

BIPHENYLE

Dernière mise à jour : 14/02/2018

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR

EXPERT(S) AYANT PARTICIPÉ(S) A LA RÉDACTION

C. LENOBLE : CLEMENT.LENOBLE@INERIS.FR

C. DENIZE : CYNTHIA.DENIZE@INERIS.FR

Veillez citer ce document de la manière suivante :
INERIS, 2018. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France :
Biphényle, DRC-18-158744-00413A, p.26 (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

BIPHENYLE

RESUME

Nom	C.A.S.	Usages principaux	Substance prioritaire dans le domaine de l'eau (DCE)	Substance soumise à autorisation dans REACH	Substance soumise à restriction dans REACH	Substance extrêmement préoccupante (SVHC)
Biphényle	92-52-4	<p><u>Usage 1</u> : Production de fluides caloporteurs, >35% des usages ;</p> <p><u>Usage 2</u> : Intermédiaire dans l'industrie chimique, pharmaceutique et agrochimique, >25% des usages ;</p> <p><u>Autres usages</u> :</p> <p>Véhiculeur de teinture dans le textile (<5% des usages) ; véhiculeur de teinture pour papier pour copie (<5% des usages) ; Conservateur pour agrumes (<5%) ; agent de retannage (cuir et maroquinerie) ; usages dans les cosmétiques et l'électronique.</p>	non	non	non	non

Volume de production - France		Volume de production - UE		Volume de production - Monde		Volume de consommation - France		Part de la consommation dédiée à l'usage principal en France
Nul ou faible	X	< 10 000	t/an (2012)	Inconnu	X	Inconnu	X	>35%

Présence dans l'environnement - France	
Eaux de surface	Présence avérée : entre 2014 et 2016, 3388 mesures de biphényle ont été effectuées en France sur des sédiments et matières en suspension, 12 % (soit 408 mesures) ont révélés des concentrations supérieures à la limite de quantification.
Eaux souterraines	Présence faible : entre 2014 et 2016, 22 476 mesures de biphényle dans les eaux souterraines en France, 0,5 % (soit 103 mesures) ont révélés des concentrations supérieures à la limite de quantification.
Air	Pas d'information
Sols	Pas d'information

BIPHENYLE

Le biphényle est une substance classée pour plusieurs dangers dont ceux relatif à l'environnement. Ses classifications « danger pour le milieu aquatique » indiquent son fort impact potentiel pour ce compartiment. Le biphényle fait également l'objet d'une évaluation au titre de la réglementation REACH sur ses propriétés « persistant, bioaccumulable et toxique » (PBT) et toxique pour la reproduction.

Le biphényle est réglementé pour son usage en tant que conservateur pour les fruits (le biphényle était désigné par le code « E 230 »). Une réglementation de 2011 a en pratique interdit cet usage. Les émissions de biphényle font en outre l'objet d'une surveillance (pour les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) et les stations d'épuration urbaines (STEU)). Sa présence dans les eaux est également surveillée (pour certaines eaux de surface et pour les eaux souterraines).

Le volume de biphényle mis sur le marché au sein de l'Union Européenne est compris entre 1 000 et 10 000 tonnes, et probablement proche des 10 000 tonnes. La France ne compte pas de site majeur de production de cette substance. Aucune information n'a été trouvée sur sa consommation en France, mais ses principaux usages sont liés à l'usage de fluides caloporteurs (>35% des usages) et en tant qu'intermédiaire de synthèse pour l'industrie chimique, pharmaceutique et agro-chimique (>25% des usages). Les autres utilisations du biphényle sont notamment agent de retannage dans l'industrie du cuir et de la maroquinerie, véhiculeur de teinture (textiles et papiers pour copie) et conservateur pour les agrumes. Il est également utilisé dans les cosmétiques, dans la fabrication d'émulsifiant optique, d'électrolyte et il intervient dans la fabrication de composants LCD.

Le biphényle est également présent à des concentrations variables dans le goudron de houille, le pétrole brut et le gaz naturel.

En France, il est émis dans l'atmosphère (il s'agit d'un composé organique volatil) dans des proportions inconnues. Il est également émis dans l'eau, notamment par les secteurs du raffinage de pétrole, de la fabrication de plastiques et de l'industrie chimique ; et dans une moindre mesure celui de la production d'électricité (centrales thermiques)

Peu de données ont été trouvées sur la présence de biphényle dans l'air et dans les sols. Elle est en revanche avérée dans les eaux de surface et faible dans les eaux souterraines.

Lorsque le biphényle parvient à une station de traitement des eaux usées, il est probable qu'il soit biodégradé ou qu'il se concentre dans les boues d'épuration.

Une démarche de substitution du biphényle est envisageable, au moins pour les usages les plus répandus. Des alternatives ont été identifiées pour l'usage principal du biphényle : la production de fluide caloporteur. Des alternatives ont été aussi trouvées pour son usage en tant que véhiculeur de teinture dans le textile et en tant que conservateur pour agrume. Aucune information n'a cependant été trouvée sur les coûts qu'induirait une telle démarche.

BIPHENYLE

ABSTRACT

Biphenyl is a substance classified for several hazards, including those related to the environment. Its classifications "toxic to aquatic life" indicate its high potential impact on the water compartment. An evaluation under REACH is also ongoing on the possible properties "persistent, bioaccumulative and toxic" (PBT) and toxic for the reproduction of biphenyl.

Biphenyl is regulated for its use as a preservative for fruits (biphenyl was identified by the code "E 230") and is in practice prohibited since 2011. Emissions of biphenyl are also monitored (for installations classified as environmental protection (ICPE) and urban waste water treatment plants). Its presence in water is also monitored (for some surface waters and groundwater).

The volume of biphenyl placed on the market in the European Union ranges from 1,000 to 10,000 tons, and is probably close to 10,000 tons. France does not have a major production site of this substance. No information was found on its consumption in France, but its main uses are related to the use of heat transfer fluids (>35% of the uses) and as an intermediate for the chemical, pharmaceutical and agro-chemical industry (>25% of the uses). Other uses of biphenyl include retanning agent in the leather and leather goods industry, dye carrier (textile and carbon paper) and preservative for citrus fruits. It is also used in cosmetics, in the manufacture of optical emulsifiers, electrolytes and in the manufacture of LCD components.

Biphenyl is also present in varying concentrations in coal tar, crude oil and natural gas.

In France, it is discharged in the atmosphere (it is a volatile organic compound) in unknown proportions. It is also discharged in water, notably by refining, plastics manufacturing and chemical industries; and to a lesser extent from the power production industry (thermal power plants).

Few data were found on the presence of biphenyl in air and soil. However, its actual presence in surface water and weak presence in groundwater is observed.

When biphenyl reaches a wastewater treatment plant, it is likely to be biodegraded or concentrated in sewage sludge.

Substitution of biphenyl is possible, at least for the most common uses. Alternatives have been identified for the main use of biphenyl: the production of heat transfer fluids. Alternatives have also been found for its use as a dye carrier in textiles and as a preservative for citrus fruit. However, no information was found on the costs of such an approach.

BIPHENYLE

SOMMAIRE

RESUME 2

ABSTRACT	4
SOMMAIRE	5
1 GENERALITES.....	6
1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES	6
1.2 REGLEMENTATIONS	7
1.3 PRODUITS PHYTOPHARMACEUTIQUES	7
1.4 DIRECTIVE SUR LES EMISSIONS INDUSTRIELLES (IED)	7
1.5 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE.....	8
1.6 AUTRES TEXTES	8
1.7 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE	11
1.8 SOURCES autres que liées à l'utilisation intentionnelle DE BIPHENYLE	12
2 PRODUCTION ET UTILISATIONS	12
2.1 PRODUCTION ET VENTE	12
2.2 UTILISATIONS	14
3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT	19
3.1 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES.....	19
3.2 EMISSIONS VERS LES EAUX	19
3.3 EMISSIONS VERS LES SOLS.....	19
4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT	20
4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT.....	20
4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT.....	20
5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS.....	22
5.1 REDUCTION DES EMISSIONS	22
5.2 ALTERNATIVES AUX USAGES DE BIPHENYLE	22
6 CONCLUSION	24
REFERENCES	25

BIPHENYLE

1 GENERALITES

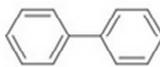
1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

Le biphenyle est un solide cristallin blanc ou légèrement jaunâtre d'odeur caractéristique proche de celle du geranium.

Cette substance est modérément soluble dans certains solvants organiques, notamment l'éthanol et l'oxyde de diéthyle, et insoluble dans l'eau (environ 4 mg/L à 20 °C).

Le biphenyle présente une grande stabilité thermique mais réagit avec les oxydants puissants [22;18].

Tableau 1 Caractéristiques générales du biphenyle, d'après INRS et ECHA.

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Formes physiques
Biphenyle  $C_{12}H_{10}$	92-52-4	202-163-5	Français : 1,1'-biphenyle 1,1'-diphenyle Diphenyle Phénylbenzène Anglais : Biphenyl Diphenyl Phenylbenzene 1,1'-biphenyl 1,1'-diphenyl Bibenzene	Solide cristallin blanc ou légèrement jaunâtre

Le Tableau 1 recense les caractéristiques générales du biphenyle. Le code Sandre de cette substance est le 1584. D'autres synonymes et noms commerciaux que ceux répertoriés dans le Tableau 1 sont rapportés dans la section 2.1.3.

BIPHENYLE

1.2 REGLEMENTATIONS

Les paragraphes ci-après présentent les principaux textes en vigueur à la date de la rédaction de cette fiche et encadrant la fabrication, la mise sur le marché, les usages et les émissions du biphényle. Cet inventaire n'est pas exhaustif.

1.2.1 TEXTES GENERAUX

1.2.1.1 REACH

Le biphényle a fait l'objet d'un dossier d'enregistrement REACH [9].

Le biphényle fait l'objet d'une évaluation au titre de la réglementation REACH au sujet de ses propriétés PBT et de toxicité pour la reproduction [8].

1.2.1.2 DIRECTIVE CADRE EAU (DCE)

Le biphényle ne fait pas partie des substances prioritaires dans le domaine de l'eau citées par l'annexe X de la Directive n°2000/60/CE du 23/10/00 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Toutefois, le biphényle est concerné par certaines mesures nationales prises en application de la DCE (cf. 1.6.3).

1.3 PRODUITS PHYTOPHARMACEUTIQUES

L'utilisation du biphényle pour la formulation de produits phytosanitaires est interdite en Europe [1].

1.4 DIRECTIVE SUR LES EMISSIONS INDUSTRIELLES (IED)

Le biphényle est un composé organique volatil (COV). Ses émissions sont à ce titre considérées comme des substances polluantes au titre de la Directive sur les émissions industrielles¹.

¹ Directive n°2010/75/UE du 24/11/10 relative aux émissions industrielles.

BIPHENYLE

1.5 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE

1.5.1 SEUILS DE REJETS POUR LES INSTALLATIONS CLASSEES ET LES STATIONS DE TRAITEMENT DES EAUX USEES

Les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises aux régimes d'enregistrement et d'autorisation, ainsi que les stations de traitement des eaux usées (STEU) doivent faire une déclaration au registre français des émissions polluantes lorsque du biphényle est rejeté dans l'eau dans des quantités supérieures à 300g/jour ou bien rejetée dans l'air dans des quantités supérieures à 100kg/an².

1.5.2 NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE (NQE) ET VALEUR GUIDE ENVIRONNEMENTALE (VGE)

Il n'y a pas de norme de qualité environnementale pour le Biphényle.

L'INERIS a défini des valeurs guides environnementales (VGE) pour la concentration de biphényle dans l'eau :

- Valeur guide_{eau} : 0,9 µg/L en eau douce ;
- Valeur guide_{Biote} : 463 µg/kg de biote en eau douce ;
- Valeur guide_{eau} : 0,34 µg/L en eau marine.

1.5.3 VALEURS APPLIQUEES EN MILIEU PROFESSIONNEL

Une valeur moyenne d'exposition (VME) de 0,2 ppm et de 1,5 mg/m³ dans l'air a été définie en France pour le biphényle [22].

1.6 AUTRES TEXTES

1.6.1 EAUX DE REJET

Le biphényle était concerné par l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux (RSDE) dont l'objectif était de mieux connaître les émissions industrielles des ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement) et des stations de traitement des eaux usées (STEU)). Le but était d'identifier et de prioriser, le cas échéant, les réductions, voire les suppressions de certaines émissions de substances dangereuses vers le milieu aquatique. Ce suivi réalisé

² En application de l'Arrêté du 11 décembre 2014 modifiant l'arrêté du 31 janvier 2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets.

BIPHENYLE

entre 2002 et 2007 s'inscrivait dans la mise en œuvre en France de la DCE.

Le biphenyle faisait également partie des substances à surveiller dans les rejets de certaines installations classées selon la circulaire du 05/01/09 « portant à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses (RSDE - surveillance 2009-2015) ». Les activités visées étaient les suivants :

- raffinage ;
- dépôts et terminaux pétroliers ;
- synthèse ou transformation de produits pétroliers (hors pétrochimie) ;
- lavage de citernes ;
- traitement de déchets non-dangereux ;
- ennoblement du textile ;
- traitement des cuirs et peaux.

1.6.2 EAUX SOUTERRAINES

Le biphenyle est cité dans la liste des substances dangereuses de l'arrêté du 17 juillet 2009 « relatif aux mesures de prévention ou de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines ». Le programme de mesures défini à l'article R.212-19 du code de l'environnement comprend toutes les mesures destinées à prévenir l'introduction de cette substance dans les eaux souterraines.

1.6.3 EAUX DE SURFACE

Le biphenyle est un « polluant spécifique de l'état écologique des eaux de surface » pour le bassin Seine-Normandie et fait partie des substances pertinentes complémentaires pour la métropole à surveiller dans les eaux de surface et la matrice sédiment (cf. PNAR³).

³ Arrêté du 7 Août 2015 modifiant l'arrêté du 25 Janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R.212-22 du code de l'environnement.

BIPHENYLE

1.6.4 CONSERVATEUR ALIMENTAIRE

Le biphényle était considéré comme un conservateur alimentaire (fongicide) et était désigné sous le code « E 230 ». Mais une réglementation européenne de 2011 a fixé les niveaux de résidus maximums de biphényle sur et dans plusieurs aliments⁴ aux limites techniques de quantification. Quelques exemples de résidus maximums de biphényle :

- agrumes : 0,01 mg/kg ;
- fruits divers : 0,01 mg/kg ;
- légumes racines et tubercules : 0,01 mg/kg ;
- tomates et concombres : 0,01 mg/kg ;
- légumes feuille : 0,01 mg/kg ;
- herbes aromatiques : 0,1 mg/kg ;
- haricots : 0,01 mg/kg ;
- thé : 0,05 mg/kg ;
- épices : 0,05 mg/kg ;
- produits d'origine animale : 0,01 mg/kg.

En pratique, cette réglementation a interdit l'utilisation du biphényle en tant que conservateur alimentaire [5].

1.6.5 REGLEMENTATION EXTRA EUROPEENNE

1.6.5.1 CONVENTION OSPAR

Le biphényle ne figure pas dans la liste de produits chimiques devant faire l'objet de mesures de surveillance prioritaires⁵ au titre de la convention OSPAR (ou « Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est »).

⁴ Règlement (UE) n°524/2011 de la Commission du 26 Mai 2011 modifiant les annexes II et III du règlement (CE) n°396/2005 du Parlement européen et du Conseil en ce qui concerne les limites maximales applicables aux résidus de biphényle, deltaméthrine, éthofumesate, isopyrazam, propiconazole, pymétrozine, pyriméthanil et tébuconazole présents dans ou sur certains produits.

⁵ <https://www.ospar.org/work-areas/hasec/chemicals/priority-action>

BIPHENYLE

1.6.5.2 CONVENTION DE ROTTERDAM

La Convention de Rotterdam est une convention internationale qui impose à tout pays signataire prévoyant d'exporter certaines substances d'informer les pays importateurs et d'obtenir leur permission.

Le biphényle a fait l'objet de deux déclarations d'exportation des Etats-Unis en 2004 : l'une vers la France, l'autre vers l'Allemagne.

1.7 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE

Le biphényle a une classification harmonisée au titre du règlement 1272/2008 dit règlement « CLP » :

Tableau 2. Classification CLP harmonisée du biphényle selon l'ECHA [9]

Classification		Etiquetage	
Classes et catégories de dangers	Codes des mentions de danger	Code des pictogrammes mention d'avertissement	Code des mentions des dangers
Skin Irrit. 2	H315	GHS09 GHS07 Wng  	H315
Eye Irrit. 2	H319		H319
STOT SE 3	H335		H335
Aquatic Acute 1	H400		H410
Aquatic Chronic 1	H410		

Le Tableau 3 ci-après détaille les codes de danger associé au biphényle.

Tableau 3. Mentions de danger du biphényle, d'après le règlement CLP.

Code de danger	
Liste des classifications et des étiquetages harmonisés des substances dangereuses ; annexe VI, tableau 3.1 du règlement CLP	
H315	Provoque une irritation cutanée
H319	Provoque une sévère irritation des yeux

BIPHENYLE

H335	Peut irriter les voies respiratoires
H400	Très toxique pour les organismes aquatiques
H410	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme

Le biphényle est suspecté d'être une substance persistante, bioaccumulable et toxique (PBT) et toxique pour la reproduction. Une évaluation au titre de la réglementation REACH est en cours [8].

1.8 SOURCES AUTRES QUE LIEES A L'UTILISATION INTENTIONNELLE DE BIPHENYLE

Le Biphényle est présent à des concentrations variables dans le goudron de houille et dans le pétrole brut (jusqu'à 0,4 mg/g de pétrole), et dans le gaz naturel (3-42 µg/m³). Il est retrouvé également dans les produits dérivés de ces matières premières, tels que la créosote ou le goudron de houille [15 ;14]. Le biphényle est en outre synthétisé par certaines plantes et algues [28].

Le biphényle peut être émis dans l'atmosphère lors de la combustion incomplète de matières organiques, du charbon, du pétrole et autres combustibles fossiles, de déchets agricoles et ménagers (incinérateurs). Les gaz d'échappement des automobiles, les chauffages résidentiels (combustion de bois) et industriels ainsi que de la fumée de cigarette peuvent aussi être à l'origine d'émissions de biphényle dans l'air.

Le biphényle est un sous-produit du raffinage, son émission non-intentionnelle par cette activité est possible [14; 5].

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

2.1 PRODUCTION ET VENTE

2.1.1 PRODUCTION ET CONSOMMATION

L'ECHA estime que la quantité de biphényle mise sur le marché au sein de l'Union Européenne est comprise entre 1 000 et 10 000 tonnes par an. Selon l'agence pour la protection de l'environnement au Danemark, le volume réel concerné en 2012 serait plus proche des 10 000 tonnes que des 1 000 tonnes [5]. Les principaux déclarants au titre de la réglementation REACH sont les suivants :

- BASF SE ;
- DOW BENELUX ;
- Jobachem GmbH
- Rütgers germany GmbH

BIPHENYLE

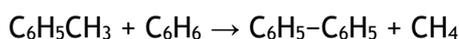
- SCAS Europe SA/NV
- Solutia Europe SPRL/BVBA
- Solutia UK limited

En 2015, la France ne disposait pas de site majeur de production de biphényle [5].

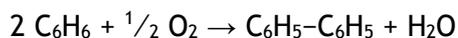
2.1.2 PROCÉDES DE PRODUCTION

Il existe trois types de procédé de synthèse du biphényle [5 ; 11] :

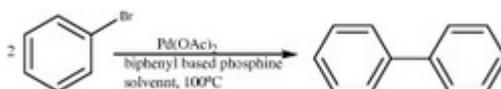
- la voie la plus répandue par hydrodésalkylation du toluène en présence d'hydrogène (sous pression et température élevées)



- par déshydrogéné-condensation catalytique du benzène (700-800 °C)



- par débromination puis dimérisation du bromobenzène



2.1.3 NOMS COMMERCIAUX DU BIPHENYLE

Les noms commerciaux du biphényle sont donnés par le tableau ci-après :

BIPHENYLE

Tableau 4. Autres synonymes et noms commerciaux ((ECHA; Gouvernement du Canada))

Autres synonymes et noms commerciaux
Diphenyl
Lemonene
Phenador-X
Tetrosin LY
Xenene
phenylbenzene
PHPH
Carolid AL
Bibenzene
CP 390
Xenene
MCS 1572
Biphenyl Flake
Biphenyl Molten

2.2 UTILISATIONS

2.2.1 VARIETE D'UTILISATIONS

Le biphenyle a été utilisé jusqu'en dans les années 70 comme intermédiaire pour la production des polychlorobiphényles (PCB). Les PCB étaient principalement utilisés comme fluide isolants dans les matériels électriques, comme fluides caloporteurs ou comme additif ignifugeant dans les plastiques [21]. Cependant les usages de ces composés ont été progressivement et strictement réglementés occasionnant une baisse significative de la demande de biphenyle [12]. Le biphenyle est depuis principalement utilisé pour ses applications dans la fabrication de fluides caloporteurs avec une demande qui reste constante depuis les années 90 [5]. La demande de biphenyle pour ses autres applications a lentement et continuellement progressé depuis les années 70 excepté pour ses usages dans les textiles qui ont connu une baisse et dans ses applications en tant que conservateur qui ont connu des restrictions en 2003.

Les informations les plus récentes sur les usages du biphenyle sont données par DOW [6] et suggèrent au niveau mondial la répartition suivante :

BIPHENYLE

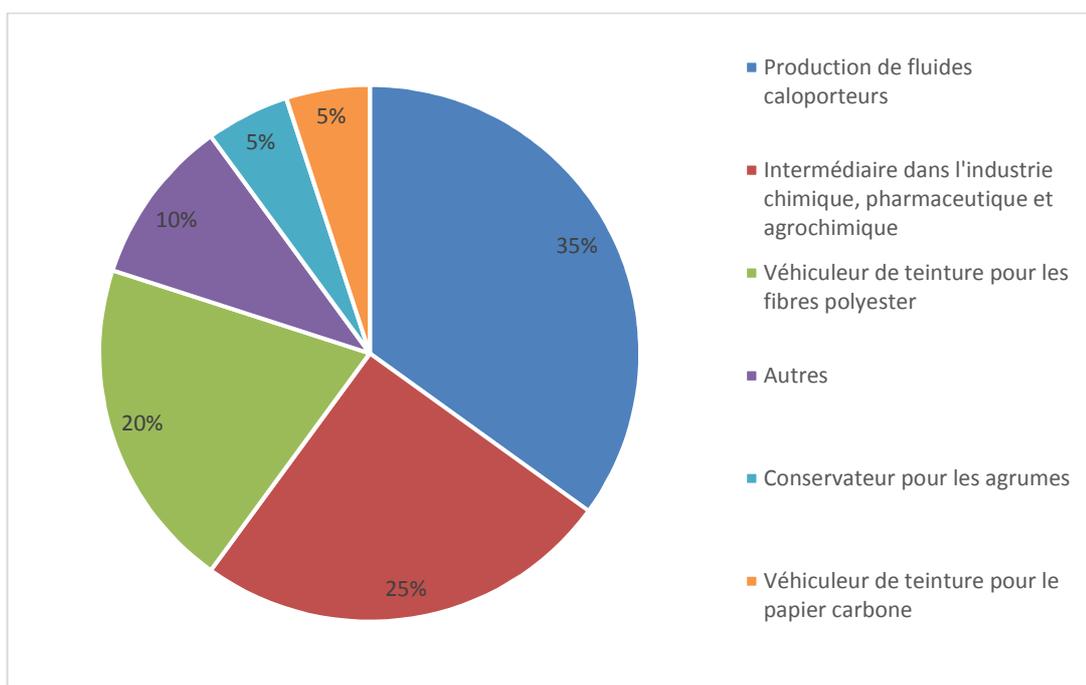


Figure 1: Répartition des usages du biphenyle en 2015 dans le monde selon DOW [6]

Nous ne disposons pas de chiffres qui permettraient de préciser la répartition des usages au sein de l'Union Européenne et en France. Les dossiers d'enregistrement REACH suggèrent un rôle beaucoup plus faible du biphenyle en tant qu'agent véhiculeur de teinture et plus important dans la production de fluides caloporteurs et en tant qu'intermédiaire de synthèse.

2.2.2 PRODUCTION DE FLUIDES CALOPORTEURS

Le biphenyle est mélangé avec le phénoxybenzène (CAS :101-84-8) en tant qu'agent de transfert de chaleur pour la formation d'un mélange eutectique (CAS : 8004-13-5) utilisé comme fluide caloporteur. La concentration de biphenyle dans ce mélange avoisine les 25-27%. DOWTHERM™ A (DOW) et Therminol VP-1® (EASTMAN) sont des exemples de ce type de produits. Par rapport aux autres fluides caloporteurs, ils ont la particularité de présenter une stabilité thermique élevée leur permettant d'opérer dans une large gamme de température, et en particulier dans des conditions de haute températures (<400°C) [25].

BIPHENYLE

Ils sont utilisés dans les systèmes d'échangeurs de chaleur [16; 12; 22; 25; 24] :

- dans l'industrie chimique, agroalimentaire et pharmaceutique pour chauffer ou refroidir les mélanges de réaction ;
- dans l'industrie de fabrication de textile synthétique (Nylon, PET et d'autres polyesters) pour chauffer ou refroidir les mélanges de réaction ;
- dans la production de carburants, notamment pour la régulation des procédés GTL (Gas-to-liquid) et BTL (Biomass-to-liquid) ;
- dans la production d'électricité pour récupérer l'énergie des chaudières (procédés conventionnels, cogénérations, centrales solaires thermiques à concentration).

En 2015, la production de fluides caloporteurs représentait 35% des utilisations de biphényle au niveau mondial [6].

2.2.3 INTERMEDIAIRE DANS L'INDUSTRIE CHIMIQUE, PHARMACEUTIQUE ET AGROCHIMIQUE

Selon DOW [6], en 2015, 25% du biphényle produit au niveau mondial est utilisé comme intermédiaire dans l'industrie chimique (20%) et comme solvant ou intermédiaire dans l'industrie pharmaceutique (5%). Des exemples de productions impliquées sont donnés ci-dessous :

- En tant que monomère avec le dichlorosulfonyldiphényléther pour la synthèse de polyarylsulfone (PAS ; CAS n°79293-56-4). Ce polymère est un thermoplastique recherché pour sa bonne résistance thermomécanique, sa résistance au feu, sa transparence et ses caractéristiques d'isolant électrique [29]. Il trouve des applications pour la fabrication :
 - o d'équipements électriques, électroniques et optiques des automobiles: connecteurs de boîte à vitesse automatique, isolants de diodes d'alternateur, régulateurs de tension électrique, fusibles, phares de lampes halogènes ;
 - o dans la fabrication de composants électriques et électroniques en général: les connecteurs résistants à haute température, les noyaux de bobines, les culots de lampes, les films pour condensateurs, les supports pour circuits imprimés ;
 - o dans la fabrication d'instruments à usage médical : instruments chirurgicaux stérilisables, implants, réflecteurs scialytiques, tubes et flacons de drain, récipients de dialyseur, pincettes, appareils de filtration ;

BIPHENYLE

- en tant que réactif pour la formation de 4,4'-Bis(chlorométhyl)biphényle (CAS n°1667-10-3), lui-même intermédiaire dans la synthèse de 4,4'-bis(2-sulfostyryl)biphényle de disodium (CAS 38775-22-3), un azurant optique (fluorescent) utilisé dans les produits pour lessives, détergents et dans la papeterie pour blanchir les produits finis ;
- en tant que réactif pour la synthèse d'intermédiaires de produits pharmaceutiques tels que le Biphenyl-4-methanol (CAS n°3597-91-9), le Flurbiprofène (CAS n°5104-49-4 - employé dans l'ANTADYS, le CEBUTID, l'OCUFEN, le STREFEN) et le Bifonazole (CAS n°60628-96-8 - employé dans l'AMYCOR) ;
- en tant que précurseur dans la synthèse du 2-Phénylphénol (CAS n°90-43-7), biocide approuvé au sein de l'Union Européen utilisé pour l'hygiène, pour des applications vétérinaires, pour dans le domaine alimentaire (E 231, utilisé notamment pour la conservation des agrumes mais interdit en France) et des conservateurs pour fluides de coupe. Les noms commerciaux de ce produit sont par exemple Dowcide 1, Torsite, Xenol.

2.2.4 AUTRES UTILISATIONS

D'autres utilisations du biphényle sont identifiés tels que :

- agent de retannage dans l'industrie du cuir et de la maroquinerie [12, 5] ;
- véhiculeur dans les bains de teinture pour les fibres polyester. Le TUMESCAL D (ex ICI) est un produit identifié pour cette fin, mais lors de la rédaction de cette fiche les références commerciales de ce produit n'ont pas été trouvées chez son fournisseur. Bien que DOW indique que cette application représente 20% des utilisations de biphényle au niveau mondial [6], les enregistrements de l'ECHA et la littérature spécialisée suggèrent que les véhiculeurs de teinture sont aujourd'hui utilisés de façon marginale. Ils sont devenus obsolètes avec le développement de procédés de teinture des fibres polyesters sous pression et à haute température [27] ;
- Selon DOW [6], en 2015, 5% des ventes concernent des applications de véhiculeur de teinture pour le papier pour copie ;
- Selon DOW [6], en 2015, 5% des ventes sont liées à son utilisation en tant que conservateur pour les agrumes (anti-fongique). L'emballage des fruits est dans ce cas imprégné de biphényle (désigné sous le nom de « lemonene » ou sous son identifiant « E230 ») qui s'évapore dans l'espace fermé autour du fruit. Ce conservateur ne figure plus dans la liste des additifs autorisés au sein de l'Union Européenne [3] ;

BIPHENYLE

- dans le secteur des cosmétiques, le biphényle figure dans la liste des composés utilisés par l'industrie des fragrances publiée en 2016 par « the international fragrance association transparency list ». Il a été trouvé au Danemark dans des faux ongles en 2008 [5]. Cependant, ce composé ne figure pas dans la base de données européenne CosIng [2], suggérant une utilisation marginale dans les cosmétiques ;
- le biphényle est enfin mentionné en tant que précurseur d'émulsifiant optique [12], intrant dans la préparation d'électrolyte [16] et intermédiaire de synthèse dans la fabrication de composants LCD [12].

BIPHENYLE

3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES

Le biphényle fait partie des composés organiques volatils (COV) aromatiques. Le CITEPA indique qu'en 2015 cette famille de composés totalisait 72 kt d'émissions en France, soit 11% des émissions de COV (hors méthane).

Le biphényle est également émis dans l'air lors d'une combustion incomplète de matières organiques comme par exemple lors du fonctionnement de moteurs à combustion interne, de la combustion de pétrole, de charbon, de déchets agricoles et de bois ou lors du fonctionnement de centrales thermiques ou d'incinérateurs. Il fait également partie des composés émis lors de la combustion d'une cigarette [14].

3.2 EMISSIONS VERS LES EAUX

Le biphényle fait partie des substances les plus fréquemment quantifiées au cours du plan d'action RSDE-Phase II : parmi tous les sites ayant suivi le flux de biphényle dans leurs rejets, plus de 10% ont émis au moins 3 fois des concentrations quantifiables de biphényle⁶, les flux cumulés par l'ensemble des sites étant compris entre 100 et 1000 g/jour. Selon les données de RSDE-Phase II, les établissements émettant le plus de biphényle vers les eaux appartenaient aux industries de la chimie, du pétrole (raffinage, dépôts et terminaux pétroliers), du textile (ennoblissement), du traitement des cuirs et peaux et au secteur du traitement/stockage de déchets. Le raffinage pétrolier est le secteur d'activité représentant près des $\frac{3}{4}$ des flux totaux de biphényle.

3.3 EMISSIONS VERS LES SOLS

Une voie d'émission vers les sols de biphényle est l'épandage de boues de stations d'épuration [5].

⁶ <http://www.ineris.fr/centredoc/rapport-rsde-icpe-ineris-drc-15-149870-12457c-vf-1472126994.pdf>

BIPHENYLE

4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

La modélisation de la distribution du biphényle dans l'environnement donne les résultats suivants (modèle de niveau de fugacité III) [9 ; 15] :

Tableau 5. Distribution du biphényle dans l'environnement modélisée à l'aide d'un modèle de niveau de fugacité de niveau 3 (Equilibrium Criterion Model. 2003. Version 2.02.)

Rejet de la substance dans	Air	Eau	Sol	Sédiments
l'air (100 %)	92,0	5,8	1,50	0,7
l'eau (100 %)	2,3	86,6	négligeable	11,1
le sol (100 %)	négligeable	négligeable	100	négligeable

D'après le modèle, le biphényle demeure en grande partie dans le milieu dans lequel il a été émis.

Lorsqu'il est émis dans l'air, le biphényle n'est que faiblement transporté vers d'autres compartiments et réagit avec des radicaux hydroxyles produits photochimiquement.

Lorsque le biphényle est émis dans le sol, le modèle de fugacité prédit que si ce dernier est sec, le biphényle demeurera dans ce compartiment et sera biodégradé en 2,3-dihydroxybiphényle (CAS : 1133-63-7) (qui par la suite ne migrera pas vers les eaux souterraines). En revanche si la surface du sol est humide, le biphényle aura tendance à passer dans le compartiment « air ».

Si le biphényle est émis dans l'eau, une grande partie demeure dans le compartiment « eau ». Le reste passe dans le compartiment « air » ou est adsorbé sur les sédiments et matières en suspension. Le biphényle présent dans l'eau est rapidement biodégradé en 2,3-dihydroxybiphényle ou photolysé [15 ;5].

4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.2.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

La base de données Naiades (<http://naiades.eaufrance.fr/>) recense 62864 mesures de biphényle dans les eaux de surface en France entre janvier 2014 et décembre 2016.

BIPHENYLE

- Parmi les 59476 mesures de biphényle en phase aqueuse, 1,4 % (soit 884 mesures) présente des concentrations supérieures à la limite de quantification comprise entre 0,005 et 0,05 µg/l. La concentration maximale en biphényle dans les eaux de surface s'élève à 230 µg/l et correspond à un prélèvement effectué sur le cours d'eau La Fensch à Florange (département de la Moselle). Les 5 mesures maximales de biphényle correspondent à des échantillons provenant du département de la Moselle.
- Sur les 3388 mesures de biphényle effectuées sur des sédiments et matières en suspension, 12 % (soit 408 mesures) sont supérieures à la limite de quantification (cette dernière étant comprise entre 1 et 620 µg/kg). La concentration de biphényle maximale observée est de 971 µg/kg et correspond à un sédiment prélevé au niveau du cours d'eau La Fensch à Florange (département de la Moselle).

En 2012-2013, le BRGM a mené une campagne exceptionnelle (CAMPEX) d'analyses des substances présentes dans les eaux souterraines en outremer. Le biphényle a fait l'objet de 80 mesures, dont aucune ne présentait de concentration supérieure à la limite de quantification s'élevant à 0,005 µg/l.

La base de données ADES (www.ades.eaufrance.fr/) répertorie 22476 mesures de biphényle dans les eaux souterraines en France entre 2014 et 2016. Parmi celles-ci, on dénombre 103 mesures (soit 0.5 % du nombre total de mesures) dont la concentration en biphényle est supérieure à la limite de quantification comprise entre 0,005 et 0,064 µg/l. La concentration maximale recensée s'élève à 2,88 µg/l et correspond à un prélèvement effectué dans la commune d'Avallon (département de l'Yonne).

Ces mesures nous permettent d'estimer que le biphényle se situe préférentiellement dans la phase solide des milieux aquatiques (sédiments et matières en suspension) que dans la phase liquide et que sa présence dans les milieux aquatiques (eaux/matières en suspension/sédiments) est avérée.

4.2.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Aucune donnée sur la présence de biphényle dans les sols en France n'a été trouvée dans le cadre de cette étude.

4.2.3 DANS L'ATMOSPHERE

Aucune donnée sur la présence de biphényle dans l'air en France n'a été trouvée dans le cadre de cette étude.

BIPHENYLE

5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS

5.1 REDUCTION DES EMISSIONS

Selon l'Agence de protection de l'environnement au Danemark, lorsque le biphenyle parvient à une station de traitement des eaux usées, il est probable qu'il soit biodégradé ou qu'il se concentre dans les boues d'épuration [5]. Aucune évaluation quantitative de l'efficacité des traitements en station d'épuration a été trouvée dans le cadre de cette étude. Le biphenyle présent dans les eaux usées pourrait former des polychlorobiphényles (PCBs) lorsqu'un traitement chloré est appliqué. Cette possibilité est cependant qualifiée d'incertaine [5].

5.2 ALTERNATIVES AUX USAGES DE BIPHENYLE

5.2.1 PRODUCTION DE FLUIDES CALOPORTEURS

Des fluides caloporteurs alternatifs sont proposés sur le marché [5]. Ils sont basés sur les composés suivants :

- Benzène C14-30 alkyl dérivés (CAS 68855-24-3) qui n'a pas de classification CLP harmonisée ;
- Des mélanges obtenus à partir de l'alkylation du benzène avec l'éthylène (CAS 68608-82-2) qui n'ont pas de classification CLP harmonisée mais pour lesquels les notifications CLP indiquent des mentions de dangers « Asp. Tox 1 », « aquatic acute » et « aquatic chronic 1 » ;
- Benzène, C10-13-alkyl dérivés (CAS 67774-74-7) qui n'ont pas de classification CLP harmonisée mais pour lesquels les notification CLP indiquent des mentions de dangers « Asp. Tox 1 » ;
- Tetrapropylène benzène (CAS 25265-78-5) qui n'ont pas de classification CLP harmonisée mais pour lesquels les notification CLP indiquent des mentions de dangers « Asp. Tox 1 » ;

D'autre part, les huiles silicones basée sur des huiles polyméthylsiloxanes (CAS 63148-62-3) linéaires ou des polymères diphénylsiloxane-diméthylsiloxanes (CAS 68083-14-17) permettent d'opérer dans les mêmes conditions d'opération (températures élevées) que les fluides caloporteurs basées sur le biphenyle. Elles présenteraient moins de risques environnementaux selon [25].

BIPHENYLE

5.2.2 AUTRES SECTEURS

Des alternatives au biphényle ont été identifiées pour deux autres applications :

- véhiculeur de teinture dans le textile : le principal substitut du biphényle dans la colorisation des textiles polyester est l'o-phenylphénol (CAS 90-43-7 ou E231). Ce composé dispose cependant d'une classification CLP harmonisée indiquant les mentions de dangers « STOT SE 3 » et « Aquatic acute 1 ». Une seconde approche pour éliminer l'utilisation du biphényle dans ce secteur est de recourir à la pigmentation du polyester sous pression et à haute température (27) ;
- conservateur pour les agrumes : les alternatives identifiées sont les suivantes [5] :
 - o benzoate de sodium (CAS 532-32-1)
 - o dioxyde de soufre (CAS 7446-09-5)
 - o acide citrique (CAS 77-92-9).

5.2.3 COUTS DE LA SUBSTITUTION

Aucune information n'a été trouvée au cours de cette étude sur les coûts de substitution ou de traitement du biphényle.

BIPHENYLE

6 CONCLUSION

Le biphényle est une substance dangereuse pour l'environnement aquatique. En outre, une évaluation de son caractère persistant, bioaccumulable et toxique (PBT) au titre de la réglementation REACH est en cours.

Des alternatives existent pour l'usage principal du biphényle : les fluides caloporteurs. Il s'agit de produits basés sur des composés organiques ou des huiles silicones. Du point de vue de la protection de l'environnement et de la santé, le bénéfice apporté par les substituts basés sur des composés organiques sont cependant à confirmer.

Pour d'autres usages tels que son emploi dans l'industrie du textile ou en tant que conservateur d'agrumes, des alternatives ont également été identifiées. Cependant, aucun substitut n'a été identifié dans le cadre de cette étude pour ses usages en tant qu'agent de retannage dans l'industrie du cuir et de la maroquinerie.

Une démarche de substitution est envisageable, au moins pour les usages les plus répandus du biphényle, mais les coûts et les bénéfices associés à une telle démarche resteraient à étudier.

La présence en France de biphényle dans la phase solide des milieux aquatiques (sédiments et matières en suspension) est avérée. Elle résulte d'émissions industrielles. Elle pourrait aussi être due à la présence du biphényle dans des hydrocarbures tels que le pétrole brut, certains carburants, le charbon et le gaz naturel (et leur rejet dans l'environnement accidentel ou diffus).

BIPHENYLE

REFERENCES

1. Commission Européenne (2018). EU Pesticides database <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.detail&language=EN&selectedID=1031>;
2. Commission Européenne, database for information on cosmetic substances and ingredients: <http://ec.europa.eu/growth/tools-databases/cosing/>, consultée en Février 2018;
3. Database on food additive, Commission Européenne, consulté en Février 2018: https://webgate.ec.europa.eu/foods_system ;
4. Data bank of environmental chemicals, the Finnish Environment Institute (SYKE): http://www.ymparisto.fi/scripts/Kemrek/Kemrek_uk.asp?Method=MAKECHEMdetailsform&txtChemId=68, consulté en Janvier 2018;
5. Danish Environmental Protection Agency (2015). Survey of biphenyl <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2015/06/978-87-93352-35-3.pdf>;
6. DOW 2010, product safety assessment DOW™ Biphenyl ;
7. ECHA. "Fiche Biphenyl." from <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.001.967>;
8. ECHA 2015, Decision on substance evaluation pursuant to article 46(1) of regulation (EC) n° 1907/2006 for biphenyl, CAS n° 92-52-4 (EC n° 202-163-5);
9. ECHA 2018, "Dossier REACH Biphényle": <https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/14948>; consulté en Janvier 2018;
10. EFSA 2011, EFSA Panel on food contact materials, enzymes, flavourings and processing aids (CEF), Scientific opinion on flavouring group evaluation 78, revision 1 (FGE.78Rev1) : Consideration of aliphatic and alicyclic and aromatic hydrocarbons evaluated JEFCA (63rd meeting) structurally related to aliphatic and aromatic hydrocarbons evaluated by EFSA in FGE.25Rev2., EFSA journal 2011; 9(6):2178;
11. EPA (2013). TOXICOLOGICAL REVIEW OF BIPHENYL;
12. GDL Gefahrstoffdatenbank der Länder, Biphenyl: <https://www.gefahrstoff-info.de>, consulté en Janvier 2018;
13. Gouvernement du Canada TERMIUM Plus® - Biphenyl http://www.btb.termiumplus.gc.ca/tpv2alpha/alpha-eng.html?lang=eng&i=1&srchtxt=biphenyl&index=alt&codom2nd_wet=1#resultrecs;
14. Gouvernement du Canada. (2014a). "Biphényle (1,1'-Biphényle)." from <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/substances-chimiques/fiches-renseignements/en-bref/biphenyle.html>;

BIPHENYLE

15. Gouvernement du Canada (2014b). Évaluation préalable - 1,1'-biphényle
<http://www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=Fr&n=70D7175D-1#toc98>;
16. GSBL toffdaten: <https://en.gsbl.de>, consulté en Janvier 2018;
17. IFRA 2016, Volume of use survey 2016:transparency list;
18. INCHEM, I.-. (1999). Concise International Chemical Assessment - Biphenyl
<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad06.htm#PartNumber:2>;
19. INERIS (2016). Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels - Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (RSDE) - Second phase - Synthèse des résultats de surveillance initiale et résultats détaillés par substance (Annexe) Rapport DRC-15-149870-12457C et DRC-16-149870-01979B;
20. INERIS, 2013, Valeur guide environnementale, Biphenyle - CAS: 92-52-4;
21. INERIS, 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: les polychlorobiphényles (PCB), DRC-11-118962-11081A, 89 p. (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>);
22. INRS. (2011). "Diphényle - Fiche toxicologique n° 101 ", from
http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_101;
23. IPCS INCHEM, Concise international chemical assessment (CICADS) document 6, Biphenyl :
<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad06.htm#PartNumber:4>, consulté en Janvier 2018;
24. Lang C, Lee B, Heat transfer fluid life time analysis of diphenyl oxide/biphenyl grades for concentrated solar power plant, International conference on concentrating solar power and chemical energy systems, solar PACES 2014;
25. Marvillet C. Fluides caloporteurs - propriétés, BE9571, techniques de l'ingénieur, 2015;
26. OECD 2013, Initial targeted assessment profile, CoCAM 4, 16-18 April 2013;
27. Rashmi et al., 2013, Carrier dyeing: pros and cons, Textiletoday, 12 Décembre 2013;
28. US National library of medicine, TOXNET toxicology data network, Hazardous Substance data bank (HSDB), Biphenyl: <https://toxnet.nlm.nih.gov>, consulté en Janvier 2018 ;
29. Villoutreix J, Polyphénylèneéther (PPE), Polyarylénesulfones (PSU, PES, PAS), technique de l'ingénieurAM3 392 2007.