

CLASIFICACIÓN QUIMIOMÉTRICA DE MUESTRAS DE *ANDROPOGON LATERALIS* (NEES) PROVENIENTE DE LA PROVINCIA DE CORRIENTES

Villafañe, Roxana N.¹, Moresi, Adriana L.², Bernardis, Aldo C.³, Marchevsky, Eduardo J.¹, Pellerano, Roberto G.²

⁽¹⁾INQUISAL, Av. Ejército de los Andes 950, San Luis. ⁽²⁾IQUIBA-NEA (UNNE-CONICET). ⁽³⁾FCA-UNNE. E-mail: noelia0618@gmail.com

Introducción

Andropogon lateralis (Nees) es una especie forrajera nativa de la provincia de Corrientes. Se encuentra formando pajonales, en una proporción hasta del 60%, en otras es un componente secundario. Es una especie perenne de ciclo estival y al madurar toma un color pardo-rojizo, de ahí su nombre común de Paja colorada [1]. Es una especie ampliamente consumida por los animales, de ahí la importancia de su estudio el impacto que la composición mineral produce en la cadena trófica.

Los métodos quimiométricos pueden ser no-supervisados y supervisados. Los métodos de clasificación son métodos supervisados de análisis. Dentro de estos métodos podemos mencionar: análisis discriminante lineal (LDA), análisis de K-vecinos más cercanos (kNN), support vector machine (SVM) y random forests (RF) [2]. El análisis discriminante lineal se caracteriza por buscar dos funciones discriminantes en las que la variancia entre los grupos es máxima. El análisis de vecinos más cercanos es un método supervisado que clasifica según el grupo de k-vecinos que se encuentran de la muestra incógnita. El valor k indica la cantidad de muestras que se consideran para el análisis. El método SVM intenta encontrar una función capaz de separar dos o más grupos de muestras en un hiperespacio de dimensionalidad superior. Random Forests es un método que combina el muestreo bagging con los árboles aleatorios como algoritmo base [3,4].

El objetivo de este trabajo fue clasificar muestras de partes aéreas de *Andropogon lateralis* (Nees) según los sitios de muestreo en donde crecen naturalmente según métodos quimiométricos de clasificación basados en su composición multielemental.

Materiales y Métodos

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de la composición mineral de 36 muestras de partes aéreas de *Andropogon lateralis* (Nees) para la determinación de 13 microelementos (B, Cd, Co, Cu, Li, Mo, Ni, Se, Sn, Sr, Ti, V, Zn) durante la campaña 2013-2014. Previo a su análisis las muestras fueron secadas en estufa de aire forzado a 40 °C hasta humedad higroscópica. Una vez secas, las muestras fueron trituradas en molino a cuchillas y pasadas a través de un tamiz de 1.5 mm. Estos microelementos se determinaron por espectrometría de masas con Fuente de Plasma Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) en muestras de partes aéreas provenientes de cuatro sitios de muestreo de la provincia de Corrientes, Argentina. Las muestras de *Andropogon lateralis* (Nees) fueron digeridas previamente mediante digestión por microondas previamente.

Resultados y Discusión

Todos los elementos detallados fueron detectados en todas las muestras (n = 36) a nivel de los mg/kg en materia seca, que provenían de los siguientes sitios: San Miguel (n=9), San Cosme (n=9), General Paz (n=9) y San Roque (n=9). Los resultados obtenidos se ordenaron de manera matricial, de forma que cada fila representa los valores correspondientes a cada muestra y cada columna corresponde a los valores de concentración analizados para cada elemento químico.

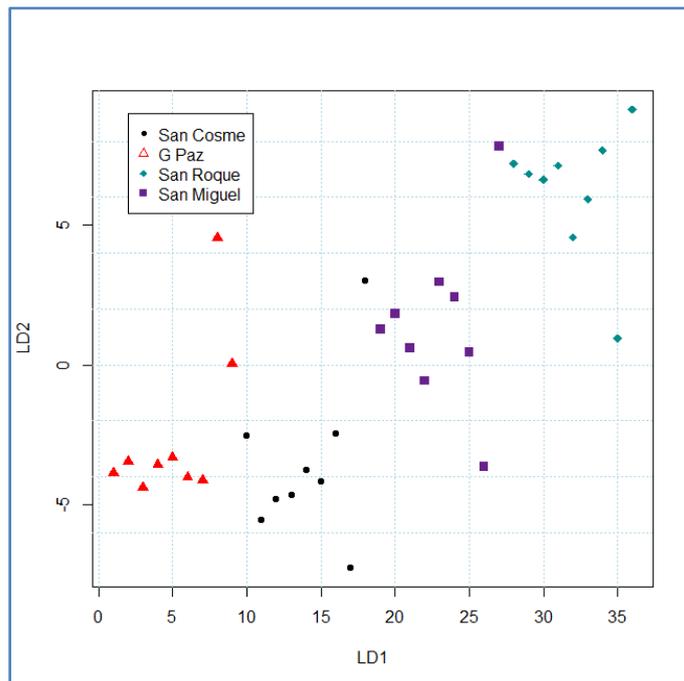
Los valores promedio de *Andropogon lateralis* (Nees) en los cuatros sitios de muestreo se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Concentraciones medias de microelementos determinados en material vegetal, expresadas en base a materia seca.

	San Miguel [mg/kg]	San Cosme [mg/kg]	General Paz [mg/kg]	San Roque [mg/kg]
B	0,45	0,55	0,43	0,65
Cd	0,04	0,04	0,05	0,04
Co	0,04	0,03	0,03	0,04
Cu	1,10	1,20	2,3	2,6
Li	2,54	2,64	3,35	3,45
Mo	0,05	0,04	0,03	0,05
Ni	0,10	0,12	0,11	0,12
Se	0,45	0,48	0,50	0,52
Sn	0,08	0,12	0,10	0,15
Sr	5,9	6,3	9,4	7,8
Ti	0,02	0,03	0,05	0,04
V	0,14	0,10	0,05	0,10
Zn	8,20	8,50	13,25	17,23

Luego se realizó un análisis exploratorio de datos para ver la presencia de datos extremos, reconocer patrones en la distribución de las muestras y evaluar la relación entre las variables y los grupos de muestras en estudio [5]. Para observar la distribución de las muestras en el espacio creado para las variables discriminantes se realizó un gráfico de las dos primeras variables discriminantes.

Figura 1. Autovalores correspondientes a las muestras de *Andropogon lateralis* según análisis discriminante



Posteriormente, para poder clasificar se dividió el set de datos (36 muestras) en training set (n=28) y test set (n=8). Para poder encontrar los hiperparámetros correspondientes a los diferentes modelos se utilizó el training set y con el test set se validaron los resultados correspondientes [6]. Los resultados de la clasificación se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de clasificación con métodos supervisados de análisis

Método	KNN		RF		SVM	
	Sens	Spec	Sens	Spec	Sens	Spec
San Cosme	100%	100%	100%	100%	100%	100%
San Miguel	50%	100%	100%	100%	100%	100%
G Paz	100%	100%	100%	100%	100%	100%
San Roque	100%	50%	100%	100%	100%	100%
Exactitud	63%		100%		100%	

Conclusiones

- (1) Mediante el análisis discriminante se logró observar la distribución de muestras de acuerdo a su procedencia geográfica.
- (2) La aplicación de métodos supervisados permitió la clasificación de muestras de *Andropogon lateralis* provenientes de cuatro sitios de estudio diferentes. Los métodos que presentaron mayor tasa de acierto en la clasificación fueron RF y SVM.

XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento proporcionado a CONICET

Referencias

- [1] Fernández J.A., Schroeder M.J., Goldfarb M.J. & Bernardis A.C. Efecto de la frecuencia de quema prescrita sobre la composición mineral de los pastizales en el noreste argentino. *Ecología Aplicada*. Volume 10 (1). **2011**
- [2] Varmuza, K. Filmozer, P. Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics. **2009** Taylor & Francis Group.
- [3] Kuhn, M., Johnson, K. Applied Predictive Modeling **2013** Springer
- [4] Kumar, N., Bansal, A., Sarma, G.S., Rawal, R. Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview. *Talanta* 123 (**2014**) 186-199
- [5] Ballabio, D., Consonni, V. Classification tools in chemistry. Part 1: linear models. PLS-DA: Tutorial Review *Analytical Methods* 5 (**2013**) 3790-3798
- [6] Williams, G. Data Mining with R and Rattle **2011** Springer