

CURCUMA: principali adulterazioni e metodi utili al loro rilievo

Origine e usi

Originaria del Sud-Est asiatico, in particolare dell'India, la curcuma (*Curcuma longa* L., Fam. Zingiberaceae) è una pianta tropicale che viene coltivata ad una altitudine di circa 1.200 m sul livello del mare.¹⁻⁵

Cresce nei terreni di argilla nera chiara e nei terreni rossi in condizioni umide.⁶ La curcuma è largamente coltivata in India, Pakistan, Cina, Haiti, Giamaica, Perù, Taiwan, Nigeria, Bangladesh e Tailandia.

Altri importanti produttori di questa pianta sono: Giappone, Indonesia, Sri Lanka, Birmania (Myanmar), Cambogia, Malesia e Fi-

lippine.^{5, 7, 8-10} Ha un'ampia distribuzione come specie non autoctona in Madagascar, Oceania e Antille.^{7, 11}

La curcuma è una pianta erbacea perenne che raggiunge fino a 1,5 m di altezza. La parte edibile della pianta è il rizoma dalla forma cilindrica o ellissoidale, a crescita laterale, con ramificazioni, generalmente sotterraneo. All'interno, ha un colore giallo dorato.^{4, 6, 7}

Il rizoma può essere usato sia fresco che in polvere, come tisana o dopo estrazione, come oleoresina, estratto secco o come tintura in etanolo al 70%.^{2, 5} La curcuma in polvere, di colore giallo-arancione intenso, viene preparata a partire dai rizomi privati della buccia, portati ad ebollizione ed essiccati.¹²

A seconda della sua origine e delle condizioni del terreno dove è cresciuta la pianta, il rizoma può contenere curcuminoidi in concentrazioni variabili tra il 2% e il 9%.¹³

La curcuma è usata non solo in cucina, ma anche nell'industria tessile per colorare tessuti come il cotone, la seta e la lana.^{4, 7} La polvere è largamente impiegata in cucina come spezia per dare colore ed aromatizzare alimenti come la senape, il formaggio ed il burro e come ingrediente di tanti piatti.¹⁴ La curcuma





è usata come ingrediente di infusi e di molte miscele di spezie come il curry. È un componente di molti piatti etnici come il *kedgeree* e il *piccalilli* (Inghilterra), il *sofrito* (Africa) e la kama (Marocco).⁵

La curcuma è ampiamente utilizzata anche in medicina, in particolar modo in quella indiana (Ayurveda, Siddha e Unani), nella medicina tradizionale cinese (MTC), nella giapponese Kampo, nella medicina coreana e malese.⁵

Dagli anni '70, *Curcuma longa* è stata inclusa nelle monografie delle principali farmacopee riconosciute nel mondo tra cui la Commissione tedesca E, l'USP (Farmacopea statunitense), la Farma-

copea britannica, europea, messicana, giapponese, coreana, la Farmacopea della Repubblica popolare cinese, la Farmacopea ayurvedica e Unani indiana e molte altre.^{1,5,15,16} L'uso della curcuma è indicato nel trattamento dell'indigestione (dispepsia), nell'alleviare i dolori articolari, per le sue proprietà antiossidanti, come coleretico (aumenta l'escrezione biliare) e come colagogo (stimola la contrazione della colecisti).¹⁷ L'uso topico della curcuma è consigliata per il trattamento delle malattie della pelle e come repellente per insetti.^{15,16,18}

Nella medicina ayurvedica la curcuma è usata soprattutto per le sue proprietà antinfiammatorie,²⁵ mentre nella MTC principalmente come stimolante, aspirante, carminativo, emmenagogo, astringente, purificante e diuretico.^{12,19,20}

Indicazioni basate su recenti studi farmacologici sostengono altri potenziali effetti benefici della curcuma: prevenzione delle malattie cardiovascolari e dei tumori, miglioramento della funzionalità epatica, sindrome metabolica, trattamento topico delle malattie della pelle ed adiuvante delle terapie convenzionali contro il cancro.^{10,21,22}

La droga della curcuma è rappresentata dal rizoma essiccato o dalla radice bulbosa di *Curcuma longa* L., caratterizzata dalla presenza di curcumina, un pigmento di colore arancione.

Diverse altre specie di curcuma come *Curcuma aromatica* Salisb. e *Curcuma zedoaria* (Christm.) Roscoe, contengono la curcumina, fatto che ha sollevato una certa confusione nell'uso dei nomi vernacolari usati in India per identificare la curcuma.²³

Oggi *Curcuma domestica* Valetton è considerata un sinonimo di *C. longa*,^{2,24,25} mentre in passato erano considerate due specie distinte.^{23,26,27} *Curcuma aromatica* e *C. zedoaria* sono considerate tra le specie adulteranti di *Curcuma longa*.²³

Mercato

La popolarità degli integratori alimentari a base di curcuma (compresi estratti standardizzati con elevate concentrazioni di curcumina) negli Stati Uniti e nel mondo in generale ha subito, negli ultimi anni, una crescita costante. Negli USA, dal 2013 al 2016, il commercio di questi prodotti si è quasi triplicato con una stima di oltre 69 mln di dollari ed un 70% circa di vendite provenienti dal canale naturale.

L'India è di gran lunga il più grande consumatore, produttore ed esportatore di curcuma rizoma, olio essenziale, oleoresina ed altre preparazioni a base di questa spezia. Altri importanti produttori di curcuma nel mondo sono Cina ed i Paesi delle Indie Occidentali.⁵ La curcuma è coltivata in tutta l'India. Dal Report annuale del governo indiano (*The Annual Report of the Spices Board India, Ministry of Commerce & Industry, Government of India*) 2015-2016 risulta che nel paese sono coltivati a curcuma più di 190 mila ettari (con un incremento del 6,7% rispetto al 2014-2015), corrispondente ad una produzione annua di oltre 843 mila t di rizoma.⁴

Nel periodo 2015-2016 il volume di esportazioni di curcuma dall'India ammontava a 88.500 t.⁴ Oltre all'India, molti altri paesi asiatici, latino-americani e caraibici hanno iniziato a coltivare questa pianta. Dalla fine degli anni '80, la produzione di curcuma è in crescita. L'India è il più importante esportatore di curcuma, mentre gli Emirati Arabi Uniti sono il principale importatore di curcuma dall'India, seguiti da Stati Uniti, Giappone, Regno Unito, Iran, Singapore, Sri Lanka e Sudafrica. L'International Trade Centre di Ginevra ha stimato un tasso di crescita annuale del 10% nella domanda mondiale di curcuma.

In termini di varietà, in India risulta che vi sono fino a 30 diverse varietà di *Curcuma longa*, sebbene tra queste solo due, la curcuma di *Alleppey* e *Madras* (prendono il nome dal luogo in cui sono coltivate), sono maggiormente apprezzate sul mercato.

La curcuma di Alleppey viene prevalentemente importata dagli Stati Uniti in forma grezza. Contenente il 3,5-5,5% circa di olio volatile e il 4-7% di curcumina, gli americani la utilizzano come spezia o come colorante alimentare. Al contrario, la varietà Madras contiene solo il 2% di olio volatile ed un contenuto equivalente di curcumina. La curcuma di Madras è composta da ben nove cultivar, tra cui Guntur, Salem, Rajamundry, Nizamabad e Cuddappah.





I mercati britannici e mediorientali preferiscono questa varietà per il colore giallo più intenso, più brillante e più chiaro e perché più adatto per la produzione della senape e del curry. Il rizoma/radice essiccati sono commercia-

lizzati in forma intera o polverizzati. Il rizoma di *C. longa* si distingue da quello di *C. rotunda* per la forma: cilindrica nella prima specie, ovoidale nella seconda.²²

Gli estratti secchi ricchi in curcumina sono ottenuti per estrazione con etanolo, metanolo o etil acetato e successivo essiccamento per atomizzazione (spray drying) o cristallizzazione con etanolo o isopropanolo.¹²

Gli estratti usati negli integratori alimentari in commercio sono spesso standardizzati al 95% in curcuminoidi e contengono, in genere, alcune sostanze (piperina, lecitina di soia) che sono aggiunte con lo scopo di aumentare la biodisponibilità dei curcuminoidi.

Il termine “curcuminoidi” è usato per descrivere una miscela di diarileptanoidi costituiti principalmente da curcumina, demetossicurcumina e bisdemetossicurcumina.¹³

L'oleoresina e l'olio di curcuma sono indicati come estratti organici del rizoma contenenti olio volatile insieme a cere di resina ed altri metaboliti secondari, ottenuti mediante estrazione con solvente non acquoso, con curcumina tra i componenti principali. L'oleoresina può contenere fino al 55% di curcumina.¹² Con il termine “curcumina” si intende invece un estratto purificato contenente una miscela dei tre principali curcuminoidi, o più spesso un diarileptanoide specifico noto come diferuloilmetano.¹²

Adulterazioni

Il fatto che questa spezia sia per lo più commercializzata in polvere, rende difficile l'identificazione della specie mediante ispezione visiva macroscopica, a causa della possibile adulterazione con ingredienti botanici a basso costo, amidi, polvere di gesso, manioca e coloranti sintetici.^{23,28-31}

In commercio sembra siano presenti radici di curcuma pre-estratte e miscelate con radici non estratte, queste ultime più leggere, meno dense e di un colore rosso diverso da quello delle radici pre-estratte.



Rizomi di curcuma sono stati trovati adulterati con specie dello stesso genere contenenti curcuma, come la *C. zedoaria*.^{18, 23, 29, 31, 32} Il

primo resoconto di adulterazione di *Curcuma longa* con *C. zedoaria* e *C. aromatica* è stato pubblicato negli anni '70.²³ *Curcuma zedoaria*, conosciuta anche come curcuma bianca, è una pianta facile da miscelare con la curcuma in polvere grazie alla sua stretta somiglianza e all'ampia disponibilità. *Curcuma zedoaria* è originaria di

Bangladesh, Sri Lanka ed India, ma è ampiamente coltivata anche in Cina, Giappone, Brasile, Nepal e Thailandia.^{23, 33} Sono state segnalate adulterazioni anche con *C. zanthorrhiza*.³⁴

Nella curcuma in polvere sono stati trovati, quale fonte di adulterazione, composti chimici potenzialmente tossici, come: il "Metanil yellow" (sodio 3-[4-anilino-fenilazo] benzensolfonato), colorante ed additivo alimentare sintetico non autorizzato^{28, 44}; il cromato di piombo^{18, 30, 34}; "arancio acido 7" (sodio 4-[(2E)-2-(2-oxonaphthalen-1-ylidene) hydrazinyl]benzene-sulfonate)⁴⁵ e il rosso Sudan G.³⁷ La curcuma viene anche diluita con polvere di pietra ollare gialla, un minerale presente in natura.

Negli ultimi anni, il mercato degli estratti standardizzati in curcuminoidi ha subito negli Stati Uniti una forte crescita. Il prezzo dei curcuminoidi naturali da *C. longa* (\$ 150/kg) è tre volte superiore a quello della curcuma sintetica. Questa differenza di costi porta i distributori con meno scrupoli a mettere in commercio estratti di curcuma naturale arricchiti con curcuma sintetica.

I primi articoli scientifici che descrivono l'adulterazione della curcuma con altre specie di curcuma, amidi e coloranti e le metodologie per il loro rilevamento, risalgono agli anni '70-'80.^{23, 37, 38}

Nel 2004, l'analisi del profilo genetico di tre diversi campioni di curcuma in polvere presenti sul mercato indiano, di differenti marche, con il metodo di amplificazione casuale del DNA polimorfico (RAPD), messi a confronto con campioni puri di *C. longa* e *C. zedoaria*, ha permesso di rilevare la presenza nella polvere di quantità maggiori di *C. zedoaria*, sebbene i livelli di curcuma in tutti i campioni soddisfacessero gli standard di qualità.³³

Nel 2011, in quattro di sei campioni di curcuma in polvere acquistati presso un mercato locale in India, analizzati con la tecnica SCAR (regioni amplificate di sequenza caratterizzata) con l'utilizzo di due diversi marcatori di DNA, è stata rilevata la presenza, quali adulteranti, sia di *C. zedoaria* che di *C. malabarica*.⁴⁸





Anche lo studio dei polimorfismi a singolo nucleotide (SNP) consente di discriminare tra *C. longae* e *C. zedoaria*, individuando le adulterazioni dovute a quest'ultima.⁴⁰

Mentre l'Ufficio indiano degli Standards suggerisce un contenuto minimo del 3% di curcumina nella curcuma in polvere, la Legge sulla prevenzione delle adulterazioni alimentari (PFA) del 1954 non specifica alcun limite minimo di curcumina.³⁵

Nel 2008, uno studio ha evidenziato i problemi di adulterazione della curcuma dovuti alla presenza di coloranti organici non consentiti

come il Metanil yellow (1,5-4,6 mg/g), il Sudan I (4,8-12,1 mg/g) ed il Sudan IV (0,9-2 mg/g) in campioni di curcuma sfusa e di peperoncino nei mercati cittadini in tutta l'India. Il contenuto di curcumina in campioni di curcuma e di curry in polvere variava, rispettivamente, da 6,5 a 36,4 mg/g e da 0,3 a 1,9 mg/g.²⁸

In uno studio del 2013, con la spettroscopia di plasmi indotti da laser (LIBS: *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*), una tecnica di assorbimento atomico, in 4 campioni di rizoma essiccato di curcuma acquistati in un mercato di spezie in India, è stata rilevata la presenza di piombo e cromo, a suggerire che potrebbero essere state adulterate con cromato di piombo, una sostanza gialla aggiunta alla curcuma per renderla più attraente agli occhi del consumatore.¹⁸

In un altro studio, 58 su 253 campioni di alimenti a base di curcuma provenienti dal settore non organizzato (imprese private indiane con meno di dieci lavoratori) contenevano Metanil yellow. Tra questi il 33% erano campioni di curcuma in polvere e il 31,3% di *laddoo* (dolce indiano tradizionale preparato con farina, latte, zucchero e curcuma). Nessuna contaminazione significativa da Metanil yellow è stata invece trovata in campioni di *besan* (una farina ottenuta con una particolare varietà di ceci).⁴¹

Una recente revisione negli Stati Uniti dei dati sulla contaminazione da piombo derivante dall'aggiunta di cromato di piombo (non è comunque da escludersi una contaminazione ambientale) ha svelato che diversi prodotti a base di curcuma importati da India e Bangladesh, tra cui spezie, alimenti ed integratori alimentari, contengono piombo ad elevate concentrazioni.

Il cromato di piombo viene aggiunto alla curcuma per aumentarne peso, colore o entrambi.³⁰

In totale, sono stati analizzati 32 campioni di curcuma acquistati nel 2011-2012 presso negozi di alimentari tradizionali, negozi specializzati e mercati etnici

nella zona attorno a Boston. Con il metodo analitico ICP-MS (Spettrometro di massa al plasma accoppiato induttivamente) sono stati trovati livelli rilevabili di piombo in tutti i campioni con una concentrazione media di $0,11 \mu\text{g/g}$ (intervallo: $0,03\text{-}99,50 \mu\text{g/g}$).

Tra il 2011 ed il 2014, l'FDA ha richiamato dal mercato statunitense 13 differenti marchi di curcuma in polvere per contaminazione da piombo. Situazione simile si è verificata nel 2016, con ritiro dal mercato di 7 marchi di curcuma e 5 di curry in polvere, sempre per lo stesso motivo, per un ammontare di perdite in termini economici di 337 milasterline.³⁰

Nel 2014, i ricercatori dell'Università di Harvard hanno riportato concentrazioni di piombo fino a $483 \mu\text{g/g}$ in campioni di curcuma provenienti dalle zone rurali del Bangladesh, dove è stato stabilito un tenore massimo per questo metallo pesante di $2,5 \mu\text{g/g}$.^{30,42}

Il problema dell'adulterazione della curcumina naturale con quella sintetica è stata segnalata per la prima volta nel 2011, quando un'azienda americana di integratori alimentari a base di un estratto naturale di curcuma, considerata la possibilità di trovare sul mercato una versione sintetica della stessa a basso costo, ha messo a punto con l'Università della Georgia una tecnica di datazione al radiocarbonio per determinare la percentuale di curcumina sintetica presente nei prodotti in commercio.^{14,43} Successivamente, altre aziende hanno adottato delle strategie per identificare prodotti adulterati con ingredienti sintetici.^{14,43,44} Il metodo del ^{14}C ha consentito di identificare, in 4 su 5 campioni di curcumina in commercio negli Stati Uniti, quantità variabili (32-45%) di curcumina sintetica; solo un campione è risultato naturale al 100%.⁴⁵

A causa dell'uso diffuso e dell'elevato costo, la curcuma è probabilmente una delle spezie più frequentemente oggetto di adulterazioni. Alcuni casi di adulterazione accidentale sono dovuti ad errori nella corretta identificazione di *Curcuma zedoaria*, mentre l'aggiunta di manioca, talco in polvere, amidi, coloranti gialli, minerali e curcumina sintetica ricadono tra le adulterazioni intenzionali. L'aggiunta di coloranti alla curcuma in polvere venduta sfusa nei mercati locali è frequente in diverse regioni dell'India, in particolare nelle aree più povere del paese, come ad esempio nello Stato indiano del Bengala Occidentale dove il





Metanil yellow è stato trovato con una frequenza maggiore che nelle regioni più ricche del paese.⁴¹

Le adulterazioni di *C. longa* con altre specie di curcuma come sostituti a basso costo sono meno frequenti ed i primi casi sono stati descritti in letteratura solo dopo il 1970.^{23,29,40} Pochi i dati disponibili su prodotti in commercio.

Nel 2014, in uno studio condotto su 39 tra alimenti, integratori alimentari e cosmetici a base di curcuma, venduti nei supermercati o in negozi al dettaglio di Regno Unito (n=27), In-

dia (n=8), Paesi Bassi (n=2), Islanda (n=1) e Groenlandia (n=1), che in etichetta dichiaravano di contenere *C. longa* (n=34), *C. amada* (n=1), *C. aromatica* (n=2), *C. zanthorrhiza* (n=1) e *C. kwangsiensis* (n=1), l'uso del metodo analitico HPTLC (cromatografia su strato sottile ad alta prestazione) ha permesso di identificare in un prodotto un'adulterazione da *C. aromatica*, in un altro proveniente dall'India è stata trovata solo curcumina con bassissime quantità o nessuna presenza di demetossi- e bisdemetossicurcumina, mentre in tre prodotti non è stata rilevata alcuna traccia di curcuma.³²

Sicurezza degli adulteranti

Il colorante "Metanil yellow", un comune adulterante della curcuma in polvere e del curry, non è stato approvato come colorante alimentare né dal Codex Alimentarius FAO/OMS né dall'FDA americana.^{41, 46} Studi su ratti hanno dimostrato che il consumo a lungo termine di "Metanil yellow" può causare neurotossicità, carcinoma epatocellulare, sviluppo di tumori, effetti deleteri sulla mucina gastrica e leucemia linfocitica.^{36,46}

Questo colorante è potenzialmente pericoloso per la salute umana e, dal punto di vista tossicologico, il JECFA (Comitato congiunto di esperti sugli additivi alimentari OMS/FAO) lo ha classificato come CII, una categoria di coloranti alimentari per i quali i dati disponibili sulla sicurezza sono ritenuti inadeguati.⁴⁷

Nel processo di valutazione del rischio di cancerogenicità, l'Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (IARC) ha classificato il cromato di piombo ed il Sudan nel gruppo 3 (mancanza di dati che consentano di trarre conclusioni sulla correlazione tra l'esposizione e lo sviluppo di cancro).⁴⁸

Alcuni casi di avvelenamento da piombo potrebbero essere attribuiti al consumo di curcuma. Nel 2010, è stato descritto il caso di un bambino di un anno con una concentrazione di piombo nel sangue di 28 mg/dl, circa sei volte superiore al livello di riferimento di 5 mg/dl stabilito dai Centri per il controllo e la prevenzione delle malattie.^{6,47} Dall'indagine condotta dal Dipartimento di salute pubblica del Massachusetts è emerso che l'avvelenamento era dovuto al consumo di spezie, curcuma compresa, contaminate da piombo.³⁰

Per quanto riguarda la radice di *Curcuma zedoaria*, nonostante i risultati di molti studi abbiano evidenziato una potenziale tossicità, fonti autorevoli non intravedono alcun rischio per la salute se consumata alle basse dosi usate in cucina e come digestivo.

Nella seconda edizione del Manuale di sicurezza delle piante dell'Associazione americana dei botanicals, l'uso di *C. zedoaria* è controindicato in gravidanza, ma l'utilizzo in condizioni normali è considerato sicuro.

Un nuovo potenziale problema di sicurezza potrebbe sorgere con l'uso di curcuma o curcumina parzialmente adulterati o completamente sostituiti con curcumina sintetica. Finora, non è ancora stato condotto alcuno studio per valutare efficacia e sicurezza di tale molecola sintetica.

Nel 2006, una società di consulenza canadese per la valutazione della sicurezza e gli affari regolatori ha presentato all'FDA una notifica per un nuovo ingrediente alimentare: la curcumina sintetica.⁴⁹ I dati sulla sicurezza forniti per questa molecola provenivano esclusivamente da studi di tossicità animale eseguiti con un estratto naturale di diarileptanoide da curcuma.

A giustificazione è stata portata l'identità chimica tra la curcumina sintetica ed il composto ottenuto per estrazione da una fonte naturale. L'FDA ha respinto la notifica in quanto, data l'impossibilità di determinare l'identità del nuovo ingrediente, non era in grado di dimostrare la totale assenza di rischio di causare malattie.⁵⁰



Metodi analitici per rilevare le adulterazioni

Dettagli sulle caratteristiche microscopiche della radice di *Curcuma longa* ed altre specie della stessa pianta come *C. aromatica*, *C. zanthorrhiza* e *C. zeodaria* sono stati illustrati in diversi studi.⁵¹⁻⁵⁶ In base ai dati pubblicati, non è chiaro se le caratteristiche microscopiche sono così evidenti da consentire la distinzione a livello di specie.

Un certo numero di metodi fisici e colorimetrici di semplice esecuzione sono stati usati per determinare l'eventuale presenza di gesso, pietra ollare gialla, amido e coloranti.^{57, 58} Questi metodi sono adatti come test di screening in quanto consentono un rapido rilevamento di sostanze coloranti.

È stato messo a punto un metodo TLC rapido in grado di distinguere *C. longa* da altre specie della stessa pianta, attraverso il rilevamento di canfora e canfene, sostanze chimiche presenti nelle piante adulteranti, ma non in *C. longa*.^{23, 59}

Anche il metodo analitico HPTLC consente di identificare nella curcuma adulterazioni da *C. zanthorrhiza* e *C. aromatica*.^{32, 60}

L'HPTLC bidimensionale può essere usata per rilevare la presenza di coloranti. Consente di distinguere con una buona risoluzione i tre curcuminoidi sia dal colorante sintetico "Metanil yellow" che da Sudan I e IV.²⁸

Dal momento che molti integratori alimentari a base di curcuma presenti sul mercato contengono olio essenziale in aggiunta ai curcuminoidi, le diverse specie di questa pianta possono essere distinte anche analizzando la frazione di olio essenziale mediante gascromatografia. Vi sono infatti differenze sostanziali nella composizione della frazione sesquiterpenica e quantità inferiori o totale assenza di turmerone in alcune specie adulteranti.^{59, 61}

Un certo numero di metodi cromatografici (HPLC, GC e CE) con diversi rilevatori (UV, serie di diodi, spettrometria di massa e fluorescenza) sono stati messi a punto per il rilevamento dei curcuminoidi, come strumento per la valutazione della qualità degli ingredienti e dei prodotti in commercio.⁶²⁻⁶⁸

L'HPLC è stato, per molti anni, il metodo di riferimento per valutare l'identità e la qualità degli estratti di curcuma sulla base della peculiare impronta digitale dei tre curcuminoidi presenti in un rapporto costante (~77% curcumina, ~17%



demetossicurcumina e ~3% bisdemetossicurcumina).^{12, 65-68} L'assenza di quest'ultima molecola in *C. aromatica* e *C. zanthorrhiza* consente di distinguere tali specie da *C. longa*.^{32, 60}

Il principale curcuminoide di *C. zedoaria* è la demetossicurcumina, contrariamente a *C. longa* dove è la curcumina ad eccellere.^{69, 70} Tuttavia, la corretta identificazione delle specie di curcuma, basata esclusivamente sull'analisi dei curcuminoidi, potrebbe non essere appropriata a causa della presenza di cultivar ed ibridi che possono portare a delle variazioni del rapporto tra i tre curcuminoidi sopra menzionato.¹²

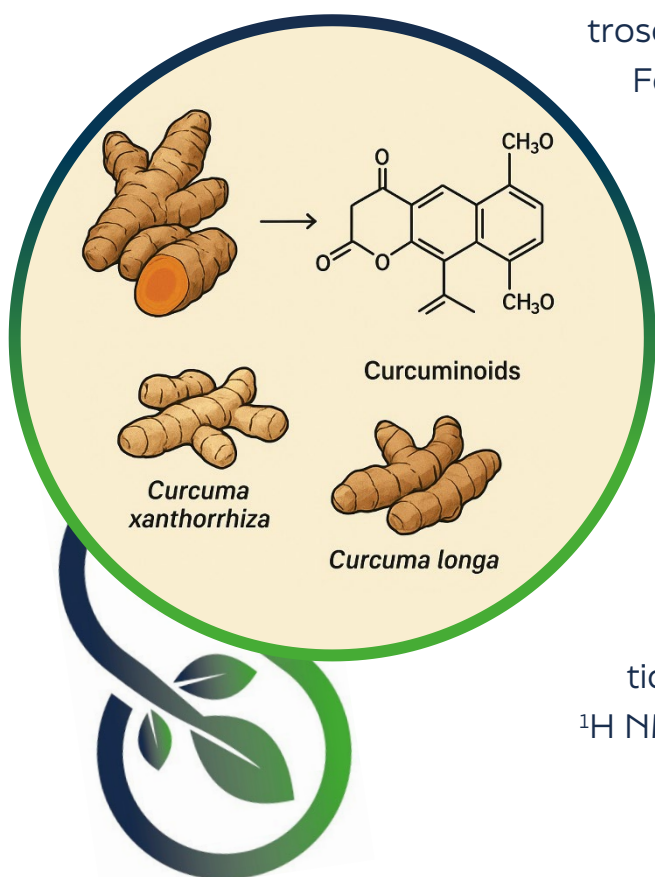
Nel 2010, l'NIH ODS americano (Ufficio degli integratori alimentari, Istituto nazionale della salute) ha valutato come prioritaria la validazione di un metodo analitico per la determinazione di curcuminoidi sia nelle materie prime che nei prodotti finiti. Le tecniche analitiche selezionate sono state valutate dal comitato AOAC (*Association of Official Analytical Chemists*) ed il metodo HPLC selezionato è stato sottoposto, secondo le linee guida internazionali AOAC, a convalida da parte di un singolo laboratorio attraverso l'analisi di 12 campioni tra materie prime e prodotti finiti contenenti radice di curcuma.⁶³

Per rilevare la presenza di coloranti nella curcuma è stata utilizzata anche la tecnica della spettroscopia di plasmi indotti da laser, che ha consentito di identificare la presenza di cromo in uno dei quattro campioni in commercio analizzati.¹⁸

La presenza di "Metanil yellow" è facilmente rilevabile attraverso l'utilizzo di semplici test acido-base o con l'utilizzo della spettroscopia Raman o infrarossa a Trasformata di

Fourier (FT-Raman/ FT-IR).⁷¹ L'FT-IR riesce a rilevare il colorante giallo a concentrazioni $\geq 5\%$, mentre il metodo FT-Raman è più sensibile (è in grado di rilevare concentrazioni anche di poco superiori all'1%).⁷¹ L'uso dell'HPLC accoppiata a spettrometria di massa offre una sensibilità ancora più bassa con un limite di rivelabilità di appena 100 pg/mL.⁷²

Per rilevare le adulterazioni dovute ad altre specie di curcuma sono stati messi a punto, negli ultimi anni, altri metodi analitici quali la metabolomica per spettroscopia ^1H NMR e indagini genetiche. La metabolomica,



attraverso l'analisi dei componenti principali, permette di distinguere *C. longa* da *C. aromatica* e *C. zanthorrhiza*.³² I metodi genetici si possono applicare sia a materiale fresco che essiccato, nonché alla pianta intera o in polvere.^{33,40}

Il metodo principe per determinare se una sostanza chimica è di origine vegetale o sintetica è quello del carbonio-14 (^{14}C). L'emivita del ^{14}C , che viene assorbito dalla pianta tramite fotosintesi usando CO_2 , è di 5.730 anni. Una volta che la pianta muore, il ^{14}C non viene più incorporato. Pertanto, la concentrazione di ^{14}C , che può essere misurata con specifici spettrometri di massa, è maggiore nelle piante viventi rispetto ai fossili.

In caso di presenza di curcumina sintetica la concentrazione di ^{14}C sarà molto bassa o sarà del tutto assente.

In alternativa, nella produzione di curcumina sintetica può essere utilizzata, come materiale di partenza, la vanillina.⁶⁷

Con il metodo HPLC-MS è possibile rilevare tracce di vanillina e, quindi, determinare la presenza di curcumina sintetica in un campione.¹³



Conclusioni

La radice e il rizoma di curcuma polverizzati e i loro estratti sono apprezzati sia per il loro uso in cucina come spezia che per le loro proprietà salutistiche.

A causa della forte domanda di curcuma da parte del mercato internazionale, radice e rizoma in polvere e gli estratti sono spesso oggetto di adulterazioni, dettate da motivazioni economiche. Il colore giallo della curcuma si deve ai curcuminoidi, tra i principali composti di questa pianta. In passato, il colore era considerato un buon indicatore della qualità della curcuma. Oggi non più, in quanto il colore giallo brillante di molta della curcuma in polvere in commercio deriva dall'aggiunta intenzionale di coloranti sintetici, come il metanil yellow o il cromo di piombo. L'uso di questi coloranti, non autorizzati ad uso alimentare dalle autorità regolatorie internazionali, può rappresentare un grave rischio per la sicurezza del consumatore.

La curcuma può anche essere adulterata con altre specie della stessa pianta, come *C. zedoaria*, oppure con amidi (manioca), talco e, più recentemente, con curcumina sintetica, un sostituto a basso costo. Questi ultimi adulteranti abbassano la qualità e l'efficacia della curcuma, ma non impattano sulla sua sicurezza.

La sostituzione della curcumina naturale con quella sintetica è una pratica deliberata che sfugge alla maggior parte dei metodi analitici basati sulla spettroscopia. La misurazione dell'isotopo del carbonio, che richiede l'utilizzo di un sofisticato spettrometro di massa con acceleratore (AMS) in grado di rilevare il contenuto di ^{14}C nel campione, è il metodo attualmente più efficace per distinguere la curcumina di origine vegetale da quella sintetica.

Con il supporto di questo metodo analitico, molti laboratori industriali sono oggi in grado di rilevare la presenza di curcumina sintetica nei prodotti sul mercato, pratica sui cui risultati si stanno portando avanti diverse battaglie legali e si è ottenuta una ridefinizione delle pratiche di adulterazione della curcuma.



Riferimenti bibliografici

1. Nadkarni K.M., Nadkarni A.K. Dr. K. M. Nadkarni's Indian Materia Medica: with Ayurvedic, Unani-Tibbi, Siddha, Allopathic, Homeopathic, Naturopathic & Home Remedies, app. & indexes. 3rd ed. Bombay, India: Popular Book Depot; Popular Prakashan; 1982.
2. Quisumbing E.A. Medicinal Plants of the Philippines. Quezon City, Philippines: Katha Publishing Co; 1978.
3. Turmeric Flowers of India website. <http://www.flowersofindia.net/catalog/slides/Turmeric.html>.
4. Williamson E. Major Herbs of Ayurveda. Churchill Livingstone; 2002.
5. Engels G. Turmeric. HerbalGram. 2009; 84: 1-3.
6. Turmeric. Spices Board of India website. <http://www.indianspices.com/spice-catalog/turmeric-1>.
7. Nguyen V.D. Medicinal Plants of Vietnam, Cambodia and Laos. Santa Ana, CA: Mekong Printing; 1993.
8. Turmeric. Flora of China. Missouri Botanical Garden & Harvard University Herbaria. http://www.efloras.org/florataxon.aspx?flora_id=2&taxon_id=200028370.
9. Zhao Z., Chen H. Yu Jin. Chinese Medicinal Identification. An Illustrated Approach. Taos, NM: Paradigm Publications; 2014.
10. Mills S., Bone K. Turmeric. Principles and Practice of Phytotherapy: Modern Herbal Medicine. Edinburgh, Scotland: Churchill Livingstone Elsevier; 2013: 900-922.
11. Tropicos.org. Missouri Botanical Garden website. <http://www.tropicos.org>. Gennaio 2018.
12. Li S., Yuan W., Deng G., Wang P., Yang P., Aggarwal B. Chemical composition and product quality control of turmeric. Pharm Crops. 2011; 2: 28-54.
13. Priyadarsini K.I. The chemistry of curcumin: from extraction to therapeutic agent. Molecules. 2014; 19: 20091-20112.
14. Rafi M.M. Natural curcumin of turmeric origin - the untold story. Natural Products Insider [White Paper]: Informa Exhibitions, LLC; 2016: 1-11.
15. Blumenthal M., Goldberg A., Brinckmann J., eds. Herbal Medicine: Expanded Commission E Monographs. Austin, TX: American Botanical Council; Newton, MA: Integrative Medicine Communications; 2000.
16. Turmeric. Ottawa, ON, Canada: Natural Health Products Directorate, Health Canada; 2010.
17. Community herbal monograph on Curcuma longa L., rhizoma. London, United Kingdom: European Medicines Agency Committee on Herbal Medicinal Products (HMPC); 2009: 1-5.
18. Tiwari M., Agrawal R., Pathak A.K., Rai A.K., Rai G.K. Laser-Induced breakdown spectroscopy: an approach to detect adulteration in turmeric. Spectroscopy Lett. 2013; 46: 155-159.
19. Pole S. Turmeric. Ayurvedic Medicine. The Principles of Traditional Practice. London, United Kingdom, and Philadelphia, PA: Singing Dragon; 2013: 282-283.
20. Remadevi R., Surendran E., Kimura T. Turmeric in traditional medicine. In: Ravindran P.V., Nirmal Babu K., Sivaraman K., eds. Turmeric: The Genus Curcuma. Vol 45. Boca Raton, FL: CRC Press; 2007: 409-436.
21. Mirzaei H., Shakeri A., Rashidi B., Jalili A., Banikazemi Z., Sahebkar A. Phytosomal curcumin: A review of pharmacokinetic, experimental and clinical studies. Biomed Pharmacother. 2017; 85: 102-112.
22. Blaschek W., Frohne D., Loew D. Curcuma longae rhizoma. In: Blaschek W., ed. Wichtl - Teedrogen und Phytopharmaka. Stuttgart, Germany: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH; 2016: 210-212.
23. Sen A.R., Gupta P.S., Dastidar N.G. Detection of Curcuma zedoaria and Curcuma aromatica in Curcuma longa (turmeric) by thin-layer chromatography. Analyst. 1974; 99: 153-155.



24. Mills S., Bone K.. Turmeric. Principles and Practice of Phytotherapy: Modern Herbal Medicine. Edinburgh, Scotland: Churchill Livingstone. Elsevier; 2013: 900-922.
25. Asolkar L.V., Kakkar K.K., Chakre O.J. Second Supplement to Glossary of Indian Medicinal Plants with Active Principles, Part-I (A-K) (1965-1981), Dr. K.S. Krishnan Marg, New Delhi, pp 246-248. New Delhi, India: Publications & Information Directorate, CSIR; 1992.
26. Bailey L.H. Manual of Cultivated Plants. New York, NY: The Macmillan Company; 1949.
27. Watt G. A Dictionary of the Economical Products of India. Calcutta, India: Government of India, Department of Revenue and Agriculture. 1889.
28. Dixit S., Khanna S.K., Das M. A simple 2-directional high-performance thin-layer chromatographic method for the simultaneous determination of curcumin, metanil yellow, and Sudan dyes in turmeric, chili, and curry powders. J AOAC Int. 2008; 91: 1387-1396.
29. Mezzasalma V., Ganopoulos I., Galimberti A., Cornara L., Ferri E., Labra M. Poisonous or non-poisonous plants? DNA-based tools and applications for accurate identification. Int J Leg Med. 2017; 131: 1-19.
30. Cowell W., Ireland T., Vorhees D., Heiger-Bernays W. Ground turmeric as a source of lead exposure in the United States. Public Health Reports. 2017; 132: 289-293.
31. Balakrishnan K.V. Postharvest technology and processing of turmeric. In: Ravindran P.V., Nirmal Babu K., Sivaraman K., eds. Turmeric: The Genus *Curcuma*. Vol 45. Boca Raton, FL: CRC Press; 2007: 193-256.
32. Booker A., Frommenwiler D., Johnston D., Umealajekwu C., Reich E., Heinrich M. Chemical variability along the value chains of turmeric (*Curcuma longa*): A comparison of nuclear magnetic resonance spectroscopy and high performance thin layer chromatography. J Ethnopharmacol. 2014; 152: 292-301.
33. Sasikumar B., Syamkumar S., Remya R., Zachariah T.J. PCR based detection of adulteration in the market samples of turmeric powder. Food Biotechnol. 2004; 18: 299-306.
34. Dhanya K., Sasikumar B. Molecular marker based adulteration detection in traded food and agricultural commodities of plant origin with special reference to spices. Curr Trends Biotechnol Pharm. 2010; 4: 454-489.
35. Dixit S., Purshottam S.K., Khanna S.K., Das M. Surveillance of the quality of turmeric powders from city markets of India on the basis of curcumin content and the presence of extraneous colours. Food Addit Contam Part A. 2009; 26: 1227-1231.
36. Sarkar R., Ghosh A.R. Metanil yellow – an azo dye induced histopathological histopathological and ultrastructural changes in albino rat (*Rattus norvegicus*). Bioscan. 2012;7(1):427-432.
37. Salmén R., Fjærtøft Pedersen B., Malterud K.E., Sudanrot G. als Zusatz in Gelbwurzel (*Curcuma longa* L.). Z Lebensm Unters Forsch. 1987; 184: 33-34.
38. Nethsingha C., Paskaranathan U. Turmeric - a literature survey. Colombo, Sri Lanka: Ceylon Institute for Scientific and Industrial Research & National Science Council of Sri Lanka; 1976.
39. Dhanya K., Syamkumar S., Siju S., Sasikumar B. Sequence characterized amplified region markers: A reliable tool for adulterant detection in turmeric powder. Food Res Int. 2011; 44: 2889-2895.
40. Parvathy V.A., Swetha V.P., Sheeja T.E., Sasikumar B. Detection of plant based adulterants in turmeric powder using DNA barcoding. Pharm Biol. 2015; 53: 1774-1779.
41. Nath P., Sarkar K., Tarafder P., Mondal M., Das M., Paul G. Practice of using metanil yellow as food colour to process food in unorganized sector of West Bengal – A case study. Int Food Res J. 2015; 22: 1424-1428.
42. Gleason K., Shine J.P., Shobnam N., et al. Contaminated turmeric Is a potential source of lead exposure for children in rural Bangladesh. J Environ Public Health. 2014; 2014: 5.
43. Watson E. Europharma to launch probe into synthetic vs. natural curcumin. NutraIngredients-USA [online]: William Reed Business Media Ltd; 2011.
44. Krishnakumar P.K., Sanandakumar S. User industries trade in synthetic substitutes for costly commodities. The Economic Times. 24 febbraio 2011.
45. Khanna S.K., Srivastava L.P., Singh G.B. Toxicity studies on metanil yellow in rats. Environ Res. 1978; 15: 227-231.
46. Specifications for the identity and purity of food additives and their toxicological evaluation: food colours and some antimicrobials and antioxidants Geneva, Switzerland: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives; 1965.

47. Biodiversity of India: a Wiki resource for Indian biodiversity. 2010. http://www.biodiversityofindia.org/index.php?title=Curcuma_longa.
48. Cantox Health Sciences International. New Dietary Ingredient Notification for Yung Zip Chemical's Elite Curcumin. 2 marzo 2006.
49. Walker S. Letter from CFSAN to Cantox U.S. Inc. College Park, MD: Center for Food Safety and Applied Nutrition; 2006: 1-3.
50. Walker S. Letter from CFSAN to Cantox U.S. Inc. College Park, MD: Center for Food Safety and Applied Nutrition; 2006: 1-3.
51. Eschrich W. Pulver-Atlas der Drogen. 7th ed. Stuttgart, Germany: Deutscher Apotheker Verlag; 1999.
52. Upton R., Graff A., Jolliffe G., Länger R., Williamson E. American Herbal Pharmacopoeia: Botanical Pharmacognosy - Microscopic Characterization of Botanical Medicines. Boca Raton, FL: CRC Press; 2011.
53. Amel B. Microscopic analysis of *Curcuma longa* L. using multivariate test. *Int J Pharmacognosy*. 2015; 2: 173-177.
54. *Curcuma longa* Linn. In: Tandon N., Sharma P., Gupta A.K., eds. Quality Standards of Indian Medicinal Plants. Vol 8. New Delhi, India: Indian Council of Medical Research; 2010: 138-148.
55. *Curcuma aromatica* Salisb. In: Tandon N., Sharma P., Gupta A.K., eds. Quality Standards of Indian Medicinal Plants. Vol 6. New Delhi, India: Indian Council of Medical Research; 2008: 101-109.
56. *Curcuma zedoaria* (Christm.) Rose. In: Tandon N., Sharma P., Gupta A.K., eds. Quality Standards of Indian Medicinal Plants. Vol 7. New Delhi, India: Indian Council of Medical Research; 2008: 67-77.
57. How to test turmeric powder for quality and avoid adulterated products? 2016; <https://www.turmericforhealth.com/gener-alinfo/how-to-test-turmeric-powder-for-quality-and-avoid-adulteratedproducts>.
58. Quick test for some adulterants in food. New Delhi, India: Food Safety and Standards Authority of India (FSSAI); 2012: 1-29.
59. Raghuveer K.G., Govindarajan V.S. Detection of admixtures of turmeric, *Curcuma longa*, Linn., with *Curcuma aromatica* Salisb. by thin layer and gas-liquid chromatography [Adulteration]. *J AOAC Int*. 1979; 62: 1333-1337.
60. Turmeric rhizome (*Curcuma longa*). HPTLC Association. <http://www.hptlc-association.org/methods.cfm>
61. Sasikumar B. Genetic resources of *Curcuma*: diversity, characterization and utilization. *Plant Genet Resour*. 2007;3: 230-251.
62. Sólyom A.M. A single laboratory validation study for the determination of curcuminoids in dietary supplements and foods by rapid resolution HPLC using PDA detection. 123rd AOAC International Annual Meeting and Exposition; 2009; Philadelphia, PA.
63. Mudge E., Chan M., Venkataraman S., Brown P.N. Curcuminoids in turmeric roots and supplements: method optimization and validation. *Food Anal Methods*. 2016; 9: 1428-1435.
64. Hong E., Lee S.Y., Jeong J.Y., Park J.M., Kim B.H., Kwon K., Chun H.S. Modern analytical methods for the detection of food fraud and adulteration by food category. *J Sci Food Agric*. 2017; 97: 3877-3896.
65. Rohman A. Analysis of curcuminoids in food and pharmaceutical products. *Int Food Res J*. 2012; 19: 19-27.
66. Lee J.H., Choung M.-G. Determination of curcuminoid colouring principles in commercial foods by HPLC. *Food Chem*. 2011; 124: 1217-1222.
67. Wichitnithad W., Jongaroonngamsang N., Pummangura S., Rojsitthisak P. A simple isocratic HPLC method for the simultaneous determination of curcuminoids in commercial turmeric extracts. *Phytochem Anal*. 2009; 20: 314-319.
68. Jayaprakasha G.K., Jagan Mohan Rao L., Sakariah K.K. Improved HPLC method for the determination of curcumin, demethoxycurcumin, and bisdemethoxycurcumin. *J Agric Food Chem*. 2002; 50: 3668-3672.
69. Paramapojn S., Gritsanapan W. Free radical scavenging activity determination and quantitative analysis of curcuminoids in *Curcuma zedoaria* rhizome extracts by HPLC method *Curr Sci*. 2009; 97: 1069-1073.
70. Avula B., Wang Y.H., Khan I.A. Quantitative determination of curcuminoids from the roots of *Curcuma longa*, *Curcuma* species and dietary supplements using an UPLC-UV-MS method. *J Chromatogr Sep Tech*. 2012; 3: 120.
71. Dhakal S., Chao K., Schmidt W., Qin J., Kim M., Chan D. Evaluation of turmeric powder adulterated with metanil yellow using FT-Raman and FT-IR spectroscopy. *Foods*. 2016; 5(2).
72. Feng F., Zhao Y., Yong W., Sun L., Jiang G., Chu X. Highly sensitive and accurate screening of 40 dyes in soft drinks by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *J Chromatogr B*. 2011; 879: 1813-1818.