

**UNE MÉTHODE AMÉLIORÉE DE DÉCONTAMINATION D'URGENCE DES
PROJECTIONS OCULAIRES ET CUTANÉES D'ACIDE FLUORHYDRIQUE**

K SODERBERG, P KUUSINEN, L MATHIEU, AH HALL

UNE MÉTHODE AMÉLIORÉE DE DÉCONTAMINATION D'URGENCE DES PROJECTIONS OCULAIRES ET CUTANÉES D'ACIDE FLUORHYDRIQUE *

Kjell Soderberg MD

Medical Service, Avesta Polarit, Torshalla, Sweden

Petri Kuusinen

Health and Safety Group, Avesta Polarit, Torshalla, Sweden

Laurence Mathieu PhD

Laboratoire PREVOR, Moulin de Verville, F95760, Valmondois, France

Alan H Hall MD

Toxicology Consulting and Medical Translating Services, Elk Mountain, Wyoming 82324

RÉSUMÉ. Les projections accidentelles d'acide fluorhydrique (HF) sont fréquentes en milieu industriel. L'HF pénètre facilement dans les tissus. L'action initiale de l'acide permet aux ions fluorures de pénétrer profondément, chelant le calcium et le magnésium. L'hypocalcémie et l'hypomagnésémie qui en résultent peuvent être fatales. Ce rapport décrit l'utilisation de l'Hexafluorine® – une solution de décontamination amphotère et hypertonique – sur les lieux de travail où la décontamination à l'eau, suivi de l'application de gluconate de calcium n'a pas permis d'empêcher les brûlures par HF et la toxicité systémique. De 1998 à 1999, 16 cas de projections oculaires et cutanées d'HF avec de l'HF à 70% ou d'un mélange HF 6%/HNO₃ 15% ont été décontaminés avec de l'Hexafluorine® sur le lieu de travail. Il n'est pas apparu de brûlures par HF et, après la décontamination initiale, aucun traitement médical complémentaire n'a été nécessaire dans 12/16 cas (75%). Dans 7/16 cas (44%), le temps d'arrêt de travail a correspondu à la période d'observation hospitalière (moins d'un jour en moyenne).

L'acide fluorhydrique (HF) est un acide faible (pK = 3,2) largement utilisé dans des domaines tels que la métallurgie, la fabrication du papier, les céramiques, la microélectronique, le découpage du verre et le décapage. Les travailleurs peuvent y être exposés lors d'opérations telles que le décapage et le polissage des métaux, la décantation ou la maintenance. Les projections d'HF font courir le risque de brûlures graves et d'une intoxication systémique qui est quelquefois fatale dans le cas de l'exposition à de fortes concentrations. La décontamination à l'eau, suivie de l'application de gel de gluconate de calcium s'est avérée relativement efficace pour les projections cutanées d'HF faiblement concentré mais incapable d'empêcher les brûlures ou la toxicité systémique dans le cas de l'exposition à des concentrations élevées. Ce rapport décrit les résultats d'un protocole amélioré utilisant l'Hexafluorine® pour la décontamination des projections d'HF dans une usine métallurgique suédoise.

MÉTHODES

L'Avesta Polarit Group est une société qui travaille l'acier inoxydable et effectue notamment des opérations de décapage. Sur différents postes de travail, l'HF est utilisé concentré à 70% ou sous la forme d'un mélange HF 6%/HNO₃ 15%. Les projections d'HF concentré ou d'HF/HNO₃ dilué se produisaient principalement pendant les opérations de réparation et de maintenance.

Avant 1998, le protocole consistant en une décontamination initiale à l'eau, suivie de l'application de gel de gluconate de calcium ne donnait pas de résultats satisfaisants (voir l'étude de cas qui suit). L'usine dressa d'abord un inventaire des risques pour les réduire au minimum et, là où persistait un risque de projection d'HF, étudia les endroits où il était nécessaire de mettre en place des appareils de premiers secours contenant de l'Hexafluorine®.

Dans un deuxième temps, l'usine mit sur pied une grande campagne de sensibilisation des personnes risquant d'être exposées à l'HF, portant notamment sur l'importance de l'utilisation d'équipements de protection individuelle appropriés et sur les effets immédiats et différés de l'exposition à l'HF, selon la concentration.

* Présenté au XXXVII^e congrès européen de toxicologie (Eurotox 2000, Londres, Royaume-Uni, 17-20 septembre 2000). Les moyens pour cette traduction de la version française et l'édition de la publication ont été fournis par le Laboratoire PREVOR, MOULIN DE VERVILLE, F95760, Valmondois, France

Un nouveau protocole de décontamination fut alors mis en œuvre : décontamination initiale de toutes les projections oculaires ou cutanées d'HF par lavage à l'Hexafluorine® dans la minute suivant l'exposition. En l'absence d'Hexafluorine® à proximité immédiate du lieu de l'accident, une décontamination initiale à l'eau devait être effectuée. Après décontamination à l'Hexafluorine®, la victime devait également être examinée par un spécialiste hospitalier.

Un programme de maintenance interne fut mis en place pour les équipements de sécurité et notamment pour les douches autonomes portables d'Hexafluorine® (DAP) afin de garantir leur bon fonctionnement en cas d'urgence. Un système de suivi des accidents et de leurs conséquences fut également établi.

ÉTUDE DE CAS

En août 1996, en vérifiant une vanne qui fuyait, un opérateur reçut une projection d'HF à 70% sur le visage, sur la gorge, sur un bras et sur l'abdomen. La sensation de douleur fut immédiate. La victime fut immédiatement déshabillée et lavée à l'eau pendant 15 minutes. Puis elle fut transportée à l'hôpital où elle arriva environ 30 minutes après l'accident. Des bandages furent alors imbibés de solution de chlorure de calcium (20 g/2 l d'eau) et placés sur les zones touchées de la peau. Des injections sous-cutanées de gluconate de calcium (0,5 ml/cm²) à une concentration de 9 mg de Ca²⁺/ml furent effectuées, suivies d'une perfusion intraveineuse de 30 ml de gluconate de calcium dans 1 000 ml de Ringer lactate pendant 2 heures. Le taux sérique de calcium ionisé était de 0,67 mmol/l (valeur normale = 0,9 à 1,32 mmol/l). On a également effectué une application locale de gluconate de calcium à 2,5%.

Environ 4 heures après l'exposition, une fibrillation ventriculaire est apparue réagissant à la défibrillation mais qui est réapparue 4 fois au cours des deux heures suivantes avec, chaque fois, la nécessité d'une défibrillation. Le patient a été anesthésié et intubé, les signes vitaux ont été stabilisés et une hémodialyse a été effectuée. Les taux sériques de calcium et de magnésium étaient alors normaux. La concentration de fluorure dans l'urine était de 5800 mmol/l avant le début de l'hémodialyse et de 3800 mmol/l après l'hémodialyse (plage de référence < 105 mmol/l). Le jour suivant, le patient fut transféré au centre des brûlés de l'hôpital Karolinska de Stockholm pour le traitement de brûlures cutanées profondes où une greffe de peau a été faite. Le patient sortit de l'hôpital à la mi-septembre 1996. En 1997, un an après l'accident, le patient reprenait son travail.

RÉSULTATS

De 1998 à 1999, il y a eu 16 cas de projections oculaires et cutanées d'HF dans les usines d'Avesta Polarit. Les victimes étaient âgées de 39 ± 11 ans et 80% étaient des hommes. Un tiers des travailleurs exposés étaient des travailleurs extérieurs. De l'HF à 70% était en cause dans deux cas de projections cutanées et une concentration d'HF inconnue dans un cas de projection oculaire (Tableau 1). Un mélange HF 6%/HNO₃ 15% de pH = 1 était en cause dans douze cas (Tableau 2). Dans un cas, il s'agissait d'un mélange HF 6%/HNO₃ 15% avec également une concentration inconnue d'acide sulfurique de pH = 1 ayant touché un œil et le visage (Tableau 2). Dans deux cas de projections cutanées sur la main et le bras ou le visage et la cavité orale, il s'agissait d'un mélange de décapage HF 6%/HNO₃ 15% qui avait été chauffé à 45°C (Tableau 2).

Tous les travailleurs exposés à l'HF ou au mélange acide furent décontaminés initialement avec de l'Hexafluorine®, et ce, dans la minute suivant la projection dans 12/16 cas (75%). Dans 3 cas d'exposition au mélange HF 6%/HNO₃ 15%, la décontamination débuta 1 heure après l'exposition.

Tous les travailleurs exposés à l'HF firent état d'un soulagement immédiat de la douleur pendant ou après la décontamination à l'Hexafluorine®. Plus de 60% des travailleurs exposés furent transportés à l'hôpital pour un examen médical mais aucune toxicité systémique ne fut observée.

Le travailleur ayant reçu une projection oculaire d'une concentration inconnue d'HF développa plusieurs heures après l'incident une irritation qui s'avéra être une réaction allergique à un médicament local instillé. Une petite lésion cornéenne fut traitée avec de la cortisone localement. Chez le travailleur ayant reçu au visage et dans la cavité orale une projection de mélange HF 6%/HNO₃ 15%, la formation de cloques à l'extérieur de la paupière fut observée un jour après l'accident.

Tableau 1. Résultats des projections chimiques d'acide fluorhydrique (HF)

Cas	Surface corporelle	Délai de décontamination	Arrêt de travail (j)
Projections d'HF 70%			
1	Avant-bras gauche	< 1 min	0
1	Cavité orale	< 1 min	1
Projections d'une concentration inconnue d'HF			
1	Un œil	< 1 min	0

Tableau 2. Projections d'un mélange HF 6%/HNO₃ 15%

Cas	Surface corporelle	Délai de décontamination	Arrêt de travail (j)
2	Un œil	< 1 min	0-0
1*	Visage et un œil	3-5 min	3
1	Les deux yeux	< 1 min	0
1	Une cuisse	< 1 min	0
2	Les deux cuisses	1 h-1½ h	2-2
2	Visage + cavité orale, front	< 1 min	1-1
3	Avant-bras, bras + main, plis du coude gauche et du coude droit	< 1 min	0-0-1
1	Poignet	2 h	0

* Mélange qui inclut une concentration inconnue d'acide sulfurique (H₂SO₄).

Aucune séquelle permanente ni brûlure sévère n'a été observée dans les 16 cas. Dans 12/16 cas (75%), incluant les deux travailleurs ayant reçus des projections d'HF à 70%, aucun traitement complémentaire n'a été nécessaire après la décontamination initiale à l'Hexafluorine®. L'arrêt de travail moyen a été < 1 jour (0,69 ± 0,95 j).

DISCUSSION

La gravité des brûlures par l'acide fluorhydrique est due à son « double danger ». La partie acide (ion H⁺) engendre une nécrose tissulaire superficielle. Cette lésion superficielle permet à l'ion fluorure (F⁻) de pénétrer profondément dans les tissus et de chélater le calcium (Ca²⁺) sous la forme de fluorure de calcium (CaF₂) (1). L'appauvrissement en calcium peut entraîner des perturbations physiologiques, comme des arythmies cardiaques, des défauts de conduction cardiaque et l'hypotension. Il y a également libération d'ions potassium (K⁺) qui peut être responsable, en partie, de la sensation de douleur intense des brûlures par HF (2). Plus la concentration d'HF est élevée, plus la douleur apparaît rapidement et plus elle est intense (3). Dans le cas d'une exposition à des concentrations d'HF > 50%, l'apparition de la douleur est presque immédiate et il peut se produire une nécrose tissulaire et une déplétion calcique et magnésique avec libération de K⁺. Ces anomalies électrolytiques peuvent conduire à un arrêt cardiaque et à la mort. Dans le cas d'une exposition à des concentrations d'HF inférieures à 20%, l'apparition de la douleur et la nécrose tissulaire sont plus tardives.

Le problème de la décontamination des projections oculaires et cutanées d'HF n'est pas simple. Le développement de protocoles de décontamination/traitement à l'eau et au gluconate de calcium a permis de diminuer les séquelles des

projections d'HF mais n'a pas permis d'éviter les brûlures (4 à 6).

Les premières mesures d'urgence à prendre après une projection chimique sont l'enlèvement des vêtements contaminés et le lavage. La qualité et la rapidité du lavage initial d'une projection d'HF déterminent la probabilité ou non d'apparition de brûlures et/ou de séquelles délétères (7).

La décontamination à l'eau n'a pas d'autre effet que le rinçage et la dilution mécanique du produit chimique à la surface des tissus exposés. L'eau, qui est hypotonique, peut, en fait, favoriser la pénétration de l'agent toxique dans les tissus. La décontamination à l'eau n'est donc pas optimale.

Le lavage à l'eau suivi de l'application locale de gluconate de calcium a, d'une manière générale, permis de diminuer la gravité des brûlures par HF. Cependant, dans le cas d'une exposition à de fortes concentrations d'HF, malgré le traitement par décontamination à l'eau plus Ca²⁺ (même avec l'injection intraveineuse de gluconate de calcium ou de chlorure de calcium), l'issue peut être fatale (8 à 10).

Le cas rapporté ici d'une projection d'HF à 70% sur les bras et l'abdomen démontre clairement que la décontamination initiale à l'eau, suivie de l'injection locale, sous-cutanée ou intraveineuse, de préparations calciques n'est pas optimale. Pour éviter l'arrêt cardiaque, il a fallu des défibrillations répétées, l'intubation et d'autres mesures de soins intensifs. Des brûlures profondes sont également apparues avec la nécessité de greffes de peau et la victime a perdu un an de travail et a souffert de séquelles fonctionnelles et psychologiques.

Bien que le protocole eau + application locale de gluconate de calcium ait été utilisé pour les projections cutanées, il est discutable pour les projections oculaires d'HF (11). L'intérêt d'un protocole de décontamination d'urgence efficace avec une seule substance, utilisable quelle que soit la concentration d'HF et que l'HF soit seul en cause ou mélangé avec d'autres acides, et quels que soient les tissus touchés, garde toute son importance (12).

L'Hexafluorine® est une solution de lavage d'urgence spécialement conçue pour la décontamination des projections oculaires et cutanées d'HF. Comme l'Hexafluorine est hypertonique, elle empêche la pénétration de l'HF dans les tissus et crée un gradient osmotique permettant l'élimination d'une partie de l'HF qui a pénétré dans les tissus mais ne s'est pas encore fixé au récepteur tissulaire. En outre, sa forte affinité pour les ions H⁺ et F⁻ lui permet de se lier simultanément aux deux et empêche le

* Le mélange comprenait également une concentration inconnue d'acide sulfurique (H₂SO₄).

développement de séquelles délétères. Les réactions chimiques de l'Hexafluorine® avec ces ions ne sont pas exothermiques (c'est-à-dire qu'elles ne libèrent pas de chaleur qui pourrait léser les tissus).

L'efficacité de l'Hexafluorine® a déjà été démontrée *in vitro* (3) et en milieu industriel (13, 14). Dans les 16 cas rapportés, la décontamination initiale à l'Hexafluorine® s'est avérée intéressante, quels que soient la concentration d'HF (seul ou mélangé avec des acides forts) ou le site et l'étendue de la projection. Il n'y a pas eu de séquelles ni de brûlures graves. Dans 12/16 cas (75%), aucun traitement complémentaire n'a été nécessaire après la décontamination initiale à l'Hexafluorine® et la durée moyenne des arrêts de travail a été inférieure à < 1 jour (période d'observation hospitalière).

Cette étude démontre également l'intérêt qu'il y a à élaborer une politique de prévention des risques de projections chimiques et une méthode d'intervention systématique. Sur les lieux de travail concernés, il y a eu une consultation hospitalière dans plus de 60% des cas de projections d'HF et, dans 75% des cas, une décontamination active a débuté dans la minute suivante. La décontamination a été retardée dans 3 cas. Ces trois cas concernent l'exposition au mélange HF 6%/HNO₃ 15%, ce qui explique probablement le retard car la sensation de douleur a été probablement tardive. L'exposition à des préparations d'HF dilué, décontaminées avec un certain retard, peut conduire à l'apparition de brûlures et de complications (15,16).

Le HF dilué dans la présente étude était mélangé avec de l'acide nitrique, un acide fortement corrosif qui peut léser les tissus superficiels et augmenter la pénétration des ions fluorure toxiques. Dans les 3 cas d'exposition à l'HF dilué rapportés ici, même la décontamination différée à l'Hexafluorine® a permis d'éviter les brûlures chimiques.

Deux travailleurs ayant reçu des projections d'HF à 70% ont été décontaminés efficacement à l'Hexafluorine®. Les risques de toxicité systémique et tout traitement complémentaire prolongé ont été évités. Aucune brûlure n'est apparue, au contraire du cas d'exposition à l'HF à 70%, où le traitement a consisté en une décontamination initiale à l'eau suivie d'une application locale de sels de calcium par voie sous-cutanée et intraveineuse.

La mise en place d'une politique de sécurité chimique efficace et d'utilisation d'une solution de lavage active des projections d'HF et d'autres acides, telle que l'Hexafluorine®, a permis la décontamination maximale des projections d'HF et évité les brûlures par HF dans l'Avesta Polarit Group.

RÉFÉRENCES

1. McCulley JP: Ocular hydrofluoric acid burns: animal model mechanism of injury and therapy. *Trans Am Ophth Soc* 88: 649-684, 1990.
2. Klauder JV, Shelanski L, Gabriel K: Industrial uses of compounds of fluorine and oxalic acid. *Arch Ind Health* 12: 412-419, 1955.
3. Anderson WJ, Anderson JR: Hydrofluoric acid burns of the hand: Mechanism of injury and treatment. *J Hand Surg* 13A: 52-56, 1988.
4. Greco RJ, Hartford CE, Haith LR et al: Hydrofluoric acid-induced hypocalcemia. *J Trauma* 28: 1593-1596, 1988.
5. Dunn BJ, MacKinnon MA, Knowlden NF et al: Topical treatments for hydrofluoric acid burns. *J Occup Environ Med* 38: 507-514, 1996.
6. Kono K, Watanabe T, Dote T et al: Successful treatment of lung injury and skin burn due to hydrofluoric acid exposure. *Int Arch Occup Environ Health* 73: S93-S97, 2000.
7. Peletier A: Utilisation de l'acide fluorhydrique dans les laboratoires de chimie (French). [Utilization of hydrofluoric acid in chemical laboratories]. *INRS CDN-Hygiène et Sécurité du Travail* 178: 37-41, 2000.
8. Sheridan RL, Ryan CM, Quinby WC et al: Emergency management of major hydrofluoric acid exposures. *Burns* 21: 62-64, 1995.
9. Chataigner D, Garnier R, Bonnin C et al: Brûlures et intoxication systémique mortelles secondaires à une projection d'acide fluorhydrique (French). [Burns and fatal systemic poisoning secondary to an hydrofluorhydric acid splash]. *Arch Mal Prof* 53: 13-29, 1992.
10. Mullett T, Zoeller T, Bingham H et al: Fatal hydrofluoric acid cutaneous exposure with refractory ventricular fibrillation. *J Burn Care Rehabil* 8: 216-219, 1987.
11. Beiran I, Miller B, Bentur Y: The efficacy of calcium gluconate in ocular hydrofluoric acid burns. *Human Exp Toxicol* 16: 223-228, 1997.
12. Segal EB: First aid for a unique acid, HF: A sequel. *Chemical Health and Safety of the American Chemical Society* January/February: 18-23, 2000.
13. Hall AH, Blomet J, Gross M et al: Hexafluorine for emergent decontamination of hydrofluoric acid (HF) eye/skin splashes. *Semiconductor Safety Assoc J* 14: 30-33, 2000.
14. Mathieu L, Nehles J, Blomet J et al: Efficacy of Hexafluorine for emergent decontamination of hydrofluoric acid eye and skin splashes. *Vet Human Toxicol* 43: 263-265, 2001.
15. Stenal JR, Tobin JS: Hydrofluoric acid burn: latent period was key factor. *Am Ind Hyg Assoc J* 48: A451-A452, 1987.
16. Barbier F, Bonnet P, Julie R et al: Brûlures cutanées par acide fluorhydrique. À propos de 32 cas. (French) [Skin burns with hydrofluoric acid . 32 cases]. *Arch Mal Prof Apr* 400-402, 1987.