

L'accident de Seveso : rejet à l'atmosphère de dioxines dans une usine chimique

Le 10 juillet 1976

Meda – [Lombardie]

Italie

Trichlorophénol
Emballement thermique
Disque de rupture
Chloracnée
Crise
Peur
Décontamination

LES INSTALLATIONS CONCERNÉES

Le site

Située à Meda à 20 km au nord de Milan (Lombardie, Italie), l'usine qui appartient à un groupe chimique international, fabrique des parfums et des produits pharmaceutiques.

Le département B de l'établissement produit le 2,4,5-trichlorophénol (TCP) qui est ensuite transporté sur un autre site du groupe pour la fabrication d'herbicides et d'antiseptiques.

L'unité de production du TCP regroupe 3 réacteurs de 10 000 l et divers plate-formes, colonnes, condenseurs, pompes... Ces installations occupent une superficie de 230 m².



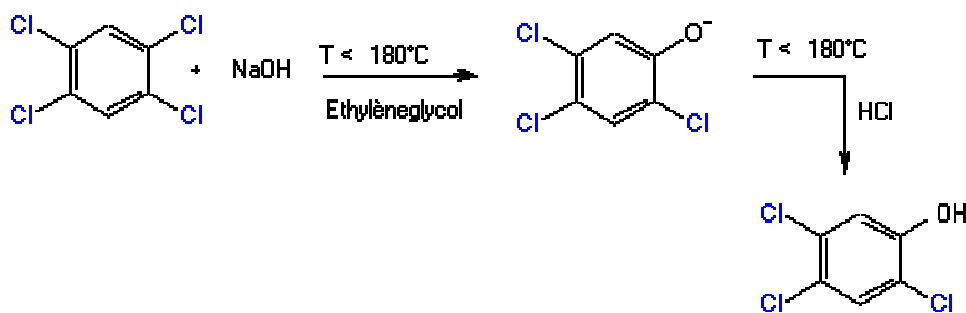
Procédé de fabrication :

Le TCP est obtenu par hydrolyse du 1,2,4,5-tétrachlorobenzène (1,2,4,5 TCB) à pression atmosphérique et à une température comprise entre 140 et 170°C. L'éthylène glycol est utilisé comme solvant, du xylène permettant de former un mélange azéotropique avec l'eau formée lors de la réaction.

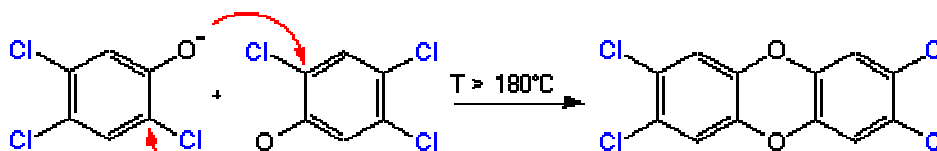
Après la réaction d'hydrolyse, le solvant est distillé puis le mélange est dilué avec de l'eau et acidifié avec de l'acide chlorhydrique.

Le produit final est alors lavé à l'eau et purifié par distillation sous vide.

La 2,3,7,8-tétrachlorodibenzodioxine (TCDD), co-produit de cette réaction, peut se former en grande quantité s'il y a une élévation de la température.



2,4,5 Trichlorophénol



**2,3,7,8 TCDD
Dioxine de Seveso**

L'usine de Meda met en œuvre un procédé discontinu, en batch total, dans des réacteurs de 10 m³ de capacité où sont chargés en début d'opération :

- soude (solide) : 1050 kg
- 1,2,4,5 TCB : 2 000 kg
- éthylène glycol : 3 300 kg
- xylène : 600 kg

Étape 1 :

Les réactifs et les solvants sont introduits dans le réacteur agité et équipé d'un condenseur permettant d'éliminer l'eau de réaction dans les condensats et assurant le retour du xylène dans le réacteur. Dans les charges réalisées, le rapport molaire NaOH / 1,2,4,5 TCB est de 2,7, soit un excès de 0,7 équivalent de soude par rapport au 1,2,4,5 TCB.

Le choix du solvant semblait judicieux. En effet, la soude est soluble dans le glycol, le réactif et le produit de la réaction étant solubles dans le xylène. De plus, le xylène permettait d'éliminer l'eau de réaction par distillation azéotropique. Cela favorise la réaction d'hydrolyse alcaline du 1,2,4,5 TCB et lui permet d'atteindre un taux de conversion voisin de 100 %.

Le mélange réactionnel initial était chauffé à 170 °C par de la vapeur à 12 bar dont la température de saturation est de 180 °C. Ce mélange était maintenu à 170 °C pendant 6 à 8 h tandis que l'azéotrope eau + xylène était distillé pour éliminer l'eau de réaction au fur et à mesure de sa formation. Tout le xylène et 1 650 kg de glycol étaient ensuite distillés sous vide. Cela permettait une récupération simple de solvants propres, utilisables la synthèse suivante. A la fin de cette étape, 3 000 l d'eau étaient ajoutés au milieu réactionnel pour ramener la température à 50 - 60 °C.

L'étape de production n°1 se déroule sur une durée de 11 à 14 heures :

- alimentation : 1 h
- réaction : 6 à 8 h
- distillation du mélange : 3 à 4 h
- addition d'eau : 15 min

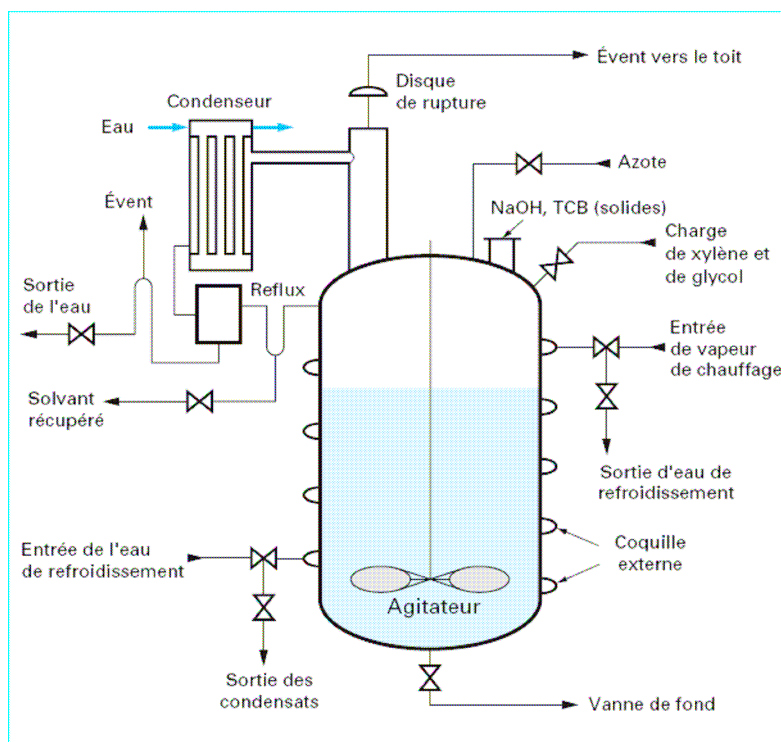
Étape 2 :

Le contenu du réacteur était hydrolysé par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique pour libérer le trichlorophénol à partir du trichlorophénate de sodium.

Les réacteurs sont en Cr-Mo-Ni et peuvent soit être chauffés à la vapeur, soit être refroidis à l'eau. Différents systèmes de sécurité sont en place :

- Les réacteurs sont chauffés par de la vapeur à 12 bars (température de saturation à 180°C). Les réacteurs ne sont ainsi jamais chauffés à plus de 180 °C. D'autre part, une commutation rapide en mode de refroidissement permet de rattraper sans retard des élévations de température éventuelles.
- Un réfrigérant surdimensionné permet un refroidissement efficace.
- Un réservoir de 3 000 L d'eau est disponible pour noyer éventuellement le contenu du réacteur.
- Un disque de rupture taré à 3,8 bars protège le réacteur lors de la première phase de l'opération, ou lors de la dernière phase durant le transfert du mélange sous air comprimé.

Néanmoins, il n'existe pas d'alarme liée à la température du réacteur et le refroidissement ne peut être mis en œuvre que manuellement.



Procédé de Seveso. Schéma du réacteur (d'après Gustin, 2002 ; Marshall, 1987)

L'ACCIDENT, SON DÉROULEMENT ET SES CONSÉQUENCES

L'accident :

Le vendredi 9 juillet 1976, le cycle de production du 1,2,4,5 TCP est initié à 16 h, avec 10 h de retard par rapport aux conditions habituelles.

Le samedi matin, à 5 h, le chauffage du réacteur est arrêté alors que seulement 15 % du solvant est distillé. L'agitation est stoppée 15 min plus tard et le réacteur est ramené à pression atmosphérique. Les opérateurs quittent leur poste à 6 h, laissant le réacteur sans surveillance pour le week-end. A 12h3, soit 6h30 plus tard, le disque de sécurité du réacteur, taré à 3,8 bars, se rompt à la suite d'une augmentation de la température et de la pression dans le réacteur. Un nuage rougeâtre s'échappe à l'atmosphère par la cheminée du bâtiment, le panache s'élevant à plusieurs mètres de hauteur.

Le rejet gazeux contenant de la dioxine (2,3,7,8 tetrachlorodibenzodioxine (TCDD)) perdure environ 1 h : l'intervention rapide du chef d'atelier se trouvant par hasard à proximité de l'usine lors de l'accident a permis d'en limiter la durée.

Selon les différentes études, la quantité estimée de dioxine rejetée à l'atmosphère est comprise entre 0,2 et 40 kg.

Les conséquences :

Compte tenu de la hauteur du panache d'émission et de la direction du vent soufflant à 4 m/s, le nuage toxique se répand au sud-est de l'usine, affectant une zone principalement agricole.

Le lendemain des faits, les premiers effets de l'accident sont constatés : quelques enfants présentant des troubles intestinaux et de fortes fièvres, végétation brûlée, petits animaux atteints. Les responsables de l'usine informent les autorités qu'un « nuage d'herbicides pouvant créer des dommages à l'agriculture » a été rejeté à l'atmosphère.

Les riverains proches de l'usine seront avertis 2 jours après l'accident de ne pas consommer les produits de leur jardin.

Quatre jours après l'accident, les premiers symptômes de brûlure apparaissent sur la peau d'enfants et de petits animaux décèdent.

6 jours après, 15 enfants sont hospitalisés dont 4 dans un état grave, mais les médecins ignorent quelle thérapie appliquer. Une grève est décidée, les habitants, angoissés, font pression sur les autorités pour être informés.

Ce n'est que 10 jours après l'accident que le groupe chimique annonce publiquement la présence de dioxine dans le nuage toxique.

14 jours après, l'évacuation de certaines zones polluées est décidée et l'interdiction de consommer les produits des zones atteintes est étendue. Depuis 2 semaines cependant, les gens ont consommé ces produits faute d'information précise ; la population est révoltée.

Au fur et à mesure, l'inquiétude s'amplifie atteignant des zones situées à plusieurs kilomètres de l'usine. Dans ces zones aussi, les petits animaux commencent à périr. Les symptômes et la dangerosité de l'intoxication par la dioxine sont très mal connus en 1976.

Finalement, 11 communes sont atteintes et les autorités définissent 3 zones de contamination :

- "Zone A" couvrant 110 ha sur les communes de Meda et de Seveso avec une concentration en dioxine supérieure à 50 $\mu\text{g}/\text{m}^2$. Les 736 personnes habitant cette zone sont évacuées à la fin du mois de juillet.
- "Zone B" couvrant 270 ha sur les communes de Cesano Maderno et Desio avec une concentration en dioxine comprise entre 5 et 50 $\mu\text{g}/\text{m}^2$. Début août, il est décidé que les enfants de moins de 12 ans et les femmes enceintes doivent quitter cette zone durant la journée. Les activités de culture, d'élevage et de production sont interdites.
- "Zone R" (de « respect » ou de prudence) s'étendant sur 1 430 ha et dans laquelle la dioxine est détectable à l'état de traces. Les cultures et sont interdits, les constructions sont limitées.



Sur le plan environnemental, les conséquences sont importantes :

- environ 2 000 ha de sols sont contaminés,
- 3 300 animaux (lapins, poulets, oiseaux) sont morts. Beaucoup d'autres sont abattus. Au total, 81000 animaux seront ainsi tués.

Les conséquences sur la santé se traduisent essentiellement par des cas de brûlures chimiques de la peau : 250 cas de chloracnée diagnostiqués concernant essentiellement des enfants et des adolescents.

Malgré une forte opposition des autorités morales et religieuses, l'avortement est autorisé à titre exceptionnel face à l'ignorance et à l'angoisse par crainte d'éventuelles malformations.

Sans doute attribuable à l'anxiété engendrée, un taux anormal de décès dus à des problèmes cardio-vasculaires est enregistré dans la population atteinte.

Un grand désarroi atteint la population exposée à un problème qui dépasse les autorités et auquel la science n'apporte pas de réponse claire. Pour cette population, l'avenir est désormais synonyme de nombreuses craintes : malformations, cancers...

Les conséquences économiques sont également importantes : toute activité dans la "zone A" est interdite ; 2 entreprises industrielles et 37 entreprises artisanales sont concernées, 61 exploitations agricoles et 4 000 jardins potagers familiaux doivent être abandonnés.

Echelle européenne des accidents industriels :

En utilisant les règles de cotation des 18 paramètres de l'échelle officialisée en février 1994 par le Comité des Autorités Compétentes des Etats membres pour l'application de la directive 'SEVESO', l'accident peut être caractérisé par les 4 indices suivants, compte-tenu des informations disponibles.

Les paramètres composant ces indices et le mode de cotation correspondant sont rappelés en annexe au présent document et sont disponibles à l'adresse suivante : <http://www.aria.ecologie.gouv.fr>

Matières dangereuses relâchées							
Conséquences humaines et sociales							
Conséquences environnementales							
Conséquences économiques							

Selon les différentes études, la quantité de dioxine rejetée à l'atmosphère est évaluée entre 0,2 et 40 kg. Ces estimations correspondent respectivement à 20 % et 4 000 % du seuil Seveso (1 kg) : l'indice "matières dangereuses relâchées" est donc au moins égal à 4 selon le paramètre Q1.

Le nombre de riverains évacués et la durée d'évacuation (plus de 700 personnes pendant plusieurs mois – paramètre H7), le nombre de personnes du public blessées (paramètres H4 et H3) justifient un indice "conséquences humaines et sociales" de 6.

L'indice "conséquences environnementales" est également de 6 en raison de la quantité d'animaux sauvages tués ou blessés (paramètre Env10) et de la surface de sol nécessitant une décontamination (paramètre Env13).

Le groupe pharmaceutique dépensera plus de 240 M\$ pour dédommager les habitants, les entreprises, les communes concernées, la région de Lombardie et l'État italien, ce qui explique que l'indice "conséquences économiques" soit de 6 (paramètres €17 et €18).

L'ORIGINE, LES CAUSES ET LES CIRCONSTANCES DE L'ACCIDENT

En 1976, la littérature mentionne la décomposition de la masse réactionnelle seulement à partir de 230 °C. Plusieurs accidents de production de TCP avec formation de dioxine sont cependant décrits dans la littérature scientifique entre 1971 et 1974.

En ce qui concerne le procédé utilisé à Meda, la commission parlementaire italienne soulignera plusieurs points :

- *"Le responsable technique et le coordinateur de la production de l'usine Icmesa ont affirmé qu'ils connaissaient, avant le 10 juillet, le travail de Milnes. Cet auteur avait signalé dès 1971 qu'une réaction chimique exothermique pouvait se produire dans un mélange de soude caustique et d'éthylène glycol (...), puis se développer rapidement et sans contrôle jusqu'à 410 °C en libérant de grandes quantités de produits gazeux.*
- *Le brevet "Givaudan" prévoit que la distillation soit réalisée après l'acidification du trichlorophénol. L'usine d'Icmesa avait retenu le procédé inverse. Ce choix a conduit à un contact prolongé à chaud du glycol éthylénique et de la soude caustique (contact comportant des facteurs de risque), puis à une distillation du solvant en milieu basique et non acide. De plus, la diminution du solvant dans le procédé Icmesa, diminution graduelle, avait nécessairement pour conséquence la réduction continue du volant thermique, favorisant ainsi les conditions de danger décrites par Milnes. Il faut enfin rappeler la modification du rapport molaire des concentrations initiales entre le tétrachlorobenzène, la soude caustique et le glycol éthylénique : de 1/2/11,5 dans le brevet Givaudan au lieu de 1/3/5,5 dans le procédé Icmesa.*
- *Ces modifications ont pour conséquences une sensible variation des coûts de production, mais entraînent une augmentation du risque d'apparition de la réaction exothermique et de la formation de T.C.D.D."*

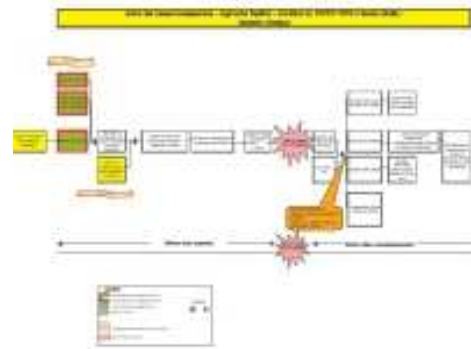
Depuis, des travaux ont montré qu'en présence d'éthylène glycol et d'hydroxyde de sodium une faible réaction exothermique peut s'initier à 180 °C avant une décomposition violente vers 200 °C.

La 2,3,7,8 TCDD est formée par condensation de 2 molécules de 2,4,5-trichlorophénate. Cette réaction secondaire a été initiée par une élévation de la température dans le réacteur, entraînant une décomposition de la masse réactionnelle et la formation de la dioxine : lorsque le chauffage et l'agitation du réacteur sont stoppés et le vide cassé, après la distillation de seulement 15 % du solvant, aucun ajout d'eau n'est effectué. La dernière température relevée est de 158 °C, quand l'opérateur quitte son poste, le réacteur restant sans surveillance pour le week-end.

Le réacteur n'étant rempli qu'à moitié, le serpentin chauffe au-delà du niveau de la masse réactionnelle entraînant une élévation de température d'au moins 31 °C à la surface du liquide au repos. La température peut donc atteindre 190 °C et initier la réaction exothermique.

L'examen de l'enregistrement de température après l'accident montre que le réacteur a été chauffé à plus de 200 °C. Un technicien de l'usine a même indiqué lors de sa déposition que la température du réacteur qui n'avait aucun contrôle était comprise entre 450 et 500 °C.

Le disque de sécurité s'est ensuite rompu, laissant s'échapper le nuage toxique.



LES SUITES DONNÉES

La décontamination

Les travaux de dépollution qui commencent 6 mois après l'accident, dureront près de 5 ans.

La terre superficielle des zones contaminées, les constructions abattues, les dépouilles des animaux atteints sont ensevelies en « zone A », dans 2 bassins étanches d'une capacité totale de 200 000 m³. Un puits de drainage permet d'en extraire l'eau qui est analysée avant rejet dans le milieu naturel et un programme de contrôle permet de vérifier la fiabilité des 2 bassins de béton.

En juillet 1977, 511 personnes de la « zone A » peuvent regagner leurs domiciles et la « zone R » est rendue à l'agriculture.

A partir de 1982, l'usine est démantelée. Les déchets et matériels détruits sont placés dans des fûts pour être incinérés en Suisse. Les équipements sont extraits et décontaminés. Puis, les locaux sont nettoyés et les sols repeints pour fixer d'éventuelles poussières contaminées. L'usine est ensuite démolie à l'aide de bulldozers et sous nébulisation constante d'eau pour prévenir la formation de nuage de poussières. Tous les gravats et la terre située sous l'usine (jusqu'à 1 m de profondeur) sont ensevelis dans le deuxième bassin.

En 1984, la « zone A » est dépolluée et « la zone B » est déclarée à nouveau constructible.

Aujourd'hui, la commune de Meda a construit un complexe sportif sur le site de l'usine et un parc naturel recouvre désormais à Seveso le secteur contaminé attenant à l'usine, où les déchets contaminés ont été enterrés..

Le suivi médical des personnes exposées

Au total, près de 220 000 personnes ont été exposées dont 37 000 habitaient dans l'une des 3 zones A, B ou R.

Un programme d'études épidémiologiques lancé en 1977 porte sur les points suivants :

- avortements (durée : 5 ans),
- malformations (durée : 5 ans),
- tumeurs (durée : 10 ans),
- mortalité (durée : 10 ans),
- suivi des travailleurs de l'usine et des cas de chloracné (durée : 7 ans).

Les effets durables sur la santé semblent finalement moins importants que ce que l'on pouvait craindre lors de l'accident. Cependant, les avis divergent selon les études menées: 10 ans après l'accident, aucun cancer induit et

aucune malformation congénitale ne semblait avoir été relevé chez les personnes exposées. D'autres études fournissent aujourd'hui des données différentes :

- une étude de Warner et al., menée sur 981 femmes âgées de moins de 40 ans en 1976 et vivant dans les zones A et B lors de l'explosion a montré que le risque de développer un cancer du sein augmentait de façon significative avec le taux de dioxine présent dans le sang.
- 17 ans après l'accident, le professeur Pesatori de l'Université de Milan publie les résultats d'une étude démarrée en 1983 sur les cancers induits. Elle portait sur la population âgée de 0 à 19 ans, sur 3 zones et sur plus de 600 000 personnes. Statistiquement, il est apparu que le taux de cancer dans la zone contaminée n'est pas supérieur à la normale si ce n'est pour 2 cancers thyroïdiens.
- Il a été signalé une perturbation notable du sex-ratio dans les naissances entre avril 1977 et décembre 1984 dans la région la plus contaminée : 48 filles pour 26 garçons. Cela est sans doute lié à l'action œstrogène de la TCDD. Ce ratio est progressivement redevenu normal après 1984. Le lien entre l'exposition à la dioxine et le sex-ratio est étudié par Paolo Mocarelli de l'Université de Milan.

Les suites financières et judiciaires

Le groupe chimique international a dépensé plus de 240 M\$ pour dédommager les habitants, les entreprises, les communes concernées, la région de Lombardie et l'État italien.

Les dirigeants de la société exploitant l'usine de Meda sont condamnés lors du procès de Monza en 1983, à des peines d'emprisonnement avec sursis de 2,5 à 5 ans, peines confirmées par la cour d'appel en 1985.

LES ENSEIGNEMENTS TIRÉS

A Seveso, ni les riverains, ni les autorités locales ou régionales ne suspectaient l'usine chimique de Meda d'être source de risques. Ils ignoraient même la nature des productions et des substances chimiques employées. De plus, des changements de procédés mettant en jeu la sécurité des installations avaient été réalisés sans que les autorités en charge de la sécurité et de la santé publique n'aient été averties.

Aussi, après l'accident, toutes les parties concernées (exploitant, autorités publiques et riverains) furent-elles incapables de réagir de façon adéquate pour en limiter les conséquences et gérer la crise qui se traduisait alors par la confusion, l'impuissance et la peur.

Les Etats européens ont ainsi pris conscience qu'il était nécessaire de renforcer le contrôle des pouvoirs publics sur les activités industrielles présentant des risques technologiques majeurs afin de mieux gérer le risque industriel.

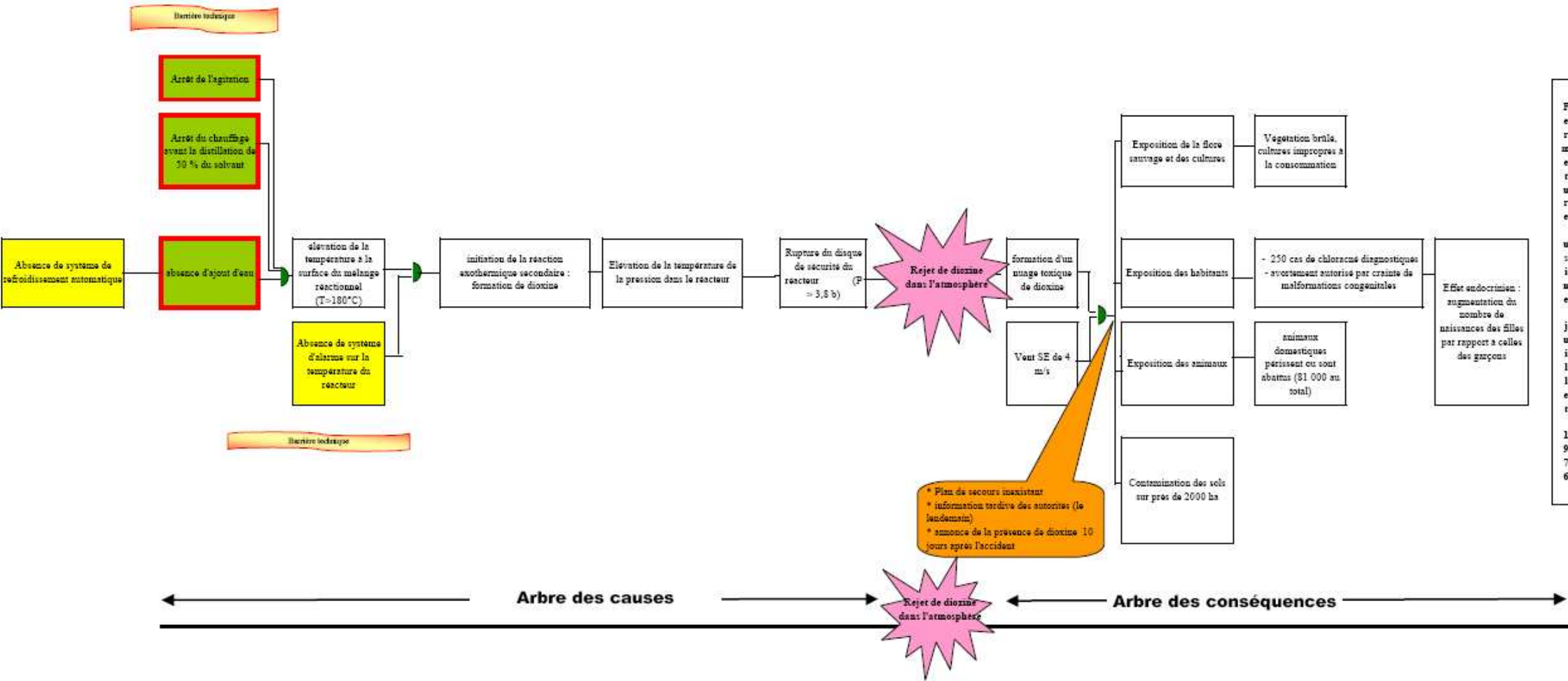
Le 24 juin 1982, le conseil européen adopte ainsi la « directive Seveso », dont les principes sont les suivants :

- La protection de la population et de l'environnement justifie une surveillance particulière de certaines activités industrielles susceptibles de causer des accidents majeurs, et la prise, par le fabricant, de toutes les mesures nécessaires de protection.
- De plus, pour les activités les plus dangereuses en raison de l'utilisation de certaines substances, la directive prévoit que le fabricant doit communiquer à l'Administration des informations relatives aux substances dangereuses utilisées, aux installations les mettant en œuvre, et aux situations éventuelles d'accidents majeurs susceptibles de survenir, de manière à réduire les risques de survenance et les effets d'un accident. Ce sont ces installations que l'on appelle communément « installations Seveso ».
- Le public et les travailleurs doivent être informés sur les mesures de sécurité et le comportement à observer en cas d'accident.
- Les Etats sont tenus à une information réciproque, en particulier sur les problèmes frontaliers ;
- Il est nécessaire d'harmoniser les législations nationales, pour éviter les distorsions de concurrence qui naîtraient de contraintes inégales selon les Etats.

RÉFÉRENCES :

- Code Permanent Environnement et Nuisances, " La Directive Seveso I".
- Corliss M., "Dioxin : Seveso Disaster Testament to Effects of Dioxin", may 1999.
- De Marchi B, Funtowicz S, et Ravetz J. "Seveso : A Paradoxical Classic Disaster" .
- Fortunati G.U., "The Seveso Accident", *Special Office for Seveso – Lombardi Regional Government*.
- Fortunati G.U., " The Seveso Lessons : Advances in Reclamation and Disposal Techniques", *Regione Lombardia, Ufficio Speciale per I Programmi della L.R.*, 17.1.1977
- Gustin J.L., "Leçons des accidents majeurs dans l'industrie chimique", *Technique de l'Ingénieur*, SE1050, Octobre 2002.
- Lagadec P., "Le Risque Technologique Majeur", Pergamon Press, 1981, pp. 46-92.
- Le Monde, "La Dioxine Innocentée", 11 novembre 1987.
- Le Progrès, "Seveso : 10 Juillet 76", 10 juillet 1996.
- Marshall V.C., "Major Chemical Hazards", ed. John and Sons, 1987.
- Mocalelli P., "Dioxin and Human Sex ratio : The Seveso Case"
- Warner M, Eskenazi B, Mocalelli P., Gerthoux PM, Samuels S, Needham L, Patterson D, et Brambilla P., "Serum Dioxin Concentrations and Breast Cancer Risk in the Seveso Women's health Study". *Environmental Health Perspectives*. 10 (7), july 2002.

Arbre des causes/conséquences - Approche Papillon - Accident du 10/07/1976 à Seveso (Italie) - Industrie chimique



LEGENDE

Informations sur le fonctionnement de l'unité
 Dysfonctionnement dans l'organisation formelle
 Dysfonctionnement du dispositif d'alarme
 Erreur de conception

Barrières :

- Barrière existante non défaillante le jour de l'accident
- Nature de la barrière technique

Symbolique

et ou