

Université de Montréal

**Relation entre la concentration de manganèse dans l'air du
métro de Montréal (Canada) et la densité du trafic automobile**

Par

Nacéra Boudia

Département de santé environnementale et santé au travail
Faculté de médecine

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

Fevrier 2005

©Nacéra Boudia, 2005

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé

Relation entre la concentration de manganèse dans l'air du métro
de Montréal (Canada) et la densité du trafic automobile

Présenté par

Nacéra Boudia

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Dr Robert Tardif	Président-rapporteur
Dr Joseph Zayed	Directeur de recherche
Dr Kannan Krishnan	Membre du jury

Mémoire accepté le :

24 mai 2005



Sommaire

Depuis plus de deux décennies, le MMT (méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle) est utilisé comme additif dans l'essence sans plomb au Canada. La combustion du MMT entraîne l'émission de particules de manganèse (Mn), sous différentes formes chimiques. Il est de plus en plus admis qu'une des principales sources de contamination et d'exposition au manganèse inorganique en milieu urbain serait associée à la combustion du MMT. Plusieurs études ont déjà mis en évidence une relation entre les concentrations de Mn et la densité de trafic automobile, suggérant que l'émission de Mn de source MMT y joue un rôle significatif. La neurotoxicité reconnue du manganèse à des niveaux élevés d'exposition a suscité quelques préoccupations quant à l'utilisation du MMT.

Le but de cette recherche était donc d'évaluer la concentration de Mn dans l'air du métro de Montréal, afin d'estimer la possibilité de contamination par le Mn et d'identifier l'origine de ce Mn. Pour ce faire, la recherche a été réalisée avec la collaboration de la société de transport de Montréal. Trois stations ont été choisies en fonction de leur localisation par rapport à un trafic environnant plus au moins dense. La station Jean Drapeau par son emplacement sur une île (Ste-Hélène), représente un site relativement loin de l'influence du trafic automobile. La station Snowdon, quant à elle, est située à l'intérieur d'un périmètre caractérisé par un trafic urbain. Enfin, la station Namur est localisée près d'axes autoroutiers importants.

Le Mn respirable (MnR<5µm) et le Mn total (MnT) ont été simultanément échantillonnées dans chacune des stations pendant deux semaines (22 et 29 septembre 2003). Deux pompes Gilair munies de filtres de téflon, ont été utilisées à chacune des stations au niveau du quai d'embarquement. Les filtres récupérés ont été analysés par activation neutronique.

Pour la station Jean Drapeau, les concentrations obtenues étaient relativement faibles avec des moyennes de 0,019 µg/m³ à 0,032 µg/m³ respectivement pour le MnR et le MnT.

Quant aux deux autres stations, les concentrations moyennes (MnR) variaient de 0,083 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à 0,171 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dépassant la concentration de référence de l'US EPA de 0,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le MnR. Les concentrations moyennes obtenues dans les stations vont exactement dans le sens de la densité de trafic : Namur>Snowdon>Jean Drapeau.

De plus le manganèse se retrouve majoritairement dans la fraction respirable puisque le MnR représente environ 72% du MnT. Quant à la caractérisation de la structure chimique et cristallographique des particules de Mn, elle n'a pas été déterminée. L'étude statistique réalisée dans le but de déterminer le rôle des sources internes du métro à ces niveaux élevés de Mn, a montré une contribution presque nulle de ces sources.

Les résultats de cette recherche démontrent qu'il existe une relation entre la densité du trafic et la concentration de Mn dans le métro et laisse supposer que ce Mn est d'origine MMT et vient de l'extérieur du métro par le système d'aération.

Mots clés : Manganèse, Métro, Densité de trafic, Particules respirables, Source MMT.

TABLE DES MATIERES

Page titre.....	I
Identification du jury.....	II
Sommaire.....	III
Table des matières.....	V
Liste des tableaux.....	VIII
Liste des figures.....	X
Liste des sigles et abréviations.....	XI
Remerciements.....	XII
Dédicace.....	XIII
CHAPITRE 1.....	1
Introduction	1
1 Généralités sur le Mn	2
1.1 Propriétés physico-chimiques	2
1.2 Usage et devenir environnemental	4
1.2.1 Production et usage	4
1.2.2 Sources et devenir environnemental	6
2 Exposition par l'air	8
2.1 Concentrations ambiantes	8
2.2 Problématique du MMT	8
2.3 Concentration de Mn dans le métro	11

3 Exposition par d'autres média	13
3.1 Concentration dans les aliments	13
3.2 Concentration dans l'eau	14
3.3 Concentration dans le sol	16
4 Toxicocinétique	16
4.1 Absorption	16
4.1.1 La voie orale	17
4.1.2 La voie respiratoire	17
4.1.3 La voie olfactive	18
4.2 Distribution	19
4.3 Métabolisme	19
4.4 Élimination	21
5 Estimation de la toxicité	22
5.1 Dose – réponse pour effet non cancérigène	22
5.1.1 La détermination de la dose de référence par voie orale (RfD)	22
5.1.2 La détermination de la concentration de référence par inhalation(RfC)..	
.....	23
6 Effets sur la santé	24
6.1 Toxicité pulmonaire	25
6.2 Neurotoxicité	26
6.3 Effets sur la reproductivité	28
7 - Méthode d'analyse du Mn	28
7.1 L'activation neutronique	28
7.2 La spectroscopie d'absorption atomique	29
8 - Objectif de l'étude	29

CHAPITRE 2	31
Manganese concentrations in the air of the Montreal (Canada) subway in relation to surface automobile traffic density.....	32
Abstract	33
Introduction.....	34
Materials and methods	37
Results.....	40
Discussion	41
Références	44
Tables	48
Figure	53
CHAPITRE 3	54
Discussion générale	55
Conclusion générale.....	60
Bibliographie	62
Annexe	74
Tableaux	75
Figure.....	83

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1

Tableau 1: Les propriétés physico-chimiques du manganèse.....	3
Tableau 2: Les niveaux de manganèse dans l'air de certains emplacements urbains canadiens comme déterminés par une surveillance d'exposition personnelle.....	12
Tableau 3: Concentration de manganèse dans certains aliments.....	15
Tableau 4: Niveaux normaux de manganèse dans les tissus humains et animaux.....	20

CHAPITRE 2

Tableau 1: Potential internal sources of manganese in the Montreal subway.....	48
Tableau 2: Respirable Mn (MnR) and total Mn (MnT) concentrations in three subway stations in Montreal	49
Tableau 3 : Ratios of respirable Mn to total Mn in three subway stations in Montreal	50
Tableau 4: Comparisons of respirable Mn (MnR) and total Mn (MnT) among three subway stations in Montreal	51
Tableau 5: Ratios of respirable Mn (MnR) and total Mn (MnT) concentrations to number of subway cars in three stations in Montreal	52

CHAPITRE 3

Tableau 1: Comparaison des concentrations de Mn du métro de Montréal avec les étude de Thibault et al., (2002) et de Zayed et al., (1999a).....	58
--	----

Annexe

Tableau 1: Chemical and physical properties of manganese compounds.....	75
---	----

Tableau 1: Chemical and physical properties of manganese compounds (continued)....	76
Tableau 1: Chemical and physical properties of manganese compounds (continued).....	77
Tableau 2: Summary of uses for selected manganese compounds.....	78
Tableau 3: Environmental releases (in pounds) for manganese in the united States, 1988 – 1998.....	79
Tableau 4: Environmental releases (in pounds) for manganese compounds in united states, 1988 – 1998.....	80
Tableau 5: Exposures to aerosols and Mn, London-1996.....	81
Tableau 6: Exposures to Mn in Tsp vs. mode of transportation for London office worker.....	82

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1

Figure 1: Structure de tunnel du métro de Montréal (sources internes).....83

CHAPITRE 2

Figure 1 : Manganese concentration in three underground subway stations in relation to nearby automobile traffic density.....53

LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS

ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CGSB	Canadian General Standards Board
CUM	Communauté Urbaine de Montréal
INRS	Institut National de Recherche Scientifique
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level.
NRC	National Research Council
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
Pb	Plomb
PM	Poids Moléculaire
ppm	Partie par million
RfD	Oral Reference Dose
RfC	Inhalation Reference Concentration
SNC	System Nerveux Central
TSP	Total Suspended Particulates
US EPA	United States Environmental Protection Agency

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dr Joseph Zayed qui a fait preuve de gentillesse et de patience, et tous les étudiants et personnel qui ont contribué de loin ou de près à la réussite de cette recherche.

Dédicace

Je dédie cette recherche à tous ceux qui travaillent pour le bien de
l'humanité

CHAPITRE 1

Introduction

1 Généralités sur le Mn

1.1 Propriétés physico-chimiques du Mn et de ses composés

Le manganèse (Mn) est le douzième élément le plus abondant de l'écorce terrestre (Environnement Canada, 1987) découvert par Johann Gahn (Suède) en 1774 (Rodier, 1955). A l'état élémentaire le Mn est un métal très dur, cassant de couleur gris-blanc teintée de rose. Très réactif, son numéro atomique est $Z=25$, sa masse atomique $M=54,9$ et elle a une structure cubique cristalline. Il constitue le métal de transition le plus commun après le fer et le titane. La poussière de Mn est inflammable. Il possède aussi des propriétés paramagnétiques qui le rendent visible lors des séquences d'imagerie à résonance (Saric et al., 1996). Le Mn s'oxyde rapidement en présence d'oxygène, et peut se présenter sous 11 degrés d'oxydation (de -3 à $+7$) (Abbott, 1987), dont les plus communs sont $(+2, +4$ et $+7)$ (US EPA, 1994), la forme $(+2)$ étant la plus stable (Barceloux, 1999). Les formes $(+2, +4)$ sont les plus communes dans les tissus vivants, le Mn constitue un oligo-élément essentiel pour l'humain.

Le Mn, omniprésent dans les différents compartiments environnementaux, n'est jamais à l'état libre mais sous forme de composés, dont les plus importants incluent les oxydes, les sulfures, les carbonates et les silicates (Keen et Leach, 1988). Le Mn et ses composés sont des substances chimiques actives, qui peuvent réagir avec d'autres matériaux ou catalyser d'autres réactions. Compte tenu du fait que la majorité des émissions atmosphériques de Mn est constituée d'oxyde de Mn, certains composés prennent beaucoup d'importance et méritent d'être connus comme le pyrolusite (MnO_2), l'hausmannite (Mn_3O_4) et le méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT). Les propriétés physico-chimiques du Mn sont résumées dans le tableau 1, pour les propriétés de certains de ces composés voir le tableau 1 en annexe.

Tableau 1 : Les propriétés physico-chimiques du manganèse

Propriété	Information
Registre des services d'abstracts chimiques (CAS) No	7439-96-5
Formule chimique	Mn
Numéro Atomique	25
Masse Atomique	54,94
Synonymes	Manganèse élémentaire; manganèse Collodial;Cutaval;Magnacat;Tronamang
NIOSH Registre des effets toxiques dus aux substances chimiques (RTECS) No	009275000
Banque de données des substances dangereuses (HSDB) No	00550
Point de d'ébullition	1,962 °C
Point de fusion	1,244 °C
Pression de vapeur (à 1,292°C)	1mmHg
Densité (à 20°C)	7,21 – 7,44 g/cm ³
Solubilité dans l'eau	Décomposition
Solubilité dans l'acide	Se dissout dans les acides minéraux dilués

D'après : External Review Draft-Manganese (US EPA, 2002)

1.2 Usage et devenir environnemental

1.2.1 Production et usage

Le Mn constitue le 4^e métal le plus utilisé au monde, et plus de 90% (OMS, 1981) de la production mondiale est utilisée dans la fabrication d'alliage en acier et dans l'industrie sidérurgique (Abott, 1987). Les composés de Mn sont produits à partir des réactions de différents éléments et composés avec les minerais de Mn ou de ferromanganèse. Les composés les plus communs incluent le chlorure de Mn, le sulfate de Mn, le dioxyde de Mn, le trioxyde de Mn et le permanganate de potassium (ATSDR, 2000). Le Mn forme aussi des alliages avec le fer, le bronze, l'argent et le chrome, alors que leurs utilisations varient (tableau 2 en annexe).

Aux États-Unis près de 80% du permanganate de potassium est utilisé dans le traitement de l'eau potable (US EPA, 1984). Le Mn entre également dans la fabrication des machines nécessitant une forte résistance à l'eau de mer et aussi dans un alliage à base de cuivre et/ou de nickel dans l'industrie électrique car il apporte résistance, dureté, solidité et trempabilité aux matériaux (Lauerman, 1998). Il entre dans la constitution des boîtes de conserve, des piles sèches, batteries et est utilisé comme oxydant dans l'industrie chimique. De nombreux composés de Mn tels le permanganate de potassium et le sulfate de Mn entrent dans la constitution d'engrais et des fertilisants, d'aliments au bétail, des produits pharmaceutiques, de siccatifs pour peintures, en soudure, dans la coloration des briques, du verre et de la céramique, d'agents de conservation du bois (OMS, 1981). Deux types de composés organiques de Mn dont l'importance en terme de production et d'utilisation ne cesse d'augmenter sont : les pesticides, tels le Maneb $((\text{CH}_2\text{NHCS}_2)_2\text{Mn})$, le Mancozebe $((\text{CH}_2\text{NHCS}_2)_2\text{Mn-Zn})$ et le méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT). Au Canada, près de 1380 tonnes de Maneb et de Mancozeb ont été vendues en 1985 (Ethyl Corporation, 1990). Ces pesticides ont une composition chimique très semblable et sont surtout utilisés comme fongicide pour combattre certaines maladies du gazon, de légumes et de fleurs. Quant au MMT, sa

production totale était estimée à plus de 3300 tonnes en 1977 (Cahill et al., 1980) et à près de 1800 tonnes en 1983 (Clay, 1989).

Les émissions atmosphériques mondiales de Mn de nature anthropique ont été estimées à environ 300 000 tonnes par année, tandis que les émissions de source naturelle ont été évaluées à environ 600 000 tonnes par année, (Salomon et Forstner, 1984).

Les émissions atmosphériques canadiennes de Mn ont été estimées à plus de 6500 tonnes en 1972 (Environnement Canada, 1976) dont plus de 99% provenait des industries métallurgiques. En 1984, ces émissions n'étaient plus que de 1225 tonnes. La réduction des émissions d'origine industrielle semblerait être attribuable au contrôle des émissions suite à une réglementation plus sévère (US EPA, 1984). Quant aux autres sources d'émission, il faut retenir par ordre décroissant : les pesticides (2,3%), les combustibles de source fixe (1,6%), la fabrication de produits non-métalliques (0,7%) et l'incinération des déchets solides (0,4%). Les tendances générales des émissions devraient se maintenir autour de 80% pour les industries métallurgiques et entre 14 et 17% pour les émissions de Mn dues à la consommation d'essence (Environnement Canada, 1987). Les émissions annuelles de Mn de source MMT sont estimées à environ 200 tonnes pour l'ensemble du Canada, avec une valeur maximale évaluée à 518 tonnes. Cette estimation est basée sur la production d'essence de 1985 et sur une teneur en Mn de 18 mg/l d'essence établie par l'office des normes générales du Canada (Canadian General Standards Board, 1986). Une récente étude a pu établir un taux réaliste d'émission à 86 200 kg en 1999 alors que la valeur maximale a été estimée à 344 880 kg (Zayed et al., 2003).

1.2.2 Source et devenir environnemental

Le Mn est un élément très abondant dans la nature formant 1% de la croûte terrestre (ATSDR, 2000) et se retrouve naturellement dans l'environnement sous forme de minerais. Ses composés sont largement distribués dans le sol, les roches, les sédiments marins et océaniques (Keen et Leach, 1988), l'eau, les produits biologiques, l'érosion des sols contenant du Mn, les éruptions volcaniques (Spengler et al., 1992). Les réserves mondiales en Mn sont fortement concentrées en Afrique du sud, en Russie, en Australie, au Brésil et au Gabon (Calne et al., 1994). Les formes organiques de Mn de sources naturelles se retrouvent essentiellement fixées dans la biomasse animale et végétale à des concentrations très variables (< 0,1 – 930 ppm) ainsi que dans les fossiles combustibles tels le charbon (1- 100 ppm) et le pétrole brut (< 0,001 – 0,15 ppm) (Nachtman et al., 1986).

Le Mn peut être généré par les principales sources de pollution atmosphérique de l'environnement : les industries minières et métallurgiques, en particulier la fabrication des produits en alliage, les opérations de soudage et de coupes de métaux, les principaux rejets atmosphériques dont les fumées, les poussières et les aérosols qui sont répandus principalement sous forme d'oxydes de Mn. L'émission de Mn lors de la combustion du MMT est suspecté de contribuer aux concentrations de Mn atmosphérique (Hammerle et al., 1992). Les tableaux 3 et 4 en annexe résument les émissions de Mn dans l'atmosphère aux États-unis.

La taille des particules de Mn suspendues dans l'air, est un facteur déterminant concernant leur devenir dans l'atmosphère. Les particules émises par les industries se déposent généralement à proximité de la source en raison de leur taille plus grande. Les particules plus fines demeurent plus longtemps dans l'atmosphère (Stokes et al., 1988). Plusieurs études démontrent que les particules dont la taille est inférieure à 2,5 µm seraient associées principalement à des sources anthropiques, tandis que celles ayant une

taille supérieure correspondraient surtout à des sources naturelles (U.S. EPA, 1984). Les particules émises par les véhicules automobiles, en bordure des voies rapides, se concentrent à moins de 50 mètres et cette concentration décroît en générale rapidement à mesure qu'on s'éloigne de la route (Moseholm et al., 1992). Les particules de Mn provenant des véhicules automobiles se retrouveraient essentiellement au niveau de la fraction fine ($< 2,5 \mu\text{m}$) (Davis et al., 1988). Certaines estimations parlent d'une contribution au bruit de fond inférieure à 10 % à plus de 250 m de la route (Loranger et al., 1995). De plus, près de 90% de ces particules se déposeraient à moins de 10 m de la voie rapide (US EPA, 1990). Peu d'informations sont disponibles sur les réactions chimiques du Mn dans l'air. Mais on pense qu'il réagit avec le sulfure et le dioxyde de nitrogène. La demi-vie du Mn dans l'air est de quelques jours (ATSDR, 2000). Une fois dans l'atmosphère le Mn subit différentes transformations physico-chimiques reliées notamment à la formation d'acide sulfurique dans les précipitations (Barrie, 1980). L'élimination du Mn atmosphérique à travers les processus de déposition sèche et humide joue un rôle majeur dans la dynamique géochimique de cet élément. Les caractéristiques physico-chimiques des particules (taille, solubilité) déterminent en grande partie le type de déposition (Galloway et al., 1982). Les dépositions sèches se produisent lorsque les particules sont éliminées de l'atmosphère à partir de mécanismes tels la sédimentation, l'impaction, la force électrostatique ou d'autres phénomènes reliés aux déplacement des masses d'air. Les dépositions humides se produisent lors des précipitations (pluies, neiges) soit directement par les gouttes d'eau ou indirectement par impact, absorption ou adsorption des particules en suspension dans l'air pendant la chute des gouttes d'eau.

2 Exposition par l'air

2.1 Concentration ambiante

Les concentrations de Mn dans l'air dépendent d'un facteur important : la localisation environnementale de ses sources d'émission. Il y a quelques années l'US EPA (1990) a proposé une concentration moyenne annuelle (bruit de fond) de $0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans les zones urbaines, basée sur les données de 24 h des concentrations moyennes de 102 villes aux USA.

Par ailleurs les concentrations mesurées dans l'air varient considérablement entre les zones non habitées et habitées. Ainsi dans les zones arctiques, en montagnes ou au dessus des océans et des continents, les concentrations peuvent varier de $0,01 \cdot 10^{-3}$ à $0,015 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Celles mesurées en zones habitées peuvent s'étendre de $0,01$ à $0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en milieu rural (Stokes et al., 1988), alors que les concentrations dans les zones industrialisées à proximité des usines de ferromanganèse ou de fonderies, atteignent parfois plusieurs microgrammes par mètres cube (US EPA, 1984). Quant aux concentrations de Mn dans l'air en zone urbaine industrialisée, elles varient de $0,1$ à plus de $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Toutefois en milieu urbain non industrialisé, elles varient de $0,01$ à $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Ethyl Corporation, 1990 ; Loranger et Zayed, 1994).

2.2 Problématique du MMT

Au Canada le Mn a fait l'objet d'une polémique depuis 1976, alors que le MMT est un additif utilisé dans l'essence sans plomb. Ce composé a été mis au point par la firme américaine Ethyl Corporation au début des années 50 et commercialisé aux États-Unis en 1958. Il est utilisé dans le but d'augmenter l'indice d'octane (Frumkin et Solomon, 1997) et en raison de ses propriétés antidétonantes (Cooper, 1984 ; US EPA, 1984). Le Canada a été le premier pays à avoir approuvé le remplacement complet du Pb par le MMT (Garrison et al., 1995). D'autres pays commencent à l'utiliser comme l'Argentine, l'Australie, la Bulgarie, les États Unis, la France, la Russie, et la Nouvelle Zélande. En

avril 1997, le gouvernement canadien a adopté la loi C-29 qui bannissait les échanges commerciaux à base de MMT et de Mn, en raison du risque sur la santé. Mais en 1998, ce dernier supprima son interdiction et dédommagea Ethyl Corporation de 13 millions de dollars (Hileman, 1998). Au Canada le MMT contient 24,4 à 25,2 % de Mn, soit 18 μg de Mn des 72 μg de MMT peuvent être ajouté à un litre d'essence. Une récente étude a montré que 6,5 μg Mn/l et 26,5 μg MMT/l sont les concentrations trouvées dans l'essence avec MMT au Québec (Zayed et al., 1999b); aux USA la concentration est de 8,3 μg Mn/l d'essence sans Pb (Lynam et al., 1999). La quantité de MMT peut varier d'un lot d'essence à un autre. En général, les supercarburants ont un indice de MMT plus élevé que l'essence ordinaire (Environnement Canada, 2000). Il se vend annuellement environ 1 milliard de litres d'essence sur le territoire montréalais (Gagnon, 1998).

On estime que la combustion du MMT entraîne une formation d'oxydes de manganèse inorganiques. L'hausmanite (Mn_3O_4) constitue 99% du produit (Lynam et al., 1990) avec des traces de monoxyde de Mn (MnO), de dioxyde de Mn (MnO_2) et de trioxyde de Mn (Mn_2O_3). Récemment, une étude a été réalisée dans le but de caractériser les particules contenant du Mn, captées par le système d'échappement des véhicules utilisant l'essence avec MMT. Les résultats obtenus révèlent que le MMT brûlé est rejeté sous forme de mélange amorphe de phosphate et de sulfate de Mn, dont les éléments présents sont le manganèse, l'oxygène, le phosphore et le soufre avec une quantité de phosphate de Mn indiquant qu'il est le principal composant (Zayed et al., 1999a). D'ailleurs, les agglomérats du phosphate de Mn se combinent souvent avec le soufre et le fer (Lynam et al., 1999 ; Zayed et al., 1996 ; Zayed et al., 1999c) et ce, dépendant du moteur, de la composition de l'essence et du catalyseur (Vitarella et al., 2000).

Quant aux taux de rejet de ces produits par la combustion, ils varient selon les différents auteurs et organismes environnementaux. Hammerle et al. (1992) ont obtenu des pourcentage variant de 6 à 45%. Hare (1991) indiquait que des valeurs moyennes se situeraient entre 10 et 20 % pour les voitures et à 27 % pour les camions. Toutefois Ethyl

corporation estime le pourcentage moyen des rejets de Mn émis par le tuyau d'échappement automobile à 20%, alors que l'US EPA (1990) l'estime à 30%. Par ailleurs, une récente étude l'a évalué entre 3,8 à 50 % (Ardeleanu et al., 1999). Le MMT qui n'a pas subi de combustion est rapidement décomposé photochimiquement (15 sec) (Ter Haar et al., 1975). Cette variabilité des taux et pourcentages de rejet atmosphérique de Mn entraîne une grande incertitude quant à la prédiction de l'exposition éventuelle des populations urbaines.

En ce qui concerne la taille de ces particules générées par la combustion du MMT, des analyses par microscopie électronique à balayage ont révélé que la taille des particules de Mn de source mobile se situait entre 0,2 μm et 50 μm (Ardeleanu et al., 1999), on rapporte que 99% de ces particules sont < 5 μm et 86% ont une taille <1 μm . Lynam et al. (1999) citent des tailles moins de 2,5 μm . Davis et al. (1988) rapportent que la majorité des particules de Mn sont dans la fraction respirable.

En cycle de ville le pourcentage des particules < 0,5 μm (39 %) est supérieur à celui du cycle d'autoroute (22 %) (Ardeleanu et al., 1999). La petite taille de ces particules soulève une question sur l'effet potentiel de cette source de contamination environnementale sur la santé publique. Relativement à un modèle reconnu de déposition des particules dans le système respiratoire (Task Group On Lung Dynamics, 1966), on peut s'attendre à un taux de dépôt de 15% dans la section nasopharyngiale, 10 % dans la section trachéobronchiale et 30 % dans la section pulmonaire

L'impact du MMT sur l'environnement et la santé représente un champs nécessitant plus d'investigation. Étant donné que l'utilisation du MMT semble contribuer à accroître les concentrations de Mn dans les divers compartiments environnementaux, la santé publique pourrait en être affectée. En effet, une série d'études canadiennes a été faite sur l'évaluation de la contamination environnementale et sur l'exposition humaine au Mn

provenant de la combustion du MMT. Les concentrations de Mn les plus élevées dans l'air ambiant sont habituellement mesurées en milieu de travail. Les mécaniciens de garage sont exposés à une concentration moyenne de $0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ alors que les chauffeurs de taxi le sont à $0,024 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Zayed et al., 1994). Par ailleurs, la concentration moyenne de Mn dans l'air était significativement plus élevée ($p < 0,001$) chez les mécaniciens de garage ($0,423 \mu\text{g}/\text{m}^3$) que chez les cols bleus ($0,044 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Loranger et Zayed., 1995). Sierra et al. (1995), ont montré que le niveau en Mn au travail était de $0,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les mécaniciens de garage et de $0,044 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les cols bleus de l'Université de Montréal. Le tableau 2 en fait la synthèse. Quant à l'exposition environnementale les résultats obtenues par Bancovitch et al. (2003); Loranger et al. (1997; 1996; 1994); témoignent de concentrations élevées de Mn dans des zones à forte densité de trafic que ce soit dans le sol, les plantes, l'air ambiant et dans les tissus d'animaux. Cette augmentation serait en partie associée à la combustion du MMT.

2.3 Concentration de Mn dans le métro

L'exposition environnementale au Mn dans le métro n'est pas nouvelle, et a attiré l'attention depuis plusieurs années. Des études ont été réalisées dans des villes différentes. Le type de métro (structure et alimentation), les durées d'exposition personnelle, les durées d'échantillonnages sont aussi différentes. Deux de ces études sont avérées pertinentes et retiennent notre attention.

La première : a été effectuée avant d'introduire le MMT dans le diesel de la ville de Londres (Pfeifer, 1999). Les concentrations de Mn obtenues varient entre $0,783 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à $2,281 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement pour le Mn respirable et les poussières totales (tableau 5 en annexe). Malgré le peu de temps passé dans le métro (1h/j), l'exposition des travailleurs de bureau utilisant le métro était 4 à 7 fois supérieure à celles des travailleurs qui utilisent d'autres moyens de transport tel que la bicyclette (tableau 6 en annexe). La source de Mn

Tableau 2 : Les niveaux de manganèse dans l'air de certains emplacements urbains canadiens comme déterminées par une surveillance d'exposition personnelle

Occupation	Emplacement	Durée	N	Moyenne (ng/m ³)	Marge (ng/m ³)	Référence
Ouvrier de garage	Au travail	5 jours	10	250	9-2.067	Zayed et al (1994)
Ouvrier de garage	À la maison	2 jours	10	7	4-27	
Chauffeur de taxi	Au travail	5 jours	10	24	6-69	
Chauffeur de taxi	À la maison	2 jours	10	11	4-22	
Mécanicien d'auto	Au travail	4 semaines	35	448	10-6,673	Sierra et al (1995)
Mécanicien d'auto	À la maison	4 semaines	35	12	6-63	
Non identifié	Au travail	4 semaines	30	44	11-1,862	
Non identifié	À la maison	4 semaines	30	8	5-87	
Travailleur de Bureau	Au travail	7 jours	23	12	2-44	Zayed et al (1996)
Chauffeur de taxi	Au travail	7 jours	9	28	8-73	

D'après : External Review Draft-Manganese (US EPA, 2002)

dans ce métro a été associée aux composantes du métro comme le revêtement des roues, freins et rails. Il a été conclu que le métro représente une source d'exposition significative tout au Mn qu'à d'autres métaux.

La deuxième étude a été réalisée par Ethyl Corporation dans la ville de Toronto auprès de 925 personnes (Crump, 2000). Les résultats montrent une concentration moyenne de Mn de $0,428 \mu\text{g}/\text{m}^3$, et une exposition personnelle de $0,012 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les utilisateurs de métro comparativement à $0,007 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les non-utilisateurs de métro. La source de Mn dans ce cas a été aussi associée aux frottements des rails qui contiennent plus de 14% de Mn. Cette hypothèse reste cependant incertaine.

3 Exposition par d'autres médias

3.1 Concentration dans les aliments

On trouve le Mn dans presque toutes les variétés d'aliments (plantes, animaux), avec des concentrations extrêmement variables. Les principales sources alimentaires de Mn sont les légumineuses (légumes verts, haricots secs, betteraves, pois secs), les noix, les grains entiers, les produits céréaliers, les épices (clous de girofle, gingembre), le café et le thé, avec des valeurs de 40 et 50 mg/kg. Les fruits, les poissons, la viande et les oeufs contiennent des concentrations intermédiaires. La présence de Mn dans le lait est faible et varie entre 10 et 30 $\mu\text{g}/\text{l}$ respectivement chez l'humain et la vache. Du Mn a été détecté avec des concentrations variant de 0,16 à 0,31 $\mu\text{g}/\text{g}$ dans les muscles de thon bluefin (*Thunnus Thynnus*) (Hellou et al., 1992). Le thé noir de *United kingdom* présente une moyenne de 4,6 mg/l (Powell et al., 1998).

Le tableau 3 résume les concentrations moyennes de Mn dans certains aliments. Comme dit précédemment le Mn est un élément nutritif essentiel. Sa présence dans l'alimentation est nécessaire car sa carence peut entraîner des troubles de la posture, de l'équilibre et des convulsions. Les besoins de l'adulte en Mn sont évalués de 2 à 3 mg/j (OMS, 1973), et même jusqu'à 11 mg/j (Barceloux, 1999). Cependant Les femmes ont tendance à consommer moins d'aliments que les hommes. Alors leur consommation en Mn sera aussi moins importante (Pennington et al., 1989). Les recommandations du conseil national de recherche (NRC, 1973) sont de 0,3 - 0,6 mg/j pour le nourrisson de 0 - 6 mois ; 0,6 - 1,0 mg/j chez celui de 0,5 - 1 an ; 1,0 - 1,5 mg/j chez l'enfant de 1 - 3 ans; 1,5 - 2,0 mg/j chez l'enfant de 4 - 6 ans ; 2,0 - 3,0 mg/j chez celui de 7 - 10 ans et 2,0 - 5,0 mg/l chez l'adolescent et l'adulte.

3.2 Concentration dans l'eau

Le Mn est présent dans l'eau de mer et dans l'eau douce, sous forme dissoute ou en suspension. Les concentrations de Mn retrouvées en eaux douces (de surface ou souterraine) sont très variables. L'eau de surface présente des concentrations qui varient entre 3 à 70 µg/l. Les eaux souterraines présentent les plus grandes concentrations (US EPA, 1984). Dans l'eau de mer, Turekian (1969) a observé une concentration moyenne de 0,4 µg/l.

L'eau potable contient des concentrations variables allant de 5 à 25 µg/l (OMS, 1981). D'après Loranger et Zayed (1995) l'exposition au Mn par l'eau potable a été estimée à 1% de la dose ingérée. Cette exposition peut toutefois devenir importante (17%) chez les individus s'approvisionnant à partir de puits. L'US EPA (1984) a estimé la contribution de l'eau potable à un niveau < 3% de la quantité de Mn ingérée par rapport aux aliments. Les normes gouvernementales fixées par les Etats 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 Canada, 1989).

Tableau 3: Concentration de manganèse dans certains aliments

Type d'aliment	Marge de la concentration moyenne (mg/kg)
Noix et produits de noix	18,21-46,83
Grains et produits de grains	0,42 – 40,70
Legumes	2,42 – 6,73
fruits	0,20 – 10,38
Jus de fruits et boissons	0,05 – 11,47
Legumes et produits végétariens	0,42 – 6,64
Desserts	0,04 – 7,98
Aliments d'enfants	0,17 – 4,83
Viande, volaille, poisson et oeufs	0,10 – 3,99
Plats mixtes	0,69 – 2,98
Condiments, gras, sucreries	0,04 – 1,45
Breuvages (thé inclus)	0,00 – 2,09
Soupes	0,19 – 0,65
Lait et produits laitiers	0,02 – 0,49

D'après: External Review Draft – Manganese (US EPA, 2002)

3.3 Concentration dans le sol

Les niveaux naturels de Mn varient de 2 à 7000 mg/kg, avec une concentration géométrique moyenne de 330 mg/kg (Shacklette and Boerngen, 1984). Le Mn s'accumule généralement non pas en surface mais bien plus profondément soit dans la fraction sableuse du sol dans une proportion de 60 à 90% (OMS, 1981). Les cations échangeables et la composition de la matière organique favorisent l'absorption du Mn soluble dans le sol.

Peu de données quantifiant l'exposition au Mn associée à l'ingestion du sol ont été rapportées. Toutefois, tenant compte d'une concentration de 2 à 7000 mg de Mn/kg de sol avec une moyenne d'ingestion de 50 mg de sol /jour, la prise moyenne de Mn pour un adulte sera 0,0014 à 5 µg/kg/jour. La moyenne correspondant à un enfant de 10 kg consommant 100 mg de sol par jour sera 0,02 à 70 µg/kg/jour.

4 Toxicocinétique

Le Mn participe à plusieurs réactions d'oxydoréduction (Barbeau, 1984), à des réactions métaboliques en particulier la formation des lipides (Vander et al., 1989), et à la formation des os (Tanaka et al., 1988). Il est présent dans les cellules de tout organisme vivant (OMS, 1981). Il s'accumule dans les organes riches en mitochondries (Liccione et al., 1989) à l'exception du cerveau où sa concentration est faible.

4.1 Absorption

Les principales voies d'absorption du Mn dans l'organisme sont la voie respiratoire et la voie orale. Il semble peu probable que la peau joue un rôle important au niveau de l'absorption, même pour l'exposition aux pesticides (OMS, 1981)

4.1.1 La voie orale

Chez l'être humain, l'exposition au Mn se fait essentiellement par ingestion d'aliments. Le taux d'absorption gastro-intestinale est évalué à 4% (OMS, 1981). Ce taux d'absorption varie selon plusieurs facteurs tels la concentration du Mn et du Fe dans le régime alimentaire, l'existence d'une éventuelle carence en Fe, l'âge de l'individu et la nature de la combinaison manganique. Les résultats des 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 du 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 de Mn et du Cd et peut aussi influencer leur interaction dans le cerveau (Calabrese, 1981). Fevrier (1994) a montré que la mesure de la concentration du Fe sérique permet de se renseigner d'avantage sur la signification clinique des résultats obtenus pour le Mn. L'exposition au Mn augmente considérablement l'absorption et la rétention du Pb dans le cerveau de rat par un facteur de 2 à 4 dépendamment de la concentration du Pb administré. Par ailleurs, Greger (1999) rapporte que la prise de Fe, phosphore et calcium affecte l'absorption du Mn chez l'humain. Les phytates, les fibres, et le polyphenol dans les plantes tendent à diminuer l'absorption du Mn.

4.1.2 La voie respiratoire

Elle constitue généralement la seconde voie la plus importante dans l'absorption du Mn. Cette absorption se fait soit par voie nasale ou buccale et dépend de la taille des particules. Les particules les plus grosses ($>10\mu\text{m}$), sont retenues par le filtre naso-pharyngé ou elles sont éliminées par le réflexe d'éternuement. Les particules $< 5 \mu\text{m}$ 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 (Mena et al., 1969). Les particules qui se déposent dans la

région alvéolaire du poumon seront absorbées pour se retrouver dans le sang artériel (Abott, 1987).

La dose absorbée par inhalation varie notamment en fonction de la concentration ambiante de Mn, de la taille des particules, de la forme chimique et de la durée d'exposition. Selon Lynam et al. (1990), la dose absorbée par inhalation du Mn est estimée à 0,2 µg/jour, alors que Loranger et Zayed et al. (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 de sels ou d'oxydes de Mn par voie respiratoire est mal connue et que la majorité des données disponibles sont basées sur les études animales et que le taux d'absorption est incertain.

4.1.3 La voie olfactive

Tout récemment une autre voie d'absorption a été investiguée : il s'agit d'un chemin direct emprunté par les particules à travers le système respiratoire pour arriver au cerveau (Roels et al., 1997). Grâce aux études faites sur les animaux, ce passage débute par la captation du Mn par les neurones olfactifs au niveau du nez ; puis le Mn est acheminé par transport axonal, évitant ainsi la barrière hémato encéphalique, jusqu'au bulbe olfactif du cerveau, puis dans le noyau gris du SNC (Anderson et al., 1999 ; Ashner et al., 1999).

4.2 Distribution

Le Mn absorbé se distribue par fixation à la transferrine et par transport axonal. La liaison à cette protéine assure une large distribution au niveau sanguin dans l'organisme. Le Mn franchit la barrière placentaire. Les concentrations les plus élevées de Mn dans le corps d'une personne sans un excès d'exposition, sont retrouvées dans le foie, le pancréas, les glandes surrénales, les reins et les intestins. Des concentrations intermédiaires sont retrouvées dans le cerveau, le cœur et les poumons. Les concentrations les plus faibles se situent dans les os et les tissus adipeux (tableau 4). Selon les données de l'OMS (1981) pour un homme de 70 kg, la charge totale en Mn est d'environ 12 – 20 mg. Sumino et al. (1975) rapportent une moyenne de 8 mg dans les cadavres de 15 hommes et 15 femmes ayant une moyenne de poids corporel de 55 kg. Le squelette contient jusqu'à 25 % de la charge corporelle du Mn (Keen et al., 1984). Chez les animaux, Roels et al. (1997) rapportent que le Mn administré peut être distribué dans le cerveau et que sa cinétique dépend de la forme chimique du composé de Mn.

4.3 Métabolisme

Un canadien adulte consomme en moyenne 3,7 mg de Mn/jour (Santé et Bien Etre Canada, 1990) ; l'ingestion quotidienne par la consommation d'eau est estimée de 10 à 50 g, tandis que l'exposition environnementale par inhalation serait inférieure à 2 g par jour pour la population générale (OMS, 1981). Le Mn ingéré doit passer par le foie pour se trouver dans la circulation sanguine puis se répartir vers les autres organes cibles dont le cerveau.

Comme élément métallique, le Mn n'est pas transformé en d'autres produits, mais il a la capacité de se retrouver sous différents états d'oxydation dans les systèmes biologiques. Les études faites sur les enzymes contenant du Mn, suggèrent qu'il existe une évidence concernant la transformation du MnO_2 en MnO_3 dans le corps. La conversion du dioxyde

Tableau 4: Niveaux normaux de manganèse dans les tissus humains et animaux

Tissus	Concentration tissulaire ($\mu\text{g Mn/g}$ poids humide)			
	Humain		Rat	Lapin
	A	B	C	D
Foie	1,68	1,2	2,6 – 2,9	2,1
Pancréas	1,21	0,77	--	1,6
Glandes surrénales	0,20	0,69	2,9	0,67
Rein	0,93	0,56	0,9 – 1,0	1,2
Cerveau	0,34	0,30*	0,4	0,36
Poumon	0,34	0,22	--	0,01
Cœur	0,23	0,21	--	0,28
Testicules	0,19	0,20	0,4	0,36
Ovaire	0,19	0,19	--	0,60
Muscles	0,09	0,09	--	0,13
rate	0,22	0,08	0,3	0,22
Tissus adipeux	--	0,07	--	--
Os	--	0,06	--	--
Pituitaire	--	--	0,5	2,4

Adapté de ATSDR (2000)

A Tipton et Cook (1963)

B Sumino et al. (1975)

C Renberg et al. (1982)

D Fore et Morton (1952)

* Moyenne de cerebrum et cerebellum

-- Pas de données

de Mn en trioxyde de Mn est catalysée par la α -globuline (Anderson et al., 1999). Cette réaction peut être augmentée par la haute affinité de la transferrine au trioxyde de Mn. Cependant, le Mn peut former des complexes avec une variété de ligands. Ces complexes incluent : 1) complexes de faibles poids moléculaire avec la bicarbonate, la citrate ou d'autres ligands ; 2) complexes échangeables avec l'albumine ; 3) complexes hermétiquement liés avec les protéines comme la transferrine et α_2 -macroglobuline. Le Mn peut assumer un rôle structural dans les métalloprotéines comme la mitochondriale superoxyde dismutase, la pyruvate décarboxylase, l'hydrolase sélectif du foie, les déhydrogénases, les kinases, la décarboxylase et les transférases (US EPA, 2002).

De plus le Mn intervient dans la synthèse des lipides (Vander et al., 1989) et le métabolisme des protéines et glucides (Keen et al., 1999). Il active aussi la synthèse du sulfate de chondroïtine nécessaire à la formation des tissus conjonctifs et cartilagineux (Saric et al., 1986).

4.4 Elimination

Une fois métabolisé dans le foie, la première voie d'élimination du Mn est par les fèces à travers la bile (Davis et al., 1992). L'excrétion urinaire est faible (Lauwerys, 1990) et évaluée à 3 $\mu\text{g/l}$ chez l'homme (INRS, 1991), représentant ainsi 0,1- 0,3 % de l'apport quotidien (OMS, 1981). Alternativement, il existe d'autres voies d'excrétion. Des études sur les rats, menées par Bertinchamps et al. (1966), Cotzia et al. (1968), Kato (1963) et Papavasiliou et al. (1966) ont démontré une excrétion directe du Mn à travers les parois de l'intestin. Cette voie est évidente en cas d'obstruction biliaire ou suite à l'absorption d'une forte dose de Mn. La sueur, le placenta et les cheveux sont d'autres voies d'excrétion (Saric, 1986). Pour un adulte en bonne santé, Mena et al. (1969) ont signalé une hémikrèse de 37 j pour l'ensemble de l'organisme contre 23 j chez des patients anémiés. La demi-vie est de 25 jours au niveau du foie, 57 j dans la cuisse, 54 j dans le

cerveau humain (Cotzia et al., 1968). Cette hémikrèse s'élève à 74 jours dans le cerveau du rat (Zheng et al., 2000) et 278 j dans le cerveau d'un singe (Saric, 1986).

5 Estimation de la toxicité

5.1 Dose – réponse pour effet non cancérigène

Même si le Mn est un élément essentiel, plusieurs maladies chez l'humain ont été associées à l'excès ou à la déficience en Mn. La dose de référence par voie orale (RfD) est basée sur l'existence d'un seuil pour des effets toxiques telle que la nécrose cellulaire. Elle est exprimée en mg/kg/jour. La concentration de référence par inhalation (RfC) est exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

5.1.1 La détermination de la dose de référence (RfD)

La RfD est l'estimation de l'exposition journalière acceptable pour la population générale (incluant les sous groupes sensibles) sans risque nuisible durant toute la vie.

Plusieurs études ont été menées pour l'exposition par voie orale chez l'humain :

- NRC (1989) le Conseil National de Recherche a déterminé une prise journalière sécuritaire en Mn de 2-5 mg/jour pour l'adulte, se basant sur l'étude de McLeod et Robinson (1972) qui rapportent une balance positive suite à une prise de 2,5 mgMn/jour.
- Freeland-Graves et al. (1987) se basant sur l'analyse de plusieurs études, suggèrent une valeur entre 3,5 – 7 mg/jour pour un adulte.
- L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 1973) a procédé à l'analyse de plusieurs études faites sur le régime alimentaire de l'adulte et a rapporté qu'une consommation journalière moyenne entre 2 – 8,8 mgMn/jour. Selon cet organisme, une dose de 8-9 mg/jour serait parfaitement sécuritaire.

En général, la RfD n'est pas dérivée des études faites sur les rongeurs, parce que ces derniers ne présentent pas les mêmes déficits neurologiques que peut avoir l'être humain après une exposition au Mn. La combinaison de ces informations a permis à l'US EPA de déterminer une dose de référence pour le Mn à 10 mg Mn/jour soit 0,14 mgMn/kg/ jour pour un adulte de 70 kg.

5.1.2 La détermination de la concentration de référence (RfC)

En général, la RfC est une estimation de l'exposition quotidienne par inhalation acceptable pour l'ensemble de la population sans effets toxiques au cours de la vie. La RfC pour le Mn a été dérivée par l'US EPA (1993) à partir de deux études épidémiologiques sur des travailleurs exposés aux poussières de dioxyde de Mn dans les études de Roels et al. (1987 et 1992) impliquant des expositions professionnelles.

- Roels et al. (1992): Les auteurs ont réalisé une étude dans une usine de batteries alcalines sur 92 travailleurs de sexe masculin exposés à la poussière de dioxyde de Mn (MnO_2). Ces sujets ont été croisés avec 101 témoins appariés selon l'âge, la taille, le poids, le type de travail et la consommation d'alcool, de café et de cigarettes. La méthode d'évaluation comprenait des tests neurocomportementaux. L'analyse des résultats a montré une prévalence élevée d'effets néfastes chez les travailleurs exposés tel que le temps des réactions simples, la coordination main-oeil et la stabilité de la main.

- Roels et al. (1987): Cette étude a été effectuée sur 141 travailleurs de sexe masculin exposés au MnO_2 , Mn_3O_4 et différents sels de Mn (sulfates, carbonates et nitrates). Les sujets étaient comparés à 104 témoins. La méthode comportait des examens neurologiques, des tests des fonctions neurocomportementaux (durée des réactions

simples, la mémoire courte, la coordination œil-main, le tremblement des mains) et un test de sang et d'urine. L'analyse des résultats montrait une différence significative entre les exposés et témoins pour les tests de durée de la réaction visuelle, la coordination main-œil, la stabilité des mains et la mémoire audiovisuelle à court terme. La prévalence des scores anormaux pour la coordination main-œil et le tremblement des mains variaient en fonction d'une relation dose-réponse avec le taux de Mn sanguin. Pour le test de la mémoire courte, il était plutôt relié aux années de travail mais pas au Mn sanguin.

Hormis l'EPA, d'autres organismes de réglementation ont défini des normes d'exposition par inhalation. L'OMS (2000) a établi un seuil d'exposition de $0,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le Mn atmosphérique, tandis que la Communauté Urbaine de Montréal (CUM, 1987) l'a fixé à $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En milieu professionnel les limites d'exposition chez les travailleurs ont été fixées par OSHA (1981) à $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les fumées et poussières de Mn sur une période de 8 heures. Il y a environ une dizaine d'année, l'ACGIH (1996) a établi une nouvelle valeur limite de $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la poussière et la fumée de Mn. Au Québec les normes établies par le Règlement sur la Santé et Sécurité du travail (Lois et règlements du Québec, 2001) sont de $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la fumée de Mn et de $5000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la poussière de Mn.

6 Effets sur la santé

Compte tenu de sa toxicité relativement faible, peu d'intoxications aiguës ont été rapportées chez l'humain. La première observation d'intoxication chronique au Mn fut faite par Couper en 1837 qui rapporta une maladie paralytique chez les travailleurs d'une usine de dioxyde de Mn. La description des effets reliés à une intoxication chronique chez l'humain ou chez l'animal a, par la suite, fait l'objet de nombreuses recherches. D'après Iregren et al. (1990) l'exposition de mineurs et d'autres travailleurs industriels à des concentrations $< 1\text{mg}$ de Mn/m^3 a montré des effets sur les systèmes respiratoire,

neurologique et reproductif. Il existe peu d'informations au sujet de son pouvoir cancérigène.

6.1 Toxicité pulmonaire

Le Mn peut causer une toxicité considérable dans le système respiratoire, en fonction de la nature des particules qui rentrent dans la composition de ses composés.

Une augmentation de l'incidence de pneumonie 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 chez le groupe témoin, alors que la concentration atmosphérique pouvait atteindre 14 mg/m^3 (Lloyde-Davies, 1946).

Des augmentations des symptômes respiratoires (pneumonie et /ou bronchite) ont aussi été rapportés parmi des travailleurs exposés (Waserman et Mikhail, 1961 ; Roels et al., 1987) et chez des personnes habitant proche des usines de production d'alliage de Mn (Nogawa et al., 1973).

Chez l'animal, dans une étude sur la contribution de la dissolution des particules dans la clearance pulmonaire du sulfate de Mn, du phosphate de Mn et tétraoxyde de Mn chez des rats lors d'une exposition par instillation intratrachéale, Vitarella et al. (2000) suggèrent que le mécanisme de dissolution joue un rôle dans la clearance pulmonaire du MnSO_4 seulement, une forme soluble du Mn, alors que le mécanisme de transport est prédominant pour les formes les moins solubles de phosphate et d'oxyde de Mn.

6.2 Neurotoxicité

Le système nerveux est l'organe cible du Mn ; plus précisément les noyaux gris (le ganglion basal), soit le noyau caudé, le putamen et le globus pallidus. Les noyaux gris seraient responsables de la motricité et leur atteinte peut entraîner des contractions incontrôlés des muscles squelettiques. La neurotoxicité du Mn inhalé peut être reliée à l'accumulation de ce métal dans le cerveau via les neurones olfactifs, étant donné que le cerveau retient le Mn plus longtemps soit de 21 jours (Gianutsos et al., 1985) à 3 mois (Gallez et al., 1997) suivant l'exposition. Plusieurs évidences ont été observées chez des travailleurs de mines, de raffineries et de fonderies de manganèse. Les travailleurs subissant une forte exposition développent un syndrome classique connu sous le nom de manganisme (Edsall et al., 1919 ; Rodier et al., 1955 ; Whitlock et al., 1966). Le manganisme est une maladie du SNC caractérisé par trois stades :

1^{er} stade : somnolence, anorexie, douleurs musculaires, excitation mentale, rire incontrôlé, trouble psychologique, changement de personnalité, altération de la mémoire, action compulsive, hyposexualité.

2^e stade : troubles psychologiques, changements de la personnalité, hallucinations, troubles des mouvements, hyperréflexie des membres inférieurs.

3^e stade : bradykinésie, dystonie, trouble de la marche, rigidité musculaire, masque facié.

Le manganisme est une maladie ressemblant à la maladie de Parkinson. A un stade précoce, il peut être réversible. À un stade avancé il peut persister (Cotzias et al., 1968) et même progresser (Rodier, 1955 ; Huang et al., 1993) même après l'arrêt de l'exposition.

La toxicité chronique du Mn a été investiguée en utilisant des tests neurocomportementaux sensibles (Iregren, 1994).

- Siegl et Bergert (1982) ont examiné l'exposition de 25 soudeurs allemands exposés à des niveaux de 1 à 4 mg/m³. La comparaison des résultats avec ceux de

21 témoins montre un prolongement significatif du temps des réactions chez les soudeurs.

- Iregren (1990) a réalisé une étude dans une fonderie de manganèse en Suède, sur 30 sujets exposés et 60 sujets témoins. Le niveau d'exposition des travailleurs était relativement faible avec une moyenne de $0,025 \text{ mg/m}^3$. L'exposition au Mn était associée à une faible performance aux tests de réaction comme le tapotement des doigts.
- Wennberg et al. (1991) ont effectué une étude sur 30 travailleurs asymptomatiques dans deux fonderies d'acier suédoises, où le niveau de Mn dans l'air était de $0,18 \text{ mg/m}^3$ et $0,41 \text{ mg/m}^3$. Le groupe contrôle comprenait 60 personnes. Il a été observé chez les travailleurs une fréquence de plainte de fatigue, des mouvements longs, une baisse de libido, un prolongement du temps de réaction et un affaiblissement du tapotement des doigts.
- Mergler et al. (1994) ont étudié 74 travailleurs d'usine de production d'alliage de Mn au Québec avec 74 témoins. Les travailleurs étaient exposés à une moyenne géométrique de $0,89 \text{ mg/m}^3$ pendant 16,7 années de travail. Comparés aux témoins, les exposés rapportaient plus de symptômes de fatigue, des changements d'humeur, une perte de mémoire, l'occurrence de cauchemars, des difficultés du langage, des dysfonctions sexuelles, un tremblement des mains, et de l'anxiété.
- Lucchini et al. (1995) ont réalisé une étude dans une usine italienne d'acier, sur 58 travailleurs exposés au Mn et dont l'exposition a diminué de $1,6 \text{ mg/m}^3$ à $0,3 \text{ mg/m}^3$. Bien que le temps des réactions simples n'était pas affecté chez ces travailleurs, les tests de mémoire étaient affectés et montraient une relation dose réponse.

Ces résultats démontrent fortement que la motricité et la mémoire étaient affectées par l'exposition à des niveaux relativement bas de Mn.

6.3 Effets sur la reproductivité

Une étude basée sur les résultats d'un questionnaire administré à 85 travailleurs exposés au Mn, rapportait une diminution de la fertilité durant la période d'exposition par rapport aux témoins (Lauwerys et al., 1985). Alors qu'une autre petite étude ne signale aucun effet de l'exposition au Mn sur la fertilité paternelle. Le peu de données existantes à ce niveau conduit à considérer le Mn comme un potentiel toxique sur la reproductivité, ce qui nécessite d'autres investigations.

Chez l'animal, des rats mâles soumis à un régime riche en Mn montrent une diminution de la taille des testicules, des vésicules séminales et des glandes préputiales, sans signe neurologique visible comme le tremblement ou l'ataxie (Gray et Laskey, 1980). L'exposition des rats au tétrahydrate de Mn pendant la grossesse est associée à une toxicité maternelle (réduction du poids et de l'alimentation) avec une toxicité fœtale (réduction du poids et augmentation des malformations) (Sanchez et al., 1993).

7 Méthode d'analyse du Mn

Il existe deux méthodes généralement utilisées pour l'analyse chimique du Mn. Il s'agit de l'activation neutronique et de la spectroscopie d'absorption atomique.

7.1 L'activation neutronique

Elle consiste à placer l'échantillon dans un réacteur nucléaire afin de lui faire subir, pendant 10 minutes, une irradiation à un flux de 10^{12} neutrons/cm²/s. Le bombardement neutronique transforme les éléments de l'échantillon en isotope radioactif soit pour le Mn, le Mn⁵⁶, qui émettra des rayons gamma. L'énergie et l'intensité de ces rayons seront ensuite décelées, pendant 10 min par un détecteur à germanium. L'énergie produite par

ces rayons sera convertie en un spectre de voltage dont l'amplitude sera proportionnelle à la quantité de Mn présent dans l'échantillon.

Cette méthode est fiable, permet une rapidité d'exécution et possède une sensibilité élevée. La limite de détection de l'activation neutronique se situe à 0,002 µg/g (Kennedy, 1990)

7.2 La spectroscopie d'absorption atomique

L'élément à analyser doit être extrait à l'acide puis atomisé pour faciliter la transmission lumineuse à une longueur d'onde de 279,5 nm (Baruthio et al., 1988), choisi en fonction de l'absorption énergétique de l'élément étudié. Cette transmission lumineuse est détectée à l'aide d'un mono-chromètre et d'une flamme air-acétylène pour l'atomisation du Mn (Chow, 1995).

Cette méthode est utilisée pour doser le Mn dans l'eau, l'air et les milieux biologiques, et aussi pour mesurer des concentrations de Mn échangeable dans le sol après extraction dans une solution de chlorure de baryum (Hendershot et Duquette, 1986). C'est une méthode d'analyse simple et rapide (OMS, 1981).

8 Objectif de l'étude

Avec l'augmentation substantielle de l'utilisation du MMT dans l'essence canadienne, plusieurs questions se posent concernant son impact sur le niveau de contamination par le Mn sur la santé. Les études faites dans la région montréalaise indiquent un niveau élevé de Mn dans des zones urbaines, en particulier dans les secteurs à fort densité de trafic automobile. En s'intéressant à la vie quotidienne de la population montréalaise, on

constate que plusieurs passent beaucoup de temps dans les moyens de transport en particulier dans le métro. Le métro de Montréal est totalement souterrain, partiellement fermé et son aération se fait par un système de ventilation puisant l'air à l'extérieur sans aucune filtration. Parmi les 64 stations couvrant les quatre coins de l'île de Montréal, certaines sont proches de zone caractérisées par de forte densités de trafic (exp : autoroute), comme les stations Namur et Crémazie,

Objectif de l'étude

La présente recherche vise à mesurer la concentration de Mn dans l'air du métro de Montréal et à évaluer la relation avec la densité de trafic.

CHAPITRE 2

Manganese concentrations in the air of the Montreal (Canada) subway in relation to surface automobile traffic density

Nacéra Boudia¹, Renée Halley², Greg Kennedy³, Jean Lambert⁴,
Lise Gareau¹, Joseph Zayed¹

¹TOXHUM (Human Toxicology Research Group) and Department of Environmental and Occupational Health, ⁴Department of social and preventive medicine, Faculty of Medicine, University of Montreal; ² Transport Montreal Society; ³ Department of Engineering Physics, École Polytechnique de Montréal, Montreal.

To whom requests for reprints should be sent:

Joseph Zayed, Ph. D.

Department of Environmental and Occupational Health

Faculty of Medicine

University of Montreal

C. P. 6128 Succursale Centre-ville,

Montreal, Quebec

Canada, H3C 3J7

Telephone: (514) 343-5912

Fax: (514) 343-2200

e-mail: XXXXXXXXXX

ABSTRACT

Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) is an organic derivative of manganese (Mn), used since 1976 in Canadian gasoline as an octane enhancer. Its combustion leads to the emission of Mn particles. Several studies carried out by our research group have established a correlation between atmospheric Mn concentrations and automobile traffic density, suggesting that MMT in gasoline could play a significant role. This study aims to measure Mn concentrations in the air of the underground subway in Montreal (Canada) and to examine the relation with nearby surface automobile traffic density and, by extension, with the use of MMT in gasoline. Three subway stations were chosen for their location in different microenvironments with different traffic densities. Respirable (MnR < 5 μm) and total Mn (MnT) were sampled over two weeks, 5 days/week, 12h/day. For the station located in the lower traffic density area, relatively low levels of MnR and MnT were found, with averages of 0.019 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 0.032 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively. These concentrations are within the range of the background levels in Montreal. For the other two stations, the average concentrations of MnR were twice as high and exceeded the US EPA reference concentration of 0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Although there may be several sources of Mn from different components of the subway structure and vehicles, no correlation was found between subway traffic and atmospheric Mn in the subway. Since the air in the underground subway is pumped directly from outside without filtration, our findings strongly suggest that the combustion of MMT in automobiles is an important factor.

Key words: Manganese, Subway, Traffic density, Respirable particles, MMT sources.

Introduction

Manganese (Mn) is an abundant element, making up about 0.1% of the earth's crust (ATSDR, 2000). It can be emitted by various anthropic sources. The main sources are associated with ferromanganese and steel production, and the mining industry (Keen and Leach, 1988). In Canada, the total anthropogenic emissions of Mn were estimated at 1225 tons in 1984, including Mn from industrial facilities and Mn from gasoline powered motor vehicles using MMT (methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl) (Jacques, 1987). MMT is an organic derivative of Mn used as an antiknock agent in gasoline. Since its introduction in 1976 in Canada, the use of MMT substantially increased and completely replaced tetraethyl lead in 1990. The allowable level of MMT in the Canadian gasoline is 0.018g Mn/l (Wood and Egyed, 1994). The combustion of gasoline containing MMT leads to the emission of Mn phosphate, Mn sulfate and Mn phosphate/sulfate mixture with particle sizes between 0.2 and 10 μm : 86% are less than 1 μm (Ardeleanu et al., 1999). Based on a realistic emission rate scenario, these emissions were estimated at 86,000 kg in 1999 in Canada (Zayed et al., 2003).

The use of MMT in Canadian gasoline has resulted in public concerns related to the potential health effects of increased Mn exposure. Even if Mn is an essential element for human life, at high levels it may be toxic and affect the respiratory and neurological systems. The toxicological effects have been investigated and reported in many studies, including those of Roels et al (1987) and Mergler et al (1994), who observed neurobehavioral dysfunctions related to occupational exposure to Mn.

Several papers have been published concerning the levels of airborne Mn in Montreal (Loranger et al 1994; Loranger et Zayed 1997). Air concentrations are in general below the US EPA reference concentration (RfC) of $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for respirable Mn, but they may be higher in specific areas (Bolté et al, 2004). This RfC is lower than Canadian or the WHO reference concentrations of $0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Wood and Egyed, 1994) and $0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO, 2000), respectively. Loranger et al (1994) found that ambient Mn concentrations are correlated with traffic density. Areas with medium and high traffic densities had ambient Mn concentrations above the natural background level of $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM5) in Montreal (Loranger and Zayed, 1997). A rather high Mn concentration of $0.138 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM5) was measured in an underground parking garage in Hamilton, Canada (Thibault et al, 2002). In this case, industry could be the main source. In fact, Hamilton has some of the highest measured levels of ambient Mn in Canada due to the very large presence of steel and related industries, which could explain why levels were higher.

Several studies were also carried out to measure personal exposure. PM5 Mn concentrations obtained from taxi drivers in Montreal ranged from 0.007 to $0.032 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which are significantly different from those of office workers (Zayed et al., 1996). A population-based study conducted in Toronto reported an average concentration for personal non occupational (adult) exposure of $0.008 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for PM2.5 Mn, while the 99th percentile was $0.0125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Pellizzari et al., 1999).

Montreal has an underground subway with stations located in microenvironments characterized by different traffic density. Air is pumped into the stations from outside

without filtration. We hypothesized that Mn concentrations in three selected stations may vary according to the volume of nearby surface automobile traffic. The aims of this study are improve our knowledge of human exposure to Mn by measuring the Mn concentration in the air of the underground subway in Montreal, and examining the relation with traffic density and, by extension, with the use of MMT in gasoline.

Materials and methods

Selection of the subway stations

Three subway stations were selected in three areas of Montreal with different traffic densities. Jean Drapeau station is located on St. Helen's Island with almost no automobile traffic (less than 1000 vehicles per day within 100 m). Snowdon station is in an urban area with medium traffic density (23,861 vehicles per day within 100 m; data obtained from the City of Montreal). Namur station is near a highway with high traffic density (186,000 vehicles per day within 100 m; data obtained from the Quebec Ministry of Transports).

Air sampling

Respirable Mn (MnR<5 μ m) and total Mn (MnT) were sampled simultaneously in the three stations, about 25 m below ground level for two consecutive weeks (beginning 22 Sept. 2003), 5 days a week (weekdays only), 12 hours per day, from 6:00 AM to 6:00 PM. Two Gilian pumps (Gilian corp. west Caldwell, NJ) equipped with Teflon filters (37 mm diameter, 0.45 μ m pore size) were used in each station. The MnR sampling pump included a size-selective cyclone (SKC series 225 impactor). The pumps were placed at 2 m height along the platform and 2 m from the track.

The pumps were adjusted to a constant flow rate of 1.5 L/min for MnT and 1.7 L/min for MnR. The flow rate was calibrated each day before and after sampling. Filters obtained after sampling were folded in a sheet of parafilm (parafilm M laboratory film, American

National Can, Chicago, IL 60631, USA) to prevent the loss of particles and then inserted into a clean labeled polyethylene vial.

Chemical analysis of filters

All filters were analyzed by neutron activation (Kennedy, 1990). First, each vial was placed into a larger polyethylene irradiation vial. With a pneumatic transfer system, the sample was sent to the irradiation site near the core of the Ecole Polytechnique nuclear reactor (model Slowpoke-2). Irradiation was for 10 min at a neutron flux of 5.53×10^{11} neutrons/cm²/s. The filter was then transferred to a non-irradiated polyethylene vial and placed in front of a gamma ray detector (Canberra industries, germanium semiconductor) for 10 min counting time. The gamma-ray spectrum was recorded and the total amount of Mn in each sample was determined from the number of gamma-rays detected in the ⁵⁶Mn peak at 846.7 keV.

Mn from subway materials

Mn sampled in the underground subway could be derived from sources within the subway system. Three materials containing Mn were identified: the rails, the guiding rod and the switches. The Mn concentrations in these three materials are given in Table 1. Considering that Mn may be released from the main rails and the guide rails by wear, the number of subway cars per day going through each station during the sampling period was determined. These data could thus be used to determine a possible correlation between the Mn concentration in the air in a station and the amount of subway train traffic.

Statistical analysis

Descriptive statistics (mean, minimum, maximum, standard deviation) were calculated for both MnR and MnT. A comparison of Mn concentrations between stations was done using the t-test (matched data). The mean Mn concentration in the air of a station was divided by the number of subway cars going through during the sampling period and the comparisons of Mn concentration/subway-car in the three stations were done using the t-tests.

Results

The Mn concentrations of 57 samples obtained in the three subway stations ranged from 0.012 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ to 0.151 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for MnR and from 0.017 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ to 0.215 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for MnT. The highest means of MnR and MnT were obtained in the Namur station with 0.130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 0.171 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively, which were 7 and 5 times higher, respectively, than those obtained in the Jean Drapeau station (Table 2).

The ratio of MnR to MnT varied from 67% to 76%, with a mean of 71% (Table 3). The mean MnR concentrations at the three subway stations varied from 0.018 ± 0.007 to 0.130 ± 0.013 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and they were significantly different ($P < 0.001$). For MnT the mean concentrations ranged from 0.032 ± 0.012 to 0.171 ± 0.023 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) and were also significantly different among the three stations ($P < 0.001$) (Table 4).

The mean numbers of subway cars per sampling day were 1731.3 at Jean Drapeau, 2646.9 at Namur and 3718.2 at Snowdon. When the ratios of Mn concentration/number of subway cars were calculated, significant differences ($p < 0.001$) were found between the stations (Table 5).

Finally, figure 1 shows the Mn concentrations in the three subway stations in relation to outside automobile traffic densities.

Discussion

This research showed that Jean Drapeau subway station, located on St. Helen's Island, with very little automobile traffic, has a MnR level of $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which is similar to the background level in Montreal as established by Loranger and Zayed (1997). This station presents the lowest MnR and MnT concentrations. This suggests that internal sources in the subway do not increase the atmospheric Mn level above the background level.

If the main source of Mn in the subway was the internal sources (rails, switches), we would expect similar MnR or MnT per subway car in the three stations. The results in table 5 show that this is not the case. This reinforces our previous observation and tends to eliminate internal sources of Mn as a major contribution to the Mn concentration in the subway. Even if Snowdon is a transfer station, we did not count only the number of cars passing the platform where the sampler was located, but also all cars passing through the station. This results in underestimating the Mn:car value for that station but does not change the significant differences between stations.

This research also shows that 71% of Mn particles sampled in the subway are in the respirable fraction. A car exhaust study found that more than 99% of Mn from the combustion of MMT was in the respirable fraction ($<5\mu\text{m}$) and 86% in particles less than $1\mu\text{m}$ (Ardeleanu et al., 1999). This result suggests that combustion of MMT by the automobiles may be an important factor, playing a key role on the Mn levels in the subway. The observation of an MnR/MnT ratio in the subway of 71% rather than 99% may be due the agglomeration of particles or to larger particles preferentially making

their way down into the subway. Obviously, this preliminary analysis would benefit from examining the Mn enrichment within the PM5 fraction, as this can be very indicative of different sources and could be compared with the ratio in air outside the subway station and in the air of subway systems in other cities.

The Namur station, located in the very high traffic density area, has the highest MnR concentration with $0.151 \mu\text{g}/\text{m}^3$. This is more than twice the levels of $0.069 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ obtained by Bolté et al. (2004) and Loranger and Zayed (1997) near the same highway. A possible explanation could be the absence of air filtration in the subway. Since the air is pumped directly from outside without filtration, the Mn particles which enter the underground stations could be repeatedly put in suspension by the movements of the subway cars and travelers. Also, the tendency for heavier Mn particles to remain at these lower levels may help to increase the concentration. Thus, the stations may act as accumulators of dust, including Mn.

The Mn levels found in this study are lower than some recently measured in Toronto and London. Crump et al (2000) reported a high level ($0.428 \mu\text{g}/\text{m}^3$) of PM2.5 Mn in the Toronto subway. Its source was hypothesized to be the friction erosion of subway rails. The same explanation was given for the high PM2.5 Mn level of $0.783 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in the London underground (near a subway station) reported by Pfeifer et al (1999). This explanation is quite different from the present study since the Montreal subway trains run on rubber tires.

Our position that Mn from the combustion of MMT makes a significant contribution to the Mn levels in the subway is also supported by the relation between traffic densities and MnR concentrations in the subway, as shown in figure 1. For example, the Namur station, with only 53% higher subway use than the Jean Drapeau station, has almost seven times higher MnR. This high MnR is much better explained by the high automobile traffic density near Namur. The average MnR in stations Snowdon and Namur are higher than the U.S. EPA RfC of $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for respirable Mn. To our previous observations that atmospheric Mn concentrations in specific areas with high traffic density could be higher than the RfC (Zayed et al., 1999) and that atmospheric concentrations of Mn in Montreal over the last 20 years correlate with traffic densities (Bankovitch et al. 2003), we can now add that underground environments located near areas of high traffic density show a similar pattern. This also confirms the earlier suggestion that one of the principal sources of environmental contamination and human exposure to inorganic Mn in the urban atmosphere would be the combustion of MMT in gasoline (Joselow *et al.*, 1978; Davis *et al.*, 1988). Further observations with an increased number of stations in each traffic density area would allow to verify if the relationship observed between MMT and Mn in the subway is consistently found.

Overall, the results of the present study will once again stimulate the debate on the potential public health risk associated with Mn emissions from the combustion of MMT in automobiles.

References

Ardeleanu, A., Loranger, S., Kennedy, G., l'Esperance, G., and Zayed, J. 1999. Emission rates and physico-chemical characteristics on Mn particles emitted by vehicles using methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) as an octane improver. *Water Air Soil Pollut.* 115 :411-427.

Agency for Toxic substances and disease registry. 2000. Toxicological profile for manganese. Atlanta, GA: U. S. Department of health and Human Services, ATSDR.

Bankovich, V., Carrier, G., Gagnion, C., Normandin, L., Kennedy, G., and Zayed, J. 2003. Total suspended particulate manganese in ambient air in Montreal 1981- 2000. *Sci. Total Environ.* 308 : 185-193.

Bolte, S., Normandin, L., Greg, G., and Zayed, J. 2004. Human exposure to respirable manganese in outdoor and indoor air in urban and rural areas. *J Toxicol Environ Health A.* 67:459-467.

Crump, K. S. 2000. Manganese exposure in Toronto during use of the gasoline additive methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl. *J Expo Anal Environ Epidemiol.* 10:227-239.

Davis, D.W., Hsiako, K., Ingels, R. & Shikiya, J. 1988. Origins of manganese in particles in California. *J Air Pollut Control Assoc.* 38:1152-1157.

Jacques, A.P.1987. National Inventory of sources of Manganese (1984). (Report EPS 5/MM/1) Ottawa, Canada: Environment Canada, pp.26-36.

Joselow, M.M., Tobias, E., Koehle, R., Coleman, S., Bogden, J & Gause, D. 1978. Manganese pollution in the city environment and its relationship to traffic density. *Am. J. Public Health.* 68: 557-560.

Keen et Leach, 1988 ; Keen, .L and Leach, R.M. Manganese. Chapter 34, in Handbook on toxicity of inorganic compounds (PP. 405-415). Marcel Dekker, Inc.Seiler, H.G. and Sigel, H., Editors. New York, USA. 1069 pages.

Kennedy, G. 1990. Trace element determination in polymers by neutron activation. In Metallization of polymers, eds. E. Sacher, J.J. Pireaux, and S.P. Kowalczyk, pp. 128-134. Washington, DC: American Chemical Society.

Loranger, S., and Zayed, J. 1994. Manganese and lead concentration in ambient air and emission rates from unleaded and leaded gasoline between 1981 and 1992 in Canada: a comparative study. *Atmos Environ.* 28 (9): 1645-1651.

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

Mergler, D., Hulel, G., Bowler, R., Iregren, A., Belanger, S., Baldwin, M., Tardif, R., Smargiassi, A., and Martin, L. 1994. Nervous system dysfunction among workers with long-term exposure to manganese. *Environ. Res.* 64:151-180.

Pellizzari, E. D., Clayton, C. A., Rodes, C. E., Masson, R. E., Piper, L. L., Fort, B., Pfeifer, G., and Lynam, D. 1999. Particulate matter and manganese exposure in Toronto. *Atmos. Environ.* 33:721-734.

Pfeifer, G. D., Harrison, R. M., Lynam, D. R. 1999. Personal exposure to airborne metals in London taxi drivers and office workers in 1995 and 1996. *Sci. Total Environ.* 235:253-260.

Roels, H., Lauwerys, R., and Genet, P. 1987. Relationships between external and internal parameters of exposure to manganese in workers from a manganese oxide and salt producing plant. *Am. J. Ind. Med.* 11: 297-305.

Thibault, C., Kennedy, G., Gareau, L., and Zayed, J. 2002. Preliminary assessment of atmospheric methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl and particulate manganese in selected urban sites. *J. Toxicol. Environ. Health A.* 65:503-511.

U.S. Environmental Protection Agency Integrated Risk Information System (IRIS). 1993. Health risk assessment for manganese. Cincinnati, OH: Office of Health and Environmental Assessment.

World Health Organization. 2000. Air quality Guidelines for Europe. Copenhagen: Regional Office for Europe. Second Edition, series, NO.91.

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

Zayed, J., Mikhail, M., Loranger, S., Kennedy, G., and L'Esperance, G. 1996. Exposure of taxi drivers and office workers to total and respirable manganese in an urban environment. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 57: 376-380.

Zayed, J., Hong, B., and L'Esperance, G. 1999. characterization of manganese-containing particles collected from the exhaust emissions of automobiles running with MMT additive. *Environ. Sci. Technol.* 33:3341-3346.

Zayed, J., Gessous, A., Lambert, J., Carrier, G., and Philippe, S. 2003. Estimation of annual emissions from MMT source in the Canadian environment and the Mn pollution index in each province. *Sci. Total environ.* 312 :147-154.

Table 1

Potential internal sources of manganese in the Montreal subway

Material	Mn content
Rails (kg / m)	0.7 to 1.0
Guiding rod (%)	1.4
Switches (%)	12.5

Table 2

Respirable Mn (MnR) and total Mn (MnT) concentrations in three subway stations in Montreal

Station	Parameter	N	Mean ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SD	Min ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Max ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Jean Drapeau	MnR	8	0.019	0.007	0.012	0.032
	MnT	9	0.032	0.013	0.017	0.056
Snowdon	MnR	10	0.082	0.019	0.067	0.134
	MnT	10	0.122	0.020	0.098	0.173
Namur	MnR	10	0.130	0.013	0.115	0.151
	MnT	10	0.171	0.023	0.138	0.215

Table 3

Ratios of respirable Mn to total Mn
in three subway stations in Montreal

Station	N	MnR/MnT	SD
Jean Drapeau	7	0.695	0.239
Snowdon	10	0.675	0.089
Namur	10	0.767	0.094
Mean		0.712	0.141

Table 4

Comparisons of respirable Mn (MnR) and total Mn (MnT) among three subway stations in Montreal

Paired Parameter	Station	N*	Mean \pm SD	P
MnR	Jean Drapeau	8	0.018 \pm 0.007	P<0.001
MnR	Snowdon	8	0.084 \pm 0.021	
MnR	Jean Drapeau	8	0.018 \pm 0.007	P<0.001
MnR	Namur	8	0.130 \pm 0.014	
MnR	Snowdon	10	0.082 \pm 0.019	P<0.001
MnR	Namur	10	0.130 \pm 0.013	
MnT	Jean Drapeau	9	0.032 \pm 0.012	P<0.001
MnT	Snowdon	9	0.123 \pm 0.021	
MnT	Jean Drapeau	9	0.032 \pm 0.012	P<0.001
MnT	Namur	9	0.173 \pm 0.023	
MnT	Snowdon	10	0.122 \pm 0.020	P<0.001
MnT	Namur	10	0.171 \pm 0.023	

* Data matched by day of the week.

Table 5

Ratios of respirable Mn (MnR) and total Mn (MnT) concentrations to number of subway cars in three stations in Montreal.

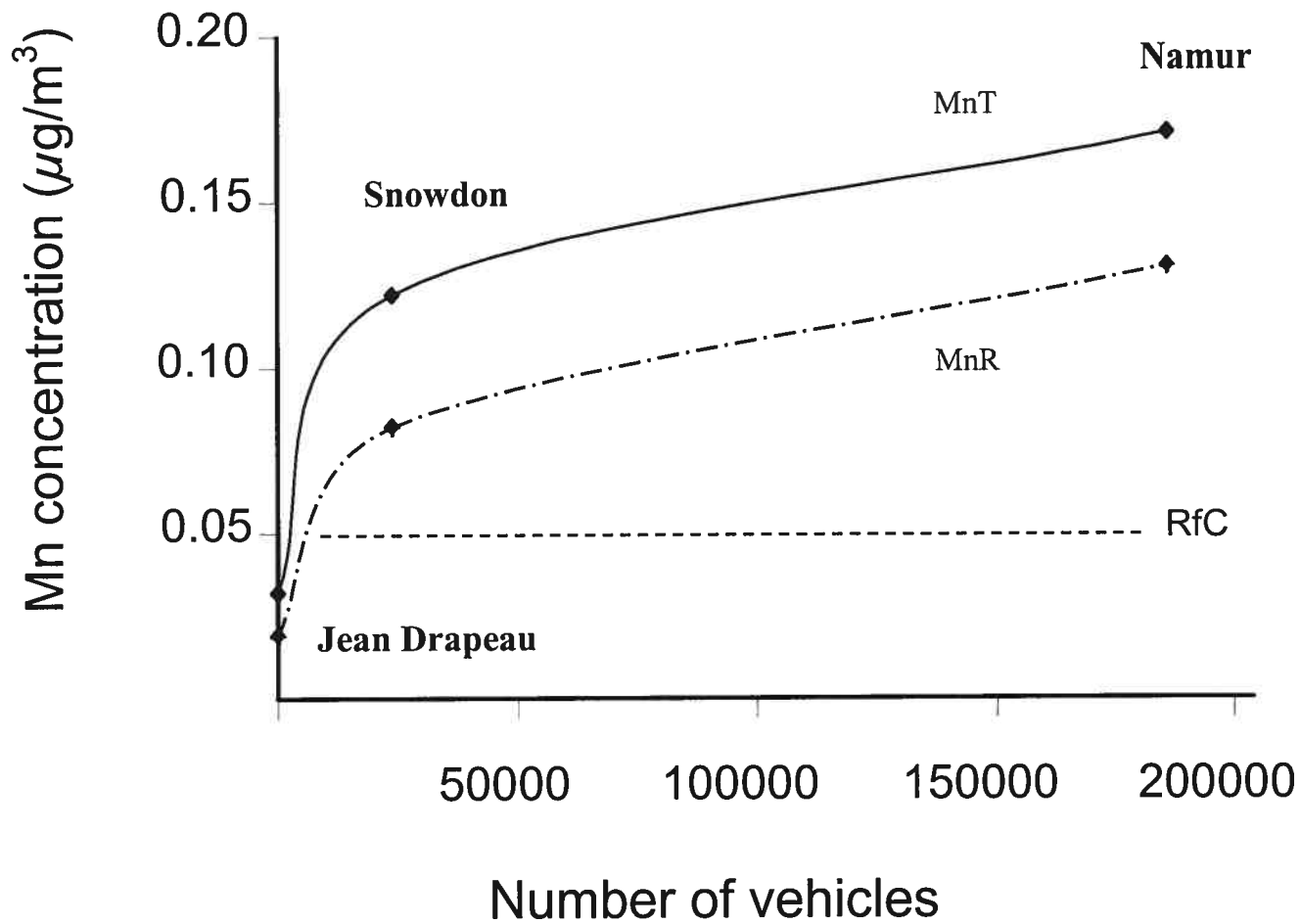
Paired Parameter	Station	N ¹	Mean ± SD ²	P
MnR	Jean Drapeau	8	0.109 ± 0.043	P<0.001
MnR	Snowdon	8	0.227 ± 0.060	
MnR	Jean Drapeau	8	0.109 ± 0.043	P<0.001
MnR	Namur	8	0.496 ± 0.054	
MnR	Snowdon	10	0.222 ± 0.054	P<0.001
MnR	Namur	10	0.491 ± 0.053	
MnT	Jean Drapeau	9	0.186 ± 0.073	P<0.001
MnT	Snowdon	9	0.332 ± 0.059	
MnT	Jean Drapeau	9	0.186 ± 0.073	P<0.001
MnT	Namur	9	0.656 ± 0.089	
MnT	Snowdon	10	0.329 ± 0.056	P<0.001
MnT	Namur	10	0.648 ± 0.088	

¹ Data matched by day of the week

² Mean Mn concentration in the subway station x 10000 / number of subway cars.

Figure 1

Manganese concentration in three underground subway stations in relation to nearby automobile traffic density.



CHAPITRE 3

Discussion générale

La contamination de l'environnement par les polluants atmosphériques constitue un réel problème de santé publique d'autant plus que les conséquences engendrées, en raison de la toxicité de plusieurs d'entre eux, peuvent être drastiques tant sur la nature que sur les êtres vivants. La présence de ces polluants est en majorité due aux transports et, aux activités industrielles, agricoles et domestiques. L'utilisation récente du MMT dans l'essence des véhicules automobiles au Canada, en remplacement du tétraéthyle de plomb, a contribué à générer une nouvelle source de contamination pour l'écosystème et ainsi accroître l'exposition humaine.

Le Mn et ses dérivés dont le MMT ont fait l'objet de plusieurs recherches afin d'évaluer l'impact de leur utilisation sur l'environnement et sur la santé publique. Vu que le Mn dans le réseau de métro peut constituer une source relativement importante d'exposition humaine (Crumps, 2000; Pfeifer, 1999), nous nous sommes intéressés à son évaluation dans le métro de Montréal (Canada) et examiner le lien possible avec la densité du trafic automobile dans le microenvironnement dans lequel il se situe.

Les résultats de cette étude concordent avec ceux des deux dernières études qui ont mesuré les concentrations de Mn dans les métros de Londres et de Toronto bien que les structures de ces derniers soient plus ou moins différentes de celui de Montréal avec des rails et des roues en acier avec des hautes teneurs en Mn (Crump, 2000). Néanmoins, il existe une différence fondamentale entre les métros de Toronto et de Montréal. En effet, le premier est partiellement extérieur alors que celui de Montréal est totalement souterrain. Ainsi, on peut extrapoler cette observation en affirmant que le métro de Toronto se situe plus près, sinon au centre, de la source de Mn d'origine MMT. Cette proximité, jumelée à une structure de métro plus forte en Mn aurait dû normalement conduire à des concentrations de Mn plus élevées à Toronto. Tel est le cas. Puisque on trouve une concentration moyenne de MnT de $0,428 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

On remarquera aussi que le niveau maximal de MnT ($0,215 \mu\text{g}/\text{m}^3$) dans le métro de Montréal est supérieur à la concentration atmosphérique ambiante ($0,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$) établie par L'OMS (2000). De plus, la valeur maximale obtenu pour le MnR ($0,151 \mu\text{g}/\text{m}^3$) se

révèle elle aussi supérieure à la concentration de référence de l'U.S. EPA (1993) ($0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pour le MnR. De tels dépassements nous interpellent d'un point de vue de santé publique.

Par ailleurs, le taux MnR/MnT est nettement supérieur comparativement à ceux obtenus dans d'autres microenvironnements comme l'illustre bien le tableau A. Il est à noter que ces études se différencient entre elles par le nombre et la durée d'échantillonnage. En effet, alors que dans la présente étude 57 échantillons ont été prélevés sur une dizaine de jours, les deux études retenues pour fin de comparaison présentent très peu d'échantillons (12 et 8) prélevés sur une durée de 3 et 4 jours respectivement pour Zayed et al. (1999a) et pour Thibault et al. (2002). Les niveaux trouvés à la station service dans les études de Zayed et al. (1999a) et de Thibault et al. (2002) sont similaires, alors que pour le parking souterrain, les résultats obtenus à Burlington sont remarquablement élevés, en particulier pour le MnT qui se situe dans l'ordre des concentrations obtenues pour le métro de Montréal.

Il est intéressant aussi de constater qu'une des études les plus récentes (Bolté et al. 2004), effectuée près d'une autoroute très achalandée, pendant 15 jours d'échantillonnage, montre une valeur moyenne de MnR de $0,025 \mu\text{g}/\text{m}^3$, soit un niveau très inférieur de celui obtenu pour le métro dans la présente étude ($0,130 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Cette présence importante de particules respirables dans le métro de Montréal accroît la préoccupation en matière de santé publique.

Un aspect qui aurait pu être intéressant à évaluer réside dans l'évaluation simultanée des concentrations atmosphériques extérieures et intérieures (dans le métro). Celui-ci aurait pu contribuer à une meilleure compréhension des valeurs obtenues dans le métro. Il aurait aussi permis d'estimer le coefficient d'enrichissement.

Par ailleurs, dans la présente recherche, toutes les pompes d'échantillonnage ont été placées à 2 m du sol. A cette hauteur, on peut s'attendre à trouver plus de particules respirables que de grosses particules. En effet, le ratio MnR/MnT calculé, démontre que

Tableau 1 : Comparaison des concentrations de Mn du métro de Montréal avec les études de Thibault et al., (2002) et Zayed et al., (1999a)

Site d'échantillonnage	Elément	Montréal (Zayed et al., 1999a)		Burlington (Thibault et al., 2002)		Montréal (Cette recherche)	
		n	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) MnR/MnT	n	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) MnR/MnT	n	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) MnR/MnT
Station de service	MnT	6	0,141	4	0,146	27 %	
	MnR	6	0,035	4	0,040		
Parking souterrain	MnT	6	0,078	4	0,160	65 %	
	MnR	6	0,030	4	0,104		
Métro souterrain	MnT					29	0,108
	MnR					28	0,077

71 % du Mn se trouve dans la fraction respirable. À une hauteur inférieure à 2 m le nombre de particules aurait pu être plus élevé en raison de la présence théorique d'un grand nombre des particules inhalables. Ainsi, le ratio MnR/MnT aurait été probablement inférieur, mais les concentrations auraient été sans doute plus élevées. La hauteur de la zone respiratoire chez l'humain étant d'environ 1,5 m, l'échantillonnage à cette hauteur aurait permis une meilleure évaluation de l'exposition humaine qui aurait été possiblement un peu plus élevée.

Qui plus est, l'échantillonnage a été effectué à l'extrémité du quai alors que les voyageurs se trouvent habituellement au centre. Ces derniers sont constamment en mouvement permettant ainsi aux particules de rester constamment en suspension dans l'air. Ce facteur de dispersion paraît être moins important aux extrémités du quai d'embarquement du métro. Il est donc possible que les concentrations de Mn aient été plus élevées si les pompes d'échantillonnage avaient été placées au centre du quai.

Conclusion générale

Cette recherche constitue la première étude à suggérer un lien de causalité entre les concentrations de Mn dans le métro souterrain de Montréal et le MMT. Du point de vue santé publique, les niveaux élevés observés dans les deux stations localisées dans des environnements caractérisés par des trafics urbain et autoroutier devraient amener les gestionnaires à explorer des avenues visant leur réduction.

Bibliographie

Abbott, P.J. (1987). Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) in petrol: the toxicological issues. *The Science of the Total Environment*, 67, 247-255.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2000). *Toxicological profile for manganese*. Atlanta, GA: U. S. Department of health and Human Services.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). (1996). Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices. 2-Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl. Volume II Sixth edition. Cincinnati.

Anderson, M.E., Gearhart, J.M., & Clewell, H.J. (1999). Pharmacokinetic data needs to support risk assessments for inhaled and ingested manganese. *Neurotoxicology*, 20 (2-3), 161-172.

Ardeleanu, A., Loranger, S., Kennedy, G., L'Esperance, G. & Zayed, J. (1999). Emission rates and physico-chemical characteristics of Mn particles emitted by vehicles using methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) as an octane improver. *Water, Air and Soil Pollution*, 115, 411-427.

Aschner, M. (1999). Manganese homeostasis in the CNS. *Environmental Research*, 80 (section A), 105-109.

Bankovich, V., Carrier, G., Gagnion, C., Normandin, L., Kennedy, G., & Zayed, J. (2003). Total suspended particulate manganese in ambient air in Montreal 1981- 2000. *The Science of the Total Environment*, 308, 185-193.

Barbeau, A. (1984). Manganese and extra pyramidal disorders (a critical review and tribute to Dr. George C. Cotzias). *Neurotoxicology*, 5(1),13-36.

Barceloux, D.G. (1999). Manganese. *Clinical Toxicology*, 37 (2), 293-307.

Barrie, L.A. (1980). The fate of particulate emissions from an isolated power plant in the oils sands area of western Canada. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 338, 434-452.

Baruthio, F., Guillard, O., Arnaud, J., Pierre, F., & Zawislak, R. (1988). Determination of manganese in biological materials by electrothermal atomic absorption spectrometry: a review. *Clinical Chemistry*, 34 (2), 227-234.

Bolte, S., Normandin, L., Kennedy, G., & Zayed, J. (2004). Human exposure to respirable manganese in outdoor and indoor air in urban and rural areas. *Journal of Toxicology and Environmental Health A*, 67,459-467.

Bertinchamps, A.J. Miller, S.T., & Cotzias, G.C. (1966). Interdependence of routes excretion manganese. *The American Journal of Physiology*, 211, 217-224.

Calabresse, E.J. (1981). Nutrition and environmental health : Vol. 2. Minerals and Macronutrients., New York : John Wiley & sons.

Cahill, D. F., Bercegeay, M.S., Haggerty, R.C, Gerding, G.E, & Gray, E.L. (1980). Age related and Distribution of ingested Mn_3O_4 in the rat. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 53, 83-91.

Canadian General Standards Board (1986). An assessment of the effect of MMT on light-duty vehicle exhaust emissions in the Canadian environment. Working Group of the Canadian General Standards Board, Gasoline and Alternative Fuels Committee. Ottawa, Ontario

Calne, D.B., Chu, N.S., & Hang, C.C. (1994). Manganism and idiopathic parkinsonism : similarities and differences. *Neurology*, 44, 1583- 1586.

Clay R.J. (1989). Comparative Pneumotoxicity of Cyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl and Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl. *Toxicology and Applied pharmacology*, 98, 434-443.

Chow, J.C. (1995). Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45, 340-382.

Couper, J. (1837). On the effects of black oxide of manganese when inhaled into the lungs. *Br Ann Med Pharm Vital Stats Gen Sci*, 1, 41-42.

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. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 14, 23-46.

Cotzias, G.C, Horiuchi, K., Fuenzalida, S., & Mena, I. (1968). Chronic manganese poisoning: clearance of tissue manganese concentrations with persistence of the neurological picture. *Neurology*, 18,376-382.

Communauté Urbaine de Montréal, (1987). Règlement 90: Règlement relatif à l'assainissement de l'air, Article 3.01 : Ville de Montréal, Fonds de la Communauté Urbaine de Montréal (CUM 01), 65 pages.

Crump. K.S. (2000). Manganese exposures in Toronto during use of the gasoline additive, methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 10, 227 – 239.

Davis, D. W., Hsiako, K., Ingels, R. & Shikiya, J. (1988). Origins of manganese in particles in California. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 38, 1152-1157.

Davis, C.D., Wolf, T.L. & Greger, J.L. (1992). Varying levels of manganese and iron affect absorption and gut endogenous losses of manganese by rats. *Journal of Nutrition*, 122, 1300-1308.

Environnement Canada, (1976). *National Inventory of sources and Emissions of Manganese, Fluorides and Vanadium-1972* (rep. SPE. N°. 3-AP-76-1). Ottawa, Canada : Air Pollution Control Directorate. 13 pages.

Environnement Canada, (1987). *Inventaire national des sources et des émissions de manganèse-1984*. (Rapport SPE 5/MM/1). Direction de l'analyse environnementale. protection de l'environnement. Ottawa, Ontario. 42 pages.

Environnement Canada, (2000). Une allocution au comité permanent du sénat sur l'énergie, l'environnement et les ressources naturelles à propos du projet de loi C-29 : la loi sur les additifs à base de manganèse (en ligne). Adresse URL : http://www.ec.gc.ca/minister/speeches/mmts_s_f.htm.

Edsall, D.L, Wilbur, F.P; & Drinker, C.K. (1919). The occurrence, course and prevention of chronic manganese poisoning. *American Industrial Hygiene Association journal*, 1, 183-193.

Ethyl Corporation. (1990). *The case for an Environmentally Beneficial Fuel Additive*. Corporation corporate communications. Richmond, VA., USA. 17 pages

Fevrier, P. A. (1994). *Etude des indicateurs biologiques dans l'excrétion des travailleurs du manganèse de source MMT (méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle)*. Mémoire de maîtrise en hygiène du travail et de l'environnement non publiée, Université de Montréal.

Freeland-Graves, J. H., Bales, C. W., & Behmardi, F. (1987), Manganese requirements of humans. In Kies, C., ed., *Nutritional Bioavailability of manganese*. Washington, D.C. : American Chemical Society, PP. 90-104.

Frumkin, H., & Solomon, G. (1997). Manganese in the U.S. gasoline supply. *American Journal of Industrial Medicine*, 31, 107- 115.

Gagnon, C. (1998). *Rapport annuel de la qualité de l'air – Sommaire des résultats*. Québec. Communauté Urbaine de Montréal. 69 pages.

Galloway, J., Thornton, J.D., Norton, S.A., Vochok, H.L. & Mc Lean, R.A.N. (1982). Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment. *Atmospheric Environment*, 16 (7), 1677-1700.

Gallez, B., Baudalet, C., Adline, J., Geurts, M & Delzenne, N. (1997). Accumulation of manganese in the brain of mice after intravenous injection of manganese-based contrast agents. *Chemical Research in Toxicology*, 10, 360-363.

Garrison, A.W., Cipollone, M.G., Lee Wolfe, N., & Swank, Jr., R.R. (1995). Environmental fate of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14 (11), 1859-1864.

Gianutsos, G., Seltzer, M.D., Saymeh, R., Wang WU, M-L & Michel, R. G. (1985). Brain manganese accumulation following systemic administration of different forms. *Archives of Toxicology*, 57, 272-275.

Gray, L.E., Jr., & Laskey, J.W. (1980). Multivariate analysis of the effects of manganese on the reproductive physiology and behavior of the male house mouse. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 6, 861-867.

Greger, J.L., (1999). Nutrition versus toxicology of manganese in humans: Evaluation of potential biomarkers. *Neurotoxicology*, 20(2-3), 205-212.

Hammerle, R.H., Korniski, T.J., Weir, J.E., Chladek, E., Gierczak, C.A., Chase, R.E & (1992). *Effect of mileage accumulation on particulate emissions from vehicles using gasoline with methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl*. Society of automotive engineers (SAE). Technical paper series # 920731. Publications division. Warrendale, PA., USA. 18 page.

Hare, T.C. (1991). *Emission studies using HITEC 3000 additive: the manganese balance project*, (final report prepared for Ethyl Petroleum additives division, SWRI 08-4070). Houston, Southwest Research Institute.

Hellou, J., Fancy, L., & Payne, L. (1992). Concentration of twenty-four elements in bluefin tuna, *Thumus thynnus*, from the Northwest Atlantic. *Chemosphere*, 24(2):211-218.

Hendershot, W.H., & Duquette, M. (1986). A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil Science Society of America Journal*, 50, 605-608.

Hileman, B. (1998). Canada capitulates on MMT, settles with Ethyl. *Chemical & Engineering News*, 76 (30), 13.

Huang, C-C., Lu, C-S., Chu, N-S., Hochberg, F., Lilienfeld, D., Olanow, W & Calne, D.B. (1993). Progression after chronic manganese exposure. *Neurology*, 43, 1479-1483.

Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS). (1991). *Dioxyde de manganèse*. Fiche toxicologique NO 52. 5 pages.

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

Iregren, A. (1994). Using psychological tests for the early detection of neurotoxic effects of low level manganese exposure. *Neurotoxicology*, 15, 671-677.

Kato, M. (1963). Distribution and excretion of radiomanganese administered to the mouse. *Quarterly journal of experimental physiology*, 48, 355-369.

Keen, .L., & Leach, R.M. (1988). *Manganese*. Chapter 34, in Handbook on toxicity of inorganic compounds (PP. 405-415). Marcel Dekker, Inc.Seiler, H.G. and Sigel, H., Editors. New York, USA. 1069 pages.

Keen, C. L., Lonnerdal, B., & Hurley, L.S. (1984). *Biochemistry of the essential ultratraces elements*, Plenum. New York.

Keen, C.L., Ensura, J.L., Watson, M.H., Baly, D.L., Donovan, S.M., Monaco, M.H & Clegg, M.S. (1999). Nutritional aspects of manganese from experimental studies. *Neurotoxicology*, 20(2-3), 213-224.

Kennedy, G. (1990). *Trace element determination in polymers by neutron activation*. In *Metallization of polymers*, eds. E. Sacher, J.J. Pireaux, and S.P. Kowalczyk, pp. 128-134. Washington, DC: American Chemical Society.

Lauerma, J.F. (1998). Is airborne manganese a hazard ? *Environmental Health Perspectives*, 106 (2), A57-A58.

Lauwerys, R.R., Roels, H., Genet, P., Toussaint, G., Bouckaert, A. & Decooman, S. (1985). Fertility of male workers exposed to mercury vapor or to manganese dust: A questionnaire study. *American Journal of Industrial Medicine*, 7, 171-176.

Lauwerys, R.R. (1990). *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*. 3^{ieme} Edition. Paris – Milan – Barcelone – Mexico. Masson, Paris. 693pages.

Liccione, J.J. & Maines, M.D. (1989). Manganese-mediated increase in the rat brain mitochondrial cytochrom P-450 and drug metabolism activity: Susceptibility of the striatum. *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 248, 222-228.

Lloyd-Davis, T.A. (1946). Manganese pneumonitis. *British journal of industrial Medicine*, 3, 111-135.

Lois et Règlements du Québec. (2001). *Règlement sur la santé et la sécurité du travail*: Gazette officielle du Québec. Décret 885-2001. Québec.

Loranger, S., & Zayed, J. (1994). Manganese and lead concentration in ambient air and emission rates from unleaded and leaded gasoline between 1981 and 1992 in Canada: a comparative study. *Atmospheric Environment*, 28(9), 1645-1651.

- Loranger, S., Zayed, J. & Kennedy, G. (1995). Contribution of methyl manganese tricarbonyl (MMT) to atmospheric Mn concentration near expressway: dispersion modeling estimations. *Atmospheric Environment*, 29 (5), 591- 599.
- Loranger, S., Tetrault, M., Kennedy, G. & Zayed, J. (1996), Manganese and other trace elements in urban snow near an expressway. *Environmental Pollution*, 92(2), 203-211.
- Loranger, S., and Zayed, J. (1997), Environmental contamination and human exposure to airborne total and respirable manganese in Montreal. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 47, 983-989.
- Luchini, R., Selis, L., Folli, D., Apostoli, P., Mutti, A., Vanoni, O., Iregren, A. & Alessio, L. (1995). Neurobehavioral effects of manganese in workers from a ferroalloy plant after temporary cessation of exposure. *Scandinavian Journal of work, Environment & Health*, 21, 143-149.
- Lynam, D.R., Pfeifer, G.D., Fort, B.F. & Gebcke, A.A. (1990). Environmental Assessment of MMT fuel additive. *The Science of the Total Environment*, 93, 107-114.
- Lynam, D.R., Roos, J.W., Pfeifer, G.D., Fort, B.F. & Pullin, T.G. (1999). Environmental effects and exposures to manganese from use of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) in gasoline, *Neurotoxicology*, 20(2-3), 145-150.
- McLeod, B.E., & Robinson, M.F. (1972). Dietary intake of manganese by new Zealand infant during the first six months of life. *Br J Nutr.* 27(1), 229-232.
- Moseholm, J. (1992). Atmospheric deposition of trace elements around point sources and human health risk assessment. I. impact zones near a source of lead emissions. *The Science of the Total Environment*, 126, 243 –263.
- Mena, I., Horluchi, k., burke, K., & Cotzias, G.C. (1969). Chronic manganese poisoning: individual susceptibility and absorption of iron. *Neurology*, 19, 1000-1006.
- Mergler, D., Huel, G., Bowler, R., Iregern, A., Belanger, S., Baldwin, M., Tardif, R., Smagiassi, A., & Martin, L. (1994). Nervous system dysfunction among workers with long-term exposure to manganese. *Environmental Research*, 64, 151-180.
- Nachtman, J.P., Tubben, R.E., & Commissaris, R.L. (1986). Behavioral effects of chronic manganese administration in rats: Locomotor activity studies. *Neurobehav. Toxicol. Teratol.* 8(6):711-715.
- National research council. (1973). *Manganese..* Washington, D. C. 191 pages. National Academy of Sciences.

National research council (NRC). (1989). *Recommended Dietary Allowances*, 10th edition. NRC. National Research Council,. Washington, D. C. 284 pages. National Academy of Sciences.

Nogawa, K., Kobayashi, E., Sakamoto, M., Fukushima, K., Ishizki, A., Makino, N., Kagamimori, S., Hiramaru, Y., Kono, S., Kato, T., & Kanagawa, k. (1973). Epidemiological study on disturbance of respiratory system caused by manganese air pollution. Report 1: Effects on respiratory system of junior high school students. *Jpn J Public Health*, 20, 315-326.

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

Organisation Mondiale de la Santé (OMS). (1981). *Le manganèse*. OMS. Genève, suisse. Publication ISBN 92-4-254073-0. 123 pages.

Organisation Mondiale de la Santé (OMS). (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 (OMS). (2000). *Air Quality guidelines for Europe second Edition*. Regional Office for Europe. Copenhagen, Denmark. European Series, No, 91. 154-157.

Papavasiliou, P.S., Miller, S.T., & Cotzias, G.C. (1966). Role of liver in regulating distribution and excretion of manganese. *Journal of the American Dietetic Association*, 21(1), 211-216.

Pennington, J. A., Young, B. E., & Wilson, D. B. (1989). Nutritional elements in the U.S. diet; Results for the Total Diet Study, 1982-1986. *Journal of the American Dietetic Association*, 86, 876-891.

Pfeifer, G.D. (1999). Personal exposures to airborne metals in London taxi drivers and office workers in 1995 and 1996, *The Science of the Total Environment*, 235, 253-260.

Powell, J., Borden, T., & Thompson, R. (1998). In vitro mineral availability from digested tea: A rich dietary source of manganese. *The Analyst*, 13, 1721-1724.

Rodier, J. (1955). Manganese poisoning in Moroccan miners. *British Journal of Industrial Medicine*, 12, 21-35.

Roels, H., Lauwerys, R., & Genet, P. (1987). Relationships between external and internal parameters of exposure to manganese in workers from a manganese oxide and salt producing plant. *American Journal of Industrial Medicine*, 11, 297-305.

Roels, H.A., Ghyselen, P., Buchet, J-P., Ceulemans, E., & Lauwerys, R.R. (1992). Assessment of the permissible exposure level to manganese in workers exposed to manganese dioxide dust. *British Journal of Industrial Medicine*, 49, 25-34.

Roels, H., Meiers, G., Delos, M., Ortega, I., Lauwerys, R., Buchet, J.P. & Lison, D. (1997). Influence of the route of administration and the chemical form (MnCl₂, MnO₂) on the absorption and cerebral distribution of manganese in rats. *Archives of Toxicology*, 71, 223-230.

Sanchez, D. J., Domingo, J.L., Llobet, J.M., & Keen, C.L. (1993). Maternal and developmental toxicity of manganese in the mouse. *Toxicology letters*, 59(1), 45-52.

Salomon, W., & Forstner, U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*, New York, Berlin; New York: Springer-Verlag, ISBN: 0387127550.

Santé et Bien Etre 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.

Santé et Bien Etre Canada. (1990). *Nutrition recommendations*. Ottawa. Scientific Review Committee.

Saric, I. (1986). *Manganese*. chapter 15, In Handbook on the toxicology of metals (PP. 354-386). 2nd edition. Elsevier science publishers. Friberg, L., Nordberg, G.F and Vouk, V.B., Editors. New York, U.S.A. 704 pages.

Shacklette, H. T., & Boerger, J.G. (1984). *Elements concentrations in soils and other surficial materials of the coterminous United States*. USGS Paper 1270. Washington, DC: US Govern. Printing Office, p,6.

Siegl, P., & Bergert, K-D. (1982). A method of early diagnostic monitoring in manganese exposure. *Z Gez Hyg Grenz*, 28, 524-526.

Sierra, P., Loranger, S., Kennedy, G., & Zayed, J. (1995). Occupational and environmental exposure of automobile mechanics and non-automotive workers to airborne manganese arising from the combustion of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT). *American Industrial Hygiene Association Journal*, 56, 713-716.

Spengler, J.D. (1992). *Outdoor and indoor air pollution. Chapter 2, in Principles and practice of environmental medicine (pp. 21-41)*. Plenum medical Book Company. Tarcher, A.B., Editor. New York, USA. 632 pages.

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., & Donaldson, J. (1988). *Manganese in the Canadian environment*. (NRCC 26193). Ottawa, Ontario. National Research Council Canada.

Sumino, K., Hayakawa, K., & Shibata, T. (1975). Heavy metals in normal Japanese tissues. Amounts of 15 heavy metals in 30 subjects. *Archives of Environmental Health*, 30(10), 487-494.

Tanaka, S. (1988). *Manganese and its compounds*, in Zenz C., (ed) *Occupational medicine: Principales and practical applications.*, Chicago (P. 583-589). Year Book Medical Publishers.

Task group on lung dynamics. (1966). Deposition and retention models for internal dosimetry of the human respiratory tract, *Health Physics*, 12, 172-207.

Ter Haar, G.L., Griffing, G.M., Brault, M., Oberdeing, D., Kapron, M. (1975). Methylcyclopentadienyl Manganese tricarbonyl as an antiknock: composition and fate of manganese exhaust products. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 25(8), 858-860.

Thibault, C., Kennedy, G., Gareau, L., & Zayed, J. (2002). Preliminary assessment of atmospheric methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl and particulate manganese in selected urban sites. *Journal of Total and Environmental Health, Part A*, 65, 503-511.

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.

Turekian, N. K. (1969). *The oceans, streams and atmosphere*. In: Wedephol, K. H., handbook of geochemistry, Vol. 1 (pp. 297-323), New York, Spriger – Verlag..

United States Environmental Protection Agency. (1984). *Health assessment document for manganese*. Final report EPA 600/8-83-013-F. Office of health and environmental assessment. Environmental criteria and assessment office. Cincinnati, Ohio.

United States Environmental Protection Agency. (1990). *Comments on the use of Methylcyclopentadienyl Manganese tricarbonyl in unleaded gasoline*, Office of Research and Development. Washington DC, USA. 56 pages.

United States Environmental Protection Agency. (1993). Integrated risk information system (IRIS). Health risk assessment for manganese. Office of health and environmental assessment, Cincinnati, Ohio, 31page

United States Environmental Protection Agency, (1994). *Health assessment document for manganese*. Final report EPA 600/8-83-013-F. Office of health and environmental assessment. Environmental criteria and assessment office. Cincinnati, Ohio.

United States Environmental Protection Agency, (2002). *Health effects support document for manganese*: External review draft. EPA-R-02-029. Office of water. Health and ecological criteria division. Washington, DC.

Vander, A. J. Sherman, J.H., Luciano, D.S. & Gontier, J.R. (1989). *Physiologie humaine*. 2^{ième} Édition. McGraw-Hill, Éditeurs. Montreal, Quebec. Publication ISBN 0-07-549164-8. 801 pages.

Vitarella, D., Moss, O., & Dorman, D.C. (2000). Pharmacokinetics of inhaled manganese phosphate in male Sprague-Dawley rats following subacute (14-day) exposure. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 163, 279-285.

Waserman, M., & Mikhail, G. (1961). Recherches concernant la pathologie professionnelle des mineurs des mines de manganèse. *Archiv fur Gewerbepathologie und Gewerbehygiene*, 18, 632-657.

Whitlock, C. M. Jr., Amuso, S. J., & Bittenbender, J. B. (1966). Chronic neurological disease in two manganese steel workers. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 55, 53-58.

Wennberg, A., Iregeren, 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.

Zayed, J., Gérin, M., Loranger, S., Sierra, P., Bégin, D., & Kennedy, G. (1994). Occupational and environmental exposure of garage workers and taxi drivers to airborne manganese arising from the use of MMT(Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl) in unleaded gasoline. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 55, 53-58.

Zayed, J., Mikhail, M., Loranger, S., Kennedy, G., & L'Esperance, G. (1996). Exposure of taxi drivers and office workers to total and respirable manganese in an urban environment. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 57: 376-380.

Zayed, J., Pitre, J., Rivard, M., and Loranger, S. (1999a). Evaluation of pollutant emissions related to the use of MMT in gasoline. *Water, Air, and Soil Pollution*. 109, 137-145.

Zayed, J., Hong, B., & L'Esperance, G. (1999b). Characterization of manganese-containing particles collected from the exhaust emissions of automobiles running with MMT additive. *Environmental Science & Technology* , 33, 3341-3346.

Zayed, J., Thibault, C., Gareau, L., & Kennedy, G. (1999c). Airborne manganese particulate and methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) at selected outdoor sites in Montreal. *NeuroToxicology*, 20, 151-160.

Zayed, J., Gessous, A., Lambert, J., Carrier, G., & Philippe, S. (2003). Estimation of annual emissions from MMT source in the Canadian environment and the Mn pollution index in each province. *The Science of the Total Environment* , 312, 147-154.

Zheng, W., Kim, H. & Zhao, Q. (2000). Comparative toxicokinetics of manganese chloride and methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) in Sprague-Dawley rats. *Toxicological Sciences*, 54, 295-301.

Annexe

Tableau 1 : Chemical and physical properties of manganese compounds

Name	CAS Registry No.	Synonyms	Valence	Chemical Formula	Molec. Wt.	Specific Gravity or Density	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Soluble in Water?
Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT)	12108-13-3	pi-methylcyclopentadienylmanganese tricarbonyl; Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)manganese; Tricarbonyl(2-methylcyclopentadienyl)manganese; Tricarbonyl(eta(5)-methylcyclopentadienyl)manganese; Manganese, tricarbonyl(2-methylcyclopentadienyl); Manganese, tricarbonyl((1,2,3,4,5-eta)-1-methyl-2,4-cyclopentadiene-1-yl); Manganese, tricarbonyl(2-methylcyclopentadienyl); pi-(Methylcyclopentadienyl)manganese tricarbonyl; 2-Methylcyclopentadienylmanganese tricarbonyl; (Methylcyclopentadienyl)tricarbonylmanganese; Methylcyclopentadiene	+1	$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$	218.09	1.39	1.5	733	No
Manganous carbonate	598-62-9	Carbonic acid, manganese(2+) salt; Manganese(2+) carbonate; Manganese carbonate; Manganese(II) carbonate; Natural rhodochrosite	+2	MnCO_3	114.95	3.125	Decomposes	NS	Yes
Manganous chloride	7773-27-01-5	Manganese chloride; manganese dichloride; manganese bichloride; manganese(II) chloride	+2	MnCl_2	125.84	NS	650	1190	Yes
Manganous acetate	15243-27-3		+2	$\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	245.08	1.589	NS	NS	Yes, Cold H ₂ O

Tiré de : External Review Draft – Manganese (US EPA, 2002)

Tableau 1 : Chemical and physical properties of manganese compounds (continued)

Name	CAS Registry No.	Synonyms	Valence	Chemical Formula	Molec. Wt.	Specific Gravity or Density	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Soluble in Water?
Manganous acetate	638-38-0	Acetic acid, manganese(II) salt; Diacetyl manganese; Manganese(2+) acetate; Manganese acetate; Manganese diacetate; Manganese(II) acetate; Manganous acetate; Octan manganat	+2	$Mn(C_2H_3O_2)_2$	173.02	1.74	NS	NS	Decomposes
Manganese ethylenedisithiocarbamate	12427-38-2	Carbamic acid, ethylenedis(dithio-, manganese salt; Carbamodithioic acid, 1,2-ethanediybis-, manganese(2+) salt; 1,2-Ethanediybis(carbamodithioato) (2-) manganese; Manganous ethylenedis(dithiocarbamate); Maneb	+2	$(CH_3NHCS_2)_2Mn$	265.24	NS	NS	NS	Modera- acly
Manganous oxide	1344-43-0	Manganese monoxide; Manganese oxide; Manganese protoxide	+2	MnO	70.94	5.43-5.46	1,945	NS	No
Manganous phosphate	10124-54-6	Manganese orthophosphate; Phosphoric acid, manganese salt	+2	$Mn_2(PO_4)_3$	259.78	NS	NS	NS	NS
Manganous sulfate	7785-87-7	Manganese sulfate; Sulfuric acid, manganese (II) salt	+2	$MnSO_4 \cdot H_2O$	169.01	2.95	Stable; 57-117	NS	NS
Manganous difluoride	7782-64-1	Manganese difluoride Manganese fluoride; Manganese fluorure	+2	MnF_2	92.93	3.98	856	NS	Yes
Manganous trifluoride	7782-53-1	--	+2	MnF_3	111.93	3.54	Decom- poses; 600	NS	Decom- poses
Manganous borate	12228-91-0	Boron manganese oxide; Tetraboron manganese heptaoxide	+2	$MnB_4O_7 \cdot 8H_2O$	354.17	NS	NS	NS	No

Tiré de : External Review Draft – Manganese (US EPA, 2002)

Tableau 1 : Chemical and physical properties of manganese compounds (continued)

Name	CAS Registry No.	Synonyms	Valence	Chemical Formula	Molec. Wt	Specific Gravity or Density	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Soluble in Water?
Manganese formate	--	--	NS	$Mn(CHO_2)_2 \cdot 2H_2O$	181.00	1.953	Decomposes	NS	Yes
Manganese glycerophosphate	1320-46-3	1,2,3-Propanetriol, mono(dihydrogen phosphate), manganese(2+) salt Glycerol, dihydrogen phosphate, manganese(2+) salt Manganese(2+) 1,2,3-propanetriol mono(dihydrogen phosphate); Manganese(2+) glycerol dihydrogen phosphate	+2	$MnC_3H_5O_7P$	225.00	NS	NS	NS	Slightly in Cold H_2O
Manganous hydroxide	--	Pyrochaotic	+2	$Mn(OH)_2$	88.95	3.258 (13°C)	Decomposes	NS	Slightly in Cold H_2O
Manganous nitrate	10377-66-9	Manganese dinitrate; Nitric acid, manganese(2+) salt	+2	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	215.01	1.82	25.8	129.4	Yes
Manganous sulfide	--	--	+2	MnS	87.00	3.99	Decomposes	NS	Slightly in Cold H_2O
Manganese dioxide	1313-13-9	Manganese peroxide; manganese binoxide; manganese black; battery manganese; pyrohoitic	+4	MnO_2	86.94	5.026	535	NS	No
Potassium permanganate	7722-64-7	Permanganic acid; potassium salt; chameleon mineral	+7	$KMnO_4$	158.03	2.7	Decomposes 240	NS	Yes

Tiré de : External Review Draft -- Manganese (US EPA, 2002)

Tableau 2 : Summary of uses for selected manganese compounds.

Compound	Use
Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT)	Fuel additive
Manganous carbonate	Ferrites; animal feeds; ceramics; acid soluble manganese source
Manganese chloride	Catalyst in organic compound chlorination; trace mineral supply for animal feed; brick colorant; dye; dry-cell batteries; linseed oil drier; disinfecting; purifying natural gas
Manganous acetate	Mordant in dyeing; drying agent for paint and varnish; bister
Manganese ethylenebisdithiocarbamate	Agricultural fungicide
Manganese oxide	Ferrites; ceramics; fertilizer; livestock feed additive
Manganese phosphate	Ingredient of proprietary solutions for phosphating iron and steel
Manganese sulfate	Livestock feed additive; fertilizer; glazes; varnishes; ceramics; fungicides
Manganous trifluoride	Fluorinating agent in organic chemistry
Manganese borate	Drying agent for varnish and oil; linseed oil drier; leather industry
Manganous nitrate	Porcelain colorants; manufacture of reagent grade manganese dioxide
Manganese dioxide (electrolytic manganese, pyrolusite)	Dry-cell batteries; matches; fireworks; porcelain; glass bonding materials; amethyst glass; manufacturing manganese steel; oxidizer
Potassium permanganate	Oxidizing agent; water and air disinfectant; antialgal agent; metal cleaning, tanning, and bleaching agent; fresh flower and fruit preservative

Tableau 3: Environmental releases (in pounds) for manganese in the united States, 1988-1998.

Year	On-Site Releases				Off-Site Releases	Total On- & Off-Site Releases
	Air Emissions	Surface Water Discharges	Underground Injection	Releases to Land		
1998	970,658	260,403	3	9,995,895	15,967,545	27,194,504
1997	751,743	146,364	7	9,920,481	16,209,483	27,028,078
1996	816,733	117,571	8	10,111,563	15,191,636	26,237,511
1995	699,897	117,277	17	8,279,054	12,753,204	21,849,449
1994	818,600	89,332	10	8,452,582	14,076,682	23,437,206
1993	901,827	243,999	504	7,530,152	12,150,694	20,827,176
1992	721,047	235,307	304	6,543,600	11,997,270	19,497,528
1991	1,113,160	143,105	272	9,906,511	14,590,589	25,753,637
1990	1,168,809	139,358	881	9,031,215	11,364,721	21,704,984
1989	2,444,211	150,965	556	7,984,172	20,559,164	31,139,068
1988	1,586,675	321,993	255	20,229,826	20,087,660	42,226,409

Tableau 4: Environmental releases (in pounds) for manganese compounds in united states, 1988 – 1998.

Year	On-Site Releases				Off-Site Releases	Total On- & Off-site Releases
	Air Emissions	Surface Water Discharges	Underground Injection	Releases to Land		
1998	1,566,352	4,471,582	7,755,610	52,820,578	45,269,882	111,884,004
1997	1,549,505	4,202,876	14,412,830	50,141,026	47,233,186	117,539,423
1996	1,828,684	2,119,241	15,630	40,334,426	33,543,677	77,841,658
1995	2,928,644	1,627,184	3,590	41,832,058	25,994,951	72,386,427
1994	3,060,424	857,825	5,930	38,228,464	25,840,954	67,993,597
1993	2,324,442	685,737	8,740	47,763,821	22,780,860	73,563,600
1992	2,079,044	733,728	22,569	63,490,137	17,297,544	83,623,022
1991	1,531,832	709,557	15,327	66,559,047	27,250,630	96,066,393
1990	2,276,084	721,787	2,842	83,331,787	35,789,554	122,122,054
1989	1,847,528	907,866	1,005,518	85,191,013	33,004,908	121,956,833
1988	1,801,463	681,469	6,816,070	84,227,842	20,670,921	114,197,765

**Tableau 5: Exposures to aerosols and Mn, London – 1996.
(Pfeifer et al., 1999)**

Sample type	Aerosol conc. ($\mu\text{g m}^{-3}$)				Mn conc. ($\mu\text{g m}^{-3}$)				Mn as percent of aerosol ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
	PM _{2.5}		TSP		PM _{2.5}		TSP		PM _{2.5}	TSP
Taxi driver	33.36	20.73 ^A	53.90	39.19 ^A	0.007	0.0039 ^A	0.020	0.0075 ^A	0.021	0.0437
Office workers (Non-underground riders)	24.02	12.21 ^A	48.24	20.20 ^A	0.005	0.003 ^A	0.029	0.026 ^A	0.022	0.060
Office workers (Underground riders)	36.77	16.43 ^A	73.79	18.86 ^B	0.038	0.013 ^B	0.137	0.037 ^B	0.103	0.185
In the underground ^b	246.0	52.49 ^C	669.0	102.9 ^C	0.783	0.15 ^C	2.281	0.33 ^C	0.318	0.341

^a Means with different letters in a column are significantly different at the $P = 0.05$ level by paired t -test.

^b Air sampled only in underground.

Tableau 6: Exposures to Mn in Tsp vs. mode of transportation for London office worker (Pfeifer et al., 1999)

Subject number	Transportation to work	Mn exposure ($\mu\text{g Mn m}^{-3}$)			
		1995		1996	
		First week	Second week	First week	Second week
1	Bicycle	0.003	0.004	0.004	0.005
2	Walk train	0.074	0.033	0.067	0.036
3	Underground train	0.063	0.058	0.134	0.098
4	Underground	0.062	0.108	0.080	0.070
5	Underground	0.239	0.184	0.147	0.139
6 ^a	Underground	0.003	0.006	0.135	0.065
7 ^b	Underground	0.120	0.118	0.071	0.004
8 ^c	Motorcycle	0.003	0.003	-	-
9 ^c	Bus	0.105	0.026	-	-
10 ^c	Car	0.002	0.005	-	-
11 ^d	Bus train	-	-	0.009	0.011
12 ^d	Bus	-	-	0.005	0.020
13 ^a	Walk train	-	-	0.007	0.030

^aSubject 6 became ill during the 1995 study. Her sampler remained at home for several days.

^bSubject 7 commuted by car during the second week in 1996.

^cSubjects 8-10 participated in 1995 only.

^dSubjects 11-13 participated in 1996 only.

Équipement en tunnel COUPE DU TUNNEL

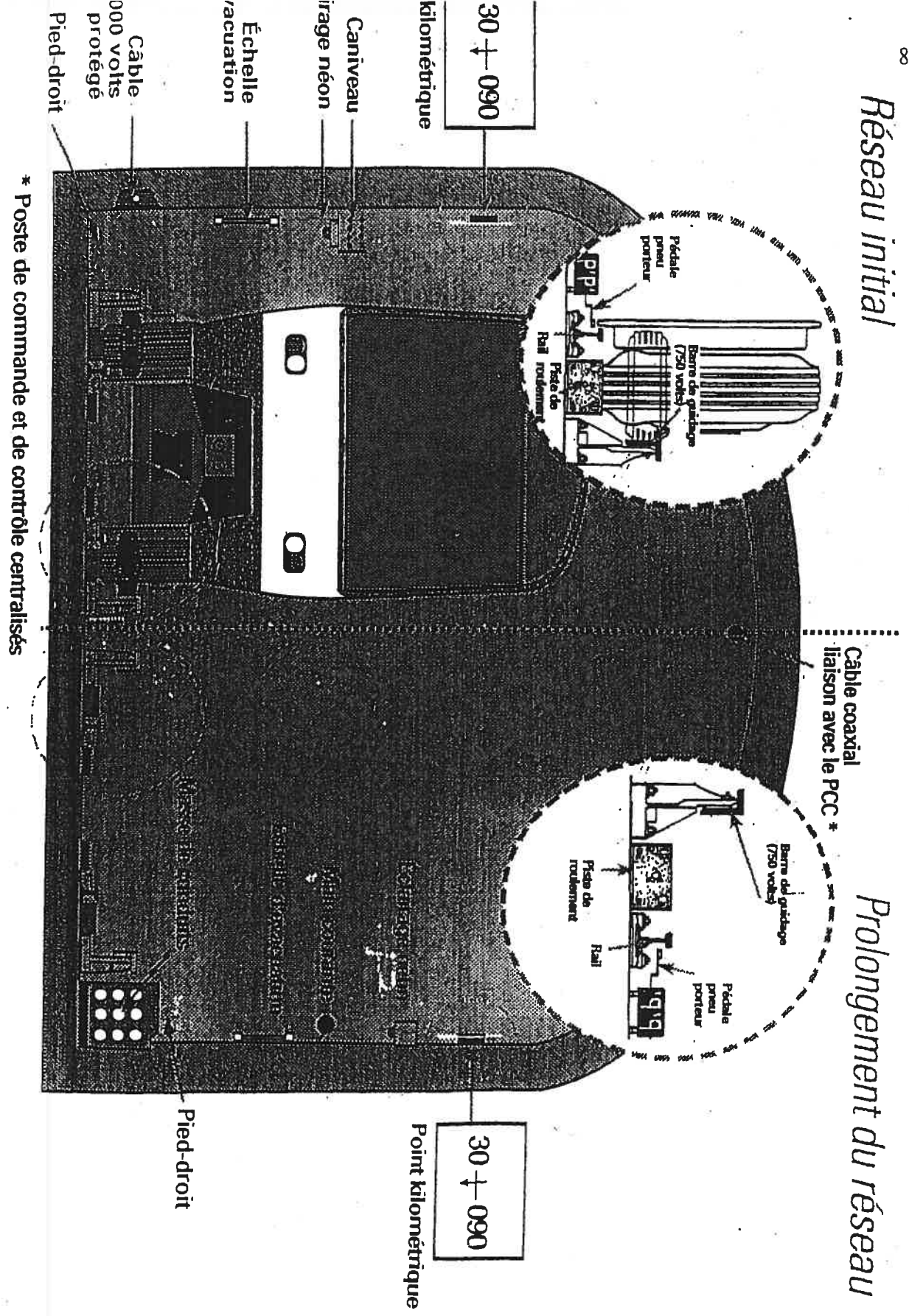


Figure 1 : Structure de tunnel du métro de Montréal (sources internes).