mu\text{m}$ (Ardeleanu et al 1999). On trouvera au Tableau I une synthèse des propriétés physico-chimiques du MMT et de ses principaux produits de combustion.

Tableau I

Propriétés physico-chimiques du MMT et de ses principaux produits de combustion

Produit	Formule chimique	Poids moléculaire	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Solubilité
MMT ^a	CH ₃ C ₅ H ₅ Mn(CO) ₃	218,09	1,5	233	Insoluble dans l'eau Soluble dans la plupart des solvants organiques
Phosphate de Mn ^b	Mn ₅ (PO ₄) ₂ (PO ₃ (OH)) ₂	656,59 anhydre	-	-	Insoluble dans l'eau
Sulfate de Mn ^a	MnSO ₄	151	700	Se décompose à 850	Soluble dans l'eau et dans l'alcool

^a source : adapté de la thèse de doctorat de Loranger (1994)

^b source: fiche signalétique *Material Safety Data Sheet, Alfa Aesar*

1.2 Exposition environnementale au MMT et au Mn

Les impacts du MMT sur l'environnement et la santé demeurent très peu documentés. Néanmoins, il semblerait que l'utilisation du MMT contribue à accroître les concentrations de Mn dans les divers compartiments environnementaux et, par conséquent, favoriser l'exposition humaine. En effet, il existe plusieurs études sur l'évaluation de la contamination environnementale et sur l'exposition humaine au Mn provenant de la combustion du MMT (Loranger et al 1997a, Loranger et al 1997b, Loranger et al 1996, Loranger et al 1995, Sierra et al 1995, Zayed et al 1994, Zayed et al 1996). Les résultats témoignent de concentrations élevées de Mn dans des zones à forte densité de trafic, dans le sol, les plantes, dans l'air ambiant et dans les tissus d'animaux (Loranger et al 1995a, Brault et al 1994, Loranger et al 1996, Loranger et al 1994a). D'après ces études, cette augmentation serait en partie associée à la combustion du MMT.

1.2.1 Présence du MMT dans l'air ambiant

Dans la plupart des études récentes, les méthodologies d'échantillonnage utilisées sont peu spécifiques pour le MMT. Il existe néanmoins une étude torontoise de 1979 qui s'est spécifiquement penchée sur l'évaluation de la concentration atmosphérique du MMT. On observe des concentrations variant entre 0,1 et 0,3 ng m⁻³ (limite de détection 0.05 ng m⁻³) dans un garage souterrain. Il est intéressant de noter que le MMT n'a pas été détecté dans la ville elle-même (Coe et al 1980).

Puisque aucune donnée récente sur la présence du MMT dans l'air ambiant n'est disponible dans la littérature scientifique, il était donc d'une importance primordiale que l'on documente adéquatement cet aspect même si l'exposition au MMT semble *a priori* faible.

De façon générale, l'exposition directe au MMT peut être anticipée lors du remplissage d'un réservoir d'essence (contact cutané et par inhalation) ou d'un empoisonnement par ingestion accidentelle d'essence. Bien qu'en terme de préoccupation, l'exposition par inhalation semble être peu probable (car le MMT possède une pression de vapeur très basse et une demi-vie atmosphérique très courte), une évaluation du risque reliée aux émissions fugitives de MMT est essentielle car aucune donnée n'est disponible.

1.2.2 Présence du Mn dans l'air ambiant

La proportion des émissions totales de Mn attribuables au MMT a été estimée à 17% en 1984 (Environnement Canada 1987). En se basant sur la production d'essence de 1985 et sur une teneur en Mn de 18 mg L⁻¹ d'essence, Environnement Canada a estimé à environ 518 tonnes les émissions annuelles maximales de Mn de source MMT (Environnement Canada 1987). Quant à la contribution des autres sources d'émission, il faut retenir par ordre décroissant : les sources industrielles (environ 79%), les pesticides (2.3%), les combustibles de sources fixes (1,6%), la

fabrication de produits non-métalliques (0,7%) et finalement l'incinération des déchets solides (0,4%) (Environment Canada 1987).

La déposition des particules émises par les véhicules automobiles en bordure des voies rapides se produit généralement à moins de 50 mètres et diminue rapidement à mesure que l'on s'éloigne de la route (Loranger et al 1995b). Il est d'ailleurs de plus en plus admis qu'une des principales sources de contamination au manganèse inorganique en milieu urbain serait associée à la combustion du MMT (Davis et al 1988, Loranger et al 1994b)

1.3 Toxicité

1.3.1 MMT

Une exposition aiguë impliquant différentes espèces animales a démontré que la toxicité associée à la voie orale est plus forte comparativement à l'exposition cutanée (Tableau II). Il y a très peu de données disponibles concernant l'exposition sub-chronique et chronique au MMT quelle que soit la voie d'administration. Selon les études répertoriées, des expositions sub-chroniques et chroniques au MMT produisent des altérations au niveau du poumon suivant une administration par voie orale ou cutanée (Tableau III) alors qu'une administration intrapéritonéale du MMT favorise une augmentation du niveau de Mn dans le cerveau.

Tableau II

Description des études toxicologiques portant sur la DL₅₀ du MMT

Auteurs	Description de l'étude	Résultats	Effets
Cox et al (1987)	Évaluation de la biotransformation du MMT comme processus de détoxification Comparaison de la toxicité des métabolites	LD ₅₀ =12.1 mg/kg (I.P.: rats) Le métabolisme oxydatif du MMT forme 2 métabolites majeurs à la suite d'une détoxification	Mort à la suite d'un oedème et d'une hémorragie pulmonaire
Fishman et al (1987)	Évaluation des effets neurotoxiques du MMT	LD ₅₀ = varie de 152 mg/kg à 999 mg/kg (I.P.: souris)	Effets neurotoxiques (convulsions) causés par le MMT (Mn organique)
Hanzlik et al (1980)	Évaluation <i>in vivo</i> de la biotransformation du MMT chez les rats	LD ₅₀ =50 mg/kg (P.O.) LD ₅₀ =23 mg/kg (I.P.) (rats)	Mort causée par un oedème pulmonaire hémorragique Changements pathologiques des tissus des poumons, des reins et du foie
Hinderer et al (1979)	Évaluation de la toxicité aiguë du MMT	LD ₅₀ =varie entre 140 à 795 mg/kg (S.C.) LD ₅₀ =247 mg/kg (Inh.: rat-mâle) LD ₅₀ =76 mg/kg (Inh.: rat-femelle) LD ₅₀ : 58 mg/kg (P.O.: rats) LD ₅₀ =230 mg/kg (P.O.: souris)	Effets toxiques sur plusieurs organes (foie, reins, poumons, rate) Tremblements, cyanose, convulsions, dyspnée Changements histologiques au niveau des poumons, du foie et des reins
Hysell et al (1974)	Évaluation de la toxicité orale du MMT	LD ₅₀ =58 mg/kg (P.O.: rats)	Changements histologiques au niveau du poumon, du foie et des reins

Tableau III

Études relatives aux expositions chroniques et sub-chroniques au MMT

Auteurs	Description de l'étude	Résultats
Komura et al (1994)	Évaluation des effets associés à l'administration chronique de doses élevées de Mn organique (MMT) et comparaison avec les effets reliés au Mn inorganique Dose de MMT: 500 mg/kg Durée d'exposition: 12 mois	Chez la souris, il y a une augmentation du Mn et de la normétanéphrine au niveau du cerebellum chez le groupe exposé au MMT. Les résultats indiquent que le MMT semble favoriser une augmentation du Mn au niveau du cerveau. Baisse des catécholamines (P.O.)
McGingley et al (1987)	Toxicité du MMT chez le rat Dose de MMT: 4 mg/kg Durée d'exposition: 96 heures	Toxicité pulmonaire, accumulation et rétention du Mn dérivé du MMT mais le mécanisme n'est pas connu. Dommages au niveau alvéolaire. Le Mn dérivé du MMT s'accumule et est retenu à une grande concentration au niveau du poumon, des reins et du foie (S.C.)
Hakkinen et al (1983)	Évaluation des effets toxiques du MMT Dose de MMT: 120 mg/kg (souris) 5 mg/kg (rat) Durée d'exposition: 3 semaines	Chez la souris, le MMT induit des dommages au niveau pulmonaire plus particulièrement au niveau des cellules du parenchyme et des cellules de type épithéliales non ciliées des bronchioles. Fibrose localisée dans les bronchioles terminales et dans les conduits alvéolaires (I.P.) Chez le rat, le MMT provoque une pneumonite diffuse interstitielle et des dommages au niveau des cellules épithéliales non ciliées (I.P.)

Le MMT lui-même peut être rapidement absorbé chez l'humain par ingestion, inhalation et par contact cutané.

L'exposition cutanée au MMT liquide produit une légère sensation de brûlure. Une exposition prolongée d'environ une heure et demie n'amène aucun changement au niveau des paramètres hématologiques, de la pression artérielle, du pouls et de la coordination musculaire. Dans une étude portant sur six travailleurs ayant été en contact cutané avec du MMT pendant 30 minutes, on a rapporté des symptômes de céphalées, de nausée, d'inconfort gastro-intestinal, de dyspnée et

de serrement au niveau de la poitrine. Ces effets ont été ressentis entre 5 et 60 minutes suivant l'exposition. Chez quatre de ces travailleurs, ces symptômes se sont atténués seulement après 2 heures et ont persisté pendant deux jours chez les deux autres travailleurs. Une surexposition au MMT peut affecter le système nerveux central et donc provoquer des convulsions, une dépression respiratoire pouvant évoluer vers la cyanose et le coma. De plus, d'autres effets secondaires suite à une surexposition ont été observés : rythme respiratoire laborieux, léthargie, irritation et inflammation des yeux et écoulement nasal (Office of Research and Development 1990).

Bien des incertitudes entourent l'utilisation du MMT que l'on peut retrouver dans l'air ambiant, nous n'avons jusqu'à maintenant que des données datant de 1979. Depuis, l'utilisation du MMT dans l'essence a beaucoup augmenté. D'où les questions suivantes:

- Quels sont alors les niveaux auxquels nous sommes actuellement exposés?
- Quels sont les risques potentiels de cette exposition sur la santé publique?

1.3.2 Mn

Chez l'animal et l'humain, le Mn est un élément essentiel jouant un rôle important dans la minéralisation des os, dans le métabolisme des protéines et de l'énergie, dans la régulation métabolique, dans la protection des cellules en diminuant les dommages causés par les radicaux libres et dans la formation des polysaccharides et des glycoprotéines (Wood et al 1994). Toutefois, une exposition élevée au Mn par ingestion ou par inhalation peut causer des effets néfastes sur la santé (International Program on Chemical Safety 1996). Les données disponibles indiquent qu'il y a très peu d'effets systémiques suivant une exposition à court terme ou aiguë aux composés à base de manganèse quelle que soit la voie d'absorption.

Une exposition aiguë et subaiguë à des concentrations excessives sous formes différentes ($MnCl_2$, Mn_3O_4 , MnO_2) entraîne des altérations histopathologiques et biochimiques particulièrement au niveau du cerveau, du foie et des reins. Toutefois, des effets ont également été observés au niveau des systèmes respiratoire, cardiaque et reproducteur. En général, les effets observés comprennent des altérations biochimiques importantes au cerveau, plus spécifiquement au niveau

du noyau caudé, du striatum et du ganglion basal (Cooper 1984).

L'inhalation est une voie d'exposition très importante à considérer dans l'évaluation du risque concernant l'utilisation du MMT dans l'essence. Des études sur l'évaluation des expositions aiguë et subaiguë par inhalation de Mn sous forme de Mn_3O_4 et MnO_2 chez des rongeurs ont démontré des effets au niveau pulmonaire: réduction du nombre de macrophages alvéolaires entraînant ainsi des réactions inflammatoires des voies respiratoires, augmentation de la susceptibilité aux infections, telles les bronchites pouvant entraîner une pneumonie manganite (International Program Safety 1996). À des concentrations plus élevées, il se produit une bioaccumulation dans plusieurs organes dont le foie, le cerveau, les reins et le sang. Lors d'une exposition de type sub-chronique et chronique à des concentrations de Mn_3O_4 , on ne remarque chez les rats aucune lésion histopathologique en dépit d'une accumulation de Mn dans le cerveau, le foie, les poumons et le cœur. Les études d'exposition chronique par inhalation chez l'humain à des composées à base de Mn ont démontré clairement une toxicité pulmonaire et une atteinte du système nerveux central (International Program on Chemical Safety). Des pneumonies manganiques récurrentes ont été associées à des expositions chroniques. Cependant, les primates se sont avérés moins sensibles à des effets neurologiques que les humains et aucun effet au niveau des poumons n'a été observé chez ces animaux (Cooper 1984). Chez la plupart des animaux, plus particulièrement chez les rongeurs, on n'a pas noté de symptômes spécifiques à la toxicité au manganèse semblables à ceux retrouvés chez l'humain. Les effets sur le système reproducteur ont été étudiés chez des hommes chroniquement exposés par inhalation. Une diminution de la libido et de la fertilité et de l'impotence ont été remarqués (Lauwerys et al 1985).

L'inhalation directe au Mn semble être la voie d'exposition susceptible de poser le plus grand risque à la santé publique. Une estimation de l'exposition par inhalation au Mn_R de la population vivant à proximité d'un lieu où le trafic est dense a été calculée par Santé Canada. Cette voie d'exposition peut représenter jusqu'à plus de 50% de la dose journalière tolérable (TDI) pour 10% de ses individus avoisinants des régions à haute densité routière (Wood 1994). Il a donc été recommandé de surveiller la population canadienne en effectuant un suivi de la contamination

environnementale de différents microenvironnements potentiellement contaminés par le Mn et d'évaluer l'exposition individuelle des personnes à risque.

Objectifs de l'étude

L'analyse du MMT et du Mn présents dans l'air ambiant offre à la fois le moyen d'estimer le niveau de contamination du milieu, tout en permettant de fournir une estimation de l'exposition humaine. La plupart des travaux de recherche réalisés jusqu'à ce jour, portent essentiellement sur la contamination environnementale au Mn causée par l'utilisation du MMT dans l'essence canadienne. La présente étude vise à combler une des lacunes en évaluant plus spécifiquement la contamination environnementale par le MMT lui-même et en établissant la relation avec le Mn_R et le Mn_T .

Quant aux objectifs spécifiques, il s'agit d'évaluer les concentrations atmosphériques du Mn respirable et total provenant de l'utilisation du MMT et d'en estimer le risque potentiel sur la santé publique.

CHAPITRE II

Manuscrit publié dans la revue

***NeuroToxicology* 20(2-3); 151-158, 1999**

**AIRBORNE MANGANESE PARTICULATES AND
METHYLCYCLOPENTADIENYL MANGANESE TRICARBONYL (MMT)
AT SELECTED OUTDOORS SITES IN MONTREAL**

Airborne Manganese Particulates and Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) at Selected Outdoor Sites in Montreal

JOSEPH ZAYED¹, CHRISTIANE THIBAUT¹, LISE GAREAU¹ AND GREG KENNEDY²

¹Université de Montréal, Département de médecine du travail et d'hygiène du milieu, Faculté de médecine, C.P. 6128, Succ. Centre-ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3J7; ²Institut de génie nucléaire, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, Succ. Centre-ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3A7

Abstract: JOSEPH ZAYED, CHRISTIANE THIBAUT, LISE GAREAU AND GREG KENNEDY. Airborne Manganese Particulates and Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) at Selected Outdoor Sites in Montreal. *Neurotoxicology* 20(2-3):151-158, 1999. This study aims to assess the atmospheric concentrations of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT), respirable manganese (Mn_r) and total manganese (Mn_t) in certain specific microenvironments and to provide an estimation of human exposure to Mn_r . Sampling was carried out in five microenvironments: a gas station, an underground car park, downtown Montreal, near an expressway and near an oil refinery. The samples were collected using Gil-Air portable pumps during three days and were analyzed by instrumental neutron activation analysis (INAA). The mean concentrations of Mn_r , Mn_t and MMT were $0.036 \mu\text{g m}^{-3}$, $0.103 \mu\text{g m}^{-3}$ and $0.005 \mu\text{g m}^{-3}$ respectively. The Mn_r/Mn_t ratios vary from 25% to 43% (mean 35%) while the MMT/ Mn_t ratios averaged about 5%. Furthermore, the mean concentration of the Mn_r measured near the expressway ($0.053 \mu\text{g m}^{-3}$) is similar to the United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) reference concentration ($RfC=0.05 \mu\text{g m}^{-3}$). The average daily environmental exposure dose to Mn_r is estimated at $0.010 \mu\text{g kg}^{-1} \text{d}^{-1}$ and its contribution to the multimedia exposure (air, food and water) is low. The overall results show a lack of potential exposure to MMT and substantial concentrations of Mn_r near an expressway. ©1999 Intox Press, Inc.

Key Words: Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT), Manganese, Environmental Contamination, Human Exposure

INTRODUCTION

Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) is an organic derivative of manganese (Cooper, 1984). Used in Canada since 1976 (Environment Canada, 1987), MMT has seen a substantial increase in its utilization over the last few years, in particular since it replaced lead in gasoline (The Royal Society of Canada, 1986). It is also used as a smoke abatement additive in fuels used for conventional reciprocating internal combustion engines and gas turbine engines, where 10 to 100 mg of MMT per litre of oil reduces smoke and particulate emissions by 50-90% (Gaind *et al.*, 1992; Craig, 1986). MMT is principally used in gasoline as an antiknock agent and to improve

octane ratings (Cooper, 1984; Hinderer, 1979). It is a yellow volatile liquid soluble in water (McGinley *et al.*, 1987); it decomposes rapidly photochemically (Hysell *et al.*, 1974) and is thermally stable. In sunlight, its half-life is approximately 15 seconds with photolysis leading to a mixture of manganese oxides (Ter Haar *et al.*, 1975). The proportion of Mn in commercial MMT, also called AK-33X or HITEC 3000 (Environment Canada, 1987; Moore *et al.*, 1974), varies from 24.4% to 25.2%. Up to 72 mg of MMT, containing 18 mg of Mn may be added to each litre of gasoline. But the Canadian mean of Mn is approximately 9 mg L^{-1} . However, a recent study shows that Mn and MMT concentrations found in the MMT-added gasoline are respectively 6.5 mg L^{-1} and 25.8 mg L^{-1} (Zayed *et al.*, 1998).

Please send request for reprints to Joseph Zayed, Ph.D., Département de médecine du travail et d'hygiène du milieu, Faculté de médecine, Université de Montréal, C.P. 6128, succursale Centre-ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3J7. e-mail: zayedj@erc.umontreal.ca

Submitted: November 12, 1997. Accepted: June 6, 1998.

For permission to photocopy *Neurotoxicology* (0161-813X) contact the Copyright Clearance Center: 978-750-8400, Fax 978-750-4470.

The amount of Mn emitted from the tailpipe of a vehicle varies between 7% and 45% of the Mn consumed, depending on the driving cycle and the type of vehicle. The fraction not emitted to the atmosphere appears to accumulate in the engine (Ardeleanu *et al.*, 1998). Many studies have established relations between traffic density and Mn concentrations in the biotic and abiotic components of the ecosystem (Loranger *et al.*, 1996; Loranger *et al.*, 1995; Loranger *et al.*, 1994; Brault *et al.*, 1994). Nevertheless, exposure of the general population to Mn emanating from MMT seems to be negligible compared to the contribution of the Mn from other industrial and natural sources (Loranger and Zayed, 1997a; Sierra *et al.*, 1995; Loranger and Zayed, 1995; Zayed *et al.*, 1994). A recent study on respirable Mn (particles $<5 \mu\text{m}$) indicates that taxi drivers and office workers inhale an average of 86% of the total Mn (Zayed *et al.*, 1996). Moreover, 99% of Mn particles emitted through tailpipes were found in the respirable fraction and 86% of them were less than $1 \mu\text{m}$ (Ardeleanu *et al.*, 1998). Since small Mn particles have a higher probability of reaching the alveolar region, special attention has been paid to differentiating between total and respirable Mn.

Exposure of the general population to unburned MMT appears to be extremely low (Wood and Egyed, 1994). Most of the procedures used to evaluate the concentrations of MMT are indirect relating it to the total Mn. Thus, very few studies have adequately analysed this aspect and no recent data are available. In 1979, MMT was not detected in the ambient air, but was detected in an underground car park at $0.1\text{--}0.3 \text{ ng m}^{-3}$ (Coe *et al.*, 1980). Exposure via evaporative emissions is also calculated to be low, due to the relatively low vapour pressure of MMT ($4.7 \times 10^{-2} \text{ mm Hg}$; 20°C) and the small amount used per litre (Wood and Egyed, 1994). The scanty scientific information available on this issue suggests the need for a proper evaluation even if a lack of potential exposure is expected and the risk to public health is presumed to be minimal. This study aims to assess the atmospheric concentrations of MMT, respirable and total Mn in certain specific microenvironments.

METHODS

From September to October 1996, samples were taken in five microenvironments located in Montreal, Canada: a gas station, an underground car park, downtown Montreal, near an expressway and near an oil refinery. The selection of these particular sites was based

on the high potential of contamination by Mn and MMT. At each site, samples were collected using Gil-Air portable pumps during three consecutive days (12 hours per day: 6 a.m to 6 p.m.) for a total of 36 hours per sample. The pumps were fixed in place at a height of 0.1 m.

Atmospheric Mn_r Sampling

Air samples for respirable Mn (Mn_r) were collected using two pumps, each of them equipped with a Gilian respirable dust cyclone (Levitt instruments # 1U 3799) having a 50/50 cutoff at $4 \mu\text{m}$. Using a standard 3-piece cassette, the air samples were collected by drawing air through the enclosed 37 mm diameter polytetrafluoroethylene (PTFE) filters (pore size: $0.45 \mu\text{m}$). The pumps were used at a constant flow rate of 1.7 L min^{-1} (Institut de Recherche en Santé et en Sécurité du Travail du Québec, 1994). The flow rate was calibrated on each sampling day with a Gilibrator (Gilian Corp. West Caldwell, N.J.). All the filters were analyzed by INAA (Kennedy, 1990) using a method developed in our own laboratory (Zayed *et al.*, 1994).

A series of 20 blank filters was also analyzed and the average Mn value found was subtracted from the total Mn value for each sample to give the amount trapped on the filter.

Atmospheric MMT and Mn_t Sampling

Based on methodology developed by the Occupational Safety and Health Agency (OSHA, 1996), the air sampling was conducted using two Gil-Air pumps with a constant flow of 1.0 L min^{-1} . Each pump drew air through a 3-piece cassette with PTFE filter, pore size $0.45 \mu\text{m}$, and then through a glass impinger containing 15 ml of isopropanol. The Mn particles (Mn_t) were collected on the filters and the gases were trapped in the impingers. To reduce the evaporation of the isopropanol, the impingers were inserted in ice. An opaque plastic sheet was used to cover the apparatus in order to prevent the photodegradation of the MMT. Once the sampling was completed, the contents of the impingers were transferred to dark opaque plastic bottles and kept in a freezer until the chemical analysis could be made. The MMT and Mn_t were analysed by INAA (Kennedy, 1990). The results relating to the MMT were expressed in equivalent Mn. As for Mn_r , the average Mn value found on the blank filters was subtracted from the quantity of Mn for each sample to give the amount trapped on the filter. Finally, 5 isopropanol blanks were also analyzed.

Statistical Analysis

All the analyses were performed using SAS statistical software (SAS Institute, Inc., 1990). Descriptive statistics were calculated for all variables.

RESULTS

An average of 0.02 μg (SD: 3.5 ng) of Mn was found on the blank filters. On all sampling filters, the net amount of Mn trapped was higher than the limit of detection ($3 \times \text{SD} = 10.5 \text{ ng}$) and in fact exceeded ten times the SD. No Mn was detected in the isopropanol blank (limit of detection = 0.1 ng ml^{-1}). The Mn concentrations obtained after three sampling days (12 hours per day) ranged from $0.010 \mu\text{g m}^{-3}$ to $0.060 \mu\text{g m}^{-3}$ for Mn_R , from $0.045 \mu\text{g m}^{-3}$ to $0.370 \mu\text{g m}^{-3}$ for Mn_T , and from $0.00018 \mu\text{g m}^{-3}$ to $0.025 \mu\text{g m}^{-3}$ for the MMT, expressed as Mn. The respective mean concentrations were the following: $0.036 \mu\text{g m}^{-3}$ (SD=0.007), $0.103 \mu\text{g m}^{-3}$ (SD=0.032) and $0.005 \mu\text{g m}^{-3}$ (SD=0.005). The highest mean concentrations of Mn_T and MMT were obtained at the gas station while the highest mean concentration of Mn_R was obtained near the expressway (Table 1).

DISCUSSION

Ambient monitoring data may not always reflect the level of exposure of individuals living in a given area, because human activity patterns result in time spent in different microenvironments with different concentrations of a pollutant. However, even if personal exposure is preferable to ambient data, the microenvironmental approach was chosen on the assumption that high concentrations of Mn would be obtained. The mean atmospheric total Mn concentration ($\text{Mn}_T = 0.103 \mu\text{g m}^{-3}$) is more than two times higher than the highest concentration ($\text{Mn}_T = 0.044 \mu\text{g m}^{-3}$) obtained by Zayed *et al.* (1996) using personal sampling, while the mean respirable Mn concentration ($\text{Mn}_R = 0.036 \mu\text{g m}^{-3}$) is almost identical to the highest Mn_R concentration ($\text{Mn}_R = 0.034 \mu\text{g m}^{-3}$) found in the previous study.

TABLE 1. Atmospheric Concentration of MMT, Mn_R and Mn_T in Five Microenvironments in Montreal.

Site		N	Mn ($\mu\text{g m}^{-3}$)	SD
Gas Station	Mn_T	6	0.141	0.069
	Mn_R	6	0.035	0.012
	MMT	6	0.012	0.008
Downtown	Mn_T	6	0.103	0.020
	Mn_R	6	0.044	0.005
	MMT	6	0.007	0.009
Near an expressway	Mn_T	6	0.127	0.026
	Mn_R	6	0.053	0.005
	MMT	6	0.006	0.003
Near a refinery	Mn_T	6	0.066	0.021
	Mn_R	6	0.018	0.004
	MMT	6	0.002	0.003
Underground car park	Mn_T	6	0.078	0.023
	Mn_R	6	0.030	0.009
	MMT	6	0.0004	0.0001
Mean	Mn_T	30	0.103	0.032
	Mn_R	30	0.036	0.007
	MMT	30	0.005	0.005

TABLE 2. Ratios between MMT, Mn_T and Mn_R as Established in Five environments in Montreal.

Site	MMT/Mn _T	MMT/Mn _R	Mn _R /Mn _T
Gas station	0.085	0.342	0.248
Downtown	0.068	0.159	0.427
Near an expressway	0.047	0.113	0.417
Near a refinery	0.030	0.111	0.272
Underground car park	0.005	0.013	0.384
Mean	0.047	0.148	0.350

The results of the present research suggest that almost 35% of Mn particles are in the respirable fraction and thus differ from other ambient environmental studies where around 60% of the particles were in this fraction (Table 3). An explanation for this difference is probably the sampling height: 0.1 m in the present study compared to the nasal region of about 1.5 m in the previous study. Contrary to coarse particles that deposit rapidly, fine particles more easily reach the nasal region. Thus, any extrapolation of the present results to human exposure would underestimate the percentage of particles in the respirable fraction. Considering that more than 99 % of Mn particles emitted through a tailpipe are in the respirable fraction (< 5 µm) (Ardeleanu *et al.*, 1998) and that, hypothetically, all the Mn_R emanates from MMT, we may deduce that about 65% of Mn_T comes from other sources or that the relative concentrations of large particles coming from automobile exhaust are increased at an altitude of 0.1 m. Interestingly, the Mn_R/Mn_T ratios for personal 24 hour monitoring on taxi drivers and office workers are higher (varying from 75

to 90%) than the data obtained for the ambient environment (Table 3).

Furthermore, since the mean concentration of the Mn_R measured near the expressway (0.053 µg m⁻³) is equal to the U.S. EPA reference concentration (RfC=0.05 µg m⁻³) (U.S. EPA, 1997), it becomes obvious that the level of exposure of populations living close to roads with a high traffic density is quite important, in spite of the fact that their level of exposure in closed environments is generally 5 times less (Sierra *et al.*, 1995). This aspect is all the more pertinent to cities where the inhabitants are able to keep their windows open all year round, as opposed to cities, such as those in Canada, where the population spends an average of 90% of its time indoors (Wood and Egyed, 1994).

In order to estimate the environmental daily exposure dose to Mn_R, inhalation rate and body weight of a typical adult (both sexes combined) were used: 20 m³ d⁻¹ and 70 kg respectively (Health Canada, 1994). The equation used was:

$$D_{inh-air} = \frac{C \times INH}{BW}$$

- D_{inh-air} : inhalation dose (µg kg⁻¹ d⁻¹);
 C : atmospheric Mn_R concentration (µg m⁻³);
 INH : inhalation rate (m³ d⁻¹);
 BW : body weight (kg).

The results obtained for Mn_R ranged from 0.005 µg kg⁻¹ d⁻¹ to 0.015 µg kg⁻¹ d⁻¹ (Table 4) with a mean of 0.010 µg kg⁻¹ d⁻¹. This last value is slightly higher than the results of previous studies (mean approximately 0.006 µg kg⁻¹ d⁻¹) (Loranger and Zayed, 1997a,b). Considering normal

TABLE 3. Mn_R, Mn_T and Mn_R/Mn_T Ratios for Ambient Environment and Different Types of Workers

	n	Mn _R *	Mn _T *	Mn _R /Mn _T **	SD	Ref
Personal 24 hr monitoring						
Office workers	23	0.010	0.012	0.90	0.22	Zayed <i>et al.</i> , 1996
Taxi drivers	9	0.015	0.028	0.75	0.37	Zayed <i>et al.</i> , 1996
Mean personal monitoring	32			0.86	0.26	
Ambient environment						
Expressway	34	0.024	0.050	0.54	0.24	Loranger and Zayed, 1997a
Botanical garden	36	0.015	0.027	0.65	0.35	Loranger and Zayed, 1997a
Present study	30	0.036	0.103	0.35	0.16	
Mean ambient environment	100			0.52	0.29	

* Mean values

** Values are the means of the individual ratios.

TABLE 4. Environmental Exposures to Atmospheric Mn_R.

Gas station	0.010 µg kg ⁻¹ d ⁻¹	Present study
Downtown	0.013 µg kg ⁻¹ d ⁻¹	“ “
Expressway	0.015 µg kg ⁻¹ d ⁻¹	“ “
Refinery	0.005 µg kg ⁻¹ d ⁻¹	“ “
Underground car park	0.009 µg kg ⁻¹ d ⁻¹	“ “
Expressway	0.007 µg kg ⁻¹ d ⁻¹	Loranger and Zayed, 1997a
Botanical garden	0.005 µg kg ⁻¹ d ⁻¹	Loranger and Zayed, 1997a
U.S. EPA	0.014 µg kg ⁻¹ d ⁻¹ *	

* Based on U.S. EPA RfC = 0.05 µg m⁻³

exposure via the oral route and its absorption fraction (3%), the absorbed doses are about 1.5 µg kg⁻¹ d⁻¹ and 0.08 µg kg⁻¹ d⁻¹, respectively, for food and water intake (Loranger and Zayed, 1995). Assuming an absorption fraction of 100% for inhaled Mn, the contribution of the exposure by inhalation would be 0.63% of the multimedia exposure (sum of air, food and water intake). However, we must consider the differential toxicokinetics of inhaled and ingested Mn. Most orally ingested manganese is normally cleared by the liver and other clearance mechanisms in the gastrointestinal tract. After absorption via the respiratory tract, Mn is transported through the blood stream directly to the brain, bypassing the first-pass hepatic clearance (U.S. EPA, 1997). This raises the possibility that even low levels of Mn may cause significant accumulation in the brain.

The concentrations of MMT indicate that the level of exposure is well below the American Conference of Governmental Industrial Hygienists Threshold Limit Value-Time Weighted Average (TLV-TWA) of 200 µg m⁻³, expressed in Mn equivalent (ACGIH, 1997). The highest mean value, obtained at the gas station (0.012 µg m⁻³), is in this respect extremely interesting since it includes the residual MMT emitted through the exhaust system and the unburned MMT from evaporative emissions. However, since this mean concentration is from 2 to 30 times higher than the concentrations measured in the other four microenvironments, it could be concluded that MMT is obtained chiefly through evaporation. By extension, the exposure of gas pump attendants could therefore be equal to 0.1 µg d⁻¹, assuming they work 8 hours per day and that the volume of air inhaled is 1 m³ hr⁻¹.

The toxicity of MMT and environmental and public health concerns have led to a great interest in information on the ambient level of exposure to MMT over a long period of time. Analytical techniques for the determination of MMT are mainly by gas chromatography with various

detectors (Chau *et al.*, 1997). The sampling method used to carry out this study differs from the other sampling methods described up to now in the scientific literature. Our sampling procedure, carried out over a 12-hour period, as compared to 3-4 hours often reported, entails nevertheless an uncertainty related to the possibility that the concentration of MMT expressed as Mn could include ultrafine particles which, like gases, are able to pass through the filters.

Even if the sites selected are theoretically the most MMT contaminated sites, the results indicate a lack of potential for exposure to MMT so that the potential risk for public health is considered to be minimal. The results also indicate that further research on particulate Mn must be carried out in relation to certain subgroups of the population, in particular that segment which lives close to roads with a high traffic density.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was funded by the ministère des Ressources Naturelles du Québec.

REFERENCES

- ACGIH. *Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. 1997 TLV's and Beis.* American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, OH, USA, 1997, p. 28
- Ardeleanu A, Loranger S, Kennedy G, Gareau L, Zayed J. Emission rates and physico-chemical characteristics of Mn particles emitted by vehicles using MMT as octane improver. *Water Air Soil Pollut* 1998. Submitted.
- Brault N, Loranger S, Courchesne F, Kennedy G, Zayed J. Bioaccumulation of manganese by plants: influence of MMT as a gasoline additive. *Sci Total Environ* 1994; 153:77-84
- Chau YK, Yang F, Brown M. Determination of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) in gasoline and environmental samples by gas chromatography with helium microwave plasma atomic emission detection. *Appl Organomet Chem* 1997; 11:31-37
- Coe M, Cruz R, Van Loom JC. Determination of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl by gas chromatography-atomic absorption spectrometry at ng m⁻³ levels in air samples. *Anal Chim Acta* 1980; 120:171-176
- Cooper WC. The health implications of increased

- manganese in the environment resulting from the combustion of fuel additives: a review of the literature. *J Toxicol Environ Health* 1984; 14:23-46
- Craig PJ.** *Organometallic Compounds in the Environment: Principles and Reactions.* Longman, London, 1986, ch.10
- Environment Canada.** *National Inventory of Sources and Emissions of Manganese - 1984.* By A.P. Jaques. Report EPS 5/MM/1, Environmental Analysis Branch, Environmental Protection, Conservation and Protection, Ministry of Supply and Services Canada, Ottawa, Ontario, Canada, 1987, pp. 26-37
- Gaind VS, Vohra K, Chai F.** Determination of tricarbonyl (3-methylcyclopentadienyl) manganese in gasoline and air by gas chromatography with electron-capture detection. *Analyst* 1992; 117:161-164
- Health Canada.** *Human Health Risk Assessment for Priority Substances,* Health Canada, 1994
- Hinderer RK.** Toxicity studies of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT). *Am Ind Hyg Assoc J* 1979; 40:164-167
- Hysell DK, Moore W Jr, Stara JF, Miller R, Campbell KI.** Oral toxicity of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) in rats. *Environ Res* 1974; 7:158-168
- Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec.** *Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail: guide technique. (Sampling Guide for Air Contaminants at the Workplace: Technical Guide).* Division des laboratoires, Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec, Montréal, Québec, Canada, 1994, p. 94
- Kennedy G.** Trace element determination in polymers by neutron activation. In: *Metallization of Polymers.* Sacher E, Pireaux JJ and Kowalczyk SP (eds). Washington: American Chemical Society, 1990; pp. 128-134
- Loranger S, Zayed J.** Environmental contamination and human exposure to airborne total and respirable manganese in montreal. *J Air Waste Manage Assoc* 1997a; 47: 983-989
- Loranger S, Zayed J.** Environmental contamination and human exposure assessment to manganese in the St-Lawrence River Ecozone (Québec, Canada) using an environmental fate/exposure model: GEOTOX. *SAR and QSAR in Environment* 1997b; 6:105-119
- Loranger S, Zayed J.** Environmental and occupational exposure to manganese: a multimedia assessment. *Int Arch Occup Environ Health* 1995; 67:101-110
- Loranger S, Tétreault M, Kennedy G, Zayed J.** Atmospheric manganese and other trace elements in urban snow near an expressway. *Environ Pollut* 1996; 92(2):203-11
- Loranger S, Zayed J, Kennedy G.** Contribution of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) to atmospheric Mn concentration near expressway: dispersion modeling estimations. *Atm Environ* 1995; 29(5):591-99
- Loranger S, Demers G, Kennedy G, Forget E, Zayed J.** The pigeon (*Columba livia*) as a monitor for manganese contamination from motor vehicles. *Arch Environ Contamin Toxicol* 1994; 27:311-317
- McGinley PA, Morris JB, Clay RJ, Gianutsos G.** Disposition and toxicity of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in the rat. *Toxicol Lett* 1987; 36:137-145
- Moore W Jr, Hall L, Crocker W, Adams J, Stara JF.** Metabolic aspects of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in rats. *Environ Res* 1974; 8:171-77
- OSHA.** *Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (as Mn).* IMIS 1767. Occupational Safety & Health Administration, U.S. Department of Labor, United States, 1996
- SAS Institute, Inc.** *SAS/STAT User's Guide.* Version 6. Fourth edition. SAS Institute, Inc., Cary, NC, USA, 1990
- Sierra P, Loranger S, Kennedy G, Zayed J.** Occupational and environmental exposure of automobile mechanics and non automotive workers to airborne manganese arising from the combustion of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT). *Am Ind Hyg Assoc J* 1995; 56:713-716
- Ter Haar GL, Griffing ME, Brandt M, Oberding DG, Kapron M.** Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl as an Antiknock: Composition and Fate of Manganese Exhaust Products. *J Air Pollut Contr Assoc* 1975; 25:858-60.
- The Royal Society of Canada.** *Lead in the Canadian Environment: Science and Regulation.* Final Report. Commission on Lead in the Environment, Ottawa, Ontario, 1986
- Wood G, Egyed M.** *Risk Assessment for the Combustion Products of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) in Gasoline.* Health Canada, Ottawa, Canada, 1994
- U.S. EPA.** *Manganese.* Integrated Risk Information System (IRIS) Substance File. United States Environmental Protection Agency, Office of Health and Environmental Assessment, Cincinnati, OH, 1997
- Zayed J, Pitre J, Rivard M, Loranger S.** Evaluation of pollutant emissions related to the use of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) in gasoline. *Water Air Soil Pollut* 1998. In press
- Zayed J, Mikhaïl M, Loranger S, Kennedy G, L'Espérance G.** Exposure of taxi drivers and office workers to total and respirable manganese in an urban environment. *Am Ind Hyg Assoc J* 1996; 57:376-380

Zayed J, Gérin M, Loranger S, Sierra P, Bégin D, Kennedy J. Occupational and environmental exposure of garage workers and taxi drivers to airborne manganese arising

from the use of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in unleaded gasoline. *Am Ind Hyg Assoc J* 1994; 55(1):53-58

CHAPITRE III

MANUSCRIT SOUMIS À LA REVUE
ARCHIVES OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION AND TOXICOLOGY

**Comparison of Atmospheric Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl and
Manganese in Different Urban Areas**

Running Head: Airborne MMT and Mn

**CHRISTIANE THIBAUT¹, GREG KENNEDY²,
LISE GAREAU¹ and JOSEPH ZAYED¹**

¹ Human Toxicology Research Group and Department of Environmental and Occupational Health (TOXHUM), Faculty of medicine.

² École Polytechnique, University of Montreal, P.O. Box 6128, Main Station, Montreal, Quebec, Canada, H3C 3J7.

For correspondance : Joseph Zayed, Ph.D.

TOXHUM (Human Toxicology Research Group) and Department of Environmental and Occupational Health

Faculty of medicine

University of Montreal

P.O. Box 6128, Main Station

Montreal, Quebec

Canada, H3C 3J7.

Tel : (514) 343-5912

Fax : (514) 343-2200

e-mail address: joseph.zayed@umontreal.ca

Abstract

Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT: $C_9H_7MnO_3$) is an organometallic additive that has been used since 1976 as an octane enhancer in Canadian unleaded gasoline. Very few studies have determined its atmospheric concentrations and only one study offers recent data on its ambient level. This study aims to assess atmospheric concentrations of MMT, respirable and total Mn (Mn_R and Mn_T) in specific microenvironments. The air samples were collected using a Gil-Air portable pump during four consecutive days and then analysed by neutron activation analysis. The mean concentrations of Mn_R , Mn_T and MMT were 62 ng m^{-3} , 170 ng m^{-3} and 38 ng m^{-3} respectively. Of the 12 Mn_R results, 7 showed concentrations greater than the U.S. EPA reference concentration ($RfC=50 \text{ ng m}^{-3}$). The ratios between Mn_R and Mn_T vary from 20% to 65% with a mean of 38%. The overall results show potential exposure to MMT and high concentrations of Mn_R in specific microenvironments.

Key word: Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl, Manganese, Environmental Contamination, Human Exposure

Introduction

MMT is an organometallic derivative of manganese (Mn) that has been used since 1976 as an antiknock agent and as an octane booster in Canadian unleaded gasoline (Cooper et al. 1984, Environnement Canada 1987). Its utilization has increased over the last years since it has replaced lead in gasoline (The Royal Society of Canada 1986). MMT has a half-life of less than 18 seconds when exposed to atmospheric conditions (Hysell et al. 1974). This is mainly due to photodegradation leading to a mixture of manganese oxides and carbonates, as well as organic residues resulting from reactions of the cyclopentadienyl ring (Ter Haar et al. 1975, Garrison et al. 1995). These constraints may explain the lack of scientific documentation on MMT and therefore suggest the need for a proper method of detection and quantification of ambient MMT in the environment.

Very few studies have determined the atmospheric concentrations of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT: $C_9H_7MnO_3$). In 1979, a study conducted in Toronto revealed MMT concentrations in an underground parking garage ranging from 0.1 to 0.3 $ng\ m^{-3}$ (detection limit 0.05 $ng\ MMT\ m^{-3}$) whereas MMT was not detected in ambient air measured in downtown Toronto (Coe et al. 1980).

A more recent study (Zayed et al. (1999a) reported atmospheric MMT concentrations in 5 microenvironments using a sampling method adapted from the Occupational Safety Health Agency (OSHA). The highest mean value was obtained at a gas station (12 $ng\ m^{-3}$). Useful information on certain environmental contamination by MMT was provided and its evaluation

was performed by a sampling method that differed from the other sampling methods described previously in the scientific literature.

The combustion of MMT leads to the formation of Mn phosphate and Mn sulfate particles with a mass median diameter ranging from 0.2 to 0.4 μm (Zayed et al. 1999b). It was reported that more than 99% of these particles were found in the respirable fraction ($< 5 \mu\text{m}$) and 86% of the particles had a mass median diameter of less than 1 μm (Ardeleanu et al. 1999). The proportion of Mn in the additive MMT varies from 24.4% to 25.2%. To each liter of gasoline, the addition of up to 72 mg of MMT, containing 18 mg of Mn is permitted. The national mean concentration of Mn is approximately 9 mg L^{-1} (Wood 1994). However, in a recent study, Mn and MMT concentrations of 6.5 mg L^{-1} and 26.5 mg L^{-1} , respectively, were found in MMT-added gasoline (Zayed et al. 1999c).

Many studies have been conducted in the Montreal area (Canada) in order to evaluate environmental contamination and human exposure to Mn from the combustion of MMT (Loranger et al. 1997a, Loranger et al. 1997b, Loranger et al. 1996, Loranger et al. 1995, Sierra et al. 1995, Zayed et al. 1994, Zayed et al. 1996). Results show that roadside air, soil, plant and animal tissues were elevated in Mn concentrations probably related to high traffic density (Loranger et al. 1995, Brault et al. 1994, Loranger et al. 1996, Loranger et al. 1994). Exposure of the general population to Mn emanating from MMT seems to be low compared to the contribution of Mn from other industrial and natural sources (Loranger and Zayed 1997a, Sierra et al. 1995, Loranger and Zayed 1995, Zayed et al. 1994). Nevertheless, it was observed in a recent study that some atmospheric concentrations in specific areas with important traffic density

were higher than the U.S. EPA reference concentration (RfC) of 50 ng m^{-3} for respirable Mn (Zayed et al. 1999a).

This study aims to assess atmospheric concentrations of MMT, respirable Mn (Mn_R) and total manganese (Mn_T) in specific microenvironments.

Methods

During four consecutive days of May 1998, samples were collected in three different microenvironments located in Burlington-Hamilton, Ontario, Canada. They included a gasoline station and two underground parking garages located in a shopping center and a university. High traffic density is usually seen in these sites. At each site, samples were collected using Gil-Air portable pumps during 6 hours per day for a total of 24 hours per sample. The pumps were placed in the center of the underground parking garages or were fixed beside the gasoline pump at a height of approximately 0.5 m.

Atmospheric MMT Sampling

- *Air sampling method with an impinger*

For the detection of MMT, air sampling was conducted using a Gil-Air pump Model 17G9 (Gilian Instrument Corp., West Caldwell, N.J.) with a constant flow of 1.0 L min^{-1} connected to a three-piece cassette with a $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ polytetrafluoroethylene (PTFE) filter and a glass impinger containing 15 ml of iso-propanol. Based on the methodology developed by OSHA, this sampling technique was also used and was described in detail in a previous paper published by our team on this subject (Zayed et al. 1999a).

As air passes through the filter, gaseous MMT and probably some ultra-fine particles are captured in the iso-propanol and thus trapped in the impinger (Fig. 1). To reduce evaporation of iso-propanol while sampling, the glass impinger was inserted in ice. An opaque plastic sheet was used to cover the apparatus in order to prevent MMT photodegradation. The contents of the

impinger was then collected in opaque plastic bottles and kept in a freezer until the chemical analysis.

Atmospheric Mn sampling

At the same time, respirable Mn and total Mn in specific microenvironments were also assessed using the sampling methods as described below.

- ***Respirable Mn***

Mn_R was collected using a size selective cyclone for respirable dust (Levitt instrument # 1U 3799) with a 50/50 cut off point of 4 µm attached to a Gil-Air pump with a constant flow of 1.7 L min⁻¹. Air samples were collected by drawing air through enclosed 37 mm diameter PTFE filters with 0.45 µm pore size in a standard 3-piece cassettes. Prior to each sampling day, the flow rate was calibrated with a Gilibrator (Gilian Corp. West Caldwell, N.J.).

- ***Total Mn***

Using the air sampling method with the impinger for the detection of MMT, particles of Mn_T were captured on the PTFE filter (0.45 µm pore size).

Chemical Analysis

- ***Determination of MMT by instrumental neutron activation analysis (INAA)***

All samples were analyzed by INAA. Instrumental neutron activation analysis is a convenient method for the determination of the average concentrations of trace elements and offers high sensitivity for manganese. In neutron activation analysis the concentration of an element is calculated by comparing its gamma-ray peak area with that of a standard irradiated with neutrons

and counted under similar conditions (Kennedy et al. 1990). The results obtained are expressed in equivalent Mn. Prior to sample analysis, iso-propanol blanks were studied using INAA and the average Mn value found was $0.40 \text{ ng/ml} \pm 0.14$ ($n=5$); this was subtracted from each initial result to determine the amount of MMT trapped.

- *Determination of Mn_T and Mn_R by neutron activation analysis*

All the filters were analysed by INAA (Kennedy et al. 1990). The detailed methodology related to the chemical analysis of Mn has been described in two previous papers (Zayed et al. 1994; Sierra et al. 1995). A series of blank filters were analyzed. The average Mn value of these filters ($17.8 \text{ ng} \pm 3.4 \text{ ng}$; $n=5$) was subtracted from the value measured for each exposed filter.

Results

Samples collected with the impinger method (Table 1) after four sampling days showed MMT concentrations (expressed in equivalent Mn) up to 128 ng m^{-3} with an average of 38 ng m^{-3} (SD=27). The highest mean MMT concentration (68 ng m^{-3} ; SD=62) was observed at the underground car-park located at the shopping center. The Mn_R mean concentrations obtained ranged from 40 ng m^{-3} to 104 ng m^{-3} with an average of 62 ng m^{-3} (SD=37) and the Mn_T concentrations ranged from 146 ng m^{-3} to 204 ng m^{-3} with a mean of 170 ng m^{-3} (SD=30). The highest mean concentration of Mn_R (104 ng m^{-3} ; SD=31) was obtained at the university underground car-park while the highest mean concentration of Mn_T was obtained at the shopping center underground car-park (204 ng m^{-3} ; SD=11).

The ratios between Mn_T and Mn_R (Table 2) indicate that the Mn_R/Mn_T ratios vary from 20% to 65%.

Discussion

Of the twelve Mn_R results, seven showed concentrations greater than the U.S.E.P.A. reference concentration ($RfC = 50 \text{ ng m}^{-3}$) with one 2.7 times higher with a value of 138 ng m^{-3} . All the results obtained at the university's underground car-park site were higher than the RfC . This could be the result of high traffic density or a poor ventilation system. It would seem that the level of exposure of individuals working in that kind of parking area is rather elevated. Even if personal exposure measurements are usually preferred over ambient data, the microenvironmental approach was chosen in order to compare results with our previous study (Zayed et al. 1999a) and to gain insight into priorities of future research that will focus on the level of exposure of certain groups of the population. The highest atmospheric concentration for Mn_T in one of the underground car-parks ($Mn_T=204 \text{ ng m}^{-3}$) is 2.5 times higher than the mean concentration of Mn_T ($Mn_T=78 \text{ ng m}^{-3}$) obtained in our previous Montreal microenvironment study (Zayed et al. 1999a). Moreover, the mean concentration obtained is five times higher than the highest concentration obtained in a study using personal sampling in Montreal (Zayed et al. 1996).

The results of this research suggest that almost 38% of Mn particles are in the respirable fraction which is similar to the ambient environmental study carried out in Montreal where 35% of the particles were in this fraction (Zayed et al. 1999a). However, at the university's underground car-park, up to 65% of the Mn particles are found in the respirable fraction which could raise the level of exposure of underground car-park attendants to Mn.

Concerning the MMT results, the concentrations indicate that the level of exposure is below the Montreal Urban Community (MUC) limit value of $3.3 \mu\text{g m}^{-3}$ for 8 hours (Règlement 90). The highest value obtained (128 ng m^{-3}) is about 4% of the MUC limit value. However, such results raise doubt on the documented time required for the photodegradation of MMT. In fact, in recent investigations of MMT occurrence in rain water and storm runoff collected along highways, MMT was found in most of the samples (Yang and Chau 1999). It is not understood why a readily photodegraded compound can still exist in rain water, *a fortiori*, in air. Thus, our understanding of the exposure of the general population to MMT would not be complete without a better characterization of its environmental fate and studies of its pathways. In order to confirm the MMT results obtained in this study, in parallel, some samples were also collected in tubes and analysed by gas chromatography separation and microwave plasma detection of Mn (GC-AED) because GC offers better specificity for MMT. For instance, the underground car-park site giving the highest value obtained by INAA (128 ng m^{-3}) led to only 8 ng m^{-3} by GC-AED. MMT was detected in all our samples by GC-AED but it was noted that the presence of Mn compounds other than MMT was high. This raises the possibility that inorganic Mn compounds could be a contributing factor to the results obtained by the impinger method and INAA and raises doubts whether this method has the specificity required for measuring MMT in air. Nevertheless, the results obtained suggest that the MMT exposure of underground car-park attendants should be studied, as should that of any other individual working in a closed environment with poor ventilation and automobile traffic. Since there is no reference concentration (RfC) for MMT, it is difficult to appreciate the levels obtained. Scientific measurements should be carried out to establish an RfC for MMT and a sound toxicological study is needed with regard to chronic toxicity.

The mean concentrations obtained for Mn_T , Mn_R and MMT at the gasoline station site of Burlington city are similar to those obtained in our previous study (Table 3). However, as regards to the underground car-park site, the results obtained in the present study are remarkably higher than the data obtained in Montreal. These discrepancies can be explained by different traffic densities and that the university's underground car-park in Montreal was constructed less than a year prior the sampling period, thus less subject to residual dust from prolonged use of automobiles and equipped to comply with stringent ventilation regulations.

The overall results show potential exposure to MMT and high concentrations of Mn_R in specific environments. Therefore, further research should be carried out in relation to certain subgroups of the population in cities with high traffic density.

Acknowledgment

This study was supported by the Ministère des Ressources Naturelles du Québec.

References

ACGIH (1997) Threshold Limit Values for Chemicals Substance and Physical Agents and Biological Exposure indices. In: 1997 TLV's and Beis (ed) American Conference of Governmental Industrial Hygienist, Cincinnati, OH, USA, p 28

Ardeleanu A, Loranger S, Kennedy G, Gareau L, Zayed J (1999) Emissions Rates and Physicochemical characteristics of Mn Particles Emitted By Vehicules using MMT as Octane improver. *Water Air Soil Pollut* 115:411-427

Brault N, Courchesne F, Loranger S, Kennedy G and Zayed J (1994) Bioaccumulation of manganese by plants: Influence of MMT as a gasoline additive. *Sci Total Environment* 153:77-84

Chau YK, Yang F, Brown M (1997) Determination of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) in gasoline and environmental samples by gas chromatography with helium microwave plasma atomic emission detection. *Appl Organomet Chem* 11:31-37

Coe M, Cruz R, Van Loom JC (1980) Determination of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl by Gas Chromatography-Atomic Absorption Spectrometry at ng m^{-3} Levels in Air Samples. *Anal Chim Acta* 120:171-176

Communauté Urbaine de Montréal. Règlement 90, Règlement relatif à l'assainissement de l'air et remplaçant les règlements 44 et 44-1 de la Communauté

Cooper WC (1984) The Health Implications of Increased Manganese in the Environment Resulting from the Combustion Of Fuel Additives: a Review of the Literature. *J Toxicol Environ Health* 14:23-46

Environment Canada (1987) National Inventory of Sources and Emissions of Manganese-1984. By A.P. Jaques. Report EPS 5/MM/1, Environmental Analysis Branch, Environmental Protection, Conservation and Protection, Ministry of Supply and Services Canada, Ottawa, Ontario, Canada p 26-37

Garrison AW, Cipollone MG, Wolfe NL, Swank RRJr (1995) Environmental Fate of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl *Environ Toxicol and Chem* 14(11): 1859-1864

Hysell DK, Moore WJr, Stara JF, Miller R, Campbell KI (1974) Oral Toxicity of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) in Rats. *Environ Res* 7:158-168

Kennedy G (1990) Trace Element Determination in Polymers by Neutron Activation. In: Metallization of polymers. In: Sacher E, Pireaux JJ and Kowalczyk SP (eds) American Chemical Society. Washington, DC, p 128-134

Loranger S, Demers G, Kennedy G, Forget E and Zayed J (1994) The pigeon (*Columba livia*) as a monitor of atmospheric manganese contamination from mobile sources. Arch Environ Contam Toxicol 27:311-317

Loranger S, Tétreault M, Kennedy G and Zayed J (1996) Atmospheric manganese and other trace elements in urban snow near an expressway. Environ Pollut 92(2):203-211

Loranger S, Zayed J (1995) Environmental and Occupational Exposure to Manganese: A Multimedia Assessment. Int Arch Occup Environ Health 67:101-110.

Loranger S, Zayed J (1997a) Environmental Contamination and Human Exposure to Airborne Total and Respirable Manganese in Montreal. J Air Waste Manage Assoc 47:983-989

Loranger S, Zayed J (1997b) Environmental Contamination and Human Exposure Assessment to Manganese in the St-Lawrence River Ecozone (Québec, Canada) Using an Environmental Fate/Exposure Model: GEOTOX. SAR and QSAR in Environment 6:105-119

Sierra P, Loranger S, Kennedy G, Zayed J (1995) Occupational and Environmental exposure of automobile mechanics and nonautomotive workers to airborne manganese arising from the combustion of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT). AM Ind Hyg Assoc J 56:713-716

Ter Haar GL, Griffing ME, Brandt M, Oberding DG, Kapron M (1975) Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl as an Antiknock: Composition and Fate of Manganese Exhaust Products. *J Air Pollut Contr Assoc* 25:858-860

The Royal Society of Canada (1986) Lead in the Canadian Environment: Science and Regulation. Final Report. Commission on Lead in the Environment, Ottawa, Ontario

Yang F, Chau YK (1999) Determination of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) in aqueous samples by SPME-GC-AED. *Analyst* 124:71-73

Zayed J, Bande H and L'Espérance G (1999b) Characterization of Manganese containing particles collected from exhaust emissions of automobiles running with MMT additive. *Env Sc Technol* 33:3341-3346

Zayed J, Gérin M, Loranger S, Sierra P, Bégin D, Kennedy G (1994) Occupational and environmental exposure at garage workers and taxi drivers to airborne manganese arising from the use of MMT (Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl) in unleaded gasoline. *Am Ind Hyg Assoc* 55(1):53-58

Zayed J, Mikhaïl M, Loranger S, Kennedy G, L'Espérance G (1996) Exposure of Taxi drivers and Office Workers to Total and Respirable Manganese in an Urban Environment. *Am Ind Hyg Assoc J* 57:376-380

Zayed S, Thibault C, Gareau L, Kennedy G (1999a) Airborne Manganese Particulates and Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) at Selected Outdoor Sites in Montreal. *Neurotoxicol* 20(2-3):151-158

Zayed J, Pitre J, Rivard M, Loranger S (1999b) Evaluation of Pollutant Emissions Related to the Use of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) in Gasoline. *Water Air Soil Pollut* 109: 137-145

TABLE 1

**Atmospheric Concentrations of MMT, Respirable and Total Manganese in Three
Microenvironments located in Burlington-Hamilton (Ontario)**

Sampling location		N	Mean (ng m ⁻³)	Min (ng m ⁻³)	Max (ng m ⁻³)	SD
Underground car-park (Shopping Center)	Mn _T	3	204	197	216	11
	Mn _R	4	41	15	68	29
	MMT*	4	68	14	128	62
Underground car-park (University)	Mn _T	4	160	111	221	46
	Mn _R	4	104	72	138	31
	MMT*	4	26	15	48	15
Gasoline Station	Mn _T	3	146	52	217	85
	Mn _R	4	40	23	71	22
	MMT *	4	19	6	28	9
Mean	Mn_T	10	170	-	-	30
	Mn_R	12	62	-	-	37
	MMT*	12	38	-	-	27

* expressed in equivalent Mn

TABLE 2

Ratios between Mn_T and Mn_R found in Three selected Microenvironnements

Sampling location	Mn_R/Mn_T
Underground car-park (Shopping Center)	0.201
Underground car-park (University)	0.650
Gasoline Station	0.274
Mean	0.375

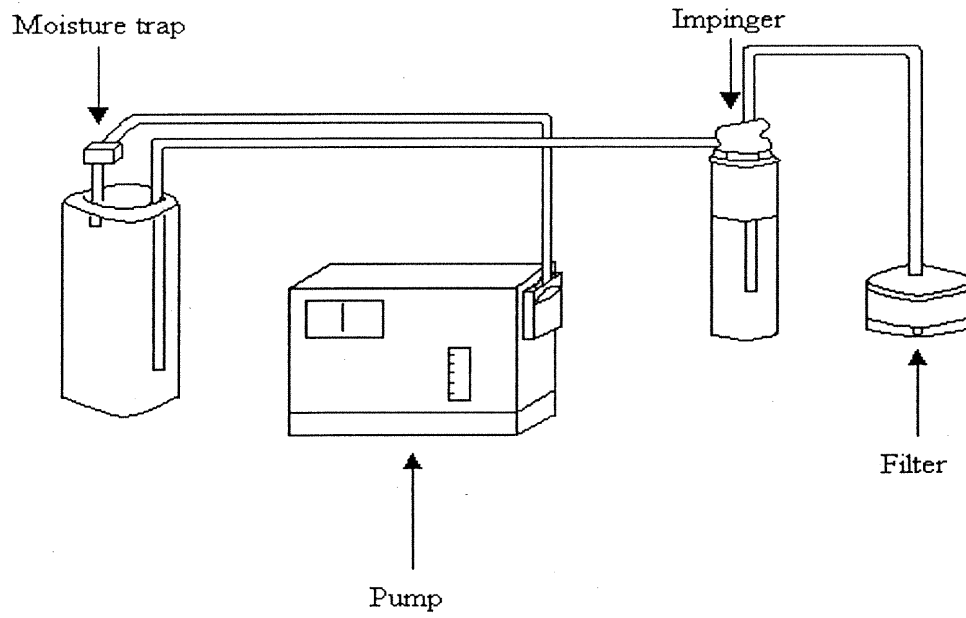
TABLE 3

Comparing Atmospheric mean concentrations of MMT, Mn_R and Mn_T of similar urban areas of two different cities

Sampling location		Montreal (Zayed 1999a) Mn (ng m ⁻³)	Burlington (Present study) Mn (ng m ⁻³)
Gasoline Station	Mn _T	141	146
	Mn _R	35	40
	MMT*	12	19
Underground car-park (University)	Mn _T	78	160
	Mn _R	30	104
	MMT*	0.4	26

* expressed in equivalent Mn

Figure 1
Apparatus for Mn_T and MMT sampling



CHAPITRE IV
DISCUSSION ET CONCLUSION

Discussion

Jusqu'à maintenant, très peu de recherches ont permis l'obtention de données sur les concentrations de MMT dans l'air. Cette étude a permis de documenter les concentrations du MMT et du Mn. Pour la première fois, on a pu obtenir une évaluation plus précise de l'impact environnemental du MMT.

Cette étude nous a donc aidés à mieux cerner la problématique reliée au MMT ambiant et de cibler la population potentiellement exposée tant à la substance-mère, le MMT, qu'au Mn. À la lumière des résultats obtenus, il serait intéressant que des recherches futures se concentrent sur l'évaluation de l'exposition humaine individuelle et en particulier de certains travailleurs potentiellement exposés à de fortes concentrations de MMT. Il s'agit notamment des préposés travaillant dans des garages souterrains ou comme pompistes dans des stations d'essence. En effet, puisque des concentrations atmosphériques relativement élevées ont été obtenues à ces endroits, il est probable que ces travailleurs soient exposés à des concentrations supérieures à celle du milieu ambiant.

Il serait donc intéressant d'évaluer l'exposition des travailleurs œuvrant dans les garages souterrains où l'on retrouve des systèmes de ventilation peu efficaces ou même déficients et un va-et-vient important de véhicules. Par ailleurs, il serait aussi opportun d'évaluer l'exposition des personnes vivant à proximité d'un lieu où la circulation d'automobiles est dense.

De plus, considérant qu'il n'existe aucune recherche qui a évalué l'impact des différents composés libérés lors de la photodégradation du MMT (comme le trimanganèse tétraoxyde), nous croyons qu'il serait d'un grand intérêt de se pencher sur leur toxicité, d'évaluer leurs impacts environnementaux ainsi que leurs effets potentiels sur la santé.

Les résultats des deux études nous démontrent que certaines concentrations de Mn_R dépassent la concentration de référence proposée par l'U.S. EPA. C'est pourquoi un suivi de l'exposition humaine au Mn provenant de la combustion est à notre avis approprié et indiqué.

En résumé, cette étude nous a permis de répondre à certaines interrogations concernant la présence de MMT dans l'air ambiant et d'apporter des données récentes sur son impact environnemental. Il serait maintenant intéressant d'évaluer si la contamination par le Mn résultant de l'utilisation du MMT peut provoquer des effets toxiques à la suite d'une exposition chronique.

En d'autres mots, est-ce que l'exposition par inhalation aux particules de Mn est minimale ou bien potentiellement neurotoxique à des niveaux environnementaux retrouvés dans cette étude et quel est le profil de l'exposition humaine au MMT?

Conclusion

Nous espérons que ce travail ait contribué à aider les spécialistes en matière de santé et d'environnement dans leur évaluation des risques potentiels sur la santé publique associés à l'exposition au MMT et au Mn. Sans aucun doute, les connaissances scientifiques relatives au Mn sont beaucoup plus nombreuses que celles relatives au MMT. Ainsi, peut-on comparer les résultats obtenus pour le Mn à des concentrations de référence alors que tel n'est pas le cas pour le MMT puisqu'il n'existe à l'heure actuelle aucune valeur de référence. Les données obtenues militent donc en faveur de travaux spécifiques pour l'établissement d'un niveau sécuritaire environnemental pour le MMT.

BIBLIOGRAPHIE

Ardeleanu A, Loranger S, Kennedy G, Gareau L, Zayed J (1999) Emissions Rates and Physicochemical characteristics of Mn Particles Emitted By Vehicules using MMT as Octane improver. *Water Air Soil Pollut* 115: 411-427

Brault N, Courchesne F, Loranger S, Kennedy G, Zayed J (1994) Bioaccumulation of manganese by plants : Influence of MMT as a gasoline additive. *Sci Total Environment* 153 :77-84

Chau Y.K., Yang F. et Brown M (1996) Determination of Methylcyclopentadienyl manganese Tricarbonyl (MMT) in gasoline by gas chromatography with plasma atomic emission detection and its applications to environmental samples. *Appl. Organomet. Chem* 11 :31-37

Coe M, Cruz R, Van Loom JC (1980) Determination of Methylcyclopentadienyl manganese Tricarbonyl by Gas Chromatography-Atomic Absorption Spectrometry at ng m^{-3} Levels in Air Samples. *Anal Chim Acta* 120 :171-176

Cox DN, Traiger GJ, Jacober SP, Hanzlik RP (1987) Comparaison of the toxicity of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl with that of its two major metabolites. *Toxicol Lett* 39 :1-5

Cooper WC (1984) The Health Implications of Increased Manganese in the Environment Resulting from the Combustion of Fuel Additives : a Review of the Literature. *J Toxicol Environ Health* 14 :23-46

Davis DW, Hsias K, Ingels R, Shikiya J (1988) Origins of Manganese in Air Particulates in California. *J Air Pollut Contr Assoc* 38 :1152-1157

Davis JM (1998) Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl : Health Risk Uncertainties and Research Directions. *Environ Health Perspect* 106 : 191-201

Environment Canada (1987) National Inventory of Sources and Emissions of Manganese- 1984. By A.P. Jaques. Report EPS 5MM1, Environmental Analysis Branch, Environmental Protection, Conservation and Protection, Ministry of Supply and Services Canada, Ottawa, Ontario, Canada p 26-37

Fishman BE, McGingley PA, Gianutsos G (1987) Neurotoxic Effects of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) in the mouses : Basis of MMT-Induced Seizure Activity. Toxicol 45 :193-201

Frumkin H, Solomon G (1997) Manganese in the U.S. Gasoline Supply. Am J Ind Med 31 :107-115

Garrison AW, Cipollone MG, Wolfe NL, Swank RRJr (!995) Environmental Fate of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl Environ Toxicol and Chem 14(11) :1859-1864

Hakkinen PJ, Morse CC, Martin FM, Dalbey WE, Haschek WM, Witschi HR (1983) Potentiating Effects of Oxygen in Lungs Damaged by Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl, Cadmium Chloride, Oleic Acid and Antitumor Drugs. Toxicol Appl Pharmacol 67 : 55-69

Hanzlik RP, Stitt R and Traiger GJ (1980) Toxic Effects of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) in Rats : Role of Metabolism. Toxicol Appl Pharmacol 56 : 353-360

Hinderer RK (1979) Toxicity Studies of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) Am Hyg Assoc J 40 :164-167

Hysell DK, Moore WJr, Stara JF, Miller R, Campbell KI (1974) Oral Toxicity of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) in Rats. Environ Res 7 :158-168

Institut de Recherche en Santé et en Sécurité du Travail du Québec : Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail (Sampling Guide for Air Contaminants at the Workplace). Montréal, Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec 1992, pp.55.

International Program on Chemical Safety (1996) Concise International Chemical Assessment Document Manganese and its compounds

Komura J and Sakamoto M (1994) Chronic oral administration of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl altered brain biogenic amines in the mouse :comparaison with inorganic manganese. Toxicol lett 73 :65-73

Lauwerys R, Roel H, Genet P, et al. (1985) Fertility of male workers exposed to mercury vapor and to manganese dust : A questionnaire study. Am J Ind Med 7 :171-176

Loranger S, Zayed J (1995) Environmental and Occupational Exposure to Manganese : A Multimedia Assessment. Int Arch Occup Environ Health 67 :101-110

Loranger S, Zayed J, Kennedy G (1995b) Contribution of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) to Atmospheric Mn Concentrations Near Expressway : Dispersion Modeling Estimations. Atm Environ 29(5) :591-599

Loranger S, (1994) Évaluation de la contamination et de l'exposition environnementale au manganèse provenant de la combustion du méthylcyclopentadiényle Manganèse Tricarbonyl (MMT) dans l'essence sans plomb. Thèse de doctorat. Université de Montréal.

Loranger S, Demers G, Kennedy G, Forget E, Zayed J (1994) The pigeon (*Columba livia*) as a monitor of atmospheric manganese contamination from mobile sources. Arch Environ Contam Toxicol 27 :311-317

Loranger S, Forget E, Zayed J (1994b) Manganese Contamination in Montreal in Relation to Traffic Density. *Water Air Soil Pollut* 74 :385-396

Loranger S, Tétreault M, Kennedy G and Zayed J (1996) Atmospheric manganese and others trace elements in urban snow near an expressway. *Environ Pollut* 92(2) :203-211

Loranger S, Tétreault M, Kennedy G, Zayed J (1996) Atmospheric manganese and other trace elements in urban snow near an expressway. *Environ Pollut* 92(2) :203-211

Loranger S, Zayed J (1997a) Environmental Contamination and Human Exposure to Airborne Total and Respirable Manganese in Montreal. *J Air Waste Manage Assoc* 47 :983-989

Loranger S, Zayed J (1997b) Environmental Contamination and Human Exposure Assessment to Manganese in the St-Lawrence River Ecozone (Québec, Canada) Using an Environmental Fate/Exposure Model : GEOTOX.SAR and QSAR in *Environment* 6 :105-119

McGinley PA, Morris JB, Clay RJ, Gianutsos G (1987) Disposition and Toxicity of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl in the Rat. *Toxicol Lett* 36 :137-145

Moore WJr, Hall L, Crocker W, Adams J, Stara JF (1974) Metabolic Aspects of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl in Rats. *Environ Res*; 8 :171-77

Office of Research and Development (1990) Comments on the use of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in unleaded gasoline

Sierra P, Loranger S, Kennedy G, Zayed J (1995) Occupational and Environmental exposure of automobile mechanics and nonautomotive workers to airborne manganese arising from the combustion of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT). *Am Ind Hyg Assoc J* 56 :713-716

Ter Haar GL, Griffing ME, Brandt M, Oberding DG, Kapron M (1975) Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl as an Antiknock: Composition and Fate of Manganese Exhaust Products. *J Air Pollut Contr Assoc* 25 :858-860

The Royal Society of Canada (1986) Lead in the Canadian Environment: Science and Regulation. Final Report. Commission on Lead in the Environment, Ottawa, Ontario

Wood G, Egyed M (1994) Risk assessment for the combustion products of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) in gasoline. Health Canada, Ottawa, Canada.

Zayed J, Gérin M, Loranger S, Sierra P, Bégin D, Kennedy G (1994) Occupational and environmental exposure at garage workers and taxi drivers to airborne manganese arising from the use of MMT (Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl) in unleaded gasoline. *Am Ind Hyg Assoc* 55(1) :53-58

Zayed J, Mikhaïl M, Loranger S, Kennedy G, L'Espérance G (1996) Exposure of Taxi drivers and Office Workers to Total and Respirable Manganese in an Urban Environment. *Am Ind Hyg Assoc J* 57 :376-380

Zayed J, Bande H and L'Espérance G (1999b) Characterization of Manganese containing particles collected from exhaust emissions of automobiles running with MMT additive. *Env Sc Technol* 33: 3341-3346

Zayed J, Thibault C, Gareau L, Kennedy G (1999c) Airborne Manganese Particulates and Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) at Selected Outdoor Sites in Montreal. *Neurotoxicol* 20(2-3) : 151-158

Zayed J, Pitre J, Rivard M, Loranger S (1999a) Evaluation of Pollutant Emissions Related to the Use of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) in Gasoline. *Water Air Soil Pollut* 109 : 137-145