

The effect of leonardite on pH in aquaculture and its stabilization with clinoptilolite

Dilek Şahin^{1*}, Meryem Öz², Ünal Öz³

¹Sinop Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Su Altı Teknolojisi Programı, 57000, Sinop, Türkiye.

²Sinop Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Su Ürünleri Yetiştiriciliği Bölümü, 57000, Sinop, Türkiye.

³Sinop Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Su Ürünleri Temel Bilimler Bölümü, 57000, Sinop, Türkiye.

Abstract

In aquaculture systems, pH values between 6.5 and 8.5 are generally considered suitable; however, the optimum range may vary depending on the cultured species, water alkalinity, temperature, and production system. In the present study, the effects of the natural adsorbents leonardite and zeolite on pH were investigated. Two different particle sizes of leonardite, namely powder and gravel forms, were used at three different concentrations (3, 6, and 9 mg L⁻¹), while zeolite was added in gravel form (3–5 mm) at three different concentrations (3, 6, and 9 mg L⁻¹). The experiment was conducted for a total of six days, during which pH values were recorded. During the first three measurements, the effect of leonardite on water pH was determined. Following this stage, gravel-sized zeolite was added to the experimental groups, and its influence on pH values in terms of acidic or basic shifts was evaluated. At the end of the experiment, the differences among groups in terms of pH values were found to be statistically significant (p<0.05). Final pH values ranged between 6.50 and 7.64, indicating that the recorded values remained within a suitable range for many freshwater species. In conclusion, the combined use of the natural adsorbents leonardite and clinoptilolite may be considered suitable for pH stabilization in freshwater aquaculture.

Keywords: Leonardite, clinoptilolite, pH, aquaculture, ornamental fish culture.

Su ürünleri yetiştiriciliğinde leonarditin pH üzerine etkisi ve klinoptilolit ile dengelenmesi

Özet

Akuakültür sistemlerinde pH genellikle 6,5–8,5 aralığında uygun kabul edilir; ancak ideal aralık yetiştirilen türe, suyun alkalinitesine, sıcaklığa ve üretim sistemine göre değişebilir. Bu çalışmada doğal adsorbanlardan leonardit ve zeolit pH üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmada leonarditin iki farklı boyutu (toz ve çakıl) 3 farklı oranda (3, 6, 9 mg L⁻¹) kullanılmış, zeolit ise çakıl boyutta (3-5 mm) 3 farklı oranda (3, 6, 9 mg L⁻¹) eklenmiştir. Çalışma toplam 6 gün sürdürülmüş ve pH değerleri kaydedilmiştir. İlk üç ölçümde leonarditin sudaki pH üzerine etkisi belirlenmiş ve bu aşamadan sonra deneme gruplarına çakıl boyutta ilave edilen zeolit pH değerlerini hangi yönde (asidik/bazik) etkilediği tespit edilmiştir. Deneme sonunda pH değerleri açısından gruplar arasındaki fark istatistiki olarak anlamlı (p<0.05) bulunmuştur. Çalışmanın sonunda pH değerleri 6,50-7,64 aralığında kaydedilmiş ve bu değerlerin birçok tatlı su türü için uygun aralık olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, doğal adsorban olan leonardit ve klinoptilolitin birlikte kullanımının tatlı su yetiştiriciliğinde pH dengelenmesi için uygun olabileceği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: leonardit, klinoptilolit, pH, su ürünleri, süs balıkları yetiştiriciliği

Giriş

Su kalitesi parametreleri arasında suyun pH'sı, sıcaklığı, CO₂ (karbondioksit) konsantrasyonu, NH₃ (iyonlaşmamış amonyak), NO₂⁻ (nitrit), NO₃⁻ (nitrat), çözülmüş oksijen gibi değişkenler; balık sağlığı, yaşama oranı ve genel üretim dinamikleri üzerinde doğrudan ve ölçülebilir etkiler oluşturan temel belirleyiciler olarak sayılmaktadır (Boyd, 2015). Su kalitesi, tüm canlı organizmaların optimum şekilde işlev gösterebilmesine olanak tanıyacak belirli sınırlar içerisinde olmalıdır. Akuakültür sistemlerinde amonyak, balıkların protein metabolizması sonucu oluşan atıkların (dışkı ve üre) yanı sıra, tüketilmeyen yemler ve diğer organik maddelerin (bitki atıkları gibi) bakteriyel ayrışması sonucu oluşmaktadır. Sucul ortamlarda amonyak; sucul canlılar için yüksek derecede toksik olan iyonlaşmamış amonyak (NH₃) ile daha az zararlı olan iyonlaşmış amonyum (NH₄⁺) arasında bir denge halinde bulunur. Bu iki form birlikte toplam amonyak azotu (TAN) olarak ifade edilmektedir (Verma vd., 2022). İyonlaşmamış amonyak konsantrasyonu yaklaşık 0,05 mg L⁻¹ değerini aştığında, birçok tatlı su balığı türünde olumsuz fizyolojik etkiler görülebilmekte; daha yüksek konsantrasyonlarda ise akut toksisite ortaya çıkabilmektedir (Francis-Floyd vd., 2012; Öz vd., 2026).

Yoğun tatlı su akuakültür sistemlerinde, yüksek yemleme oranları ve sınırlı su değişimi nedeniyle azot birikimi giderek artan bir sorun haline gelmektedir (Boyd, 1998; Hargreaves, 1998). Bu tür sistemlerde toplam amonyak azotu (TAN) hızla yükselebilmekte ve toksik iyonlaşmamış amonyak (NH₃) oranı özellikle pH'a bağlı olarak kritik seviyelere ulaşabilmektedir. Genel olarak balıklar için su pH'ının 6,5–8,5 aralığında olması, iyi bir büyüme



performansı açısından optimum aralık olarak kabul edilmektedir. Optimum olmayan pH değerlerinin veya pH dalgalanmalarının balıklarda letarji, stres, deri irritasyonu/lezyonları, davranış değişiklikleri örneğin akvaryumdan dışarı atlamaya çalışma veya sürtünme davranışı, korneal ödem, deri renginde değişim, solungaç irritasyonu, mukus üretiminde artış, solunumsal belirtiler ve mortaliteye neden olabileceğini bildirilmiştir. Birçok balık türü düşük pH değerlerine karşı toleranssızdır; bazı türler ise daha toleranslı olsalar dahi mümkün olduğunda düşük pH ortamlarından kaçınma eğilimi göstermektedir Bunun yanında yem alımı, üreme, hareket ve dağılım gibi biyolojik aktiviteler de su sıcaklığından önemli ölçüde etkilenmektedir (Roberts & Palmeiro, 2008; Sahu & Datta, 2018).

Tatlı su parametrelerinin dengelenmesinde doğal adsorban maddelerin kullanımı araştırmalara konu olmaktadır. Akvaryum düzenlemelerinde kullanılan zeolit, leonardit, bentonit ve diatomit gibi doğal hammaddeler; tarım, akuakültür ve atık su arıtımı gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. Zeolitler, özellikle su arıtımı ve yem katkı maddesi olarak kullanımları açısından çok sayıda araştırmaya konu olmuş mineral maddelerdir (Alshameri vd., 2014). Buna karşın, leonardit ise son yıllarda su arıtımı ve yem katkı maddesi olarak kullanılmaya başlanmıştır (Şahin, 2022; Zengin, 2013).

Zeolitler; alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip hidratlı alüminosilikatları olup, kafes silikatlar grubunda yer alan mineral maddelerdir. Doğal zeolitler doğada yaygın olarak bulunan düşük maliyetli materyaller olup yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptir (Cataldo vd., 2021).

Leonardit, yüzey koşullarına maruz kalma sonucunda oksidasyona uğramış linyitten elde edilen özel nitelikli düşük dereceli bir kömür türü olup, hümkik maddeler bakımından zengin tortul bir materyal olarak da tanımlanmaktadır (Ausavasukhi, 2016). Leonardit, hümkik maddelerde bulunan karboksilik ve hidroksilik fonksiyonel gruplar ile çeşitli inorganik minerallerin oluşturduğu kompleks yapılar nedeniyle yüksek miktarda hümkik madde içermektedir (Chammui vd., 2014).

Akuakültür ortamlarında amonyak gibi organik atıkların uzaklaştırılmasında doğal ve çevre dostu adsorbanların kullanımı, sucul organizmaların sağlığını destekleyen ekolojik bir yaklaşım olarak değerlendirilmiştir (Öz, 2024a; Öz Ü, 2024; Şahin vd., 2025). Daha önce yürütülen araştırmalarda leonardit ve zeolit uygulamasının bireysel ve birlikte kullanımının amonyak değerlerinin azaltılmasına katkı sağladığı ve pH değerlerinde leonarditli gruplarda bir düşüş olduğu belirtilmiştir. Ancak leonardit miktarının pH değerleri üzerine farklı boyut ve miktarlarda kullanımının etkisi araştırılmamıştır. Bu çalışmada ise; sudaki pH değişimlerinde leonarditin ve klinoptilolitin etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir.

Materyal ve Yöntem

Çalışma iki aşamalı yürütülmüştür. Birinci aşama 500 ml çeşme suyuna 3,6,9 g/L olacak şekilde toz ve çakıl boyuttaki leonardit eklenmesiyle oluşturulmuştur. Üçer tekerrürlü yürütülen çalışmada toplam 18 adet deneme düzeneği kullanılmıştır. İlk üç gün düzenli bir şekilde sudaki pH değerleri ölçülmüş ve 4. gün deneme kaplarına 4-5 mm boyutlarında leonardit ile aynı miktarda olacak şekilde klinoptilolit türü zeolit eklenerek ikinci aşama oluşturulmuştur. Toplam 6 gün süren çalışma süresince kaplarda herhangi bir havalandırma, karıştırma, aydınlatma vb. işlemler uygulanmamıştır. Ayrıca deneme düzeneğinde herhangi bir amonyak kaynağı (balık, balık dışkısı, yem vb.) bulunmadığından deneme süresince sadece pH ve su sıcaklığı parametreleri YSI Professional Plus Multiparameter cihazı ile kaydedilmiştir.

Çalışmada kullanılan leonardit ve zeolit sırasıyla Kütahya Kimya (Kütahya, Türkiye) ve Rota Madencilik AŞ (Manisa, Türkiye) firmalarından temin edilmiştir.

İstatistiksel Analizler

Su kalite parametreleri, tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve ortalamalar Tukey testi kullanılarak %5 önem düzeyinde ($p < 0,05$) karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçların istatistiksel analizleri "Minitab Release 17 for Windows" yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Nanda vd., 2021).

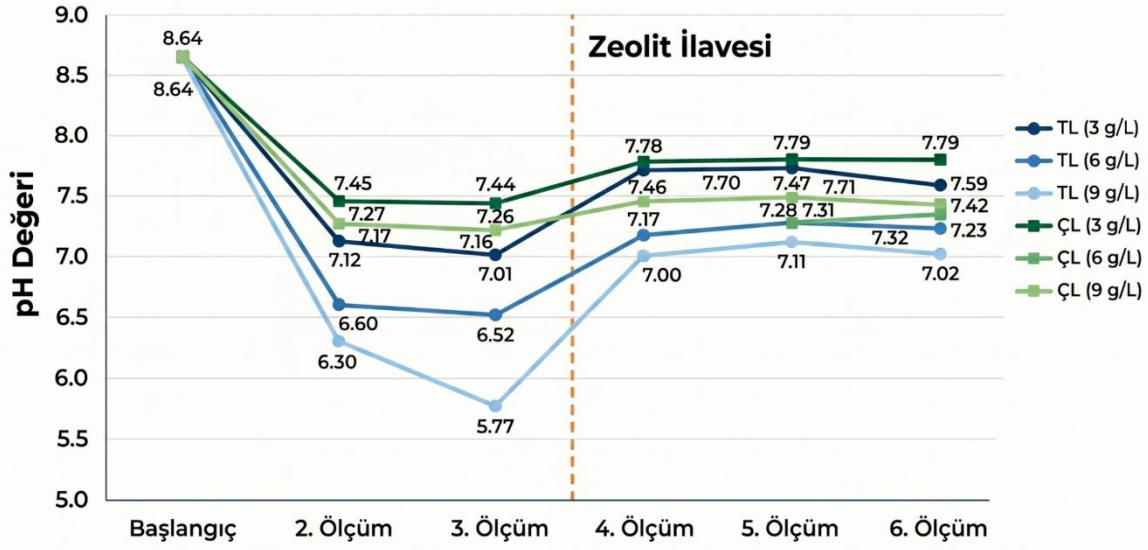
Bulgular

Çalışmanın başlangıcında tüm gruplarda kullanılan suyun su sıcaklığı ve pH değerleri sırasıyla $26 \pm 0,01$ °C ve $8,64 \pm 0,01$ olarak kaydedilmiştir.

Denemedeki tüm gruplarda su sıcaklığı açısından istatistiki bir farkın oluşmadığı ($p > 0,05$) tespit edilmiştir. Birinci ve ikinci aşama süresince oluşan pH değişimleri Şekil 1'de gösterilmiştir. Deneme başlangıcında her bir kapta ölçülen 8,64 değerindeki pH, ilk aşamadaki 2 farklı boyutta 3 farklı miktarda leonardit ilavesi ile düşmeye başlamış, daha sonra ortama eklenen klinoptilolit ile bazık yönde artış göstermiştir. Toplam 210 saat sürdürülen çalışmanın 162. saatinde leonardit içeren deneme kaplarına zeolit ilavesi yapılmıştır. Leonarditin etkisinin incelendiği 138. saatin sonunda pH değerleri min 5,77 ile 9 gram/l toz leonardit içeren grupta ve maksimum 7,44 ile 3 g/l çakıl leonardit grubunda belirlenmiştir. Zeolit ilavesinden 210 saat sonra ise minimum pH 7,02 ile 9 gram/l toz leonardit ve zeolit içeren grupta ve maksimum pH 7,79 ile çakıl leonardit ve zeolit içeren grupta belirlenmiştir.



Doz ve Boyuta Bağlı pH Değişimi



Şekil 1. Deneme süresince (210 saat) elde edilen pH değişimleri

Tartışma

Balıklar, fizyolojik işlevlerinin düzgün bir şekilde yerine getirilmesi için hayati önem taşıyan iç asit-baz dengesini korumak için gelişmiş mekanizmalara sahiptir. Ortamlarındaki pH değişiklikleri bu dengeyi bozarak asit-baz düzenlemesinde aksamalara yol açabilir. Asidik veya alkali koşullar, balık homeostazını zorlayarak iyon düzenlemesini, enzim aktivitesini ve metabolik süreçleri etkileyebilir. pH değişiklikleri, balıkların solunum sistemini etkileyerek oksijen taşınmasını ve dokulara iletimini etkiler. pH, balıkların fizyolojik süreçlerini ve genel sağlığını etkileyen çok önemli bir çevresel faktördür. pH seviyelerindeki dalgalanmalar balık popülasyonları üzerinde önemli etkilere sahip olabilir. Çoğu tatlı su balık türü için optimal pH aralığı genellikle 6,5 ile 9,0 arasındadır ve maksimum büyüme ve üremeye olanak tanır. 6,5-9,0 Çoğu tatlı su balık türü için optimaldir ve maksimum büyüme ve üremeye olanak tanır. Su ürünleri yetiştiriciliği için havuzlardaki su kalitesi. 6,5 ile 9,0 arasında değişen pH seviyeleri çoğu tatlı su balığı türü için en uygun seviyedir. Bu pH aralığı, büyümeleri ve üremeleri için elverişli koşullar sağlayarak sağlıklı popülasyonlara katkıda bulunur (Marium vd., 2023). Suyun sıcaklığı ve pH'ı, sudaki (NH_4^+) : (NH_3) oranını etkiler. Daha düşük sıcaklıklarda ve daha düşük pH'ta amonyakın iyonize olmayan (toksik)formunun (NH_3) yüzdesini azaltır (Emerson vd., 1975).

Yapılan bu çalışmada zeolit ilavesinden 210 saat sonra ise minimum pH değerinin 7,02 ile 9 gram/l toz leonardit ve zeolit içeren grupta olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde Şahin vd. (2026) nin bildirdiğine göre, pH, hem balık sağlığını hem de sucul sistemlerdeki amonyak-amonyum dengesini etkileyen kritik bir parametredir. Yaptıkları çalışmada çeşme suyuna ilave edilen leonardit (7,22) ve zeolit+leonardit (7,36) gruplarından elde edilen pH değerlerinin diğer deneme gruplarına kıyasla daha düşük değerlerde olduğu gözlemlenmiştir. Öz (2024b) yaptığı çalışmada zeolit+leonardit karması içeren deneme gruplarında pH değerlerinin 7,01-7,66 aralığında olduğunu ve bu değerlerin kontrol gruplarına göre istatistiki olarak farklı olduğunu bildirmiştir. Yine Şahin vd. (2025) yaptıkları çalışmada zeolit+leonardit karması içeren deneme gruplarında pH değerlerinin 7,45-7,49 aralığında olduğunu ve bu değerlerin kontrol gruplarına göre istatistiki olarak farklı olduğunu bildirmiştir.

Balık yetiştiriciliğinde türe özgü su koşullarının oluşturulması yetiştiriciliğin başarısında doğrudan etkilidir. Suyun fizikokimyasal özelliklerinin düzenlenmesinde doğal materyallerin kullanılması akvaryum uygulamalarında oldukça yaygındır. Leonardit suyun pH değerlerini düşürücü etkisi ile tetra, melek, cüce vatoz, beta ve gurami türleri gibi düşük pH değerleri, humik maddeler, tanenler gibi sucul ortam koşullarına sahip habitatların oluşturulmasında dikkat çekici bir rol oynama potansiyeline sahiptir. Ayrıca, Leonarditin zeolit ile birlikte kullanımında pH değerlerinde daha nötr ve bazik değerlere ulaşım sağlandığında; daha nötr değerlere yakın veya yüksek pH değerleri isteyen canlı doğuran balık türleri, bazı çiklit türleri ve koi - japon gibi türler için uygun değerler oluşturulabilir.

Bu amaç ile ilk aşamada leonarditin pH değerlerinin düşürme oranı belirlenerek ikinci aşamada zeolitinin eklenmesiyle pH değerleri değişiminin belirlenmesi hedeflenmiştir.



Sonuç

Çalışma verilerinin değerlendirilmesi sonucunda akvaryumlarda substrat malzemesi olarak sıkça kullanılan deniz kabuklularından oluşan kum ve çakılların yanı sıra, diatomların fosilleşmiş hali olan diyatomitlerin akvaryum sularındaki amonyumun uzaklaştırılmasında katkı sağladıkları ortaya konmuştur. Mevcut sonuçlara dayanarak, yoğun akuakültür sistemlerinde veya akvaryum koşullarında her iki malzemenin de toksik olmayan, kokusuz, doğada yüksek saflıkta ve bol miktarda bulunan, dolayısıyla düşük maliyetle temin edilebilen materyal olmaları nedenleri ile akvaryumlarda zemin materyali olarak kullanımlarının ortama görsellik katmalarının yanında su parametrelerinin optimum seviyelerde tutulabilmelerine de katkı sağlayacakları tespit edilmiştir.

Beyanlar

Etik Kurul Onay Belgesi

Bu çalışma için herhangi bir etik kurul onayı gerekmemektedir.

Yazar Katkı Beyanı

DŞ: Kavramsallaştırma, araştırma, denemenin tasarlanması ve yürütülmesi, verilerin toplanması, verilerin analiz edilmesi, yazma

MÖ: Araştırma, verilerin toplanması, verilerin analiz edilmesi, yazma

ÜÖ: Verilerin analiz edilmesi, istatistiki hesaplamalar

Tüm yazarlar, makalenin yayımlanacak son hâlini okumuş ve onaylamıştır.

Finansman Beyanı

Bu araştırmada herhangi bir fon desteği bulunmamaktadır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedirler.

Teşekkür

Çalışmada kullanılan diyatomitlerin temin edilmesini sağlayan Nanotech İnşaat Kimya Maden ve Lojistik firmasına teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Alshameri, A., Yan, C., Al-Ani, Y., Dawood, A. S., Ibrahim, A., Zhou, C., & Wang, H. (2014). An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulao) natural zeolite: Kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 554–564. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.008>
- Ausavasukhi, A., Kampossaen, C., & Kengnok, O. (2016). Adsorption characteristics of Congo red on carbonized leonardite. *J. Clean Prod.*, 134, 506–514
- Boyd, C. E. (1998). Pond water aeration systems. *Aquacultural Engineering*, 18(1), 9–40.
- Boyd, C. E. (2015). *Water Quality: An Introduction* (2nd ed.). Springer.
- Cataldo, E., Salvi, L., Paoli, F., Fucile, M., Masciandaro, G., Manzi, D., Masini, C. M., & Mattii, G.B. (2021). Application of Zeolites in Agriculture and Other Potential Uses: A Review. *Agronomy*, 11, 1547. <https://doi.org/10.3390/agronomy11081547>
- Chammui, Y., Sooksamiti, P., Naksata, W., Thiansem, S., & Arqueropanyo, O. (2014). Removal of arsenic from aqueous solution by adsorption on leonardite. *Chem. Eng. J.*, 240, 202–210.
- Emerson, K., Russo, R. C., Lund, R. E., & Thurston, R.V. (1975). Aqueous ammonia equilibrium calculations: Effects of pH and temperature. *Journal of the Fisheries Board of Canada*, 32, 2379–2383. <https://doi.org/10.1139/f75-274>
- Francis-Floyd, R., Watson, C., Petty, D., & Pouder, D.B. (2012). Ammonia in aquatic systems. IFAS, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida.
- Hargreaves, J. A. (1998). Nitrogen biogeochemistry of aquaculture ponds. *Aquaculture*, 166(3–4), 181–212. [https://doi.org/10.1016/S0044-8486\(98\)00298-1](https://doi.org/10.1016/S0044-8486(98)00298-1)
- Marium, A., Chatha, A. M. M., Naz, S., Khan, M. F., Safdar, W., & Ashraf, I. (2023). Effect of Temperature, pH, Salinity and Dissolved Oxygen on Fishes. *Journal of Zoology and Systematics*, 1(2), 1–12. <https://doi.org/10.56946/jzs.v1i2.198>
- Nanda, A., Mahapatra, B. B., Mahapatra, A. P. K., Mahapatra, A. P. K., & Mahapatra, A. P. K. (2021). Multiple comparison test by Tukey's honestly significant difference (HSD): Do the confident level control type I error. *International Journal of Statistics and Applied Mathematics*, 6(1), 59–65. <https://doi.org/10.22271/math.2021.v6.i1a.636>
- Öz, M. (2024a). Determining the Usage Properties of Some Natural Substrate Materials in Submerged Macrophyte *Vallisneria* sp. Culture. *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, 9(1), 137–144. <https://doi.org/10.35229/jaes.1448066>
- Öz, M. (2024b). Strategy to remove ammonium compounds released from fish feed in aquaculture using natural filtration materials. *Environmental Monitoring and Assessment*, 196, 362. <https://doi.org/10.1007/s10661-024-12351-5>





- Öz, M., Şahin, D., & Sertasi, E. (2026). Application and performance of bentonite–leonardite mixture for feed-derived nitrogen removal in freshwater aquaculture systems. *Scientific Reports*, <https://doi.org/10.1038/s41598-026-54551-8> (in press)
- Öz, Ü. (2024). The assessment of raw diatomite mineral as filter equipment for aquaculture practices. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 21, 9935–9942. <https://doi.org/10.1007/s13762-024-05623-7>.
- Roberts, H., & Palmeiro, B.S. (2008). Toxicology of Aquarium Fish. *Veterinary Clinics of North America: Exotic Animal Practice*, 11(2), 359-374. <https://doi.org/10.1016/j.cvex.2007.12.005>.
- Şahin, D. (2022). Comparative evaluation of natural water conditioners for their potential use in freshwater aquaculture. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 47233–47241. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19265-0>
- Şahin, D., Öz, M., & Öz, Ü. (2025). The Assessment of Natural Biomineral Leonardite on Growth and Pigmentation of Goldfish, *Carassius auratus*. *Life*, 15(1), 74. <https://doi.org/10.3390/life15010074>
- Şahin, D., Öz, M., & Öz, Ü. (2026). An assessment of the influence of natural adsorbents on water parameters in aquaculture. 12. Uluslararası Ekoloji Sempozyumu Kongre Kitabı, syf 475, 13-16 Mayıs, Gaziantep, Türkiye (basımda)
- Sahu, S., & Datta, S (2018). Effect of Water pH on Growth and Survival of *Trichogaster lalius* (Hamilton, 1822) Under Captivity. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* ISSN: 2319-7706 Special Issue-7 pp. 3655-3666
- Verma, D. K., Sing, S., Maurya, N. K., Kumar, P., & Jayaswa, R. (2022). Important water quality parameters in aquaculture: An Overview. *Agri. and Env.* 3(3), 24-29.
- Zengin, G. (2013). Effective removal of zinc from an aqueous solution using Turkish leonardite–clinoptilolite mixture as a sorbent. *Environmental Earth Sciences*, 70(7), 3031-3041 <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2364-5>
- Zhang, G., Zhu, J., Yang, K., Zhu, Y., & Sang, Z. (2022). Design of an enhanced SAT using zeolite for the removal of ammonia nitrogen at a bengbu aquatic farm in China. *Sustainability*, 14, 16983. <https://doi.org/10.3390/su142416983>.

