

ПРЯМОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА И КАДМИЯ В ПИТЬЕВЫХ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ С ПОМОЩЬЮ ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИИ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ

**Ю.А. Захаров, О.Б. Кокорина, С.И. Хасанова, Д.С. Ирисов¹,
Р.Р. Хайбуллин¹**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет
Российская Федерация, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18*

¹ООО «Атзонд»
*Российская Федерация, 420111, г. Казань, ул. Чернышевского, д. 17/38
Yuri.Zakharov@kpfu.ru*

Поступила в редакцию 5 августа 2013 г.,
после исправления – 2 сентября 2013 г.

Описан способ прямого атомно-абсорбционного анализа цельного молока, сливок и порошковой молочной смеси для детского питания на содержание свинца и кадмия с использованием приставки АТЗОНД-1. Пределы обнаружения улучшены по сравнению с методикой, использующей традиционную одностадийную атомизацию, и составляют в жидких продуктах (в мкг/л) для Pb – 0.5, для Cd – 0.04, а в порошковых смесях (в мкг/кг) соответственно 1.7 и 0.14. Сокращена длительность анализа за счет исключения предварительной минерализации проб. Для концентраций на уровне действующих в России ПДК свинца 50 мкг/кг $S_r < 3 \%$, кадмия 20 мкг/кг $S_r < 12 \%$.

Ключевые слова: прямой атомно-абсорбционный анализ, графитовый атомизатор, двухстадийная зондовая атомизация, молоко, молочные продукты.

Захаров Юрий Анатольевич, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

Область научных интересов – атомно-абсорбционная спектрометрия.

Автор 80 научных публикаций.

Кокорина Олеся Борисовна, магистр физики, инженер кафедры общей физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

Область научных интересов – атомно-абсорбционная спектрометрия.

Автор 20 научных публикаций.

Хасанова Сабир Ирековна, студентка кафедры аналитической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

Область научных интересов – атомно-абсорбционная спектрометрия.

Ирисов Денис Сергеевич, магистр физики, директор ООО «Атзонд».

Область научных интересов – атомно-абсорбционная спектрометрия.

Автор 17 научных публикаций.

Хайбуллин Рустем Раисович, инженер ООО «Атзонд».

Область научных интересов – физическое приборостроение.

Автор 1 научной публикации.

Введение

Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ЭТААС) широко используется при определении в пищевых продуктах содержания свинца и кадмия. По российским нормам предельно допустимые концентрации (ПДК) в молоке и других питьевых молочных продуктах для детского питания составляют 20 мкг/кг для Cd и 50 мкг/кг для

Pb. Пределы обнаружения (ПО) при дозировании в спектрометр 40-50 мкл простых водных растворов указанных элементов находятся на уровне 0.00025 и 0.05 мкг/л, соответственно. Но молочные продукты пока не удается анализировать данным аналитическим методом напрямую из-за их сложного матричного состава. Для уменьшения помех используют многократное разбавление проб после предварительной минерализации и матричные

модификаторы [1-3]. В результате измерения ПДК проводятся вблизи ПО спектрометров.

Европейское ведомство по безопасности пищевых продуктов (EFSA), основываясь на последних исследованиях, стремится уменьшить попадание этих элементов в организм людей, особенно детей, и рассматривает вопрос о снижении действующих ПДК. В этой связи был проведен межлабораторный эксперимент с целью оценить способность европейских пищевых лабораторий контролировать безопасность молочных продуктов на более низком уровне ПДК [4, 5]. Было установлено, что ПО используемых ЭТААС методик оказались ниже российских ПДК кадмия всего лишь в 4-20 раз, а свинца в 1-5 раз. Комиссия EFSA пришла к выводу, что ЭТААС методики не обеспечивают необходимые ПО, а многочисленные завышенные результаты измерения концентрации в контрольном образце, особенно по свинцу, обусловлены, скорее всего, загрязнением проб в процессе пробоподготовки. Аналогичные проблемы с загрязнением проб были присущи и лабораториям, использовавшим более чувствительные масс-спектрометры с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

Выявленные трудности относятся к ЭТААС с традиционной одностадийной атомизацией (ОА) проб. В ЭТААС с двухстадийной зондовой атомизацией (ДЗА) [6] матричные помехи устраняются путем минерализации и фракционирования проб непосредственно в графитовом атомизаторе с вольфрамовым зондом без применения реагентов и посуды для химической пробоподготовки, т.е. без потенциальных источников загрязнений и разбавления. Это дает основание для разработки более эффективной методики определения тяжелых металлов в питьевых молочных продуктах.

Целью данной работы является исследование возможности применения ЭТААС с ДЗА для прямого определения содержания свинца и кадмия в питьевых молочных продуктах.

Экспериментальная часть

Измерения проводили на спектрометре МГА-915МД с автодозатором жидких проб (Люмэкс, Россия). Он оснащен электротермическим атомизатором и корректором фона на основе эффекта Зеемана в

постоянном магнитном поле [7-11]. Использовали лампу с полым катодом на Pb и спектральную линию 283.3 нм, а для Cd – высокочастотную лампу и линию 228.8 нм. Применяли пиропокрытые графитовые трубчатые печи длиной 28 мм, внутренним диаметром 6 мм с толщиной стенок 1 мм и аргон высокой чистоты для защитной атмосферы. Для работы в режиме ДЗА использовали приставку АТЗОНД-1 (Россия) [6] с U-образным вольфрамовым зондом длиной 40 мм и толщиной 0.6 мм. Программа атомизатора и зонда показана в табл. 1.

Градуировочные растворы готовили из стандартных образцов типа ГСОПМ с содержанием элементов 10 мг/л путем разбавления бидистиллированной водой в пластиковых мерных флаконах до концентрации 20 мкг/л и 2 мкг/л с подкислением азотной кислотой.

В качестве объекта исследования были выбраны питьевые молочные продукты: сливки 10% жирности и пастеризованное молоко 1.5% жирности марки «Домик в деревне» ОАО «Вимм-Билль-Данн», Россия; напиток молочный сухой NAN 3 «Детское молочко» компании Nestle, Швейцария. Навеску сухого напитка массой 1 г растворяли в 3,5 мл бидистиллированной воды (концентрация составила 0.286 г/мл) в пластиковом флаконе с крышкой по методикам [4, 5]. Аликвоты проб объемом 5-40 мкл дозировали непосредственно на стенку печи.

Сложность высушивания и пиролиза проб молочных продуктов в атомизаторе обусловлена вспениванием и образованием углеродного остатка, перекрывающего просвечивающий пучок. За выделенное в программе атомизатора время аккуратно высушить молочную пробу не удастся, и процесс сушки выполняли дважды. Через 5-9 циклов атомизации 20 мкл раствора детского напитка печь приходилось извлекать из атомизатора и удалять остаток пластиковой лопаточкой. По этой причине использовать платформу Львова не представляется возможным. При добавлении к пробе непосредственно в печи 10 мкл водного раствора азотной кислоты с концентрацией 0.3 моль/дм³ вспучивания пробы не происходит и сушку можно проводить за 20 с. В экспериментах по достижению минимальных ПО кислоту не использовали, чтобы исключить риск внесения загрязнений.

Таблица 1

Программа атомизатора

Процесс	Длительность, с	Температура, °С	Расход аргона во внутренней полости печи, мл/мин	Положение зонда над дном печи, мм
Сушка	65	90	250	удален
Пиролиз1	50	400	250	удален
Пиролиз2	1	2100	250	10
Оценка нуля	10	100	0	удален
Атомизация	5	2100	0	1
Очистка	2	2500	250	1
Пауза	50	0	0	1

Для ОА проб стадию «Пиролиз2» в табл. 1 отключали. Регистрограмма такой атомизации 20 мкл стандартного раствора свинца(II) 20 мкг/л показана на рис. 1, а. Аналитический сигнал (2) имеет амплитуду 2.46 единицы. Спектрометры серии МГА-915 измеряют не оптическую плотность атомного пара, как в других вариантах ЭТААС. Здесь амплитуда сигнала равна разности интенсивностей поляризованных высокочастотных гармоник просвечивающего излучения (50 кГц), реагирующих соответственно на неселективное и валовое поглощение паров пробы, поделенной на интенсивность гармоники 100 кГц исходного излучения с умножением всего частного на вариабельный нормировочный коэффициент [12]. Поскольку неселективное поглощение от водного раствора отсутствует, то изменение интенсивности сигнала (1) с 1625 до 1197 единиц соответствует возникновению облака атомного пара с оптической плотностью (абсорбционностью) $A = \lg(1197/1625) = 0.13$ Б. Этот расчет позволяет соотносить получаемые в данном исследовании сигналы с общепринятой величиной абсорбционности.

Результаты и их обсуждение

Свинец. На упаковке сухого напитка указано, что при сжигании навески 100 г остается 3.3 г золы, образованной соединениями кальция, калия, натрия, фосфора, магния и других элементов. Следовательно, 20 мкл приготовленного нами молочного напитка содержит около 190 мкг минерального вещества, что критично для получения сигнала атомной абсорбции свинца при ОА в графитовой печи [13]. Это иллюстрирует рис. 1, б, где показана регистрограмма атомизации 20 мкл молочного напитка с добавкой 20 мкл стандартного раствора с концентрацией 20 мкг/л, близкой к ПДК. Вследствие интенсивного фона сигнал атомной абсорбции (2) резко уходит в отрицательную область. Регистрограмма ДЗА этой же пробы дана на рис. 2, а в сравнении с холостым прожигом (б) и с молочным напитком без добавки (в). Видно, что благодаря фракционированию паров на зонде, неселективного поглощения паров пробы практически нет. Зонд, частично перекрывая просвечивающий пучок, ослабляет его примерно в два раза. С таким фоном корректор в целом справляется, но все-таки возникает небольшое смещение базовой линии (2), которое при градуировке спектрометра учитывается в холостом измерении. Другие матричные помехи тоже отсутствуют. Это установлено методом стандартных добавок. Поэтому концентрацию свинца можно определять по градуировочному графику, построенному по водным стандартным растворам. График линейен в рабочем диапазоне концентраций 2-250 мкг/л. Интегральные значения сигналов стандартных растворов при ДЗА в 1.5 раза больше, чем при ОА. Это обусловлено тем, что из-за высокой скорости нагрева печи и, соот-

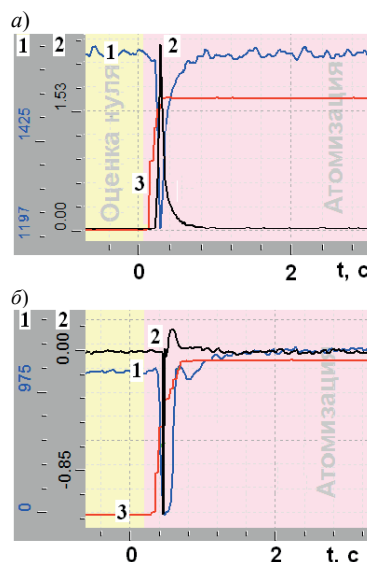


Рис. 1. Регистрограммы ОА 20 мкл стандартного раствора свинца 20 мкг/л без добавок (а) и с добавкой 20 мкл молочного напитка (б): изменение интенсивности спектральной лампы в относительных единицах при возникновении поглощения любой природы – 1, атомная абсорбционность – 2, температура печи – 3

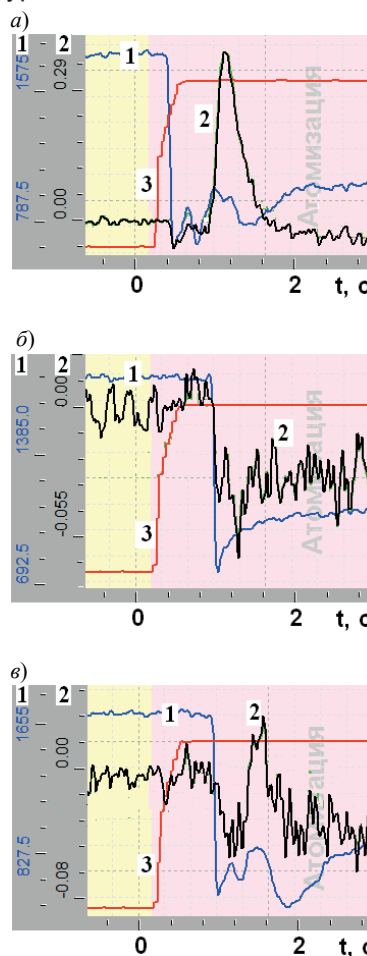


Рис. 2. Регистрограммы ДЗА свинца в 20 мкл молочного напитка с добавкой 20 мкл раствора свинца 20 мкг/л (а), при холостом прожиге (б) и в 20 мкл молочного напитка без добавки (в). Обозначения как на рис. 1

Таблица 2

Результаты анализа питьевых молочных продуктов на содержание свинца и кадмия с помощью ЭТААС с ДЗА ($n = 5$; $P = 0.95$)

Образец	Введено, мкг/л	Свинец		Кадмий	
		$\bar{C} \pm \delta$	$S_r, \%$	$\bar{C} \pm \delta$	$S_r, \%$
Жидкий напиток	–	2.5 ± 0.5 мкг/л	6.7	3.6 ± 1.3 мкг/л	13
	50 (Pb), 20 (Cd)	53 ± 4 мкг/л	2.8	24 ± 8 мкг/л	12
Сухой напиток	–	8.7 ± 1.6 мкг/кг	6.7	13 ± 5 мкг/кг	13
Молоко	–	6.9 ± 0.9 мкг/л	4.5	4.0 ± 1.2 мкг/л	11
	50 (Pb), 20 (Cd)	57 ± 4 мкг/л	2.5	24 ± 8 мкг/л	12
Сливки	–	ниже ПО	–	4.3 ± 1.2 мкг/л	12
	50 (Pb), 20 (Cd)	51 ± 4 мкг/л	2.5	25 ± 8 мкг/л	12

ветственно, импульсного расширения газа при ОА происходит выброс паров наружу. Поэтому время пребывания в печи атомов, испарившихся с зонда в стационарных температурных условиях, несколько дольше, что в целом улучшает чувствительность и ПО в режиме ДЗА.

Вычисленный по 3 σ -критерию ПО равен 0.5 мкг/л или в пересчете на сухой порошок 1.7 мкг/кг. Его можно улучшить, используя вместо лампы с полым катодом более яркую и стабильную без-

электродную высокочастотную лампу. Естественное содержание свинца в данной пробе легко обнаруживается (рис. 2, в). Результат анализа представлен в табл. 2.

Минеральный состав цельного молока и сливок менее насыщен, чем у искусственной смеси для детского питания, поэтому возможна аппаратная компенсация неселективного поглощения при ОА молока и сливок. Однако имеет место трехкратное матричное подавление аналитического сигнала, которое практически полностью устраняется в режиме ДЗА. Сигналы ДЗА от цельных сливок и молока по внешнему виду аналогичны рис. 2, а результаты анализа указаны в табл. 2. Проведенные исследования свидетельствуют, что ДЗА позволяет получить аналитические сигналы атомной абсорбции свинца хорошего качества при прямом введении питьевых молочных продуктов в спектрометр.

Кадмий. При ОА всех молочных проб не-селективное поглощение на более короткой длине волны кадмия гораздо интенсивнее, чем у свинца на рис. 1, б. Его также не удается скомпенсировать. С помощью ДЗА неселективное поглощение практически полностью устраняется, однако депрессирующее влияние матрицы остается. Соответствующая регистраграмма 10 мкл раствора молочной смеси с добавкой 10 мкл стандартного раствора с концентрацией 2 мкг/л кадмия(II) показаны на рис. 3, а. Заметно, что на спадающую часть импульса атомной абсорбции накладывается импульс неселективной абсорбции (минимум на синей линии (1)). Именно это обстоятельство сокращает длительность аналитического сигнала из-за связывания в газовой фазе атомов кадмия паром матрицы, которая частично осела на зонде после первичной атомизации и теперь снова испарилась. Тем не менее, ПО равен 0.04 мкг/л для раствора или 0.14 мкг/кг для сухого порошка. Рабочий диапазон концентраций, соответствующий линейному участку градуировочного графика, составляет от 1 до 40 мкг/л или в сухом порошке от 3.5 до 140 мкг/кг. Наклон графика одинаков для всех исследован-

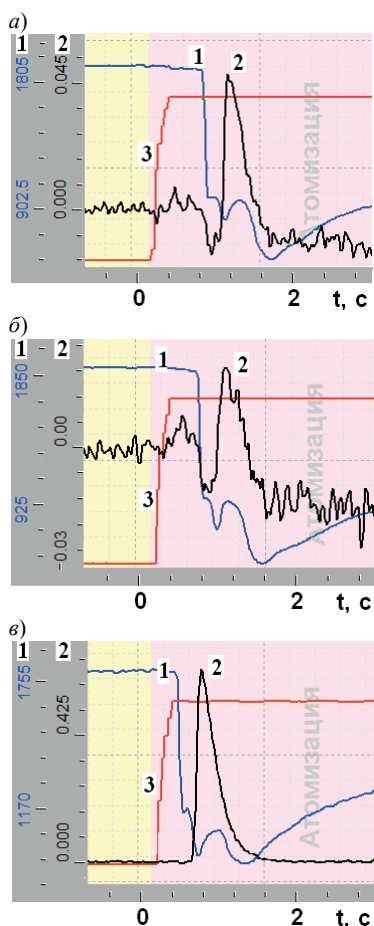


Рис. 3. Регистраграммы ДЗА кадмия в 10 мкл молочной смеси с добавкой 10 мкл стандартного раствора кадмия 2 мкг/л (а), 0 мкл (б) и с добавкой 20 мкл раствора кадмия 20 мкг/л (в). Обозначения как на рис. 1

Таблица 3

ПО элементов при анализе сухого (мкг/кг) и жидкого (мкг/л) молочного напитка, достигнутые в экспериментах [4, 5] и в данной работе

Элемент	ЭТААС с ОА [4, 5]	ИСП-МС [4, 5]		ЭТААС с ДЗА	
	сухой и жидкий	сухой	жидкий	сухой	жидкий
Pb	10-50	1-3	0.2-1	1.7	0.5
Cd	1-5	1-5	0.1-1	0.14	0.04

ных нами молочных продуктов. Это удобно для рутинной практики. Импульс атомной абсорбции от естественного содержания кадмия в 10 мкл молочного напитка четко прописывается (рис. 3, б). Результаты анализа молочных продуктов, полученные методом добавок, суммированы в табл. 2. Так, например, концентрация кадмия в контрольном образце межлабораторного эксперимента [4,5] составляла 1.47 мкг/л и вызвала затруднения у многих его участников. С помощью ДЗА она может быть измерена напрямую с минимальным риском ошибки из-за внесения загрязнений.

Аналитический сигнал пробы с концентрацией на уровне действующей в России ПДК показан на рис. 3, в. Он имеет отличное соотношение сигнал/шум. В случае измерения такой высокой концентрации можно делать добавку раствора кислоты для предотвращения вспучивания пробы и тем самым сократить цикл измерения аналитического сигнала до 2 мин. Также целесообразно понизить температуру обеих стадий атомизации до 1800 °С и вводить зонд в печь до начала вторичной стадии атомизации. Это слегка снизит чувствительность анализа, но повысит точность измерений, так как исчезнет небольшое смещение базовой линии (2) в момент введения зонда в печь.

Сравнение методик анализа. В табл. 3 сопоставлены ПО методик определения свинца и кадмия в сухом и в разведенном порошковом напитке, использованном в международном межлабораторном эксперименте [4, 5], и в данном исследовании ЭТААС с ДЗА. ДЗА существенно превосходит ОА по этому показателю. Он сопоставим с тем, что дает более дорогостоящая техника ИСП-МС. Это справедливо и для других питьевых молочных продуктов с менее концентрированной минеральной матрицей, таких как молоко и сливки. ДЗА позволила существенно приблизить ПО тяжелых металлов в таких пробах к тем, что дает ЭТААС в безматричных растворах [12]. Имеющееся отставание обусловлено частичным перекрытием светового пучка зондом, приводящим к возрастанию шумов регистрирующего тракта спектрометра.

Полученные нами значения относительного стандартного отклонения S_r в табл. 2 позволяют удовлетворить критерию допустимой разности двух параллельных отсчетов значений концентрации с прибора $\leq 5\%$, официально утвержденной в [3]. Они же в случае прямого анализа являются

нормативом оперативного контроля сходимости. Например, в [3] из-за погрешности пробоподготовки этот норматив составляет 22 %, а в [4] из-за необходимости сорбционного концентрирования еще выше – 32 %. Воспроизводимость методики с ДЗА не может быть хуже, чем у действующих методик, так как анализ молочных продуктов благодаря ДЗА становится полностью инструментальным. Он освобождается от субъективного фактора, всегда присутствующего на этапе предварительной химической обработки пробы.

В методиках с предварительной минерализацией проб затраты времени на определение кадмия в цельном молоке составляют более 4 часов, а в сухом – сутки [3,4]. Полученный минерализованный раствор можно использовать для последующего определения еще 5 токсичных элементов: Pb, As, Fe, Zn, Cu. Результат анализа на один элемент с использованием ДЗА выдается оператором через 16 мин. Для такого же определения еще 5 элементов в продукте в целом потребуется около 2 часов. Таким образом, разработанная ЭТААС методика анализа питьевых молочных продуктов с помощью с ДЗА имеет преимущества по чувствительности, точности и производительности.

ВЫВОДЫ

Показана возможность применения ЭТААС с ДЗА для прямого анализа питьевой молочной продукции на содержание свинца и кадмия. За счет исключения процедуры пробоподготовки время на проведение одного анализа лимитируется только производительностью атомно-абсорбционного спектрометра и составляет несколько минут на элементопределение. Данный способ измерения упрощает и удешевляет анализ, повышает его точность. Он предоставляет техническую возможность для снижения существующих значений ПДК в молочных продуктах для детского питания как минимум в 5 раз, то есть до 10 мкг/кг для свинца и до 4 мкг/кг для кадмия. Предложенный подход перспективен для приборов с одновременной регистрацией нескольких элементов, так как условия ДЗА свинца и кадмия одинаковы. Практически полное устранение неселективного поглощения после фракционирования на зонде позволяет рассчитывать на применимость данного способа измерения при прямом анализе других биологических объектов (соки, кровь, сахаросодержащие напитки и т.п.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Методика выполнения измерения массовой концентрации цинка, кадмия, меди, свинца в пробах молока атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией на атомно-абсорбционном спектрометре «МГА –915». Свид-во № 224.04.05.001/2002. Шифр М 04-25-2001.
2. ГОСТ 30178-96 Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов.
3. Методика выполнения измерений массовой доли свинца и кадмия в пищевых продуктах и продовольственном сырье методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. Методические указания МУК 4.1.986-00 (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 13.10.2000).
4. [Электронный ресурс]: <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/11111111/25471/1/jrc68255%20imep33%20final.pdf> / IMEP-33: Total cadmium and lead in baby food. Interlaboratory Comparison Report. European Commission Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements, December 2011 (дата обращения: 25.07.2013).
5. [Электронный ресурс]: http://irmm.jrc.ec.europa.eu/interlaboratory_comparisons/Documents/EUR%2025177%20EN%20-%20IMEP-113.pdf / IMEP-113: Total cadmium and lead in baby food. Interlaboratory Comparison Report. European Commission Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements, December 2011 (дата обращения: 25.07.2013).
6. Прямой атомно-абсорбционный анализ почв с помощью приставки Атзонд-1 для двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи / Ю.А. Захаров и [др.] // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 2. С. 159-169.
7. Прямое определение марганца, меди, свинца и ртути в биопробах методом зеемановской атомно-абсорбционной спектрометрии с высокочастотной модуляцией поляризации / А.А. Ганеев и [др.] // Ж. аналит. химии. 1999. Т. 54. С. 69-77.
8. Прямое определение элементов в пробах сложного состава методом зеемановской атомно-абсорбционной спектрометрии с высокочастотной модуляцией поляризации / А.А. Ганеев и [др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. С. 14-23.
9. Прямое атомно-абсорбционное определение содержания Ni и V в нефти / Н.Б. Иваненко и [др.] // Ж. прикл. химии. 2006. Т. 79. С. 1562-1565.
10. Application of Zeeman Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with High-Frequency Modulation Polarization for the Direct Determination of Aluminum, Beryllium, Cadmium, Chromium, Mercury, Manganese, Nickel, Lead, and Thallium in Human Blood / N.B. Ivanenko et [al.] // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2012. V. 63 P. 299-308.
11. Казимиров В.И., Зорин А.Д., Занозина В.Ф. Определение Cu, Sb, Pb методом атомно-абсорбционной спектроскопии с непламенной атомизацией при исследовании компонентов продуктов выстрела // Вестник ННГУ. Серия Химия. 2004. № 1. С. 225-233.
12. Спектрометр атомно-абсорбционный МГА-915, МГА-915М, МГА-915МД. Руководство по эксплуатации. Санкт-Петербург. 2011 г.
13. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Гильмутдинов А.Х. Электротермическая атомизация веществ с фракционной конденсацией определяемого элемента на зонде // Ж. прикл. спектр. 2005. Т. 72, № 1. С. 124-128.

DIRECT ATOMIC ABSORPTION DETERMINATION OF LEAD AND CADMIUM IN THE LIQUID MILK FOODS USING DOUBLE-STAGE PROBE ATOMIZATION IN THE GRAPHITE FURNACE

Y.A. Zakharov, O.B. Kokorina, S.I. Hasanova, D.S. Irisov¹, R.R. Haibullin¹

*Kazan (Volga region) Federal University,
Kremlevskaya Str., 18, Kazan, 420008, Russian Federation*

*¹LLC «Atzond»
Chernushevskii Str., 17/38, Kazan, 420111, Russian Federation
Yuri.Zakharov@kpfu.ru*

The method of the direct atomic absorption determination of Pb and Cd in milk, cream and powder baby formula using the accessory ATZOND-1 for commercial graphite furnace is offered. The limits of detection have been improved in comparison with methods of traditional one-stage atomization and they are equal: in the liquid foods (in µg/l) for Pb – 0.5, Cd – 0.04; in the powder baby formula (in µg/kg) for Pb – 1.7, Cd – 0.14. Preliminary mineralization of the probes is excepted and duration of the analysis is shortened. For maximum permissible in Russia concentrations: of lead 50 µg/kg RSD < 3 %; of cadmium 20 µg/kg RSD < 12%.

Keywords: direct atomic absorption analysis, graphite atomizer, double-stage probe atomization, milk, milk foods.