



A XVIII-a Conferință internațională – multidisciplinară  
„Profesorul Dorin Pavel – fondatorul hidroenergeticii românești”  
CLUJ NAPOCA, 2018

## **DEZVOLTAREA CERCETĂRII ȘI RAPORTĂRII EMISIILOR DE ACID FORMIC ÎN MANAGEMENTUL POLUĂRII MEDIULUI ȘI AL VIEȚII SĂNĂTOASE**

Lavinia ANDREI, Aurel-Ioan CHERECHEȘ, Doru-Laurean BĂLDEAN

### **RESEARCH AND REPORTING DEVELOPMENT OF FORMIC ACID EMISSIONS IN ENVIRONMENT POLLUTION MANAGEMENT AND LIFE HEALTH**

The applied research work shows the significant aspects, instruments and technologies for analyze and reporting the formic acid emissions and few of the health effects. In the present paper are studied some aspects of a particular pollutant emission, namely the formic acid and its influence on environment. Formic acid is to be found in great amounts in the urban polluted environment, with exhaust gas emissions being considered the main source. The present paper underlines the importance of understanding each pollutant effect and multilevel correlations of influences. The aim of the study is to improve the life's quality by developing and implementing control and reporting measures on air pollutants. This article presents the origins of formic acid in different areas. To have better air quality and more responsible people regarding the important measures that shall be taken for optimizing emission management, it is mandatory to show some reasonable arguments and methods regarding formic acid emissions control. It is very dangerous pollutant, because it has a great impact on health. The carcinogenic influence compared with other pollutants is amplified when is coupled with multiple components. The present study improves the knowledge in formic acid emissions management through technologies and impact on the environment. It is a global problem based on interdisciplinary instruments and technics.

Keywords: exhaust gases, formic acid, health, pollution, traffic

Cuvinte cheie: gaze de eșapament, acid formic, sănătate, poluare, trafic

## 1. Introducere

Emisia de acid formic are un nivel de toxicitate și afectează sănătatea și mediul [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14].

Acidul formic sau acidul metanoic face parte din familia acizilor carboxilici și are formula moleculară  $\text{HCOOH}$  ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ ). Este un lichid incolor, care îngheață/se topește la  $8,3^\circ\text{C}$ , are miros puternic înțepător, gust acru, este coroziv pentru metale [2]. Fierbe la  $101^\circ\text{C}$ , are punctul de aprindere la  $69^\circ\text{C}$ , se autoaprinde la aproximativ  $520^\circ\text{C}$ , este solubil în apă, are constanta de disociere  $\text{pK}_a = 3,75$  la  $20^\circ\text{C}$ . Se descompune, la căldură și la contactul cu acizii tari, în monoxid de carbon și emite un fum acru și iritant. La o concentrație de  $0,0450 \text{ mg/m}^3$  prezintă un miros ușor iar la  $37,8 \text{ mg/m}^3$  un miros puternic. La concentrații de  $27 \text{ mg/m}^3$  devine iritant [12]. Figura 1 prezintă structura legăturilor de valență ale acidului formic [9].

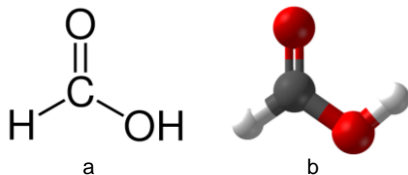


Fig. 1 Legăturile chimice [9, 10] formate de atomii de hydrogen, carbon și oxygen în molecula de acid formic sau metanoic

În natură se găsește în otrava eliberată prin înțepătura unor furnici, albine, viespi, în substanțele eliberate din urzici și poate fi obținut pe cale artificială în laborator [2]. Se generează în emisiile incendiilor forestiere [10]. Acidul formic se găsește în fructe, legume, rădăcini de plante. Concentrația acidului formic din vin și coniac din mere, pere, prune, caise a variat între  $2,7-87 \text{ mg/L}$  fiind identificat ca esență volatilă. A fost detectat în otrava de meduze și corali [11]. Se eliberează în atmosferă și din emisiile gazelor de eșapament [12].

O altă sursă de acid formic este reprezentată de arderea biomasei și a frunzelor plantelor. Oxidarea indusă de soare hidrocarburilor nemetanice (în mare parte de origine biogenică) este o altă sursă importantă. Acidul formic contribuie semnificativ la ploile acide. Estimările făcute prin satelit evidențiază o producție anuală de  $100-120 \text{ Tg}$  (teragram) pe an. 90 % din cantitate este de origine biogenă, provenind din păduri tropicale și taiga și se presupune că precursorii predominanți sunt compușii organici volatili. Concentrațiile mari modifică aciditatea apelor pluviale, mai ales deasupra pădurilor

boreale, în timpul verii pH-ul fiind scăzut cu 0,25-0,5 sub acțiunea acidului formic [3].

Concentrațiile în troposferă variază între 0,1 ppbv (părți per bilion de volum de aer) în mediile nepoluante și 10 ppbv în mediile urbane, poluate. Prezența acidului formic variază de la câteva ore în stratul limită până la câteva săptămâni în troposfera liberă. Există o mare incertitudine cu privire la originea lui în atmosferă cu toate încercările de măsurare prin diferite metode [1].

Este un agent antibacterian, fiind adăugat la hrana animalelor pentru a preveni creșterea și înmulțirea bacteriilor, uneori este folosit ca un conservant în produsele alimentare, pentru a crea arome artificiale în alimente și băuturi, arome artificiale pentru parfumuri, pentruuciderea acarienilor, este utilizat în tratarea pieilor, în finisarea textilelor și hârtiei și în conversia latexului din arborele de cauciuc în cauciuc [2], galvanizarea și fabricarea berii, sticlei de argint, și ca intermediar în industria chimică [7]. Unele medicamente anti-păduchi conțin acid formic [11]. Acidul formic se folosește ca solvent organic în industrie și la fabricarea insecticidelor [9]. În 2009 Germania era cea mai mare producătoare de acid formic din Europa iar China era prima în Asia [10].

În organismul uman se produce prin convertirea metanolului la formaldehidă (sub acțiunea alcooldehidrogenazei) care e rapid metabolizată în acid formic. În caz de intoxicație prin ingestie de metanol, acidul formic este responsabil de acidoza metabolică, toxicitatea oculară (prin distrugerea structurilor fundului de ochi), toxicitatea nervoasă (prin distrugerea nervului). Acidul formic este metabolizat mult mai lent decât formaldehida, așa că se acumulează la nivelul țesuturilor. Degradarea acidului formic este folat<sup>1</sup> dependent, astfel că la persoanele cu deficiență în foliați, toxicitatea este mai mare. Acidul formic se transformă în dioxid de carbon și apă iar o parte din acidul formic este excretată ca atare în urină [4].

Se localizează la nivel extracelular, în citoplasmă, nucleu, mitocondrii și endoteliu reticular. Există în sânge, lichid cefalorahidian, salivă, fecale, transpirație, lapte și urină. Se fixează în creier, fibroblaști, rinichi, ficat, neuroni, pancreas, cornee și alte țesuturi [13].

Expunerea la acid formic se poate realiza prin inhalare de vapori sau prin contact direct cu lichidul sau cu obiecte contaminate și foarte rar prin ingestie voluntară sau involuntară. Consecințele depind de

---

<sup>1</sup>Folatul este un termen general pentru un grup de vitamine B solubile în apă și este, de asemenea, cunoscut ca B9. Acidul folic se referă la compusul sintetic oxidat utilizat în suplimentele alimentare și fortificarea alimentelor, în timp ce folatul se referă la diferite derivate de tetrahidrofolat natural găsite în alimente.

concentrație și durata de expunere. Acidul formic este rapid coroziv pentru toate țesuturile [7].

Contactul cu ochii poate determina arsuri severe și chiar pierderea vederii. În cazul în care ochii intră în contact cu vapori cu o concentrație mai mică de acid formic, crește frecvența de a clipi, închiderea involuntară a pleoapelor, înroșirea ochilor, lăcrimarea, durerea oculară cu caracter de arsură [7], iar la concentrații mai mari poate determina scăderea acuității vizuale iar prin contact direct poate forma cicatrici permanente la nivelul corneei [12].

La contactul cu pielea se însoțește de arsuri care pot să apară după un interval de timp de latență. Determină eritem (înroșire), inflamare, pustule (bule cu aer), durere prin arsură. Vaporii irită pielea, ochii și gâtul [7].

La nivelul nasului provoacă rinoree (scurgere de secreții nazale) și iritații [12]. La nivelul tractului respirator determină tuse, durere toracică, dispnee (senzație de lipsă de aer). În cazuri severe poate să apară laringospasmul (constricții ale laringelui) și edemul pulmonar (acumulare de apă la nivelul alveolelor pulmonare). În intoxicații se produce insuficiența respiratorie [7].

Ingestia de acid formic determină frecvent greață, vărsături și ulcere ale mucoasei de la nivelul gâtului și esofagului [7]. Poate să apară durerea în gât, senzația de arsură esofagiană retrosternală, crampe abdominale, diaree. Este nefrototoxic și hepatotoxic [12].

Poate să determine colaps circulator cu transpirații profuze, amplitudine scăzută a pulsului, respirație superficială, oligurie (urină în cantitate mică), urmate de șoc și moarte. Moartea prin asfixiere este posibilă în caz de edem glotic [12].

Expunerea pe termen lung se poate asocia cu funcționarea anormală a plămânului, cu inflamație cronică bronșică, bronhospasm, creșterea susceptibilității la infecții [7]. S-a constatat faptul că absorbția cronică determină albuminurie și hematurie (prezența de albumină și sânge în urină). Expunerea un timp îndelungat poate avea și efect depresiv asupra sistemului nervos central, cu tulburări de vedere și mentale [12]. În concentrație de 1,6÷340 ppm este detectat prin miros. Ingestia unei cantități peste 50 g este letală [7]. La 30 ppm este considerat toxic din punct de vedere chimic [12].

Din punct de vedere al toxicității, acidul formic este încadrat în clasa C (substanță foarte toxică). Conform clasificării din punct de vedere al proprietăților toxice, substanțele sunt împărțite în 5 clase: clasa A cuprinde substanțe cancerigene, mutagene, toxice pentru reproducere; clasa B - suspecte de a fi cancerigene, mutagene, toxice

pentru reproducere, substanțe chimice toxice cronic; clasa C - foarte toxică; clasa D - toxică și clasa E care cuprinde substanțe chimice nocive [5].

Au fost raportate cazuri de ingestie de acid formic în scop suicidal sau ingestie accidentală care au evidențiat efectele acestei substanțe. S-a constatat că o mică parte din acidul formic este excretat în urină. Astfel că agricultorii expuși la concentrații mici de acid formic, prezintă substanța în urină după 15÷30 de ore de la expunere, pH-ul urinei rămânând nemodificat dar conținând calciu și amoniu. Tulburări de coagulare, pneumonie, stricturi gastrointestinale secundare arsurilor au fost observate în cazul ingestiei unei cantități cuprinse între 45÷200 mg acid formic. Într-un alt studiu s-a constatat că muncitorii dintr-o fabrică de textile, expuși la 15 ppm acid formic, au prezentat greață. La copii, s-a evidențiat că ingestia unei cantități mai mici de 10 g determină arsuri superficiale orofaringiene cu recuperare totală iar la adulți doze de 50 mg au fost fatale. Cantități mai mici ingerate au determinat hipersalivație, arsuri superficiale orofaringiene, hematemeză (vărsătură cu sânge), hepatotoxicitate, ulceratii și perforatii ale tractului gastrointestinal [12].

S-au efectuat mai multe experimente [inutile] pe animale. La iepuri s-a aplicat acid formic la nivelul corneei și s-a constatat opacifierea imediată cu revenirea după 5 zile iar administrarea intravenoasă a 0,46÷1,25 mg/kg, a determinat depresia sistemului nervos central, vasodilatație și efect diuretic. O doză de 4 g/kg a dus la convulsii și moarte la iepuri și la methemoglobinemie la câini. La oi s-a administrat acid folic per os 150 mg/kg, fără efecte adverse cu excepția unora care au manifestat anorexie. La câini s-a administrat soluție per os 50 mg/kg soluție 10 % iar la iepuri 6 mg/kg subcutan și s-a observat prezența methemoglobinemiei timp de 10 zile. Doza de 4,6 mg/kg intravenos la câini nu a determinat nici un efect iar 13,8 mg/kg hipertensiune ușoară. La porcușori de guinea expunerea la vapori de acid formic 0,4÷42 ppm într-o oră, s-a dovedit a fi potențial iritantă. Unii șobolani au fost expuși timp de 6 săptămâni la acid formic 0,5÷1% administrat în hrană și apa de băut și s-a constatat scăderea din greutate și micșorarea dimensiunilor organelor. Prin expunerea la doze mari și timp îndelungat la șoareci s-a observat, după examinarea histologică, metaplazie scuamoasă a tractului respirator. Doza toxică prin ingestie pentru șoareci a fost stabilită ca 700 mg/kg, șobolani 1100 mg/kg iar pentru câini 4000 mg/kg [12].

S-a constatat că acidul formic are efect toxic asupra embrionilor de șoarece și șobolan dar nu se poate determina dacă are aceste

efecte și în vivo. După 13 săptămâni de expunere la acid formic inhalat la șoareci și șobolani nu s-au observat modificări în motilitatea spermatozoizilor sau densitate, în greutatea testiculelor sau în ciclurile reproductive [12].

Într-un studiu s-a observat că *Drosophila* prezintă mutații genetice la expunerea prin inhalare sau ingestie de acid formic, efect dependent de valoarea pH-ului. Puricii de apă expuși la o concentrație de 151,2 mg/L, pH = 7÷8,2 și 22 °C, pentru 48 ore, au fost imobilizați [12]. Algele verzi într-o concentrație de acid formic de 26,9 mg/L, pentru 72 ore, au prezentat inhibarea multiplicării celulare [12].

În troposferă o sursă de acid formic este și emisia gazelor de eșapament ale motoarelor termice. În 1990, s-a constatat, în Marea Britanie, că emisiile de acid formic sunt în proporție de 0,0021 % din masa totală a emisiilor de compuși organici volatili. Au fost evaluate eșantioane ale gazelor de eșapament și s-a constatat o concentrație de acid formic între 15,4÷56,4 ppb (părți pe bilion). La motorul diesel emisia a fost de 119,8 ppb (echivalent cu 0,1198 ppm) [12].

Valoarea limită admisă pentru contaminarea aerului atmosferic sau pentru expunerea ocupațională este de 5 ppm (părți de vapori sau gaze per milion de părți de volum de aer contaminat la 25 °C și 760 torr), echivalentul a 9 mg/m<sup>3</sup> (mg de substanță pe metru cub de aer) la o expunere de 8 ore [6] și 10 ppm sau 19 mg/m<sup>3</sup> pentru expunerea de scurtă durată, pe un interval de 15 minute [8].

Cercetarea de față prezintă soluțiile aplicative dintr-o investigație practică în vederea îmbogățirii patrimoniului de date privind poluarea.

## **2. Metoda și materialul cercetării**

Metoda cercetării și raportării emisiilor de acid formic expusă secvențial, constă în:

- studiul bibliografic al rezultatelor acumulate până la ora actuală;
- centralizarea poluanților (tabelul 1 - Centralizatorul poluanților cunoscuți pe bază de carbon și sulf în gazele arse) și prezentarea standului (figura 2);
- prezentare senzori și aparatură (figura 3);
- concluzii, observații și propuneri.

## **3. Sinteza cercetării aplicative**

Obiectivul lucrării este să definească în mod adecvat condițiile de apariție, măsurare și control a poluării cu acid formic, astfel:

1. Prezentarea condițiilor actuale și a capacității de control;
2. Elaborarea protocolului aplicativ utilizând aparatura specifică.

Tabelul 1

C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1,3 Butadiene	0 – 1 000
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ethanol	0 – 1 000
IC <sub>5</sub>	Iso-Pentane	0 – 1 000
NC <sub>8</sub>	n-Octane	0 – 1 000
AHC	Aromatic hydrocarbons	0 – 1 000
NC <sub>5</sub>	n-Pentane	0 – 1 000
HCHO	Formaldehyde	0 – 1 000
CH <sub>3</sub> CHO	Acetaldehyde	0 – 1 000
COS	Carbonyl sulfide	0 – 200
SO <sub>2</sub>	Sulfur dioxide	0 – 1 000
HNCO	Isocyanic Acid	0 – 1 000
HCN	Hydrogen Cyanide	0 – 1 000
HCOOH	Formic Acid	0 – 1 000

Figura 2 prezintă standul de laborator ce permite analiza CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

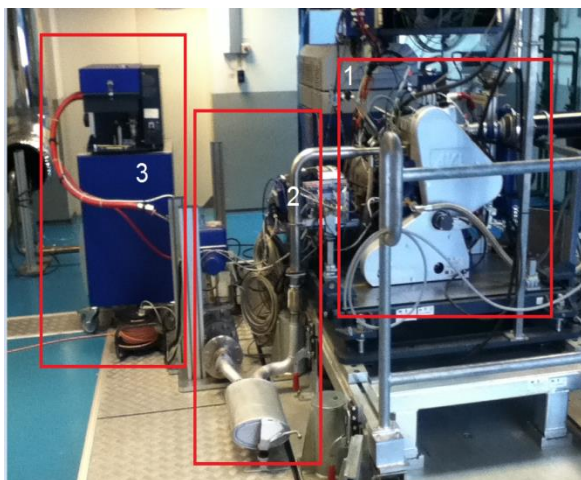


Fig. 2 Stand de laborator pentru determinarea gradului de poluare și a HCOOH

1-motor cercetare; 2-tubulatură evacuare gaze arse; 3-aparatură determinare nivel de poluare

Prin instalarea pe standul de cercetare din laboratorul Testecocel [14] a unui motor cu ardere internă se pot preleva gaze de evacuare din tubulatura de eşapament iar apoi se studiază compoziția structural moleculară a acestora cu ajutorul analizărilor de gaze, a opacimetrului și a altor echipamente inteligente de prelevare și măsurare a caracteristicilor fizico-chimice.

În figura 3 sunt indicate instrumentele suplimentare de prelevare a mostrelor fluxului gazelor de eşapament cu ajutorul cărora se determină o serie de parametri fizico-chimici (pres., temp., O<sub>2</sub> s.a.), iar figura 4 prezintă interfața grafică a analizorului de gaze cu elementele





În figura 5 este reprezentată grafic lista în care, printre altele, acidul formic poate fi măsurat în gazele arse din evacuarea unui motor termic cu ajutorul echipamentului Sesam FTIR.

Component	Concentration	Unit
CO2	---	ppm
CO	---	ppm
NO2	---	ppm
N2O	---	ppm
NH3	---	ppm
HNCO	---	ppm
HCHO	---	ppm
CH4	---	ppm
C2H2	---	ppm
C2H4	---	ppm
C3H6	---	ppm
C4H6	---	ppm
NC8	---	ppm
AHC	---	ppm
SO2	---	ppm
MECHO	---	ppm
HCN	---	ppm
C2H6	---	ppm
C3H8	---	ppm
HCOOH	---	ppm
HCD	---	ppm
NOX	---	ppm
NMHC	---	ppm

 Acid formic

Fig. 5 Lista poluanților ce pot fi determinați experimental cu Sesam FTIR

#### 4. Concluzii și interpretări

Cercetările privitoare la acidul formic au permis elaborarea concluziilor, după cum urmează:

- obiectivul principal al lucrării este atins prin definirea

condițiilor de poluare;

- cea mai mare parte din emisia acidului formic este de origine biogenă, o altă sursă fiind reprezentată de gazele de eşapament;
- acest compus HCOOH contribuie semnificativ la formarea ploilor acide;
- expunerea la acid formic poate fi prin inhalare de vapori, ingestie, contact direct;
- la peste 30 ppm este considerat toxic chimic și este încadrat în clasa C de toxicitate;
- 5 ppm este valoarea limită admisă în aerul atmosferic la o expunere de 8 ore;
- este necesară continuarea cercetărilor privind efectele acidului formic și monitorizarea sa, în vederea corelării interdisciplinare a informațiilor și competențelor;
- este recomandată evaluarea efectelor substanțelor poluante asupra mediului și a organismelor vii, cu sporirea măsurilor de control a emisiilor gazelor arse;
- definirea condițiilor principale de poluare cu acid formic și efectele acestui fenomen fundamentează dezvoltarea și continuarea cercetărilor, precum și raportarea, reprezentarea și interpretarea datelor.

## BIBLIOGRAFIE

- [1]. Alvarado Matthew J. et al, *Emission Ratios for Ammonia and Formic Acid and Observations of Peroxy Acetyl Nitrate (PAN) and Ethylene in Biomass Burning Smoke as Seen by the Tropospheric Emission Spectrometer (TES)* , Atmosphere 2011, 2, 633-654; doi:10.3390/atmos2040633, <https://tes.jpl.nasa.gov/uploadedfiles/atmosphere-02-00633.pdf>, 22.07.2017.
- [2]. Monica, D. *Acidul formic – pericole și utilizări în natură și de către oameni*, 8.02.2013, <http://votp.info/stiati-ca/acidul-formic-pericole-si-utilizari-in-natura-si-de-catre-oameni/>, 22.07.2017.
- [3]. Stavrakou T et al, *Satellite evidence for a large source of formic acid from boreal and tropical forests*, Nature Geoscience 5, 26–30 (2012), <http://www.nature.com/ngео/journal/v5/n1/full/ngео1354.html>, 22.07.2017.
- [4]. Șorodoc L. et al, *Compendiu de toxicology practică pentru studenți*, Iași pim 2009, pag. 121- 122.
- [5]. \* \* \* *Compilation of chemical indicators DEVELOPMENT, REVISION , AND ADDITIONAL ANALYSES*, 2016 edition, <http://ec.europa.eu/eurostat/documents/3888793/7722994/KS-TC-15-006-EN-N.pdf/b11e51ae-c29c-45e3-a1b1-8ba6583906eb>, 22.07.2017
- [6]. \* \* \* *Electronic code of federal regulations*, [https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=5fa831eb056e5a25549451a831e700ca&mc=true&node=se29.6.1910\\_11000&rgn=div8](https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=5fa831eb056e5a25549451a831e700ca&mc=true&node=se29.6.1910_11000&rgn=div8) , 22.07.2017
- [7]. \* \* \* *Formic acid*, BASF Chemical Emergency Medical Guidelines, [https://www.basf.com/documents/corp/en/sustainability/employees-and-society/employees/occupational-medicine/medical-guidelines/Formic\\_acid\\_C\\_BASF\\_medGuidelines\\_E036.pdf](https://www.basf.com/documents/corp/en/sustainability/employees-and-society/employees/occupational-medicine/medical-guidelines/Formic_acid_C_BASF_medGuidelines_E036.pdf), 22.07.2017
- [8]. \* \* \* *Formic acid*, [http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_card\\_id=0485](http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0485), 22.07.2017
- [9]. \* \* \* *Formic acid*, [https://ro.wikipedia.org/wiki/Acid\\_formic](https://ro.wikipedia.org/wiki/Acid_formic), 22.07.2017.
- [10]. \* \* \* *Formic acid*, [https://en.wikipedia.org/wiki/Formic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Formic_acid), 22.07.2017.
- [11]. \* \* \* *Formic acid*, <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+1646>, 22.07.2017.
- [12]. \* \* \* *Formic acid*, [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/formic\\_acid#section=Absorption-Distribution-and-Excretion](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/formic_acid#section=Absorption-Distribution-and-Excretion), 22.07.2017.
- [13]. \* \* \* *Showing metabocard for Formic acid*, <http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB00142>, 22.07.2017.
- [14]. \* \* \* *Testing laboratory of internal combustion engines that run on biofuels*, <http://www.testecocel.utcluj.ro/en/>, 22.01.2018.

Lavinia ANDREI

Spitalul Clinic de Boli Infecțioase Cluj-Napoca  
Aurel-Ioan CHERECHEȘ, Doru-Laurean BĂLDEAN  
Departamentul de Autovehicule Rutiere și Transporturi,  
Facultatea de Mecanică, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca  
e-mail: doru.baldean@auto.utcluj.ro