doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.S0.014

青贮饲料 pH 值无线监测装置设计与试验*

孟繁佳[1]　Fabian Ross[2]

(1. 中国农业大学信息与电气工程学院, 北京 100083; 2. 波恩大学农业工程系, 波恩 53115)

摘要: pH 值是评价青贮饲料品质的重要指标之一。设计了青贮饲料 pH 值无线监测装置,实现了对青贮饲料在发酵过程中 pH 值变化的同步实时获取。在对仪器进行标定试验后,选用玉米秸秆和青草饲料样本对实际测量结果进行验证,结果表明:饲料 pH 值测量值与准确值呈严格线性相关关系,玉米秸秆和青草饲料样本,r 分别为 0.997 3 和 0.995 7,pH 值无线监测装置可准确测量青贮饲料 pH 值。分别对玉米秸秆和青草饲料青贮发酵过程中 pH 值的变化过程进行监测,结果表明:对于玉米秸秆,其 pH 值初始值为 5.4,从发酵的第 0.5 天到第 2 天 pH 值从 5.4 快速下降到 4.0,之后 pH 值下降趋缓,最终稳定于 3.8 左右;对于青草饲料样本,其 pH 值初始值为 5.9,从发酵的第 0.8 天到第 3 天pH 值从 6.0 下降到 5.2,发酵 7 d 后,pH 值稳定于 5.1。

关键词: 青贮饲料　pH 值　无线监测装置

中图分类号: S816.17; S816.5+3　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-1298(2015)S0-0079-05

Design and Experiment on Silage pH Value Wireless Monitor Device

Meng Fanjia[1]　Fabian Ross[2]

(1. *College of Information and Electrical Engineering*, *China Agricultural University*, *Beijing* 100083, *China*
2. *Department of Agricultural Engineering*, *University of Bonn*, *Bonn* 53115, *Germany*)

Abstract: pH value is one of the important parameters for evaluating the silage quality. A wireless pH value monitor device for silage was developed, and it could obtain the pH value of silage at real-time during fermentation. After the calibration of the device, the verification experiments of the actual measurement results were carried out in chopped maize and grass samples. The results showed that there is the linear correlation between the measurement result and the accurate pH value, r is 0.997 3 and 0.995 7 (chopped maize, grass sample, pespectirely). The experiments were carried out for monitoring the change of pH value during fermentation in chopped maize and grass silage respectively. The results showed that the original pH value in chopped maize is 5.4, and then the pH value decreased sharply from 5.4 to 4.0 between 0.5 ~ 2 d. After that, the pH value decreased slowly and became stable at 3.8 finally; the original pH value in grass is 5.9, and the pH value decreased from 6.0 to 5.2 between 0.8 ~ 3 d. Finally, the pH value became stable at 5.1 in 7 d fermentation.

Key words: Silage　pH value　Wireless monitor device

引言

pH 值是评价青贮饲料品质的重要指标之一[1]。青贮饲料的发酵过程是由作物自身所含乳酸菌在厌氧条件下对饲料进行发酵,使原料中的糖类转化为乳酸,从而抑制有害微生物的生长,长期保持饲料的品质[2]。但由于作物中所含乳酸菌种类和数量以及制作过程中饲料紧实度和含水率的不同,其发酵的效率与速度也不尽相同,这使得青贮饲料在发酵过程中 pH 值的变化存在差异。而青贮饲料在发酵过程中 pH 值的下降速度直接影响饲料中蛋白质的保存,乳酸、乙酸、丁酸含量和微生物消耗

收稿日期: 2015-10-28　修回日期: 2015-11-08

*国家自然科学基金资助项目(31401294)和高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20130008120013)

作者简介: 孟繁佳,实验师,博士,主要从事精细农业智能传感技术研究,E-mail: mengfanjia@126.com

的糖含量,最终影响青贮饲料的品质[3-6]。因此实时获取青贮饲料发酵过程中 pH 值的变化情况,对优化饲料青贮制作方法,研究青贮饲料发酵过程,综合评价青贮饲料品质具有重要意义。

目前对青贮饲料 pH 值的检测一般采用实验室测定方法[7],即在饲料发酵完成后取 10 g 青贮饲料于容器中加 90 mL 去离子水,5℃下浸泡 24 h 后过滤,用 pH 计对澄清溶液进行测量,从而获得青贮饲料的 pH 值。由于青贮饲料制作过程是在密闭厌氧环境下进行的,通过取样法对处于发酵过程中的饲料 pH 值进行测量势必会破坏饲料发酵所需的厌氧环境,因此无法准确获取青贮饲料发酵过程中 pH 值的变化情况,而在线实时监测青贮饲料发酵过程中 pH 值的变化过程目前国内外未见报道。本文应用无线技术设计一种青贮饲料 pH 值监测装置,实现青贮饲料在发酵过程中 pH 值变化的实时获取,并分别用玉米秸秆和青草制作青贮饲料进行试验,监测其在发酵过程中 pH 值的变化情况。

1 系统设计

1.1 测量原理与 pH 电极的选型

青贮饲料 pH 值的测量采用电极电位测定法,由玻璃电极和参比电极组成的 pH 值复合电极相当于一个化学电池。根据电化学分析原理,两电极之间的电势差与 pH 值符合能斯特(Nernst)方程[8-9]

$$E = E_0 + KP \tag{1}$$

式中 E——电极电位

E_0——标准电极电位

K——电极转化系数

P——pH 值

为了实时测量青贮饲料发酵过程中 pH 值的变化,采用瑞士梅特勒公司生产的针形 pH 穿刺电极(LoT406 - M6 - DXK - S7/25,测量范围 pH 值 1 ~ 11,温度范围 0 ~ 80℃)。该电极采用塑料电极杆,高强度针状传感膜可以直接刺入被测介质,对其 pH 值进行测量。并且该电极采用固态聚合物参比系统,无需添加电解液,同时采用开放式隔膜设计,可避免各种堵塞问题,防止污染。

1.2 pH 电极信号调理电路设计

由于 pH 电极的输出电压仅为 59.16 mV/pH,在被测物 pH 值小于 7 时输出正电压,pH 值大于 7 时输出负电压,并且其输出阻抗高达 2.5×10^8 Ω,采用常规的运算放大器会因为阻抗不匹配而产生较大的测量误差。因此 pH 电极信号调理电路采用两级放大电路设计(图 1),第 1 级采用 ICL7650S 斩波稳定式运算放大器作为跟随器,其输入阻抗为 10^{12} Ω,满足高输入阻抗的设计要求。在采集信号前,ICL7650S 先进行失调采集并存储于 2 个外部电容中,在采集信号时,与此刻的失调相抵消,使得电路总的失调和温漂极小,性能稳定。

第 2 级采用 AD620 高精度仪表放大器对第 1 级跟随器的输出信号进行放大,调节 R2 阻值大小,使得第 2 级放大电路输出 ±5 V 标准电压信号。由于A/D转换器的采样范围为 0 ~ 2.5 V,因此信号在经第 2 级放大后需进行电压转换,最终使得 pH 电极的电压输出范围转换为 0 ~ 2.5 V。

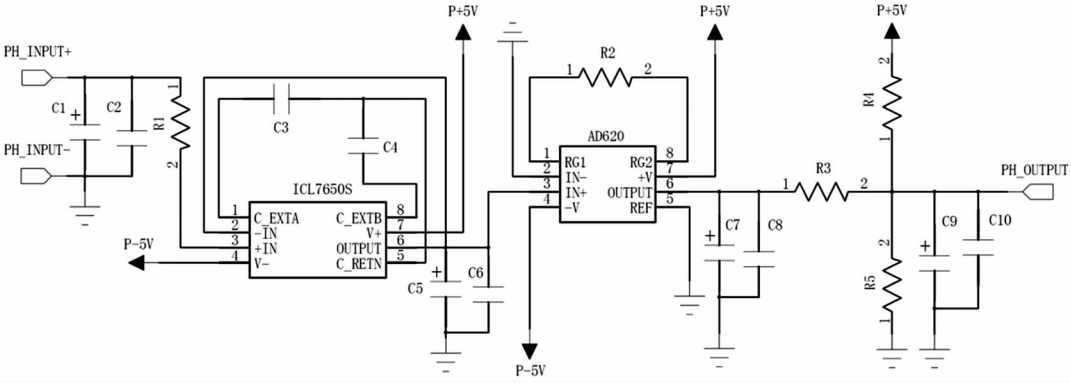

图 1 信号调理电路原理图

Fig. 1 Schematic diagram of signal conditioning circuit

1.3 无线信息采集单元设计

青贮饲料 pH 值无线监测系统结构框图如图 2 所示,其中无线信息采集单元由无线微控制器、实时时钟、存储器、电池、通信接口、天线、信号调理等部分组成。无线微控制器采用 Jennic 公司的 JN5139 型微控制器,其具有 16 MIPs、32 位低功耗 RISC CPU,支持 2.4 GHz IEEE 802.15.4 的无线收发器,192KB ROM, 96KB RAM,同时集成了电源管理和睡眠振荡器功能,并提供了 4 路 12 位 ADC 和 2 路 11 位 DAC、异步串行接口和 SPI 接口等外围设备。

实际测量时,一个无线信息采集单元(U1)与

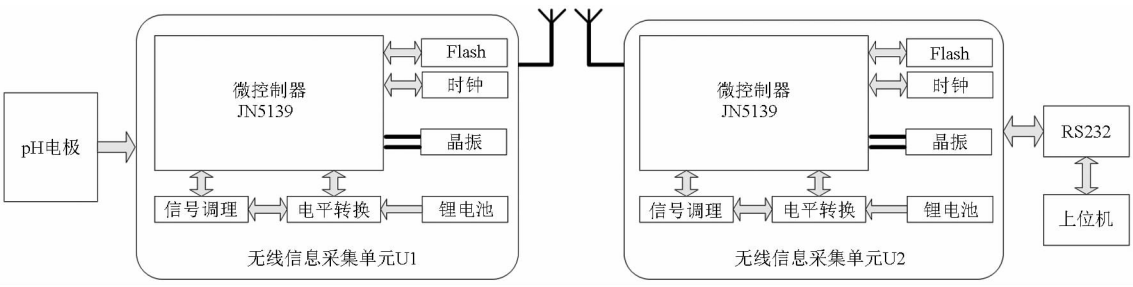

图 2　pH 值无线监测系统结构框图

Fig. 2　Schematic diagram of wireless measurement system for pH value

pH 电极连接作为采集端，另一个（U2）通过串口与上位机连接作为数据接收端。为了降低系统功耗，U1 一般处于休眠工作状态，只有到达设定的时间间隔后才会自动唤醒，采集 pH 电极信号并存储。当数据接收端需要获取测量数据时，接收端将通过 U2 无线发送指令唤醒 U1，U1 在接收到数据传输指令后通过无线方式将测量数据传输给接收端。

2　试验与结果分析

2.1　pH 值标定试验

采用两点标定法对测量装置的 pH 值测量结果进行标定。由于被测青贮饲料的 pH 值变化区间为 3～7，因此选用 2 种具有标准 pH 值的缓冲溶液，其在 25℃时 pH 值分别为 7.00 和 4.01。将针形 pH 电极放入缓冲溶液中，测量 20 次，并取平均值，最终得到的电压分别为：$E_{7.00}=1.243$ V，$E_{4.01}=1.869$ V。将测量装置在 2 种溶液中测得的电压和标准溶液 pH 值代入式（1），得到测量电压 E 与标准 pH 值 P 的转换关系为：$E=2.709-0.209\,4P$。

2.2　验证试验

为了验证 pH 值标定试验的准确性，将高精度 SG2 型酸度计的测量结果作为准确值与自行设计的无线 pH 值测量装置的测量结果进行对比试验。分别选用玉米秸秆和青草为原料制作青贮饲料，将两种物料切碎后各装入 8 个玻璃瓶中，压实后密封。每天各开启 1 瓶玉米秸秆和青草饲料样本并对其 pH 值进行测量。首先将针形 pH 电极插入饲料中，电极尖端与饲料紧密接触，分别将设计的无线 pH 值测量装置和高精度 SG2 型酸度计与针形 pH 电极连接，获取被测饲料样本 pH 值，每次测量重复 3 次，取平均值。

饲料样本 pH 值的测量结果如表 1 所示，对于玉米秸秆样本，其 pH 值测量绝对误差最大值为 -0.09，绝对误差平均值为 -0.037，相对误差小于 2.18%，且相对误差绝对值的平均值为 1.152%。对于青草样本，其 pH 值测量绝对误差最大值为 0.08，绝对误差平均值为 0.031，相对误差小于 1.35%，且相对误差绝对值的平均值为 0.581%。

表 1　青贮饲料 pH 值测量结果

Tab. 1　Measurement results of silage pH value

序号	玉米秸秆				青草			
	pH 值准确值	实际测量值	绝对误差	相对误差/%	pH 值准确值	实际测量值	绝对误差	相对误差/%
1	5.59	5.62	0.03	0.61	6.35	6.39	0.04	0.63
2	4.47	4.44	-0.03	-0.65	6.32	6.39	0.07	1.04
3	4.18	4.15	-0.02	-0.57	6.10	6.18	0.08	1.35
4	3.93	3.85	-0.08	-1.98	6.17	6.18	0.02	0.26
5	3.96	3.92	-0.03	-0.86	5.76	5.78	0.02	0.42
6	3.92	3.93	0.01	0.20	5.76	5.79	0.03	0.49
7	3.94	3.85	-0.09	-2.18	5.61	5.59	-0.02	0.32
8	3.90	3.82	-0.08	-2.15	5.46	5.46	0.01	0.15
平均值			-0.037	1.152			0.031	0.581

从图 3 中可以看出，对于玉米秸秆和青草样本，pH 值实际测量结果与准确值均呈线性相关关系，r 分别为 0.997 3 和 0.995 7，斜率分别为 1.053 2 和 1.063 6，表明应用所设计的无线 pH 值测量装置可准确获取青贮饲料 pH 值。

2.3　青贮饲料发酵过程中 pH 值的实时监测

为了实际检验无线 pH 值测量装置的性能，研究发酵过程中青贮饲料 pH 值随时间的变化情况，分别选用新鲜玉米秸秆和青草制作青贮饲料，将物料切碎后装填在一个底面直径 30 cm、高 50 cm 的塑

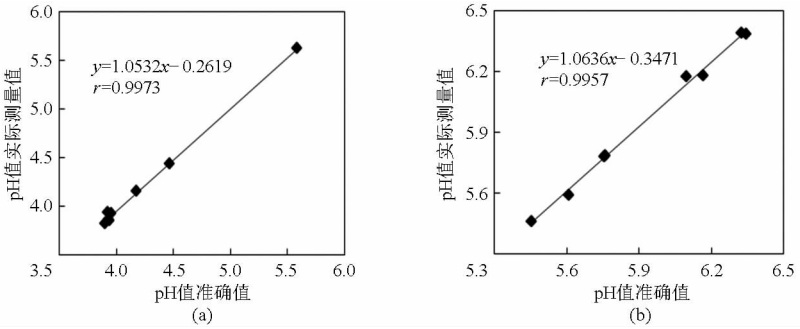

图 3 青贮饲料 pH 值实际测量值与准确值相关分析

Fig. 3 Correlation analysis of measurement result and accurate pH value for silage

(a) 玉米秸秆样本 (b) 青草样本

料圆桶中,在装填过程中每 5 cm 压实一次,以保证整桶饲料均匀压实,饲料样本的干物含量、密度和切削长度见表 2。将针形 pH 电极垂直插入压实好的饲料,深度为 25 cm,保证电极尖端与饲料紧密接触。无线测量装置的采集端通过导线与 pH 电极相连接并一同埋入圆桶中,盖好上顶盖,并用卡环和密封条将上顶盖密封,防止青贮饲料发酵过程中有空气进入。通过测量装置的无线接收端定时采集 pH 电极测量值(间隔 1 h),即可得到饲料 pH 值随发酵时间的变化情况。已有研究结果表明,青贮饲料发酵过程最重要的时间段为发酵的第 3 天到第 5 天[10],因此本文监测青贮饲料发酵前 7 d 的 pH 值变化情况。

表 2 饲料样本的切削长度、干物质含量和密度

Tab. 2 Information of particle size, dry matter content and density in silage samples

玉米秸秆				青草			
切削长度/mm	百分比/%	干物质质量分数/%	干物质密度/(kg·m^{-3})	切削长度/mm	百分比/%	干物质质量分数/%	干物质密度/(kg·m^{-3})
0~2	3.20	35.87	223.72	0~4	2.23	33.62	131.36
2~3	5.17			4~8	3.46		
3~6	8.13			8~16	12.88		
6~10	30.47			16~24	23.46		
10~15	50.01			24~48	54.23		
>15	3.02			>48	3.74		

如图 4 所示,在发酵过程中青贮玉米饲料的 pH 值变化过程主要分为初始、快速下降和稳定 3 个阶段[3,11]。在最开始的 12 h,由于青贮饲料中仍有少量空气存在,饲料中的好氧菌可继续进行有氧呼吸,从而消耗青贮饲料中的剩余氧气,此时饲料 pH 值维持在初始水平,约为 5.4。在青贮饲料中的氧气消耗完全后进入第 2 阶段,此时饲料处于厌氧环境,适宜乳酸菌的快速繁殖,乳酸菌发酵使得饲料中的糖类分解,生成乳酸,青贮饲料 pH 值也随之快速下降。在发酵 2 d 后,青贮饲料 pH 值下降到 4.0 以下,进入第 3 阶段。乳酸菌继续发酵生成乳酸,青贮饲料将最终制作完成到达贮藏阶段。从图 4 中可以看出青贮资料 pH 值最终稳定于 3.8 左右,这种酸环境可以有效抑制其它细菌的滋生和微生物的活动,防止饲料营养物质的损失。

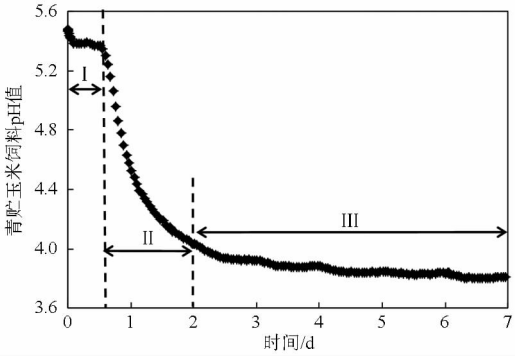

图 4 发酵过程中玉米秸秆饲料 pH 值测量结果

Fig. 4 pH value measurement results of chopped maize during fermentation

图 5 为青草饲料在青贮发酵过程中 pH 值的变化情况,在最初的有氧呼吸阶段,pH 值从 5.9 缓慢上升到 6.0,这一阶段维持了 19 h,大于玉米饲料初始阶段的 12 h,这可能是由于青草饲料的切削长度大于玉米饲料,在压实过程中难于压实,会存留有更多的空气,使得饲料中的好氧菌有氧呼吸作用时间延长。在之后的 2 d 中,pH 值从 6.0 快速下降到 5.2,然后下降速度趋缓,最终 pH 值稳定在 5.1 左右,这与青贮玉米饲料发酵 7 d 后 pH 值保持在 4.0 以下的水平相差较大,造成这种情况的原因可能

为[10,12]：①原有青草中所含乳酸菌较少，且饲料压实不够紧密（表 2），使得饲料未发酵完全。②所采用的草料含糖量较低，使得乳酸菌厌氧发酵产生的乳酸含量减少。③草料干物质含量较低（表 2），即含水率较高，这促使饲料中的梭状芽胞杆菌过度繁殖，成为主要的生长菌落，从而抑制了乳酸菌的生长和乳酸的产生，导致饲料 pH 值较高。

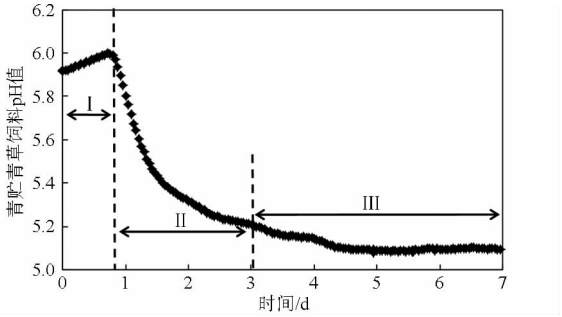

图 5　发酵过程中青草饲料 pH 值测量结果

Fig. 5　pH value measurement results of grass during fermentation

3　结论

（1）应用无线技术设计了一种青贮饲料 pH 值监测装置，实现了对饲料在青贮发酵过程中 pH 值变化的同步实时获取，为研究青贮饲料发酵过程，综合评价青贮饲料品质提供了测量手段。

（2）对青贮饲料 pH 值无线监测装置的标定结果进行了验证试验，结果表明：对于玉米秸秆和青草样本的 pH 值测量结果和准确值的相对误差分别小于 2.18% 和 1.35%，相对误差绝对值的平均值分别为 1.152% 和 0.581%，且两测量结果均呈线性相关关系，r 分别为 0.997 3 和 0.995 7。说明所设计的 pH 值无线监测装置可准确测量青贮饲料 pH 值。

（3）分别对玉米秸秆和青草饲料青贮发酵过程中 pH 值的变化过程进行实时监测，试验结果表明：对于玉米秸秆样本，其 pH 值初始值为 5.4，从发酵的第 0.5 天到第 2 天 pH 值从 5.4 快速下降到 4.0 以下，之后 pH 值下降趋缓，最终稳定于 3.8 左右；对于青草样本，其 pH 值初始值为 5.9，从发酵的第 0.8 天到第 3 天 pH 值从 6.0 下降到 5.2，在经历 7 d 的发酵后，pH 值稳定于 5.1 左右。

参　考　文　献

1　郭旭生，丁武蓉，玉柱. 青贮饲料发酵品质评定体系及其新进展[J]. 中国草地学报，2008，30(4)：100－106.
Guo Xusheng, Ding Wurong, Yu Zhu. The evaluation system of fermentation quality of ensiled forage and its improvement[J]. Chinese Journal of Grassland, 2008, 30(4): 100－106. (in Chinese)

2　Weinberg Z G, Ashbell G. Engineering aspects of ensiling[J]. Biochemical Engineering Journal, 2003, 13(8): 181－188.

3　Francisco C G, Richard M. Microbial inoculants for silage[J]. Focus on Forage, 2006, 8(4): 1－4.

4　Wang J, Wang J Q, Zhou H. Effects of addition of previously fermented juice prepared from alfalfa on fermentation quality and protein degradation of alfalfa silage[J]. Animal Feed Science and Technology, 2009, 151(3－4): 280－290.

5　Tengerdy R P, Weinberg Z G, Szakacs G. Ensiling alfalfa with additives of lactic acid bacteria and enzymes[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1991, 55(2): 215－228.

6　Rooke J A, Kafilzadeh F. The effect upon fermentation and nutritive value of silages produced after treatment by three different inoculants of lactic acid bacteria applied alone or in combination[J]. Grass and Forage Science, 1994, 49(3): 324－333.

7　刘贤，韩鲁佳，杨增玲，等. 近红外光谱快速分析青贮饲料 pH 值和发酵产物[J]. 分析化学，2007，35(9)：1285－1289.
Liu Xian, Han Lujia, Yang Zengling, et al. Rapid prediction of pH value and fermentation products in silage by near infrared spectroscopy[J]. Chinese Journal of Analytical Chemist, 2007, 35(9): 1285－1289. (in Chinese)

8　Marden J P, Bayourthe C, Enjalbert F. A new device for measuring kinetics of ruminal pH and redox potential in dairy cattle[J]. Journal of Dairy Science, 2005, 88(1): 277－281.

9　王凤花，裘正军，介邓飞，等. 农田土壤 pH 值和电导率采集仪设计与试验[J]. 农业机械学报，2009，40(6)：164－168.
Wang Fenghua, Qiu Zhengjun, Jie Dengfei, et al. Design and experiment on the field information pH value and electrical conductivity acquisition instrument[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(6): 164－168. (in Chinese)

10　Schroeder J W. Silage fermentation and preservation[M]. Fargo, North Dakota: NDSU Extension Service, 2004.

11　蔡义民，熊井清熊，廖芷，等. 乳酸菌剂对青贮饲料发酵品质的改善效果[J]. 中国农业科学，1995，28(2)：73－82.
Cai Yimin, Kumai Sumio , Liao Zhi, et al. Effect of lactic acid bacteria inoculants on fermentative quality of silage[J]. Scientia Agricultura Sinica, 1995, 28(2): 73－82. (in Chinese)

12　Limin Kung Jr. Silage fermentation end products and microbial populations: their relationships to silage quality and animal productivity[C]// Proceedings of 2008 Annual Conference of the American Association of Bovine Practitioners, 2008.