

CURCUMA: STORIA D'USO, EFFICACIA E SICUREZZA

D'Alonzo Antonella



in-vitality

Nutrascience & Technology
Nourishing your Business

EXHIBITION & CONFERENCE

20-21 | 2019
novembre | MiCo, Milano



DERIVATI DELLA CURCUMA, ASPETTI QUALITATIVI

1

Analisi adulteranti

2

Contaminanti

3

Tracciabilità

COSA SI RICHIEDE A UN INTEGRATORE ALIMENTARE ?



La qualità di un integratore alimentare non può prescindere dalla qualità delle materie prime che lo compongono.



MONOGRAFIE DI RIFERIMENTO

U.S. Pharmacopeia 43- National Formulary 38

- Turmeric: dried rhizome of *Curcuma longa* L.
- Powdered Turmeric: Turmeric reduced to a fine or very fine powder. It contains not less than 3% of curcuminoids
- Powdered Turmeric Extract: prepared from rhizomes of *Curcuma longa* L. using acetone, methanol or other suitable solvents: It contains NLT 20% curcuminoids
- Curcuminoids: partially purified natural complex of diaryl heptanoid derivatives isolated from *Curcuma longa* L. It contains NLT 95% of curcuminoids calculated on dried basis, as sum of Curcumin, desmethoxycurcumin and bisdesmethoxycurcumin. It contains NLT 70% and NMT 80% of curcumin, NLT 15.0% and NMT 25.0% of desmethoxycurcumin, and NLT 2,5% and NMT 6.5% of bisdesmethoxycurcumin

European Pharmacopoeia (Ph. Eur.) 9th edition

- Turmeric rhizome – *Curcumae longae* rhizoma

European Medicines Agency: European Union herbal monograph on *Curcuma longa* L., rhizoma

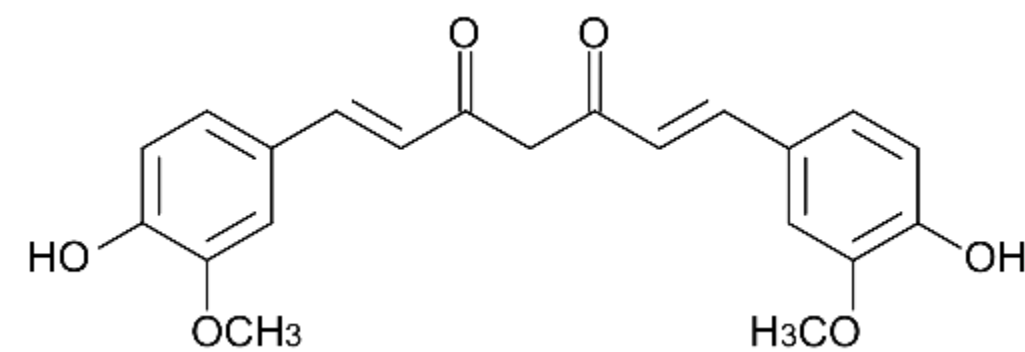
WHO Monographs on selected Medicinal plants- Vol. 1 : Rhizoma *Curcumae longae*

Monografie Escop

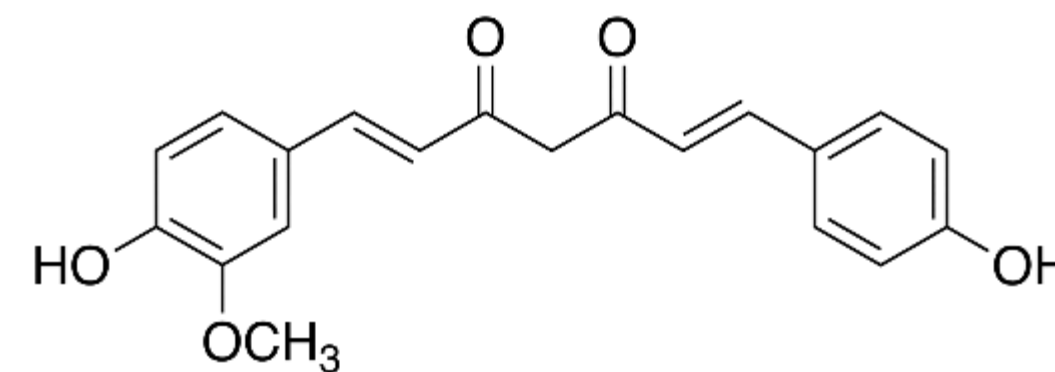
CURCUMA LONGA L. RHIZOMA, POLVERE, ESTRATTO

Aspetto: polvere di colore giallo-arancio dovuta alla presenza di curcuminoidi, odore speziato.

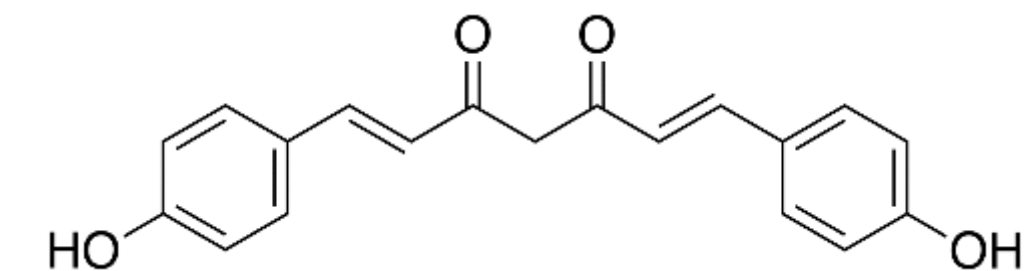
Costituenti principali: curcuminoidi (curcumina, monodemetossicurcumina, bisdemetossicurcumina); il rhizoma contiene tra 2-9% di curcuminoidi (a seconda dell'origine e delle condizioni di crescita) e olio volatile composto prevalentemente da sesquiterpeni quali zingiberene, curcumolo e α e β turmerone.



Curcumina



Monodemetossicurcumina



Bisdemetossicurcumina

ABC AHP NCNPR
Botanical Adulterants Prevention Program
BOTANICAL ADULTERANTS BULLETIN

Turmeric
(*Curcuma longa*)
Root and Rhizome, and
Root and Rhizome Extracts
By Ezra Bejar, PhD*

American Botanical Council, PO Box 144345,
Austin, TX 78714
*Corresponding author: email

Keywords: *Curcuma longa*, turmeric, adulteration, turmeric root, turmeric rhizome, turmeric powder, curry, turmeric oleoresin, curcuminoids, curcumin

Goal: The goal of this bulletin is to provide information on issues of adulteration of turmeric (*Curcuma longa*) root, turmeric extracts, and curcuminoids, in particular with zedoary (*Curcuma zedoaria*, syn. *C. malabarica*), yellow colorants, and synthetic curcumin[†]. Also discussed is the mislabeling of previously extracted (spent) underground parts of turmeric as genuine turmeric root and rhizome. The bulletin may serve as guidance for quality control personnel, the international herbal products industry, and extended natural products community in general. It is also intended to present a summary of the scientific data and methods on the occurrence of species substitution, adulteration, the market situation, and economic and safety consequences for the consumer and the industry.

1. General Information

Common Names: Turmeric, common turmeric, Indian saffron[‡], yellow ginger¹⁻³

1.2 Other Common Names:

Arabic: Kurkum⁴
Assamese: Lidar, halodhi^{1,4,5}
Bengali: Halud^{1,4,5}
Burmese: Tanum¹
English: Curcuma^{2,6}
Cambodian: Ro miec⁷



Chinese: Jiang huang (姜黄), [huang si] yu jin (郁金)^{†,2,8,9}
jianghuang,¹⁰ yu chin⁴
Danish: Gurkemeje¹⁰
Dutch: Geelwortel⁴
Filipino (Tagalog): dilau, luyang-dilau¹¹
French: Curcuma, safran des Indes¹⁰
German: Kurkuma, Gelbwurzel¹⁰
Gujarati: Haldar (હાલદાર)^{1,4,5}
Hindi: Haldi, haldee (हल्दी)^{12,13}
Italian: Curcuma, zafferano delle Indie, turmerico⁴
Japanese: Ukon⁴
Kannada: Arishina, arisina^{1,4,5}
Laotian: Khi min⁷
Malay: Koonet¹
Malayalam: Manjal^{1,4,5}
Marathi: Halad (हळद)^{1,4,5}
Nepali: Besar (बेसार)^{1,4,5,14}
Norwegian: Gurkmeie
Oriya: Haladi^{1,4,5}
Portuguese: Acafrao-da-India⁴
Russian: Yellow ginger - zhelyty imb
curcuma (Куркума)^{4,14}
Spanish: Curcuma⁴
Sanskrit: Gauti, varnavat, hari
shati^{4,10,13}, haridra¹³
Swedish: Gurkmeja^{1,4,5}
Tamil: Manjal^{1,4,5}
Telugu: Pasupu, haridra⁴
Urdu: Haldi (ہالدی)^{1,5,12}
Vietnamese: Nghê, uất kim^{7,14}

† Curcumin in this document is defined as the chemical compound diferuloylmethane, or (1E,6E)-1,7-bis(4-hydroxy-1,6-diene-3,5-dione). The term curcumin is also used by members of the dietary supplement industry to describe a 1:1 ratio of curcumin:demethoxycurcumin:demethoxycurcumin of approximately 77:17:3. To avoid confusion, the ratio of curcuminoids will be indicated as turmeric extracts.

‡ The term "Indian saffron" is also used for saffron (*Crocus sativus*, Iridaceae) cultivated in India; the two materials should not be confused.

§ The Chinese Pharmacopoeia lists the dry tuberous root of *C. longa*, *C. kwangsiensis*, *C. phaeocaulis*, and *C. wenyujin* specified as huang si yu jin.

Turmeric (*Curcuma longa*) - Botanical Adulterants Bulletin • May 2018 • www.botanicalcouncil.org

AMERICAN BOTANICAL COUNCIL
1988 - 2018

CRITICITA': ADULTERAZIONE

Possibili adulterazioni:

SPECIE DIVERSE
DI CURCUMA

COLORANTI AZOICI

CURCUMINA
SINTETICA

CRITICITA': ADULTERAZIONE

Possibile contaminazione, accidentale o intenzionale, con altre specie di Curcuma (*C. zedoaria*, *C. aromatica*, *C. xanthorrhiza*) meno costose.

Il primo report di adulterazione di *C. longa* con *C. zedoaria* e *C. aromatica* è stata pubblicata nel 1970; in particolare la *C. zedoaria*, anche conosciuta come Curcuma bianca, è facile da miscelare alla *C. longa* grazie alla sua stretta somiglianza e all'ampia disponibilità.

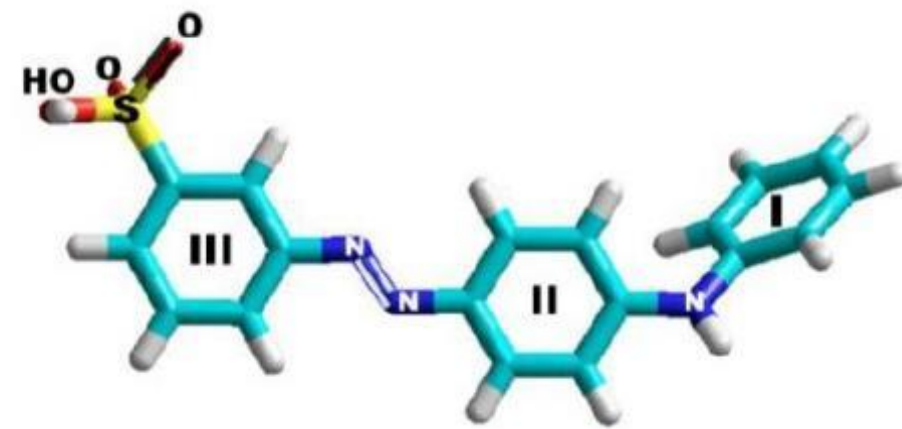
Non sono evidenziati rischi associati al consumo (la *C. zedoaria* e la *C. xanthorrhiza* sono presenti nell'allegato I del Decreto dirigenziale di luglio 2019).

ALLEGATO 1- BOTANICALS						
NOME BOTANICO	FAMIGLIA	SINONIMO	PARTE TRADIZIONALMENTE IMPIEGATA	PRESCRIZIONI ETICHETTA	ALTRE PRESCRIZIONI	LG MINISTERIALI DI RIFERIMENTO PER GLI EFFETTI FISIologici
<i>Curcuma longa</i> L.	Zingiberaceae	<i>Curcuma domestica</i> Val., <i>Curcuma domestica</i> Loir., <i>Amomum curcuma</i> Jacq	rhizoma, aetheroleum	In caso di alterazioni della funzione epatica, biliare o di calcolosi delle vie biliari, l'uso del prodotto è sconsigliato. Se si stanno assumendo farmaci, è opportuno sentire il parere del medico.		rhizoma: Antiossidante. Funzionalità articolare. Contrasto dei disturbi del ciclo mestruale.
<i>Curcuma xanthorrhiza</i> Roxb.	Zingiberaceae		rhizoma	In caso di alterazioni della funzione epatica, biliare o di calcolosi delle vie biliari, l'uso del prodotto è sconsigliato. Se si stanno assumendo farmaci, è opportuno sentire il parere del medico.		rhizoma: Antiossidante. Funzionalità articolare. Contrasto dei disturbi del ciclo mestruale.
<i>Curcuma zedoaria</i> (Christm.) Roscoe	Zingiberaceae		rhizoma	In caso di alterazioni della funzione epatica, biliare o di calcolosi delle vie biliari, l'uso del prodotto è sconsigliato. Se si stanno assumendo farmaci, è opportuno sentire il parere del medico.		rhizoma: Antiossidante. Funzionalità articolare. Contrasto dei disturbi del ciclo mestruale.

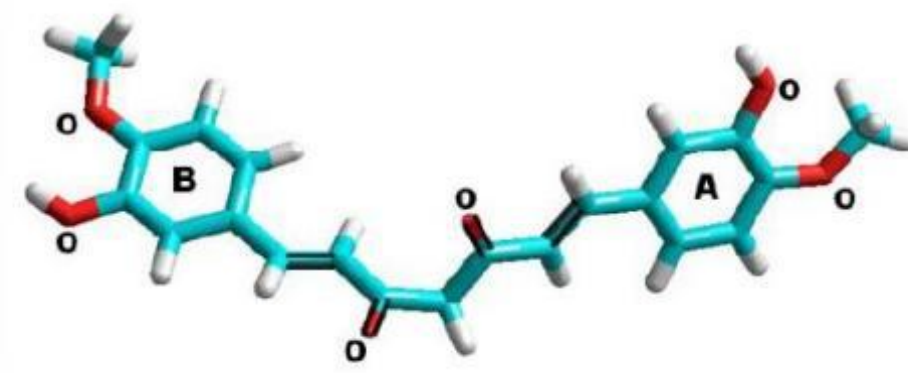
CRITICITA': ADULTERAZIONE

Contaminazione con coloranti azoici come giallo metanile, Sudan I e IV, composti organici caratterizzati dal gruppo N=N, non ammessi come additivi e vietati per l'uso alimentare; utilizzati come adulteranti in quanto lo spettro di assorbimento risulta simile a quello dei curcuminoidi, mimandone quindi il colore.

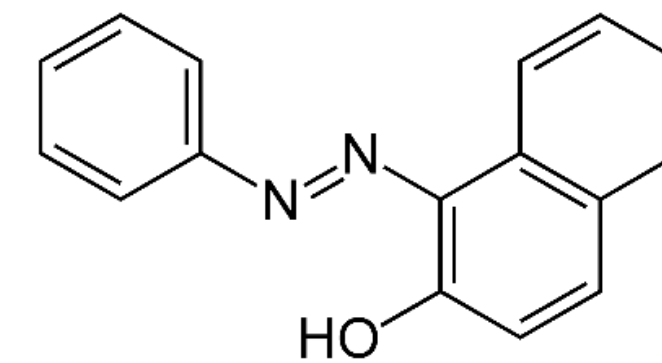
Il consumo prolungato può causare nefrotossicità, carcinoma epatocellulare, effetti sulla mucosa gastrica.



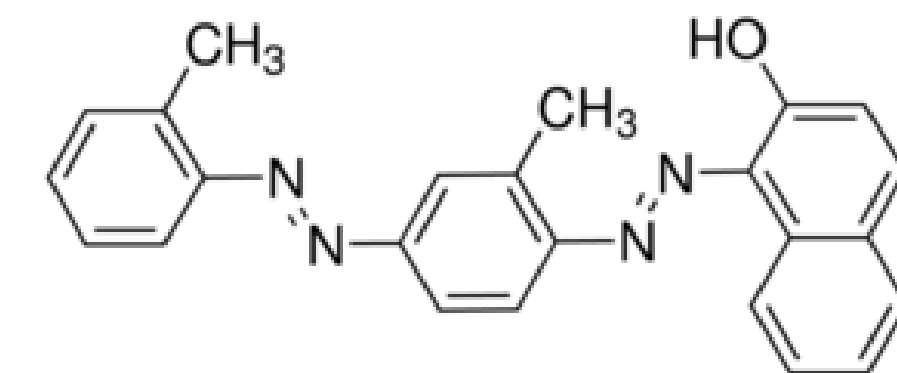
Giallo metanile



Curcumina



Sudan I



Sudan IV

QUALITA': QUALI STRUMENTI ABBIAMO?

Esistono diversi metodi analitici per la rivelazione di sostanze adulteranti

HPLC
HPLC/MS

DNA
BARCODING/PCR

NMR

QUALITA': QUALI STRUMENTI ABBIAMO?

Table 6

Colour Reactions

Chromogenic reagent No. 1			
Daylight		Ultraviolet	
<i>C. zedoaria</i> & <i>C. aromatica</i>	<i>C. longa</i>	<i>C. zedoaria</i> & <i>C. aromatica</i>	<i>C. longa</i>
Violet (0.77)	Bluish violet (0.75)		
Pink (0.72)			
Light pink (0.64)			
Orange (0.60)	Brown (0.60)		
Dirty green (0.55)		Bluish fluorescence (0.55)	Nil
Greenish violet (0.46)	Light blue (0.46)		
Violet pink (0.40)	Violet (0.40)		
Bluish violet (0.33)	Bluish green (0.33)		
Pink (0.23)	Light pink (0.23)		

Figures in parentheses are R_f values.

Test colorimetrico con HCl: colore rosa persistente → possibile adulterazione con giallo metanile.

Identificazione: TLC (*Thin Layer Chromatography*) prevista dalla Ph. Eur.

Tecnica qualitativa che permette di verificare la presenza dei marker caratteristici (curcuminoidi) in maniera abbastanza semplice, veloce ed economicamente sostenibile.

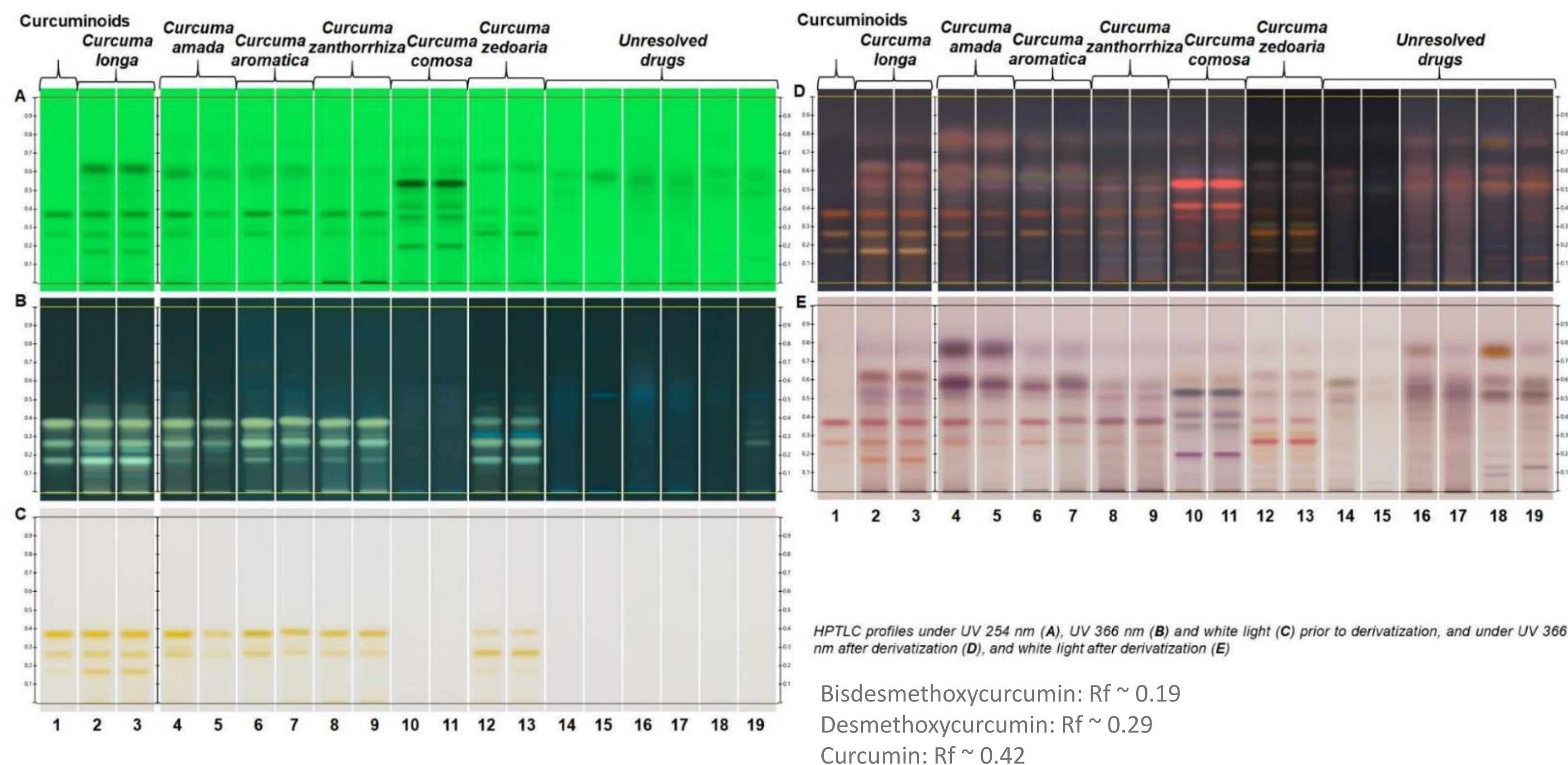
La TLC permette di riscontrare la presenza di canfora e canfene, sostanze presenti nelle specie adulteranti (*C. aromatica* e *zedoaria*) e assenti invece nella *Curcuma longa*.

R_f 0.72: Canfene

R_f 0.55: Canfora

QUALITA': QUALI STRUMENTI ABBIAMO?

HPTLC prevista dalla USP-NF: «Assenza di bande nel quarto più alto della lastrina, che è caratteristico di *C. xanthorrhiza* Roxb e *C. aromatica* Salisb. Questi confondenti, e occasionali adulteranti, mancano anche della banda arancione più bassa corrispondente alla bisdemetossicurcumina». HPTLC bidimensionale è utilizzata per rivelare adulterazioni con coloranti azoici quali il giallo metanile e Sudan I e IV.



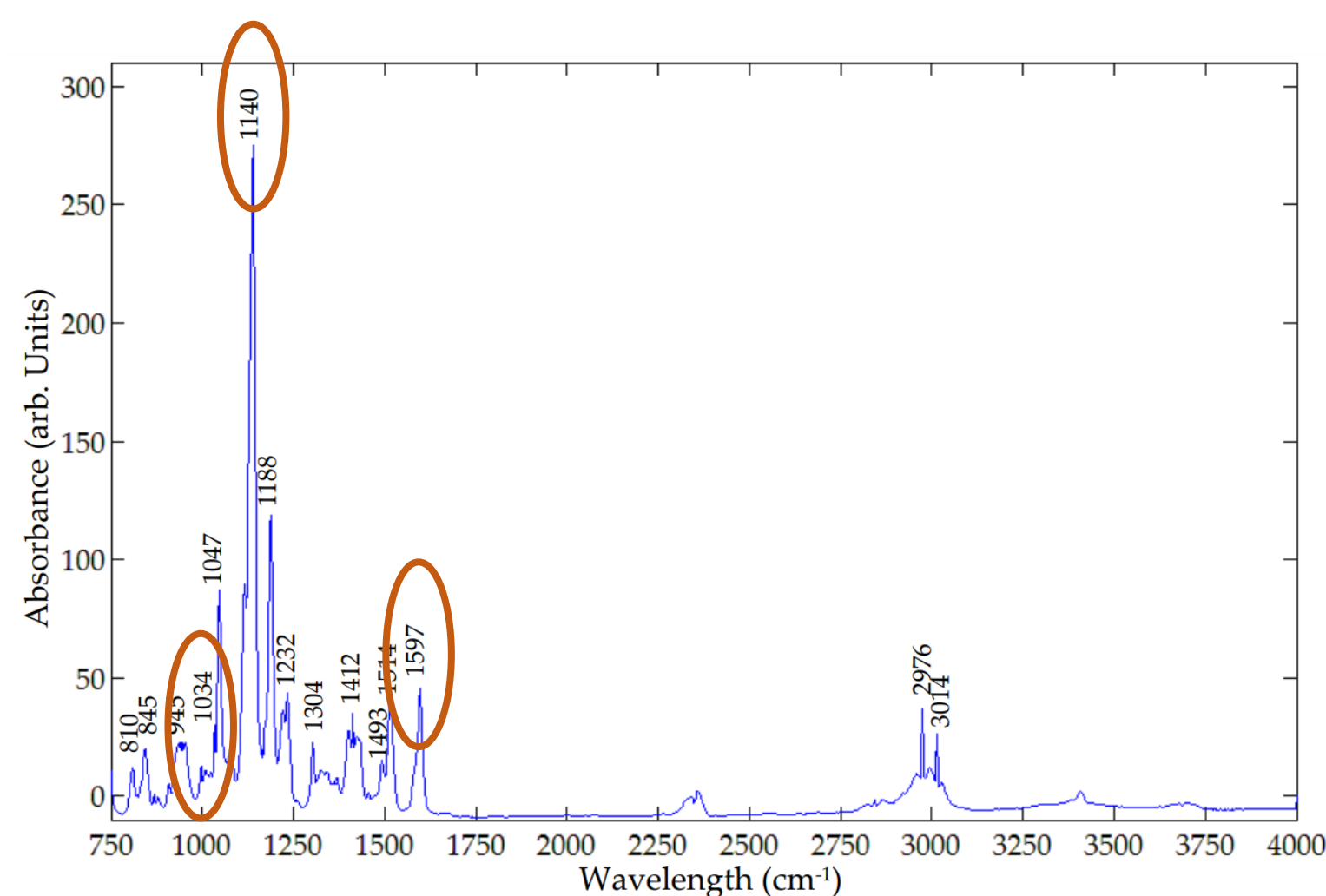
QUALITA': QUALI STRUMENTI ABBIAMO?

FT-IR

«*Evaluation of Turmeric Powder Adulterated with Metanil Yellow Using FT-Raman and FT-IR Spectroscopy*»

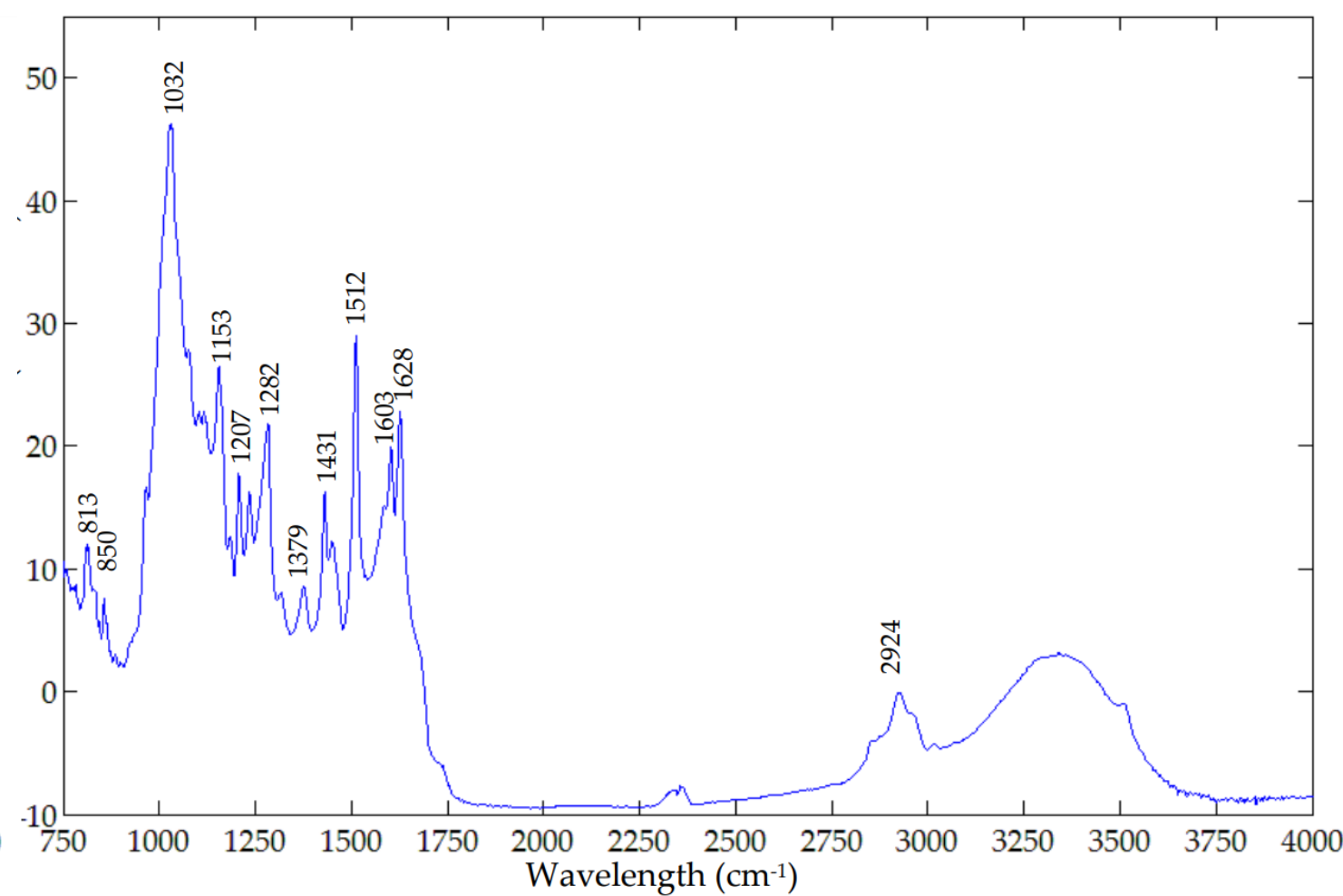
Sagar Dhakal, Kuanglin Chao *, Walter Schmidt, Jianwei Qin, Moon Kim and Diane Chan (2016)

Permette la rilevazione di giallo metanile ad una concentrazione dell'1% (FT-Raman) e 5% (FT-IR)

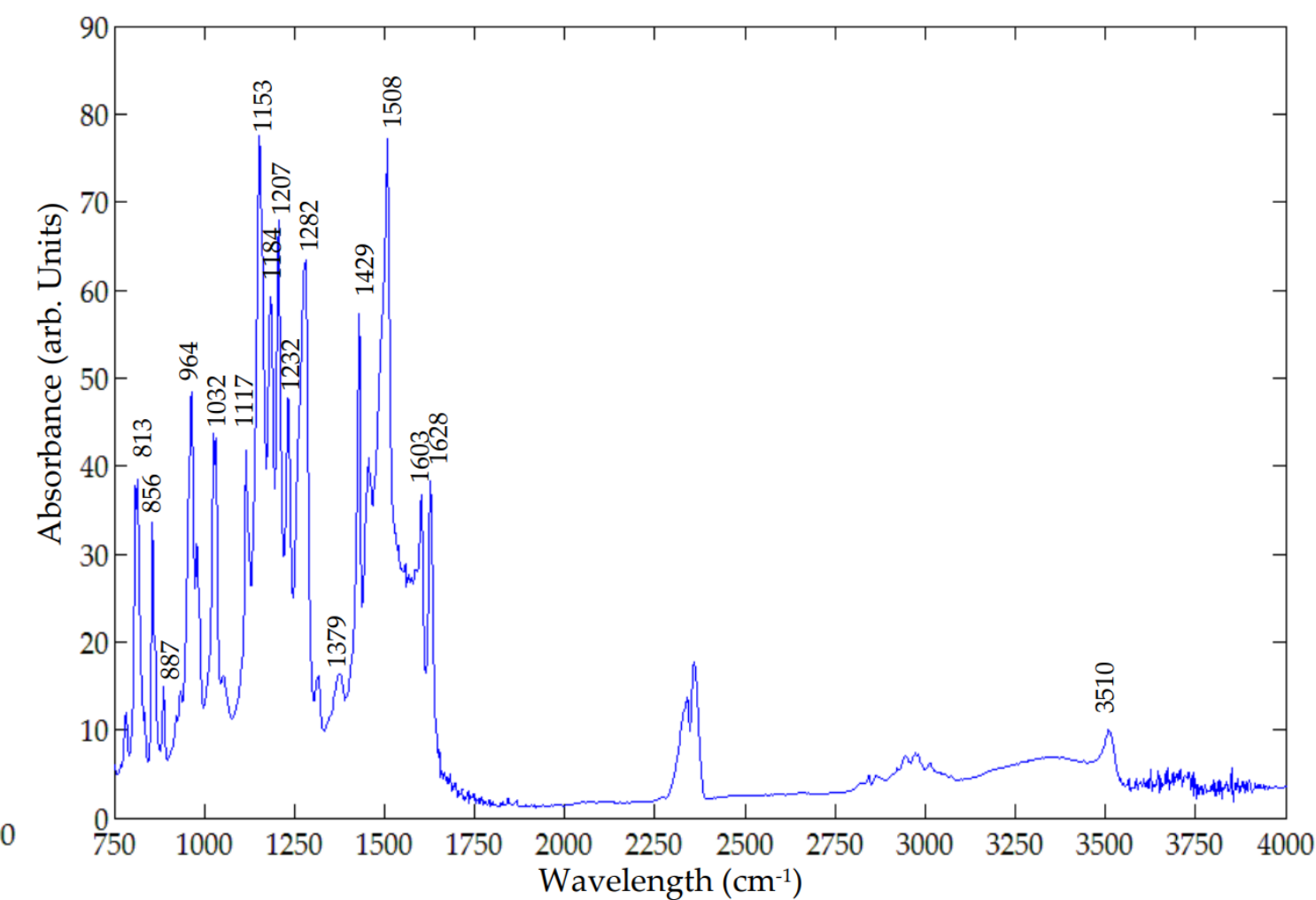


(a)

Modalità vibrazionali specifiche
N=N 1597 cm⁻¹, 1140 cm⁻¹
Solfato 1034 cm⁻¹



(b)



(c)

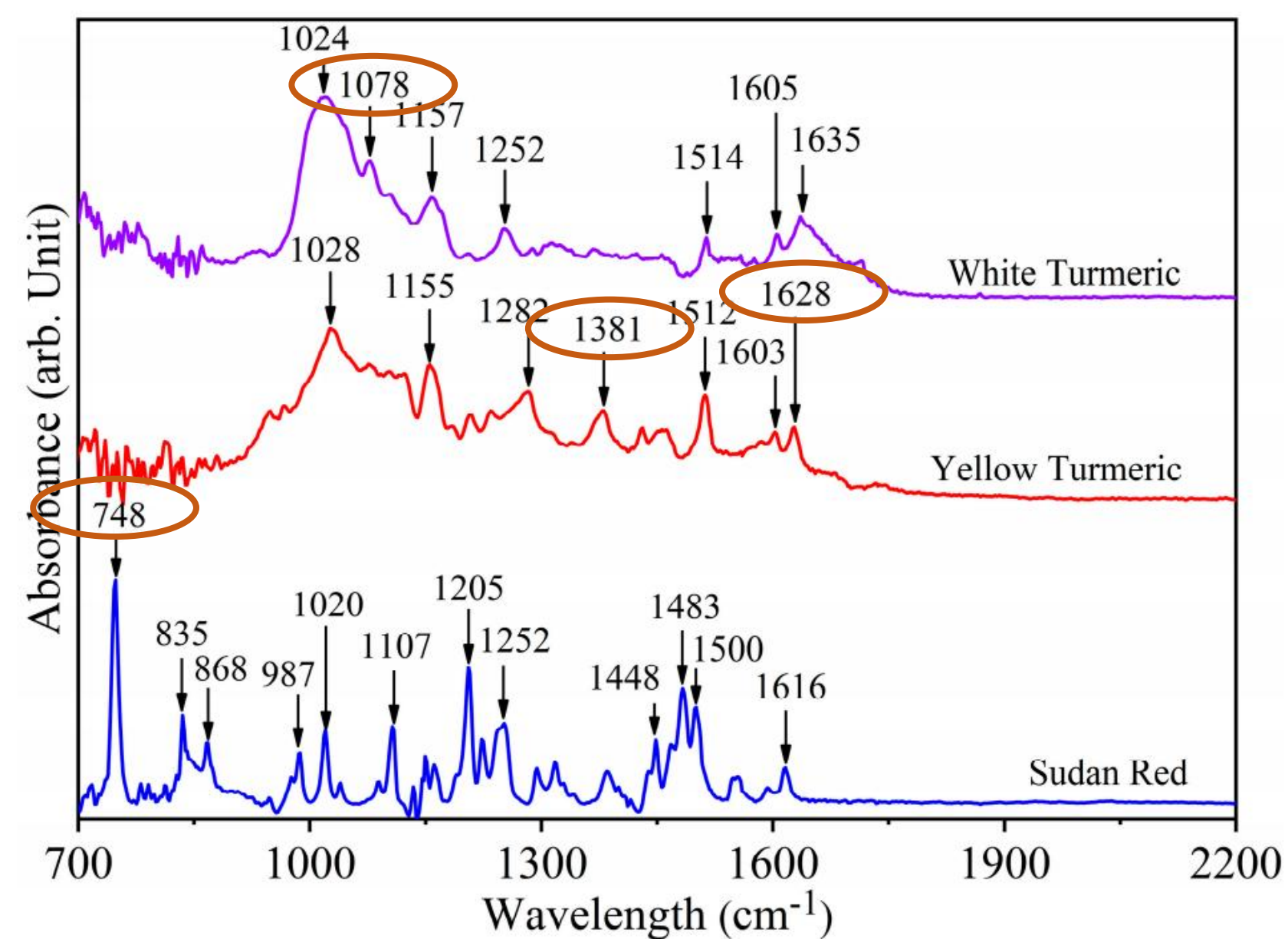
Fourier Transform-Infra Red (FT-IR) spectra of:
(a) Metanil yellow; (b) Turmeric powder; (c) Curcumin

QUALITA': QUALI STRUMENTI ABBIAMO?

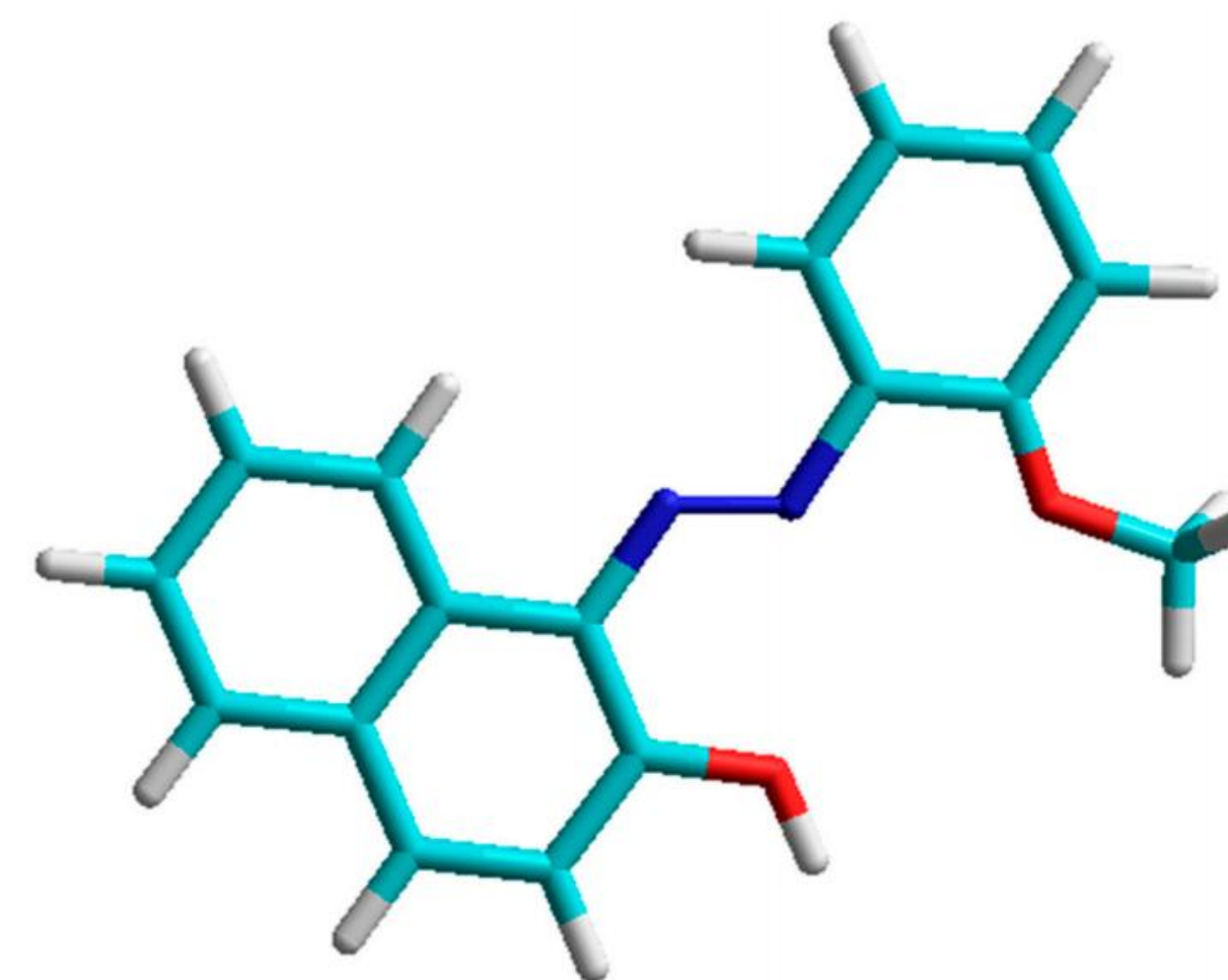
«*Detection of Additives and Chemical Contaminants in Turmeric Powder Using FT-IR Spectroscopy*»

Sagar Dhakal,¹ Walter F. Schmidt,¹ Moon Kim,¹ Xiuying Tang,² Yankun Peng,² and Kuanglin Chao^{1,*} (2019)

Permette la rilevazione di contaminazione di *Curcuma zedoaria* in un range di concentrazione dal 10% al 50% e una contaminazione di Sudan red in un range di concentrazione dall'1% al 25%.



FT-IR spectra of white turmeric, yellow turmeric, and Sudan Red.



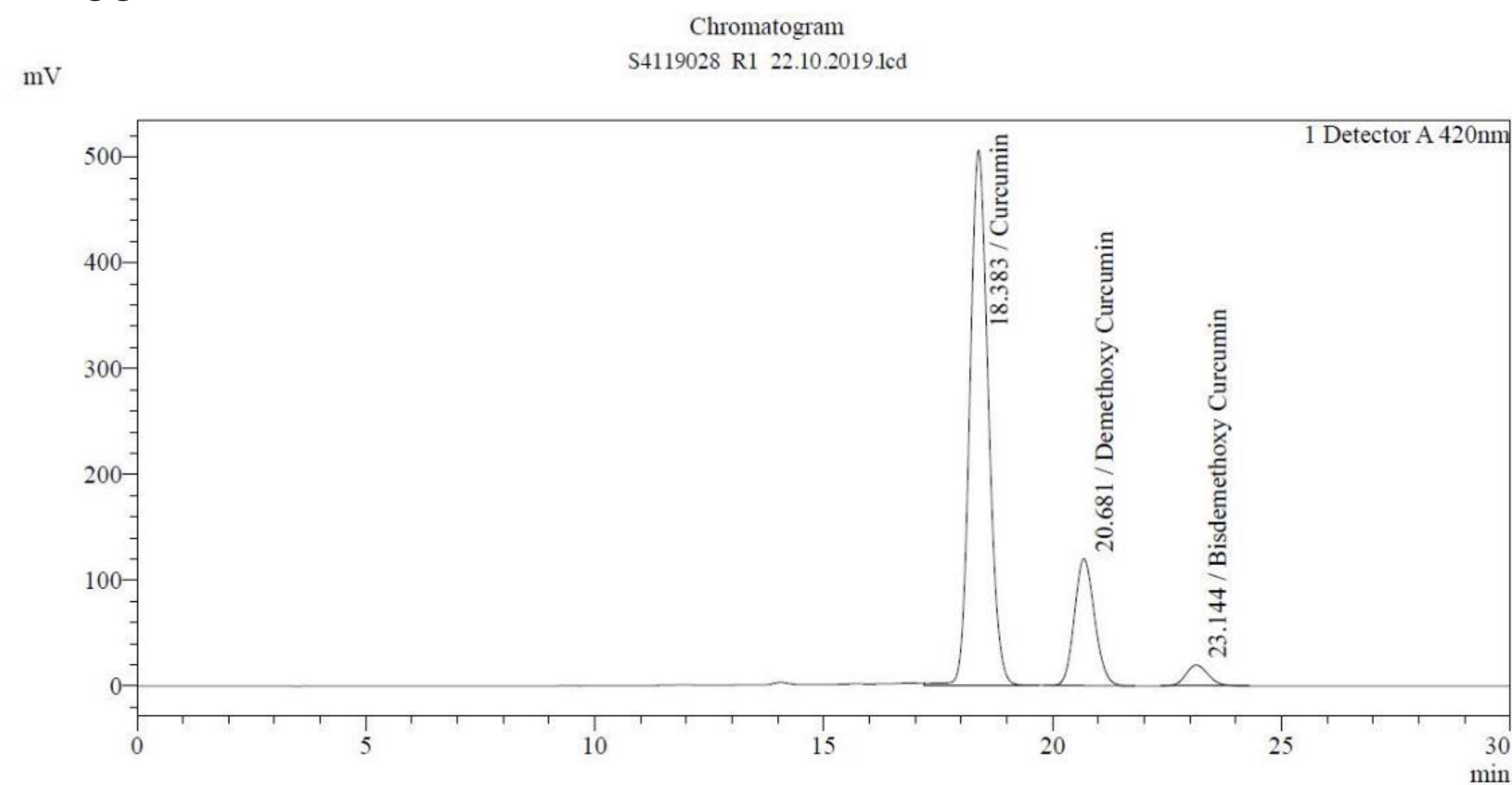
Chemical structure of Sudan Red: light blue is carbon, dark blue is nitrogen, red is oxygen, and white is hydrogen.

QUALITA': QUALI STRUMENTI ABBIAMO?

HPLC (USP-NF) per la determinazione contenuto curcuminoidi; Il fitocomplesso è caratterizzato da 3 curcuminoidi:

- Curcumina: rappresenta circa l'80%
- Demetossicurcumina: rappresenta circa 20% (tra il 15-25%)
- Bis-demetossicurcumina : rappresenta meno del 5%

La Bis-demetossicurcumina è assente nella *C. aromatica* e nella *C. xanthorrhiza*, mentre nella *C. zedoaria* la demetossicurcuima è il maggiore costituente.



Peak Table

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area%	Height%	Name
1	18.383	14113070	505587	76.473	78.367	Curcumin
2	20.681	3671977	119761	19.897	18.563	Demethoxy Curcumin
3	23.144	669952	19807	3.630	3.070	Bisdemethoxy Curcumin
Total		18454999	645155	100.000	100.000	

QUALITA': QUALI STRUMENTI ABBIAMO?

Spettroscopia di massa: analisi ^{14}C .

L'adulterazione con curcumina sintetica è abbastanza recente, le prime segnalazioni sono del 2011.

Permette di determinare se un composto chimico è di origine vegetale o sintetica.

Esiste uno stato stazionario tra l'incorporazione di ^{14}C (per via fotosintetica usando CO_2) nel materiale vegetale e il suo decadimento; quando la pianta muore non c'è più incorporazione di ^{14}C di conseguenza la concentrazione di ^{14}C è più alta nelle piante viventi mentre i prodotti derivati da petrolio ne contengono una concentrazione molto bassa o non lo contengono affatto. In caso di presenza di curcumina sintetica la concentrazione di ^{14}C sarà molto bassa o completamente assente.

L'analisi al ^{14}C si è dimostrata uno strumento accurato per il rilevamento dell'adulterazione della curcumina naturale con il corrispettivo sintetico derivato dal petrolio.

ALTRI REQUISITI DI QUALITA'

Contaminants: “substances that have not been intentionally added to food. These substances may be present in food as a result of the various stages of its production, packaging, transport or holding. They also might result from environmental contamination. Since contamination generally has a negative impact on the quality of food and may imply a risk to human health, the EU has taken measures to minimize contaminants in foodstuffs.”

TOSSINE VEGETALI E MICOTOSSINE

- Aflatossina B1 ≤ 5 ppb
- Somma aflatossine B1,B2,G1,G2 ≤ 10 ppb

Reg. (EC) N. 1881/2006

Alcaloidi pirrolizidinici
 ≤ 400 ppb

METALLI PESANTI

- Pb ≤ 3 ppm
- Cd ≤ 1 ppm
- Hg $\leq 0,1$ ppm

Reg. (EC) N. 1881/2006

ALTRI REQUISITI DI QUALITA'

CONTAMINANTI DI PROCESSO

Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA):

- Benzo(a)pirene : ≤ 10 ppb
- Somma di benzo(a)pirene, benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene e crisene : ≤ 50 ppb

Reg. (UE) N. 2015/1933

Pesticidi

<https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.selection&language=EN>

Reg. (EC) N. 396/2005

ALTRI REQUISITI DI QUALITA'

- PARAMETRI MICROBIOLOGICI

Carica batterica totale

Lieviti e muffe

E. coli

Salmonella

- Contenuto di umidità

- Presenza di carrier, supporti, sostanze ausiliarie
 - Solventi utilizzati durante il processo produttivo e solventi residui: Dir. 2009/32/CE
- Assenza derivati animali (idoneità dieta vegetariana e vegana)

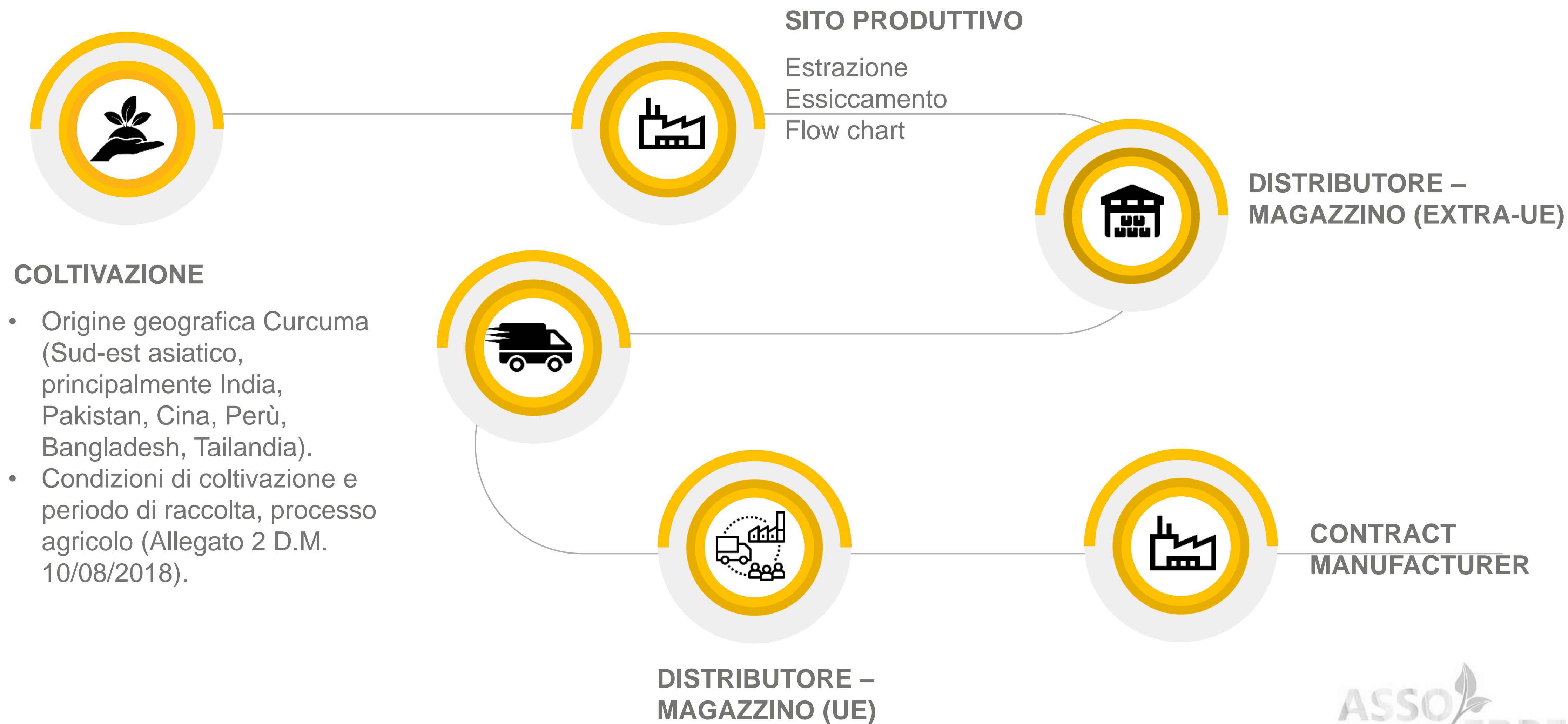
- Assenza di OGM
- Trattamento con radiazioni ionizzanti
- Indicazione presenza di allergeni (Reg. (EU) N. 1169/2011 Allegato II)

TRACCIABILITA'

La tracciabilità alimentare è alla base della sicurezza di un alimento; è diventata obbligatoria in tutta l'Unione Europea dal 1 gennaio 2005, in applicazione degli articoli 17, 18 e 19 del Regolamento Europeo 178/2002, norma capostipite del Pacchetto Igiene in materia di sicurezza alimentare.



TRACCIABILITA'



GRAZIE

Dott.ssa Antonella D'Alonzo
antonella.dalonzo@acef.it