

**Анотація.** У роботі представлено результати досліджень щодо мінімізації небажаного процесу утворення кристалічної фази в жирах, які збагачені діацилгліцеридами та мають збалансований жирнокислотний склад. Розроблено математичну модель, що дозволяє прогнозувати вміст твердої фази при різних значеннях предикторів – жирнокислотного складу інгібітору кристалізації та його концентрації. Встановлено раціональні параметри, що забезпечують мінімізацію процесу утворення кристалічної фази в жирах функціонального призначення при їхньому зберіганні.

**Ключові слова:** діацилгліцерини; полігліцеринові ефіри жирних кислот; методологія поверхні відклику; гліцероліз жирів; ліпаза.

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследования по минимизации нежелательного процесса образования кристаллической фазы в жирах, обогащенных диацилглицеринами и имеющих сбалансированный жирнокислотный состав. Разработана математическая модель, позволяющая прогнозировать содержание твердой фазы при различных значениях предикторов – жирнокислотного состава ингибитора кристаллизации и его концентрации. Установлены рациональные параметры, обеспечивающие минимизацию процесса выпадения кристаллической фазы в жирах функционального назначения при их хранении.

**Ключевые слова:** диацилглицерини; полиглицериновые эфиры жирных кислот; методология поверхности отклика; глицеролиз жиров; липаза.

УДК 665:664.3

## ІНГІБУВАННЯ ПРОЦЕСУ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ЖИРІВ, ЗБАГАЧЕНИХ ДІАЦИЛГЛІЦЕРИДАМИ

**Н. А. Ткаченко**

доктор технічних наук, професор,  
в.о. директора навчально-наукового  
технологічного інституту  
ім. М.В. Ломоносова,

завідувач кафедри технології молока,  
жирів і парфумерно-косметичних засобів  
Одеська національна академія харчових  
технологій  
вул. Канатна, 112, м. Одеса, Україна, 65039  
E-mail: nataliya.n-2013@yandex.ru

**О. Некрасов**

доктор технічних наук, професор,  
кафедра технології жирів та продуктів  
бродиння

Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»  
вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002  
E-mail: nekrasov2007@gmail.com, тел.

### Вступ

Світовий ринок функціональних продуктів інтенсивно розвивається, щорічно збільшуючись на 15 – 20 %, що майже в чотири рази перевищує аналогічний показник для харчової промисловості в цілому [1]. Лідером в розробках продуктів функціонального харчування є Японія. Японія – єдина країна, яка в законодавчому порядку визначила функціональні продукти харчування, а їх виробництво стало стратегічним напрямком країни. Японський ринок функціональних продуктів харчування зараз один з самих передових у світі. Потреба в подібних продуктах в Україні велика. Хоча українське законодавство ще не передбачає законів та нововведень, аналогічних прийнятим у Японії, ринок продуктів функціонального харчування в Україні розширюється – кожен день за рахунок асортименту жирних продуктів, збагачених поліненасиченими жирними кислотами, жиророзчинними вітамінами, фосфоліпідами, фітостеринами, які імпортуються до країни. Тому сучасний розвиток харчової промисловості в Україні, і зокрема олійно-жирової галузі, обумовлює необхідність формування інноваційної системи, що полягає в створенні та просуванні нових вітчизняних технологій і розробок, а також розширенні асортименту існуючих продуктів з урахуванням реального попиту та споживчого ринку лікувально-профілактичного і функціонального харчування.

### Постановка проблеми

Аналіз результатів сучасних досліджень [2-6] дозволяє ідентифікувати наступні групи функціональних жирних продуктів. Перша група – продукти, що початково містять значну кількість одного або декількох функціональних інгредієнтів. Прикладом служать олії з високим вмістом  $\omega$ -3 поліненасичених жирних кислот (ПНЖК) (олії тропічних фруктів, насіння сої, рослини сімейства шалфейових, жири риб, що живуть у Північній Атлантиці й холодних областях Тихого океану) і токоферолу (олія із зародків пшениці, соєва, арахісова й соняшникова олії). Друга група – продукти, з яких виключено речовини, шкідливі для здоров'я й/або такі, що перешкоджають прояву їх функціональності. Це низькокалорійні майонезні соуси і спреди з мінімальним вмістом жирової фази, що досягається шляхом використання харчових волокон, у тому числі спеціального пектину. Третя група – продукти, в яких в результаті тих або інших модифікацій підсилюється дія функціональних інгредієнтів, які входять до їх складу. Так, внесення натуральних антиоксидантів, таких, як лецитин аскорбілпальмітат, у жири й жировмісні продукти перешкоджає їхньому псуванню й втраті вітамінів А і Е, що містяться в них. Застосування в емульсійних жирних продуктах вітаміну В<sub>6</sub> (піридоксина) найбільш ефективно в складі багатокомпонентних вітамінних

преміксів, оскільки деякі вітаміни групи В, такі, як рибофлавін, біотин, ніацин, які являються синергістами піридоксина, підсилюють його активність. Четверта група функціональних харчових продуктів – продукти, збагачені за спеціальними технологіями функціональними інгредієнтами.

У зв'язку з вищевикладеним, основними аспектами формування функціональних жирових продуктів є:

- зниження вмісту жирової фази при збільшенні частки джерел ПНЖК за рахунок створення продуктів емульсійної природи;
- виключення з числа інгредієнтів холестеринвмісної сировини;
- підвищення фізіологічної цінності шляхом збагачення вітамінами, фосфоліпідами, фітостеринами та іншими фізіологічно функціональними інгредієнтами;
- використання комбінацій з молочним жиром в широкому діапазоні співвідношень;
- формування традиційних споживчих властивостей, аналогічних вершковому маслу;
- запобігання мікробіологічного та окисного псування продукції;
- створення науково-практичних основ їх технологій.

#### **Літературний огляд**

У середньому добова потреба людини в жирах становить 80 – 100 г, з яких 30 % повинно забезпечуватися рослинними оліями [7]. У лікувально-профілактичному харчуванні можуть змінюватися як кількість жирів, так і їх якісний склад. Складові компоненти жирів – поліненасичені жирні кислоти – незамінні харчові речовини. ПНЖК ( $\omega$ -3,  $\omega$ -6 та  $\omega$ -9 кислоти) виконують наступні функції: вони є компонентом фосфоліпідів усіх клітинних мембран, від яких залежить передача імпульсів та робота рецепторів [8-11], та є попередниками для синтезу ліпідних медіаторів, які є важливими в регулюванні низки фізіологічних процесів [12]. Крім того  $\omega$ -3 жирні кислоти (ЖК) покращують імунітет, зменшують згортання (коагуляцію) крові, рівень триацилгліцеринів в крові та ризик коронарної хвороби серця та атеросклерозу [13-15]. Вказані кислоти приймають участь на ранніх стадіях запального процесу і, таким чином здатні зменшити запалення без послаблення захисних сил організму та уповільнення загоювання ран. Із  $\omega$ -6 ЖК найбільш активна – арахідонова, але в жирах їжі її мало. Вона утворюється в організмі з лінолевої кислоти. Тому нормується потреба в лінолевій кислоті: 4 – 6 % добової енергоцінності харчового раціону, що становить 12 – 15 г лінолевої кислоти. Приблизно 25 г соняшникової або кукурудзяної олії забезпечують добову потребу в лінолевій кислоті. Крім того, ліноленова кислота, яка входить наприклад до складу ацилгліцеринів лляної олії, також може бути в організмі подовжена та десатурована до арахідонової [16, 17]. В той же час,  $\omega$ -

9 кислоти сприяють зниженню холестерину в плазмі та необхідні для балансу поліненасичених жирних кислот [18, 19].

Встановлено, що саме дефіцит вказаних незамінних жирних кислот негативно впливає на організм при малому споживанні або відсутності жирів у їжі [20, 21]. У зв'язку з цим жири функціонального призначення для підвищення свого позитивного фізіологічного впливу повинні мати збалансований жирнокислотний склад.

Результати наукових досліджень в галузі нутріціології дозволили знайти взаємозв'язок між ліпідними структурами і їхнім впливом на здоров'я [22-24]. Зокрема, протягом останніх років увага фахівців спрямована на лікувально-профілактичні властивості діацилгліцеринів (ДАГ). Жири, збагачені діацилгліцерином, за смаковими якостями не відрізняються від традиційних, на основі триацилгліцеринів (ТАГ) [25]. В той же час метаболічний процес біохімічного розпаду ТАГ та ДАГ має відмінності. Зокрема споживання жирів, збагачених ДАГ, елімінує стадію ресинтезу жиру за рахунок утворення 1-моноацилгліцеринів, що не можуть виступати у якості субстрату для утворення в організмі людини ТАГ. За рахунок цього повсякденне споживання людиною ДАГ зменшує накопичення жиру в організмі, внаслідок чого запобігає виникненню хвороб, пов'язаних з атеросклерозом: ішемічної хвороби серця, інфаркту міокарда, гіперліпідемії та інших [26]. У зв'язку з цим одним із інноваційних напрямків розвитку олійно-жирової промисловості є виробництво жирових продуктів, збагачених діацилгліцерином.

В теперішній час одним з невирішених питань є проблема зберігання зазначених функціональних жирів. Зокрема, при традиційному зберіганні в холодильнику (температура +5 °С) жирів, збагачених діацилгліцерином, що мають збалансований жирнокислотний склад, має місце тенденція утворення кристалічної фази, що призводить до небажаного помутніння продукту з подальшим його розшаруванням і випаданням осаду.

**Мета представленої роботи** – встановлення раціональних параметрів: вмісту інгібітору кристалізації функціональних жирів та його жирнокислотного складу, що виключають або забезпечують мінімальне утворення кристалічної фази при зберіганні за температури холодильника (+5 °С).

#### **Мінімізація процесу утворення твердої фази в жирах функціонального призначення при їх зберіганні в умовах знижених температур**

Для отримання жиру, збагаченого діацилгліцерином, було застосовано метод ферментативного гліцеролізу. Як вихідну сировину було використано суміш, яка містила 50 % мас. соняшникової, 40 % мас. оливкової та 10 % мас. лляної олії. Зазначена суміш рослинних олій є збалансованою за жирнокислотним складом, зокрема відношення  $\omega$ -

6/ω-3 ПНЖК становить 10:1, що забезпечує найбільш ефективний оздоровлюючий вплив на організм людини [7, 8]. Каталіз реакції здійснювався за допомогою іммобілізованої мікробної ліпази типу *B. Candida antarctica* (ферментний препарат *Novozym 435*, «Novozymes», Данія). Кількість біокатализатори – 10 % по відношенню до маси реакційної суміші, температура реакції – 70 °С, час – 90 хвилин.

Як інгібітор кристалізації використовувались складні ефіри полігліцерину та жирних кислот – пальмітинової (C<sub>16:0</sub>) та олеїнової (C<sub>18:1</sub>).

Критерієм оптимізації було обрано вміст твердої фази; незалежними факторами, що варіювались, – вміст інгібітору кристалізації жиру та його жирнокислотний склад. Варіювання останнього предиктору здійснювалось шляхом зміни мольної частки арилів C<sub>16:0</sub>.

Аналіз вмісту твердої фази у зразках після їх зберігання протягом 2 тижнів при температурі 5 °С здійснювався методом імпульсного ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Вказаний метод заснований на вимірюванні загасання сигналів магнітної індукції від протонів твердого і рідкого жиру за допомогою імпульсного ядерного магнітного резонансу з автоматичним обчислюванням і індукуванням значення вмісту твердого жиру. Для досліджень використовувався імпульсний ЯМР спектрометр *Minispec mq 40* (виробник – фірма *Bruker*, Німеччина), що мав робочу частоту 40 МГц. Вимірювання вмісту твердої фази у досліджуваних зразках здійснювалось у трьох паралелях.

Для оптимізації було обрано методологію поверхні відклику. Вказаний метод є сукупністю математичних та статистичних прийомів, спрямованих на моделювання процесів та знаходження комбінацій експериментальних рядів предикторів з метою оптимізації функції відклику  $\hat{y}(x, b)$ , що в загальному виді описується наступним поліномом:

$$\hat{y}(x, b) = b_0 + \sum_{l=1}^n b_l x_l + \sum_{k=1}^n b_k x_k^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j, \quad (1)$$

де  $x \in R^n$  – вектор змінних,  $b$  – вектор параметрів.

Стосовно процесу, що досліджується, було обрано функцію відклику, яка має вигляд поліному другого ступеня:

$$BT\Phi = b_0 + b_1 c + b_{11} c^2 + b_2 i + b_{22} i^2 + b_{12} c i, \quad (2)$$

де  $BT\Phi$  – вміст твердої фази, %;  $b_0$  – константа;  $c$  – мольна частка ацилів C<sub>16:0</sub>;  $i$  – вміст інгібітору кристалізації, % мас.;  $b_1, b_{11}, b_2, b_{22}, b_{12}$  – коефіцієнти для кожного елементу полінома.

В дослідженні використано центральний композиційний ротатбельний план, що найбільше підходить для обраного методу оптимізації [27]. Вибір рівнів та інтервалів варіювання факторів було здійснено за результатами попередніх експериментів. Матрицю планування та експериментальні значення функції відклику (середні значення 3-х паралельних досліджень) представлено в табл. 1.

Таблиця 1 – Матриця планування та функція відклику

Номер досліджу	Мольна частка C <sub>16:0</sub> , $c$		Вміст інгібітору кристалізації, $i$		Вміст твердої фази, $BT\Phi$ , %
	Кодований рівень	Мольна частка	Кодований рівень	% мас.	
1	-1	0,15	-1	0,15	12,0
2	-1	0,15	+1	0,85	8,8
3	+1	0,85	-1	0,15	1,5
4	+1	0,85	+1	0,85	5,9
5	$-\sqrt{2}$	0,00	0	0,50	12,5
6	$+\sqrt{2}$	1,00	0	0,50	3,1
7	0	0,50	$-\sqrt{2}$	0,00	12,7
8	0	0,50	$+\sqrt{2}$	1,00	7,8
9	0	0,50	0	0,50	1,0
10	0	0,50	0	0,50	1,1
11	0	0,50	0	0,50	1,0

Моделювання та обробка експериментальних даних виконувались за допомогою пакета *Statistica 10* (StatSoft, Inc.)

Отримане рівняння моделі має вигляд:

$$BT\Phi = 24,872 - 40,777 \cdot c + 23,537 \cdot c^2 - 43,142 \cdot i + 33,337 \cdot i^2 + 15,510 \cdot c i, \quad (3)$$

Для перевірки значущості коефіцієнтів регресії було побудовано діаграму Парето, яку представлено на рис. 1 (L – лінійний ефект, Q – квадратичний ефект)

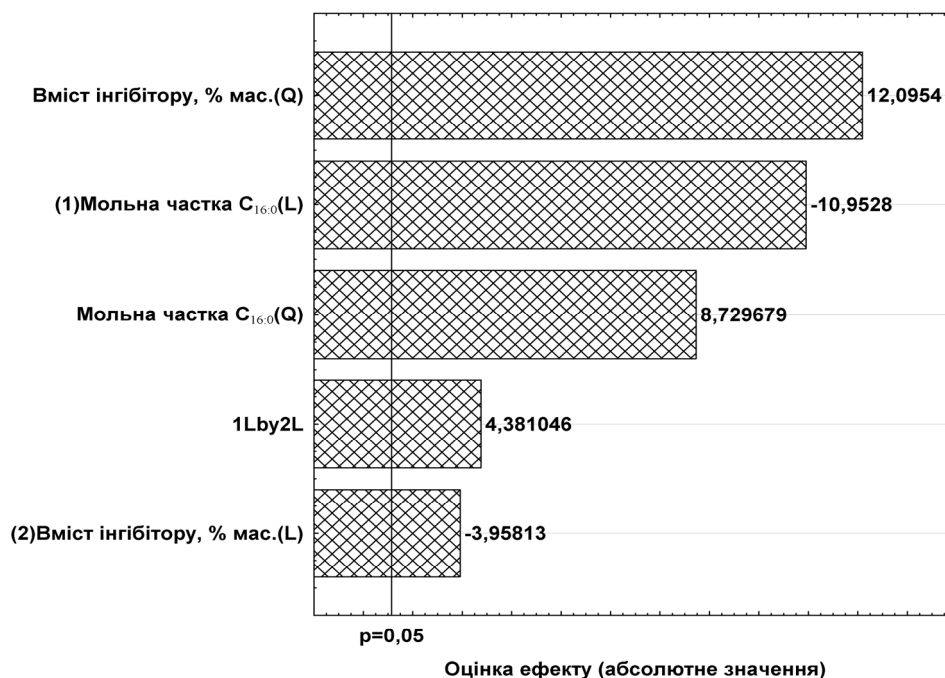


Рис. 1. Діаграма Парето

На вказаній діаграмі Парето (рис. 1) наведено стандартизовані коефіцієнти, які відсортовано за абсолютними значеннями. Аналіз даних показує, що усі колонки перетинають вертикальну лінію, що є 95 % довірчою ймовірністю. Таким чином, можна

зробити висновок, що всі коефіцієнти регресії (1) значущі.

Адекватність отриманої моделі перевірялась методом дисперсійного аналізу, результати якого представлено в табл. 2.

Таблиця 2 – Дисперсійний аналіз моделі

Фактор	Сума квадратів, SS	Ступінь свободи, df	Середнє значення квадрата, MS	F-критерій	Рівень значущості, p
(1) Мольна частка C <sub>16:0</sub> (L)	88,599	1	88,599	119,964	0,0001
Мольна частка C <sub>16:0</sub> (Q)	56,282	1	56,282	76,207	0,0003
(2) Вміст інгібітору кристалізації, % мас. (L)	11,571	1	11,571	15,667	0,0108
Вміст інгібітору кристалізації, % мас. (Q)	108,048	1	108,048	146,299	0,0001
1L · 2L	14,175	1	14,175	19,194	0,0071
Похибка	3,693	5	0,739		
Загальна сума квадратів	246,936	10			
Коефіцієнт детермінації R <sup>2</sup> = 0,985					

Дані, наведені в табл. 2, дозволяють зробити висновок, що отримана модель адекватно описує експеримент.

Описаний поліномом (3) сукупний вплив жирнокислотного складу та вмісту інгібітору кристалізації на кількість твердої фази, що утворюється у жирі функціонального призначення при його зберіганні в умовах експерименту, в графічному вигляді представлено на рис. 2.

На основі пошуку екстремумів математичної залежності (3) визначено раціональні параметри, що дозволяють уникнути утворення кристалічної фази в жирах, збагачених діацилгліцеридами, а саме: мольна частка ацилів C<sub>16:0</sub> складає 0,70 та

вміст інгібітору – 0,48 % мас., що підтверджується графічним зображенням на рис. 2.

#### Апробація результатів

Результати проведених досліджень апробовано у лабораторних умовах кафедри технології молока, жирів і парфумерно-косметичних засобів ОНАХТ та кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХП». Промислова апробація отриманих рекомендацій передбачається на одному з провідних олійно-жирових підприємств асоціації «Укроліяпром».

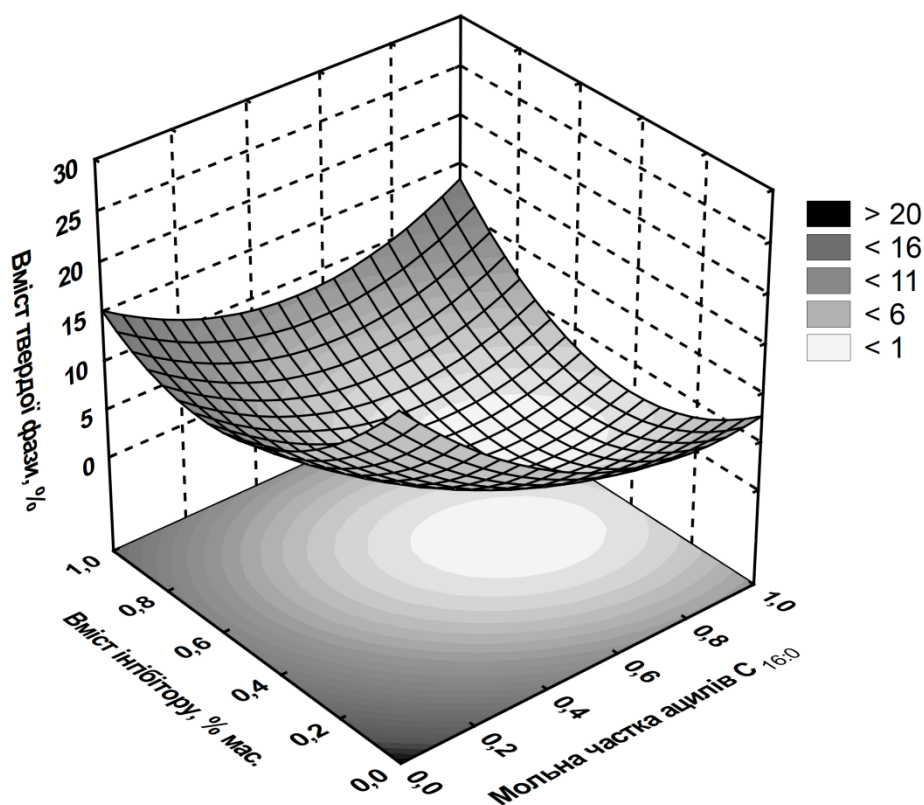


Рис. 2. Залежність кількості твердої фази у зразках жирів, збагачених діацилгліцеридами, від вмісту інгібітору кристалізації та мольної частки ацилів  $C_{16:0}$

### Висновки

В результаті проведення комплексу досліджень розроблено математичну модель, що дозволяє прогнозувати утворення кристалічної фази в жирах, збагачених діацилгліцеридами, при різних значеннях предикторів – жирнокислотного складу інгібітору кристалізації та його концентрації. Встановлено раціональні параметри, що забезпечують мінімізацію процесу утворення твердої фази в жи-

рах функціонального призначення за умов їх зберігання при температурі  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Перспективи подальших досліджень:** проведення досліджень щодо механізму інгібування кристалізації жирів, збагачених діацилгліцеридами, під дією полігліцеринових ефірів жирних кислот, спрямованих на випуск жирової продукції функціонального призначення стабільної та високої якості.

### Список літератури:

1. Smith J. Functional food product development / J. Smith, E. Charter. – Chichester, West Sussex: Wiley-Blackwell, 2010. – 528 pp.
2. Тутельян В.А. Функціональні жирові продукти в структурі харчування / В.А. Тутельян, А.П. Нечаєв, А.А. Кочеткова // Масложирова промисловість. – 2009. – № 6. – С.6–9.
3. Ипатова Л.Г. Новые направления в создании функциональных жировых продуктов / Л.Г. Ипатова, А.А. Кочеткова, А.П. Нечаев // Пищевая промышленность. – 2007. – № 1. – С. 12–15.
4. Илларионова В. В. Разработка композиционных смесей жировых основ низкокалорийных маргариновых эмульсий функционального назначения / В. В. Илларионова, С. Г. Ефименко, Е. П. Корнена и др. // Новые технологии. – 2010. – № 2. – С. 43–47.
5. Wolfs M. Effectiveness of customary use of phytosterol/-stanol enriched margarines on blood cholesterol lowering / M. Wolfs, N. de Jong, M. C. Ocké // Food and Chemical Toxicology. – 2006. – Vol. 44. – №10. – P. 1682–1688.
6. Su H. P. Development of low-fat mayonnaise containing polysaccharide gums as functional ingredients / H. P. Su, C. P. Lien, T. A. Lee, J. H. Ho // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2010. – Vol. 90. – №5. – P. 806–812.

7. Dietary reference intakes for energy, carbohydrate, fiber, fat, fatty acids, cholesterol, protein, and amino acids / Institute of Medicine (U.S.). Panel on Macronutrients., Institute of Medicine (U.S.). Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes. – Washington, D.C.: National Academies Press, 2005. – 1331 pp.
8. Chow C. K. Fatty Acids in Foods and their Health Implications. Food Science and Technology, Volume 170 (1st ed.) / Ching K. Chow. – CRC Press.– 1281 p.
9. Barcelos R. Effects of  $\omega$ -3 essential fatty acids ( $\omega$ -3 EFAs) on motor disorders and memory dysfunction typical neuroleptic-induced: behavioral and biochemical parameter / R. Barcelos, D. Benvegnú, N. Bouffleur // Neurotoxicity Research. – 2010. – Vol. 17. – №3. – P. 228–237.
10. Developmental omega-3 supplementation improves motor skills in juvenile-adult rats / A. Coluccia, P. Borracci, G. Renna // International Journal of Developmental Neuroscience. – 2009. – Vol. 27. – №6. – P. 599–605.
11. Schnebelen C. Dietary n-3 and n-6 PUFA enhance DHA incorporation in retinal phospholipids without affecting PGE(1) and PGE (2) levels / C. Schnebelen, S. Grégoire, B. Pasquis // Lipids. – 2009. – Vol. 44. – №5. – P. 465–470.
12. Ishihara K. Comparison of the effects of dietary  $\alpha$ -linolenic, stearidonic, and eicosapentaenoic acids on production of inflammatory mediators in mice / K. Ishihara, W. Komatsu, H. Saito, K. Shinohara // Lipids. – 2002. – Vol. 37. – №5. – P. 481–486.
13. Riediger N.D. A systemic review of the roles of n-3 fatty acids in health and disease / N.D. Riediger, R.A. Othman, M. Suh, M.H. Moghadasian // J. Am. Diet Assoc. – 2009. – Vol. 109, №4. – P. 668–679.
14. Basu H. Coronary heart disease: How do the benefits of  $\omega$ -3 fatty acids compare with those of aspirin, alcohol/red wine, and statin drugs? / H. Basu, S. Pernecky, A. Sengupta, G. Liepa // JAOCS. – 2006. – Vol. 83. – №12. – P. 985–997.
15. Lavie C. J. Omega-3 Polyunsaturated Fatty Acids and Cardiovascular Diseases / C. J. Lavie, R. V. Milani, M. R. Mehra, H. O. Ventura // Journal of the American College of Cardiology. – 2009. – Vol. 54. – №7. – P. 585–594.
16. Meyer B. Dietary intakes and food sources of omega-6 and omega-3 polyunsaturated fatty acids / B. Meyer, N. Mann, J. Lewis // Lipids. – 2003. – Vol. 38. – №4. – P. 391–398.
17. Morise A. Dose effect of  $\alpha$ -linolenic acid on PUFA conversion, bioavailability, and storage in the hamster / A. Morise, N. Combe, C. Boué // Lipids. – 2004. – Vol. 39. – №4. – P. 325–334.
18. Loosemore E. Dietary intake of essential and long-chain polyunsaturated fatty acids in pregnancy / E. Loosemore, M. Judge, C. Lammi-Keefe // Lipids. – 2004. – Vol. 39. – №5. – P. 421–424.
19. Stewart F. Longitudinal assessment of erythrocyte fatty acid composition throughout pregnancy and post partum / F. Stewart, V. Rodie, J. Ramsay // Lipids. – 2007. – Vol. 42. – №4. – P. 335–344.
20. Piquet M.-A. Polyunsaturated fatty acid deficiency reverses effects of alcohol on mitochondrial energy metabolism / M.-A. Piquet, M. Roulet, V. Nogueira // Journal of Hepatology. – 2004. – Vol. 41. – №5. – P. 721–729.
21. Sikorski Z. E. Chemical, biological and functional properties of food lipids / Z. E. Sikorski, A. Kotakowska. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011. – 512 pp.
22. Moffatt R. J. Lipid metabolism and health (1st ed.) / R. J. Moffatt, B. A. Stamford. – Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis, 2006. – 366 pp.
23. Akoh C.C. Food lipids (1st ed.) / Casimir C. Akoh and David B. Min. – Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2008.– 914 p.
24. Smith J. Functional food product development / J. Smith, E. Charter. – Chichester, West Sussex: Wiley-Blackwell, 2010. – 528 pp.
25. Некрасов П.А. Жиры, обогащенные диацилглицеринами, – продукт нового поколения / П.А. Некрасов, Ф.Ф. Гладкий // Food & Drinks. Продукты и напитки. – серия "Food Technology. Пищевые технологии". – 2006. – № 10. – С. 28–29.
26. Некрасов П.О. Дослідження харчової цінності діацилглицеринової олії / П.О. Некрасов, О.В. Подлісна, В.Г. Гопкалов // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – № 11. – С. 170–177.
27. Box G.E.P. Response surfaces, mixtures, and ridge analyses, 1st ed. / G. E. P. Box, N. R. Draper. – Hoboken, N.J.: John Wiley, 2007. – 857 p.