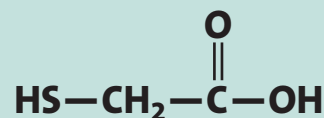


FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 262

Acide thioglycolique

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS
(N. Bonnard, M.-T. Brondeau, D. Jargot, F. Pillière, O. Schneider)



$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$

Numéro CAS

68-11-1

Numéro CE (EINECS)

200-677-4

Numéro Index

607-090-00-6

Synonymes

Acide 2-mercaptoacétique
Acide mercaptoacétique
Acétylmercaptan

CARACTÉRISTIQUES

UTILISATIONS [1, 2, 5]

- L'acide thioglycolique est utilisé essentiellement pour la préparation de dérivés (thioglycolates).
- L'acide thioglycolique et ses dérivés (sels ou esters) sont également utilisés dans l'industrie cosmétique (pour la fabrication de produits capillaires et de crèmes dépilatoires) et pour la production des composés stanneux stabilisants du PVC.
- Autres utilisations :
 - réactions de polymérisation (en tant que catalyseurs, promoteurs, accélérateurs ou agents de transfert de chaîne, durcisseurs de résines époxydiques),
 - traitement des peaux dans l'industrie du cuir, traitement de la laine, du bois,
 - fabrication du bisphénol A...

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 5]

L'acide thioglycolique se présente sous la forme d'un liquide clair ou incolore qui possède une odeur forte et désagréable, caractéristique des mercaptans.

Il est soluble dans l'eau, l'oxyde de diéthyle, le chloroforme, le dichloroéthane, les esters, les hydrocarbures halogénés ou aromatiques mais peu soluble dans les hydrocarbures aliphatiques.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes.

Masse molaire	92,1
Point de fusion	– 16,5 °C
Point d'ébullition	120 °C à 123 °C sous 3,9 kPa
Densité du liquide (eau = 1)	1,32
Densité de vapeur (air = 1)	3,2
Tension de vapeur	0,01 kPa à 20 °C 0,02 kPa à 30 °C 0,13 kPa à 60 °C
Point d'éclair (en coupelle fermée)	126 ou 132 °C, selon les sources
Température d'auto-inflammation	350 °C
Limite inférieure d'explosivité (% en volume dans l'air)	5,9 %
Coefficient de partage octanol/eau	log Pow = 0,06



T - Toxique

ACIDE THIOGLYCOLIQUE

R 23/24/25 – Toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.

R 34 – Provoque des brûlures.

S 25 – Éviter le contact avec les yeux.

S 27 – Enlever immédiatement tout vêtement souillé ou éclaboussé.

S 28 – Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec de l'eau.

S 45 – En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

200-677-4 – Étiquetage CE.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1, 2, 4]

L'acide thioglycolique s'oxyde facilement à l'air, donnant naissance à de l'acide dithiodiglycolique. Ses solutions aqueuses sont stables à basse température mais selon la concentration de la solution, la température et la durée du stockage, le produit peut être l'objet d'une oxydation à l'air ou d'une auto-estérification avec formation de thio-glycolides (essentiellement l'acide S-mercaptoacétyl-thioacétique) ou d'acide dithiodiglycolique. C'est un acide moyennement fort qui peut réagir avec les oxydants forts, les acides forts, les bases fortes et les métaux alcalins ou alcalino-terreux. Les réactions peuvent être violentes et conduire à des incendies et des explosions si elles ne sont pas contrôlées.

Réipients de stockage [1, 2, 4]

Le produit peut être stocké dans des récipients ou citernes en polyéthylène renforcé, polypropylène ou acier doublé de polyéthylène, si possible à basse température (< 10 °C) pour éviter toute réaction d'auto-estérification.

L'acide thioglycolique n'est pas corrosif pour l'acier inoxydable type 316 et les alliages nickel-chrome-fer-molybdène.

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

PAYS \ VLEP	Moyenne pondérée sur 8 heures
France (VLEP indicative – circulaire)	1 ppm soit 5 mg/m ³
États-Unis (ACGIH)	1 ppm

MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR

Aucune méthode validée n'est actuellement disponible pour le prélèvement et le dosage dans l'air de l'acide thioglycolique en présence de ses dérivés ou de ses sels.

Selon une méthode non validée, l'acide thioglycolique, pourrait être prélevé, seul, dans un barboteur contenant de l'eau distillée; l'analyse serait ensuite effectuée par chromatographie en phase liquide (HPLC) avec détection UV [6].

RISQUES

RISQUES D'INCENDIE

Dans les conditions normales d'utilisation, l'acide thioglycolique est un produit ininflammable. Les containers exposés à un incendie ou une très forte chaleur peuvent se rompre et libérer le liquide qui peut alors brûler s'il est fortement chauffé.

En cas d'incendie, les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres chimiques et les mous-ses spéciales.

On pourra utiliser l'eau sous forme pulvérisée pour refroidir les récipients exposés ou ayant été exposés au feu.

Des produits très toxiques et inflammables peuvent être générés (sulfure d'hydrogène, oxydes de soufre). Par ailleurs, la réaction de l'acide thioglycolique sur une base ou un métal alcalino-terreux peut donner naissance à de l'hydrogène, susceptible d'exploser en cas d'ignition.

Les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants et de combinaisons de protection spéciales.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

En raison de l'effet fortement corrosif de l'acide thioglycolique, certaines expérimentations ont été menées avec le thioglycolate de sodium (métabolisme, cancérogénicité, effets sur la reproduction).

Toxicocinétique – Métabolisme [7 à 9]

L'acide thioglycolique pénètre par inhalation, par ingestion et par la peau. Il est transformé dans l'organisme en sulfate organique ou inorganique et excrété dans l'urine.

Il se distribue dans les reins, les poumons et la rate chez le singe après injection i.v. et dans l'intestin grêle et les reins chez le rat.

Le [S³⁵]-thioglycolate de sodium injecté chez le lapin (70-120 mg/kg) est rapidement excrété dans l'urine (30-40 % en 5 h, 60-80 % en 24 h), essentiellement sous forme de sulfate organique et de soufre neutre; il y a peu de sulfates inorganiques formés. Chez le rat, au contraire, il y a une forte excrétion de sulfates inorganiques (env. 50 % de la dose); le reste étant des sulfates organiques et du soufre neutre. Il n'y a pas d'excrétion pulmonaire de disulfure d'hydrogène, chez cet animal, jusqu'à 10 h après une exposition intrapéritonéale.

Chez l'homme, de faibles quantités d'acide thioglycolique, sous forme de disulfure cystéine-acide thioglycolique, ont été identifiées dans l'urine.

Toxicité expérimentale

Aiguë [7, 9]

L'acide thioglycolique est toxique pour le foie et le tractus gastro-intestinal, corrosif pour la peau et les yeux et irritant pour les voies respiratoires et digestives.

Voie	Espèce	DL50/CL50
Inhalatoire	Rat	210 mg/m ³ /4 h
Orale	Rat	114 mg/kg
	Souris	242 mg/kg
	Lapin	119 mg/kg
	Cobaye	126 mg/kg
Cutanée	Souris	47 mg/kg
	Lapin	848 mg/kg

Tableau I. Toxicité aiguë de l'acide thioglycolique

Inhalé, il irrite les voies aériennes supérieures. Ingeré, à forte dose, il provoque faiblesse, respiration haletante et convulsions; à l'autopsie on note une atteinte hépatique et une irritation du tractus gastro-intestinal. Il pénètre par la peau et provoque des brûlures et des symptômes identiques à la voie orale.

Déposé sur la peau du lapin, il déclenche, après 5 minutes, de fortes brûlures ainsi qu'une nécrose avec hyperémie locale et œdème.

L'instillation (solution à 10 %) dans l'œil du lapin provoque une forte inflammation conjonctivale, une opacité cornéenne et un iritis sévère accompagnés d'une douleur importante ; ces effets ne sont pas réversibles en 14 jours. Le lavage de l'œil, immédiatement après l'exposition, ne modifie pas les effets.

Dans un test épicutané non occlusif, des applications répétées sur la peau du cobaye d'un mélange contenant 9 % d'acide thioglycolique et 22 % de glycéryl-monothioglycolate provoquent une irritation mais pas de sensibilisation.

Subchronique et chronique [9]

L'effet d'une exposition répétée ou prolongée à l'acide thioglycolique a été peu étudié en raison de sa corrosivité ; un test ancien a mis en évidence une légère hyperplasie de la thyroïde chez le rat (injection ip, 100 mg/kg, 5 j/sem, 24 sem).

Génotoxicité [9]

L'acide thioglycolique n'est pas mutagène in vitro dans le test d'Ames (*S. typhimurium* TA97, TA98, TA100, TA1535, TA1537, TA1538, +/- activateurs métaboliques) ni génotoxique pour les lymphocytes humains (1 mg/l, +/- activateurs métaboliques).

In vivo, chez la drosophile, il n'induit pas de létalité récessive liée au sexe.

Cancérogenèse [9]

Pour cause de corrosivité, les tests de cancérogenèse ont été effectués avec le thioglycolate de sodium. Chez la souris et le lapin (femelles, voie cutanée, 1 ou 2 % dans l'acétone, 2 fois/sem, toute la durée de l'étude), il n'y a pas de diminution de la survie ni d'augmentation significative du taux de néoplasies.

Effets sur la reproduction [10]

Une exposition au thioglycolate de sodium, par voie cutanée, de rates (0-50-100-200 mg/kg/j du 6^e au 19^e jour de gestation) entraîne une toxicité maternelle locale au site d'exposition, une augmentation de la prise de nourriture et une baisse de poids chez les mères et les fœtus à la plus forte dose. Chez les lapines, l'exposition par voie cutanée (10-15-25-65 mg/kg/j du 6^e au 29^e jour de gestation) provoque une irritation locale sans effet systémique.

Dans les deux espèces, le thioglycolate de sodium n'affecte pas le développement des fœtus. La NOAEL pour le développement est de 100 mg/kg/j chez le rat et $\geq$ 65 mg/kg/j chez le lapin.

Toxicité sur l'homme

Peu de données sur l'homme sont disponibles. Les effets connus sont essentiellement dus à l'action irritante du produit pour la peau et les muqueuses.

Lors d'une exposition aiguë par inhalation à l'acide thioglycolique, des symptômes à type d'irritations ORL et pulmonaire (toux), des douleurs thoraciques voire un œdème pulmonaire sont possibles.

Lors d'une projection cutanée et oculaire d'acide thioglycolique, une nécrose conjonctivale associée à une opacité cornéenne non réversible et des brûlures cutanées sont apparues.

Lors d'ingestion accidentelle de la substance, des signes digestifs à type de nausées, vomissements, douleurs

abdominales et hémorragie digestive, pouvant aller jusqu'au collapsus circulatoire, ont été décrits [5, 6].

Lors d'application d'une solution d'acide thioglycolique à 4,5 % chez 45 patients, suivie d'un rinçage 10 minutes après, aucun signe d'inflammation n'est apparu [11].

Des patchs tests (laissés entre 48 heures et 7 jours), réalisés chez 286 patients avec une lotion pour cheveux contenant de l'acide thioglycolique à 4,61 %, n'ont entraîné aucune réaction cutanée (y compris après répétition des patchs tests chez 109 des sujets, 20 à 40 jours plus tard).

Dans une autre étude, 863 sujets testés avec les mêmes produits, des réactions cutanées sont notées chez 16 sujets et confirmées comme vraiment positives chez 2 d'entre eux lors d'un 2^e test [11].

À noter que certains thioglycolates (d'ammonium ou de glycérol) sont responsables d'allergies cutanées chez l'homme ; l'acide thioglycolique présent dans de nombreuses préparations (permanentes froides notamment) peut se transformer en thioglycolates [12].

Il n'existe aucune donnée épidémiologique chez l'homme permettant d'apprécier les effets systémiques, cancérogènes ou sur la reproduction d'une exposition chronique à l'acide thioglycolique.

RÈGLEMENTATION

HYGIÈNE ET SÉCURITÉ DU TRAVAIL

1. Règles générales de prévention des risques chimiques

- Articles R. 231-54 à R. 231-54-17 du Code du travail.
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

2. Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 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.

3. Cuves et réservoirs

- Article R. 233-46 du Code du travail et circulaire du ministère du Travail du 11 avril 1952 (non parue au JO).

4. Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Circulaire du 13 mai 1987 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au JO).

5. Classification et étiquetage

a) de l'acide thioglycolique **pur** :

- Arrêté du 20 avril 1994 (JO du 8 mai 1994) qui prévoit la classification suivante :
Toxique, R 23/24/25
Corrosif, R 34

b) des **préparations** contenant de l'acide thioglycolique :

- Arrêté du 9 novembre 2004 (JO du 18 novembre 2004). Des limites spécifiques de concentration sont fixées à l'annexe 1 des substances dangereuses.
Concentration $\geq$ 10 % : T ; R 23/24/25-34

5 % ≤ conc. < 10 % : T ; R 23/24/25-36/38

2 % ≤ conc. < 5 % : T ; R 23/24/25

0,2 % ≤ conc. < 2 % : Xn ; R 20/21/22

6. Limitation d'emploi de l'acide thioglycolique

- Décret n° 98-848 du 21 septembre 1998 fixant les conditions d'usage professionnel de produits renfermant de l'acide thioglycolique, ses sels ou ses esters.
- Arrêté du 6 février 2001 (JO du 23 février 2001) fixant la liste des substances qui ne peuvent être utilisées dans les produits cosmétiques en dehors des restrictions et conditions fixées par cette liste (BO n° 2001-8).

7. Entreprises extérieures

- Arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

PROTECTION DE LA POPULATION

- Article L. 5132.2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73 du Code de la santé publique :
 - détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66) ;
 - étiquetage (cf. 5) ;
 - cession réglementée (art. R. 5132-58 et R. 5132-59).

PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :

- n° 1130 : substances et préparations toxiques, fabrication industrielle.
- n° 1131 : substances et préparations toxiques, emploi ou stockage.

TRANSPORT

1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)

- ADR, RID, ADN : acide thioglycolique
N° ONU : 1940
Classe : 8
Groupe d'emballage : II

2. Transport par air

- IATA

3. Transport par mer

- IMDG

RECOMMANDATIONS

I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

Stockage

- Stocker l'acide thioglycolique dans des locaux frais et bien ventilés, à l'abri des rayons du soleil et de toute source de chaleur ou d'ignition (flammes, étincelles...), à l'abri de l'humidité et à l'écart des oxydants forts, des

bases, des métaux alcalins ou alcalino-terreux. Le sol des locaux sera imperméable et formera une cuvette de rétention afin que le liquide ne puisse se répandre au-dehors en cas de déversement accidentel.

- Interdire de fumer.

- Mettre le matériel électrique, y compris l'éclairage, en conformité avec la réglementation en vigueur.

- Prendre toutes dispositions pour éviter l'accumulation d'électricité statique.

- Fermer soigneusement les récipients et les étiqueter correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisé l'acide thioglycolique. En outre :

- Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

- Entreposer dans les ateliers des quantités de produit relativement faibles et de toute manière ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.

- Empêcher la formation de vapeurs ou de brouillards. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée, à caractère exceptionnel ou pour des interventions d'urgence.

- Empêcher tout contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants (par exemple en caoutchouc butyle, Viton™ ; le caoutchouc naturel, le caoutchouc nitrile, le polychlorure de vinyle et le polyalcool de vinyle sont déconseillés [13]) et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.

- Prévoir l'installation de douches et de fontaines oculaires.

- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu de l'acide thioglycolique sans prendre les précautions d'usage [14].

- En cas de déversement accidentel, absorber le produit avec de la terre, du sable ou tout autre matériau absorbant inerte et récupérer immédiatement le produit dans des récipients prévus à cet effet. Laver ensuite à grande eau la surface souillée.

Si le déversement est important, supprimer toute source potentielle d'ignition, aérer la zone, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection approprié.

- Ne pas rejeter dans le milieu naturel les déchets et les eaux polluées par l'acide thioglycolique.

- Éliminer les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation.

II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

- Éviter d'affecter à des postes comportant un risque d'exposition importante et répétée les sujets atteints d'affections cutanées ou pulmonaires chroniques sévères

ainsi que ceux atteints d'un antécédent d'allergie aux thioglycolates.

L'examen clinique d'embauchage pourra utilement être complété des épreuves fonctionnelles respiratoires de base en vue d'une comparaison avec les examens réalisés ultérieurement.

■ Recommander aux porteurs de lentilles de contact d'utiliser des verres correcteurs lors des travaux où ils peuvent être exposés à des vapeurs ou des aérosols acides.

■ La fréquence des examens médicaux périodiques et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires seront déterminées par le médecin du travail en fonction de l'importance de l'exposition. Lors des examens systématiques, rechercher plus particulièrement des lésions cutanées et oculaires.

■ Lors d'accidents aigus, demander dans tous les cas l'avis d'un médecin ou du centre antipoison. Préciser si possible le pH de la solution responsable. Les risques sont particulièrement graves lorsque le pH est inférieur à 1,5.

■ En cas de contact cutané, laver immédiatement à grande eau pendant 15 minutes. Retirer les vêtements souillés et ne les réutiliser qu'après décontamination. Si des lésions cutanées apparaissent ou si la contamination est étendue ou prolongée, consulter un médecin.

■ En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant 10 à 15 minutes. S'il apparaît une douleur, une rougeur et/ou un œdème locaux ou une gêne visuelle, consulter un ophtalmologiste.

■ En cas d'inhalation massive de vapeurs ou d'aérosols, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires. Mettre en œuvre s'il y a lieu des manœuvres de réanimation. Laisser le sujet au repos en raison du risque d'accident respiratoire aigu retardé et le transférer en milieu hospitalier pour surveillance clinique et radiologique prolongée.

■ En cas d'ingestion de solutions diluées (pH supérieur à 1,5) en très faible quantité, faire boire un ou deux verres d'eau. S'il apparaît des douleurs rétrosternales et abdominales, des nausées et des vomissements, consulter un médecin.

■ En cas d'ingestion de solutions concentrées dont le pH est inférieur à 1,5 ou de solutions dont le pH n'est pas connu, quelle que soit la quantité absorbée, ne pas faire boire et ne pas tenter de provoquer des vomissements ; faire transférer rapidement, si possible par ambulance médicalisée, en milieu hospitalier pour un bilan des lésions caustiques du tractus digestif supérieur (examen de la cavité buccale, fibroscopie œsogastroduodénale), surveillance clinique et biologique, et traitement si nécessaire.

BIBLIOGRAPHIE

1. KIRK-OTHMER – *Encyclopedia of chemical technology*, 4^e éd., vol. 24. New York, John Wiley and sons, 1997, pp. 1-19.
2. *Thioglycolic acid*. Fiche n° 444. In : base de données Cheminfo. Hamilton, Centre Canadien d'Hygiène et de Sécurité, 2003.
3. IUCLID Dataset. *Mercaptoacetic acid*. European Commission. European Chemicals Bureau, 2000. Consultable sur le site <http://ecb.jrc.it>.
4. *Mercaptoacetic acid*. International program on chemical safety IPCS, ICSC 0915, 1998. Consultable sur le site <http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/icstart.html>.
5. *Mercaptoacetic acid*. In : base de données HSDB, 2005. Consultable sur le site <http://toxnet.nlm.nih.gov>.
6. OSHA sampling and analytical methods. Méthode non validée IMIS 2423, OSHA Salt Lake City.
7. *Occupational safety and health guideline for thioglycolic acid*, Occupational Safety & Health Administration, US Department of Labor, 1996. Consultable sur le site <http://www.osha.gov>.
8. WILLIAMS R.T. – *Detoxication mechanisms. The metabolism and detoxication of drugs, toxic substances and other organic compounds*, Chapman & Hall Ltd, London, 2^e éd., 1959.
9. Sodium thioglycolate. Summary of data for chemical selection. National Toxicology Program Executive Summary. Consultable sur le site <http://ntp-server.niehs.nih.gov/>.
10. TYL R.W. et coll. – *Developmental toxicity evaluation of sodium thioglycolate administered topically to Sprague-Dawley (CD) rats and New Zealand white rabbits*. Birth Defects Research, Part B : Developmental and reproductive Toxicology, 2003, 68, 2, pp. 144-161.
11. Anonymous – *Final report on the safety assessment of ammonium and glyceryl thioglycolates and thioglycolic acid*. J Am Coll Toxicol, 1991, vol. 10, 1, pp. 135-192.
12. CRÉPY M.-N. – *Dermatoses professionnelles des coiffeurs*, Documents pour le médecin du travail, 1^{er} trimestre 2000, 81 TA 60.
13. FORSBURG K., MANDSDORF S.Z. – *Quick selection guide to chemical protective clothing*, New York, John Wiley and sons, 4^e éd., 2002.
14. *Cuves et réservoirs* – Recommandation CNAM R 276. INRS.

