



Canadian Council
of Ministers
of the Environment

Le Conseil canadien
des ministres
de l'environnement

**DOCUMENT SCIENTIFIQUE POUR LE
DÉVELOPPEMENT DE RECOMMANDATIONS
CANADIENNES POUR LA QUALITÉ DES EAUX
VISANT LA PROTECTION DE LA VIE AQUATIQUE**

Manganèse

**PN 1602
ISBN 978-1-77202-059-5 PDF**

© Conseil canadien des ministres de l'environnement, 2019

NOTE AU LECTEUR

Le Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME) est le principal forum intergouvernemental qui, sous la direction des ministres, mène une action concertée dans des dossiers environnementaux d'intérêt national et international.

Le présent document a été préparé par le Bureau national des recommandations et des normes d'Environnement et Changement climatique Canada (ECCC). Il fournit des renseignements généraux et des justifications pour l'élaboration de recommandations canadiennes pour la qualité des eaux relatives au manganèse.

Le CCME aimerait remercier l'Institut international du manganèse pour sa communication de données afin de soutenir l'élaboration des recommandations et pour son examen des documents provisoires, ainsi que Doreen McGough, David DeForest et Bill Stubblefield pour leur examen des documents provisoires. Nous remercions Angeline Tillmanns, Ali Azizishirazi, Carl Schwarz et Joe Thorley pour leur orientation quant à la méthodologie statistique.

Pour obtenir plus de renseignements techniques concernant les présentes recommandations pour la qualité des eaux, veuillez communiquer avec :

Environnement et Changement climatique Canada
Place Vincent Massey
351, boulevard St-Joseph
Gatineau (Québec) K1A 0H3
Téléphone : 1-800-668-6767 (au Canada seulement) ou 1-819-997-2800 (région de la capitale nationale)
Courriel : ec.rqe-egq.ec@canada.ca

Comment citer ce document :

Conseil canadien des ministres de l'environnement (2019). « Document scientifique pour le développement de recommandations canadiennes pour la qualité des eaux visant la protection de la vie aquatique — manganèse. » Conseil canadien des ministres de l'environnement, Winnipeg, Manitoba.

Also available in English.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES TABLEAUX	IV
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES ABRÉVIATIONS	VI
RÉSUMÉ	VII
1.0 INTRODUCTION	1
2.0 RECOMMANDATIONS EXISTANTES EN VUE DE LA QUALITÉ DES EAUX POUR LE MANGANÈSE DES AUTRES INSTANCES ET CRITÈRES CANADIENS ANTÉRIEURS.....	1
3.0 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES	3
4.0 SOURCES ET ÉMISSIONS DE MANGANÈSE ANTHROPIQUES ET NATURELLES	4
5.0 PRODUCTION ET UTILISATIONS.....	6
6.0 MÉTHODES D'ANALYSE ET LIMITES DE DÉTECTION	8
7.0 CONCENTRATIONS ENVIRONNEMENTALES.....	10
7.1 Concentrations dans les eaux de surface	10
7.2 Concentrations dans les sédiments	13
7.3 Concentrations dans les biotes	13
8.0 ÉVOLUTION DANS L'ENVIRONNEMENT ET COMPORTEMENT.....	14
8.1 Spéciation du manganèse dans l'environnement aquatique	14
8.2 Partition et transport dans l'environnement.....	15
9.0 ESSENTIALITÉ ET BIOACCUMULATION	16
9.1 Essentialité du manganèse; effets liés à l'insuffisance.....	16
9.2 Bioaccumulation de manganèse dans les organismes aquatiques.....	17
10.0 TOXICITÉ DU MANGANÈSE POUR LES ORGANISMES AQUATIQUES	18
10.1 Biodisponibilité et modèle du ligand biotique	18
10.2 Mode d'action.....	19
10.3 Facteurs influant sur la toxicité.....	20
10.3.1 Dureté	20
10.3.2 pH.....	23
10.3.3 Carbone organique dissous	25
10.4 Incorporer les facteurs influant sur la toxicité dans les équations de normalisation.....	25
10.4.1 Régression linéaire multiple	26
10.4.2 Équation de normalisation à une variable pour la toxicité à court terme du manganèse	26

10.4.3	Équations de normalisation à une variable pour la toxicité à long terme du manganèse	27
10.5	Toxicité chez les organismes d'eau douce.....	29
10.5.1	Toxicité à court terme.....	29
10.5.2.	Toxicité à long terme	33
11.0	FACTEURS DE CONVERSION POUR LES CONCENTRATIONS DISSOUTES/TOTALES.....	38
12.0	CALCUL DE LA CONCENTRATION RÉFÉRENCE À COURT TERME ET DE LA RECOMMANDATION CANADIENNE POUR LA QUALITÉ DES EAUX	40
12.1	Données sur l'évaluation de la toxicité	40
12.2	Normalisation des données relatives à la toxicité pour les variables de la chimie de l'eau	41
12.3	Méthodes utilisées pour le calcul des recommandations (type A, B1 ou B2)	41
12.4	Calcul de la concentration référence à court terme.....	45
12.4.1	Équation de concentration référence à court terme.....	48
12.5	Calcul d'une RCQEA à long terme	50
12.5.1	RCQEA à long terme	51
13.0	ÉVALUER LA PROTECTION DE LA RECOMMANDATION CANADIENNE POUR LA QUALITÉ DES EAUX À LONG TERME.....	55
14.0	PRISE EN CONSIDÉRATION DES UTILISATIONS DE LA CONCENTRATION RÉFÉRENCE À COURT TERME ET DE LA RECOMMANDATION CANADIENNE POUR LA QUALITÉ DES EAUX À LONG TERME	56
15.0	RÉSUMÉ DE LA RECOMMANDATION	57
	RÉFÉRENCES.....	59

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.	Recommandations en vue de la qualité des eaux existantes dans d'autres instances.....	2
Tableau 2.	Propriétés physiques et chimiques du manganèse élémentaire, du chlorure de manganèse et du sulfate de manganèse	4
Tableau 3.	Données sur le rejet, l'élimination et le recyclage du manganèse dans les installations des provinces et des territoires canadiens en 2015	5
Tableau 4.	Production mondiale de manganèse pour 2012 et 2013 et réserves estimées.....	8
Tableau 5.	Méthodes d'analyse et limites de détection pour la mesure du manganèse dans des échantillons environnementaux	9
Tableau 6.	Concentrations de manganèse total dans les eaux de surface au Canada	11
Tableau 7.	Concentrations de manganèse dissous dans les eaux de surface au Canada	12
Tableau 8.	Concentrations de manganèse dans les sédiments des eaux de surface au Canada	13
Tableau 9.	Concentrations de manganèse dans les tissus de poissons homogénéisés à l'organisme entier des eaux de surface canadiennes	14
Tableau 10.	Données sur la toxicité utilisées dans la DSE à court terme pour déterminer la concentration référence du manganèse.....	31
Tableau 11.	Données sur la toxicité utilisées dans la DSE à long terme pour déterminer la RCQEA relative au manganèse.....	36
Tableau 12.	Exigences minimales relatives aux ensembles de données aux fins du calcul d'une recommandation pour l'exposition à court terme des environnements d'eaux douces	43
Tableau 13.	Exigences minimales relatives aux ensembles de données aux fins du calcul d'une recommandation pour l'exposition à long terme des environnements d'eaux douces	44
Tableau 14.	Statistiques sommaires sur la concentration de référence à court terme à une dureté de 50 mg/L.....	47
Tableau 15.	Exemples de concentrations références à court terme (µg/L) pour le manganèse dans l'eau douce à différents niveaux de dureté de l'eau... 50	
Tableau 16.	Statistiques sommaires sur la RCQEA à long terme pour l'eau ayant une dureté de 50 mg/L et un pH de 7,5	51
Tableau 17.	Tableau de référence de la RCQEA à long terme propre aux sites	54

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Diagramme Eh-pH des formes de manganèse prédominantes.....	15
Figure 2. Comparaison entre la dureté (mg/L) et la toxicité à court terme du manganèse ($\mu\text{g Mn/L}$) pour plusieurs espèces de poissons (cercles) et d'invertébrés (carrés)	21
Figure 3. Comparaison entre la dureté (mg/L) et la toxicité à long terme du manganèse ($\mu\text{g Mn/L}$) pour plusieurs espèces de poissons (carrés) et d'invertébrés (cercles).....	22
Figure 4. Comparaison entre la dureté (mg/L) et la toxicité à long terme du manganèse ($\mu\text{g Mn/L}$) chez la <i>P. subcapitata</i> (algue).....	23
Figure 5. Comparaison entre le pH et la toxicité du manganèse ($\mu\text{g Mn/L}$) pour <i>P. subcapitata</i>	24
Figure 6. Comparaison entre le pH et la toxicité du manganèse dissous ($\mu\text{g Mn/L}$) pour <i>C. dubia</i> ($\text{CE}_{10}/\text{CE}_{20}$ trouble de reproduction) et le poisson <i>P. promelas</i> ($\text{CE}_{10}/\text{CE}_{20}$ biomasse sèche).....	24
Figure 7. Comparaison entre le COD (en mg/L) et la toxicité à long terme du manganèse dissous ($\mu\text{g Mn/L}$) chez l'invertébré aquatique <i>C. dubia</i> et le poisson <i>P. promelas</i>	25
Figure 8. Comparaison entre les concentrations dissoutes et totales de manganèse provenant de sites dans la région de l'Athabasca en Alberta, au Canada ...	39
Figure 9. DSE à court terme fondée sur la moyenne pondérée des modèles pour le manganèse dissous en eau douce à une dureté de 50 mg/L.....	48
Figure 10. Concentrations références à court terme pour le manganèse (en $\mu\text{g Mn/L}$) comme fonction continue de la dureté de l'eau (mg/L).....	49
Figure 11. Valeurs de la RCQEA à long terme pour le manganèse dissous comme fonction de la dureté et du pH	52
Figure 12. DSE de la RCQEA à long terme fondée sur la moyenne pondérée des modèles pour le manganèse dissous en eau douce à une dureté de 50 mg/L et un pH de 7,5.....	53

Annexes

Annexe A : Résumé des données relatives à la toxicité pour le calcul de la RCQEA

Annexe B : Calculateur de la RCQEA et des concentrations références

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CAS	Chemical Abstract Service
CCME	Conseil canadien des ministres de l'environnement
CE _x	concentration avec effet – concentration touchant x % des organismes à l'étude
CIA	critère d'information d'Akaike
CI _x	concentration inhibitrice – entraînant x % d'inhibition
CL _x	concentration létale pour x % des organismes à l'étude
CMAT	concentration maximale acceptable de toxiques
CMEO	concentration minimale produisant un effet
COD	carbone organique dissous
CSEO	concentration sans effet observé
DSE	distribution de la sensibilité des espèces
ECCC	Environnement et Changement climatique Canada (précédemment Environnement Canada)
EMV	estimation par maximum de vraisemblance
FBA	facteurs de bioaccumulation
FBC	facteurs de bioconcentration
FC	facteur de conversion
HC ₅	concentration dangereuse pour 5 % des espèces
ICP	plasma à couplage inductif
IIMn	Institut international du manganèse
LCI	limite de confiance inférieure
LCS	limite de confiance supérieure
LDM	limite de détection de la méthode
MDDELCC	Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques
MLB	modèle du ligand biotique
MN	méthode normalisée
Mn	manganèse
OMS	Organisation mondiale de la santé
PISSC	Programme international sur la sécurité des substances chimiques
RAC	rapport aigu-chronique
RAMP	Regional Aquatics Monitoring Program
RCQEa	recommandation canadienne pour la qualité des eaux
RLM	régression linéaire multiple
SAA	spectrométrie d'absorption atomique
SEA	spectrométrie d'émission atomique
SM	spectrométrie de masse
SO	spectrométrie optique
UE	Union européenne
UKTAG	United Kingdom Technical Advisory Group
USEPA	United States Environmental Protection Agency
USGS	United States Geological Survey

RÉSUMÉ

Le manganèse (Mn) (numéro du Chemical Abstracts Service : 7439-96-5) est un métal abondant du groupe VII présent à l'état naturel (PISSC, 1981; UKTAG, 2012). Le manganèse est naturellement présent dans l'environnement et se trouve dans une gamme de concentrations selon l'emplacement. Dans l'environnement aquatique, le manganèse existe principalement sous forme manganeeuse (Mn^{2+}) et sous forme manganique (Mn^{4+}) et la transition entre les deux se fait par des réactions d'oxydation ou de réduction qui peuvent être abiotiques ou faire intervenir des processus microbiens (Heal, 2001). Le manganèse est un élément essentiel qui joue un rôle important dans plusieurs processus physiologiques à titre de constituant de multiples enzymes et d'activateur d'autres enzymes; les concentrations tissulaires sont habituellement soumises au contrôle homéostatique (Martin, 1974 tel que cité dans Steenkamp et coll., 1994).

Le manganèse pénètre dans l'environnement à la suite d'une altération environnementale géologique, et vient aussi de sources ponctuelles liées à l'exploitation minière de charbon, à l'extraction de bitume, à la fabrication d'acier, à la fabrication de pâtes et papiers et au rejet d'eaux usées et d'égout (UKTAG, 2012; Nagpal, 2001; INRP, 2016; OMS, 2004). Il est largement répandu dans la croûte terrestre, vient au deuxième rang des métaux lourds les plus abondants et occupe le quatrième rang des métaux les plus utilisés mondialement, derrière le fer, l'aluminium et le cuivre (Webb, 2008). Au Canada, et partout dans le monde, le manganèse est surtout utilisé comme additif et alliage pour la production d'acier, le deuxième marché en importance au monde étant la production de piles sèches alcalines (Santé Canada, 2009; Webb, 2008). Le manganèse est également présent dans des milliers d'articles métalliques et de produits non métalliques de la vie courante, notamment les allumettes, le verre, les parfums, les briques, les peintures (comme agent d'assèchement), les vernis, les huiles, les désinfectants, les engrais et la nourriture pour animaux (Nagpal, 2001; Webb, 2008).

La biodisponibilité et la toxicité du manganèse dans les environnements aquatiques dépendent en grande partie des propriétés physicochimiques de l'eau sur place. Par conséquent, les relations entre la toxicité et les variables hydrochimiques ont fait l'objet d'un examen lorsqu'il y avait suffisamment de données. Il a été constaté que la toxicité chez les invertébrés et les poissons pour des expositions à court et à long terme baissait lorsque la dureté de l'eau augmentait, probablement en raison de la concurrence à laquelle se livrent les cations de Ca^{2+} et de Mg^{2+} pour les sites de liaison sur le ligand biotique (Lasier et coll., 2000). Les données chroniques ont aussi permis de constater un effet de modification de la toxicité causé par le pH chez les algues, selon lequel le nombre accru d'ions de H^+ réduit la toxicité du manganèse en raison de la concurrence (Peters et coll., 2011). Des relations empiriques ont été établies pour les études à court et à long terme afin de normaliser les données de toxicité en fonction de la dureté de l'eau (poissons et invertébrés) et du pH (plantes et algues).

La concentration référence à court terme et la recommandation canadienne pour la qualité des eaux (RCQEA) à long terme du manganèse dans l'eau douce visant la protection de la vie aquatique ont été établies conformément au protocole du Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME) utilisant l'approche statistique ou de type A (CCME, 2007). Des distributions de sensibilité des espèces (DSE) ont été créées au moyen des données de toxicité normalisées et sont ajustées à plusieurs modèles de régression. Les modèles ont ensuite été pondérés suivant le critère

d'information d'Akaike (CIA), une mesure de la qualité d'ajustement relative à l'ensemble de données. La recommandation est définie comme le point d'intersection entre le 5^e centile de l'axe des y et la courbe de la moyenne pondérée ajustée des DSE.

La concentration référence à court terme est présentée sous forme d'équation alors que la RCQEA à long terme est présentée sous forme de tableau de référence qui permet aux utilisateurs de calculer les concentrations références et les recommandations en fonction de l'hydrochimie du site examiné. Le calculateur de RCQEA et de concentrations références est un outil pouvant servir à calculer les recommandations et les concentrations références relatives au manganèse propres à un site particulier de façon automatique en utilisant Microsoft Excel. La concentration référence et la recommandation ont toutes deux été calculées pour le manganèse dissous afin de représenter la forme assimilable. Les milieux marins ne font pas partie de la portée du présent document; par conséquent, aucune concentration référence à court terme ni RCQEA à long terme n'a été élaborée pour le manganèse en milieu marin.

RCQEA et concentration référence à court terme visant la protection de la vie aquatique pour le manganèse

	Concentration référence à court terme (µg/L)	Recommandation à long terme (µg/L)
Eau douce	3 600	430
Eau de mer	Non évaluée	Non évaluée

Remarques : Ces valeurs se rapportent à une dureté de l'eau de 50 mg/L sous forme de CaCO₃ et un pH de 7,5. L'équation pour la concentration référence et le tableau pour la RCQEA en eau douce ci-dessous doivent être utilisés pour obtenir la concentration référence et la RCQEA propres à un site particulier, se fondant sur la dureté et le pH du plan d'eau concerné. Veuillez noter qu'il n'est pas approprié d'appliquer les recommandations pour le manganèse en eau douce aux environnements marins ou estuariens.

La concentration référence à court terme est pour le manganèse **dissous** et est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Référence} = e^{(0.878[\ln(\text{dureté})] + 4,76)}$$

La valeur indiquée dans le tableau ci-dessus est pour des eaux de surface ayant une dureté de 50 mg/L. L'équation pour la concentration référence est valide pour une dureté de 25 à 250 mg/L, ce qui correspond à la plage de données utilisée pour calculer les pentes de dureté. On ne doit pas extrapoler au-delà de la limite de dureté supérieure de 250 mg/L. Pour une dureté inférieure à 25 mg/L, si les utilisateurs veulent une concentration référence plus stricte, ils peuvent extrapoler avec prudence et communiquer avec les responsables locaux pour obtenir leur avis.

Exemples de concentrations références à court terme ($\mu\text{g/L}$) pour le manganèse dans l'eau douce à différents niveaux de dureté de l'eau.

Dureté de l'eau (mg/L)	Concentration référence à court terme ($\mu\text{g de Mn/L}$) ^a
25	2 000
50	3 600
75	5 200
100	6 600
150	9 500
200	12 000
250	15 000

^a Concentration de manganèse **dissous**.

La RCQEA à long terme est pour le manganèse **dissous** et se trouve en consultant manuellement le tableau de référence ci-dessous ou en utilisant le calculateur de RCQEA et de concentration référence. Le tableau de la RCQEA est valide pour une dureté de 25 à 670 mg/L et un pH de 5,8 à 8,4, ce qui correspond à la plage de données utilisée pour calculer les pentes de dureté et de pH. On ne doit pas extrapoler la dureté au-delà de 670 mg/L. Si les utilisateurs veulent une recommandation pour la qualité des eaux plus stricte, le calculateur fournit des valeurs extrapolées pour la dureté de l'eau en dessous de 25 mg/L jusqu'à 10 mg/L ainsi qu'en dessous d'un pH de 5,8 à 5,5 et au-dessus d'un pH de 8,4 à 9. Toutefois, les utilisateurs devraient utiliser ces extrapolations avec prudence et communiquer avec les responsables locaux pour obtenir leur avis.

Si les concentrations mesurées dans les échantillons d'eau ne sont exprimées que sous forme de manganèse total, il est recommandé de d'abord comparer ces échantillons à la recommandation pour le manganèse dissous et, s'il y a dépassement, de prélever de nouveaux échantillons pour établir des concentrations de manganèse dissous. Si la dureté de l'eau ou le pH d'un site particulier ne sont pas connus, utiliser des valeurs normatives de 50 mg/L et de 7,5, respectivement, afin de représenter des conditions de laboratoire prudentes et courantes.

Dureté de l'eau (mg/L sous forme de CaCO ₃)	Recommandation canadienne pour la qualité des eaux à long terme pour le manganèse dissous (µg/L)										
	pH 5,8	pH 6,0	pH 6,3	pH 6,5	pH 6,7	pH 7,0	pH 7,2	pH 7,5	pH 7,7	pH 8,0	pH 8,4
25 – 49	290	290	310	330	350	380	380	350	320	270	200
50 – 74	390	400	430	460	490	500	490	430	390	320	220
75 – 99	470	480	530	560	590	590	560	490	440	350	240
100 – 124	530	550	610	640	670	650	610	530	470	370	250
125 – 149	590	620	670	710	730	710	660	570	500	390	260
150 – 174	640	670	740	770	790	750	700	600	520	400	260
175 – 199	690	720	790	830	840	790	730	620	540	420	270
200 – 299	730	770	840	880	890	830	760	640	560	430	270
300 – 399	880	940	1 000	1 000	1 000	940	860	710	610	460	290
400 – 669	1 000	1 100	1 200	1 200	1 200	1 000	930	770	650	480	300
≥ 670	1 300	1 400	1 500	1 400	1 400	1 200	1 100	860	720	520	320

*Si le pH se situe entre deux colonnes de valeurs, arrondir au pH qui donnerait la valeur de RCQEa la plus prudente (la plus basse). Les valeurs recommandées ont été arrondies à deux chiffres significatifs.

1.0 INTRODUCTION

Le manganèse (Mn) est un oligo-élément essentiel abondant et présent à l'état naturel. Les sources de manganèse sont naturelles, provenant de l'altération environnementale géologique, et anthropiques, provenant de l'extraction de charbon et de bitume, et de la fabrication d'acier (Nagpal, 2001; Inventaire national des rejets de polluants, 2016; Royaume-Uni Technical Groupe Consultatif [UKTAG], 2012). Le manganèse est une composante importante des systèmes enzymatiques qui métabolisent l'énergie et les protéines; toutefois, en grande quantité, il peut aussi être toxique (Tan et coll., 2012). La toxicité dans l'environnement aquatique est de faible à moyenne et peut être influencée par des variables de la chimie de l'eau comme le pH, la dureté, la salinité ou d'autres métaux (Nagpal, 2001).

L'élaboration de la recommandation canadienne pour la qualité des eaux (RCQEa) et des concentrations références implique la compilation et l'interprétation de données relatives à la toxicité aquatique, fournissant un outil important dans l'évaluation de la qualité de l'eau ambiante. La recommandation à long terme pour la protection de la vie aquatique est calculée pour protéger indéfiniment toutes les formes de vie aquatique, y compris le stade de vie le plus sensible de l'espèce la plus sensible (CCME, 2007). En comparant les concentrations environnementales de manganèse avec la valeur de recommandation, il est possible de déterminer le niveau de manganèse en dessous duquel aucun effet néfaste n'est prévu sur l'écosystème.

Le *Protocole d'élaboration des recommandations pour la qualité des eaux en vue de protéger la vie aquatique*: i) tient compte des propriétés uniques des contaminants, qui influencent leur biodisponibilité et toxicité; et ii) incorpore une méthode de distribution de la sensibilité des espèces (DSE), qui utilise toutes les données relatives à la toxicité accessibles (si ces données répondent aux critères relatifs au contrôle de la qualité) dans le cadre d'une approche plus souple (CCME, 2007). Toutes les composantes personnalisées des documents scientifiques complémentaires ont été incluses (propriétés physiques et chimiques, production et utilisations, évolution dans l'environnement et comportement, concentrations environnementales, données relatives à la toxicité). En outre, les pierres angulaires du protocole, comme les facteurs modificateurs de la biodisponibilité et de la toxicité, ont fait l'objet d'une attention particulière.

2.0 RECOMMANDATIONS EXISTANTES EN VUE DE LA QUALITÉ DES EAUX POUR LE MANGANÈSE DES AUTRES INSTANCES ET CRITÈRES CANADIENS ANTÉRIEURS

Il n'y a pas de RCQEa préexistante pour le manganèse.

Aucun critère fédéral relatif à la qualité de l'eau ambiante n'a été établi pour le manganèse aux États-Unis; toutefois, pour calculer des normes exécutoires, plusieurs États se sont fondés sur la recommandation de McKee et de Wolf (1963) et ont adopté une norme relative au manganèse de 1 000 µg/L pour la protection de la vie aquatique. Cette valeur était basée sur une quantité limitée de données relatives à la toxicité et ne tenait pas compte des facteurs modificateurs potentiels

comme la dureté de l'eau sous forme de CaCO_3 (ci-après la « dureté »), le pH ou le carbone organique dissous (COD).

Les recommandations existantes en vue de la qualité des eaux pour le manganèse des autres instances sont résumées au Tableau 1. Sauf indication contraire, toutes les valeurs sont pour le manganèse total. Il est important de noter qu'il existe plusieurs méthodes de calcul différentes pour les recommandations, et que chacune des valeurs est limitée par les données accessibles au moment de l'évaluation. Les recommandations chroniques (= à long terme) varient de 120 à 1 900 $\mu\text{g/L}$, alors que les recommandations aiguës (= à court terme) varient de 1 091 à 4 614 $\mu\text{g/L}$.

Tableau 1. Recommandations en vue de la qualité des eaux existantes dans d'autres instances

Recommandation ($\mu\text{g/L}$)	Recommandation à une dureté de 50 mg/L ($\mu\text{g/L}$)	Aiguë/ chronique	Méthode de calcul	Instance principale	Référence
11,02 (CaCO_3) + 540	1 091	Aiguë	Selon la CL_{50} , la dureté de l'eau et un facteur d'application de 0,25 (facteur de sécurité de 4:1)	Colombie-Britannique	Nagpal 2001
4,4 (CaCO_3) + 605	825	Chronique	Selon la CMEQ, la dureté de l'eau et un facteur d'application de 0,25 (facteur de sécurité de 4:1)	Colombie-Britannique	Nagpal 2001
$e^{0,8784 [\ln \text{dureté}] + 4,2889}$	2 265	Aiguë	Selon les valeurs de la qualité de l'eau de la partie 4 de la règle 57 de l'État du Michigan	Québec	MDDELCC 2017b
$e^{0,8784 [\ln \text{dureté}] + 3,5199}$	1 050	Chronique	Selon les valeurs de la qualité de l'eau de la partie 4 de la règle 57 de l'État du Michigan	Québec	MDDELCC 2017b
120	Non ajustée pour la dureté	Chronique	Moyenne géométrique des valeurs de la CE_{50} divisée par un facteur d'ajustement et un RAC – Valeur de niveau 2	États-Unis – USEPA Région 3	USEPA (2006)
1 680	Non ajustée pour la dureté	Aiguë	Valeur aiguë moyenne la plus basse d'un genre divisée par un facteur d'ajustement – Valeur de niveau 2	USEPA Région 4 – Sites de déchets dangereux	USEPA (2015)

Recommandation (µg/L)	Recommandation à une dureté de 50 mg/L (µg/L)	Aiguë/chronique	Méthode de calcul	Instance principale	Référence
93	Non ajustée pour la dureté	Chronique	Valeur aiguë divisée par un RAC – Valeur de niveau 2	USEPA Région 4 – Sites de déchets dangereux	USEPA (2015)
$e^{0,3331 [\ln \text{dureté}] + 6,467}$	2 369	Aiguë	Valeur aiguë finale (5 ^e centile des valeurs de CL ₅₀ aux fins de la dureté) divisée par 2	Colorado et Nouveau-Mexique	Stubblefield et Hockett 2000; New Mexico Environment Department 2011
$e^{0,3331 [\ln \text{dureté}] + 5,8743}$	1 309	Chronique	Valeur aiguë divisée par le RAC de la moyenne géométrique	Colorado et Nouveau-Mexique	Stubblefield et Hockett 2000; New Mexico Environment Department 2011
$e^{0,8784 [\ln \text{dureté}] + 5,0006}$	4 614	Aiguë	Évaluation de niveau 1 – Comprend la dureté de l'eau	Michigan	Michigan Department of Environmental Quality 2015
$e^{0,8784 [\ln \text{dureté}] + 3,5385}$	1 069	Chronique	Évaluation de niveau 1 – Comprend la dureté de l'eau	Michigan	Michigan Department of Environmental Quality 2015
123 ^a	Non ajustée pour la dureté	Chronique	Estimateur de la concentration sans effet prévue – HC ₅ de la DSE (CSE ₀ ou CE ₁₀) divisée par un facteur d'évaluation	Royaume-Uni	UKTAG (2012); Department of Environment and Rural Affairs, Welsh Government (2014)
1 900	Non ajustée pour la dureté	Chronique	Calculée à partir des données relatives à la toxicité aiguë en appliquant des facteurs de conversion aiguë à chronique pour protéger 95 % de l'espèce	Australie et Nouvelle-Zélande	Australian and New Zealand Environment and Conservation Council 2000

^aLe Mn biodisponible est défini comme « la fraction de la concentration de manganèse dissous susceptible d'entraîner des effets nocifs, comme cela a été déterminé au moyen du Metal Bioavailability Assessment Tool de l'UKTAG » (Department of Environment and Rural Affairs, Welsh Government, 2014).

3.0 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Le manganèse est omniprésent dans l'environnement en tant qu'élément du groupe VII (UKTAG, 2012). Il vient au deuxième rang des métaux lourds les plus abondants et au douzième rang des

éléments les plus communs dans la croûte terrestre (Webb, 2008). Le numéro du manganèse dans le Chemical Abstract Service (CAS) est 7439-96-5. Le manganèse peut se retrouver sous forme de 11 états d'oxydation; les plus fréquents étant +2 (p. ex., chlorure ou sulfate de manganèse), +4 (p. ex., dioxyde de manganèse) et +7 (permanganate de potassium), bien que l'état +7 soit instable dans l'environnement (Institut international du manganèse [IIMn] 2012). La plupart des sels de manganèse sont facilement solubles dans l'eau, sauf pour les phosphates et carbonates, qui ont une faible solubilité. Les oxydes de manganèse sont encore moins solubles que ceux-ci, étant pratiquement insolubles dans l'eau. Dans l'environnement aquatique, le manganèse existe principalement sous forme manganeeuse (Mn^{2+}) et sous forme manganique (Mn^{4+}) et la transition entre les deux se fait par des réactions d'oxydation ou de réduction (Heal, 2001). La forme de manganèse stable sur le plan thermodynamique est le manganique (Mn^{4+}), qui existe sous forme d'oxyde de manganèse insoluble (IIMn, 2012), alors que la forme qui nous intéresse le plus dans le présent document est la forme manganeeuse en solution (Mn^{2+}) en raison du comportement des espèces métalliques et du mode d'action toxique, ces sujets étant abordés aux sections 8.0 et 10.0, respectivement. Le chlorure de manganèse ($MnCl_2$) et le sulfate de manganèse ($MnSO_4$) sont les formes de manganèse utilisées pour le calcul de la recommandation et de la concentration référence. Les propriétés physiques et chimiques de ces composés de manganèse, ainsi que du manganèse élémentaire sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Propriétés physiques et chimiques du manganèse élémentaire, du chlorure de manganèse et du sulfate de manganèse

Nom	Formule	Numéro CAS	Poids moléculaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Solubilité	Référence
Manganèse	Mn	7439-96-5	54,93	1 246	2 061	Pratiquement insoluble dans l'eau; se dissout facilement dans des acides minéraux dilués.	PubChem 2015a
Chlorure de manganèse	$MnCl_2$	7773-01-5	125,84	650	1 190	72,3 g/100 mL eau (25 °C)	PubChem 2015b
Sulfate de manganèse	$MnSO_4$	7785-87-7	151,00	700	Se décompose > 850	52 g/100 mL d'eau (5 °C)	PubChem 2015c

4.0 SOURCES ET ÉMISSIONS DE MANGANÈSE ANTHROPIQUES ET NATURELLES

Le manganèse est un composant de plus de 100 minéraux et se trouve aussi dans le charbon et le pétrole brut (PISSC, 1981). On estime que le manganèse compose entre 0,085 et 0,95 % de la croûte terrestre, et l'altération environnementale naturelle des pierres et des minéraux libère du manganèse dans l'environnement. Les principaux minerais de manganèse comprennent la

manganite ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$), la hausmannite (Mn_3O_4), la pyrolusite (MnO_2) et la rhodocrosite ($MnCO_3$). Les minéraux de ferromanganèse, notamment la biotite $K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ et l'amphibole $(Mg,Fe)Si_8O_{22}(OH)_2$, comprennent aussi une teneur élevée en manganèse (Nagpal 2001).

Le manganèse atmosphérique provient des particules de roches crustales, des embruns, de la végétation, de l'activité volcanique et des feux de forêt (Organisation mondiale de la santé [OMS], 2004). Les principales sources de manganèse dissous comprennent : les environnements aérobie et anaérobie dans lesquels les oxydes de manganèse sont réduits, l'altération environnementale des minéraux contenant du manganèse, et le manganèse libéré du sol et des sédiments dans les environnements acides. Dans le sol, le manganèse provient principalement de l'altération environnementale des roches crustales, et, à un moindre degré, des dépôts atmosphériques, du lessivage des plantes, des excréments animales et des végétaux morts (OMS, 2004).

Les principales sources anthropiques de manganèse dans l'environnement comprennent les rejets d'eaux usées et d'égouts, les activités minières et de transformation du minerai, la combustion de combustibles fossiles et les émissions provenant de la production d'alliages, d'acier et de fer, des usines de pâtes et papiers et, dans une moindre mesure, de la combustion d'additifs de carburant (OMS, 2004). Les données sur le rejet, l'élimination et le recyclage du manganèse au Canada sont indiquées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Données sur le rejet, l'élimination et le recyclage du manganèse dans les installations des provinces et des territoires canadiens en 2015

Province ou territoire	Rejets sur place (tonnes)				Élimination (tonnes)		Recyclage hors site (tonnes)
	Air	Eau	Terre	Total	Sur place	Hors site	
Alberta	4,9	58	27	90	18 180	1 352	152
Colombie-Britannique	13	411	0	425	60 547	287	871
Manitoba	2,1	4,4	0	6,5	247	100	838
Nouveau-Brunswick	0,981	148	0	149	169	322	154
Terre-Neuve-et-Labrador	18	39	0	58	167 708	48	0,611
Territoires du Nord-Ouest	0,004	0,985	0	0,989	2 726	0	0
Nouvelle-Écosse	0,145	3,0	5,9	9,2	160	18	13
Nunavut	0	0	0	0,033	2 250	0	0
Ontario	26	126	95	252	54 086	3 363	14 800
Île-du-Prince-Édouard	0,285	0	0	0,285	0	16	0
Québec	20	364	159	543	48 514	1 653	911
Saskatchewan	1,0	0,575	0,031	4,3	772	351	43
Yukon*	-	-	-	-	-	-	-
Total	86	1 156	286	1 537	355 359	7 509	17 783

*L'information pour le Yukon n'était pas disponible.

Source : Inventaire national des rejets de polluants (2016).

5.0 PRODUCTION ET UTILISATIONS

Le manganèse occupe le quatrième rang des métaux les plus utilisés mondialement, derrière le fer, l'aluminium et le cuivre (Webb, 2008). Le manganèse et ses composés peuvent être produits à partir du manganèse métal ou de minerais naturels. Les réactions chimiques avec différents composés comme les acides chlorhydriques ou sulfuriques sont utilisées pour créer du chlorure de manganèse ou du sulfate de manganèse à partir de l'oxyde de manganèse. Le ferromanganèse est produit par la fonte de minerais de manganèse et est largement utilisé dans la production d'acier (Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR], 2012).

Il y a des dépôts connus au Canada dans les provinces maritimes et en Colombie-Britannique, et seulement quelques petits dépôts de marais dans les autres parties du pays (Hanson, 1932). De petites mines ont été exploitées par le passé pour des minerais de faible à moyenne teneur en manganèse. Cependant, l'extraction et la transformation de minerai ne sont actuellement pas viables sur le plan économique; par conséquent, le Canada importe maintenant tout le manganèse dont il a besoin (Webb, 2008). Les principaux fournisseurs de manganèse sont la Chine, l'Afrique du Sud, l'Australie, le Brésil et le Gabon, qui, ensemble, approvisionnent 80 % du marché (Webb, 2008). Le Canada importe également une quantité importante de silico-manganèse et d'oxyde de manganèse des États-Unis (Corathers, 2014).

Au Canada, le manganèse est surtout utilisé comme additif et alliage pour la production d'acier (Santé Canada, 1987). En tant qu'additif, le manganèse lie les excédents d'oxygène et de soufre et permet de les retirer facilement. En tant qu'alliage, le manganèse accroît la force de l'acier, et le rend moins friable et plus résistant aux chocs, à l'abrasion et à la corrosion (Webb, 2008).

La majorité de la production d'acier sert à créer des aciers à faible teneur en carbone qui ont différentes applications et dont la teneur en manganèse varie de 0,15 à 0,8 % ou moins (IIMn, 2015). Seulement environ 3 à 4 % des aciers produits sont des feuilles haute résistance contenant plus de 1 % de manganèse, souvent utilisées pour les pipelines de gaz ou de pétrole, le transport d'équipement ou la construction de navires (IIMn, 2015).

L'acier inoxydable est un alliage de métal à haute teneur en manganèse qui contient au moins 13 % de manganèse. Cet acier sert aux applications qui requièrent une force et une durabilité immenses, comme les concasseurs giratoires, les plaques de concasseurs à mâchoires, l'équipement de terrassement et les aiguillages ferroviaires (IIMn, 2015).

La production mondiale d'alliages de manganèse en 2011 totalisait 17,7 millions de tonnes, un nombre qui continue de croître en raison de la demande des aciéries. En 2011, la production mondiale totale de silico-manganèse était de 11,8 millions de tonnes; et celles de ferromanganèse affiné et de ferromanganèse à haute teneur en carbone étaient de 1,6 et de 4,4 millions de tonnes, respectivement (IIMn, 2015).

Les autres utilisations métallurgiques du manganèse comprennent les alliages avec l'aluminium, le cuivre, le zinc et une gamme d'applications particulières. Bien qu'il soit bien en dessous de la production d'acier, l'aluminium se trouve au deuxième rang des métaux les plus pertinents pour un alliage avec le manganèse. De petites quantités de manganèse sont utilisées dans la production

d'aluminium pour réduire la corrosion (IIMn, 2015). Les alliages d'aluminium et de manganèse sont souvent utilisés pour les cannettes de boissons, ainsi que pour les revêtements de toiture, les transports et les appareils de cuisine (IIMn, 2015). Le manganèse est un ajout polyvalent aux alliages de cuivre et est utilisé comme élément désoxydant en plus d'améliorer la solidité. Le manganèse peut aussi être une solution de rechange moins coûteuse que le nickel dans les alliages nickel-argent. La majorité des produits d'alliage de cuivre contiennent environ de 10 à 20 % de manganèse; toutefois, certains peuvent contenir 50 % ou plus pour des applications particulières. Les alliages de zinc comprennent habituellement une quantité minimale de manganèse, allant de 0,1 à 1,5 % (IIMn, 2015).

Le deuxième marché mondial en importance du manganèse est la production de piles sèches alcalines. Le dioxyde de manganèse, qui sert de dépolarisant, se trouve à l'état naturel, il est donc possible d'utiliser des sources naturelles ou synthétiques dans les piles normales. Environ 300 000 tonnes de dioxydes de manganèse synthétiques sont produites annuellement, par procédé chimique ou par électrolyse, et ce nombre devrait connaître une hausse importante au fil de temps (IIMn, 2015).

Le manganèse est présent dans les bobines électriques, les allumettes, comme agent d'assèchement dans les peintures, les vernis, les huiles et les désinfectants, et est aussi utilisé dans les engrais et la nourriture pour animaux (Nagpal, 2001). Le manganèse sert à la production de piles sèches, de verre, de feux d'artifice, de cuir et de produits textiles, et comme pigment dans les produits cosmétiques et les peintures (ATSDR, 2012). Les formes organiques du manganèse peuvent être utilisées comme fongicides (p. ex., le manèbe), additifs pour huile combustible, inhibiteurs de fumée et additifs antidétonants dans l'essence (p. ex., le méthylcyclopentadiényl manganèse tricarbonyl [MMT]) (ATSDR, 2012). Le manganèse est aussi utilisé dans des saveurs artificielles comme l'extrait de vanille et dans les préparations pour gâteaux (IIMn, 2015). La phosphatation du manganèse peut produire des films de surface qui sont scellés avec de la cire ou de l'huile pour protéger l'acier et améliorer la lubrification afin que les pièces mobiles soient efficaces. Le permanganate de potassium sert souvent au traitement de l'eau potable ou des eaux usées. Il possède des propriétés bactéricides et algicides et est un puissant oxydant. Le permanganate de potassium peut aussi servir à réduire les odeurs dans les usines de peinture ou de transformation du poisson (IIMn, 2015).

Les données sur la production mondiale de manganèse sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Production mondiale de manganèse pour 2012 et 2013 et réserves estimées

Pays	Production minière (kilotonnes)		Réserves (poids brut en tonnes métriques)
	2012	2013*	
Afrique du Sud	3 600	3 800	150 000
Australie	3 080	3 100	97 000
Brésil	1 330	1 400	54 000
Chine	2 900	3 100	44 000
Gabon	1 650	2 000	24 000
Inde	800	850	49 000
Kazakhstan	380	390	5 000
Malaisie	429	250	N/D**
Mexique	188	200	5 000
Myanmar	115	120	N/D**
Ukraine	416	350	140 000
Autre	920	950	faibles
Total	15 800	13 400	570 000

*Estimation. **N/D = non disponible.

Source : United States Geological Survey (2014).

6.0 MÉTHODES D'ANALYSE ET LIMITES DE DÉTECTION

Les activités d'échantillonnage et de mesure du manganèse dans l'eau se font généralement au moyen des concentrations totales ou dissoutes. La mesure de la concentration totale ne comprend pas la filtration; par conséquent, les fractions dissoutes et liées aux particules sont incluses. En revanche, la concentration dissoute est définie comme la concentration récupérée après le passage dans un filtre (généralement des membranes filtrantes de 0,45 µm).

Le manganèse dans l'eau douce est le plus souvent mesuré au moyen de la méthode de spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP), puisqu'elle fournit la limite de détection de la méthode la plus sensible et peut être utilisée simultanément avec d'autres métaux. L'échantillon d'eau doit être filtré au moyen d'un filtre de 0,45 µm pour les mesures dissoutes puis préservé à l'aide d'acide nitrique. L'échantillon en aérosol est ensuite passé dans une torche à plasma d'argon à couplage inductif, où sont produits des atomes de métal ionisés. Ensuite, l'échantillon est mis dans le spectromètre de masse, où le métal d'intérêt est quantifié.

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) peut servir à mesurer le manganèse dans l'eau par aspiration directe dans une flamme air-acétylène ayant une limite de détection de 10 µg/L. Quant aux concentrations faibles, elles peuvent être mesurées en procédant d'abord à une chélation avec l'ammonium pyrrolidine dithiocarbamate, puis à une extraction dans la méthyl isobutyl cétone, et ensuite à une aspiration dans une flamme air-acétylène (Santé Canada, 1987).

Tableau 5. Méthodes d'analyse et limites de détection pour la mesure du manganèse dans des échantillons environnementaux

Matrice d'échantillons	Méthode de préparation	Méthode d'analyse	Limite de détection de l'échantillon
Eau	Acidification avec HNO ₃ et HCl	Méthode de l'USEPA 200.7 (ICP OES/AES)	1,0 µg/L
		Méthode de l'USEPA 200.9 (SAA au moyen d'un four graphite à température stabilisée)	0,3 µg/L
	Acidification avec HNO ₃	SAA (technique du four)	0,2 µg/L
		SAA (flamme)	2 µg/L
		SAA (four)	0,01 µg/L
		SEA-ICP	1 µg/L
		Méthode 311 (SAA)	< 10 µg/L
		Méthode MN 3111B (SAA par aspiration directe)	10 µg/L
	Filtration et acidification du filtrat avec HNO ₃ et analyse	Méthode 3113A (SAA avec technique du four)	0,2 µg/L
	Digestion de l'échantillon avec HNO ₃ /HCl et analyse	Méthode MN 3120B (SEA-ICP)	2 µg/L
Digestion acide et analyse	Méthode 3125A (SM-ICP)	0,002 µg/L	
Solution à préconcentration de manganèse et 3,3',5,5'-tétraméthylbenzidine sur papier filtre; ajout d'oxydant KIO ₄ pour catalyser l'oxydation; mesure de l'abondance	Méthode d'analyse catalytique cinétique	0,005 µg/L	
Eaux, eaux usées, boues et sols	Pour des constituants dissous : filtration, acidification du filtrat et analyse; pour des échantillons contenant des solides : digestion avec HNO ₃ /HCl avant l'analyse	Méthode de l'USEPA 200.8 (SM-ICP)	0,01 – 0,04 µg/L (liquides)
			0,05 mg/kg (solides)
Eaux et matières résiduelles	Digestion acide	SAA	10 µg/L
Eaux, solides, sédiments	Pour des constituants dissous : filtration, acidification du filtrat et analyse; pour des échantillons contenant des solides : digestion avec HNO ₃ /HCl avant l'analyse	Méthode 6010C (SEA-ICP)	0,93 µg/L

*La récupération en pourcentage à des concentrations de manganèse > 80 µg/L; à des concentrations plus basses (10 à 20 µg/L), les récupérations en pourcentage étaient de > 120 %.

SAA = spectrométrie d'absorption atomique; SEA = spectroscopie d'émission atomique; USEPA = United States Environmental Protection Agency; ICP = plasma à couplage inductif; SO = spectrométrie optique; SM = spectrométrie de masse; MN = méthodes normalisées.

Source : Adapté d'USEPA (2004) et d'ATSDR (2012).

Le Tableau 5 présente différentes méthodes d'analyse du manganèse dans des échantillons environnementaux et leurs limites de détection (adapté d'USEPA 2004 et d'ATSDR, 2012).

7.0 CONCENTRATIONS ENVIRONNEMENTALES

Le manganèse est naturellement présent dans l'environnement et se trouve dans une gamme de concentrations selon l'emplacement. Certaines régions comprennent naturellement des concentrations élevées de manganèse dans les roches sous-jacentes qui peuvent être libérées et transportées vers d'autres milieux environnementaux. Les zones d'atmosphère non polluées ou d'eaux de surface vierges peuvent contenir de très faibles concentrations de manganèse pouvant se rapprocher des limites de détection de certaines méthodes d'analyse (ATSDR, 2012). Dans d'autres régions, l'activité anthropique peut causer des concentrations élevées de manganèse qui dépasseront les niveaux de fond naturels. Dans de telles situations, on peut recourir aux méthodes statistiques et aux comparaisons avec des environnements vierges pour distinguer les contributions anthropiques de manganèse.

Les sections qui suivent comprennent un résumé des concentrations de manganèse dans les eaux de surface, les sédiments et le biote aquatique au Canada.

7.1 Concentrations dans les eaux de surface

La concentration totale de manganèse peut différer entre les eaux douces et celles de mer, car les eaux douces ont habituellement une concentration plus élevée. Des données de surveillance non publiées des concentrations de manganèse dans les eaux de surface d'Environnement et Changement climatique Canada (ECCC) étaient disponibles pour différents plans d'eau ayant différentes influences anthropiques au Canada. Ces données, en plus des données tirées du Regional Aquatics Monitoring Program (RAMP) du gouvernement de l'Alberta pour la région de l'Athabasca en Alberta et d'autres programmes provinciaux, ont été résumées dans le Tableau 6 (total) et le Tableau 7 (dissous). Les échantillons inférieurs aux limites de détection ont été inclus dans le calcul des concentrations moyennes et médianes en tant que limite de détection de la méthode.

Tableau 6. Concentrations de manganèse total dans les eaux de surface au Canada

Emplacement	Années d'échantillonnage	Manganèse total						Nombre de résultats non décelés
		Nombre d'échantillons	Moyenne (µg/L)	Médiane (µg/L)	Min (µg/L)	Max (µg/L)	LDM (µg/L)	
Baie Georgienne	2004 à 2014	37	1,34	0,68	< 0,05	10,5	0,05	1
Lac Érié	2004 à 2014	145	4,61	2,08	< 0,05	44,6	0,05	15
Lac Huron	2004 à 2014	68	1,85	0,765	< 0,05	14,8	0,05	7
Lac Ontario	2005 à 2013	167	3,79	0,66	< 0,05	45,5	0,05	18
Lac Supérieur	2005 à 2013	104	1,20	0,45	< 0,05	16,4	0,05	15
Canaux interlacustres des Grands Lacs	2003 à 2014	1 462	17,3	6,03	0,13	1 190		
Territoires du Nord-Ouest	2003 à 2014	707	48,2	11,2	< 0,05	2 850	0,05	5
Terre-Neuve-et-Labrador	2003 à 2013	2 771	68,5	16,4	< 0,05	1 991	0,05	1
Nouveau-Brunswick	2011 à 2013	23	29,2	20	2,5	105		
Nouvelle-Écosse	2011 à 2013	295	47,7	29,9	< 2	382	2	17
Région de l'Athabasca ¹	2004 à 2015	1 459	106,3	53,2	1,19	12 200		
Saint-Laurent	2007 à 2014	576	23,9	19,5	2,4	134		
Manitoba	2003 à 2014	572	237	117	2,59	3 650		
Manitoba ²	2000 à 2016	11 770	27,73	25,5	< 0,2	10 700	0,3 et 0,2	407
Alberta	2003 à 2015	1 306	59,4	8,22	0,12	3 580		
Alberta ³	2004 à 2016	4 036	82,44	17,25	< 0,003	12 600	0,003	3
Québec ⁴	2008 à 2015	1 258	20,72	20	0,2	810	0,03	
Saskatchewan	2003 à 2014	842	230	117	0,13	3 470		

Source : ¹RAMP (2015); ²Développement durable Manitoba (2016); ³Alberta Environment and Parks (2017); ⁴MDDELCC (2017a). Toutes les autres entrées sont tirées des données de surveillance de la qualité de l'eau non publiées d'ECSC.

LDM = Limite de détection de la méthode

Tableau 7. Concentrations de manganèse dissous dans les eaux de surface au Canada

Emplacement	Années d'échantillonnage	Manganèse dissous						
		Nombre d'échantillons	Moyenne (µg/L)	Médiane (µg/L)	Min (µg/L)	Max (µg/L)	LDM (µg/L)	Nombre de résultats non décelés
Nouveau-Brunswick	2007 à 2008	31	31	8,1	0,4	74	2	2
Région de l'Athabasca ¹	2004 à 2015	1 459	48,1	8,98	< 0,004	10 800	0,004	1
Saint-Laurent	2000 à 2014	577	5,27	3,92	0,39	28,21		
Québec ²	2008 à 2015	1 113	6,45	6,9	0,31	400	0,004	
Manitoba	2003 à 2014	571	46,56	4,35	0,38	1 170		
Manitoba ³	2000 à 2016	793	1,06	0,2	0,4	6 220	5 et 0,2	470
Alberta	2003 à 2015	1 315	22,20	1,42	0,05	3 300	0,05	1
Alberta ⁴	2004 à 2016	3 370	23,06	1,58	< 0,003	2 380	0,003	16
Saskatchewan	2003 à 2014	841	145,52	35,4	0,05	3 090		

Source : ¹RAMP (2015); ²MDDELCC (2017a); ³Développement durable Manitoba (2016); ⁴Alberta Environment and Parks (2017). Toutes les autres entrées sont tirées des données de surveillance de la qualité de l'eau non publiées d'ECSC.

LDM = Limite de détection de la méthode

7.2 Concentrations dans les sédiments

Des données de surveillance des concentrations de manganèse dans les sédiments d'ECDC étaient disponibles pour différents plans d'eau ayant différentes influences anthropiques au Canada. Ces données ont été résumées dans le Tableau 8 par emplacement ou région, en plus des données du RAMP pour la région de l'Athabasca en Alberta. Les échantillons inférieurs aux limites de détection ont été inclus dans le calcul des concentrations moyennes et médianes en tant que limite de détection minimale.

Tableau 8. Concentrations de manganèse dans les sédiments des eaux de surface au Canada

Emplacement	Années d'échantillonnage	Nombre d'échantillons	Moyenne (µg/g)	Médiane (µg/g)	Min (µg/L)	Max (µg/g)
Territoires du Nord-Ouest ¹	2004	4	438	315	112	1 010
Région de l'Athabasca	2004 à 2014	227	267,6	229	5	1 670
Saint-Laurent ²	2003 à 2013	429	742	370	37	64 500
Rivière des Outaouais	2008	22	1 061	878	379	2 740
Secteur Atlantique ³	2011 à 2013	13	996	372	215	6 100
Lac Ontario et affluents	2011	13	785	757	199	1 790
Lac Érié	2012	1	545	N/D	N/D	N/D
Lac Huron	2011	5	9 394	9 380	1 660	15 200
Colombie-Britannique	2011 à 2013	6	441	383	241	822

¹ Comprend la rivière au Foin, la rivière Flat, la rivière Nahanni Sud et le ruisseau Prairie

² Comprend l'estuaire du Saint-Laurent, le fleuve Saint-Laurent, le lac Saint-Pierre, le lac Saint-François, le lac Saint-Louis et les écluses de la voie maritime du Saint-Laurent

³ Comprend des échantillons de la Nouvelle-Écosse, du Nouveau-Brunswick et de Terre-Neuve-et-Labrador

Source : RAMP (2015); données de surveillance sur la qualité de l'eau non publiées d'ECDC.

7.3 Concentrations dans les biotes

Les données de surveillance des concentrations de manganèse dans les tissus de poissons étaient accessibles auprès du programme national de suivi et de surveillance des contaminants dans le poisson d'ECDC. En tout, 37 espèces de poissons, y compris des poissons prédateurs de plus grande taille (p. ex., le touladi) et des poissons-fourrages de plus petite taille (p. ex., l'éperlan arc-en-ciel), ont été recueillies dans 35 plans d'eau dans les principaux bassins hydrographiques du Canada de 2004 à 2013. Pour tous les plans d'eau échantillonnés, les concentrations de manganèse dans les tissus de poissons homogénéisés à l'organisme entier variaient de 0,1 à 106 mg/kg, la moyenne étant de 2,1 mg/kg et la médiane de 0,44 mg/kg (Tableau 9). Veuillez noter que puisque le manganèse est un élément essentiel et est contrôlé de façon homéostatique, on le retrouvera toujours dans les organismes vivants à des concentrations raisonnablement constantes.

Tableau 9. Concentrations de manganèse dans les tissus de poissons homogénéisés à l'organisme entier des eaux de surface canadiennes

Emplacement	Années d'échantillonnage	Nombre d'échantillons	Moyenne (mg/kg)	Médiane (mg/kg)	Min (mg/kg)	Max (mg/kg)
Lac Érié	2006 à 2013	390	0,81	0,45	0,15	9,5
Lac Huron	2006 à 2013	290	0,57	0,31	0,14	3,8
Lac Ontario	2004 à 2013	737	1,3	0,30	0,10	41
Lac Supérieur	2006 à 2013	412	0,57	0,34	0,12	3,4
Tous les autres plans d'eau	2007 à 2013	1 408	3,5	0,87	0,11	106
Tous les plans d'eau (y compris les Grands Lacs)	2004 à 2013	3 237	2,1	0,44	0,1	106

Source : ECCC (2015).

8.0 ÉVOLUTION DANS L'ENVIRONNEMENT ET COMPORTEMENT

8.1 Spéciation du manganèse dans l'environnement aquatique

Dans l'environnement aquatique, le manganèse existe principalement sous forme manganeeuse (Mn^{2+}) et sous forme manganique (Mn^{4+}) et la transition entre les deux se fait par réactions d'oxydoréduction qui peuvent être abiotiques ou faire intervenir des processus microbiens (Heal, 2001). Beaucoup d'aspects du comportement chimique du manganèse sont semblables à ceux du fer (Brezonik et Arnold, 2011). Par exemple, le manganèse et le fer ont tous deux plusieurs états d'oxydation, et la stabilité des états réduits est plus grande à un pH réduit. En outre, les états réduits du manganèse et du fer sont généralement solubles dans l'eau, mais seulement stables dans des conditions anoxiques, alors que les états oxydés sont insolubles lorsque le pH est neutre (Brezonik et Arnold, 2011).

La chimie environnementale du manganèse est grandement influencée par le pH et le potentiel d'oxydoréduction. Selon des études des eaux dissoutes du bouclier précambrien du Canada, les formes manganeeuses dominent à un pH et à un potentiel d'oxydoréduction réduits, une proportion croissante d'oxyhydroxydes de manganèse colloïdal ayant un pH supérieur à 5,5 dans les eaux non dystrophiques (LaZerte et Burling, 1990). Dans des eaux anoxiques, du Mn^{2+} est produit par la réduction du Mn^{4+} insoluble, est déplacé des sédiments et se diffuse jusque dans la colonne d'eau. Sa solubilité est influencée par la précipitation des espèces de manganèse insolubles (Hedgecote et coll., 1998). Dans la majorité des eaux oxygénées, la forme de manganèse stable sur le plan thermodynamique est le Mn^{4+} , qui est présent sous forme d'oxyde de manganèse. Toutefois, en raison de la cinétique et de la complexion, le manganèse en conditions oxiques peut être présent sous forme de Mn^{2+} , sous forme de complexes inorganiques solubles ou sous forme de carbonates et d'oxydes insolubles (Hedgecote et coll., 1998; UKTAG, 2012; OMS, 2004). Il y a peu de preuves d'associations manganèse-matière organique dans les eaux naturelles, le manganèse se liant seulement faiblement au COD (L'Her Roux et coll., 1998). Ainsi, la complexion organique ne joue pas un rôle majeur dans le contrôle de la spéciation du manganèse dans les eaux naturelles (OMS, 2004).

Les propriétés et la biodisponibilité du manganèse dépendent de la spéciation, qui est contrôlée par le pH et le pE (activité de l'électron) (UKTAG, 2012). Le manganèse séparé de la solution par précipitation produit des oxydes insolubles ou des carbonates qui pourraient être moins assimilables. De plus, le manganèse peut se lier de façon réversible aux anions inorganiques ou aux composés organiques. Les espèces de manganèse aqueuses et solides peuvent être représentées dans un diagramme pE-pH (Figure 1) (Freitas et coll., 2013). L'axe Eh (V) représente la pression partielle à l'équilibre d'O₂ et de H₂ dans le système (ou le pouvoir oxydant ou réducteur de l'environnement) et l'axe des x représente le pH. Les deux lignes pointillées délimitent la zone de stabilité de l'eau face à la réduction ou à l'oxydation.

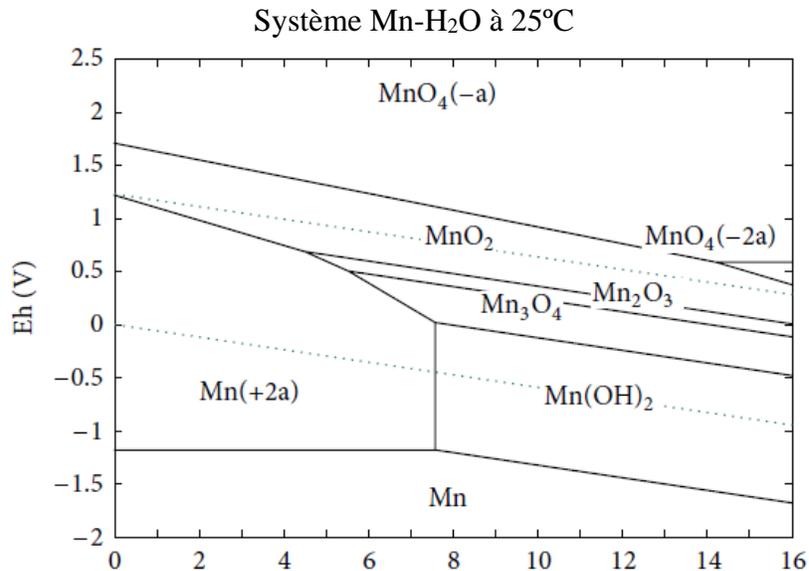


Figure 1. Diagramme Eh-pH des formes de manganèse prédominantes

Source : Freitas et coll. (2013).

8.2 Partition et transport dans l'environnement

Dans le sol, le manganèse peut migrer jusqu'à l'air ou à l'eau en tant que matière particulaire. Par ailleurs, les composés de manganèse solubles peuvent lixivier du sol, la solubilité étant déterminée par le pH et le potentiel d'oxydoréduction (OMS, 2004). En général, l'adsorption augmente lorsque le pH augmente, et la mobilité est accrue en cas de conditions réductrices. En raison du caractère ionique des composés de manganèse, il n'y a pas de volatilisation à partir de la surface du sol (OMS, 2004).

Dans l'air, le manganèse élémentaire et les composés inorganiques de manganèse ont des tensions de vapeur négligeables, mais peuvent exister sous forme de particules en suspension provenant des émissions industrielles ou de l'érosion du sol (USEPA, 1984). Le devenir et le transport des matières particulaires de manganèse peuvent être déterminés en fonction de la granulométrie et de la densité, ainsi que par la vitesse et la direction du vent (OMS, 2004). Les particules qui contiennent du manganèse peuvent être retirées de l'air par le dépôt par gravité ou des précipitations, la première cause étant la plus importante (USEPA, 1984).

Dans l'eau, l'ion Mn^{2+} est plus soluble que le Mn^{4+} . L'hydrosolubilité du manganèse peut croître en présence de chlorures, de nitrates et de sulfates, augmentant ainsi la mobilité aqueuse (OMS, 2004). Dans les rivières, le manganèse est souvent transporté alors qu'il est adsorbé sur des sédiments en suspension (OMS, 2004). Dans les milieux aérobies, le Mn^{2+} subit une série complexe de réactions d'oxydation, de précipitation ou d'adsorption, ce qui fait qu'il cesse d'être biodisponible sous forme de dioxyde de manganèse insoluble (OMS, 2004). La cinétique de l'oxydation du Mn^{2+} est lente dans l'eau, les pH étant inférieurs à 8,5 (Zaw et Chiswell, 1999), et le délai requis pour l'oxydation et la précipitation du manganèse peut se compter en jours dans les eaux naturelles et en années dans les eaux synthétiques (Stokes et coll., 1988). Dans des eaux où le pH se situe entre 4 et 7, le Mn^{2+} prédomine, mais peut être oxydé dans des conditions alcalines à un pH supérieur à 8 (ATSDR, 2012).

Dans les sédiments, le cycle du manganèse est influencé par la teneur en oxygène des eaux sus-jacentes, la pénétration de l'oxygène dans les sédiments et l'approvisionnement en carbone organique benthique (OMS, 2004). Dans des conditions oxiques, le Mn^{2+} s'oxyde en MnO_2 insoluble, et la sédimentation du MnO_2 entraîne un déplacement du manganèse de la tranche d'eau aux sédiments de fond (Graham et coll., 2012). Dans les eaux oxygénées peu profondes, les conditions oxiques peuvent pénétrer dans la couche de sédiments et permettre la création d'un puits de MnO_2 . Alors que la profondeur des sédiments augmente à des conditions réductrices adéquates, la dissolution réductrice du MnO_2 entraîne la libération du Mn^{2+} dans l'eau de porosité des sédiments. Une diffusion ascendante entraîne la réoxydation et la précipitation : un processus diagénétique (Graham et coll., 2012).

9.0 ESSENTIALITÉ ET BIOACCUMULATION

9.1 Essentialité du manganèse; effets liés à l'insuffisance

Le manganèse est un élément essentiel pour le fonctionnement biologique. Il est un élément constitutif de plusieurs enzymes et fonctionne comme un activateur de systèmes enzymatiques chez les animaux (Martin, 1974 tel que cité dans Steenkamp et coll., 1994). Les besoins nutritionnels en manganèse varient grandement entre les espèces; toutefois, des effets nocifs peuvent être observés à des concentrations supérieures à ces besoins (OMS, 2004).

Une insuffisance en manganèse peut entraîner une inhibition de la croissance, des déformations squelettiques, une mauvaise formation de la coquille de l'œuf ou une mauvaise tolérance au glucose (Knox et coll., 1981). On a constaté chez la plante aquatique *Lemna major* une coloration plus claire et des frondes de plus petite taille lorsqu'elle pousse dans un milieu ayant une insuffisance en manganèse. Elle a aussi développé la chlorose, ne s'est pas reproduite et a présenté de la nécrose et une mortalité après utilisation du métal résiduel. Des plantes chlorotiques ont aussi été cultivées dans une solution ayant une insuffisance en manganèse, mais ont pu être restaurées à leur état sain vert foncé lorsque des traces de sulfate de manganèse ont été ajoutées (McHargue et Calfee, 1932). Les déficiences en manganèse chez les poissons ont souvent mené à une croissance déformée, à un taux de mortalité accru, à des anomalies squelettiques, à des cataractes et à un faible taux de Mn-superoxyde dismutase. Une réduction de la croissance a été observée chez plusieurs espèces de poissons, notamment la truite arc-en-ciel, le poisson-chat jaune, la carpe commune, la

carpe herbivore et la gibèle (Tan et coll., 2012). On a constaté des déformations osseuses chez la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) dans un milieu déficient en manganèse, mais pas dans le milieu de contrôle (Knox et coll., 1981).

9.2 Bioaccumulation de manganèse dans les organismes aquatiques

Comme le manganèse est un élément essentiel, on le retrouvera toujours dans les organismes vivants à des concentrations raisonnablement constantes. Les facteurs de bioconcentration (FBC) et les facteurs de bioaccumulation (FBA) sont souvent utilisés dans le cadre d'évaluations chimiques pour indiquer à quel point les substances sont bioaccumulatives. Toutefois, ces modèles pourraient ne pas être aussi utiles au moment d'évaluer les métaux, particulièrement les métaux essentiels, en raison d'hypothèses sous-jacentes relatives aux modèles, de l'accumulation des niveaux de fond, du contrôle homéostatique des concentrations de métal, et de la détoxification et du stockage internes (McGeer et coll., 2003). Selon les recherches, les FBC et les FBA pour les métaux tendent à être inversement liés à la concentration d'exposition; autrement dit, lorsque les concentrations dans les eaux environnantes sont faibles, le FBC est élevé, et lorsque la concentration dans l'eau est élevée, le FBC est faible (McGeer et coll., 2003). Cette situation contredit les données toxicologiques indiquant un danger plus élevé à des concentrations plus élevées. Comme les modèles de FBC et de FBA ne peuvent faire la distinction entre l'accumulation nutritionnelle et l'accumulation causant des effets néfastes, ils devraient être utilisés avec prudence pour l'évaluation des dangers bioaccumulatifs (McGeer et coll., 2003).

À titre de référence, les FBC en laboratoire pour le manganèse peuvent varier de 2 000 à 20 000 pour les plantes marines et d'eaux douces, de 2 500 à 6 300 pour le phytoplancton, de 800 à 5 500 pour les macroalgues marines, de 800 à 830 pour les moules intertidales et de 35 à 930 pour les poissons (UKTAG, 2012). On a constaté que les concentrations les plus élevées de bioaccumulation du manganèse dans le crabe d'eaux douces se trouvaient dans la carapace, suivi des glandes du tube digestif, des branchies et des gonades, et que les concentrations les plus basses étaient dans les tissus musculaires (Steenkamp et coll., 1994). Nussey et coll. (2000) ont constaté que les concentrations de manganèse étaient les plus élevées dans les branchies, suivi du foie, des muscles et de la peau, pour un poisson cyprinidé recueilli sur place, ce qui permet de croire que les branchies sont la principale voie d'absorption, plutôt que le tube digestif par les aliments.

Le taux d'absorption du manganèse par le biote aquatique est influencé par la température, le pH et la salinité. L'absorption augmente considérablement en fonction de la température, mais diminue avec le pH et la salinité (OMS, 2004). L'oxygène dissous ne semble pas avoir d'effet important sur le taux d'absorption.

10.0 TOXICITÉ DU MANGANÈSE POUR LES ORGANISMES AQUATIQUES

10.1 Biodisponibilité et modèle du ligand biotique

Le modèle du ligand biotique (MLB) n'a pas été utilisé pour le calcul de la RCQEa relative au manganèse, puisqu'il n'a pas été élaboré ni validé en fonction des données de surveillance, des eaux de surface ou du cadre d'évaluation du Canada, sans compter la complexité relative du modèle.

Le MLB crée une relation entre l'accumulation d'un métal à un endroit particulier (le ligand biotique) d'un organisme aquatique et la toxicité. Pour les poissons, le ligand biotique de la toxicité aiguë serait les protéines du canal sodique ou calcique à la surface des branchies, qui régularisent l'équilibre ionique sanguin (Di Toro et coll., 2001). Le MLB se fonde sur la supposition que les autres éléments constitutifs présents dans les eaux environnantes influencent le degré de liaison métallique au ligand biotique (Paquin et coll., 2002). Par exemple, le COD forme des complexes avec les métaux, réduisant ainsi l'activité de l'ion libre, et les ions comme le calcium et le sodium se retrouvent en concurrence avec les métaux pour les sites de liaison sur le ligand biotique. Si une accumulation métallique suffisante a lieu au ligand biotique, il y aura toxicité, et cette toxicité peut être prévue au moyen du modèle (Paquin et coll., 2002).

Une prémisse centrale du MLB est que la chimie de l'eau du système est à l'équilibre; par conséquent, les constantes thermodynamiques et de liaison conditionnelle peuvent servir au calcul des concentrations de métal dans le système, y compris le métal lié au ligand biotique (Paquin et coll., 2002). Le modèle conceptuel compte trois composants : i) la chimie de la solution dans l'eau en vrac, permettant l'estimation de l'ion de métal libre d'intérêt; ii) la liaison du métal au ligand biotique; et iii) la relation entre la liaison du métal au ligand biotique et la réponse toxique (Paquin et coll., 2002).

Des MLB relatifs au manganèse chronique existent pour les trois principaux niveaux trophiques dans un milieu d'eaux douces, représenté par le tête-de-boule (*Pimephales promelas*), la puce d'eau (*Ceriodaphnia dubia*) et une algue (*Pseudokirchneriella subcapitata*) (Peters et coll., 2011). Des essais de toxicité ont été réalisés pour différentes conditions de chimie de l'eau, notamment le pH, le COD et les concentrations ioniques, pour évaluer les effets de la physico-chimie de l'eau sur l'écotoxicité du manganèse sous forme d'ion Mn^{2+} (mesuré en tant que concentrations de manganèse dissous). Pour les poissons et les invertébrés, la toxicité du manganèse est principalement touchée par les concentrations de calcium aqueux, la haute teneur en calcium ayant un effet protecteur contre la toxicité du manganèse. Les poissons et les invertébrés sont relativement sensibles au manganèse lorsque les concentrations de calcium sont basses (Peters et coll., 2011). Pour les plantes et les algues, la toxicité du manganèse est seulement influencée par les protons (pH), les plantes et les algues étant particulièrement sensibles au manganèse lorsque le pH est élevé. Le COD a un effet relativement limité sur la toxicité du manganèse (Peters et coll., 2011). Le MLB a été validé au moyen des données relatives aux eaux naturelles en Europe portant sur une vaste gamme de variables de la chimie de l'eau, et dans la plupart des cas, les prévisions du MLB se situaient aux alentours d'un facteur de deux (Peters et coll., 2011).

L'utilisation du MLB du manganèse pour faire des prévisions de la toxicité propres à un site est un processus relativement complexe et doit être effectuée par une personne ayant de l'expérience ou de l'expertise dans la modélisation de la spéciation chimique (IIMn, 2014). Essentiellement, le processus comprend les étapes suivantes :

- i) calculer la spéciation de la solution en fonction de la chimie de l'eau;
- ii) calculer l'activité du manganèse libre au seuil de toxicité;
- iii) calculer la concentration de manganèse dissous au seuil de toxicité à partir de l'activité du manganèse libre (IIMn, 2014).

En raison de la complexité relative du modèle et du processus décrit ci-dessus, des exigences intensives relatives à saisie de données et de la nécessité d'avoir des progiciels spécialisés, les conseillers de l'IIMn ont élaboré une approche simplifiée appelée Manganese BLM Screening Tool (outil de détection) (IIMn, 2014). L'outil de détection est une version simplifiée du MLB complet, qui nécessite seulement trois paramètres de saisie (Ca^{2+} , pH et COD) et qui offre une interface conviviale. Bien qu'il soit moins exact que le MLB complet, l'outil de détection pêche par excès de prudence (IIMn, 2014). L'outil de détection peut être utilisé comme un premier niveau des évaluations progressives du risque, puisqu'il est simple mais prudent. L'outil de détection se trouve sur le site Web de la Water Framework Directive – UKTAG (UKTAG, 2014).

L'outil de détection décrit ci-dessus n'a pas été utilisé pour le calcul de la RCQEA relative au manganèse, puisqu'il a été élaboré et validé en fonction des données de surveillance de l'Union européenne (UE), notamment les liens entre les ions établis pour les eaux de surface de l'UE, et a été élaboré pour un cadre d'évaluation des risques de l'UE. L'applicabilité de l'outil de détection aux eaux canadiennes et dans le contexte de l'élaboration et de la mise en œuvre d'une recommandation canadienne n'a pas encore été déterminée. Le MLB complet décrit ci-dessus n'a pas été utilisé pour le calcul de la RCQEA concernant le manganèse en raison de la complexité relative du modèle et des raisons décrites précédemment. On a plutôt utilisé des méthodes de régression linéaire pour explorer les variables de la chimie de l'eau pertinentes qui influent sur la toxicité du manganèse (section 10.0) et les incorporer dans la RCQEA relative au manganèse lorsque cela est possible et approprié.

10.2 Mode d'action

L'ion libre manganeux (Mn^{2+}) est principalement absorbé par les branchies; toutefois, l'absorption de manganèse peut aussi se faire par les cellules du nerf olfactif (Rouleau et coll., 1995). Le métal se déplace alors rapidement dans le sang jusqu'aux autres parties du corps et peut traverser les membranes biologiques et pénétrer dans les reins, le cerveau et le foie. L'information sur le mode d'action toxique du manganèse chez les organismes aquatiques est limitée et a fait l'objet d'un examen plus vaste chez les mammifères. Cependant, certaines preuves donnent à penser que le manganèse favorise la formation d'espèces réactives de l'oxygène causant un stress oxydatif, des dommages aux tissus, de l'inflammation et de la neurodégénération chez les poissons (Valavanidis et coll., 2006, Vieira et coll., 2012). Le renforcement d'espèces réactives de l'oxygène perturbe le système de défense antioxydant composé d'antioxydants enzymatiques et non enzymatiques. Par exemple, on a observé une diminution des activités pour la catalase, une enzyme antioxydante, dans le cerveau du *Colossoma macropomum* (Gabriel et coll., 2013) et du *Rhamdia quelen* (Dolci

et coll., 2013), ainsi que pour la superoxyde dismutase dans le cerveau du *C. macropomum* (Gabriel et coll., 2013) et du *Carassius auratus* (Vieira et coll., 2012). En outre, la peroxydation des lipides, un biomarqueur de dommages oxydatifs aux cellules, a augmenté chez ces espèces de poissons. L'activité antioxydante et la peroxydation des lipides varient dans le corps des poissons; ainsi, on pense que les effets oxydatifs induits par le Mn sont propres à certains organes et tissus (Vieira et coll., 2012).

Chez certaines espèces d'algues, le manganèse peut provoquer une carence en fer, pouvant entraîner une inhibition de la synthèse chlorophyllienne. Inversement, on soupçonne aussi que le manganèse améliore la toxicité d'autres métaux chez les microalgues (OMS, 2004).

10.3 Facteurs influant sur la toxicité

Les données relatives à une étude de la chimie de l'eau jouent un rôle important dans l'application de certaines RCQEA puisque la toxicité de nombreux métaux est modifiée par différents facteurs (p. ex., la dureté de l'eau, l'alcalinité, le pH et le COD) (CCME, 2007). Comme ces variables de la qualité de l'eau sont importantes dans l'application des RCQEA, l'élaboration des recommandations devrait tenir compte des caractéristiques de la chimie de l'eau s'il peut être montré qu'elles influencent la toxicité. Aux fins de la RCQEA relative au manganèse et du calcul des concentrations références, toute la documentation pertinente a été examinée pour rechercher des tendances dans les effets d'un facteur influant sur la toxicité donné sur une gamme d'espèces. Il y avait suffisamment de données pour évaluer l'influence indépendante de trois variables sur la toxicité du manganèse : la dureté, le pH et le COD, en procédant à une variation de la variable d'intérêt alors que les autres variables étaient maintenues constantes.

10.3.1 Dureté

La dureté s'est révélée être un facteur modificateur important de la toxicité pour le manganèse chez plusieurs espèces de poissons et d'invertébrés (Davies et coll., 1998; Parametrix, 2010b, 2010d; Peters et coll., 2011; Reimer, 1999; Stubblefield et coll., 1997). Peters et coll. (2011) ont constaté que les cations de Ca^{2+} ont réduit la toxicité du manganèse chez les poissons et les invertébrés, alors que les cations de Mg^{2+} ont aussi réduit la toxicité du manganèse chez les invertébrés (bien que dans une portée moindre que les cations de Ca^{2+}). En général, lorsque la dureté de l'eau augmente, la toxicité du manganèse chez les poissons et les invertébrés diminue (Davies, et coll. 1998; Lasier et coll., 2000; Parametrix 2010b, 2010d; Reimer, 1999; Stubblefield et coll., 1997). La dureté de l'eau est susceptible d'influencer la toxicité du manganèse en créant une concurrence entre les cations de Ca^{2+} et Mg^{2+} et le manganèse pour la liaison au ligand biotique (Lasier et coll., 2000).

Les méthodes utilisées pour élaborer des liens entre la dureté et la toxicité étaient fondées sur celles décrites par Stephan et coll. (1985) et celles utilisées dans la RCQEA relative au cadmium (CCME, 2014). Les liens entre la toxicité à court terme du manganèse total et la dureté de l'eau sont indiqués à la Figure 2 où, dans une étude individuelle, la dureté a varié de 100 mg/L et la dureté la plus élevée était au moins trois fois supérieure à la valeur la plus basse, les autres variables étant

maintenues relativement constantes. Les espèces *Oncorhynchus kisutch* (Reimer, 1999), *O. mykiss* (Davies et coll., 1998; Reimer 1999), *Salvelinus fontinalis* (Davies et coll., 1998), *C. dubia* (Lasier et coll., 2000), *Chironomus tentans* (Reimer, 1999) et *Hyalella azteca* (Lasier et coll., 2000) ont toutes montré une diminution de la toxicité (ou des concentrations avec effet accrues) lorsque la dureté de l'eau augmentait.

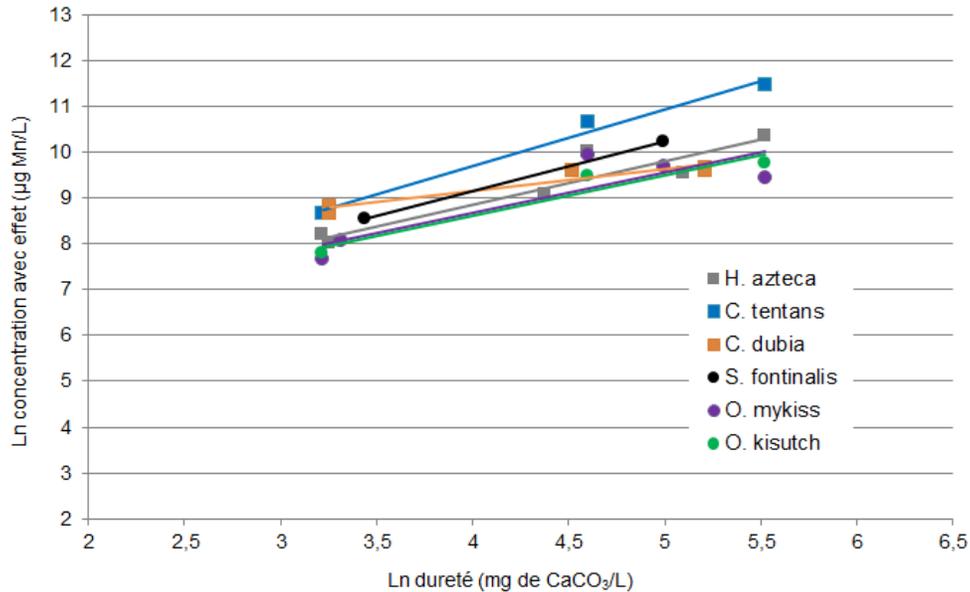


Figure 2. Comparaison entre la dureté (mg/L) et la toxicité à court terme du manganèse (µg Mn/L) pour plusieurs espèces de poissons (cercles) et d'invertébrés (carrés)

Tous sont des indicateurs de CL₅₀ pour les concentrations de Mn total.

Source : Données tirées de Davies et coll. (1998); Lasier et coll. (2000); Reimer (1999).

Les relations entre la toxicité à long terme du manganèse et la dureté de l'eau sont présentées à la Figure 3 où, dans une étude individuelle, la dureté a varié de 100 mg/L et la dureté la plus élevée était au moins trois fois supérieure à la valeur la plus basse, les autres variables étant maintenues relativement constantes. Les espèces *C. dubia* (Parametrix 2010a, 2010b), *P. promelas* (Parametrix 2010c, 2010d), *O. mykiss* (Davies et coll., 1998), *Salmo trutta* (Stubblefield et coll., 1997) et *S. fontinalis* (Davies et coll., 1998) ont toutes montré une diminution de la toxicité (ou des concentrations avec effet accrues) lorsque la dureté de l'eau augmentait pour les concentrations de manganèse total et dissous.

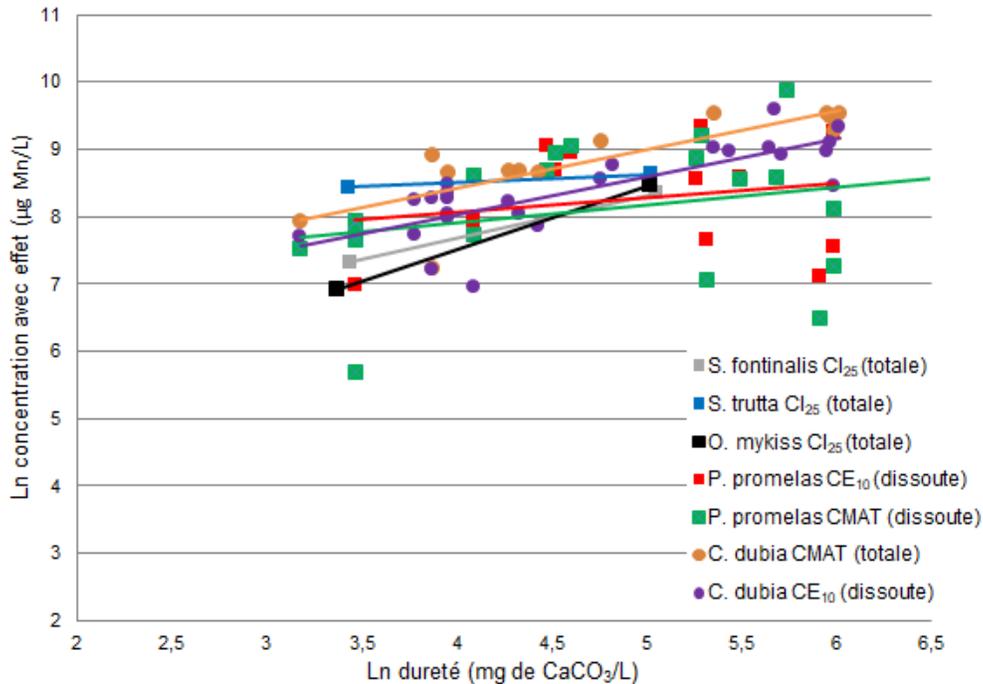


Figure 3. Comparaison entre la dureté (mg/L) et la toxicité à long terme du manganèse ($\mu\text{g Mn/L}$) pour plusieurs espèces de poissons (carrés) et d'invertébrés (cercles)

CMAT = Concentration maximale acceptable de toxiques

Source : Données tirées de Davies et coll. (1998); Parametrix (2010a-d); Stubblefield et coll. (1997).

Un effet modificateur causé par la dureté sur la toxicité chez les plantes aquatiques ou les algues, n'a pas été prévu et n'a pas été constaté (Peters et coll., 2011). Aucune donnée sur la toxicité à court terme n'était disponible pour montrer cette absence de relation; toutefois, des données chroniques étaient accessibles pour les algues *P. subcapitata* (Parametrix 2009g, 2010e, 2010f) (Figure 4). La comparaison entre les données chroniques relatives aux algues pour la dureté de l'eau et la toxicité du manganèse n'a fait ressortir aucune tendance.

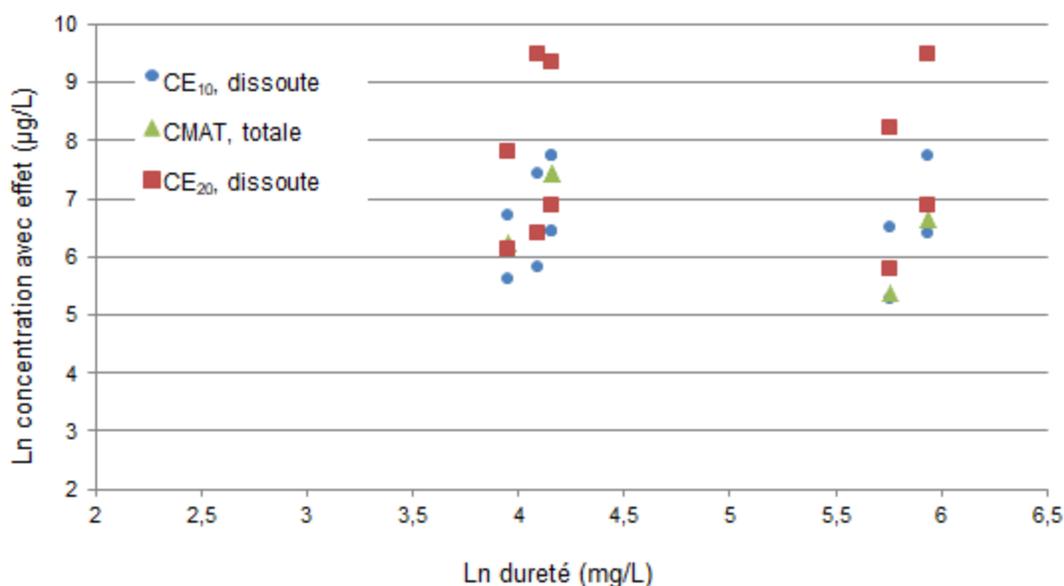


Figure 4. Comparaison entre la dureté (mg/L) et la toxicité à long terme du manganèse (µg Mn/L) chez la *P. subcapitata* (algue)

Source : Données tirées de Parametrix (2009g, 2010e, 2010f).

10.3.2 pH

Pour le manganèse, le pH s'est révélé un facteur modificateur important de la toxicité chez les algues, une baisse de pH réduisant la toxicité du manganèse en raison de la concurrence des ions de H⁺ (Peters et coll., 2011). La relation entre la toxicité chronique du manganèse et le pH chez les algues vertes (*P. subcapitata*) est indiquée à la Figure 5. À mesure que le pH augmente, la toxicité du manganèse augmente chez la *P. subcapitata* (tel que cela est manifesté par une diminution des concentrations avec effet), influant sur l'assimilation et la croissance des concentrations totales et dissoutes (Parametrix 2009g, 2010e, 2010f). Des données acceptables étaient aussi accessibles pour évaluer la relation entre le pH et la toxicité du manganèse dissous chez les poissons (*P. promelas*) et les invertébrés (*C. dubia*). Comme on peut le voir à la Figure 6, il n'y a pas de tendance nette, ce qui indique que la toxicité du manganèse chez les poissons et les invertébrés n'est pas touchée par le pH. Cette constatation est appuyée par les conclusions figurant dans la documentation antérieure (Peters et coll. 2011). Pour chaque indicateur et effet, le pH s'échelonnait sur au moins 1,5 unité.

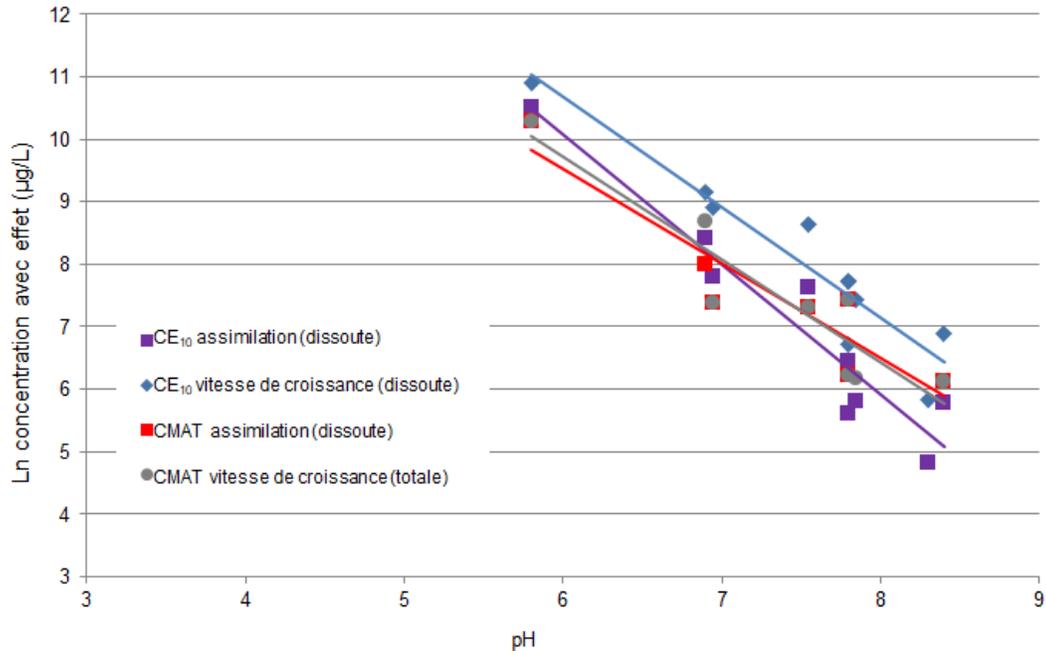


Figure 5. Comparaison entre le pH et la toxicité du manganèse ($\mu\text{g Mn/L}$) pour *P. subcapitata*

Source : Données tirées de Parametrix (2009g, 2010e, 2010f).

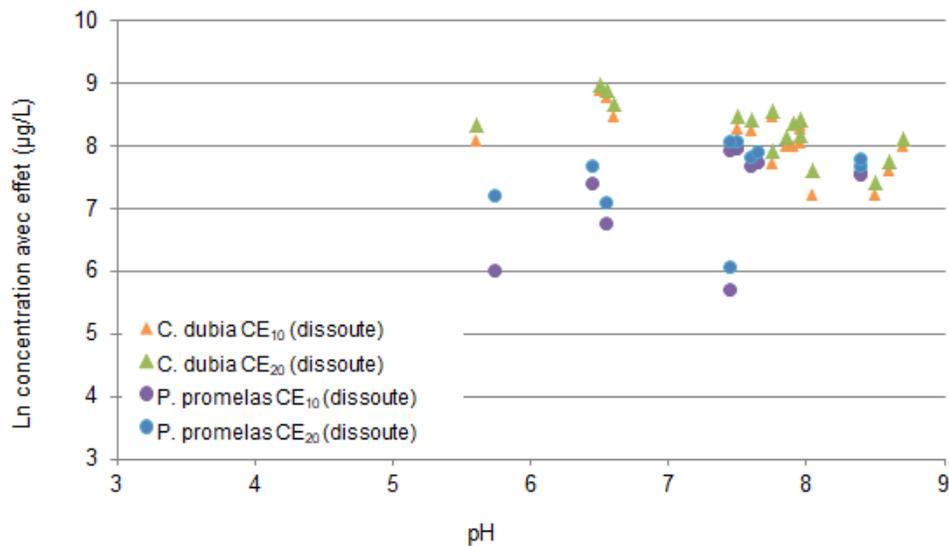
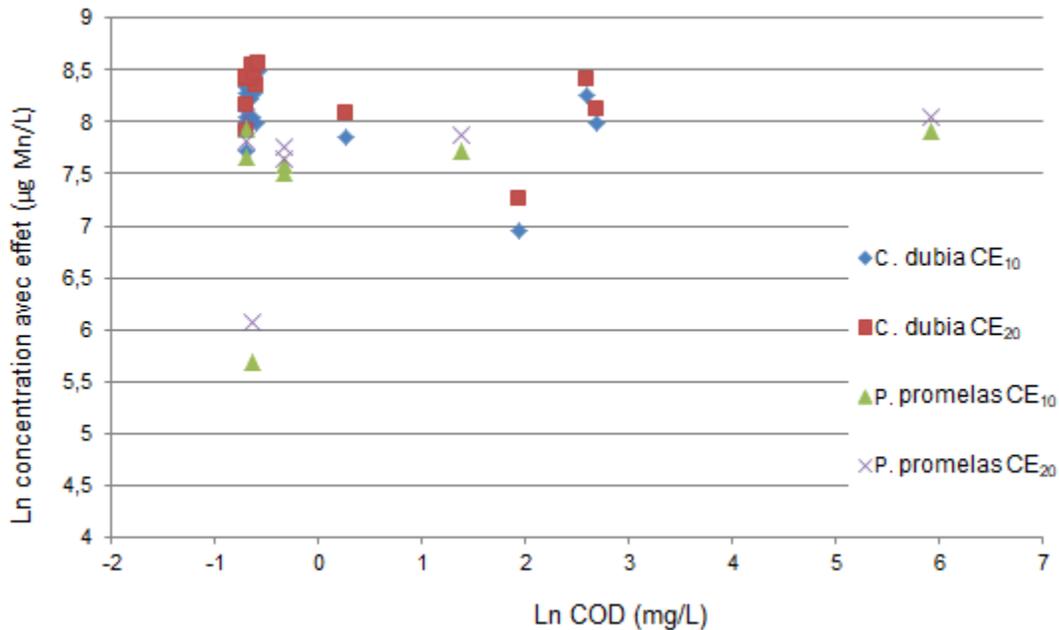


Figure 6. Comparaison entre le pH et la toxicité du manganèse dissous ($\mu\text{g Mn/L}$) pour *C. dubia* (CE₁₀/CE₂₀ trouble de reproduction) et le poisson *P. promelas* (CE₁₀/CE₂₀ biomasse sèche)

Source : Données tirées de Parametrix (2010a-d).

10.3.3 Carbone organique dissous

Le COD s'est avéré avoir peu d'effet sur la toxicité du manganèse chez les organismes aquatiques (Peters et coll., 2011). Des données étaient accessibles pour représenter graphiquement le COD comparativement aux concentrations avec effet du manganèse dissous chez les invertébrés (*C. dubia*) et les poissons (*P. promelas*) (Figure 7) (Parametrix, 2010a-d). Aucune tendance n'est ressortie relativement à la toxicité à long terme en fonction de modifications du COD. Cette constatation est conforme à la chimie connue du manganèse en solution, le manganèse présentant une faible affinité pour la matière organique.



10.4.1 Régression linéaire multiple

L'analyse de la régression linéaire multiple (RLM) a d'abord été explorée ici en tant qu'approche pour tenir compte des effets simultanés de plusieurs variables de la chimie de l'eau sur la toxicité du manganèse. Les données relatives à la toxicité à long terme étaient accessibles pour une vaste gamme de dureté, de pH et de COD pour trois espèces, notamment *C. dubia*, *P. promelas* et *P. subcapitata*. Il n'y avait pas suffisamment de données à court terme accessibles pour réaliser une RLM.

Une régression linéaire multiple ascendante pour les données relatives à la toxicité à long terme du manganèse a été réalisée au moyen du logiciel statistique SigmaPlot (Version 13). L'analyse a permis de déterminer si une grande partie de la variabilité de la toxicité pouvait être expliquée par la dureté, le pH ou le COD. Des analyses de RLM ont été réalisées sur une espèce à la fois, ainsi les valeurs de toxicité pour une espèce particulière étaient les variables dépendantes et les valeurs de la chimie de l'eau étaient les variables indépendantes. L'analyse de RLM était réalisée pour une espèce particulière si les données relatives à la toxicité étaient accessibles à partir d'essais dans le cadre desquels la plage de la dureté dépassait 100 mg/L (la dureté la plus élevée étant trois fois supérieure à la plus basse), la plage du COD dépassait 5 mg/L (le COD le plus élevé étant trois fois supérieure au plus bas) et la plage du pH s'étendait sur au moins 1,5 unité. Les données acceptables de toxicité pourraient inclure des données combinées de plusieurs études pour la même espèce.

Selon les résultats de la RLM (non indiqués), cette approche ne s'est pas avérée favorable à l'élaboration d'une recommandation à long terme pour la qualité des eaux relative au manganèse. Les modèles de RLM élaborés pour les différentes espèces avaient au moins une des lacunes suivantes : i) ont omis de confirmer les hypothèses statistiques de normalité; ii) ont omis de confirmer les hypothèses statistiques de variance constante; iii) ont omis d'expliquer une grande partie de la variance de la toxicité; iv) avaient une faible capacité de prévision (n'ont pas bien prévu la toxicité); v) une seule variable est ressortie comme étant significative (dans un tel cas, une autre approche, comme le modèle groupé, est préférable); vi) ont donné lieu à des valeurs de recommandation extrêmement surprotectrices; ou vii) ont donné lieu à des valeurs de recommandation sous-protectrices. Pour ces raisons, il a été déterminé que la RLM n'était pas une approche convenable pour l'ajustement des facteurs modificateur de la toxicité du manganèse en fonction des données accessibles.

10.4.2 Équation de normalisation à une variable pour la toxicité à court terme du manganèse

Il y avait suffisamment de données pour calculer une relation entre la toxicité à court terme du manganèse et la dureté de l'eau. Les données accessibles portaient seulement sur les concentrations du manganèse total. Des données étaient accessibles sur la plage requise de dureté pour six espèces, notamment *O. kisutch*, *O. mykiss*, *S. fontinalis*, *C. dubia*, *C. tentans* et *H. azteca* avec un total de 25 indicateurs (voir la Figure 2). Pour chaque espèce, les données sur la dureté s'échelonnaient au moins jusqu'à 100 mg/L et la dureté la plus élevée de chaque espèce était au moins trois fois supérieure à la plus basse. Toutes les données de qualité acceptable (primaires ou secondaires selon

CCME, 2007) et les concentrations de manganèse étaient mesurées par analyse. Un lien empirique entre la toxicité à court terme du manganèse et la dureté de l'eau a été élaboré au moyen de ces données afin de normaliser les données relatives à la toxicité à court terme en fonction des duretés de l'eau communes.

Les méthodes utilisées pour élaborer un lien entre la dureté et la toxicité étaient fondées sur celles décrites par Stephan et coll. (1985) et celles utilisées dans la RCQEA relative au cadmium (CCME, 2014). Les analyses statistiques ont été réalisées dans Systat (v. 13). Un test F a indiqué que les pentes entre les espèces n'étaient pas considérablement différentes (valeur-p = 0,284, rapport F = 1,411, df = 5). Une analyse de covariance a été réalisée pour calculer une pente de duretés groupées de 0,878, ce qui diffère significativement de zéro (valeur-p = < 0,001, rapport-F = 92,9, df = 1).

La valeur de pente de 0,878 concernant la toxicité à court terme du manganèse selon la dureté a été utilisée pour normaliser les valeurs de toxicité à court terme en fonction d'une dureté de 50 mg/L au moyen de l'équation suivante :

$$CL_{50} \text{ (à une dureté de 50 mg/L)} = e^{((\ln(CL_{50} \text{ originale})) - 0,878 * (\ln(\text{dureté originale}) - \ln(50)))}$$

où la CL_{50} est la valeur de toxicité à court terme en $\mu\text{g/L}$ et la dureté est mesurée sous forme d'équivalents de CaCO_3 en mg/L.

10.4.3 Équations de normalisation à une variable pour la toxicité à long terme du manganèse

Comme la dureté et le pH se sont révélés des facteurs modificateurs importants de la toxicité pour les poissons/invertébrés et les plantes/algues, respectivement, les équations de normalisation à une variable ont été examinées pour les données à long terme, dans le cadre desquelles les données relatives aux poissons et aux invertébrés sont normalisées au moyen d'une équation de dureté, et les données relatives aux plantes et aux algues sont normalisées au moyen d'une équation de pH.

10.4.3.1 Équation de normalisation de la dureté

Les données relatives à la toxicité à long terme étaient accessibles pour une vaste gamme de duretés pour cinq espèces, soit *C. dubia*, *P. promelas*, *O. mykiss*, *S. trutta* et *S. fontinalis* (voir la Figure 3). Les données accessibles portaient sur les concentrations dissoutes et totales du manganèse. Pour chaque espèce, les données sur la dureté s'échelonnaient au moins jusqu'à 100 mg/L et la dureté la plus élevée de chaque espèce était au moins trois fois supérieure à la plus basse. Toutes les données de qualité acceptable (primaires ou secondaires selon CCME, 2007) et les concentrations de manganèse étaient mesurées par analyse. Un lien empirique entre la toxicité à long terme du manganèse et la dureté de l'eau a été élaboré au moyen de ces données (81 indicateurs).

Les méthodes utilisées pour élaborer un lien entre la dureté et la toxicité étaient fondées sur celles décrites par Stephan et coll. (1985) et celles utilisées dans la RCQEA relative au cadmium (CCME, 2014). Les analyses statistiques ont été réalisées dans Systat (v. 13). Un test F a indiqué que les

pentés entre les espèces individuelles et les données concernant le manganèse total et dissous n'étaient pas considérablement différentes (valeur-p = 0,564, rapport F = 0,813, df = 6). Une analyse de covariance a été réalisée pour calculer une pente de duretés groupées de 0,411, qui s'applique aux données relatives au manganèse total et dissous et qui diffère significativement de zéro (valeur-p = < 0,000, rapport-F = 26,177, df = 1).

La valeur de pente de 0,411 concernant la toxicité à long terme du manganèse relative à la dureté a été utilisée pour normaliser les valeurs de toxicité à long terme des poissons et des invertébrés à différents niveaux de dureté au moyen de l'équation :

$$CE_x \text{ (à une dureté de X mg/L)} = e^{[(\ln(CE_x \text{ originale})) - 0,411 * (\ln(\text{dureté originale}) - \ln(X))]}$$

où la concentration avec effet (CE_x) est la valeur de toxicité à long terme en $\mu\text{g/L}$ et la dureté est mesurée sous forme d'équivalents de CaCO_3 en mg/L. L'équation ci-dessous est un exemple utilisé pour normaliser les valeurs de toxicité à long terme en fonction d'une dureté de 50 mg/L :

$$CE_x \text{ (à une dureté de 50 mg/L)} = e^{[(\ln(CE_x \text{ originale})) - 0,411 * (\ln(\text{dureté originale}) - \ln(50))]}$$

10.4.3.2 Équation de normalisation du pH

Les données sur la toxicité à long terme étaient accessibles pour une vaste gamme de pH pour les algues vertes *P. subcapitata* (voir la Figure 5). Les données accessibles portaient sur les concentrations dissoutes et totales du manganèse. Pour chaque indicateur et effet, le pH s'échelonnait sur au moins 1,5 unité et avait en tout 35 points de données. Toutes les données étaient de qualité acceptable (primaires selon CCME, 2007) et les concentrations de manganèse étaient mesurées par analyse. Un lien empirique a été élaboré au moyen de ces données afin de normaliser les données relatives aux algues en fonction d'un pH commun.

Les analyses statistiques ont été réalisées dans Systat (v. 13). Un test F a indiqué que les pentés entre les différents effets et indicateurs et entre les données relatives au manganèse total et dissous pour la *P. subcapitata* n'étaient pas considérablement différentes (valeur-p = 0,408, rapport F = 1, df = 3). Une analyse de covariance a été réalisée pour calculer une pente de pH groupés de -1,774, qui s'applique aux données relatives au manganèse total et dissous et qui diffère significativement de zéro (valeur-p = < 0,000, rapport-F = 216,113, df = 1).

La valeur de pente de -1,774 concernant la toxicité à long terme du manganèse relative au pH a été utilisée pour normaliser les valeurs de toxicité à long terme des algues à une plage de valeurs de pH au moyen de l'équation suivante :

$$CE_x \text{ (à pH X)} = e^{[(\ln(CE_x \text{ originale})) + 1,774 * (\text{pH original} - X)]}$$

où la CE_x est la valeur de toxicité à long terme en $\mu\text{g/L}$ et le pH est mesuré en unités normalisées. L'équation ci-dessous est un exemple utilisé pour normaliser les valeurs de toxicité à long terme en fonction d'un pH de 7,5 :

$$CE_x (\text{à un pH de } 7,5) = e^{[\ln(CE_x \text{ originale}) + 1,774 * (\text{pH original de } 7,5)]}$$

10.5 Toxicité chez les organismes d'eau douce

La section qui suit présente un aperçu des valeurs de toxicité acceptables indiquées pour la toxicité à court terme et à long terme du manganèse chez les organismes aquatiques. Veuillez noter que la présente section traite seulement des données choisies à des fins d'inclusion dans la DSE (voir la section 12.0 pour en savoir plus sur les DSE, le calcul des recommandations et les critères de sélection des données).

10.5.1 Toxicité à court terme

Les valeurs des indicateurs à court terme ont été normalisées à une dureté de 50 mg/L au moyen de l'équation normalisée de la dureté décrite à la section 10.4.2. Un indicateur de l'ensemble de données de la DSE à court terme n'a pas indiqué de dureté dans l'étude originale; par conséquent, l'indicateur de dureté a été estimé en fonction du type d'eau de dilution utilisée dans les tests et de la classification de sa dureté indiquée par les auteurs de l'étude. Les points de données à court terme pour les concentrations de manganèse total ont été représentés graphiquement dans la DSE après avoir été convertis en concentration dissoute au moyen d'un multiplicateur de conversion totale-dissoute de 0,978 (voir la section 11.0 pour obtenir des détails sur le facteur de conversion dissoute-totale). Deux indicateurs dans la DSE à court terme sont pour les concentrations dissoutes mesurées de façon expérimentale. Toutes les données comprises dans la DSE à court terme proviennent de tests utilisant les formes $MnSO_4$ ou $MnCl_2$ du manganèse. La liste des indicateurs inclus dans la DSE à court terme se trouve dans le Tableau 10.

10.5.1.1 Poissons

Les valeurs de la CL_{50} à court terme pour cinq espèces de poissons ont été incluses dans la DSE. L'espèce de poisson la plus sensible ainsi que l'espèce la plus sensible toute catégorie confondue dans la DSE était le saumon coho (*O. kisutch*) avec une valeur normalisée de CL_{50} 96 h de 4 994 $\mu g/L$ fondée sur la moyenne géométrique de trois CL_{50} 96 h comparables pour le même stade de vie (Reimer, 1999). La truite arc-en-ciel (*O. mykiss*) n'était pas loin derrière en ce qui concerne la sensibilité, ayant une CL_{50} 96 h normalisée de 5 009 $\mu g/L$, aussi fondée sur une moyenne géométrique de trois valeurs comparables (Reimer, 1999). L'espèce de poisson la moins sensible était le naseux à ventre doré (*Agosia chrysogaster*) avec une CL_{50} 96 h d'une valeur de 34 077 $\mu g/L$ (Lewis, 1978). On a constaté que les salmonidés sont généralement les poissons les plus sensibles.

10.5.1.2 Invertébrés

Les valeurs de CL₅₀ à court terme ont été incluses dans la DSE pour 11 espèces d'invertébrés. L'espèce d'invertébré la plus sensible dans la DSE était l'amphipode *H. azteca*, avec une CL₅₀ 96 h normalisée de 5 148 µg/L (Lasier et coll., 2000). L'espèce d'invertébré la moins sensible était l'amphipode *Crangonyx pseudogracilis*, avec une CL₅₀ 96 h normalisée de 678 732 µg/L (Martin et Holdich, 1986).

10.5.1.3 Amphibiens

Des données acceptables pour une espèce d'amphibien étaient disponibles aux fins de leur inclusion dans la DSE à court terme. Le crapaud boréal *Bufo boreas* avait une CL₅₀ 96 h normalisée de 39 568 µg/L (Davies et coll., 1998).

Tableau 10. Données sur la toxicité utilisées dans la DSE à court terme pour déterminer la concentration référence du manganèse

Rang de la DSE	Espèce	Indicateur	Stade de vie	Qualité des données	Concentration avec effet (µg/L)	Dissous/total	Référence	Concentration avec effet normalisée ¹ (µg/L)
1	<i>Oncorhynchus kisutch</i> (saumon coho)	CL ₅₀ 96 h	Juvénile	Secondaire	Moyenne géométrique	Total	Reimer 1999	4 994
2	<i>Oncorhynchus mykiss</i> (truite arc-en-ciel)	CL ₅₀ 96 h	Juvénile	Secondaire	Moyenne géométrique	Total	Reimer 1999	5 009
3	<i>Hyaella azteca</i> (amphipode)	CL ₅₀ 96 h	6 à 7 j	Secondaire	Moyenne géométrique	Total	Lasier et coll. 2000	5 148
4	<i>Daphnia magna</i> (puce d'eau)	CL ₅₀ 48 h	< 24 h	Primaire	Moyenne géométrique	Total	Biesinger et Christensen 1972; Kimball 1978; Teodorovic et coll. 2009	6 149
5	<i>Ceriodaphnia dubia</i> (puce d'eau)	CL ₅₀ 48 h	< 48 h	Secondaire	Moyenne géométrique	Total	Lasier et coll. 2000	7 498
6	<i>Salvelinus fontinalis</i> (omble de fontaine)	CL ₅₀ 96 h	Alevin	Primaire	Moyenne géométrique	Total	Davies et coll. 1998	8 849
7	<i>Pimephales promelas</i> (méné à grosse tête)	CL ₅₀ 96 h	Juvénile – 8 semaines	Primaire	Moyenne géométrique	Total	Kimball 1978	11 288
8	<i>Chironomus tentans</i> (chironomidé)	CL ₅₀ 96 h	Larves	Secondaire	31 500	Total	Reimer 1999	17 386
9	<i>Megaloniais nervosa</i> (moule)	CL ₅₀ 96 h	< 5 j	Primaire	43 300	Total	USEPA 2010	18 387
10	<i>Lampsilis siliquoidea</i> (lampsile siliquoïde)	CL ₅₀ 96 h	< 5 j	Primaire	33 800	Total	USEPA 2010	25 275
11	<i>Agosia chrysogaster</i> (naseux à ventre doré)	CL ₅₀ 96 h	Non déclaré	Secondaire	130 000	Total	Lewis 1978	34 077
12	<i>Aeolosoma</i> sp. (annélide)	CL ₅₀ 48 h	< 24 h	Primaire	39 460	Dissous	Parametrix 2009h	38 124

Rang de la DSE	Espèce	Indicateur	Stade de vie	Qualité des données	Concentration avec effet (µg/L)	Dissous/total	Référence	Concentration avec effet normalisée ¹ (µg/L)
13	<i>Bufo boreas boreas</i> (crapaud boréal)	CL ₅₀ 96 h	Têtard	Secondaire	42 300	Total	Davies et coll. 1998	39 568
14	<i>Tubifex tubifex</i> (tubicole)	CE ₅₀ 96 h	Non déclaré	Secondaire	Moyenne géométrique	Total	Rathore et Khangarot 2003	57 631
15	<i>Lymnaea stagnalis</i> (grand limnéidé)	CL ₅₀ 96 h	3 à 4 semaines	Primaire	Moyenne géométrique	Dissous	Parametrix 2009e	75 146
16	<i>Asellus aquaticus</i> (cloporte d'eau)	CL ₅₀ 96 h	Non déclaré	Secondaire	333 000	Total	Martin et Holdich 1986	325 674
17	<i>Crangonyx pseudogracilis</i> (amphipode)	CL ₅₀ 96 h	Non déclaré	Secondaire	694 000	Total	Martin et Holdich 1986	678 732

¹ Les concentrations avec effet normalisées représentent des indicateurs normalisés à une dureté de 50 mg/L au moyen de l'équation CL_{50} (à une dureté de 50 mg/L) = $e((\ln(CL_{50} \text{ originale})) - 0,878 * (\ln(\text{dureté originale}) - \ln(50)))$ (voir la section 10.4.2) et les indicateurs sont fondés sur les concentrations totales converties en concentrations dissoutes au moyen d'un multiplicateur de 0,978 (voir la section 11.0).

10.5.2. Toxicité à long terme

Pour l'ensemble de données de DSE à long terme, les concentrations avec effet mesurées n'ont pas été normalisées à une valeur à un seul point (dureté de 50 mg/L [pour les invertébrés et les poissons] et pH de 7,5 [pour les plantes et les algues]), mais ont plutôt été normalisées (au moyen des équations décrites à la section 10.4.3) pour de multiples ($n = 132$) combinaisons de duretés et de pH allant de 25 à 670 mg/L et de 5,8 à 8,4, respectivement. La normalisation à multiples combinaisons est appropriée puisque les sensibilités relatives des invertébrés/poissons et des plantes/algues varient selon la combinaison des conditions de dureté et de pH à un site particulier. L'ensemble de données de la DSE est présenté dans le Tableau 11. La colonne « concentration avec effet » contient les valeurs indiquées par les auteurs, ou une moyenne géométrique. La colonne contenant la concentration avec effet normalisée contient des valeurs normalisées pour une dureté de 50 mg/L (pour les invertébrés et les poissons) et à un pH de 7,5 (pour les plantes et les algues). Les points de données ont été normalisés à 132 combinaisons uniques de dureté et de pH (données non indiquées).

Un indicateur d'algue (*Scenedesmus quadricauda*) dans l'ensemble de données de la DSE à long terme n'a pas indiqué de pH dans l'étude originale, et il n'a pas été possible de réaliser une estimation fiable du pH en raison de l'information limitée. Par conséquent, pour cet indicateur, une valeur normative de pH de 7,5 a été utilisée aux fins du calcul pour représenter des conditions de laboratoire courantes. La plupart des indicateurs dans la DSE à long terme sont pour le manganèse dissous mesuré de façon expérimentale. Quatre indicateurs pour le manganèse total ont été inclus dans la DSE à long terme après avoir été convertis en concentration dissoute au moyen d'un multiplicateur de conversion totale-dissoute de 0,978 (voir la section 11.0 pour obtenir des détails sur le facteur de conversion dissoute-totale). Toutes les données comprises dans la DSE à long terme proviennent de tests utilisant les formes $MnSO_4$ ou $MnCl_2$ du manganèse. L'amphipode *H. azteca* était l'espèce la plus sensible à la majorité des combinaisons de dureté et de pH, sauf à un pH élevé, condition à laquelle la toxicité devient plus significative chez les plantes et les algues. L'algue verte *P. subcapitata* avait les concentrations avec effet les plus basses lorsqu'elles étaient normalisées à un pH de 7,7 et à une dureté de 670 mg/L, un pH de 8 et une dureté de 125 à 670 mg/L, et un pH $\geq 8,3$ et une dureté de 50 à 670 mg/L.

10.5.2.1 Poissons

Les valeurs de toxicité à long terme acceptables pour le manganèse chez les poissons comprenaient les indicateurs obtenus dans des tests d'une durée d'au moins 21 jours pour les poissons adultes, et d'au moins sept jours pour les premiers stades de vie (CCME, 2007). Les données de toxicité à long terme de la DSE comprenaient cinq espèces de poisson. L'espèce de poisson la plus sensible dans la DSE était l'omble de fontaine (*S. fontinalis*), avec une CE_{10} 65 j pour le poids de 1 096 $\mu\text{g/L}$ une fois normalisée à une dureté de 50 mg/L et convertie en manganèse dissous (Davies et coll., 1998). Cette valeur est la moyenne géométrique de deux indicateurs de CE_{10} comparables pour l'effet du poids, tous deux calculés à partir des données du rapport original au moyen du Toxicity Relationship Analysis Program (TRAP v. 1.22) de l'USEPA. L'espèce de poisson la moins sensible dans la DSE était le poisson zèbre (*Danio rerio*), avec une CE_{10} 30 j pour la mortalité de 3 551 $\mu\text{g/L}$ de manganèse dissous, une fois normalisée à une dureté de 50 mg/L (Parametrix 2009a).

10.5.2.2 Invertébrés

Une étude indique un degré d'incertitude de la sensibilité du manganèse pour le *H. azteca* lors de l'utilisation de contenants en verre comparativement aux contenants en polyéthylène haute densité (Norwood et coll., 2007). Les tests réalisés dans des contenants en verre semblaient donner lieu à une plus grande sensibilité au manganèse chez le *H. azteca*, avec une différence entre la concentration avec effet de la concentration inhibitrice de CI_{25} (croissance) la plus élevée de 61 fois supérieure à la plus basse. Ce résultat était imprévu et les auteurs n'ont offert aucune explication dans l'article ou dans des communications personnelles concernant les différences constatées dans les essais. Aucune autre comparaison directe n'a été faite, mais des contenants en verre et en plastique ont été utilisés dans les essais de toxicité du manganèse pour les autres espèces utilisées dans la RCQEa, et aucune tendance apparente ne semblait indiquer qu'il y a un écart dans la sensibilité du manganèse. Les deux autres études chroniques fiables pour le *H. azteca* dans la base de données de la RCQEa sont Parametrix (2009b) (verre) et Borgmann et coll. (2005) (plastique), qui sont semblables sur le plan numérique malgré certaines différences d'exposition (c.-à-d. la durée) l'une par rapport à l'autre et concernant les résultats relatifs au verre dans Norwood et coll. (2007), même si la première étude a été réalisée avec du verre et la deuxième avec de la polyéthylène (voir l'annexe A pour connaître tous les indicateurs de toxicité). En l'absence d'autres données fiables pour soutenir les résultats de Norwood et coll. (2007) et, afin de faire preuve de prudence, nous avons déterminé que les résultats de l'étude de Parametrix (2009b) réalisée dans des contenants en verre ainsi que les nombreuses autres études acceptables qui ont utilisé des contenants en verre pour les autres espèces de la base de données sont valides aux fins du calcul de la recommandation.

Les indicateurs à long terme acceptables pour les invertébrés comprennent les indicateurs non létaux d'au moins 96 heures pour les invertébrés à durée de vie moins longue, les indicateurs non létaux d'au moins sept jours pour les invertébrés à durée de vie plus longue, et les indicateurs létaux d'au moins 21 jours pour les invertébrés à durée de vie plus longue (CCME, 2007). Des valeurs de toxicité à long terme acceptables pour le manganèse aux fins de leur inclusion dans la DSE étaient disponibles pour six espèces d'invertébrés. L'espèce d'invertébré la plus sensible était le *H. azteca*, avec une CE_{10} 35 j pour la mortalité de 283 µg/L de manganèse dissous, une fois normalisée à une dureté de 50 mg/L (Parametrix, 2009b). L'espèce d'invertébré la moins sensible dans la DSE était le moucheron *C. tentans*, avec une CE_{10} 62 j pour la mortalité de 12 877 µg/L de manganèse dissous, une fois normalisée à une dureté de 50 mg/L (Parametrix, 2009c).

10.5.2.3 Plantes et algues

En raison de la croissance et du renouvellement rapides des espèces d'algues et de plantes aquatiques utilisées dans les essais normalisés, la plupart des essais de toxicité sont considérés « à long terme » relativement à la durée de vie des algues et des plantes. Tous les essais de toxicité pour la *Lemna sp.* suivant des protocoles d'essai normalisés sont généralement considérés comme des expositions à long terme. Tous les essais de toxicité ayant une durée supérieure à 24 heures sont considérés comme des expositions à long terme (CCME, 2007). Les données acceptables aux fins de leur inclusion dans la DSE à long terme comprenaient deux espèces d'algues et une espèce de plante aquatique. L'algue verte *P. subcapitata* avait une CE_{10} 72 heures de 965 µg/L de manganèse dissous (normalisée à un pH de 7,5) ayant des effets sur l'assimilation (Parametrix

2009g, 2010e, 2010f). Cet indicateur représente la moyenne géométrique de 18 indicateurs de CE_{10} comparables pour l'assimilation de cette espèce. L'algue verte *Scenedesmus quadricauda* avait une CE_{50} normalisée de 1 868 $\mu\text{g/L}$ à pH de 7,5 (Fargasova et coll., 1999). La lentille mineure commune *Lemna minor* avait une CE_{10} 7 jours à pH de 7,5 normalisée pour le nombre de frondes de 13 804 $\mu\text{g/L}$ de manganèse dissous (Parametrix, 2009f).

Tableau 11. Données sur la toxicité utilisées dans la DSE à long terme pour déterminer la RCQEa relative au manganèse

Rang de la DSE	Espèce	Indicateur	Stade de vie	Qualité des données	Concentration avec effet (µg/L)	Dissous/total	Référence	Concentration avec effet normalisée ¹ (µg/L)
1	<i>Hyalella azteca</i> (amphipode)	CE ₁₀ 35 d (mortalité)	7 à 9 jours	Primaire	382,8	Dissous	Parametrix 2009b	283
2	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (algue verte)	CE ₁₀ 72 h (assimilation)	3 à 4 j	Primaire	Moyenne géométrique	Dissous	Parametrix 2009g, 2010e, 2010f	965
3	<i>Salvelinus fontinalis</i> (omble de fontaine)	CE ₁₀ 65 d (poids)	Premiers stades de vie	Primaire	Moyenne géométrique	Total	Davies et coll. 1998	1 096
4	<i>Oncorhynchus mykiss</i> (truite arc-en-ciel)	CE ₁₀ 65 d (poids)	Premiers stades de vie	Primaire	Moyenne géométrique	Total	Davies et coll. 1998	1 232
5	<i>Scenedesmus quadricauda</i> (algue verte)	CE ₅₀ 12 d (contenu en chlorophylle)	Phase de croissance exponentielle	Secondaire	1 910	Total	Fargasova et coll. 1999	1 868
6	<i>Salmo trutta</i> (truite de mer)	CE ₁₀ 62 d (poids)	Premiers stades de vie	Primaire	3 239	Dissous	Stubblefield et coll. 1997	2 052
7	<i>Pimephales promelas</i> (tête-de-boule)	CE ₁₀ 7 d (biomasse sèche)	< 24 h	Primaire	Moyenne géométrique	Dissous	Parametrix 2010c, 2010d	2 223
8	<i>Aeolosoma</i> sp. (annélidés)	CE ₁₀ 14 d (croissance de population)	< 24 h	Primaire	2 520	Dissous	Parametrix 2009d	2 563
9	<i>Ceriodaphnia dubia</i> (puce d'eau)	CE ₁₀ 7 d (trouble de reproduction)	< 24 h	Primaire	Moyenne géométrique	Dissous	Parametrix 2010a, 2010b	3 194
10	<i>Danio rerio</i> (poisson zèbre)	CE ₁₀ 30 d (mortalité)	Embryon	Primaire	4 629	Dissous	Parametrix 2009a	3 555
11	<i>Daphnia magna</i> (puce d'eau)	CI ₂₅ 21 d (reproduction)	< 24 h	Secondaire	Moyenne géométrique	Total	Reimer 1999	4 341
12	<i>Lymnaea stagnalis</i> (grand limnéidé)	CE ₁₀ 30 d (croissance)	Nouvellement éclos	Primaire	7 700	Dissous	Parametrix 2009i	4 612

Rang de la DSE	Espèce	Indicateur	Stade de vie	Qualité des données	Concentration avec effet (µg/L)	Dissous/total	Référence	Concentration avec effet normalisée ¹ (µg/L)
13	<i>Chironomus tentans</i> (moucheron)	CE ₁₀ 62 d (mortalité)	< 24 h	Primaire	16 340	Dissous	Parametrix 2009c	12 892
14	<i>Lemna minor</i> (lentille mineure)	CE ₁₀ 35 d (mortalité)	Culture de 9 jours	Primaire	23 370	Dissous	Parametrix 2009f	13 725

¹ Les concentrations avec effet normalisées représentent des indicateurs pour les poissons ou les invertébrés normalisés en fonction d'une dureté de 50 mg/L au moyen de l'équation CE_x (à une dureté de 50 mg/L) = $e((\ln(CE_x \text{ originale}))-0,413*(\ln(\text{dureté originale})-\ln(50)))$, des indicateurs pour les plantes ou les algues normalisés en fonction d'un pH de 7,5 au moyen de l'équation CE_x (à un pH de 7,5) = $e((\ln(CE_x \text{ originale}))+1,774*(\text{pH original de } 7,5))$ (voir la section 10.4.3), et des indicateurs fondés sur des concentrations totales converties en concentrations dissoutes au moyen d'un multiplicateur de 0,978 (voir la section 11.0).

11.0 FACTEURS DE CONVERSION POUR LES CONCENTRATIONS DISSOUTES/TOTALES

En général, les ions métalliques libres constituent la fraction assimilable du manganèse, étant capables de traverser les membranes biologiques et de causer des effets nocifs. On estime les concentrations dissoutes au moyen d'un échantillon filtré, excluant ainsi les particules non assimilables qui sont incluses dans les mesures de la concentration totale. Les concentrations dissoutes représentent donc mieux les ions métalliques libres, et, ainsi, la forme assimilable par rapport aux concentrations totales. Pour cette raison, ainsi que pour la disponibilité et la qualité des données sur le manganèse dissous, la RCQEA et la concentration référence ont été calculées à l'aide des concentrations dissoutes de manganèse.

Toutefois, les études sur la toxicité, particulièrement les plus anciennes, indiquent souvent des concentrations totales plutôt que des concentrations dissoutes. Afin d'utiliser les indicateurs de ces rapports dans le calcul de la recommandation en se fondant sur les concentrations dissoutes, des facteurs de conversion (FC) ont été élaborés pour convertir les concentrations totales de manganèse en des concentrations dissoutes de manganèse, puisque ces dernières représentent plus exactement la forme assimilable. Les FC ont été calculés à partir de données analytiques de laboratoire et peuvent ainsi seulement être appliqués aux données relatives à la toxicité en laboratoire. L'application d'un facteur de conversion fondé sur les données de laboratoire à des données relatives à la qualité de l'eau recueillies sur le terrain peut représenter une grande source d'incertitude, puisque différents facteurs saisonniers ou propres au site peuvent influencer le rapport dissoute-totale sur place. En effet, on a observé une grande variabilité des rapports entre le manganèse total et dissous dans les données de surveillance, comme le présente l'exemple ci-dessous pour la région de l'Athabasca en Alberta, au Canada (Figure 8). Les points de données qui tombent sur la ligne de rapport 1:1 ou à proximité de cette ligne indiquent que la plupart du métal se trouve dans la phase dissoute. On peut bien voir les influences saisonnières, puisqu'il y avait une grande variabilité entre les concentrations dissoutes et totales du manganèse au printemps, à l'été et à l'automne, alors que la corrélation était plus directe en hiver (données tirées de RAMP, 2017). Ainsi, les FC élaborés s'appliquent uniquement aux données relatives à la toxicité en laboratoire. Si les concentrations mesurées dans les échantillons d'eau de terrain ne sont exprimées que sous forme de manganèse total, il est recommandé de ne pas utiliser de facteurs de conversion mais bien de comparer ces échantillons à la recommandation pour le manganèse dissous et, s'il y a dépassement, de prélever de nouveaux échantillons pour établir des concentrations de manganèse dissous.

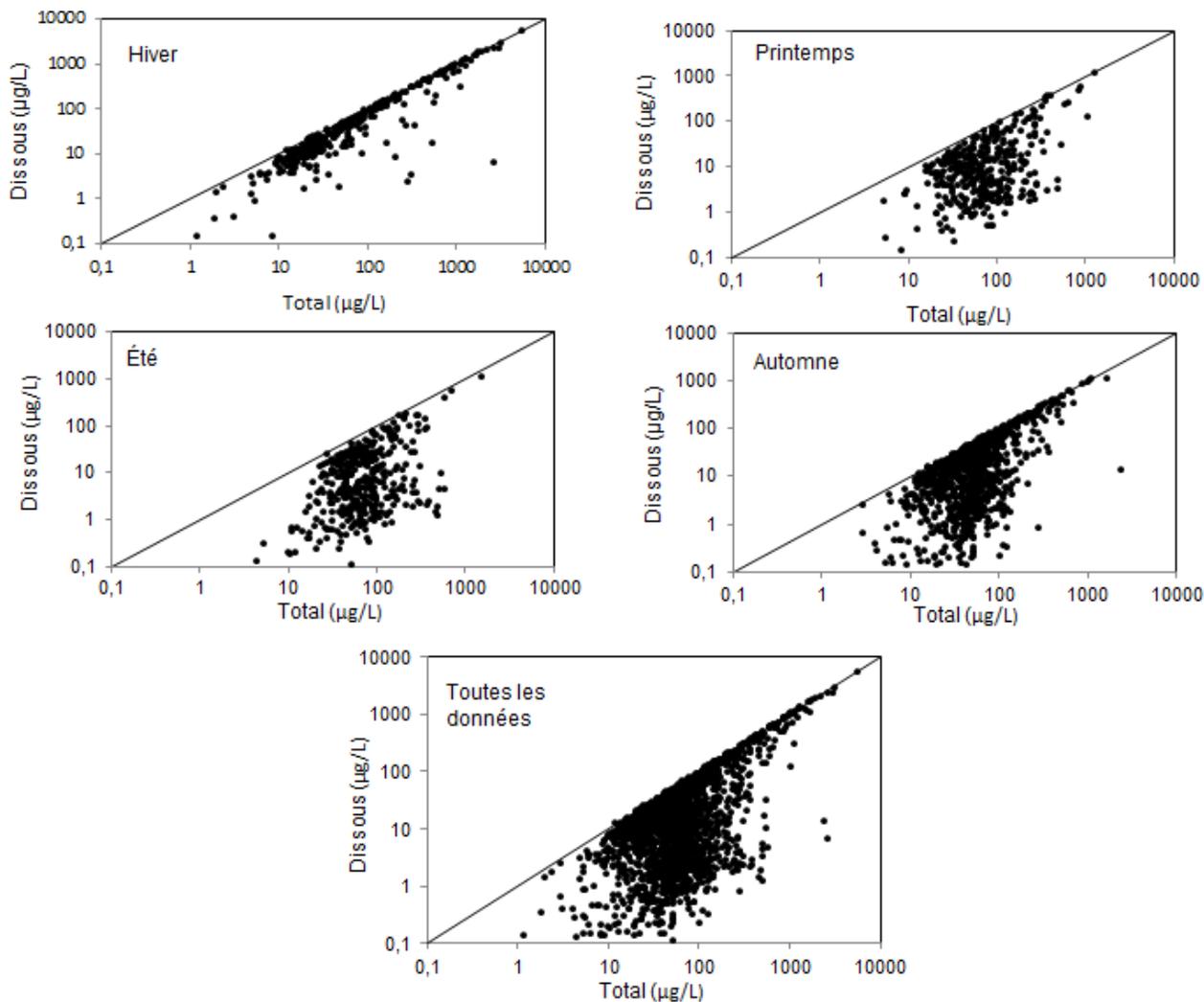


Figure 8. Comparaison entre les concentrations dissoutes et totales de manganèse provenant de sites dans la région de l’Athabasca en Alberta, au Canada

La ligne noire représente un rapport 1:1.

Source : Données tirées de RAMP (2017).

Le calcul des FC du manganèse était fondé sur des données analytiques des mesures couplées des concentrations dissoutes et totales issues des essais en laboratoire pour neuf espèces, soit *Aeolosoma sp.*, *C. dubia*, *C. tentans*, *D. rerio*, *H. azteca*, *L. minor*, *L. stagnalis*, *P. promela* et *Pseudokirchneriella subcapitata* (Parametrix 2009a-i; 2010a-f). Toutes les concentrations totales et dissoutes du manganèse ont été mesurées au moyen de la spectrométrie d’absorption atomique par flamme ou en four de graphite, conformément aux méthodes 243.1 ou 243.2 de l’USEPA (USEPA 1979, 1983). Différents facteurs pouvant influencer le rapport des concentrations métalliques dissoutes-totales dans un essai aquatique ont été envisagés et examinés, notamment la dureté de l’eau, le COD, le pH, la température, les espèces testées, la concentration testée et la durée de l’exposition (aiguë ou chronique) (Stephan, 1995).

En tout, 567 valeurs mesurées pour les concentrations de manganèse dissous ou total étaient disponibles pour les neuf espèces indiquées précédemment. Les rapports ont été calculés entre les concentrations dissoutes initiales et les concentrations totales initiales, et entre les concentrations dissoutes moyennes et les concentrations totales initiales. Les FC ont été calculés sous forme de moyenne de ces rapports. Dans la plupart des cas, les concentrations dissoutes ont été mesurées à répétition pendant l'essai alors que les concentrations totales ont seulement été mesurées au commencement de l'essai, empêchant le calcul d'un rapport dissoute finale:totale finale ou d'un rapport dissoute:totale au fil du temps. Les rapports des concentrations moyennes dissoutes:totales initiales ont seulement été inclus dans le calcul des FC lorsque les mesures de la concentration dissoute au fil du temps avaient un coefficient de variation inférieur à 20 %. Cette pratique excluait les essais dans lesquels la concentration dissoute variait considérablement au fil du temps par rapport au calcul d'une moyenne. Comme tous les essais à long terme pris en compte dans l'analyse étaient des systèmes d'essai avec renouvellement ou eau courante, et probablement en raison de l'hydrosolubilité élevée de la forme $MnCl_2$ utilisée dans les essais pris en compte dans l'analyse, le nombre de résultats des essais étant exclus en raison d'un coefficient de variation supérieur à 20 % était faible.

Les FC à court terme et à long terme ont été calculés de façon indépendante au moyen des données relatives à l'exposition aiguë et chronique, respectivement. Aucune tendance n'est ressortie concernant la dureté de l'eau, le COD, le pH, la température, les espèces testées, ni l'augmentation des concentrations testées et des rapports entre les concentrations dissoutes et totales de manganèse.

La moyenne du rapport des concentrations à court terme *dissoute:totale* a été déterminé comme étant 0,978.

La moyenne du rapport des concentrations à long terme *dissoute:totale* a été déterminé comme étant 0,978.

Concentration dissoute \approx concentration totale x FC

12.0 CALCUL DE LA CONCENTRATION RÉFÉRENCE À COURT TERME ET DE LA RECOMMANDATION CANADIENNE POUR LA QUALITÉ DES EAUX

12.1 Données sur l'évaluation de la toxicité

On a évalué l'acceptabilité scientifique de toutes les données sur la toxicité du manganèse avant d'en tenir compte ou de les utiliser dans le calcul de la concentration référence à court terme et de la RCQEa. Les données tirées des études de toxicité ont été classées comme primaires, secondaires ou inacceptables en ce qui concerne leur acceptabilité pour le calcul de la recommandation. Les critères de classement sont entièrement décrits dans le protocole (CCME, 2007); toutefois, ils sont seulement expliqués brièvement ici.

Pour qu'une valeur de toxicité soit considérée comme primaire, la concentration de la substance toxique doit être mesurée au début et à la fin de la période d'exposition, et les mesures des variables de chimie de l'eau (dureté, pH, température, etc.) doivent être indiquées. Un nombre de répliquats adéquat doit être effectué, des procédures statistiques convenables doivent être utilisées et la mortalité témoin doit être faible (habituellement inférieure à 10 %). Les données secondaires sont celles provenant d'études dans lesquelles les données primaires ne peuvent être générées, mais qui ont tout de même une qualité et une documentation acceptables. Par exemple, une étude peut utiliser des concentrations de substance calculées (plutôt que mesurées); toutefois, les variables de chimie de l'eau les plus pertinentes doivent être indiquées. Un nombre de répliquats approprié demeure nécessaire, mais une pseudo-répétition peut être acceptable pour les études secondaires (p. ex., tous les organismes à l'étude dans un seul aquarium par concentration). Les données inacceptables sont celles qui ne répondent pas aux critères des données primaires ou secondaires.

12.2 Normalisation des données relatives à la toxicité pour les variables de la chimie de l'eau

Les concentrations avec effet à court terme du manganèse ont été normalisées à une dureté de 50 mg/L au moyen de la pente de duretés groupées et de l'équation décrite à la section 10.4.2. Les concentrations avec effet à long terme du manganèse pour les poissons et les invertébrés ont été normalisées à multiples (n = 11) valeurs de dureté allant de 25 à 670 mg/L au moyen de la pente de duretés groupées et de l'équation décrite à la section 10.4.3. Les concentrations avec effet à long terme du manganèse pour les plantes et les algues ont été normalisées à multiples (n = 11) valeurs de pH allant de 5,8 à 8,4 au moyen de l'équation décrite à la section 10.4.3.

12.3 Méthodes utilisées pour le calcul des recommandations (type A, B1 ou B2)

Le Protocole d'élaboration des recommandations pour la qualité des eaux en vue de protéger la vie aquatique (CCME, 2007) comprend des valeurs de recommandations pour l'exposition à court terme et à long terme que les évaluateurs de risque et les gestionnaires de risque au Canada peuvent utiliser aux fins de la protection des espèces aquatiques. La recommandation pour l'exposition à long terme est calculée de façon conforme au principe directeur de la RCQEa, soit de protéger toutes les espèces et tous les stades de vie pendant une exposition indéfinie à la substance dans l'eau. La vie aquatique peut subir une exposition à long terme à une substance à la suite d'un rejet continu d'une source ponctuelle ou non ponctuelle, d'un rejet graduel des sols ou des sédiments, et d'une absorption graduelle causée par les eaux souterraines, le ruissellement et le transport longue distance. La valeur de l'exposition à court terme est calculée aux fins de son utilisation comme outil de gestion additionnel. Elle vise à protéger la plupart des espèces contre la létalité pendant des événements graves mais transitoires, comme des déversements, ou une utilisation ou une élimination inappropriées de la substance en question.

Bien que des ensembles de données distincts soient utilisés pour calculer les recommandations à court terme et à long terme, les deux sont calculées à l'aide d'une des trois approches. Les trois approches sont expliquées en détail dans CCME (2007), mais sont seulement présentées brièvement ici. En ordre de préférence, les approches sont :

1. l'approche statistique (type A ou approche de DSE);
2. l'approche de l'indicateur le plus bas utilisant seulement des données primaires (type B1);
3. l'approche de l'indicateur le plus bas utilisant des données primaires ou secondaires (type B2).

Une recommandation calculée à l'aide de l'approche statistique est appelée une recommandation de type A. Une DSE montre l'écart de la sensibilité toxicologique au sein d'un ensemble d'espèces pour un contaminant. Une DSE est une fonction de distribution cumulative dont les concentrations avec effet représentent l'axe des x, et la probabilité cumulative, exprimée en pourcentage, représente l'axe des y (Posthuma et coll. 2002). Les indicateurs létaux à court terme (p.ex., CL₅₀ 24 h) comprennent l'ensemble de données pour les concentrations références à court terme, alors que les indicateurs ayant peu ou pas d'effet pendant une exposition à long terme (p. ex., CE₁₀ 21 j pour la croissance) sont constitués de l'ensemble de données pour la recommandation à long terme. Dans chaque ensemble de données, la valeur de la concentration référence ou de la recommandation équivaut à la concentration sur l'axe des x correspondant à une probabilité cumulative de 5 % sur l'axe des y. À l'inverse, l'approche avec l'indicateur le plus bas (types B1 et B2) utilise, comme l'indique son nom, l'indicateur le plus bas acceptable ayant un facteur de sécurité pour estimer la recommandation.

Les exigences minimales relatives aux données pour l'application de chacune des trois méthodes sont présentées dans le Tableau 12 (pour les valeurs de recommandations pour l'eau douce à court terme) et le Tableau 13 (pour les valeurs de recommandation pour l'eau douce à long terme). S'il n'y a pas suffisamment de données pour calculer une recommandation à l'aide de l'approche statistique, la recommandation est élaborée au moyen de l'approche avec l'indicateur le plus bas. On utilise une approche de type B1 ou de type B2 selon la quantité et la qualité des données. L'approche de type B1 utilise seulement les données primaires relatives à la toxicité acceptables pour calculer la recommandation, alors que l'approche de type B2 peut utiliser des données primaires ou secondaires acceptables. Dans tous les cas, une recommandation doit être élaborée en utilisant la méthode au rang le plus élevé que permettent les données.

Les sections qui suivent décrivent le calcul de la concentration référence à court terme et de la RCQEA à long terme pour la protection de la vie aquatique des eaux de surface concernant le manganèse. Les exigences relatives aux données pour l'approche de type A (DSE), l'approche privilégiée, ont été satisfaites pour les expositions à court et à long terme relatives au manganèse. La DSE à long terme et la RCQEA définitive sont seulement présentées ici à titre indicatif puisqu'elles s'appliquent seulement à une chimie de l'eau ayant une dureté de 50 mg/L et un pH de 7,5. Un tableau de référence de la RCQEA à long terme (Tableau 17) a été élaboré pour qu'il soit possible de trouver les valeurs de la recommandation à long terme pour des eaux ayant d'autres niveaux de dureté ou de pH. Pour les données à court terme, la concentration référence calculée à partir de la DSE (le 5^e centile de la DSE) s'applique aux eaux ayant une dureté de 50 mg/L, puisque toutes les données relatives à la toxicité à court terme ont été normalisées à ces conditions avant d'être saisies dans la DSE. Une équation pour la concentration référence à court terme a été élaborée afin que les concentrations références puissent être calculées pour des eaux ayant d'autres duretés.

Tableau 12. Exigences minimales relatives aux ensembles de données aux fins du calcul d'une recommandation pour l'exposition à court terme des environnements d'eaux douces

Groupe	Recommandation		
	Type A	Type B1	Type B2
Poissons	Trois espèces, y compris au moins un salmonidé et un non salmonidé.		Deux espèces, y compris au moins un salmonidé et un non salmonidé.
Invertébrés aquatiques	Trois invertébrés aquatiques ou semi-aquatiques, y compris au moins un crustacé planctonique. Pour les invertébrés semi-aquatiques, les stades de vie testés doivent être aquatiques. Il est souhaitable, mais non requis, qu'une des espèces d'invertébré aquatique soit une éphémère commune, une phrygane ou une perle.		Deux invertébrés aquatiques ou semi-aquatiques, y compris au moins un crustacé planctonique. Pour les invertébrés semi-aquatiques, les stades de vie testés doivent être aquatiques. Il est souhaitable, mais non requis, qu'une des espèces d'invertébré aquatique soit une éphémère commune, une phrygane ou une perle.
Plantes	Des données de toxicité des algues ou des plantes aquatiques sont très souhaitables, mais non requises. Toutefois, si une étude de la toxicité indique qu'une espèce d'algue ou de plante fait partie des espèces les plus sensibles dans l'ensemble de données, cette substance est alors considérée comme phytotoxique et deux études sur des espèces d'algues ou de plantes d'eaux douces non ciblées sont requises.		
Amphibiens	Les données de toxicité des amphibiens sont très souhaitables, mais non requises. Les données doivent représenter des stades de vie entièrement aquatiques.		
Indicateurs privilégiés	CL ₅₀ acceptable ou un équivalent (p. ex., CE ₅₀ pour l'immobilité chez les petits invertébrés).		
Exigences relatives à la qualité des données	Des données primaires et secondaires sur la CL ₅₀ (ou un équivalent) sont acceptables pour répondre aux exigences minimales relatives aux ensembles de données. Les données primaires et secondaires seront représentées graphiquement. Un modèle choisi doit décrire suffisamment et adéquatement les données, et doit réussir le test de validité de l'ajustement approprié.	Les exigences minimales relatives aux données doivent être satisfaites par les données primaires sur la CL ₅₀ (ou un équivalent). La valeur utilisée pour établir la recommandation doit être primaire.	Les exigences minimales relatives aux données doivent être satisfaites par les données primaires sur la CL ₅₀ (ou un équivalent). Les données secondaires sont acceptables. La valeur utilisée pour établir la recommandation peut être secondaire.

Tableau 13. Exigences minimales relatives aux ensembles de données aux fins du calcul d'une recommandation pour l'exposition à long terme des environnements d'eaux douces

Groupe	Recommandation		
	Type A	Type B1	Type B2
Poissons	Trois espèces, y compris au moins un salmonidé et un non salmonidé.		Deux espèces, y compris au moins un salmonidé et un non salmonidé.
Invertébrés aquatiques	Trois invertébrés aquatiques ou semi-aquatiques, y compris au moins un crustacé planctonique. Pour les invertébrés semi-aquatiques, les stades de vie testés doivent être aquatiques. Il est souhaitable, mais non requis, qu'une des espèces d'invertébré aquatique soit une éphémère commune, une phrygane ou une perle.		Deux invertébrés aquatiques ou semi-aquatiques, y compris au moins un crustacé planctonique. Pour les invertébrés semi-aquatiques, les stades de vie testés doivent être aquatiques. Il est souhaitable, mais non requis, qu'une des espèces d'invertébré aquatique soit une éphémère commune, une phrygane ou une perle.
Plantes aquatiques	Au moins une étude sur des espèces de plantes vasculaires d'eaux douces ou d'algues d'eaux douces. Si une étude de la toxicité indique qu'une espèce d'algue ou de plante fait partie des espèces les plus sensibles dans l'ensemble de données, cette substance est alors considérée comme phytotoxique et trois études sur des espèces d'algues ou de plantes d'eaux douces non ciblées sont requises.		Les données de toxicité des plantes sont très souhaitables, mais non requises. Si une étude de la toxicité indique qu'une espèce d'algue ou de plante fait partie des espèces les plus sensibles dans l'ensemble de données, cette substance est alors considérée comme phytotoxique et deux études sur des espèces d'algues ou de plantes d'eaux douces non ciblées sont requises.
Amphibiens	Les données de toxicité des amphibiens sont très souhaitables, mais non requises. Les données doivent représenter des stades de vie entièrement aquatiques.		Les données de toxicité des amphibiens sont très souhaitables, mais non requises. Les données doivent représenter des stades de vie entièrement aquatiques.
Indicateurs privilégiés	Les indicateurs acceptables représentant le seuil sans effet et les CE ₁₀ /CI ₁₀ pour une espèce sont représentés graphiquement. Les autres indicateurs moins privilégiés peuvent être ajoutés de façon séquentielle à l'ensemble de données pour répondre aux exigences minimales relatives aux données et améliorer le	L'indicateur le plus privilégié acceptable représentant un seuil avec effets faibles pour une espèce sert d'étude critique; le prochain indicateur moins privilégié sera utilisé de façon séquentielle seulement si l'indicateur plus privilégié pour une espèce particulière n'est pas accessible.	

	<p>résultat de la modélisation pour le calcul de la recommandation si l'indicateur plus privilégié pour une espèce particulière n'est pas accessible.</p> <p>Le classement privilégié suit l'ordre suivant : CE_x/CI_x les plus appropriées représentant un seuil sans effet > CE_{10}/CI_{10} > CE_{11-25}/CI_{11-25} > CMAT > CSEO > CME0 > CE_{26-49}/CI_{26-49} > CE_{50}/CI_{50} non létales.</p> <p>De multiples données comparables pour le même indicateur doivent être combinées par la moyenne géométrique de ces données afin de représenter la moyenne de l'indicateur avec effet des espèces.</p>	<p>Le classement privilégié suit l'ordre suivant : CE_x/CI_x les plus appropriées représentant un seuil avec effets faibles > CE_{15-25}/CI_{15-25} > CME0 > CMAT > CE_{26-49}/CI_{26-49} > CE_{50}/CI_{50} non létales > CL₅₀.</p>	
Exigences relatives à la qualité des données	<p>Des données primaires et secondaires sur les concentrations sans effet ou avec effets faibles sont acceptables pour répondre aux exigences minimales relatives aux ensembles de données. Les données primaires et secondaires seront représentées graphiquement.</p> <p>Un modèle choisi doit décrire suffisamment et adéquatement les données, et doit réussir le test de validité de l'ajustement approprié.</p>	<p>Les exigences minimales relatives aux données doivent être satisfaites par les données primaires. La valeur utilisée pour établir la recommandation doit être primaire.</p> <p>Seules les données avec effets faibles peuvent être utilisées pour respecter l'exigence minimale relative aux données.</p>	<p>Les données secondaires sont acceptables. La valeur utilisée pour établir la recommandation peut être secondaire.</p> <p>Seules les données avec effets faibles peuvent être utilisées pour respecter l'exigence minimale relative aux données.</p>

12.4 Calcul de la concentration référence à court terme

En tout, 177 données sur la toxicité à court terme en eaux douces de 27 études différentes ont été obtenues pour le manganèse. De ceux-ci, 98 indicateurs de 13 études différentes ont été considérés comme acceptables pour le calcul de la recommandation. (Voir l'annexe A pour obtenir la liste complète des indicateurs de toxicité, des conditions expérimentales, de la chimie de l'eau, etc.). Des indicateurs pour 17 espèces ont été inclus dans la DSE à court terme (Tableau 10). Lorsqu'il existait plusieurs indicateurs comparables pour la même espèce, le même effet, le même stade de vie et la même durée d'exposition, une moyenne géométrique a été calculée. Comme les variables de la chimie de l'eau les plus importantes influant sur la toxicité chez les poissons et les invertébrés ont été prises en compte pour l'utilisation d'une équation de normalisation de la dureté, des

indicateurs normalisés à différentes valeurs de dureté ont pu être inclus dans le calcul de la moyenne géométrique.

Les indicateurs inclus dans le calcul de la concentration référence à court terme comprenaient les valeurs de la CL_{50} ou d'un équivalent (p. ex., la valeur de la CE_{50} pour l'immobilité). Les indicateurs sans effet ou avec effets faibles ne sont pas inclus dans le calcul de la recommandation pour l'exposition à court terme (CCME, 2007).

Dans certains cas, il y avait plus d'une valeur de toxicité disponible pour une espèce particulière, mais la durée ou les stades de vie différaient, ce qui signifie qu'il n'était pas possible de faire la moyenne géométrique des valeurs. Dans de tels cas, la donnée la plus sensible (ou la valeur de la moyenne géométrique) était sélectionnée aux fins de son inclusion dans la DSE à court terme. Les détails complets concernant la sélection des données à court terme se trouvent dans CCME (2007).

Les valeurs normalisées indiquées dans le Tableau 10 pour la DSE à court terme représentent les concentrations dissoutes avec effet à une dureté de 50 mg/L. Les indicateurs fondés sur les concentrations totales ont été convertis en concentrations dissoutes au moyen d'un facteur de conversion totale-dissoute de 0,978 (voir la section 11.0).

Le logiciel R (version R 3.4.2) et la trousse *ssdtools* R (Thorley et Schwarz, 2018) ont servi à la création de différentes DSE à partir de l'ensemble de données. La trousse ajuste plusieurs fonctions de distribution cumulative (log-normal, log-logistique, log-Gumbel, gamma et Weibull) aux données en utilisant la méthode d'estimation par maximum de vraisemblance (EMV). L'EMV se définit comme suit :

$$L(\theta) = \prod_{i=1}^n f(x_i|\theta)$$

où x_i est le n d'observations de la variable X et $f(\cdot|\theta)$ est la fonction de densité de la distribution paramétrique (Delignette-Muller et Dutang, 2015). L'EMV ne se fonde pas sur les positions représentées graphiquement (p. ex., la méthode Hazen), et utilise plutôt directement les données brutes.

Le critère d'information d'Akaike (CIA), qui est une mesure de la qualité d'ajustement relative à l'ensemble de données, a été calculé pour chaque distribution (Burnham et Anderson, 2002). La valeur du CIA tient compte de l'ajustement de la distribution et du nombre de paramètres (c.-à-d. la complexité) de la distribution.

$$CIA = 2k - 2\log(\hat{L})$$

où k est le nombre de paramètres de la distribution, et L est la valeur de probabilité maximale. Utilisant le CIAc, soit le CIA corrigé pour un échantillon de petite taille, il est possible d'établir une HC_5 fondée sur la moyenne pondérée des modèles. Plus le CIAc est petit, mieux la distribution est ajustée à l'ensemble de données. Chaque modèle a ensuite été pondéré, représentant à quel point chacun est bien ajusté aux données par rapport aux autres. Les modèles ayant une pondération

élevée sont bien ajustés aux données comparativement aux autres. La pondération du modèle est calculée comme suit :

$$P_i = \frac{e^{-\Delta CIAC_i/2}}{\sum(\text{tous les modèles})e^{-\Delta CIAC_i/2}}$$

La distribution log-Gumbel montre le meilleur ajustement aux données ayant le critère de CIAC le plus faible (402,2) et la pondération attribuée la plus élevée (0,755) (Tableau 14). Chaque concentration dangereuse pour le 5^e centile (HC₅) est multipliée par la pondération et additionnée pour donner lieu à la moyenne pondérée des modèles de la concentration référence définitive. Les intervalles de confiance de 95 % sont calculés de la même façon.

Il s'agit des premières recommandations et concentrations références de la CCME qui ont été calculées au moyen de l'approche EVA et de moyenne pondérée des modèles. La trousse *ssdtools* (Thorley et Schwarz, 2018) et l'application conviviale en ligne (Dalgarno, 2018) sont de nouveaux outils créés en 2018 et utilisés pour réaliser ces analyses statistiques. L'approche a été adoptée pour le calcul de la concentration référence à court terme et de la recommandation à long terme pour le manganèse. Il s'agit d'une méthode statistique robuste qui fournit des intervalles de confiance fiables, qui a l'avantage de faire la moyenne de modèles de plusieurs distributions et qui est facilement utilisable au moyen du logiciel R et d'une application Web, accessibles au public (Burnham et Anderson, 2002; Dalgarno, 2018; Kon Kam King et coll., 2014; Thorley et Schwarz, 2018).

Tableau 14. Statistiques sommaires sur la concentration de référence à court terme à une dureté de 50 mg/L

Distribution	CIAC	HC ₅ prévue (µg/L)	LCI et LCS 95 % (µg/L)	Pondération	HC ₅ pondérée (µg/L)	LCI et LCS 95 % pondérées (µg/L)
Log-Gumbel	402,2	4 088,9	(2 479,5 – 8 080,3)	0,755	3 087,1	(1 872 – 6 100)
Log-logistique	405,9	2 079	(689,0 – 6 531,6)	0,121	251,6	(83,3 – 790,3)
Log-normal	405,9	2 407,8	(979,6 – 7 423,8)	0,117	281,7	(114,6 – 868,6)
Weibull	412,2	480	(55,2 – 3 885,3)	0,005	2,4	(0,276 – 19,4)
Gamma	415,4	384,5	(21,9 – 5 365,7)	0,001	0,38	(0,0219 – 5,4)
				Concentration référence=	3 600	(2 070 – 7 784)

La DSE à court terme est indiquée dans la Figure 9. La concentration référence à une dureté de 50 mg/L est de **3 600 µg/L** de manganèse dissous.

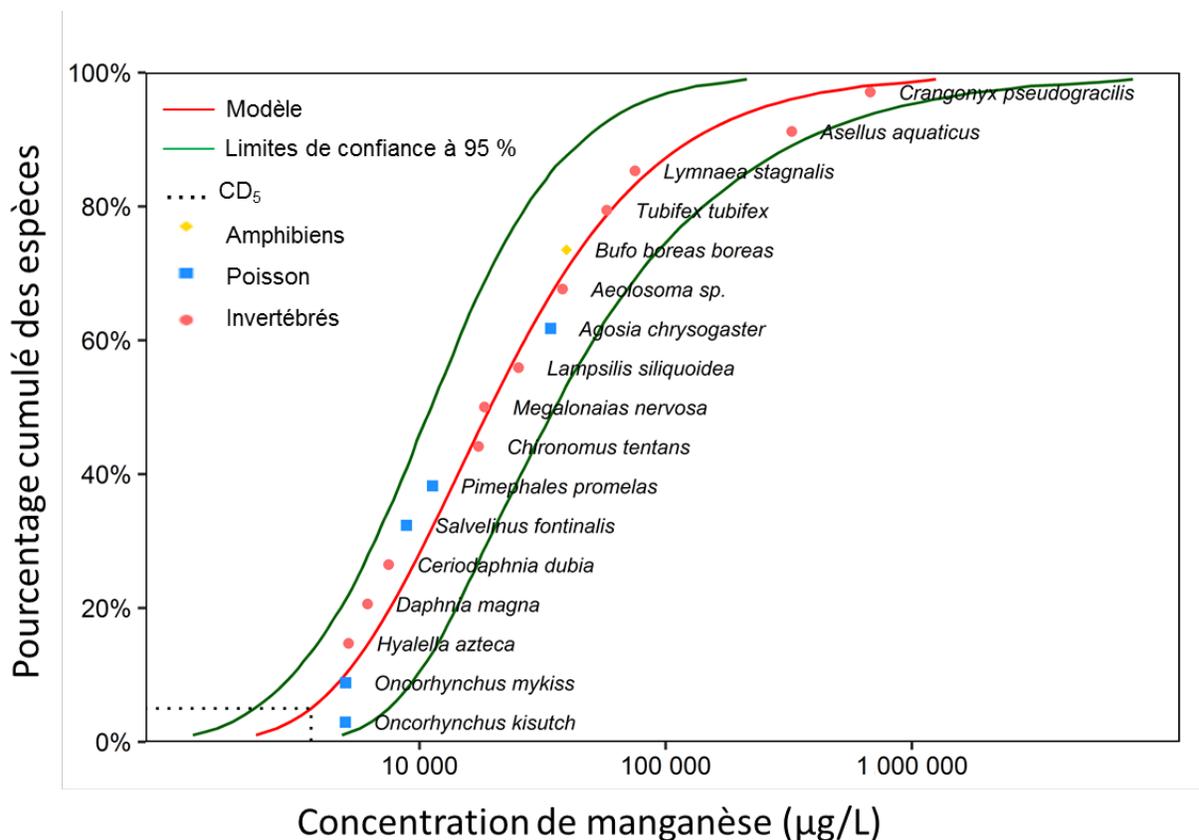


Figure 9. DSE à court terme fondée sur la moyenne pondérée des modèles pour le manganèse dissous en eau douce à une dureté de 50 mg/L.

Le 5^e centile est 3 600 µg/L de manganèse.

12.4.1 Équation de concentration référence à court terme

En se basant sur le 5^e centile de la DSE à court terme à une dureté de 50 mg/L (c.-à-d. 3 600 µg de Mn dissous/L; Figure 9), et compte tenu de la pente de la relation entre les logarithmes naturels de la dureté et les valeurs de toxicité à court terme (0,878; section 10.4.2), l'ordonnée à l'origine peut être déterminée de manière à calculer une équation de concentration référence à court terme fondée sur la dureté :

$$\begin{aligned}
 \text{ordonnée à l'origine} &= \ln(5^{\text{e}} \text{ centile}) - [\text{pente de la dureté} \times \ln(\text{dureté})] \\
 &= \ln(3600) - [0,878 \times \ln(50)] \\
 &= 4,76
 \end{aligned}$$

Ainsi, l'équation résultante pour calculer une concentration référence à court terme pour le manganèse est :

$$\text{Concentration référence} = e^{(0,878[\ln(\text{dureté})] + 4,76)}$$

où la concentration référence est en ($\mu\text{g/L}$) de **manganèse dissous**, et la dureté sous forme d'équivalents de CaCO_3 en mg/L .

Les utilisateurs peuvent utiliser la dureté de l'eau propre au site pour calculer la concentration référence à court terme qui s'appliquerait à cette chimie de l'eau particulière. Le calculateur de RCQEa et de concentrations références (annexe B) est un outil pouvant servir à générer les recommandations et les concentrations références relatives au manganèse propres à un lieu particulier de façon automatique en utilisant Microsoft Excel. L'équation pour la concentration référence est valide pour une dureté de 25 à 250 mg/L , ce qui correspond à la plage de données utilisée pour calculer les pentes de dureté. On ne doit pas extrapoler la dureté au-delà de 250 mg/L . Il faut plutôt arrondir vers le bas à la limite de dureté supérieure aux fins de l'utilisation dans l'équation (c.-à-d. les valeurs de la dureté $> 250 \text{ mg/L}$ devraient être arrondies à 250 mg/L). Pour une dureté inférieure à 25 mg/L , si les utilisateurs veulent une concentration référence plus stricte, ils peuvent procéder à une extrapolation avec prudence et communiquer avec les responsables locaux pour obtenir leur avis. Si les concentrations mesurées dans les échantillons d'eau ne sont exprimées que sous forme de manganèse total, il est recommandé de d'abord comparer ces échantillons à la recommandation pour le manganèse dissous et, s'il y a dépassement, de prélever de nouveaux échantillons pour établir des concentrations de manganèse dissous.

La figure 10 montre les concentrations références à court terme pour le manganèse comme fonction continue de la dureté (mg/L). Les valeurs des points pour les concentrations références à court terme dans l'eau douce pour certains niveaux de dureté sont présentées dans le Tableau 15.

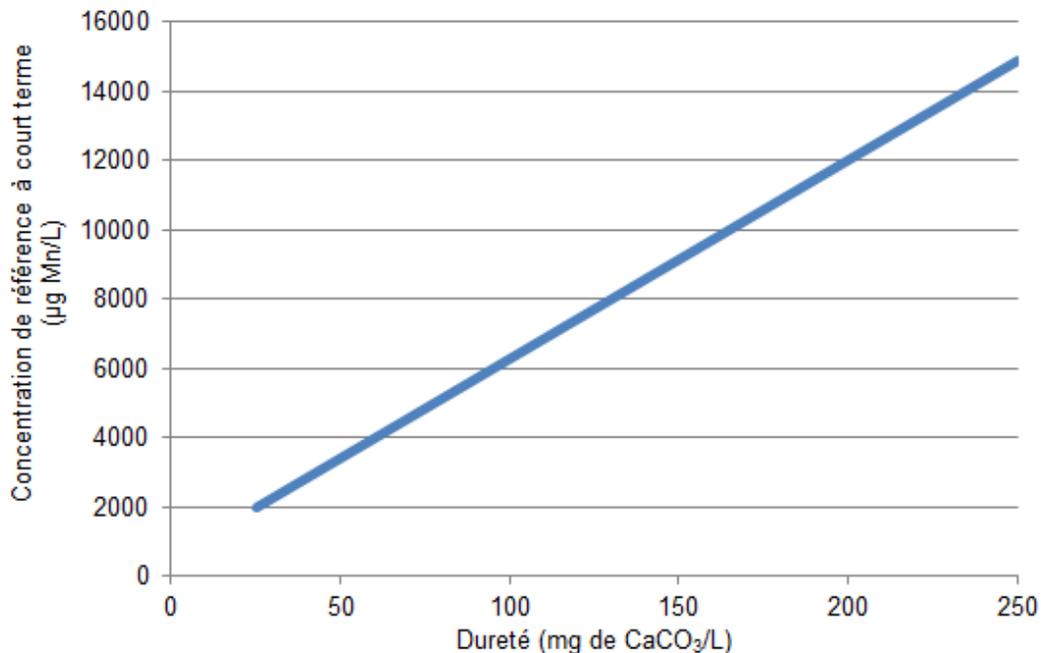


Figure 10. Concentrations références à court terme pour le manganèse (en $\mu\text{g Mn/L}$) comme fonction continue de la dureté de l'eau (mg/L)

Tableau 15. Exemples de concentrations références à court terme ($\mu\text{g/L}$) pour le manganèse dans l'eau douce à différents niveaux de dureté de l'eau

Dureté de l'eau (mg/L)	Concentration référence à court terme ($\mu\text{g de Mn/L}$) [*]
25	2 000
50	3 600
75	5 200
100	6 600
150	9 500
200	12 000
250	15 000

*Il convient de noter que la concentration référence à court terme s'applique à la concentration dissoute de manganèse.

12.5 Calcul d'une RCQEa à long terme

Au total, on a obtenu 1 219 données de toxicité à long terme en eaux douces à partir de 18 études différentes pour le manganèse. De ceux-ci, 1 160 indicateurs de 13 études ont été considérés comme acceptables aux fins du calcul de la recommandation. (Voir l'annexe A pour obtenir la liste complète des indicateurs de toxicité, des conditions expérimentales, de la chimie de l'eau, etc.). Des indicateurs pour 14 espèces ont été inclus dans la création de la DSE à long terme (Tableau 11). Lorsqu'il existait plusieurs indicateurs comparables pour la même espèce, le même effet, le même stade de vie et la même durée d'exposition, une moyenne géométrique a été calculée. Comme les variables de la chimie de l'eau les plus importantes influant sur la toxicité ont été prises en compte pour l'utilisation d'équations de normalisation, des indicateurs ont pu être inclus dans la moyenne géométrique s'il y avait des différences dans la chimie de l'eau testée, tant que tous les autres paramètres étaient uniformes.

Selon le protocole, s'il y a plus d'un type d'indicateur à long terme (p. ex., une CE_{10} et une CSEO) pour une espèce et un effet donnés, l'indicateur le plus privilégié sera sélectionné pour son inclusion dans la DSE. Le classement privilégié des indicateurs pour une DSE à long terme est le suivant (CCME, 2007) :

1. CE_x/CI_x les plus appropriées représentant un seuil sans effet
2. CE_{10}/CI_{10}
3. CE_{11-25}/CI_{11-25}
4. CMAT
5. CSEO
6. CME0
7. CE_{26-49}/CI_{26-49}
8. Ce_{50}/CI_{50} non létales

Si plus d'une valeur de toxicité (ou moyenne géométrique) est disponible pour une espèce, un effet et un indicateur donnés, mais que la durée ou le stade de vie diffère (p. ex., une valeur de CE_{10} 21 j et de CE_{10} 28 j pour des adultes, ou une CE_{10} 21 j pour des juvéniles et une CE_{10} 21 j pour des adultes), la donnée la plus sensible (ou la valeur de la moyenne géométrique) (c.-à-d. la valeur de l'indicateur le plus bas) sera sélectionnée pour son inclusion dans la DSE à court terme. On privilégie le calcul de la DSE à long terme à partir des données sans effet pour les effets à long

terme. Les détails complets sur la sélection des indicateurs à long terme se trouvent dans CCME (2007).

La même méthode de calcul de la DSE qui a été suivie pour la concentration référence à court terme de la section 12.4 a été appliquée pour la recommandation à long terme. Toutefois, au lieu de seulement créer une DSE, plusieurs DSE individuelles ont été créées pour incorporer les sensibilités relatives des espèces à différentes combinaisons de pH et de dureté (pH allant de 5,8 à 8,4, et dureté allant de 25 à 670 mg/L), tel que cela est discuté à la section 10.5.2. La DSE et les statistiques sommaires connexes normalisées à une dureté de l'eau de 50 mg/L pour les invertébrés et les poissons, et à un pH de 7,5 pour les algues et les plantes sont présentées dans la Figure 12 et le tableau 16, respectivement.

Tableau 16. Statistiques sommaires sur la RCQEA à long terme pour l'eau ayant une dureté de 50 mg/L et un pH de 7,5

Distribution	CIAC	HC ₅ prévue (µg/L)	LCI et LCS 95 % (µg/L)	Pondération	HC ₅ pondérée (µg/L)	LCI et LCS 95 % pondérées (µg/L)
Log-logistique	263	500	(229 – 1 241)	0,32	160	(73 – 397)
Log-normal	263	495	(243 – 1 164)	0,30	149	(73 – 349)
Gamma	264	323	(75,9 – 1 207)	0,16	52	(12 – 193)
Weibull	264	252	(60,9 – 960)	0,14	35	(9 – 134)
Log-Gumbel	266	497	(304 – 997)	0,07	35	(21 – 70)
				Recommandation =	430	(188 – 1 143)

Le 5^e centile (valeur de HC₅) de chaque DSE représente la concentration de la RCQEA à long terme dans ces conditions particulières de dureté de l'eau et de pH, et ces conditions sont présentées dans le Tableau 17.

12.5.1 RCQEA à long terme

La RCQEA à long terme est pour le manganèse dissous et se trouve en consultant le tableau de référence (Tableau 17) ou le calculateur de la RCQEA et de la concentration référence (annexe B), où la RCQEA est exprimée en µg/L de manganèse dissous, la dureté est mesurée en équivalents de CaCO₃ en mg/L et le pH est indiqué en unités normalisées. Le tableau de la RCQEA est valide pour une dureté de 25 à 670 mg/L et un pH de 5,8 à 8,4, ce qui correspond à la plage de données utilisée pour calculer les pentes de dureté et de pH. On ne doit pas extrapoler la dureté au-delà de 670 mg/L. Si les utilisateurs veulent une recommandation pour la qualité des eaux plus stricte, le calculateur fournit des valeurs extrapolées pour la dureté de l'eau en dessous de 25 mg/L jusqu'à 10 mg/L, ainsi qu'en dessous d'un pH de 5,8 à 5,5 et au-dessus d'un pH de 8,4 à 9. Toutefois, les utilisateurs devraient utiliser ces extrapolations avec prudence et communiquer avec les responsables locaux pour obtenir leur avis.

Si les concentrations mesurées dans les échantillons d'eau ne sont exprimées que sous forme de manganèse total, il est recommandé de d'abord comparer ces échantillons à la recommandation

pour le manganèse dissous et, s'il y a dépassement, de prélever de nouveaux échantillons pour établir des concentrations de manganèse dissous. Si la dureté de l'eau ou le pH d'un site particulier ne sont pas connus, utiliser des valeurs normatives de 50 mg/L et de 7,5, respectivement, afin de représenter des conditions de laboratoire prudentes et courantes.

Les milieux marins ne font pas partie de la portée du présent document; par conséquent, aucune recommandation n'a été évaluée pour le manganèse en milieu marin. Veuillez noter qu'il n'est pas approprié d'appliquer les recommandations ou les concentrations référence pour le manganèse en eau douce aux environnements marins ou estuariens.

Les valeurs de la RCQEA à long terme définitive sont représentées graphiquement en tant que fonction de la dureté (mg/L) et du pH dans la Figure 11.

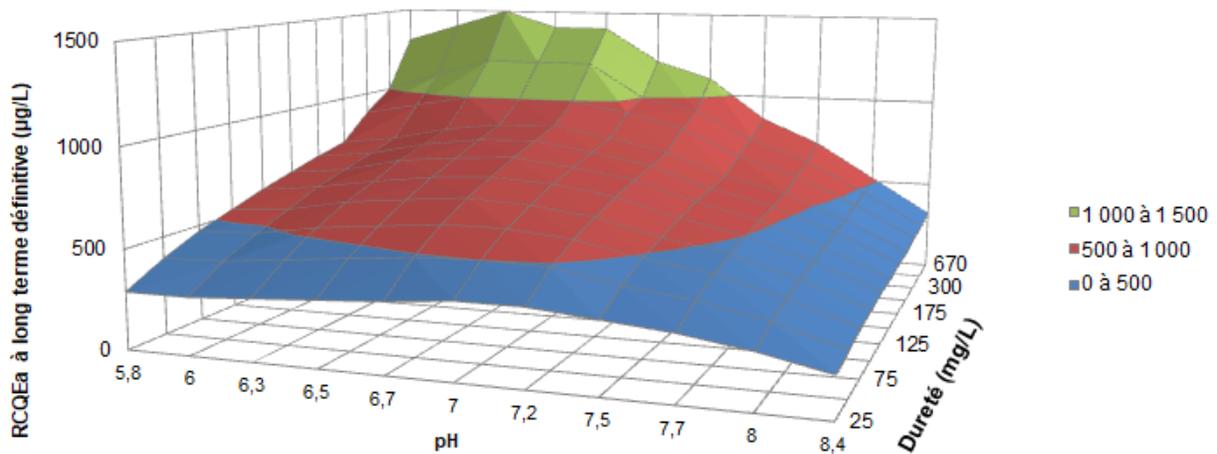


Figure 11. Valeurs de la RCQEA à long terme pour le manganèse dissous comme fonction de la dureté et du pH

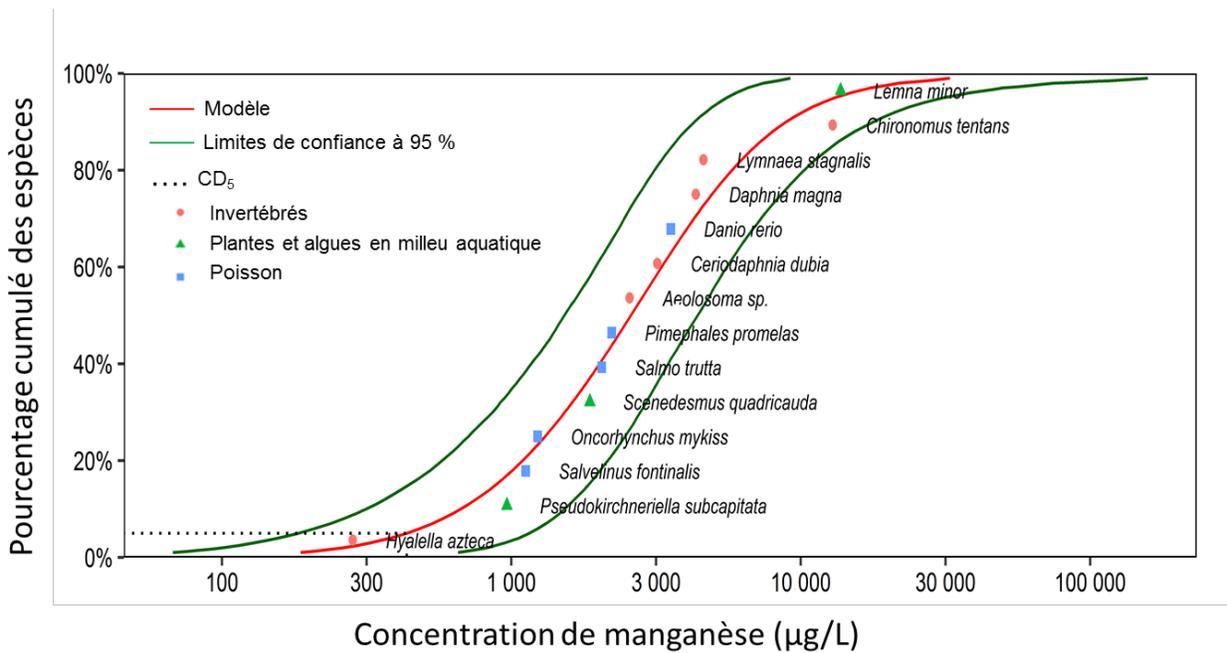


Figure 12. DSE de la RCQEA à long terme fondée sur la moyenne pondérée des modèles pour le manganèse dissous en eau douce à une dureté de 50 mg/L et un pH de 7,5

Le 5^e centile est 430 µg Mn/L.

Tableau 17. Tableau de référence de la RCQEA à long terme propre aux sites

Dureté de l'eau (mg/L sous forme de CaCO ₃)	Recommandation canadienne pour la qualité des eaux à long terme pour le manganèse dissous (µg/L)										
	pH 5,8	pH 6,0	pH 6,3	pH 6,5	pH 6,7	pH 7,0	pH 7,2	pH 7,5	pH 7,7	pH 8,0	pH 8,4
25 – 49	290	290	310	330	350	380	380	350	320	270	200
50 – 74	390	400	430	460	490	500	490	430	390	320	220
75 – 99	470	480	530	560	590	590	560	490	440	350	240
100 – 124	530	550	610	640	670	650	610	530	470	370	250
125 – 149	590	620	670	710	730	710	660	570	500	390	260
150 – 174	640	670	740	770	790	750	700	600	520	400	260
175 – 199	690	720	790	830	840	790	730	620	540	420	270
200 – 299	730	770	840	880	890	830	760	640	560	430	270
300 – 399	880	940	1 000	1 000	1 000	940	860	710	610	460	290
400 – 669	1 000	1 100	1 200	1 200	1 200	1 000	930	770	650	480	300
≥ 670	1 300	1 400	1 500	1 400	1 400	1 200	1 100	860	720	520	320

*Si le pH se situe entre deux colonnes de valeurs, arrondir au pH qui donnerait la valeur de RCQEA la plus prudente (la plus basse). Les valeurs recommandées sont arrondies à deux chiffres significatifs.

13.0 ÉVALUER LA PROTECTION DE LA RECOMMANDATION CANADIENNE POUR LA QUALITÉ DES EAUX À LONG TERME

Pour déterminer si la recommandation à long terme relative au manganèse offre une protection suffisante (répond aux principes directeurs), on examine les résultats des études sur la toxicité aquatique acceptable dans lesquelles des effets nocifs ont été observés à des concentrations inférieures à la valeur de la recommandation à long terme relative au manganèse. Le protocole CCME 2007 comprend une section intitulée « clause de protection », qui s'applique seulement à la recommandation à long terme :

La clause de protection peut être invoquée si un seul indicateur acceptable (ou, le cas échéant, la moyenne géométrique) sans effet ou à effets faibles (p. ex., la CE_x pour la croissance, la reproduction, la survie ou le comportement) pour une espèce en péril (définie par le Comité sur la situation des espèces en péril au Canada [COSEPAC]) est inférieur à la recommandation proposée (c.-à-d. est inférieur au point d'intersection du 5^e centile sur la courbe ajustée), cet indicateur devient donc la valeur recommandée. Si cet indicateur est un indicateur avec effets moyens ou graves pour une espèce en péril (c.-à-d. $CE_x \times \geq 50 \%$, ou un indicateur de létalité [CL_x]), la valeur de la recommandation est alors déterminée au cas par cas (p. ex., en utilisant un facteur de sécurité approprié) (Chapman et coll., 1998).

De la même façon, si un seul indicateur acceptable (ou, le cas échéant, la moyenne géométrique) avec effets létaux (p. ex., CL_x où $x \geq 15 \%$) pour n'importe quelle espèce est inférieur à la recommandation proposée (c.-à-d. est inférieur au point d'intersection du 5^e centile sur la courbe ajustée), cet indicateur devient donc la valeur recommandée.

De plus, une attention particulière sera requise si plusieurs indicateurs d'un seul taxon (p. ex., poissons, invertébrés, plantes, algues) ou si un nombre élevé d'études secondaires sont regroupées autour du 5^e centile. Il faut se fonder sur le meilleur jugement scientifique pour déterminer si cette situation a lieu (p. ex., en portant attention au pourcentage de points de données en question par rapport à tout l'ensemble de données) et pour établir la meilleure voie à suivre afin de traiter de cette situation. (CCME, 2007, p. 5 et 6)

Pour déterminer si la recommandation à long terme relative au manganèse offre une protection suffisante, une évaluation de la protection a été réalisée à l'aide des résultats de toutes les études acceptables sur la toxicité aquatique à long terme. Toutes les concentrations avec effet mesurées qui étaient supérieures à la RCQEA la plus élevée dans le tableau (1 450 µg Mn/L) étaient automatiquement rejetées, puisqu'elles seraient aussi supérieures à la RCQEA dans toutes les autres conditions aquatiques. Les 213 points de données restants qui étaient inférieurs à 1 450 µg Mn/L ont subi une évaluation additionnelle pour déterminer s'ils seraient inférieurs à la RCQEA propre au site pour leur propre chimie de l'eau. La RCQEA définitive pour chaque donnée a été déterminée en recherchant les valeurs de dureté et de pH particulières de l'étude dans le tableau de référence (Tableau 17). L'évaluation de la protection a permis de constater que 25 données sur la toxicité acceptables sur 1 160 (2,2 %) étaient inférieures à la recommandation propre à un lieu. Cela cadre avec le niveau de protection du calcul des valeurs de la recommandation au moyen du 5^e centile

de la DSE et donne donc à croire que la méthode est adéquatement protectrice. Afin d'assurer la protection, chacun des 26 indicateurs a été examiné pour faire en sorte qu'aucun n'entraîne la mise en œuvre de la clause de protection (CCME, 2007).

Les indicateurs qui étaient inférieurs à la RCQEA propre à un lieu comprenaient les indicateurs pour le *H. azteca* (n = 9), *P. promelas* (n = 3) et *P. subcapitata* (n = 13). De ces 25 indicateurs, il y avait neuf CSEO, cinq CMEO, une valeur de CI₂₅, quatre valeurs de CE₂₀ et six valeurs de CE₁₀.

Pour le *H. azteca*, il y avait neuf indicateurs inférieurs à la RCQEA propre à un lieu, y compris une valeur de CE₁₀ (poids sec), une valeur de CE₂₀ (poids sec), une valeur de CI₂₅ (croissance), cinq CSEO (poids sec, biomasse et mortalité) et une CMEO (poids sec). Il y avait 23 autres indicateurs pour le *H. azteca* qui étaient supérieurs aux RCQEA. Chaque RCQEA propre à un lieu pour chaque étude de la chimie de l'eau particulière a ensuite été comparée à la valeur de toxicité mesurée déclarée pour calculer un rapport. La moyenne géométrique de tous les rapports pour cette espèce était de 1,8, ce qui signifie qu'en moyenne, les valeurs de toxicité mesurées déclarées étaient environ 1,8 fois plus élevées que les RCQEA propres à un lieu. Ainsi, le poids de la preuve donne à penser que cette espèce est adéquatement protégée par la RCQEA.

Pour le *P. promelas*, il y avait trois indicateurs supérieurs à la recommandation; deux CSEO (biomasse et poids) et une valeur de CE₁₀ (biomasse). Il y avait 355 autres indicateurs à long terme pour le *P. promelas* qui étaient supérieurs à la recommandation.

Treize indicateurs individuels pour le *P. subcapitata* étaient inférieurs aux recommandations propres à un lieu et comprenaient deux CSEO, quatre CMEO, quatre valeurs CE₁₀ et trois valeurs CE₂₀ pour la croissance et l'assimilation. Il y avait 188 autres indicateurs qui étaient supérieurs à la recommandation pour l'espèce. La moyenne géométrique de tous les rapports pour cette espèce était de 4,1, ce qui signifie qu'en moyenne les valeurs de toxicité mesurées déclarées étaient environ quatre fois plus élevées que les RCQEA propres à un lieu.

Aucun des indicateurs à long terme inférieurs à la recommandation n'étaient pour des espèces en péril ou des effets létaux équivalents ou supérieurs à un niveau de 15 %. De plus, aucune donnée acceptable de l'ensemble de données à court terme (léthalité aiguë) n'était inférieure à la RCQEA à long terme. L'examen général des données disponibles indique que la RCQEA à long terme est protectrice et que la clause de protection n'est pas applicable.

14.0 PRISE EN CONSIDÉRATION DES UTILISATIONS DE LA CONCENTRATION RÉFÉRENCE À COURT TERME ET DE LA RECOMMANDATION CANADIENNE POUR LA QUALITÉ DES EAUX À LONG TERME

Une concentration référence à court terme et la RCQEA fournissent une orientation quant aux expositions à court terme et à long terme, respectivement. La valeur de l'exposition à court terme vise à protéger la plupart des espèces contre la létalité pendant des événements graves mais transitoires, comme des déversements, ou une utilisation ou une élimination inappropriée de la substance en question. Les recommandations à long terme visent à protéger les espèces et les stades

de vie les plus sensibles de façon indéfinie. La vie aquatique peut être chroniquement exposée à une substance en raison d'un rejet graduel des sols ou des sédiments et d'une absorption graduelle causée par les eaux souterraines, le ruissellement, les émissions des processus industriels et le transport longue distance.

Avant d'utiliser la concentration référence à court terme ou la RCQEA à long terme pour le manganèse, il faut tenir compte du fait qu'elles sont toutes deux fondées sur de l'information scientifique existante. La concentration référence à court terme et la RCQEA pour le manganèse sont deux des nombreux outils d'évaluation et d'interprétation des données de surveillance du manganèse dans l'eau. Les effets du manganèse sur les organismes aquatiques peuvent varier considérablement d'un lieu à l'autre puisque la composition des espèces, les caractéristiques physiochimiques et la présence d'autres toxiques qui pourraient interagir par ajout ou synergie avec le manganèse peuvent varier selon les écosystèmes (CCME, 2007). Ainsi, le présent document peut servir de base pour le calcul de recommandations propres à un lieu et d'objectifs, au besoin. Pour en savoir plus sur la procédure de calcul de la recommandation pour la qualité des eaux propre à un lieu, reportez-vous au document d'orientation CCME (2003).

15.0 RÉSUMÉ DE LA RECOMMANDATION

Les valeurs qui suivent sont les concentrations références à court terme et les RCQEA à long terme pour le manganèse dissous.

RCQEA et concentration de référence à court terme visant la protection de la vie aquatique pour le manganèse

	Concentration référence à court terme (µg/L)	Recommandation à long terme (µg/L)
Eau douce	3 600	430
Eau de mer	Non évaluée	Non évaluée

Remarques : La concentration référence à court terme indiquée dans le présent tableau s'applique aux eaux de surface ayant une dureté de 50 mg/L, et la recommandation à long terme indiquée dans le tableau s'applique aux eaux de surface ayant une dureté de 50 mg/L et un pH de 7,5. L'équation pour la concentration référence et le tableau pour la RCQEA en eau douce (ou le calculateur de RCQEA et de concentrations références [annexe B]) ci-dessous doivent être utilisés pour obtenir la concentration référence et la RCQEA propres à un site particulier, se fondant sur la dureté et le pH du plan d'eau concerné. Veuillez noter qu'il n'est pas approprié d'appliquer les recommandations pour le manganèse en eau douce aux environnements marins ou estuariens.

La concentration référence à court terme est pour le manganèse **dissous** et est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Concentration référence} = e^{(0,878[\ln(\text{dureté})] + 4,76)}$$

La valeur indiquée dans le tableau ci-dessus est pour des eaux de surface ayant une dureté de 50 mg/L. L'équation pour la concentration référence est valide pour une dureté de 25 à 250 mg/L, ce qui correspond à la plage de données utilisée pour calculer les pentes de dureté. On ne doit pas extrapoler la dureté au-delà de 250 mg/L. Il faut plutôt arrondir vers le bas à la limite de dureté supérieure aux fins de l'utilisation dans l'équation (c.-à-d. les valeurs de la dureté > 250 mg/L devraient être arrondies à 250 mg/L). Pour une dureté inférieure à 25 mg/L, si les utilisateurs

veulent une concentration référence plus stricte, ils peuvent procéder à une extrapolation avec prudence et communiquer avec les responsables locaux pour obtenir leur avis.

La RCQEa à long terme est pour le manganèse **dissous** et se trouve en consultant manuellement le tableau de référence (Tableau 17). Le tableau de la RCQEa est valide pour une dureté de 25 à 670 mg/L et un pH de 5,8 à 8,4 ce qui correspond à la plage de données utilisée pour calculer les pentes de dureté et de pH. On ne doit pas extrapoler la dureté au-delà de 670 mg/L. Si les utilisateurs veulent une recommandation pour la qualité des eaux plus stricte, le calculateur fournit des valeurs extrapolées pour la dureté de l'eau en dessous de 25 mg/L jusqu'à 10 mg/L, ainsi qu'en dessous d'un pH de 5,8 à 5,5 et au-dessus d'un pH de 8,4 à 9. Toutefois, les utilisateurs devraient utiliser ces extrapolations avec prudence et communiquer avec les responsables locaux pour obtenir leur avis.

Si les concentrations mesurées dans les échantillons d'eau ne sont exprimées que sous forme de manganèse total, il est recommandé de d'abord comparer ces échantillons à la recommandation pour le manganèse dissous et, s'il y a dépassement, de prélever de nouveaux échantillons pour établir des concentrations de manganèse dissous. Si la dureté de l'eau ou le pH d'un site particulier ne sont pas connus, utiliser des valeurs normatives de 50 mg/L et de 7,5, respectivement, afin de représenter des conditions de laboratoire prudentes et courantes. Le calculateur de RCQEa et de concentrations références (annexe B) est un outil pouvant servir à générer les recommandations et les concentrations références relatives au manganèse propres à un site particulier de façon automatique au lieu de manuelle.

RÉFÉRENCES

- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2012). « Toxicological Profile for Manganese. » Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Géorgie.
- Alberta Environment and Parks (2017). « Surface Water Quality Data – Manganese. » Disponible sur demande. Alberta Environment and Parks, Edmonton.
- Australian and New Zealand Environment and Conservation Council (2000). « Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. » National Water Quality Management Strategy n° 4, vol. 1, Ch. 1 à 7.
- Biesinger, K.E. et Christensen, G.M. (1972). « Effects of various metals on survival, growth, reproduction and metabolism of *Daphnia magna*. » J Fish Res Board Can. n° 29, p. 1691 à 1700.
- Borgmann, U., Cuillard, Y., Doyle, P. et Dixons, D.G. (2005). « Toxicity of sixty-three metals and metalloids to *Hyallela azteca* at two levels of water hardness. » Environ. Toxicol. Chem. n° 24, p. 641 à 652.
- Brezonik, P.L. et Arnold, W.A. (2011). « Water Chemistry: An Introduction to the Chemistry of Natural and Engineered Aquatic Systems. » Oxford University Press, New York, New York.
- Burnham, K.P. et Anderson, D.R. (2002). « Model Selection and Multimodel Inference: A Practical Information-Theoretic Approach. » (2^e éd.), Springer-Verlag, Berlin.
- Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME) (2003). « Guide concernant l'application propre à un lieu des Recommandations pour la qualité des eaux du Canada : procédures d'établissement d'objectifs numériques de qualité de l'eau. » Recommandation canadienne pour la qualité des eaux en vue de la protection de la vie aquatique. CCME, Winnipeg, Manitoba.
- CCME (2007). Protocole d'élaboration des recommandations pour la qualité des eaux en vue de protéger la vie aquatique. CCME, Winnipeg, Manitoba.
- CCME (2014). « Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : Cadmium. » Document scientifique. CCME, Winnipeg, Manitoba.
- Corathers, L. (2014). « 2012 Minerals Yearbook: Manganese (sortie avancée). USGS, Reston, Virginie. Accessible à : <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/manganese/myb1-2012-manga.pdf> (consulté le 01-01-2019).
- Dalgarno, S. (2018). « ssdtools: A Shiny Web App to Analyse Species Sensitivity Distributions. » Préparé par Poisson Consulting pour le Ministère de l'Environnement de Colombie-Britannique. Accessible à : <https://poissonconsulting.shinyapps.io/ssdtools/> (consulté le 15-11-2018).
- Davies, P.H., Brinkman, S. et McIntyre, M. (1998). « Toxicity of manganese to early-life stage and fry of brook trout (*Salvelinus fontinalis*) and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) in water hardnesses of 30 and 150 mg/L; Toxicity of manganese and zinc to boreal toad tadpoles (*Bufo boreas*). » Water Pollution Studies. Federal Aid Project n° F-243R-5. Colorado Division of Wildlife. Fort Collins, Colorado.
- Delignette-Muller, M. L. et Dutang, C. (2015). « fitdistrplus: An R package for fitting distributions. » J. Stat. Softw. vol. 64, p. 1 à 34.
- Department of Environment and Rural Affairs, Welsh Government (2014). « Water Framework Directive Implementation in England and Wales: New and Updated Standards to Protect the Water Environment. » Accessible à : https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/307788/riv-er-basin-planning-standards.pdf (consulté le 01-01-2019).
- Développement durable Manitoba (2016). « Manitoba Water Quality Data: Total & Dissolved Manganese (Mn). » Water Quality Management Section. Winnipeg, Manitoba.
- Di Toro, D., Allen, H., Bergman, H., Meyer, J., Paquin, P. et Santore, R. (2001). « Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. » 1. Base technique. Environ Toxicol Chem. vol. 20, p. 2383 à 2396.
- Dolci, G.S., Dias, V.T., Roversi, K., Roversi, Kr., Pase, C.S., Segat, H.J., Teixeira, A.M., Benvegnu, D.M., Trevizol, F., Barcelos, R.C.S., Riffel, A.P.K., Nunes, M.A.G., Dressler, V.L., Flores, E.M.M., Baldisserotto, B. et Burger, M.E. (2013). « Moderate hypoxia is able to minimize the manganese-induced toxicity in tissues of silver catfish (*Rhamdia quelen*). » Ecotoxicol. Environ. Saf. vol. 91, p. 103 à 109.
- Environnement et Changement climatique Canada (ECCC) (2015). Données du programme national de suivi et de surveillance des contaminants dans le poisson d'Environnement Canada. Accessible à : <http://www.ec.gc.ca/scitech/default.asp?lang=Fr&n=828EB4D2-1> (consulté en juin 2017).

- Fargašová, A., Bumbálová, A. et Havránek, E. (1999). « Ecotoxicological effects and uptake of metals (Cu⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Mo⁶⁺, Ni²⁺, V⁵⁺) in freshwater alga *Scenedesmus quadricauda*. » *Chemosphere*, vol. 38, n° 5, p 1165 à 1173.
- Freitas, R., Perilli, T.A.G. et Ladeira, A.C.Q. (2013). « Oxidative precipitation of manganese from acid mine drainage by potassium permanganate. » *J. Chem-NY*, vol. 2013, p 1 à 8. doi: 10.1155/2013/287257.
- Gabriel, D., Riffel, A.P.K., Finamor, I.A., Saccol, E.M., Ourique, G.M., Goulart, L.O., Kochhann, D., Cunha, M.A., Garcia, L.O., Pavanato, M.A, Val, A.L., Baldisserotto, B. et Llesuy, S.F. (2013). « Effects of subchronic manganese chloride exposure on tambaqui (*Colossoma macropomum*) tissues: Oxidative stress and antioxidant defences. » *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* vol. 64, p 659. doi:10.1007/s00244-012-9854-4.
- Graham, M.C., Gavin, K.G., Kirika, A. et Farmer, J.G. (2012). « Processes controlling manganese distributions and associations in organic-rich freshwater aquatic systems: The example of Loch Bradan, Scotland. » *Sci. Total. Environ.* vol. 424, p 239 à 250.
- Hanson, G. (1932). Commission géologique du Canada. Série de la géologie économique 12. doi:10.4095/102446.
- Heal, K.V. (2001). « Manganese and land-use in upland catchments in Scotland. » *Sci. Total. Environ.* vol. 265, p 169 à 179.
- Hedgcock, S., Dixon, E., Bailey, K.L. et Jillians, S. (1998). « Proposed Environmental Quality Standards for Manganese in Water. » DETR 4497/1. Department of the Environment, Transport and Regions, Londres.
- Institut international du manganèse (IIMn) (2012). « The Derivation of Limit Values for Manganese and its Compounds in Freshwaters: Data Availability. » Fiche signalétique 1. Institut international du manganèse, Paris.
- IIMn (2014). « Bioavailability and the Development of the Mn Biotic Ligand Models. » Fiche signalétique 2. Accessible à : http://www.manganese.org/images/uploads/pdf/Manganese_Fact_Sheet_2_HR.pdf (consulté en janvier 2015).
- IIMn (2015). « Production. » Accessible à : <http://www.manganese.org/about-mn/production> (consulté en janvier 2015).
- Inventaire national des rejets de polluants (2016). Rejets de polluants de 2015. Environnement Canada, Ottawa, Ontario. Accessible à : <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/inventaire-national-rejets-polluants.html> (consulté en juillet 2016).
- Kimball, G. (1978). « The Effects of Lesser Known Metals and One Organic to Fathead Minnows (*Pimephales promelas*) and *Daphnia magna*. » Department of Entomology, Fish and Wildlife, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota.
- Knox, D., Cowey, C. et Adron, J. (1981). « The effect of low dietary manganese intake on rainbow trout (*Salmo gairdneri*). » *Br. J. Nutr.* vol. 46, p 495 à 501.
- Kon Kam King, G., Veber, P., Charles, S. et Delignette-Muller, M.L. (2014). « MOSAIC_SSD: A new web tool for species sensitivity distribution to include censored data by maximum likelihood. » *Environ. Toxicol. Chem.* vol. 33, n° 9, p 2133 à 2139.
- Lasier, P., Winger, P. et Bogenrieder, K. (2000). « Toxicity of manganese to *Ceriodaphnia dubia* and *Hyalella azteca*. » *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* vol. 38, p 298 à 304
- LaZerte, B.D. et Burling, K. (1990). « Manganese speciation in dilute waters of the Precambrian Shield, Canada. » *Water Res.* vol. 24, n° 1097 à 1101.
- Lewis, M. (1978). « Acute toxicity of copper, zinc and manganese in single and mixed salt solutions to juvenile longfin dace, *Agosia chrysogaster*. » *J. Fish Biol.* vol. 13, n° 695 à 700.
- L'Her Roux, L., Le Roux, S. et Appriou, P. (1998). « Behaviour and speciation of metallic species Cu, Cd, Mn and Fe during estuarine mixing. » *Marine. Poll. Bull.* vol. 36, p 56 à 64.
- Martin, T.R. et Holdich, D.M. (1986). « The acute lethal toxicity of heavy metals to peracarid crustaceans (with particular reference to fresh-water asellids and gammarids). » *Water Res.* vol. 20, n° 9, p 1137 à 1147.
- McGeer, J.C., Brix, K.V., Skeaff, J.M., DeForest, D.K., Brigham, S.I., Adams, W.J. et Green, A. (2003). « Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals: Implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment. » *Environ. Toxicol. Chem.* vol. 22, n° 5, p 1017 à 1037.
- McHargue, R. et Calfee, R. (1932). « Manganese essential for the growth of *Lemna major*. » *Plant Physiol.* vol. 7, n° 4, p 697 à 703.
- McKee, J.E. et Wolf, H.W. (1963). « Water Quality Criteria. » Publication n° 3-A. California State Water Control Board. Sacramento, Californie.
- Michigan Department of Environmental Quality. (2015). « Chemical Update Worksheet: Manganese. » RRD Toxicology Unit. Accessible à : https://www.michigan.gov/documents/deq/deq-rdd-chem-ManganeseDatasheet_527860_7.pdf (consulté en janvier 2015).

- Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MDDELCC) (2017a). Banque de données sur la qualité du milieu aquatique (BQMA), Direction générale du suivi de l'état de l'environnement, Québec.
- MDDELCC (2017b). « Critères de qualité de l'eau de surface – Manganèse. » Accessible à : http://www.mddecc.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/details.asp?code=S0305 (consulté le 01-01-2019).
- Nagpal, N. (2001). « BC Ambient Water Quality Guidelines for Manganese. » BC Ministry of Environment, Water Protection and Sustainability Branch Environmental Sustainability and Strategic Policy Division, Victoria, Colombie-Britannique.
- New Mexico Environment Department (2011). « State of New Mexico standards for interstate and intrastate surface waters. » 20.6.4 NMAC. New Mexico Environmental Department, Santa Fe, Nouveau-Mexique.
- Norwood, W.P., Borgmann, U. et Dixon, D.G. (2007). « Chronic toxicity of arsenic, cobalt, chromium and manganese to *Hyalella azteca* in relation to exposure and bioaccumulation. » Environ. Pollut. vol. 147, p 262 à 272.
- Nussey, G., van Vuren, J. et du Preez, H. (2000). « Bioaccumulation of chromium, manganese, nickel and lead in the tissues of the moggel, *Labeo umbratus* (Cyprinidae), from Witbank Dam, Mpumalanga. » WaterSA vol. 26, n° 2, p 269 à 284.
- OMS (Organisation mondiale de la santé) (2004). Concise International Chemical Assessment Document 63: Manganese and its Compounds: Environmental Aspects. OMS, Genève.
- Paquin, P., Gorsuch, J., Apte, S., Batley, G., Bowles, K., Campbell, P., Delos, C., Di Toro, D., Dwyer, R., Galvez, F., Gensemer, R., Goss, G., Hogstrand, C., Janssen, C., McGeer, J., Naddy, R., Playle, R., Santore, R., Schneider, U., Stubblefield, W., Wood, C. et Wu, K. (2002). « The biotic ligand model: A historical overview. » Comp. Biochem. Physiol. – Part C Toxicology and Pharmacology vol. 133, n°s 1 et 2, p 3 à 35.
- Parametrix (2009a). « Early Life-stage Toxicity of Manganese to the Zebrafish (*Danio Rerio*) Under Flow-Through Conditions. » Préparé par Parametrix, Albany, Oregon.
- Parametrix (2009b). « Chronic Toxicity of Manganese to the Amphipod, *Hyalella Azteca*, Under Flow-Through Conditions. » Préparé par Parametrix, Albany, Oregon.
- Parametrix (2009c). « Life-cycle Toxicity of Manganese to the Midge, *Chironomus Tentans*. » Préparé par Parametrix, Albany, Oregon.
- Parametrix (2009d). « Evaluation of Chronic Toxicity of Manganese to the Aquatic Oligochaete, *Aeolosoma sp.* » Préparé par Parametrix, Albany, Oregon.
- Parametrix (2009e). « Acute Toxicity of Manganese to the Great Pond Snail, *Lymnaea Stagnalis*. » Préparé par Parametrix, Albany, Oregon.
- Parametrix (2009f). « Short-term Chronic Toxicity of Manganese to Duckweed (*Lemna Minor*) Under Static-Renewal Exposure Conditions. » Préparé par Parametrix, Albany, Oregon.
- Parametrix (2009g). « Toxicity of Manganese to *Pseudokirchneriella Subcapitata* Under Static Test Conditions. » Préparé par Parametrix, Albany, Oregon.
- Parametrix (2009h). « Evaluation of Acute Manganese Toxicity to the Aquatic Oligochaete, *Aeolosoma sp.* » Préparé par Parametrix, Albany, Oregon.
- Parametrix (2009i). « Chronic Toxicity of Manganese to the Great Pond Snail, *Lymnaea Stagnalis*. » Préparé par Parametrix, Albany, Oregon.
- Parametrix (2010a). « Chronic Toxicity of Manganese to the Cladoceran, *Ceriodaphnia Dubia*, in Natural Waters. » Préparé par Parametrix, Corvallis, Oregon.
- Parametrix (2010b). « Chronic Toxicity of Manganese to the Cladoceran, *Ceriodaphnia Dubia*: Framework for the Development of a Biotic Ligand Model (BLM). » Préparé par Parametrix, Corvallis, Oregon.
- Parametrix (2010c). « Chronic Toxicity of Manganese to the Fathead Minnow, *Pimephales Promelas*, in Natural Waters. » Préparé par Parametrix, Corvallis, Oregon.
- Parametrix (2010d). « Chronic Toxicity of Manganese to the Fathead Minnow (*Pimephales Promelas*): Framework for the Development of a Biotic Ligand Model (BLM). » Préparé par Parametrix, Corvallis, Oregon.
- Parametrix (2010e). « Chronic Toxicity of Manganese to the Green Algae, *Pseudokirchneriella subcapitata*, in Natural Waters. » Préparé par Parametrix, Corvallis, Oregon.
- Parametrix (2010f). « Chronic Toxicity of Manganese to the Green Alga, *Pseudokirchneriella Subcapitata*: Framework for the Development of a Biotic Ligand Model (BLM). » Préparé par Parametrix, Corvallis, Oregon.
- Peters, A., Lofts, S., Merrington, G., Brown, B., Stubblefield, W. et Harlow, K. (2011). « Development of biotic ligand models for chronic manganese toxicity to fish, invertebrates and algae. » Environ. Toxicol. Chem. vol. 30, n° 11, p 2407 à 2415.

- PISSC (Programme international sur la sécurité des substances chimiques) (1981). « Critères d'hygiène de l'environnement 17 : Manganèse. » Publié grâce au soutien conjoint du programme environnemental des Nations Unies, l'Organisation internationale du travail et l'Organisation mondiale de la santé.
- Posthuma, L., Suter, G.W.I. et Traas, T.E. (2002). « Species sensitivity distribution in ecotoxicology. » CRC Press LLC, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- PubChem (2015a). « Compound Summary for CID 23930, Manganese. » Open Chemistry Database. Accessible à : <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/manganese> (consulté le 06-10-2015).
- PubChem (2015b). « Compound Summary for CID 24480, Manganese (II) Chloride. Open Chemistry Database. » Accessible à : http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Manganese_II_chloride (consulté le 06-10-2015).
- PubChem (2015c). « Compound Summary for CID 24580, Manganous Sulfate. » Open Chemistry Database. Accessible à : http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/manganese_sulfate (consulté le 06-10-2015).
- R Core Team (2017). « R: A Language and Environment for Statistical Computing. » R Foundation for Statistical Computing, Vienne, Autriche.
- RAMP (2017). « RAMP Alberta Monitoring Database. » Accessible à : <http://www.ramp-alberta.org/ramp/data.aspx> (consulté en août 2017).
- Rathore, R.S., Khangarot, B.S. (2003). « Effects of water hardness and metal concentration on a freshwater *Tubifex Tubifex* Muller. » Water, Air, Soil, Pollut. vol. 142, p 341. doi: 10.1023/A:1022016021081.
- Regional Aquatics Monitoring Program (RAMP) (2015). « RAMP Alberta Monitoring Database. » Accessible à : <http://www.ramp-alberta.org/ramp/data.aspx> (consulté en décembre 2015).
- Reimer, P.S. (1999). « Environmental Effects of Manganese and Proposed Guidelines to Protect Freshwater Life in British Columbia. » Thèse de maîtrise. University of British Columbia.
- Rouleau, C., Tjalve, H., Gottofrey, J. et Pelletier, E. (1995). « Uptake, distribution, and elimination of ⁵⁴Mn(II) in the brown trout (*Salmo trutta*). » Environ. Toxicol. Chem. vol. 14, n° 3, p 483 à 490.
- Santé Canada (1987). « Manganese. Environmental and Workplace Health. » Santé Canada, Ottawa, Ontario.
- Steenkamp, V., du Preez, H., Schoonbee, H. et van Eeden, P. (1994). « Bioaccumulation of manganese in selected tissues of the freshwater crab, *Potamonautes warreni* (Calman), from industrial and mine-polluted freshwater ecosystems. » Hydrobiologia. vol. 288, p 137 à 150.
- Stephan, C.E. (1995). « Derivation of conversion factors for the calculation of dissolved freshwater aquatic life criteria for metals. » Environmental Protection Agency. Duluth, Minnesota.
- Stephan, C.E., Mount, D.I., Hansen, D.J., Gentile, J.H., Chapman, G.A. et Brungs, W.A. (1985). « Guidelines for Deriving Numerical National Water Quality Criteria for the Protection of Aquatic Organisms and their Uses. » U.S. Environmental Protection Agency PB85-227049.
- Stokes, P.M., Campbell, P.G.C., Schroeder, W.H., Trick, C., France, R.L., Puckett, K.J., LaZerte, B., Speyer, M., Hanna, J.E. et Donaldson, J. (1988). « Manganese in the Canadian Environment. » Conseil national de recherches Canada, Comité associé sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement. CNRC n° 26193.
- Stubblefield, W., Brinkman, S., Davies, P., Garrison, T., Hockett, J. et McIntyre, M. (1997). « Effects of water hardness on the toxicity of manganese to developing brown trout (*Salmo trutta*). » Environ. Toxicol. Chem vol. 16, n° 10, p 2082 à 2089.
- Stubblefield, W. et Hockett, J. (2000). « Derivation of a Colorado State Manganese Table Value Standard for the Protection of Aquatic Life. » ENSR Corporation. Fort Collins, Colorado.
- Tan, X-Y., Xie, P., Luo, Z., Lin, H-Z., Zhao, Y-H. et Xi, W-Q. (2012). « Dietary manganese requirement of juvenile yellow catfish *Pelteobagrus fulvidraco*, and effects on whole body mineral composition and hepatic intermediary metabolism. » Aquaculture vol. 326 à 329, p 68 à 73.
- Teodorovic, I., Planojevic, I., Knezevic, P., Radak, S. et Nemet, I. (2009). « Sensitivity of bacterial vs acute *Daphnia magna* toxicity tests to metals. » Cent. Eur. J. Biol. vol. 4, n° 4, p 482 à 492.
- Thorley, J. et Schwarz, C. (2018). « ssdtools: Species Sensitivity Distributions. » R package version 0.0.1. Accessible à : <https://github.com/bcgov/ssdtools> (consulté en mai 2017).
- United Kingdom Technical Advisory Group (UKTAG) (2012). « Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII Substances: Manganese (bioavailable) » (pour consultation). Édimbourg.
- UKTAG (2014). « Metal Bioavailability Assessment Tool (M-BAT). » Water Framework Directive. Accessible à : <https://www.wfduk.org/resources/rivers-lakes-metal-bioavailability-assessment-tool-m-bat> (consulté en octobre 2015)
- United States Environmental Protection Agency (USEPA) (1979). « Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. » EPA-600/4-79-020. Environmental Monitoring and Support Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio.

- USEPA (1983). « Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. » EPA-600/4-79-020. Environmental Monitoring and Support Laboratory, Office of Research and Development, Washington, DC.
- USEPA (1984). « Health Assessment Document for Manganese. » EPA/600/8-83/013F. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio.
- USEPA (2004). « Drinking Water Health Advisory for Manganese. » EPA-822-R-04-003. Préparé par l'USEPA Office of Water, Health and Ecological Criteria Division. Washington, DC.
- USEPA (2006). « EPA Region III BTAG ». Freshwater Screening Benchmarks. Accessible à : https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/r3_bttag_fw_benchmarks_07-06.pdf (consulté en janvier 2015).
- USEPA (2010). « Final Report on Acute and Chronic Toxicity of Nitrate, Nitrite, Boron, Manganese, Fluoride, Chloride and Sulfate to Several Aquatic Animal Species. » EPA 905-R-10-002. Washington, DC.
- USEPA (2015). « Region 4 Ecological Risk Assessment Supplemental Guidance Interim Draft. » Scientific Support Section, Superfund Division, EPA Region 4. Washington, DC.
- United States Geological Survey (2014). Mineral Commodity Summaries 2014. U.S. Geological Survey, Reston, Virginie.
- Valavanidis, A., Vlahogianni, T., Dassenakis, M. et Scoullou, M. (2006). « Molecular biomarkers of oxidative stress in aquatic organisms in relation to toxic environmental pollutants. » *Ecotoxicol. Environ. Saf.* vol 64, p 178 à 189.
- Vieira, M.C., Torronteras, R., Cordoba, F. et Canalejo, A. (2012). « Acute toxicity of manganese in goldfish *Carassius auratus* is associated with oxidative stress and organ specific antioxidant responses. » *Ecotoxicol. Environ. Saf.* vol. 78, p 212 à 217.
- Webb, T. (2008). Manganese. Mineral Commodity Profile No. 1. Minerals, Policy and Planning Division, New Brunswick Department of Natural Resources, Fredericton, Nouveau-Brunswick.
- Zaw, M. et Chiswell, B. (1999). « Iron and manganese dynamics in lake water. » *Water Res.* vol. 33, p 1900 à 1910.