UTILIZAREA ALGEI *CYLINDROSPERMUM LICHENIFORME* ÎN PROCESUL DE EPURARE A APELOR REZIDUALE ORĂŞENEŞTI

Tudor POPESCU[1,2], Vasile ŞALARU[1], Victor ŞALARU[1], Sergiu DOBROJAN[1], Baghdad OUDDANE[2], Andruh NELEA[2], Suzanah RABODONORINA[2]

1. Laboratorul de Cercetări Ştiinţifice „Algologie", Universitatea de Stat din Moldova.

2. Laboratorul Geosystemes, Universitatea Lille 1 (Franţa)

Abstract: Les eaux de sortie des stations de traitement des eaux (eaux de STEP) peuvent être utilisées pour cultiver l'algue Cylindrospermum licheniforme. On obtient une biomasse algale moins chère et on réduit considérablement le flux de matière inorganique dans l'eau. On peut obtenir plus de quantité de biomasse en cultivant l'algue Cylindrospermum licheniforme dans un milieu fait avec 100% d'eau de STEP (680,96104 mg/l) et la quantité de biomasse obtenue diminue en milieu constitué avec 50% d'eau de STEP (538,3942mg/l).

Introducere

Apa constituie unul din elementele indispensabil civilizaţiei, care intervine direct s-au indirect în cele mai variate activităşii: alimentare, irigaşiei, energetice, industrie, acvacultură, agrement, transport etc. Însă, utilizarea apei de către om este rezultată de poluarea ei, care necesită a fi minimizată s-au exclusă. Pentru satisfacerea cerinşelor de protecşie a apei sunt aplicate metode, tehnici şi procedee de epurarea. Una din cele mai eficiente şi de perspăectivă tehnici de epurare a apelor reziduale, în special orăşeneşti, este realizată prin aplicarea algelor [4, 5]. Bio-epurarea apelor reziduale cu alge este şi atractiva datorită capacităşii algelor de a reduce substanşele organice prin incorporarea în biomasă a azotului (N), fosforului (P), caliului (K), magneziului (Mg) etc. Procesele implicate in îndepărtarea poluanşilor din apele reziduale sunt: precipitarea, stripping-ul si asimilarea de către alge. Eficienşa utilizării de către alge din apele reziduale a poluanşilor organici (precum N sau P) depinde de factorii limitativi din apă care urmează a fi tratata. Sinteza clorofiliană necesită bioxid de carbon, nitraşi, fosfaţi, lumină, oligo-elemente si oxigen, concentraşia cărora este limitată în apele reziduale [1, 2, 6, 8].

Înapă dulce, fosforuleste consideratfactor limitant al dezvoltării plantelor acvatice,deoareceîn mod natural este prezentîn concentraşii reduseşi, in plus, este reşinutputernicdesol. [9, 10, 5]. Uneori, înapele puternicantrepozate şieutrofe, concentraşiile fosfaşilorsunt atât de mari, încâtazotulpoatefi considerat ca factor limitant, permiţând microalgelor ce poseda heterocistisa prolifereze. Este importantă tratarea deşeurilor animaliere, apelor puternic încărcate cu poluanşi organici, ma-

cro– si oligo-elemente cu biomasa algală ce poate fi valorificată şi utilizată în vaste domenii [3, 9, 10].

Printre speciile de alge, care ar putea fi cultivate pe medii lichide obţinute pe baza apelor reziduale orăşeneşti, este şi *Cylindrospermum licheniforme*, care posedă o înaltă capacitatea de reproducere şi poate fi cultivată la concentraşii înalte a poluanşilor. Astfel, ne-am propus drept scop utilizarea apelor reziduale orăşăneşti, de la ieşirea din staţia de epurare Villeneuve d'Ascq, în calitate de mediu nutritiv pentru cultivarea algei *Cylindrospermum licheniforme,* în vederea epurării apelor şi obşinerea biomasei cu conşinut chimic valoros.

Materiale şi metode

Cercetările au fost efectuate în cadrul Laboratorului Chimie Analitica si Marina, Universitatea Lille1 din Franţa. În experimente a fost antrenată tulpina algei *Cylindrospermum licheniforme*, care a fost selectată în cultură algologic pură de către colaboratorii laboratorului „Algologie" ai Universitatii de Stat din Moldova. Alga a fost cultivată pe mediu de cultură compus din apa reziduală colectată de la ieşirea din staţia de epurare a oraşului Villeneuve d'Ascq, Departamentul Lille, Regiunea Nord Pas de Calais (Franţa). Apa colectată preventiv a fost supusă filtrării prin filtru de acetat celuloza cu diametrul porilor de 0.45 µm şi sterilizată după metoda fizică fiind expusă timp de 30 minute la razele ultraviolete şi utilizată în experimente în concentraţii de 50%, 75% şi 100% obţinute prin diluţia cu apa bidistilată. Inoculul algei *Cylindrospermum licheniforme* a constituit 33±0,04 mg/l calculat la biomasa absolut uscată . În calitate de martor a fost utilizată apa reziduală sterilizată cu aceleaşi concentraşii dar fără de algă. Experienşele au fost efectuate în condiţii de laborator la temperatura de 29,00±1,02 °C şi iluminarea continuă de 36W/0,5 m^2, toate probele fiind expuse în trei repetări.

Pe parcursul experimentelor a fost determinată: *productivitatea algală* (conform metodei filtrelor uscate, utilizînd următoarea formulă de calcul: (B-A)×2 (g/l), unde A– greutatea filtrului spălat şi uscat; B-greutatea filtrului cu biomasă uscat şi răcit pînă la temperatura camerei; 2-coeficientul de recalculare pentru 1 litru de suspensie algală) [10]. Modificările concentraşiei Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^- si PO_4^{3-} din mediu nutritiv au fost determinate cu ajutorul cromatografiei ionice cuplate la flux continuu de heliu cu presiunea de 0,4 bari prin injectarea probelor in coloana de separare aniconică. Calculul statistic al rezultatelor a fost realizat utilizând programa Microsoft Office Excel-2013, cu determinarea mediei aritmetice (X) şi erorii standarde (x).

Rezultate şi discuţii

Apele reziduale conşin cantităţi semnificative de Cl, S, N, P, Al, Cu, K, Fe, Na, Ca, Mg, Mn etc., care constituie o sursă incontestabilă pentru creşterea algelor. Pe lângă acestea ele prezintă o problemă majoră de mediu, contribuind la poluarea solului şi apelor, necesitând a fi gestionate prin valorificare. Apa reziduală care a fost utilizată ca mediu de cultivare a algei *Cylindrospermum licheniforme* iniţial avea conţinutul chimic redat în tab 1.

Tabelul 1.

Conținutul chimic al apelor reziduale utilizate ca mediu nutritiv la cultivarea algei *Cylindrospermum licheniforme*

Concentrația mediilor nutritive	Indicii analizați											
	pH X±x	Cl^-, mg/l X±x	SO_4^{2-} mg/l X±x	NO_3^-, mg/l X±x	PO_4^{3-}, mg/l X±x	Al^+ mg/l X±x	Cu^+ mg/l X±x	Fe^{2+} mg/l X±x	Ca^+ mg/l X±x	Mg^+ mg/l X±x	Mn^+ mg/l X±x	K^+ mg/l X±x	Na^+ mg/l X±x
50%	8,10±0,1	79,84±0,9	66,23±0,4	8,49±0,7	0,42±0,2	0,012±0,004	0,002±0,000	0,01±0,001	65,53± 0,97	8,60±0,31	0,032±0,004	11,37±0,000	48,84±1,58
75%	8,13±0.04	119,75±0,5	94.39±8,65	10,65±0,9	0,47±0,3	0,011±0,000	0,002±0,000	0,02±0,004	95,59±0,39	13,15±0,54	0,048±0,004	16,84±0,000	75,15±0,73
100%	8,08±0,1	159,69±1,9	132,47±0,9	16,98±1,4	0,74±0,3	0,016±0,000	0,003±0,000	0,02±0,01	128,54±3,57	17,53±0,46	0,063±0,005	22,79±0,000	98,91±1,42

Clorul din apele reziduale colectate de la ieşirea din staţia de epurare Villeneuve d'Ascq diferă în funcţie de concentraţia utilizată ca mediu nutritiv, la 50% era de 79,84±0,95 mg/l, la 75%-119,75±0,5, iar la 100%-159,69±1,91mg/l. Ordinea ascendenta se observa şi in cazul sulfaţilor care, la fel, se găsesc în cantităşii mai mari în mediile cu concentraşii mai înalte (100% – 132,47±0,88 mg/l) şi mai mici în medii cu concentraţii mai reduse (50% – 66,23±0.44 mg/l). Ortofosfaţii se situau în limitele 0,42-0,74 mg/l în mediile nutritive analizate. Concentraţia nitraţilor în mediu nutritiv de cultivare a algei *Cylindrospermum licheniforme* era în intervalul 8,49-16,98. Din grupa cationilor în cantităşi semnificative se găseau Ca^{+}, Na^{+}, K^{+} şi Mg^{+} (8,60-128,54 mg/l), iar Al^{+}, Cu^{+}, Fe^{2+}, Mn^{+} – 0,002-0,063 mg/l (tab. 1). Aceste rezultate indică că apele reziduale de la ieşirea din staţia de epurare Villeneuve d'Ascq pot fi utilizate ca medii de cultivare a algei *Cylindrospermum licheniforme* deoarece conţin suficiente substanţe nutritive necesare dezvoltării algei.

În rezultatul creşterii algele consumă o cantitate semnificativă de substanţe nutritive. După cum observăm, din fig. 1, în toate variantele unde a fost inoculată alga concentraţia clorului şi a sulfaţilor s-a redus mult mai intens decât în variantele de control. Cel mai inalt consum al clorului s-a atestat în varianta cu 100%, la a 14-a zi (reducându-se de 1,47 ori).

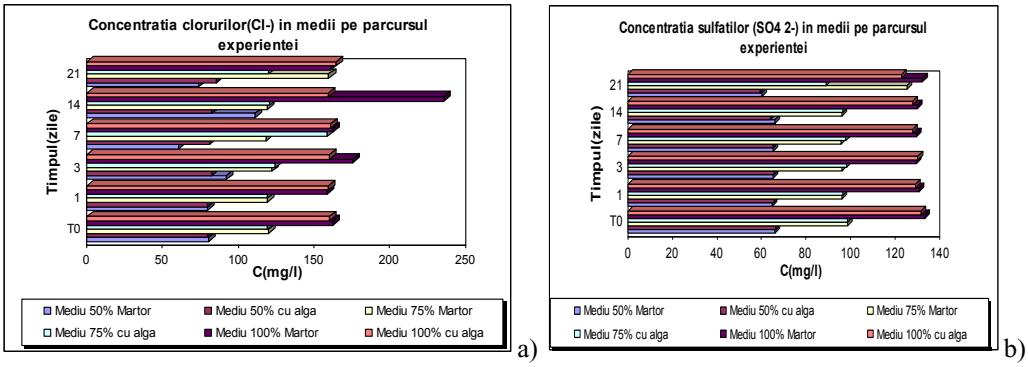


Figura 1. **Consumul clorurilor (a) şi a sulfaţilor (b) din mediul de cultivare a algei *Cylindrospermum licheniforme***

Concentraşia sulfaşilor din mediu nutritiv de cultivare a algei *Cylindrospermum licheniforme* nu s-a redus semnificativ comparativ cu variantele martor, ele au scăzut cu 0,31-36,56 mg/l pe parcursul perioadei monitorizate.

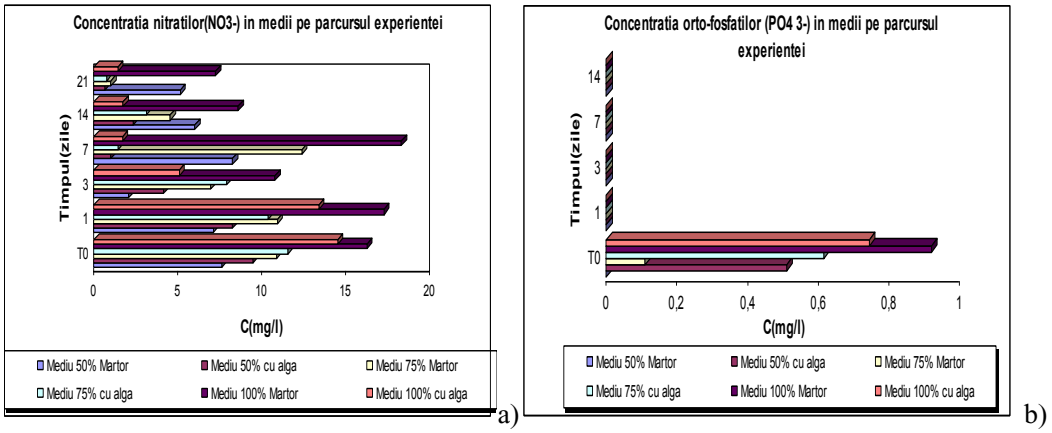


Figura 2. **Consumul nitratilor (a) şi a fosfatilor (b) din mediul de cultivare a algei *Cylindrospermum licheniforme***

Nitraţii au fost consumaţi de către alga *Cylindrospermum licheniforme* în toate variantele experimentate, concentraţia cărora s-a redus semnificativ faţă de probele martor în special, la a 7-a zi de experimente. Astfel, în mediu cu 50% apa reziduală nitraţii s-au redus de 8,16 ori, în cel de 75% – de 8,60 ori iar în mediu nutritiv de 100% – de 10,84 ori (la a 7-a zi). Ortofosfaţii s-au diminuat până la zero după prima zi de experiment în toate variantele analizate.

Analizând modificările pH-ului, observam că valorile acestuia variază în dependenţă de ziua experienţei şi de la o concentraţie la alta. In prima zi media pH-ului este de 8,06±0,14 in proba nediluata de 100%, 8,13±0,05 – in proba de 75% şi de 8,11±0,07 în varianta de 50%. Valorile iniţiale ale pH-ului apelor reziduale indică că alga poate fi cultivată pe aceste medii nutritive. Analizând modificările pH-ului, observam că valorile acestuia variază în dependenţă de perioada monitorizată şi de concentraţia mediului nutritiv. După prima zi de cultivare a algei *Cylindrospermum licheniforme* pH-ul mediului nutritiv creşte linear, dupa ecuatia $y = 0,3445x + 7,8295$ si $R^2 = 0,9784$ pina in a 14-a zi. De la a 14-a şi pâna la a 21-a zi de cultivare a algei *Cylindrospermum licheniforme*, pH-ul mediului nutritiv se micşorează semnificativ in toate cele 3 concentraşii. Acest lucru, probabil, este rezultatul reducerii substanţelor din mediul nutritiv.

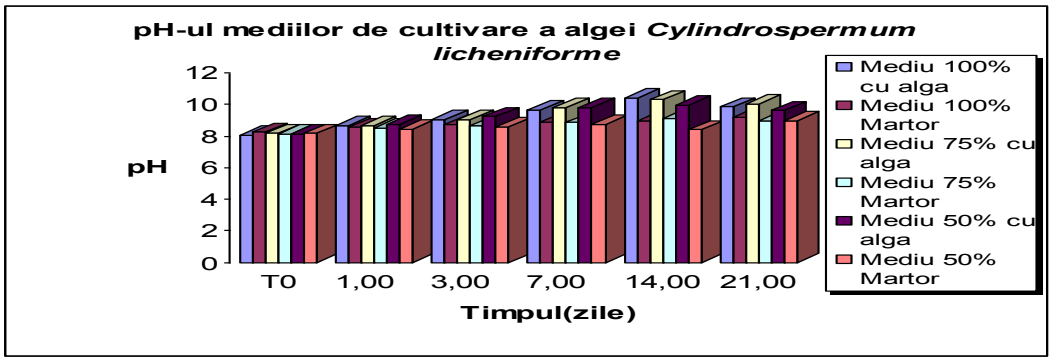
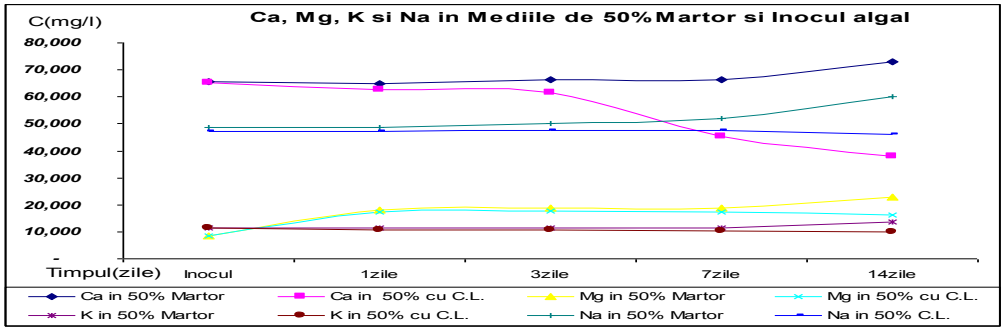


Figura 3. **Modificarile pH-ului in mediile de cultura pe parcursul experientei**

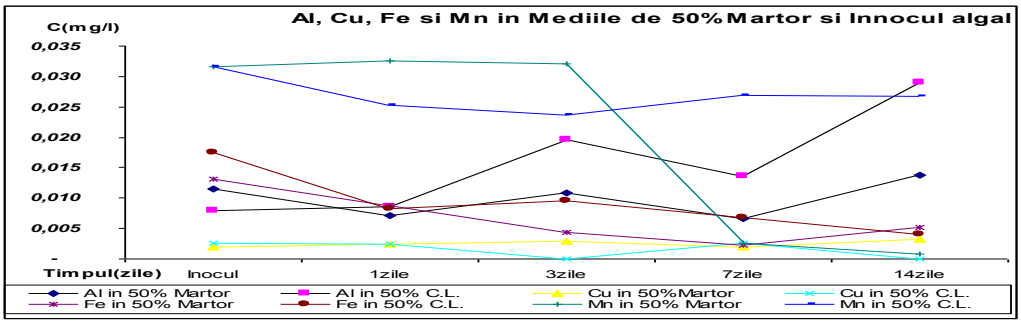
Rezultatele analizelor chimice a apelor reziduale pentru o serie de metale ne demonstrează ca alga *Cylindrospermum licheniforme* consumă aceste elemente, în special din mediile nutritive de 100% apa reziduală. Cele mai semnificative reduceri a concentraşiei cationilor de Al, Ca, Cu, Fe, K, Mn (cu 9%-65,19%), se atestă în variantele cu mediu nutritiv de 100% ape reziduale.

Analiza separată a tendinţei de reducere a fiecărui cation din apele reziduale utilizate ca mediu pentru cultivarea algei *Cylindrospermum licheniforme* denotă că consumul variază atât în funcţie de cation, cât şi de concentraşia mediului nutritiv. Al, de exemplu, în mediile cu 50% şi 75% nu se reduce semnificativ, se atestă o descreştere a valorilor lui doar în mediul cu 100% apă reziduală. Calciul, se reduce în toate variantele de mediu nutritiv utilizat la cultivarea algei *Cylindrospermum licheniforme.* În concentraşiile de 50%-75% apă reziduală Ca descreşte în limitele 27,47-40,34mg/l, iar în cele de 100% – cu 85,73 mg/l comparativ cu concentraşia inişială.

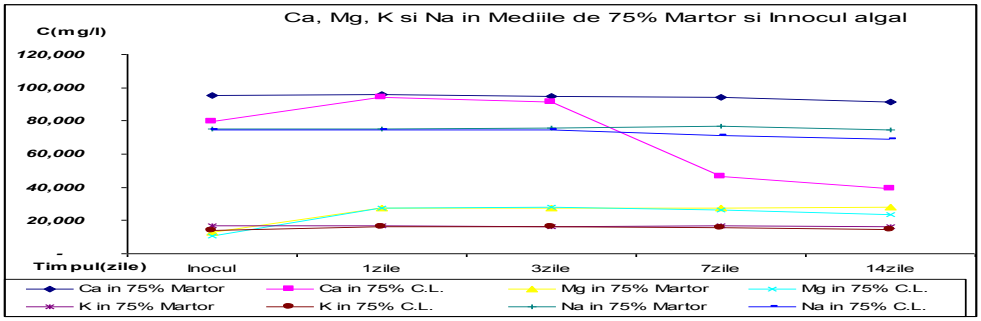
a)



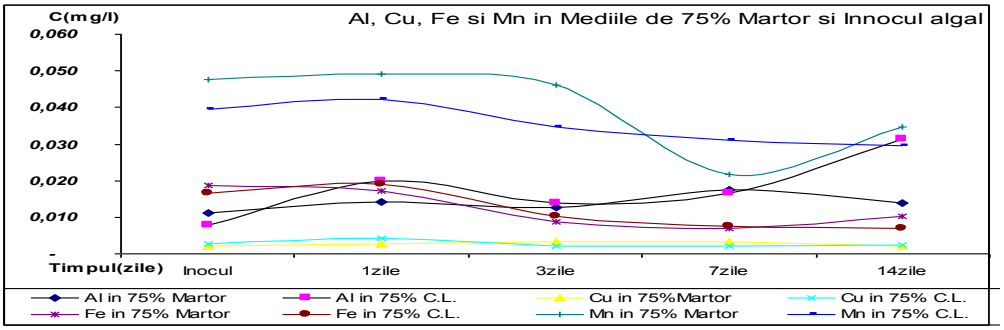
b)


Al, Cu, Fe si Mn in Mediile de 50% Martor si Innocul algal
C(mg/l)
0,035
0,030
0,025
0,020
0,015
0,010
0,005
-
Timpul(zile)
Inocul
1zile
3zile
7zile
14zile
Al in 50% Martor
Al in 50% C.L.
Cu in 50%Martor
Cu in 50% C.L.
Fe in 50% Martor
Fe in 50% C.L.
Mn in 50% Martor
Mn in 50% C.L.

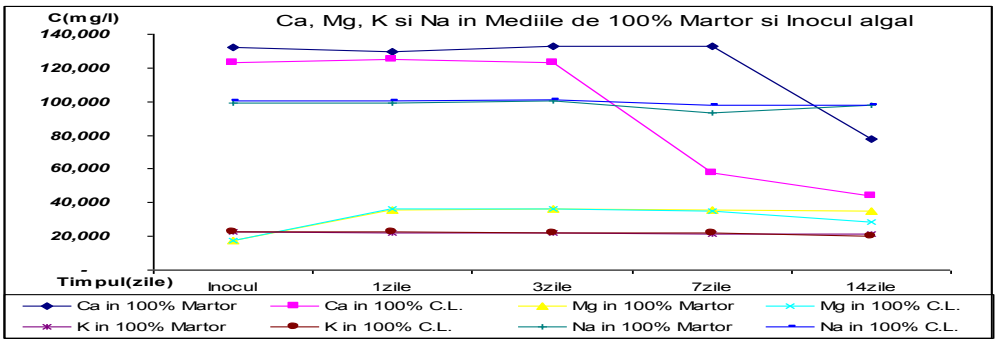
c)


Ca, Mg, K si Na in Mediile de 75% Martor si Innocul algal
C(mg/l)
120,000
100,000
80,000
60,000
40,000
20,000
-
Timpul(zile)
Inocul
1zile
3zile
7zile
14zile
Ca in 75% Martor
Ca in 75% C.L.
Mg in 75% Martor
Mg in 75% C.L.
K in 75% Martor
K in 75% C.L.
Na in 75% Martor
Na in 75% C.L.

d)


Al, Cu, Fe si Mn in Mediile de 75% Martor si Innocul algal
C(mg/l)
0,060
0,050
0,040
0,030
0,020
0,010
-
Timpul(zile)
Inocul
1zile
3zile
7zile
14zile
Al in 75% Martor
Al in 75% C.L.
Cu in 75%Martor
Cu in 75% C.L.
Fe in 75% Martor
Fe in 75% C.L.
Mn in 75% Martor
Mn in 75% C.L.

e)


Ca, Mg, K si Na in Mediile de 100% Martor si Inocul algal
C(mg/l)
140,000
120,000
100,000
80,000
60,000
40,000
20,000
-
Timpul(zile)
Inocul
1zile
3zile
7zile
14zile
Ca in 100% Martor
Ca in 100% C.L.
Mg in 100% Martor
Mg in 100% C.L.
K in 100% Martor
K in 100% C.L.
Na in 100% Martor
Na in 100% C.L.

f)

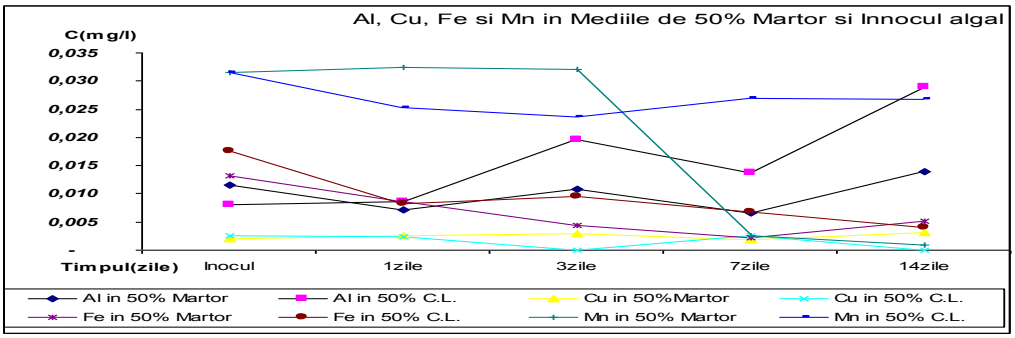


Figura 4. **Modificările concentraşiilor cationilor din mediile nutritive cu apă reziduale utilizate la cultivarea algei *Cylindrospermum licheniforme***
(a) macro-elemente Ca, Mg, K, Na -50% ;
b) oligo-elemente Al, Fe, Cu , Mn– 50%; c) macro-elemente Ca, Mg, K, Na -75%;
d) oligo-elemente Al, Fe, Cu, Mn– 75%;
e) macro-elemente Ca, Mg, K, Na -100%; f) oligo-elemente Al, Fe, Cu , Mn– 100%;)

Cupru se găsea în cantitaţi destul de mici în apele reziduale la inocularea algei *Cylindrospermum licheniforme*, dar necatând la aceasta, el a fost consumat de algă în mediile cu concentraşii de 50% şi 75% (reducându-se cu 33,3%), iar in cele cu 100% apă reziduală concentraţia lui nu s-a redus semnificativ. Concentraţia Fe descreşte în toate variantele de mediu nutritiv de cultivare a algei *Cylindrospermum licheniforme* experimentate. În variantele cu 50% mediu nutritiv, concentraţia fierului descreşte de 4,37 ori, în cele cu 75% – de 2,34 ori, iar în cele cu 100% – de 3,37 ori. Acest lucru probabil este datorat absorbţiei Fe de celulele algale. Cel mai vizibil consum de potasiu (13,5%) se atestă in proba de 100% ape reziduale unde potasiul descreste de la 22,7 mg/l in momentul inoculării algei până la 19,71 mg/l in cea dea 14-a zi de cultivare.

Magneziul, urmeaza un traseu curbiliniu, crescind in toate cele 3 probe experimentale pina in a 3-a zi de experienşă apoi diminuează vizibil atât in proba martor cât şi in cea cu alga pina in ziua a 14-a. La a 14-a zi de cultivare alga *Cylindrospermum licheniforme* consumă 15%-29% din concentraţia Mg din apele reziduale.

Manganul, ca şi cuprul, este un micro-element ce se afla in mediul nutritiv cu ape reziduale in concentratii ce nu depăşesc inişial 63,2 µg/l (in proba de 100%). Peste 3 zile de cultivare a algei *Cylindrospermum licheniforme* pe mediul nutritiv de 100% apa reziduală Mn se reduce până la la 39 µg/l, iar peste 14 zile de cultivare a algei concentraşia lui se reduce până la 22 µg/l sau 65,19% din concentraşia inişială. In probele de 50% si 75% ape reziduale utilizate ca mediu de cultivare a algei *Cylindrospermum licheniforme* nu se observa o descrestere atât de importanta a concentraţiei manganului. Concentraţia sodiului (Na), în me-

diile nutritive utilizate la cultivarea algei *Cylindrospermum licheniforme,* nu se reduce semnificativ. În concentraţiile de medii nutritive de 50% şi 75% se atestă o reducere uşoară cu 25%-15%, iar în concentraţiile de 100% ape reziduale Na practic nu se reduce.

Referindu-ne la productivitatea algei *Cylindrospermum licheniforme* pe parcursul celor 21 zile observam o crestere semnificativa in toate cele 3 concentratii de ape reziduale. Astfel, cea mai mare crestere a biomasei se observa in proba de 100% – 680,96 mg/l sau o crestere de 20,64 ori fata de masa inoculată. O crestere intensă se observă şi în proba de 75% ape reziduale unde obţinem 629,17 mg alga uscata/l de mediu, sau o crestere de 19,06 ori. Cea mai mica creştere a biomasei (16,33 ori) o avem in proba de 50% – 538,39 mg/l (fig. 5).

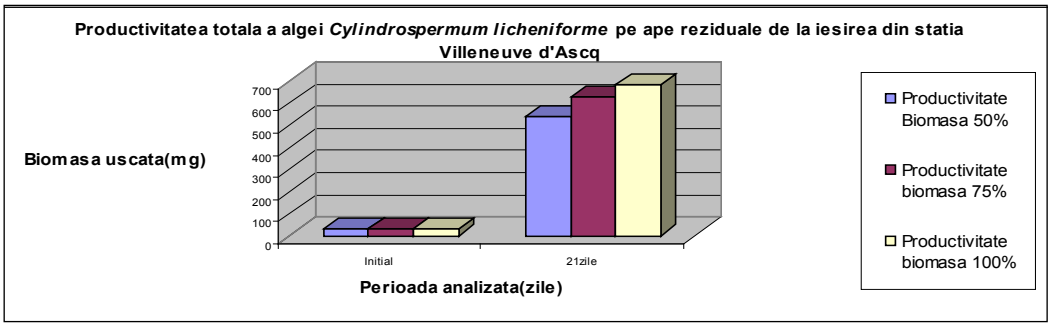


Figura 5. **Productivitatea totala a algei *Cylindrospermum licheniforme* pe ape reziduale de la ieşirea din staţia Villeneuve d'Ascq (Franţa)**

Concluzii

1. În rezultatul experienţelor efectuate în laborator s-a constatat că alga *Cylindrospermum licheniforme* consumă anionii şi cationii din apele reziduale contribuind astfel la epurarea lor.

2. Cel mai intens consum atât al anionilor, cât şi a cationilor se atestă în variantele cu 100% apă reziduală, unde şi productivitatea algei este maximală (680,96 mg/l biomasă absolut uscată).

3. Rezultatele obţinute indică posibilitatea utilizării algei *Cylindrospermum licheniforme* în calitate de agent al epurării apelor reziduale orăşeneşti. Ca rezultat al acestui proces obţinem un profit dublu, pe de o parte alga contribuie la eliminarea din apă a substanţelor poluante, iar pe de altă parte obşinem biomasă ieftină care poate fi utilizată, în primul rând, ca sursă de îmbogăţire a solului cu azot sau ca sursă de substanţe biologic active.

Bibliografie

1. Agences de l'eau. Limnologie appliquée au traitement des lacs et des plans d'eau. Les études des Agences de l'eau 1999, n°62, 221 p.

2. Barroin. La réhabilitation des plans d'eau. La Recherche, 1991, vol.22, n°238, p 1412-1422.
3. Dobrojan S. Modificările morfofiziologice şi biochimice ale algei *Spirulina platensis* (Nordst.) Geitl. cultivate pe ape reziduale şi utilizarea ei. Teza dr. în biol., Chişinău, 2011, 139 p.
4. Donţu N. Algoflora şi rolul ei în procesul de epurare biologică a apelor menajere ale municipiului Chişinău. Teza dr. în biol., Chişinău, 2014, 171 p.
5. E. Prygiel, A. Charriau, R. Descamps et G. Billon, Impact d'un traitement à la paille d'orge sur le développement des cyanobactéries dans l'étang du Pont Rouge au Quesnoy. Agence de l'eau Artois-Picardie, Douai, 2011, 55 p.
6. Sigg L, Stumm W et Behra P., Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement, Chimie des milieux aquatiques, éditions Masson, 1992, 391p
7. Sharpley A N, Hedley M J, Sibbesen E, Hillbricht-Ilkowska A, House W A and Ryszkowski L,. Phosphorus transfers from terrestrial to aquatic ecosystems, in Scope 54 : Phosphorus in the global environment, transfers, cycles and management, Tiessen H (ed), John Wiley & Sons, 1995, p 171-200
8. Thoumelin G, Billon G, Descamps R, Grare C, et Fisher J-C. Impact du traitement à la craie sur la qualité de l'eau et des sédiments en milieu lacustre. Rapport scientifique de Université des Sciences et Technologies de Lille I, UMR Géosystèmes, Villeneuve d'Ascq, Agence de l'eau Artois-Picardie, Douai, 2008, 32 p.
9. Trofim A. Evaluarea stării ecologice a râului Cogâlnic şi elaborarea metodelor de epurare a apei. Teza dr. în biol., Chişinău, 2013, 227 p.
10. Рычков Р.С. Микробиологическоя промышленность продовольственной програмы СССР// достижение биологий. Москва: Знание, 1984. 240с.