



EHESP

Ingénieurs du Génie Sanitaire

Promotion : **2007 – 2008**

Date du Jury : **Mars 2008**

Atelier Santé Environnement

Evaluation des risques liés à l'exposition aux poussières de manganèse

Delphine Clozel

Justine Derrien

Jennifer Riffault

Remerciements

Nous remercions M. Carré pour nous avoir encadré.

Nous tenons également à remercier M. Glorennec pour sa disponibilité et ses précieux conseils.

Nous adressons nos plus sincères remerciements à M. Thoumelin, du Réseau Santé Déchets, et Mme Hours pour avoir répondu à nos questions et Mme Perrier-Rosset, du groupe TIRU, pour nous avoir apporté son aide.

Nous associons également à notre étude Mme Bamps, de l'Université Catholique de Louvain (Bruxelles), pour sa collaboration dans nos recherches et pour nous avoir transmis des études en rapport avec notre sujet.

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 1 |
| I. Le manganèse et ses dérivés | 2 |
| I.1. Généralités sur le manganèse..... | 2 |
| I.1.1. Origine | 2 |
| I.1.2. Santé | 2 |
| I.2. Paramètres physico-chimiques du manganèse et de ses dérivés | 3 |
| I.3. Comportement dans l'environnement | 6 |
| I.3.1. Dans l'eau | 6 |
| I.3.2. Dans les sols..... | 6 |
| I.3.3. Dans l'air | 7 |
| I.4. Persistance dans l'environnement | 7 |
| I.4.1. Dégradation abiotique | 7 |
| I.4.2. Biodégradation..... | 8 |
| A) Dans les sols | 8 |
| B) Milieu anaérobie | 8 |
| I.4.3. Bioaccumulation et métabolisme..... | 9 |
| A) Les organismes aquatiques..... | 9 |
| B) Les organismes terrestres y compris les végétaux | 9 |
| I.5. Méthodes analytiques..... | 9 |
| I.5.1. Le manganèse et ses dérivés dans l'eau..... | 9 |
| I.5.2 Le manganèse et ses dérivés dans l'air | 10 |
| I.5.3. Le manganèse et ses dérivés dans les sols | 10 |
| I.6. Applications industrielles..... | 11 |
| I.6.1. Activités liées à l'extraction du manganèse | 11 |
| A) Le manganèse à l'état naturel | 11 |
| B) La production minière de manganèse..... | 11 |
| a) Les pays producteurs | 12 |
| b) Les compagnies exploitantes..... | 12 |
| c) Les exportateurs et les importateurs | 12 |
| d) Prix..... | 13 |

| | |
|--|-----------|
| I.6.2. Activités liées à la transformation et à l'utilisation du manganèse..... | 13 |
| A) La métallurgie..... | 13 |
| a) Les propriétés du manganèse pour la métallurgie | 13 |
| b) La consommation de ferroalliages | 14 |
| c) La production de ferroalliages..... | 14 |
| d) L'industrie du soudage..... | 15 |
| B) La chimie..... | 15 |
| a) Les piles | 15 |
| b) Autres applications | 16 |
| I.6.3. Activités liées à la fin de vie du manganèse | 18 |
| A) Le recyclage des produits..... | 18 |
| a) Les aciers | 18 |
| b) Les piles | 18 |
| B) Les centres de stockage de déchets | 19 |
| C) L'incinération | 19 |
| II. Expositions des populations au manganèse..... | 20 |
| II.1. La population générale..... | 20 |
| II.1.1. Air | 20 |
| II.1.2. Douche | 22 |
| II.1.3. Eau | 22 |
| II.1.4. Sols..... | 23 |
| II.1.5. Alimentation | 23 |
| II.2. Les sous populations particulières | 24 |
| II.3. Les travailleurs..... | 26 |
| II.3.1. Activités liées à la transformation et à l'utilisation du manganèse..... | 27 |
| A) La métallurgie..... | 27 |
| B) La chimie..... | 29 |
| a) Les piles | 29 |
| b) Autres applications | 29 |
| II.3.2. Activités liées à la fin de vie du manganèse | 29 |
| A) Le recyclage des produits..... | 29 |
| B) Le stockage dans des centres de stockage de déchets ménagers | 29 |
| C) L'incinération | 30 |

| | |
|--|-----------|
| III. Caractérisation des dangers | 31 |
| III.1. Toxicocinétique du manganèse | 31 |
| III.1.1. Absorption | 31 |
| A) Exposition par ingestion | 31 |
| B) Exposition par inhalation | 32 |
| III.1.2. Distribution | 32 |
| III.1.3. Métabolisme | 34 |
| III.1.4. Excrétion | 34 |
| III.2. Effets documentés | 34 |
| III.2.1. Exposition par ingestion | 35 |
| A) Effets sur l'animal | 35 |
| B) Effets sur l'homme | 35 |
| III.2.2. Exposition par inhalation | 36 |
| A) Effets sur l'animal | 36 |
| B) Effets sur l'homme | 37 |
| a) Effets respiratoires | 37 |
| b) Effets neurologiques | 38 |
| c) Effets sur la reproduction | 39 |
| d) Effets cardiovasculaires | 39 |
| III.3. Relations doses - réponses | 40 |
| III.3.1. Principe de la détermination des VTR | 40 |
| A) Effets sans seuil | 40 |
| B) Effets à seuil | 41 |
| III.3.2. Présentation des VTR | 41 |
| A) Recensement des VTR | 42 |
| B) Justification scientifique des VTR | 42 |
| a) Exposition orale | 42 |
| b) Exposition par inhalation | 43 |
| III.3.3. Choix des VTR pour l'évaluation des risques | 45 |
| A) Exposition par ingestion | 45 |
| B) Exposition par inhalation | 45 |
| C) Récapitulatif | 46 |

| | |
|--|-----------|
| IV. Evaluation des risques | 47 |
| IV.1. Les scénarii d'exposition | 47 |
| IV.2. Les risques liés à l'ingestion de poussières de manganèse | 48 |
| IV.3. Les risques liés à l'inhalation de poussières de manganèse | 48 |
| IV.3.1 Evaluation de l'exposition des populations | 48 |
| IV.3.2 Caractérisation du risque | 49 |
| IV.4. Discussion | 51 |
| IV.4.1 Résultats | 51 |
| IV.4.2 Méthodologie | 52 |
| IV.5. Conclusion | 52 |
| V. Recommandations | 53 |
| V.1. Protection des travailleurs | 53 |
| V.2. Suivi et traitement médical des cas de manganisme professionnel | 54 |
| V.2.1. Traitement | 54 |
| V.2.2. Thérapie | 54 |
| V.3. Surveillance des travailleurs asymptomatiques exposés au manganèse | 55 |
| V.3.1. Biomarqueurs | 55 |
| V.3.2. Tests neuropsychologiques | 56 |
| Conclusion | 57 |
| Bibliographie | 58 |
| Liste des annexes | 65 |

Liste des tableaux utilisés

| | |
|---|----|
| Tableau 1 : Proposition d'une « Estimated Safe and Adequate Daily Dietary Intake » (ESADDI) | 2 |
| Tableau 2 : Abréviations et formule chimique du manganèse et de ses dérivés | 3 |
| Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du manganèse et de ses dérivés | 4 |
| Tableau 4 : Part des producteurs dans la production minière de manganèse (en tonnes de manganèse contenu) | 12 |
| Tableau 5 : Répartition de la production mondiale en ferroalliages (en milliers de tonnes) | 14 |
| Tableau 6 : Production (en milliers de tonnes) de ferroalliages en France en 1991 | 15 |
| Tableau 7 : Concentrations en manganèse particulaire près d'une alvéole d'un CSD (en mg/m ³) | 30 |
| Tableau 8 : Concentrations en manganèse particulaire à divers endroits d'un CSD (en mg/m ³) | 30 |
| Tableau 9 : Concentrations en manganèse particulaire aux alentours d'un CSD (en mg/m ³) | 30 |
| Tableau 10 : Distribution du manganèse dans l'organisme | 33 |
| Tableau 11 : DL50 des dérivés du manganèse | 35 |
| Tableau 12 : Effets de l'exposition par inhalation au manganèse chez l'animal..... | 36 |
| Tableau 13 : Description des stades d'évolution du manganisme chronique..... | 38 |
| Tableau 14 : VTR proposées et caractéristiques principales..... | 42 |
| Tableau 15 : Présentation des VTR retenues pour l'évaluation des risques..... | 46 |
| Tableau 16 : Scénarii d'exposition | 47 |
| Tableau 17 : Expositions des différentes populations aux poussières de manganèse..... | 49 |
| Tableau 18 : Calculs des ratios de dangers selon les différents scénarii..... | 50 |

Liste des sigles utilisés

| | | |
|--------|---|--|
| ACGIH | : | American Conference of Governmental Industrial Hygienists |
| ADEME | : | Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie |
| AFSSA | : | Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments |
| ATP | : | Adénosine TriPhosphate |
| ATSDR | : | Agency for Toxic Substances and Disease Registry |
| BCF | : | Facteur de bioconcentrations |
| BMD | : | Benchmark Dose |
| CAA | : | Concentration Atmosphérique Admissible |
| CEI | : | Communauté des États Indépendants |
| CIEMRA | : | Centre d'Informations sur les Emballages Recyclés en Acier |
| CSD | : | Centre de Stockage de Déchets |
| CSST | : | Commission de la Santé et de la Sécurité du Travail |
| CVRD | : | Cia Vale do Rio Doce |
| DJA | : | Dose Journalière Admissible |
| DJE | : | Dose Journalière d'Exposition |
| EDTA | : | Acide Ethylène-Diamine-Tétraacétique |
| EPA | : | Environmental Protection Agency |
| ESADDI | : | Estimated Safe and Adequate Daily Dietary Intake |
| GRNC | : | Groupe Radioécologie Nord Cotentin |
| HEC | : | Human Equivalent Concentration |
| HSDB | : | Hazardous Substances Data Bank |
| INERIS | : | Institut National de l'environnement industriel et des risques |
| INRS | : | Institut National de Recherche et de Sécurité |
| InVS | : | Institut de Veille Sanitaire |
| IPCS | : | International Program on Chemical Safety |
| LOAEL | : | Lowest Observed Adverse Effect Level |
| MMT | : | Tricarbonyle Méthylcyclopentandiényle Manganèse |
| Mn | : | Manganèse |
| MRL | : | Minimal Risk Level |
| NAWQA | : | National Water Quality Assessment |
| NOAEL | : | No Observed Adverse Effect Level |
| NRC | : | National Research Council Canada |

| | | |
|--------|---|---|
| OEHHA | : | Office of Environmental Health Hazard Assessment |
| OMS | : | Organisation Mondiale de la Santé |
| RD | : | Ratio de Danger |
| REL | : | Reference Exposure Level |
| RfC | : | Reference Concentration |
| RfD | : | Reference Dose |
| RIVM | : | Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (Institut national de santé publique et environnementale des Pays- Bas) |
| TCA | : | Tolerable Concentration in Air |
| TDI | : | Tolerable Daily Intake |
| US EPA | : | United States Environmental Protection Agency |
| USGS | : | United States Geological Survey |
| VECD | : | Valeur d'Exposition de Courte de Durée |
| VEMP | : | Valeur d'Exposition Moyenne Pondérée |
| VTR | : | Valeurs Toxicologiques de Référence |
| VME | : | Valeur Moyenne d'Exposition |

Introduction

Le manganèse est un métal connu depuis la préhistoire. Des peintures de plus de 17 000 ans contenaient du dioxyde de manganèse comme pigment. Les Égyptiens et les Romains utilisaient certains de ses dérivés dans la fabrication du verre, pour colorer ou décolorer celui-ci. Certaines personnes pensent également que la dureté de l'acier sparte provenait de la production accidentelle d'un alliage fer-manganèse. Vers le début du XIXe siècle, des scientifiques commencèrent à étudier l'utilisation du métal dans la fabrication de l'acier, et obtinrent des brevets. En 1816, on remarqua qu'ajouter du manganèse au fer le durcissait sans le rendre plus cassant.

Le manganèse, bien que non exploité en France, est maintenant utilisé en grande quantité dans divers secteurs, notamment la métallurgie. Les travailleurs, bien que souvent protégés, sont exposés à de plus ou moins fortes concentrations en poussières. Cet exposé a pour objectif de faire un état des lieux des connaissances actuelles sur le manganèse afin de réaliser une évaluation des risques liés à l'inhalation de poussières de manganèse. Ce rapport sera également l'occasion de discuter l'intérêt d'une telle étude.

Nous allons commencer par présenter le manganèse et ses dérivés. Nous nous intéresserons ensuite aux populations susceptibles d'être exposées à ce métal et les dangers qui lui sont liés seront abordés. Afin de caractériser les risques pour ces populations, nous réaliserons une évaluation des risques, que nous discuterons. Enfin nous nous attarderons sur les recommandations ayant pu être émises pour la protection des travailleurs par divers pays et organismes.

I. Le manganèse et ses dérivés

I.1. Généralités sur le manganèse

Le manganèse est un élément chimique, de symbole Mn et de numéro atomique 25. Le nom dérive de Magnesia, une partie de la province grecque de Thessalie, dont provient également le mot grec pour aimant, magnès. Le mot manganèse est l'abréviation de manganesium, l'ancien nom pour l'élément. Ce nom découle des propriétés magnétiques de la pyrolusite, un minéral qui était déjà connu dans l'Antiquité.

I.1.1. Origine

Le manganèse, présent dans l'écorce terrestre à hauteur de 0,1%, est un métal aux multiples propriétés. Les minerais les plus abondants sont la pyrolusite MnO_2 , la psilomélane $(Ba, H_2O)_2Mn_5O_{10}$ et la rhodochrosite $MnCO_3$.

I.1.2. Santé

Le manganèse est un oligo-élément nécessaire à l'homme pour survivre mais devient toxique lorsque la consommation est trop importante. Les besoins journaliers pour un adulte sont de 2 à 3 mg.

La limite de sécurité définie par l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA) est de 4,2 à 10 mg par jour. D'autres agences proposent les valeurs suivantes :

Tableau 1 : Proposition d'une « Estimated Safe and Adequate Daily Dietary Intake » (ESADDI) (NRC ou National Research Council, 1989)

| Adulte et adolescents (plus de 11 ans) | Enfants (1 à 10 ans) | Enfants (moins de 1 an) |
|--|----------------------|-------------------------|
| 2 à 5 mg/j | 1 à 2 mg/j | 0,3 à 1 mg/j |

L'ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) donne une valeur de 0,07mg/kg/j soit environ 5 mg/j pour un homme de 70 kg.

Le manganèse est utilisé par le cerveau et le système respiratoire. Il s'agit d'un élément essentiel dans la synthèse d'enzymes importantes dans la lutte contre le stress oxydant. Il agit comme cofacteur de plusieurs enzymes qui facilitent une douzaine de différents processus métaboliques. Le métal entre également dans la fabrication de la vitamine B1 (ou thiamine : vitamine intervenant dans la transmission de l'influx nerveux) et de la vitamine E. Un excès de manganèse se traduit notamment par des troubles du système nerveux. On le trouve principalement dans le riz, le soja, l'avocat, les haricots verts, les épinards, les noix, l'huile d'olive, le jaune d'œuf, les huîtres, le thé et les herbes de Provence.

I.2. Paramètres physico-chimiques du manganèse et de ses dérivés

Le manganèse est un métal de transition gris blanc qui ressemble au fer. C'est un métal dur et fragile, il fond sans difficulté, mais il est facilement oxydé. Le manganèse n'est ferromagnétique qu'après un traitement spécifique. Le métal et ses ions les plus communs sont paramagnétiques (se dit d'une substance qui acquiert une aimantation de même sens que le champ magnétique dans lequel on la plonge, mais qui perd cette aimantation lorsqu'on la sort du champ).

Les états d'oxydation les plus communs sont +2, +3, +4, +6 et +7, bien que tous les états entre +1 et +7 soient observés. Le Mn^{2+} est souvent en compétition avec le Mg^{2+} dans les systèmes biologiques. Les composés de manganèse où celui-ci est à l'état +7 sont de puissants agents oxydants (par exemple, le permanganate de potassium $KMnO_4$).

Pour alléger le tableau, nous utiliserons par la suite les formules chimiques des composés ou leurs abréviations, résumées dans le tableau suivant.

Tableau 2 : Abréviations et formule chimique du manganèse et de ses dérivés

| Nom de la substance | Abréviation | Formule chimique de la substance |
|--|-------------|-------------------------------------|
| Manganèse | Mn | Mn |
| Mancozèbe | Mancozèbe | $C_4H_6MnN_2S_4$ $C_4H_6MnN_2S_4Zn$ |
| Manèbe | Manèbe | $C_4H_6MnN_2S_4$ |
| Manganèse tricarbonyle (méthylcyclopentadiényle) | MMT | $C_9H_7MnO_3$ |
| Acétate de manganèse | / | $Mn(CH_3COO)_2$ |
| Carbonate de manganèse | / | $MnCO_3$ |
| Chlorure de manganèse | / | $MnCl_2$ |
| Oxyde de manganèse | / | MnO |
| Dioxyde de manganèse | / | MnO_2 |
| Tétraoxyde de manganèse | / | Mn_3O_4 |
| Sulfate de manganèse | / | $MnSO_4$ |

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du manganèse et de ses dérivés
(INERIS, 2007)

| Paramètres | Nom des substances | Valeur |
|---|--------------------------------------|---|
| Facteur de conversion (dans l'air à 20 °C) | MMT | 1 ppm = 9,07 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,11 ppm |
| | Manganèse et autres dérivés | Non concerné |
| Masse molaire (g/mole) | Mn | 54,94 |
| | Mancozèbe | 541,03 |
| | Manèbe | 265,30 |
| | MMT | 218,10 |
| | Mn(CH ₃ COO) ₂ | 173,03 |
| | MnCO ₃ | 114,95 |
| | MnCl ₃ | 125,84 |
| | MnO | 70,94 |
| | MnO ₂ | 86,94 |
| | Mn ₃ O ₄ | 228,79 |
| | MnSO ₄ | 151,0 |
| Point d'ébullition (°C) (à pression normale) | Mn | 1 985 (moyenne arithmétique) |
| | Mancozèbe | Se décompose à 192/204°C, avant de fondre |
| | Manèbe | Se décompose à 192/204°C, avant de fondre |
| | MMT | 232,3 (moyenne arithmétique) |
| | Mn(CH ₃ COO) ₂ | Se décompose à 350°C |
| | MnCO ₃ | Se décompose en oxyde et en dioxyde de manganèse au-dessus de 200 °C |
| | MnCl ₃ | 1 190 |
| | MnO ₂ | Se décompose vers 535 °C avec dégagement d'oxygène et formation de Mn ₂ O ₃ |
| | MnSO ₄ | Se décompose à 850 °C |
| Pression de vapeur (Pa) | Mancozèbe | 1,3.10 ⁻⁵ à 25 °C |
| | Manèbe | 1,0.10 ⁻⁵ à 20 °C |
| | MMT | 6,3 à 20 °C |
| Densité | Mn | Forme α : 7,47 à 20 °C Forme β : 7,26 à 20 °C |
| | Manèbe | d ₄ ²⁵ : 1,92 |
| | MMT | 1,39 à 20 °C Vapeur : 7,53 (par rapport à l'air) |
| | Mn(CH ₃ COO) ₂ | 1,59 (à 20-25°C) |
| | MnCO ₃ | 3,13 à 20 °C |
| | MnCl ₃ | 2,98 (à 20-25°C) |
| | MnO | 5,37 (à 20-25°C) |
| | MnO ₂ | 5,03 (à 20-25°C) |
| | Mn ₃ O ₄ | 4,8 (à 20-25°C) |
| MnSO ₄ | 3,25 (à 20-25°C) | |
| Viscosité dynamique (Pa.s) | MMT | 5.10 ⁻³ à 20 °C |

| | | |
|--|--------------------------------------|---|
| Solubilité dans l'eau (mg/L) | Mancozèbe | 6,2 à 25 °C |
| | Manèbe | Légèrement soluble |
| | MMT | 29 à 25 °C |
| | Mn(CH ₃ COO) ₂ | Soluble |
| | MnCO ₃ | Insoluble 88.10 ⁻⁶ à 25 °C |
| | MnCl ₃ | 7,23.10 ⁵ à 25 °C |
| | MnO | Insoluble |
| | MnO ₂ | Insoluble |
| | Mn ₃ O ₄ | Légèrement soluble à insoluble |
| | MnSO ₄ | 7,62.10 ⁵ à 20 °C |
| Log Kow : coefficient de partage phase organique (octanol)/phase aqueuse | Mancozèbe | 1,33 |
| | MMT | 3,7 |
| Koc (L/kg) : coefficient de partage carbone organique/eau | Manèbe | 240 |
| | Mancozèbe | Etendue : 363 – 892 (sol limon silteux) 1 000 (moyenne pour tout type de sols) |
| Coefficient de partage sol-eau : Kd (L/kg) | Manganèse élémentaire | Etendue : 0,2 – 17,0 (1) |
| Constante de Henry (Pa.m ³ /mol) | Manèbe | 4,7.10 ⁻⁴ à 20°C |
| | MMT | 1,9.10 ³ à 25°C |
| Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s) | MnO | 0,18 |
| Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h) | Manganèse | 1.10 ⁻³ |

(1) la fourchette proposée peut être affinée selon la nature des sols. Pour les sols calcaires (pH > 7), le Kd varie entre 2,4 et 12,5. Pour un limon silteux (pH = 5), le Kd vaut 1,3. Pour des limons silteux traités à la chaux (pH entre 6,6 et 7,4), le Kd varie entre 7,1 et 17,0. Pour un sable acide (pH = 4,8), le Kd vaut 0,2. Pour un sable acide riche en matière organique (pH = 6,2), le Kd vaut 0,6.

Les données concernant le seuil olfactif, la tension superficielle, le coefficient de partage sédiments – eau, le coefficient de partage matière en suspension - eau, le coefficient de diffusion dans l'eau ainsi que le coefficient de diffusion à travers le PEHD ne sont pas fournies. Aucune valeur n'est disponible.

Pour information, les coefficients de partage sédiments – eau et matières en suspension – eau, ainsi que les coefficients Kow et Koc sont détaillés en annexe 1.

Un tableau sur les phrases de risque de chaque composé, est en annexe 2.

I.3. Comportement dans l'environnement

I.3.1. Dans l'eau

Dans l'eau, la mobilisation du manganèse est favorisée par un potentiel redox faible et/ou un pH acide (*INERIS, 2007*). Le principal anion associé avec le manganèse est le carbonate. La concentration en manganèse est donc limitée par la relativement faible solubilité de MnCO_3 (*ATSDR, 2000*).

Les différents dérivés du manganèse, y compris les dérivés organiques comme le manèbe et le mancozèbe, sont le plus souvent transportés sur les matières en suspension dans l'eau et les sédiments (*HSDB, 2007 ; INERIS, 2007*).

I.3.2. Dans les sols

Le manganèse et ses dérivés sont fortement retenus dans les sols, soit par des réactions d'échanges de cations (les ions manganèse réagissent avec les composés chimiques présents à la surface de sol et forment des oxydes, des hydroxydes et des oxyhydroxydes de manganèse), soit par des réactions d'échanges de ligands (le manganèse est alors adsorbé sur d'autres oxydes, hydroxydes ou oxyhydroxydes). Quand les eaux des sols se saturent sous forme d'oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de manganèse, ceux-ci précipitent et créent une nouvelle phase agissant comme une nouvelle surface sur laquelle d'autres substances pourront s'adsorber (*ATSDR, 2000*).

Un autre exemple de modification : dans le cas de sols calcaires, la chimiosorption (absorption par le biais d'interactions chimiques) sur les surfaces de particules de CaCO_3 est un mécanisme important de fixation du manganèse, qui peut aller jusqu'à la précipitation de MnCO_3 .

Dans les sols, il existe un équilibre entre les formes divalentes et trivalentes du manganèse : le manganèse divalent est transformé par oxydation biologique en une forme trivalente, elle-même réduite biologiquement en manganèse divalent (*INERIS, 2007*). Une dynamique d'équilibre peut s'établir entre les valences du manganèse. Dans un sol faiblement aéré, la réduction biologique peut intervenir pour toutes les valeurs de pH. Dans le cas d'une aération usuelle, la réduction par les matières organiques dans les sols acides est importante et l'oxydation bactérienne est pratiquement inexistante : la forme divalente du manganèse est dominante dans les sols acides ($\text{pH} < 5,5$). À l'inverse dans un sol basique ($\text{pH} > 7$), l'oxydation bactérienne est rapide et la réduction par les matières organiques lente : la forme trivalente domine (*INERIS, 2007; Smith et Paterson, 1995*).

Quand la forme divalente du manganèse est dominante, elle peut entrer en compétition avec d'autres cations dans les réactions d'échange, ou bien peut être fortement impliquée

dans des réactions de complexation avec la matière organique des sols ou les racines des végétaux supérieurs (*Kabata-Pendias et Pendias, 1992*).

Les dérivés organiques du manganèse (manèbe, mancozèbe et MMT) présents dans les sols sont peu mobiles, que ce soit par volatilisation vers la phase gazeuse ou par entraînement en phase liquide (*ATSDR, 2000 ; HSDB, 2003*). Le manèbe et le mancozèbe sont peu persistants dans les sols.

I.3.3. Dans l'air

Le manganèse élémentaire et ses différents dérivés ne sont pas ou peu volatils. Leur présence dans l'air est essentiellement particulaire. Par déposition sèche ou humide, cette phase particulaire peut rejoindre la surface terrestre. Ainsi, même s'ils sont légèrement volatils, le manèbe ou le mancozèbe sont essentiellement présents dans l'atmosphère sous forme particulaire. De même, le MMT est également rejeté dans l'atmosphère (lors de la combustion de l'essence sans plomb où il est additionné en tant qu'anti-détonant) sous forme particulaire (*ATSDR, 2000 ; HSDB, 2003*).

Le manganèse présent dans l'atmosphère sous forme particulaire est principalement (à 80%) associé à des particules ayant un diamètre équivalent inférieur à 5 µm (50 % de ces particules ayant même un diamètre équivalent inférieur à 2 µm), ce qui favorise le transport aérien de ces particules (*ATSDR, 2000*).

I.4. Persistance dans l'environnement

Seuls les composés du manganèse dont nous avons pu trouver des données disponibles seront abordés dans la partie suivante.

I.4.1. Dégradation abiotique

Le carbonate de manganèse se décolore lentement à l'air, et se décompose en oxyde manganeux avec dégagement de CO₂. Le dioxyde de manganèse n'est pas dégradé par photolyse. Le MMT est instable à la lumière et se dégrade rapidement à l'air (demi-vie inférieure à 2 minutes) ou dans l'eau distillée exposée à la lumière (demi-vie inférieure à 1 minute). La dégradation du MMT par photolyse conduit à la formation d'oxydes et de carbonates de manganèse sous forme solide (*ATSDR, 2000 ; INERIS, 2007*).

Le manèbe se décompose lors d'une exposition prolongée à l'air ou à l'humidité par hydrolyse, oxydation, ou photolyse. Cette décomposition est plus rapide en milieu aéré et/ou acide. Le manèbe se décompose facilement dans l'eau par hydrolyse. De plus, les solutions aqueuses de manèbe absorbent la lumière UV dans le spectre entre 290 et 360 nm, ce qui signifie que ces solutions aqueuses de manèbe sont susceptibles d'être dégradées directement par photolyse. La photodégradation du manèbe peut également

se produire à la surface des sols ou des plantes exposés à la lumière. La demi vie du manèbe et de ses métabolites primaires est estimée entre 6 et 48 jours.

Le mancozèbe est stable dans des conditions de stockage sèches. En revanche, il se décompose lentement en présence de chaleur et d'humidité, décomposition accélérée en milieu acide ou basique. Par hydrolyse, le mancozèbe a une demi-vie de 1,5 jours à pH=5, de 2,3 jours à pH=7 et de 0,7 jour à pH=9. Dans les sols humides, l'hydrolyse est donc susceptible d'être le mécanisme de dégradation le plus important. Dans l'air, sous l'action de la photolyse, la demi-vie du mancozèbe est inférieure à 3 heures (*ATSDR, 2000 ; HSDB, 2003*).

I.4.2. Biodégradation

A) Dans les sols

La forme divalente du manganèse en suspension argileuse ou limoneuse est oxydée par des microorganismes, ce qui entraîne la précipitation de minéraux de manganèse (*ATSDR, 2000*). Le dioxyde de manganèse est considéré comme non biodégradable.

La dégradation microbienne peut contribuer à la transformation du manèbe dans les sols, mais ce dernier reste principalement transformé par des processus abiotiques. Dans des conditions aérobies, 90 % du manèbe placé dans un sol test (2 à 4 % d'humus, pH entre 5,5 et 6,5, température entre 11 et 16°C) est dégradé en 6 semaines. Les bactéries sont les principaux microorganismes du sol responsables de la biodégradation du manèbe (*HSDB, 2003*).

Dans des conditions aérobies, la demi-vie du mancozèbe dans un sol est inférieure à 2 jours ; dans des conditions normales, elle est comprise entre 3 et 15 jours, la dégradation la plus rapide intervenant dans des sols de type argileux (*ATSDR, 2000 ; HSDB, 2003*). Le mancozèbe est facilement dégradé par les microorganismes qui réduisent sa chaîne éthylène en molécules de CO₂. Le mancozèbe est également facilement métabolisé dans les plantes, où ses métabolites intermédiaires de dégradation sont le disulfure tétraéthylène thiurame, l'éthylène thiourée, l'éthylènediamine, le sulfure tétraéthylène thiurame et le soufre. Les métabolites finaux de dégradation sont des substances naturelles, principalement dérivées de la glycine (*HSDB, 2003*).

B) Milieu anaérobie

La dégradation du MMT dans un milieu aquifère naturel ou un système sédimentaire est très lente en milieu anaérobie : la demi-vie varie de 0,2 à 1,5 ans à 25°C (*ATSDR, 2000*).

I.4.3. Bioaccumulation et métabolisme

A) Les organismes aquatiques

La bioaccumulation du manganèse dépend de plusieurs facteurs, notamment de l'espèce dans laquelle elle se produit. Des facteurs de bioconcentration de 1 000, 5 000 et 10 000 ont été fixés respectivement pour les poissons, les crustacés et les mollusques par le Groupe Radioécologie Nord Cotentin, GRNC (*INERIS, 2007*).

B) Les organismes terrestres y compris les végétaux

Les plantes absorbent le manganèse principalement sous sa forme divalente. En conséquence, le manganèse est plus biodisponible dans les sols acides que dans les sols alcalins. Le chaulage (apport de chaux) des surfaces agricoles réduit ainsi la disponibilité du manganèse pour les végétaux. En revanche, l'absorption du manganèse par les végétaux est favorisée par la présence de microorganismes (*Kabata-Pendias et Pendias, 1992 ; OMS IPCS, 1981 ; Smith et Paterson, 1995*).

Plusieurs études conduisent à proposer des facteurs de bioconcentrations (BCF) pour des végétaux consommables. Les sols cultivés dans les études concernées ne correspondent pas à des sols présentant des teneurs en manganèse au-delà des teneurs médianes (de l'ordre de 680 mg/kg) observées sur le territoire français (*Baize, 1997*).

I.5. Méthodes analytiques

L'ensemble des méthodes décrites dans la suite de ce chapitre concerne le manganèse et ses dérivés qui seront toujours dosés sous forme de manganèse.

I.5.1. Le manganèse et ses dérivés dans l'eau

Le manganèse peut être dosé sous trois formes :

- Le manganèse dissous : il se retrouve dans la phase liquide du prélèvement d'eau récupérée après filtration sur membrane de porosité 0,45 µm.
- Le manganèse particulaire : il s'agit du manganèse récupéré sur le filtre 0,45 µm.
- Le manganèse total : il est obtenu en faisant la somme des dosages du manganèse dissous et du manganèse particulaire.

Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour l'analyse du manganèse minéralisé :

- La spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (F-AAS)
- La spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (GF-AAS)

Ces deux méthodes fonctionnent sur le même principe de détection (absorption de la lumière émise par une lampe « manganèse »). La différence entre les deux méthodes se

situé au niveau de l'atomisation : la flamme ne permet pas une atomisation optimale pour atteindre des limites de détection aussi faibles qu'en atomisation électrothermique.

- La spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP-AES)

Cette méthode fonctionne sur le principe inverse de la précédente forme de détection ; il s'agit d'obtenir un spectre caractéristique des raies de manganèse suite à une atomisation qui a lieu dans un plasma d'argon. L'intensité de ces raies est proportionnelle à la quantité d'atomes présents en solution. Cette technique permet de doser de faibles comme de fortes concentrations.

- La spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS)

Cette méthode permet l'introduction de l'échantillon dans un plasma d'argon où il est ionisé. Les ions ainsi formés sont ensuite séparés dans le spectromètre de masse en fonction du rapport masse/charge (m/z). Les rapports (m/z) sont caractéristiques d'un élément.

I.5.2 Le manganèse et ses dérivés dans l'air

Il n'existe à ce jour pas de méthode de référence pour la surveillance de la qualité de l'air ambiant. Par contre, dans les domaines de l'air des lieux de travail et de l'émission, des méthodes normalisées s'appliquent. Dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air des lieux de travail, il s'agit d'effectuer un prélèvement de particules sur un filtre à un débit de l'ordre du litre par minute. Les particules sont récupérées sur un filtre et la phase gazeuse est piégée dans un (ou plusieurs) barboteur(s) à l'aide d'un mélange d'acides appropriés. Le dosage se fait exactement de la même manière que précédemment, selon l'une des quatre méthodes détaillées ci-dessus.

I.5.3. Le manganèse et ses dérivés dans les sols

Le traitement préalable des sols requiert une mise en solution du manganèse par attaque acide. Le traitement des échantillons peut s'effectuer par chauffage micro-onde (ouvert ou fermé). Les méthodes de minéralisation tendent aujourd'hui de plus en plus à être normalisées. De même que pour l'eau ou l'air, les quatre méthodes spectroscopiques pour l'analyse du manganèse minéralisé du sol existent.

L'ensemble de ces analyses est réalisé selon différentes normes. Chacune est plus ou moins spécifique de l'échantillon, du substrat dans lequel le manganèse doit être mesuré (*INERIS, 2007*). Un tableau en annexe 3 récapitule l'ensemble des normes actuellement utilisées pour l'analyse du manganèse dans les divers substrats.

I.6. Applications industrielles

Aujourd'hui, le manganèse est le quatrième métal le plus utilisé dans le monde après le fer, l'aluminium et le cuivre (avant le zinc). Sa production mondiale est de l'ordre de 20 millions de tonnes brutes par an (pour ce qui concerne le minerai de manganèse).

Diverses activités lui sont donc associées, aux différentes étapes de son exploitation : lors de son extraction, au cours de sa transformation et de son utilisation puis après son emploi.

I.6.1. Activités liées à l'extraction du manganèse

A) Le manganèse à l'état naturel

A l'état naturel dans l'environnement, le manganèse se retrouve sous différentes formes : des minerais de manganèse riches en oxydes, du carbonate de manganèse, du nitrate de manganèse, du tétraoxyde de manganèse... Il est exploité pour être commercialisé sous plus d'une douzaine d'aspects. Son état le plus courant est le minerai de pyrolusite appelé également dioxyde de manganèse (MnO_2). Ses réserves sont estimées à 5 à 6 milliards de tonnes. D'après Stolojan *et al.* (Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), 2003), les minerais de dioxyde de manganèse peuvent se différencier de la manière suivante :

- Les minerais riches ou de hautes qualités : ils contiennent entre 35 et 60% de manganèse. Ce sont des minerais oxydés, présents en général dans ou près de zones intertropicales comme en Afrique du Sud, au Gabon, au Brésil et en Australie. Les réserves s'élèveraient à 700 000 millions de tonnes. Les Etats-Unis, le Japon et l'Europe Occidentale ne possèdent presque pas de minerais de cette qualité. La production d'acier de ces pays repose donc essentiellement sur leurs importations.
- Les minerais moyens ou pauvres, contenant moins de 35% de manganèse. Ce sont des minerais carbonatés présents en zone tempérée comme en Ukraine.

Il existe également d'autres minerais de manganèse que la pyrolusite MnO_2 , tels que la psilomélane $MnO_2 \cdot H_2O$, la hausmannite Mn_3O_4 , la rhodochrosite $MnCO_3$ et la rhodonite $MnSiO_3$.

B) La production minière de manganèse

Actuellement, la production mondiale de minerai de manganèse est de l'ordre de 20 millions de tonnes brutes par an, ce qui correspond à une consommation globale de l'ordre de 7 à 9 millions de tonnes par an en manganèse contenu.

Depuis quelques années, la demande augmente à cause de son utilisation dans l'industrie sidérurgique et dans l'électronique. A titre d'exemple, la production mondiale de manganèse métal a augmenté de 63% entre 1997 et 2001. La capacité mondiale de production de minerai de manganèse est évaluée à 2,5 fois sa demande moyenne annuelle, soit 50 millions de tonnes par an (Stolojan *et al.*, 2003).

a) Les pays producteurs

Les pays producteurs sont essentiellement l'Afrique du Sud (régions de Postmasburg et de Kuruman-Kalahari), le Brésil (Carajas, en Amazonie), le Gabon (Moanda), l'Australie (Groote Eylandt), le Ghana, l'Inde, le Mexique, la Chine et certains pays de la Communauté des Etats Indépendants, CEI (notamment l'Ukraine et le Kazakhstan).

Tableau 4 : Part des producteurs dans la production minière de manganèse (en tonnes de manganèse contenu) (Stolojan *et al.*, 2003)

| | 2002 | 2001 | 2000 | 1999 | 1998 | 1997 | 1996 | 1995 |
|------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Brésil | 1 500 | 1 430 | 920 | 641 | 819 | 780 | 858 | 905 |
| Afrique du Sud | 1 300 | 1 479 | 1 580 | 1 340 | 1 300 | 1 320 | 1 380 | 1 350 |
| Ukraine | 960 | 930 | 930 | 675 | 755 | 1 030 | 1 020 | 1 100 |
| Australie | 890 | 948 | 787 | 926 | 729 | 1024 | 1 020 | 1 070 |
| Gabon | 860 | 830 | 800 | 966 | 966 | 878 | 923 | 895 |
| Inde | 630 | 600 | 590 | 570 | 610 | 680 | 659 | 627 |
| Chine | 500 | 500 | 800 | 1 100 | 1 200 | 1 400 | 1 200 | 1 000 |
| Mexique | 100 | 100 | 156 | 169 | 187 | 193 | 173 | 174 |
| Autres pays | 860 | 750 | 710 | 607 | 472 | 377 | 466 | 309 |
| Total (arrondi) | 7 600 | 7 567 | 7 273 | 6 994 | 7 038 | 7 682 | 7 699 | 7 430 |

b) Les compagnies exploitantes

Les principales compagnies contrôlant le marché du manganèse sont Eramet-Comilog (Gabon), BHP Billiton (Australie), Cia Vale do Rio Doce ou CVRD (Brésil), Assmang (Afrique du Sud) et Ore & Mineral. Depuis les années 1990, la Chine tient également un rôle grandissant très important dans le domaine de l'exploitation du manganèse (plus de 2000 entreprises).

c) Les exportateurs et les importateurs

Les pays exportateurs sont essentiellement le Gabon, l'Afrique du Sud, l'Australie, le Brésil, le Ghana... Plusieurs pays producteurs ont choisi de ne pas exporter leur minerai de manganèse et préfèrent l'exploiter directement (comme la Chine).

L'Europe est le plus gros importateur de manganèse (notamment de minerai gabonais), devant la Chine (qui, étant donné ses activités économiques, a des besoins en manganèse extrêmement forts que ne compense pas sa production).

d) Prix

Les prix pratiqués à la vente de minerai sont en grande partie tenus secrets comme clause de contrats à long terme. Le prix du manganèse pur à 99.9 %, en morceaux, serait de 88 €/kg.

I.6.2. Activités liées à la transformation et à l'utilisation du manganèse

Deux grands domaines d'activité se distinguent.

A) La métallurgie

Le manganèse est employé dans les filières de la métallurgie. Plus de 90% de sa production concerne le domaine de la sidérurgie, l'industrie à l'origine de la fonte, du fer et de l'acier à partir de minerai. Cela représente environ 7 millions de tonnes brutes de ferroalliages par an, formés à partir d'une forme intermédiaire du manganèse, le ferromanganèse, composé de fer, de manganèse et de carbone. Une partie de ces produits est issue de l'industrie de la fonderie.

Plusieurs types de ferromanganèse peuvent être distingués (d'après la *Société Française de Chimie, 2007*) :

- Le ferromanganèse carburé (Mn : 76-80 %, Fe : 12-15 %, C < 7,5 %, Si < 1,2%). Il peut être produit soit au haut fourneau (30 % de la production) soit au four électrique (70 %).
- Le silicomanganèse (Mn : 65-68 %, Si : 16-21 %, C : 1,5-2 %), assimilé à une forme de ferromanganèse étant donné qu'il sert d'étape dans la fabrication du ferromanganèse à bas carbone. Il peut également être utilisé directement en aciérie. En général, il est fabriqué au four électrique.
- Le ferromanganèse à moyen carbone (1 à 1,5 % de C). Il est produit le plus souvent par affinage à l'oxygène du ferromanganèse carburé.
- Le ferromanganèse à bas carbone (permanganate : 80-90 %, C : 0,1-1,5 %). Il est produit à partir de silicomanganèse.

a) Les propriétés du manganèse pour la métallurgie

Dans la fabrication de l'acier, alliage à base de fer additionné d'un faible pourcentage de carbone, le manganèse tient plusieurs rôles. Il intervient autant dans le procédé, comme agent de désulfuration et comme désoxydant permettant de fluidifier le laitier, que dans la composition même de l'alliage. Il permet notamment d'accroître l'élasticité, la dureté et la résistance à l'usure des aciers, il facilite le travail de l'acier, empêchant les craquelures lors du formage et du laminage à chaud et il améliore la soudabilité.

Les proportions en manganèse varient en général de 0,05 à 2 % mais dépendent des propriétés recherchées. Ainsi, les aciers inoxydables contiendront environ 1 % de manganèse en moyenne mais certains iront jusqu'à 16 %, les aciers laminables à haute résistance mécanique, utilisés pour la fabrication d'oléoducs, de coques de navires, renfermeront de 1 à 1,8 % de manganèse, les aciers à haute limite élastique, de 0,7 à 1,6%, l'acier Hadfield, non magnétique et très résistant à l'abrasion, irremplaçable pour les croisements de voies ferrées possèdera des teneurs en manganèse comprises entre 12 et 14 %.

Il faut savoir que le manganèse contenu dans l'acier final ne représente qu'un tiers du manganèse consommé. Les deux tiers restants sont perdus par oxydation et se retrouvent principalement dans les scories.

Il existe également des applications du manganèse dans la métallurgie d'autres métaux que le fer tels que l'aluminium, le cuivre, le nickel, le titane, le silicium, le cobalt, le zinc, l'étain, le bismuth, le chrome ou encore le molybdène. Dans des alliages d'aluminium, le manganèse renforce la résistance à la corrosion. Dans les alliages de cuivre, il est utilisé pour désoxyder et améliorer leurs propriétés mécaniques et de moulage.

b) La consommation de ferroalliages

Depuis quelques années, la part de l'Europe dans la consommation mondiale de ferroalliages pour la sidérurgie diminue (elle était d'environ 34 % en 2001). A l'inverse, la part de l'Asie, et notamment la Chine, augmente (44 % en 2001). L'Amérique du Nord tourne autour de 10 % et les autres régions, de 12 % (*Stolojan et al., 2003*).

c) La production de ferroalliages

En 1991, la production mondiale de ferroalliages était de l'ordre de 7000 milliers de tonnes, réparties comme indiqué dans le tableau ci-dessous :

Tableau 5 : Répartition de la production mondiale en ferroalliages (en milliers de tonnes)
(*Stolojan et al., 2003*)

| | |
|-------------------------------------|------|
| Ferromanganèse carburé | 3300 |
| Ferromanganèse moyen et bas carbone | 550 |
| Silicomanganèse | 3200 |

Il y a une quinzaine d'années, les principaux pays producteurs de ferroalliages étaient l'Afrique du Sud, le Brésil, la France et la Norvège. Les États-Unis étaient également

d'importants producteurs de ferroalliages jusqu'en 1982-1983 mais leur production représente désormais moins de 2 % de la production totale.

Le fait que la France soit un producteur important de ferroalliages peut être considéré comme étonnant, étant donné son absence de production minière de manganèse, mais il faut savoir que le pays entretient des relations privilégiées avec le Gabon, qui compensent la situation. Ainsi, par exemple, en 1991, la France a importé 720 000 t de minerai dont 67 % en provenance du Gabon.

Tableau 6 : Production (en milliers de tonnes) de ferroalliages en France en 1991

(Stolojan et al., 2003)

| | |
|------------------------|-----|
| Ferromanganèse carburé | 238 |
| Ferromanganèse affiné | 33 |
| Silicomanganèse | 45 |

Il existe une concurrence ardue qui n'est pas à l'avantage des installations occidentales et européennes en particulier. Les perspectives de l'industrie sidérurgique semblent plus prometteuses en Chine.

d) L'industrie du soudage

Le soudage est un moyen privilégié d'assemblage pour toute construction faisant intervenir des matériaux métalliques et est notamment, le premier moyen d'assemblage de l'acier. Il existe différents procédés de soudage. Le plus connu est le soudage à l'arc électrique. Il consiste à approcher une électrode enrobée des pièces à assembler. Il se crée alors un arc électrique qui dégage un fort pouvoir calorifique provoquant la fusion de l'électrode. Les électrodes de soudage peuvent contenir du dioxyde de manganèse.

A titre d'exemple, une électrode de soudage de la société Techniweld contient approximativement 0,5 à 2 % de manganèse (Techniweld, 2007).

B) La chimie

Le manganèse est l'élément qui offre le plus de valence (de 2 à 7), c'est pourquoi il existe sous de nombreuses formes pour diverses applications. Son utilisation dans le domaine de la chimie correspond à près de 10% de sa production.

a) Les piles

Le secteur des piles sèches représente près de la moitié des utilisations chimiques du manganèse (soit 5% du total).

Une pile est une source d'énergie électrique obtenue par transformation d'énergie chimique. Celle-ci est libérée par le contact d'électrodes (ou de couples électrochimiques) dans un milieu chimique propice (les électrolytes). Selon les matériaux qui constituent l'électrolyte, les piles se différencient entre les piles salines, alcalines, les accumulateurs (ou piles rechargeables)... Plus de 600 millions de piles sont vendues chaque année en France (ce qui représente environ 25 000 tonnes) (*Sénat, 2008*).

90 % des piles vendues en France sont des piles salines et alcalines. Elles contiennent du dioxyde de manganèse, utilisé au pôle positif en présence de carbone, qui augmente la conductibilité électrique. Ce dioxyde de manganèse joue un rôle dépolarisant car, étant plus oxydant que H_3O^+ , il évite la formation, par électrolyse, de H_2 qui formerait autour de l'électrode positive une couche isolante et ainsi polariserait et arrêterait la pile. Le fait d'évincer le mercure dans les piles favorise le recours au dioxyde de manganèse (de grande qualité) (*Société Française de Chimie, 2007*).

On note l'utilisation de chlorure de manganèse dans les batteries électriques.

b) Autres applications

A travers les 5% restants de sa production, le manganèse se retrouve dans de nombreux domaines et produits :

✓ **Les essences**

On retrouve dans certaines essences du manganèse sous la forme de MMT ou tricarbonyl methylcyclopentandiényl manganèse. Utilisé sur une petite échelle en tant que booster d'octane ou agent anti-détonant dans l'essence, le MMT est une alternative convenable aux additifs contenant du plomb pour l'essence. Le MMT améliore significativement la combustion du pétrole, réduisant les scories, les suies, et améliorant la visibilité étant donné la réduction des fumées (*Aschner et al., 2006*).

Le MMT est autorisé au Canada depuis 1976. Il a été officiellement autorisé à être utilisé en Argentine, en Australie, en Bulgarie, aux Etats-Unis, en France et en Russie, et, sous certaines conditions, en Nouvelle-Zélande (*Rollin et al., 2005*). Cependant, le MMT n'est pas utilisé intensivement dans ces pays qui attendent que la preuve de l'absence d'effets sur la santé humaine soit faite. Ainsi, en France, ces additifs sont autorisés mais non utilisés.

✓ **Les processus chimiques**

Le carbonate, l'oxyde et le dioxyde de manganèse sont employés dans des processus chimiques en tant que catalyseurs.

Le dioxyde de manganèse, le permanganate de potassium sont des oxydants puissants. Le permanganate, étant également un bactéricide et un algicide, est utilisé dans la purification de l'eau potable, le traitement des eaux usées, la désodorisation des rejets d'usines (peinture, conditionnement du poisson...). Sa production mondiale annuelle est d'environ 40 000 tonnes, la Chine étant un important exportateur.

L'oxyde de manganèse sert pour le blanchiment du suif (produit résiduel obtenu par la fonte de la graisse d'espèces animales comme le mouton et le bœuf).

Du chlorure de manganèse est utilisé pour la purification du gaz naturel.

✓ **Les composants électroniques**

Le marché de l'électronique emploie divers dérivés de manganèse tels que le carbonate de manganèse, dans la préparation de composants électroniques pour les télévisions et les ordinateurs, et le tétraoxyde de manganèse, pour la fabrication de matériels électroniques comme les semi-conducteurs.

✓ **Les compléments alimentaires et les produits thérapeutiques**

Etant donné que le manganèse est un élément essentiel du régime alimentaire, il peut être introduit dans certains compléments alimentaires destinés aux êtres humains ou aux animaux (notamment sous la forme de carbonate, de sulfate et d'oxyde de manganèse) pour éviter les déficits. Plus spécifiquement, le sulfate de manganèse est également utilisé en médecine vétérinaire et le carbonate de manganèse est un des éléments constitutif de produits thérapeutiques.

✓ **Les pesticides**

Le mancozèbe et le manèbe, deux dérivés du manganèse, ont une action fongicide reconnue. Plus de 200 000 tonnes de ces produits sont répandues chaque année (*Société Française de Chimie, 2007*).

✓ **Les fertilisants**

Afin de fertiliser certains sols à usage agricole, de l'oxyde ou du sulfate de manganèse peuvent être utilisés en tant qu'oligo-éléments. Pour information, les demandes de sels et d'oxydes de manganèse destinées à l'agriculture étaient de 300 000 tonnes en 2006.

✓ **Les peintures et vernis**

De l'acétate et du dioxyde de manganèse sont employés comme siccatifs (produits permettant de diminuer les temps de séchage) pour peintures et vernis.

✓ **Agents de coloration**

Dans les domaines de la céramique, de la porcelaine, de la faïence, au cours de la fabrication de briques, de tuiles, lors d'impressions sur textile, dans les teintureries ou les tanneries, différents dérivés de manganèse sont utilisés en tant qu'agents de coloration. L'industrie du verre emploie également le métal dans ce but mais aussi parce qu'il a une action lors du polissage du verre (l'oxyde de manganèse est qualifié de savon des verriers).

I.6.3. Activités liées à la fin de vie du manganèse

Une fois que les produits contenant du manganèse arrivent au terme de leur emploi, ils peuvent être recyclés ou stockés dans des centres de stockage de déchets ou incinérés.

A) Le recyclage des produits

a) Les aciers

Après le premier cycle de production d'acier, les objets usagés en acier retournent dans une aciérie pour y être recyclés. La récupération des aciers est facile et peu coûteuse. Après différentes opérations et traitements, les ferrailles de récupération sont réintroduites dans le cycle de production, soit comme ajout, soit comme matière première. Le cycle est infini (*Centre d'Informations sur les Emballages Recyclés en Acier (CIEMRA), 2008*).

b) Les piles

Les piles peuvent être recyclées de deux manières (*SénaT, 2008*) :

- Par hydrométallurgie, méthode qui consiste à séparer les éléments par broyage pour traiter de façon chimique la solution obtenue et pour récupérer les métaux non ferreux contenus dans les piles ;
- Par traitement thermique, où, après préparation par traitement mécanique (broyage...), la matière est chauffée à haute température. Les métaux, qui ont des points d'évaporation différents, sont récupérés grâce à des systèmes de condensation et de lavage de gaz. Les composants métalliques sont récupérés et valorisés et les composants chimiques sont soit détruits dans des installations adaptées, soit réutilisés pour la fabrication d'autres piles, soit recyclés dans l'industrie chimique (engrais, notamment).

En 1998, la France était le pays d'Europe qui possédait la plus grosse capacité de traitement des piles usagées (environ 40 000 tonnes, soit largement plus que le gisement français de 25 000 tonnes indiqué précédemment). Mais cela ne signifie pas que toutes les piles usagées sont recyclées. En effet, selon l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, en 2006, près de 9 000 tonnes de piles ont été recyclées (soit environ 40% de la proportion des piles vendues).

Les piles ne sont pas recyclables à 100 %, et les scories résiduelles doivent être déposées dans des décharges.

B) Les centres de stockage de déchets

L'industrie sidérurgique produit de grandes quantités de scories d'aciérie (scories de convertisseur, scories de four électrique et scories « blanches » de désulfuration) qui sont trop peu – voire pas du tout – valorisées à l'heure actuelle : ces scories sont encore souvent mises en décharge ou gardées en stocks internes dans les usines.

C) L'incinération

D'après Annie Perrier-Rosset, chef du service Assistance Sécurité Environnement du groupe TIRU, les émissions des incinérateurs ont des teneurs très faibles en manganèse. Elles respectent la réglementation des émissions de métaux dans l'atmosphère, qui sont limitées à 0,5 mg/m³ pour la somme des métaux que sont le manganèse, l'antimoine, l'arsenic, le chrome, le plomb, le cobalt, le cuivre, le nickel et le vanadium (*Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, 2002*).

II. Expositions des populations au manganèse

Les êtres humains doivent satisfaire leurs besoins en manganèse. Chez les animaux adultes, y compris chez l'homme, une carence en manganèse est caractérisée par une perte de poids et des problèmes de coagulation du sang (*Erikson et al., 2007*). Une étude expérimentale sur des humains dont le régime alimentaire comportait une déficience en manganèse (0,11 mg/j) indique qu'ils souffraient de dermatites (inflammation de la peau) et d'hypocholestérolémie (diminution de la quantité de cholestérol en circulation dans le sang (moins de 1,50 g par litre de sérum)) (*Friedman et al., 1987*).

Cependant, très peu de cas de carence en manganèse sont dénombrés. En conséquence, chez l'homme, les pathologies associées au manganèse sont en général dues à une exposition excessive.

II.1. La population générale

Depuis quelques années, des inquiétudes ont été soulevées sur les effets neurologiques du manganèse chez les populations vivant à proximité de sources industrielles de pollution de manganèse. La surexposition au manganèse peut résulter de l'apport alimentaire ou de la pollution atmosphérique provenant de sources industrielles et automobiles à travers le MMT (*Takser et al., 2003*).

II.1.1. Air

Selon l'ATSDR (2000) et l'InVS (2008), l'atmosphère contient en moyenne, environ 10ng/m³ de manganèse (pour information, des études citent des concentrations dans l'air variant entre 5 et 20 ng/m³).

Le manganèse présent dans l'atmosphère provient principalement des émissions industrielles : processus d'extraction, de fabrication d'alliages métalliques, fonderies, véhicules à moteur à essence, combustion de combustibles fossiles (centrales électriques, fours à coke), incinération des déchets solides, retraitement des sols contenant du manganèse, application de pesticides. Dans certaines situations, les populations peuvent être particulièrement exposées au manganèse : si le MMT est utilisé dans l'essence, si un grand nombre d'industries sont présentes dans la région...

Au niveau individuel, une exposition peut être très spécifique : si la personne passe du temps dans des garages fermés ou peu ventilés, dans les stations de métro, au milieu du trafic en heure de pointe, si elle fait du jardinage, du vélo. La ventilation à la maison et les peintures peuvent également être la source d'une plus importante exposition.

A) Les émissions dues à l'extraction

Afin d'évaluer les risques de l'exposition au manganèse dans deux communautés du Centre Mexique vivant dans un district minier d'extraction du produit, une étude transversale a été réalisée dans deux collectivités. Les sujets étaient des femmes adultes, exposées ou non (selon l'appartenance à la collectivité) à une source ponctuelle de manganèse due à une usine de raffinage de minerai. Les concentrations en manganèse dans les particules en suspension, dans l'air extérieur et dans les poussières intérieures étaient 2,7 fois, 3 fois et 3,14 fois plus élevées dans la zone exposée à la source en manganèse. La population y habitant avait des taux de manganèse dans le sang plus élevés que ceux de la population témoin. Ces taux étaient dus principalement à une exposition non naturelle par inhalation, le corps sachant traiter les problèmes de toxicité liés au manganèse par voie orale (par une absorption lente et/ou une élimination rapide par le foie). Malheureusement, l'étude était basée sur un échantillon de population très restreint (une cinquantaine de femmes) (*Santos-Burgoa et al., 2000*).

B) Les émissions des industries de la métallurgie

Les émissions des aciéries ont été jugées comme étant les principales sources de manganèse dans les matières particulaires des zones urbaines dans l'Illinois (*Finkelstein et Jerret, 2007*).

C) Les émissions des centres de déchets de manganèse

L'étude de Hours et al. propose différentes valeurs de concentrations en manganèse dans l'air. Le biogaz étudié a une concentration en manganèse de 0,0011 mg/m³ alors qu'en sortie de torchère une concentration de 0,810 mg/m³ a été mesurée.

D) Les émissions des véhicules à essence (contenant du MMT)

Au Canada, Finkelstein et Jerrett (2007), se sont intéressés au MMT un dérivé organique du manganèse utilisé dans l'essence de 1976 à 2004. Suite à la combustion, le manganèse est émis par le tuyau d'échappement comme un mélange de particules de manganèse phosphate et manganèse sulfate avec des tailles variant entre 0,2 et 10 µm.

Il faut savoir qu'en 1998, le Conseil de l'Association Médicale Américaine sur les Affaires Scientifiques avait procédé à un examen des études sur l'exposition au manganèse. Il en était ressorti que l'exposition des populations au manganèse à travers l'utilisation de MMT dans l'essence était faible, mais que de nouvelles recherches étaient nécessaires afin de déterminer les éventuels effets sanitaires à long terme d'une exposition au MMT ou à ses produits de combustion. De son côté, l'Environmental Protection Agency ou EPA a réalisé

Delphine Clozel – Justine Derrien – Jennifer Riffault

une évaluation des risques sur l'utilisation du MMT dans l'essence, afin de déterminer s'il y avait un risque pour la santé humaine en 1999. L'Agence a statué qu'il existait des bases raisonnables indiquant des risques potentiels sur la santé humaine, notamment chez des sous populations sensibles, si le MMT devait être utilisé en grande quantité dans des essences sans plomb.

L'étude de Finkelstein et Jerrett indique que les émissions de manganèse dues à la circulation automobile impliquent une exposition de toutes les populations à des composés de manganèse et que la concentration en manganèse est plus forte dans certaines villes du Canada, là où la circulation automobile est plus importante, que dans des zones rurales. Malheureusement, il n'est pas possible de séparer les émissions de MMT dues au trafic automobile de celles de l'air ambiant.

Il semblerait cependant que la concentration en manganèse près du trafic de Montréal soit environ cinq fois supérieure à la concentration en manganèse en zone rurale (*Finkelstein et Jerrett, 2007*).

II.1.2. Douche

Robert J.F. Elsner et John G. Spangler se sont intéressés au danger potentiel lié à l'inhalation du manganèse dans la douche. Ils ont émis l'hypothèse que le système olfactif pouvait jouer un rôle dans l'absorption du manganèse (*Elsner et Spangler, 2005*). Cependant, suite à cette publication, Michael Aschner a qualifié les problèmes de manganèse dans la douche de « simples spéculations sur un risque public invalidé » et a mis en avant le fait que l'étude d'Elsner et Spangler n'était pas assez détaillée et ne permettait absolument pas de conclure à un danger lié à l'inhalation du manganèse dans la douche (*Aschner, 2006*).

Finalement, les organismes de réglementation n'ont pas examiné cette voie potentielle d'inhalation de manganèse dans la fixation des normes de l'eau potable.

II.1.3. Eau

Le manganèse est un élément présent dans les eaux de surfaces naturelles, soit en solution, soit en suspension (*Santé Canada, 1987*). D'après l'Institut National de l'environnement industriel et des risques, INERIS, les rejets industriels et le lessivage par les eaux de pluie des décharges et des sols constituent les principales sources de contamination des eaux.

Une grande partie des préoccupations au sujet de manganèse dans l'eau potable provient d'un nombre limité d'études de l'homme.

Erikson *et al.* (2007), indiquent que les concentrations moyennes de manganèse dans l'eau varient de 1 à 100 µg/L , avec la plupart des valeurs se situant en dessous de 10µg/L . Aux Etats-Unis, des contrôles ont été effectués afin de déterminer la qualité des sources d'eau potables. En 2005, le National Water Quality Assessment Program (NAWQA) de l'US Geological Survey (USGS) estimait que près de 6% des puits domestiques avaient un niveau élevé de manganèse dans les eaux destinées à la consommation.

En France, afin de respecter la législation, une eau destinée à la consommation humaine ne doit pas contenir du manganèse à une concentration excédant les 0,05 mg/L.

II.1.4. Sols

Les concentrations en manganèse dans le sol varient entre 40 et 900 mg/kg (ATSDR, 2000). En France, les teneurs médianes de manganèse dans le sol seraient de l'ordre de 680 mg/kg (Baize, 1997). En Chine, Li *et al.* (2007) ont déterminé des concentrations en métaux dans les sols d'anciennes mines de manganèse. Ils trouvent une valeur d'environ 180 mg/kg de manganèse.

D'après l'INERIS, les décharges contenant du manganèse sont la principale source de contamination.

II.1.5. Alimentation

Les plantes, les animaux et tous les groupes alimentaires provenant de sources végétales contiennent du manganèse. Chez les populations, l'ingestion d'aliments contenant du manganèse est la source d'exposition la plus importante. L'exposition de chacun dépend donc de son régime alimentaire. Selon l'ATSDR, un adulte ingère entre 0,9 et 10 mg de manganèse par jour.

D'après une étude en Angleterre, les graines, le thé et les légumes apportent respectivement approximativement 33%, 20% et 18% de la dose quotidienne de manganèse nécessaire à un homme anglais adulte (Erikson *et al.*, 2007).

Des niveaux de manganèse en excès de 30 mg/kg peuvent être trouvés dans certains aliments tels que les grains, le riz et les noix. Selon l'ATSDR, une tasse de thé contient entre 0,4 et 1,3 mg de manganèse.

Une autre source importante d'apport en manganèse provient de compléments alimentaires riches en manganèse (pour beaucoup, entre 5 et 20 mg).

II.2. Les sous populations particulières

II.2.1. Effets in utero

Une étude sur des femmes enceintes en bonne santé et leur bébé a été effectuée afin de déterminer l'effet à long terme du manganèse in utero sur le développement psychomoteur de l'enfant. Les résultats suggèrent que l'exposition environnementale précoce au manganèse in utero pourrait avoir une incidence sur le développement psychomoteur (*Takser et al., 2003*).

II.2.2. Nouveaux nés

Une surexposition au manganèse entraîne des effets néfastes sur le cerveau humain et sur le système nerveux. Ces effets peuvent avoir des implications potentielles encore importantes sur le développement neurologique à long terme de nourrissons exposés, étant donné qu'ils ont des capacités d'absorption et de rétention plus importantes (*Mena et al., 1969*).

II.2.3. Jeunes enfants

Une étude sud-africaine, entreprise en 2002, a cherché à établir les niveaux biologiques et environnementaux de manganèse parmi des élèves des villes sud-africaines de Johannesburg et de Cape Town, sachant que, dans le pays, le MMT n'était utilisé que dans la région de Johannesburg (depuis environ deux ans), plus industrialisée.

Les résultats de l'étude indiquaient des concentrations en manganèse plus fortes dans les sols des écoles et dans les échantillons de poussières de Johannesburg par rapport à Cape Town. De la même manière, la concentration moyenne en manganèse dans le sang des élèves de Johannesburg était significativement plus forte que celle des sujets de Cape Town (9,80 mg/L contre 6,74 mg/L). 4,2 % des enfants de Cape Town et 12,5 % des enfants de Johannesburg avaient des niveaux de manganèse dans le sang égaux ou supérieurs à 14 mg/L, la valeur de référence supérieure spécifiée par l'ATSDR. Les niveaux de manganèse dans le sang étaient liés de manière significative aux concentrations en manganèse dans les poussières des classes (*Rollin et al., 2005*)

Chez les jeunes enfants, les sols et les poussières domestiques contaminés, combinés au comportement qu'ont les enfants de porter la main à la bouche, peuvent être des contributeurs majeurs de manganèse, à la fois par ingestion et par inhalation (*Rollin et al., 2005*).

Il faut savoir que la terre constitue l'un des principaux puits des produits contenant du MMT (83%), suivie de l'eau (15%) et des sédiments (2,5%).

II.2.4. Femmes enceintes

Du fait de mécanismes d'absorption similaires pour le fer et le manganèse, les femmes enceintes ont un risque d'absorption excessive de manganèse.

II.2.5. Personnes âgées

Une étude récente sur une exposition environnementale au manganèse a montré qu'il y avait une interaction entre manganèse et âge. Les résultats suggèrent que, pour certaines fonctions neurocomportementales, et en particulier pour le traitement de l'information, les déficits liés au manganèse augmentent avec l'âge (*Bouchard et al., 2005*).

Il semble que le vieillissement, en rendant plus vulnérables les cellules du cerveau, diminue sa capacité de compensation et, ce faisant, augmente la susceptibilité aux effets neurotoxiques (*Mergler et al. 1999*).

II.2.6. Personnes immunodéprimées

A) Personnes atteintes d'anémie

Le manganèse et le fer se font concurrence pour le même système de transport. La surcharge ferrique dans le plasma diminue de façon importante l'absorption du manganèse, alors qu'une carence en fer est liée à une augmentation de la charge de manganèse dans le système nerveux central (*Ostiguy et al., 2005*). Ce point est particulièrement important quand on sait que dans le monde, environ 2 milliards de personnes sont touchées.

Les personnes anémiques absorberaient deux fois plus de manganèse que des personnes en bonne santé pour une même exposition.

B) Personnes atteintes d'une maladie hépatique

Etant donné que le manganèse est éliminé du corps par la bile, les individus avec des problèmes d'excrétion biliaire (comme les patients avec des déficiences en fer, les alcooliques...) peuvent accumuler du manganèse en excès dans le cerveau (*Ostiguy et al., 2005*). Les personnes âgées, qui font partie des populations à risque pour les déficiences en fer et les problèmes de foie, sont également plus sensibles à la toxicité du manganèse.

Les personnes ayant une maladie du foie constituent également une sous population plus sensible aux effets du manganèse, du fait que le métal atteint le cerveau avant l'épuration par le foie (*Roels et al., 1997*).

II.2.7. Personnes soumises à facteurs pouvant interagir avec l'exposition au manganèse : tabagisme, alcoolisme

Une étude de 2002 suggérait que de fortes concentrations en manganèse dans le sang accentuaient les effets sur la santé mentale associés à la consommation d'alcool (*Sassine et al., 2002*). Dans leur étude réalisée en 2003, *Bouchard et al.* ont étudié les interactions entre alcool et manganèse parmi une population de 74 ouvriers d'une usine de production d'aciers contenant du manganèse (concentrations en manganèse dans l'air comprises entre 0,014 et 11,48 mg/m³). Les travailleurs ayant les plus importantes consommations d'alcool et les concentrations en manganèse dans le sang les plus élevées présentaient des troubles de l'humeur accentués (premiers symptômes de troubles neurologiques), notamment par rapport à ceux ayant des consommations d'alcool semblables mais de faibles concentrations en manganèse dans le sang.

D'autres facteurs ont été évoqués afin d'expliquer une potentielle sensibilité de certaines populations au manganèse. Il s'agit notamment du sexe du malade. En effet, certaines études ont pu montrer que les hommes avaient, en général, une concentration en manganèse dans le sang plus faible que les femmes (*Rollin et al., 2005*). De même, l'appartenance ethnique pourrait être à l'origine d'une sensibilité plus importante au manganèse. Les Noirs Africains, de l'étude évoquée précédemment, avaient également une concentration en manganèse dans le sang plus faible que celle des autres groupes de population. On parle également d'influence génétique (personnes prédisposées au parkinsonisme), de co-exposition, de déficience en zinc ou encore d'opérations antérieures (personnes ayant subi un pontage aortocoronarien par greffe). Peu de données existent à ce jour sur ces facteurs.

II.3. Les travailleurs

Historiquement, le manganisme a été associé à des hauts niveaux d'exposition parmi les mineurs, les travailleurs industriels et les ouvriers agricoles exposés à des fongicides contenant du manganèse (*Finkelstein et Jerret, 2007*).

La neurotoxicité du manganèse a été déterminée comme la cause de symptômes chez un petit nombre de travailleurs exposés de manière chronique à des aérosols et des poussières contenant plus de 5 mg/m³ de manganèse (*ATSDR, 2000*).

En 2007, l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) a publié une brochure intitulée « Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France » (ED 984) dans laquelle est indiquée une Valeur Moyenne d'Exposition (VME) de 1 mg/m³

en fumées de manganèse. Cette VME est déterminée pour une exposition de 8h, soit la durée d'un poste de travail. Elle est destinée à protéger les travailleurs des effets à terme et peut être dépassée sur une courte durée (INRS, 2007).

L'exposition d'un travailleur au manganèse varie selon ses pratiques de travail actuelles et passées, la ventilation ambiante et locale du lieu de travail, les équipements de protection individuelle à disposition. De plus, si un travailleur appartient à l'une des populations à risque évoquées précédemment, il sera encore plus sensible au métal.

Etant donné qu'il n'y a pas d'activités d'extraction de manganèse en France, la situation des travailleurs de ce secteur ne sera pas développée.

II.3.1. Activités liées à la transformation et à l'utilisation du manganèse

A) La métallurgie

Le manganèse est un composant présent dans les enduits des baguettes de soudage et dans divers alliages d'acier. Par conséquent, des expositions importantes au manganèse peuvent se produire au cours d'opérations de fabrication d'aciers ou de soudage, à travers l'inhalation de poussières et fumées. Des expositions massives ont été associées à des maladies neurologiques.

En Egypte, des mesures de matières particulaires dans les atmosphères de travail de différents départements d'une usine de fer et d'acier ont été effectuées pour une étude réalisée par El Samra *et al.* (1996). Plusieurs constats ont été faits :

- Les concentrations maximales de poussières déposées ont été détectées dans la section de frittage (procédé de fabrication de pièces consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion). Cela peut être dû à la grande quantité de particules grossières émises au cours du processus de concassage du minerai qui se déposent facilement.
- La concentration maximale en particules en suspension a été détectée dans l'atmosphère de la fonderie principale. Dans la section de frittage, où l'oxyde de manganèse est la principale matière première, la concentration en manganèse dans l'air était d'environ 5 mg/m³.
- Le niveau de manganèse dans le sang a été recherché pour 90 travailleurs exposés et 25 sujets non exposés au manganèse sur leur lieu de travail. Il a été trouvé que le niveau en manganèse dans le sang était près de 3 fois plus élevé chez les travailleurs exposés.

Une étude indique que des travailleurs employés dans une usine de production d'alliages contenant du manganèse sont exposés, sur une durée de 8 heures, à des niveaux de poussières de manganèse variant de 0,014 à 11,48 mg/m³. Les concentrations en manganèse dans les poussières respirables varient de 0,001 à 1,273 mg/m³ (*Bouchard et al., 2003*).

Le premier cas d'intoxication chronique au manganèse rapporté dans la province de Québec a été signalé en 1995. L'hypothèse que le manganisme pouvait être lié à l'exposition à des contaminants en milieu de travail a été faite, le travailleur ayant été exposé pendant 3 ans à des concentrations en manganèse dans l'air indéterminées. Un deuxième cas, dans une autre région du Québec, a également été signalé en 1995. Pendant 15 ans, le travailleur a occupé plusieurs fonctions au sein d'une entreprise de fabrication et d'usinage de trains de roues. Dans cette usine, les concentrations de manganèse dans les fumées ont été évaluées entre 0,1 et 1,72 mg/m³ à l'époque (*Ostiguy et al., 2006*).

Dans une mine à ciel ouvert de minerai de manganèse, en 1995, un petit nombre de travailleurs se plaignaient de symptômes tels qu'une fatigue excessive, des maux de tête, des crampes musculaires, une perte de libido, l'irritabilité, des pertes de mémoire, de concentration et des troubles du sommeil. Toutes ces personnes travaillaient ou avaient travaillé comme soudeurs. Les concentrations en manganèse dans les fumées étant supérieures à la norme et les symptômes étant compatibles avec une intoxication au manganèse, un lien a été suspecté (*Ostiguy et al., 2006*).

Une étude a été réalisée parmi les soudeurs du pont de San Francisco (Bay Bridge), exposés au manganèse au cours des travaux en 2003-2004. Cette exposition résultait de divers procédés de soudage émettant des fumées contenant le métal. La plupart des activités des soudeurs étaient réalisées en milieu confiné. Des mesures de concentrations en manganèse dans l'air ont été effectuées dans ces zones de travail. La moyenne cumulative d'exposition sur un mois était de 3,37 mg/m³ (min : 0,16 ; max : 7,97) (*Park et al., 2006*).

Cependant, l'étude de *Young et al. (2005)*, réalisée en Afrique du Sud parmi les ouvriers d'une fonderie, ne trouve pas d'effet du manganèse alors que certains travailleurs ont été exposés à des concentrations supérieures à la valeur limite de l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH de 0,2 mg/m³ (*Ostiguy et al., 2006; Young et al., 2005*).

B) La chimie

a) Les piles

Une étude a été réalisée chez des ouvriers d'une usine de fabrication de piles sèches, exposés pendant une durée moyenne de 5,3 ans (5 jours/semaine, 8 heures/jour) à une concentration moyenne de 215 µg/m³ de manganèse dans les poussières inhalables, et 948 µg/m³ de manganèse dans les poussières totales, sous forme de dioxyde de manganèse (Roels et al., 1992). Des effets neurologiques ont été observés. En comparaison avec le groupe témoin, les travailleurs exposés ont présenté des performances moindres sur les tests neurocomportementaux, notamment au niveau du temps de réaction, de la coordination oeil-main, et de la stabilité de la main.

b) Autres applications

Trois cas d'intoxication aiguë ont été décrits chez des personnes ayant épandu du manèbe dans des champs ou des jardins. Cependant, la voie exacte d'exposition n'est pas connue, bien que l'inhalation ou le contact cutané soient suspectés du fait de l'absence de mesures de protection lors de l'utilisation de ce produit. Dans deux cas, l'exposition orale a été aussi suspectée (INERIS, 2007).

A titre d'exemple, il faut savoir que, pour la culture du chou, environ 15 kg/ha de mancozèbe sont utilisés. Pour la culture du tabac, 2 kg/ha de manèbe sont utilisés (Ministère de l'Agriculture et de la pêche, 2008).

Pour ce qui concerne les situations des travailleurs exposés au manganèse à travers d'autres métiers, il n'y a pas d'indications.

II.3.2. Activités liées à la fin de vie du manganèse

A) Le recyclage des produits

Les données existantes sur le recyclage des aciers ou des piles n'évoquent pas les concentrations en manganèse dans l'air que l'on pourrait avoir pour ces activités.

B) Le stockage dans des centres de stockage de déchets ménagers

Une étude a été réalisée afin de mesurer, au niveau de sites de stockage de déchets et près des habitations les plus proches, la concentration dans l'air de certains éléments. Les concentrations étaient dans l'ensemble faibles, à l'exception des poussières, du manganèse et des micro-organismes. Elles variaient d'un site à l'autre et semblaient dépendre du tonnage annuel d'ordures ménagères et de boues reçues, ainsi que de l'environnement extérieur des sites.

Parmi les métaux particuliers, le manganèse était le métal le plus représenté. Il paraît être un élément traceur du traitement des déchets. Le métal a été retrouvé dans les ambiances respirées par les travailleurs à des concentrations nettement supérieures à celles habituellement observées dans les atmosphères urbaines. D'après les auteurs, les niveaux observés ne présentent a priori pas de risque pour la santé des travailleurs.

Tableau 7 : Concentrations en manganèse particulaire près d'une alvéole d'un CSD
(en mg/m³) (*Hours et al., 2000*)

| Conducteurs d'engins | Ambiance alvéole | 20m au dessus de l'alvéole |
|-----------------------|--|----------------------------|
| 0,32.10 ⁻³ | 0,3.10 ⁻³ à 2,05.10 ⁻³ | 1,8.10 ⁻³ |

Tableau 8 : Concentrations en manganèse particulaire à divers endroits d'un CSD
(en mg/m³) (*Hours et al., 2000*)

| Ambiance générale | Poste de réception | Agent polyvalent |
|---|-------------------------|---|
| 0,12.10 ⁻³ à 19.10 ⁻³ | <0,091.10 ⁻³ | <0,145.10 ⁻³ à 1,94.10 ⁻³ |

Au niveau environnemental, des concentrations en manganèse plus élevées que celles habituelles dans l'air ont été mesurées autour des sites.

Tableau 9 : Concentrations en manganèse particulaire aux alentours d'un CSD
(en mg/m³) (*Hours et al., 2000*)

| Amont site | Aval (100 à 200m) | Aval (500 à 1000m) |
|---|---|--|
| < 2.10 ⁻³ à <80.10 ⁻³ | 170.10 ⁻³ à 183.10 ⁻³ | <0,002.10 ⁻³ à 205.10 ⁻³ |

De plus, une étude sur les lichens a également été faite en parallèle, afin de déterminer leur potentiel de bioaccumulation. Elle a montré de fortes concentrations en manganèse, et à un degré moindre d'autres éléments (As, Cd, Cr total, Cu, Ni, Pb et Zn) dans ces mousses (*Hours et al., 2000*).

C) L'incinération

Etant donné que peu de produits contenant du manganèse sont envoyés à l'incinération (ils sont en général recyclés) et la législation en vigueur sur les incinérateurs, les émissions de manganèse dues aux incinérateurs sont faibles. Le métal se retrouve essentiellement dans les mâchefers.

III. Caractérisation des dangers

III.1. Toxicocinétique du manganèse

Le manganèse est nécessaire à l'organisme et est retrouvé à faible dose dans une grande variété de régimes alimentaires. En général, l'organisme maintient une concentration tissulaire en manganèse relativement stable au cours du temps. Ce phénomène s'explique par les mécanismes de régulation de l'absorption et de l'excrétion.

L'absorption du manganèse se fait principalement :

- Par ingestion : via le tractus gastro-intestinal
- Par inhalation : via les alvéoles pulmonaires. Une partie du manganèse inhalé peut également être ingéré avec le mucus et être absorbé via le tractus gastro-intestinal.

Le phénomène d'absorption suite à une exposition par contact est peu décrit dans la littérature. La seule étude disponible à ce sujet présente le cas d'un homme brûlé avec une solution acide contenant 6% de manganèse. Comme les urines du sujet contenaient de forts taux de manganèse (11 à 14 mg/L contre 1 à 8 mg/L en situation normale), les auteurs en ont déduit que l'absorption de manganèse s'était faite via la peau à l'endroit de la brûlure. Toutefois dans la plupart des cas, une absorption par contact avec une peau intacte sera limitée (*Laitung et Mercer, 1983*).

Le manganèse est naturellement retrouvé dans les fluides corporels (sang, urine...). La bile constitue la principale voie d'élimination bien qu'une partie du manganèse excrété soit retrouvé dans les urines, le lait maternel ou encore la sueur.

Il est important de noter que la mesure de la concentration en manganèse dans les tissus n'est représentative que d'une exposition chronique et non ponctuelle (*ATSDR, 2000*).

III.1.1. Absorption

A) Exposition par ingestion

La proportion de manganèse absorbée via le tractus gastro-intestinal est en moyenne de 3 à 5%. Il est prouvé que le régime alimentaire en fer influe significativement sur l'absorption du manganèse. *Mena et al.* (1969) ont administré par voie orale du fer et du manganèse marqués (^{39}Fe et ^{54}Mn) à des sujets sains et anémiés. Ils ont ensuite mesuré les taux de fer et manganèse dans l'organisme par radiographie. Ils ont ainsi montré que le taux de manganèse absorbé était de 7,5% chez les sujets anémiés contre 3% chez les sujets bien portants. Ceci s'explique probablement par le fait que le fer et le manganèse sont absorbés dans les boyaux à l'aide du même système.

Il est également reconnu qu'une alimentation pauvre en protéines augmente l'absorption du manganèse alors qu'un apport riche en calcium ou en phosphore la diminue (ATSDR, 2000 ; INERIS, 2007; Mena et al., 1969).

B) Exposition par inhalation

Les données quantitatives chez l'homme concernant l'absorption du manganèse par inhalation sont inexistantes. Généralement, l'absorption est régie par la taille des particules inhalées. L'absorption alvéolaire est lente, elle dépend de la charge corporelle en manganèse. Celui-ci diffuse passivement dans le système vasculaire capillaire pulmonaire. Les particules se déposent ainsi en différents endroits dans les voies respiratoires. Si elles se trouvent dans les parties inférieures, elles seront directement absorbées (particules fines : 0,05 à 0,1 μm) (INERIS, 2007). En revanche, si elles se sont déposées dans les parties supérieures, elles seront évacuées dans la gorge par les cils vibratiles tapissant les parois des voies respiratoires. Ainsi une partie non négligeable des particules de manganèse sont absorbées par voie gastro-intestinale. Toutefois les proportions d'absorption pulmonaire et intestinale ne sont pas connues (Ostiguy et al., 2003).

L'appareil olfactif pourrait également jouer un rôle dans l'absorption du manganèse. En effet, les nerfs olfactifs donnent la possibilité aux contaminants aériens d'être en contact direct avec le cerveau, après passage de la barrière capillaire cérébrale (Elsner et Spangler, 2005).

III.1.2. Distribution

Le corps humain contient naturellement du manganèse. La plupart des concentrations tissulaires de l'organisme sont comprises entre 0,1 et 1 $\mu\text{g/g}$ de poids humide, comme l'indique le tableau ci-dessous. Le manganèse va notamment se concentrer dans les tissus riches en mitochondries, où il entre dans la composition des enzymes mitochondriales. Il est également nécessaire à une bonne structuration de l'os ou encore des mucopolysaccharides (variété de glycoprotéine : molécule constituée par la liaison entre une protéine et un glucide) (INERIS, 2007).

Tableau 10 : Distribution du manganèse dans l'organisme (ATSDR, 2000)

| Tissue | Tissue concentrations ($\mu\text{g Mn/g wet weight}$) | | | |
|------------|---|----------------------|------------------------|------------------------|
| | Humans | | Rats | Rabbits |
| | Tipton and Cook (1963) | Sumino et al. (1975) | Rehnberg et al. (1982) | Fore and Morton (1952) |
| Liver | 1.68 | 1.2 | 2.6–2.9 | 2.1 |
| Pancreas | 1.21 | 0.77 | No data | 1.6 |
| Adrenals | 0.20 | 0.69 | 2.9 | 0.67 |
| Kidney | 0.93 | 0.56 | 0.9–1.0 | 1.2 |
| Brain | 0.34 | 0.30 ^a | 0.4 | 0.36 |
| Lung | 0.34 | 0.22 | No data | 0.01 |
| Heart | 0.23 | 0.21 | No data | 0.28 |
| Testes | 0.19 | 0.20 | 0.4 | 0.36 |
| Ovary | 0.19 | 0.19 | No data | 0.60 |
| Muscle | 0.09 | 0.09 | No data | 0.13 |
| Spleen | 0.22 | 0.08 | 0.3 | 0.22 |
| Fat | No data | 0.07 | No data | No data |
| Bone (rib) | No data | 0.06 | No data | No data |
| Pituitary | No data | No data | 0.5 | 2.4 |

^aAverage of cerebrum and cerebellum

Au niveau cérébral, le manganèse va se fixer préférentiellement dans certaines zones :

- les noyaux gris à la base du cerveau,
- les neurones (dans les lysosomes et les mitochondries),
- l'hypophyse.

Le manganèse est également présent dans les divers fluides corporels. La concentration urinaire est généralement inférieure à 2 $\mu\text{g/g}$ de créatinine. Dans le sang, le manganèse est surtout localisé dans les globules rouges où sa concentration est 25 fois plus élevée que dans le sérum. Dans le plasma, le manganèse est principalement fixé à la transferrine (protéine du sang). La concentration dans le sang total est généralement inférieure à 1 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ et celle dans le sérum inférieure à 0,1 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$. Le manganèse est également présent dans le plasma du sang du cordon ombilical et dans le colostrum. Le manganèse est ainsi distribué via l'ensemble des cellules de l'organisme, il est de plus présent dans les cellules germinales. Néanmoins il n'existe pas suffisamment de données pour prédire si une distribution excessive de manganèse dans ces cellules peut induire des changements génétiques héréditaires (ATSDR, 2000 ; Lauwerys, 2003).

III.1.3. Métabolisme

Le manganèse est un élément essentiel dans la nutrition humaine, dans le métabolisme des lipides et des carbohydrates et contribue à la formation de tissu conjonctif. Il joue un rôle dans la minéralisation des os, dans le métabolisme des protéines, dans la régulation métabolique, dans le fonctionnement du système nerveux, dans la protection cellulaire contre les radicaux libres et la synthèse du cholestérol. Il joue également un rôle enzymatique et peut se lier à différents substrats tel l'ATP ou directement à une protéine. Le manganèse est capable d'exister sous différentes formes d'oxydation et certaines données suggèrent qu'il peut changer d'état à l'intérieur du corps humain. En effet, la forme Mn(III) est la plus fréquemment rencontrée dans les enzymes alors que la plus grande part de manganèse absorbée à partir de l'environnement est sous forme Mn(II) ou Mn(IV). L'étude *in vitro* menée par Gibbons *et al.* (1976) conforte cette hypothèse. Elle démontre un lien direct entre la ceruloplasmine humaine (oxydoréductase) et l'oxydation du Mn(II) en Mn(III). De plus, elle suggère que les taux et l'ampleur des réactions d'oxydation/réduction constituent des facteurs déterminants dans la rétention et la toxicité du manganèse (ATSDR, 2000; Ostiguy *et al.*, 2003).

III.1.4. Excrétion

Dans le corps humain, le manganèse est extrait du sang au niveau du foie où il est ensuite conjugué avec la bile. Le tout est ensuite excrété dans l'intestin et éliminé dans les fèces. Une partie du manganèse présent dans l'intestin peut être réabsorbé par la voie entéro-hépatique. De faibles quantités de manganèse peuvent ainsi être trouvées dans l'urine, la sueur ou le lait. Il est à noter que des concentrations plus importantes de manganèse pourront être observées dans l'urine en cas d'utilisation d'agents chélateurs (Lauwerys, 2003; Schroeder *et al.*, 1966).

III.2. Effets documentés

Les principaux effets détaillés ci-dessous ne concernent que le manganèse inorganique, sur lequel l'évaluation des risques portera. Ils ne portent que sur les voies d'exposition par inhalation et ingestion, la voie cutanée est en effet très peu documentée dans la littérature et les études s'y rapportant sont en général incomplètes ou ne portent que sur des cas particuliers (application suite à une abrasion de la peau...).

Il est également à noter que la toxicité relative des différents composés du manganèse est très peu connue, toutefois le manganèse ingéré tend à avoir des effets moindres que le manganèse inhalé. Ceci est attribuable aux taux d'absorption différents selon les voies d'entrée (Lauwerys, 2003; Ostiguy *et al.*, 2003).

III.2.1. Exposition par ingestion

La plupart des informations sur les effets du manganèse par ingestion proviennent des études sur l'animal; très peu de données humaines sont disponibles, bien que l'être humain soit exposé à des quantités significatives de manganèse via les aliments et l'eau.

A) Effets sur l'animal

Les dérivés du manganèse ont une faible toxicité aiguë. Le tableau suivant présente certaines valeurs de DL50 obtenues pour différents dérivés du manganèse après exposition par voie orale.

Tableau 11 : DL50 des dérivés du manganèse (ATSDR, 2000)

| Dérivé | DL50 (mg/kg) | Espèce | Etude |
|---------------------------|--------------|--------|----------------------------|
| Dichlorure de manganèse | 1715 | Souris | Lewis et Sweet, 1984 |
| Acétate de manganèse | 1082 | Rats | Smyth <i>et al.</i> , 1969 |
| Permanganate de manganèse | 1090 | Rats | Stokinger, 1981 |

D'autres effets ont été documentés, toutefois ils ont été observés suite à des études incomplètes ou réalisées dans des conditions très spécifiques. Il s'agit d'effets :

- génotoxiques,
- sur la reproduction,
- sur le développement (ATSDR, 2000).

B) Effets sur l'homme

L'intoxication aiguë résulte principalement de l'ingestion accidentelle de permanganate. Sont observées des brûlures des voies digestives avec vomissements sanglants et éventuellement œdème de la glotte.

Il existe peu de données concernant la toxicité chronique du manganèse par voie orale. Ceci est probablement dû au contrôle homéostatique qu'exerce l'organisme sur la quantité de manganèse absorbée suite à une exposition par voie orale. Ce contrôle protège donc l'organisme des effets toxiques du manganèse (ATSDR, 2000).

Certains effets ont toutefois été documentés, et notamment des effets neurologiques. Des symptômes de manganisme ont ainsi été observés dans six familles japonaises exposées à de fortes concentrations de manganèse (inorganique) dans l'eau potable (14 mg Mn/L), toutefois l'apparition et l'évolution rapide des symptômes (2 à 3 semaines) suggèrent que le manganèse n'est pas le seul élément responsable de ces effets (Kawamura *et al.*, 1941).

En 2002, le cas d'un garçon de 10 ans avec des troubles des mémoires verbale et visuelle a été rapporté. Il avait des concentrations élevées en manganèse dans le plasma, le sang, les urines et les cheveux, suite à une ingestion chronique d'eau de puits contenant des niveaux de manganèse modérément importants (1,2 mg/L) (*Woolf et al., 2002*).

En Grèce, une étude épidémiologique menée par *Kondakis et al. (1989)* a montré que la consommation, pendant plus de dix ans, d'une eau contenant naturellement une teneur élevée en manganèse (1,8 - 2,3 mg/L dans l'étude) pouvait engendrer des symptômes neurologiques et augmenter la rétention en manganèse chez les gens âgés de plus de 50ans. Dès des concentrations de l'ordre de 0,08 - 0,25 mg/L, des effets ont pu être observés chez certaines populations.

Les nourrissons, et spécialement les prématurés, exposés à du manganèse de par leur alimentation (voie d'exposition privilégiée chez les êtres humains), ne semblent pas avoir de système de contrôle homéostatique (équilibre du corps) capable de traiter le métal. Ils peuvent souffrir de dysfonctions hépatiques et de cholestase (anomalie de la sécrétion biliaire, à l'origine d'une augmentation des concentrations dans le sang des molécules normalement sécrétées dans la bile), ce qui compromet leur excrétion biliaire de manganèse et peut entraîner des troubles neurologiques (*Erikson et al., 2007*).

III.2.2. Exposition par inhalation

A) Effets sur l'animal

Les principaux effets reportés dans la littérature sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 12 : Effets de l'exposition par inhalation au manganèse chez l'animal
(*ATSDR, 2000*)

| Effets observés | Espèce | Etude |
|---|---------------|--------------------------------------|
| Diminution significative des concentrations en dopamine dans diverses régions du cerveau | Singes rhésus | <i>Bird et al., 1984</i> |
| Hyperplasie, érosion et inflammation du pré-estomac | Souris | National Toxicological Program, 1993 |
| Diminution du nombre de globules rouges, de globules blancs, et de l'hématocrite | Souris | <i>Komura et Sakamoto, 1994</i> |
| Hypertrophie thyroïdienne, diminution de l'activité thyroïde peroxydase pour la plus forte dose | Rats albinos | <i>Trivedi et al., 1993</i> |

B) Effets sur l'homme

a) Effets respiratoires

L'inhalation des particules de manganèse peut induire une réponse inflammatoire au niveau du poumon : les particules déposées sont en effet phagocytées par macrophages et leucocytes. Cette réponse inflammatoire débute normalement rapidement après l'exposition et se poursuit tout au long de celle-ci. Les dommages sont peu étendus mais peuvent parfois induire des zones d'œdème. Les symptômes cliniques s'expriment par une toux, une bronchite, des réductions mineures des fonctions respiratoires. Cela peut parfois évoluer en pneumonie chimique qui s'exprime par de la fièvre, une toux, une expectoration visqueuse et les signes radiologiques habituels de la pneumonie.

Ces effets ont été décrits dans l'industrie minière, les usines de fabrication de piles sèches ou encore de permanganate de potassium. La concentration minimale pour produire ces effets est inconnue, néanmoins l'expérience industrielle démontre qu'il est nécessaire d'atteindre plusieurs mg/m^3 (ATSDR, 2000; Ostiguy et al., 2003). Ainsi Roels et al. (1987) ont démontré une prévalence significativement plus élevée de toux, de dyspnée à l'exercice (difficulté respiratoire) et des épisodes de bronchite aiguë chez des travailleurs exposés à une concentration moyenne de manganèse dans l'air, variant de 0,07 à 8,61 mg/m^3 . Chez les soudeurs, l'inhalation de fumées d'oxydes de manganèse peut conduire à l'expression de la « fièvre des soudeurs ». Celle-ci est caractérisée par une toux, de la fièvre et de la nausée. Ces symptômes apparaissent 4 à 12h après l'exposition et diminuent 24h après arrêt de l'exposition (Proctor, 1988).

Ces effets du manganèse sur le système respiratoire, bien que notés principalement chez les travailleurs exposés en milieu de travail, ont aussi été observés chez les populations vivant à proximité d'usines de ferromanganèse. Il a été noté dans au moins une étude, que la fréquence des effets décroissait avec une diminution de la concentration de poussières totales dans l'air. Cet effet n'est donc pas nécessairement spécifique au manganèse et se produit avec de nombreuses particules inhalables. Ceci suggère que ce n'est peut-être pas le manganèse lui-même qui cause cet effet, mais plutôt les particules solides (ATSDR, 2000).

Une prévalence accrue de maladies respiratoires (jusqu'à 30 fois plus de cas) a été notée dans plusieurs études sur des travailleurs exposés de façon chronique à la poussière de manganèse et pour les résidents qui vivent à proximité des usines de ferromanganèse. Il est suggéré par plusieurs auteurs, que cette plus grande susceptibilité aux infections pulmonaires soit une conséquence de l'irritation et de l'inflammation pulmonaire causée par les matières particulaires (Ostiguy et al., 2003; WBK & Associates Inc. 2004).

b) Effets neurologiques

Même s'il est connu que le manganèse est un toxique cellulaire qui peut détériorer les systèmes de transport des influx nerveux, la façon exacte par laquelle la neurotoxicité du manganèse se produit n'a pas encore été clairement établie. Il apparaît toutefois qu'une diffusion facilitée et que divers mécanismes de transport actif sont impliqués dans le passage du manganèse à travers la barrière capillaire cérébrale (Aschner et al., 2007).

Les effets néfastes sur le système nerveux central se traduisent par une atteinte des corps striés intervenant dans le tonus musculaire et la motricité. Histologiquement, une diminution importante des fibres nerveuses myélinisées et la prolifération d'astrocytes (cellules de contact avec synapses et capillaires) sont observées.

Plusieurs mécanismes ont été considérés pour expliquer cette intoxication neurologique. Ils mettent tous en jeu l'altération de la transmission des influx nerveux par action sur la production de dopamine. Ce neurotransmetteur provient des corps striés, sa production est inhibée par le manganèse de manière indirecte ou directe. Les différents scénarios étudiés sont explicités ci-après :

- le manganèse rapidement transformé sous sa forme Mn^{3+} , forme oxydante très puissante, favoriserait l'inactivation de la dopamine par auto oxydation de celle-ci ;
- le manganèse pourrait réduire la concentration en dopamine produite par action sur la zone pré-synaptique des neurones du système nerveux central, ainsi qu'à la jonction neuromusculaire ;
- enfin l'altération des récepteurs dopaminergiques a également été avancée.

Ces hypothèses pourraient expliquer la lente évolution de la maladie (Lauwerys, 2003; Ostiguy et al., 2003).

Tout ceci conduit à l'expression du manganisme. Il s'agit d'un syndrome neurologique progressif et invalidant qui commence typiquement avec des symptômes relativement légers, non spécifiques et qui évoluent graduellement. Trois phases peuvent être distinguées dans le développement de la maladie, celles-ci sont décrites dans le tableau suivant :

Tableau 13 : Description des stades d'évolution du manganisme chronique
(Ostiguy et al., 2003)

| Stade infraclinique | Maladie débutante | Stade floride |
|--|---|---|
| <ul style="list-style-type: none">• Fatigue,• Changement d'humeur,• Anorexie,• Céphalées... | <ul style="list-style-type: none">• Troubles psychomoteurs,• Faciès figé,• Hyperémotivité,• Sialorrhée (sécrétion de salive importante)... | <ul style="list-style-type: none">• Mise en évidence par IRM de dépôts métalliques qui diminuent à la fin de l'exposition,• Persistance des lésions cérébrale,• Psychose maniaco- dépressive. |

Les signes précoces de toxicité surviennent pour des expositions comprises entre 0,027 et 1 mg Mn/m³. Les signes explicites du manganisme sont observés pour des expositions de 2 à 22 mg Mn/m³ et pour des périodes d'exposition de 1 à 2 ans. La période de latence varie de quelques mois à quelques décennies. Quelques symptômes du manganisme peuvent s'améliorer suite au traitement, mais cette situation est normalement de courte durée et les dommages au cerveau sont non seulement permanents, mais ont tendance à progresser, même après la cessation de l'exposition. Les principaux symptômes rencontrés en milieu de travail sont moins sévères que le manganisme et sont principalement reliés à de la difficulté à tenir les mains stables, à réaliser des mouvements rapides des mains et à conserver son équilibre, suggérant ainsi que les effets sont reliés à la concentration d'exposition (*ATSDR 2000 ; Lauwerys, 2003 ; INERIS 2007 ; Ostiguy et al., 2003*).

Certaines études ont porté sur l'étude de la réversibilité de ces symptômes neurologiques. Ainsi en 2007, les symptômes neuropsychiatriques se manifestant chez des ex-travailleurs exposés au manganèse, ont été étudiés 14 ans après la cessation de l'exposition. Les résultats suggèrent qu'une exposition passée au manganèse peut avoir des conséquences sur le long terme, au niveau des symptômes neuropsychiatriques et être associée à l'état de santé mentale plus tard dans la vie (*Bouchard et al., 2007*).

c) Effets sur la reproduction

L'impuissance et la perte de libido sont des symptômes observés chez les travailleurs affligés d'un manganisme et exposés au manganèse pour des périodes de 1 à 21 ans. En conséquence, ces symptômes peuvent conduire à un taux de reproduction plus bas. Lauwerys *et al.* (1985) ont ainsi mis en évidence une baisse de fertilité (nombre moyen d'enfants par couple) chez une cohorte de 85 travailleurs exposés de 1 à 19 ans, à des concentrations en poussières totales variant de 0,07 à 8,61 mg Mn/m³. Cela correspond à des concentrations ne produisant pas de manganisme franc. Ceci suggère donc que des fonctions sexuelles anormales chez l'homme pourraient être une des manifestations cliniques les plus hâtives de manganisme. Toutefois aucune information dose – réponse n'a été présentée de sorte qu'aucun NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) n'a pu être établi.

d) Effets cardiovasculaires

L'inhalation chronique de manganèse serait également responsable de troubles cardiovasculaires. Saric et Hrustic (1975) ont ainsi observé une pression sanguine moyenne plus élevée chez des ouvriers du secteur du ferromanganèse. Les concentrations en manganèse reportées étaient de 0,4 à 20 mg/m³; néanmoins selon les

Delphine Clozel – Justine Derrien – Jennifer Riffault

auteurs, des données d'exposition spécifiques manquèrent pour conclure avec certitude sur ces effets.

Les effets systémiques décrits précédemment sont avérés ou du moins bien abordés dans la littérature. Des effets sur le développement ont également été recensés, il semble ainsi que le manganèse puisse traverser le placenta humain. Néanmoins aucune étude n'a permis de mettre en évidence un lien avéré entre l'exposition par inhalation au manganèse et ces effets (*ATSDR, 2000*).

En ce qui concerne l'effet cancérigène et génotoxique du manganèse et de ses dérivés, aucune des études menées chez l'animal et l'homme n'a permis de conclure quant au potentiel cancérigène du manganèse, compte tenu des facteurs multiples d'exposition ou encore du manque de données (*Gerber et al., 2002*). C'est pourquoi il est classé en classe D (substance non classifiable quant à sa cancérogénicité pour l'homme) par l'US EPA (*US EPA (IRIS), 2007*). Le manganèse, le manganosé et les dioxyde et sulfate de manganèse ont été examinés par l'Union Européenne mais ne font l'objet d'aucune classification (*INERIS, 2007*).

III.3. Relations doses - réponses

III.3.1. Principe de la détermination des VTR

Les valeurs toxicologiques de référence (VTR) sont des indices caractérisant le lien entre l'exposition de l'homme à une substance toxique et l'occurrence ou la sévérité d'un effet nocif observé. Elles sont construites à partir des relations dose-réponse observées, et sont spécifiques : d'un effet, d'une voie, d'une durée d'exposition.

La construction et la définition des VTR diffèrent selon que l'on considère un seuil de toxicité ou l'absence de seuil.

A) Effets sans seuil

Cela concerne principalement les effets cancérigènes génotoxiques. Le schéma de construction suit généralement quatre étapes :

- détermination d'une distribution de probabilité de réponses à différentes doses élevées pour que les effets soient observables;
- détermination d'un équivalent de dose pour l'homme en appliquant des facteurs d'incertitude;
- modélisation des données expérimentales;
- extrapolation vers le domaine des faibles doses en passant généralement par l'origine.

Les indices élaborés représentent la probabilité supplémentaire, par rapport à un sujet non exposé, qu'un individu contracte un cancer s'il est exposé pendant sa vie entière à une unité de dose de la substance incriminée. Dans le cas du manganèse, aucune VTR n'a pu être élaborée pour des effets sans seuil. En effet comme il a été expliqué précédemment, le potentiel cancérigène du manganèse n'a pu être mis en évidence jusqu'ici.

B) Effets à seuil

Le schéma de construction des VTR se décompose systématiquement en trois étapes :

- détermination de l'effet critique;
- détermination de la dose critique;
- application de facteurs d'incertitude.

Les indices déterminés représentent un niveau d'exposition en deçà duquel il n'y aura pas de manifestation d'effets nocifs pour l'homme. Dans le cas du manganèse, de nombreuses études ont démontré l'expression d'effets déterministes.

III.3.2. Présentation des VTR

Les instances internationales ou nationales se basent sur certaines études menées sur l'animal ou l'homme pour définir les VTR. Dans le cas du manganèse, les organismes ayant proposé des valeurs de référence sont :

- l'OMS : Organisation Mondiale de la Santé;
- l'US EPA : United States Environmental Protection Agency;
- l'ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (Etats- Unis);
- l'OEHHA: Office of Environmental Health Hazard Assessment (Etats- Unis);
- le RIVM: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (Institut national de santé publique et environnementale, Pays- Bas).

Les VTR sont données sous des formes différentes suivant les instances :

- DJA (Dose Journalière Admissible) pour l'OMS;
- MRL (Minimal Risk Level) pour l'ATSDR;
- RfD ou C (Reference Dose ou Concentration) pour l'US EPA;
- REL (Reference Exposure Level) pour l'OEHHA;
- TDI ou CA (Tolerable Daily Intake ou Concentration in Air) pour le RIVM.

A) Recensement des VTR

Tableau 14 : VTR proposées et caractéristiques principales

| Source | Voie d'exposition | Effet critique | Valeur de référence | Année de révision |
|--------|----------------------|---------------------------------------|---|-------------------|
| OMS | Orale | Non précisé | DJA = 0.06 mg/kg | 2006 |
| US EPA | Orale chronique | Altération du système nerveux central | RfD = 0.14 mg/kg/j | 1996 |
| OMS | Inhalation chronique | Troubles neurologiques | $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mg/m}^3$ | 2000 |
| ATSDR | | | $\text{MRL} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mg/m}^3$ | 2000 |
| US EPA | | | $\text{RfC} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mg/m}^3$ | 1993 |
| OEHHA | | | $\text{REL} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mg/m}^3$ | 2000 |

B) Justification scientifique des VTR

a) Exposition orale

Approche de l'OMS

La DJA proposée est de 0,06 mg/kg. Cette valeur a été établie à partir de deux études, (les effets critiques n'y ont pas été décrits avec précision) :

- Davis et Greger (1992) : l'étude montre une absence d'effet chez des femmes supplémentées avec 15 mg de manganèse par jour.
- Greger (1999) : cette étude avait pour but de choisir les biomarqueurs pour le suivi de l'exposition au manganèse et rapporte une consommation moyenne de manganèse de 0,7 à 10,9 mg/j chez l'homme.

Suivant ces données, le NOAEL a été estimé comme étant inférieur à 11 mg/j, soit 0,18mg/kg pc/j pour un individu de 60 kg.

Un facteur d'incertitude de 3 a été employé afin de tenir compte de la biodisponibilité du manganèse dans l'eau de boisson. L'ingestion de manganèse via ce média peut varier en fonction de la composition de l'eau. La DJA est donc de 0,06 mg/kg (*INERIS, 2007*).

Approche de l'US EPA

La RfD proposée est de 0,14 mg/kg/j. Cette valeur a été établie à partir de trois études, l'effet critique étant l'altération du système nerveux central :

- National Research Council Canada (NRC, 1989) : le conseil a déterminé une dose journalière estimée sans effet pour la santé de 2 à 5 mg/j pour des adultes. Cette estimation comporte également une dose considérée sans effet de 10 mg/j pour une consommation occasionnelle.

Néanmoins, plusieurs nutritionnistes ont estimé que ces doses étaient trop basses.

- Freeland-Graves *et al.* (1987) : dans cette étude, la consommation moyenne journalière de manganèse pour un adulte est estimée entre 3,5 et 7 mg/j. Cette estimation est basée sur l'analyse de plusieurs études sur l'homme.
- OMS (1973) : l'étude regroupe plusieurs études sur le régime alimentaire adulte et déduit une consommation moyenne journalière de manganèse de 2 à 8,8 mg/j. Les plus hautes doses de manganèse ingérées sont associées à des régimes alimentaires riches en céréales, légumes, thé. Pour ces raisons, l'OMS conclut qu'une dose de 2 - 3 mg/j est adéquate pour les adultes et qu'une dose de 8 - 9mg/j est « parfaitement saine ».

Suivant ces données, l'US EPA a conclu que la dose de référence appropriée pour le manganèse est de 10 mg/j soit une RfD de 0,14 mg/kg pc/j pour un individu de 60 kg (INERIS, 2007; US EPA (IRIS), 2007).

Il est à noter que l'ATSDR ne propose pas de VTR pour une exposition orale chronique au manganèse. L'agence estime en effet que les données à disposition sont insuffisantes pour déterminer une MRL. Néanmoins l'ATSDR considère que les effets neurologiques peuvent être observés suite à une exposition orale chronique supérieure à la consommation journalière estimée. C'est pourquoi l'agence propose une valeur guide basée sur la dose journalière de 5 mg/j déterminée par le NRC (1989). La valeur guide obtenue est de 0,07 mg/kg/j pour un individu de 70 kg (ATSDR, 2000).

b) Exposition par inhalation

Approche de l'OMS

La valeur de référence proposée est de 0,15 µg/m³. Cette valeur a été établie à partir d'une étude réalisée chez des ouvriers d'une usine de fabrication de piles sèches. Ils sont exposés pendant une durée moyenne de 5,3 ans (5 jours par semaine, 8 heures par jour) à une concentration moyenne de dioxyde de manganèse de 215 µg/m³ dans les poussières totales. Les troubles neurologiques ont été étudiés dans trois groupes exposés à des concentrations différentes de manganèse (< 0,6, 0,6 - 1,2, > 1,2 mg/m³ par an). Par comparaison de ces groupes avec un groupe de travailleurs témoin, les ouvriers exposés présentent globalement un temps de réaction moindre, un manque de coordination œil - main et de stabilité de la main. Néanmoins, la relation dose-réponse n'étant pas linéaire d'un groupe exposé à l'autre, les auteurs n'ont pu identifier un NOAEL (Roels *et al.*, 1992).

Pour cette raison, l'OMS a utilisé une analyse de « benchmark dose » (BMD) qui constitue une alternative à l'approche NOAEL/LOAEL. L'objectif est de déterminer la dose (ou la limite inférieure de l'intervalle de confiance correspondant) produisant un effet critique avec une augmentation de la fréquence ou de la sévérité particulière,

Delphine Clozel – Justine Derrien – Jennifer Riffault

conventionnellement fixée à 1, 5 ou 10 %. Cette méthode repose sur un ajustement statistique de la totalité des données d'observation (*Bonvallot et Dor (InVS), 2002*).

Ainsi, la valeur proposée par l'OMS est une BMDL₅ de 30 µg/m³, correspondant à la limite inférieure de l'intervalle de confiance à 95 % de la concentration donnant 5 % d'effet. Cette valeur a ensuite été ajustée pour tenir compte d'une exposition continue : soit une concentration de 7,14 µg/m³ (30 µg/m³ x 5/7 x 8/24).

Un facteur d'incertitude de 50 a été appliqué pour tenir compte :

- de la variabilité au sein de la population humaine : facteur 10,
- de la susceptibilité particulière des enfants : facteur 5.

La concentration de référence est donc de 0,142 µg/m³ (arrondi à 0,15 µg/m³) (*INERIS, 2007*).

Approche de l'ATSDR

L'agence propose une MRL de 0,04 µg/m³. Elle s'est basée sur la même étude que l'OMS (*Roels et al., 1992*) et a également utilisé une analyse de benchmark dose. Une BMDL₁₀ de 74 µg/m³ a été proposée, ce qui correspond à la limite inférieure de l'intervalle de confiance à 95 % de la concentration estimée donnant 10 % d'effet. Cette valeur a ensuite été ajustée pour tenir compte d'une exposition continue : soit une concentration de 17,6 µg/m³ (74 µg/m³ x 5/7 x 8/24).

Un facteur d'incertitude de 100 a été appliqué pour tenir compte :

- de la variabilité au sein de la population humaine : facteur 10,
- du manque de données et de la différence de toxicité entre les différentes formes du manganèse (seul le dioxyde de manganèse a été considéré dans l'étude) : facteur 10.

Un facteur modifiant de 5 a également été appliqué pour tenir compte de la susceptibilité particulière des enfants basée sur des différences pharmacocinétiques. La MRL obtenue est donc de 0,035 µg/m³ (arrondi à 0,04 µg/m³) (*ATSDR, 2000*).

Approche de l'US EPA

La RfC proposée est de 0,05 µg/m³. L'étude utilisée pour la détermination de la VTR est la même que pour la démarche de l'OMS et de l'ATSDR (*Roels et al., 1992*). La valeur de référence est calculée pour chaque ouvrier en fonction de la concentration et de la durée d'exposition. La moyenne géométrique des valeurs obtenues pour l'ensemble des travailleurs est de 0,793 mg de manganèse/m³ par an. En divisant cette concentration par la durée moyenne d'exposition de 5,3 ans, l'US EPA propose un LOAEL de 0,15 mg/m³.

Un LOAEL HEC (Human Equivalent Concentration) a ensuite été calculé en tenant compte d'une exposition professionnelle de 8 heures par jour à 10 m³ d'air contaminé par

du manganèse sur un total de 20 m³ d'air inhalé par jour, 5 jours par semaine. Le LOAEL HEC est ainsi de 0,0535 mg/m³ (arrondi à 0.05 mg/m³).

Un facteur d'incertitude de 1000 a été appliqué pour tenir compte :

- de l'utilisation d'un LOAEL et pas d'un NOAEL : facteur 10,
- de la protection des individus sensibles : facteur 10,
- du manque de données et de la différence de toxicité entre les différentes formes du manganèse : facteur 10.

La RfC obtenue est donc de 0,05 µg/m³ (*INERIS, 2007; US EPA (IRIS), 2007*).

Approche de l'OEHHA

L'OEHHA propose une REL de 0,20 µg/m³. Cette valeur a été obtenue à partir de la même étude (*Roels et al., 1992*). La démarche utilisée est identique à celle de l'US EPA et conduit à un LOAEL HEC de 0,054 mg/m³.

Un facteur d'incertitude de 300 a été appliqué pour tenir compte :

- de l'utilisation d'un LOAEL et pas d'un NOAEL : facteur 10,
- de la protection des individus sensibles : facteur 10,
- de l'extrapolation d'une exposition sub-chronique à chronique : facteur 3.

La REL obtenue est donc de 0,00018 mg/m³ (arrondi à 0,20 µg/m³).

III.3.3. Choix des VTR pour l'évaluation des risques

D'après le tableau récapitulatif des VTR, plusieurs choix sont possibles pour l'évaluation des risques. Pour mener à bien celle-ci, nous avons décidé de sélectionner une seule VTR pour chaque voie d'exposition au manganèse. Les critères de choix utilisés ainsi que la valeur retenue sont exposés ci-dessous.

A) Exposition par ingestion

Deux approches sont proposées, celle de l'OMS et celle de l'US EPA. Elles sont basées sur des études différentes qui ont été déterminantes pour effectuer le choix de la VTR. En effet, contrairement à l'approche de l'US EPA, l'OMS se base sur des études où les effets critiques n'ont pas été clairement explicités. Il nous semble important d'avoir cet élément afin de réaliser une évaluation des risques correcte, c'est pourquoi la VTR fixée par l'US EPA a été retenue.

B) Exposition par inhalation

Ici, quatre VTR sont proposées; elles ont été fixées à partir des données de la même étude concernant des ouvriers et pour un même effet critique. Deux méthodologies ont été utilisées pour la détermination des VTR :

- Analyse de « benchmark dose » pour l'OMS et l'ATSDR,
- Détermination d'un NOAEL HEC pour l'US EPA et l'OEHHA.

Chaque approche étant justifiée par l'organisme, il est difficile de critiquer les méthodologies employées. Nous avons donc choisi de simplifier notre démarche de sélection en ne retenant que deux critères : notre choix s'est alors porté sur une des VTR les plus récentes et la plus pénalisante, c'est à dire celle de l'ATSDR.

C) Récapitulatif

Tableau 15 : Présentation des VTR retenues pour l'évaluation des risques

| Voie d'exposition | VTR sélectionnée | Effet critique | Source |
|--------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------|
| Orale chronique | RfD = 0.14 mg/kg/j | Altération du système nerveux central | US EPA |
| Inhalation chronique | MRL = 4.10^{-5} mg/m ³ | Troubles neurologiques | ATSDR |

IV. Evaluation des risques

Le but de cette évaluation des risques est de déterminer les risques auxquels sont soumis certains types de population en fonction de leur exposition aux poussières de manganèse. Cette dernière peut entraîner l'apparition d'effets systémiques et déterministes (effets respiratoires, neurologiques, sur la reproduction...). L'exposition au manganèse à travers l'ingestion d'aliments ou d'eau contenant du manganèse ne fait donc pas partie de l'évaluation (on considèrera que malgré les dépôts possibles dans l'eau et sur les aliments, les concentrations en manganèse dans l'eau respectent toujours la législation française et que, par manque de données, les dépôts sur les aliments seront négligés).

Les sources de poussières de manganèse, en France, peuvent être les aciéries, les fonderies, les industries du soudage, les usines de produits contenant ou utilisant du manganèse tels que les piles, ainsi que l'utilisation de pesticides, les centres de stockage de déchets et les incinérateurs. Il n'y a pas d'activité d'extraction du manganèse en France et le MMT y est autorisé mais non utilisé. Etant donné que le secteur de la métallurgie représente 90% des utilisations du manganèse, ce sont ces sources qui sont documentées et auxquelles nous nous sommes intéressées. La zone prise en compte pour l'étude correspond à la France entière. Une distinction a cependant été faite entre les zones industrialisées, où l'on peut trouver des activités métallurgiques, et les zones non industrialisées.

IV.1. Les scénarii d'exposition

D'après les informations à notre disposition, et du fait que les populations exposées peuvent l'être de manière très différente, divers scénarii ont été envisagés :

Tableau 16 : Scénarii d'exposition

| Population | Schéma d'exposition (zone + durée) |
|-----------------------------------|---|
| Population générale 1 | Résidence en zone non industrialisée 24h/24, 7j/7 |
| Population générale 2 | Résidence à proximité d'une zone industrialisée 24h/24, 7j/7 |
| Travailleurs : aciéries/fonderies | Zone industrialisée |
| Travailleurs : soudeurs | Travail : 8h/24, 5j/7 |
| Travailleurs : CSD | Hors travail : 16h/24, 5j/7 et 24h/24, 2j/7 |

On estime que les travailleurs exposés au manganèse vivent dans des zones industrialisées (près de leur emploi).

IV.2. Les risques liés à l'ingestion de poussières de manganèse

La DJE par voie orale se calcule de la manière suivante :

$$DJE = C * Q * T / P$$

C : concentration en manganèse dans le milieu (mg/kg)

Q : quantité de milieu administrée par voie orale d'exposition par jour (kg/j, l/j, m³/j)

T : taux ou fréquence d'exposition (fraction de jours par an, d'heures par jour)

P : poids corporel de la cible moyenné sur la période d'exposition

D'après le NRC, un adulte (70 kg) ingère entre 0,9 et 10 mg de manganèse par jour par ses apports alimentaires. Si la concentration en manganèse dans le sol en France est de l'ordre de 680 mg/kg (*Baize, 1997*), et qu'un adulte ingère en moyenne 50 mg de sol par jour, d'après l'« Exposure Factors Handbook » de l'US EPA (2008); alors, l'ingestion de poussières correspond à un apport supplémentaire en manganèse de l'ordre de 0,03 mg, valeur négligeable par rapport aux quantités ingérées provenant de la nourriture.

A ce stade, il ne semble pas pertinent d'aller plus loin dans l'évaluation des risques liés à l'ingestion de poussières de manganèse (vu que les quantités ingérées sont négligeables par rapport aux apports journaliers alimentaires).

IV.3. Les risques liés à l'inhalation de poussières de manganèse

IV.3.1 Evaluation de l'exposition des populations

Nous ne pouvons pas faire de différence entre les concentrations en manganèse à l'extérieur et à l'intérieur des bâtiments, aucune donnée n'étant disponible.

Tableau 17 : Expositions des différentes populations aux poussières de manganèse

| Populations | Concentrations dans l'air (mg/m ³) | Etude source | Commentaires |
|--|---|--|--|
| Population générale 1 | 10.10 ⁻⁶ | ATSDR (2000) | Valeur choisie après recoupement avec d'autres études |
| Population générale 2 | 50.10 ⁻⁶ | Bolte <i>et al.</i> (2004) (citée par Finkelstein et Jerret, 2007) | Suivant l'étude nous avons choisi une concentration moyenne 5 fois supérieure en zone industrialisée par rapport à celle en zone non industrialisée |
| Travailleurs : Aciéries/ fonderies | Travail : 10 ⁻³ à 1,27 Hors travail : 50.10 ⁻⁶ | Bouchard <i>et al.</i> (2003) | Choix de l'étude : - les valeurs permettent de caractériser une exposition continue. - une distinction est faite entre les poussières présentes sur le site et les poussières effectivement inhalées par les travailleurs. |
| Travailleurs : Soudeurs | Travail : 3,37 (0,16 à 7,97) Hors travail : 50.10 ⁻⁶ | Park <i>et al.</i> (2006) | Choix de l'étude : La méthodologie utilisée est décrite, les valeurs de concentrations données sont cumulées sur un mois |
| Travailleurs : Agent polyvalent de CSD | Travail : 0,15.10 ⁻³ à 1,94.10 ⁻³ Hors travail : 50.10 ⁻⁶ | Hours <i>et al.</i> (2000) | Il nous a paru judicieux de prendre comme valeur d'exposition celle d'un agent polyvalent, car il s'agit du poste pour lequel la concentration est la plus pénalisante. |

Les mesures des concentrations en poussières de manganèse peuvent être discutées. En effet, lors de nos recherches il a été très difficile d'obtenir des données fiables et précises. Des gammes de concentrations très larges étaient données, ce qui ne nous permettait pas d'avoir une estimation précise des concentrations qui pouvaient se retrouver dans les différents milieux. Par ailleurs dans la plupart des études parcourues, peu d'indications étaient données sur la méthodologie employée pour effectuer les mesures (zone, fréquence, durée de mesure...) ainsi que sur le résultat présenté (valeur moyenne, médiane...).

IV.3.2 Caractérisation du risque

La concentration moyenne absorbée C liée à une exposition par inhalation (en mg/m³) se calcule de la manière suivante :

$$C = \sum C_i * T_i$$

C_i : concentration en manganèse absorbée pendant la fraction de temps T_i (mg/m³)

T_i : taux ou fréquence d'exposition (fraction de jours par an, d'heures par jour)

A partir des données précédentes, des ratios de danger peuvent être calculés :

$$RD = C / CAA$$

D'après les données des différents organismes et les explications fournies précédemment, la Concentration Atmosphérique Admissible ou CAA retenue est celle de l'ATSDR à $0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Elle est associée à des effets chroniques (troubles nerveux), qui nous intéressent plus particulièrement pour cette évaluation.

Le manganèse présent dans l'atmosphère sous forme particulaire est principalement (à 80 %) associé à des particules ayant un diamètre équivalent inférieur à $5 \mu\text{m}$. Or des particules de cette tailles sont totalement absorbées (ATSDR, 2000). On estime donc que 80 % des poussières de manganèse inhalées sont absorbées. En tenant compte de cette donnée ainsi que des concentrations atmosphériques détaillées plus haut, le risque exprimé en ratio de danger pour chaque population est exprimé dans le tableau ci-dessous :

Tableau 18 : Calculs des ratios de dangers selon les différents scénarii

| Population | Concentration dans l'air (mg/m^3) | Concentration absorbée (mg/m^3) | Concentration totale (mg/m^3) | RD |
|---|--|--|---|---------------------|
| Population générale 1 | $10 \cdot 10^{-6}$ | $8 \cdot 10^{-6}$ | $8 \cdot 10^{-6}$ | 0,2 |
| Population générale 2 | $50 \cdot 10^{-6}$ | $40 \cdot 10^{-6}$ | $40 \cdot 10^{-6}$ | 1 |
| Travailleurs : Aciérie/fonderie | Travail : 10^{-3} à 1,27 Hors travail : $50 \cdot 10^{-6}$ | Travail : $8 \cdot 10^{-4}$ à 1,02 Hors travail : $40 \cdot 10^{-6}$ | 10^{-4} à 0,24 | 2,5 à 6000 |
| Travailleurs : Soudeurs | Travail : 3,37 (0,16 à 7,97) Hors travail : $50 \cdot 10^{-6}$ | Travail : 2,70 (0,13 à 6,38) Hors travail : $40 \cdot 10^{-6}$ | 0,64 ($3 \cdot 10^{-2}$ à 1,52) | 16000 (750 à 38000) |
| Travailleurs : Agent polyvalent de CSD | Travail : $0,15 \cdot 10^{-3}$ à $1,94 \cdot 10^{-3}$ Hors travail : $50 \cdot 10^{-6}$ | Travail : $0,12 \cdot 10^{-3}$ à $1,55 \cdot 10^{-3}$ Hors travail : $40 \cdot 10^{-6}$ | $0,6 \cdot 10^{-4}$ à $4 \cdot 10^{-4}$ | 1,5 à 10 |

Exemple de calcul :

Afin de mieux comprendre le tableau ci-dessus, nous allons vous exposer un exemple de calcul pour la concentration absorbée, la concentration absorbée totale ainsi que le ratio de danger (travailleurs d'aciéries et fonderies). Pour rappel : les travailleurs n'absorbent que 80 % des poussières inhalées. La concentration en poussières absorbée est donc

$$\text{égale à : } \frac{10^{-3} \cdot 80}{100} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mg}/\text{m}^3.$$

Sachant qu'un travailleur est exposé 8h/jour à l'atmosphère de la zone de travail, les 16h restantes, il est exposé à l'atmosphère hors travail (concentration atmosphérique semblable à celle de la population générale 2 : résidence proche d'une zone industrielle). Pour calculer la concentration absorbée totale, sur une journée, il suffit d'additionner les deux concentrations absorbées (selon la formule de la concentration moyenne inhalée) :

$$\frac{8 \cdot 10^{-4} \cdot 8 \cdot 5}{24 \cdot 7} + \frac{40 \cdot 10^{-6} \cdot 16 \cdot 5}{24 \cdot 7} + \frac{40 \cdot 10^{-6} \cdot 2}{7} = 10^{-4} \text{ mg}/\text{m}^3$$

Le ratio de danger est calculé selon la formule suivante :

$$RD = \frac{C}{CAA} \text{ avec } CAA = 0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ (VTR, ATSDR)} : \text{d'où } RD = \frac{10^{-4}}{0,04 \cdot 10^{-3}} = 2,5$$

IV.4. Discussion

IV.4.1 Résultats

Un ratio de danger supérieur à 1 démontre en général que le risque d'apparition des effets est supérieur en cas d'exposition à l'agent polluant. Les RD présentés plus haut ont des valeurs très élevées, voir excessives. En effet, les cas d'intoxication par inhalation au manganèse sont à ce jour encore peu fréquents dans les populations de travailleurs. Il semble donc que ces RD soient peu crédibles et seront discutés en ce sens ultérieurement.

Néanmoins, au delà de cette première remarque, il est possible de faire des constatations sur les résultats. Par comparaison avec la population générale, l'exposition au manganèse ainsi que les risques associés pour les travailleurs sont clairement supérieurs. On peut également distinguer des différences entre les types de travailleurs exposés au manganèse. Il semblerait ainsi que les soudeurs soient les travailleurs les plus exposés. Les agents des CSD sont peu exposés par rapport aux autres professionnels, les risques semblent donc plus limités, ce qui n'exclut pas l'utilisation d'équipements de protection individuelle, pour se prémunir d'éventuels symptômes neurologiques.

Les professionnels de l'acier encourent également des risques avérés. Des études ont été réalisées dans ces milieux professionnels et les problèmes sanitaires (notamment des cas de manganisme professionnels) sont reconnus.

En ce qui concerne la population générale, les ratios de danger sont inférieurs ou égaux à 1. Il est important de noter que le choix de la VTR ou encore les incertitudes liées à l'exposition peuvent entraîner une surestimation du RD. Il semble donc plausible que la population générale n'encoure pas de risque et cela même en cas de résidence à proximité d'une zone industrielle. De plus, à ce jour aucune pathologie liée au manganèse n'a été précisément documentée et confirmée ce qui abonde dans le sens des résultats de l'étude.

Cependant, il est important de réaliser que les ratios de danger calculés, pour toutes les catégories de populations, ne peuvent et ne doivent pas être utilisés en l'état.

IV.4.2 Méthodologie

La critique des résultats émise précédemment peut s'expliquer par les choix qui ont été faits pour l'évaluation des risques. Après calculs, nous pensons en effet que la VTR proposée par l'ATSDR doit être discutée.

Elle a, certes, un avantage : elle a été déterminée à partir d'études sur l'homme, notamment en milieu professionnel.

Toutefois elle n'a pas été établie à partir d'un NOAEL, le seuil réel d'apparition des effets est donc inconnu. Il faut également savoir qu'un facteur de 5, lié à la susceptibilité des enfants, sous population sensible, a été introduit par l'ATSDR afin d'établir la VTR. Or lorsque l'on s'intéresse aux travailleurs, il est possible d'éliminer ce facteur et de rendre la VTR moins stricte.

De plus comme il a été expliqué plus haut un facteur d'incertitude non négligeable est apporté par les données d'exposition à disposition. Ceci peut tout à fait contribuer à la surestimation des ratios de danger.

IV.5. Conclusion

Il est impossible de conclure avec certitude sur les résultats présentés. Aux vues des observations réalisées en discussion, il serait inapproprié de proposer des mesures de prévention ou gestion du risque pour les travailleurs exposés par inhalation aux poussières de manganèse.

Néanmoins cette étude a son utilité. En effet, elle nous a permis de mettre en évidence la difficulté de réaliser une évaluation des risques en l'état actuel des connaissances sur l'exposition aux poussières de manganèse. Outre le manque de valeurs d'exposition précises et le manque d'explication sur la méthodologie employée pour ces mesures, peu de détails existent sur la répartition du manganèse dans l'environnement.

Il semble tout de même que les travailleurs soient fortement exposés au manganèse, il nous semblerait donc utile de poursuivre les études sur ce sujet en approfondissant les connaissances sur l'exposition des travailleurs de la métallurgie. En ce sens, il s'avérerait essentiel de réaliser des mesures de concentrations dans l'air rigoureuses. Ceci pourrait se traduire par une campagne de mesures à l'échelon national sur plusieurs sites industriels, pour différentes activités et différents postes de travail.

V. Recommandations

Bien qu'il soit difficile de quantifier avec précision l'exposition aux poussières de manganèse, les informations suivantes ressortent de la littérature et de l'évaluation des risques réalisée précédemment :

- certains types de travailleurs sont exposés à de fortes concentrations en poussières de manganèse sur leur lieu de travail,
- de nombreux cas de manganisme sont reconnus comme maladies professionnelles. C'est pourquoi, certains pays et organismes estiment qu'il y a nécessité d'assurer la protection et le suivi de ces ouvriers, par l'émission de recommandations. Certaines d'entre elles sont développées ci-après afin d'en juger l'intérêt et éventuellement l'efficacité.

V.1. Protection des travailleurs

En France, le port d'équipements individuels est fortement recommandé pour les acteurs de la métallurgie. Néanmoins du fait de la difficulté de réaliser une évaluation des risques solide, la législation n'intègre pas d'obligation du port d'une « protection physique » contre l'exposition aux poussières de manganèse en milieu du travail. Toutefois une valeur limite d'exposition professionnelle à ces poussières ($VME = 1 \text{ mg/m}^3$) a été fixée par le Ministère du Travail et de la Santé, afin de protéger les travailleurs des effets à terme (INRS, 2007). Il est à noter que celle-ci est élevée par rapport aux VTR élaborées (facteur 1000 à 10 000). Cette observation soulève un point important sur l'exposition et la protection des travailleurs aux poussières, il existe en effet une discordance très nette entre le point de vue des professionnels de la santé et celui du monde industriel sur le thème de la protection.

Bien qu'ils ne possèdent pas plus de données fiables, certains pays et plus particulièrement le Canada se sont d'avantage impliqués dans la protection des travailleurs. En effet le manganèse apparaît dans la loi sur la santé et la sécurité du travail. Celle-ci évoque le port d'équipement de protection individuelle afin de réduire le danger lié à l'exposition à la source. Les recommandations s'y rapportant sont les suivantes :

- Voies respiratoires : Porter un appareil de protection respiratoire si la concentration dans le milieu de travail est supérieure à la VEMP (Valeur d'Exposition Moyenne Pondérée = 1 mg/m^3) ou à la VECD (Valeur d'Exposition de Courte de Durée = 3 mg/m^3).
- Peau : Porter un équipement de protection de la peau. La sélection d'un tel équipement dépend de la nature du travail à effectuer.

- Yeux : En présence de fumées de manganèse, porter un équipement de protection des yeux. Le choix d'un protecteur oculaire dépend de la nature du travail à effectuer et, s'il y a lieu, du type d'appareil de protection respiratoire utilisé.

Ce type de recommandation est également émis aux Etats-Unis, de plus il est conseillé de ne pas manger ou boire à proximité d'une source d'émission de fumées de manganèse (*Commission de la santé et de la sécurité du travail (CSST), 2008*).

V.2. Suivi et traitement médical des cas de manganisme professionnel

V.2.1. Traitement

Actuellement, il n'existe pas de plan de traitement précis pour le manganisme. Il est pourtant crucial de solutionner ce manque, car sans traitement les symptômes augmentent et les chances du patient de recouvrir ses facultés neurologiques s'amenuisent. Plusieurs pistes ont été ou sont suivies à l'heure actuelle :

- Les médicaments antiparkinsoniens peuvent avoir un effet positif sur les symptômes et les signes parkinsoniens, mais cet effet, s'il se manifeste, est temporaire et habituellement de courte durée.

- Les agents antioxydants ont fait l'objet d'études récentes, mais les preuves scientifiques de leur efficacité ne sont pas encore établies.

- La chélation (processus physicochimique qui conduit à la formation d'un complexe entre un ion métallique positif et une substance organique) est toujours utilisée à l'échelon expérimental et a déjà fait ses preuves dans le traitement de patients présentant les symptômes précoces du manganisme. L'agent chélateur utilisé, l'EDTA (acide éthylène-diamine-tétraacétique), a ainsi permis de réduire la concentration sanguine et favoriser l'excrétion urinaire de manganèse chez 7 soudeurs chinois atteints de manganisme. Il semble important de poursuivre les investigations dans cette voie, bien que certaines données suggèrent que la chélation pourrait produire des complications avec des lésions rénales (*Aschner et al., 2007; Ostiguy et al., 2005*).

V.2.2. Thérapie

Outre l'intérêt de trouver un traitement efficace, il serait également utile d'étudier les avantages que pourraient apporter une thérapie tant sur le plan du soulagement des symptômes que du recouvrement possible de certaines facultés. Ainsi au Canada, un traitement de soutien est d'ores et déjà recommandé pour les troubles du sommeil, les troubles de l'humeur et la perte de libido (*Ostiguy et al., 2005*).

Malgré toutes les pistes explorées actuellement pour soigner ou soulager les personnes atteintes de manganisme, il n'existe actuellement qu'un seul moyen de minimiser le développement des symptômes. Il consiste à mettre fin à l'exposition au manganèse à la phase précoce de la maladie, lorsque les symptômes et les signes semblent encore réversibles, de même qu'à retirer la personne de l'exposition néfaste aux autres agents neurotoxiques connus (*Ostiguy et al., 2005*). En ce sens, des experts préconisent la mise en place d'un plan de dépistage et de surveillance chez les travailleurs exposés au manganèse. Néanmoins, l'élaboration de ce type de plan porte à discussion.

V.3. Surveillance des travailleurs asymptomatiques exposés au manganèse

Plusieurs méthodes peuvent être préconisées à des fins de surveillance des travailleurs. Seules les plus rencontrées dans la littérature seront développées dans la présentation ci-dessous.

V.3.1. Biomarqueurs

En France, des dosages sanguins sont proposés par le Ministère de la Santé et du Travail pour la surveillance biologique des travailleurs, car il semble exister une certaine corrélation entre la charge corporelle en manganèse et le manganèse sanguin. Les prélèvements, effectués en fin de poste, doivent ainsi permettre d'apprécier l'exposition des travailleurs au manganèse et être considérés comme complémentaires des mesures de VME dans l'air. L'indice biologique qui en découle doit être de 20 µg Mn/L de sang en fin de poste, après plusieurs postes (*INRS, 2007*).

Le dosage du manganèse urinaire peut également être réalisé, les prélèvements sont faits en fin de poste de travail et en fin de semaine. Ce dosage peut être utile pour certains, afin de confirmer l'exposition récente et est corrélé (au niveau d'un groupe de salariés) à l'intensité de l'exposition, mais seulement lors de fortes expositions. Le taux de manganèse urinaire se normalise en quelques jours après l'arrêt de l'exposition.

Ces biomarqueurs sont à utiliser et interpréter avec précaution. En effet, il existe des variations individuelles (pathologies hépatique et rénale, anémie) et la corrélation entre les niveaux d'exposition, la teneur dans les tissus, et les effets à la santé n'est pas bien documentée. Ces dosages sont donc difficiles à utiliser pour la surveillance biologique. Ils peuvent être utilisés dans le but de confirmer une exposition et/ou pour surveiller un groupe de salariés mais ne peuvent en aucun cas prédire les effets du manganèse (*Myers et al., 2003, Ostiguy et al., 2003*). Ainsi, en cas d'utilisation des biomarqueurs, il semble plus sûr de réaliser des tests additionnels afin d'en confirmer la validité.

V.3.2. Tests neuropsychologiques

L'idée d'utiliser ce type de test pour dépister ou surveiller des groupes de travailleurs a plusieurs fois été développée dans la littérature. Un large éventail de tests neuropsychologiques a ainsi été utilisé dans les études visant les groupes de personnes asymptomatiques exposées à de faibles doses de manganèse. Ces tests sont jugés sûrs et acceptables pour les travailleurs, abordables et relativement faciles à réaliser. Toutefois aucun de ces tests de capacité fonctionnelle ne vise de façon spécifique les effets neuropsychologiques du manganèse et il n'y a pas de données permettant d'apprécier la valeur d'un test à prévoir l'occurrence du manganisme clinique. Ainsi il est impossible de prédire qui, parmi les travailleurs asymptomatiques exposés à de faibles doses de manganèse développera un syndrome de manganisme clinique et cela même si certaines réponses aux tests sont anormales (*Ostiguy et al., 2005*). Aux vues de ces informations, il ne semble pas judicieux de mettre en place un programme de surveillance visant les travailleurs asymptomatiques exposés dans leur milieu de travail.

Conclusion

Le manganèse, métal présent dans tous les milieux, est un oligo-élément essentiel pour l'organisme. Ses multiples propriétés intéressantes pour l'homme l'ont rendu indispensable à de nombreuses applications industrielles, notamment dans le domaine de la métallurgie. Aujourd'hui, ces utilisations anthropiques sont la source d'émissions de poussières de manganèse.

La population générale est plus ou moins exposée à ces poussières, selon l'industrialisation de la zone dans laquelle elle vit, les additifs présents dans les essences, les pesticides employés... Cependant, ce sont les travailleurs, notamment le personnel des aciéries, des fonderies, les soudeurs, les ouvriers d'usines de piles sèches, les employés de centres de stockage de déchets, les agriculteurs, qui subissent les expositions les plus importantes.

Une exposition chronique au manganèse peut entraîner l'apparition d'effets systémiques (principalement neurologiques, mais également respiratoires, cardio-vasculaires et sur la reproduction), c'est pourquoi ce rapport a consisté à faire un état des lieux des connaissances actuelles sur le manganèse, afin de réaliser une évaluation des risques liés à l'exposition par inhalation aux poussières de manganèse.

Etant donné les résultats obtenus, il semble que les risques d'atteintes neurologiques soient inexistantes pour la population générale. En ce qui concerne les travailleurs, les risques sont bien présents. Néanmoins, il est impossible d'interpréter les résultats obtenus directement. Leur discussion permet d'aboutir à des interrogations sur la faisabilité d'une évaluation quantitative des risques précise pour les travailleurs exposés aux poussières de manganèse. Des incertitudes, principalement sur l'évaluation des expositions, nous font conclure qu'il est nécessaire d'approfondir les connaissances dans le domaine avant de procéder à ce type d'étude et de proposer des mesures pour préserver la santé des travailleurs.

Bibliographie

ADEME, AFSSET, ASTEE, BRGM, INERIS, InVS, Réseau Santé Déchets, SFSP, 2005, *Stockage des déchets et santé publique - Synthèse et recommandations*. [visité le 12.12.2007], disponible sur internet:

<http://www.invs.sante.fr/publications/2005/dechets/index.html>

Aschner M, 2006, « Manganese in the shower: Mere speculation over an invalidated public health danger », *Medical Hypotheses*, n°66, pp. 200-201.

Aschner M, Guilarte T, Schneider J, Zheng W, 2007, « Manganese: Recent advances in understanding its transport and neurotoxicity », *Toxicology and Applied Pharmacology*, n°221, pp. 131-147.

Aschner M, Lukey B, Tremblay A, 2006, « The Manganese Health Research Program (MHRP): Status report and future research needs and directions », *NeuroToxicology*, n°27, pp.733–736.

ATSDR, 2000, *Toxicological Profiles for manganese* [en ligne], Atlanta: U.S department of Health and Human Services, Public health, 504 p. [visité le 20.11.07], disponible sur internet: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp151.html>

Baars AJ, Theelen RM, Janssen PJ, Hesse JM, van Apeldoorn ME, Meijerink MC, Verdam L, Zeilmaker MJ, 2001, *Re-evaluation of human toxicological maximum permissible risk levels*, Bilthoven: RIVM, 297 p.

Baize D, 1997, *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols*, Paris: INRA Editions, p. 409.

Bonvallot N, Dor F, 2002, *Valeurs toxicologiques de référence; méthodes d'élaboration*, Saint-Maurice: InVS, 81 p.

Bouchard M, Mergler D, Baldwin M, 2005, « Manganese exposure and age: neurobehavioral performance among alloy production workers », *Environmental Toxicology and Pharmacology*, n°19, pp. 687–694.

Bouchard M, Mergler D, Baldwin M, Panisset M, Roels HA, 2007, « Neuropsychiatric symptoms and past manganese exposure in a ferro-alloy plant », *NeuroToxicology*, n°28, pp. 290-297.

Bouchard M, Mergler D, Baldwin Mary, Sassine MP, Bowler R, MacGibbon Brenda, 2003, « Blood Manganese and Alcohol Consumption Interact on Mood States Among Manganese Alloy Production Workers », *NeuroToxicology*, n°24, pp. 641–647.

CIEMRA, *Le recyclage des aciers*, [visité le 07.01.2008], disponible sur internet : www.ciemra.fr

CSST- Service du répertoire toxicologique, *Manganèse (exprimée en Mn), Fumées*, [visité le 15.02.2008], disponible sur internet : http://www.reptox.csst.qc.ca/Produit.asp?no_produit=1614262

El Samra G, Shakour AA, Nasser A, Joussef M, 1996, « Assessment of particulate matter and atmospheric manganese in iron and steel factory and blood manganese levels for the exposed workers », *Toxicology letters*, n°88, p. 63.

Elsner R, Spangler J, 2005, « Neurotoxicity of inhaled manganese: Public health danger in the shower? », *Medical Hypotheses*, n°65, pp. 607-616.

Erikson KM, Thompson K, Aschner J, Aschner M, 2007, « Manganese neurotoxicity: A focus on the neonate », *Pharmacology & Therapeutics*, n°113, pp. 369-377.

Finkelstein MM et Jerrett M, 2007, « A study of the relationships between Parkinson's disease and markers of traffic-derived and environmental manganese air pollution in two Canadian cities », *Environmental Research*, n°104, pp. 420-432.

Friedman BJ, Freeland-Graves JH, Bales CW, 1987, « Manganese balance and clinical observations in young men fed a manganese-deficient diet », *Journal of Nutrition*, n°117, pp.133-143.

Gerber GB, Léonard A, Hantson P, 2002, « Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds », *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, n°42, pp.25-34.

Gibbons RA, Dixon SN, Hallis K, 1976, « Manganese metabolism in cows and goats », *Biochimica and Biophysica Acta*, n°444, pp. 1-10.

Hours M, Perrodin Y, Asta J, Berny P, Parat S, Stoklov M, 2000, « Etude des polluants atmosphériques émis dans deux centres de stockage des ordures ménagères : caractérisation et mesure des niveaux d'exposition ; mise au point d'outils de suivi en vue de l'évaluation des risques sanitaires », *Déchets, sciences et techniques*, n°24, pp. 38-43.

HSDB, 2003, *Manganese. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine*. [visité le 21.11.2007], disponible sur internet: <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>

INERIS, 2007, «Manganèse et ses dérivés» [en ligne], *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, 66 p. [visité le 10.12.2007], disponible sur internet: <http://www.ineris.fr/index.php?module=doc&action=getFile&id=2895>

InVS, 2008, *Exposition des populations riveraines aux polluants émis lors du stockage*, 24 p. [visité le 06.03.2008], disponible sur internet: www.invs.sante.fr/publications/2005/dechets/pdf/2-2.pdf

INRS, 2007, « Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France (ED 984) » [en ligne], *Aide mémoire technologique*, [visité le 10.12.2007], disponible sur internet: [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParIntranetID/OM:Document:7DADA2C3E57F988FC12571B2002336A5/\\$FILE/ed984.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParIntranetID/OM:Document:7DADA2C3E57F988FC12571B2002336A5/$FILE/ed984.pdf)

Kabata-Pendias A et Pendias H, 1992, *Trace elements in soils and plants*, 2nd edition, London: CRC Press, 365 p.

Kawamura R, Ikuta H, Fukuzumi S, Yamada R, Tsubaki S, 1941, « Intoxication by manganese in well water », *Kitasato Archives Of Experimental Medicine*, n°18, pp. 145-171.

Kondakis XG, Makris N, Leotsinidis M, 1989, « Possible health effects of high manganese concentration in drinking water », *Archives of environmental health*, n°44, pp. 175-178.

Laitung JK, Mercer DM, 1983, « Manganese absorption through a burn », *Burns Including Thermal Injury*, n°10, pp.145-146.

Lauwerys R, 2003, *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, 4e édition, Paris: Masson, 965 p.

Lauwerys R, Roels H, Genet P, 1985, « Fertility of male workers exposed to mercury vapor or to manganese dust: a questionnaire study », *American Journal of Industrial Medicine*, n°7, pp. 171-176.

Li MS, Luo YP et Su ZY, 2007, « Heavy metal concentrations in soils and plant accumulation in a restored manganese mineland in Guangxi, South China », *Environmental Pollution*, n°147, pp. 168-175.

Mena I, Horiuchi K, Burke K, 1969, « Chronic manganese poisoning: Individual susceptibility and absorption of iron », *Neurology*, n°19, pp. 1000-1006.

Mergler D et Baldwin M, 1997, « Early Manifestations of Manganese Neurotoxicity in Humans: An Update », *Environmental Research*, n°73, pp. 92-100.

Ministère de l'Agriculture et de la pêche, *Le catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en France*, [visité le 03.03.2008], disponible sur internet: <http://e-phy.agriculture.gouv.fr>

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, *Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux*, Journal Officiel de la République Française, n°280 du 1^{er} décembre 2002, p. 19789.

Myers JE, Thompson ML, Ramushu S, Young T, Jeebhay MF, London L, Esswein E, Renton K, Spies A, Boule A, Naik I, Iregren A, Rees DJ, 2003, «The Nervous System Effects of Occupational Exposure on Workers in a South African Manganese Smelter», *NeuroToxicology*, n°24, pp. 885–894.

NRC, 1989, *Recommended dietary allowances*, 10^{ème} édition, Washington DC: NRC, pp. 231-235.

OMS, 1973, *Trace elements in human nutrition: manganese*, n°532. Genève: World Health Organization, pp. 34-36.

Ostiguy C, Asselin P, Malo S, 2006, «The emergence of manganese-related health problems in Quebec : An integrated approach to evaluation, diagnosis, management and control», *NeuroToxicology*, n°27, pp. 350-356.

Ostiguy C, Malo S, Asselin P, 2003, *Etudes et recherches - Synthèse des connaissances scientifiques sur les risques d'atteinte à la santé suite à une exposition professionnelle au manganèse*, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail: Montréal , 44 p.

Ostiguy C, Asselin P, Malo S, Nadeau D, DeWals P, 2005, *Prise en charge du manganisme d'origine professionnelle - Consensus d'un groupe international d'experts*, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail: Montréal, 63 p.

Park RM, Bowler RM, Eggerth DE, Diamond E, Spencer KJ, Smith D, Gwiazda R, « Issues in neurological risk assessment for occupational exposures: The Bay Bridge welders », *NeuroToxicology*, n°27, pp. 373–384.

Proctor NH, Hughes JP, Fischman ML, 1988, *Chemical hazards of the workplace*, 2nd édition, Philadelphia: J.B. Lippincott Company, pp. 307-308.

Roels HA, Ghyselen P, Buchet JP, 1992, « Assessment of the permissible exposure level to manganese in workers exposed to manganese dioxide dust », *British Journal of Industrial Medicine*, n° 49, pp. 25-34.

Roels H, Lauwerys R, Buchet JP, 1987, « Epidemiological survey among workers exposed to manganese: Effects on lung, central nervous system, and some biological indices », *American Journal of Industrial Medicine*, n°11, pp. 307-327. [Erratum, 1987. *American Journal of Industrial Hygiene*, n°12, pp. 119-120].

Roels H, Ortega Eslava MI, Ceulemans E, Robert A et Lison D, 1997, « Prospective study on the reversibility of neurobehavioral effects in workers exposed to manganese dioxide », *Neurotoxicology*, n°20, pp.255-71.

Rollin H, Mathee A, Levin J, Theodorou P et Wewersc F, 2005, « Blood manganese concentrations among first-grade schoolchildren in two South African cities », *Environmental Research*, n°97, pp. 93-99.

Santé Canada, 1987, *Le Manganèse*, 7p., [en ligne], Canada: Santé de l'environnement et du milieu du travail, [visité le 10.12.2007], disponible sur internet: http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/manganese/index_f.html

Santos-Burgoa C, Rios C, Mercado LA, Arechiga-Serrano R, Cano-Valle F, Eden-Wynter RA, Texcalac-Sangrador JL, Villa-Barragan JP, Rodriguez-Agudelo Y, Montes S, 2001, « Exposure to Manganese: Health Effects on the General Population, a Pilot Study in Central Mexico », *Environmental Research*, n°85, pp. 90-104.

Saric M, Hrustic O, 1975, « Exposure to airborne manganese and arterial blood pressure », *Environmental Research*, n°10, pp. 314-318.

Sassine MP, Mergler D, Bowler R et Hudnell HK, 2002, « Manganese Accentuates Adverse Mental Health Effects Associated with Alcohol Use Disorders », *Biological Psychiatry*, n°51, pp. 909–921.

Sénat, *Les Piles*. [visité le 07.01.2008], disponible sur internet: <http://www.senat.fr/rap/o98-415/o98-41526.html>

Smith KA et Paterson JE, 1995, *Manganese and cobalt. Heavy metals in soils*, 2nd édition, London: Blackie Academic and Professional, pp. chapter 10, pp. 224-243.

Société Française de Chimie, *Le Manganèse*. [visité le 07.12.2007], disponible sur internet: <http://www.sfc.fr/Donnees/metaux/mang/texman.htm>

Stolojan N, Pelon R, Gentilhomme P (BRGM), 2003, *Le marché du manganèse: organisation et perspectives*. [visité le 23.11.2007], disponible sur internet: <http://www.mineralinfo.org/Lettres/L2003/L0306.htm>

Takser L, Mergler D, Hellier G, Sahuquillo J, Huel G, 2003, «Manganese, Monoamine Metabolite Levels at Birth, and Child Psychomotor Development », *NeuroToxicology*, n°24, pp. 667-674.

Techniweld, *Fiche Signalétique – E71T-GS*. [visité le 10.02.2008], disponible sur internet: www.techniweld.com/msds/msds-fr/E71T-GS.DOC

US EPA (IRIS), *Manganese (CASRN 7439-96-5)*. [visité le 13.12.2007], disponible sur internet: <http://www.epa.gov/iris/subst/0373.htm>

US EPA, *Exposure factors handbook*, [visité le 12.02.2008], disponible sur internet: <http://www.epa.gov/ncea/efh>

WBK & Associates Inc., 2004, *Assessment Report On Manganese For Developing An Ambient Air Quality Objectives*, [en ligne], 92 p. [visité le 15.01.2008], disponible sur internet: <http://www3.gov.ab.ca/env/info/infocentre/publist.cfm>

Woolf A, Wright R, Amarasiriwardena C, Bellinger D, 2002, « A child with chronic manganese exposure from drinking water », *Environmental Health Perspectives*, n°110, pp. 613-616.

Young T, Myers JE, Thompson ML, 2005, « The Nervous System Effects of Occupational Exposure to Manganese – Measured as Respirable Dust – in a South African Manganese Smelter », *NeuroToxicology*, n°26, pp. 993-1000.

Liste des annexes

Annexe 1 : Définition des coefficients de partage Koc et Kow

Annexe 2 : Tableau récapitulatif des phrases de risque associées de chaque composé du manganèse

Annexe 3 : Tableaux récapitulatifs des normes utilisées pour la détection du manganèse dans les différents milieux

Annexe 1 : Définitions des coefficients de partage Koc et Kow

On appelle **coefficient de partage**, généralement noté **K**, le rapport des activités d'un soluté entre deux phases.

Pour des solutions diluées, l'activité, *a*, peut être assimilée à la concentration, *C*, et on a donc

$$K = \frac{a_B}{a_A} = \frac{C_B}{C_A}$$

Où A et B sont les deux phases considérées.

Le **Koc**, coefficient de partage carbone organique/eau, donne une indication sur l'aptitude de la molécule à être adsorbée ou désorbée sur la matière organique.

Il représente le potentiel de rétention de cette substance active sur la matière organique du sol.

Le coefficient de partition (**Kow**) est le coefficient de partage d'un produit entre la phase organique (l'octanol) et la phase aqueuse. Les composés à Kow élevé seront adsorbés en grande quantité dans le sol.

LogP aussi appelé Log Kow, est une mesure de la solubilité différentielle de composés chimiques dans deux solvants (coefficient de partage octanol/eau).

Annexe 2 : Tableau récapitulatif des phrases de risque associées de chaque composé du manganèse

| Substances | Symbole | N° CAS | Phrases de risque |
|-------------------------|---|------------|--|
| Manganèse | Mn | 7439-96-5 | / |
| Mancozèbe | C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Mn. C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Zn | 8018-01-7 | Symbole Xi (irritant) R37 : Irritant pour les voies respiratoires. R43 : Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau. S2 : conserver hors de portée des enfants S8 : conserver le récipient à l'abri de l'humidité S24/25 : éviter le contact avec la peau et les yeux S46 : En cas d'ingestion, consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette. |
| Manèbe | C ₄ H ₆ MnN ₂ S ₄ | 12427-38-2 | Symbole Xi (irritant) R37 : Irritant pour les voies respiratoires. R43 : Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau. S2 : conserver hors de portée des enfants S8 : conserver le récipient à l'abri de l'humidité S24/25 : éviter le contact avec la peau et les yeux S46 : En cas d'ingestion, consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette. |
| MMT | C ₉ H ₇ MnO ₃ | 11108-13-3 | / |
| Acétate de manganèse | Mn(CH ₃ COO) ₂ | 638-38-0 | / |
| Carbonate de manganèse | MnCO ₃ | 598-62-9 | / |
| Chlorure de manganèse | MnCl ₂ | 7773-01-5 | / |
| Oxyde de manganèse | MnO | 1344-43-0 | / |
| Dioxyde de manganèse | MnO ₂ | 1313-13-9 | Symbole Xn (nocif) R20/22 : Nocif par inhalation et par ingestion. S25 : Eviter le contact avec les yeux. |
| Tétraoxyde de manganèse | Mn ₃ O ₄ | 1317-35-7 | / |
| Sulfate de manganèse | MnSO ₄ | 7785-87-7 | / |

Annexe 3 : tableaux récapitulatifs des normes utilisées pour la détection du manganèse dans les différents milieux

Dans l'eau

| | |
|---------------------------------|--|
| Prélèvement et prétraitement | <p>NF EN ISO 5667-3 : Qualité de l'eau - Échantillonnage - Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons - Juin 2004</p> |
| Extraction | <p>NF EN ISO 11885 : Qualité de l'eau - Dosage de 33 éléments par spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction - Mars 1998.</p> <p>FD T 90-112 : Qualité de l'eau – Dosage de huit éléments métalliques (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb) par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme - Juillet 1998.</p> <p>NF EN ISO 15586 : Qualité de l'eau - Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite - Mai 2004.</p> <p>NF EN ISO 17294-2 : Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage de 62 éléments - Avril 2005.</p> |
| Dosage | <p>NF EN ISO 11885 : Qualité de l'eau - Dosage de 33 éléments par spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction - Mars 1998.</p> <p>FD T 90-112 : Qualité de l'eau – Dosage de huit éléments métalliques (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb) par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme - Juillet 1998.</p> <p>NF EN ISO 15586 : Qualité de l'eau - Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite - Mai 2004.</p> <p>NF EN ISO 17294-2 : Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage de 62 éléments - Avril 2005.</p> <p>ISO 6333-1986 : Qualité de l'eau - Dosage du manganèse - Méthode spectrométrique à la formaldoxime - Juillet 1986.</p> <p>NF EN ISO 14911 : Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie ionique des ions Li^+, Na^+, K^+, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+} dissous. Méthode applicable pour l'eau et les eaux résiduaires - Octobre 1999.</p> |

Dans l'air

| | |
|---|--|
| <p>Prélèvement et prétraitement et extraction</p> | <p>NF X 43-275 : Qualité de l'air - Air des lieux de travail - Dosage d'éléments présents dans l'air des lieux de travail par spectrométrie atomique - Juin 2002.</p> <p>XP X 43-051 : Qualité de l'air. Emission de sources fixes. Détermination de l'émission totale de métaux lourds et d'autres éléments spécifiques - Janvier 2001.</p> <p>NF EN 14385 : Emission de sources fixes. Détermination de l'émission totale de As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl et V - Mai 2004.</p> <p>OSHA-Method ID-121 : Metal and metalloïd particulates in workspace atmospheres (atomic absorption) - 1985 (revised February 2002).</p> <p>OSHA-Method 125G : Metal and metalloïd particulates in workspace atmospheres (ICP analysis) - November 1988 (revised April 1991).</p> <p>NIOSH 7300 : Elements by ICP - 15 August 1990 (revised 15 August 1994).</p> |
| <p>Dosage</p> | <p>NF EN ISO 11885 : Qualité de l'eau - Dosage de 33 éléments par spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction - Mars 1998.</p> <p>NF EN ISO 17294-2 : Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage de 62 éléments - Avril 2005.</p> <p>NF X 43-275 : Qualité de l'air - Air des lieux de travail - Dosage d'éléments présents dans l'air des lieux de travail par spectrométrie atomique - Juin 2002.</p> <p>NF EN 14385 : Emission de sources fixes. Détermination de l'émission totale de As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl et V - Mai 2004.</p> <p>NF EN ISO 14911 : Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie ionique des ions Li^+, Na^+, K^+, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+} dissous. Méthode applicable pour l'eau et les eaux résiduaires - Octobre 1999.</p> <p>OSHA-Method ID-121 : Metal and metalloïd particulates in workspace atmospheres (atomic absorption) - 1985 (revised February 2002).</p> <p>OSHA-Method 125G : Metal and metalloïd particulates in workspace atmospheres (ICP analysis) - November 1988 (revised April 1991).</p> <p>NIOSH 7300 : Elements by ICP - 15 August 1990 (revised 15 August 1994).</p> |

Dans les sols

| | |
|------------------------------|--|
| Prélèvement et prétraitement | NF ISO 11464 : Qualité du sol - Prétraitement des échantillons pour analyses physicochimiques - Décembre 1994. |
| Extraction | <p>NF X 31-147 : Qualité des sols - Sols, sédiments : Mise en solution totale par attaque acide - Juillet 1996.</p> <p>NF ISO 11466 : Qualité du sol - Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale - Juin 1995.</p> <p>ISO 11047-1998 : Qualité du sol - Dosage du cadmium, chrome, cobalt, cuivre, plomb, manganèse, nickel et zinc dans les extraits de sol à l'eau régale - Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme et atomisation électrothermique - Mai 1998.</p> |
| Dosage | <p>NF EN ISO 11885 : Qualité de l'eau - Dosage de 33 éléments par spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction - Mars 1998.</p> <p>NF EN ISO 17294-2 : Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage de 62 éléments - Avril 2005.</p> <p>NF EN ISO 14911 : Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie ionique des ions Li^+, Na^+, K^+, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+} dissous. Méthode applicable pour l'eau et les eaux résiduaires - Octobre 1999.</p> <p>ISO 11047-1998 : Qualité du sol - Dosage du cadmium, chrome, cobalt, cuivre, plomb, manganèse, nickel et zinc dans les extraits de sol à l'eau régale - Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme et atomisation électrothermique - Mai 1998.</p> |

Dans les autres compartiments

| | |
|------------|---|
| Extraction | <p>NF X 31-147 : Qualité des sols - Sols, sédiments : Mise en solution totale par attaque acide - Juillet 1996.</p> <p>NF EN 13657 : Caractérisation des déchets - Digestion en vue de la détermination ultérieure de la part des éléments solubles à l'eau régale contenus dans les déchets - Février 2003.</p> <p>NF EN 13656 : Caractérisation des déchets. Digestion assistée par micro-onde avec un mélange d'acides fluorhydrique (HF), nitrique (HNO_3) et chlorhydrique (HCl) pour la détermination ultérieure d'éléments - Janvier 2003.</p> |
| Dosage | <p>NF EN ISO 11885 : Qualité de l'eau - Dosage de 33 éléments par spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction - Mars 1998.</p> <p>NF EN ISO 17294-2 : Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage de 62 éléments - Avril 2005.</p> <p>NF EN ISO 14911 : Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie ionique des ions Li^+, Na^+, K^+, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+} dissous. Méthode applicable pour l'eau et les eaux résiduaires - Octobre 1999.</p> |