

prof. dr hab. inż. JAN MAZERSKI
WYDZIAŁ CHEMICZNY
POLITECHNIKA GDAŃSKA
ul. Narutowicza 11/12
80-952 Gdańsk
☎: (58) 347 11 16 347 18 06
Fax: (58) 347 11 44
e-mail: janmaz@chem.pg.gda.pl.



Gdańsk dn. 19.05.2015r

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Joanny Orzeł

pt.

*„Modelowanie nieselektywnych sygnałów analitycznych w kontekście kontroli jakości
wybranych produktów”*

promotor pracy: dr hab. Michał Daszykowski

Wstęp

Kontrola jakości produktów jest dziedziną analityki chemicznej o dużym i ciągle rosnącym znaczeniu. Znaczenie kontroli jakości wynika z jednej strony z jej aspektu ekonomicznego, a z drugiej strony z problemami ochrony konsumenta przed produktami złej jakości lub wręcz niebezpiecznymi. Jakość produktu jest wielkością z definicji wieloparametrową: nie da się sprowadzić do oznaczenia poziomu jednego czy nawet kilku analitów. Dlatego w kontroli jakości duże nadzieje wiąże się z wykorzystaniem nieselektywnych sygnałów instrumentalnych. Jeżeli zawierają one dostateczny zasób informacji, to można je traktować jako chemiczny odcisk palca pozwalający na identyfikację produktu lub jego składników. Z kolei intensywność sygnału lub jego wybranych części pozwala na ilościowe oszacowanie wartości parametru (lub parametrów) związanych z jakością, np. zawartość antyutleniaczy. Aby móc wykorzystać nieselektywny sygnał instrumentalny trzeba z niego wydobyć użyteczną informację. Jest to możliwe jedynie z wykorzystaniem odpowiednio dobranych technik chemometrycznych. Recenzowana rozprawa jest właśnie poświęcona doborowi technik chemometrycznych w celu wydobywania z sygnałów nieselektywnych informacji użytecznej dla kontroli jakości.

Ośrodek w którym wykonana była praca

Recenzowana rozprawa mgr Joanny Orzeł wykonana została w Instytucie Chemii Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach w zespole naukowym stworzonym przez Panią Profesor Beatę Walczak. Ośrodek ten jest już od szeregu lat uznawany za wiodące centrum polskiej chemometrii. Jest również rozpoznawalny w skali międzynarodowej. Promotor rozprawy, dr hab. Michał Daszykowski, jest doktorantem prof. Walczak i twórczym kontynuatorem jej zainteresowań badawczych. Jego obszar zainteresowań naukowych obejmuje zastosowanie zaawansowanych metod chemometrycznych do analizy sygnałów o różnorodnej naturze i stopniu komplikacji.

Układ pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska opiera się na spójnym tematycznie zbiorze 6 oryginalnych publikacji naukowych w języku angielskim opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym (sumaryczny IF=19,345). We wszystkich tych publikacjach Doktorantka jest pierwszym autorem i jak wynika z załączonych oświadczeń współautorów jej udział we wszystkich tych publikacjach jest znaczący. Praca ma typowy układ chemicznych prac naukowych. Wzmiankowane publikacje zastępują prezentację wyników i w pewnym stopniu część obliczeniową. Rozprawa składa się z 10 głównych części zatytułowanych: Wstęp, Nieselektywne sygnały analityczne i ich przykłady, Przygotowanie nieselektywnych sygnałów do analizy, Modelowanie sygnałów nieselektywnych, Nieselektywne sygnały i podejścia chemometryczne a kontrola jakości, Cel pracy, Opublikowane badania własne, Badania własne nieopublikowane, Podsumowanie i wnioski oraz Literatura. Ponadto do pracy dołączony są: streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz stosowanych skrótów i notacji matematycznej, wykaz źródeł finansowania badań oraz życiorys naukowy Doktorantki.

Rozdziały *Nieselektywne sygnały analityczne i ich przykłady*, *Przygotowanie nieselektywnych sygnałów do analizy*, *Modelowanie sygnałów nieselektywnych* oraz *Nieselektywne sygnały i podejścia chemometryczne a kontrola jakości*, można potraktować łącznie jako część literaturową pracy. Na 38 stronach Doktorantka przedstawiła w skondensowanej, ale czytelnej formie charakterystykę sygnałów wykorzystywanych w pracy, sposoby ich przygotowania do analizy chemometrycznej, podstawowe dane na temat stosowanych metod chemometrycznych oraz przykłady i potencjalne możliwości wykorzystania sygnałów nieselektywnych w kontroli jakości. Zagadnienia te bardzo dobrze wprowadzają czytelnika rozprawy w specyfikę dalszych części pracy. Część ta opiera się na 121 doniesieniach literaturowych, w większości pracach oryginalnych opublikowanych w ostatnich latach. W jednostronicowej części zatytułowanej *Cel pracy* mgr Orzeł stara się sformułować cel pracy i uzasadnić swoją fascynację obrazami fluorescencyjnymi. Mam pewne wątpliwości do tej części rozprawy i omówię je w dalszej części recenzji.

W części *Opublikowane badania własne* znajdujemy kopie zestawu publikacji stanowiących bazę rozprawy. Każda publikacja poprzedzona jest krótkim wprowadzeniem w języku polskim ukazującym jej rolę w rozprawie. Po kopii publikacji znajdują się oświadczenia jej współautorów na temat ich udziału w publikacji. Przedmiotem publikacji jest kontrola jakości różnorodnych produktów: cukru (1 publikacja), oleju napędowego (2 publikacje) i produktów spożywczych (3 publikacje). W pięciu publikacjach używana jest kalibracja wieloparametrowa, a w jednej klasyfikacja. Podstawowym sygnałem niespecyficznym są obrazy fluorescencyjne, chociaż w jednej publikacji są to chromatogramy zarejestrowane przez detektor DAD. Może się więc pojawić wątpliwość czy taki zestaw publikacji spełnia ustawowy wymóg „spójności tematycznej”. Rzetelna odpowiedź wiąże się silnie z zagadnieniem celu pracy i pozwolę sobie udzielić ją w kolejnej części recenzji.

Wykonane, ale nie opublikowane badania dotyczące możliwości oszacowania właściwości antyoksydacyjnych naparów z bazylii i oregano oraz wybranych suplementów diety na podstawie ich obrazów fluorescencyjnych przedstawione zostały w części *Badania własne nieopublikowane*. Badania te wykazały, że w przypadku naparów z obu badanych ziół możliwe jest stworzenie modelu PLS o odpowiednio niskim stopniu komplikacji i akceptowalnym błędzie dopasowania. Niestety błędy prognozy tych modeli (zwłaszcza dla naparów bazylii) były na nieakceptowalnym poziomie. Dla suplementów diety, napojów witaminowych i energetyzujących, nie udało się stworzyć rozsądnych modeli PLS ani N-PLS.

Najważniejsze wyniki uzyskane podczas realizacji swojej rozprawy doktorskiej oraz wpływające z nich wnioski mgr Orzeł przedstawiła w 4-stronicowej części zatytułowanej *Podsumowanie i wnioski*.

Rozprawę kończy wykaz cytowanej literatury obejmujący łącznie 125 pozycji. Są to w większości prace najnowsze, w znacznej części opublikowane po roku 2000.

Podsumowując część recenzji dotyczącą układu pracy chciałbym podkreślić, że bardzo mi się on podoba. Stanowi bardzo szczęśliwe połączenie nowych możliwości wynikających z Ustawy o stopniach i tytule naukowym z tradycyjną i sprawdzoną formą rozpraw doktorskich w naukach ścisłych i technicznych.

Ocena merytoryczna

Po przeczytaniu z zapartym tchem tekstu rozprawy zacząłem się zastanawiać czy spełnia ona ustawowy wymóg „... oryginalnego rozwiązania problemu naukowego ...” czyli jakie elementy nowości naukowej zawiera: w pracy stosowane są powszechnie znane metody i procedury chemometryczne, zastosowanie niespecyficznych sygnałów instrumentalnych również nie jest pomysłem Doktorantki. A jednocześnie czytelnik odnosi nieodparte wrażenie, że praca zwiera niewątpliwy ładunek nowej informacji naukowej. W wyjaśnieniu sytuacji powinien pomóc cel pracy. Mgr Orzeł formułuje go następująco:

Celem mojej pracy było efektywne wykorzystanie informacji zawartej w nieselektywnych sygnałach analitycznych poprzez ich przetworzenie z użyciem narzędzi chemometrycznych w kontekście rozwiązywania problemów szeroko pojętej chemii analitycznej.

Brzmi to prawie jak definicja chemometrii i tak naprawdę nic nie mówi o weryfikowalnym celu badań. Zakres badań określony przez tak zdefiniowany cel jest ponadto zdecydowanie szerszy niż wynika to z tytułu rozprawy. A jednocześnie, podobnie jak w przypadku elementów nowości naukowej, odnosimy nieodparte wrażenie, że rozprawa ma jednoznaczny cel i że został on z powodzeniem zrealizowany. Aby usunąć te pozorne, moim zdaniem, sprzeczności należy zauważyć, że rozprawa mgr Joanny Orzeł ma dwa poziomy różniące się zdecydowanie charakterem prowadzonych badań. Poziom pierwszy związany jest z poszukiwaniem optymalnych rozwiązań kilku konkretnych problemów z szeroko pojętej kontroli jakości. Ale znalezienie tych rozwiązań nie jest celem rozprawy. To są tylko narzędzia przy pomocy których Doktorantka może podjąć działania na drugim, wyższym poziomie. Poziomem tym jest zdobycie nowej wiedzy na temat zakresu stosowalności jednego z bardzo obiecujących niespecyficznych sygnałów analitycznych: obrazów fluorescencyjnych. I to na tym poziomie bez trudu znajdziemy elementy nowości naukowej i będziemy w stanie wykazać, że tak zdefiniowany cel został w rozprawie zrealizowany.

Jeżeli chodzi o poziom pierwszy, praktyczny, to jest on najwyższej próby czego zresztą oczekiwałem wiedząc z jakiego ośrodka Doktorantka się wywodzi. Zarówno planowanie doświadczeń, obróbka sygnału jak i dobór metod chemometrycznych wskazują na doskonałą orientację Doktorantki w praktycznym wykorzystaniu metod statystycznych i chemometrycznych. Należy też podkreślić walory praktyczne prowadzonych badań. Niektóre z nich prowadzone były we współpracy, a być może nawet na zapotrzebowanie polskich organów kontroli celnej. Wyniki tych badań miały tak duże znaczenie praktyczne, że stały się przedmiotem zarejestrowanego zgłoszenia patentowego. A jednocześnie te praktyczne badania są na tak wysokim poziomie, że zostały opublikowane w czasopiśmie o bardzo istotnym współczynniku wpływu. Jednakże samo zaplanowanie i wykonanie pomiarów nie wystarcza do uzyskania stopnia doktora.

Poziom drugi pracy ma charakter badań rozpoznawczych i zawiera liczne elementy nowości naukowej. Wymienię tylko kilka z nich. Pierwszym ważnym wnioskiem wypływającym z recenzowanej rozprawy jest wykazanie, że obrazy fluorescencyjne mogą znaleźć liczne zastosowania jako dwuwymiarowe niespecyficzne sygnały analityczne, zarówno w zagadnieniach kalibracji jak i dyskryminacji. Podczas czytania wyników kolejnych serii doświadczeń zaczynałem obawiać się, że Pani Orzeł udało się wykazać, że obrazy fluorescencyjne są *panaceum* na wszystkie problemy analityczne. Na szczęście, w Rozdziale 8: *Badania własne nieopublikowane* pojawiają się wyniki negatywne. W przypadku naparów wodnych z niektórymi ziół oraz napojów witaminowych (energetyzujących) nie udało się Doktorantce stworzyć akceptowalnego modelu wiążącego całkowitą

zdolność antyoksydacyjną, TAC, z obrazami fluorescencyjnymi. W moim przekonaniu zamieszczenie w rozprawie tych negatywnych (z praktycznego punktu widzenia) wyników jest szczególnie ważne. W badaniach rozpoznawczych obszaru stosowalności danej metody równie ważne są bowiem zarówno sukcesy jak i porażki.

Kolejny wniosek dotyczy formy obrazu fluorescencyjnego. Doktorantka w swoich badaniach stosowała zarówno obrazy fluorescencyjne w formie naturalnej (sygnał drugiego rzędu, tensor danych) jak i w formie rozwiniętej (sygnał pierwszego rzędu, macierz danych). Zastosowanie formy naturalnej wymaga bardziej złożonych modeli zależności, np. N-PLS, trudniejszych w obliczeniach i interpretacji. Do obrazów fluorescencyjnych w formie rozwiniętej można stosować typowe modele zależności (MRA, PCR, PLS lub M-PLS). Problem polega na tym, że podczas rozwijania obrazu fluorescencyjnego dojść może do utraty części informacji związanej z drugorzędową naturą sygnału. Jednym z istotnych osiągnięć rozprawy mgr Joanny Orzeł jest wykazanie, że w przypadku modeli kalibracyjnych rozwinięta forma obrazów fluorescencyjnych jest nie gorsza, a często lepsza od formy naturalnej. Jedynie w przypadku modelu dyskryminacyjnego forma naturalna wydaje się mieć pewną przewagę.

Przy lekturze rozprawy nasunęło mi się kilka wątpliwości i uwag o charakterze dyskusyjnym. Najważniejsze z nich przedstawiam poniżej mając nadzieję, że Doktorantka ustosunkuje się do nich podczas publicznej obrony.

1. Nie jest dla mnie jasne dlaczego przy planowaniu składu próbek w publikacji **II** Doktorantka zastosowała niestandardowy i chyba nieoptymalny plan doświadczenia.
2. W publikacji **III** do wyboru elementów zbioru walidacyjnego zastosowano algorytm Kennarda i Stone'a chociaż w większości pozostałych publikacji, gdy było to potrzebne, stosowano algorytm Duplex. Ponadto, w publikacji **I** mgr Orzeł wykazała wyższość algorytmu Duplex nad K&S.
3. Dla części niepublikowanych badań własnych, Rozdział 8, Doktorantka nie otrzymała zadawalających modeli PLS i N-PLS. Jako powód braku sukcesu mgr Orzeł uznaje przede wszystkim nadmierne zróżnicowanie próbek. W omawianym rozdziale brak jest danych czy ocena taka dokonana została „na oko” czy też wynikała z analizy struktury danych, na przykład przy pomocy analizy głównych składowych, str. 25÷27, rysunek 13, publikacja **VI**.
4. W rozprawie Autorka kilkakrotnie opisuje wykres obrazujący jakość dopasowania modelu kalibracyjnego do wyników pomiarów zmiennej y , na przykład na stronie 52. Opisy wykresów tego typu pojawiają się jeszcze kilkakrotnie w tekście rozprawy i Jednakże ani razu nie jest jednoznacznie powiedziane co ma być na osi poziomej a co na pionowej takiego wykresu. Warto przy tym podkreślić, że wszystkie zamieszczone w pracy wykresy tego typu wykonane są w jednym, poprawnym układzie.

Strona edytorska

Do obowiązków recenzenta należy też ocena strony edytorskiej rozprawy. Zamieszczony w pracy materiał ilustracyjny jest obejmuje 22 rysunki i wykresy. Są one poprawne pod względem technicznym i starannie opisane. Niepublikacyjna część rozprawy zawiera tylko 1 tabelę – wynika to z formy rozprawy jako zbioru publikacji.

Bardzo dobra jest strona językowa i edytorska tekstu. Rozprawa napisana jest logicznym i poprawnym językiem polskim. Korekta edytorska jest perfekcyjna: w całej pracy znalazłem tylko jedną „literówkę”: str.52, 2. linia od dołu.

Podsumowanie

Podsumowując moje uwagi stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia zwyczajowe i ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę do Rady Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach o dopuszczenie mgr Joanny Orzeł do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Postuluję również wyróżnienie recenzowanej rozprawy

prof. dr hab. inż. Jan Mazerski

