

Méthanethiol, Éthanethiol et Butane-1-thiol

Fiche toxicologique n°190 - Edition Juillet 2024

Généralités

Le méthanethiol, l'éthanethiol et le butane-1-thiol sont les plus connus des alcanethiols de formule générale $C_nH_{2n+1}SH$. Ils renferment le groupe caractéristique SH de la famille des thiols, ou mercaptans.

Substance(s)

Nom	Détails	
Méthanethiol	Famille chimique	Thiols ou mercaptans
	Numéro CAS	74-93-1
	Numéro CE	200-822-1
	Numéro index	016-021-00-3
	Synonymes	Méthylmercaptan ; Thiométhanol
Éthanethiol	Famille chimique	Thiols ou mercaptans
	Numéro CAS	75-08-1
	Numéro CE	200-837-3
	Numéro index	016-022-00-9
	Synonymes	Éthylmercaptan ; Thioéthanol
Butane-1-thiol	Famille chimique	Thiols ou mercaptans
	Numéro CAS	109-79-5
	Numéro CE	203-705-3
	Numéro index	
	Synonymes	n-Butylmercaptan ; Thiobutanol ; 1-Butanethiol

Étiquette



MÉTHANETHIOL

Danger

- H220 - Gaz extrêmement inflammable
- H331 - Toxique par inhalation
- H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.
200-822-1

Nom chimique - Numéro Index	Étiquetage selon le règlement CLP (CE n° 1272/2008)
ÉTHANETHIOL 016-022-00-9	 <p>Danger, H225, H332, H410</p>

- Selon l'annexe VI du règlement CLP. Ces étiquetages harmonisés et ces classifications associées sont d'application obligatoire. Ces classifications harmonisées doivent être complétées le cas échéant par le metteur sur le marché (autoclassification) et la substance étiquetée en conséquence (cf. § "Classification et étiquetage" du chapitre "Réglementation").
- Le butane-1-thiol ne possède pas de classification et d'étiquetage harmonisés (annexe VI du règlement CLP). Il doit cependant être classé le cas échéant par le metteur sur le marché et étiqueté en conséquence (cf. § "Classification et étiquetage" du chapitre "Réglementation").
- Lorsqu'ils sont mis sur le marché, les gaz doivent être classés comme "gaz sous pression" dans l'un des groupes suivants : "gaz comprimé", "gaz liquéfié", "gaz liquéfié réfrigéré" ou "gaz dissous". L'affectation dans un des groupes dépend de l'état physique dans lequel le gaz est emballé et, par conséquent, doit s'effectuer au cas par cas (Note U).
- Attention : pour les mentions de danger H331 et H332, se reporter au paragraphe "Classification et étiquetage" du chapitre "Réglementation".

Caractéristiques

Utilisations

[1]

Les alcanethiols sont essentiellement utilisés comme intermédiaires de synthèse dans la fabrication de la méthionine, des produits phytosanitaires, de matières plastiques, etc. Le méthaneéthiol et l'éthaneéthiol sont utilisés comme additif odorant pour des gaz.

Propriétés physiques

[1 à 3]

À pression atmosphérique et à 20 °C, le méthaneéthiol est un gaz plus lourd que l'air. L'éthaneéthiol et le butane-1-thiol sont des liquides volatils. Ces composés sont incolores et présentent une odeur caractéristique très désagréable, de type ail ou chou pourri, détectable à très faible concentration (par exemple, le seuil olfactif de l'éthaneéthiol se situe au-dessous de 0,0005 ppm). L'oxydation en disulfure par une solution diluée d'hypochlorite de sodium ou de calcium a été proposée pour neutraliser l'odeur nauséabonde de ces composés.

Ils sont légèrement solubles dans l'eau et très solubles dans les alcools, les éthers et les hydrocarbures.

Nom Substance	Détails	
Méthaneéthiol	Formule	CH₃SH
	N° CAS	74-93-1
	Etat Physique	Gazeux
	Solubilité	23,3 g/L (eau) à 20 °C
	Masse molaire	48,11 g/mol
	Point de fusion	-123 °C
	Point d'ébullition	6 °C
	Densité	0,868 (gaz liquéfié)
	Densité gaz / vapeur	1,66 (air = 1)
	Pression de vapeur	1700 hPa à 20 °C 2400 hPa à 30 °C 4300 hPa à 50 °C
	Point d'éclair	-18 °C (coupelle fermée)
	Point critique	Température : 196,8 °C Pression : 7140 kPa
	Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	Limite inférieure : 3,9 % Limite supérieure : 21,8 %
	Éthaneéthiol	Formule
N° CAS		75-08-1
Etat Physique		Liquide
Solubilité		6,76 g/L (eau) à 20 °C

	Masse molaire	62,13 g/mol
	Point de fusion	-148 °C
	Point d'ébullition	35 °C
	Densité	0,839
	Densité gaz / vapeur	2,1 (air = 1)
	Pression de vapeur	576 hPa à 20 °C 842 hPa à 30 °C
	Point d'éclair	-45 °C (coupelle fermée)
	Point critique	Température : 225,5 °C Pression : 5420 kPa
	Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	Limite inférieure : 2,8 % Limite supérieure : 18 %
Butane-1-thiol	Formule	C ₄ H ₉ SH
	N° CAS	109-79-5
	Etat Physique	Liquide
	Solubilité	0,6 g/L (eau) à 20 °C
	Masse molaire	90,19 g/mol
	Point de fusion	-116 °C
	Point d'ébullition	98 °C
	Densité	0,84
	Densité gaz / vapeur	3,11 (air = 1)
	Pression de vapeur	40 hPa à 20 °C 65 hPa à 30 °C 190 hPa à 50 °C
	Point d'éclair	1 °C (coupelle fermée)
	Point critique	Température : 290 °C Pression : 3940 kPa
	Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	Limite inférieure : 1,4 % Limite supérieure : 11,3 %

Propriétés chimiques

[1 à 3]

Les alcanethiols sont stables à température ordinaire et ne se décomposent qu'à des températures élevées. La décomposition de l'éthanethiol a été étudiée sous atmosphère inerte : elle commence à 430 °C et devient complète vers 600 °C.

La décomposition en présence d'oxygène ou la combustion donne lieu à un dégagement d'oxydes de soufre et de sulfure d'hydrogène.

Les alcanethiols s'oxydent facilement et peuvent réagir violemment avec les produits oxydants, les bases et les acides. L'éthanethiol et le butane-1-thiol réagissent particulièrement en présence d'acide nitrique (en formant des acides sulfoniques) avec lequel ils peuvent s'enflammer. Le butane-1-thiol est sensible à l'air et la lumière. Le méthane-thiol est incompatible avec l'oxyde de mercure, le chlore et certains métaux dont l'aluminium, le cuivre et les alliages nickel-cuivre.

Au contact du fer non passivé, du cuivre et de ses alliages, les alcanethiols donnent naissance à des sulfures complexes très inflammables.

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle (VLEP)

[4, 5]

Des VLEP dans l'air des lieux de travail ont été établies pour le méthane-thiol, l'éthanethiol et le butane-1-thiol.

Substance	Pays	VLEP 8h (ppm)	VLEP 8h (mg/m ³)	VLEP CT (ppm)	VLEP CT (mg/m ³)	VLEP Description
Méthane-thiol	France (VLEP indicatives - 1985)	0,5	1	-	-	
Éthane-thiol	France (VLEP indicatives - 1985)	0,5	1	-	-	
Butane-thiol (tous isomères)	France (VLEP indicatives - 1987)	0,5	1,5	-	-	

Substance	Allemagne (valeurs MAK)	0,5	1	0,5	1	
Methanethiol	Allemagne (valeurs MAK)	0,5	1	0,5	1	
Ethanethiol	Allemagne (valeurs MAK)	0,5	1,3	1	2,6	Mention peau
1-Butanethiol	Allemagne (valeurs MAK)	1	3,7	2	7,4	Mention peau

Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle

[6, 7]

- Prélèvement par pompage de l'air au travers d'une cassette contenant un filtre en fibres de verre imprégné d'acétate de mercure qui stabilise l'alcanethiol sous forme de mercaptide mercurique.
- Traitement du support de collecte par l'acide chlorhydrique qui régénère l'alcanethiol qui est ensuite extrait dans le chlorure de méthylène.
- Dosage par chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec détection par photométrie de flamme (FPD) en mode soufre.
- Utilisation d'appareils à réponse instantanée équipés des tubes réactifs colorimétriques DRAEGER (Mercaptan 0.1/a et 0.5/a), GASTEC (Mercaptans n° 70 et 70L) ou MSA (Mercaptan éthylique-0,5) pouvant couvrir différentes fractions de la gamme (0,1 à 5 ppm et au-delà) mais qui ne font pas la différence entre le méthaneethiol, l'éthaneethiol et le butane-1-thiol.

Incendie - Explosion

[8 à 10]

- Le méthaneethiol est un gaz extrêmement inflammable qui peut former des mélanges explosifs avec l'air dans des proportions allant de 3,9 % à 21,8 % en volume.
 - En cas d'incendie, le dioxyde de carbone et les poudres chimiques peuvent être utilisés comme agent extincteur mais seulement s'il est certain de pouvoir stopper l'émission de gaz. Dans la cas contraire, il est préférable d'éloigner de la flamme tout élément combustible et de laisser brûler. L'eau peut s'avérer inefficace, voire inadaptée. Toutefois, elle peut être utilisée sous forme pulvérisée pour éteindre un feu largement développé ou pour refroidir les récipients exposés au feu.
- L'éthaneethiol et le butane-1-thiol sont des liquides très inflammables (respectivement point d'éclair à -45 °C et 1 °C) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites respectivement de 2,8 % à 18 % et de 1,4 % à 11,3 %.
 - Les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres et les mousses. En général, l'eau n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. On pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou pour refroidir les récipients exposés au feu et disperser les vapeurs.

En raison de la toxicité des fumées émises lors de la combustion de ces composés, les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes et isolants et de combinaisons de protection spéciales.

Pathologie - Toxicologie

Toxicité expérimentale

[11 à 14]

Toxicité aiguë

Les signes observés sont essentiellement des signes respiratoires et neurologiques potentiellement sévères, avec des atteintes des reins à l'histologie. Une irritation modérée de la peau et des yeux ainsi qu'une irritation respiratoire grave peuvent aussi apparaître.

DL ₅₀ (orale, rat)	Éthaneethiol 680 à 2000 mg/kg
	Butane-1-thiol 1500 mg/kg
CL ₅₀ (rat)	Méthaneethiol 1350 mg/m ³ /4 h
	Éthaneethiol 8840 mg/m ³ /4 h
	Butane-1-thiol 12 060 mg/m ³ /4 h

Les signes observés lors des expérimentations sont :

- dépression du système nerveux central avec, aux fortes concentrations, un coma parfois convulsif qui précède la mort des animaux ;
- augmentation de la fréquence respiratoire, suivie d'une dépression accompagnée de cyanose ;
- paralysie musculaire progressive.

Les troubles, lorsqu'ils n'entraînent pas le décès, persistent plusieurs jours.

L'examen histologique des animaux les plus atteints révèle quelques lésions rénales, essentiellement tubulaires, plus rarement glomérulaires. Le tissu hépatique est modifié de façon exceptionnelle.

En plus de ces signes, une irritation des muqueuses se traduisant par un larmolement et un écoulement nasal est observée. Le méthaneethiol provoque une grave irritation respiratoire pouvant conduire à l'œdème aigu du poumon. L'étude du tissu pulmonaire révèle la présence de zones hémorragiques. L'action est voisine de celle du sulfure d'hydrogène.

Lors des essais sur la peau et les yeux du lapin, l'irritation est d'intensité modérée et disparaît au bout de 24 à 48 heures.

Toxicité subchronique, chronique

Les expérimentations avec le méthaneéthiol et l'éthaneéthiol font état de signes hématologiques mineurs. Une atteinte cardiovasculaire est rapportée pour l'éthaneéthiol.

Les expérimentations connues sont peu nombreuses et concernent le méthaneéthiol et l'éthaneéthiol. Elles ne permettent pas d'évaluer une dose sans effet.

Dans tous les cas, les signes restent mineurs et intéressent les lignées sanguines (anémie, diminution des globules blancs). Une atteinte cardiovasculaire est rapportée avec l'éthaneéthiol.

Effets génotoxiques

Aucune donnée n'est disponible chez l'animal à la date de publication de cette fiche toxicologique (1992).

Effets cancérogènes

Aucune donnée n'est disponible chez l'animal à la date de publication de cette fiche toxicologique (1992).

Effets sur la reproduction

Aucune donnée n'est disponible chez l'animal à la date de publication de cette fiche toxicologique (1992).

Toxicité sur l'Homme

Les alcanéthiols ont un seuil olfactif très bas. L'intoxication aiguë par inhalation de méthaneéthiol peut provoquer des atteintes respiratoire, digestive, neurologique, voire une cyanose et peut aller jusqu'à un œdème pulmonaire ou encore une atteinte rénale transitoire. Les effets sont les mêmes pour les autres alcanéthiols mais à des niveaux d'exposition supérieurs. L'exposition répétée peut entraîner essentiellement une irritation cutanée et des muqueuses oculaire et respiratoire. Aucune donnée n'existe sur les effets mutagènes, cancérogènes ou sur la reproduction.

[13 à 16]

Toxicité aiguë

Les alcanéthiols dégagent une odeur caractéristique qui est ressentie par les individus à de très faibles concentrations. Malgré une accoutumance de l'odorat, ceci permet souvent de prévenir les accidents.

La plupart des cas d'intoxication aiguë rapportés font suite à l'inhalation de méthaneéthiol. Les symptômes constatés sont une irritation pulmonaire (douleur thoracique et toux), des nausées, vomissements et diarrhées, puis des troubles de conscience, une dépression respiratoire et une cyanose avec sulfhémoglobinémie ou méthémoglobinémie (pouvant se compliquer d'hémolyse). Il est noté une sensibilité des sujets déficients en glucose-6-phosphate-déshydrogénase. Dans les cas les plus graves, l'irritation respiratoire peut conduire à un œdème aigu du poumon lésionnel. Une atteinte rénale transitoire peut ensuite apparaître.

Les autres alcanéthiols ont un effet similaire mais survenant à des doses plus élevées. Les signes observés se réduisent souvent à des céphalées, une asthénie, des nausées et des vomissements.

Toxicité chronique

Il s'agit essentiellement de manifestations liées à l'effet irritant des produits sur la peau et les muqueuses oculaires et respiratoires.

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : juillet 2024.

Les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques "Protection de la population", "Protection de l'environnement" et "Transport" ne sont que très partiellement renseignées.

Sécurité et santé au travail

Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-57 du Code du travail.
- Circulaire DRT du ministère du travail n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (JO du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (JO du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 4227-1 à R. 4227-41 du Code du travail.
- Articles R. 4227-42 à R. 4227-57 du Code du travail.
- Articles R. 557-1-1 à R. 557-5-5 et R. 557-7-1 à R. 557-7-9 du Code de l'environnement (produits et équipements à risques).

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Circulaires du 05 mars 1985 et du 13 mai 1987 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au JO).

Maladies à caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

Travaux interdits

- Jeunes travailleurs de moins de 18 ans : article D. 4153-17 du Code du travail. Des dérogations sont possibles sous conditions : articles R. 4153-38 à R. 4153-49 du Code du travail.

Entreprises extérieures

- Article R. 4512-7 du Code du travail et arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Classification et étiquetage

a) **Substances** alcanethiols

Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOU E L 353 du 31 décembre 2008)) introduit dans l'Union européenne le système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage du méthane-thiol et de l'éthane-thiol figurent dans l'annexe VI du règlement CLP. Les classifications sont :

■ **Méthane-thiol**

- Gaz sous pression ; H280 ou H281
- Gaz inflammables, catégorie 1 ; H220
- Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 3 (*) ; H331
- Dangers pour le milieu aquatique – Danger aigu, catégorie 1 ; H400
- Dangers pour le milieu aquatique – Danger chronique, catégorie 1 ; H410

Choix de la mention H280 ou H281 : lorsqu'ils sont mis sur le marché, les gaz doivent être classés comme "gaz sous pression" dans l'un des groupes suivants : "gaz comprimé", "gaz liquéfié", "gaz liquéfié réfrigéré" ou "gaz dissous". L'affectation dans un groupe dépend de l'état physique dans lequel le gaz est emballé et, par conséquent, doit s'effectuer au cas par cas (Note U).

■ **Éthane-thiol**

- Liquides inflammables, catégorie 2 ; H225
- Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 4 (*) ; H332
- Dangers pour le milieu aquatique – Danger aigu, catégorie 1 ; H400
- Dangers pour le milieu aquatique – Danger chronique, catégorie 1 ; H410

- Le **butane-1-thiol** n'est pas inscrit à l'annexe VI du règlement CLP et ne possède donc pas de classification et d'étiquetage officiels harmonisés au niveau de l'Union européenne. Cependant, certains fournisseurs proposent l'autoclassification suivante :

- Liquides inflammables, catégorie 2 ; H225
- Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 4 ; H302
- Irritation oculaire, catégorie 2 ; H319
- Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 4 ; H332
- Dangers pour le milieu aquatique – Danger aigu, catégorie 1 ; H400

(*) Cette classification est considérée comme une classification minimale ; la classification dans une catégorie plus sévère doit être appliquée si des données accessibles le justifient. Par ailleurs, il est possible d'affiner la classification minimum sur la base du tableau de conversion présenté en Annexe VII du règlement CLP quand l'état physique de la substance utilisée dans l'essai de toxicité aiguë par inhalation est connu. Dans ce cas, cette classification doit remplacer la classification minimale.

Pour plus d'informations, consulter le site de l'ECHA (<https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals> et <https://echa.europa.eu/fr/regulations/clp/classification>).

b) des **mélanges** contenant des alcanethiols

- Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié.

Protection de la population

Se reporter aux règlements modifiés (CE) 1907/2006 (REACH) et (CE) 1272/2008 (CLP). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé de la santé.

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement : les installations ayant des activités, ou utilisant des substances, présentant un risque pour l'environnement peuvent être soumises au régime ICPE.

Pour consulter des informations thématiques sur les installations classées, veuillez consulter le site (<https://aida.ineris.fr>) ou le ministère chargé de l'environnement et ses services (DREAL (Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) ou les CCI (Chambres de Commerce et d'Industrie)).

Transport

Se reporter entre autres à l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (dit " Accord ADR ") en vigueur (<https://unece.org/fr/about-adr>). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé du transport.

Recommandations

Au point de vue technique

Information et formation des travailleurs

- **Instruire le personnel** des risques présentés par les alcanethiols, des précautions à observer, des mesures d'hygiène à mettre en place ainsi que des mesures d'urgence à prendre en cas d'accident.
- Observer une **hygiène corporelle et vestimentaire** très stricte : lavage soigneux des mains (savon et eau) après manipulation et changement de vêtements de travail. Ces vêtements de travail sont fournis gratuitement, nettoyés et remplacés si besoin par l'entreprise. Ceux-ci sont rangés séparément des vêtements de ville. En aucun cas les salariés ne doivent quitter l'établissement avec leurs vêtements et leurs chaussures de travail.
- Ne pas **fumer, vapoter, boire** ou **manger** sur les lieux de travail.
- **Lutte contre l'incendie** : former les opérateurs à la manipulation des moyens de première intervention (extincteurs, robinets d'incendie armés...).
- Former les opérateurs au risque lié aux **atmosphères explosives** (risque ATEX) [8].

Manipulation de méthane-thiol, éthane-thiol et butane-1-thiol

- N'entreposer dans les ateliers que **des quantités réduites des substances** et ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.
- **Éviter tout contact** de produit avec la **peau** et les **yeux**. **Éviter l'inhalation** de gaz ou de vapeurs. Effectuer en **système clos** toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, prévoir une **aspiration** des gaz et vapeurs à leur source d'émission, ainsi qu'une **ventilation** des lieux de travail conformément à la réglementation en vigueur [17].
- **Réduire** le nombre de personnes exposées au méthane-thiol, à l'éthane-thiol et au butane-1-thiol.
- Éviter tout rejet atmosphérique d'alcanethiols.
- Evaluer **régulièrement** l'exposition des salariés au méthane-thiol, éthane-thiol et butane-1-thiol présent dans l'air (§ Méthodes de l'évaluation de l'exposition professionnelle).
- Les équipements et installations conducteurs d'électricité utilisant ou étant à proximité des alcanethiols doivent posséder des **liaisons équipotentielles** et être **mis à la terre**, afin d'évacuer toute accumulation de charges électrostatiques pouvant générer une source d'inflammation sous forme d'étincelles [18].
- Les opérations génératrices de sources d'inflammation (travaux par point chaud type soudage, découpage, meulage...) réalisées à proximité ou sur les équipements utilisant ou contenant des alcanethiols doivent faire l'objet d'un **permis de feu** [19].
- Au besoin, les espaces dans lesquels les substances sont stockées et/ou manipulées doivent faire l'objet d'une **signalisation** [20].
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu des alcanethiols sans prendre les précautions d'usage [21].
- Supprimer toute source d'exposition par contamination à l'éthane-thiol et au butane-1-thiol en procédant à un **nettoyage régulier** des locaux et postes de travail.

Manipulation : mesures spécifiques pour le méthane-thiol sous forme de gaz liquéfié (bouteille de gaz)

- Réduire le **nombre de contenants** (bouteilles notamment) au minimum nécessaire permettant d'assurer le bon fonctionnement du poste de travail.
- Le **flexible** utilisé pour raccorder le contenant doit être adapté au méthane-thiol, à la pression et comporter des câbles de retenues correctement fixés. Utiliser des équipements dont les **matériaux** sont **compatibles et résistants** au méthane-thiol.
- **Manipuler** les contenants avec soin pour prévenir les chocs.
- Utiliser les bouteilles **debout et attachées** afin d'éviter leur chute.
- **Fermer le robinet** du contenant à chaque arrêt prolongé du poste (un flexible n'est pas conçu pour rester de manière prolongée sous pression).
- Lors des déplacements de contenants, privilégier un **dispositif de transport approprié** (type chariot porte-bouteille) muni d'un système d'attache. Le robinet doit être fermé et surmonté de son chapeau de protection s'il existe.
- Ne jamais transvaser de méthane-thiol d'un contenant à un autre.

Équipements de Protection Individuelle (EPI)

Leur choix dépend des conditions de travail et de l'évaluation des risques professionnels.

Les EPI ne doivent pas être source d' **électricité statique** (chaussures antistatiques, vêtements de protection et de travail dissipateurs de charges) [22, 23]. Une attention particulière sera apportée lors du **retrait des équipements** afin d'éviter toute contamination involontaire. Ces équipements seront éliminés en tant que déchets dangereux [24 à 27].

- Appareils de protection respiratoire : si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type AX ou B selon le fabricant lors de la manipulation de méthane-thiol, d'éthane-thiol et de butane-1-thiol [28].
- Gants : le point 8 de la FDS peut renseigner quant à la nature des matériaux pouvant être utilisés pour la manipulation de cette substance [29 à 31].
 - pour l'éthane-thiol, le matériau préconisé pour un **contact prolongé** est le Viton[®] ; certains matériaux sont à éviter : les caoutchoucs butyle, naturel, néoprène et nitrile ainsi que le PVC ;
 - pour le méthane-thiol et le butane-1-thiol, les matériaux à éviter sont les caoutchoucs butyle, naturel, néoprène et nitrile, le PVC ainsi que le Viton[®].
- Vêtements de protection : quand leur utilisation est nécessaire (en complément du vêtement de travail), leur choix dépend de l'**état physique** de la substance. **Seul le fabricant du vêtement** peut confirmer la protection effective d'un vêtement contre les dangers présentés par la substance. Dans le cas de vêtements réutilisables, il convient de **se conformer strictement à la notice du fabricant** [32].
- Lunettes de sécurité : la rubrique 8 « Contrôles de l'exposition / protection individuelle » de la FDS peut renseigner quant à la nature des protections oculaires pouvant être utilisées lors de la manipulation de la substance [33].

Stockage de méthane-thiol, éthane-thiol et butane-1-thiol

- Stocker les alcanethiols dans des locaux **frais** et **sous ventilation mécanique permanente**. Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes et de toute autre source d'inflammation (étincelles, flammes nues, rayons solaires...). Dans tous les cas, il conviendra de se conformer aux préconisations du fabricant.

- Le stockage de l'éthanethiol et du butane-1-thiol s'effectue habituellement dans des récipients en acier inoxydable. Ils sont également compatibles avec l'aluminium, avec le fer et l'acier préalablement passivé. Le cuivre et ses alliages sont à proscrire. Certaines matières plastiques ne résistent pas à ces composés. Il est recommandé d'utiliser des joints ou revêtements en polyéthylène, polytétrafluoroéthylène ou polychlorotrifluoroéthylène. Dans tous les cas, il convient de s'assurer auprès du fournisseur de la substance ou du matériau de stockage de la **bonne compatibilité** entre le matériau envisagé et la substance stockée.
- Fermer soigneusement** les récipients et les étiqueter conformément à la réglementation. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement.
- Le sol des locaux sera **imperméable** et formera **une cuvette de rétention** afin qu'en cas de déversement, l'éthanethiol et le butane-1-thiol ne puissent se répandre au dehors.
- Mettre le matériel **électrique et non-électrique**, y compris l'**éclairage** et la **ventilation**, en conformité avec la réglementation concernant les atmosphères explosives.
- Mettre à disposition dans ou à proximité immédiate du local/zone de stockage des moyens d'extinction adaptés à l'ensemble des produits stockés.
- Séparer** les alcanethiols des produits comburants, des oxydants, des acides et des bases. Si possible, les stocker à l'**écart** des autres produits chimiques dangereux.

Stockage : mesures spécifiques pour le méthanethiol sous forme de gaz liquéfié (bouteille de gaz)

- Le stockage du méthanethiol s'effectue habituellement sous forme de gaz liquéfié ; l'ogive de la bouteille est de couleur jaune [34]. Dans tous les cas, il convient de s'assurer auprès du fournisseur de la substance ou du matériau de stockage de la bonne compatibilité entre le matériau envisagé et la substance stockée.
- Stocker les contenants (bouteilles) de méthanethiol **debout et attachés**, dans des locaux **frais** et sous **ventilation mécanique permanente**. Tenir à l'écart de surfaces chaudes, de chaleur, et de toute autre source d'inflammation (étincelles, flammes nues, rayons solaires...). Dans tous les cas, il conviendra de se conformer aux préconisations du fabricant.
- Les contenants vides doivent être identifiés et stockés séparément. Ils doivent être évacués régulièrement par le fournisseur.
- Fermer soigneusement** les contenants et ne pas laisser les flexibles sous pression. Surmonter le robinet de son chapeau de protection s'il existe.

Déchets

- Le stockage des déchets doit suivre les mêmes règles que le stockage des substances à leur arrivée (§ stockage).
- Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par des alcanethiols.
- Conserver les déchets et les produits souillés dans des récipients spécialement prévus à cet effet, **clos et étanches**. Les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation en vigueur.
- Traiter les déchets, résidus ou bouteilles endommagées de méthanethiol dans les conditions autorisées par la réglementation.

En cas d'urgence lors de l'utilisation d'éthanethiol et de butane-1-thiol

- En cas de déversement accidentel d'éthanethiol ou de butane-1-thiol, récupérer la substance, avec des gants adaptés, en l'épongeant avec un **matériau absorbant** [35]. Laver à grande eau la surface ayant été souillée.
- Si le déversement est important, **aérer** la zone et **évacuer** le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs **entraînés et munis d'un équipement de protection approprié**. Supprimer toute source d'inflammation potentielle.
- Des appareils de protection respiratoire isolants autonomes sont à prévoir à **proximité et à l'extérieur** des locaux pour les interventions d'urgence.
- Prévoir l'installation de **fontaines oculaires** [36].
- Si ces mesures ne peuvent pas être réalisées sans risque de sur-accident ou si elles ne sont pas suffisantes, contacter les équipes de secours interne ou externe au site.

En cas d'urgence lors de l'utilisation de méthanethiol sous forme de gaz liquéfié (bouteille de gaz)

- En cas de **fuite non enflammée**, fermer l'arrivée du gaz ; si la fuite ne peut être stoppée, interdire l'approche pour éviter tout risque d'inflammation (voitures, matériel électrique, feu nu...). Dans tous les cas, aérer la zone et évacuer le personnel en évitant la génération de sources d'inflammation.
- En cas de **fuite enflammée**, fermer l'arrivée du gaz si l'accès au robinet peut se faire sans risque ; si la fuite ne peut être stoppée, laisser brûler en refroidissant les bouteilles et les installations voisines exposées au feu à l'aide d'eau pulvérisée.
- Si des bouteilles de méthanethiol sont exposées à un incendie (sans que le méthanethiol ne brûle lui-même), refroidir les contenants à l'aide d'eau pulvérisée depuis une zone protégée.
- En cas de **déchauffement apparent d'une bouteille**, ne pas s'en approcher et arroser abondamment la bouteille avec de l'eau pulvérisée depuis une zone protégée.
- Prévoir des moyens de secours appropriés contre l'incendie, à proximité immédiate du dépôt.
- Des appareils de protection respiratoire isolants autonomes sont à prévoir à **proximité et à l'extérieur des locaux** pour les interventions d'urgence.
- Si ces mesures ne peuvent pas être réalisées sans risque de sur-accident ou si elles ne sont pas suffisantes, contacter les équipes de secours interne ou externe au site.

Au point de vue médical

Lors des visites initiale et périodiques :

- Rechercher particulièrement lors de l'interrogatoire et l'examen clinique des antécédents de pathologies cutanées, oculaires, respiratoires ou neurologiques chroniques, des signes d'irritation cutanée, oculaire, des voies aéro-digestives supérieures et broncho-pulmonaire, ainsi que des signes évocateurs d'une atteinte neurologique centrale ou d'une hémolyse.
- La fréquence des examens médicaux et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires (EFR, NFS, etc.) seront déterminées par le médecin du travail en fonction des données de l'examen clinique et de l'appréciation de l'importance de l'exposition.
- Déconseiller le port de lentilles de contact souples hydrophiles lors de travaux pouvant potentiellement exposer à des vapeurs de méthanethiol et à des vapeurs ou aérosols d'éthanethiol et de butane-1-thiol.

Conduites à tenir en cas d'urgence :

- En cas de contact cutané**, retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et laver la peau immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes. Si une irritation apparaît ou si la contamination est étendue ou prolongée, consulter un médecin.

- **En cas de projection oculaire**, rincer immédiatement et abondamment les yeux à l'eau courante pendant au moins 15 minutes, paupières bien écartées. En cas de port de lentilles de contact, les retirer avant le rinçage. Si une irritation oculaire apparaît, consulter un ophtalmologiste et le cas échéant lui signaler le port de lentilles.
- **En cas d'inhalation**, appeler immédiatement un SAMU ou un centre antipoison, faire transférer la victime en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Transporter la victime en dehors de la zone polluée en prenant les précautions nécessaires pour les sauveteurs. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, la maintenir au maximum au repos. Si nécessaire, retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et commencer une décontamination cutanée et oculaire (laver la peau immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes).
- **En cas d'ingestion d'éthanethiol ou de butane-1-thiol**, appeler rapidement un centre antipoison. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, faire rincer la bouche avec de l'eau, ne pas faire boire, ne pas tenter de provoquer des vomissements. En cas de symptômes, consulter rapidement un médecin.

Bibliographie

- 1 | Methanethiol, Ethanethiol et 1-Butanethiol. In : PubChem. US NLM (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>).
- 2 | Methanethiol, Ethanethiol et 1-Butanethiol. In : Gestis Substance Database on hazardous substance. IFA (<https://gestis-database.dguv.de/>).
- 3 | Methanethiol, Ethanethiol et 1-Butanethiol. In : Répertoire Toxicologique. CNESST (<https://reptox.cnesst.gouv.qc.ca/Pages/repertoire-toxicologique.aspx>).
- 4 | Méthanethiol, Ethanethiol et Butanethiol. In : Base de données « Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) » – Substances chimiques. INRS (<https://www.inrs.fr/publications/bdd/vlep.html>).
- 5 | Methanethiol, Ethanethiol et 1-Butanethiol. In : List of MAK and BAT values 2023. Maximum concentrations and biological tolerance values at the workplace. Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), 2023.
- 6 | Methyl mercaptan, method 26. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/index.html>).
- 7 | Mercaptans, Methyl-, Ethyl-, and n-Butyl. Method 2542 In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th edition. NIOSH, 1994 (<https://www.cdc.gov/niosh/nmam/>).
- 8 | Mise en œuvre de la réglementation relative aux atmosphères explosives (ATEX) – Guide méthodologique. Brochure ED 945. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 9 | Evaluation du risque incendie dans l'entreprise. Guide méthodologique. Brochure INRS ED 970 (<https://www.inrs.fr>).
- 10 | Les extincteurs d'incendie portatifs, mobiles et fixe. Brochure INRS ED 6054 (<https://www.inrs.fr>).
- 11 | Registry of toxic effects of chemical substances ; éd. 1980. Cincinnati : NIOSH ; 1 : 399 et 746 ; 11:63 (<https://www.cdc.gov/niosh/index.html>).
- 12 | Farichild EJ, Stokinger HE - Toxicologic studies on organic sulfur compounds. *Ind. Hyg.J.* ; juin 1958 : 171-188.
- 13 | Clayton GD, Clayton FE - Patty's industrial hygiene and toxicology. New York : John Wiley and sons ; 1981 ; vol. 2 A : 2061-2075.
- 14 | Criteria for a recommended standard... Occupational exposure to n-alkane mono thiols, cyclohexanethiol, and berizenethiol. Cincinnati : NIOSH, 1978 (<https://www.cdc.gov/niosh/index.html>).
- 15 | Grant WM - Toxicology of the eye Springfield. Charles C.Thomas ; 1974 : 208, 462-463.
- 16 | Lauwerys R - Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. Paris : Masson, 2^eéd. ; 1982 : 238.
- 17 | Principes généraux de ventilation. Guide pratique de ventilation ED 695. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 18 | Phénomènes électrostatiques. Brochure ED 6354. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 19 | Le permis de feu. Brochure ED 6030. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 20 | Signalisation de santé et de sécurité au travail - Réglementation. Brochure ED 6293. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 21 | Cuves et réservoirs. Interventions à l'extérieur ou à l'intérieur des équipements fixes utilisés pour contenir ou véhiculer des produits gazeux, liquides ou solides. Recommandation CNAM R 435. Assurance Maladie, 2008 (https://www.ameli.fr/val-de-marne/entreprise/tableau_recommandations).
- 22 | Vêtements de travail et équipements de protection individuelle – Propriétés antistatiques et critère d'acceptabilité en zone ATEX. Note documentaire ND 2358. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 23 | EPI et vêtements de travail : mieux comprendre leurs caractéristiques antistatiques pour prévenir les risques d'explosion. Notes techniques NT33. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 24 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer sa tenue de protection en toute sécurité. Cas n°1 : Décontamination sous la douche. Dépliant ED 6165. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 25 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer sa tenue de protection en toute sécurité. Cas n°3 : Sans décontamination de la tenue. Dépliant ED 6167. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 26 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer ses gants en toute sécurité. Gants à usage unique. Dépliant ED 6168. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 27 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer ses gants en toute sécurité. Gants réutilisables. Dépliant ED 6169. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 28 | Les appareils de protection respiratoire - Choix et utilisation. Brochure ED 6106. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 29 | Des gants contre le risque chimique. Fiche pratique de sécurité ED 112. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 30 | Forsberg K, Den Borre AV, Henry III N, Zeigler JP – Quick selection guide to chemical protective clothing. 7th ed. Hoboken : John Wiley & Sons ; 293 p.
- 31 | Methanethiol, Ethanethiol et Butanethiol. In : ProtecPo Logiciel de pré-sélection de matériaux de protection de la peau. INRS-IRSSST, 2011 (<https://protecpo.inrs.fr/ProtecPo/jsp/Accueil.jsp>).
- 32 | Quels vêtements de protection contre les risques chimiques. Fiche pratique de sécurité ED 127. INRS (<https://www.inrs.fr>).

- 33 | Les équipements de protection individuelle des yeux et du visage - Choix et utilisation. Brochure ED 798. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 34 | Les bouteilles de gaz : identification, prévention lors du stockage et de l'utilisation. Brochure ED 6369. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 35 | Les absorbants industriels. Aide-mémoire technique ED 6032. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 36 | Equipements de premiers secours en entreprise : douches de sécurité et lave-œil. Fiche pratique de sécurité ED 151. INRS (<https://www.inrs.fr>).

Historique des révisions

Seuls les éléments cités ci-dessous ont fait l'objet d'une mise à jour ; les autres données de la fiche toxicologique n'ont pas été réévaluées.

1 ^{re} édition	1983
2 ^e édition	1992
3 ^e édition (mise à jour partielle)	2007
4 ^e édition (mise à jour partielle) <ul style="list-style-type: none">■ Utilisations■ Propriétés physiques■ Propriétés chimiques■ Valeurs limites d'exposition professionnelle■ Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle■ Incendie - Explosion■ Réglementation■ Recommandations techniques et médicales■ Bibliographie	Juillet 2024