

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN A LOS PRODUCTOS NATURALES VEGETALES

Jorge Ringuelet

Sonia Viña

Clasificación de los componentes químicos vegetales

Un tejido vegetal, como toda materia viva, se encuentra en un estado dinámico-estacionario desde el punto de vista químico. Hay una constante síntesis y degradación de biomoléculas o metabolitos que determina el dinamismo de los sistemas biológicos, pero a su vez, al estar en equilibrio la velocidad de síntesis o aparición con la de degradación o desaparición de componentes celulares, las concentraciones de los mismos se mantienen aproximadamente constantes, estacionarias.

Los compuestos químicos celulares (metabolitos) pueden ser clasificados en *primarios* y *secundarios*. Los *compuestos primarios* serían todos aquellos que son esenciales para el funcionamiento de toda materia viva, responsables de su estructura y de todas las reacciones necesarias para mantener el estado vital y posibilitar el crecimiento, el desarrollo y la reproducción. Comprenden los *Glúcidos* o Hidratos de Carbono, los *Lípidos*, las *Proteínas* y los *Ácidos Nucleicos*.

Los glúcidos representan compuestos útiles como reserva energética (glucosa, sacarosa y almidón en plantas, glucógeno en animales), como material estructural y cementante (celulosa, pectinas, hemicelulosa en vegetales). Muchos de ellos son altamente solubles en agua y otros totalmente insolubles en agua y demás solventes, como es el caso de la celulosa.

Los lípidos son típicos compuestos de reserva energética y de carbono, componentes estructurales fundamentales de las membranas biológicas, solubles en solventes no polares.

Las proteínas son quizás los compuestos más versátiles, esenciales por sus actividades catalíticas, estructurales, hormonales y una gran diversidad de otras funciones.

Los ácidos nucleicos, en cambio, cumplen la primordial función de ser las moléculas depositarias de la información genética y permitirle a los seres vivos transmitir sus características a la descendencia.

Los *compuestos secundarios* cumplen funciones que no resultan estrictamente vitales en los tejidos y representan en ocasiones compuestos de desecho del metabolismo. No están, en general, directamente involucrados con el crecimiento y desarrollo, ni participan en procesos tales como la obtención de energía. Muchos de ellos son aprovechados por la planta que los sintetiza para interactuar con el medio, ya sea para atraer insectos y otros polinizadores, repeler predadores o seres dañinos, impedir la competencia con otras plantas, adaptarse a condiciones adversas de suelo o clima, etc. Es decir que cumplen preferentemente funciones ecológicas.

De todos modos, hay moléculas cuya inclusión en alguno de estos agrupamientos es dificultosa o discutible ya que no cumplen con la totalidad de los criterios seleccionados en la clasificación, sino sólo con alguno/s de ellos. Un ejemplo sería el caso de la clorofila en las plantas superiores, que es vital para las mismas, aunque no es un componente que se presenta distribuido en todas las células del organismo sino sólo en tejidos verdes, fotosintéticos. No respondería estrictamente a las características de los compuestos primarios mencionados, pero sin su presencia las plantas carecerían de la capacidad de sintetizar las triosas que dan lugar al resto de los componentes glucídicos del vegetal.

Características de los metabolitos secundarios o productos naturales vegetales. Definición

Gran diversidad de metabolitos secundarios han sido y son utilizados por el hombre para aplicarlos en la industria farmacéutica, terapéutica de cultivos,

perfumística, alimenticia (como suplementos, aditivos o colorantes), en el curtido de cueros, etc. Éstos son los comúnmente llamados *productos naturales vegetales* y representan moléculas con variadas estructuras, diferentes propiedades de solubilidad y distintos orígenes biosintéticos.

En muchos casos los metabolitos secundarios pueden ser materia prima para sintetizar otros compuestos útiles, originando productos de semisíntesis. La utilidad de los mismos está solamente limitada por la imaginación humana o por el avance de los conocimientos científicos (Bandoni *et al.*, 2006).

Debemos aclarar que los metabolitos primarios también representan productos naturales, son parte de la maquinaria química vegetal y su utilización por el hombre en alimentación y en diversas industrias es esencial y muy conocida. Pero los metabolitos secundarios están restringidos generalmente al metabolismo de algunas especies vegetales o familias botánicas.

La glucosa es sintetizada vía fotosíntesis por prácticamente todas las plantas, mientras que la morfina por ejemplo es una estructura molecular biosintetizada solamente por especies de la familia *Papaveraceae*. Por ello, el término productos naturales vegetales se refiere generalmente a los metabolitos secundarios, con real o potencial utilidad para el hombre y/o para la adaptación de la planta al medio ambiente.

Como precursores *in vivo* de todos los metabolitos secundarios siempre aparece algún compuesto presente en una vía del metabolismo primario. Así es como los compuestos nitrogenados (aminas, amidas, glicósidos cianogénicos, alcaloides) tienen algún aminoácido o derivado de ellos como precursor en su ruta biosintética; compuestos de la vía primaria de las pentosas-fosfato como la eritrosa-fosfato y el fosfoenolpiruvato de la glucólisis dan lugar a las distintas clases de metabolitos fenólicos; los terpenoides tienen como precursores a intermediarios de la glucólisis o grupos acetilos. Esto pone en evidencia que hay una verdadera integración metabólica entre los compuestos primarios (principalmente glúcidos, lípidos y proteínas) y los compuestos secundarios.

Algunos metabolitos secundarios o productos naturales cumplen funciones ecológicas específicas como atrayentes o repelentes de animales. Ciertos grupos actúan como pigmentos que proporcionan color a flores y frutos,

jugando un papel esencial en la reproducción al atraer a insectos polinizadores o animales que van a utilizar los frutos como fuente de alimento, contribuyendo de esta forma a la dispersión de semillas.

Otros compuestos tienen una función protectora frente a predadores, como disuasorios, proporcionando al vegetal sabores amargos, convirtiendo a las plantas en materiales indigestos o venenosos. También intervienen en los mecanismos de defensa de las plantas frente a diferentes patógenos, actuando como pesticidas naturales (Ávalos García y Pérez-Urria Carril, 2009).

Aunque algunos metabolitos secundarios se encuentran en animales (Luckner, 1972), la gran mayoría de los productos naturales de interés son de origen vegetal (Robinson, 1980).

En el presente texto, se tratarán los metabolitos secundarios de mayor relevancia en cuanto a la función que cumplen en las plantas, la utilización por parte del hombre y/o su potencialidad de uso en distintas industrias.

Clasificación de los metabolitos secundarios

A fin de establecer un ordenamiento, estos compuestos se clasificarán teniendo en cuenta: su origen biosintético, las características estructurales comunes y las propiedades de solubilidad. Los grandes grupos de metabolitos secundarios a tratar serán:

- *Compuestos nitrogenados y azufrados*, caracterizados por poseer nitrógeno y/o azufre en su estructura, de solubilidad y origen biosintético diverso pero mayoritariamente derivados de aminoácidos.
- *Compuestos fenólicos*, con al menos un grupo hidroxilo unido a uno o más anillos aromáticos en su estructura química, la mayoría hidrosolubles y derivados biosintéticamente del ácido shikímico.
- *Terpenoides*, con la molécula de isopreno como unidad estructural, liposolubles, y biosintéticamente asociados a la vía del ácido mevalónico o a la vía gliceraldehído fosfato - ácido pirúvico, dependiendo de la clase de terpenoides en cuestión.

Varios compuestos no esenciales considerados metabolitos secundarios distribuidos en plantas y microorganismos, pueden no estar incluidos en estos grupos por no compartir algunas propiedades o características.

Estudio de los constituyentes químicos de las plantas

La disciplina que tiene como principal objetivo el estudio de los constituyentes químicos de las plantas es la *Fitoquímica*. El estudio de tales compuestos abarca: sus estructuras químicas, metabolismo (biosíntesis y degradación), distribución natural, función biológica, extracción y evaluación cuali-cuantitativa. Esta especialidad se apoya y participa de otras disciplinas como Biología Celular, Bioquímica y Fisiología Vegetal, Bioquímica Ecológica, Fitopatología, Sistemática Vegetal, entre muchas otras.

En cuanto a su aplicación, la Fitoquímica constituye una herramienta importante en las Ciencias Agrícolas y Forestales tanto en las áreas de producción vegetal y animal, como en lo relativo a tecnología agrícola y forestal, por su vinculación con las materias primas y productos finales de diversas agro-foresto-industrias. Asimismo, presenta aplicaciones importantes en relación a las Ciencias Farmacéuticas y la Biotecnología vegetal.

En este texto se hará hincapié en el estudio de los compuestos orgánicos producidos por el metabolismo secundario de las plantas, muchos de los cuales tienen interés terapéutico o industrial. Por otra parte, dichos compuestos están implicados en la adaptación bioquímica de la planta al ambiente, así como en otras interacciones químicas entre planta-planta, planta-animal y entre la planta y los factores abióticos del entorno.

Mientras que la Ecología como ciencia estudia o trata las interacciones entre organismos vivos en su hábitat, la Fitoquímica se aboca, entre otros aspectos de las plantas, a las interacciones a nivel molecular. Podemos definir entonces a la *Fitoquímica Ecológica* como la disciplina que tiene como objeto de estudio a las interacciones químicas entre las plantas, las plantas y los animales y las plantas con el medio en general.

Esta área de estudio permite profundizar los conocimientos sobre la arquitectura de los ecosistemas y el rol que juegan en las plantas los metabolitos secundarios. Como resultado de estos conocimientos basados en las interacciones químicas entre las plantas con otros organismos y el medio, se pueden lograr nuevas y útiles aplicaciones para el hombre en diversas áreas como farmacología, manejo y conservación del ambiente, cambio climático y prácticas agrícolas sustentables (Macías *et al.*, 2007).

Cabe señalar por otra parte que la *Bioquímica Ecológica* incluye en esos estudios las interacciones químicas entre todos los seres vivos y entre ellos y el medio ambiente (Harborne, 1985).

Para el estudio de esas interacciones debe priorizarse el análisis de la estructura y metabolismo de los metabolitos secundarios o productos naturales sintetizados en los tejidos.

Sin duda que la naturaleza, en especial las plantas, constituye la fuente más eficaz de estructuras moleculares que interactúan vinculando los diversos sistemas biológicos y el medio ambiente.

Preparación del material vegetal para ser analizado

La composición química de los vegetales varía entre las diferentes especies, en las distintas partes de la planta y según sus estados fenológicos. Por lo tanto, el método de muestreo es fundamental en el momento de enviar para su análisis al laboratorio una muestra representativa de lo que se quiere estudiar. La forma de tomar la muestra depende del objetivo que se persigue.

Si se trata de plantas o partes de ellas, es fundamental evitar la contaminación de las muestras en estudio con plantas enfermas, heces, orina, tierra, etc.

La correcta identificación botánica del material es de primordial importancia en los análisis fitoquímicos. Se han cometido muchos errores en el pasado sobre la identidad de las plantas, por eso es esencial verificar que las especies hayan sido correctamente identificadas, ya sea para el estudio de nuevas sustancias presentes en las plantas o para el análisis de sustancias ya conocidas

obtenidas a partir de plantas en las que no habían sido determinadas con anterioridad.

La preparación del material a analizar depende de varios factores, como el método fitoquímico a seguir y el o los compuestos a determinar, entre otros.

Los métodos de análisis fitoquímico pueden ser de diversos tipos (Domínguez, 1973):

a) Histológicos, que consisten en la observación de cortes de tejidos que han sido tratados con reactivos que producen reacciones de coloración o precipitación ante la presencia de ciertos compuestos que quiere investigarse. Un ejemplo es la identificación de almidón en tejidos observando el color azul que se desarrolla ante la reacción con el reactivo lugol.

b) Químicos, que generalmente comprenden el tratamiento de extractos con reactivos que dan lugar a la producción de colores o precipitados característicos.

c) Físicoquímicos, como el uso de métodos cromatográficos y espectrométricos u otros métodos a partir de los extractos obtenidos del material en ensayo.

d) Biológicos, donde se observa el efecto de los extractos vegetales sobre cultivos de microorganismos, células, tejidos o sobre animales.

La investigación fitoquímica de una planta comprende varios aspectos:

- Extracción de los compuestos a analizar a partir de una muestra o espécimen.
- Separación y aislamiento de los mismos.
- Identificación y/o caracterización de los compuestos aislados.
- Investigación de las rutas biosintéticas de determinada molécula.
- Determinación o valoración cuantitativa.

En algunos casos se debe trabajar con material recién cosechado o recolectado, ya que los principios a estudiar sufren una rápida y fácil degradación. Pero en otras circunstancias, transcurre un tiempo variable entre la toma de muestras, la llegada al laboratorio y el comienzo de los análisis. En esos casos debe realizarse lo que se conoce como *estabilización* del material.

La planta recién cosechada continúa viviendo durante cierto tiempo a expensas de sus reservas y de los constituyentes del tejido; así se producen cambios químicos donde la planta aprovecha sus componentes merced a la acción de

enzimas que catalizan reacciones de óxido-reducción, ruptura, reordenamiento, transferencia de grupos, condensación.

La mayoría de las alteraciones que se producen una vez que el material ha sido recolectado las podemos agrupar de la siguiente manera:

a) modificaciones de la estructura; b) caramelizaciones; c) pérdida de compuestos volátiles; d) fermentaciones; e) oxidaciones.

A fin de mantener una muestra sin cambios desde el momento en que se la obtiene, es necesario detener los procesos enzimáticos que comienzan en el mismo instante del corte.

La fijación relativa de la composición química de la planta se denomina *estabilización*. Antes de encarar un análisis químico el material debe ser estabilizado tratando de fijar la composición química del vegetal, procurando que la misma sea lo más parecida posible a la que tenía en su estado original.

Para llevar a cabo este proceso se pueden aplicar diferentes métodos que, en general, van a producir una deshidratación y una desnaturalización de los sistemas enzimáticos propios de los tejidos, inactivando la acción catalítica de los mismos.

Una forma práctica y sencilla de estabilización es mediante el tratamiento con calor, aplicado por ejemplo en estufa a una temperatura de referencia de 60°C hasta que las muestras alcancen peso constante. Otras variantes incluyen la conservación a bajas temperaturas, produciendo el congelamiento de los tejidos, o la liofilización o criodesecación, empleando en este caso bajas temperaturas acompañadas de un rápido descenso de la presión.

Extracción de compuestos orgánicos

En la extracción y purificación de compuestos orgánicos mediante el empleo de solventes, se suelen seguir ciertas reglas basadas en las analogías estructurales existentes entre la sustancia a extraer y el disolvente que se empleará para tal fin. De este modo, para la extracción de glúcidos, lípidos, alcaloides, pigmentos, etc., a partir de los tejidos vegetales o animales que los

contienen (o de los líquidos orgánicos provenientes de ellos) se emplearán disolventes cuya estructura sea semejante o afín a la de las sustancias que se quieren extraer.

La polaridad de los compuestos es otro elemento a tener en cuenta al considerar la solubilidad de un soluto en un solvente dado. Es así que los solventes fuertemente polares disuelven solutos iónicos o altamente polares, mientras que los solventes poco polares no disuelven de manera eficiente los solutos iónicos pero sí a los solutos de baja polaridad.

Un factor vinculado a la polaridad de un solvente es su capacidad para formar uniones de tipo puente hidrógeno. Los solventes con posibilidad de formar este tipo de interacciones facilitan la disolución de sustancias que también pueden participar de estas asociaciones.

Desde el punto de vista general los solventes pueden clasificarse en *polares* y *no polares*, existiendo además algunos de *polaridad intermedia*.

- Disolventes *polares*: la polaridad de estos disolventes está vinculada no sólo al tipo de uniones interatómicas (de tipo iónicas o covalentes polares), sino también a la presencia de grupos funcionales polares (hidroxilo, amino) y la capacidad de formar uniones de tipo puente hidrógeno. Los compuestos con grupos funcionales polares son solubles en este tipo de disolventes, siempre que el componente hidrocarbonado no sea relativamente grande (no más de 4 átomos de carbono, como regla general). Dentro de esta clase de disolventes encontramos al agua, los alcoholes de bajo peso molecular (metanol, etanol), la dimetilformamida (DMF), el dimetilsulfóxido (DMSO) y algunos ácidos de bajo peso molecular como el fórmico y el acético, aunque en este último caso hay que tener en cuenta la reactividad de los mismos.

-Disolventes *no polares*: poseen estructura de hidrocarburos, sin grupos que confieran una marcada polaridad a la molécula. En su estructura predominan las uniones químicas C-C. Entre éstos, y en orden de polaridad creciente, encontramos al éter de petróleo, tetracloruro de carbono, ciclohexano y benceno.

- Disolventes de *polaridad intermedia*: Son, en general, aquellos disolventes cuya estructura molecular es eléctricamente asimétrica. Es el caso típico de la

molécula de cloroformo, donde la distribución de polaridades creadas por los distintos tipos de uniones (de tipo covalente) crea una zona con densidad de carga negativa (átomos de cloro) y otra con densidad de carga positiva (átomo de hidrógeno) formando un dipolo. Entre este tipo de disolventes se encuentran también ciertos compuestos oxigenados que, al no poseer funciones hidroxilo como los alcoholes, pueden actuar como aceptores pero no como dadores en uniones de tipo puente hidrógeno. Es el caso del éter etílico, la acetona y el acetato de etilo.

Agotamiento selectivo y sucesivo del material utilizando solventes de diferentes polaridades

El método clásico para obtener distintos constituyentes orgánicos de tejidos vegetales secos (madera, semillas, raíces, hojas) es una extracción continua del material pulverizado en un equipo *Soxhlet* con distintos solventes que permiten extraer las sustancias buscadas con un mayor o menor grado de pureza.

El material vegetal (seleccionado y pulverizado) es agotado en primer lugar con un solvente de tipo no polar o de polaridad intermedia: éter de petróleo, benceno, cloroformo, éter etílico, etc. Luego la muestra es tratada con distintos alcoholes como etanol, metanol (solventes de tipo polar) y finalmente con agua. Los extractos obtenidos se pueden dividir de la siguiente forma:

- A) Extracto etéreo.
- B) Extracto alcohólico.
- C) Extracto acuoso.

En el extracto etéreo se encuentran los compuestos químicos lipofílicos, y en los otros dos extractos, los compuestos hidrofílicos.

- A) El extracto etéreo contiene compuestos liposolubles, tales como:
 - Materia grasa (lípidos)
 - Aceites esenciales

- Esteroles (triterpenos)
- Carotenoides (tetraterpenos)
- Alcaloides (bases)
- Clorofila
- Vitaminas liposolubles

B) En el extracto alcohólico se pueden encontrar:

- Azúcares simples
- Glucósidos triterpénicos
- Compuestos fenólicos (taninos, pigmentos flavonoides)

C) Mediante el agotamiento del material con agua se obtienen compuestos hidrosolubles. Ejemplos:

- Glúcidos simples
- Glucósidos
- Alcaloides (sales)
- Vitaminas hidrosolubles

Generalmente, cuando el agotamiento con alcohol o metanol ha sido total, no es posible identificar los mismos compuestos químicos en el extracto acuoso. Cuando se requiere aislar compuestos hidrosolubles de tejidos de hoja, los lípidos deben ser removidos al principio, lavando el extracto repetidamente con éter de petróleo.

Para identificar los compuestos extraídos, los tres extractos son analizados separadamente a través de una metodología conforme a las características físico-químicas de cada grupo de principios activos.

Los extractos obtenidos pueden ser clarificados por filtración a través de celite con una bomba de vacío y luego concentrados a presión reducida. Esto se lleva a cabo generalmente en un evaporador rotatorio, en el cual se concentran las soluciones hasta lograr una reducción de su volumen, a temperaturas comprendidas entre 30 a 40° C.

Los extractos concentrados deben ser almacenados refrigerados y con el agregado de tolueno para prevenir crecimiento de hongos y evitar así pérdidas y alteración del material.

Las extracciones de compuestos volátiles de las plantas requieren precauciones especiales y procedimientos específicos.

Métodos de separación e identificación

La química analítica cumple un rol fundamental en el análisis, aislamiento y cuantificación de los diferentes compuestos fitoquímicos, además de hacerlo en aspectos de investigación básica referidos al metabolismo vegetal.

Actualmente se van delimitando nuevos campos de estudio y, sumándose a las disciplinas involucradas con la genómica y la proteómica, se hace referencia también a la *fitómica*, un área que se aboca al análisis del metabolismo primario y secundario en las plantas, incluyendo helechos, musgos, hongos y algas (Stecher *et al.*, 2003).

El desarrollo completo de un determinado método analítico incluye una serie de pasos que involucran el almacenamiento de la muestra, su preparación, la separación y el aislamiento de analitos, su identificación y, finalmente, su cuantificación.

Todos los pasos implican un trabajo detallista y cuidadoso, aunque las instancias de preparación de la muestra y el aislamiento de los analitos suelen mencionarse como etapas críticas.

En la actualidad, la química analítica permite el estudio de componentes fitoquímicos a través de una serie de diversas técnicas de análisis. La Tabla 1 muestra una visión general de las que pueden ser utilizadas en fitómica.

En el presente texto no se abordarán temas específicos sobre fundamentos de las técnicas ni se realizará una descripción de equipos puesto que ello excede los objetivos de esta obra.

Dentro de las técnicas disponibles, los métodos cromatográficos guardan gran relevancia. Las técnicas básicas de separación son: cromatografía sobre papel, cromatografía en capa fina, cromatografía gaseosa (GC) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). La elección de cada una de ellas depende principalmente de las propiedades de solubilidad y volatilidad de los compuestos a separar.

Cromatografía	Cromatografía en capa fina (TLC)
	Cromatografía gaseosa (GC)
	Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)
	Cromatografía líquida capilar (μ -LC)
Electroforesis	Electroforesis en capa fina (TLE)
	Isotacoforesis (ITP) (electroforesis a velocidad uniforme)
	Electroforesis capilar (CE)
Técnicas espectroscópicas	Espectroscopía UV
	Espectroscopía infrarrojo (IR)
	Espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIR)
	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR)
	Espectroscopía de masas (MS)

Tabla 1. *Técnicas analíticas que se utilizan generalmente para el análisis de compuestos químicos vegetales. Adaptado de Stecher et al., 2003*

La cromatografía sobre papel es aplicable a los compuestos hidrosolubles de las plantas, principalmente glúcidos sencillos, aminoácidos, ácidos orgánicos, compuestos fenólicos. La cromatografía en capa fina se utiliza para separar lípidos, esteroides, carotenoides, clorofilas. La cromatografía gaseosa se aplica para aislar compuestos volátiles o que mediante una derivatización dan lugar a compuestos que resultan volátiles bajo las condiciones de corrida, tales como ácidos grasos, mono y sesquiterpenos, entre otros. Muchas veces estas técnicas se utilizan en forma combinada, por ejemplo: cromatografía en capa fina-cromatografía gaseosa, para separar una clase de compuestos en particular de las plantas.

Las técnicas cromatográficas pueden usarse en micro o en macro escala. En el último caso es común la cromatografía en columna.

Una técnica muy común de separación de compuestos en fitoquímica es la electroforesis. En un primer momento esta técnica se aplicó sólo para separar sustancias con carga como aminoácidos, algunos alcaloides, aminas, ácidos orgánicos y proteínas. Otras clases de compuestos neutros (azúcares, fenoles) también pueden ser separados en un campo eléctrico previa conversión de los mismos en complejos metálicos.

Bibliografía

- Ávalos García, A.; Pérez-Urria Carril, E. (2009). "Metabolismo secundario de plantas". *Reduca (Biología). Serie Fisiología Vegetal*, 2 (3), 119-145.
- Bandoni, A.; Dellacasa, E.; Ringuelet, J. (2006). "Química y Aplicaciones de los Productos del Bosque", Capítulo III en: Leigue, L. (ed.). *Biomasa Forestal: Agregar valor a los desechos*. CYTED. 1 Disco compacto. Cochabamba, Bolivia.
- Domínguez, Xorge A. (1973). *Métodos de Investigación Fitoquímica*. México: Limusa.
- Harborne, J. (1985). *Introducción a la Bioquímica Ecológica*. Madrid: Alhambra.
- Luckner, M. (1972). *Secondary Metabolism in Plants and Animal*. Londres: Chapman and Hall.
- Macías, F.; Galindo, J. L.; Galindo, J. C. (2007). "Evolution and current status of ecological phytochemistry". *Phytochemistry*, 68, 2917–2936.
- Robinson, T. (1980). *The Organic Constituents of Higher Plants*. Amherst, Massachusetts : Cordus Press.
- Stecher, G.; Huck, C.W.; Stöggel, W.M.; Bonn, G.K. (2003). "Phytoanalysis: a challenge in phytomics". *Trends in Analytical Chemistry*, 22 (1): 1-14.