

食
品
工
业

行
业

报

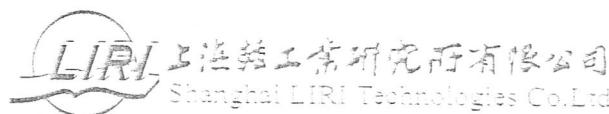
业

THE FOOD INDUSTRY

ISSN 1004-471X
CN31-1532/ TS

6

2016



减排、循环、资源化

— 3R[®] 节能减排新技术

食品行业节能减排服务中心

智能化环保型循环冷却水处理

——节能节水，保障公共卫生，彻底消除化学物排放

工业废水处理及回用

——不但达到排放标准，还能处理成中水或纯水并回用于生产

水质监测仪表

——国际先进的仪表，为企业、政府随时掌握水质动态

水分析检测

——具有国际国内通行的CNAS、CMA法定资质

食品工厂专用环保型高效防霉涂料

——彻底解决食品工厂墙面霉变问题

地址：上海市宜山路10号120003

网站：www.liri.com.cn

电话：021-64371171 传真：021-64361671

电邮：021@liri.com.cn 咨询热线：400-800-0881



食品工业

Shi Pin Gong Ye

- 不同发酵剂对发酵肉制品风味物质的影响 杨洁, 赵丽华 (235)
The Influence of Different Starter Cultures on Flavor Substances of Fermented Meat
Yang Jie, Zhao Li-hua
- 高粱粉制备方法的研究进展 寇兴凯, 刘振华, 杜方岭, 等 (239)
Research Progress of Preparation of Sorghum Flour
Kou Xing-kai, Liu Zhen-hua, Du Fang-ling, et al.
- 植物多酚的抗氧化和抗菌机理及其在食品中的应用 裴莎露, 吴甜甜, 吴春华, 等 (242)
Antioxidation and Antibacterial Mechanisms of Plant Polyphenols and Application in Food Industry
Pai Sha-lu, Wu Tian-tian, Wu Chun-hua, et al.
- 食用菌的营养价值及应用进展 周春丽, 刘腾, 胡雪雁, 等 (247)
Investigation and Analysis of the Nutritional Value of Edible Fungi
Zhou Chun-li, Liu Teng, Hu Xue-yan, et al.
- 山茶油品质检测方法现状研究 刘燕德, 谢庆华 (253)
Research on Methods of Current *Camellia* Oil Quality Detection
Liu Yan-de, Xie Qing-hua
- 压力辅助热杀菌影响果蔬品质研究进展 魏恩慧, 吴继红, 杨阳, 等 (257)
Research Progress on Effects of Pressure-assisted Thermal Sterilization on Quality of Fruits and Vegetables
Wei En-hui, Wu Ji-hong, Yang Yang, et al.
- 天冬氨酸蛋白酶的研究及其在饮料业中的应用 田璐 (261)
Research and Application in Beverage Industry of Aspartic Proteases
Tian Lu

分析检测

- 不同精制程度枣核木醋液挥发性成分分析 肖水水, 董秀萍, 李江阔, 等 (264)
The Volatile Components Analysis of Different Refining Degrees of Wood Vinegar
Xiao Shui-shui, Dong Xiu-ping, Li Jiang-kuo, et al.
- ASE-LC-MS/MS 技术检测水产品中三类溴系阻燃剂 戴意飞, 蒋玲波, 黄鹂, 等 (269)
Three Kinds of Brominated Flame Retardants TBBPA, BDE209 and HBCDs in Aquatic Product by ASE-LC-MS/MS
Dai Yi-fei, Jiang Ling-bo, Huang Li, et al.
- 流动注射法测定乳粉中的亚硝酸盐及硝酸盐 陈文庭, 韩阳洋, 刘天益, 等 (272)
Determination of Nitrite and Nitrate Content in Milk Powder by Flow Injection Analysis
Chen Wen-ting, Han Yang-yang, Liu Tian yi, et al.
- 紫甘薯与甘薯营养成分分析与比较 谭属琼, 谢勇武 (276)
Analysis and Comparison of Purple Sweet Potato and Sweet Potato Nutrition Ingredient
Tan Shu-qiong, Xie Yong-wu
- DSPE-UPLC-MS/MS 测定畜禽产品中壬基酚和双酚 A 林奕云, 郑家概, 付强, 等 (279)
Determination of Nonylphenol and Bisphenol A in Animal Products by DSPE-UPLC-MS/MS
Lin Yi-yun, Zheng Jia-gai, Fu Qiang, et al.
- GC-MS 对不同提取法的牛油果油化学成分的分析 张素英, 何林 (284)
Analysis of Chemical Constituents of the Fat from *Persea americana* Mill. by GC-MS Extracted by Different Methods
Zhang Su-ying, He Lin
- 超临界 CO₂/索氏抽提法测定勺子中 14 种 PAEs 张飞, 郑家概, 林钦恒, 等 (288)
Determination of 14 Phthalates in Plastic Spoon by SFE CO₂-Soxhlet Extraction and HPLC Analysis
Zhang Fei, Zheng Jia-gai, Lin Qin-heng, et al.
- 高效液相色谱 - 原子荧光测定婴幼儿辅食中汞的形态 戴彦韵, 胡子峰, 鲍笑岭, 等 (292)
Speciation Analysis of Mercury in Supplementary Foods for Older Infants and Young Children by High Performance Liquid Chromatography Coupled with Atomic Fluorescence Spectrometry
Dai Yan-yun, Hu Zi-feng, Bao Xiao-ling, et al.
- 不同区域中姜黄对土壤中砷、汞吸收富集能力研究 张寒梅, 吕瑞, 黄彩霞 (295)
Determination of Absorptive Ability to the Heavy Metals As, Hg in Rhizome *Curcumae longae* Growing in Different Regions
Zhang Han-mei, Lü Rui, Huang Cai-xia

ASE-LC-MS/MS技术检测水产品中三类溴系阻燃剂

戴意飞，蒋玲波，黄鹂，张薇英，唐雷鸣，倪鲁波

舟山市食品药品检测检验研究院（舟山 316021）

摘要 建立了快速溶剂萃取-超快速液相色谱-串联质谱(ASE-LC-MS/MS)法测定水产品中四溴双酚A、十溴联苯醚和六溴环十二烷三类溴系阻燃剂含量的方法。样品经C₁₈色谱柱分离,以水和甲醇为流动相,质谱多反应监测(S/N=10)为3.0 μg/kg和5.0 μg/kg,并在1.0~100 μg/L范围内线性关系良好,相关系数r≥0.998 8。在3个加标水平下激素的加标回收率为83.6%~95.9%,相对标准偏差为4.88%~8.24%(n=6)。该方法具有优异的灵敏度与稳定性,满足对水产品中三类溴系阻燃剂分析检测及准确定量。

关键词 快速溶剂萃取-超快速液相色谱-串联质谱; 水产品; 三类溴系阻燃剂

Three Kinds of Brominated Flame Retardants TBBPA, BDE209 and HBCDs in Aquatic Product by ASE-LC-MS/MS

Dai Yi-fei, Jiang Ling-bo, Huang Li, Zhang Wei-ying, Tang Lei-ming, Ni Lu-bo
Zhoushan Institute for Food and Drug Control (Zhoushan 316021)

Abstract A new method was established for three kinds of brominated flame retardants TBBPA, BDE209 and HBCDs in aquatic product by the accelerated solvent extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (ASE-LC-MS/MS) method. The target compounds were separated by a C₁₈ column with methanol and water as the mobile phases in a multiple reaction monitoring (MRM) scan mode. External matrix standard solutions were used for the quantitative determination. As a result, the limits of quantification (S/N=10) were 3.0 μg/kg and 5.0 μg/kg, the calibration curves respectively showed a good linearity in the concentration range of 1.0~100 μg/L for TBBPA, BDE209 and HBCDs. The correlation coefficients were no less than 0.998 8. The average recoveries of the target compounds ranged from 83.6% to 95.9% with the relative standard deviations (RSDs) of 4.88%~8.24% (n=6). The method was sensitive, stable and well suitable for the determination of three kinds of brominated flame retardants TBBPA, BDE209 and HBCDs in aquatic product.

Keywords the accelerated solvent extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (ASE-LC-MS/MS); aquatic product; three kinds of brominated flame retardants

溴系阻燃剂是世界上产量最大的有机阻燃剂^[1],主要包括四溴双酚A(TBBPA)、十溴联苯醚(BDE209)和六溴环十二烷(HBCD)。这些化合物具有高亲脂性、难降解性和生物积累性的毒性特征^[2],溴系阻燃剂主要应用于建材、印刷电路板、塑料、涂层、电线电缆及聚氨酯泡沫中^[3-5]。这些物质会缓慢地从含有阻燃剂的产品中释放出来,如果低水平持久性的积蓄,可对人体健康和环境造成危害^[6-7]。目前在土壤、底泥、空气、水生生物和野生动物等样品中均有检出,在人体血浆、母乳等样品中也均有检测出TBBPA的报道^[8]。目前,TBBPA、BDE209和HBCD在环境、食物中的分布及在人体中负荷的研究已成为国际上的研究热点。样品中,目标化合物一般采用索氏提取法或快速溶剂萃取法提取,高效液相色谱-质谱法(HPLC-MS)分析^[9-10]。然而针对水产品中TBBPA检测的报道较少,且同时分析这三类溴系阻燃

剂的研究更是鲜有报道。

试验采用快速溶剂萃取-超快速液相色谱-串联质谱(ASE-LC-MS/MS)的多反应离子监测(MRM)模式进行测定,外标法定量。同时测定水产品中四溴双酚A、十溴联苯醚和六溴环十二烷三类溴系阻燃剂含量,通过优化萃取条件和质谱参数,最大程度降低了基质背景干扰。该方法的灵敏度高,重现性好,满足水产品中四溴双酚A、十溴联苯醚和六溴环十二烷三类溴系阻燃剂的检测要求。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

TQD三重串联四极杆液质联用仪配有电喷雾离子源(ESI)及数据处理系统;美国WATERS公司;ASE300快速溶剂萃取仪:美国戴安公司产品,配有12位萃取池;20通道固相萃取装置:美国WATERS公

司产品; C₁₈固相萃取柱(500 mg, 6 mL): 美国Agilent公司产品; Milli-Q超纯水器: 美国Millipore公司; 氮气浓缩仪: 日本EYELA公司; 旋涡混合器: MS3, 德国IKA公司;

四溴双酚A(TBBPA)、十溴联苯醚(即BDE209)和六溴环十二烷(α -HBCD, β -HBCD和 γ -HBCD), 标准品: 纯度≥95%, Fluka公司; 甲醇、丙酮、正己烷、二氯甲烷: 色谱纯, 德国Merck公司; 其他试剂均为分析纯; 试验用水为经Milli-Q净化的超纯水。

1.2 标准溶液的配置

用电子天平分别准确称取TBBPA, BDE209, α -HBCD, β -HBCD和 γ -HBCD各100 mg(精确至0.1 mg)于100 mL容量瓶中, 以甲醇与水(1:1)为溶剂准确配制1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 储备液, 使用时用甲醇与水(1:1)溶液逐级稀释至所需浓度。储备液于4 °C下避光储存(可稳定存放1个月)。

1.3 样品预处理

1.3.1 制样

称取约100 g试样, 切成小块后再用研磨机粉碎。

1.3.2 提取

称取粉碎好的1 g(准确到0.01 g)试样于定性滤纸中, 包好后置于萃取池中进行快速溶剂萃取。萃取剂为丙酮-正己烷溶液, 样品池温度120 °C, 压力10.3 MPa, 加热时间5 min, 静态萃取时间10 min, 氮气吹扫时间100 s, 循环次数为3次, 冲洗样品池的体积为20%。萃取结束后, 萃取液在40 °C以下减压浓缩至近干, 用正己烷定容至3 mL, 待净化。

1.3.3 净化

将C₁₈固相萃取柱依次用2 mL二氯甲烷和2 mL甲醇活化后, 将试样溶液过柱, 先用12 mL正己烷淋洗, 再用5 mL甲醇洗脱, 收集洗脱液, 氮气吹干后加入甲醇与水(1:1)的溶液定容至1 mL。旋涡振荡1 min, 经0.22 μm 针头过滤器过滤, 供LC-MS/MS测定。

1.4 色谱条件

Waters ACQUITY UPLC BEH-C₁₈色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm); 柱温: 40 °C; 进样量: 10 μL ; 流速: 0.3 mL/min; 流动相A为水, 流动相B为甲醇; 具体梯度洗脱条件见表1。

表1 梯度洗脱条件

流动相	时间/min				
	0	3	5	6	6.5
Water/%	25	5	5	25	25
CH ₃ OH/%	75	95	95	75	75

1.5 质谱条件

离子模式: 负离子电喷雾模式; ΔEMV: 600 V。干燥气体温度: 300 °C; 干燥气体流量: 7 L/min; 雾

化器压力: 30 psi; 鞘气温度: 300 °C; 鞘气流量: 10 L/min; 毛细管电压: 2 000 V; 喷嘴电压: 1 900 V; 各化合物的质谱采集参数见表2。

表2 四溴双酚A、十溴联苯醚和六溴环十二烷三类溴系阻燃剂的监测离子及质谱参数条件

化合物	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	裂解电 压/V	碰撞电 压/V	加速电 压/V	极性
TBBPA	542.8	445.8	90	9	8	负
	542.8	290.9	90	9	8	负
α -HBCD	640.7	78.9*	80	6	6	负
	640.7	80.9	80	6	6	负
β -HBCD	640.7	78.9*	80	6	6	负
	640.7	80.9	80	6	6	负
γ -HBCD	640.7	78.9*	80	6	6	负
	640.7	80.9	80	6	6	负
BDE209	959.0	486.0	60	5	3	负
	959.0	488.0	60	5	3	负

注: *为定量离子

2 结果与讨论

2.1 流动相的优化

选择不同流动相进行色谱峰的分离度和灵敏度的比较和研究。因为电喷雾质谱的电离是在溶液状态电离, 流动相的组成和其中的添加剂除了影响目标化合物的保留时间和峰形外, 还影响离子化效率, 从而影响检测灵敏度。试验在满足较好的色谱分离的同时, 比较甲醇-水和乙腈-水这两种流动相对目标化合物离子化程度的影响。结果表明, 当流动相为甲醇-水时, 响应值明显高于以乙腈-水为流动相时的响应值(约为2~4倍)。因此, 选用甲醇-水为流动相。

除了考察流动相组成外, 还比较了流动相为甲醇-水和分别在此流动相中加入一定量的醋酸铵和氨水等添加剂对目标化合物离子化效率的影响。结果表明: 当加入一定量的醋酸铵或氨水后, 目标化合物的响应值反而有所降低, 因此, 试验最终确定用甲醇-水作为流动相。

2.2 萃取条件的优化

根据目标物的物理性质, 通过加标回收试验(样品中加标浓度为100 $\mu\text{g}/\text{kg}$)对比萃取剂甲醇、乙腈、丙酮、二氯甲烷、正己烷以及相关混合溶液的萃取效率。结果发现, 甲醇和二氯甲烷提取时, 杂质含量比较高, 基质干扰相对较大; 乙腈的提取效率相比甲醇、二氯甲烷稍高, 但与丙酮和正己烷相比, 溶解性较差。最终选择丙酮和正己烷作为提取溶剂。并经过反复试验发现, V (丙酮): V (正己烷)=1:1溶液的萃取率较高可达92%。

2.3 质谱条件的优化

采用多反应监测 (MRM) 模式, 利用流动注射泵连续进样, 在负离子模式下进行全扫描, 以选择适当的分子离子峰和电离方式。结果表明, 电喷雾负离子电离模式下, 目标化合物全扫描的准分子离子 $[M-H]^-$ 和 $[M-Br+O]^-$ 比较稳定, $[M-H]^-$ 的离子强度比 $[M-Br+O]^-$ 的离子强度大。因此试验选用目标化合物的 $[M-H]^-$ 为碰撞诱导解离的母离子, 对待测化合物的碰撞能量和各种电压参数进行了优化, 各化合物的离子对和优化后的质谱分析参数见表2, 各目标化合物的 MRM 谱图见图1~图3。

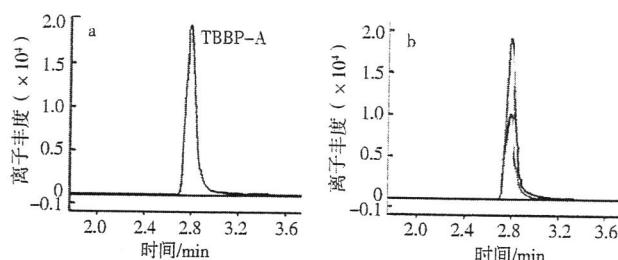


图1 20 μg/L TBBPA标准溶液的MRM谱图

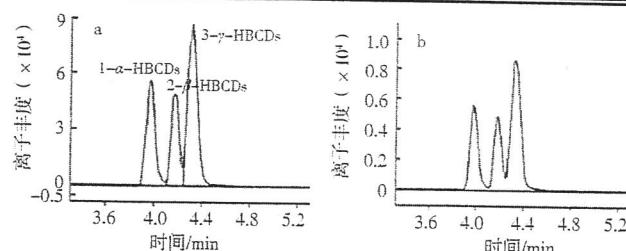
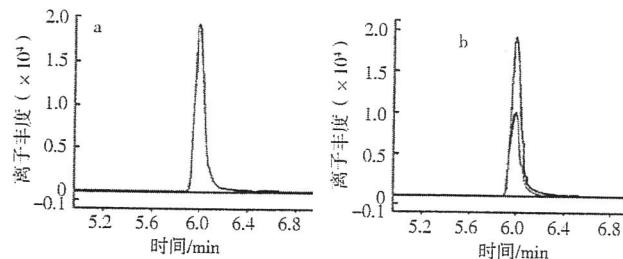


图2 20 μg/L α-HBCD, β-HBCD和γ-HBCD标准溶液的MRM谱图

图3 20 μg/L BDE209标准溶液的MRM谱图
2.4 标准曲线和精密度表3 5种目标物的线性范围、回归方程、相关系数(*r*)和峰面积的RSD

目标物	线性范围/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	回归方程	相关系数(<i>r</i>)	相对标准偏差(<i>n</i> =6)/%
TBBPA	1.0~100	$y=55300.4554x+689.8937$	0.998 8	0.98
α-HBCD	1.0~100	$y=6788.4554x-1728.8937$	0.998 8	0.98
β-HBCD	1.0~100	$y=48410.7324x-2071.8873$	0.999 5	0.72
γ-HBCD	1.0~100	$y=10394.0046x-405.8591$	0.999 4	0.72
BDE209	1.0~100	$y=70600.245x+1027.1257$	0.999 6	0.98

分别量取储备液适量, 用甲醇与水(1:1)的溶液稀释至质量浓度为1.0, 2.0, 5.0, 10, 50和100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准工作液, 自动进样10 μL , 进行HPLC-MS/MS分析。以目标物在选择反应监测(MRM)模式下的峰面积(*y*)对相应的目标物质量浓度(*x*, $\mu\text{g}/\text{L}$)使用外标法绘制标准曲线, 并将10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准工作液, 连续重复进样6针, 计算峰面积的相对标准偏差, 结果见表3。从表可知, 目标物质量浓度为1.0~100.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时线性良好, 相关系数*r*≥0.998 8。能满足定量分析的要求。

2.5 样品的测定

选取即将进入市场的22种水产品(白蟹、富贵虾、小黄鱼、大黄鱼、龙头鱼、黄姑鱼、梅童鱼、鮓鱼、玉秃、鲳鱼、带鱼、青占鱼、马鲛鱼、鳓鱼、鲭鱼、鱿鱼、乌贼、海带、海蜇、海地瓜、蛏子和文蛤)进行随机抽样检测, 结果未发现阳性样品, 下一步将以水产品加工品作为采集对象, 扩大筛查范围。

2.6 回收率、检出限与定量限

根据3倍和10倍信噪比(*S/N*)分别确定检出限(LOD)和定量限(LOQ)。在阴性样品基质中添加5, 50和100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3个水平的混合标准溶液, 按1.3节方法进行预处理, 每个水平重复测定6次, 得到5种目

标的回收率、检出限与定量限(见表4)。目标物的检出限为1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 且在3个不同加标水平下5种目标物的回收率在83.6%~95.9%范围内, 可以满足国内外水产品中四溴双酚A、十溴联苯醚和六溴环十二烷三类溴系阻燃剂检测的要求。

表4 水产品中5种目标物的加标回收率、RSDs、检出限和定量限

目标物	加标浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	加标结果/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	回收率/%	相对标准偏差(<i>n</i> =6)/%	检出限/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	定量限/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
TBBPA	5	4.48	89.6	5.82	1.0	3.0
	50	46.19	92.4	5.12		
α -HBCD	100	94.29	94.3	6.08		
	5	4.43	88.6	5.15	1.0	3.0
β -HBCD	50	45.70	91.4	5.56		
	100	95.85	95.9	6.79		
γ -HBCD	5	4.46	89.2	6.12	1.0	3.0
	50	45.65	91.3	5.58		
BDE209	100	93.91	93.9	5.41		
	5	4.51	90.2	6.25	1.0	3.0
	50	45.70	91.4	4.88		
	100	93.81	93.8	5.12		
	5	4.18	83.6	6.69	2.0	5.0
	50	43.45	86.9	8.24		
	100	88.80	88.8	7.01		

流动注射法测定奶粉中的亚硝酸盐及硝酸盐

陈文庭, 韩阳洋, 刘天益, 邢朝宏, 刘洋*

国家食品质量监督检验中心(上海)/上海市质量监督检验技术研究院(上海200233)

摘要 在参照GB 5009.33—2010“食品安全国家标准 食品中亚硝酸盐和硝酸盐的测定”基础上,选择流动注射仪测定奶粉中亚硝酸盐及硝酸盐含量。确定了亚硝酸盐检出限为0.05 mg/L,加标回收率95.3%~97.0%,硝酸盐加标回收率92.1%~98.9%,精密度良好,测定结果可靠。

关键词 流动注射仪; 硝酸盐; 亚硝酸盐

Determination of Nitrite and Nitrate Content in Milk Powder by Flow Injection Analysis

Chen Wen-ting, Han Yang-yang, Liu Tian-yi, Xing Chao-hong, Liu Yang*

National Food Quality Supervision and Inspection Center (Shanghai)/Shanghai Institute of Quality Inspection and Technology Research (Shanghai 200233)

Abstract The nitrite and nitrate content in milk powder was determined based on the measurement of GB 5009.33—2010, which processed by flow injection analysis. It was confirmed that the detection limit of nitrite was 0.05 mg/L, and the standard recoveries ranged from 95.3% to 97.0%. The detection limit of nitrate was 0.06 mg/L, and the standard recoveries ranged from 92.1% to 98.9%. The results were reliable with good precision.

Keywords flow injection analysis; nitrite; nitrate

亚硝酸盐和硝酸盐是食品工业中常用的食品添加剂,尤其在肉制品中应用广泛,亚硝酸盐具有抑制肉毒梭状芽孢杆菌、使肉制品发色以及增强风味的

作用,目前尚没有理想的替代物。但亚硝酸盐毒性较强,能与仲胺类物质生成亚硝胺而致癌,小鼠经口半数致死量(LD_{50})为200 mg/kg,人中毒剂量为

3 结论

建立了快速检测水产品中四溴双酚A、十溴联苯醚和六溴环十二烷三类溴系阻燃剂含量的加速溶剂萃取-超高效液质联用技术。方法简便快速,灵敏度高,其回收率及重复性能满足日常检测的要求。

参考文献:

- [1] BIRNBAUM L S, STASKAL D F. Brominated flame retardants: cause for concern[J]. Environmental Health Perspectives, 2004(112): 9.
- [2] 陈海, 孙云娜, 魏东洋. 溴代阻燃剂的环境危害[J]. 广东化工, 2011, 38(8): 91.
- [3] ALI N, HARRAD S, MUENHOR D, et al. Analytical characteristics and determination of major novel brominated flame retardants (NBFRs) in indoor dust[J]. Anal Bioanal Chem, 2011, 400(9): 3073–3083.
- [4] EGUCHI A, ISOBE T, RAMU K, et al. Soil contamination by brominated flame retardants in open waste dumping sites in Asian developing countries Original Research Article[J]. Chemosphere, 2013, 90(9): 2365–2371.
- [5] LAGALANTE A F, OSWALD T D, CALVOS F C.

Polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in dust from previously owned automobiles at United States dealerships Original Research Article[J]. Environ Int, 2009, 35(3): 539–544.

- [6] MAIN K M, KIVIRANTA H, VIRTANEN H E, et al. Flame retardants in placenta and breast milk and cryptorchidism in newborn boys[J]. Environ Health Perspect, 2007, 115(10): 1519–1526.
- [7] MEEKER J D, JOHNSON P I, CAMANN D, et al. Sci Total Environ, 2009, 407(10): 3425–3429.
- [8] 周勇, 赵凯, 黄鹏, 等. UHPLC-MS/MS同时检测金枪鱼罐头中BPA、BADGE、BFDGE及其衍生物[J]. 食品工业, 2016, 37(6): 290–294.
- [9] BUDAKOWSKI W, TOMY G. Congener-specific analysis of hexabromocyclododecane by high-performance liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2003(17): 1399.
- [10] SAINT-LOUIS R, PELLETIER E. LC-ESI-MS-MS method for the analysis of tetrabromobisphenol A in sediment and sewage sludge[J]. Analyst, 2004(129): 724.