

2m11.2657.2

UNIVERSITE DE MONTREAL

**EVALUATION DE LA CONTAMINATION ATMOSPHERIQUE PAR LE
MANGANESE PROVENANT DE LA COMBUSTION DU
METHYLCYCLOPENTADIENYLE MANGANESE TRICARBONYLE
(MMT) A MONTREAL**

PAR
BEN SLIMANE NAIRA

DEPARTEMENT DE MEDECINE DU TRAVAIL ET D'HYGIENE DU MILIEU
FACULTE DE MEDECINE

MEMOIRE PRESENTE A LA FACULTE DES ETUDES SUPERIEURES EN VUE
DE L'OBTENTION DU GRADE DE MAITRE ES SCIENCES (M.SC.) EN
HYGIENE DU TRAVAIL ET DE L'ENVIRONNEMENT

JUIN 1998

BEN SLIMANE NAIRA



511 2347

WA
5
U58
1999
V.001

UNIVERSITE DE MONTREAL

RECHERCHE EN SCIENCE DE L'ENVIRONNEMENT
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL SCIENCE
UNIVERSITY OF MONTREAL

101 DE 2000 06

PAR
M. SIMONE NAIRA

DEPARTMENT OF BIOLOGY OF TRAVEL AND TOURISM IN MONTREAL
FACULTY OF AGRICULTURE

AGRICULTURE PRESENTE A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT
DE L'UNIVERSITE DE MONTREAL
HYGIENE DU TRAVAIL ET DE L'ENVIRONNEMENT

101 DE 2000 06

101 DE 2000 06



**UNIVERSITE DE MONTREAL
FACULTE DES ETUDES SUPERIEURES**

Ce mémoire intitulé:
Evaluation de la contamination atmosphérique par le manganèse provenant de la combustion du
méthylcyclopentadiényle manganèse
tricarbonyle (MMT) à Montréal

PRESENTE PAR
BEN SLIMANE NAIRA

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Dr Claude Viau:	Président rapporteur
Dr Joseph Zayed:	Directeur de recherche
Dr Michel Gérin:	Membre de jury

Mémoire accepté le: 98.11.17

SOMMAIRE

Depuis maintenant plusieurs années, le Canada utilise exclusivement le méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT) comme agent antidétonant dans l'essence au lieu des dérivés du plomb. Présentement, son utilisation est en croissance dans le monde. La combustion du MMT entraîne le rejet dans l'atmosphère des oxydes de Mn surtout sous forme de Mn_3O_4 ; la majorité de ces particules sont dans la fraction respirable ($<5\mu m$). Il semble donc que l'emploi du MMT comme agent antidétonant dans l'essence pourrait être une des principales sources de contamination en milieu urbain où la densité de trafic est importante. En conséquence, il s'avère primordial d'évaluer le niveau de cette contamination sur l'environnement et son risque potentiel sur la santé publique.

La présente recherche vise à évaluer la contamination atmosphérique par le Mn de source MMT sur deux sites différents. Un premier site a priori fortement contaminé au Mn inorganique (C^+), est situé à l'aqueduc de Montréal, à une distance de 10 mètres de l'autoroute 15, à une hauteur d'environ un mètre par rapport au sol et caractérisé par une forte densité de trafic. Un deuxième site a priori faiblement contaminé (C^-), est situé en bordure du boulevard Rosemont à l'intérieur du jardin botanique de Montréal. Les stations d'échantillonnage ont été placées aux mêmes distance et hauteur qu'au site C^+ sous l'axe des vents dominants (SO-NE).

Les échantillons ont été récoltés durant la période du 27 mars 1994 au 16 novembre 1994 à tous les 6 jours durant 12 heures consécutives (6:00 heures à 18:00 heures), à l'aide de pompes, pour capter les particules de Mn total et respirable ($< 5\mu m$). Ces particules ont été recueillies sur des filtres de téflon d'une porosité de $0,45\mu m$. Au total, deux cent dix-neuf filtres ont été analysés par activation neutronique afin de mesurer les concentrations du Mn et d'autres métaux et dix filtres ont été analysés par microscopie électronique afin de déterminer les caractéristiques physico-chimiques des particules.

Les résultats témoignent d'une relation entre la densité de trafic et les concentrations de Mn dans l'air. De plus, les concentrations moyennes de Mn total et respirable sont significativement plus élevées ($p \leq 0,05$) à C^+ qu'à C^- , avec près du double des concentrations. La concentration de Mn respirable ($< 5\mu\text{m}$) constitue plus de 50% du Mn total avec des moyennes de $65 \pm 35\%$ à C^- et de $53 \pm 24\%$ à C^+ .

Le profil des variations temporelles (printemps, été et automne) du Mn total et respirable paraît semblable à C^+ et à C^- avec des coefficients de corrélation respectivement de 0,26 ($p \leq 0,05$) pour la fraction respirable et de 0,24 ($p \leq 0,05$) pour la fraction totale. Par ailleurs, la concentration du Mn total à C^+ est significativement corrélée ($p \leq 0,001$) à la concentration d'Al total, à la concentration du Cu total, à la concentration du Na total et à la concentration du Mg total. À la station C^- , l'Al total est le seul élément significativement corrélé ($p \leq 0,01$) au Mn total. À C^+ , la concentration d'Al respirable est significativement corrélée ($p \leq 0,01$) à la concentration de Mn respirable tandis qu'à C^- , seul la concentration de Na respirable est significativement corrélée ($p \leq 0,05$) à la concentration de Mn respirable. Ce résultat indiquerait possiblement l'origine commune de ces métaux qui seraient associés au bruit de fond.

Quant aux analyses par microscopie électronique, elles n'ont pas permis de déterminer la structure chimique et cristallographique des particules de Mn, celles-ci n'ayant pu être clairement identifiées en raison de leur faible quantité par rapport aux autres éléments présents sur le filtre.

Enfin, les résultats obtenus montrent que les concentrations de Mn total et respirable se situent en dessous de la concentration de référence telle qu'établie par l'USEPA.

Mots clés: Mn, MMT, air, contamination, trafic.

TABLE DES MATIERES

PAGE TITRE.....	i
IDENTIFICATION DU JURY.....	ii
SOMMAIRE.....	iii
TABLE DES MATIERES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES FIGURES.....	ix
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS.....	x
REMERCIEMENTS.....	xi
DEDICACE.....	xii

CHAPITRE I

INTRODUCTION.....	1
1.1 Le Mn et le MMT.....	2
1.1.1 Définition et caractéristiques du Mn.....	2
1.1.2 Définition et propriétés physico chimiques du MMT.....	2
1.1.3 Problématique de l'utilisation de MMT.....	4
1.1.4 Sources et usages de Mn.....	6
1.2 Le Mn dans les compartiments environnementaux.....	9
1.2.1 Mn dans l'air ambiant.....	9

1.2.2	Mn dans le sol.....	11
1.2.3	Mn dans l'eau.....	11
1.2.4	Mn dans les aliments.....	12
1.3	Métabolisme du Mn.....	13
1.3.1	Absorption.....	13
1.3.2	Distribution.....	16
1.3.3	Excrétion.....	17
1.4	Impact sur l'environnement et la santé.....	19
1.4.1	Impact sur l'environnement.....	19
1.4.2	Impact sur la santé.....	21
1.4.2.1	Rapport entre les effets et l'exposition.....	21
1.4.2.2	Normes et limites d'exposition.....	27
1.4.3	Etudes expérimentales.....	28
1.5	Méthodes d'analyse du Mn.....	29
1.6	Objectifs de l'étude.....	30

CHAPITRE II

Evaluation de la contamination atmosphérique par le manganèse provenant de la combustion du méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT) à Montréal.....	32
Résumé.....	34

Introduction.....	36
Méthodologie.....	38
Méthode d'analyse.....	40
Résultats.....	42
Discussion.....	44
Conclusion.....	50
Remerciements.....	51
Bibliographie.....	52
CHAPITRE III	
Discussion.....	64
RÉFÉRENCES	69

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.	Propriétés physico-chimiques du MMT.....	4
------------	--	---

CHAPITRE II

Tableau I.	Concentrations de Mn total et des autres métaux mesurés (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) au jardin botanique et à l'aqueduc de Montréal entre le 27 mars et le 16 novembre 1994.....	58
------------	--	----

Tableau II.	Concentrations de Mn respirable et des autres métaux mesurés (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) au jardin botanique et à l'aqueduc de Montréal entre le 27 mars et le 16 novembre 1994.....	59
-------------	---	----

Tableau III.	Coefficients de corrélation de Kendall entre les concentrations atmosphériques de Mn total et respirable et celles des autres métaux entre le 27 mars et le 16 novembre 1994.....	60
--------------	---	----

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I.

Fig.1: Emissions de Mn par secteur d'activité au Canada (1984).....8

CHAPITRE II.

Fig.1: Variations temporelles des concentrations de Mn total au jardin
botanique et à l'aqueduc de Montréal entre le 27 mars et le 16 novembre
1994.....62

Fig.2: Variations temporelles des concentrations de Mn respirable au jardin
botanique et à l'aqueduc de Montréal entre le 27 mars et le 16 novembre
1994.....63

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ACGIH:	`` American Conference of Governmental Industrial Hygienists ``
C ⁺ :	Site fortement contaminé
C ⁻ :	Site faiblement contaminé
CUM:	Communauté Urbaine de Montréal
min:	Minute
MMT:	Méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle
OMS:	`` Organisation mondiale de la santé ``
OSHA:	`` Occupational Safety and Health Administration ``
TLV:	`` Threshold Limit Values ``
TWA:	`` Time Weighted Average ``
USEPA:	`` United States Environmental Protection Agency ``

REMERCIEMENTS

Je voudrais exprimer ma sincère gratitude et mes remerciements à mon directeur de recherche, Joseph Zayed, pour son aide, sa compréhension et ses recommandations.

Je tiens à remercier, Sylvain Loranger et madame Lise Gareau pour leurs appuis, leurs conseils et leurs remarques constructives.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements chaleureux aux nombreuses personnes qui, de près ou de loin, m'ont permis de mener à bien ce projet d'envergure

DEDICACE

A mon mari Hafedh, à mon adorable garçon Hazem et à ma jolie fille Chaïma en témoignage de ma reconnaissance et de mon immense affection. Leur amour et leurs encouragements m'ont soutenue lors de toutes mes études.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Le Mn et le MMT

1.1.1 Définition et caractéristiques du Mn

Le manganèse (Mn; numéro atomique $Z = 25$, masse atomique relative $A_r = 54,938$, structure atomique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^5 4s^2$) figure dans le groupe VIIIb de la classification périodique des éléments à côté du technétium et du rhénium (Schiele, 1991). Le Mn est un métal très dur, de couleur gris clair et brillant. Il est soluble dans l'acide légèrement dilué. Son point de fusion est de $1244 \pm 3^\circ\text{C}$ et sa structure cristalline cubique ou tétragonale. Le Mn peut se présenter à différents degrés d'oxydation (de -3 à +7) (Cotton et Wilkinson, 1972) dont les plus fréquents sont +2, +4 et +7.

1.1.2 Définition et propriétés physico-chimiques du MMT

Le méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle ($\text{CH}_3 \text{C}_5\text{H}_4 \text{Mn}(\text{CO})_3$), souvent désigné sous des noms variés comme MMT, CL-2 (« Combution Improver »-2) ou AK-33X (« AntiKnock » 33X), est un dérivé organique du Mn (Cooper, 1984) utilisé dans l'essence comme agent antidétonant et vise à améliorer l'indice d'octane (Hinderer, 1979).

Le MMT commercial est un liquide volatil d'apparence orangée à odeur herbacée, soluble dans l'eau (Santé et Bien-être Social Canada, 1978; Mc Ginley et al., 1987) et qui contient environ 25% de Mn.

Dans le cas de l'essence ordinaire, 90% des hydrocarbures sont distillés à 167°C et le point sec se situe à 209°C (Lane, 1981). Le MMT étant beaucoup moins volatil que l'essence, les pertes par évaporation du réservoir d'essence sont négligeables (Environnement Canada, 1987).

Le MMT est un produit thermostable, qui se décompose très rapidement par voie photochimique de sorte que sa demi-vie atmosphérique n'est environ que de 15 secondes en présence de lumière (Ter Harr et al., 1975).

Lors de sa combustion dans l'essence, près de 0,1% du MMT est rejeté sans avoir été brûlé dans les gaz d'échappement (USEPA, 1985). La plus grande partie du Mn serait convertie en Mn_3O_4 . Au Canada, la teneur recommandée pour les additifs à base de MMT dans l'essence est 18 mg dans un litre d'essence (légèrement inférieure à 0,07g Mn/gal) (Environnement Canada, 1987; Canadian Petroleum Products Institute, 1993).

Tableau I: Propriétés physico-chimiques du MMT

Formule moléculaire	$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$
Masse moléculaire	218,1
Masse volumique à 29 °C (g/ml)	1,38
Couleur	Orange
État	Liquide
Point de congélation (initial) (°C)	-1
Point d'éclair (°C)	96
Point de fusion (°C)	-2,2
Point d'ébullition (°C)	232,8
Masse de Mn par litre de MMT (g)	337

Sources: Environnement Canada (1987).

C.S.S.T. (1988).

1.1.3 Problématique de l'utilisation du MMT

À l'origine, le MMT a été mis au point par Ethyl Corporation au début des années 50 et commercialisé aux États-Unis en 1958 (DHEW, 1962). Ce n'est qu'en 1977, que le Canada a commencé à utiliser le MMT comme antidétonant dans l'essence sans plomb. Il en a importé environ 866 tonnes en 1984 (Environnement Canada, 1987).

L'utilisation du MMT a augmenté de façon substantielle au cours des dernières années, particulièrement depuis qu'il a complètement remplacé le plomb

dans l'essence en 1990 (Loranger et Zayed, 1994). Le Canada était jusqu'à tout récemment le seul pays à l'échelle mondiale qui ait procédé au retrait complet du plomb de l'essence en le remplaçant par le MMT. D'autres pays tels que la Bulgarie, l'Argentine et la Nouvelle-Zélande commencent à l'utiliser à très petite échelle.

Pendant la combustion de MMT, des oxydes de Mn sont formés (99,9%) Mn_3O_4 , MnO et MnO_2 (Cooper, 1984). Les principaux produits de combustion, les particules de tétraoxyde de Mn ou hausmannite (Mn_3O_4) (Lynam et al., 1990; Abbott, 1987; Ter Haar et al., 1975), ont généralement des diamètres variant de 0,25 μm à 0,4 μm (Waldron, 1980). Le pourcentage de Mn émis du tuyau d'échappement a été établi à 20% par Ethyl corporation (Ethyl corp., 1990) et à 30% par USEPA (USEPA, 1990 a). Une récente étude montre que ce pourcentage peut varier entre 5 et 45% selon plusieurs facteurs tels le type, la vitesse et la condition générale de l'automobile (Hammerle et al., 1992). Quant au reste de Mn non rejeté, il serait accumulé dans différentes composantes du véhicule.

Au Canada, les quantités maximales possibles d'émissions d'oxydes de Mn provenant de la consommation d'essence sont évaluées à 518 tonnes. Cette valeur est basée sur la production d'essence de 1985 et sur une teneur en manganèse de 18 mg/l d'essence (Environnement Canada, 1987). En 1992, les émissions annuelles de Mn ont été estimées à environ 200 tonnes avec une augmentation annuelle de près de 10% depuis 1981 (Loranger et Zayed, 1994).

Depuis que l'utilisation du MMT dans l'essence s'est accrue, il semble de plus en plus admis qu'une des principales sources de contamination au Mn

inorganique en milieu urbain soit associée à la combustion du MMT particulièrement dans les zones à fortes densités de trafic (Joselow, 1987; Davis et al., 1988; Loranger et al., 1994 a). Cette situation peut alors entraîner une augmentation des concentrations atmosphériques de Mn inorganique. Il semble donc que le MMT puisse être une source de contamination de l'écosystème et présenter un risque pour la santé de la population. En effet, l'exposition à des fortes concentrations de Mn dans l'air peut entraîner de nombreux effets toxiques (Loranger,1994). Toutefois, les effets attribuables à une exposition environnementale au Mn sont peu documentés. En outre, aucune étude n'a mis en évidence des effets de type chronique à des faibles concentrations et a fortiori selon une approche multimédia intégrant les différentes voies d'exposition.

1.1.4 Sources et usages de Mn

-Sources naturelles de Mn

Le Mn que l'on trouve sous forme de minerai à l'état naturel constitue l'un des éléments chimiques les plus abondants de l'écorce terrestre; on en trouve dans de nombreux minerais dans le monde entier surtout dans la plupart des minerais de fer.

Ses composés les plus abondants sont des oxydes (pyrolusite, manganite, brannite, hausmannite), des sulfures (alabandine et hauerite), des carbonates (dialogite ou rhodochrosite) et des silicates (téphroite et rhodonite) (OMS, 1981) largement répandus dans les sols, les sédiments, les roches (dans les roches ignées, dans les roches extrêmement basiques, dans les roches sédimentaires), les

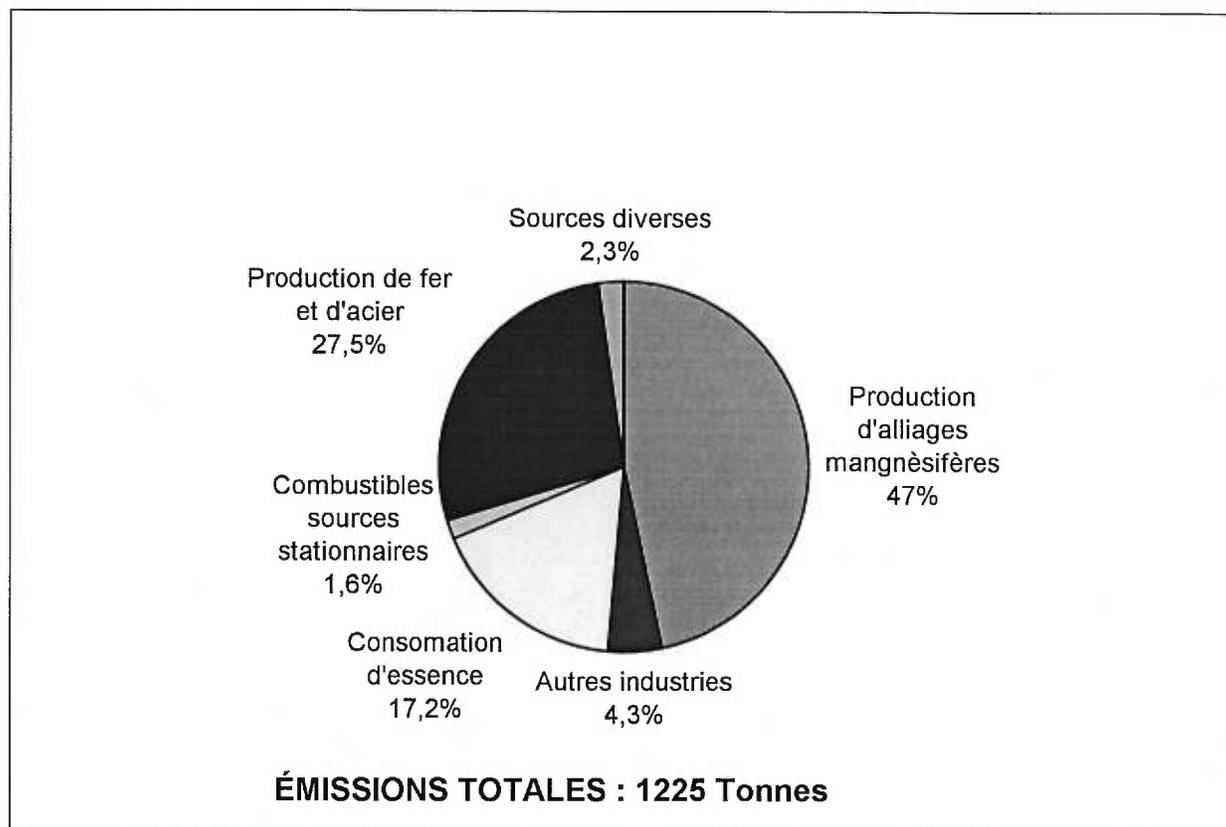
sédiments du fond des mers, l'eau, les produits biologiques et presque dans toutes les denrées alimentaires. Il est un oligo-élément essentiel aussi bien chez les animaux que chez les humains.

Les éruptions volcaniques, les incendies forestiers et la pulvérisation océanique constituent les principales sources naturelles du Mn (Stokes et al., 1988).

- Sources anthropogéniques de Mn

Les principales sources de pollution anthropique par le Mn sont la fabrication de produits en alliage. Parmi les autres sources il y a la combustion d'additifs de l'essence, l'exploitation des mines de Mn, la production et l'utilisation des engrais et des fongicides pour les récoltes des produits alimentaires ainsi que la production d'oxyde de Mn synthétique et de piles sèches. Les principaux rejets dans l'environnement sont les fumées, les poussières et les aérosols qui sont répandus principalement sous forme d'oxyde de Mn. En 1984, les émissions anthropiques de Mn ont été évaluées à 1225 tonnes au Canada. Ces émissions sont présentées par secteur dans la figure 1.

Figure 1: Émissions de Mn par secteur d'activité au Canada (1984)



Source: Stokes *et al.*, 1988.

- Usages du Mn

La principale utilité du Mn réside dans la production de fer et d'acier. Cet élément est essentiel à la production d'à peu près tous les aciers et il est important pour la production des fontes. Le Mn est allié à des métaux non ferreux comme l'aluminium, le magnésium, le cuivre et le zinc ainsi que le cuivre et le nickel. Le Mn est utilisé pour fabriquer des hélices de bateaux ainsi que pour fabriquer des alliages pour résistances électriques à base de cuivre.

Le minerai de Mn, surtout le dioxyde est utilisé dans l'industrie chimique pour la production de l'hydroquinone, du permanganate de potassium, du sulfate de Mn, du chlorure de Mn, des oxydes de Mn et d'autres produits chimiques (Anderson, 1973).

Le Mn et ses composés sont utilisés dans la production d'engrais, d'aliments pour volaille et autres animaux, de produits pharmaceutiques, de verres, de produits céramiques pour la coloration des briques, de siccatifs pour peinture. Ils servent également pour la dépollution de l'air et le traitement de l'eau (Anderson, 1973). Selon l'OMS, certaines de ces applications contribuent à la pollution ambiante (OMS, 1981).

1.2 Le Mn dans les compartiments environnementaux

1.2.1 Mn dans l'air ambiant

Le Mn se trouve dans la troposphère sous forme d'oxydes, de sulfates ou de nitrates, ou sous forme de complexe minéral relié à son origine naturelle dans le sol et la roche. Le transport dans l'atmosphère de traces de métal associées à des aérosols ambiants est sujet à des interactions physiques et chimiques avec les autres substances (Stokes *et al.*, 1988).

Les teneurs moyennes annuelles de l'air des villes ou des campagnes exemptes d'importantes sources ponctuelles sont les plus souvent comprises entre 0,01 et 0,07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (OMS, 1981 ; Énergie, Mines et Ressources Canada, 1985).

Toutefois, dans les zones voisines des installations industrielles où l'on traite du Mn, les moyennes annuelles ont parfois dépassé $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (OMS, 1981).

Entre 1970 et 1982, la concentration atmosphérique du Mn aux États-Unis avait une valeur moyenne annuelle comprise entre $0,03$ et $0,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (USEPA, 1984). Au Royaume Uni, les concentrations sont de $0,012$ à $0,040 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Mc Innes, 1982). Le même niveau a été retrouvé au Canada qui utilise exclusivement le MMT dans l'essence; à Toronto, la concentration est de $0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$, tandis qu'à Hamilton et Sault Ste Marie, la moyenne est de $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à cause de plusieurs sites industriels de types métallurgique et de ferro-manganèse (Ontario Ministry of environment, 1985).

En 1992, Montréal a obtenu une concentration journalière maximale dix fois plus élevées que la concentration associée au bruit de fond ($0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$) avec une valeur de $0,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour une période de 24 heures (C.U.M, 1992). Environ 80 % du Mn présent dans les particules en suspension est associé à des particules ayant un diamètre moyen de moins de $5 \mu\text{m}$, dont environ 50 % ayant un diamètre inférieur à $2 \mu\text{m}$ (particules comprises dans la portion respirable) (Lee Jr et al., 1972).

Un modèle de dispersion proposé par USEPA démontre que 80 % des particules émises par les automobiles se déposent à l'intérieur d'une distance d'environ 10 mètres de la source alors que la distance maximale est d'environ 100 mètres (USEPA, 1990 b).

1.2.2 Mn dans le sol

Les concentrations de Mn total dans le sol varient de 500 à 900 mg/kg et peut atteindre 1000 mg/kg (NAS-NRC, 1973). Mc Kengue et Wolynetz (1980) rapportent une concentration moyenne de Mn de 520 mg/kg pour les sols canadiens. La concentration dépend en grande partie de la nature des composés en cause et des caractéristiques du sol, tels le pH et le potentiel d'oxydoréduction. Le sol représente ainsi un important réservoir de Mn pour les plantes. Seule une faible fraction du Mn total s'avère disponible pour la bioaccumulation végétale. Il est alors sous forme échangeable (Mn^{2+}). Par ailleurs, le Mn échangeable montre des concentrations environ huit fois supérieures dans un sol situé dans une zone à forte densité de trafic par rapport à celui situé dans une zone à faible densité de trafic (Forget, 1992). De plus, Brault *et al.* (1994) ont démontré que les concentrations de Mn échangeable sont significativement plus élevées dans les sols organiques soumis à une forte exposition.

1.2.3 Mn dans l'eau

Le Mn peut être présent dans l'eau de mer ou dans l'eau douce, à la fois en solution ou en suspension. Dans l'eau de mer, Turekian (1969) a observé une concentration moyenne du Mn égale à 0,4 $\mu\text{g/L}$, tandis que d'autres études démontrent des valeurs variant entre 0,03 et 21 $\mu\text{g/L}$ (Bowen, 1979; USEPA, 1984) principalement pour la forme dioxyde de Mn (MnO_2), dont une certaine

quantité est produite à partir de sels manganiques par diverses espèces bactériennes fréquentes dans le sol et dans la boue des océans (OMS,1981).

Toutefois, les concentrations de Mn retrouvées en eaux douces (de surface ou souterraine) sont très variables. Les eaux de surface (lacs, fleuves, rivières...) ont des concentrations moyennes variant de 3 à 70 µg/L (OMS, 1981; Wetzel, 1975). Les concentrations de Mn dans les eaux souterraines sont plus élevées que dans les eaux de surface à cause des conditions réductrices favorisant la solubilisation des oxydes de Mn (USEPA, 1984).

L'eau potable apporte des concentrations variables allant de 5 à 25 µg/L (OMS,1981). Les normes gouvernementales fixées par les États Unis, l'Europe et le Canada sont de 0,05 mg/L, surtout pour des raisons esthétiques telles que la couleur, la turbidité et le goût de l'eau (Santé et Bien-être Social Canada, 1989).

1.2.4 Mn dans les aliments

Le Mn est présent dans les denrées alimentaires, généralement à des concentrations inférieures à 5 mg/kg. Dans la plupart des études réalisées sur l'homme, l'apport alimentaire de Mn se situe pour l'adulte entre 2 et 9 mg/jour et change selon la composition de la diète (Schroeder *et al.*, 1966). Chez l'adulte normal, de 3 à 10% de Mn provenant de la diète sont absorbés (USEPA, 1990 a). Chez l'enfant avant l'adolescence, les besoins quotidiens sont environ 1,25 mg/jour (OMS,1973).

Parmi les aliments qui ont des concentrations importantes en Mn, on trouve certains produits comme les céréales, les noix, les légumineuses, les légumes verts feuillus et le thé. Les concentrations peuvent y être particulièrement élevées, dépassant parfois les 30 mg/kg (OMS, 1981). Les concentrations les plus élevées ont été observées dans les feuilles de thé, une tasse de thé contenant environ 1,2 mg de Mn.

1.3 Métabolisme du Mn

Le Mn est également un nutriment essentiel pour le bon fonctionnement du corps humain. Il participe à plusieurs réactions métaboliques, surtout dans la synthèse des lipides (Vander *et al.*, 1989), dans les réactions d'oxydoréduction (Barbeau, 1984) et dans la formation des os (Tanaka, 1988). Il se présente dans les cellules de tout organisme vivant (OMS, 1981). Il s'accumule en particulier dans les organes riches en mitochondries (Liccione *et al.*, 1989; Tanaka, 1988) à l'exception du cerveau où la concentration est faible (Maynard et Cotzias, 1955).

1.3.1 Absorption

Les principales voies d'entrée du Mn dans l'organisme sont la voie respiratoire et la voie orale.

- Voie respiratoire

Les poussières pénètrent dans l'organisme soit par voie nasale, soit par voie buccale au cours de l'inspiration. L'absorption du Mn par voie respiratoire dépend de la taille des particules. Les particules les plus grosses ($>10\mu\text{m}$) sont retenues par le filtre naso-pharyngé où elles sont éliminées par le réflexe d'éternuement. Les particules de diamètre $>$ à $5\mu\text{m}$ peuvent être avalées avec le mucus et absorbées dans le tube digestif. Les particules les plus fines qui se déposent dans la trachée, les bronches et les bronchioles sont éliminées par le tapis muco-ciliaire (par expectoration) et peuvent ensuite être avalées de sorte qu'elles peuvent être aussi absorbées au niveau gastro-intestinal (Mena et al.,1969). Les particules qui se déposent dans la région alvéolaire du poumon se retrouvent finalement dans le sang artériel (Abbott, 1987).

Selon Lynam et al. (1990), la dose d'exposition par inhalation du Mn est estimée à $0,2\mu\text{g}/\text{jour}$; en supposant que (1) le niveau dans l'air est de $0,02\mu\text{g}/\text{m}^3$, (2) 20m^3 sont inhalés par jour et (3) un facteur d'absorption de 50%. Loranger et Zayed (1995), ont estimé l'apport quotidien du Mn inhalé à moins de 1% de la dose absorbée.

L'OMS (1981) a conclu que l'absorption par voie respiratoire est mal connue et que la majorité des données sont basées sur les études animales et que le taux d'absorption est incertain.

- Voie orale

Dans la plupart des études effectuées avec des animaux, on a enregistré un taux d'absorption gastro-intestinal inférieur à 4%, encore qu'il puisse être plus élevé chez les sujets anémiés (OMS, 1981).

Le taux d'absorption par voie orale varie selon plusieurs facteurs tels la concentration du Mn et du Fe dans le régime alimentaire, l'existence éventuelle d'une carence en Fe, l'âge de l'individu et la nature de la combinaison manganique. Les résultats d'études sur l'homme et sur le rat concernant la relation entre l'absorption intestinale du Mn et celle du Fe ont montré que l'absorption intestinale du Mn se produit par transport actif au niveau du duodénum et du jéjunum (Thompson et al., 1971). Une augmentation de Fe, peut inhiber l'absorption de Mn dans les cellules muqueuses (Davis et al., 1992). Par contre une déficience en Fe dans la diète augmente l'absorption du Mn et du Cd et peut aussi influencer leur interaction dans le cerveau (Calabrese, 1981). Février (1994) a montré qu'il est important de mesurer le Fe sérique pour permet de se renseigner davantage sur la signification clinique des résultats obtenus pour le Mn car ils pourraient être dûs à des fluctuations des taux de Fe. La présence de Ca dans le régime peut diminuer l'absorption du Mn chez la volaille, probablement en réduisant la quantité de Mn disponible à cet effet (Wilgus et Patton, 1939). Dans certaines conditions, le Ca peut favoriser l'absorption gastro-intestinale du Mn. Enfin, l'exposition au Mn augmente considérablement l'absorption et la rétention du Pb dans le cerveau du rat par un facteur de 2 à 4 dépendant de la concentration du Pb administré (Février, 1994).

1.3.2 Distribution

-Dans l'organisme humain

Le Mn est distribué dans tous les tissus et les fluides. Kieffer (1991) a estimé que pour un homme normal de 70 kg, la charge totale de l'organisme en Mn est environ 10 à 20 mg. Le foie est le principal site d'accumulation du Mn; ce dernier se fixe également dans les reins, le pancréas, les intestins et peut franchir la barrière placentaire (Schroeder et al.; 1966; Widdowson et al., 1972). Un des endroits cibles du Mn, le ganglion basal, est un des constituants des noyaux gris centraux (Guyton, 1989). La concentration du Mn dans le sang et le sérum semble relativement stable sur de longues durées (Mahoney et al., 1969).

Des études montrent que la concentration du Mn varie selon l'espèce et l'âge. Par exemple, on a indiqué que la concentration moyenne au niveau du rein était légèrement plus élevée chez la femme que chez l'homme (OMS, 1981) tandis que Widdowson et al. (1972) n'ont relevé aucune évolution systématique avec l'âge chez 30 fœtus d'âge variable, depuis la vingtième semaine de gestation jusqu'au terme normal, mais ils ont observé, en règle générale, que la teneur du foie en Mn chez un fœtus est supérieure de 7 à 9% à celle de l'adulte.

- Dans l'organisme des animaux

L'exposition de souris par inhalation à du dioxyde de Mn à une concentration de 5,6 ou de 8,9 mg/m³ (particules de 3µm de diamètre) toutes les deux heures chaque jour, pendant respectivement 8 jours ou 15 jours, a entraîné une concentration du Mn particulièrement forte au niveau du rein, du foie, du pancréas et du cerveau; des valeurs encore plus élevées ont été observées dans les poumons, la trachée et les voies digestives (Mouri, 1973).

On a signalé que, chez la souris, la répartition du Mn est plus uniforme dans les tissus du fœtus. Chez le hamster de Syrie, on a retrouvé du Mn dans les tissus de l'embryon 24h après administration chez la mère, par injection intraveineuse, de Mn radioactif à raison de 1,36 mg/kg de poids corporel (Hanlon et al., 1975).

1.3.3 Excrétion

L'élimination du Mn s'opère essentiellement par les fèces. Des études animales indiquent que près de 99% de la dose absorbée y est éliminée (Klaassen, 1974). Le principal véhicule d'excrétion est la bile (Papavasiliou et al., 1966) dont une partie est réabsorbée dans la circulation entéro-hépatique (Cikrt, 1973). Greenberg et al. (1943) ont indiqué que l'administration intrapéritonéale de 0,01 mg de Mn à des rats a été suivie d'une excrétion biliaire allant jusqu'à 26% de la dose administrée au cours des 48 h suivantes ; pour une dose de 0,1 mg, la fraction apparaissant dans la bile était de 37%.

Dans une certaine mesure, il y a également excrétion de Mn par le suc pancréatique chez le chien (Burnett et al., 1952) et à travers la paroi intestinale, au niveau du duodénum, du jéjunum et dans une moindre mesure, au niveau de l'iléon terminal (Bertinchamps et al., 1966; Cikrt, 1972). Ces voies peuvent prendre une importance accrue en cas de conditions anormales, par exemple lors de l'obstruction des voies biliaires ou d'une surcharge manganique (Bertinchamps et al., 1966; Papavasiliou et al., 1966).

Seule une petite quantité de Mn (de l'ordre de 0,1-1,3% de l'apport quotidien) est normalement excrétée dans les urines (Tipton et al., 1969; Mcleod et Robinson, 1972 b). Le Mn est excrété aussi par la sueur (International Commission on Radiological Protection, 1975) et dans le lait maternel (Mcleod et Robinson, 1972 a).

Mahoney et Small (1968) ont constaté que l'élimination du Mn était diphasique, comportant une phase rapide et une phase lente chez des adultes normaux. Le Mn a une demi-vie de 4 jours pour la phase rapide et de 39 jours pour la phase lente; la proportion du Mn éliminée pour cette dernière phase atteint 60-65%. Britton et Cotzias (1966) ont indiqué que pour le constituant rapide chez la souris, la demi-vie est de 10 jours, tandis que pour le constituant lent, elle était de 50 jours. La proportion éliminée avec le constituant lent était plus faible chez la souris que chez l'homme, se situant aux alentours de 35%.

1.4 Impact sur l'environnement et la santé

1.4.1 Impact sur l'environnement

Les impacts de l'utilisation du MMT dans l'essence sur l'environnement sont très peu documentés. Un rapport de l'USEPA (1990 a) témoigne clairement de cette lacune.

L'usage du MMT dans l'essence causerait une augmentation des concentrations de Mn d'environ $0,01\mu\text{g}/\text{m}^3$ par rapport au bruit de fond ($0,04\mu\text{g}/\text{m}^3$) en milieu urbain, quantité considéré négligeable par Ethyl Corporation. Ces valeurs sont plus faibles que celles qui avaient été prédites par Keane et Fisher (1968). De plus, l'USEPA (1990 a) déclare que l'emploi du MMT pourrait contribuer à augmenter de façon substantielle les concentrations de Mn total dans le sol à un taux de $3\text{ mg}/\text{kg}/\text{année}$, et ceci dans la mesure où les concentrations atmosphériques atteignent une valeur aussi élevée que $1,00\mu\text{g}/\text{m}^3$. Bien que ceci soit considéré comme négligeable par rapport à la quantité de Mn total déjà présente dans le sol, c'est surtout sa portion échangeable qui présente le plus grand intérêt.

En effet, Forget et al. (1994) ont montré des concentrations de Mn échangeable huit fois plus élevées dans les sols fortement exposés au Mn de source MMT. Tandis que les résultats des analyses de Normandin (1994) démontrent que les concentrations de Mn échangeable sont 13 fois plus élevées dans les sols

faiblement exposés (témoins) par rapport aux sols fortement exposés, cette situation pourrait s'expliquer par le pH plus faible au site témoin.

Brault (1995) a indiqué que l'analyse des sols après l'expérimentation ne révèle aucune présence de Mn échangeable dans les sols sablonneux; au contraire, les sols organiques présentent des concentrations significativement différentes entre les sites fortement et faiblement exposés.

Le Mn peut devenir toxique dans les végétaux poussant sur des sols en renfermant plus de 1000 mg/kg de poids sec; cela arrive en général dans des sols très acides et l'on peut habituellement y remédier par chaulage (Mitchell, 1971). La toxicité du Mn chez les plantes survient généralement dans des conditions de sols acides (pH < 5,5), des conditions réductrices à la suite d'une inondation ou d'un compactage; un pH plutôt acide facilite la réduction du Mn avec passage à la forme divalente Mn^{2+} (Stokes et al., 1988).

En général un excès de Mn chez les plantes affecte plus la partie supérieure de la plante que les racines, causant des chloroses dues à la non formation de la chlorophylle suite au manque de Fe, suivi d'un plissement ainsi qu'une nécrose des feuilles (Foy et Campbell, 1984). La tolérance des plantes à un excès de Mn échangeable ou soluble varie avec les variétés et à l'intérieur d'une même espèce (Foy et al., 1978). Selon, Brault (1995), les racines semblent être la section des plantes où l'on retrouve la plus forte concentration de Mn alors que les racines d'avoine ayant poussé dans le sable et le sol organique contiennent respectivement 27 et 3 fois plus de Mn que les autres sections de la plante.

1.4.2 Impact sur la santé

Même si le Mn est essentiel pour le maintien du corps en bonne santé, une surexposition à ce métal, le plus souvent par inhalation des particules de Mn présentes dans l'air, peut entraîner de nombreux effets toxiques. On note surtout des troubles au niveau du système nerveux central (Rodier, 1955, Barbeau, 1984; Donaldson, 1988). Les problèmes neurologiques se manifestent probablement selon la durée et le niveau d'exposition au Mn ainsi que selon la susceptibilité individuelle (Saric, 1983). Les effets peuvent aussi toucher le système respiratoire (ex: pneumonie manganique) (Coulston et al.,1977; Wedepohl, 1980) et le système reproducteur (Emara et al., 1971; Lauwerys et al.,1985). Divers autres effets ont été identifiés tels les effets cardio-vasculaires, hématologiques et les effets cancérogènes et tératogènes (U. S. Department of Health and Human Services, 1992).

1.4.2.1 *Rapport entre les effets et l'exposition*

La description des effets reliés à une intoxication chronique chez l'humain ou l'animal a fait l'objet de nombreuses recherches (Donaldson et al., 1984; Saric, 1986). L'OMS (1981) a indiqué que les effets du Mn ne sont pas spécifiques et aucun indicateur biologique adéquat n'a encore été trouvé. La plupart des données proviennent de mesures occasionnelles effectuées en des points d'échantillonnage fixes et ne représentent pas nécessairement l'exposition effective. De ce fait, il est impossible d'établir sur la base des données existantes des relations exposition - effet ou exposition - réponse (OMS, 1981; Loranger, 1994).

- Population générale

La sensibilité individuelle au Mn est extrêmement variable. La dose minimale pour induire des effets au niveau du système nerveux central n'est pas connue, mais on observe des signes d'effets nocifs aux concentrations de Mn retrouvées dans l'air ne dépassant pas $1,4 \text{ mg/m}^3$ avec une durée moyenne d'exposition d'environ dix ans (Iregren, 1991).

Kawamura et al. (1941) ont étudié 16 cas d'intoxication manganique dont 3 ont été mortels (y compris un suicide) dans une petite collectivité du Japon suite à l'ingestion d'eau de boisson (teneur en Mn allant de 8 à 14 mg/l) polluée par des batteries de piles sèches. Les victimes présentaient des troubles neurologiques et psychologiques associés à l'intoxication manganique. À l'autopsie, les chercheurs ont trouvé une teneur élevée en Mn et en Zn dans les organes. Selon Zayed et al. (1990), l'exposition au Mn est associée particulièrement avec les signes et les symptômes extrapyramidaux et plus spécifiquement avec le développement de la maladie de Parkinson, surtout à la suite d'expositions chroniques supérieures à 30 ans.

Un nombre considérable d'études font état de divers problèmes respiratoires chez des personnes habitant à proximité d'usines de fabrication d'alliages de Mn et montrant une incidence accrue de pneumonie manganique (OMS, 1981). Par exemple, après l'installation d'une fabrique de ferro-manganèse et de silico-manganèse à Souda (Norvège) en 1939, on a rapporté une incidence accrue de pneumonie lombaire (Elstad, 1939).

La morbidité et la mortalité provoquées par cette infection variaient selon la production d'alliages au Mn, au cours de la période 1924-1937. La mortalité imputable à cette forme de pneumonie a été 8 fois plus élevée que dans l'ensemble du pays, tandis que la morbidité n'était que 4 fois plus élevée, dans le groupe d'âge 15-39 ans. Cette affection faisait environ 20 fois plus de victimes que dans l'ensemble du pays et elle présentait une évolution plus grave, avec un taux de létalité égal à 35,6% à Sauda contre 20,3% dans le reste de la Norvège. Le Mn présent dans l'air était sous forme d'oxyde de Mn et avait une concentration pouvant atteindre 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Au Japon, Kagamimori et al. (1973) ont enregistré une fréquence accrue des symptômes rhinopharyngés et de la pneumonie ainsi qu'une diminution de la fonction pulmonaire chez des écoliers vivant à 100 m d'une fabrique de ferromanganèse en comparaison avec des enfants fréquentant une école située à 7 km de l'usine. Dans la zone la plus exposée, la concentration de Mn atmosphérique variait de 4 à 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (concentration moyenne sur 5 jours). Cependant, sur une courte durée (1 h), l'échantillonnage de la fumée de l'usine rabattue par le vent a fourni une concentration dépassant 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à une distance de 50 à 700 m de la cheminée, avec un maximum atteignant 260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

L'exposition au Mn comporte un risque sur la santé de la population en général en cas d'ingestion accidentelle ou intentionnelle du métal en quantités exceptionnellement abondantes, surtout dans les régions où sont implantées des industries qui rejettent du Mn dans l'atmosphère.

- Groupes exposés professionnellement

Le Mn constitue un danger pour la santé des personnes exposées professionnellement. Certaines études indiquent l'existence d'un rapport entre le niveau d'exposition et des effets déterminés du Mn, notamment les effets sur le système nerveux central. On ignore quels sont les signes et symptômes qui apparaissent en cas d'exposition brève à une concentration élevée, de plus il existe très peu de données au sujet de l'exposition rétrospective. Il est possible que des signes et symptômes neurologiques et psychologiques peu prononcés soient passés inaperçus pendant plusieurs années, les effets constatés pouvant, en fait, être imputables à une exposition antérieure plus intense.

L'exposition au Mn constitue un risque professionnel dans les mines de Mn et les usines de traitement du minerai, dans les fabriques d'alliages de Mn et les fabriques de piles sèches ainsi que dans le soudage. Une surexposition chronique à de fortes concentrations de Mn à la suite de l'inhalation des poussières de Mn ou de fumées de ce métal est caractérisée par des manifestations psychologiques et neurologiques. Le manganisme, maladie neurologique s'apparentant à un syndrome parkinsonien, découle d'une surexposition chronique et peut débiter au bout de quelques mois ou de plusieurs années selon l'importance de l'exposition (Rodier, 1955) et selon la gravité des signes et des symptômes. Rodier (1955); Mena, et al., (1967) et Prahlad et Chandra (1988) ont distingué trois phases ou stades d'intoxication:

La phase prémonitoire: Apathie, asthénie, anorexie, insomnie, douleurs musculaires, excitation mentale, hallucinations, rire

incontrôlé, altérations de la mémoire, action compulsive, hyposexualité et céphalées.

La phase intermédiaire: Troubles de la parole, altération de la capacité d'exécuter des mouvements précis, troubles de la démarche, hyperréflexie des membres inférieurs, faciès figé et inexpressif, adiadochocinésie, tremblements fins.

La phase d'état: Rigidité musculaire, marche hésitante (« marche de coq »), tremblements fins, rire incontrôlé, sueur excessive, agitation et hallucination, tendance à pleurer.

Dans une fabrique de ferromanganèse, la concentration atmosphérique de Mn variait de 1,9 à 4,9 mg/m³ dans la zone de frittage et elle était inférieure à 2 mg/m³ dans les autres parties de l'usine. L'examen de 160 ouvriers a mis en évidence chez 30% d'entre eux des troubles tels que la perte de mémoire, la fatigue, l'hyperhidrose et l'hyposexualité. Sur 144 ouvriers, 24% présentaient des tremblements des doigts, 13% des troubles de l'équilibre, 5% une adiadococinésie et 3,5% une rigidité musculaire (OMS, 1981).

La détérioration des neurones, surtout au niveau du putamen, entraîne une symptomatique dite extrapyramidale (Tanaka, 1988; Prahlad *et al.*, 1988). Le système extrapyramidal est associé surtout aux activités involontaires des muscles

squelettiques: la posture, les réponses réflexes et la coordination des mouvements (Guyton, 1989).

Wennberg et al. (1991) ont effectué une recherche chez un groupe de travailleurs exposés au Mn. Ces travailleurs étaient exposés à des concentrations de Mn atmosphériques de 0,19 à 1,39 mg/m³, alors que la norme en Suède, le pays où a eu lieu cette étude, se situe à 2,5 mg/m³. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux d'un groupe témoin de 60 personnes qui provenaient de deux usines situées à proximité. Ils ont noté une augmentation significative du temps de réaction simple (visuel) lors des quatre dernières minutes de test, une vitesse inférieure lors de mouvements répétitifs comparativement aux travailleurs non-exposés et une augmentation des symptômes rapportés lors des 6 mois précédant l'étude chez les exposés. Ces indications peuvent être interprétées comme un effet du Mn sur le système extrapyramidal (Martin, 1992).

Une augmentation de l'incidence de la pneumonie dans la proportion de 1 à 35 a été signalée chez des ouvriers d'une fabrique de permanganate de potassium. L'incidence de la pneumonie atteignait 26 pour 1000 contre 0,73 pour 1000 dans un groupe témoin. La concentration atmosphérique du Mn, calculée à partir des dosages du dioxyde de Mn dans les poussières, pouvait atteindre 14 mg/m³. Aucun signe d'intoxication manganique n'a été observé au cours de la période d'étude qui a duré 8 ans. Le tableau clinique de la pneumonie montre qu'aucune altération pulmonaire permanente ou fibrose n'a été constatée, sauf une pharyngite (Lloyd Davies, 1946).

1.4.2.2 Normes et limites d'exposition:

À cause des effets sur la santé humaine suite à des expositions dans l'environnement, divers organismes ont établi des normes d'exposition.

Dans l'air ambiant, l'OMS (1981) a établi le seuil limite à $1\mu\text{g}/\text{m}^3$, tandis que l'USEPA (1990 a) a d'abord fixé la concentration de référence à $0,4\mu\text{g}/\text{m}^3$. Cependant cette valeur a été réévaluée à $0,05\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la fraction respirable (USEPA, 1993).

En milieu industriel, les valeurs limites d'exposition chez les travailleurs ont été établies par OSHA (1981) à $5000\mu\text{g}/\text{m}^3$ (TLV) et par l'ACGIH (1988) à $5000\mu\text{g}/\text{m}^3$ (TWA) pour les poussières de Mn et de $1000\mu\text{g}/\text{m}^3$ (TWA) pour les fumées de Mn sur une période de 8 heures. Tout récemment l'ACGIH a réduit sa norme à $200\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ACGIH, 1996). Notons par ailleurs que des effets neurologiques chez les travailleurs exposés d'une façon répétée ont été observés à $90\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Iregren, 1990).

Au Canada, plusieurs études montrent que les concentrations d'exposition au Mn demeurent en dessous des seuils de référence établis pour le Mn total et respirable et que les résultats obtenus après des recherches sur divers indicateurs biotiques (avoine, haricot, pigeon) et abiotique (air, sol) mènent vers l'absence de risque pour la santé publique (Brault, 1995; Tounkara, 1996; Forget, 1992; Loranger, 1994). Toutefois, dans la zone urbaine, surtout dans les zones à haute densité de trafic, on peut s'attendre à une concentration de $0,2\mu\text{g}/\text{m}^3$ suite à l'utilisation du MMT (Ardeleanu, 1996), ce qui pourrait accroître le niveau actuel de l'exposition de la population.

1.4.3 Études expérimentales

La toxicité du Mn varie selon la forme chimique de l'élément administré. Le Mn divalent s'est montré 2,53 fois plus toxique que le Mn trivalent (OMS, 1981).

Neff et al. (1969) a démontré que chez des singes, l'injection cutanée de 400 mg de dioxyde de Mn, répartis en deux doses administrées à intervalles de 5 semaines, a provoqué divers symptômes, tels que la rigidité musculaire et des tremblements. Aucune altération histologique n'est apparue à l'examen du cerveau quand les animaux ont été sacrifiés.

Moore et al. (1975) ont exposé des rats et des cobayes pendant 56 jours à raison de 8h par jour, à une concentration atmosphérique moyenne de Mn de 117 ou 131 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. L'état général et l'aspect des animaux n'étaient pas altérés au cours de l'expérience et aucune lésion histopathologique attribuable à cette exposition au Mn n'a pu être constatée. En revanche, Tounkara (1996) a indiqué qu'une exposition subchronique à la concentration d'environ 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ n'entraîne aucun signe apparent de toxicité chez des pigeons exposés au Mn_3O_4 . On a noté une augmentation de la concentration tissulaire du Mn chez les rats exposés par comparaison aux rats témoins. Le MMT semble posséder une toxicité différente du Mn inorganique. Administré par voie orale chez le rat, il provoque des lésions importantes au niveau des poumons, du foie et des reins. In vitro, il s'avère être un inhibiteur du transport des électrons le long de la chaîne respiratoire (Autissier et al., 1977). Cependant, Shiotsuka (1984) a révélé que l'exposition des rats à des

concentrations de 68 à 219 mg/m³ de MnO₂ pendant deux semaines entraîne une augmentation de l'incidence de pneumonie.

Imam et Chandra (1975) ont constaté que l'administration intraveineuse de dichlorure de Mn à raison de 3,5 mg/kg de poids corporel chez le lapin provoquait des altérations histochimiques décelables au niveau des testicules qui affectent l'activité germinale.

Hutton et Goodman (1980) ont indiqué que le pigeon (*Columba livia*) facilite le monitoring périodique de l'exposition chronique aux métaux dans l'environnement urbain. En outre, Tounkara (1996) a exposé des pigeons à des poussières de Mn₃O₄ à une concentration d'environ 200 µg/m³ suspendues dans l'air filtré pendant 13 semaines. Les résultats montrent que les concentrations moyennes de Mn dans le foie, les muscles, les reins, le pancréas, les intestins et les fientes n'étaient pas significativement différentes chez le groupe exposé et le groupe contrôle. Par contre, une bioaccumulation est observée dans certains tissus notamment le poumon qui est le site principal de dépôt. En général, l'étude de Tounkara a prouvé qu'une exposition subchronique au Mn à des faibles concentrations n'entraîne aucun signe apparent de toxicité chez les pigeons exposés.

1.5 Méthodes d'analyse du Mn

Les méthodes les plus courantes pour l'analyse du Mn sont l'activation neutronique et la spectroscopie d'absorption atomique. L'activation neutronique est la méthode la plus fiable et la plus rapide pour le mesurer dans les milieux

biologiques, l'eau, les aliments ainsi que dans l'air. Elle présente une spécificité et une sensibilité élevée pour les faibles concentrations de Mn (Dams *et al.*, 1970). Cependant, l'accès à un réacteur nucléaire est limité. C'est pourquoi c'est la spectroscopie d'absorption atomique qui est la plus utilisée pour doser le Mn. C'est une méthode qui possède une sensibilité aussi bonne et même meilleure que d'autres méthodes. Son application à des échantillons d'air atmosphérique a été décrite par Thompson *et al.* (1970). Cette méthode est employée aussi pour doser le Mn dans l'eau et divers matériaux, tout comme pour mesurer des concentrations de Mn échangeable dans le sol après extraction dans une solution de chlorure de baryum (Hendershot et Duquette, 1986).

1.6 Objectifs de l'étude

Considérant que l'utilisation à grande échelle du MMT représente une source de contamination et d'exposition au Mn inorganique dans les écosystèmes urbains, des études s'avèrent très importantes pour évaluer ses conséquences sur l'environnement et la santé humaine.

L'objectif de la présente recherche qui s'inscrit dans le cadre d'un programme général vise à déterminer le niveau de la contamination atmosphérique par le Mn. Celui-ci est également comparée au niveau des concentrations d'autres métaux (Mg, Cu, Na, Al, V) servant d'indicateurs de l'origine des poussières captées dans deux zones à haute et à faible densités de trafic.

Plus spécifiquement, elle vise à:

- Déterminer et à comparer les concentrations de Mn respirable et total et d'autres métaux mesurées dans les deux sites.
- Déterminer les variations temporelles pour les concentrations de Mn et autres métaux.
- déterminer les caractéristiques de particules de Mn et l'apport spécifique du MMT à la concentration de Mn.

CHAPITRE II

**Évaluation de la contamination atmosphérique par le manganèse provenant
de la combustion du méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle
(MMT)
à Montréal**

Évaluation de la contamination atmosphérique par le manganèse provenant de la
combustion du méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT)
à Montréal

N. Ben Slimane¹, S. Loranger¹, G. Kennedy², G. L'Esperance³, J. Zayed^{1*}.

¹ Département de médecine du travail et d'hygiène du milieu, Université de Montréal,
C. P. 6128, Succ. Centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada.

² Institut de génie énergétique de l'École polytechnique, C P. 6079, Succ. Centre-ville,
Montréal, Québec, H3C 3A7, Canada.

³ Département de génie métallurgique de l'École polytechnique, C. P. 6079, Succ.
Centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3A7, Canada.

* A qui toute correspondance doit être adressée

Résumé

Le méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT) est utilisé au Canada depuis 1976 comme agent antidétonant dans l'essence sans plomb. La combustion du MMT entraîne la formation d'oxydes de Mn susceptibles de présenter des effets toxiques sur les écosystèmes et la population exposée. La présente étude vise à évaluer le niveau de la contamination atmosphérique par le Mn de source MMT dans l'île de Montréal à des sites présentant des densités de trafic différentes. Le premier site est situé en bordure de l'autoroute 15 au niveau de l'aqueduc de Montréal (C^+ : >130 000 véhicules/jour), le deuxième site est localisé en bordure du boulevard Rosemont à proximité du jardin botanique de Montréal (C^- : \approx 20 000 véhicules/jour). L'échantillonnage a été effectué à une distance de 10 mètres de la route aux deux stations afin de mesurer les concentrations de Mn total et respirable ainsi que d'autres métaux (Mg, Na, Cu, V et Al). Les échantillons ont été analysés par activation neutronique et par microscopie électronique. Les résultats indiquent que la concentration moyenne de Mn total mesurée pour la période d'échantillonnage (27 mars 1994 au 16 novembre 1994) est significativement plus faible ($p \leq 0,05$) à C^- par rapport à C^+ avec des valeurs de $0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Cette différence existe également dans le cas du Cu, de l'Al et du V. Quant aux particules respirables, seule la concentration moyenne de Mn est significativement différente entre les deux stations ($p \leq 0,05$), étant près du double à l'aqueduc ($C^- = 0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $C^+ = 0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La concentration d'Al total est la seule significativement corrélée à la concentration de Mn total à C^+ et à C^- . À C^+ , seule la concentration d'Al respirable

est significativement corrélée à celle du Mn respirable. La variation temporelle du Mn total et respirable pour la période considérée est parallèle à C^+ et à C^- de Montréal. Enfin plus d'une dizaine d'essais d'analyse d'images des particules par microscopie électronique à balayage n'ont pas permis de distinguer les particules de Mn en raison de leur faible quantité par rapport aux autres éléments présents sur le filtre. Ceci empêche de quantifier la contribution du MMT mesuré par rapport au Mn provenant de l'ensemble des sources.

Mots-clés: Mn, MMT, contamination, air, trafic.

Introduction

Le méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT: $C_9H_7MnO_3$) est un dérivé organique du manganèse (Mn) utilisé au Canada depuis 1976 [1] comme additif antidétonant primaire pour l'essence sans plomb et vise à améliorer le taux d'octane [2] et à réduire la fumée résultant de la combustion du mazout (Fuel-Oil) [3]. La concentration moyenne de Mn dans un litre d'essence était 13 mg/l en 1992 dans la province de Québec et la moyenne nationale est approximativement 9 mg/l [4].

Dans le moteur à essence, le MMT subit une combustion qui entraîne la formation et le rejet dans l'environnement d'oxydes de Mn (99,9%), essentiellement sous forme d'hausmannite ou tétraoxyde de Mn (Mn_3O_4) [5,6]. Le diamètre des particules émises dans l'atmosphère est similaire à celui des particules de plomb [7] en étant inférieur à $0,4 \mu m$ [5]. Selon certaines études, moins de 0,5% du MMT contenu dans l'essence risque de se retrouver inchangé dans les gaz d'échappement provenant des véhicules suite à une combustion incomplète [1,8].

Par ailleurs, le pourcentage de Mn émis par les gaz d'échappement varie. Il est influencé par plusieurs facteurs tels que la condition du véhicule et les conditions de fonctionnement du moteur (cycle de ville ou d'autoroute) [9,10]. L'agence américaine de la protection de l'environnement a estimé ce pourcentage à environ 30 % [11]. En 1996, Ardeleanu a démontré que le pourcentage de rejet de Mn dans l'atmosphère varie de 3,8% à près de 50% en fonction entre autre des caractéristiques techniques et de l'état de l'auto [12].

Considérant que l'utilisation de MMT représente une source potentielle de contamination en milieu urbain où la densité de trafic est importante et probablement une source d'exposition pour l'humain, des études s'avèrent nécessaires pour évaluer cette contamination. Il est à noter que la ville de Montréal comparativement à sept autres villes canadiennes possède la moyenne la plus élevée des concentrations atmosphériques de Mn [13]. La concentration ponctuelle la plus élevée obtenue à Montréal ($0,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$) est égale à l'ancienne concentration de référence de l'USEPA ($0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) [11]. Ainsi, les concentrations retrouvées à Montréal dépassent parfois jusqu'à dix fois la concentration résiduelle moyenne de $0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ caractérisant le milieu urbain [14].

USEPA a établi une concentration de référence pour le Mn respirable ($0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$) [15]. Une étude a montré que la dimension des particules joue un rôle dans l'absorption des particules inhalées, surtout les particules fines, qui seront déposées dans la partie inférieure du poumon [16]. Ce qui soulève un questionnement quant au risque potentiel sur la santé publique. En effet, selon des études effectuées sur l'humain en milieu de travail et sur l'animal, trois catégories majeures d'effets toxiques ont été identifiées: effets sur le système respiratoire, dysfonctions au niveau du système reproducteur et désordres neurologiques [17]. Toutefois, aucune étude n'a mis en évidence les risques pour la santé publique reliés à une exposition environnementale de type chronique à de faibles concentrations.

Cette recherche vise donc à déterminer le niveau de contamination atmosphérique par le Mn comme élément contribuant à l'examen du risque potentiel sur la santé publique.

Méthodologie

Cette étude a été réalisée dans l'île de Montréal, du 27 mars au 16 novembre 1994. Deux sites ont été sélectionnés. Le premier site (C⁺) est localisé en bordure de l'autoroute 15 au niveau de l'aqueduc de Montréal. Ce site, situé dans une zone à forte densité de trafic (130 000 véhicules/jour), est a priori fortement contaminé par le Mn de source MMT. Le deuxième site (C⁻) est situé en bordure du Boulevard Rosemont à proximité du jardin botanique de Montréal. Ce site est considéré comme étant à faible densité de trafic (20 000 véhicules/jour) et a priori faiblement contaminé par le Mn de source MMT.

Des prélèvements d'air ont été réalisés tous les 6 jours pendant 12 heures consécutives (6:00 heures à 18:00 heures). L'échantillonnage a été effectué à l'aide de pompes Gilair (Gilian Corp West Caldwell, N.J., PN # 800464) à une distance d'environ 10 mètres de la route sous l'axe des vents dominants (SO-NE) à une hauteur d'environ 1 mètre par rapport au sol.

Deux pompes ont été installées à chaque site. La première a permis de capter le Mn total à un débit de 1,5 L/min, alors que l'autre, munie d'un cyclone (modèle : échantillonneur de poussières respirables York), a permis de capter les particules respirables à un débit de 1,7 L/min. Une pompe supplémentaire de même type à un débit de 1,5 L/min a été utilisée aux stations en cinq occasions étalés dans le temps durant la période d'échantillonnage pour les fins de la

microscopie électronique et de la comparaison des caractéristiques physico-chimiques des particules. Chaque pompe a été calibrée à l'aide d'un étalonneur (Calibrator, Gilian Corp West Caldwell, N J., P N # 800268) avant chaque échantillonnage.

Les particules ont été recueillies sur des filtres de Téflon (filtres PTFE, DUR-PRO) d'une porosité de 0,45 μm . Ce type de filtre a été choisi à cause de sa faible porosité, de sa faible teneur en Mn et parcequ'il permet l'obtention de bons résultats lors de l'analyse des particules par activation neutronique et par microscopie électronique [18].

À la fin de l'échantillonnage, le filtre était retiré du support et couvert par un parafilm (pour prévenir la perte des particules). Il était ensuite introduit dans une capsule décontaminée et préalablement identifiée.

Au total, dix filtres (blancs) et 219 filtres ont été récoltés et analysés par activation neutronique. Dix filtres additionnels ont été analysés par microscopie électronique pour déterminer le profil physico-chimique et la morphologie des particules de Mn.

Afin de comparer les variations spatio-temporelles de certains éléments associés au bruit de fond par rapport à celles du Mn, les métaux suivants ont été analysés : l'Al, le Mg, le Na, le V, et le Cu.

Méthode d'analyse

-Activation neutronique:

Les filtres récoltés ont été analysés par activation neutronique afin de mesurer les concentrations de Mn total et respirable ainsi que celles des métaux suivants: Mg, Cu, Na, V, et Al. Au moment de l'analyse, les filtres ont été irradiés dans un réacteur nucléaire (SLOWPOKE, modèle 2) pendant 10 minutes, à un flux neutronique de 10^{11} n/cm²/s, la période de décroissance des échantillons étant 10 minutes. Ces filtres sont par la suite placés sur un détecteur (Canberra, Germanium) de rayon gamma pour une durée de 10 minutes.

-Microscopie électronique:

Quant à la microscopie électronique, l'appareil (JOEL, JSM 840) est doté d'un spectromètre à rayons X à sélection d'énergie (EDS) et d'un spectromètre de pertes d'énergie des électrons transmis (PEELS) (philips, CM 90). Cette méthode permet de déterminer le profil physico-chimique des particules retrouvées dans l'air et de donner une description détaillée de la morphologie individuelle (taille et structure chimique) des particules métalliques grâce à son analyseur d'images.

-Analyses statistiques:

Compte tenu de l'hétéroscédasticité des données (variances non homogènes) et des écarts à la normalité pour l'ensemble des variables, des tests de

comparaisons non-paramétriques pour échantillons indépendants (U Mann Whitney) ont été effectués. Ces tests ont permis de comparer les concentrations journalières des métaux dans l'air dans les deux sites . Le coefficient non-paramétrique de Kendall a été utilisé pour calculer les corrélations entre la concentration de Mn total et respirable et la concentration des autres métaux. Toutes les analyses statistiques ont été effectuées à l'aide du logiciel statistique SAS [19].

Résultats

Les concentrations moyennes de Mn total calculées pour la période d'échantillonnage sont significativement plus faibles ($p \leq 0.05$) à C^- par rapport à C^+ avec des valeurs respectives de $0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($SD = 0,02$) et de $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($SD = 0,03$) (tableau I). De même, les concentrations moyennes totales de Cu, V et Al sont significativement plus faibles à C^- qu'à C^+ (tableau I). Les concentrations moyennes totales des métaux sont par ordre décroissant: $\text{Al} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{V}$ à C^- et $\text{Al} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{V} > \text{Mn} > \text{Cu}$ à C^+ (tableau I).

La concentration moyenne de Mn respirable est significativement différente entre les deux stations ($p \leq 0,05$), étant le double à C^+ par rapport à C^- (tableau II). Quant aux concentrations moyennes de la fraction respirable des métaux, les valeurs sont par ordre décroissant $\text{Al} > \text{Na} > \text{Mn} > \text{V}$, le Mg et le Cu étant non détectables (limite de détection: $0,005 \mu\text{g}/\text{m}^3$) à C^- et $\text{Al} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{Mn}, \text{Cu} > \text{V}$ à C^+ (tableau II).

Les corrélations non paramétriques calculées entre la concentration de Mn total et respirable et les autres métaux sont présentées au tableau III. Les variations du Mn total à C^+ sont significativement corrélées ($p \leq 0,001$) à celles de l'Al total ($\tau = 0,72$) ; du Na total ($\tau = 0,44$) ; du Mg total ($\tau = 0,43$) et du Cu total ($\tau = 0,28$). À C^- , l'Al total est le seul élément significativement corrélé ($p \leq 0,01$) au Mn total ($\tau = 0,34$). À C^+ , l'Al respirable est le seul parmi les autres éléments qui est

significativement corrélé ($p \leq 0,01$) au Mn respirable (0,32) tandis qu'à C⁻, seul le Na respirable est significativement corrélé ($p \leq 0,05$) au Mn respirable (0,29). La proportion de Mn respirable aux deux stations est plus de 50% du Mn total avec des moyennes de 65% à C⁻ et de 53% à C⁺.

La variation temporelle des concentrations atmosphériques de Mn total est parallèle à C⁺ et à C⁻ avec une corrélation de respectivement 0,24 ($p \leq 0,05$) pour la fraction totale et 0,26 ($p \leq 0,05$) pour la fraction respirable (figure 1, 2).

Les analyses par microscopie électronique à balayage n'ont pas permis d'identifier les particules de Mn et de déterminer la taille et la forme des particules de Mn. Ainsi, la contribution du Mn de source mobile n'a pu être quantifiée. Pourtant, plusieurs essais ont été réalisés afin de déterminer le nombre, la taille et la composition chimique des particules. Les échantillons avaient été analysés par microscopie électronique et avaient été visualisés et photographiés à différents agrandissements (400X, 750X, 1000X, 2000X, 2200X, 4500X, 5000X) afin de distinguer les particules de Mn, mais sans avoir de résultats.

Discussion

Bien que les émissions atmosphériques naturelles de Mn contribuent à plus de 60% du flux terrestre et que l'apport industriel soit estimé à environ 30% [20], l'utilisation récente du MMT dans l'essence des véhicules automobiles au Canada, en remplacement du plomb a généré une nouvelle source de contamination pour l'écosystème.

Globalement, les résultats démontrent que la concentration moyenne de Mn total aux deux sites ($0,03$ et $0,05\mu\text{g}/\text{m}^3$) est proche de la concentration associée au bruit de fond ($0,04\mu\text{g}/\text{m}^3$) et au dessous de l'ancienne valeur référence de l'agence américaine de la protection de l'environnement (USEPA) $0,40\mu\text{g}/\text{m}^3$ [11]. De plus, la concentration moyenne de Mn respirable aux deux sites est inférieure à la concentration de référence ($0,05\mu\text{g}/\text{m}^3$) établie par USEPA [15].

Les concentrations moyennes de Mn total ($0,05\mu\text{g}/\text{m}^3$) et respirable ($0,02\mu\text{g}/\text{m}^3$) mesurées à C^+ où la densité de trafic est forte sont environ deux fois plus élevées qu'à C^- où la densité de trafic est faible. Ceci confirme, la relation entre la densité de trafic et les concentrations de Mn dans l'air telle que l'avait montrée Loranger *et al.* [21].

Néanmoins, une étude a montré que les concentrations et les taux de dépôt des métaux dans la neige prélevée à Montréal en février 1993 diminuent au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la voie rapide. Dans un tel contexte, le trafic

automobile constitue de toute évidence l'origine majeure de contamination par les métaux [22].

Il appert que l'Al total est le seul élément qui montre une corrélation significative ($p \leq 0,01$; $p \leq 0,001$) avec le Mn total aux deux stations. Il est considéré comme un élément caractéristique de la croûte terrestre (aucune source anthropique significative d'Al existant dans la région). Il existe aussi des corrélations positives entre les métaux totaux (Cu, Na, Mg) et le Mn total à C^+ , et entre l'Al respirable, et le Mn respirable à C^+ , ainsi qu'entre le Na respirable et le Mn respirable à C^- . Ceci confirme que la contribution du Mn de source mobile (MMT) semble être masquée par d'autres sources tels que les poussières originant de la circulation routière, ou encore des particules provenant de la croûte terrestre. Il est possible que le Mn provienne essentiellement lui aussi du sol et que les particules fines puissent être remises en suspension dans l'atmosphère à partir du sol. Loranger et al. sont arrivés à la même conclusion à l'aide d'un modèle de dispersion en affirmant que le Mn de source mobile contribue à moins de 20 % aux émissions atmosphériques totales à Montréal [23]. En 1981, la proportion des émissions totales attribuables aux sources mobiles a été estimée à 17 %[13]. En 1984, la contribution des industries métallurgiques aux émissions de Mn est d'environ 78% du total des émissions anthropogéniques. Ces pourcentages ont été établis à partir des échantillons recoltés à l'aide d'un échantillonneur (Hi-Vol) à haut débit qui capte les particules ayant un diamètre inférieur à $50\mu\text{m}$ ou plus ; il est impossible alors de distinguer le Mn émis de l'automobile ($0,1\mu\text{m} - 0,5\mu\text{m}$)[21]. Une étude antérieure de Loranger et Zayed a révélé une corrélation significative entre le Mn et les matières particulaires [18]. Ceci amène à conclure que le MMT n'est pas la source primaire de Mn et que ce dernier provient de multiples autres sources de

contamination [23]. Une autre étude a indiqué que les éléments (Mn, Mg, Cu, V, Al, Zn, Fe, et Na) se comportent de la même façon de telle sorte qu'il est impossible de distinguer les particules de Mn de source MMT à celles dues aux autres sources telles que les activités routières[22]. En conséquence, il demeure difficile dans la présente étude de distinguer le Mn émis directement de l'automobile à celui associé au bruit de fond.

La plupart des études sur l'air en milieu de travail et dans l'environnement ne considèrent pas les concentrations dites respirables ($< 5 \mu\text{m}$). L'évaluation de cet aspect revêt une grande importance puisque la plus récente évaluation de l'USEPA leur faisait une place explicite. Environ 80% du Mn présent dans les particules en suspension, qui restent longtemps dans l'atmosphère en raison de leur taille fine [24], seraient associées à des particules ayant un diamètre moyen inférieur à $5 \mu\text{m}$ [13,25] et se déposant à l'intérieur d'une distance d'environ 10 mètres d'une source routière, alors qu'environ 10% se déposent majoritairement à une distance de plus de 250 mètres de la route [23].

Plusieurs études démontrent que les particules les plus grosses seraient associées principalement à des sources naturelles alors que celles ayant une taille plus fine seraient surtout associées à des sources anthropiques [26,27]

De plus, certaines études démontrent que les particules associées aux émissions de Mn provenant des véhicules automobiles se retrouveraient essentiellement au niveau de la fraction fine ($< 2,5\mu\text{m}$) [28].

La différence significative ($P \leq 0,05$) entre la concentration moyenne de Mn respirable à C^+ par rapport à celle à C^- dans la présente étude est le signe qu'une fraction des poussières routières peut provenir de la combustion du MMT mais ne donne aucun indice sur la quantité de Mn dans cette fraction. Les résultats de Sierra et al. montrent que moins de 10% de l'ensemble des particules contenant du Mn présentes en milieu occupationnel spécifique (tel les garages automobiles) sont de source MMT [29].

Ter Haar et al. ont suggéré que la taille se situe théoriquement entre 0,2 et 0,4 μm [5]. D'après USEPA et Mena, la taille des particules de Mn_3O_4 produites par la combustion du MMT dans l'essence varie de 0,1 à 0,5 μm [30,31]. Ardeleanu a mentionné que la taille des particules contenant du Mn varie de moins de 0,2 μm à 50 μm et que plus de 85% des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm [12]. Une autre étude a montré que 90% des particules de poussières en milieu de travail dépassent 0,52 μm [29].

La taille des particules est directement liée à la dose d'exposition et à la dose d'absorption. Mena et al. estiment que plus de 60% des particules de Mn de source MMT inhalées seront transférées au tractus gastro-intestinal [32]. Mena a montré que le pourcentage d'absorption intestinale de Mn dépend de la taille des particules [33]. Il est admis que les grosses particules (5 à 30 μm) se déposent dans la région nasopharyngienne, celles avec des dimensions entre 1 et 5 μm peuvent atteindre la région trachéo-bronchique et les particules inférieures à 1 μm peuvent se déposer dans la région alvéolaire [16]. Zayed et al. ont estimé que 90% des particules inhalées pourraient se déposer au niveau des alvéoles pulmonaires où le Mn sera rapidement transféré dans le sang artériel [34].

Pour évaluer l'exposition personnelle quotidienne au Mn dans l'air, une étude a été effectuée sur deux groupes de travailleurs (les personnels de bureau et les chauffeurs de taxi). Les concentrations de Mn obtenues au près du personnel de bureau sont exposés varient de 0,001 à 0,034 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le Mn respirable et 0,002 à 0,044 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le Mn total tandis que les chauffeurs de taxi sont exposés à des concentrations qui varient de 0,007 à 0,032 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le Mn respirable et de 0,008 à 0,073 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le Mn total. Ces résultats sont significativement différents ($p \leq 0,05$) pour le Mn respirable et total entre les deux groupes. La moyenne de ratio pour le Mn respirable par rapport au Mn total est semblable ($p > 0,05$) pour les deux groupes de travailleurs (90 % pour les personnels de bureau et 76 % pour les chauffeurs de taxi [34]. La concentration de Mn respirable dans la présente étude dépasse 50 % du Mn total avec des moyennes de 65% (écart-type = 0,35) à C⁻ et de 53% (écart-type = 0,24) à C⁺. Cette différence s'explique peut-être par le fait que notre étude a été réalisée à l'extérieur, contrairement à celle de Zayed et al. qui a mesuré l'exposition personnelle quotidienne [34].

On note que la variation temporelle des concentrations atmosphériques paraît semblable pour les deux sites, avec des coefficients de corrélation de 0,24 (Mn total) et de 0,26 (Mn respirable). Il apparaît que les concentrations de Mn varient avec les saisons (printemps, été et automne) et selon le volume de trafic.

Enfin, les résultats d'Ardeleanu et al. obtenus par microscopie à balayage ont révélé que la forme des particules prélevées directement au tuyau d'échappement des automobiles contenant du Mn est irrégulière et que la présence de certains agglomérats à base d'oxydes de Mn, de S et de Fe montre que la taille

de ces particules varie de 0,5 à 1 μm [35]. Dans la présente étude l'analyse par microscopie électronique de dix filtres n'a pas permis de distinguer les éléments chimiques de sources anthropiques et naturelles et plus particulièrement les particules de Mn_3O_4 associées à la combustion du MMT dans l'essence. Ceci est sûrement attribuable à leur faible quantité par rapport aux autres éléments présents sur le filtre.

Conclusion

La présente étude, a permis de documenter les concentrations atmosphériques en Mn. Les résultats de cette recherche ne permettent pas d'établir un lien de causalité entre la contamination atmosphérique par le Mn et l'utilisation du MMT. Ils permettent néanmoins, de confirmer la relation entre la densité de trafic et les concentrations atmosphériques de Mn.

De plus, les résultats étaient tous inférieurs aux concentrations de référence établies. Le risque potentiel sur la santé publique pourrait donc être qualifié de négligeable.

Remerciements

Cette recherche a été financée par le ministère de l'Environnement du Québec.

Je remercie les personnels du Jardin botanique et de l'Aqueduc de Montréal.

Bibliographie

1. Jacques, A.P. 1984. Inventaire national des sources et des émissions de manganèse. 1984. (rapport SPE 5/MM/1) Ottawa, Canada: Environnement Canada. pp. 26-36.
2. Hinderer, R.K. 1979. Toxicity studies of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT). J. Am. Ind. Hyg. Assoc. 40:164-167.
3. Cooper, W.C. 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.
4. Canadian Petroleum Products Institute. 1993. Composition of canadian summer and winter gasoline (Sulfur, manganese, T (90)). 1992 Alberta Research Council for CPPI. 10 p.
5. Ter Haar, G.L., Griffing, M.E., Brand, M., Oberding, D. G. and Kapron, M. 1975. Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl as an antiknock. composition and fate of manganese exhaust products. J. Air Pollut. Control Asso. 25:858-860.

6. Lynam, D.R., Pfeifer, G.D., Fort, B.F. and Gelbcke, A.A. 1990.
Environmental assessment of MMT fuel additive. Sci.Total Environ.
93:107-114.
7. Jaworski, J.F. 1979. Effects of lead in the environment 1978, quantitative aspects. NRCC 16736. National Research Council Canada, Ottawa.
8. Hurn, R.W., Allsup, J.R. and Cox, F. 1974. Effect of gasoline additives on gaseous emissions.(USEPA), Washington, D.C., 64 pp.
9. Hammerle, R.H., Korniski, T.J., Weir, J.E., Chaldek, E., Gierczak, C.A. and Hurley, R.G. 1992. Particulate emissions from current model vehicles using gasoline with methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl, Society of Automotive Engineers Paper # 912436, Publications Division, Warrendale.
10. Hammerle, R.H., Korniski, T.J., Weir, J.E., Chaldek, E., Gierczak, C.A., Chase, R.E. and Hurley, R.G. 1992. Effect of mileage accumulation on particulate emissions from vehicles using gasoline with methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl # 920731, SAE Publications Division, Warrendale, PA.
11. U.S. Environmental Protection Agency. 1990. Comments on the use of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in unleaded gasoline, Office of Research and Development, Washington, D.C. pp. 1-56.

12. Ardeleanu, A. 1996. Taux d'émission et caractéristiques physico-chimiques des particules contenant du manganèse provenant de la combustion de l'essence avec du méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT). Mémoire présenté à la faculté des études supérieures en vue de l'obtention du grade de maître en science (M. Sc) en hygiène du travail et de l'environnement. 81 pages.
13. Environnement Canada. 1987. National inventory of sources and emissions of manganese. 1984. EPS 5/MM/1. Conservation and Protection, Environ Analy Branch, Ottawa, Ontario.
14. Organisation mondiale de la santé. 1981. Le manganèse, critères d'hygiène de l'environnement. 17, Genève. 123 pages.
15. U. S. Environmental Protection Agency. 1993. IRIS Chemical Information Database, by Lawrence H. Keith, Editor. Radian Corporation Austin, Texas.
16. Task Group on Lung Dynamics. 1966. Deposition and retention models for internal dosimetry of the human respiratory tract. Health Physics 12 : 173.
17. U.S Department of Health and Human Services. 1992. Manganese. Agency for Toxic Substances and Diseases. 136p.
18. Loranger, S. and Zayed, J. 1994. Développement d'une approche intégrée par modélisation pour l'évaluation de la contamination environnementale par

le manganèse de source mobile. Rapport d'étape (octobre 1994)
Ministère de l'Environnement du Québec.

19. SAS Institute Inc. 1985. SAS User's Guide: Statistics, SAS Institute, Inc. Boston.
20. Loranger, S. 1994. Évaluation de la contamination et de l'exposition environnementale au manganèse provenant de la combustion du méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT) dans l'essence sans plomb. Thèse présentée à la faculté des études supérieures en vue de l'obtention du grade de philosophiae Doctor (Ph. D.) en santé communautaire.
21. Loranger, S., Zayed, J. and Forget, E. 1994. Manganese contamination in Montreal in relation with traffic density, Water Air and Soil Pollut. 74: 385-396.
22. Loranger, S., Tétrault, M., Kennedy, G. and Zayed, J. 1996. Manganese and other trace elements in urban snow near an expressway. Environ Pollut. 92 (2) : 203 - 211.
23. Loranger, S., Zayed, J. and Kennedy, G. 1995. Contribution of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) to atmospheric Mn concentration near expressway: dispersion modeling estimation, Atmosph Environ. 29: 591-599.

24. Lee, Jr. R. E. and Von Lehmden, D.J. 1973. Trace metal pollution in the environment. J Air Pollut Control Assoc. 23: 853-857.
25. World Health Organisation. 1987. Manganese in: WHO (eds.) Air quality guidelines for Europe. WHO Regional Publications Copenhagen. 262-272
26. U. S. Environment Protection Agency. 1984. Health assessment document for manganese. Final Report, E P A 600/8-83-013-F, Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, O H.
27. Infante, R. and Acosta, I.L. 1991. Size distribution of trace metals in Ponce, Puerto Rico air particulate matter. Atmosph Environ 25 B: 121-131.
28. Davis, D.W., Hsiao, K., Ingels, R. and Shikia, J. 1988. Origins of manganese in air particulates in California. J. Air Pollut Control Assoc. 38: 1152-1157.
29. Sierra, P., Loranger, S., Kennedy, G. and 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
30. U.S. EPA. 1991. Summary of workshop discussions at the manganese and methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) conference, march

- 12 - 15, 1991. Office of research and development, U.S.Environmental protection agency, Research Triangle Park. NC.
31. Mena, I. 1980. Manganese. In : HA Waldron (eds). *Metals in the environment*. Academic Press, London. 199 - 220.
32. Mena, I., Horiuchi, K., Burke, K. and Cotzias, G.C. 1969. Chronic manganese poisoning : Individual susceptibility and absorption of iron. Neurology. 19 : 1000 - 1005.
33. Mena, I. 1974. The role of manganese in human disease. Clin. Lab.Sci. 4 : 487 - 491
34. Zayed, J., Mikhail, M., Loranger, S., Kennedy, G. and 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.
35. Ardeleanu, A., Zayed, J., Loranger, S., Kennedy, J., L'Esperance , G. 1996. Physicochemical characteristics of particles containing manganese generated by combustion of gasoline with the additive MMT. Environ. Sci. Technol. (soumis).

**Tableau I: Concentrations de Mn total et des autres métaux mesurés (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
au jardin botanique et à l'aqueduc de Montréal entre le 27 mars et le 16 novembre
1994.**

		Mn	Mg	Cu	Na	V	Al
aqueduc (C ⁺) (n=36)	Moyenne	0,05*	0,58	0,03*	0,59	0,011*	1,35**
	Ecart-type	0,03	0,84	0,06	0,22	0,01	1,24
	Minimum	0,01	<0,005	<0,005	<0,005	0,003	0,02
	Maximum	0,11	2,81	0,22	7,22	0,06	4,50
jardin botanique (C ⁻) (n=37)	Moyenne	0,03*	0,28	0,007*	0,41	0,006*	0,54**
	Ecart-type	0,02	0,48	0,06	0,88	0,008	0,45
	Minimum	0,007	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
	Maximum	0,15	1,55	0,18	4,77	0,03	0,89

* $p \leq 0,05$

** $p \leq 0,01$

**Tableau II: Concentrations de Mn respirable et des autres métaux mesurés
(en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) au jardin botanique et à l'aqueduc de Montréal entre le 27 mars et le 16
novembre 1994.**

		Mn	Mg	Cu	Na	V	Al
aqueduc (C ⁺) (n=34)	Moyenne	0,02*	0,18	0,02	0,11	0,008	0,28
	Ecart-type	0,01	0,67	0,09	0,43	0,01	0,37
	Minimum	0,005	<0005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
	Maximum	0,04	1,66	0,47	1,21	0,06	1,38
jardin botanique (C ⁻) (n=36)	Moyenne	0,01*	<0,005	<0,005	0,16	0,005	0,18
	Ecart-type	0,01	0,63	0,06	0,57	0,007	0,31
	Minimum	0,004	<0005	<0005	<0005	<0005	<0005
	Maximum	0,06	1,04	0,09	1,81	0,03	1,06

* $p \leq 0,05$

tableau III: Coefficients de corrélation de Kendall entre les concentrations atmosphériques de Mn total et respirable et celles des autres métaux entre le 27 mars et le 16 novembre 1994.

variables	aqueduc	jardin botanique
	Mn total	Mn total
Al TOTAL	0,72 ***	0,34 **
Cu TOTAL	0,28 *	0,22
Na TOTAL	0,44 ***	0,08
V TOTAL	-0,06	0,33
Mg TOTAL	0,43***	0,20
	Mn respirable	Mn respirable
AL RESP	0,32 **	0,18
Cu RESP	0,005	-0,11
Na RESP	0,14	0,29 *
V RESP	- 0,005	0,21
Mg RESP	0,14	0,16

* $p \leq 0,05$

** $p \leq 0,01$

*** $p \leq 0,001$

Liste des figures

- Fig 1 : Variations temporelles des concentrations de Mn total au jardin botanique et à l'aqueduc de Montréal entre le 27 mars et le 16 novembre 1994.....62
- Fig 2 : Variations temporelles des concentrations de Mn respirable au jardin botanique et à l'aqueduc de Montréal entre le 27 mars et le 16 novembre 1994.....63

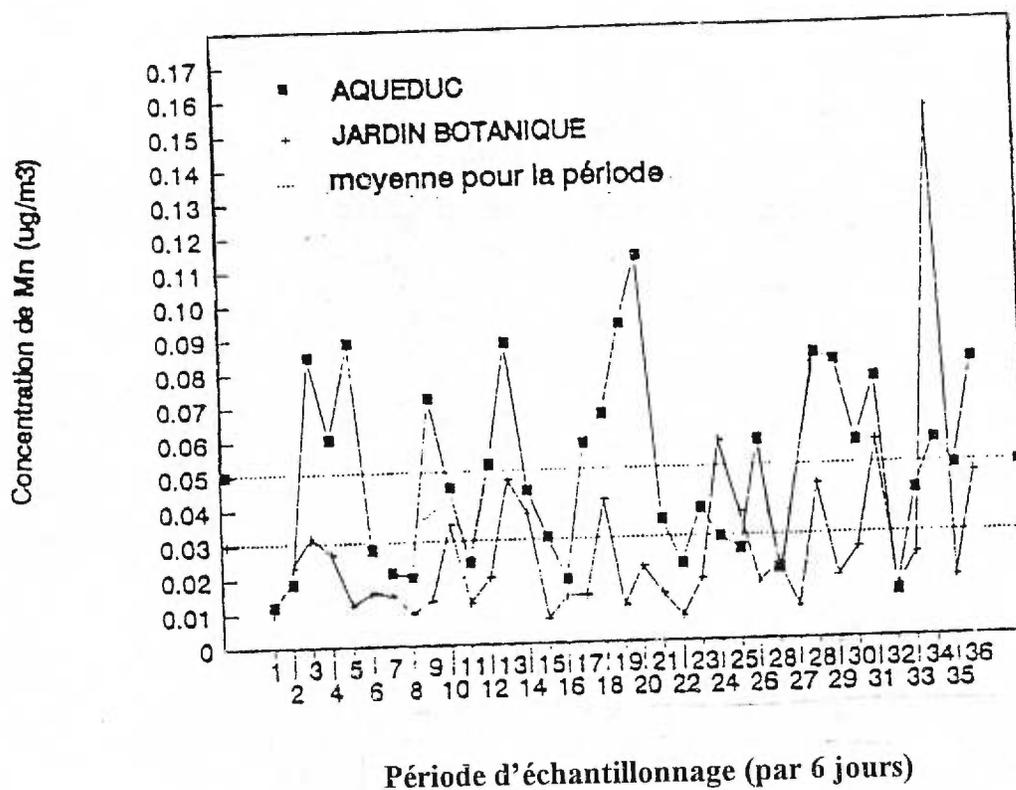


Fig. 1. Variations temporelles des concentrations de Mn total au jardin botanique et à l'aqueduc de Montréal entre le 27 mars et le 16 novembre 1994

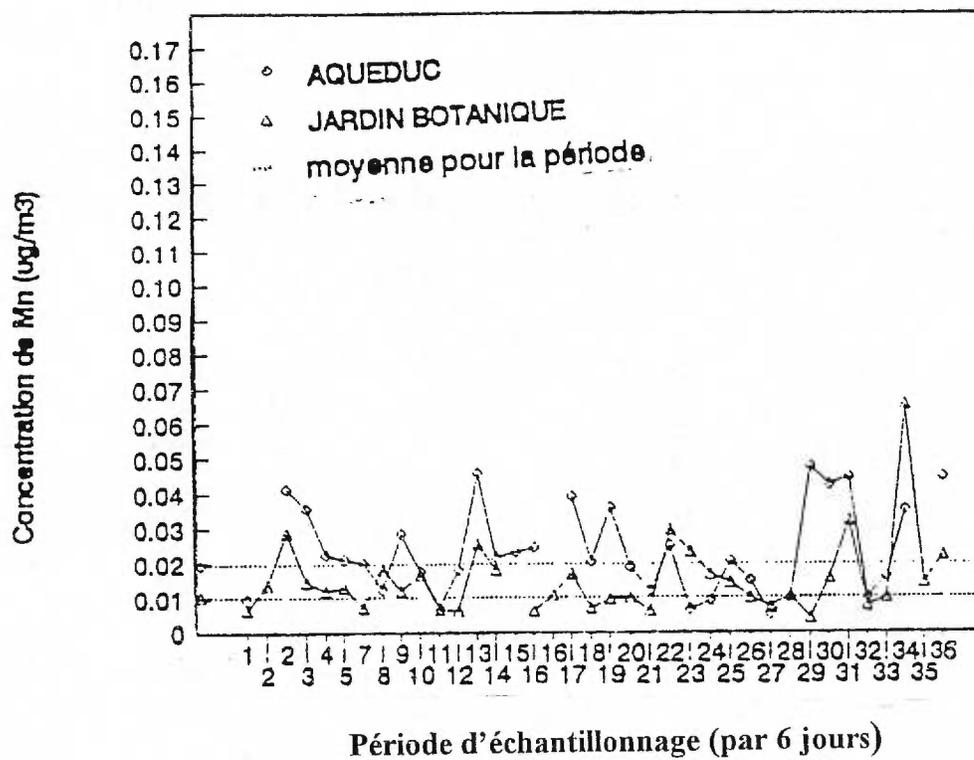


Fig. 2. Variations temporelles des concentrations de Mn respirable au jardin botanique et à l'aqueduc de Montréal entre le 27 mars et le 16 novembre 1994

CHAPITRE III

DISCUSSION

La présente étude fait partie d'un vaste programme de recherche amorcé en 1990 afin de traiter de la problématique du MMT ainsi que des impacts de son utilisation dans l'essence des véhicules automobiles au Canada sur l'environnement et sur la santé publique.

Les résultats ont permis de constater que l'introduction du MMT dans l'essence a généré une des principales sources de pollution d'air par le Mn surtout dans les environnements urbains (Loranger et al., 1994; CUM, 1993). Une corrélation entre l'augmentation des concentrations de Mn dans divers indicateurs biotiques et abiotiques et la densité de la circulation locale d'automobiles a donc pu être établie (Loranger et Zayed, 1992; 1994). Cette association a été confirmée par notre étude. D'autres études ont montré que les concentrations de Mn total dans l'air se distinguent tant à l'échelle locale (<20 km) entre les zones à faibles et fortes densités de trafic (Loranger et Zayed, 1992) qu'à l'échelle régionale (<200 km) entre les zones urbaines et rurales (Loranger et al., 1994 b). Ces différences ont été confirmées par des mesures de Mn réalisées dans le sol, dans les plantes et dans la neige à l'échelle locale (en fonction de la localisation des stations d'échantillonnage) (Brault et al. 1994 ; Loranger et al. 1996) et dans une espèce animale (pigeons) à l'échelle régionale (Loranger et al. 1994). Il appert ainsi que les niveaux élevés de Mn dans les composantes abiotiques et biotiques en milieu urbain (régionale) et à proximité des zones à fortes densités de trafic (locale) pourraient être associées à une contamination de source mobile (Loranger, 1994).

Les dates de nos prélèvements d'air ont coïncidé avec ceux de la Communauté urbaine de Montréal qui utilise des appareils de type (Hi-Vol) pour

l'échantillonnage des matières particulaires. Au poste de l'aqueduc (C⁺), l'échantillonneur est situé sur un bâtiment de 13 mètres de hauteur à environ 250 mètres de l'autoroute 15. La concentration moyenne de Mn total pour la période considérée (mars à novembre) a été établie à 0,03 µg/m³. Cette valeur est identique à la moyenne obtenue à la station C⁻. Il est donc possible que cette valeur corresponde à la concentration relative au bruit de fond.

D'une manière générale, nos résultats demeurent en dessous des concentrations de référence établies par l'USEPA (1990 a; 1993) pour le Mn total (0,4 µg/m³) et pour le Mn respirable (0,05 µg/m³).

Sur le plan méthodologique, il appert que l'utilisation des pompes Gilair pour les prélèvements d'air afin de caractériser et d'évaluer la contamination environnementale paraisse suffisante. Grâce à sa maniabilité, la pompe portative a permis de recueillir une quantité détectable. Quant à l'activation neutronique, elle est la technique la plus fiable pour l'analyse des échantillons mesurés dans l'air en raison de sa spécificité et sa sensibilité élevées pour la détection du Mn.

Il est reconnu que le dépôt des particules émises par les véhicules automobiles, en bordure des voies rapides se produit à moins de 50 mètres et décroît en général rapidement à mesure qu'on s'éloigne de la route (Hewitt et Rashed, 1991; Moseholm et al., 1992). USEPA (1990a) a démontré que près de 90% des particules de Mn atmosphérique se déposent à moins de 10 m de la voie rapide. De plus, Loranger et al. (1995) ont indiqué que la contribution du Mn associée à la combustion du MMT à proximité des voies rapides par rapport au

bruit de fond serait inférieure à 10% à plus de 250 mètres d'une autoroute. Ceci est particulièrement tributaire de la forme, de la taille et de la densité des particules.

Pour évaluer l'exposition par inhalation au Mn, une étude de Sierra et al., (1995) a été réalisée sur deux groupes de travailleurs (35 mécaniciens d'automobile et 30 cols bleus de l'Université de Montréal) en utilisant un échantillonnage personnalisé pendant 5 jours de travail consécutifs et 2 jours en dehors du milieu de travail. Les résultats montrent que les mécaniciens en milieu de travail sont exposés à des concentrations de Mn variant de 0,01 à 6,67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec une moyenne de 0,45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ tandis que les cols bleus sont exposés à des concentrations qui varient de 0,01 à 1,86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec une moyenne de 0,04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Les mécaniciens sont donc 10 fois plus exposés que les cols bleus. L'exposition environnementale de ces derniers (0,012 - 0,008 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) est similaire aux résultats obtenus dans la présente étude.

À partir de la présente étude, Loranger et Zayed (1997) ont montré que les doses moyennes d'exposition par inhalation varient de 0,007 et 0,005 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{jour}$ pour le Mn respirable à C^+ et à C^- respectivement et de 0,015 à 0,008 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{jour}$ à C^+ et à C^- respectivement pour le Mn total. Ces valeurs sont 8 à 15 fois plus faibles que la dose référence proposée pour le Mn total par USEPA (en se basant sur la concentration de référence) et 2 à 3 fois plus faibles pour la fraction respirable (USEPA, 1990 ;1993). Une étude réalisée par les mêmes auteurs (Loranger et Zayed, 1995) sur un groupe de travailleurs (Cols bleus) à la maison et au milieu de travail dans la région de Montréal montrent que les doses moyennes d'exposition par inhalation sont respectivement de 0,001 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{jour}$ et 0,004 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{jour}$ respectivement pour une dose d'exposition moyenne de 0,005 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{jour}$. Cette

dernière valeur est proche de la dose calculée à C^- (0,008 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{jour}$) et approximativement 3 fois plus faible que la dose d'exposition à C^+ (0,015 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{jour}$). On peut donc affirmer que l'utilisation du MMT contribue à accroître le niveau de la contamination atmosphérique ainsi que la dose d'exposition.

RÉFÉRENCES:

- Abbott, P.J. (1987). Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) in petrol: the Toxicological Issues. Sci Total. Environ. 67: 247-255
- ACGIH (1988). Threshold limit values for chemical substances and physical agents. Biological exposure indices for 1988-1989. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, O H.
- ACGIH (1996). Threshold limit values for chemical substances and physical exposure indices for 1996. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, O H.
- Anderson, D. (1973). Emission factors for trace substances, EPA - 450/2 - 73- 001.
- Ardeleanu, A. (1996). Taux d'émission et caractéristiques physico-chimiques des particules contenant du manganèse provenant de la combustion de l'essence avec du méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT). Mémoire présenté à la faculté des études supérieures en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M. Sc.) en hygiène du travail et de l'environnement. 81 pages.

Autissier, R., Dumas, P., Brosseau, J. & Loireau, A. (1977). Action du manganèse méthylcyclopentadiényle tricarbonyle (MMT) sur les mitochondries. I. Effets du MMT, in vitro, sur la phosphorylation oxydative des mitochondries hépatiques de rats. Toxicology. 7-115.

Barbeau, A. (1984). Manganese and extrapyramidal disorders. Neurotoxicology. 5 : 13- 36.

Bertinchamps, A. J., Miller, S. T., & Cotzias, G. C. (1966). Interdependence of routes excreting manganese. Am. J. Physiol. 211: 217-224.

Bowen H. J. M. (1979). Environmental chemistry of the elements. Academic Press, New-York.

Brault, N. (1995). Évaluation de l'intérêt de l'avoine (Avena nova) et du haricot (Phaseolus vulgaris) comme bioindicateurs de la contamination spatiale au manganèse de source méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT) en milieu urbain. Mémoire présenté à la faculté des études supérieures de l'Université de Montréal en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M. Sc.) en hygiène du travail et de l'environnement. 37 pages.

Brault, N., Loranger, S., Courchesne, F., Kennedy, G. & Zayed, J. (1994). Bioaccumulation of manganese in plants: Influence of MMT as gasoline additive. Sci Total Environ. 154 :77-84.

- Britton, A. A. & Cotzias, G. C. (1966). Dependence of manganese turnover on intake. *Am. J. Physiol.*, 211: 203-206.
- Burnett, W. T., Jr. Bigelow, R. R., Kimball, A. W., & Sheppard, C. W. (1952). Radiomanganese studies on the mouse, rat and pancreatic fistula dog. *Am. J. Physiol.*, 168: 620-625.
- Calabrese, E. J. (1981). *Nutrition and Environmental Health. Vol: II. Minerals and Macronutrients.* John Wiley & Sons, New York.
- Canadian Petroleum Products Institute. (1993). *Composition of canadian summer and winter gasoline (sulfur, manganese, T (90))* (1992) Alberta Research Council for CPPI. 10p.
- Cikrt, M. (1972). Biliary excretion of ^{203}Hg ^{64}Cu ^{52}Mn and ^{210}Pb in the rat. *Br. J. Ind. Med.* 29: 74-80.
- Cikrt, M. (1973). Enterohepatic circulation of ^{64}Cu ^{52}Mn and ^{203}Hg in rats. *Arch. Toxicol.*, 31: 51-59.
- Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec (CSST). (1988). Répertoire toxicologique. Méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle, 4 pages.

- Communauté urbaine de Montréal. (1992). Rapport annuel de qualité de l'air. Service de l'environnement. Assainissement de l'air et de l'eau. Montréal, Québec.
- Communauté urbaine de Montréal. (1993). Rapport annuel de qualité de l'air. Sommaire des résultats-1992. Service de l'environnement. Assainissement de l'air et de l'eau. pp 61.
- Cooper, W.C.(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.
- Cotton, F.A. & Wilkinson, G (Eds.). (1972). Advanced inorganic chemistry: A comprehensive text. 3rd ed. Interscience publ., New-York. pp.845-855.
- Coulston, F. & Griffin, T. (1977). Inhalation toxicology of airborne particulate manganese in Rhesus Monkeys. Report to U. S. Environmental protection agency, Office of research and development research triangle park, NC, by Albany medical college, institute of comparative and human toxicology, holloman air force base, NM. EPA-600/1. 77-026. NTIS No. PB-268643.
- Dams, R., Robbins, J. A., Rahm, K. A., & Winchester, J. W. (1970). Non-destructive neutron activation analysis of air pollution particulates. Analyt. Chem. 42: 861-867.

Davis, D.W., Hsiako, K., Ingels, R. & Shikiya J. (1988). Origins of manganese in air particulates in California. J. Air. Pollut. Control Ass. 38, 1152-1157.

Davis, D., Wolf, T. L., Greger, J. L. (1992). Varying levels of manganese and iron affect absorption and gut endogenous losses of manganese by rats, Am. J. Clin. Nutr. 122: 1300-1308.

Donaldson, J., Granmer, J. M., Graham, D. G.(eds) (1984). Neurotoxicology. Intox. Press, inc., little rock:

Donaldson, J. (1988). Manganese and human health, In : national Research Council of Canada (ed) : Manganese in the Canadian environment, Ottawa, Canada, p. 93-111.

DHEW, U.S. (1962). Motor vehicles. Air pollution and health division air pollution, Department of Health, Education and Welfare.

Elstad, D. (1939). [Observations concernant la pneumonie manganique]. In: Proceedings of the VIII international congress of accident medicine and occupational diseases, Frankfurt., 26-30 september, 1938, Vol. 2, Leipzig, Georg Thieme Verlag, pp. 1014-1022.

Emara, A. M., El-Ghawabi, S. H., Madkour, O.I., El-Samra, G. H. (1971). Chronic manganese poisoning in the dry battery industry. Br. J. Ind. Med. 28:78-82.

Energie, Mines et ressources. (1985). Canada. Manganèse. Un produit minéral importé.

Environnement Canada (1987). National inventory of sources and emissions of manganese. 1984. EPS 5/ MM /1, conservation and protection, environmental analysis branch, Ottawa, Ontario.

Ethyl Corporation (1990). The case for an environmentally beneficial fuel additive. Corporation Corporate Communications, p. 17.

Fevrier, P. A. (1994). Etude des indicateurs biologiques dans l'exposition des travailleurs au manganèse de source MMT (méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle). Mémoire présenté à la faculté des études supérieures en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M. Sc.) en hygiène du travail et de l'environnement. 76 pages.

Forget, E. (1992). Évaluation de la contamination au manganèse de source méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT) à l'aide de l'épinette bleue (Picea Pungens). Mémoire présenté à la faculté des études supérieures en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M. Sc.) en hygiène du travail et de l'environnement.

Forget, E., Courchesne, F., Kennedy, G. & Zayed, J. (1994). Response of blue spruce (Picea pungens) to manganese pollution from MMT. Water Air and Soil Pollut. 73: 319-324.

- Foy, C. D. & Campbell, T. A. (1984). Differential tolerances of amaranthus strains to high levels of aluminium and manganese in acid soils. J. Plant. Nutr. 7:1365-1388.
- Foy, C. D., Chaney, R. L., & White, M. C. (1978). The physiology of metal toxicity in plants. Ann. Rev. Plant. Physiol. 29: 511-566.
- Greenberg, D. M., Copp, D. H., & Cuthbertson, E. M. (1943). Studies in mineral metabolism with the aid of artificial radioactive isotopes. VII. The distribution and excretion, particularly by way of the bile of iron, cobalt and manganese. J. Biol. Chem. 147: 749-756.
- Guyton, A. C. (1989). Anatomie et physiologie du système nerveux, Décarie Editeur Inc., 423pages.
- Hammerle, R. H., Korniski, T. J., Wier, J. E., Chladed, E., Gierczak, C. H., Chase, R. E. & Hurley, R. G. (1992). Effect of miliage accumulation on particulate emissions from vehicules using gasoline with methylcyclopentadienyl maganese tricarbonyl, Society of Automotive Engineers (S A E). Technical paper serie 920731, Publications Division, Warrendale.
- Hanlon, D. P., Gale, T. F., & Ferm, V. H. (1975). Permeability of the syrian hamster placenta to manganous ions during early embryogenesis. J. Reprod. Fertil. 44: 109-112.

Hendershot, W. H. & Duquette, M. (1986). A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. Soil. Sci. Soc. Am. J. 50: 605-608.

Hewitt, C.N. & Rashed, M. B. (1991). The deposition of selected pollutants adjacent to a major rural. Highway, Atmosph. Environ. 25A : 979-983.

Hinderer, R.K. (1979). Toxicity studies of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT). Am Ind Hyg Assoc. J. 40 : 164-167.

Hutton, M. & Goodman, G. T. (1980). Metal contamination of feral pigeons (columba livia) from the London area. Part I tissue accumulation of lead cadmium and zinc. Environ. Poll. Ser A. 22 : 207-217.

Iman, Z. & Chandra, S. V. (1975). Histochemical alterations in rabbit testis produced by manganese chloride. Toxicol. Appl. Pharmacol. 32: 534-544.

International Commission on Radiological Protection. (1975). Report of the task group on reference man, Oxford, Pergamon Press. pp. 362 : 393-394.

Iregren, A. (1990). Psychological test performance in foundry workers exposed to low levels of manganese. Neurotoxicol. and Teratol. 12: 673-675.

- Joselow, M.M., Tobias E., Koehle R., Coleman S., Bogden, J & Gause, D. (1987). Manganese pollution in the city environment and its relationship to traffic density. Am. J. Public Health. 68 : 557-560.
- Kagamimori, S., Makino, T., Hiramaru, Y., Kawano, S., Kato, T., Nogawa, K., Kobayashi, E., Sakamoto, M., Fukushima, M., Ishizaki, A., Kanagawa, K., & Azami, S. (1973). [Études épidémiologiques sur les troubles de l'appareil respiratoire provoqués par la pollution atmosphérique par le manganèse (Rapport 2). Amélioration de la fonction respiratoire après installation de dépoussiéreurs]. J. Public. Health. 20 (8): 413-421.
- Kawamura, R., Ikuta, H., Fukuzumi, S., Yamada, R., & Tsubaki, S. (1941). Intoxication by manganese in well water. Kitasato Arch. Exp. Med., 18:145-169.
- Keane, J R. & Fisher, E. M. R. (1968). Analysis of trace elements in airborne particulates by neutron activation and X ray spectrometry. Atmosph. Environ. 2: 603-614.
- Kieffer, F. (1991). Metals as essential trace elements for plants, animals, and humans. In: *Metals and their compounds in the environment*. Ernest Merian Editor. pp. 481-489.
- Klaassen, C. D. (1974). Biliary excretion of manganese in rats, in rabbits and dogs. Toxicol. Appl. Pharmacol. 29: 458-467.

- Lane, J.C. (1981). Gasoline and other motor fuels, and Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology, 3^e édition, vol II. John Wiley, New-York.
- Lauwerys, R. R., Roels, H., Genet, P., Toussaint, G., Bouckaert, A. & Decooman, S. (1985). Fertility of male workers exposed to mercury vapour or to manganese dust: A questionnaire study. Am. J. Ind. Med. 7: 171-176.
- Lee Jr, R. E., Goranson, S. S., Enrione, R. E. & Morgan, G. B. (1972). NASN cascade impactor network. Part II: Size distribution of trace metal components. Environ. Sci. Technol. 6: 1025- 1030.
- Liccione, J. J. & Manies, M. D. (1989). Manganese mediated increase in the rat brain mitochondrial cytochrome p-450 and drug metabolism activity: susceptibility of the striatum. J. Pharm. Experi. Therap. Vol. (1) 248: 222-228.
- Lloyd Davies, T. A. (1946). Manganese-pneumonitis. Br. J. Ind. Med. 3: 111-135.
- Loranger, S. & Zayed, J. (1992). Stochastic approach to evaluate the contamination by manganese from mobile source. PM₁₀ standards and nontraditional particulate source control. Air. Waste Manag. Assoc. Vol. (2) 924-934 Pittsburgh.
- Loranger, S. & Zayed, J. (1994). Manganese and lead concentration in ambient air and emission rates from unleaded gasoline between 1981 and 1992 in Canada: A Comparative study. Atmosph. Environ. 28 : 1645-1651.

- Loranger, S. (1994). Évaluation de la contamination et de l'exposition environnementale au manganèse provenant de la combustion du méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT) dans l'essence sans plomb. Thèse présentée à la faculté des études supérieures en vue de l'obtention du grade de philosophale doctor (Ph.D.) en santé communautaire.
- Loranger, S., Zayed, J. & Forget, E. (1994 a). Manganese contamination in Montreal in relation with traffic density, Water Air and Soil Pollut. 74: 385-396.
- Loranger, S., Demers, G., Kennedy, G., Forget, E. & Zayed, J. (1994 b). The pigeon (Columba livia) as a monitor for manganese contamination from mobile source in rural and urban environment, Arch. Environ. Contamin. Toxicol. 27, 3 : 311-317.
- 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. (1995). Contribution of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) to atmospheric Mn concentration near expressway: Dispersion Modeling Estimation. Atmosph. Environ. 29: 591-599.

Loranger, S. Tétrault, M., Kennedy, G., & Zayed, J. (1996). Manganese and other trace elements in urban snow near an Expressway. *Environnemental pollution* vol.2 pp. 203 - 211.

Loranger, S. & Zayed, J. (1997). Environmental contamination and human exposure to airborne total and respirable manganese in Montreal. *J. Air. & Waste. Manage. Assoc.* 47 : 983-989.

Lynam, D.R., Pfeifer, G.D., Fort, B.F. & Gelbcke, A.A. (1990). Environmental assessment of MMT fuel additive. *Sci total Environ* 93 : 107, 114

Mahoney, J. P. & Small, W. J. (1968). Studies on manganese. III. The biological half-life of radio manganese in man and factors which affect this half-life. *J. Clin. Invest.* 47: 643-653.

Mahoney, J. P., Sargent, K., Greland, M., & Small, W. (1969). Studies on manganese. I. Determination in serum by atomic absorption spectrophotometry. *Clin. Chem.* 15: 312-322.

Martin, L. (1992). Evaluation des fonctions sensori-motrices périphériques d'un groupe de travailleurs exposés au manganèse. Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en biologie.

Maynard, L. S. & Cotzias, G. C. (1955). The partition of manganese among organs an intracellular organelles of the rat. *J. Bio. Chem.* 214: 489- 495.

- McGinley, P.A., Morris, J.B., Clay, R. J. & al. (1987). Disposition and toxicity of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in rats. Toxicol. Lett. 36: 137-145.
- McInnes, G. (1982). Multi-element and sulfate in particulate surveys: Summary and analysis of five year's results (1976-1981), Warren Spring Laboratory Report L R 435 (R P).
- McKengue, J. A. & Wolynetz, M. S. (1980). Background levels of minor elements in some canadian soils. Geoderma 24: 299- 307.
- McLeod, B. E., & Robinson, M. F. (1972a). Dietary intake of manganese by New Zealand infants during the first six months of life. Br. J. Nutr. 27: 229-232.
- McLeod, B. E., & Robinson, M. F. (1972b). Metabolic balance of manganese in young women. Br. J. Nutr. 27: 221-227.
- Mella, J. (1924). The experimental production of basal ganglion symptomatology in *Macacus rhesus*. Arch. Neurol. Psychiatr. 11: 405-417.
- Mena, I., Marin, O., Fuenzalida, S. & Tzias, G. C. (1967). Chronic manganese poisoning. Clinical picture and manganese turnover. Neurology. 17: 128-136.

- Mena, I., Horiuchi, K., Burke, K., & Cotzias, G. C. (1969). Chronic manganese poisoning. Individual susceptibility and absorption of iron. Neurology. 19: 1000-1006.
- Mitchell, R. L. (1971). Trace elements in soils, Aberdeen, Macaulay Institute for Soil Research. pp. 8-20. (Tech. Bull. No 20).
- Moore, W., Hysell, D., Miller, R., Malanchuk, M., Hinners, R., Yang, Y. & Stara, J. F. (1975). Exposure of laboratory animals to atmospheric manganese from automotive emissions. Environ. Res. 9: 274-284.
- Moseholm, L., Larsen, E. H., Andersen, B. & Nielsen, M. M. (1992). Atmospheric deposition of trace elements around point sources and human health risk assessment. I: Impact zones near a source of lead emissions. Sci. Total Environ. 126: 243-262.
- Mouri, T. (1973). (Etude expérimentale de l'inhalation de poussière de manganèse). Shikoku Acta Med. 29 (2): 118-129.
- NAS/NRC. (1973). Manganese, Washington, Dc, National Academy of Sciences, National Research Council pp.1-191.
- Neff, N. H., Barret, R. E., & Costa, E. (1969). Selective depletion of caudate nucleus dopamine and serotonin during chronic manganese dioxide administration to squirrel monkeys. Experientia (Basel), 25: 1140-1141.

Normandin, L. (1994) Le pissenlit (*Taraxacum officinale*) utilisé comme bioindicateur de la contamination au manganèse de source méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT). Mémoire présenté à la faculté des études supérieures en vue de l'obtention de la maîtrise en hygiène du milieu et de l'environnement.

Occupational Safety and Health Administration. (1981). OSHA Safety and Health Standards (29 CFR 1910). U. S. Department of Labor, OSHA 2206 Section 1910 1000. p. 634, Rv June.

Ontario Ministry of Environment. (1985). Air quality monitoring report. ARB - 104 -85 - AQM.

Organisation mondiale de la santé. (1973). Les oligo-éléments en nutrition humaine, Rapport d'un comité d'experts de l'OMS. Série de rapports techniques, No. 532, Genève, OMS. 71 pages.

Organisation mondiale de la santé. (1981). Le manganèse critères d'hygiène de l'environnement. 17, Genève. 123 pages.

Papavasiliou, P. S., Miller, S. T., & Cotzias. G. C. (1966). Role of liver in regulating distribution and excretion of manganese. Am. J. Physiol. 211: 211-216.

- Prahlad, K. S. & Chandra, S. V. (1988). Neurotoxic effects of manganese, in Bondy, S. C. and Prasad, K. N. (ed) *Metal Neurotoxicity*, CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 20-33.
- Rodier, J. (1955). Manganese poisoning in Moroccan mines. Br. J. Ind. Med. 12:21-35.
- Santé et Bien-être Social Canada. (1978). Méthylcyclopentadienyle manganèse tricarbonyle (MMT): Risques qu'il comporte pour la santé dans son emploi comme additif dans l'essence. Ministère de la Santé Nationale et du Bien-être Social, Ottawa.
- Santé et Bien être Social Canada. (1989). Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada. Sous-comité fédéral-provincial sur l'eau potable du comité consultatif fédéral-provincial de l'hygiène du milieu et du travail Ottawa, Ontario.
- Saric, M. (1983). Manganese alloys and compounds, in permeggiani L., (ed), *Encyclopedia occupational Health and Safety*, Vol. 2, International Labour Office, Geneva.
- Saric, M. (1986). Manganese. In: Friberg, L., Nordberg, G. F., Vouk, V. B. & Kessler, E. (eds). *Handbook on the toxicology of metals*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam. 704.

- Shiotsuka, R. N. (1984). Inhalation toxicity of manganese dioxide and a magnesium oxide-manganese dioxide mixture. Inhalation toxicology facility, Brookhaven National Laboratory. Upton, N. Y. BNL 35334.
- 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.
- Schiele, R. (1991). Manganese. In: Metals and their compounds in the environment: occurrence, Analyses and biological relevance. Ernest-Merian, Editor .pp.1035-1043.
- Schroeder, H. A., Balassa, D. D. & Tipton, I. H. (1966). Essential trace elements in man; Manganese, a study in homeostasis, J. Chronic Diseases. 19: 545-571.
- Société Royale du Canada. (1986). Le plomb dans l'environnement au Canada. Commissions d'études du plomb dans l'environnement, Ottawa.
- Stokes, P.M, Campbell, P.G.C., Schroeder, W.H., trick, c., France, R.L., Puckett, K.J., Lazerte, B., Speyer, M., Hanna, J.E. & Donalson, J. (1988). Manganese in the Canadian Environment. NRCC 26193, National Research Council Canada, Ottawa, Ontario.

- Tanaka, S. (1988). Manganese and its compounds, in Zenz C., (ed) Occupational medicine: Principles and practical applications. Year Book Medical Publishers, Chicaco, P. 583- 589.
- Ter Haar, G.L., Griffing, M.E., Brandt, M., oberding D.G. & Kapron, M. (1975). Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl as an antiknock: composition and fate of manganese exhaust products. J. Air. Pollut. Control. Assoc. 25: 858-860
- Thompson, R. J., Morgan, G. B., & Purdue, L. J. (1970). Analysis of selected elements in atmospheric particulate matter by atomic absorption Atmosph. Absorp. Newsl. 9: 53-57.
- Thompson, A. B. R., Olatunbosyn, D. & Valberg, L. S. (1971). Interrelation of intestinal transport system for manganese and iron. J. Lab. Clin. Med. 78 (4): 642-655.
- Tipton, I. H., Stewart, P. L., & Dickson, J. (1969). Patterns of elemental excretion in long term balance studies. Health Phys. 16: 455-462.
- Touunkara, D. D. R. (1996). Bioaccumulation du manganèse chez le pigeon biset résultant de l'exposition par inhalation à des particules de tétraoxyde de manganèse (Mn₃O₄). Mémoire présenté à la faculté des études supérieures en vue de l'obtention de la maîtrise en hygiène du milieu et de l'environnement.

- Turekian, N. K. (1969). The oceans, streams and atmosphere. In: Wedephol, K. H., red. hanbook of geochemistry, Vol. 1, New york, Spriger - Verlag. pp. 297- 323.
- U. S. Department of health & human services. (1992). Manganese. Public Health Service, Avency for Toxic Substances and Disease Registry.
- U. S. Environment Protection Agency. (1984). Health assessment document for manganese Final Report, E P A 600/8-83-013-F, Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, O H.
- U. S. Environmental Protection Agency. (1985). Health, locating and estimating air emission from sources of manganese. EPA-450 14-84- 007 h, sept.1985.
- U. S. Environmental Protection Agency. (1990a). Comments on the use of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in unleaded gasoline, Office of Research and Development, Washington, D.C. U.S.A. pp.1-56.
- U. S. Environmental Protection Agency. (1990b). Manganese tricarbonyl methylcyclopentadienyl in extremely hasardous substances, superfund chemical profiles 2, Noyes Data Corporation USA.

- U. S. Environmental Protection Agency. (1993). IRIS Chemical Information Database, by Lawrence H. Keith, Editor. Radian Corporation Austin, Texas.
- Vander, A. J., Sherman, J. H. & D. S. Luciano. (1989). Physiologie humaine. Deuxième édition, Mc Graw - Hill, éditeurs, p. 717.
- Waldron, H.A. (1980). Metals in the environment. London: Academic Press, p.p 214-215
- Wedepohl, K. H. (1980). Potential sources for manganese oxide precipitates in the oceans. In: IM Varentsov, G. Grasselly (eds). Geology and geochemistry of manganese. Hungarian Academy of Science, Budapest. 13-22.
- Wennberg, A., Iregren, A., Struwe, G., Cizinsky, G., Hagman, M., & Johansson, L. (1991). Manganese exposure in steel smelttries. A health hazard to the nervous system. Scandinavian. J. Work. Environ Health. 17 : 255-262.
- Wetzel R. G. (1975). Limnology. W. B. Saunders Company, Toronto
- Widdowson, E. M., Chan, H., Harrison, G. E. & Milner, R. G. D. (1972). Accumulation of Cu, Zn, Mn, Cr and Co in the human liver before birth. Biol. Neonate 20 (5-6): 360-367.

Wilgus, H. S. & Patton, A. R. (1939). Factors affecting manganese utilization in the chicken. Am. J. Clin. Nutr. 18: 35-45.

Zayed, J., Campanella, G., Panisset, J. C., Deric, S., Roy, M., & Masson, H. (1990). Facteurs environnementaux dans l'étiologie de la maladie de Parkinson. Can. J. Neurol. Sci. 17: 286-291.