

Le directeur général

Maisons-Alfort, le 18 septembre 2015

## **AVIS** **de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation,** **de l'environnement et du travail**

**relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés à la présence du baryum dans les eaux destinées à la consommation humaine**

**Actualisation de l'avis de l'agence française de sécurité sanitaire des aliments du 20 septembre 2007**

---

*L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.*

*L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.*

*Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.*

*Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).*

*Ses avis sont rendus publics.*

---

L'Anses a été saisie le 5 février 2015 par la Direction générale de la santé (DGS) pour la réalisation de l'expertise suivante : « Évaluation des risques sanitaires liés à la présence du baryum dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH), étude de la pertinence de modifier la limite de qualité du baryum dans les EDCH et fixation d'une éventuelle nouvelle limite de qualité ».

### **1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE**

Cette demande de la DGS consiste à actualiser l'avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments du 20 septembre 2007 relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement de la limite de qualité du baryum dans les EDCH (Afssa, 2007a). Suite à un projet de la DGS de modification de l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du Code de la santé publique (CSP), l'Anses a publié le 15 février 2013 un avis qui indiquait que l'avis de l'Afssa du 20 septembre 2007 pré-cité n'était pas suffisant pour justifier une modification de limite de qualité du baryum car il ne prenait en compte que le cas d'un dépassement de limite de qualité limité dans le temps (Anses, 2013).

Le titre de la saisine a été reformulé comme suit, en accord avec la DGS : « Demande d'avis relatif à une évaluation des risques sanitaires liés à la présence du baryum dans les eaux destinées à la consommation humaine – actualisation de l'avis de l'agence française de la sécurité sanitaire des aliments du 20 septembre 2007 ».

## **2. CONTEXTE REGLEMENTAIRE**

Le contexte réglementaire actuellement en vigueur s'établit ainsi :

- Au niveau communautaire, la directive 98/83 CE du Conseil de l'Union européenne du 3 novembre 1998 relative à la qualité des EDCH ne fixe ni limite ni référence de qualité pour le paramètre « baryum » ;
- Au niveau national :
  - la limite de qualité du baryum est fixée à 0,7 mg/L dans les EDCH et à 1 mg/L pour les eaux superficielles utilisées pour la production d'EDCH, respectivement aux annexes I et II de l'arrêté du 11 janvier 2007 pré-cité ;
  - l'arrêté du 28 décembre 2010 modifiant l'arrêté du 14 mars 2007 relatif aux critères de qualité des eaux conditionnées, aux traitements et mentions d'étiquetage particuliers des eaux minérales naturelles et des eaux de source conditionnées ainsi que de l'eau minérale naturelle distribuée en buvette publique fixe la limite de qualité du baryum à 1 mg/L dans les eaux minérales naturelles et à 0,7 mg/L pour la mention d'étiquetage relative à l'alimentation des nourrissons.

## **3. ORGANISATION DE L'EXPERTISE**

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

L'expertise collective a été menée par le groupe de travail « Évaluation des risques sanitaires associés aux paramètres chimiques des eaux destinées à la consommation humaine » (GT ERS EDCH) mis en place le 30 juillet 2013.

La démarche d'évaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement des limites et références de qualité dans les eaux destinées à la consommation humaine présentée dans le rapport de l'Afssa d'avril 2007 a été appliquée (Afssa, 2007b).

L'analyse et les conclusions du groupe de travail « Évaluation des risques sanitaires associés aux paramètres chimiques des eaux destinées à la consommation humaine » ont été approuvées par le CES « Eaux » les 2 juin et 7 juillet 2015 et ont été présentées au CES « Evaluation des risques chimiques liés aux aliments » le 2 juillet 2015.

Les experts déclarent leurs éventuels liens d'intérêt avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont rendues publiques *via* le site internet de l'Anses ([www.anses.fr](http://www.anses.fr)).

## 4. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU CES EAUX

### 4.1. Propriétés physico-chimiques

Le tableau I présente les principales propriétés physico-chimiques des différentes formes chimiques du baryum (d'après US EPA (1985) et Lide (1992-1993) cités *in* OMS (2004) et d'après la base de données de solubilité IUPAC-NIST<sup>1</sup> citée *in* Kravchenko *et al.* (2014)).

Tableau I : Solubilité dans l'eau à 20°C de différentes formes chimiques du baryum

Nom du composé chimique	Numéro CAS	Formule moléculaire	Solubilité dans l'eau à 20°C (g.L <sup>-1</sup> )
Acétate de baryum	543-80-6	Ba(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	720
Bromure de baryum	10553-31-8	BaBr <sub>2</sub>	1040
Carbonate de baryum	513-77-9	BaCO <sub>3</sub>	1,4.10 <sup>-2</sup>
Chlorure de baryum	10361-37-2	BaCl <sub>2</sub>	358
Chromate de baryum	10294-40-3	BaCrO <sub>4</sub>	2,8.10 <sup>-3</sup>
Fluorure de baryum	7787-32-8	BaF <sub>2</sub>	1,6
Hydroxyde de baryum	17194-00-2	Ba(OH) <sub>2</sub>	38,9
Nitrate de baryum	10022-31-8	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	90,2
Nitrite de baryum	13465-94-6	Ba(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	675
Oxalate de baryum	516-02-9	BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2 H <sub>2</sub> O	3.10 <sup>-2</sup>
Sulfate de baryum	7727-43-7	BaSO <sub>4</sub>	2,4.10 <sup>-3</sup>

### 4.2. Origines et sources de contamination des eaux et des sols

Le baryum présent dans les eaux est principalement d'origine naturelle. Ce composé est présent dans des roches magmatiques et sédimentaires, majoritairement sous forme de sulfate et, dans une moindre mesure, sous forme de carbonate.

Le principal minéral du baryum exploité est la barytine (encore appelée baryte ou barytite) (BaSO<sub>4</sub>) que l'on trouve dans les roches sédimentaires, métamorphiques et magmatiques. Les autres minerais du baryum sont la benstonite ((Ba,Sr)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>13</sub>(Ca,Mg,Mn)<sub>7</sub>) et la sanbornite (BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). La withérite (BaCO<sub>3</sub>) et la norséthite (BaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), riche en oxyde de baryum (BaO) sont peu exploitées.

Les concentrations rencontrées dans les eaux naturelles sont limitées par la solubilité des sels de baryum et ne peuvent qu'exceptionnellement dépasser 2 mg/L.

Les concentrations les plus élevées sont retrouvées principalement dans les eaux souterraines présentant un pH acide et dans lesquelles la solubilité du baryum est plus importante. Dans ces eaux, les concentrations en baryum sont relativement stables au cours du temps.

Le baryum (métal ou oxyde) et les sels de baryum (notamment de sulfate et de carbonate) sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles, telles que la fabrication du papier photographique, du verre, des peintures...

En médecine, le baryum est présent dans des produits de contraste barytés utilisés en diagnostic radiologique des pathologies du système digestif (ex. lavement baryté au sulfate de baryum ou baryte).

<sup>1</sup> IUPAC-NIST Solubility Database, NIST Standard Reference Database. The U.S. Department of Commerce. At: [http://srdata.nist.gov/solubility/sol\\_main\\_search.aspx](http://srdata.nist.gov/solubility/sol_main_search.aspx)

### 4.3. Traitements réduisant les teneurs en baryum dans les eaux

Conformément aux dispositions de l'article R. 1321-50-IV du CSP, les produits et procédés de traitement d'EDCH doivent être autorisés par le ministère chargé de la santé, préalablement à leur première mise sur le marché.

La circulaire ministérielle du 28 mars 2000<sup>2</sup> liste les produits de procédés de traitement autorisés à ce jour.

Les traitements suivants permettent une diminution des concentrations en baryum dans l'eau, mais il convient de s'assurer au cas par cas que les traitements proposés sont autorisés.

Le baryum n'est pas éliminé par les traitements classiques de clarification des eaux de surface. Son élimination nécessite la mise en œuvre de traitements spécifiques :

#### 4.3.1. Précipitation

Lors de la décarbonatation des eaux, le baryum est éliminé par coprécipitation avec le carbonate de calcium sous forme de carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ ).

#### 4.3.2. Échange d'ions

Les échangeurs d'ions cationiques forts ont des affinités qui augmentent avec la valence des ions. Ainsi, le baryum est facilement éliminé avec le calcium et le magnésium par des résines échangeuses de cations mises sous forme sodique.

#### 4.3.3. Traitement membranaire

Seule la nanofiltration permet de retenir les ions divalents et trivalents. Le baryum pourra donc être éliminé par nanofiltration comme le calcium et le magnésium.

### 4.4. Méthodes d'analyse du baryum dans les eaux

#### 4.4.1. Principe de l'analyse

Il existe trois normes françaises pour la détermination du baryum dans les eaux, basées sur des principes analytiques différents :

- NF EN ISO 11885 (2009) : Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) ;
- NF EN ISO 17294-2 (2005) : Qualité de l'eau : Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) – Partie 2 : dosage de 62 éléments ;
- NF EN ISO 14911 (1999) : Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie ionique, des ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  dissous - Méthode applicable pour l'eau et les eaux résiduaires.

Dans le cadre du contrôle sanitaire de l'EDCH, 58 laboratoires sont agréés pour le dosage du baryum dans les eaux douces principalement selon les méthodes ICP-OES et ICP-MS. Quelques laboratoires sont également agréés pour des dosages par spectrométrie d'absorption atomique.

#### 4.4.2. Conservation des échantillons

Les échantillons sont prélevés dans des flacons en plastique ou en verre, et acidifiés à l'acide nitrique (pH 3 pour les analyses par chromatographie ionique et pH < 2 pour les analyses par ICP).

<sup>2</sup> Circulaire DGS/VS 4 n° 2000-166 du 28 mars 2000 relative aux produits de procédés de traitement des eaux destinées à la consommation humaine.

Pour le contrôle sanitaire des eaux, l'étape de minéralisation n'est pas nécessaire (Circulaire DGS-SD7A n°2003-445 du 17 septembre 2003). Les échantillons sont stables un mois.

Si la fraction dissoute doit être recherchée, il convient de filtrer les échantillons (0,45 µm) immédiatement après le prélèvement.

#### 4.4.3. Performances

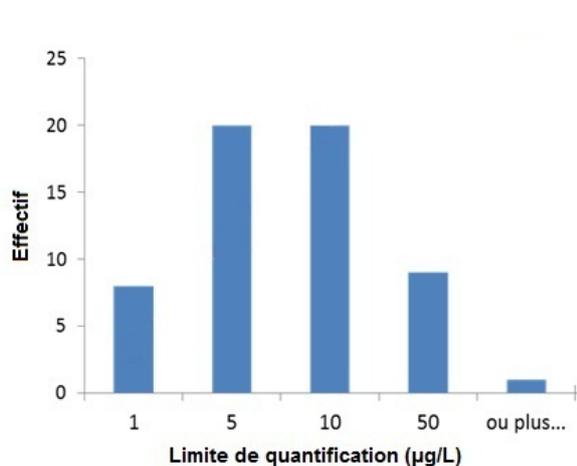
Les limites de quantification des méthodes d'analyse du baryum dans les eaux douces dépendent de la méthode mise en œuvre. Elles sont généralement de l'ordre de 1 µg/L en ICP-MS, 5 à 10 µg/L en ICP-OES et supérieures à 50 µg/L dans le cas des analyses par chromatographie ionique.

Les incertitudes intra-laboratoires sont de l'ordre de 10 à 15 % alors que les incertitudes inter-laboratoires sont de l'ordre de 30 %. Elles dépendent principalement du niveau de concentration et des techniques analytiques mises en œuvre.

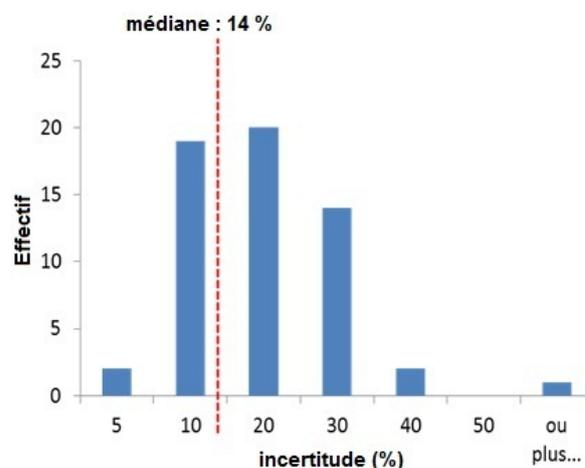
La figure 1 présente les limites de quantification atteintes par les laboratoires agréés pour le contrôle sanitaire des eaux. La limite de quantification médiane est comprise entre 5 et 10 µg/L.

Aucune exigence de limite de quantification n'est établie pour cet élément dans l'arrêté « méthode » du 17 septembre 2003<sup>3</sup>.

La figure 2 représente la répartition des incertitudes intra-laboratoires pour les laboratoires agréés pour le contrôle sanitaire des eaux, avec une incertitude médiane inférieure à 15 % (source : base de données « agréments des laboratoires » du Laboratoire d'hydrologie de Nancy).



**Figure 1 :** Limite de quantification du baryum (µg/L) pour les laboratoires agréés pour le contrôle sanitaire des eaux



**Figure 2 :** Incertitudes intra laboratoires élargies (k=2) du baryum (%) pour les laboratoires agréés pour le contrôle sanitaire des eaux

<sup>3</sup> Circulaire DGS/SD7A N° 2003-445 du 17 septembre 2003 concernant les modalités d'application de l'arrêté du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyses d'échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance

#### 4.4.4. Interférences

Les interférences rencontrées dépendent de la méthode mise en œuvre. Elles sont principalement liées à des interférences spectrales et non spectrales pour les méthodes par ICP et liées à des phénomènes de co-élution pour les analyses réalisées par chromatographie ionique. Le contrôle qualité interne du laboratoire permet généralement de maîtriser ces interférences dans les eaux propres (étalons interne, correction de bruit de fond, étude des spectres, suivi des résolutions...).

### 4.5. Évaluation des expositions

#### 4.5.1. Exposition par l'air contaminé par le baryum

Le baryum est présent dans l'air à faible teneur sous forme de particules provenant principalement des émissions industrielles, et plus spécifiquement, de la combustion du charbon, du diesel et de l'incinération des déchets. La concentration dans l'air ambiant est estimée inférieure à 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (IPCS, 1990). Des concentrations dans l'air comprises entre 0,0015 à 0,95  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  ont été observées aux Etats-Unis avant 1984 (Santé Canada, 1990 ; US EPA, 2005 ; OMS, 2004).

#### 4.5.2. Exposition par les aliments contaminés par le baryum

En 2011, l'Anses a publié la seconde étude nationale de surveillance des expositions alimentaires aux substances chimiques (EAT2, 2006-2010) chez des sujets de 3 à 70 ans.

Parmi les échantillons analysés par spectrométrie de masse (ICP-MS) après digestion assistée par micro-ondes sous pression, 34 % présentent une teneur en baryum inférieure à la limite de quantification définie selon la norme NF EN 13 804 et égale à 0,090  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de poids frais. Les plus fortes teneurs en baryum dans les aliments sont retrouvées dans les céréales pour petit déjeuner (2,85  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), le chocolat (2  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), les fruits secs et graines oléagineuses (1,73  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) et les légumes secs (1,20  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Tous les autres groupes d'aliments présentent des concentrations inférieures à 1  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Chez les adultes comme chez les enfants, les contributeurs majoritaires à l'exposition au baryum sont les pains et produits de panification sèche (20 % et 12 % respectivement). Suivent les légumes hors pommes de terre chez les adultes (8 %) et les pâtes chez les enfants (7 %).

Le tableau II résume l'exposition de la population française au baryum *via* l'alimentation hors eau d'après l'étude EAT2 de l'Anses.

**Tableau II** : Exposition de la population française au baryum *via* l'alimentation hors eau d'après l'étude EAT2 (2006-2010) de l'Anses

	moyenne ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg p.c.}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ )	95 <sup>ème</sup> percentile ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg p.c.}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ )
Adultes (> 18 ans)	6,0	9,2
Enfants (4 – 17 ans)	9,6	17,3

L'apport alimentaire en baryum a aussi été estimé dans d'autres études du même type, plus anciennes :

- Au Royaume-Uni en 1994, l'apport moyen alimentaire en baryum a été estimé à 0,58  $\text{mg}\cdot\text{j}^{-1}$  pour l'ensemble de la population. L'apport pour les forts consommateurs adultes a été évalué à 1,3  $\text{mg}\cdot\text{j}^{-1}$  (Ysart *et al.*, 1999) ;

- Au Canada, à partir d'études menées entre 1993 et 1999, l'apport alimentaire moyen en baryum pour l'ensemble de la population est estimé à  $0,6 \text{ mg.j}^{-1}$  pour un individu adulte de 60 kg de poids corporel (Santé Canada, 2005).

#### **4.5.3. Part des sources d'exposition**

Hors contexte professionnel, les aliments et l'eau constituent la principale source d'exposition au baryum (Kravchenko *et al.*, 2014).

Dans l'avis de l'Afssa du 20 septembre 2007 relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement de la limite de qualité du baryum dans les EDCH, en l'absence de données relatives à la population française, l'apport par l'alimentation utilisé pour caractériser l'exposition au baryum avait été retenu inférieur à  $2 \text{ mg.j}^{-1}$ , sur la base des études menées au Canada et au Royaume-Uni pré-citées, à partir des estimations de l'exposition au baryum des plus forts consommateurs.

Depuis la publication des résultats de l'étude EAT2 de l'Anses (Anses, 2011), une estimation nationale de l'exposition alimentaire au baryum chez les plus forts consommateurs (95<sup>ème</sup> percentile) sera utilisée pour caractériser l'exposition alimentaire au baryum chez un sujet de 60 kg de poids corporel, soit une valeur arrondie à  $0,6 \text{ mg.j}^{-1}$ .

#### **4.5.4. Description des concentrations en baryum dans les eaux destinées à la consommation humaine**

##### **4.5.4.1. Eaux du robinet**

La description des situations de non-conformités relatives à la limite de qualité du baryum dans les eaux destinées à la consommation humaine est réalisée, pour la période 2006-2014, à partir des résultats du contrôle sanitaire disponibles dans la base de donnée SISE-Eaux du Ministère chargé de la santé. Le nombre annuel d'unités de distribution (UDI) présentant au moins une situation de non-conformité pour le paramètre « baryum » et le pourcentage annuel du nombre d'UDI non-conformes sont présentés par la figure 3.

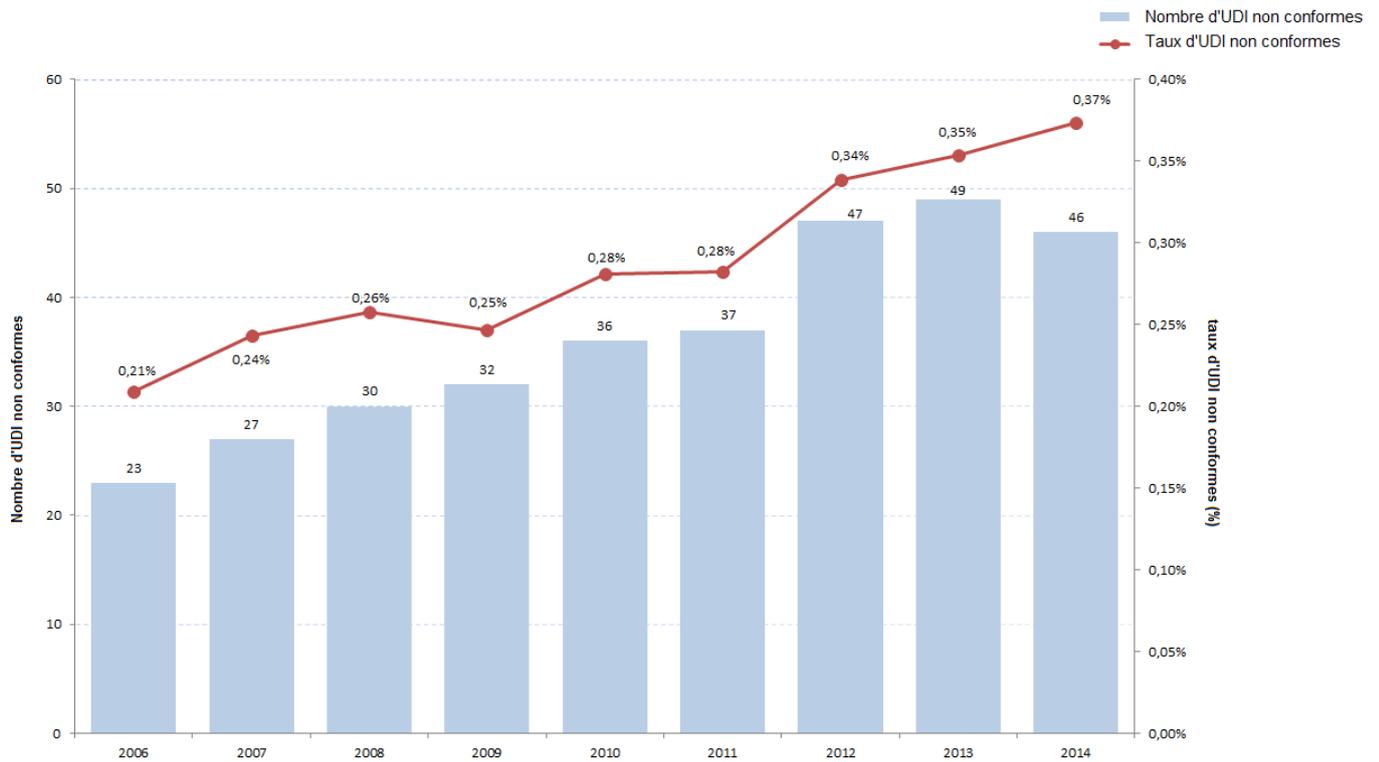


Figure 3 : Nombre d'unités de distribution (UDI) présentant au moins une situation de non-conformité par année entre 2006 et 2014 (histogramme) et pourcentage d'UDI non-conformes pour le paramètre « baryum », sur la même période

La médiane de la distribution des 681 cas de non-conformités relatifs au paramètre « baryum » entre 2006 et 2014 est de  $0,89 \text{ mg.L}^{-1}$  ; le 95<sup>ème</sup> percentile de cette distribution est de  $1,70 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Le tableau III décrit les distributions annuelles des concentrations en baryum dans les eaux destinées à la consommation humaine entre 2006 et 2014. Lorsque les résultats étaient inférieurs à une limite de quantification, ils ont été estimés égaux à zéro pour les calculs de moyennes, médianes et 95<sup>èmes</sup> percentiles.

**Tableau III** : Distributions annuelles des concentrations en baryum dans les eaux destinées à la consommation humaine entre 2006 et 2014 (moyennes, médianes et 95<sup>èmes</sup> percentiles) – Source : base SISE-Eaux – Ministère chargé de la santé

Année	Nombre d'unités de distribution analysées	Concentrations en baryum dans l'EDCH (mg/L)		
		Moyenne	Médiane	P95
2006	10 994	0,038	0,02	0,12
2007	11 101	0,038	0,02	0,12
2008	11 640	0,038	0,02	0,11
2009	12 972	0,038	0,02	0,11
2010	12 819	0,040	0,02	0,11
2011	13 117	0,038	0,02	0,10
2012	13 887	0,038	0,02	0,11
2013	13 858	0,042	0,02	0,12
2014	12 311	0,044	0,03	0,12

Entre 2006 et 2014, les moyennes, médianes et 95<sup>ème</sup> percentiles des distributions annuelles des concentrations en baryum dans les eaux destinées à la consommation humaine en France sont inférieurs à la limite de qualité du baryum (0,7 mg/L). Entre 2006 et 2014, les pourcentages annuels des cas de non-conformités disponibles à partir des données de la base SISE-Eaux augmentent tout en restant inférieurs à 1 %. Ce résultat ne traduit pas une augmentation des concentrations en baryum dans les eaux qui restent stables (*cf.* tableau III), mais s'explique par une fréquence plus importante du contrôle sanitaire des EDCH pour le paramètre « baryum », ainsi que du nombre plus élevé d'installations contrôlées pour la même période.

#### 4.5.4.2. Eaux embouteillées

Dans le cadre du programme de travail du laboratoire d'hydrologie de Nancy (LHN), une étude nationale d'analyse d'eaux embouteillées commercialisées en France, dont certaines sont produites à l'étranger, a été réalisée en 2013-2014 en collaboration avec la DGS (bureau de l'eau). Les types d'eaux embouteillées recensés sont les eaux minérales naturelles (EMN), les eaux de sources (ES) et les eaux rendues potables par traitement (ERPT). 167 échantillons ont été prélevés et ont fait l'objet d'une analyse multi-élémentaire par ICP-MS selon la norme NF EN ISO 17294-2 (AFNOR, 2005). Le paramètre « baryum » a ainsi été dosé avec une limite de quantification de  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  et une incertitude élargie de 20 %. La valeur maximale mesurée est de 569  $\mu\text{g}/\text{L}$ .

La figure 4 synthétise les résultats des concentrations en baryum observées dans les eaux embouteillées commercialisées en France, par type d'eau et par classes de concentration en microgramme par litre.

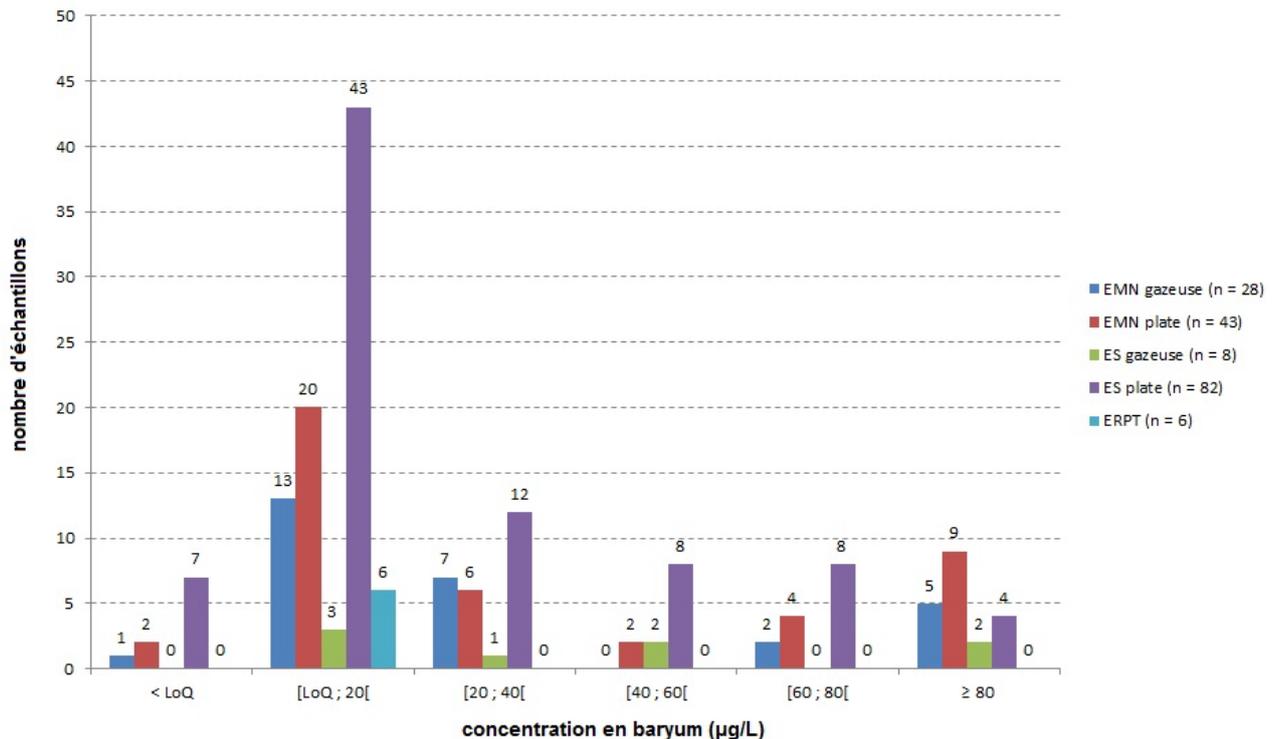


Figure 4 : Concentrations en baryum dans les eaux embouteillées commercialisées en France, par type d'eau et par classes de concentration (µg/L) – limite de quantification (LoQ) de 1 µg/L

## 4.6. Effets sur la santé

### 4.6.1. Absorption, distribution, métabolisme et excrétion du baryum

Les formes solubles de sels de baryum sont rapidement absorbées à partir du tractus intestinal. Les taux d'absorption ont été déterminés chez le rat après exposition à des doses de l'ordre de 30 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>. Le chlorure de baryum est mieux absorbé que le sulfate de baryum ou le carbonate de baryum (Taylor *et al.*, 1962).

Dans la majorité des études, les essais chez l'animal ont été réalisés avec du chlorure de baryum (BaCl<sub>2</sub>) et avec du nitrate de baryum [Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], qui sont les formes chimiques du baryum les plus solubles dans l'eau.

Le baryum peut être transporté ou incorporé dans divers tissus, selon des mécanismes mal connus, probablement proches de ceux impliqués dans le devenir du calcium et du strontium (IPCS, 1990). Le baryum est préférentiellement déposé dans l'os (Beliles, 1994 ; IPCS, 1990). La demi-vie du baryum dans l'os est estimée à 50 jours (Machata, 1988). Le baryum active la sécrétion des catécholamines des médullosurrénales ; il peut déplacer le calcium des membranes cellulaires, ce qui en modifie la perméabilité et stimule les cellules musculaires.

L'excrétion se fait très majoritairement par les fèces, environ 90 %, une faible part (2 %) étant éliminée dans les urines.

#### 4.6.2. Mécanisme d'action toxicologique du baryum

Le mécanisme d'action toxicologique du baryum n'a pas été entièrement décrit.

Le baryum a été longtemps utilisé par les électrophysiologistes dans la compréhension des mécanismes d'action moléculaires notamment pour ses propriétés de régulation des canaux potassiques cardiaques (antagoniste du potassium) du potentiel membranaire et de l'homéostasie potassique. Cette action inhibitrice concerne les canaux potassiques localisés à la membrane plasmique. La fonction de ces canaux potassiques est d'assurer la repolarisation membranaire des cardiomyocytes (retour au potentiel de repos) et ainsi permettre le contrôle de la durée du potentiel d'action cardiaque. A des concentrations de 1 à 100  $\mu\text{M}$  de baryum, la conductance potassique (*inwardly rectifying K<sup>+</sup>-current*, courant rectificatif potassique entrant) des canaux Kir<sup>4</sup> est bloquée. Il en résulte une altération de la physiologie cellulaire et de relation courant-voltage dans la membrane plasmique. Dans le ventricule cardiaque, la perte de fonction de ces canaux Kir entraîne une prolongation du potentiel d'action visible sur l'électrocardiogramme par une prolongation de l'intervalle QT<sup>5</sup> à l'origine du développement de tachyarythmies ventriculaires. Chez l'homme ce danger est appelé « torsade de pointe » et le risque torsadogénique a été jugé préoccupant dans le développement de molécules thérapeutiques interagissant avec la conductance potassique (Curran *et al.*, 1995 ; Mirams *et al.*, 2011).

A ce jour, il n'existe pas d'étude chez l'animal ou chez l'Homme susceptible de montrer une association entre une exposition hydrique au baryum et le risque torsadogénique.

#### 4.6.3. Toxicité chronique du baryum : effets non cancérogènes

##### 4.6.3.1. Etudes chez l'animal

Compte tenu des cas cliniques observés chez l'Homme, la toxicité chronique du baryum a été surtout étudiée par administration orale à des rongeurs en se focalisant sur la pathologie cardiovasculaire (Roza et Berman, 1971).

Schroeder et Mitchener (1975) ont exposé des rats à de l'acétate de baryum dans l'eau de boisson (0 ou 5 mg/L). Ils constatent une augmentation de la fréquence de protéinurie, mise en évidence par un test par bandelette. Les auteurs n'ont pas observé d'autre anomalie significative. Une dose minimale avec effet nocif observé (DMENO) de 0,61 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> a été proposée.

Perry *et al.* (1983, 1989) ont exposé des rats à des doses de baryum (spéciation chimique : chlorure de baryum) dans l'eau de boisson variant de 0,098 à 7,4 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> pendant 16 mois. Ils observent une augmentation de la pression artérielle systolique à partir du 8<sup>ème</sup> mois jusqu'à la fin de l'étude. Les auteurs de cette étude évaluent la dose sans effet nocif observé (DSENO) à 0,17 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> et la DMENO à 0,82 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>.

Mc Cauley *et al.* (1985) ont exposé au baryum (spéciation chimique non précisée) *via* l'eau de boisson des rats mâles pendant 36 à 68 semaines et des rats femelles pendant 46 semaines avec des doses cumulées de baryum qui allaient de 1 à 38 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>. Les auteurs n'ont observé aucune lésion d'organe mais ont détecté des altérations glomérulaires à des doses de 150 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> chez des rats néphrectomisés unilatéralement. Sur le plan cardiovasculaire, l'exposition à 250 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> de baryum dans l'eau de boisson (soit une DMENO de 38 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> en apports totaux) modifie la réponse au test à l'épinéphrine, sans que la signification physiopathologique de cette observation soit claire. L'effet éventuel sur la pression sanguine a été étudié sur des rats normo-tendus et sur des rats sensibles à l'hypertension (Dahl salt-sensitive). L'étude a duré 16 semaines et aucun effet n'est observé, ce qui a conduit les auteurs de cette étude à retenir une dose sans effet nocif observable (DSENO) de 150 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>.

<sup>4</sup> Les canaux Kir forment une famille de canaux potassiques chez les mammifères.

<sup>5</sup> Sur un électrocardiogramme, l'intervalle QT est le temps qui sépare le début de la dépolarisation du myocarde ventriculaire de la fin de la repolarisation.

Le programme national de toxicologie des Etats-Unis (US NTP, 1994) a réalisé des études chez la souris B<sub>6</sub>C<sub>3</sub>F<sub>1</sub> et chez le rat F344/N, pour les deux sexes, avec des durées d'exposition au chlorure de baryum *via* l'eau de boisson de 103 à 105 semaines. Une augmentation significative de l'incidence des néphropathies, caractérisées par une atteinte tubulaire, a été observée chez les souris mâles et femelles exposées respectivement aux doses de 160 et 200 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>. Les anatomopathologistes du NTP ont conclu que ces lésions étaient morphologiquement distinctes des lésions rénales dégénératives spontanées communément observées chez les souris âgées. La gravité des néphropathies était de modérée à marquée pour les mâles et les femelles de ces groupes. Chez le rat, une néphropathie a été constatée dans les groupes traités et les groupes témoins, mais une augmentation de la masse des reins des femelles est observée dans le seul groupe ingérant 2500 mg/L de baryum *via* l'eau de boisson. Les effets cardiovasculaires ont été explorés dans un autre volet de l'étude du NTP qui concerne une étude de 13 semaines chez le rat F344/N. Aucun effet cardiovasculaire, notamment sur la pression artérielle systolique, n'a été mis en évidence.

En 2014, Kravchenko *et al.* ont réalisé une synthèse des effets toxiques sur le long terme du baryum chez l'animal. Le tableau IV, réalisé à partir de cet article et d'autres références bibliographiques, résume les effets concernant l'exposition par ingestion.

Tableau IV : Principaux effets sur le long terme du baryum chez l'animal, après administration par voie orale (d'après Kravchenko *et al.*, 2014)

Système	Animal étudié	Doses et durée d'exposition	Description des effets	Références
Système cardio-vasculaire	Rattes Long-Evans	0 ; 0,098 ; 0,2 ; 0,8 ; et 7,4 mg Ba.kg p.c. <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> de 1 à 16 mois	Augmentation de la pression artérielle systolique	Perry <i>et al.</i> (1983, 1989)
Système rénal	Rats Long-Evans mâles et femelles	0,61 mg Ba.kg p.c. <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> pour les mâles et 0.67 mg Ba.kg p.c. <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> pour les femelles à partir du sevrage	Altérations glomérulaires mises en évidence par l'augmentation de la protéinurie	Schroeder et Michtener (1975)
	Rats Sprague-Dawley	0 ; 1 ; 1,15 ; 2,5 ; 16 et 38,5 mg Ba.kg p.c. <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> jusqu'à 68 semaines	Altérations glomérulaires néphropathies	Mc Cauley <i>et al.</i> (1985)
	Rats F344/N	0 ; 15 ; 30 et 60 mg Ba.kg p.c. <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> pour les mâles et 0 ; 15 ; 45 et 75 mg Ba.kg p.c. <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> pour les femelles durant 103 à 105 semaines	Néphropathies Augmentation du poids des reins chez les femelles	US NTP (1994)
	Souris B <sub>6</sub> C <sub>3</sub> F <sub>1</sub>	0 ; 30 ; 75 et 160 mg Ba.kg p.c. <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> pour les mâles et 0 ; 40 ; 90 et 200 mg Ba.kg p.c. <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> pour les femelles durant 103 à 105 semaines	Néphropathies	
Système auditif	Souris ICR type sauvage	0 ; 0,14 et 1,4 mg Ba.kg p.c. <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> durant deux mois	Diminution de l'audition due à des altérations cellulaires au niveau de l'oreille interne	Ohgami <i>et al.</i> (2012)
Système endocrinien	Rats Charles River	0 ; 1,7 ; 8,1 et 38,1 mg Ba.kg p.c. <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> pour les mâles et 0 ; 2,1 ; 9,7 et 45,7 mg Ba.kg p.c. <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> pour les femelles durant 4 à 13 semaines	Diminution du poids de la glande surrénale	Tardiff <i>et al.</i> (1980)

En conclusion, les études sur le long terme par voie orale chez l'animal ne mettent pas en évidence d'effet cardiovasculaire, mais une néphropathie tubulaire.

#### 4.6.3.2. Etudes épidémiologiques

Brenniman *et al.* (1979, 1981) et Brenniman et Levy (1984) ont étudié les conséquences sur la fonction cardiovasculaire de l'exposition hydrique au baryum. Dans un premier temps, les auteurs ont réalisé une étude rétrospective de mortalité (1971-1975) menée dans des collectivités de l'Illinois du Nord (USA) exposées à des concentrations élevées de baryum dans l'eau (de 2 à 10 mg/L). Les auteurs ont comparé les taux de mortalité par pathologies cardiovasculaires dans ces collectivités avec d'autres groupes de population exposés à de faibles concentrations en baryum dans l'eau de boisson ( $\leq 0,2$  mg/L) après appariement sur des variables démographiques et relatives au statut socio-économique. Le baryum était le seul paramètre qui dépassait les limites réglementaires dans l'eau de boisson. Les taux de mortalité par « pathologies cardiovasculaires toutes causes confondues », par « pathologies ischémiques (athérosclérose) », ainsi que le taux de mortalité « toutes causes » étaient plus élevés parmi les hommes et les femmes dans les collectivités exposées à une eau présentant des concentrations élevées en baryum. Cependant, les auteurs ont souligné l'absence de prise en compte de facteurs de confusion tels que la mobilité de la population, l'utilisation d'adoucisateurs d'eau, le tabagisme, les habitudes alimentaires ou l'activité physique. De ce fait, les résultats obtenus doivent être considérés avec circonspection.

Les mêmes auteurs ont réalisé une étude transversale de morbidité dans deux collectivités aux USA : McHenry (1197 sujets adultes) et West Dundee (1203 sujets adultes), qui étaient similaires sur le plan démographique et socio-économique, mais qui différaient pour ce qui concerne la concentration en baryum dans l'eau de boisson, celle-ci étant 70 fois plus élevée dans la collectivité de West Dundee (7,3 mg/L). Trois mesures de la pression artérielle ont été réalisées et un questionnaire médical a été administré à chaque sujet. Aucune différence de chiffres de tension artérielle, de fréquence des maladies cardiaques, des infarctus, de l'hypertension artérielle ou des maladies rénales n'a été constatée entre les deux groupes de population.

Par ailleurs, pour compléter leurs investigations, Brenniman et Lévy (1984) ont constitué deux sous-groupes de 85 personnes de chaque collectivité n'ayant pas d'adoucisateur d'eau, sans traitement anti-hypertension artérielle et vivant dans la collectivité depuis plus de dix ans. Les auteurs n'ont pas constaté de différence significative de la pression artérielle moyenne entre les deux groupes.

Wones *et al.* (1990) constatant que les études épidémiologiques ne permettaient pas d'établir un lien entre l'exposition au baryum *via* l'eau de boisson et des effets cardiovasculaires, ont exposé onze volontaires de sexe masculin âgés de 27 à 61 ans à des concentrations dans l'eau de boisson de 0 mg/L pendant deux semaines, 5 mg/L pendant quatre semaines, puis 10 mg/L pendant les quatre dernières semaines. Ils n'ont constaté aucun impact significatif sur les facteurs de risque cardiovasculaire ou sur les paramètres mesurés (ECG, mesure de pression artérielle, paramètres métaboliques). La dose de 10 mg/L correspondant à  $0,21 \text{ mg.kg p.c.}^{-1}.\text{j}^{-1}$  a été retenue par les auteurs comme dose sans effet observable (DSEO).

En conclusion, les études épidémiologiques ne mettent pas en évidence d'effet cardiovasculaire ou rénal associé à une consommation d'eau présentant une concentration moyenne de 7,3 mg/L. Cependant, aucun marqueur fonctionnel d'une néphropathie rénale n'a été recherché.

Il convient toutefois de souligner qu'à la date de réalisation de ces études épidémiologiques, les méthodes d'analyse étaient caractérisées par des interférences et un seuil de quantification élevé. Etant donné la solubilité du sulfate de baryum, des concentrations élevées en baryum dans l'eau ne sont envisageables que si la teneur en sulfates de l'eau est inférieure à 1 mg/L.

#### 4.6.4. Génotoxicité, mutagénicité et effets cancérigènes du baryum

Les informations concernant la génotoxicité du baryum sont limitées. Aucune étude *in vivo* n'est publiée. La quasi-totalité des études *in vitro* concluent que le nitrate de baryum et le chlorure de baryum n'induisent pas de mutation génique dans les essais bactériens avec ou sans activation métabolique (US NTP, 1994 ; Monaco *et al.*, 1990 ; Rossman *et al.*, 1991). Deux études *in vitro* sur des cellules de mammifères (cellules ovariennes de hamsters chinois) conduite par le NTP en 1994 montrent des résultats négatifs. Seule une étude réalisée sur des cellules de lymphome de souris montre un résultat positif avec activation métabolique (US NTP, 1994).

Les études de cancérogenèse n'ont pas mis en évidence d'augmentation de fréquence des tumeurs quelle que soit l'espèce animale ou la dose utilisée (US NTP, 1994).

#### 4.6.5. Reprotoxicité et tératogénèse

L'effet du baryum (chlorure dihydraté) sur la reproduction a été étudié chez le rat et la souris. Les mâles des deux espèces ont été exposés 60 jours avant l'accouplement, les femelles, 30 jours. Chez le rat, les auteurs constatent une diminution du poids des nouveau-nés dans le groupe exposé à la plus forte dose de 200 mg Ba.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> avec récupération au 5<sup>ème</sup> jour. Chez la souris, la diminution du nombre de petits par portée n'est pas dose dépendante (Dietz *et al.*, 1992).

Les effets observés sont transitoires ou sans relation avec la dose.

### 4.7. Valeurs de référence

#### 4.7.1. Valeurs de référence chroniques par voie orale

Le tableau V résume le mode de construction des valeurs de référence par voie orale proposées par l'ATSDR en 2007, US EPA en 2005, l'OMS en 2004 et l'OEHHA en 2003.

Tableau V : Valeurs de référence par voie orale proposées par différents organismes d'évaluation des risques sanitaires

Source	Type d'étude	Population	Effet critique	Dénomination de la VTR	Valeur de référence	Référence de l'étude
ATSDR 2007	Etude chronique (2 ans)	Souris mâle	néphropathie	Chronic duration oral MRL	0,2 mg.kg p.c. <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup>	NTP, 1994
US EPA 2005	Etude chronique (2 ans)	Souris mâle	néphropathie	Reference dose (RfD)	0,2 mg.kg p.c. <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup>	NTP, 1994
OMS 2004	Etude épidémiologique	Humaine	Effet cardiovasculaire	-	0,7 mg.L <sup>-1</sup>	Brenniman et Levy, 1984
OEHHA 2003	Etude épidémiologique	Humaine	Effet cardiovasculaire	-	0,07 mg.kg p.c. <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup>	Brenniman et Levy, 1984

L'ATSDR en 2007 et l'US EPA en 2005 proposent respectivement un niveau de risque minimum associé à une exposition chronique au baryum par voie orale (chronic duration minimum risk level) et une dose de référence par voie orale (oral reference dose) de 0,2 mg Ba.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>. Ces valeurs toxicologiques de référence sont construites à partir d'une étude chez la souris mâle exposée sur le long terme (2 ans) à du baryum administré *via* l'eau de boisson (NTP, 1994). Une *benchmark dose* associée à une réponse de 5 % pour un intervalle de confiance à 95 % (BMDL<sub>05</sub>) est estimée égale à 61 mg Ba.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> par l'ATSDR et à 63 mg Ba.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> par l'US EPA. A partir de ces doses retenues comme point de départ pour la construction d'une VTR du baryum, un facteur d'incertitude de 300 est appliqué, considérant un facteur d'incertitude inter-espèce de 10, un facteur d'incertitude intra-espèce de 10 et un facteur d'incertitude de 3 pour prendre en compte

le manque d'information concernant la toxicité sur le développement (ATSDR, 2007 ; US EPA, 2005).

L'Organisation mondiale de la santé (OMS) estime, malgré la néphrotoxicité avérée du baryum chez les animaux de laboratoire, que l'effet critique du baryum à faibles concentrations pour l'Homme est l'effet sur la fonction cardiovasculaire. Considérant que l'étude épidémiologique pivot est celle de Brenniman et Lévy (1984) qui ne montre pas d'effet sur la pression artérielle chez des sujets ingérant une eau contenant 7,3 mg.L<sup>-1</sup> de baryum, l'OMS propose une valeur guide de 0,7 mg.L<sup>-1</sup> en appliquant à la concentration de 7,3 mg.L<sup>-1</sup> un facteur d'incertitude de 10 pour la variabilité inter-individuelle (OMS, 2004).

L'OEHHA se base sur l'étude de Brenniman et Levy (1984) qui ne mettent pas en évidence de modification de la pression artérielle chez des sujets exposés à une eau de boisson présentant des concentrations en baryum de 7,3 mg.L<sup>-1</sup>. Les auteurs identifient alors une DSENO de 0,21 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> basée sur l'absence d'effet cardiovasculaire. L'OEHHA, partant d'une DSENO arrondie à 0,2 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>, applique un facteur relatif à la variabilité inter-individuelle de 3 pour proposer une VTR du baryum égale à 0,07 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> (OEHHA, 2003).

#### 4.7.2. Valeurs de référence dans l'eau destinée à la consommation humaine

La limite de qualité des EDCH est fixée par l'arrêté du 11 janvier 2007<sup>6</sup> à 0,7 mg/L pour le baryum. Il n'y a pas de valeur paramétrique pour le baryum dans la directive 98/83/CE<sup>7</sup>.

Le tableau VI résume les différentes valeurs de référence du baryum dans les EDCH au niveau international.

Tableau VI : Valeurs de référence du baryum dans les EDCH proposées par différents organismes internationaux et nationaux.

OMS (2004)	Santé Canada (1990)	US EPA (1991)	OEHHA (2003)
0,7 mg.L <sup>-1</sup> (cf. détails § 4.7.1.)	1 mg.L <sup>-1</sup>	2 mg.L <sup>-1</sup>	2 mg.L <sup>-1</sup>

Santé Canada retient une approche identique à celle de l'OMS, mais arrondit la concentration maximale acceptable (CMA) du baryum à 1 mg.L<sup>-1</sup>, tout en remarquant que l'analyse menée à partir de l'étude épidémiologique chez l'Homme de Brenniman et Levy (1984) conduit à des résultats comparables à ceux d'une analyse menée à partir des études toxicologiques chez l'animal de Perry *et al.* (1983, 1985) (Santé Canada, 1990).

La valeur guide du baryum dans l'eau de boisson proposée par l'US EPA (*maximum contaminant level goal* ou MCLG) est fixée à 2 mg.L<sup>-1</sup>. Cette valeur s'appuie sur une ancienne valeur toxicologique de référence du baryum de 0,07 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> datée de 1989, donc antérieure à celle présentée dans le tableau V. Cette VTR était construite à partir de l'étude de Wones *et al.* (1990). A partir de cette VTR, l'US EPA calcule une concentration en baryum dans l'eau de boisson de 2,45 mg.L<sup>-1</sup> compte tenu de la consommation journalière de 2 litres d'eau par un individu de 70 kg de poids corporel. L'US EPA arrondit ensuite ce résultat pour fixer une MCLG du baryum à 2 mg.L<sup>-1</sup> (US EPA, 1991).

L'OEHHA s'appuie sur l'étude épidémiologique de Brenniman et Levy (1994) pour proposer une VTR du baryum de 0,07 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>, puis, considérant 100 % de l'allocation de cette VTR pour

<sup>6</sup> Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du Code de la santé publique.

<sup>7</sup> Directive n° 98/83/CE du 03/11/98 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine

l'exposition hydrique chez un sujet de 70 kg de poids corporel consommant quotidiennement 2 litres d'eau de boisson, la valeur guide dans l'eau du baryum (PHG ou *public health goal*) est établie à 2 mg.L<sup>-1</sup> (OEHHA, 2003).

#### 4.8. Évaluation des risques sanitaires associés à un dépassement de la limite de qualité

##### 4.8.1. Choix de la valeur toxicologique de référence chronique du baryum

La démarche proposée par l'OMS est construite à partir des données d'une étude épidémiologique de type écologique (Brenniman et Levy, 1984). Cette étude ne permet pas de mettre en évidence une association entre la consommation d'une eau présentant en moyenne 7,3 mg/L de baryum et des effets sur les fonctions cardiovasculaire et rénale. De plus, l'absence de prise en compte de certaines variables (mobilité, adoucisseurs...) constitue une limite méthodologique qui conduit à ne pas retenir cette étude.

Des études expérimentales animales bien conduites montrent une relation dose-réponse pour les néphropathies induites par une exposition hydrique au baryum chez la souris. En se basant sur ce type d'effet, l'US EPA propose une dose de référence (RfD) de 0,2 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> (US EPA, 2005).

Dans le cadre de la présente évaluation des risques sanitaires, le groupe de travail ERS EDCH propose de retenir une VTR identique à celle de l'US EPA, soit 0,2 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>.

##### 4.8.2. Caractérisation des risques sanitaires chroniques associés à des situations de dépassement de la limite de qualité du baryum

La caractérisation des risques sanitaires associés aux apports alimentaires en baryum est construite sur les hypothèses suivantes :

- les données présentées dans le tableau II (*cf.* page 6) indiquent que le 95<sup>ème</sup> percentile de la distribution des apports alimentaires en baryum hors eaux du robinet pour la population générale<sup>8</sup> sont estimés à 0,6 mg/jour ;
- l'apport en baryum par l'eau du robinet pour la population générale est estimé à 3,40 mg/jour. Ce calcul est réalisé sur la base d'une concentration en baryum de 1,70 mg.L<sup>-1</sup> représentant le 95<sup>ème</sup> percentile des résultats non conformes de la base SISE-Eaux entre 2006 et 2014 et d'un scénario d'exposition habituellement retenu par l'OMS, construit sur la base d'une consommation d'eau par individu adulte égale à 2 L/jour.

Les apports journaliers alimentaires totaux estimés à 4,0 mg/jour sont comparés à l'apport maximal tolérable de 12 mg/jour proposé par l'US EPA sur la base de la valeur toxicologique de référence par voie orale pour les effets chroniques du baryum de 0,2 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> (US EPA, 2005).

La figure 5 résume les apports journaliers en baryum *via* l'eau et l'alimentation en fonction de la concentration en baryum dans l'eau de boisson, considérant une exposition d'un sujet de 60 kg p.c. consommant quotidiennement 2 litres d'eau.

<sup>8</sup> Un scénario d'exposition chronique suppose de retenir un poids corporel moyen de 60 kg comme à l'OMS ou de 70 kg comme à l'US EPA. Dans la présente évaluation des risques sanitaires, un poids corporel moyen de 60 kg est retenu.

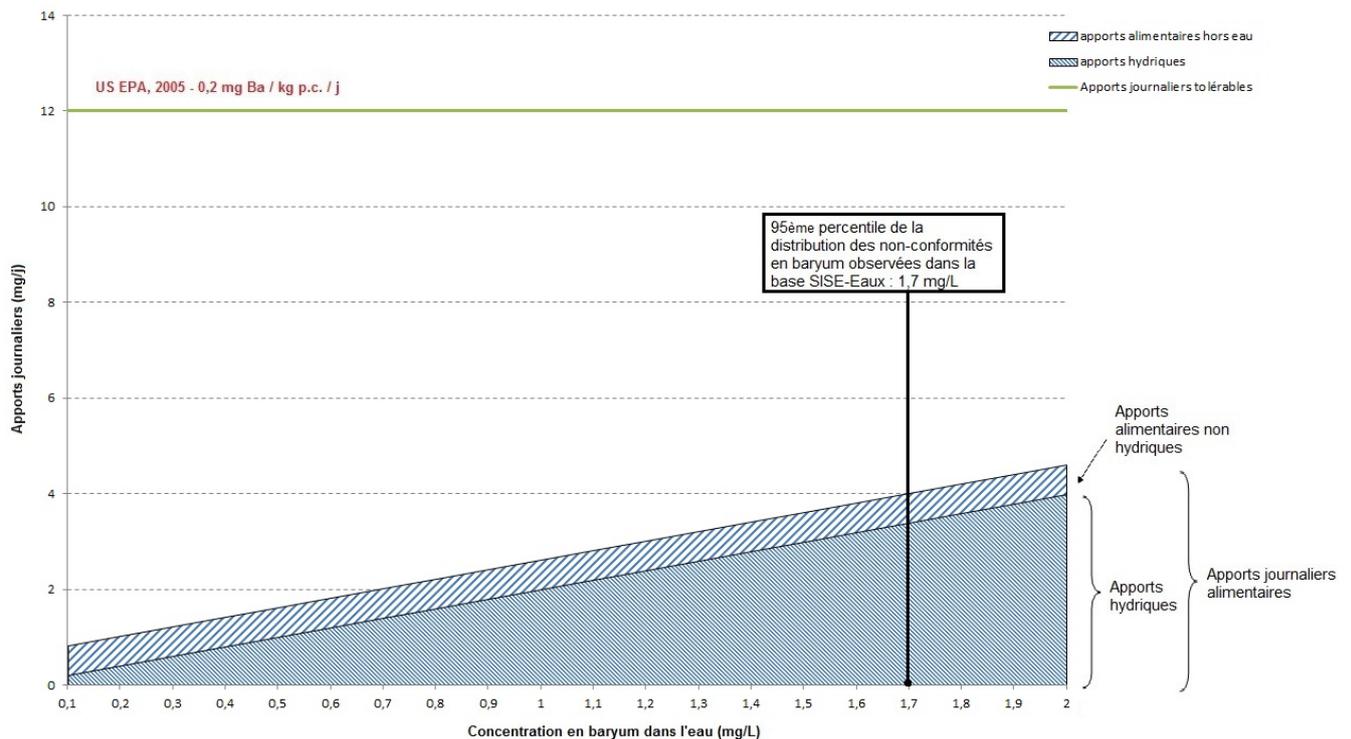


Figure 5 : Apports journaliers en baryum *via* l'eau et l'alimentation en fonction de la concentration en baryum dans l'eau de boisson, considérant une exposition d'un sujet de 60 kg p.c. consommant quotidiennement 2 litres d'eau.

#### 4.8.3. Pertinence de proposer une nouvelle limite de qualité pour le paramètre « baryum »

L'ingestion d'une eau contenant des concentrations en baryum proches du 95<sup>ème</sup> percentile de la distribution des non-conformités entre 2006 et 2014 pour le baryum conduit à une exposition très inférieure à l'apport journalier tolérable calculé à partir de la valeur toxicologique de référence proposée par l'US EPA (0,2 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>), en prenant en compte l'ensemble des apports alimentaires.

En France, compte tenu des apports alimentaires cités dans l'EAT2 (2006-2010) et des concentrations en baryum mesurées dans les EDCH, il apparaît que la probabilité de dépassement de l'apport journalier tolérable en baryum est négligeable.

De plus, les concentrations rencontrées dans les eaux naturelles sont limitées et ne peuvent qu'exceptionnellement dépasser 2 mg/L.

A l'instar des conclusions de l'avis de l'Afssa du 20 septembre 2007, le CES Eaux estime en conséquence qu'il peut être envisagé de ne pas fixer une limite de qualité dans l'EDCH pour le paramètre « baryum » en France.

Néanmoins, afin de maintenir le contrôle sanitaire pour les eaux superficielles susceptibles d'être contaminées par des effluents industriels contenant du baryum, la limite de qualité du paramètre « baryum » pour les eaux brutes destinées à produire des EDCH de 1 mg/L devrait être maintenue.

#### 4.9. Conclusions et recommandations

Le CES Eaux :

- constate que :
  - le 95<sup>ème</sup> percentile de la distribution des résultats non-conformes pour le paramètre « baryum » (supérieurs à 0,7 mg/L) disponibles dans la base de données SISE-Eaux entre 2006 et 2014 est de 1,7 milligramme par litre ;
  - l'ingestion d'une eau contenant cette concentration de 1,7 mg de baryum par litre conduit à une exposition chronique inférieure à l'apport journalier tolérable de 12 mg/j construit sur la base de la valeur toxicologique de référence du baryum de l'US EPA (0,2 mg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>) pour un sujet de 60 kg de poids corporel, en prenant en compte les apports alimentaires non hydriques en baryum de l'étude EAT2 (2006-2010) (95<sup>ème</sup> percentile chez l'adulte : 9,2 µg.kg p.c.<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>) ;
- estime que, compte tenu des concentrations en baryum dans les eaux naturelles qui ne peuvent qu'exceptionnellement dépasser 2 mg/L et d'un risque sanitaire relatif à la présence de baryum dans les eaux destinées à la consommation humaine considéré comme négligeable, il peut être envisagé de ne pas fixer de limite de qualité dans l'EDCH pour le paramètre « baryum » en France ;
- estime qu'afin de maintenir le contrôle sanitaire pour les eaux superficielles susceptibles d'être contaminées par des effluents industriels contenant du baryum, la limite de qualité du paramètre « baryum » pour les eaux brutes destinée à produire des EDCH de 1 mg/L devrait être maintenue.

#### 5. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail suit les conclusions du CES Eaux.

Marc Mortureux

**MOTS-CLES**

*baryum, eau destinée à la consommation humaine*

**BIBLIOGRAPHIE**

- AFNOR NF EN ISO 11885 (2009) Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)
- AFNOR NF EN ISO 17294-2 (2005) Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)
- AFNOR NF EN ISO 14911 (1999) Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie ionique, des ions Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> et Ba<sup>2+</sup> dissous - Méthode applicable pour l'eau et les eaux résiduaires.
- Agence française de sécurité sanitaire des aliments (2007a) Avis de l'Afssa du 20 septembre 2007 relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement de la limite de qualité baryum dans les eaux destinées à la consommation humaine. 12 p. <https://www.anses.fr/sites/default/files/documents/EAUX2004sa0060.pdf>
- Agence française de sécurité sanitaire des aliments (2007b) Evaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement des limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Juin 2004 à avril 2007. Tome I. ISBN 978-2-11-095843-3. 250 p.
- Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (2011) Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT2) Tome I. Contaminants inorganiques minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines, phytoestrogènes. Juin 2011. ISBN 978-2-11-128112-7.
- Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (2013) Avis de l'Anses relatif à un projet d'arrêté modifiant l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du Code de la santé publique. 7 p. <https://www.anses.fr/sites/default/files/documents/EAUX2012sa0206.pdf>
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2007) Toxicological profile for barium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Beliles R.P. (1994) The metals. In G. D. Clayton and F. E. Clayton, eds., *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*, 4th ed., Vol. II, Part C, Wiley, New York, pp. 1879–2352.
- Brenniman G.R., Namekata T., Tojola W.H., Carnow B.W., Levy P.S (1979) Cardiovascular disease death rates in communities with elevated levels of barium in drinking water. *Environmental Research*, 20:1-324
- Brenniman G.R., Tojola W.H, Levy P.S., Carnow B.W., Namekat T (1981) High barium levels in public drinking water and its association with elevated blood pressure. *Archives of Occupational and Environmental Health*, 36 (1), 28- 32
- Brenniman G.R., Levy P.S. (1984) Epidemiological study of barium in Illinois drinking water supplies. In *Advances in modern toxicology*. Calabrese EJ, ed Princeton, NJ: Princeton Scientific Publications pp 231-240.
- Curran, M.E., Splawski, I., Timothy, K.W., Vincen, G.M., Green, E.D., Keating, M.T. (1995) A molecular basis for cardiac arrhythmia: HERG mutations cause long QT syndrome. *Cell*, 80 (5), pp. 795-803.
- Dietz D.D., Elwell M.R., Davis W.E., Meirhenry E.F. (1992) Subchronic toxicity of barium chloride dehydrate administered to rats and mice in the drinking water. *Fundamental and Applied Toxicology*, 19 (4) 527-537

- IPCS (1990) Barium. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 107).
- Kravchenko, J., Darrah, T.H., Miller, R.K., Lyerly, H.K., Vengosh, A. (2014) A review of the health impacts of barium from natural and anthropogenic exposure. *Environmental Geochemistry and Health*, 36 (4), pp. 797-814.
- Lide D.R., ed. (1992–1993) CRC handbook of chemistry and physics, 73rd ed. Boca Raton, FL, CRC Press.
- Machata G. (1988) Barium. In *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*, HG Seiler and H Sigel eds, Marcel Dekker, Inc PP 97-10
- McCauley P.T., Douglas B.H., Laurie R.D., *et al.* (1985) Investigations into the effect of drinking water barium on rats. In: *Inorganics in drinking water and cardiovascular disease*. Calabrese E.J., ed. Princeton NJ: Princeton Scientific Publications, pp.197-210.
- Mirams, G.R., Cui, Y., Sher, A., Fink, M., Cooper, J., Heath, B.M., McMahon, N.C., Gavaghan, D.J., Noble, D. (2011) Simulation of multiple ion channel block provides improved early prediction of compounds' clinical torsadogenic risk. *Cardiovascular Research*, 91 (1), pp. 53-61.
- Monaco, M., Dominici, R., Barisano, P., Di Palermo, G. (1990) The mutagenic activity of barium chloride in salmonella typhimurium. *Medicina del Lavoro*, 81 (1), pp. 54-64.
- Office of Environmental Health Hazard Assessment (2003) Public health goals for chemicals in drinking water. Barium. September 2003. 30 p. <http://oehha.ca.gov/water/phg/pdf/Ph4Ba092603.pdf>
- Ohgami, N., Hori, S., Ohgami, K., Tamura, H., Tsuzuki, T., Ohnuma, S., Kato, M. (2012) Exposure to low-dose barium by drinking water causes hearing loss in mice. *NeuroToxicology*, 33 (5), pp. 1276-1283.
- Organisation Mondiale de la Santé (OMS) (2004) Barium in Drinking-water WHO/SDE/WSH/05.08/55 [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwg/chemicals/barium/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/chemicals/barium/en/)
- Perry H.M. Jr, Kopp S.J., Perry E.F., *et al.* (1989) Hypertension and associated cardiovascular abnormalities induced by chronic barium feeding. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 28:373-388.
- Perry, H.M., Jr., Perry, E.F., Erlanger, M.W. et Kopp, S.J. (1985) Barium-induced hypertension. Dans : *Advances in modern environmental toxicology*. Vol. IX. Princeton Publishing Co., Princeton, NJ. p. 221.
- Perry H., Kopp S., Erlanger M. et Perry E. (1983) Cardiovascular effects of chronic barium ingestion. *Trace Substances and Environmental Health*, 16:155–164.
- Rossmann T.G., Molina M., Meyer L., *et al.* (1991) Performance of 133 compounds in the lambda prophage induction endpoint of the Microscreen assay and a comparison with *S. typhimurium* mutagenicity and rodent carcinogenicity assays. *Mutation Research* 260:349-367.
- Roza O., Berman L.B. (1971) The pathophysiology of barium: Hypokalemic and cardiovascular effects. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 177:433-439.
- Santé Canada (1990) Recommandations pour la qualité de l'eau potable; Baryum, [http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/doc\\_sup/appui/index\\_f.html](http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/doc_sup/appui/index_f.html)
- Santé Canada (2005) Canadian total diet study. Ottawa, Ontario: Health Canada. [http://www.hcsc.gc.ca/food-aliment/cs-ipc/fr-ra/e\\_tds.html](http://www.hcsc.gc.ca/food-aliment/cs-ipc/fr-ra/e_tds.html). August 02, 2005.
- Schroeder H.A, Mitchener M. (1975) Life-term studies in rats: effects of aluminium, barium, beryllium and tungstene. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 105 (4): 421-427
- Tardiff R.G., Robinson M., Ulmer N.S. (1980) Subchronic oral toxicity of BaCl<sub>2</sub> in rats. *The Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 4 (5-6): 267-275

- Taylor D.M., Bligh P.H., Duggan M.H. (1962) The absorption of calcium, strontium, barium and radium from the gastrointestinal tract of the rat. *Biochemical Journal*, 83: 25-29
- US EPA (1991) National primary drinking water regulations; Final rule. Fed Reg Part XII, July 1, 1991 :30266-30281.
- US EPA (1985) Drinking water criteria document for barium. Washington, DC, US Environmental Protection Agency, Office of Drinking Water.
- US EPA (2005) Toxicological review of barium and compounds in support of summary information on the Integrated Risk Information System, March 1998 Minor revisions January 1999 Reference dose revised June 2005 EPA/635/R-05/001 - [www.epa.gov/iris](http://www.epa.gov/iris)
- US NTP (1994) NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of barium chloride dihydrate (CAS No. 10326-27-9) in F344/N rats and B6C3F1 mice (drinking water studies). Research Triangle Park, NC, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program (NTP TR 432; NIH Publication No. 94-3163; NTIS PB94-214178).
- Wones R.G., Stadler B.L., Frohman L.A. (1990) Lack of effect of drinking water barium on cardiovascular risk factors. *Environmental Health Sciences*, 85:355-359.
- Ysart G., Miller P., Crews H., Robb P., Baxter M., De L'Argy C., Lofthouse S., Sargent C. and Harrison N. (1999) Dietary exposure estimates of 30 elements from UK Total Diet Study. *Food Additives and Contaminants*, 1999, Vol. 16, N°9, 391-403.

**ANNEXE**

**Groupe de travail**

Président

M. Michel JOYEUX

Membres

M. Pierre-Jean CABILLIC

M. Edmond CREPPY

M. Jean-Michel MAIXENT

M. Joseph de LAAT

Mme Laetitia KNOCKAERT

M. Patrick LEVALLOIS

M. Christophe ROSIN

Mme Marie-Pierre SAUVANT-ROCHAT

Mme Bénédicte WELTÉ

**Participation Anses – Direction de l'évaluation des risques**

Coordination scientifique

M. Thomas CARTIER - Unité d'évaluation des risques liés à l'eau

Secrétariat administratif

Mme Agnès BRION

Mme Virginie SADÉ