

Sofia, Bułgaria, 17 lipca 2016 r.

dr hab. Michał Daszykowski, prof. UŚ
Instytut Chemii
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Uniwersytet Śląski
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice
Tel.: 32 359 15 68
E-mail: michal.daszykowski@us.edu.pl

Recenzja pracy doktorskiej autorstwa Pani mgr inż. Agnieszki Martyny

pt. *"Differentiation of microtraces based on their features obtained using advanced instrumental analytical techniques, supported by chemometric tools and likelihood ratio approach for forensic purposes"*,

wykonanej w Instytucie Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie pod kierunkiem dra hab. Grzegorza Zadory, prof. IES w ramach współpracy z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

Określenie składu ilościowego i/lub jakościowego zbioru próbek, które charakteryzują badany układ, system czy zjawisko, jest zasadnicze dla procesu wnioskowania. Dzięki szybkiemu rozwojowi technologii pomiarowych, skład chemiczny próbek można ustalać obecnie relatywnie szybko dzięki zaawansowanym technikom instrumentalnym. Jednakże, coraz częściej w pierwszym etapie badań obserwujemy odejście od próby dokładnego opisu próbek poprzez określenie ich składu chemicznego (co wymaga znajomości występujących w próbce związków i zarazem użycia często bardzo kosztownych wzorców – jeśli są one dostępne) na rzecz podejścia charakteryzującego próbki poprzez tak zwane chemiczne odciski palca.

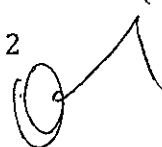
Chemiczne odciski palca są to różnego rodzaju sygnały instrumentalne, np. widma rejestrowane przy użyciu technik spektroskopowych czy chromatogramy, które zawierają relatywnie duży zasób informacji chemicznej. To sprawia, że charakteryzują one w unikalny sposób próbki analogicznie jak każdą osobę identyfikują jej unikalne odciski palca. Tego typu podejścia już są szeroko stosowane np. w badaniach metabolomicznych, do kontroli jakości produktów spożywczych i farmaceutycznych czy do kontroli procesów technologicznych. Ze względu na swoją złożoność oraz ewentualne niepożądane źródła wariacji mające swe źródła np. w niestabilności warunków pomiarowych, skuteczna ekstrakcja użytecznej informacji chemicznej ze zbioru chemicznych odcisków palca wymaga użycia zaawansowanych technik

1

chemometrycznych. Wspomagają one wstępne przygotowanie chemicznych odcisków palca do dalszej analizy, porównanie wzajemnych podobieństw pomiędzy próbkami, a w zależności od podjętego problemu badawczego, również budowę modeli kalibracyjnych, dyskryminacyjnych lub klasyfikacyjnych dla danych zawierających dużą liczbę skorelowanych parametrów wraz z możliwością identyfikacji zmiennych, które wnoszą największy wkład do konstrukcji danego modelu.

Dotychczas, metody chemometryczne stosowane do analizy wielowymiarowych danych, znalazły wiele atrakcyjnych zastosowań w różnych dziedzinach nauki. Jednakże stopień zainteresowania nimi przez naukowców realizujących swoje badania w obszarze nauk sądowych pozostaje relatywnie mały. Prawdopodobnie, do głównych przyczyn takiego stanu rzeczy należy zaliczyć specyfikę i ścisłe wymogi dotyczące analiz próbek dowodowych na potrzeby nauk sądowych, wielkość i ilość dostępnych próbek, a także konieczność interpretacji wartości dowodowej na podstawie uzyskanych wyników fizykochemicznych uwzględniając realne potrzeby wymiaru sprawiedliwości.

Nadrzędnym celem badań podjętych przez Panią mgr inż. Agnieszkę Martynę w ramach jej pracy doktorskiej było rozwiązanie tzw. problemu porównawczego, będącego w bezpośrednim obszarze zainteresowania nauk sądowych. Jego istotą jest weryfikacja źródła pochodzenia zabezpieczonych próbek dowodowych. W szczególności, rozważa się czy próbki pochodzą z tego samego źródła czy nie. By skutecznie udzielić odpowiedzi na to pytanie należy ocenić wartość dowodową próbek charakteryzowanych poprzez zbiór danych fizykochemicznych z użyciem metodologii ilorazu wiarygodności. Iloraz wiarygodności jest standardowym narzędziem oceny danych fizykochemicznych na potrzeby nauk sądowych, jednakże stosowalność tego podejścia determinuje liczba jednocześnie rozważanych zmiennych fizykochemicznych. W realnych sytuacjach, trudno z góry określić, które z wielu zmiennych fizykochemicznych mogą faktycznie wspomagać proces oceny wartości dowodowej. W szczególności, problem ten staje się wyraźny w przypadku, gdy materiał dowodowy jest opisywany poprzez różne rodzaje sygnałów instrumentalnych (chemiczne odciski palca) np. różnego rodzaju chromatogramy czy widma rejestrowane w zakresie podczerwieni. Z tego właśnie względu, wykorzystanie relatywnie dużego zestawu parametrów, a także całościowych sygnałów instrumentalnych, wydaje się być bardzo pożądanym kierunkiem modyfikacji podejścia opartego na ilorazie wiarygodności i zarazem niezwykle ambitnym celem. Autorka proponuje budowę modeli hybrydowych uwzględniających własności podejść chemometrycznych umożliwiające redukcję wymiarowości danych i podejścia opartego na teorii ilorazu wiarygodności. Autorka rozważyła także różne sposoby redukcji wymiarowości danych używając takie podejścia jak analizę głównych składowych, dyskretną transformację falkową, liniową analizę dyskryminacyjną czy zmianę klasycznej reprezentacji danych na reprezentację opartą na wzajemnych podobieństwach pomiędzy próbkami. Dodatkowym bardzo interesującym zagadnieniem rozważanym w pracy jest koncepcja fuzji danych poprzez jednoczesne zestawienie informacji fizykochemicznych o materiale dowodowym pochodzących z komplementarnych technik pomiarowych (sygnały rejestrowane za



pomocą spektroskopii w zakresie podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) oraz pirogramy uzyskane techniką chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas i przystawką do pirolizy (Py-GC-MS)). By analizować zawartość informacyjną dwóch odmiennych bloków zmiennych fizykochemicznych autorka zaproponowała użycie podejścia wieloblokowej analizy głównych składowych.

Tematykę swoich badań autorka przedstawiła w dziesięciu rozdziałach pracy doktorskiej. Część właściwą pracy poprzedzają dwie krótkie sekcje. Składają się na nie odpowiednio lista akronimów metod ułożona w porządku alfabetycznym i stosowane w pracy skrót. Po rozdziale dziesiątym, znajdują się cztery sekcje zawierające listę rysunków, listę tabel, bibliografię oraz życiorys autorki.

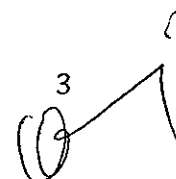
Pierwsze pięć rozdziałów pracy można traktować jako wyczerpujące wprowadzenie do tematyki pracy doktorskiej poszerzone o istotne zagadnienia dotyczące analizy materiału dowodowego na miejscu zdarzenia w postaci fragmentów plastikowych elementów wyposażenia pojazdów, opis zazwyczaj stosowanych metod instrumentalnych (spektroskopia w zakresie podczerwieni z transformacją Fouriera, pirolityczna chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas), podstawy teoretyczne podejścia bazującego na ilorazie wiarygodności stosowanego do interpretacji wartości dowodowej pozyskanych danych fizykochemicznych na potrzeby nauk sądowych, a także podstawy teoretyczne technik redukcji wymiarowości wielowymiarowych danych oraz metod wstępnego przygotowania sygnałów instrumentalnych takich jak widma i chromatogramy.

W rozdziale szóstym autorka jasno i precyzyjnie sformułowała swoje cele badawcze.

Rozdział siódmy pracy zawiera szczegółowy opis wykonanych eksperymentów, sposobu gromadzenia i przygotowania próbek dowodowych do analizy, stosowanych metod analizy instrumentalnej oraz techniczne aspekty wykorzystania metod wstępnego przygotowania zarejestrowanych sygnałów instrumentalnych.

Rozdział ósmy pracy, z naukowego punktu widzenia, jest najważniejszy gdyż znajdujemy w nim obszerny opis i dyskusję otrzymanych w toku badań wyników. Na początku, autorka skupia uwagę czytelnika na zasadniczych różnicach pomiędzy klasycznym podejściem opartym na redukcji wymiarowości sygnałów instrumentalnych poprzez konstrukcję tzw. tabeli pików, a alternatywnym wariantem, w którym bierze się pod uwagę całe sygnały instrumentalne. Wskazuje także, iż konstrukcja tabeli pików jest w dużej mierze subiektywna gdyż w znacznym stopniu zależy od doświadczenia osoby analizującej sygnały instrumentalne i/lub doboru parametrów wejściowych w przypadku użycia metod detekcji pików. Ponadto, identyfikacja pików i konstrukcja tabeli pików zasadniczo jest procesem czasochłonnym i niezwykle żmudnym. Stąd, eliminacja etapu konstrukcji tabeli pików poprzez wykorzystanie kompletnych sygnałów do budowy modeli ilorazu wiarygodności jest w pełni uzasadnione i bardzo pożądane. Transformacja falkowa jest jedną z pierwszych rozważanych metod redukcji wymiarowości danych. Została ona użyta przez doktorantkę w celu rozwiązania

3

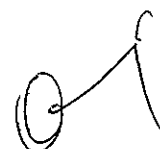


problemu porównawczego na podstawie pozyskanego zbioru widm FTIR. Do kompresji widm wykorzystano piątą falek z rodziny falek Daubechy, argumentując jej wybór kształtem tejże funkcji bazowej, który zgodnie z doniesieniami literaturowymi najlepiej oddaje charakterystykę sygnałów rejestrowanych w zakresie podczerwieni. Brano pod uwagę cztery poziomy dekompozycji eliminując współczynniki falkowe na podstawie uniwersalnej wartości progowej zdefiniowanej równaniem 8.2. Następnie, poświęcono sporo uwagi procedurze wyboru istotnych zmiennych do budowy modeli ilorazu wiarygodności i konstrukcji różnych wariantów modeli ilorazu wiarygodności jedno- oraz wielowymiarowych. W podrozdziale 8.3 przedstawiono wyniki uzyskane w kontekście problemu porównawczego z wykorzystaniem liniowej analizy dyskryminacyjnej opartej o reprezentację danych uwzględniającej wzajemne podobieństwa widm FTIR. Podobieństwa pomiędzy próbkami opisano odpowiednio za pomocą pięciu różnych miar podobieństwa (odległość Chebysheva, współczynnik korelacji, odległość Euklidesa i jej kwadrat oraz odległość Manhattan). Uzyskane w ten sposób zmienne posłużyły do konstrukcji modeli ilorazu wiarygodności uwzględniających jeden, dwa, trzy oraz cztery człony. W podrozdziale 8.3.4 dodatkowo omówiono wyniki uzyskane stosując metodologię budowy modeli ilorazu wiarygodności z wykorzystaniem redukcji wymiarowości poprzez zmianę klasycznej reprezentacji danych na reprezentację danych uwzględniającej wzajemne podobieństwa próbek farb lakierów samochodowych scharakteryzowanych przez widma Ramana. Podrozdział 8.4 poświęcono przedstawieniu rozwiązania problemu porównawczego dla sygnałów Py-GC-MS wykorzystując hybrydowe modele ilorazu wiarygodności. W podrozdziale 8.5 autorka opisała sposób użycia połączenia informacji dowodowej zawartej w dwóch zestawach komplementarnych sygnałów instrumentalnych (FTIR i Py-GC-MS) wykorzystując jedną z metod fuzji danych znaną pod nazwą wieloblokowa analiza głównych składowych.

Rozdział dziewiąty autorka postanowiła poświęcić zastosowaniom podejścia opartego na ilorazie wiarygodności obliczanego dla danych fizykochemicznych gromadzonych w celu rozwiązania problemu porównawczego dla innych rodzajów materiałów dowodowych (próbki win, okruchów szklanych, niebieskich atramentów i niebieskich lakierów samochodowych).

Rozdział dziesiąty zawiera podsumowanie otrzymanych wyników badań i wnioski. W szczególności, interesująca jest Tabela 10.1, w której w syntetyczny sposób autorka scharakteryzowała zalety i ograniczenia opracowanych przez siebie modeli ilorazu wiarygodności.

Bibliografia pracy obejmuje 116 pozycji, z czego przeważająca część to artykuły zamieszczone w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej oraz pozycje książkowe. Należy podkreślić, iż na ogół dobór pozycji literaturowych jest staranny i rozważny. Wiele z artykułów to aktualne pozycje wspierające zrozumienie omawianych kwestii.



Praca doktorska została napisana w języku angielskim, którym autorka posługuje się z dużą biegłością. Świadczy o tym bardzo trafny sposób przedstawiania zagadnień natury teoretycznej o relatywnie dużym stopniu złożoności jak i późniejsza dyskusja wyników stosując język prosty i zrozumiały. Dużym wsparciem dla czytelnia w zrozumieniu treści pracy są liczne kolorowe ilustracje. Każda z nich ma stosowny podpis, który wyczerpująco objaśnia zawartość rysunku. Wszystkim zawartym w pracy ilustracjom poświęcono odpowiednią uwagę w tekście. W tym miejscu należy nadmienić, iż autorka wykonała rysunki z niezwykle dużą starannością, dbałością o graficzne szczegóły i rzadko spotykanym poczuciem estetyki. Szata graficzna pracy doktorskiej i sposób jej edycji, moim zdaniem, jest wzorowy.

Oprócz bardzo dużej wartości merytorycznej pracy doktorskiej podlegającej bezpośredniej ocenie, zasadnicze znaczenie na ukształtowanie postawy naukowej autorki miał dotychczasowy przebieg jej kariery naukowej oraz podejmowane wyzwania naukowe.

Pani mgr inż. Agnieszka Martyna w 2011 r. ukończyła studia magisterskie na kierunku chemia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. W trakcie studiów magisterskich, podjęła również kształcenie na studiach inżynierskich na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, które ukończyła z tytułem inżyniera w 2012 roku. W 2011 r. rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego realizując swoje badania w ścisłej współpracy z Instytutem Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie pod opieką dr hab. Grzegorza Zadory, prof. IES.

Na szczególną uwagę zasługuje niezwykle wysoka aktywność doktorantki – zarówno publikacyjna, organizacyjna jak i ta związana z realizacją projektów badawczych.

W okresie realizacji swojej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszka Martyna bardzo aktywnie publikowała wyniki swoich badań. Jest autorem lub współautorem aż dziewięciu artykułów opublikowanych w prestiżowych czasopismach z listy filadelfijskiej, z czego w przypadku pięciu z nich jest pierwszym autorem. Sumaryczny współczynnik oddziaływania tychże artykułów wynosi 24,571 co oznacza średnio 2,730 na artykuł. Jest to bardzo dobry wynik. Ponadto, dwie publikacje zostały skierowane do druku. Doktorantka, co jest rzadkością na tym etapie rozwoju naukowego, jest także współautorem książki pt. *Statistical analysis in forensic science: evidential value of multivariate physicochemical data*, wydanej przez wydawnictwo Wiley w 2014 r. (ISBN: 9780470972106) oraz współautorką trzech rozdziałów książkowych, które ukazały się w literaturze z dziedziny nauk sądowych.

Wyniki swoich badań przedstawiała również w ramach wielu konferencji i sympozjów naukowych krajowych i zagranicznych. Wygłosiła piętnaście wykładów oraz była współautorem w przypadku siedemnastu wystąpień konferencyjnych. Zaprezentowała trzynaście posterów, a także była współautorem piętnastu posterów.

W latach 2012-2013 była członkiem komitetów organizacyjnych trzech konferencji i warsztatów tj. V Konferencja „Chemometria – metody i zastosowania”, „European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry” oraz „FORSTAT Workshop”.

Doktorantka była także wykonawczynią w dwóch wewnętrznych projektach badawczych realizowanych w Instytucie Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie oraz kierownikiem jednego grantu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki:

1. Projekt IES pt. „Wartość dowodowa danych fizykochemicznych uzyskanych w trakcie analizy mikrośladów różnymi metodami instrumentalnymi” (2010-2011),
2. Projekt IES pt. „Redukcja wymiarowości przestrzeni zmiennych danych fizykochemicznych w obliczeniach ilorazu wiarygodności” (2013-2014),
3. Projekt w ramach konkursu PRELUDIUM 6 (nr 2013/11/N/ST4/01547) pt. „Analiza porównawcza widm FTIR i chromatogramów uzyskanych techniką Py-GC/MS dla materiałów polimerowych, wsparta metodami redukcji wymiarowości danych wielowymiarowych” (14.08.2014 r. – 13.08.2016 r.).

Niezwykle duża aktywność doktorantki zaowocowała przyznaniem jej aż sześciu stypendiów:

1. Stypendium konferencyjne „Young Career Scientist scholarship” umożliwiające uczestnictwo w szkoleniu „FORSTAT Workshop” (czerwiec 2012 r.),
2. Stypendium im. M. Smoluchowskiego dla doktorantów Krakowskiego Konsorcjum „Materia-Energia-Przyszłość” w ramach finansowania Krajowego Naukowego Ośrodka Wiodącego (styczeń-wrzesień 2013 r.),
3. Stypendium konferencyjne umożliwiające uczestnictwo w konferencji „Euroanalysis”, Warszawa (25-29 września 2013 r.),
4. Stypendium konferencyjne „Young Career Scientist scholarship” umożliwiające uczestnictwo w szkoleniu „FORSTAT Workshop” (czerwiec 2014 r.),
5. Stypendium Rektora Uniwersytetu Jagiellońskiego za wyniki w nauce (październik 2014 r.),
6. Stypendium Rektora Uniwersytetu Jagiellońskiego za wyniki w nauce (październik 2015 r.).

Z nałożonego na mnie obowiązku recenzenta, poniżej sformułowałem kilka uwag krytycznych oraz zagadnień, prosząc zarazem doktorantkę o ustosunkowanie się do nich w trakcie publicznej obrony pracy doktorskiej.

1. W streszczeniu pracy i w rozdziale 3, autorka sformułowała dwie hipotezy H_1 oraz H_2 . Pierwszą z nich można traktować jako tzw. hipotezę zerową, a drugą jako

tzw. hipotezę alternatywną. Zazwyczaj, w literaturze statystycznej przyjmuje się odpowiednio oznaczenia H_0 i H_1 .

2. Uważam, iż użyty w pracy termin „reprezentacja odległościowa” należy zastąpić terminem „reprezentacja uwzględniająca wzajemne podobieństwa próbek” lub krócej „reprezentacja wzajemnych podobieństw (próbek)”.
3. W literaturze, dość często stosuje się wymiennie terminy „redukcja wymiarowości danych” i „wybór zmiennych”. Należy zaznaczyć, iż z technicznego punktu widzenia są to dwa różne procesy. Wspólną ich cechą jest zmniejszenie końcowej liczby zmiennych lecz nie zawsze są to oryginalne zmienne – mogą to być także liniowe kombinacje zmiennych.
4. Strona 74: *“SNV has the advantage of treating each spectroscopic or chromatographic profile independently of the whole database ...”* – nie nazwałbym tego zaletą normalizacji SNV, która z założenia tak działa. Brakuje także opisu motywacji dlaczego tylko SNV jest obiektem zainteresowania autorki – istnieje co najmniej kilka sposobów normalizacji, które są stosowane do indywidualnych próbek. Na przykład, klasycznym podejściem w chromatografii gazowej jest normalizacja chromatogramu w stosunku do największego pików czy normalizacja prowadząca do uzyskania jednostkowej długości wektora (traktując chromatogram jako wektor).
5. Strona 75 – zastanawia mnie motywacja wyboru techniki nakładania sygnałów instrumentalnych opartej na podejściu DTW. Jakże ma ona zalety w porównaniu do metody COW, która jest o wiele bardziej rozpowszechniona? Dlaczego na Rys. 5.2 chromatogramy zostały znormalizowane przed ich nałożeniem? W jaki sposób wybrano sygnał wzorcowy? W jakim stopniu należy oczekiwać deformacji pików, co jest charakterystyczne dla podstawowego wariantu metody DTW (tego typu problem wydaje się być zauważalny np. w przypadku chromatogramu oznaczonego niebieską przerywaną linią dla dwóch pików zlokalizowanych w okolicy 11,75 min i 12,05 min)?
6. Symbolika w równaniach 4.21 i 4.22 i tekście pracy – we wcześniejszej części pracy symbol ‘p’ autorka wykorzystywała aby oznaczyć liczbę zmiennych. Natomiast teraz, symbol ‘p’ oznacza prawdopodobieństwo *prior*. Lecz zaraz później, w kolejnym akapicie pracy, symbol ‘p’ oznacza ponownie liczbę wyjściowych zmiennych.
7. W rozdziale 4 pracy znajdujemy następującą informację *“If the classes distributions can be modelled by multivariate normal distribution with constant covariance for all groups (W) ...”* – co jeśli tak nie jest? Jakże inne podejścia można wówczas stosować? W części teoretycznej autorka powinna była poświęcić nieco więcej uwagi ograniczeniom metody LDA.

8. W paragrafie 7.1.2.1 i 7.1.2.2 autorka stwierdza, że: *"The fragment of the sample subjected to the FTIR analyses was firstly washed with water in order to remove the oils and mud residues"* – woda może jedynie usunąć z powierzchni próbki zanieczyszczenia tj. pozostałość ziemi, kurz. Woda, będąc polarnym rozpuszczalnikiem, nie może skutecznie usunąć z powierzchni próbki niepolarnych związków takich jak resztki oleju.
9. W dalszej części paragrafu 7.1.2.1 autorka precyzuje sposób rejestracji widm FTIR *"For each of the 27 samples three FTIR spectra were recorded from four distinct parts of the samples (with a total of $n = 12$ measurements per sample) ..."* z kolei w Tabeli 7.1 znajdujemy informację, iż każde widmo każdej próbki jest średnią ze 128 skanów. Moim zdaniem, z tekstu nie jest, jasne, czy kolejne trzy powtórzenia pomiaru widm rejestrowane były dla tych samych czterech miejsc czy też je zmieniano? W jaki sposób ustalono miejsce rejestracji widma? Co oznacza w praktyce stwierdzenie *"... four distinct parts of the samples"*?
10. W jaki sposób ustalono optymalne warunki rozdziału w procedurze Py-GC-MS? Jak wykorzystano informację wynikającą z rejestracji widm masowych w zakresie 35-350 m/z? W tym kontekście co dokładnie zostało przedstawione na Rys. 7.7? Czy są to chromatogramy, dla których w każdym punkcie pomiarowym wzdłuż osi czasu retencji zsumowano sygnały rejestrowane dla wszystkich kanałów m/z?
11. Paragraf 7.2.1 – autorka proponuje użycie funkcji sklepanych w celu korekty częstotliwości próbkowania sygnałów i uzyskania równomiernej reprezentacji próbkowania. Czy liniowa interpolacja, będąca prostszym wariantem, zawiodła lub dała gorsze wyniki?
12. Na stronie 72 i w dalszej części pracy na stronie 92 opis sposobu wyboru sygnału wzorcowego jest niejednoznaczny. W artykule [113] zaproponowano sposób wyboru sygnału wzorcowego – jest to sygnał, dla którego obserwuje się największą wartość średnią współczynników korelacji obliczonych pomiędzy każdym z sygnałów, a wszystkimi pozostałymi.
13. Rozdział 7 – jeżeli zbiór chromatogramów zawiera powtórzenia pomiarów chromatogramów, czy wówczas nie jest słuszne przyjęcie dwuetapowego schematu nakładania? Mianowicie, najpierw wykonujemy korekcję przesunięć pików w sygnałach dla każdej partii powtórzonych pomiarów chromatogramów z osobna, potem wybieramy z całego zbioru nałożonych chromatogramów sygnał wzorcowy i następnie nakładamy wszystkie chromatogramy?
14. Strona 100 – nie jestem pewien w jaki sposób jest prowadzona procedura iteracyjna wyboru istotnych zmiennych. W dalszej części paragrafu znajdujemy informację, że na Rys. 8.1 b niektóre zmienne, dla których $u^2 < c^2$, zostały rozpoznane jako chemicznie nieistotne. Autorka jako powód takiego stanu rzeczy podaje ewentualny

efekt wpływu linii podstawowej. Czy sprawdzono efekt wstępnego przygotowania danych na jakość uzyskanych modeli polegający na eliminacji linii podstawowej zastępując sygnały FTIR np. pierwszą pochodną?

15. Nazwiska pierwszych sześciu autorów w artykule z pozycji [86] bibliografii podano błędnie. Przypisano każdemu autorowi jedną nadmiarową literę.
16. Odnoszę wrażenie, iż w przypadku opisu niektórych metod chemometrycznych autorka nadmiernie cytowała pozycje literaturowe. Na przykład ma to miejsce w przypadku liczby odnośników literaturowych dotyczących teorii i zastosowań falek w stosunku do liczby cytowań innych podejść chemometrycznych. Autorka przyjęła zasadę cytowania relatywnie nowych pozycji literaturowych, tymczasem jeśli chodzi o konkretne metody należy w pierwszej kolejności cytować pracę jej twórców (np. metoda MFA – pozycja [73]).

Podsumowując, należy podkreślić, że przeprowadzone badania, dyskusja wyników uzyskanych w ramach pracy doktorskiej oraz końcowe wnioski jednoznacznie dowodzą osiągnięcie zamierzonych celów. Autorka zaproponowała kilka oryginalnych podejść o pożądanym i zarazem nowych własnościach, umożliwiających budowę modeli ilorazu wiarygodności dla wielowymiarowych danych fizykochemicznych zawierających kilkaset zmiennych (sygnały instrumentalne FTIR i pirogramy uzyskane techniką Py-GC-MS). Rozdział dziesiąty pracy zawiera syntetyczne podsumowanie wyników wraz z końcowymi wnioskami, z czego najbardziej interesująca jest analiza zawartości informacji przedstawionych w Tabeli 10.1. Wynika z niej, iż podejście, w którym wykorzystano transformację falkową, jako technikę redukcji wymiarowości sygnałów instrumentalnych, wydaje się być najbardziej dogodnym podejściem. Kluczową jego zaletą jest możliwość interpretacji obszarów sygnałów, które zawierają istotne z punktu budowy modeli zmiennych.

Zawarte w niniejszej recenzji uwagi krytyczne nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę pracy doktorskiej. Wyrażam przekonanie, iż przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Martyny zawiera istotne walory poznawcze i praktyczne. Ponadto, doktorantka wykazała, że posiada szeroką wiedzę teoretyczną w dyscyplinie oraz legitymuje się umiejętnością samodzielnej pracy naukowej. Uzyskane wyniki badań, moim zdaniem, istotnie przyczynią się do rozwoju podejść wykorzystujących iloraz wiarygodności w celu interpretacji danych fizykochemicznych. Na szczególną uwagę zasługuje uzyskanie rzadko spotykanego efektu synergizmu. Poprzez umiejętne wykorzystanie podejść chemometrycznych i klasycznych metod interpretacji danych fizykochemicznych znanych powszechnie w naukach sądowych autorka pracy stworzyła nowe i zarazem innowacyjne podejścia. Świadczy to o jej bardzo dużej dojrzałości naukowej.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim określone w Art. 13 *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2013 r. z późniejszymi zmianami. Wnioskuje zatem o dopuszczenie Pani mgr inż. Agnieszki Martyny do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę oryginalność i innowacyjność przeprowadzonych badań, dużą wagę podjętej tematyki, całokształt dorobku naukowego, sposób dyskusji wyników ich prezentacji, a także doświadczenie w kierowaniu grantem badawczym w ramach konkursu PRELUDIUM 6 (nr 2013/11/N/ST4/01547) finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki, wnioskuje do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o rozważenie możliwości wyróżnienia niniejszej pracy doktorskiej.

Michał Janykowski