

Firmenich



Le Déchiffrage de l'Odeur Humaine

**Christian
Starckenmann**

Origine et but du projet

1. Comprendre la biogenèse des mauvaises odeurs pour les combattre efficacement.
2. Comment peut-on montrer à nos clients l'efficacité de nos parfums?
3. Peut-on faire un parfum irrésistible: une bombe érotique?



Les facteurs qui influencent les odeurs corporelles

Micro-organismes



Ethnicité et facteurs environnementaux



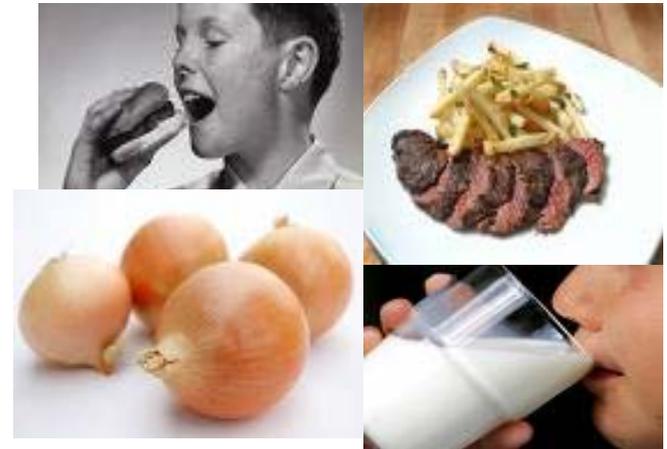
Problèmes de santé



L'âge



Nourriture, style de vie



La chimie des odeurs corporelles



Des molécules sans odeur
sont excrétées

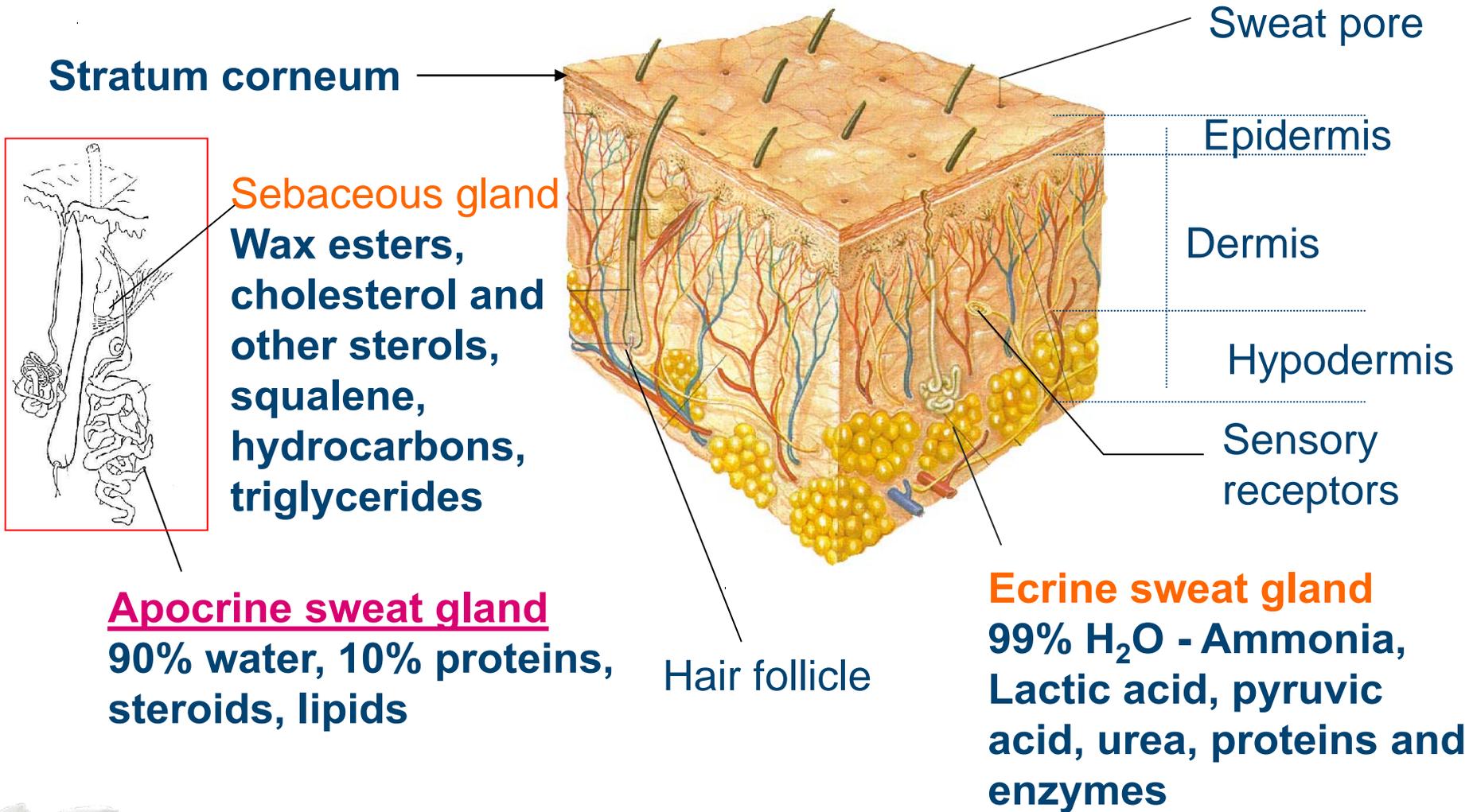
W. B. Shelley et al. *Arch.
Derm. Syphilol.* **1953**, 68, 430

Par les glandes Apocrines

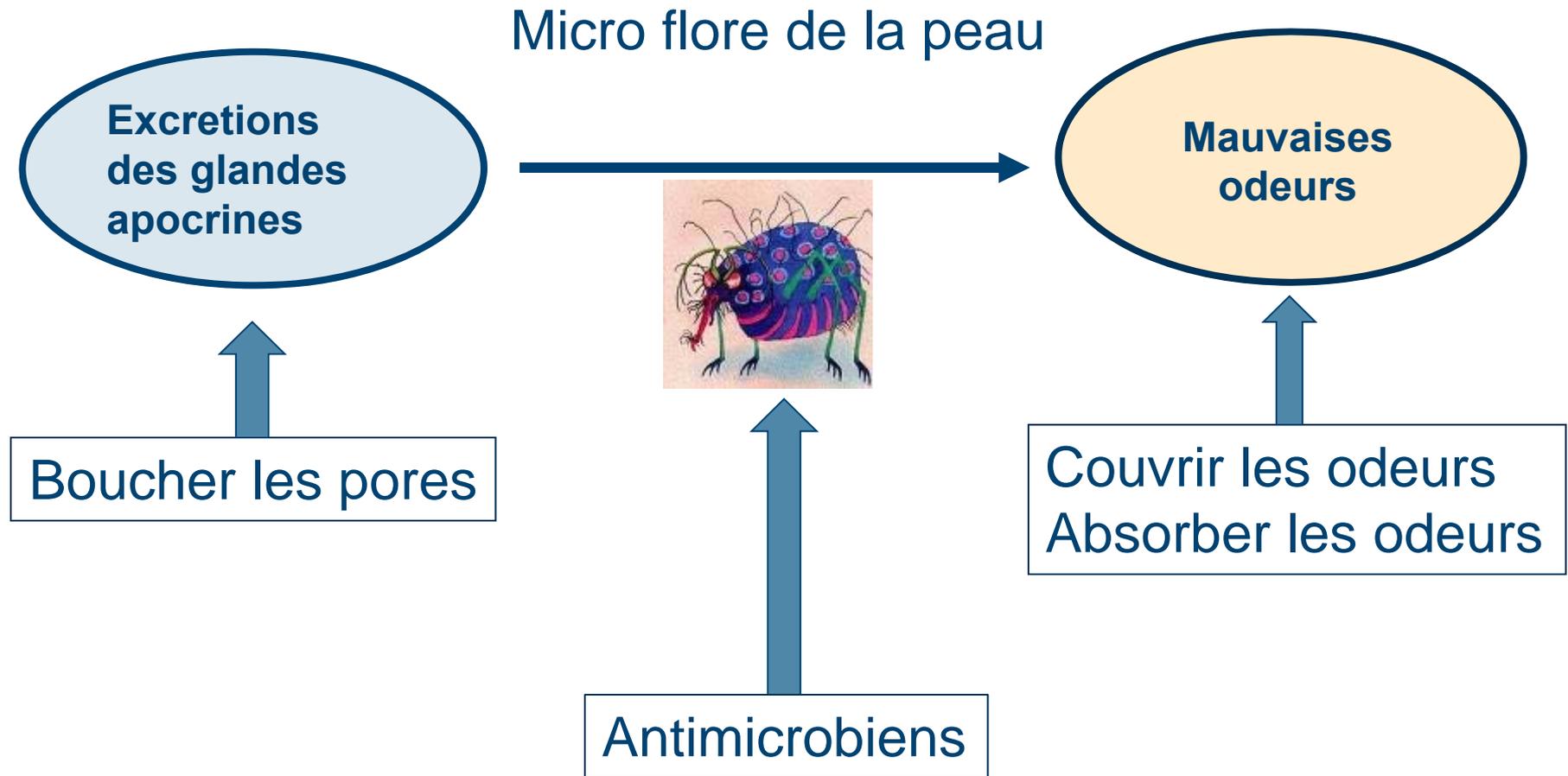
Les bactéries de la peau
transforment ces
précurseurs en molécules
odorantes

N. Shehadeh. *J. Invest.
Dermatol.* **1963**, 41, 1

Coupe de la région axillaire



Comment combattre les odeurs axillaires?

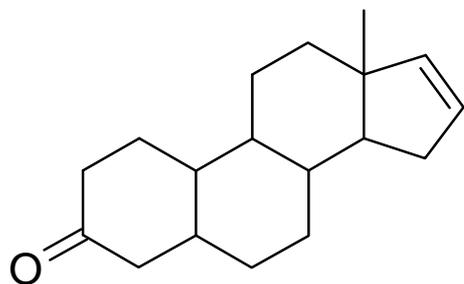


Composé volatiles connus avant 2004

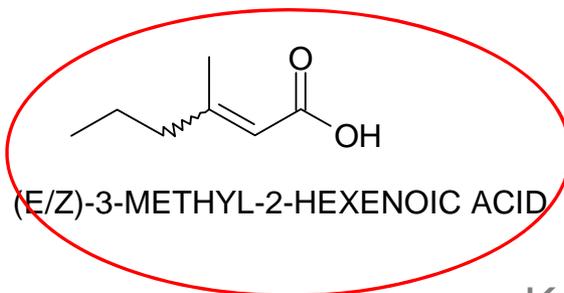
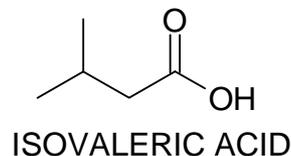
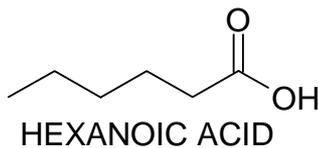
Steroids

Acides organiques

Composés soufrés?



ANDROSTENONE



**Structure chimique
unique à l'homme
Découverte chez les
Schizophrenes**

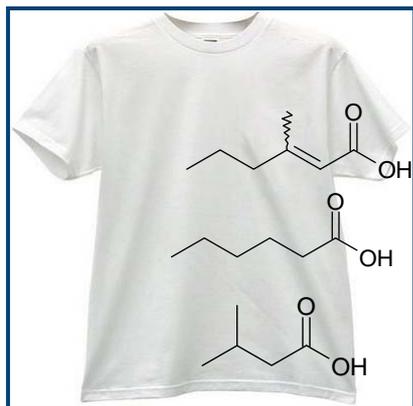
K. Smith, *Science* **1969**, 166, 398

X. N. Zeng *J. Chem. Ecol.* **1991**, 17, 1469

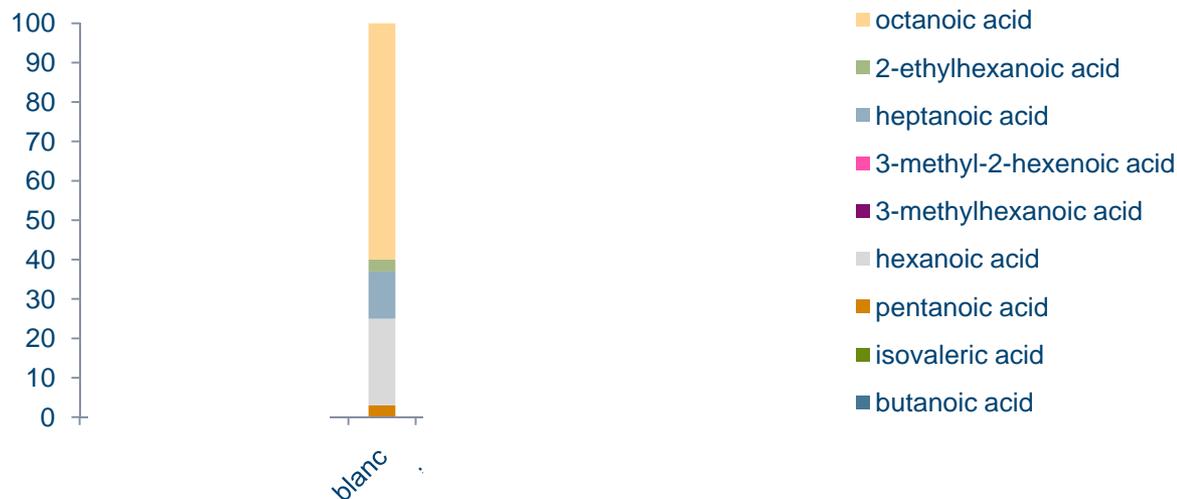
J. N. Labows *Perf. Flav.* **1979**, 4, 12

D. B. Gower *J. Steroid Biochem. Molec. Biol.* **1997**, 63, 1

Dr. Sina Escher débute le projet en 1990



Comment collecter la sueur?



5 repetitions:

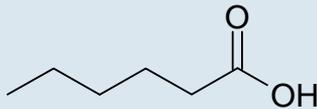
➤ 6; 18; 20; 39; 6 mg acids extracted:

➤ Display = % CG acids normalized to 100 %

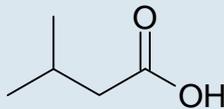
Première reconstitution de l'odeur de la transpiration

(G. Holzner and J. Mussard)

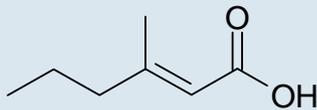
Reconstitution à partir de
14 acides:



HEXANOIC ACID



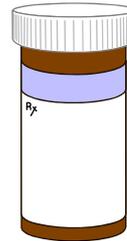
ISOVALERIC ACID



3-METHYL-2-HEXENOIC ACID



Parfum



Transpiration
Odor
Interference
test

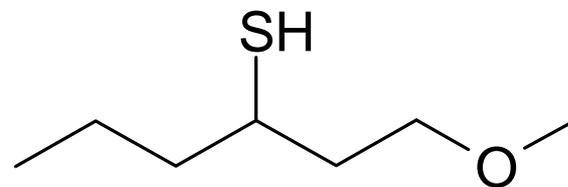


La reconstitution manquait d'authenticité



Salvia sclarea L.

- Un parfumeur remarqua que la sauge sclarée (*Salvia sclarea* L.) présentait l'odeur qui lui manquait pour la reconstitution.
- Plantation d'un **champ** de sauge sclarée à Bassin (VD).
- Extraction de **300 kg** de sauge sclarée, pour obtenir 15 g d'une huile. Après diverses purifications, découverte du **Sclarymol®**.



M. Van de Waal et al. *Helv. Chem. Acta* **2002**, 85, 1246

Problématique analytique

- certains produits soufrés ont des seuils de perception très bas.
- les produits soufrés s'attachent à différentes surfaces (T-shirt)
- les extractions entraînent des contaminants
- on n'avait pas de contrôle sur la fermentation

Limite de détection du (R/S)-3-sulfanyl-hexan-1-ol:

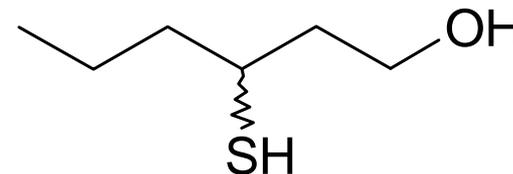
➤ Air 0.004 ng/L

➤ Water 1 to 60 ng/L

C. Vermeulen, L. Gijs, S. Collin, *Food Rev. Int.* **21**, 69 (2005)

➤ Water 22 ng/L

(Firmenich, retronasal perception: I. Cayeux, B Le Calve)

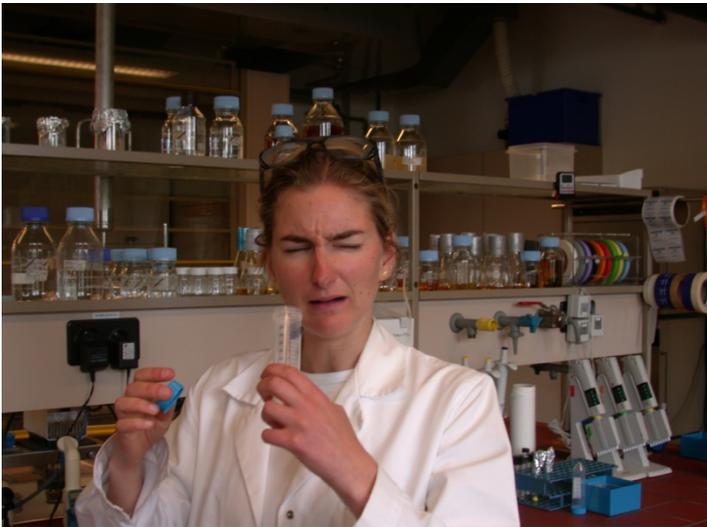


Nouvelle stratégie: collecter de la sueur stérile

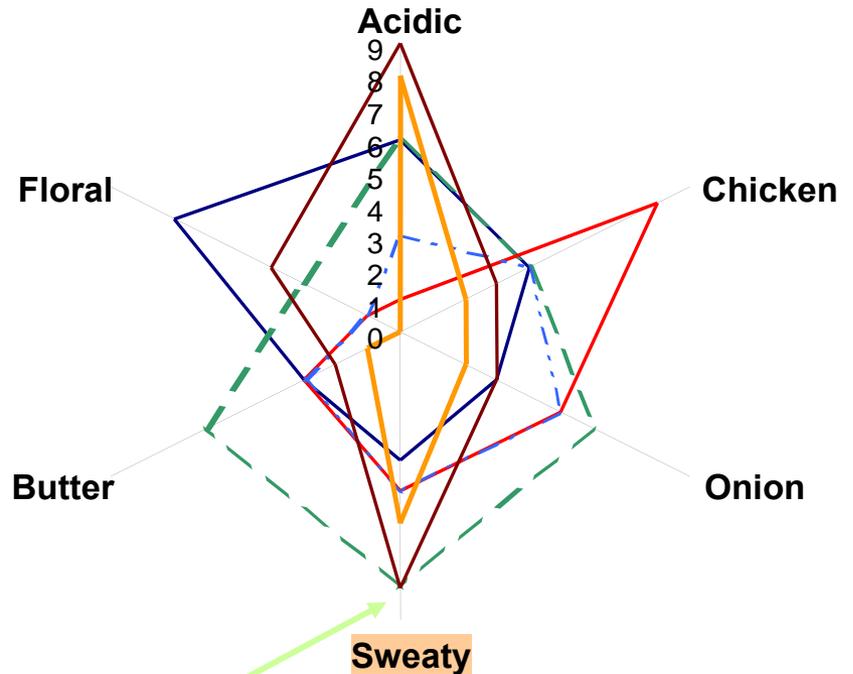
2004/2007	Hommes (25)	Femmes (24)
Sueur totale	3287 mL	307 mL
Efforts	186 h	87 h
Volume collecté par visite (~45 min) (moyenne)	12 mL	2 mL



Nouvelle stratégie: Analyser la microflore

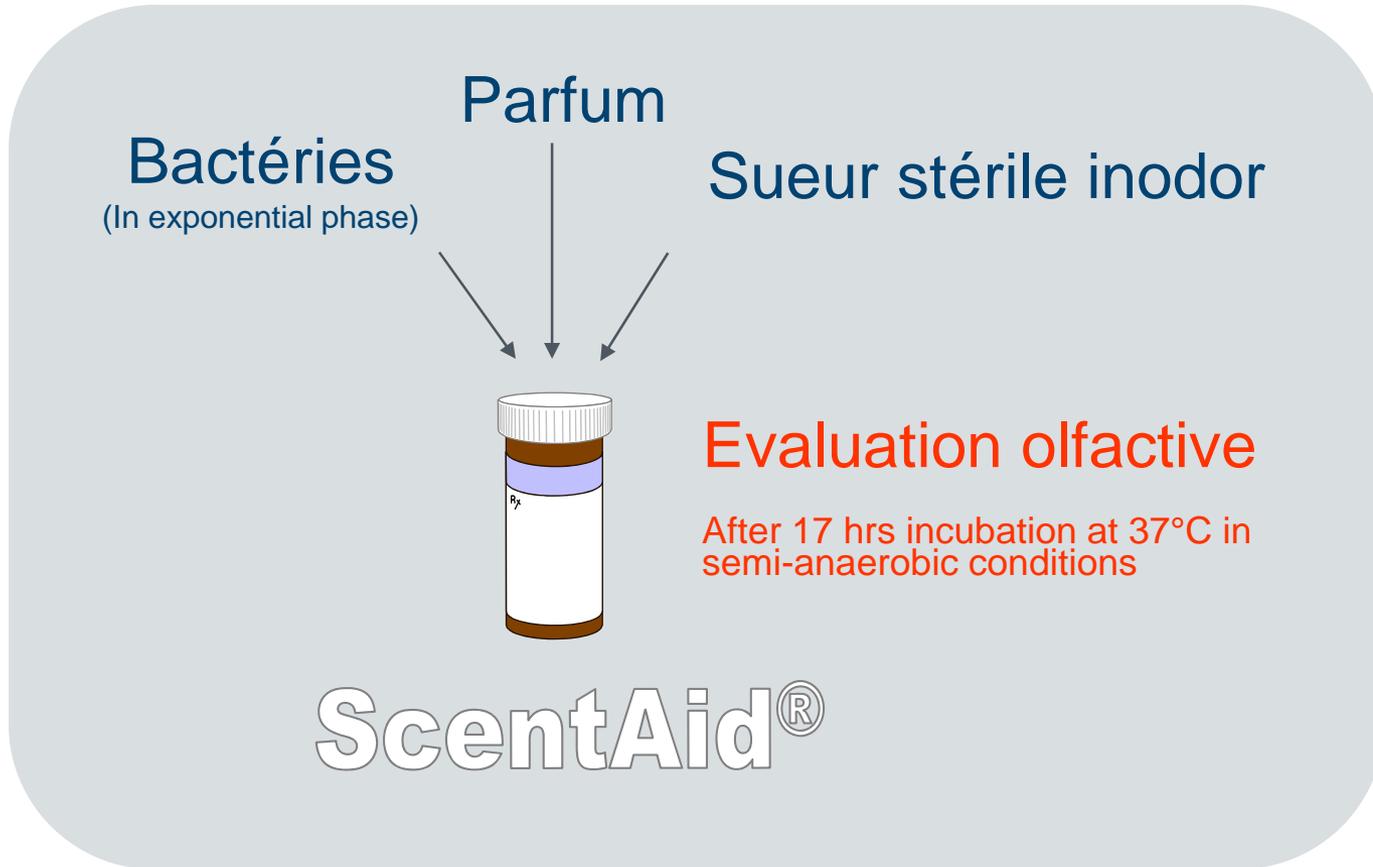


Microbiologist:
Dr. Myriam Troccaz



- Staphylococcus haemolyticus*
- Corynebacterium tuberculostearicum*
- Corynebacterium striatum/minutissimum*
- Staphylococcus epidermidis*
- Bacillus licheniformis*
- Corynebacterium xerosis*

Nouvel outil de promotion: ScentAid®



N. Pinel, A. Clark, M. Troccaz



Analyse de la sueur fermentée



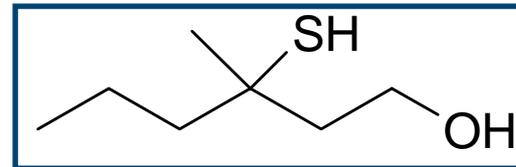
GC-Olfactometry
Polar $I = 1800$
Apolar $I = 1150$

Transpiration Apocrine 500 mL

Incubation avec *St. haemolyticus*

Odeur typique

Extractions,
purifications,
identification



Découverte du transpirol

Sujet très chaud!



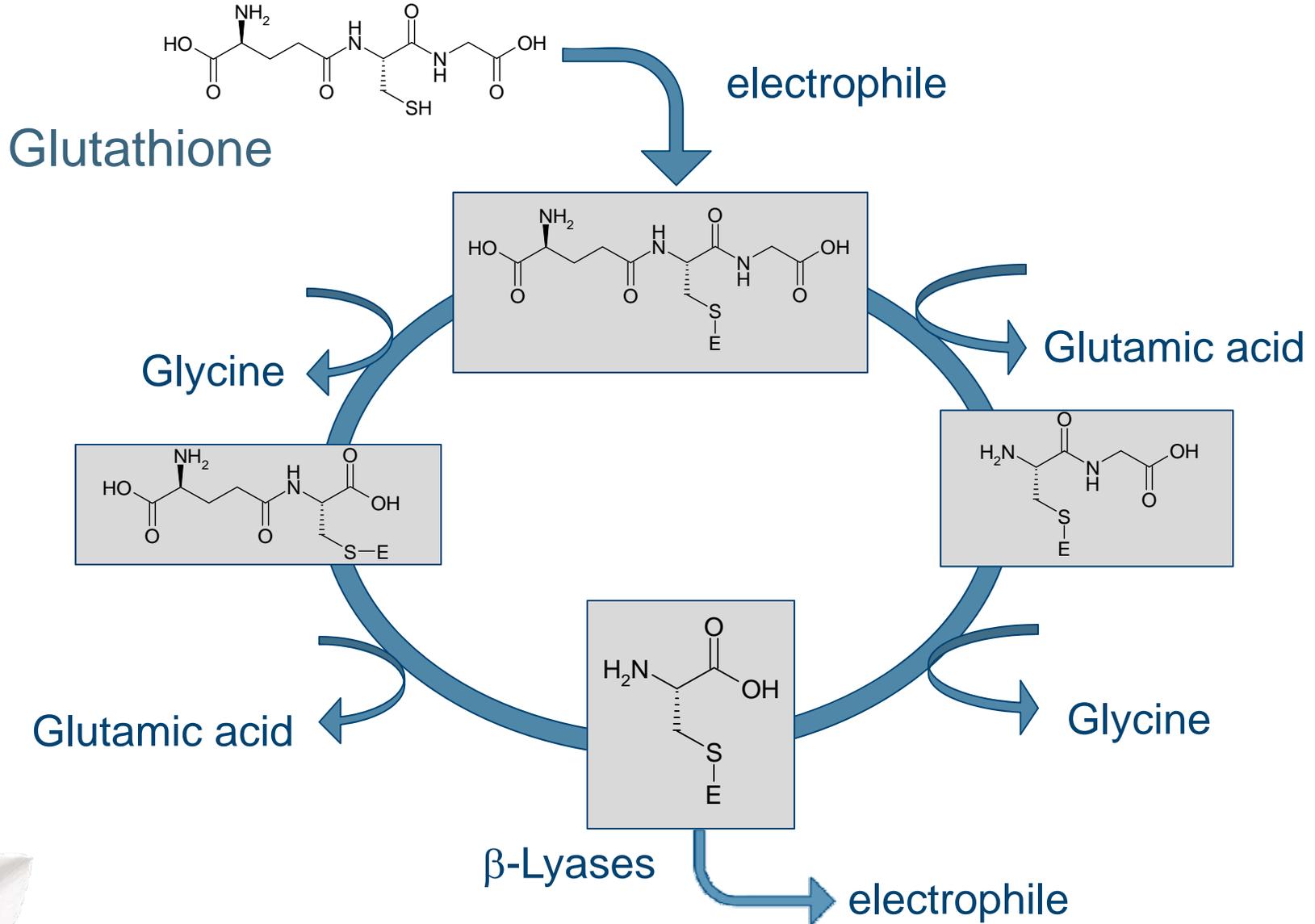
Y. Hasegawa, *Advances in Flavours and Fragrances, RSC/SCI Conferences*
May 12, 2004

M. Troccaz, *Chem. Biodiv.*
2004, *1*, 1022-1035, *May 21, 2004*

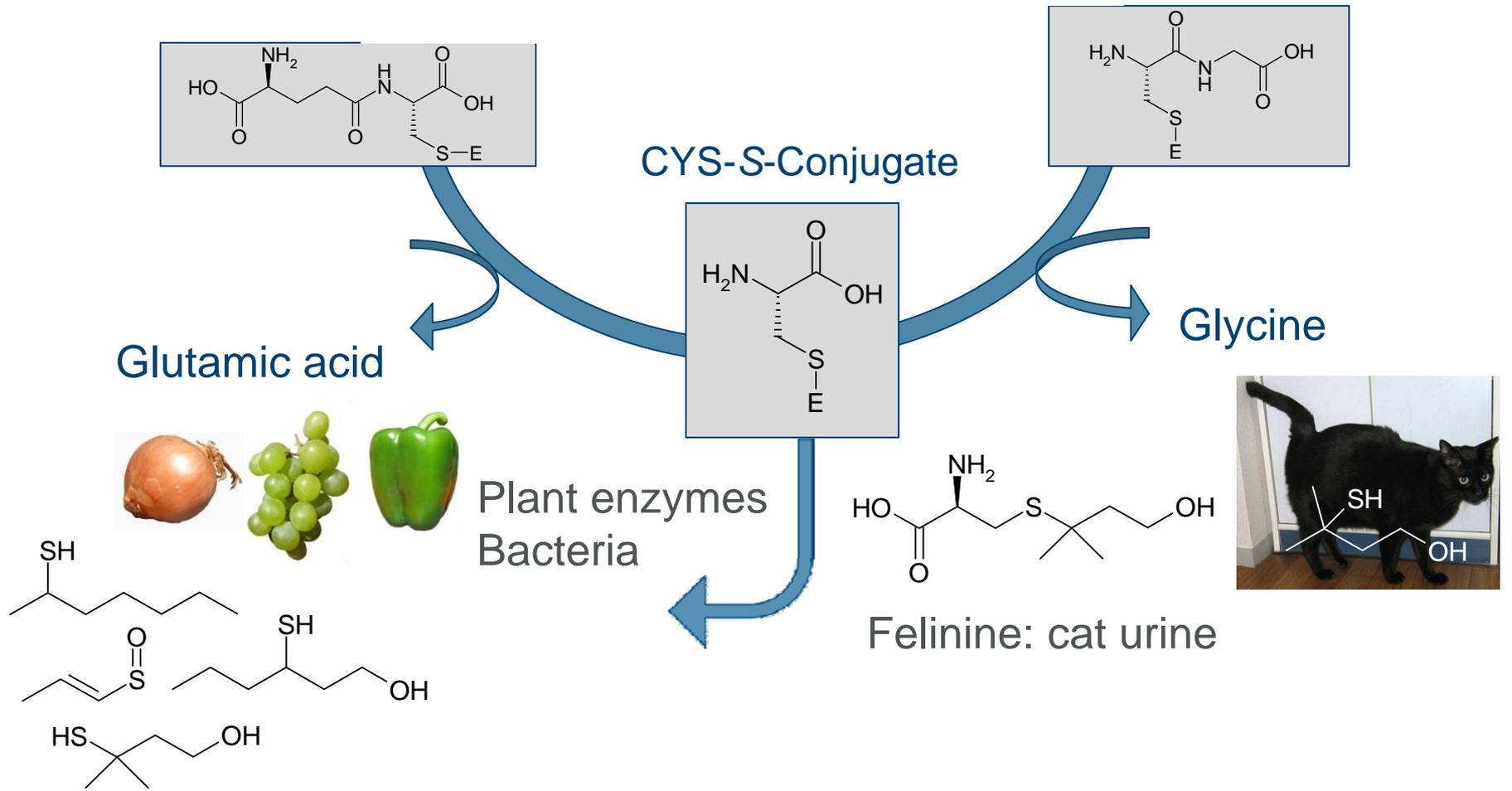
A. Natsch, *Chem Biodiv.* **2004**, *1*,
1058-1072, *June 16, 2004*



La biochimie des conjugués de la cystéine



La biochimie des conjugués de la cystéine



Review: C. Starkenmann et al. *Flav. Fragrance J.*; **2008**, 23, 369

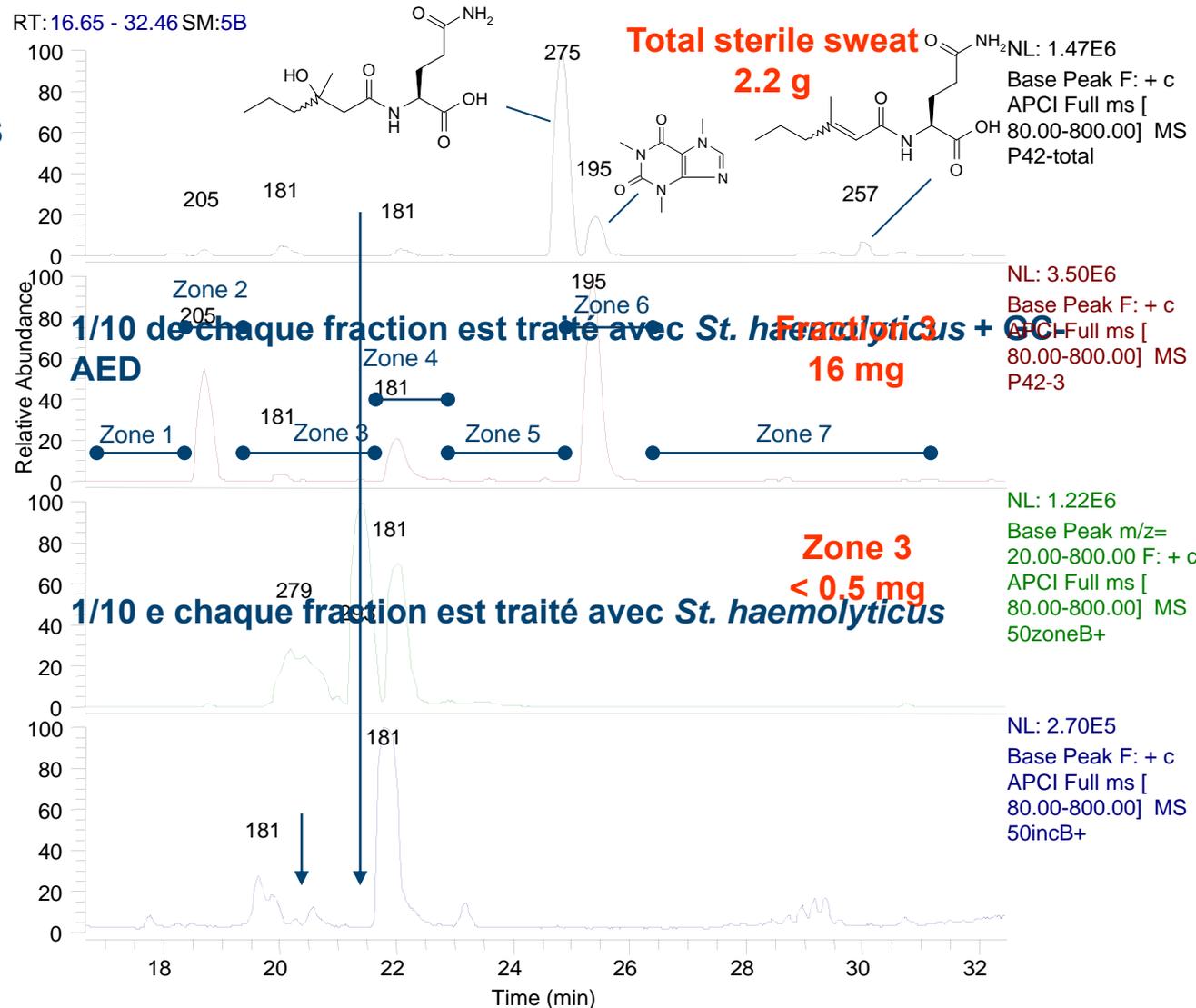
Recherche du précurseur

290 ml de sueur stérile sont lyophilisés. On obtient (2.2 g) – qui sont analysés par HPLC-LCMS (Finnigan LCQ)

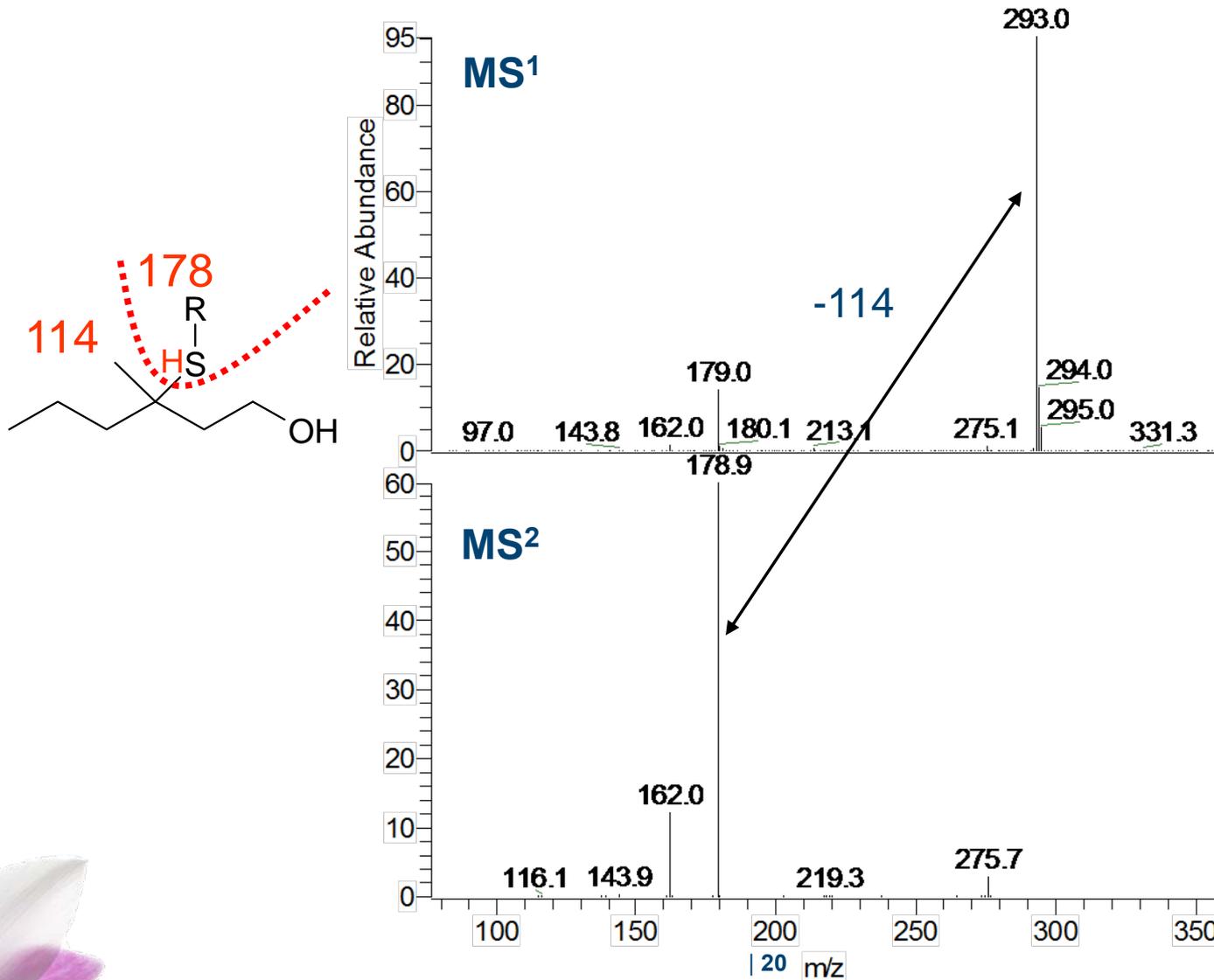
Fractionnement par chromatographie AED

Fractionnement par chromatographie haute pression

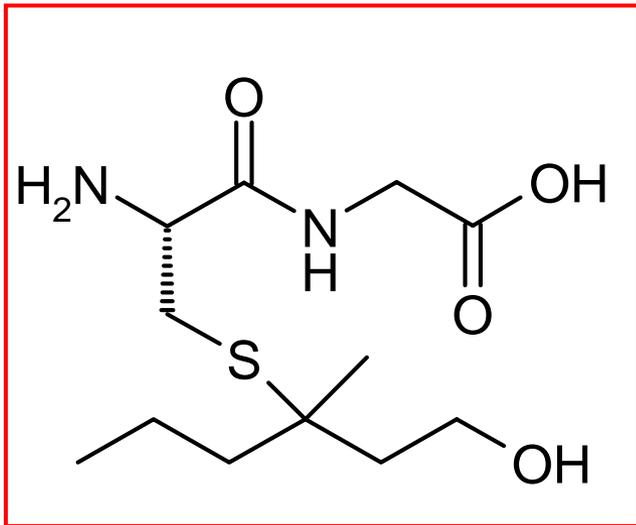
Zone 3 après incubation avec *St haemolyticus*



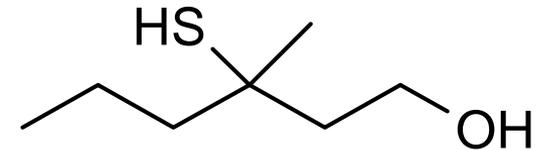
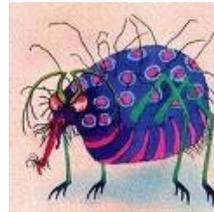
Masse moléculaire du précurseur: 292+1



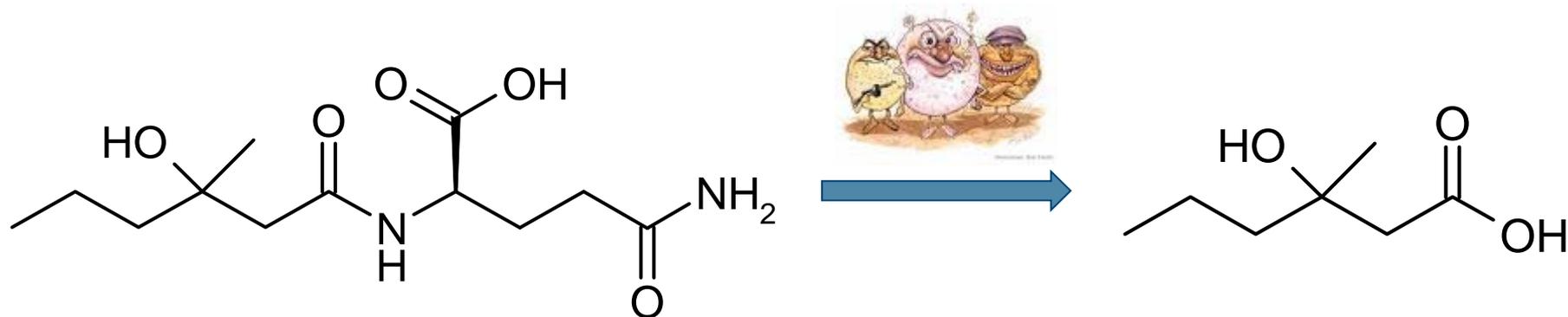
Deuxième découverte: le précurseur



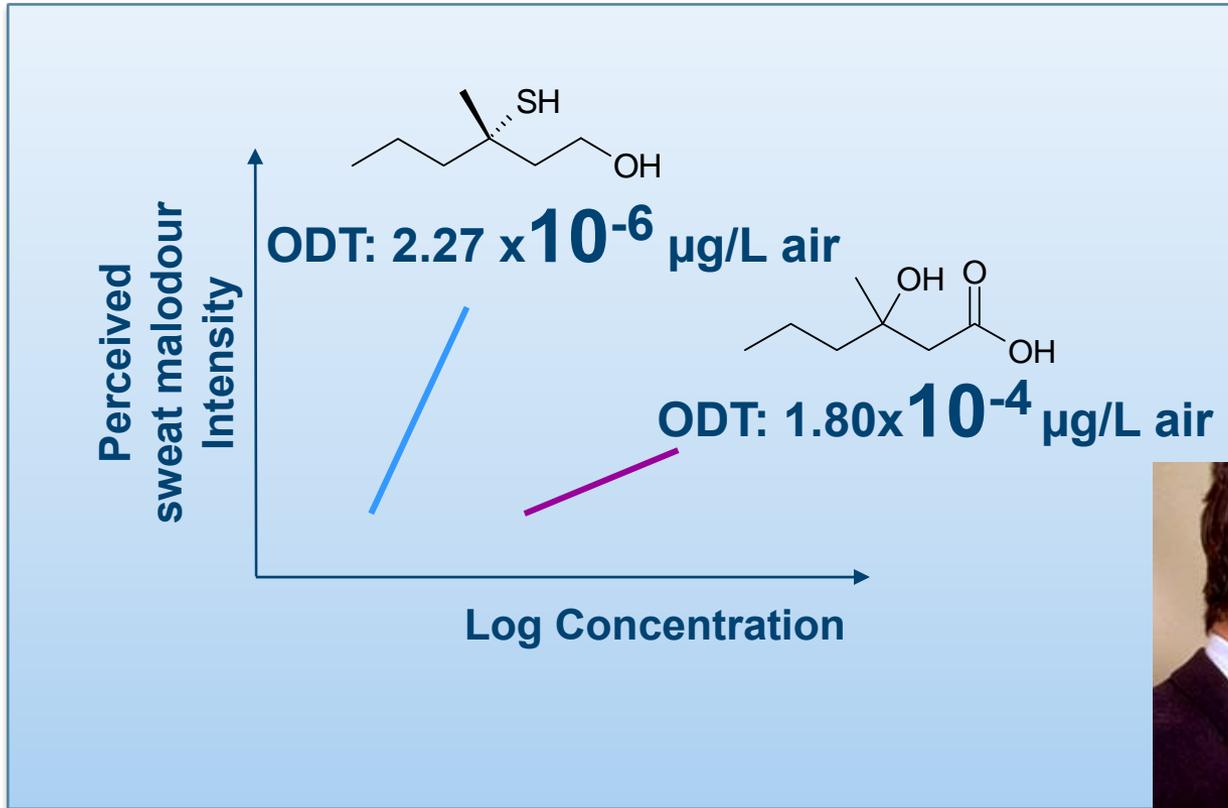
Cys-Gly-S-conjugué



Le précurseur de l'acide avait déjà été découvert par nos concurrents



Détermination des seuils de détection



C. Vuilleumier et al. *Perf. Flav.* **2008**, 33, 54

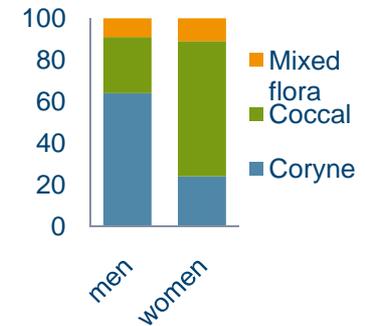
Y a t'il une différence entre les hommes et les femmes ?

Microflora:

W. Noble. *C. Exper. Derm.* **1983**, 8, 259

Study of 163 males and 122 females

Same bacteria, but population ratios different



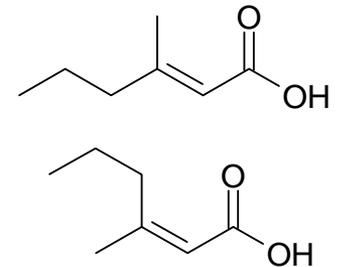
Comparative analytical data:

J.E. Amoore. *Chem. Senses Flav.* **1977**, 2, 267

Androstenone: female : 3.5 -11 ng, male 3 - 310 ng

X.N. Zeng. *J. Chem. Ecol.* **1996**, 22, 237

3-Methyl-2-hexenoic acid: female E:Z 16:1, male E:Z 10:1



Hedonism:

Y. Tokunaga. *Int. J. Cosm. Sci.* **2005**, 27, 333

More female subjects than male subjects evaluate body odors as significantly unpleasant.

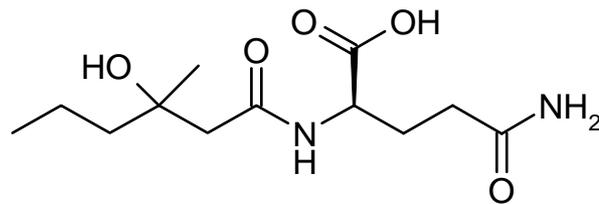


Analyses des précurseurs chez l'homme et la femme

Grande variabilité:

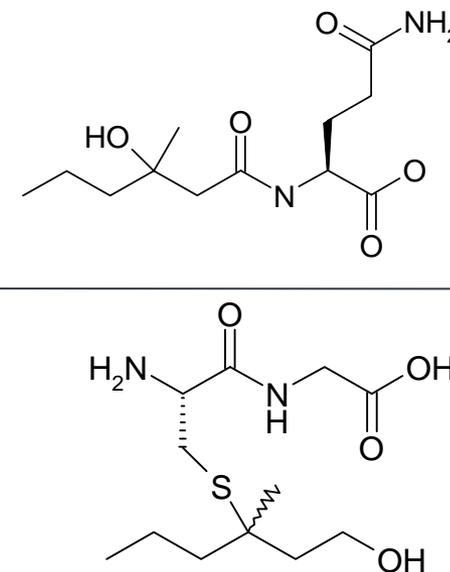
Par exemple chez la femme:

- les concentrations varient de 22 à 870 mg/L
- le record de précurseur acide recueilli lors d'une visite: 2.29 mg de précurseur d'acide



Etude du rapport de concentrations:

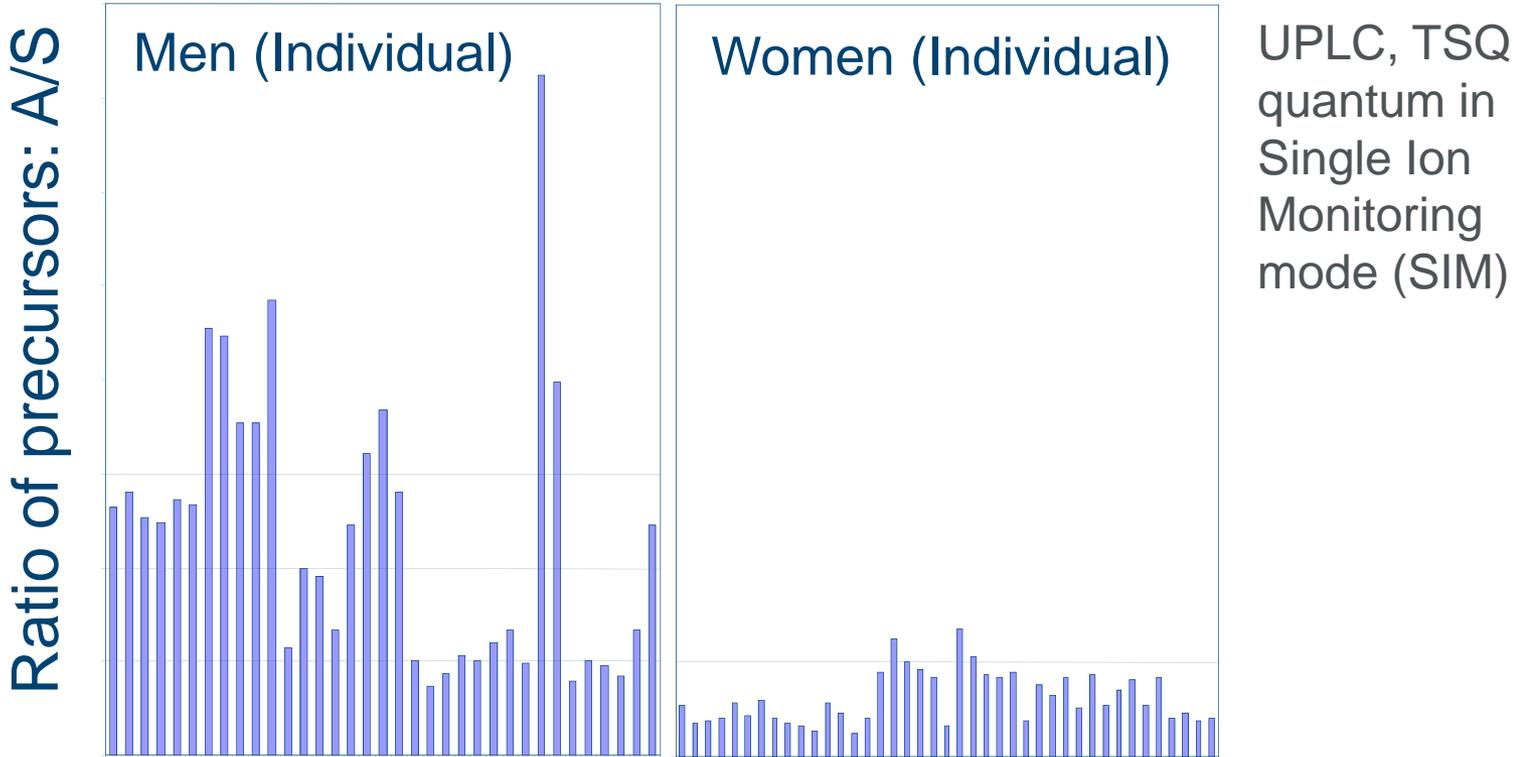
$$\text{RATIO} = \frac{\text{Precursor of the acid}}{\text{Precursor of thiols}}$$



On observe un fait saillant



Résultats des dosages par individu



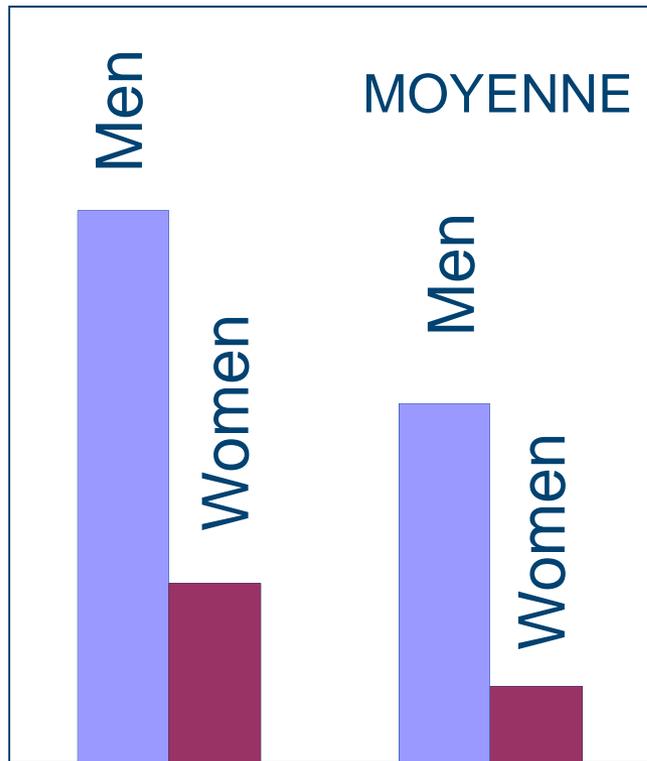
Individual sampling results

24 hommes; 25 femmes; 76 échantillons analysés



Analyse sur les échantillons réunis

$$\text{Rapports} = \frac{\text{Précurseur de l'acide}}{\text{Précurseur du thiol}}$$



ACIDE Précurseur
Homme: 97 ppm
Femme: 300 ppm

SULFUR Précurseur
Homme: 0.5 ppm
Femme: 5 ppm

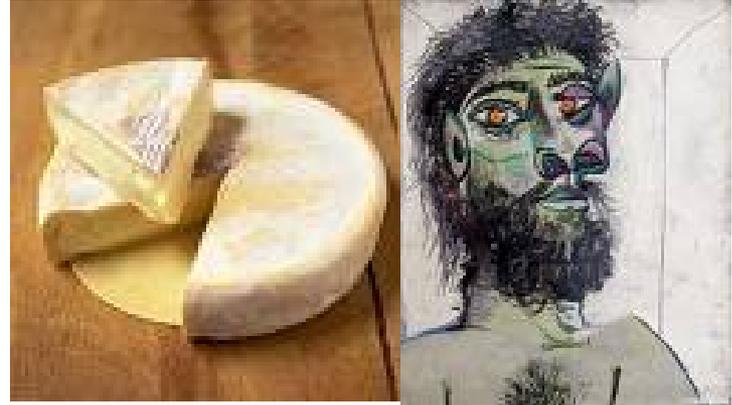
Valeurs moyennes

Groupé
2004-2007

Individuels

Analyse des résultats:

L'homme sent le fromage



La femme sent l'oignon

M. Troccaz, G. Borchard, C. Vuilleumier, S. Raviot-Derrien, Y. Niclass, S. Beccucci, C. Starkenmann*. *Chemical Senses*, 2009, 34, 203

Qu'est-ce qu'une phéromone? Définition:

Une phéromone est une **substance chimique** émise par la plupart des animaux et certains végétaux. Elle agit comme un **messenger entre les individus d'une même espèce**, transmettant aux autres organismes des **informations** qui jouent un rôle dans l'attraction sexuelle notamment.



Ce qu'on peut lire sur certaines publicités

Extrait d'une publicité pour un parfum : www.lonalise.fr

Les femmes ne basent pas leurs préférences sexuelles sur l'aspect physique des hommes, mais plutôt sur les **odeurs** et pulsions.

De nombreuses études scientifiques ont démontré que la fonction naturelle des phéromones chez les êtres humains est **d'intensifier l'attraction sexuelle**.

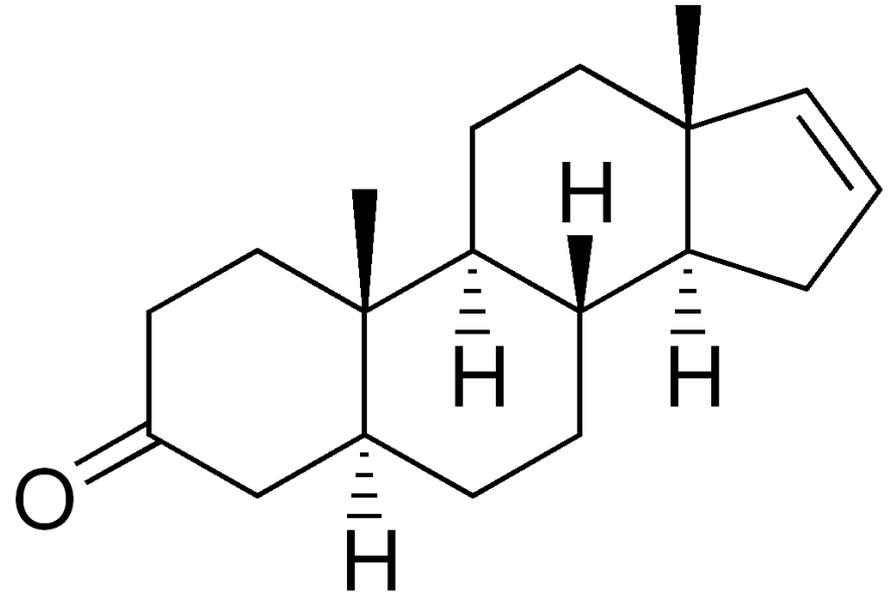
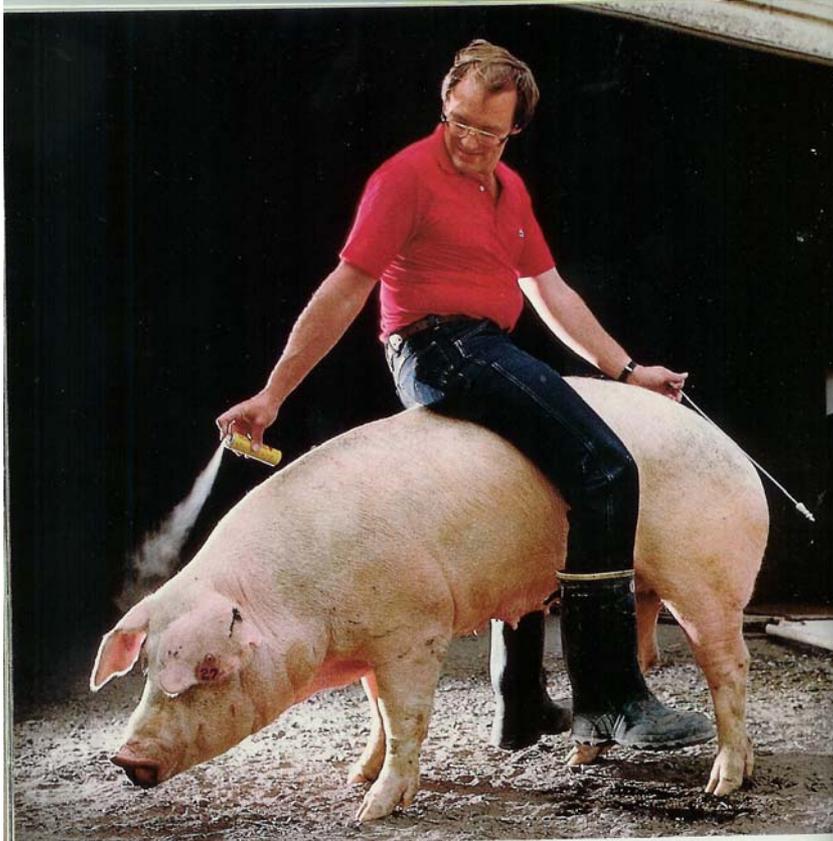
Les femmes détecteront l'odeur des phéromones à travers leur **subconscient**.

Attract the Opposite Sex with Real Human Pheromones

Become More Sexually Attractive
Get Approached More Often
Improve Business Relationships
Meet More People Anywhere
Increase Your Self Confidence



Exemple d'une phéromone chez le porc



L'androstenone est un stéroïde



Naissance d'un Concept

- En observant le macaque rhésus, Michael émet l'idée qu'une d'attraction sexuelle est exercée par les **sécrétions vaginales des femelles** pendant la période de reproduction. Plusieurs acides gras aliphatiques à chaînes courtes (de C2 à C6) sont identifiés .
- Ces mêmes acides gras sont présents chez la femme.

Curtis RJ, Ballantine A., Keverne , Bonsall RW et Michael RP. Identification of primate sexual pheromones and the properties of synthetic attractants. Nature (London) 1971 pp 70-87 .



L'effet Mac Clintock

La synchronisation des règles, entre jeunes filles vivant ensemble, était au siècle dernier une observation classique. Lorsque la durée de cohabitation était prolongée, les cycles s'allongeaient, jusqu'à l'ovulation : c'était « le syndrome du pensionnat français ».

Mac Clintock M. Menstrual synchrony and suppression.

Nature 1971, 229, 244-45.



En conclusion ce qu'on peut dire:

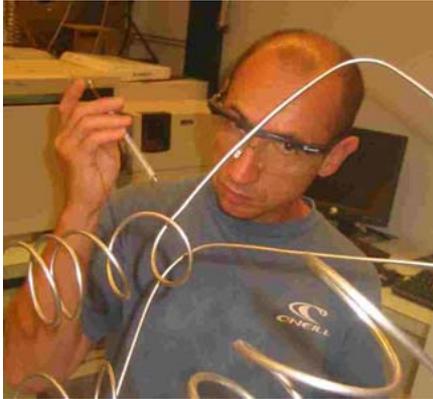
- Les glandes apocrines deviennent active à la puberté et perdent leurs propriétés avec le vieillissement
- Deux molécules ont des structures uniques à l'homme
- les stéroïdes, les acides, les produits soufrés sont des phéromones chez d'autres mammifères.
- Les poils sous les bras diffusent les odeurs



L'homme excrète des phéromones, mais il en a probablement perdu l'usage au cours de l'évolution

Remerciements à l'équipe

Chemistry & analysis



Yvan Niclass

Micro-biologists



Sabine Beccucci
Myriam Troccaz

Sensory analysis



Isabelle Cayeux
Bénédicte Le Calve

Olfaction



S. Raviot-Derrien
C. Vuilleumier,
N. Freiburghaus,
P.A. Rebetez



A vos questions:

18 SOCIÉTÉ

VENDFREDI 13 FEVRIER 2009

Sous les bras, c'est oignon ou fromage

La sueur des hommes et celle des femmes ne sent pas pareil, révèle une étude

ODEURS. On savait que les hommes viennent de Mars et les femmes de Vénus. Mais ce qu'on ignorait jusqu'au 15 janvier dernier, c'est qu'après l'effort les aiselles des femmes sentent l'oignon, alors que celles des hommes viennent plutôt au fromage. Version pâte molle. C'est ce que révèle une très sérieuse étude de la multinationale Firmenich, spécialisée dans les odeurs et les parfums.

LA PHRASE

«Mélangée aux bactéries, la sueur donne un bouquet odorant.»

En 2004, trouver un déodorant qui masque efficacement le remugle, et surtout déterminer s'il existe des différences entre les hommes et les femmes. Bingo! C'est tout un rayon d'alimentation qui les sépare. L'entreprise n'a pas été simple, explique-t-on chez Firmenich: il a fallu trouver 50 personnes qui acceptent de suer 45 minutes sur un vélo afin de récolter 4 litres de liquide par sexe. Les solutions ont ensuite été fer-

mentées afin de dégager tout leur fumet. «Ces résultats sont une moyenne, il y a bien sûr des femmes qui sentent comme les hommes et inversement.» D'autres facteurs influencent aussi l'odeur corporelle, comme une alimentation riche en épices ou en ail. Mais, au fait, pourqu'oies parfums de ciboule et de raclette sont-ils si redoutés? «Une malédiction pèse sur les odeurs, explique André Holley, au Centre européen du goût. Elles nous rappellent notre côté bestial. Les animaux communiquent énormément par les odeurs: regardez les chiens qui se flattent!» Les humains, eux, préfèrent la communication par la voix ou le regard.

-MURIEL JARP



«PLUTÔT UNE ODEUR DE VACHERIN»

La sueur des hommes sent le fromage. Soit. Mais encore faut-il savoir lequel. Babybel ou époisses? «Le Babybel n'est pas un fromage» lance un chimiste de Firmenich. L'odeur mâle n'est pas à chercher du côté des fromages à pâte dure comme le gruyère, et encore moins chez des bleus style roquefort. «C'est plutôt une odeur de vacherin, voire d'époisses, mais sans le côté ammoniacal.» Chez Givaudan, des études similaires ont été réalisées: «On a aussi noté des différences selon la couleur des cheveux. Ce sont surtout les blonds qui sentent le fromage.»

À L'ANANAS!

Du côté des femmes, l'odeur dominante est celle de l'oignon. «Elle se rapproche aussi de fruits tropicaux comme l'ananas ou le fruit de la passion. On y retrouve parfois l'odeur du sauvignon blanc.» La faute à l'acide sulfurique qui dégage cette odeur caractéristique.



«La sueur est importante dans le choix du partenaire sexuel»



SÉDUCTION. On la fuit, on la cache. Et pourtant, la transpiration a son mot à dire: «L'odeur de la sueur joue un rôle important dans le choix du partenaire sexuel», explique-t-on au Centre en sciences affectives de l'Université de Genève. Des cotons imprégnés de sueur masculine ont été sentis par des femmes. Qui ont jeté leur dévolu sur celle qui était la plus différente de la leur. Des agences de rencontre ont déjà fait le filon et proposent à leurs clients de fournir un flacon d'analyse.

A QUOI ÇA SERT?

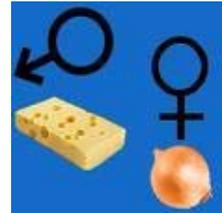
Sueur régule la température du corps. Lors d'un coup de chaleur, d'un effort ou d'une émotion, le système nerveux déclenche la transpiration. Qui rafraîchit en s'évaporant. «En plein effort, un athlète perd jusqu'à 4 litres par heure», précise Bernard Noël, dermatologue au CHUV. Le système s'adapte aussi au rythme de vie, même au repos, les sportifs transpirent beaucoup. A noter que certains animaux ne suent presque pas: le chien tire la langue pour se rafraîchir. Quant à l'hippopotame, il n'a aucun mécanisme de régulation de la chaleur et est condamné

L'éternelle malédiction des odeurs corporelles

HISTOIRE. Depuis l'Antiquité les odeurs corporelles sont traquées. En Égypte an-



tique, on se frottait les aiselles avec des plantes aromatiques. A la cour de Louis XIV, l'eau est considérée comme vectrice de maladies: c'est donc à grand renfort de poudres et de parfums que les odeurs désagréables sont étouffées tant bien que mal. Les déodorants modernes apparaissent aux États-Unis à la fin du XIXe siècle. En 1952, le premier déodorant est

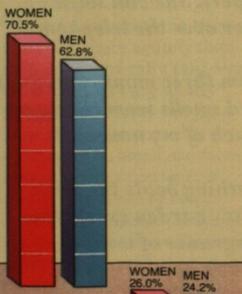


Google image: starkenmann

Graphics by
ALLEN CARROLL
NATIONAL GEOGRAPHIC ART DIVISION
Painted by
MARK SEIDLER

1. Androstenone (sweat)

Occurring in some plants and animals, the compound androstenone is also produced by bacteria found in human armpits and appears in our sweat. Men produce greater amounts than women. People frequently display an anosmia, or odor blindness, for androstenone, making it of interest to olfactory scientists. More than a third of the U. S. participants failed to detect it—a trait that is probably inherited.



2. Isoamyl acetate (banana)

This familiar scent is known to most noses as the primary odor note in bananas and pears. It was chosen to represent the category of food-related odors and also because it is often a standard stimulus in scientific research on smell.

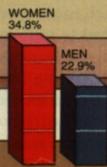
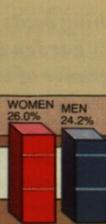


3. Galaxolide (musk)

Galaxolide was created for perfumers as a synthetic substitute for the "dark," rich odor of musk, formerly collected from the Asian musk deer. While it or similar compounds are fundamental odor notes in fine perfumes, few people have had the opportunity to smell it on its own. As with androstenone, many people show a specific anosmia to this compound.



Could you smell it?
Did you correctly identify odor?



THE SMELL Survey

LAST AUTUMN 1.5 million of you dutifully scratched at six small samples of scent, sniffed them, and mailed in your reactions to the NATIONAL GEOGRAPHIC Smell Survey. In so doing, you took part in a landmark undertaking—the largest scientific sampling of its kind ever conducted.

How did you do? Most participants correctly identified most of the test odors—with a few telling exceptions. You will find the names of the scents and the scorecard on the next pages.

Among major findings: Women not only think they can smell more acutely than men, they generally can; reactions to odors vary widely around the world; and pregnant women, commonly thought to be smell-sensitive, may actually experience a diminished sense of smell.

Most surprising, the survey shows that nearly two persons in three have suffered a temporary loss of smell and that 1.2 percent cannot smell at all

Avery N. Gilbert and Charles J. Wysocki are biopsychologists with the Monell Chemical Senses Center in Philadelphia, the nation's largest research establishment devoted to the sense of smell and its impact on the quality of human life. Monell and NATIONAL GEOGRAPHIC cooperated in preparing and conducting the Smell Survey.

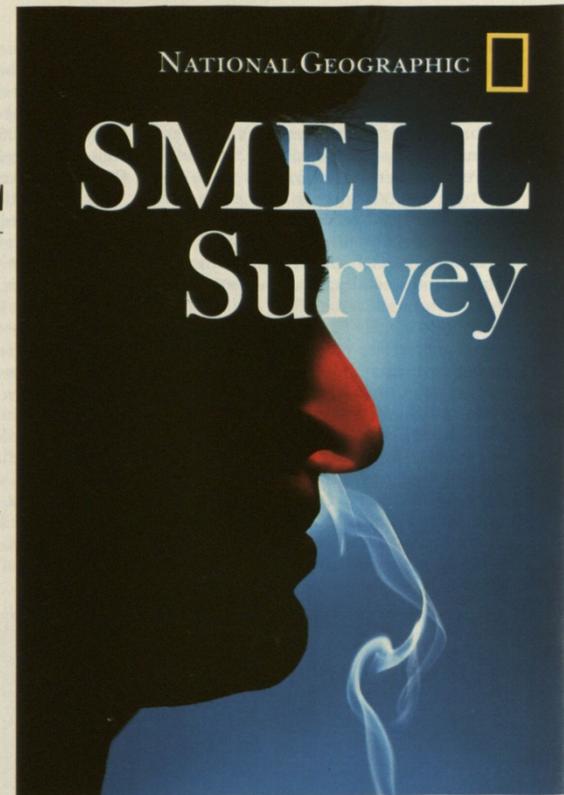
—new information of immense value to olfactory scientists.

Sight, hearing, and touch have been well explored, but the sense of smell has remained elusive, due in large measure to a lack of basic information. Now, as partners in research, NATIONAL GEOGRAPHIC readers have provided a trove of scientific data—enough to let us examine many long-held perceptions about smell and its relationship to sex, age, health, and other factors.

Also for the first time we have acquired hard data on

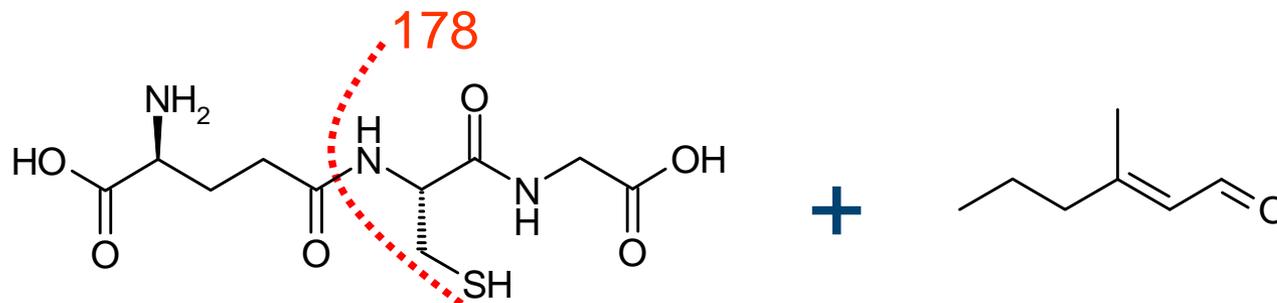
such personal characteristics as odor-evoked memories and the way we perceive our ability to smell. Their effects on responses to actual odors may help to target future research issues and to bring medical research to bear on disorders of smell.

The questionnaire reached members in the September 1986 issue of NATIONAL GEOGRAPHIC, accompanying an article titled "The Intimate Sense of Smell." Though only one person could fill out each questionnaire, many families participated by photocopying

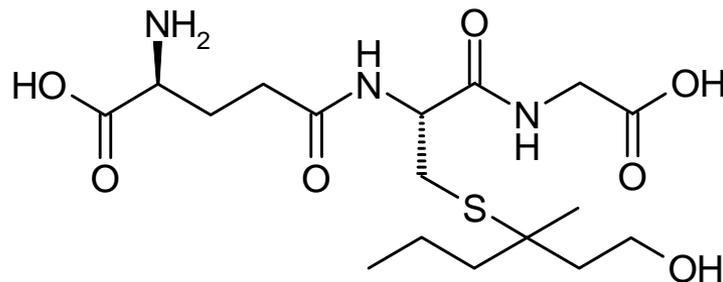


PHOTOGRAPH BY LOUIE PSIHOTOY

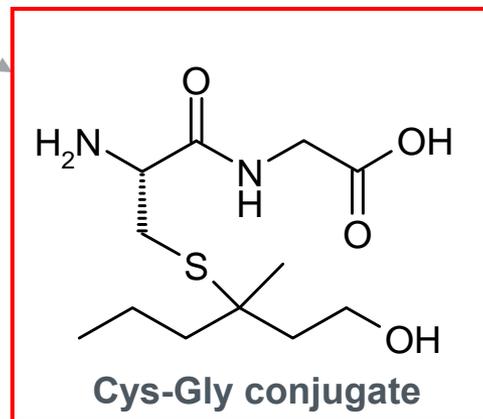
Possible the precursor based on MW



(γ-Glu-Cys-Gly) Glutathione MW 307

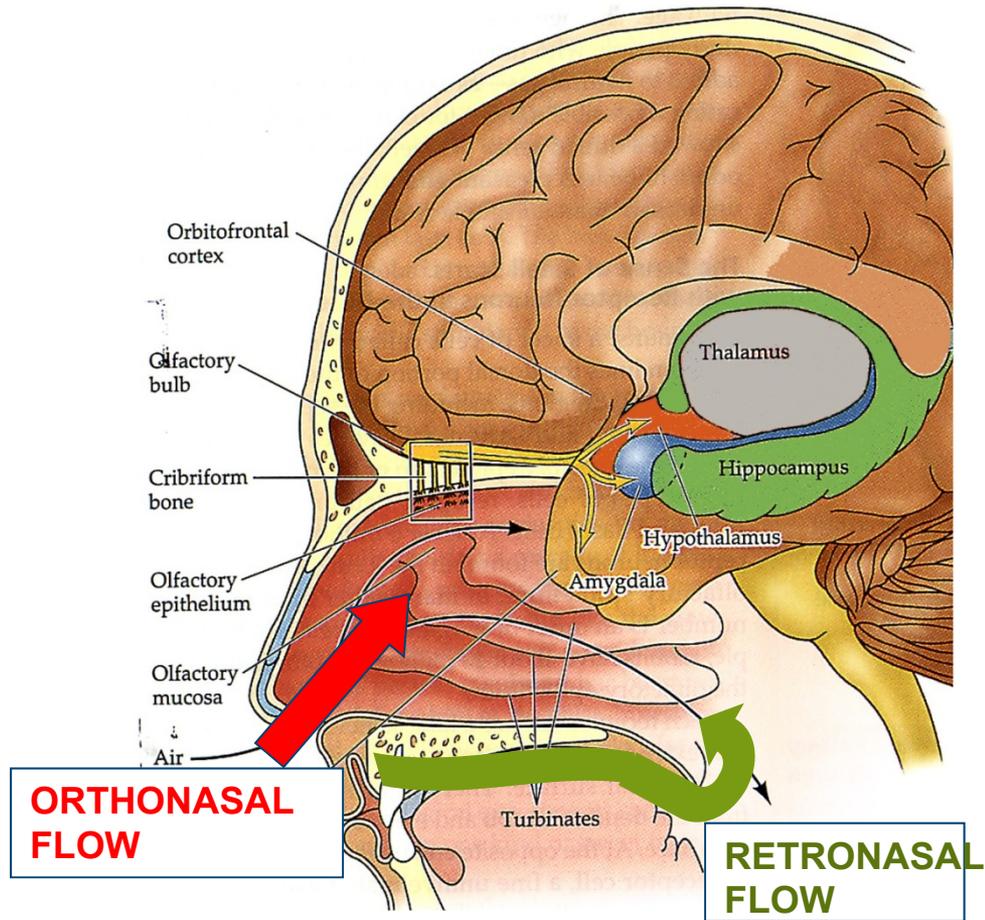


Not found in sweat



Cys-Gly conjugate

D'où viennent les odeurs?



Qu'est-ce qu'une odeur?

Toute émanation de molécules volatiles qui excitent le sens de l'odorat

