



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-thesesexercice-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE LORRAINE
2013

FACULTE DE PHARMACIE

Les parfums dans les produits cosmétiques

THESE

Présentée et soutenue publiquement

Le 11 Mars 2013

pour obtenir

le Diplôme d'Etat de Docteur en Pharmacie

par **Claire GIRARD**

née le 22 février 1987 à Nancy (54)

Membres du Jury

Président : M. Jean-Claude BLOCK

Professeur des Universités

Juges :

Mme Anne ABRIAT
Mme Danièle BENSOUSSAN-LEJZEROWICZ
Mme Sandrine PASQUIER

Fondatrice de The Smell and Taste Lab
Professeur – Praticien Hospitalier
Pharmacien d'officine

**UNIVERSITÉ DE LORRAINE
FACULTÉ DE PHARMACIE
Année universitaire 2012-2013**

DOYEN

Francine PAULUS

Vice-Doyen

Francine KEDZIEREWICZ

Directeur des Etudes

Virginie PICHON

Président du Conseil de la Pédagogie

Bertrand RIHN

Président de la Commission de la Recherche

Christophe GANTZER

Président de la Commission Prospective Facultaire

Jean-Yves JOUZEAU

Responsable de la Cellule de Formations Continue et Individuelle

Béatrice FAIVRE

Responsable ERASMUS :

Responsable de la filière Officine :

Responsables de la filière Industrie :

Francine KEDZIEREWICZ

Francine PAULUS

Isabelle LARTAUD,

Jean-Bernard REGNOUF de VAINS

Responsable du Collège d'Enseignement

Pharmaceutique Hospitalier :

Responsable Pharma Plus E.N.S.I.C. :

Responsable Pharma Plus E.N.S.A.I.A. :

Jean-Michel SIMON

Jean-Bernard REGNOUF de VAINS

Raphaël DUVAL/Bertrand RIHN

DOYENS HONORAIRES

Chantal FINANCE

Claude VIGNERON

PROFESSEURS EMERITES

Jeffrey ATKINSON

Gérard SIEST

Claude VIGNERON

PROFESSEURS HONORAIRES

Roger BONALY

Pierre DIXNEUF

Marie-Madeleine GALTEAU

Thérèse GIRARD

Maurice HOFFMANN

Michel JACQUE

Lucien LALLOZ

Pierre LECTARD

Vincent LOPPINET

Marcel MIRJOLET

Maurice PIERFITTE

Janine SCHWARTZBROD

Louis SCHWARTZBROD

MAITRES DE CONFERENCES HONORAIRES

Monique ALBERT

Gérald CATAU

Jean-Claude CHEVIN

Jocelyne COLLOMB

Bernard DANGIEN

Marie-Claude FUZELLIER

Françoise HINZELIN

Marie-Hélène LIVERTOUX

Bernard MIGNOT

Jean-Louis MONAL

Dominique NOTTER

Marie-France POCHON

Anne ROVEL

Maria WELLMAN-ROUSSEAU

ASSISTANTS HONORAIRES

Marie-Catherine BERTHE
Annie PAVIS

Faculté de Pharmacie

Présentation

ENSEIGNANTS

Section CNU*

Discipline d'enseignement

PROFESSEURS DES UNIVERSITES - PRATICIENS HOSPITALIERS

Danièle BENSOUSSAN-LEJZEROWICZ	82	Thérapie cellulaire
Chantal FINANCE	82	Virologie, Immunologie
Jean-Yves JOUZEAU	80	Bioanalyse du médicament
Jean-Louis MERLIN	82	Biologie cellulaire
Alain NICOLAS	80	Chimie analytique et Bromatologie
Jean-Michel SIMON	81	Economie de la santé, Législation pharmaceutique

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

Jean-Claude BLOCK	87	Santé publique
Christine CAPDEVILLE-ATKINSON	86	Pharmacologie
Raphaël DUVAL	87	Microbiologie clinique
Béatrice FAIVRE	87	Biologie cellulaire, Hématologie
Pascale FRIANT-MICHEL	85	Mathématiques, Physique
Christophe GANTZER	87	Microbiologie
Max HENRY	87	Botanique, Mycologie
Pierre LABRUDE	86	Physiologie, Orthopédie, Maintien à domicile
Isabelle LARTAUD	86	Pharmacologie
Dominique LAURAIN-MATTAR	86	Pharmacognosie
Brigitte LEININGER-MULLER	87	Biochimie
Pierre LEROY	85	Chimie physique
Philippe MAINCENT	85	Pharmacie galénique
Alain MARSURA	32	Chimie organique
Patrick MENU	86	Physiologie
Jean-Bernard REGNOUF de VAINS	86	Chimie thérapeutique
Bertrand RIHN	87	Biochimie, Biologie moléculaire

MAITRES DE CONFÉRENCES - PRATICIENS HOSPITALIERS

Béatrice DEMORE	81	Pharmacie clinique
Julien PERRIN	82	Hématologie biologique
Marie SOCHA	81	Pharmacie clinique, thérapeutique et biotechnique
Nathalie THILLY	81	Santé publique

MAITRES DE CONFÉRENCES

Sandrine BANAS	87	Parasitologie
Mariette BEAUD	87	Biologie cellulaire
Emmanuelle BENOIT	86	Communication et Santé
Isabelle BERTRAND	87	Microbiologie
Michel BOISBRUN	86	Chimie thérapeutique
François BONNEAUX	86	Chimie thérapeutique
Ariane BOUDIER	85	Chimie Physique
Cédric BOURA	86	Physiologie
Igor CLAROT	85	Chimie analytique
Joël COULON	87	Biochimie
Sébastien DADE	85	Bio-informatique
Dominique DECOLIN	85	Chimie analytique
Roudayna DIAB	85	Pharmacie galénique
Natacha DREUMONT	87	Biologie générale, Biochimie clinique
Joël DUCOURNEAU	85	Biophysique, Acoustique

Faculté de Pharmacie

Présentation

ENSEIGNANTS (suite)	Section CNU*	Discipline d'enseignement
Florence DUMARCAY	86	Chimie thérapeutique
François DUPUIS	86	Pharmacologie
Adil FAIZ	85	Biophysique, Acoustique
Luc FERRARI	86	Toxicologie
Caroline GAUCHER-DI STASIO	85/86	Chimie physique, Pharmacologie
Stéphane GIBAUD	86	Pharmacie clinique
Thierry HUMBERT	86	Chimie organique
Frédéric JORAND	87	Environnement et Santé
Olivier JOUBERT	86	Toxicologie
Francine KEDZIEREWICZ	85	Pharmacie galénique
Alexandrine LAMBERT	85	Informatique, Biostatistiques
Faten MERHI-SOUSSI	87	Hématologie
Christophe MERLIN	87	Microbiologie
Blandine MOREAU	86	Pharmacognosie
Maxime MOURER	86	Chimie organique
Coumba NDIAYE	86	Epidémiologie et Santé publique
Francine PAULUS	85	Informatique
Christine PERDICAKIS	86	Chimie organique
Caroline PERRIN-SARRADO	86	Pharmacologie
Virginie PICHON	85	Biophysique
Anne SAPIN-MINET	85	Pharmacie galénique
Marie-Paule SAUDER	87	Mycologie, Botanique
Gabriel TROCKLE	86	Pharmacologie
Mihayl VARBANOV	87	Immuno-Virologie
Marie-Noëlle VAULTIER	87	Mycologie, Botanique
Emilie VELOT	86	Physiologie-Physiopathologie humaines
Mohamed ZAIYOU	87	Biochimie et Biologie moléculaire
Colette ZINUTTI	85	Pharmacie galénique

PROFESSEUR ASSOCIE

Anne MAHEUT-BOSSER

86

Sémiologie

PROFESSEUR AGREGÉ

Christophe COCHAUD

11

Anglais

**Disciplines du Conseil National des Universités :*

80 : Personnels enseignants et hospitaliers de pharmacie en sciences physico-chimiques et ingénierie appliquée à la santé

81 : Personnels enseignants et hospitaliers de pharmacie en sciences du médicament et des autres produits de santé

82 : Personnels enseignants et hospitaliers de pharmacie en sciences biologiques, fondamentales et cliniques

85 ; Personnels enseignants-chercheurs de pharmacie en sciences physico-chimiques et ingénierie appliquée à la santé

86 : Personnels enseignants-chercheurs de pharmacie en sciences du médicament et des autres produits de santé

87 : Personnels enseignants-chercheurs de pharmacie en sciences biologiques, fondamentales et cliniques

32 : Personnel enseignant-chercheur de sciences en chimie organique, minérale, industrielle

11 : Professeur agrégé de lettres et sciences humaines en langues et littératures anglaises et anglo-saxonnes

SERMENT DES APOTHICAIRES



Je jure, en présence des maîtres de la Faculté, des conseillers de l'ordre des pharmaciens et de mes condisciples :

D' honorer ceux qui m'ont instruit dans les préceptes de mon art et de leur témoigner ma reconnaissance en restant fidèle à leur enseignement.

D'exercer, dans l'intérêt de la santé publique, ma profession avec conscience et de respecter non seulement la législation en vigueur, mais aussi les règles de l'honneur, de la probité et du désintéressement.

De ne jamais oublier ma responsabilité et mes devoirs envers le malade et sa dignité humaine ; en aucun cas, je ne consentirai à utiliser mes connaissances et mon état pour corrompre les mœurs et favoriser des actes criminels.

Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses.

Que je sois couvert d'opprobre et méprisé de mes confrères si j'y manque.



« LA FACULTE N'ENTEND DONNER AUCUNE APPROBATION,
NI IMPROBATION AUX OPINIONS EMISES DANS LES
THESES, CES OPINIONS DOIVENT ETRE CONSIDEREES
COMME PROPRES A LEUR AUTEUR ».

REMERCIEMENTS

A mon Président et Directeur de Thèse,

Monsieur Jean-Claude BLOCK,

Vous m'avez fait l'honneur d'accepter de diriger et de présider cette thèse et de m'avoir suivie dans sa réalisation avec beaucoup de compétence, d'enthousiasme et de disponibilité. Soyez assuré de ma profonde reconnaissance et de ma très haute considération.

A mes juges,

Madame Anne ABRIAT,

Je vous exprime ma plus sincère gratitude pour avoir accepté de libérer un peu de votre temps précieux et de faire le trajet afin de juger ce travail et d'y apporter votre expertise. Veuillez croire en l'assurance de mes sentiments les plus respectueux.

Madame Danièle BENSOUSSAN-LEJZEROWICZ,

Je vous remercie sincèrement de l'intérêt que vous avez porté à ce travail et de m'avoir fait bénéficier de vos compétences dans le domaine. Votre présence au sein de ce jury est un honneur et je vous remercie d'y participer.

Mme Sandrine PASQUIER,

Je vous remercie chaleureusement de participer au jury de ma thèse et de m'avoir fait profiter de votre expérience professionnelle. Veuillez trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

A ma mère et à mon père,

Pour votre soutien tout au long de mes études et de ma vie, pour votre écoute et votre patience, pour votre amour inconditionnel et votre présence dans les bons moments comme dans les difficiles, pour tout ce que vous m'avez inculqué et transmis. Merci pour votre aide et votre confiance sans lesquelles je ne serai pas là où j'en suis aujourd'hui. (Et félicitations aux parents !)

A mes sœurs, Anaïs et Marion,

Pour votre soutien et pour m'avoir supporté tout ce temps, pour votre aide pour les détails « techniques », pour être toujours présentes si j'ai besoin de vous et pour tous ces moments où je me dis que j'ai bien de la chance de vous avoir, même si je ne le vous dis pas très souvent. Trouvez ici l'expression de mes remerciements et de ma profonde affection. Et aussi merci à Antoine d'être là pour Anaïs et pour ton soutien.

A mes grands-parents Mamie Janine, Papy Hubert, Mamie Marcelle et Papy Pierrot,

Pour votre extrême gentillesse, pour tout l'amour que vous me donnez, pour vos encouragements tout au long de mon cursus, pour être toujours là pour moi. Vous êtes les meilleurs grands-parents que l'on puisse avoir.

A mon parrain, Philippe,

Pour m'avoir montré la voie de la pharmacie, pour ton savoir, ton goût d'apprendre et d'enseigner, pour ta passion des livres, pour tes encouragements durant mes études. Trouve ici l'expression de mes remerciements et de toute mon affection.

A ma marraine Béatrice, à mes oncles et tantes, à tous mes cousins et cousines,

Pour votre affection, vos encouragements et pour tous les bons moments passés en famille.

A Danièle et Gérard Dupuy de Marseille,

Pour m'avoir inspiré l'idée de ce sujet de thèse.

A mes amis de pharma, Val et Pierre, Alex et Arnaud, Pau et Ben, Coco, Marine et Riton, Mél, Phil, Clém, Claire, pour toutes ces années d'études (et soirées) passées ensemble, que ce soit depuis le début ou plus tard, c'est passé tellement vite et j'en garderai toujours un bon souvenir grâce à vous.

A mes amis, Charlotte et JC, Cyrielle et Pierre, Léa, Marthe, Sophie, Louise et Jean-Lou, Zoé, Anne-Laure, Blandine, Camille, Guillaume, pour tous les bons moments passés ensemble, les discussions et les fous rires et pour votre écoute. Merci !

A mes Bretonnes préférées, Claire, Cha et So, (même si vous n'avez pas pu venir) pour nos aventures tout en « dérapage contrôlé » et en espérant qu'il y en aura encore plein d'autres dans tous les endroits qu'il nous reste à découvrir.

A toutes les équipes des pharmacies avec lesquelles j'ai travaillé, et plus particulièrement à l'équipe de la pharmacie du Centre de Blainville sur l'Eau avec qui je viens de passer ces 6 derniers mois, je vous remercie pour m'avoir si chaleureusement intégrée et pour la bonne ambiance qui y règne.

A tous ceux qui m'ont aidée et soutenue pendant toutes ces années et que j'ai pu oublier de remercier, veuillez trouver ici ma toute ma reconnaissance.

SOMMAIRE

Table des figures	14
Table des tableaux	15
Introduction	16
1. Histoire des parfums et des produits cosmétiques	18
1.1 L’Egypte pharaonique.....	18
1.2 Grèce et Rome antiques	19
1.2.1 Grèce antique	19
1.2.2 Rome antique	20
1.3 Le monde islamique.....	20
1.4 Le Moyen-Age	21
1.5 La Renaissance.....	21
1.6. Les XVIIème et XVIIIème siècles	22
1.7. Le XIXème siècle	23
1.8. Le XXème siècle	24
2. Composition des parfums.....	25
2.1 Matières premières aromatiques	25
2.1.1 Matières premières végétales.....	25
2.1.2. Matières premières animales.....	31
2.1.3 Produits de synthèse et d'hémi-synthèse	36
2.2 Procédés d'extraction	45
2.2.1 Enfleurage.....	45
2.2.2 Distillation	46
2.2.3 Expression à froid	48

2.2.4 Infusion	48
2.2.5 Extraction par les solvants volatils	49
2.2.6 Extraction par le CO ₂ supercritique	50
2.3 Conception d'une composition	52
2.3.1 Note de tête (hespéridée ou florale)	52
2.3.2 Note de cœur (fruitée, vanillée, épicée)	52
2.3.3 Note de fond (musquée, ambrée)	53
2.4 Classification des parfums	54
2.4.1 Les Hespéridées :	55
2.4.2 Les Floraux :	55
2.4.3 Les Fougères :	56
2.4.4 Les Chyprées :	57
2.4.5 Les Boisées :	57
2.4.6 Les Ambrées (ou Orientaux) :	58
2.4.7 Les Cuirs :	58
3. Perception des molécules odorantes.....	59
3.1. Mécanismes de l'olfaction.....	59
3.2. Propriétés physico-chimiques des molécules odorantes.....	62
3.3. Relations structure/odeur.....	63
3.4. Rôle de la concentration des substances odorantes.....	66
4. Parfumage des produits cosmétiques	68
4.1. Définition d'un produit parfumant.....	68
4.2. Définition d'un produit parfumé	68
4.3. Concentrations moyennes de compositions parfumantes par produit cosmétique	69
4.4. Choix des matières premières pour le parfum d'un produit cosmétique	70
4.4.1 Le prix des matières premières :	70
4.4.2 La performance olfactive :	70

4.4.3 La stabilité chimique :.....	71
4.4.4 La stabilité physique du produit :.....	72
4.5 Législation concernant les substances odorantes dans les produits cosmétiques	72
4.6 Solutions pour augmenter la stabilité du parfum dans un produit cosmétique.....	73
4.6.1. L'encapsulation	74
4.6.2. Les précurseurs de parfums	74
5. Allergie aux parfums.....	76
5.1 Marqueurs de l'allergie aux parfums de la batterie standard européenne.....	76
5.2 Aspects cliniques des intolérances aux parfums	82
5.2.1 Réactions d'hypersensibilité :	82
5.2.2 Réactions irritatives :	85
5.2.3 Réactions photosensibilisantes :	85
5.3 Tests cutanés	86
5.3.1 Tests épicutanés ou patchs-tests.....	86
5.3.2 Tests semi-ouverts	86
5.3.3 Tests ouverts ou open tests	87
5.3.4 Tests ouverts à application répétées (ROAT tests).....	87
5.3.5 Tests de réintroduction.....	87
5.4 Limites de détection de tous les cas d'allergie aux parfums	87
5.5 Conseils en cas d'hypersensibilité aux parfums	88
Conclusion	90
Références bibliographiques.....	92

Table des figures

Figure 1 : Structures chimiques de l'ambréine et de l'Ambrox	32
Figure 2 : Formule chimique (R)-muscone	33
Figure 3 : Formule chimique du musc cétone	33
Figure 4 : Formule du muscenone	34
Figure 5 : Formule du bornéol	34
Figure 6 : Formule chimique de la civettone.....	35
Figure 7 : Formule chimique de la coumarine	37
Figure 8 : Extraction par distillation à la vapeur d'eau	47
Figure 9 : Diagramme schématique des trois états d'un composé	51
Figure 10 : Représentation schématique d'une chaîne d'extraction de composés par gaz supercritique	51
Figure 11 : La pyramide des parfums.....	54
Figure 12 : Le système olfactif.....	60
Figure 13 : Les centres de l'olfaction chez l'Homme.....	61
Figure 14 : Réaction d'hypersensibilité immédiate	83
Figure 15 : Allergie immédiate à la cannelle contenue dans un shampoing.....	84
Figure 16 : Eczéma papulo-vésiculeux du visage	85
Figure 17 : Réaction phototoxique à la bergamote	86

Table des tableaux

Tableau 1 : Les principales matières premières végétales utilisées dans la composition des parfums (aspects botaniques, constituants odorants majeurs, procédés d'extraction et emplois en parfumerie et cosmétiques).....	25
Tableau 2 : Produits de synthèse par année de découverte, avec le chimiste responsable de leur découverte ou extraction et leur structure chimique.	39
Tableau 3 : Exemples de matières premières des notes de tête, de cœur et de fond	53
Tableau 4 : Exemple de composés présentant des structures proches et des odeurs voisines.	64
Tableau 5 : Exemples de composés à odeur de musc ayant des structures très différentes.	65
Tableau 6 : Exemples d'énantiomères ayant des odeurs différentes.....	66
Tableau 7 : Concentrations des parfums dans les différents supports	69
Tableau 8 : <i>Batterie fragrance mix I</i> : concentration de chacun des constituants à 8% dans la vaseline, pour un test épicutané.....	78
Tableau 9 : <i>Batterie fragrance mix II</i> : concentration de chacun des constituants à 14% dans la vaseline pour un test épicutané.....	79
Tableau 10 : Les 26 substances parfumantes dont la présence doit être signalée sur les cosmétiques.....	81

Introduction

Depuis toujours, le parfum a embaumé notre univers quotidien, de la civilisation égyptienne au XXIème siècle. Un monde sans parfum serait un monde sans plaisir.

Le mot « parfum » vient de l'expression latine « *per-fumum* », signifiant « à travers la fumée ». Il atteste de l'origine lointaine des fumigations d'épices et de résines odorantes destinées à honorer les dieux. Aujourd'hui, le mot « parfum » désigne une solution de 10 à 30% d'un concentré dans l'alcool, résultat d'une combinaison harmonieuse de différents composants dosés avec habileté. Il désigne souvent l'extrait par comparaison avec l'eau de toilette ou l'eau de parfum, qui sont plus légères et moins tenaces. C'est aussi un terme générique désignant une « composition » d'huiles essentielles, d'absolues et de substances synthétiques destinées à parfumer les produits cosmétiques tout comme certains médicaments topiques, produits d'hygiène et produits ménagers.

Il serait difficile de vivre dans un monde sans odeur, « anosmique », tant elles font parties de notre vie. En effet, l'odorat, sens encore assez méconnu, partage avec l'ouïe ce handicap : il est impossible de fermer les oreilles et les narines comme on ferme la bouche et les yeux. Ils sont toujours en éveil. L'odorat est un sens primitif et assez limité chez l'homme moderne par comparaison avec les animaux mais chez tous les êtres vivants, il assure 3 fonctions essentielles : la survie de l'espèce en la prévenant du danger (par exemple l'odeur de la fumée), l'alimentation en lui permettant de trouver sa nourriture, la reproduction avec le rôle des phéromones lors de la reconnaissance des partenaires. La fonction de communication de l'odorat entre individus est très importante mais elle est plus faible chez l'homme.

En effet, plus nous urbanisons, plus nous industrialisons, plus nous sommes obsédés par l'hygiène et plus nous faisons la chasse aux mauvaises odeurs. C'est ainsi que, des produits de beauté aux sanitaires, des odeurs de cuirs de vêtements à celle des meubles, des plats cuisinés aux médicaments, des voitures aux stations de métro, des journaux à l'atmosphère des appartements, tout est parfumé.

Certaines odeurs ont cette capacité incroyable de faire remonter soudainement des blocs de mémoire, des souvenirs situés dans l'enfance ... A chaque instant de notre existence se cache une odeur. L'odorat fonctionne en coopération étroite avec la mémoire. Il suffit parfois d'une odeur pour faire resurgir un souvenir que l'on croyait perdu. Il n'y pas de parfum sans mémoire. Ce n'est pas l'odeur qui nous bouleverse, mais plutôt le contexte dans lequel elle s'est inscrite, ce qu'elle réveille. La mémoire olfactive est durable, résistante et enregistre en même temps que l'odeur le contexte sensoriel et émotionnel. Ce pouvoir évocateur si puissant de l'odorat est probablement à l'origine de nos goûts et de nos dégoûts, en particuliers lorsque nous choisissons un parfum ou un produit dermo-cosmétique. C'est parce que la vanille évoque généralement des souvenirs d'enfance, qu'elle a beaucoup de succès et entre dans la composition parfumée de nombreux produits, tout comme les notes sucrées, fruitées.

Le parfum prend une place importante dans la vie des individus et est un instrument privilégié de la séduction. Sa marque subtile et impalpable, fugace ou tenace, est plus que jamais le complément indispensable aux produits cosmétiques. Au même titre que le message visuel, le parfum est un acte de communication attractif et sensuel. Il est la clé indispensable au succès d'un produit cosmétique. C'est pourquoi les fabricants gardent jalousement le secret de leur composition exacte et qu'il existe si peu de données dans la littérature. Le marché des cosmétiques est en effet très concurrentiel.

L'objectif de cette thèse est de présenter un aperçu du monde des parfums et de leur utilisation dans les produits cosmétiques.

Dans un premier temps, nous aborderons l'histoire des parfums et leur appartenance depuis les débuts à l'histoire de l'humanité.

Nous décrirons, dans une deuxième partie, comment sont composés les parfums en exposant les matières premières aromatiques (végétales, animales ou synthétiques), puis les procédés d'extraction. Puis nous tenterons d'expliquer la conception d'une composition et nous énoncerons la classification des parfums qui permet de répertorier tous les parfums existants sur le marché d'après leur caractère olfactif.

Dans une troisième partie, nous évoquerons le thème de la perception des molécules odorantes par l'organisme avec la description des mécanismes de l'olfaction, les propriétés physico-chimiques que doivent avoir les molécules odorantes pour être perçues, les relations qui existent entre la structure d'une molécule et son odeur, et le rôle que joue sa concentration.

Dans une quatrième partie, nous aborderons le parfumage des produits cosmétiques, ses exigences, ses contraintes et ses enjeux avec la législation.

Enfin, dans une dernière partie, nous traiterons du problème des allergies aux parfums qui limite leur utilisation dans les produits cosmétiques, avec la description des différents marqueurs de l'allergie aux parfums, ses aspects cliniques (comment elle peut se manifester), les tests cutanés effectués pour la détecter, les limites de la détection et les conseils à apporter lors d'un cas d'allergie aux parfums.

1. Histoire des parfums et des produits cosmétiques

L'histoire des cosmétiques et des parfums est indissociable de l'histoire des civilisations : de tous temps les hommes et les femmes ont cherché à protéger, à soigner, à embellir leur apparence (Pons-Guiraud et Vigan, 2002). La nature a été « la première chimiste » au monde et a fourni ainsi à l'Homme les plantes parfumées pour son plaisir, pour honorer ses dieux et se soigner (Guéguen, 2006).

Dérivé du latin *per-fumum*, le mot parfum signifie fumée, vapeur comme il l'a déjà été dit précédemment. On pourrait dire que l'utilisation des parfums commença le jour où l'homme primitif s'aperçut que certains bois et résines dégageaient en brûlant une odeur agréable (Pillivuyt, 1988). Les fumées sacrées de l'Encens, de la Myrrhe ou du Copal étaient destinées à amadouer les dieux, les senteurs violentes à chasser la maladie, la peste, la variole ou la mort, les parfums délicats au plaisir charnel et à l'amour. Si l'art du parfumeur remonte à la Préhistoire, nous n'en possédons pratiquement pas de traces.

1.1 L'Égypte pharaonique

Les sciences de la pharmacie et de la parfumerie naquirent en Égypte. Le nom même de « chimie » est également lié au nom de ce pays car à l'époque pharaonique, l'Égypte s'appelait Kemer, *kemy* signifiant « terre noire ». Ce mot se transforma ensuite en *kimy*, puis en *alkimy*, à l'origine du mot *alchimie*. Des fouilles réalisées en Égypte ont révélé des vases à parfum et les premières palettes à fards en schiste datant de 4000 ans avant J.-C (Guéguen, 2006).

Les Égyptiens adoraient de nombreux dieux à qui ils offraient, pour attirer leurs faveurs ou les apaiser, des onguents, des parfums et des animaux en sacrifice. Ainsi, sur d'innombrables autels, des résines, des baumes et des huiles essentielles brûlaient jours et nuits.

Les Égyptiens utilisaient aussi les parfums pour assainir l'atmosphère. D'après Plutarque, on offrait au dieu du soleil, Rê, trois parfums pour souligner sa course dans le ciel : le matin, les prêtres brûlaient de la résine, à midi, la Myrrhe était consommée pour purifier les mauvaises émanations qui se condensaient autour des hommes, le soir, on présentait aux dieux le kyphi, parfum sacré qui détendait le corps et invitait au sommeil (Guéguen, 2006).

Le parfum participait aussi au culte funéraire. Pour les Égyptiens, la vie n'était qu'en fait un épisode éphémère pour préparer le voyage dans l'au-delà ce qui nécessite de préserver au maximum l'intégralité du corps du défunt afin de lui servir de support matériel (Pillivuyt, 1988). C'est pour cela qu'étaient pratiqués les rites de l'embaumement dès 3000 ans avant JC. L'opération consistait à remplacer les viscères par de la charpie imprégnée de résines et d'épices, à enduire le corps de natron puis à l'entourer de bandelettes imprégnées de résines et d'huiles parfumées. Le climat sec du pays assurait la conservation des corps. De plus, les Égyptiens avaient remarqué dans les parfums des propriétés antiseptiques qui leur permettaient de protéger les substances animales, d'éloigner les parasites et surtout d'empêcher la putréfaction par la minéralisation et la dessiccation. Ce rite fut pratiqué jusqu'au Vème siècle après JC. Tout un équipement funéraire nécessaire pour la vie quotidienne après la résurrection accompagnait le sarcophage dans le tombeau. Des dons très coûteux de parfums et de cosmétiques étaient placés dans des vases sacrés, dans des flacons ou des boîtes. Les prêtres de cette époque peuvent être considérés, avec les

Mésopotamiens, comme les premiers parfumeurs. Les textes hiéroglyphiques retrouvés dans les temples donnent des recettes de compositions parfumées (Guéguen, 2006).

Le parfum tenait aussi une place importante dans la vie quotidienne des Egyptiens. Pouvant protéger les Hommes du mal, ils furent utilisés en thérapeutique et pour la toilette quotidienne. La notion d'hygiène jouait un rôle primordial. Les femmes égyptiennes passaient des heures à se coiffer et à se maquiller avec onguents et fards. Elles imprégnaient leurs vêtements de parfums et portaient autour du cou des sachets de plantes aromatiques. On retrouve dans le célèbre papyrus d'Ebers (XVIème siècle avant JC) des recettes thérapeutiques à base de parfums (Guéguen, 2006). Les parfums pour le corps sont fabriqués à partir d'une huile neutre (suif purifié, olive, huile de ricin, graines de radis ou de laitues), chauffée ensuite avec des feuilles aromatiques (racines, écorces et résines). Les lotions et pommades peuvent aussi contenir du lait et du miel pour garder la souplesse et la beauté de la peau en évitant son dessèchement dû au soleil d'Egypte (Pons-Guiraud et Vigan, 2002). On réalisait aussi des pommades ou des graisses parfumées à base d'encens qui étaient moulées en forme de cônes et portées sur la tête lors des banquets et cérémonies. On préparait aussi des huiles essentielles par expression des fleurs ou des graines dans du tissu de lin que l'on tordait à l'aide d'un bâton. (Guéguen, 2006). On utilisait aussi des onguents, tel l'oliban à base d'encens, pour supprimer les odeurs dues à la transpiration favorisée par la chaleur du climat (Pons-Guiraud et Vigan, 2002).

1.2 Grèce et Rome antiques

1.2.1 Grèce antique

Dès l'époque créto-mycéenne (VIIIème siècle avant JC), les navigateurs phéniciens répandent les plantes à parfum en Méditerranée. Ainsi les Grecs connaissaient déjà l'encens, le cinnamome, le safran ou la myrrhe (Guéguen, 2006). Les conquêtes et découvertes d'Alexandre le Grand (430-420 avant JC) en Asie font bénéficier la Grèce et l'Occident de nouvelles senteurs comme le bois de santal, la cannelle ou la muscade. C'est aussi l'occasion de découvrir les fragrances animales comme le musc ou la civette qui sont utilisés pour la confection de parfums tenaces et aphrodisiaques ce qui va révolutionner l'art du parfum.

Botanistes, médecines, philosophes et écrivains vantent la vertu des senteurs parfumées citées à de nombreuses reprises dans l'Illiade et l'Odyssée d'Homère. On étudie les plantes pour leurs propriétés stimulantes, digestives, antiseptiques ou aphrodisiaques (Guéguen, 2006). La médecine se pratiquait alors dans les temples et l'acte thérapeutique s'accompagnait d'incantations aux divinités. Hippocrate, père de la médecine moderne et grand hygiéniste, recommandait de nombreux médicaments végétaux qu'il décrit dans le *Corpus hippocraticum*. La sauge, la mauve, le myrte, le cumin et la myrrhe étaient administrés sous forme de fumigation, de frictions ou de bains aromatiques. L'aromathérapie devint alors très en vogue et il était conseillé de s'enduire les narines de parfums pour réjouir le cerveau (Faure, 1987).

Les techniques se perfectionnent aussi. On utilise les huiles d'olive, de laurier, de sésame ou d'amande douce comme véhicule des compositions parfumées. On y ajoute du sel pour éviter le rancissement et souvent un colorant rouge comme le cinabre (sulfure de mercure, produit reconnu très toxique aujourd'hui) pour donner au parfum un aspect plus plaisant. Les techniques de distillation, décrites par Théophraste (IVème siècle avant JC) consistent alors à mélanger plantes, huile et eau dans un même récipient mis à chauffer après avoir été recouvert de laine. Il suffisait d'exprimer la laine pour récupérer

l'essence. L'essence de térébenthine était préparée selon ce procédé. Les Grecs décrivent aussi les premières techniques de préparations d'essence de fleurs. De nouveaux parfums délicats apparaissent : parfums au lis, au safran, au coing, au henné, aux fleurs de vigne.

Les alchimistes grecs ont aussi établi les premières classifications des opérations comme la fixation, la décantation, la décoction, la fusion ou la sublimation (Pillivuyt, 1988).

1.2.2 Rome antique

Grands conquérants et bâtisseurs, les Romains assimilent la religion grecque et les traditions hellénistiques. La civilisation romaine attribue même un parfum personnel à chaque divinité : le musc à Junon, l'ambre gris à Vénus, l'aloès à Mars, le safran à Phébus ou le cinnamome à Mercure. (Guéguen, 2006). Les substances aromatiques aux multiples vertus médicinales enrichissent la pharmacopée des Romains. Pline dans *l'Histoire naturelle*, mentionnait plus de 80 remèdes à partir de fleurs et de feuilles de menthe, d'iris, de rose, de lis ou de violette. Dioscoride, médecin et pharmacien sous le règne de Néron est resté célèbre par son ouvrage *De Materia Medica*. Il y décrit plus de 600 plantes, drogues aromatiques et onguents. Cet ouvrage fut une référence pendant des siècles (Pillivuyt, 1988).

Pendant toute la République romaine (509 à 29 avant JC) un ordre moral associé à une certaine rigueur régent la population en imposant des règles strictes de vie, l'engouement pour les parfums et l'encens reste alors discret. Mais plus tard, au 1er siècle après JC, on estime à 500 tonnes de myrrhe et 2500 tonnes d'encens les quantités importées d'Arabie par Rome (Guéguen, 2006).

Les Romains utilisent des techniques d'extraction et de macération empruntées aux alchimistes grecs. On emploie des mortiers, des pilons, des entonnoirs, des filtres en tissu. Ces alchimistes, qui venaient de l'école d'Alexandrie, seront les précurseurs de la révolution technique apportée plus tard par le monde arabe (Faure, 1987).

Avec les Romains et le développement des thermes, à la fois lieux des soins du corps et lieux de rencontres sociales, on voit les patriciennes consacrer de longues heures à leur beauté : toilette, massage, maquillage, coiffure, tout y est disponible (Pons-Guiraud et Vigand, 2002). Le culte du corps et l'hygiène sont à l'honneur. Le bain, signe de propreté corporelle, est un rituel essentiel et une occasion de plaisir et de bien-être.

A Rome tout embaume. Les banquets donnent l'occasion de véritables orgies de senteurs. Les convives sont aspergés d'eaux de fleurs et le goût des mets disparaît. Les vins sentent la rose ou la myrrhe. Les coupes sont en bois odorant et l'on trempe les asperges dans de l'huile parfumée. Cet abus des parfums finira par générer de nombreuses malaises, d'« étranges maladies aromatiques », sans pouvoir distinguer s'il s'agit de muqueuses irritées ou de sensibilisation aux parfums (Pons-Guiraud et Vigan, 2002).

1.3 Le monde islamique

L'Orient, qui a toujours apprécié l'art et les senteurs, a joué un grand rôle dans l'histoire de la parfumerie. La diffusion du Coran favorisa l'essor du commerce. Des villes sont implantées le long des routes commerciales pour protéger les caravanes transportant épices et matières premières parfumées. Le clou de

girofle, le poivre, l'encens ou la myrrhe voyagent ainsi en toute sécurité. Au IX^{ème} siècle, les négociants arabes atteignent les ports côtiers de la Chine et la voie s'ouvre aux senteurs de l'extrême Orient comme les agrumes, le camphre, le santal, le musc (Guéguen, 2006).

L'hygiène est très importante dans le monde islamique. La naissance, le mariage et la mort étaient accompagnés de rites purificateurs. Les bains publics et les hammams étaient fréquentés par les Arabes qui y passaient une bonne partie de la journée dans une ambiance de fumées et de vapeurs parfumées.

Les Arabes sont aussi les initiateurs de l'alchimie médiévale qui réserve une grande place à la distillation. Des savants, comme Jabir Ibn Hayyan ou Ar-Razi, ont travaillé sur la distillation, la filtration, la calcination ou la sublimation. Le premier alambic (*al-ambîq*) est décrit à cette époque (Pillivuyt, 1988).

1.4 Le Moyen-Age

Au Moyen-Age, on se farde peu et la propreté est de rigueur. Le visage est pâle, signe de pureté. Ce sont les Croisés de retour d'Orient, qui apportent dans leurs bagages épices, aromates et parfums. Des jonchées fraîches de lavande, de menthe, de joncs embaument l'atmosphère des chambres et se répandent dans le linge ou brûlent dans les cheminées. Les produits de beauté codifiés par l'*Ornatus mulierum* se créent à base d'onguents faits à partir de cendres de hérisson, de décoction de lézards, de sulfure d'arsenic et de chaux vive (Pons-Guiraud et Vigan, 2002).

Les travaux des alchimistes permettent d'améliorer la technique de la distillation qui va se révéler extrêmement précieuse en parfumerie. La distillation du vin permet ainsi de préparer l'*aqua vita*, l'alcool concentré ou eau de vie, produit indispensable en médecine ou en parfumerie (Guéguen, 2006).

Dès 1348, la peste noire fait des millions de victimes en Europe. Tous les moyens sont bons pour vendre de faux remèdes aux populations crédules. Les médecins et apothicaires en contact avec le malade se désinfectaient la bouche avec du vin aromatisé de poivre, de cannelle, de musc, de girofle et de macis. Pour se préserver de l'épidémie, hommes et femmes inhalaient des matières aromatiques conservées dans des boules à parfum, appelées *pomanders*, et contenant généralement de l'ambre gris, du musc ou de la civette. A cette époque, l'emploi du parfum commence à remplacer la pratique de l'hygiène. On porte autour du cou des colliers de perles en or ou en argent, contenant élixirs, onguents ou poudres parfumées afin de se protéger des miasmes ou des mauvaises odeurs.

1.5 La Renaissance

Le XVI^{ème} siècle représente l'âge d'or de la parfumerie (Guéguen, 2006). L'imprimerie permet de diffuser les traités scientifiques dans toute l'Europe et les grandes découvertes géographiques créent de nouveaux marchés favorisant ainsi l'essor du commerce et de l'industrie. Si au Moyen-Age, seule la noblesse et certains privilégiés employaient des parfums, à la Renaissance, l'usage de ces derniers s'étend à la bourgeoisie et au peuple qui découvrent enfin le plaisir des fragrances.

La nouvelle mode des gants, ceintures et pourpoints parfumés est bénéfique pour les tanneurs de Grasse qui étendent leur activité à la tannerie fine (Perrin, 1987). Les paysans de la région qui distillaient la lavande ou l'aspic collaborent très vite avec les gantiers ce qui entraîne un rapide développement économique de la

région. La première culture en pays grassois est celle de l'oranger bigaradier. La ville de Grasse devint alors célèbre pour ses précieuses eaux aromatiques.

Au XVI^{ème} siècle, les parfums et les remèdes sont encore étroitement liés. De nombreux médecins considèrent les matières aromatiques, végétales et animales comme d'excellents remèdes pour la santé. Il était d'ailleurs conseillé à tout bon médecin de se parfumer et de mâcher des aromates avant de visiter ses patients.

« Les médecins pourraient, crois-je, tirer des odeurs plus d'usage qu'ils ne font ; car j'ay souvent aperçu qu'elles me changent et agissent mes esprits et que l'invention des encens et parfums aux églises, regarde à cela de nous réjouir, esceiller et purifier les sens pour nous rendre plus propres à la contemplation » (Michel de Montaigne, 1580, *Les Essais*, chapitre LV).

A cette époque, on se farde et se parfume très généreusement sans pour autant se dégrasser. Les médecins se méfient de l'eau et des bains qui ouvrent les pores de la peau, favorisant ainsi l'entrée dans le corps de l'air « pestilentiel ». Les produits aromatiques devaient donc remplacer l'eau dans la toilette et combattre la « putritude » de l'air et des « humeurs » du corps. L'Eau de Damas, contenant une douzaine d'aromates et relevée de musc et de civette, passait pour un remède très efficace contre la peste (Pillivuyt, 1988).

1.6. Les XVII^{ème} et XVIII^{ème} siècles

Sous Louis XIV, Versailles devint un véritable pôle d'attraction. La cour et les courtisans imposent la mode et le goût, abusent de parfums aux senteurs les plus violentes et accentuent ainsi les habitudes de la Renaissance (Guéguen, 2006). Colbert, ministre des finances et grand entrepreneur, organise l'implantation de manufactures dans le Sud de la France pour produire des gants parfumés à la rose et à la fleur d'oranger. Il crée aussi la Compagnie des Indes qui fut d'un grand apport pour la parfumerie car on recevait alors directement certaines matières premières rares et coûteuses (musc, patchouli, vétiver, santal). La ville de Grasse diversifie alors ses cultures de plantes à parfum avec la tubéreuse et le jasmin. La rose de Damas ou rose muscade est également implantée sur le sol provençal.

L'un des procédés utilisés pour obtenir les essences ou les huiles était la digestion. Elle consistait à mélanger dans un récipient en terre ou en bois de la graisse de porc chauffée avec des fleurs de jasmin, de tubéreuse, de rose de Damas, de fleurs d'oranger ou de violettes. On laissait infuser au soleil ou en chauffant légèrement et on changeait les fleurs jusqu'à ce que l'odeur de la composition soit agréable et stable (Pillivuyt, 1988).

Les eaux composées comme l'Eau de Mille Fleurs, l'Eau d'Ange ou l'Eau de la reine de Hongrie étaient très prisées. On les utilisait pour soigner tous les maux. Les notions de propreté et d'hygiène sont encore très rudimentaires et l'usage à outrance des parfums avaient toujours pour but de camoufler les odeurs corporelles et de prévenir les maladies. C'est à cette époque que P. Süskind situe l'action de son roman *« Das Parfum. Die Geschichte eines Mörders »* (1981, ed. LGF) : *« A l'époque dont nous parlons, il régnait dans les villes une puanteur à peine imaginable pour les modernes que nous sommes. »*

Au XVIII^{ème} siècle, le maquillage se démocratise. On se poudre, on se perruque de plus en plus. La cour de Louis XV est qualifiée de « cour parfumée » car les hommes et les femmes y sont parfumés de la tête aux pieds (Guéguen, 2006). Les coiffures gris perle, arborées dans la journée, tiennent leur couleur d'une

poudre d'iris, parfumée à la violette. Les gants sont parfumés avec de l'essence d'orange amère (essence de Néroli). Grasse devient la « Capitale mondiale du parfum ». Le commerce des parfums passe, en France, de l'artisanat local à l'entreprise préindustrielle (Perrin, 1987).

C'est aussi à cette époque que l'eau de Cologne, originaire d'Italie et d'Allemagne, devient célèbre et rapidement adoptée par la noblesse et la bourgeoisie française. C'est un alcoolat à base de lavande, de bergamote, de citron, d'orange et de romarin. Il fut utilisé pendant très longtemps pour soigner de nombreux maux digestifs et pour éloigner la peste (Pillivuyt, 1988).

A la fin du XVIIIème siècle, on assiste à un retour du naturel et de la simplicité. La concurrence est de plus en plus serrée entre les différentes maisons de parfumeurs, l'odorat est plus exigeant et l'hygiène se développe dans les classes privilégiées. Tout cela est à l'origine de la formulation de nouvelles eaux parfumées aux notes fraîches et subtiles (Pons-Guiraud et Vigan, 2002).

La Révolution arrête alors pour un temps l'engouement pour ces excès d'artifice et ces dépenses jugées trop futiles par des hommes à l'esprit « antiaristocratique ». Mais on peut noter quelques compositions au succès éphémères comme le Parfum de la Guillotine, le Parfum à la Nation ou la Pommade de Samson pour le visage (Guéguen, 2006).

1.7. Le XIXème siècle

Au lendemain de la Révolution française, l'industrie du parfum et tous les autres commerces qui fournissaient l'aristocratie sont sur le point de périr malgré leurs compétences et leurs investissements (Guéguen, 2006). C'est le 1^{er} Empire qui va les sauver. En effet, Joséphine de Beauharnais, la femme de Napoléon Bonaparte, est une adepte de l'hygiène et des bains. Ses goûts pour les senteurs exotiques comme la cannelle, le clou de girofle ou la vanille redonnent confiance à la parfumerie française. En 1803, Napoléon Bonaparte crée à Paris la première Ecole de Pharmacie. Le but est de former des chimistes et des pharmaciens maîtrisant une science naturelle naissante. Napoléon finance aussi la recherche scientifique dans les domaines de la production d'éthanol et d'huiles essentielles. La violette en tant que matière première parfumée commence sa carrière en France.

On assiste à un retour au naturel en opposition au faste et aux abus d'artifices esthétiques de l'Ancien Régime avec des fragrances florales légères. Entre 1800 et 1830, on note néanmoins quelques utilisations de senteurs puissantes comme le musc. Un important élan hygiéniste associé à une évolution de la sensibilité olfactive et l'avènement de techniques nouvelles d'extraction et de procédés chimiques sont à l'origine d'un tournant décisif vers une parfumerie moderne. En se lavant régulièrement et en se parfumant, hommes et femmes manifestent un désir de suggérer leur vraie personnalité et non plus de se paraitre. On commence à discerner l'importance de l'olfaction dans les rapports entre hommes et femmes. A la fin du siècle, tous les parfumeurs insistent pour que chaque femme ait son propre parfum destiné à suggérer son intime personnalité propre à attirer l'être cher (Guéguen, 2006).

Sous Louis XVIII, on prend conscience des mauvaises odeurs et des études scientifiques sur les gaz nauséabonds se développent. Dès 1788, les manufactures du comte d'Artois entreprennent la fabrication à l'échelle industrielle de l'eau de Javel (qui désignait à l'époque une solution d'hypochlorite de potassium) pour ses propriétés blanchissantes. C'est un pharmacien chimiste, Labarraque, qui en 1823 trouve le moyen d'arrêter la putréfaction des corps en remplaçant la potasse par la soude pour en faire une solution

d'hypochlorite de sodium (Guéguen, 2006). Le fameux « baquet » de Labarraque devient très vite l'instrument de toutes les entreprises hygiénistes : désinfection des égouts après curage, lors de l'épidémie de choléra, nettoyage des locaux de bouchers et de charcutiers, arrosage des rues et des boulevards, utilisation dans les hôpitaux ... Mais il faudra attendre Pasteur et ses études sur la fermentation des vins et les maladies du ver à soie pour découvrir qu'un micro-organisme est à l'origine des fermentations et des maladies infectieuses. Il va alors peu à peu développer la notion d'asepsie et généraliser le concept de la vaccination déjà existant qui sauveront des millions d'êtres humains. Il prôna toute sa vie l'hygiène et la propreté.

Les chercheurs commencent aussi à isoler dans la nature des molécules olfactivement intéressantes avant d'en inventer d'autres sans équivalent naturel. En 1837, Liebig synthétise l'aldéhyde benzoïque qui reproduit l'odeur caractéristique de l'amande amère. Cannizzaro développe ensuite la synthèse de l'acétate de benzyle et de l'alcool anisique. Au cours de la fin du XIX^{ème} siècle, apparaissent les grands produits de synthèse toujours utilisés de nos jours : en 1868, Perkin synthétise la coumarine, la vanilline est découverte par Tiemann et Haarmann en 1874, en 1869, l'alcool phényléthylique et l'héliotropine voient le jour. En 1889, Baur met au point le premier musc artificiel et Tiemann synthétise l'ionone qui permet de reconstituer l'arôme de la violette (Pillivuyt, 1988). C'est aussi l'époque où chimistes et pharmaciens isolent des plantes de grands principes actifs comme la digitaline, la colchicine, la papavérine, la codéine ou la cocaïne. L'industrie pharmaceutique du XX^{ème} siècle s'annonce (Guéguen, 2006).

Dès le début du XX^{ème} siècle, l'émergence de la chimie organique favorise l'amélioration des parfums et révolutionne leur conception. Dès 1882, Paul Parquet avait ajouté de la coumarine à *Fougère Royale*. Lors de l'exposition de 1889, les produits parfumés de synthèse sont présentés au public pour la première fois. En 1889, Guerlain crée *Jicky* à la tonalité de lavande et d'héliotropine et *Vera Violetta* à base d'ionone de Roger et Gallet voit le jour (Guéguen, 2006).

1.8. Le XX^{ème} siècle

A l'aube du XX^{ème} siècle, une ère nouvelle se profile avec l'essor considérable de la parfumerie à l'échelle industrielle. Le niveau de vie de la population augmente et l'hygiène se développe. Le XX^{ème} siècle, qui est celui de l'émancipation de la femme dans le monde occidental, est aussi celui où la cosmétologie explose, se démocratise, soutenue par une réclame qui deviendra la publicité omniprésente, et s'appuiera sur des modèles hypermédiasés. De nouveaux produits de cosmétiques vont voir le jour : les colorants pour cheveux (1900), le vernis à ongles de couleur et les protections solaires (1930), le bâton de rouge à lèvres, les produits de soin, de maquillage, de parfumerie ... Coco Chanel lance son célèbre n°5 en 1922. Le maquillage et le parfum se personnalisent. Peu à peu les avancées technologiques, la meilleure connaissance des molécules chimiques, de leurs effets et de leur pénétration, conduisent à une cosmétologie scientifique que confirme la progression du marché des cosmétiques (Pons-Guiraud et Vigan, 2002).

2. Composition des parfums

2.1 Matières premières aromatiques

La parfumerie est l'un des arts qui utilise le plus grand nombre de matières premières. Plus de 200 substances différentes peuvent entrer dans la composition d'un seul parfum. Des centaines de produits naturels et des milliers de produits chimiques sont à la disposition des fabricants. Pendant très longtemps, ces produits étaient d'origine naturelle, végétale ou animale. Puis, à partir du XIX^{ème} siècle, avec le développement de la chimie, des molécules parfumantes furent isolées et caractérisées, ce qui donna des matières premières d'origine synthétique.

2.1.1 Matières premières végétales

Les matières premières végétales sont très utilisées en parfumerie. Plusieurs dizaines de plantes peuvent faire partie d'un même parfum. Si les fleurs sont les parties des végétaux les plus employés en parfumerie, elles ne sont pas les seules. Certaines matières utilisées quotidiennement à d'autres fins sont également connues des parfumeurs tels que les fruits, les graines, les boutons, les racines, les feuilles et les tiges, le bois, l'écorce, la résine, la mousse.

Un aperçu de la grande diversité des espèces végétales employées est donné dans le tableau 1 qui regroupe et décrit succinctement leur aspect botanique et les parties utilisées, les molécules les constituant et utilisées pour leur odeur, les procédés permettant leur extraction et leurs usages dans les parfums et produits cosmétiques.

Tableau 1 : Les principales matières premières végétales utilisées dans la composition des parfums (aspects botaniques, constituants odorants majeurs, procédés d'extraction et emplois en parfumerie et cosmétiques). Tableau établi à partir de Ansel (2001), Boullard (1995), Boudouresque (2007), De Feydeau (2011), Guéguen (2006), Ghosland et Fernandez (2010).

Nom français, nom latin, famille.	Aspect botanique, parties de la plante utilisées.	Constituants odorants majeurs	Procédés d'extraction	Usages en parfumerie et cosmétique.
Rose, <i>Rosa centifolia</i> , <i>Rosa damascena</i> . Rosacées	Les fleurs du rosier (arbuste) sont cueillies en mai à l'aube, au moment où la fleur s'épanouit.	Geraniol, citronellol, alcool phényléthylque, eugénol, bêta-ionone, linalol, nérol.	Hydrodistillation (essence de rose) ou extraction par un solvant (concrète et absolue de rose)	Incontournable en parfumerie pour la note de cœur de nombreuses compositions féminines et pour donner un impact fusant, fleuri et frais en tête ou en début de cœur. Exemples : <i>Rose Cardin</i> de Cardin, <i>N°19</i> de Chanel, <i>Poison</i> de C. Dior, <i>Ivresse</i> de Y. St Laurent ...
Lavande, <i>Lavandula angustifolia</i> , <i>L. vera</i> , <i>L. officinale</i> . Lamiacées	Fleurs irrégulières en corolle bleue ou violacée, en épi terminal, récoltées de juin à fin août. <u>Lavandin</u> : variété hybride de la lavande vraie et de l'aspic, plus facile à cultiver et à exploiter que la vraie lavande. Sa production en huile essentielle est 10 fois supérieure à celle de la lavande. Cependant on lui reproche une odeur légèrement camphrée.	Linalol, bornéol, géraniol et leurs esters. Camphre et cinéole dans les lavandins.	Hydrodistillation : 100 à 150 kg de fleurs donne 1 kg d'huile essentielle. Pour l'extraction, on utilise également l'alcool et l'éther de pétrole.	Savons, déodorants, mousses de bains, parfums fonctionnels auxquels elle apporte fraîcheurs et image de propreté, comme pour les eaux de Cologne et les eaux fraîches. Industrie agroalimentaire : pour aider à reconstituer l'arôme de l'ananas dans les laitages. Parfumerie : dans les parfums masculins où elle est placée en note de cœur : <i>Azzaro pour Homme</i> d'Azzaro, <i>Eau sauvage</i> de C. Dior, <i>Le Mâle</i> de JP Gaultier ...
Bergamotier, <i>Citrus aurantium</i> var. <i>bergamia</i> . Rutacées	Petit arbre de 3 à 5 mètres de haut, hybridation de variétés de citrus (oranger, citronnier). Les fleurs donnent des fruits piriformes portant un mamelon. L'écorce contenant les fragrances est épaisse, de couleur allant de jaune au vert et d'aspect lisse. La pulpe est jaune verdâtre et très acide.	Essence de bergamote : 30 à 60% d'acétate de linalyle, 10 à 20 % de linalol et en plus du bergaptène. Essence photosensibilisante.	Expression à froid du zeste (essence de bergamote)	L'odeur, hespéridée, est très fraîche. C'est un composant essentiel des eaux de Cologne, des eaux de toilette et de très nombreux parfums particulièrement en note de tête. <i>Jicky</i> de Guerlain, <i>L'air du Temps</i> de N. Ricci, <i>Drakkar Noir</i> de G. Laroche, <i>Calèche</i> ou <i>24, Faubourg</i> d'Hermès ...

Nom français, nom latin, famille.	Aspect botanique, parties de la plante utilisées.	Constituants odorants majeurs	Procédés d'extraction	Usages en parfumerie et cosmétique.
Giroflier, <i>Eugenia caryophyllata</i> . Myrtacées	« clou » : bourgeon floral non mature dont la fragrance lui confère un aspect mystérieux. Cueillette des clous (boutons floraux) se fait avant l'épanouissement, quand la tête est rosée.	Eugénol et beta-caryophyllène	Extraction par alcool : rendement en résinoïde de 24 à 32 %.	Propriétés antiseptiques. L'essence très riche en eugénol est très utilisée pour ses propriétés odontalgiques (odeur que l'on sent dans les cabinets de dentiste). Ses essences sont très employées en parfumeries pour ses notes chaudes et épicées : <i>Paco Rabanne pour Homme</i> de P. Rabanne, <i>Féminité des Bois</i> de Shiseido, <i>Oscar</i> d'Oscar de la Renta.
Mousse de chêne, <i>Evernia prunastri</i> . Lichens	<u>Lichens</u> : résultat de la symbiose entre un champignon et une micro algue. Récoltés en hiver et au début du printemps dans les régions tempérées (Europe Centrale, Auvergne, Espagne) sur les arbres dépérissant et sous les forêts ombreuses.	Acide évernique, camphre, bornéol, et 1, 8 cinéol	Extraction par solvant, l'hexane. Après évaporation, on obtient la concrète (aspect de cire sombre), obtention d'1 kg de concrète à partir de 25 kg de lichens. Il ne reste qu'à séparer les cires naturelles pour obtenir l'absolue.	Utilisées pour retenir et fixer les odeurs. On extrait des notes essentiellement vertes ou anisées, indispensables pour la plupart des parfums chyprés ou verts tels que <i>Eau de Rochas</i> , <i>Cabochard de Grés</i> , <i>Vétiver Lanvin</i> de Lanvin ...
Vanille, <i>Vanilla planifolia</i> . Orchidacées	Plante grimpante, produisant des fleurs blanc verdâtres ou jaune qui donneront naissance à des gousses bivalves vertes légèrement aplaties qui jaunissent à maturité renfermant un grand nombre de graines noires et dont les parois internes sont garnies de poils sécrétant une matière jaune et visqueuse, à l'odeur douce, chaude, balsamique et sensuelle dont la puissance olfactive est considérable.	Vanilline (dérivé du benzaldéhyde) mais on n'a pas encore identifié tous les composés de la vanille qui donne cette note chaude, suave et ronde (presque chocolatée).	L'extraction par 4 volumes d'alcool à 80 % donne en moyenne 7,5 % d'absolu, au maximum de concentration.	Utilisée comme fixateur pour augmenter la ténacité d'une composition sur la peau. Elle entre aussi dans la composition des parfums pour adoucir les notes animales de fond. On la retrouve notamment dans <i>Shalimar</i> de Guerlain.

Nom français, nom latin, famille.	Aspect botanique, parties de la plante utilisées.	Constituants odorants majeurs	Procédés d'extraction	Usages en parfumerie et cosmétique.
Cèdre, <i>Cedrus atlantica</i> , <i>C. libani</i> . Abietacées	Arbre pouvant s'élever à 40 m. Bois brun-rougeâtre dans les parties centrales du tronc et des branches très odorant.	Himachalol (alcool), alpha-atlantone et gamma-atlantone (cétones).	Essence obtenue par distillation à la vapeur d'eau des sciures	Odeur douce et boisée entrant dans la composition de nombreux parfums masculins à note fougère comme <i>Cacharel pour Homme</i> .
Cannelle, <i>Cinnamomum zeylanicum</i> Lauracées	Petit arbre. Ecorce brun-jaunâtre collectée sur les jeunes rameaux pendant la saison des pluies.	Aldéhyde cinnamique, eugénol, phellandrène, méthylamylcétone.	Essence obtenue par distillation à la vapeur d'eau de l'écorce.	Traditionnellement utilisée pour traiter les troubles digestifs, l'asthénie et aussi comme pour aromatiser les plats. En parfumerie, pour les parfums orientaux comme <i>Opium</i> d'YSL.
Oranger amer ou bigaradier, <i>Citrus aurantium amara</i> .	Feuilles, tiges et jeunes fruits donnent l'essence de « petit grain bigarade »	Linalol et nérol.	Distillation	Les agrumes, dont la peau contient des substances odorantes, sont utilisés en parfumerie dans la famille des « hespéridés » et entrent dans la composition des eaux de Cologne et eaux fraîches pour donner une impression de fraîcheur comme dans <i>Amérique</i> de Courrèges.
	Fleurs en bouton donnent l'essence de Néroli	Anthranilate de méthyle, linalol, terpinéol, géraniol, nérol.	Distillation à la vapeur d'eau.	
	Zeste donne l'essence de Bigarade	Limonène	Expression à froid.	
Encens, <i>Boswellia carteri</i> . Bursacées	Arbuste. Gomme-résine (encens ou oliban) née de la solidification d'une émission liquide recueillie sur les branches ou les troncs incisés.	Alpha-pinène, beta-pinène, camphène.	Essence obtenue par distillation à la vapeur d'eau de la résine et résinoïde obtenu par extraction aux solvants volatils.	Fixateur de parfum, note de tête dans les compositions épicées, note de cœur ou de fond dans des accords boisés ou orientaux comme dans <i>Shalimar</i> de Guerlain.

Nom français, nom latin, famille.	Aspect botanique, parties de la plante utilisées.	Constituants odorants majeurs	Procédés d'extraction	Usages en parfumerie et cosmétique.
Eucalyptus, <i>Eucalyptus globulus</i> . Myrtacées	Arbre pouvant atteindre 40 m. Feuilles et jeunes rameaux.	Cinéol, eucalyptol.	Huile essentielle obtenue par distillation à la vapeur d'eau des feuilles et jeunes rameaux.	Odeur camphrée caractéristique, associée à la notion de « propre » dans la vie quotidienne, présente dans de nombreux produits d'entretien, dans les produits d'hygiène buccale, pour la désodorisation des locaux.
Jasmin, <i>Jasminum grandiflorum</i> . Oleacées.	Arbrisseau dont on cultive les fleurs blanches et rosées odoriférantes, récoltées le matin car la rosée et la chaleur altère la qualité du parfum.	Acétates de benzyle et de linalyle, alcool benzylique, linalol, anthranilate de méthyle et jasmone.	Essence obtenue par enfleurage à froid ou par des solvants volatils.	Indispensable à la parfumerie, donne une note chaude, animale, épicée, fruitée comme dans le N°5 de Chanel.
Menthe, <i>Mentha piperita</i> spp. Lamiacées	Plantes herbacées dont on récolte les feuilles odoriférantes que l'on sèche.	Menthol, menthone, menthofurane.	Extrait par hydrodistillation.	La forte teneur en menthol permet d'utiliser les extraits de menthe dans divers alcoolats, bains de bouche, chewing-gum ou dentifrices.
Patchouli, <i>Pogostemon patchouli</i> . Lamiacées	Plante herbacée dont les feuilles 6 à 10 cm de long et subissent un séchage.	Alpha-patchoulène, beta-patchoulène, patchoulol, patchoulénol.	Extraction par de l'alcool des feuilles séchées ou distillation à la vapeur d'eau.	Essence la plus forte extraite d'un végétal. Odeur camphrée et boisée retrouvée dans les compositions orientales, ambrées et épicées comme <i>Jicky</i> de Guerlain.
Arbre de Tonka, <i>Coumarouna odorata</i> . Fabacées	Grand arbre tropical que l'on cultive pour récolter les fruits, gousses ovoïdes renfermant une unique graine noire, la fève de Tonka, qui commence à sentir lorsqu'elle se dessèche.	Coumarine (lactone de l'acide coumarinique)	Essence obtenue par distillation à la vapeur d'eau des graines.	Odeur suave et herbacée de la coumarine rappelant celle du foin fraîchement coupée. Elle est utilisée pour fixer les parfums sur la peau et pour donner une touche orientale grâce à son odeur veloutée et ambrée.

Nom français, nom latin, famille.	Aspect botanique, parties de la plante utilisées.	Constituants odorants majeurs	Procédés d'extraction	Usages en parfumerie et cosmétique.
Santal, <i>Santalum album</i> . Santalacées	Arbre dont le bois synthétise et stocke une essence le rendant inattaquable par les insectes.	Sesquiterpènes (santalène alpha et beta), alcools (santalol alpha et beta), aldéhydes (santalal) et acides santaliques.	Essence obtenue par distillation à la vapeur du bois.	Odeur chaude, enrobante, presque humaine, boisée comme dans <i>Métal</i> de Paco Rabanne.
Tubéreuse, <i>Polianthes tuberosa</i> . Amaryllidacées	Fleurs ressemblant à un lys, blanches lavées de rose, dégageant une forte odeur suave et pénétrante.	Tubérone, benzoate de benzyle, anthranilate de méthyle.	Essence obtenue par enfleurage à froid.	C'est l'un des parfums les plus suaves, les plus puissants, symbole de la volupté, produit très coûteux dont peut disposer un parfumeur, on le retrouve dans <i>Poison</i> de Christian Dior dont il constitue le pivot central.
Vétiver, <i>Vetiveria zizanoides</i> Poacées	Herbe tropicale parfumée, les racines fournissent la matière première.	Vétivérol (odeur douce et boisée), vétivérone (odeur terreuse et tenace)	Essence ambrée, à l'odeur douce, riche et lourde, obtenue par distillation des racines séchées.	Fournit une note « fougère », très persistante, à la nuance boisée, que l'on utilise en note de cœur et en note de fond. Plusieurs parfumeurs tels Guerlain, Lanvin, Carven ont créé des parfums masculins dont le vétiver est la base et dont ils portent le nom, <i>Vétiver</i> .
Violette, <i>Viola odorata</i> . Violacées	Plante vivace dont les fleurs violettes sont très odorantes.	Parmone (cétone isomère de l'ionone), un hexanol, un heptanol, un octadiénol et un peu d'eugénol)	Extraction par solvants volatils.	Très prisée au début de la parfumerie, aujourd'hui employée comme fixateur des autres composants. Note de tête dans <i>Loulou</i> de Cacharel et note de cœur dans <i>Dior Chérie</i> de C. Dior.
Ylang-ylang, <i>Cananga odorata</i> . Anonacées	Arbre formant des grappes de petites fleurs jaunes odorantes. Ylang-ylang signifie « fleur des fleurs » en malais.	Benzoate de linalyle, benzoate de méthyle, linalol, acétate de linalyle, géraniol.	Essence obtenue par distillation à la vapeur des fleurs fraîches.	Très prisé en parfumerie de luxe, c'est une note qui démarre très vite, pour devenir ensuite plus florale, plus poudrée et perdurer dans une composition comme dans <i>Ylang et Vanille</i> de Guerlain.

2.1.2. Matières premières animales

Les matières premières d'origine animale utilisées actuellement ne sont plus qu'au nombre de quatre : l'ambre gris, le musc, le castoréum et la civette. Certaines sécrétions animales sont nettement odorantes et contribuent, dans les mélanges où on les inclut, à en stimuler la persistance et la qualité de diffusion en empêchant les constituants du parfum les plus volatils de s'évaporer rapidement (Boullard, 1995).

Les changements de mode, la difficulté d'approvisionnement, la protection des espèces menacées et les coûts importants expliquent la diminution des matières premières animales en parfumerie. Ces produits étant très onéreux et les espèces animales protégées, on tend de plus en plus à les remplacer par des produits de synthèse pour recréer ces rares fragrances (Guéguen, 2006).

- L'ambre gris

L'ambre gris reste encore une matière mystique pour les parfumeurs. Il s'agit d'une substance libérée par les intestins du cachalot (*Physeter macrocephalus*) spontanément ou après sa mort. Il s'agirait d'une sécrétion qui permettrait à l'animal de cicatriser les plaies occasionnées, dans le tube digestif, par les becs de calamar qu'il dévore. Fraîchement expulsé, l'ambre possède une odeur désagréable, une couleur noirâtre et une consistance molle. Sous l'effet de l'eau de mer et de l'atmosphère, l'ambre s'éclaircit peu à peu, devient gris argent à jaune or, se durcit, son odeur s'affine, devient plus suave et presque agréable et au final, il est presque blanc. (Guéguen, 2006). Le flottage en mer est nécessaire pour aider l'ambre à mûrir, c'est pourquoi chasser le cachalot pour s'en procurer est inutile. L'ambre collecté est léger, poreux, gris clair à blanc. Après plusieurs mois de séchage, son odeur nauséabonde de poisson laisse la place à une senteur ambrée caractéristique, aux accents de rivage marin (Boullard, 1995).

Matière très recherchée, le prix de l'ambre gris varie en fonction de la production et de sa qualité olfactive et peut atteindre 150 000 euros pour un kilogramme. Il est utilisé en parfumerie sous forme de teintures (et parfois d'infusions) obtenues après broyage de l'ambre et macération dans l'alcool pur pendant plusieurs mois (Guéguen, 2006). L'ambre gris est dissout dans l'alcool à 96 % pour obtenir une teinture à 3 % environ qui doit ensuite subir une maturation pendant 12 à 18 mois, ce qui constitue une immobilisation de capital importante car l'ambre gris vaut très cher (De Feydeau, 2011).

La composition chimique de l'ambre gris est très complexe. Les deux principaux composants sont l'ambréine (25-45%), de la famille des terpènes, et l'épicoprosterol (30-40 %) qui sont tous les deux inodores. Les composés odorants représentent environ 0,3% de l'ensemble et sont pour la plupart des métabolites de l'ambréine. Quand l'ambre est formé, sa couleur est brun foncé mais devient gris clair ou jaune crémeux sous l'action de l'eau de mer, du soleil et de l'air. En même temps, des processus chimiques dégradent l'ambréine en un mélange de composés dont certains sont inodores tandis que d'autres, parmi lesquels figure l'Ambrox, sont responsables de l'odeur caractéristique de l'ambre (Sell, 1990).

En 1977, Mockerjee a identifié dans la teinture d'ambre gris près de 100 composés. Les composés clés qui donnent à l'odeur son caractère sont :

- Alpha-ambrinol : odeur de moisissure, animale, fécale.
- Gamma-dihydroionone : odeur de tabac.
- Gamma-coronal : odeur d'eau de mer.
- Ambrox (figure 1) : odeur humide, ambrée.

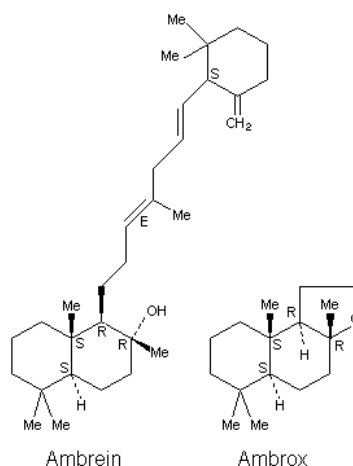


Figure 1 : Structures chimiques de l'ambréine et de l'Ambrox

(<http://www.netstrider.com/documents/ambergris/chemistry/index.html>)

Les produits à odeur d'ambre utilisés en parfumerie sont essentiellement d'origine synthétique ou semi-synthétique. Des composés issus de plantes de la famille des Pandanus, de la sauge sclérée, de la mousse de chêne et de champignons, sont transformés en composés ambrés. On peut citer la synthèse, par Hinder et Stoll en 1950, de l'Ambrox à partir du sclaréol qui est d'abord oxydé en lactones qui sont ensuite réduites par LiAlH_4 . La synthèse à partir de sources chimiques classiques est possible mais difficile à cause de la stéréochimie complexe des molécules cibles (Sell 1990).

L'ambre gris intervient dans la note de fond d'une composition pour fixer les parfums volatils. Il dégage une odeur marine légèrement musquée, terreuse et de tabac. Du fait de son prix extrêmement élevé, l'ambre gris est considéré comme une matière précieuse et utilisée avec parcimonie par les parfumeurs. On le retrouve dans *Septième sens* de Sonia Ryckiel ou *Coco* de Chanel (Guéguen, 2006).

Des quatre extraits animaux utilisés en parfumerie (musc, civette, ambre et castoréum), c'est l'ambre gris qui a le moins de caractère animal et la plus grande ténacité. Une mouillette imbibée d'une solution à 3 % peut sentir durant des mois (Chastrette, 2012).

- Le musc

Le musc provient du chevreuil porte-musc (*Moschus moschiferus*) qui est un mammifère ruminant asiatique de la famille des Cervidés. Le chevreuil mâle possède une glande abdominale, située entre le pubis et l'ombilic, qui peut contenir jusqu'à 20 grammes de musc (Guéguen, 2006).

L'extraction se fait en période de rut en ponctionnant les poches sécrétrices sur un animal sauvage anesthésié ou sur un animal d'élevage. Le musc est un produit onctueux à l'état frais, devenant grumeleux en se desséchant. De couleur brun noirâtre, il émet une odeur ammoniaquée et pénétrante, liée à une cétone, la muscone (Boullard, 1995). Il est préparé en teintures qui mûrissent pendant de longues années de stockage (Guéguen, 2006).



Figure 2 : Formule chimique (R)-muscone

http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/parfums/loupe_molecule_odeur.htm

C'était une matière première très utilisée durant l'Antiquité grecque et romaine puis à la Renaissance par les parfumeurs. Mais aujourd'hui, la chasse a été interdite pour protéger l'espèce et l'exportation du musc est très réglementée (Guéguen, 2006). Il n'est presque plus utilisé, que sous sa forme de synthèse, le musc Tonkin, à l'odeur douce, ronde et chaude, qui accentue la ténacité et arrondit la composition des parfums (De Feydeau, 2011).

L'odeur du musc Tonkin peut être reconstituée par les parfumeurs (notamment à l'aide d'une base appelée "animalis") et a une odeur extrêmement forte, animale, boisée, très extrême. La synthèse des muscs synthétiques a commencé très tôt et se poursuit toujours dans les laboratoires des grands groupes de la parfumerie comme IFF, Givaudan, ou Firmenich, qui sont les inventeurs et les détenteurs de recettes complexes et tenues secrètes pour recréer des nouveaux muscs qui redoubleront de tenue, de chaleur, de sensualité, et d'unicité (Anonyme, 2012). Les molécules inventées se doivent également de ne pas avoir un impact négatif sur l'environnement ou la santé. Il en existe plusieurs familles :

- Les nitro-muscs, dont fait partie le **musc cétone**, à l'odeur poudrée, animale et florale, ont été largement utilisés dans la parfumerie du vingtième siècle, et sont aujourd'hui interdits par la législation.

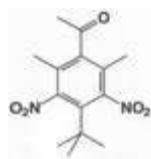


Figure 3 : Formule chimique du musc cétone

http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/parfums/loupe_molecule_odeur.htm

- Les muscs polycycliques, bien que de plus en plus incriminés pour leur impact sur l'environnement, sont tout de même encore utilisés, comme la **galaxolide**, à l'odeur propre, poudrée, florale violette, et légèrement mûre et framboise.
- Les muscs macrocycliques, les plus « inoffensifs » aux yeux de la législation, sont de plus en plus utilisés : l'**habanolide**, un musc à l'odeur cireuse, chaude, qui rappelle le

beurre de cacao ou la cire d'une bougie. La **muscenone** a une odeur poudrée, boisée et complexe, qui évoque la peau d'un bébé (la peau contient naturellement des muscs, ce qui confère toujours à ces molécules une évocation très « sensuelle »). L'**exaltolide** sent à la fois la peau de bébé, la mûre, et donne une impression poudrée et cotonneuse. Ce musc a la propriété d'exalter les parfums, d'où son nom. Même si c'est le fruit d'une synthèse chimique, on en retrouve à l'état naturel dans la mûre ou l'angélique.

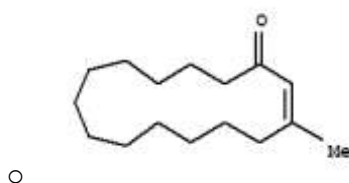


Figure 4 : Formule du muscenone

(<http://www.guidechem.com/dictionary/22442-01-9.html>)

Le musc est utilisé comme fixateur de parfum et amplificateur de sillage. C'est une note de fond. On retrouve souvent le musc dans les parfums ambrés et orientaux comme dans *Trésor* de Lancôme par exemple (De Feydeau, 2011).

- Le castoréum

Le castoréum est une sécrétion odorante du castor (*Castor fiber* et *Castor canadensis*), mammifère rongeur. Il est sécrété par une paire de glandes internes, situées entre l'anus et les glandes génitales chez les deux sexes. C'est une substance cireuse, huileuse et lustrante qui permet à l'animal de graisser son poil pour le protéger contre les agressions extérieures et pour marquer son territoire (Guéguen, 2006). Jaunâtre, âcre, onctueux et fétide, le castoréum devient foncé et dur en vieillissant avec une odeur goudronneuse et cuivrée (De Feydeau, 2011).

Le castoréum est constitué par une centaine de composés chimiques dont les proportions varient en fonction du régime alimentaire. Après macération dans l'alcool, on retrouve du bornéol, de l'alcool benzylique et un grand nombre d'autres composés d'origine végétale selon les écorces de conifères ingérés par le castor (Boullard, 1995).

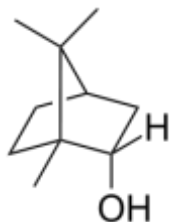


Figure 5 : Formule du bornéol

(<http://fr.wikipedia.org/wiki/Born%C3%A9ol>)

Le castoréum est utilisé comme fixateur de composants volatils, il est souvent intégré pour les parfums tenaces et sensuels. Il donne une note animale, chaude, proche du cuir que l'on retrouve dans les parfums masculins ou orientaux, chyprés comme *Bel ami* d'Hermès (De Feydeau, 2011).

- La civette

La civette est une sécrétion produite par une glande périnéale d'un petit mammifère carnassier d'Afrique, la civette (*Viverra civetta*). Elle dégage une odeur très forte, et est limpide et jaune pâle. Elle fonce et prend la consistance d'une pommade au contact de l'air. A l'état sauvage, l'animal marque son territoire en libérant le contenu de la glande. Mais de nos jours, on pratique l'élevage de civettes et le produit commercial est obtenu par curetage hebdomadaire de la poche glandulaire située sous la queue (Guéguen, 2006). La production totale annuelle de civette ne dépasse pas 2 tonnes (Boullard, 1995).

La qualité de la matière première dépend largement du régime alimentaire de l'animal. L'extraction se fait par l'acétone ou l'alcool. L'extrait est un résinoïde fluide couleur rouge brun. Une fois diluée, la fragrance acquiert son sensuel arôme (Guéguen, 2006). L'étude de la composition chimique met en évidence, entre autres 145 composés, la présence d'une lactone macrocyclique, la **civettone**, et de la dihydrocivettone, ainsi que du civettol et des acides gras (Boullard, 1995).

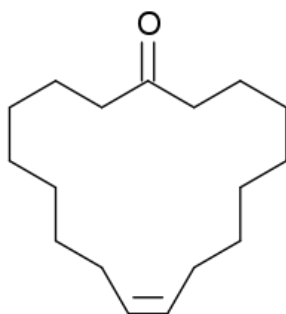


Figure 6 : Formule chimique de la civettone

(<http://fr.wikipedia.org/wiki/Civettone>)

Mélangée à d'autres produits, la civette perd de son caractère agressif et donne au parfum un rayonnement de chaleur animale et de sensualité. Elle intervient en parfumerie comme fixateur comme dans *Nina* de N. Ricci (De Feydeau, 2011).

2.1.3 Produits de synthèse et d'hémi-synthèse

La chimie de synthèse s'oppose à l'extraction : elle permet de reproduire une odeur "sur mesure" à partir de composés naturels ou artificiels (Anonyme, consulté en août 2012).

Pendant très longtemps, les composés aromatiques ont été uniquement d'origine naturelle, végétale ou animale. On a par la suite extrait et identifié les principes actifs des plantes (alcaloïdes, hétérosides, coumarines, polyphénols, triterpènes). Vers la fin du XIX^{ème} siècle avec le développement de la chimie, les molécules parfumantes furent isolées et caractérisées. Cette percée permit alors le développement de l'industrie de la parfumerie de synthèse qui fut une véritable révolution pour la parfumerie en élargissant l'éventail des sources et en permettant de créer des évocations olfactives nouvelles à bien moindre coût par synthèse (Guéguen, 2006). Aujourd'hui, aucun parfumeur ne compose un parfum uniquement à partir de produits naturels.

Il convient de distinguer la différence entre produits de synthèse et produits artificiels :

- **Les produits de synthèse** sont obtenus par réaction chimique de dérivés qui peuvent être issus d'essences naturelles ou d'autres matières premières sans rapport apparent avec la parfumerie. Ils aboutissent à un composant qui est identique, par sa composition chimique et son odeur, au produit naturel.
- **Les produits artificiels** sont des notes odorantes nouvelles introuvables dans la nature. Dans la plupart des cas, ce sont des produits de pure synthèse, mais certains peuvent être tirés d'éléments existants dans la nature.

Les composés de synthèse et artificiels :

- Sont strictement contrôlés ce qui diminue les fraudes.
- Permettent de produire des quantités suffisantes d'essences (n'existant qu'en faible quantité dans la nature), leur approvisionnement ne dépendant pas de facteurs limitant comme le climat.
- Participent à la sauvegarde de certaines espèces animales et végétales ainsi qu'à la réduction du coût pour certaines matières premières naturelles très chères et très rares sans contrainte de production limitée (jasmin, rose, tubéreuse).

La connaissance des constituants chimiques d'une essence naturelle et leur reproduction par des méthodes de synthèse permettent de choisir, parmi eux, ceux qui présentent un intérêt et d'éliminer les indésirables. Ainsi les matières d'origine synthétique apportent le contraste, alors que les huiles essentielles adoucissent les notes (Ho Tan Tai, 1999).

Depuis 1400 environ, le parfumeur disposait d'une centaine d'essences. Mais les mélanges se limitaient surtout aux parfums à odeur de rose ou de violette. Avec la parfumerie alcoolique, dès 1880, arrivent sur le marché des produits nouveaux. La parfumerie bénéficie d'un élan de créativité et l'on voit apparaître des parfums qui mélangent des produits naturels, des essences classiques et des produits de la chimie.

C'est ainsi qu'un aldéhyde à l'odeur désagréable associé à de l'essence d'ylang-ylang donne naissance au célèbre parfum, Chanel n°5, en 1921, qui sera numéro un des ventes pendant des décennies. Avec les années soixante, les parfums contiennent de plus en plus de produits de synthèse en petite quantité. C'est l'omniprésence du musc artificiel. Il faut attendre les années 1980 pour savoir

fabriquer un parfum "sur mesure" car jusque là, les chimistes procédaient par analogie. Ils peuvent désormais reproduire une odeur à volonté (Anonyme, consulté en août 2012).

La science et la technique furent toujours au service de l'art du parfum, pour réaliser ces progrès. Ainsi, la chromatographie naît dans les années 1950. La chromatographie en phase gazeuse est une technique qui permet d'identifier et de séparer des molécules d'un mélange très complexe de nature et de volatilité très diverses. Dans les années 1960, l'application de cette technique, couplée à la spectrométrie de masse, a permis l'accélération de l'identification des composants des huiles essentielles. Dans l'huile essentielle de rose, par exemple, 50 molécules avaient été identifiées en 1950, 200 en 1970, 400 en 1990. Certaines ont été reproduites et sont devenues des nouveaux produits de synthèse. La chromatologie est aussi utilisée pour contrôler les achats de matières premières, pour identifier et quantifier les composants des parfums du marché. Cette technique est utilisée dans tous les laboratoires de parfumerie (Ghozland et Fernandez, 2010).

Exemple d'une molécule de synthèse : la coumarine

Le nom de coumarine vient de "cumaru" qui est le nom, dans une langue amazonienne, de l'arbre de Tonka dont les fèves contiennent 1 à 3% de coumarine. Elle est présente en quantités plus faibles dans plusieurs plantes comme le mélilot, la sauge sclérée et la lavande. On la trouve aussi dans le miel, le thé vert, la cannelle, etc. La coumarine est stockée dans la plante sous la forme de glucoside de l'acide coumarinique qui se transforme en coumarine sous l'action d'enzymes ou du soleil (Chastrette, 2012).

- Chimie de la coumarine

Le composé a été isolé par A. Vogel, en 1820, à partir des fèves de Tonka. Il a été synthétisé en 1868 par W.H. Perkin, par la célèbre réaction de Perkin, à haute température, à partir de l'aldéhyde salicylique et d'un anhydride d'acide $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ en présence d'une base faible $(\text{CH}_3\text{COONa})$.

Le procédé utilisé actuellement par Rhodia, leader mondial sur le marché, part aussi de l'aldéhyde salicylique (la synthèse de la coumarine consomme la moitié environ de la production annuelle d'aldéhyde salicylique). La production industrielle a commencé en 1876, chez Haarmann et Reimer. La coumarine de formule brute $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ ($M = 146,15$) est un solide cristallisé ($F = 69-70^\circ\text{C}$, $E_b = 301^\circ\text{C}$). Elle est soluble dans l'eau et encore plus dans le phtalate d'éthyle. Elle est stable en milieu modérément alcalin, ce qui permet de l'utiliser dans les savons, mais est hydrolysée en milieu très basique en sel de l'acide coumarique, inodore.

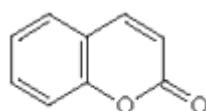


Figure 7 : Formule chimique de la coumarine

(http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/parfums/loupe_coumarine.htm)

- Odeur de la coumarine

L'odeur est décrite comme odeur de foin fraîchement coupé, mais elle est assez complexe. Le produit concentré a des notes crémeuses, caramel, gousse de vanille. En solution diluée, les notes sont foin coupé, noisette et amande. Les autres facettes parfois citées sont : aigre, doux, épicé, frais, herbe. L'odeur est très sensible à la présence d'impuretés et l'aldéhyde salicylique, produit de départ dans la synthèse, doit être éliminé car il donne une note poussiéreuse gênante.

Le seuil olfactif (défini comme la concentration au dessous de laquelle 50 % des personnes testées ne sentent rien) est, d'après des mesures faites chez Givaudan-Roure, de 0,23 ng par litre d'air ambiant, ou encore $1,6 \cdot 10^{-12}$ mol par litre.

- La coumarine en parfumerie

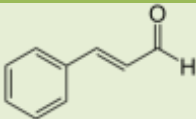
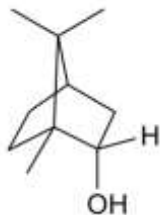
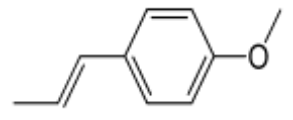
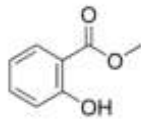
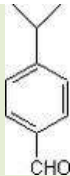
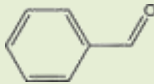
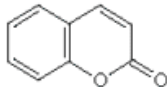
La première utilisation de la coumarine dans un parfum semble être dans la composition par Paul Parquet, en 1882, de **Fougère Royale** de Houbigant, qui en contenait environ 10 %. Ce parfum est le premier d'une famille dite "Fougère" qui a été définie après son succès. En 1889 le célèbre parfum **Jicky** de Guerlain utilise une association coumarine / mousse de chêne / salicylate d'amyle / ciste. Il appartient aussi à la famille "Fougère".

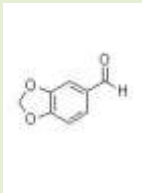
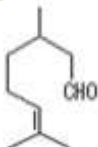
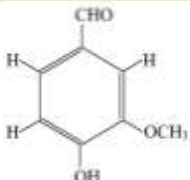
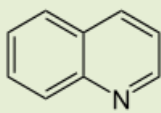
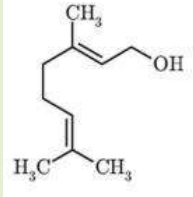
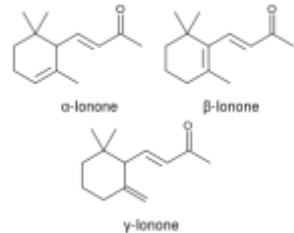
Aujourd'hui, la coumarine entre dans environ 90 % des compositions parfumées et, a une concentration supérieure à 1 %, dans 60 % des compositions. Ce succès est dû à la capacité de la coumarine à s'associer avec d'autres produits. Ainsi, elle atténue le côté « arôme alimentaire » que pourraient donner la vanilline et l'éthylvanilline dans un parfum. L'accord vanilline/coumarine comme base, donne, avec l'essence de bergamote, un effet de chypre. Dans les compositions, elle a un effet retardateur ou fixateur. On admet que 20 g de coumarine ont le même effet que 1 kg de poudre de fèves de Tonka (Chastrette, 2012).

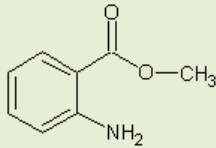
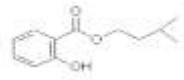
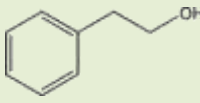
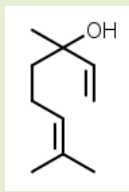
Des progrès conséquents ont été réalisés avec la synthèse de composés chimiquement et structuralement définis. Des travaux d'identification et de préparation de substances analogues de produits naturels ont été réalisés depuis 1950. La découverte de la bêta-damascone a fourni une première réponse à la question de l'interaction-molécules. Avec l'avènement de la chimie de synthèse sont apparues les premières molécules odorantes pures dont l'une des plus connues est l'alpha-ionone (découverte par Tiemann en 1898). Les aldéhydes à chaîne en C_8 - C_{12} constituent une classe de produits odorants de grande qualité mise en évidence également au début du XXème siècle par le chimiste E. E. Blaise. Ils ont été à l'origine de la production de parfums célèbres (*N°5* de Chanel, *Femmes* de Rochas). Un autre produit, le jasmonate de méthyle, est un ester découvert en 1962. Des analogues hydrogénés, dont le dihydrojasmonate de méthyle, sont à l'origine des parfums à base d'odeur de jasmin que l'on trouve dans *Eau Sauvage* de Christian Dior (Le Perchec, 1994).

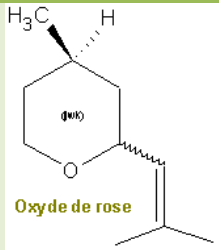
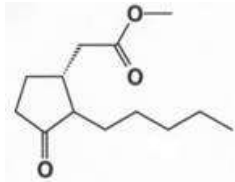
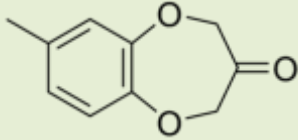
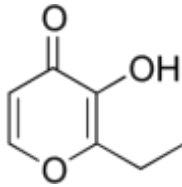
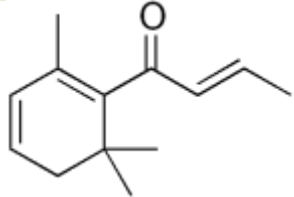
Ont été cités dans le tableau 2, les produits de synthèse les plus importants pour la création en parfumerie, c'est-à-dire ceux dont l'apport olfactif a permis le plus grand progrès depuis de nombreuses décennies.

Tableau 2 : Produits de synthèse par année de découverte, avec le chimiste responsable de leur découverte ou extraction et leur structure chimique, établi à partir des ouvrages de De Feydeau (2011), Guéguen (2006), Le Perchec (1994), et du Comité Français du Parfum (1990).

Dates	Molécule extraite ou synthétisée	Chimiste ou société	Structure chimique
1833-1834	Aldéhyde cinnamique isolé de l'essence de cannelle.	Dumas et Pelligot	
1840	Bornéol isolé de l'essence de pin.	Pelouze	
1842	Anéthol, constituant de l'essence d'anis	Cahours	
1844	Salicylate de méthyle	Cahours	
1844	Aldéhyde cuminique, principe odorant majeur du cumin.	Gehhardt	
1861	Aldéhyde phénylacétique	Cannizaro	
1866	Benzaldéhyde obtenu à partir du toluène	Lauth et Grimaux	Base de départ à la synthèse de l'aldéhyde cinnamique. Molécule à l'odeur d'amande amère 
1868	Coumarine synthétisée à partir de l'acide salicylique	Perkin	Odeur de foin 

Dates	Molécule extraite ou synthétisée	Chimiste ou société	Structure chimique
1869	Héliotropine	Fittig et Mielk	Accords ambrés 
1872	Citronellal	Gladstone et Wright	
1876	Aldéhyde phénylacétique	Radziszewski	Odeur de jacinthe.
1877	Vanilline (du gaïacol)	Reimer et Tiemann	
1880/1885	Quinoléines	Skraup, Dobner et Miller	Accords de cuir et de fumée. 
1889	Synthèse des muscs artificiels (nitré, ambrette, cétone et xylène)	Baur	Fixateurs de créations parfumées.
1891/1893	Rhodinol ou géraniol à partir de l'essence de <i>Rosa damascena</i> ou de l'essence de géranium.	Eckart, Barbier et Bouveault.	
1898	Ionone préparé à partir du citral	Tiemann et Krüger	Odeur d'iris et de violette. 

Dates	Molécule extraite ou synthétisée	Chimiste ou société	Structure chimique
1898	Anthranilate de méthyle	Erdmann	Parfum d'oranger 
1898	Salicylate d'amylo	Darzens	
1900	Octine et heptine carbonate de méthyle	Moureu et Delange	Note violette
1903	Réduction des acides gras en aldéhydes gras C8 à C12.	Blaise, Sabatier et Mailhe.	Utilisés en 1921 pour le célèbre <i>Chanel N°5</i> .
	Synthèse de l'alcool phényléthylique	Bouveault et Blanc	Accord de rose. 
1908	Aldéhyde C14	Jukov et Schestakow	Odeur de pêche. 
1919	Synthèse industrielle du linalol	Ruzicka et Fornasir	Odeur de muguet. 
1925/1929	Muscs synthétiques (macrocycliques) exaltolide, muscone, exaltone et civettone	Ruzicka	Notes musquées

Dates	Molécule extraite ou synthétisée	Chimiste ou société	Structure chimique
1957	Oxyde de rose	Groupe Firmenich	 Oxyde de rose
1962	Hédione (dihydrojasmonate de méthyle)	Groupe Firmenich	Odeur de jasmin, présent dans <i>Eau sauvage</i> de Dior. 
1966	Calone	Laboratoires Pfizer	Odeur d'eau de mer 
1969	Ethylmaltol	Laboratoires Pfizer	Note sucrée proche du caramel 
1973	Mayol	Groupe Firmenich	Note florale, florale vert, présente partout en parfumerie.
1980	Damascenones (alpha et bêta), cétones de rose.	Demole	

Les premiers produits de synthèse furent donc d'abord utilisés comme des renforçateurs d'odeurs naturelles avant d'apporter aux parfumeurs des notes inédites et disponibles par la suite à des prix plus intéressants. Les produits synthétiques n'ont pas la finesse des produits naturels mais ils ont une bien meilleure solubilité dans l'alcool, ce qui est un avantage indéniable en parfumerie (Boudouresque, 2007).

De plus, l'utilisation croissante des synthétiques a permis l'abaissement des coûts et a conduit au développement rapide de la diffusion des produits parfumés, extraits alcooliques, savons, produits cosmétiques (Ho Tan Tai, 1999).

Bon nombre de matières odorantes et de senteurs naturelles sont le fruit de la chimie de synthèse ou de l'hémisynthèse qui ont permis de préserver la biodiversité végétale ou animale en sauvegardant des espèces en voie de disparition. Les méthodes analytiques peuvent maintenant détecter dans notre environnement des composants à l'état de traces de l'ordre du nanogramme ou du picogramme. Ces méthodes sont très précieuses pour aider le nez du parfumeur (Guéguen, 2006).

Loin de s'opposer aux matières naturelles, les produits de synthèse sont leurs indispensables compléments. La chimie peut renouveler à l'infini la palette parfumée des créateurs. En un siècle, plus de 2000 nouvelles matières premières odorantes ont enrichi la chimiothèque des parfumeurs permettant de se libérer des contraintes de la culture, de la récolte et de l'extraction. Actuellement 1 kg d'absolue de jasmin coûte environ 28 000 euros alors qu'1 kg d'Hédione synthétique à odeur de jasmin ne coûte que 45 euros (Guéguen, 2006).

Aujourd'hui la chimie de synthèse est devenue un élément indispensable à la création. Sur un marché en quête perpétuelle d'innovation, la découverte de nouvelles molécules et de nouveaux effets est un véritable trésor concurrentiel. Une nouvelle molécule est d'abord réservée à la parfumerie alcoolique et ceci pour des raisons économiques et de marketing. Après son introduction sur le marché de la parfumerie sélective, celle-ci va être utilisée dans les produits cosmétiques et lessiviers de la parfumerie fonctionnelle (Ghozland et Fernandez, 2010).

Cependant, le domaine des fragrances et des arômes ne se réduit pas à la recherche de nouvelles molécules (Meierhenrich, 2005). Il ne suffit pas qu'une substance possède une odeur, fut-elle originale pour qu'elle présente un intérêt pour l'industrie. Elle doit aussi :

- pouvoir être formulée harmonieusement avec d'autres molécules odorantes ;
- être suffisamment stable ;
- pouvoir être synthétisée dans des conditions économiquement acceptables ;
- être brevetable, en particulier pour sa synthèse ou ses utilisations ;
- ne pas être toxique, irritante, allergisante, etc.

La parfumerie moderne est aussi une parfumerie standardisée : la vente à large échelle de parfum au grand public a inévitablement engendré un besoin de reproductibilité. Or cela est difficile, voire impossible, avec les matières premières naturelles. Comme les vins, les huiles essentielles ont leurs bonnes et leurs mauvaises années, aussi bien en qualité qu'en quantité. Les prix des matières premières fluctuent donc beaucoup, et leurs odeurs fluctuent aussi selon l'origine, le savoir-faire du distillateur, la saison, l'année... (Anonyme, 2012). L'industrie de la parfumerie ne pouvant pas accepter ces aléas, elle est devenue aujourd'hui en majeure partie une parfumerie de synthèse : les produits synthétiques sont beaucoup moins chers et leur odeur est toujours identique.

2.2 Procédés d'extraction

L'important développement des produits de synthèse n'a pas nui aux progrès dans les techniques d'extraction des matières premières d'origine naturelle animale ou végétale. Cependant, certaines anciennes techniques comme la digestion (absorption des odeurs par un corps gras ou une huile) et l'enfleurage ont pratiquement disparu, jugées trop longues, peu rentables et nécessitant une main d'œuvre importante dans les pays industrialisés (Guéguen, 2006).

2.2.1 Enfleurage

L'enfleurage est l'une des techniques les plus anciennes utilisées en parfumerie (De Feydeau, 2011). Il existe deux types d'enfleurage : celui pratiqué à froid et celui à chaud.

- **L'enfleurage à froid**

Il repose sur la solubilité des huiles essentielles dans les corps gras (affinité des corps gras et des odeurs). Cette technique offre l'avantage de pouvoir traiter des fleurs fragiles, ne supportant pas la chaleur, tels que le jasmin ou la tubéreuse (qui continuent d'élaborer leurs parfums après la cueillette) (Boudouresque, 2007.) Cette technique a été mise au point à Grasse au XVIIIème siècle (De Feydeau, 2011). On peut utiliser des graisses ou des huiles.

- **Par les graisses** : On prépare la graisse de bœuf (60 %) ou de porc (40 %) sur laquelle on dépose les fleurs. Après chauffage au bain-marie jusqu'à fusion complète de la masse, la graisse est ensuite coulée dans les cuves et agitée jusqu'à ce qu'elle devienne pâteuse puis mise en réserve dans des récipients en bois. On dépose ensuite la graisse sur les deux faces d'une plaque de verre entourée d'un châssis. L'épaisseur de graisse est ensuite rayée avec un peigne de bois pour augmenter la surface de passage de diffusion de l'essence dans le corps gras. Les fleurs sont étalées sur la surface supérieure. Les châssis sont ensuite empilés de manière à ce que le parfum formé par la partie de la fleur qui n'est pas en contact avec la graisse soit absorbé par celle du châssis supérieur. Les fleurs sont laissées pour une durée variable (24 heures pour le jasmin, 72 heures pour la tubéreuse), retirées puis remplacées par de nouvelles fleurs jusqu'à saturation de la graisse en parfum. La graisse est ensuite lavée à l'alcool froid afin de rendre soluble ces principes aromatiques. Après évaporation de l'alcool, on obtient une absolue de pommade (Risso, 1971).
- **Par les huiles** : On remplace dans cette technique la lame de verre du châssis par un grillage métallique supportant une toile épaisse imbibée d'huile. Ce procédé permet l'obtention d'huiles parfumées.

Les huiles ou la pommade parfumée ne trouvent qu'un emploi restreint en cosmétique, celui de la fabrication de brillantine. Pour en tirer le parfum, il faut procéder au lavage à l'alcool (éthanol 90°). On charge alors l'huile ou la graisse dans une batteuse munie d'un agitateur, on y ajoute un poids correspondant d'alcool et l'appareil fonctionne pendant 24 heures. On laisse ensuite décanter, on recueille l'alcool surnageant qui est placé dans une glacière pour y figer les corps restants, puis on

filtre pour éliminer toute trace de graisse et on met en réserve le lavage alcoolique qui devient un extrait parfumé ou absolue (Boudouresque, 2007).

- **L'enfleurage à chaud (macération)**

Le procédé est le même que celui de l'enfleurage à froid, mais se pratique à chaud. Il est utilisé pour des fleurs qui ne produisent plus de parfums après avoir été coupées (rose, fleur d'oranger). Il consiste en l'immersion des fleurs dans des graisses ou des huiles, chauffées au bain-marie ou par le soleil. Les fleurs sont régulièrement remplacées jusqu'à ce que le récipient soit gorgé de parfum. Les corps gras sont ensuite filtrés au travers de tissus (lin, coton) pour obtenir une pommade ou une huile parfumée, qui est ensuite lavée à l'éthanol absolu qui a la propriété de se charger de leur odeur. Le mélange alcool-graisse est disposé dans une batteuse, on le laisse reposer avant de récupérer séparément la substance oléagineuse et l'alcool. Cette opération est répétée 2 à 3 fois. L'alcool devient ensuite un extrait parfumé que l'on filtre une dernière fois pour éliminer toute trace de graisse (Boudouresque, 2007).

Cette technique longue et onéreuse a été abandonnée au profit de l'extraction par solvants volatils. Elle est encore pratiquée à Grasse (De Feydeau, 2011) pour des compositions d'exception. La qualité des parfums en résultant est nettement supérieure à celle des parfums obtenus par extraction par des solvants volatils (Guéguen, 2006).

2.2.2 Distillation

La distillation est l'un des procédés d'extraction les plus anciens et les plus simples. Il est basé sur l'évaporation des constituants volatils des produits bruts au moyen de la chaleur, puis de leur condensation par le refroidissement (Boudouresque, 2007).

- **Distillation par entraînement à la vapeur d'eau**

La distillation par entraînement à la vapeur d'eau est l'un des procédés les plus économiques et le plus utilisés à l'heure actuelle pour la préparation d'huiles essentielles (Guéguen, 2006). L'outil utilisé est l'alambic (Figure 8), inventé par les Arabes entre le VIII^{ème} et X^{ème} siècle (Boudouresque, 2007).

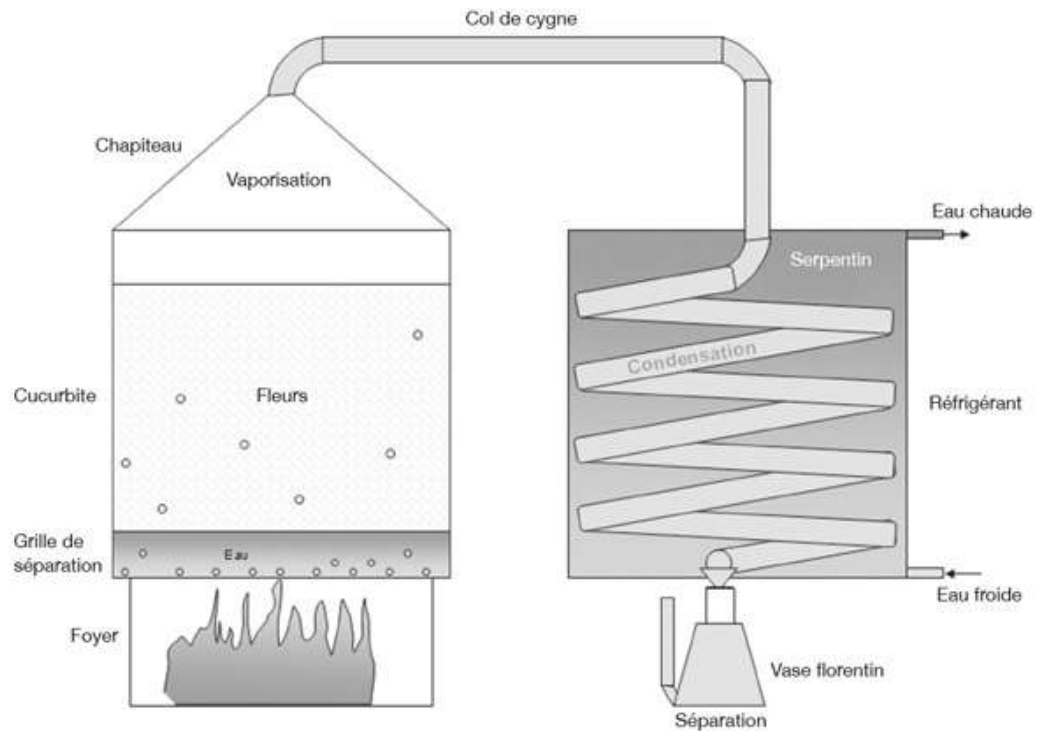


Figure 4. Schéma d'un alambic au cours d'une distillation par entraînement à la vapeur — *Alambic during steam distillation* (source : CIRAD Mayotte).

Figure 8 : Extraction par distillation à la vapeur d'eau

(<http://popups.ulg.ac.be/Base/document.php?id=6518>)

L'alambic schématisé sur la figure 8 montre plusieurs pièces d'intérêt :

- La cucurbitte : cuve ovale en cuivre où l'on fait monter la température jusqu'à ébullition
- Le col de cygne (ou chapiteau) : permet de véhiculer la vapeur d'eau chargée d'essences vers le serpentin
- Le serpentin de refroidissement : contient un réfrigérant qui provoque la transformation des vapeurs en liquides.
- Le vase florentin : recueille les deux produits en les séparant par différence de densité. Les huiles essentielles étant plus légères que l'eau sont récupérées en surface alors que l'eau plus lourde sera évacuée par une voie d'extraction basse.

Les produits à distiller (fleurs, herbes, feuilles) sont placés dans la cucurbitte sur des plateaux perforés. L'eau du bain-marie, contenue dans un double fond de la cuve, est portée à ébullition. La vapeur ainsi formée s'imprègne de l'arôme, s'échappe par le col de cygne puis passe dans le serpentin où elle est condensée par le contact d'eau froide. Le distillat obtenu, recueilli dans un vase florentin, décante en deux phases par différence de densité. La phase aqueuse ne contient en général pas d'odorants sauf dans quelques cas où la plante renferme des composés très solubles comme pour l'eau de rose ou l'eau de fleur d'oranger (Boudouresque, 2007).

- **Distillation à la vapeur sèche**

Pendant très longtemps, l'entraînement à la vapeur a donné des résultats décevants. Les produits odorants s'extrayaient mal et étaient souvent accompagnés de résidus de dégradation de substances sans intérêt (Guéguen, 2006). En effet, la présence d'eau pouvait favoriser des phénomènes d'hydrolyse sur certains composants d'huiles essentielles, ou provoquer des phénomènes enzymatiques ou des réactions chimiques altérant les produits attendus (Boudouresque, 2007).

Il a fallu attendre la mise au point, il y a environ 50 ans, d'extracteurs dits « instantanés » qui ont succédé aux antiques ballons chauffés à fond plat. Il s'agit d'appareils dans lesquels la matière première forme un film très mince (0,1 à 0,4 mm) qui passe très rapidement dans des échangeurs thermiques en forme de disques ou de palettes tournantes qui pulsent de la vapeur sèche (Guéguen, 2006). Les cellules se distendent et les particules d'essences se libèrent, par diffusion (Boudouresque, 2007). Les vapeurs (80 à 100°C) sont alors très vite réfrigérées et condensées par de l'eau refroidie à 0°C. La durée du trajet sur les parois chauffantes dépend de la viscosité du produit à extraire et peut varier entre 20 et 50 secondes. Les mêmes méthodes peuvent être transposées dans des évaporateurs centrifuges sous pression réduite. Ces procédés peuvent être utilisés pour extraire des concrètes ou des absolues (Guéguen, 2006).

2.2.3 Expression à froid

L'expression à froid est réservée aux matières premières rangées par les parfumeurs dans la catégorie des hespéridés (citron, orange, pamplemousse, bergamote, mandarine ...) dont les huiles essentielles sont contenues dans les petites glandes de leur écorce. La technique utilisée consiste à racler, presser, piquer les cellules oléifères manuellement ou à l'aide de machines tels que des presseoirs ou des centrifugeuses (De Feydeau, 2011).

Les technologies actuelles traitent les fruits entiers ou seulement les écorces. Les écorces de fruits sont forcées dans un couloir de plus en plus étroit, sous de violents jets d'eau. Roulés et pliés, leurs tissus superficiels sont déchirés et l'essence libérée des poches est entraînée par l'eau. La séparation de l'essence se fait par centrifugation. D'autres installations permettent en fait la récupération simultanée ou séquentielle des jus de fruits et de l'huile essentielle, celle-ci étant recueillie par jet d'eau après abrasion avant ou pendant l'expression du jus de fruits. Tous ces procédés produisent l'essence en zeste très fin par rapport à la distillation (Boudouresque, 2007).

2.2.4 Infusion

En parfumerie, le procédé par infusion consiste à dissoudre à froid les principes essentiels solubles d'une matière première solide ou pâteuse, d'origine animale (musc, ambre) ou végétale (fève, tonka, iris, mousse de chêne) dans de l'alcool pur (De Feydeau, 2011) celle-ci étant finement divisée et desséchée pour ne pas diluer l'alcool (Boudouresque, 2007).

Ce système utilise des appareils de déplacement composés de deux entonnoirs reliés ensemble par un tuyau. Dans l'entonnoir du bas, on place la substance à traiter et dans celui du haut de l'alcool qui

traverse rapidement en exerçant une grande pression. L'épuisement est réalisé par agitation mécanique (Boudouresque, 2007). Cette opération est menée sur une période de plusieurs mois (De Feydeau, 2011).

2.2.5 Extraction par les solvants volatils

L'extraction par les solvants volatils est souvent utilisée pour les matières premières fragiles (De Feydeau, 2011). Il permet aussi d'obtenir un meilleur rendement et d'éviter l'action hydrolysante de l'eau que l'on peut avoir avec la distillation (Boudouresque, 2007). Le principe consiste à exploiter l'affinité de certains solvants avec les parfums contenus dans les matières premières odorantes.

Pour maîtriser l'extraction industrielle par solvant, le choix de ce dernier est très important (Guéguen, 2006) :

- On doit pouvoir se le procurer en grande quantité à un prix pas trop élevé et sans risque de rupture d'approvisionnement ;
- Il ne doit pas être toxique pour l'Homme et l'environnement (benzène plus utilisé) ;
- Il doit être facile à distiller et à recycler, ce qui élimine les solvants à trop fort point d'ébullition (butanol) pour ne pas avoir à trop chauffer des produits fragiles ;
- Son point d'ébullition ne doit pas être trop bas pour éviter les pertes par volatilisation ;
- Il doit aussi être un bon solvant de la matière parfumée et surtout ne pas réagir chimiquement avec cette dernière.

L'éther de pétrole, le butane, le pentane, l'alcool éthylique ou méthylique sont des solvants très utilisés de nos jours (Guéguen, 2006). Ils ont un grand pouvoir de solubilisation et sont facilement éliminés grâce à leur volatilité (Peyron, 1981). Le benzène et le toluène sont des solvants efficaces mais ont été écartés par des études toxicologiques car ils sont trop toxiques. Les éthers éthyliques ou isopropyliques sont trop inflammables et peroxydables pour une utilisation régulière. L'acétone est un solvant facile à recycler, permettant l'obtention d'extraits de bonne qualité. Des solvants chlorés (chloroforme, chlorure de méthylène, trichloréthylène) sont de plus en plus écartés par des directives européennes car leur recyclage peut libérer des produits acides et corrosifs (Guéguen, 2006).

L'extraction se fait dans des cuves en acier inoxydable, d'une contenance d'environ 3000 litres, où l'on empile des plateaux perforés. Ainsi les plantes ne sont ni écrasées, ni tassées et le solvant circule librement. On utilise également des appareils munis de paliers rotatifs permettant le traitement des plantes en continu. Après le chargement des plantes dans l'extracteur, les solvants sont introduits par un système de vannes afin de permettre la macération. La matière végétale est ainsi épuisée par plusieurs lavages successifs au solvant. Lorsque le solvant est imbibé de molécules odorantes, il est conduit dans un concentrateur sous vide, où s'effectue une distillation partielle. Évaporé, récupéré, puis recyclé dans divers circuits, il laisse au fond de l'appareil un mélange pâteux, composé des molécules odorantes, des cires et des pigments. Ce mélange est appelé « résinoïde » quand il résulte de plusieurs plantes sèches (racines, gommés, résines, graines, mousses, baumes) et « concrète » quand il provient du traitement des fleurs (Peyron, 1981).

- Les **résinoïdes** sont obtenus par extraction par le méthanol, l'éthanol ou le toluène de matières premières qui sont le plus souvent des exsudats de plantes balsamiques. Elles sont utilisées comme fixateurs. Après lavage à l'alcool et glaçage entre 0°C et -10°C de ce résinoïde, on obtient l'absolue (Peyron, 1981).
- Les **concrètes** sont obtenues en extrayant les fleurs avec un solvant tel que l'hexane, l'éther de pétrole ou le toluène. Après évaporation du solvant, on obtient un résidu contenant les constituants volatils et non volatils dont certains sont insolubles dans l'alcool (Peyron, 1981). La concrète ne peut pas être utilisée par le parfumeur sans être traitée car elle contient des paraffines et de la cire insolubles dans l'alcool. Elle est lavée alors plusieurs fois à l'alcool dans des batteuses pour dissoudre les molécules odorantes. L'alcool mêlé à la concrète est amené à -12°C pour que l'on puisse retirer toute trace de cire. Puis la concrète est distillée. Lorsque l'alcool s'est évaporé, on parle d'essence absolue ou d'absolue (De Feydeau, 2011).

2.2.6 Extraction par le CO₂ supercritique

L'extraction des huiles essentielles par des fluides supercritiques (SFE ou Super Critical Fluid Extractor) est utilisée depuis des années dans l'industrie alimentaire, celles de la parfumerie et de la dermato-cosmétologie. Il existe des appareils à l'échelle analytique, pilote ou industrielle. L'intérêt de ce procédé est de permettre de sauvegarder des arômes fragiles comme ceux du lilas ou du muguet (Guéguen, 2006).

Un fluide est qualifié de supercritique quand il est placé au-delà de son point critique (figure 9). Le point critique d'un corps pur est le point d'une courbe reliant pression, température et masse volumique tel que la transition de phase entre l'état liquide et l'état gazeux est impossible : la masse volumique des deux états du corps considéré étant désormais de même valeur à partir de ce point,. Ainsi, lorsque l'on porte un composé (liquide ou gazeux) dans des conditions de pression et de températures particulières, il cessera d'être liquide ou gazeux pour se trouver à la fois à l'état liquide et gazeux, l'équilibre entre ces deux états se faisant de manière continue. Le fluide supercritique présente alors des propriétés solvantes tout à fait remarquables. Ainsi, si l'on expose une matière organique à un fluide supercritique, l'état gazeux pénétrera dans les cellules et s'y trouvera en équilibre avec son état liquide dans lequel les molécules vont se dissoudre. Le liquide étant également en équilibre avec l'état gazeux, la vapeur entraîne hors de la cellule les molécules que l'on cherche à extraire. Ce type de phénomène est unique et permet de contourner le problème de la barrière cellulaire que certains solvants ne peuvent franchir (Holler et al., 2003).

Le solvant le plus utilisé est le dioxyde de carbone avec un co-solvant comme le méthanol (Guéguen, 2006). Le CO₂ a la particularité d'avoir une bonne pénétration des tissus et de s'éliminer facilement puisqu'il suffit de repasser à la température ambiante pour que le CO₂, redevenu gazeux, s'évapore (Holler et al., 2003).

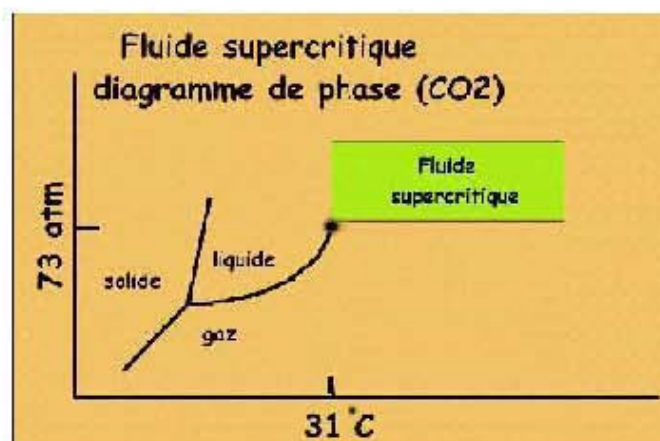


Figure 9 : Diagramme schématique des trois états d'un composé
 (www.er.uqam.ca/nobel/r27734/solcon/sfe.html)

Le gaz introduit dans une cellule d'extraction est maintenu par compression de la cellule au-dessus de ses conditions critiques c'est-à-dire à une pression et à une température telles qu'il se comporte comme un liquide (pression de 72,8 bars et température de 31,1°C) (Holler et al., 2003). Dans un premier temps, le produit à extraire est solubilisé dans le fluide qui extrait les fragrances et les transporte dans une chambre de récupération qui contient du méthanol ou de l'éthanol. On agit alors par décompression du fluide par retour à des conditions de pression et de températures inférieures à celles de la cellule d'extraction. On peut alors évaporer le solvant et récupérer les huiles essentielles ainsi extraites dans des conditions très douces sans altération de la fragrance d'origine. (Guéguen, 2006). La figure 10 présente un schéma du procédé.

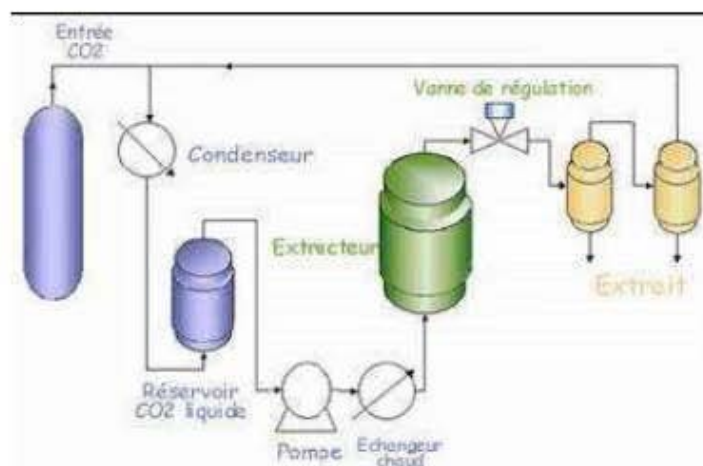


Figure 10 : Représentation schématique d'une chaîne d'extraction de composés par gaz supercritique
 (http://www.exchem.fr/introduction_a_extraction.htm)

Cette technique d'extraction est également largement utilisée par l'industrie pharmaceutique pour des médicaments de phytothérapie (Guéguen, 2006).

2.3 Conception d'une composition

Il est quasiment impossible de tout connaître dans la composition d'un parfum car chaque création a sa propre personnalité. Il peut y avoir plusieurs milliers de molécules différentes dans une composition, chacune d'entre elles, une fois sur la peau, s'affirme de façon spécifique (Guéguen, 2006). Le parfumage des produits solaires, des produits capillaires, des produits de soins et de l'hygiène, doit tenir compte de la réactivité des ingrédients composant le produit qui sera mis sur le marché (Roth, 2006). Les parfums sont tous composés de 3 notes principales qui en se volatilissant vont faire vivre la composition : la tête (ou l'envolée), le cœur (ou le corps), et le fond.

2.3.1 Note de tête (hespéridée ou florale)

La tête a pour but d'introduire le parfum. C'est la toute première odeur que l'on ressent au début de son évaporation (Boudouresque, 2007). Elle donne au parfum sa fraîcheur et sa pétillance. Les composants généralement utilisés sont très volatils. Ils sont perceptibles immédiatement après s'être parfumé et durent environ une à deux heures (De Feydeau, 2011).

Les notes de tête se composent souvent de notes fraîches, aux senteurs d'agrumes et d'aromates (Tableau 3). Parmi les essences reconnues comme ayant une puissante note de tête, on retrouve la bergamote, le citron, la mandarine, l'ananas, le melon, la violette, le patchouli, la sauge, la menthe, le basilic, la lavande, la pomme, le romarin, le cyprès, le cèdre, le pin et également des aldéhydes (Guéguen, 2006).

Cette première phase n'est jamais la note caractéristique du parfum ; c'est une note qui doit être originale, inattendue ou piquante, qui suscitera l'intérêt et provoquera le choix et l'achat de l'utilisateur, mais qui ne permet pas de déceler le caractère principal du parfum (Boudouresque, 2007). Elle constitue 5 % de la fragrance (De Feydeau, 2011).

2.3.2 Note de cœur (fruitée, vanillée, épicée)

On la nomme encore bouquet ou note centrale. Elle se développe dès que le parfum est en contact avec la peau. La note de cœur détermine le thème du parfum (Guéguen, 2006). Dans l'évolution d'un parfum, cette phase se développe 10 minutes après que la note de tête se soit atténuée et avant la note de fond. Elle représente les 2 à 5 heures suivantes d'évaporation du parfum. Elle donne au parfum son caractère palpitant et sa personnalité. Elle développe le sillage au fil des heures. La principale fonction du cœur est d'épanouir son image ; c'est lui qui recèle les secrets de la composition (De Feydeau, 2011).

Appelé aussi modificateur, le cœur doit être exprimé clairement par des tonalités nettes et des touches précises (Boudouresque, 2007), c'est-à-dire des substances moins volatiles, plus puissantes et plus consistantes que les notes de tête (tableau 3). On retrouve ainsi en note de cœur des senteurs florales comme la rose, le jasmin, le muguet, le géranium, le lilas, la tubéreuse, l'iris, l'ylang-ylang, la violette, des senteurs fruitées comme la pêche et des substances synthétiques comme le géraniol, l'eugénol et le terpinéol (Guéguen, 2006).

2.3.3 Note de fond (musquée, ambrée)

Dans la pyramide olfactive, le fond représente les 5 à 6 dernières heures d'évaporation d'un parfum. Il lui confère sa ténacité et sa profondeur. Les notes de fond sont les plus lentes à s'évaporer et donc les plus persistantes (De Feydeau, 2011). Elles participent à la trace ou au sillage d'une composition.

On y retrouve des éléments qui agissent comme des fixateurs et permettent au parfum de tenir toute une journée sur la peau (Guéguen, 2006). Les notes de fond sont lourdes, chaudes, boisées ou animales telles que la fève tonka, le musc, le patchouli, le benjoin, la vanille, le vétiver, le santal, la civette, l'ambre gris, le castoréum ... Le fond constitue 15 % de la fragrance (Tableau 3). C'est le sillage, la phase finale et ce qui reste d'un parfum sur un vêtement oublié (De Feydeau, 2011).

Tableau 3 : Exemples de matières premières des notes de tête, de cœur et de fond (Wurmser, 1996)

Produits très volatils, peu tenaces	Produits de ténacité et de volatilité moyennes	Produits très tenaces et peu volatils
<i>Produits de tête</i>	<i>Modificateurs des produits de base</i>	<i>Produits de base</i>
Acétate d'amyle	Basilic	Méthylionones, ionones
Bois de rose	Terpinéol	Absolue fleur d'oranger
Linalol	Petit grain Paraguay	Sauge sclérée
Acétate de phényléthyle	Galbanum	Salicylate d'amyle
Citron zeste	Verveine	Absolue jasmin
Lavandes	Thym	Salicylate de benzyle
Bergamote zeste	Acétate de géranyle	Bois de cèdre
Coriandre	Genièvre	Aldéhyde C16
Estragon	Tanaisie	Aldéhyde C18
Laurier noble	Alcool phényléthylque	Santal
Petit grain citronnier	Géraniol	Muscs artificiels
	Absolue lavande	Absolue mousse de chêne
	Citronnellal	Vétiver et ses dérivés
	Néroli	Patchouli
	Rose d'Orient	Céleri
	Ylang-ylang	
	Géranium	
	Aldéhydes C8, C9, C11, C12	
	Giroflier	

La structuration d'un parfum sur la gamme des 3 notes, basée sur le concept olfactif, permet de retrouver rapidement les principales fragrances figurées sur un diagramme ternaire (Guéguen, 2006) dit à 3 niveaux (Figure 11).

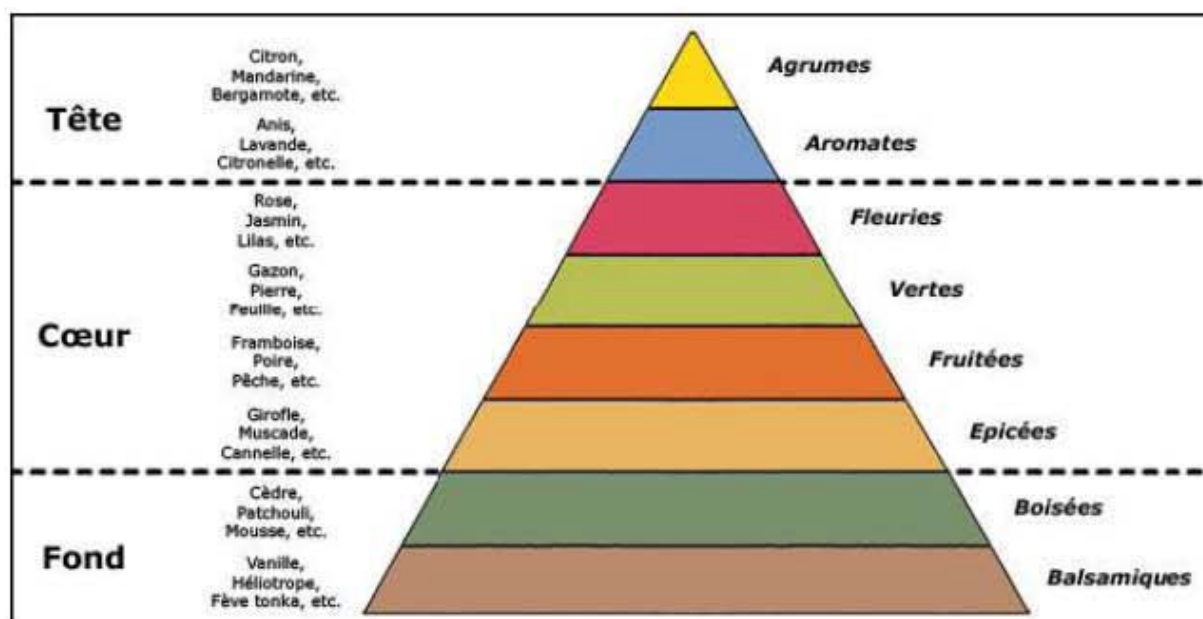


Figure 11 : La pyramide des parfums

(http://www.roseraieduvaldemarne.com/roseraie_internet/rose_roseraie_article.php3?id_article=494)

Un équilibre est souhaitable entre ces 3 gammes de senteurs pour être agréable et durable. Les proportions souvent utilisées sont 15 à 25 % de notes de tête, 30 à 40 % de notes de cœur, 40 à 45 % de notes de fond. Cependant beaucoup de parfumeurs suivent plutôt leur inspiration. Ainsi *Trésor* de Lancôme contient très peu de notes de tête. La formule s'appuie essentiellement sur les notes de cœur très importantes : le parfum délivre immédiatement son odeur et reste stable dans le temps (Boudouresque, 2007). En bref, les parfums sont différents entre eux par le dosage de chaque matière première et de ce fait chaque créateur garde ainsi jalousement les secrets de sa formule (Guéguen, 2006).

Les caractéristiques olfactives sont directement liées aux propriétés des matières premières contenues dans ces formules. Certaines matières premières très volatiles peuvent entraîner certaines autres qui le sont moins. Inversement, certaines matières premières peu volatiles peuvent en retenir d'autres plus volatiles. Ces matières premières peu volatiles sont utilisées pour leurs propriétés fixantes afin d'augmenter la substantivité de la composition parfumante d'où le qualificatif de « fixateurs » qui leur est souvent attribué.

2.4 Classification des parfums

Les matières premières disponibles sont au nombre de plusieurs milliers. Les parfumeurs sont obligés de restreindre ce nombre pour assurer une bonne reproductibilité industrielle des compositions parfumantes qu'ils créent dans leurs laboratoires. Ainsi les matières premières composant leurs orgues à parfum seront au nombre de 200 à 300 sélectionnées sur une liste disponible d'environ 2000 ce qui représente la quantité moyenne de matières premières qui sont répertoriées dans les listes d'une société de création de parfums (Roth, 2006).

Les parfumeurs disposent d'un outil de référence qui est une classification des parfums établie par une commission de travail de la Société Technique des Parfumeurs de France et reconnue par le Comité Français du Parfum. Cette classification fournit aux professionnels une véritable cartographie des parfums et peut être utile dans leurs choix (De Feydeau, 2011). On distingue 7 familles olfactives : Hespéridées, Floraux, Fougères, Chyprées, Boisées, Ambrées et Cuirs, dans lesquelles on peut noter des subdivisions.

2.4.1 Les Hespéridées :

Les Hespéridées regroupent les huiles essentielles obtenues par expression du zeste des agrumes tels que le citron, la bergamote, l'orange, la mandarine, le pamplemousse (Boudouresque, 2007). Cette famille a d'abord été celle des eaux de Cologne

- Hespéridé : *Eau de Cologne impériale* de Guerlain (De Feydeau, 2011).
- Hespéridé aromatique : la structure hespéridée est modifiée par l'apport de notes aromatiques comme le thym, la marjolaine, le romarin ou la menthe, donnant une note de plein air, de soleil et de chaleur comme dans *Green Water* de Jacques Fath (De Feydeau, 2011).
- Hespéridé épicé : on ajoute, à une structure hespéridée, des notes épicées, telles que girofle ou poivre, muscade ou cannelle qui permettent de rehausser le parfum comme pour *Eau d'Hermès* d'Hermès (De Feydeau, 2011).
- Hespéridé boisé : La note hespéridée est à un degré moindre. La note florale est faiblement présente. Le fond, boisé et parfois poudré, est assez important comme pour *1881* de Cerruti.
- Hespéridé fleuri chypré : Nouvelle génération d'« eau de Cologne », avec une note hespéridée importante mais avec un apport d'autres notes fraîches dont l'ensemble se prolonge d'abord par une note florale avec le jasmin, ensuite par un fond boisé et mousses. Exemple : *Eau sauvage* de Dior.
- Hespéridé fleuri boisé : *CK One* de Calvin Klein.
- Hespéridé musqué : *Cologne* de Mugler.

2.4.2 Les Floraux :

Les Floraux forment la famille la plus importante qui regroupe des parfums dont le thème principal est une fleur comme la rose, le jasmin, la violette, le muguet, la tubéreuse ... Ces parfums à l'odeur souvent forte sont essentiellement féminins. Il y a 7 sous-familles dans ce groupe, de la plus simple à la plus sophistiquée :

- Soliflore : une seule note florale dont on essaie de reconstituer et de styliser la nature. Exemple : *Chloé* de Lagerfeld (tubéreuse) (De Feydeau, 2011).

- Soliflore lavande : Note parfumée attribuée aux hommes. L'huile essentielle de lavande y est présente à plus de 50%. Exemple : *Pour un homme* de Caron.
- Fleuri aldéhydé : Une des catégories les plus importantes de la parfumerie. Les aldéhydes de synthèse inodores exhalent le bouquet floral et amplifient la diffusion du parfum. Celui-ci développe ses différentes notes avec lenteur et harmonie. Exemple : *N°5* de Chanel.
- Fleuri vert : Classe assez récente. On ajoute au complexe floral, une note fraîche et surtout verte, comme le galbanum, les feuilles de cassis ou la jacinthe. Exemple : *Fidji* de Laroche.
- Fleuri boisé : Note florale très présente (violette, jasmin, rose, muguet ...) On y trouve des notes de tête diversifiées (hespéridées ou herbacées). Le prolongement est constitué de notes poudrées, vanillées et boisées. Exemple : *Farhenheit* de Dior.
- Fleuri boisé fruité : Il y est ajouté des notes fruitées telles que framboise, pêche, abricot, prune, melon, cassis ... Exemple : *XS* de Paco Rabanne.
- Bouquet floral : Toujours inspiré de la nature, mais on associe de façon harmonieuse, comme pour un bouquet de fleurs, plusieurs notes florales. La composition devient plus complexe, les matières premières plus nombreuses. Exemple : *Joy* de Patou.

Autres sous-familles : Fleuri fruité (*J'adore* de Dior), Fleuri marin (*Acqua di Gio* d'Armani), Fleuri musqué (*Mûre et musc* de L'Artisan parfumeur).

2.4.3 Les Fougères :

C'est une appellation fantaisiste qui regroupe des parfums, essentiellement masculins, avec des accords lavandés, boisés, de mousse de chêne, de coumarine, de géranium ... Ces parfums ne se rapportent pas à l'odeur de la fougère, qui est une plante peu odorante, mais sont les descendants de *Fougère Royale* d'Houbigant (1882) (Boudouresque, 2007). Cette catégorie regroupe 5 sous-familles :

- Fougère : *Jicky* de Guerlain
- Fougère ambrée douce : construction classique avec des fonds coumarine, vanille et foin assez accentués. Exemple : *The Dreamer* de Versace.
- Fougère fleurie ambrée : construction classique avec en plus un caractère floral assez marqué et soutenu d'un fond ambré labdanum. Exemple : *Brut* de Fabergé.
- Fougère épicée : Fougère de base, très classique, caractérisée par la présence de notes florales et surtout d'ajouts marquants de notes épicées comme le girofle ou le poivre.

- Fougère aromatique : Fougère associée à un ensemble hespéridé, herbacé, surtout accompagné d'aromates comme le thym, l'armoise, la coriandre, le romarin et parfois quelques notes épicées. Exemple : *Escape for men* de Calvin Klein.

2.4.4 Les Chyprées :

La famille des Chyprées dérive du parfum *Chypre* créé par François Coty en 1917 (De Feydeau, 2011). Elle regroupe des parfums aux accords de mousse de chêne, de bergamote, de jasmin, de coumarine, de patchouli, de ciste labdanum. 7 sous-familles sont représentées :

- Chypre : *Pour Monsieur* de Chanel.
- Chypre fleuri : Ajout de notes florales à la structure chypre telles que muguet, rose, jasmin. Exemple : *Héritage* de Guerlain.
- Chypre fleuri aldéhydé : bouquet fleuri soutenu d'un côté par les aldéhydes, de l'autre par les mousses plus vertes. Exemple : *Calèche* d'Hermès.
- Chypre fruité : Accord chypre, plus étoffé et agrémenté de notes fruitées comme la mirabelle, la pêche et les fruits exotiques. Exemple : *Femme* de Rochas.
- Chypre vert : Contraste entre un départ frais et vert, et un fond chaud. Le parfum est dit « vert » quand il est porteur d'odeurs de feuilles froissées et d'herbes coupées. Exemple : *Miss Dior* de Dior.
- Chypre aromatique : Accord de Chypre, le plus souvent fleuri (lavande) et à dominante aromatique (thym, armoise, coriandre, genièvre). Exemple : *Jules* de Dior.
- Chypre cuir : Ajout des notes de cuir, de fumée, de bois brûlé et des notes animales. Quelques fois des notes fraîches, surtout hespéridées. Exemple : *Bandit* de Piguet.

2.4.5 Les Boisées :

La base des compositions Boisées est souvent lavandée et hespéridée. Ce sont des parfums opulents, chauds (santal, patchouli) ou secs (cèdre, vétiver).

- Boisé conifère : essence de pin avec en tête des notes d'agrumes. Exemple : *Agua Brava* de Puig.
- Boisé aromatique : Accords de bois dans des compositions lavandées, quelquefois vertes, avec un départ aromatique (thym, armoise, myrthe, romarin, sauge). Exemple : *Xeryus* de Givenchy.
- Boisé épicé : boisé plutôt doux, notes épicées très présentes (poivre, muscade, girofle, cannelle). Exemple : *Vétiver* de Guerlain.

- Boisé épice cuir : Ajout à la structure Boisé épice un accord cuir. Exemple : *M7* d'Yves Saint Laurent.
- Boisé Ambré : Fond avec des notes chaudes et riches telles que la vanille, la coumarine, le ciste labdanum, le patchouli et le santal. Exemple : *Allure homme* de Chanel.

Autres sous-familles : Boisé fruité (*Féminité du bois* de Shiseido), Boisé marin (*L'Eau d'Issey* d'Issey Miyake), Boisé musqué (*Hugo Boss femme*).

2.4.6 Les Ambrées (ou Orientaux) :

Les Ambrées sont aussi qualifiées d'Orientaux pour leur tonalité de chaleur et de sensualité. Ils ont une odeur facilement reconnaissable faite de senteurs douces poudrées, vanillées et animales (ambre gris). Ce sont le plus souvent des parfums féminins répartis en 5 groupes :

- Ambré doux : Plus représentatif de la note ambrée classique, doux et chaud, sillage particulièrement prononcé. Exemple : *Shalimar* de Guerlain.
- Ambré fleuri boisé : Caractère boisé bien marqué, note de tête nuancée de variations florales. Exemple : *Angel* de Thierry Mugler.
- Ambré fleuri épice : Note épicée très perceptible sur l'accord ambré, avec un apport floral (œillet). Exemple : *L'Heure bleue* de Guerlain.
- Ambré hespéridé : Produit ambré à caractère floral avec un départ hespéridé bien marqué. Exemple : *Habit rouge* de Guerlain.
- Semi-ambré fleuri : Dosage plus nuancé de la note ambrée dans un ensemble olfactif puissant, avec des notes dominantes florales, fraîches, épicées, s'intégrant dans ce bouquet consistant. Exemple : *Le Mâle* de Jean-Paul Gaultier.

2.4.7 Les Cuirs :

Les Cuirs donnent des parfums aux notes « sèches » essayant de reproduire l'odeur caractéristique du cuir (fumée, bois brûlé, tabac) et des notes de tête avec des inflexions florales. Les notes animalisées y jouent un rôle, de même que la vanille, la tubéreuse ou le néroli. Cette famille regroupe surtout des parfums pour hommes.

- Cuir
- Cuir fleuri : Notes de cuir, sans agressivité, agrémentées de notes florales comme la violette ou l'iris. Exemple : *Centaure cuir* de Cardin.
- Cuir tabac : Note cuir tempérée par des accords boisés, miellés et de foin, qui caractérise la note « tabac blond ». Exemple : *Tabac blond* de Caron.

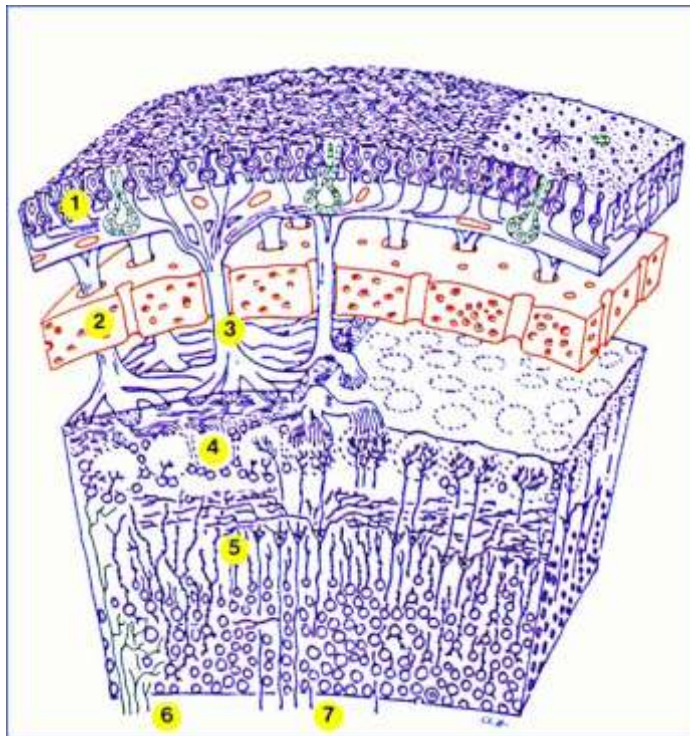
3. Perception des molécules odorantes

Musqué, santalé, ambré... Qu'est-ce qui permet de caractériser et de différencier une odeur ? (Trotier, 2012). Une odeur est la rencontre de deux informations : l'une purement chimique et l'autre intellectuel, culturelle. L'information chimique traduit l'identité, l'architecture moléculaire de la molécule responsable de la stimulation du système sensoriel olfactif. Or si tout le monde reçoit bien les mêmes signaux chimiques, chacun y greffe son imaginaire, son passé, sa culture (Basset et Millet, 2000). Il est alors nécessaire, pour comprendre comment une odeur est perçue, d'étudier les mécanismes de l'olfaction, les propriétés physico-chimiques des molécules odorantes ainsi que la relation structure/odeur et le rôle de la concentration des substances odorantes.

3.1. Mécanismes de l'olfaction

La diffusion des molécules dans l'air atmosphérique apporte des odeurs, entraînées par la respiration qui les met en contact avec les terminaisons sensorielles, qui se trouvent dans la cavité nasale (De Feydeau, 2011). La cellule réceptrice est un neurone un peu particulier, car son pôle périphérique, la dendrite, porte une touffe de 20 à 30 cils ayant entre 50 et 200 microns de longueur qui flottent dans un mucus aqueux recouvrant l'épithélium (Holley, 1994). Les substances odorantes doivent être solubles dans ce mucus pour exciter les cils olfactifs (d'où l'importance de la qualité et de la quantité de mucus sécrété). Les cils amplifient le champ de la surface membranaire du neurone et potentialisent ainsi la sensibilité du système. Le neurone olfactif est aussi un neurone particulier du fait de sa position avancée en bordure de l'organisme, dans le nez, qui l'expose plus que tout autre aux atteintes des vapeurs toxiques et des microbes. En contrepartie de sa situation, il jouit d'un statut spécial, celui d'être remplacé quand il est détruit.

Le neurone consacre une partie de ses gènes à commander la synthèse des protéines réceptrices, situées dans la membrane de ses cils. Ces récepteurs moléculaires sont nombreux et assez variés pour reconnaître un grand nombre de substances odorantes. Du contact des molécules avec la membrane des cils, un signal naît. Il s'ensuit une cascade d'événements chimiques et électriques qui engendre un message nerveux, cheminant le long d'un fin prolongement du neurone, l'axone, en direction du cerveau (Holley, 1994). Les axones se regroupent en faisceaux de 10 à 100 axones. Ces faisceaux traversent la lame osseuse criblée de petits trous de l'os ethmoïde, situé à la base du crâne, pour converger dans le premier niveau de connexions synaptiques avec d'autres neurones relais appelés cellules mitrales (Figure 12). Les amas de connexions synaptiques constituent les glomérules qui sont localisées dans les deux bulbes olfactifs. Le taux de convergence est très élevé puisque chaque glomérule reçoit les terminaisons des axones de plusieurs milliers de neurones olfactifs. Les axones des cellules mitrales forment les filets nerveux qui vont assurer les connexions avec le cortex olfactif (Meierhenrich et al., 2005).



1. récepteurs
2. lame osseuse de l'ethmoïde
3. filets du nerf olfactif
4. glomérules
5. cellules mitrales
6. fibres nerveuses centrifuges
7. cortex olfactif

Figure 12 : Le système olfactif

(<http://www-crnl.univ-lyon1.fr/documentation/olfaction/index.htm>)

Les études de l'activité du cerveau par les nouvelles méthodes d'imagerie médicale (électroencéphalographie, EEG ; magnétoencéphalographie, MEG ; tomographie par émission de positon, TEP ; imagerie de résonance magnétique nucléaire fonctionnelle, IRMf) montrent que de nombreuses autres zones du cerveau sont activées lors des stimuli olfactifs. En particulier, c'est le cas du thalamus, de l'amygdale rattachée au système limbique concerné par les émotions, et du cortex orbito-frontal (Figure 13) (Meierhenrich et al, 2005).

L'hypothalamus est le siège du plaisir et de la faim. C'est là que l'image gustative se superpose à l'image olfactive.

L'hippocampe et l'amygdale sont deux zones du système limbique, siège des émotions touché par les mécanismes réglant le fonctionnement viscéral et le comportement. C'est là également que se situent les centres de la mémoire et du rêve, c'est pourquoi une odeur est souvent porteuse de souvenirs et que l'on peut se retrouver submergé par un flot de nostalgie (Boudouresque, 2007). Le tissu d'interconnexions entre le système limbique et le système olfactif rend probable la formation d'associations entre les odeurs et d'autres événements qui évoquent un plus grand contenu émotionnel (Wurmser, 1996).

C'est l'exemple de Marcel Proust avec le parfum de madeleines trempées dans le thé évoqué dans « *A la recherche du temps perdu* » : « Et tout à coup le souvenir m'est apparu. Ce goût, c'était celui du petit morceau de madeleine que le dimanche matin à Combray (parce que ce jour-là je ne sortais pas avant l'heure de la messe), quand j'allais lui dire bonjour dans sa chambre, ma tante Léonie m'offrait après l'avoir trempé dans son infusion de thé ou de tilleul. La vue de la petite madeleine ne m'avait

rien rappelé avant que je n'y eusse goûté. Mais, quand d'un passé ancien rien ne subsiste, après la mort des êtres, après la destruction des choses, seules, plus frêles mais plus vivaces, plus immatérielles, plus persistantes, plus fidèles, l'odeur et la saveur restent encore longtemps, comme des âmes à se rappeler, à attendre, à espérer, sur la ruine de tout le reste, à porter sans fléchir, sur leur gouttelette presque impalpable, l'édifice immense du souvenir. » (Proust M. 1913. Du côté de chez Swann. A la recherche du temps perdu).

On décrit parfois la mémoire olfactive comme le syndrome de Marcel Proust car une odeur n'est pas codée séparément comme une sensation simple, mais de concert avec d'autres données sensorielles et d'autres mécanismes neuronaux. La perception d'un objet, tels que le parfum des madeleines de Proust est un exemple de perception d'épisodes, dont l'odeur fait intégralement partie. L'olfaction est ainsi très liée aux autres systèmes sensoriels (l'ouïe, la vue) et lorsque l'on se remémore une odeur, c'est tout le contexte émotionnel dans lequel elle a été perçue qui revient en mémoire (Meierhenrich et al., 2005).

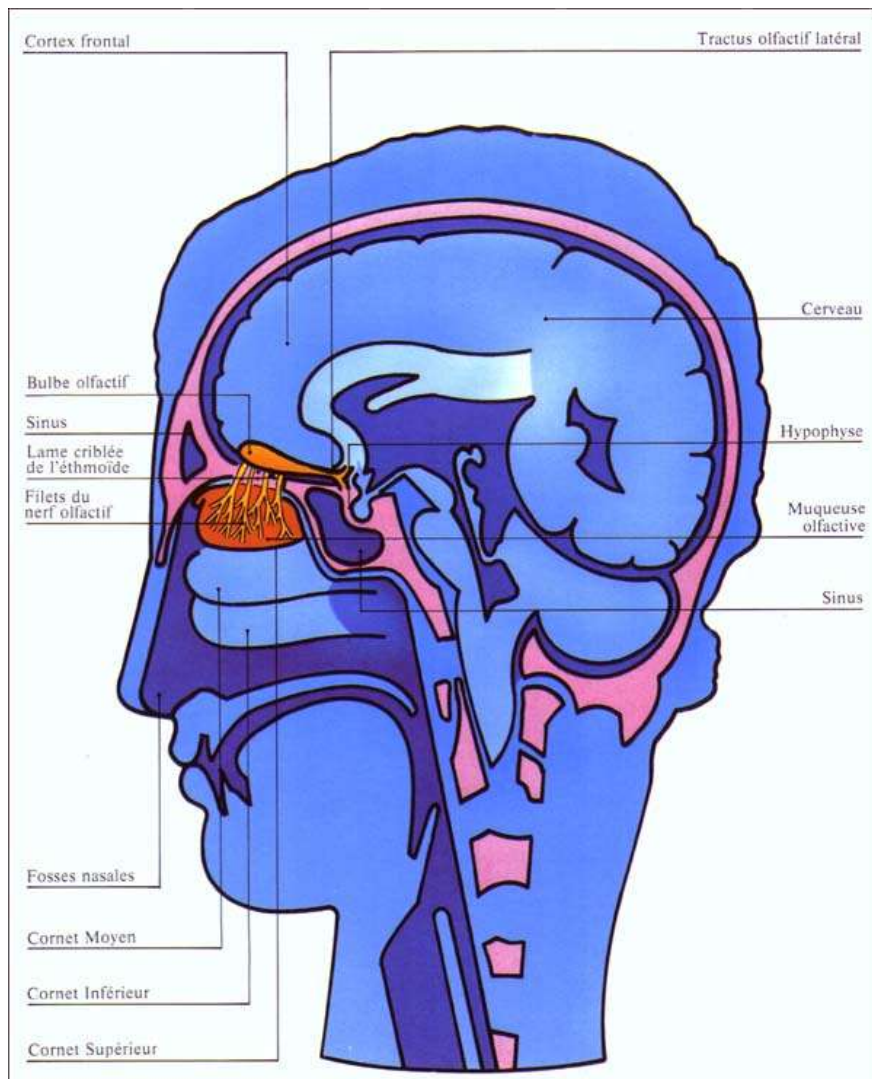


Figure 13 : Les centres de l'olfaction chez l'Homme
(<http://www-crnl.univ-lyon1.fr/documentation/olfaction/index.htm>)

Au-delà de l'effet psychique et immatériel de l'odeur, le monde scientifique s'intéresse au mécanisme de transduction de l'olfaction. Les structures volatiles présentent une très large gamme d'odeurs qui vont du nauséabond au délicieux. Notre système de reconnaissance, très complexe, distingue les différentes odeurs. L'homme peut reconnaître jusqu'à plus de 10 000 odeurs différentes à des concentrations aussi faibles que quelques parties par trillions (Le Perchec, 1994).

On peut considérer que le système olfactif consiste en un vaste ensemble de détecteurs ; chacun d'entre eux est chargé de signaler la présence d'une forme moléculaire particulière, qui peut être présente sur plusieurs molécules odorantes différentes. Les molécules odorantes, transportées par l'air, atteignent la muqueuse olfactive et après s'être solubilisées dans la couche de mucus, viennent se lier sur les neurones olfactifs (Trotier, 2012). Le manque de solubilité d'une molécule dans le mucus nasal où baignent les récepteurs olfactifs rend cette molécule inodore. Ainsi certaines molécules n'ont pas d'odeur tout simplement parce qu'elles n'atteignent pas leurs cibles olfactives (Le Perchec, 1994). C'est l'intégration du message olfactif dans les centres supérieurs et le cortex cérébral qui conduit à l'identification et à la perception olfactive consciente susceptible d'affecter le comportement de l'individu.

La perception des odeurs peut être perturbée par des troubles de l'olfaction (Bossy, 1990) comme :

- L'anosmie ou hyposmie : perte totale ou partielle de l'odorat secondaire à une lésion de la muqueuse olfactive où les molécules odorantes ne peuvent parvenir à la région olfactive suite à l'obstruction des fosses nasales (pathologies ORL), ou à une atteinte traumatique (fracture de la lame criblée de l'ethmoïde) touchant les fibres nerveuses ou la zone olfactive, ou à une cause neurologique (maladie d'Alzheimer, de Parkinson, épilepsie, schizophrénie).
- L'hyperosmie : exagération de la sensibilité olfactive pour un nombre plus ou moins grand d'odeurs. Elle peut être due à un trouble hormonal, en effet, les œstrogènes circulants peuvent augmenter l'acuité olfactive comme lors de l'ovulation ou de la grossesse.
- La parosmie : perversion de l'odorat caractérisée par l'impression qualitative causée par des corps odorants ou par la perception d'odeurs inexistantes. Il faut d'abord éliminer une cause locale (abcès dentaire, sinusite) ou plus lointaine (gastrique), avant de conclure à une atteinte des voies ou du cortex olfactifs.

3.2. Propriétés physico-chimiques des molécules odorantes

Comme il l'a déjà été dit dans le paragraphe précédent, l'odeur est due à l'interaction entre les molécules de la substance odorante et des protéines situées dans la membrane des cellules réceptrices. Ces cellules possèdent des cils portant les protéines et baignant dans le mucus qui recouvre l'épithélium olfactif. Une condition nécessaire pour qu'une substance soit odorante est que les cellules réceptrices envoient un signal vers le cerveau. Pour cela, il faut qu'un nombre suffisant de molécules arrivent au contact des protéines. Les deux propriétés physiques qui jouent un rôle très important sont la tension de vapeur et la solubilité dans le mucus (Chastrette, 2012).

- La **tension de vapeur** ou **pression de vapeur saturante** est la pression partielle maximale mesurée en phase gazeuse au dessus du solide ou du liquide, pour une substance donnée à une température donnée. Cette constante physique est relativement facile à mesurer (il existe des valeurs expérimentales très nombreuses) et à calculer à partir de la structure.
- Contrairement à la grandeur précédente, la **solubilité dans le mucus** est difficile à mesurer et à estimer en raison de la complexité de la composition du mucus (protéines, sucres, sels minéraux ...). Une solution, peu satisfaisante, consiste à considérer le mucus comme de l'eau et à utiliser les nombreuses données sur la solubilité dans l'eau.

Les petites molécules ont une forte tension de vapeur mais elles n'arrivent en quantité suffisante sur les récepteurs que si elles sont assez solubles. Ainsi, le méthane CH_4 n'est pas odorant à cause de sa trop faible solubilité. Si l'on fait respirer à des plongeurs un mélange contenant du méthane, ils ne sont capables de le percevoir que lorsque la pression est de l'ordre de 13 bars. Ceci se comprend si l'on se rappelle que la solubilité des gaz augmente très fortement avec la pression (Chastrette, 2012).

Lorsque la masse molaire augmente dans une série homologue comme par exemple celle des acides gras de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, l'intensité de l'odeur diminue progressivement et l'odeur disparaît finalement pour une valeur de n qui dépend des individus. Lorsque n augmente, les deux grandeurs physiques jouent contre l'odeur puisque la pression de vapeur et la solubilité dans le mucus diminuent en même temps. Si la concentration nécessaire pour que l'odeur soit perçue, qui définit le seuil olfactif, ne peut pas être atteinte parce que la pression de vapeur saturante et la solubilité sont trop faibles, le composé est inodore.

Mais la plupart des substances odorantes sont, de manière surprenante, assez peu solubles dans l'eau ; on dit qu'elles sont hydrophobes mais à des degrés divers. Dans ces conditions, la phase eau, qui est la phase polaire du mucus constitue pour elles une barrière difficile à franchir. La découverte de protéines du mucus capables de se lier avec des molécules peu solubles, qu'on appelle OBP (pour Odorant Binding Proteins), offre une explication à la possibilité qu'elles ont de traverser tout de même le mucus (Chastrette, 2012).

3.3. Relations structure/odeur

L'examen des propriétés physico-chimiques des substances permet de rendre compte du fait qu'elles sont odorantes ou non mais n'indique rien sur la qualité (boisée, musquée, florale, etc.) de l'odeur. Pour comprendre la qualité de l'odeur, il est nécessaire de décrire finement les interactions possibles de la molécule avec les récepteurs, à partir de caractéristiques chimiques appropriées, fort différentes de celles que l'on considère dans les réactions chimiques usuelles (Chastrette, 2012). Mais il n'est pas nécessaire qu'une substance odorante possède des groupes fonctionnels particuliers ou qu'elle soit réactive chimiquement. Néanmoins, la présence de certains groupes fonctionnels confère aux molécules qui les portent une odeur spécifique. Le cas du groupe S-H est bien connu à cet égard : les thiols ont une odeur facilement reconnaissable. En fait, presque toutes les substances volatiles sont odorantes et il est remarquable de constater que l'on n'ait pas retrouvé deux molécules différentes ayant des odeurs strictement identiques (Meierhenrich et al., 2005).

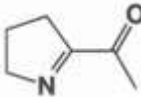
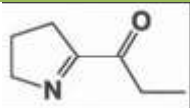
Les protéines réceptrices des molécules odorantes sont particulièrement riches en groupements chimiques CONH, COOH et NH₂ susceptibles de donner et de recevoir des liaisons hydrogène. Aussi, on peut raisonnablement supposer que la reconnaissance des molécules par les récepteurs se fait, pour partie au moins, par l'intermédiaire de ces liaisons, qui sont très sensibles à la relation géométrique entre les éléments liés (Chastrette, 2012).

Par ailleurs, on peut s'attendre, par analogie avec les interactions connues en pharmacologie, à ce que les forces dites de van der Waals et les interactions hydrophobes jouent aussi un grand rôle. Ces forces s'exercent à courte distance, entre des parties de molécule peu chargées, constituées essentiellement de carbone et d'hydrogène.

Enfin, alors que les molécules odorantes ne présentent pas de charge électrique globale, elles peuvent fort bien présenter des charges localisées, parfois importantes, qui entraînent la présence de dipôles dans la molécule. Les protéines des récepteurs présentant aussi des dipôles, on peut supposer des interactions entre ces dipôles, dans la mesure où leur orientation relative dans l'espace est convenable.

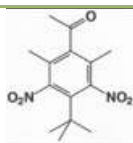
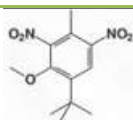
L'étude qualitative des relations structure/odeur montre que, dans de nombreuses séries, les molécules de structure similaire ont des odeurs voisines, bien que distinguables (Tableau 4).

Tableau 4 : Exemple de composés présentant des structures proches et des odeurs voisines (Meierhenrich et al., 2005).

Nom	Structure	Odeur
2-acétyl-1-pyrroline		Grillé, eau, pop-corn
2-propionyl-1-pyrroline		Grillé, pop-corn

Cependant, cette observation n'est pas générale et on connaît de nombreux cas pour lesquels de petites modifications structurales peuvent entraîner des perceptions olfactives totalement différentes. Inversement, des structures très différentes peuvent présenter des odeurs similaires (c'est le cas en particulier de certains macrocycles et des composés nitrés à odeur de musc) (Tableau 5) (Meierhenrich et al., 2005).

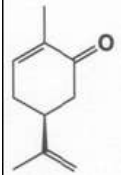
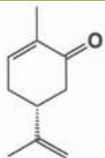
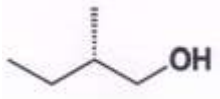
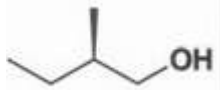
Tableau 5 : Exemples de composés à odeur de musc ayant des structures très différentes (Meierhenrich et al., 2005).

Nom	Structure
(R)-muscone	
Civettone	
Musc cétone	
Musc ambrette	

A la fin du 19ème siècle on a découvert par hasard des composés aromatiques nitrés fortement musqués dont la structure chimique n'a pas de similitude avec celle des muscs naturels. Les progrès considérables de la chimie organique ont ensuite permis de mettre sur le marché des muscs synthétiques appartenant à neuf familles chimiques différentes, fabriqués aujourd'hui en quantités importantes (environ 5000 tonnes par an dont 1000 pour le Galaxolide). Des recherches ont montré que ces molécules si différentes avaient en commun des éléments de structure comme un groupement comportant un atome d'oxygène ou d'azote et un groupement t-butyle (comportant quatre atomes de carbone). Si ces éléments sont dans une relation spatiale convenable, en termes de distances et d'angles, le composé présente l'odeur musquée. Chacun des éléments peut être remplacé par un élément différent mais équivalent du point de vue des interactions avec le récepteur. Une fois ces caractéristiques établies, il devient plus facile de concevoir des molécules nouvelles ou de modifier des molécules existantes pour obtenir de nouveaux muscs (Chastrette, 2012).

De plus, le fait qu'un grand nombre de couples d'énantiomères aient des odeurs différentes montre l'importance de la structure tridimensionnelle des odorants (Tableau 6). Mais cette différenciation stéréochimique n'est pas générale et la plupart des stéréoisomères sont décrits comme ayant des odeurs proches, tandis que d'autres ne se distinguent que par leur seuil de perception (Meierhenrich et al., 2005).

Tableau 6 : Exemples d'énantiomères ayant des odeurs différentes (Meierhenrich et al., 2005).

Structure	Noms et odeurs
	(4S)-(+)-carvone herbacée, graines de carvi
	(4R)-(-)-carvone menthe verte
	(S)-(-)-2-méthyl butan-1-ol frais, éthéré
	(R)-(+)-2-méthyl butan-1-ol fermenté, gras

Les besoins croissants de la parfumerie et de la cosmétique d'une part et la faible disponibilité et le prix élevé des matières premières d'autre part rendent indispensable la synthèse de molécules odorantes. Une première démarche dans ce but consiste à analyser très finement les essences naturelles, à identifier les composés d'odeur puissante et à en faire la synthèse. Une deuxième démarche consiste, comme on le fait en pharmacologie, à synthétiser des molécules nouvelles proches de molécules commerciales existantes. Compte tenu du prix de revient d'une synthèse, on est amené à établir entre la structure chimique des molécules connues et leur odeur des relations permettant de prédire l'odeur de molécules non encore synthétisées (Chastrette, 2012). La perspective de disposer de relations structure/odeur fiables devrait permettre alors aux chimistes d'avancer plus rapidement dans la découverte de nouvelles molécules odorantes. Ceci est une nécessité pour l'industrie qui doit faire face à des contraintes réglementaires de plus en plus strictes et chercher des substituts aux molécules dont l'usage se trouve restreint. C'est par exemple le cas du citral ou de l'isoeugénol dont l'usage a été réglementé par la Communauté européenne, bien qu'ils soient l'un et l'autre présents dans les extraits naturels et utilisés traditionnellement dans de nombreuses compositions (Meierhenrich et al., 2005).

3.4. Rôle de la concentration des substances odorantes

Les trois principales dimensions des odeurs (bien qu'il en existe d'autres), sont l'intensité (force), leur qualité (identité) et leur tonalité hédonique (agrément/désagrément).

L'intensité de la perception est reliée à la concentration de la substance. Certaines substances ont un seuil olfactif très bas, sans que l'on sache pourquoi. L'odeur de certaines molécules peut être perçue à des concentrations extrêmement faibles. Par exemple, la pyrrolidino[1,2-e]-4H-2,4-diméthyl-1,3,5-dithiazine dont les deux énantiomères peuvent être détectés par l'Homme à une concentration de 10^{-18} g/L d'eau, ce qui correspond à environ 4 µg dans une piscine olympique (2 500 m³ d'eau)(Meierhenrich et al., 2005)!

La sensibilité aux odeurs des êtres humains est variable. La sensibilité olfactive d'un sujet pour une molécule odorante s'évalue par la détermination du seuil de détection (concentration à laquelle le sujet détecte l'odeur avec une probabilité de 0,5) (Bossy, 1990).

Mais, il a aussi été noté que la perception d'un odorant peut être fortement modifiée en fonction de sa concentration. C'est le cas du thioterpinéol qui est décrit comme ayant une odeur de fruit tropical à faible concentration, une odeur de raisin à concentration plus élevée, alors qu'il devient même nauséabond à forte concentration. La combinatoire associée aux interactions des odorants avec les récepteurs olfactifs et l'image bulbaire qui en résulte sont donc variables avec la concentration de l'odorant (Meierhenrich et al., 2005).

4. Parfumage des produits cosmétiques

De nombreuses formulations cosmétiques contiennent des compositions parfumantes. Le parfumage des produits dermato-cosmétiques tels que les produits solaires, les produits capillaires, les produits de soins et d'hygiène, doit tenir compte de la réactivité des ingrédients composant le produit mis sur le marché (Roth, 2006). Le parfum, contrairement aux matières premières traditionnelles, est un produit qui est différent dans chaque application et dont le développement demande un sens artistique. A chaque formulation cosmétique est associée une odeur particulière (Le Perchec, 1994). Le parfum n'est pas utile au niveau de la performance des produits, il a la propriété d'être ressenti à distance et est utilisé pour renforcer l'image d'un produit et attirer le consommateur. C'est un critère déterminant pour l'achat et le renouvellement de l'achat d'un produit (Ho Tan Tai, 1999). Le consommateur achète généralement à l'odeur. Aussi la fragrance d'un produit de beauté est de la plus haute importance.

Toute une palette de substances naturelles ne peut pas être utilisée dans les produits car on n'a pas réussi à couvrir leur odeur par un parfum. Inversement, une note parfumée peut fidéliser le client et lui faire acheter plusieurs produits de la marque uniquement pour leur senteur, le parfum étant alors associé à la marque (Stiens, 2005).

Selon les revendications marketing et techniques attachées à l'usage d'une composition parfumante, le produit fini préparé aura une fonctionnalité de produit parfumant ou de produit parfumé. La distinction se fait selon la fonction et la concentration en parfum (Roth, 2006).

4.1. Définition d'un produit parfumant

Un produit parfumant est fortement à moyennement concentré en composition de parfum. Il y a alors peu de problèmes de couverture de base mais quelques problèmes de miscibilité ou de modification de texture.

Il s'agit soit de lignes dérivées d'un parfum féminin ou masculin, soit de produits isolés, lotions après-rasage, déo-parfums, bains moussants ou gels douche ... Dans le cas des produits dérivés d'un parfum connu, il est nécessaire que leur odeur soit fidèle à l'odeur de l'eau de toilette ou de l'eau de parfum et cela quels que soient le support et le mode d'utilisation. Des problèmes de couleur et de miscibilité peuvent alors se manifester (Roth, 2006)

4.2. Définition d'un produit parfumé

Un produit parfumé est très faiblement à moyennement concentré en composition de parfum. Il peut alors y avoir de nombreux problèmes de couverture de base ainsi que quelques problèmes de miscibilité.

Dans cette catégorie entre la plupart des produits d'hygiène et de soins. Le parfumage doit rendre le produit agréable à l'emploi. Il amplifie la perception d'efficacité et accentue la personnalité du produit (Roth, 2006).

4.3. Concentrations moyennes de compositions parfumantes par produit cosmétique

Selon le support et la fonctionnalité du produit cosmétique, les concentrations en composition parfumante ne seront pas les mêmes. Elles sont détaillées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Concentrations des parfums dans les différents supports (Roth, 2006)

Applications	% moyen dans les produits parfumés	% moyen dans les produits parfumants
Antiperspirants	0,5 à 1	1 à 3
Après rasage	1 à 3	2 à 4
Bains moussants	1 à 2	2 à 5
Crèmes et émulsions fluides : mains et visage	0,1 à 1	
Crèmes et émulsions fluides : corps	0,1 à 1	1 à 5
Crèmes et émulsions fluides : rasage	0,1 à 1	1 à 2
Déodorants (aérosol, stick, squeeze, crème)	0,5 à 1,5	1 à 3
Dépilatoires (crèmes et mousses)	0,5 à 1	
Gels douche	1	1 à 4
Huiles pour le bain dispersibles		3 à 10
Huiles pour le bain flottantes		10 à 20
Huiles corporelles	0,5 à 1	1 à 6
Laits démaquillants	0,1 à 0,4	
Laques	0,1 à 0,3	
Lotions capillaires	0,2 à 0,5	0,5 à 2
Lotions toniques pour le visage	0,05 à 0,2	
Maquillage : fond de teint	0,3 à 1	

Maquillage : poudre	0,8 à 1	
Maquillage : rouge à lèvres	0,2 à 1	
Maquillage : yeux	0 à 0,1	
Masques	0,3 à 0,5	
Permanentes	0,3 à 1	
Savons	0,5 à 1,5	1 à 5
Savons liquides	0,5 à 2	
Shampooings	0,5 à 1	1 à 3
Sels de bain	0,1 à 0,4	1 à 3
Talc	0,5 à 1,5	1 à 4

4.4. Choix des matières premières pour le parfum d'un produit cosmétique

Le parfumage d'un produit cosmétique doit tenir compte de plusieurs facteurs incontournables dont le prix des matières premières, la performance olfactive, la stabilité chimique, la stabilité physique du produit.

4.4.1 Le prix des matières premières :

Le coût est l'un des paramètres principaux dont un parfumeur doit tenir compte. Généralement, le prix par kilogramme de la matière première d'un produit parfumant est inférieur à celui de l'eau de toilette de départ (Warr et Regniez, 2005). Les matériaux comme l'huile essentielle absolue de rose (épicée, note de poivre), ou de jasmin absolu, qui sont fortement estimées pour ajouter une signature à une eau de toilette, peuvent être réduits dans leur concentration quand ils sont utilisés dans les produits de soins ou être remplacés par des matières premières moins nobles. Dans ce cas, l'huile d'Elemi ou l'Hédione peuvent être respectivement des remplaçants potentiels à prix réduits (Warr et Regniez, 2005).

4.4.2 La performance olfactive :

Certaines matières premières sont parfois olfactivement très reconnaissables dans les conditions parfaites de l'odeur neutre d'une eau de toilette, mais elles disparaissent en cas d'augmentation des odeurs de base, ce qui est souvent le cas avec un shampoing ou une crème hydratante avec des agents actifs bénéfiques.

Certaines matières premières comme le Lylal doivent être utilisées à des pourcentages sensiblement plus élevés comme huile de parfum pour être perçues dans une base de shampoing comparée à celle

d'une eau de toilette. De la même façon, quelques notes marquantes comme l'aldéhyde C8 ou C10 ont une bonne performance olfactive dans les bases de shampoing pour donner une note d'orange prononcée, mais seraient trop agressives utilisées de la même manière dans une eau de toilette, alors qu'une huile essentielle plus naturelle serait préférable.

Un autre aspect de la performance olfactive est le positionnement équilibré des matières premières du parfum qui ont un impact sur un shampoing ou sur un produit lavant du corps, mais qui n'est pas pertinent pour une eau de toilette vaporisée directement sur la peau. Par exemple, les matières premières comme la vanilline, qui sont très hydrosolubles, seront facilement perçues au débouché d'une bouteille de shampoing, mais diluées facilement dans l'eau du bain ou de la douche. Alors qu'une matière première comme l'Ambretone, qui est une huile beaucoup plus soluble, sera moins évidente à percevoir au débouché de la bouteille car elle sera bien solubilisée dans les particules d'agents tensio-actifs, mais en dilution sur la peau ou les cheveux plus hydrophobes, elle laissera une note durable sur le corps après utilisation du produit (Warr et Regnietz, 2005).

4.4.3 La stabilité chimique :

Peu d'obligations sont requises pour la stabilité chimique dans les eaux de toilette si les mesures appropriées sont prises (par exemple l'utilisation des filtres UV). La formation des bases de Schiff entre les aldéhydes et les amines peut provoquer une apparition de forte couleur, qui peut être indésirable (Warr et Regnietz, 2005).

Les shampoings et produits pour le corps ne sont pas inertes et, selon la base utilisée, quelques matières premières seront instables. Les esters simples (en particulier les acétates) hydrolyseront lentement avec le temps pour donner l'acide et l'alcool. La stabilité de la couleur peut être une solution car certaines matières premières peuvent s'oxyder lors du stockage d'un produit pour donner un jaunissement comme la vanilline par exemple (Warr et Regnietz, 2005).

La base la plus difficile en terme de stabilité chimique dans un produit est celle de l'antiperspirant où la combinaison de l'état acide (pH 3-4 pour un roll-on) et des sels métaux (chloro-hydrate d'aluminium, de zirconium) réduit la palette de matières premières disponibles pour le parfumeur. Il est difficile d'identifier les règles simples dans lesquelles les matériaux sont stables ou instables, mais en général les groupes les plus chimiquement réactifs sont moins stables, ainsi les aldéhydes sont en général moins stables que les cétones ou les lactones (Roth, 2006).

Les matières premières contenant les groupes aromatiques (eugénol par exemple) développent parfois de la couleur, sans doute due à des combinaisons complexes avec le métal. Le même phénomène est souvent vrai pour les huiles naturelles, particulièrement avec le citron. C'est pourquoi des nitriles peuvent être parfois employés pour remplacer des matériaux comme le citral (Warr et Regnietz, 2005).

Une autre source de problèmes est celle due aux produits qui développent une odeur particulière à l'utilisation et généralement indésirable comme par exemple avec les produits autobronzants (base olfactivement difficile dans tous les cas). Ceci est lié à une réaction chimique entre les protéines de la peau et l'agent actif, le dihydroacétone (DHA).

4.4.4 La stabilité physique du produit :

L'instabilité physique ou un changement d'aspect visuel d'un produit après incorporation d'un parfum n'est pas exceptionnel. Les réactions physiques sont principalement liées à la diversité des produits cosmétiques. En effet, les matières premières entrant dans les formules de ces produits apportent des réactivités variées et des odeurs diverses. Les réactions se produisent lors de la mise en présence de la base cosmétique avec la composition de parfum (Roth, 2006).

Les formes galéniques peuvent être aussi à l'origine de réactions physiques : par exemple la nécessité de maintenir la forme sphérique de billes d'huile évoluant dans une solution aqueuse à parfumer. Les méthodes de fabrication peuvent être aussi en cause : lors de la préparation de stick (déodorant ou labiaux) la composition de parfum peut être incorporée à haute température, provoquant la réaction ou l'évaporation de certaines matières premières de celle-ci.

Parfois la solution est liée davantage à la formulation du produit qui a une puissance de solubilisation insuffisante pour dissoudre le parfum au niveau désiré d'incorporation, et parfois la solution est liée davantage à la composition du parfum. Les problèmes peuvent se produire s'il y a une concentration élevée d'électrolytes dans la base, car ceci modifie les caractéristiques de l'agent de solubilisation qui a été particulièrement choisi pour ses conditions d'électrolytes basses.

Pour les formulations spécifiques, par exemple pour un produit avec un niveau significatif d'huile de silicone, des dissolvants « huileux » spécifiques ont besoin d'être utilisés et d'autres évités pour assurer qu'un parfum peut être facilement incorporé (Warr et Regniez, 2005). Un autre aspect de la stabilité du produit peut se révéler dans le contenant pendant le stockage. Les pertes de matières premières du parfum dans ou par le contenant peuvent être significatives, particulièrement pour les produits en grande partie aqueux.

4.5 Législation concernant les substances odorantes dans les produits cosmétiques

Auparavant, toutes les substances composant la composition parfumante d'un produit étaient rassemblées sous le terme générique de « parfum » (fragrance) ou « aroma » (Stiens, 2005).

Depuis mars 2005, la 7^{ème} directive européenne pour les cosmétiques exige que 26 substances odorantes potentiellement allergènes soient déclarées sur le récipient et l'emballage de chaque produit cosmétique. Cette obligation d'étiquetage concerne les produits qui contiennent (Lafforgue et Thiroux, 2008) :

- 0,001 % de l'une de ces 26 substances pour les produits « lean-on » (non rincés) qui restent sur la peau,
- 0,01 % de l'une de ces 26 substances pour les produits « rinse-off » destinés à être rincés.

Ces substances, sous leur dénomination INCI sont : Amyl cinnamal, Amylcinnamyl alcohol, Anisyl alcohol, Benzyl alcohol, Benzyl benzoate, Benzyl cinnamate, Benzyl salicylate, Cinnamyl alcohol,

Cinnamal citral, Citronellol, Coumarin, Eugenol, Farnesol, Geraniol, Hexyl cinnamaldehyde, Hydroxycitronellal, Hydroxymethylpentylcyclo-hexenecarboxaldehyde, Isoeugenol, Lilial, d-Limonene, Linalool, Methyl heptin carbonate, 3-Methyl-4-(2, 6, 6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one, Oak moos (Evernia Prunastri Extract), Tree moos (Evernia Furfuracea Extract) (Stiens, 2005). Les substances potentiellement allergènes seront plus longuement traitées dans le paragraphe 5.

Les autres informations devant figurer obligatoirement sur l'emballage d'un cosmétique sont :

- Le nom et l'adresse du fabricant ou de la personne responsable de la mise sur le marché dans un Etat membre de l'UE ;
- Le pays d'origine pour les produits fabriqués en dehors de l'UE ;
- Le contenu nominal en masse et en volume, sauf pour les emballages contenant moins de 5 g ou moins de 5 mL, des échantillons gratuits et des unidoses, ainsi que pour certains préemballages comprenant un ensemble de pièces ;
- La liste des ingrédients contenus dans le produit, dans l'ordre décroissant de leur importance pondérale, sous leur dénomination internationale (INCI) précédée du mot « ingrédients ». Les parfums et arômes apparaissent sous le nom « parfum » ou « aroma ». Les 26 substances parfumantes faisant partie de la liste des allergènes étiquetables doivent toutefois figurer en clair sur l'étiquetage ;
- La date de durabilité minimale annoncée par la mention « à utiliser de préférence avant fin ». Il s'agit de la date jusqu'à laquelle le produit, conservé dans des conditions appropriées, continue à remplir sa fonction initiale et ne nuit pas à la santé humaine. Cette mention n'est pas obligatoire pour les produits dont la durabilité minimale excède 30 mois ;
- La période après ouverture sans dommage par le consommateur, indiquée par le symbole d'un pot de crème ouvert suivi de la durée d'utilisation : elle doit figurer sur les produits ayant une durabilité supérieure à 30 mois ;
- Les précautions particulières d'emploi ;
- Le numéro de lot de fabrication ;
- La fonction du produit (Code la santé publique, articles L. 5131-6 et R. 5131-4).

4.6 Solutions pour augmenter la stabilité du parfum dans un produit cosmétique

La stabilité d'un composé parfumant ou aromatisant est un paramètre très important à prendre en compte. Il est souvent nécessaire de réaliser de petites modifications structurales sur un composé ayant une odeur ou un arôme intéressant mais peu stable, pour conduire à un composé plus stable possédant des propriétés organoleptiques proches.

Ainsi, les aldéhydes aliphatiques comme le n-octanal ou n-décanal possèdent des propriétés olfactives particulièrement intéressantes avec des notes « peau d'orange ». Ils sont employés en solution alcoolique dans plusieurs parfums de luxe comme N°5 de Chanel. Cependant, leur utilisation pour parfumer des produits d'usage quotidien (savons, détergents...) est limitée par le manque de

stabilité de la fonction aldéhyde. La chimie a apporté plusieurs solutions à ce problème. La plus utilisée consiste à remplacer la fonction aldéhyde par un groupement plus stable (nitrile, acétyle, oxime) tout en conservant les mêmes propriétés olfactives (Meierhenrich et al., 2005).

Les molécules qui constituent les compositions parfumantes sont très volatiles et posent le problème de la durabilité de l'odeur perçue. De plus, ces molécules sont le plus souvent dérivées d'alcools, d'aldéhydes ou de cétones et peuvent présenter une certaine instabilité vis-à-vis des autres constituants de la formule (Aubry et al., 2005).

L'industrie des cosmétiques s'intéresse à la création de nouvelles molécules à haut impact olfactif et à la manière de prolonger la perception de l'odeur de parfum afin d'augmenter les performances des produits de consommation.

Certaines molécules de parfum, en particulier les notes de tête et les notes de cœur, telles que les alcools (géraniol, citronellol ...), les aldéhydes (citrал, lillal ...) et les cétones (damascone, ionone ...) sont en effet des molécules très volatiles et leur odeur n'est perçue que sur une durée très brève (quelques heures) après l'application. De plus, pour certaines, leur caractère hydrophile est tel qu'elles sont éliminées avec l'eau lors des processus de rinçage au lieu de rester fixées sur la peau, dans le cas des produits de soin, ou sur les cheveux dans le cas des shampooings (Aubry et al., 2005).

Il est donc nécessaire de protéger le parfum tout en le libérant de manière lente et contrôlée lors de son utilisation.

4.6.1. L'encapsulation

La technique la plus largement employée pour prolonger l'effet de ces composés est l'encapsulation des parfums dans une matrice, ce qui, en plus, augmente leur stabilité en milieu agressif. L'actif est alors libéré soit par diffusion contrôlée à travers la matrice dans laquelle il est incorporé soit par destruction de la capsule. C'est une technique couramment utilisée dans les déodorants corporels. Toutefois, son application dans les liquides aqueux reste limitée du fait de problèmes de rétention des parfums dans les microcapsules au cours du stockage de ces produits. De plus, les microcapsules et autres vecteurs colloïdaux sont facteurs de turbidité lorsqu'ils sont mis en suspension dans l'eau et ne peuvent être utilisés, par exemple, dans les produits transparents (Aubry et al., 2005).

4.6.2. Les précurseurs de parfums

Une alternative à l'encapsulation consiste en la préparation de précurseurs de parfum ou « pro-parfums » qui libèrent une molécule active par clivage d'une liaison covalente au cours de l'application. Les conditions d'utilisation telles que la présence d'oxygène, la température, une enzyme, des microorganismes, la lumière ou le pH peuvent déclencher la libération d'une ou plusieurs molécules de parfum. C'est le même concept que dans l'industrie pharmaceutique avec les prodrogues (Aubry et al., 2005).

De nombreux précurseurs ont ainsi été développés. Il existe une grande variété de familles chimiques. On distingue ainsi :

- Les précurseurs dérivés d'esters : céto-esters, esters alpha-insaturés, esters d'énols, phosphates d'esters, dérivés de benzoate, sulfonates, carbonates, borates.
- Les précurseurs possédant une ou plusieurs fonctions éthers : cétals et acétals, orthoesters, orthocarbonates, oxazolidines, polymères de silicones.
- Les précurseurs dérivés de cétones : alkyl phényl cétones
- Les précurseurs dérivés de sucres : clivage des liaisons de type glycosidique.

Toutefois les applications restent rares en raison des difficultés pratiques du processus. Cela peut prendre plusieurs années et la plupart des précurseurs ne libère qu'une seule molécule de parfum. Les précurseurs de parfum doivent être utilisés si l'effet désiré ne peut être obtenu simplement, en augmentant les quantités de parfum. Dans ce cas, les précurseurs deviennent compétitifs avec d'autres techniques plus traditionnelles telles que la microencapsulation.

L'incorporation d'une composition parfumante est soumise aux mêmes contraintes que toutes les autres matières premières actives ou additives de la formule cosmétique. L'application d'un produit cosmétique sur la surface de la peau s'inscrit dans une perception en deux dimensions. En incorporant un parfum, le formulateur ajoute une troisième dimension à son produit. La dimension olfactive se coordonne alors avec la sensation du toucher et le produit parfumé révèle ainsi un nouvel univers à son utilisateur (Roth, 2006).

Il est clair que le parfum n'entre pas dans la catégorie des cosmétiques actifs, mais il en est l'un des auxiliaires indispensables et un atout évident sur le plan de l'attrait, donc un atout commercial. Toutes les formulations cosmétiques en contiennent, même en très petites quantités, et commercialement, sa présence n'est pas fortuite. Il est l'auxiliaire unique qui affirme la part de rêve et d'imaginaire que véhicule le produit cosmétique (Le Perchec, 1994).

5. Allergie aux parfums

Aujourd'hui, près de 3000 molécules, dont 300 à 400 d'origine naturelle, sont utilisées et mélangées pour obtenir de nouvelles senteurs. Un parfum, qu'il soit pur ou incorporé dans un produit cosmétique, peut ainsi contenir de 10 à 300 composés différents (Giménez-Arnau, 2009) dont plusieurs peuvent représenter des allergènes puissants. En effet, les parfums sont les premiers allergènes des cosmétiques (Mathelier-Fusade, 2009). Les parfums sont sous haute surveillance depuis plusieurs années en raison de la forte augmentation du nombre de réactions allergiques de contact observées à la fois avec les produits parfumés concentrés (eaux de toilette, déodorants. . .), et avec les parfums contenus dans les produits cosmétiques, topiques médicamenteux et ménagers. La prévalence exacte de l'allergie de contact aux parfums dans la population générale n'est pas connue. Les seules données dont nous disposons à l'heure actuelle sont celles de la fréquence de l'allergie de contact aux parfums dans les populations de malades testés pour eczéma. Elles sont toutes en faveur d'une augmentation constante de la fréquence de cette allergie depuis les dernières années qui actuellement dépasserait les 10 %. Au vu de l'omniprésence des produits de notre environnement qui contiennent du parfum, cette augmentation de fréquence d'allergie de contact devient un réel problème de santé publique avec un impact socioéconomique (Giordano-Labadie, 2011).

Environ 8 à 15 % des patients consultant pour une allergie de contact présentent des signes cliniques de sensibilisation aux parfums. Les sources d'allergènes sont très nombreuses et le diagnostic d'une allergie de contact à un composant particulier d'un parfum est, en conséquence, difficile (Giménez-Arnau, 2009).

5.1 Marqueurs de l'allergie aux parfums de la batterie standard européenne

Afin de détecter au mieux ces allergies aux parfums, nous avons à notre disposition plusieurs tests. Cependant, étant donné qu'il existe plus de 100 essences naturelles et des milliers de produits de synthèse, tous ne peuvent être testés. La détection d'une allergie de contact aux parfums peut se faire par des marqueurs indirects d'allergie aux fragrances comme le baume du Pérou ou la colophane. Mais il existe des marqueurs spécifiques d'allergie aux parfums qui sont les mélanges, fragrances mix (FM) I et II et l'hydroxyisohéxyl 3-cyclohexène carboxaldéhyde ou Lyréal®.

Fisher et surtout Larsen (1977) furent les premiers à contribuer à sélectionner les premiers allergènes les plus souvent retrouvés dans les allergies aux parfums et à inclure dans la batterie standard des « marqueurs » comme la colophane, le baume du Pérou et la fragrance mix I. Il faudra attendre ensuite le début des années 2000 pour voir apparaître de nouveaux marqueurs tel que fragrance mix II et le Lyréal® en raison de la trop faible sensibilité des premiers (Frosch et al, 2005).

Ces tests ont été complétés en 2005 par 26 autres du fait de la directive 2003/15/CE stipulant que les 26 substances parfumantes ou aromatiques, identifiées comme étant potentiellement allergisantes, devaient figurer en clair dans la liste des ingrédients quelle que soit leur fonction, dès lors que leur concentration dépassait 0,001 % dans un produit non rincé (crèmes, lotion, lingettes . . .) et 0,01 %

dans les produits rincés (shampooing, savon, gel douche . . .). Alors qu'auparavant toutes les substances parfumantes étaient rassemblées sous le générique de « parfum » ou « fragrance », le détail des 26 allergènes de parfums devenait obligatoire.

Aujourd'hui, plusieurs « marqueurs » de l'allergie aux parfums sont à disposition. La batterie standard de l'International Contact Dermatitis Research Group (ICDRG) comporte en effet cinq marqueurs de l'allergie aux parfums (Pons-Guiraud, 2007) :

- La colophane est une résine naturelle issue du pin et d'autres espèces de conifères (rosin en anglais) composée d'acide résiniques et de leurs esters (diterpènes et sesquiterpènes). En cosmétique, on retrouve généralement la colophane (nom INCI : colophonium) dans les mascaras waterproof, ombres à paupières, fonds de teint, cires dépilatoires, brillantines, rouges à lèvres (nacrés), vernis à ongles (nacrés), onguent naturel à base de pin.
 - Le baume du Pérou (nom INCI : *Myroxylon pereirae*) est une substance naturelle extraite d'un arbre d'Amérique centrale (*Myroxylon pereirae*) contenant de très nombreux constituants potentiellement allergisants. Les principales substances allergisantes sont l'acide cinnamique, le benzoate de benzyle, le benzyle cinnamate, le farnesol, la vanilline et, en faible quantité, l'alcool benzylique. En cosmétologie, le baume du Pérou est utilisé en tant que cicatrisant et fixateur de parfums et se retrouve principalement dans les baumes pour les lèvres et les produits solaires.
 - Le Fragrance Mix I (FM I), établi par Larsen dans les années 70, est l'outil principal de diagnostic pour une allergie de contact due aux fragrances. C'est un mélange de huit substances parfumantes (aldéhyde amylcinnamique, aldéhyde cinnamique, alcool cinnamique, hydroxycitronellal, eugénol, isoeugénol, géraniol, mousse de chêne). Chacun des composants du fragrance mix I est concentré à 1 % auquel est ajouté en émulsifiant le sorbitan sesquioléate dilué à 5 % (Mathelier-Fusade, 2009). Il s'agit des substances utilisées couramment dans la constitution des parfums qui ont été le plus souvent incriminées dans les cas d'allergie de contact aux fragrances. Le FM I détecte entre 70 et 80 % des cas d'allergie. L'ICDRG et l'*European Environmental and Contact Dermatitis Research Group* (EECDRG) préconisent un test épicutané à 8 % dans la vaseline blanche : 1 % de concentration pour chacun des constituants (Tableau 8). Ce mélange de diverses substances (FM I) est destiné à dépister le plus grand nombre possible d'intolérances aux parfums. Dans les cas douteux (réaction d'irritation probable) ou en cas de forte suspicion d'allergie à un cosmétique, il est utile de tester séparément chacun des constituants.
- **L'aldéhyde alpha-amyl cinnamique** est une substance parfumante de synthèse présente dans beaucoup de cosmétiques, y compris pour bébés.
 - **L'aldéhyde cinnamique** est un irritant primaire et un allergène puissant, bien que sa concentration dans les parfums soit toujours très faible. Il est présent dans l'essence de cannelle et la muscade.

- **L'alcool cinnamique** est le produit d'oxydation de l'aldéhyde cinnamique mais se rencontre comme tel dans diverses essences naturelles (jacinthe).
- La **mousse de chêne** (*oak moss*) est un mélange de plusieurs lichens et contient surtout de l'évernine, extraite d'*Evernia prunastri*.
- L'**hydroxycitronellal** est le parfum habituellement utilisé pour donner à un produit cosmétique une odeur de lilas ou de muguet.
- L'**eugénol** se trouve en grandes quantités dans les clous de girofle (jusqu'à 85 %), la marjolaine, la muscade, le piment rouge, les feuilles de cannelle et même dans certaines roses. C'est aussi un allergène important chez les dentistes qui l'utilisent dans les pansements dentaires et comme stabilisateur de monomères.
- L'**iso-eugénol** se trouve dans l'ylang-ylang et d'autres essences. Il intervient dans la fabrication de la vanilline.
- Le **géraniol** est un alcool terpénique très employé dans l'industrie de la parfumerie ; il est contenu dans l'essence de rose et d'autres essences (néroli, lavande, géranium, rose, palmarosa, ylang-ylang). On le trouve aussi dans certaines herbes et épices (coriandre, thym, gingembre, muscade) et certains fruits (pomme, abricot, cassis, mûre).

Cependant ces composants ne représentent pas la globalité des structures chimiques pouvant être retrouvées dans les parfums. L'utilisation unique du FM I peut manquer des cas de sensibilisation à d'autres fragrances ce qui a conduit au développement de tests supplémentaires.

Tableau 8 : Batterie fragrance mix I : concentration de chacun des constituants à 8% dans la vaseline, pour un test épicutané. Chacun de ces composants est disponible pour être testé individuellement, à une concentration identique à celle du *mix* (1 % vaseline) (Tomb, 2009).

Composants (nom usuel/nom INCI)	Concentrations (%)
Aldéhyde α -amyl cinnamique (<i>α-amyl-cinnamaldehyde, amyl cinnamal</i>)	1
Aldéhyde cinnamique (<i>cinnamaldehyde, cinnamal</i>)	1
Alcool cinnamique (<i>cinnamyl alcohol</i>)	1
Mousse de chêne (<i>oak moss absolute, Evernia prunastri</i>)	1
Hydroxycitronellal	1
Eugénol	1
Iso-eugénol	1
Géraniol	1

- Le Fragrance Mix II (FM II), établi par Frosch en 2005 et constitué de six molécules nouvellement identifiées comme responsables de nombreux cas d'allergie de contact aux parfums : hydroxyisohexyl-3-cyclohexène carboxaldéhyde (Lyréal®), citral, farnésol, citronellol, aldéhyde alpha-hexyl cinnamique, coumarin. Ce mélange est à notre disposition depuis 2006 et est inclus dans la batterie standard européenne

(BSE) depuis 2008. La concentration préconisée est de 14% dans la vaseline blanche (Giménez-Arnau, 2009) (Tableau 9).

- Le **citral** est un monoterpène présent dans le citron, la rose, le gingembre et de nombreux fruits (pamplemousse, orange, céleri, abricot, cassis, raisin, kiwi, mangue, melon, prune, framboise).
- Le **farnésol** est un alcool sesquiterpénique à l'odeur de muguet, présent à l'état naturel dans un grand nombre de plantes.
- La **coumarine** y est aussi présente naturellement ; elle dérive de la phénylalanine et possède des propriétés antioxydantes. Son odeur rappelle le foin fraîchement coupé. Elle peut être photosensibilisante.
- Le **citronellol** est un alcool monoterpénique présent dans la rose.
- L'**aldéhyde alpha-hexyl-cinnamique** est une substance parfumante de synthèse, à l'odeur de jasmin.
- L'hydroxyisohexyl 3-cyclohexene carboxaldéhyde (Lyréal®) est une substance de synthèse, fréquente dans de très nombreux cosmétiques et considérée comme la plus allergisante de ce mélange. D'ailleurs, l'EECDRG (European Environmental and Contact Dermatitis Research Group) a préconisé de l'incorporer distinctement dans la batterie standard, à la concentration de 5 % dans la vaseline blanche.

Tableau 9 : Batterie fragrance mix II: concentration de chacun des constituants à 14% dans la vaseline pour un test épicutané. Chacun de ces composants est disponible pour être testé individuellement, à une concentration double de celle du *mix* ; de plus, le Lyréal® devrait être, comme le *fragrance mix II*, intégré à la batterie standard (à la concentration de 5 % vaseline) (Tomb, 2009).

Composants (noms usuels/noms INCI)	Concentrations (%)
Hydroxyisohexyl 3-cyclohexene carboxaldéhyde (Lyréal®)	2,5
Citral	1
Farnésol	2,5
Coumarine	2,5
Citronellol	0,5
Aldéhyde α -hexyl-cinnamique (α -hexyl cinnamaldehyde)	5

C'est l'European Environmental and Contact Dermatitis Research Group (EECDRG) qui définit pour les pays européens le contenu de la batterie standard européenne (BSE). Périodiquement, la BSE est réactualisée afin de retirer des allergènes obsolètes ou d'introduire des allergènes émergents . . . (Giordano-Labadie, 2011).

La directive cosmétique 76/768/EEC régle en Europe l'évaluation et l'utilisation des ingrédients entrant dans la composition des produits cosmétiques. Cette directive de 1976 a été modifiée par l'adoption de son septième amendement en 2003. Le septième amendement a apporté trois modifications principales à la directive « Cosmétiques » : des obligations nouvelles pour les tests sur les animaux, une mention apparente sur les emballages des produits concernant la date d'utilisation et une précision relative à la composition des produits (Giménez-Arnau, 2009).

Les fabricants doivent mentionner les composés allergisants contenus dans les compositions « parfumantes » et aromatiques. Les personnes développant des réactions face aux cosmétiques connaissent parfois la molécule à l'origine de leurs troubles et la mention sur l'emballage permet d'éviter l'utilisation du produit allergisant. Cette stratégie d'étiquetage est basée sur l'hypothèse qu'une interdiction de ces produits n'est pas nécessaire pour contrôler avec succès l'allergie de contact, si ces ingrédients sont utilisés à des concentrations « sûres » et si les consommateurs sont bien informés de leur présence. À ce jour, 26 composés ont été identifiés par le comité scientifique des produits cosmétiques et des produits non alimentaires (SCCNFP), devenu ensuite le comité scientifique des produits de consommation (SCCP). Ces 26 ingrédients ont été identifiés sur la base des définitions données par l'Union Européenne (Annexe VI de la Directive 67/548/EEC) et par l'Organisation Mondiale de la Santé (Tableau 10 extrait de Tomb, 2009). Un seuil administratif d'étiquetage a été introduit pour éviter que certains ingrédients, présents dans tous les produits, même à l'état de traces ne soient étiquetés. Ces seuils d'étiquetage ont été fixés à 100 ppm (0,01 %) pour les produits à enlever par rinçage et à 10 ppm (0,001 %) pour les produits à ne pas rincer, restant au contact de la peau (Giménez-Arnau, 2009).

Tableau 10 : Les 26 substances parfumantes dont la présence doit être signalée sur les cosmétiques
(Tomb, 2009)

Nom français ou formule chimique	Nom INCI	État naturel	Présent dans FM I ou FM II
Aldéhyde α -amyl cinnamique	<i>Amyl cinnamal</i>	Non	I
Alcool benzylique	<i>Benzyl alcohol</i>	Abricot, amande, pomme, asperge, banane, cassis, mûre	
Alcool cinnamique ou cinnamylique	<i>Cinnamyl alcohol</i>	Jacinthe	I
Citral	Citral	Pamplemousse, orange, céleri, abricot, cassis, raisin, kiwi, mangue, gingembre, melon, prune, framboise, rose	II
Eugénol	<i>Eugenol</i>	Clou de girofle, cannelle, marjolaine, muscade, piment rouge, rose	I
Hydroxycitronellal	Hydroxycitronellal	Non	I
Iso-eugénol	<i>Isoeugenol</i>	Ylang-ylang	I
Alcool amylcinnamique (2-pentyl-3-phénylprop-2-1-ol)	<i>Amylcinnamyl alcohol</i>	Non	
Salicylate de benzyle	<i>Benzyl salicylate</i>	Fleur de pommier, jasmin	
Aldéhyde cinnamique, cinnamaldéhyde	<i>Cinnamal</i>	Cannelle, muscade	I
Coumarine	<i>Coumarin</i>	Oui	II
Géraniol	<i>Geraniol</i>	Pomme, abricot, airelles noires, cassis, mûre, coriandre, gingembre, muscade, thym, géranium, rose, palmarosa, ylang-ylang	I
Hydroxyisohexyl 3-cyclohexene carboxaldéhyde (Lyréal®)	<i>Hydroxyisohexyl 3-cyclohexene carboxaldehyde</i>	Non	II
Alcool 4-méthoxybenzylique	<i>Anise alcohol</i>	Tomate, Miel	
Cinnamate de benzyle	<i>Benzyl cinnamate</i>	Oui	
Farnésol	Farnesol	Rose	II
2-(4-Tert-butylbenzyl) propionaldéhyde (lilial) (p-tert-butyl-7-methylhydrocinnamal)	<i>Butylphenyl methylpropional</i>	Non	
Linalol	<i>Linalool</i>	Bois de rose (80 %), lavande (30 %), lavandin (30 %), banane, mûre, haricot, myrtille, pomme, abricot, artichaut, thym, rose, palmarosa, ylang-ylang	
Benzoate de benzyle	<i>Benzyl benzoate</i>	Oui	
Citronellol	<i>Citronellol</i>	Pomme, abricot, cassis, mûre, myrtilles, orange, fruits de la passion, pêche, rose	II
Aldéhyde α -hexyl-cinnamique (R)-p-mentha-1,8-diène	<i>Hexyl cinnamal</i>	Non	II
Oct-2-ynoate de méthyle (methyl heptin carbonate)	<i>Limonene</i>	Citron	
Isométhylionone (3-methyl-4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one)	<i>Methyl 2-octynoate</i>	Non	
Mousse de chêne, extraits d' <i>Evernia prunastri</i>	<i>Alpha-isomethyl ionone</i>	Non	
Extrait d' <i>Evernia furfuracea</i>	<i>Evernia prunastri</i>	Mousse de chêne, lichen	I
	<i>Evernia furfuracea</i>	Oui	

5.2 Aspects cliniques des intolérances aux parfums

Cliniquement, il existe un très grand polymorphisme des réactions cliniques qui est souvent source d'erreurs diagnostiques (Pons-Guiraud, 2007). Les réactions cutanées peuvent être allergiques, irritatives ou photosensibilisantes.

5.2.1 Réactions d'hypersensibilité :

Ce sont des réactions immunologiques d'hypersensibilité retardée ou beaucoup plus rarement d'hypersensibilité immédiate. Ces réactions apparaissent classiquement après un certain nombre d'applications du produit responsable. Elles sont prurigineuses, extensives et débordent du site d'application (Pons-Guiraud et Vigan, 2002). Ces deux états d'hypersensibilité (immédiate et retardée) correspondent à deux mécanismes immunologiques différents et à des syndromes distincts (David, 2003).

- **Hypersensibilité immédiate ou de type I** (selon la classification de Gell et Coombs), atopie

Dénommée ainsi car l'effet réactionnel apparaît dès les premières minutes qui suivent la stimulation. Ce type d'allergie a comme support immunologique essentiel l'induction et la synthèse d'immunoglobulines E (IgE) spécifiques contre des allergènes de notre environnement. On regroupe sous le nom d'anaphylaxie et de maladies atopiques toutes les manifestations cliniques liées aux phénomènes d'hypersensibilité de type I (HS I). Ceux-ci se déroulent en deux phases : la sensibilisation et la réaction allergique (Figure 14).

La 1^{ère} phase, phase de sensibilisation est le 1^{er} contact avec l'allergène. Il conduit à l'induction et à la synthèse d'IgE spécifiques, à leur diffusion dans l'organisme et à leur fixation sur des récepteurs cellulaires de haute affinité (FcεRI) situés sur les mastocytes tissulaires et les polynucléaires basophiles du sang. Cette 1^{ère} phase de sensibilisation se déroule de manière silencieuse, ne provoque aucun signe clinique et peut rester longtemps en attente. L'orientation vers la synthèse d'IgE dépend essentiellement des interleukines (IL) 4 et 13. Il y a deux sous-populations de lymphocytes T, appelées Th1 et Th2 (T *helper*) capables de sécréter préférentiellement certaines cytokines. Les cellules Th1 produisent de l'IL-2 et de l'IFNγ, tandis que les cellules Th2 sécrètent de l'IL-4, de l'IL-5, de l'IL-13 et de l'IL-10. C'est après contact cellulaire entre les cellules présentatrices d'antigènes (cellules dendritiques) et les lymphocytes T que s'établiront le profil Th1 induit par l'IL-12 et l'IFNγ et le profil Th2 par le biais de l'IL-4 (David, 2003).

La 2^{ème} phase n'est réalisée qu'après réintroduction de l'allergène spécifique dans l'organisme. Classiquement, on attribue aux mastocytes et aux basophiles le premier maillon de la réponse allergique : après le pontage des IgE par l'allergène, ces cellules activées vont libérer des médiateurs (histamine principalement, leucotriènes, prostaglandines, cytokines) provoquant une réaction inflammatoire intense, responsable d'une pathologie d'origine allergique (choc anaphylactique, asthme, rhinite, urticaire). Deux types de réactions apparaissent : l'une précoce, rapide et spasmodique, due aux effets de l'histamine dont le mode d'action se situe au niveau des récepteurs H1 des vaisseaux et des bronches et l'autre, plus tardive, qui dépend des médiateurs lipidiques des facteurs chimiotactiques et de cytokines. Cette réaction tardive s'intensifie avec l'afflux des éosinophiles, macrophages et

lymphocytes activés par ces médiateurs (David, 2003). Les effets de ces médiateurs sur les organes cibles sont donc :

- La vasodilatation due à l'histamine qui provoque un œdème obstructif au niveau des muqueuses nasales avec écoulement (rhinite) et bronchique avec mucus (asthme), et un œdème avec érythème et prurit (urticaire), une rougeur conjonctivale ...
- Une bronchoconstriction par la prostaglandine PG_2 et le leucotriène LTC_4 (asthme) ;
- Une cytotoxicité (radicaux libres et molécules libérées par les éosinophiles ;
- Une inflammation cellulaire entretenue par les cytokines, les chimiokines et les molécules d'adhérence.

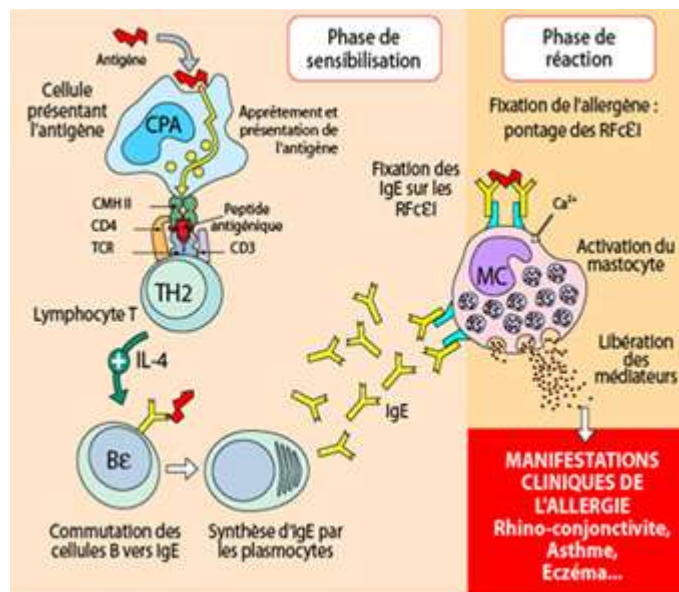


Figure 14 : Réaction d'hypersensibilité immédiate

(<http://www.lsabm.espci.fr/spip.php?rubrique39>)

L'HS immédiate n'existe que par la présence d'IgE spécifiques induites par des facteurs extrinsèques dont la plupart font partie de l'environnement. Ceux-ci sont appelés allergènes et se comportent comme des antigènes banals chez les sujets sains. Seuls les individus génétiquement programmés intègrent ces molécules en tant qu'allergènes (David, 2003).

Lors d'une réaction d'HS immédiate due aux parfums, on peut observer : érythème, œdème, prurit intense, urticaire, malaise, réaction anaphylactique exceptionnelle. Elles ont été notamment signalées avec l'acide benzoïque ou avec les molécules du groupe cinnamique (cannelle ++) (Figure 15) ou vanilique. Ce type de réactions peut s'accompagner de signes généraux : sensation de fatigue ou de malaise, de signes ORL : picotements du nez, de la gorge, ou ophtalmiques : larmoiement, conjonctivite et parfois même respiratoires (Pons-Guiraud, 2007).

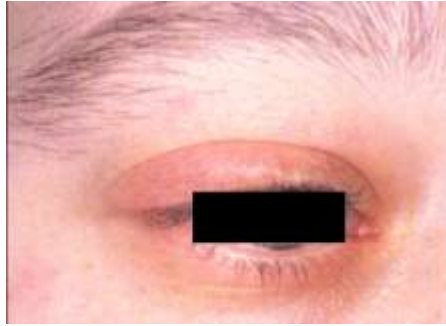


Figure 15 : Allergie immédiate à la cannelle contenue dans un shampooing
(Pons-Guiraud, 2007)

- **Hypersensibilité retardée ou de type IV** (selon la classification de Gell et Coombs)

Cette hypersensibilité survient dans les 48h à 72 heures après l'introduction ou le contact avec l'allergène ou l'antigène. Dans les réactions de contact avec le parfum ce sont souvent des réactions d'HS IV qui surviennent. Cette HS retardée à médiation cellulaire, sans production d'anticorps, est induite par des substances externes (antigène ou haptène) qui après pénétration dans l'organisme vont sensibiliser des lymphocytes. Après réintroduction de ces substances, les lymphocytes sensibilisés vont être activés et vont provoquer une réaction cellulaire responsable de l'inflammation (David, 2003).

L'HS retardée se caractérise surtout par l'hypersensibilité de contact, qui engendre une réaction eczémateuse. Son expression clinique est la dermite ou eczéma de contact. La phase de sensibilisation commence lors de l'application de petites molécules (haptènes) sur la peau. Après pénétration de l'haptène dans l'épiderme, les cellules dendritiques (cellules de Langerhans épidermiques) le capturent et migrent vers les ganglions lymphatiques afin d'établir un contact avec les lymphocytes T qui vont être sensibilisés. Cette première étape est silencieuse et sans signe clinique (Nicolas et al., 2003).

Lors de nouvelles applications d'haptènes sur la peau, une réaction inflammatoire apparaît occasionnant un eczéma. Cette phase ne survient que chez des personnes ayant développé une réponse effectrice. Les LT effecteurs sont activés par présentation de peptides hapténisés sur les molécules de CMH de classe I et II des cellules cutanées (dont les kératinocytes). Les LT CD8+ cytotoxiques sont effecteurs de la réaction d'eczéma et induisent l'apoptose des cellules exprimant les peptides hapténisés sur les molécules de CMH de classe I. Les cytokines et chimiokines produites par les LT cytotoxiques activent les cellules endothéliales et recrutent les cellules de l'infiltrat inflammatoire caractéristique de l'eczéma. Les chimiokines recrutent les macrophages dans le site de dépôt de l'antigène (Nicolas et al., 2003). L'IFN- γ induit l'expression des molécules d'adhérence vasculaire et active les macrophages en augmentant la libération des médiateurs inflammatoires. Les TNF- α et TNF- β induisent la destruction des tissus avoisinants et augmentent l'expression des molécules d'adhérence sur les vaisseaux sanguins locaux. Les cytokines IL-3/ GM-CSF stimulent la production des monocytes à partir des cellules souches de la moelle osseuse (Proust, 2009).

Lors d'une réaction d'hypersensibilité retardée due aux parfums, on peut observer : érythème, eczématides, pigmentation, chéilite, dyshidrose, digito-pulpite mais surtout eczéma sec et chronique ou aigu vésiculeux. Certaines localisations font immédiatement suspecter une allergie aux parfums. C'est le cas des lésions au niveau du visage (Figure 16), des paupières et du cou. Certaines autres devraient, elles aussi, faire évoquer ce diagnostic : lésions au niveau des creux axillaires, des poignets, de la région rétro-auriculaire, et même des mains où ces molécules aromatiques aggravent souvent des lésions préexistantes notamment atopiques (Pons-Guiraud et Vigan, 2002).



Figure 16 : Eczéma papulo-vésiculeux du visage
(Pons-Guiraud, 2007)

5.2.2 Réactions irritatives :

Sans aucune composante immunologique, les réactions irritatives sont dues à l'application sur la peau d'une ou plusieurs substances naturellement irritantes. Les effets délétères sont variables en fonction de la durée et de la fréquence d'application, de l'occlusion ou non du produit et des sites cutanés d'application. Les parfums ou les produits parfumés, tels les déodorants ou antiperspirants, les lingettes démaquillantes ou de toilette intime contiennent certains composants (alcools et aldéhydes) qui peuvent provoquer des réactions d'irritation : ainsi l'acide anisique (anis étoilé) ou cinnamique, les essences de lavande, de cannelle, ou l'huile essentielle de santal. Certains sites sont particulièrement sensibles à ces composants tels les aisselles, le périnée et les plis de flexion (Pons-Guiraud et Vigan, 2002).

5.2.3 Réactions photosensibilisantes :

Ces réactions sont dues à la rencontre entre le rayonnement solaire et une molécule appelée « chromophore » qui absorbe les ultraviolets, le plus souvent UVA, et qui peuvent être phototoxiques ou photoallergiques. La phototoxicité est une réaction photochimique se traduisant par un érythème du type d'un coup de soleil, parfois bulleux ou plus fréquemment par «une pigmentation en breloque». Les molécules les plus phototoxiques sont la mousse de chêne, la 6- méthyl coumarine, l'huile de bergamote et certains composants du baume du Pérou (Figure 17).

Les réactions photoallergiques sont des réactions photoimmunologiques à médiation cellulaire de type IV, beaucoup plus rares, et sont très souvent des aggravations liées au soleil d'allergies de contact plus ou moins méconnues, notamment aux filtres solaires (Pons-Guiraud, 2007).



Figure 17 : Réaction phototoxique à la bergamote
(Pons-Guiraud, 2007)

5.3 Tests cutanés

Les tests visent à reproduire la réaction décrite par le patient suspect d'une allergie à une substance parfumée contenue dans un parfum, un cosmétique parfumé, un détergent parfumé... (Mathelier-Fusade, 2009). Pour cela, il est nécessaire de connaître la réaction initiale en sachant que le tableau clinique des allergies aux parfums peut être multiple comme nous venons de la voir, avant de procéder à des tests épicutanés, ou semi-ouverts, ou ouverts, ou ouverts à application répétées ou encore des tests de réintroduction.

5.3.1 Tests épicutanés ou patchs-tests

Les tests épicutanés ou patchs-tests consistent à reproduire un eczéma sur la peau en regard de la substance suspectée. Le patch-test ou test épicutané est un test sous occlusion avec des lectures à la 48^{ème} heure, puis après 72 ou 96 heures. Un patch-test est considéré positif selon une notation de l'ICDRG en fonction de l'intensité de quatre critères : prurit, érythème, papule et vésicules. En cas de suspicion d'une allergie aux parfums, nous avons donc à notre disposition la batterie standard avec ses cinq « marqueurs » (colophane, baume du Pérou, Lyréal, fragrance mix I et fragrance mix II), le détail des 26 molécules parfumantes et le produit fini suspect. Ce dernier sera testé tel quel si sa forme galénique le permet (lotion, crème ...) (Mathelier-Fusade, 2009).

5.3.2 Tests semi-ouverts

Ils sont utilisés pour les mascaras, shampooings et laques facilement irritants. Ils consistent en l'application, à l'aide d'un coton-tige d'une infime quantité du produit suspecté sur une surface cutanée de 1 cm² environ. Après évaporation, l'endroit du test est recouvert d'un adhésif acrylique et la lecture s'effectue alors comme un test épicutané (Mathelier-Fusade, 2009).

5.3.3 Tests ouverts ou open tests

Cette méthode de test s'applique aux produits inconnus. En effet, la substance supposée allergisante est appliquée sur l'avant-bras, mais sans être recouverte d'un pansement occlusif. Les lectures à 48 heures et à 72 ou 96 heures sont identiques à celles des tests épicutanés standard dans l'espoir de reproduire un eczéma. Ce type de test est également utilisé dans le cas d'une suspicion de réaction d'hypersensibilité immédiate (urticaire de contact) avec une lecture immédiate (Mathelier-Fusade, 2009).

5.3.4 Tests ouverts à application répétées (ROAT tests)

Les ROAT tests (*Repeted Open Application Test*) sont réalisés lorsque la lecture des tests épicutanés est négative, malgré une forte suspicion clinique. Ils consistent à faire appliquer dans le pli du coude ou sur la face antérieure de l'avant-bras l'agent parfumé suspect matin et soir, classiquement pendant 7 à 10 jours. Cependant, des applications répétées sont parfois nécessaires sur une période de 2 à 3 semaines pour pouvoir déclencher la réaction initiale. En effet, le temps nécessaire pour obtenir un ROAT test positif chez un patient dépend à la fois de son degré de sensibilisation et de la concentration de l'allergène au moment de l'exposition. Ainsi, la peau du dos n'est pas toujours représentative de localisations telles que les paupières, le cou ou les aisselles où est appliqué l'allergène déclenchant la réaction allergique de contact d'où l'importance des tests répétitifs (Mathelier-Fusade, 2009).

5.3.5 Tests de réintroduction

Ils consistent à réappliquer sur la zone du tégument, initialement atteinte, le produit fini incriminé après 10 à 15 jours d'arrêt et la constatation d'une amélioration clinique. Cette application doit s'effectuer dans les conditions tout à fait analogues à celle de la vie courante (Mathelier-Fusade, 2009).

5.4 Limites de détection de tous les cas d'allergie aux parfums

Les tests pratiqués avec les composants isolés du fragrance mix I ne sont pas toujours positifs chez un patient allergique au mélange. En effet, le fragrance mix est à lui seul un mélange de parfum capable d'induire une allergie selon Andersen et al (2001). Par ailleurs, si les composants de parfums peuvent être allergisants par eux-mêmes, leurs produits de dégradation ou leurs contaminants peuvent l'être également. Ainsi, un patient peut présenter une réaction d'hypersensibilité à son eau de toilette, mais le test de ses composants peut se révéler négatif du fait d'une réaction des produits de dégradation d'où l'importance de mettre les substances parfumées à l'abri de l'air, de la lumière et la chaleur (Goosens, 2002).

De plus, une étude conduite par Uter et al. (2007) entre 1998 et 2002, sur 1468 patients pour tester leurs produits personnels de type déodorants, eaux de toilette, parfums, mousse à raser et après-rasage a montré 129 personnes allergiques à 191 produits parfumés. Chez 58 de ces personnes, soit

un peu moins de la moitié (45 %), aucune réaction positive n'était observée aux FM I et FM II au baume du Pérou, ce qui remet en cause la valeur de ces substances de référence.

Un autre problème, que soulève Giordano-Labadie (2011), est celui des huiles essentielles. La mode du « bio » et du « naturel » a entraîné depuis quelques années la modification de la composition des cosmétiques qui utilisent de plus en plus des parfums naturels en remplacement des synthétiques et des extraits de plantes, en particulier pour éviter l'usage de conservateurs. Parallèlement, les cas d'allergie de contact aux extraits végétaux augmentent (Giordano-Labadie, 2011). Ces allergies de contact posent des problèmes particuliers car l'usage de produits « naturels » est souvent omis à l'interrogatoire car considéré comme inoffensif par le patient.

Par ailleurs, l'enquête allergologique est aussi compliquée par les difficultés d'identification du ou des allergènes responsables en raison de la complexité de la composition de chaque huile essentielle (HE) qui peut contenir plusieurs centaines de molécules différentes. Aussi, un allergène peut être commun à plusieurs HE ou être un constituant des parfums, ce qui explique la multiplicité des allergies de contact souvent constatée chez les malades sensibilisés même à des produits jamais utilisés. L'étiquetage des HE est trop confus pour les malades allergiques aux parfums. Ainsi pour les produits cosmétiques, le nom INCI fait appel au nom latin des plantes, qui n'est souvent pas reconnu par les consommateurs, ni même parfois par les médecins ou les dermatologues qui doivent informer les malades sensibilisés. Cela pose des problèmes pour les sujets allergiques aux parfums. Ainsi dans les produits cosmétiques « soit disant » non parfumés, on peut retrouver, par exemple, de l'essence de rose sous le nom de *Rosa centifolia*, responsable de dermatites de contact chez des personnes sensibilisées aux parfums en raison de sa teneur en citral et farnésol (présents dans le FM II) et linalool et limonène (Nardelli et al. , 2009). Les produits contenant des huiles essentielles ne devraient pas être utilisés chez les malades allergiques aux parfums et ne devraient pas pouvoir être étiquetés « sans parfum ».

5.5 Conseils en cas d'hypersensibilité aux parfums

Le seul traitement d'une hypersensibilité aux parfums est d'éviter tout contact avec des substances parfumées et d'utiliser des produits cosmétiques *fragrance free*. C'est l'éviction.

D'après Mathelier-Fusade (2009), en cas de sensibilisation à FM I ou FM II, il conviendra de recommander aux patients de lire attentivement la composition de toutes les préparations à usage topique qu'ils doivent utiliser afin d'éliminer toutes celles qui contiendraient soit des substances faisant partie des mélanges de parfums, soit d'autres essences naturelles (essence de rose, de lavande, de géranium, de citronnelle. . .). En fait, une seule attitude semble possible : utiliser des produits cosmétologiques dépourvus de tout parfum et pas seulement « hypoallergéniques », puisque bien évidemment tout produit qui a une odeur contient un « parfum ». Si une obligation d'étiquetage existe pour les produits cosmétiques, elle ne s'applique pas aux produits d'entretien en sachant que la très grande majorité d'entre eux sont parfumés. Dans ce cas, la protection notamment grâce au port de gants s'avère nécessaire.

Pour mieux établir la responsabilité et l'imputabilité d'une ou de plusieurs molécules parfumantes dans le déclenchement des réactions cutanées, il est indispensable d'en faire la déclaration, d'une part, au laboratoire fabricant, qui transmettra à la Direction Générale de la Concurrence, de la

Consommation, et de la Répression des Fraudes (DGCCRF), d'autre part, pour les professionnels de santé, d'établir « une fiche d'effets indésirables » à transmettre à l'AFSSAPS (<http://afssaps.sante.fr>).

Le pharmacien est souvent le premier consulté lors d'un cas de réaction à un cosmétique, souvent avant le médecin. Il est aussi très souvent amené à conseiller un patient demandeur d'un produit cosmétique (Pons-Guiraud et Vigan, 2002). Dans ce cas, il doit :

- Ecouter la demande pour tenter d'y répondre, savoir si la personne recherche plutôt un produit hydratant, un produit anti-vieillessement, une protection solaire ...
- Evaluer le type de peau (sans examen tactile) : grasse, sèche, fine, épaisse, mate, claire, réactive ...
- Interroger sur le mode de vie (expositions extérieures) et sur les autres produits cosmétiques utilisés.
- Rechercher des allergies antérieures aux cosmétiques ou des réactions d'irritations à certains types de produits.
- En cas d'allergie connue, faire préciser le (ou les) allergène(s) et contrôler sur l'emballage leur absence. En même temps, informer le patient du mode de reconnaissance de son allergène sur l'emballage.
- Expliquer le mode et la fréquence d'applications du produit conseillé, insister sur le respect des précautions.

Devant un patient présentant une réaction cutanée à un éventuel produit cosmétique, le pharmacien doit :

- Evaluer l'importance de la réaction cutanée et l'existence ou non d'un prurit ou de sensation de brûlure, et de lésions à distance de l'application.
- S'informer du type de produit appliqué, de son mode d'utilisation (correcte ou non), des autres produits cosmétiques utilisés en même temps, des éventuels produits médicamenteux appliqués avant l'apparition de la réaction.
- Faire supprimer toutes les applications de topiques.
- Conseiller uniquement des pulvérisations d'eau thermale, l'application d'un produit neutre (cérat, cold cream).
- Recommander au patient de consulter un médecin.
- Signaler le cas en cosméto-vigilance.

Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons évoqué les différents aspects du parfum en retraçant son histoire, sa fabrication avec ses matières premières, leur extraction et sa conception, la perception de ses molécules, son utilisation dans les produits cosmétiques et les problèmes qu'il peut causer avec les allergies.

L'utilisation des parfums dans les produits cosmétiques est un vrai sujet d'actualité. En effet, en ces temps où le principe de précaution est de mise, on voit de plus en plus se développer des produits cosmétiques « sans parfum » pour éviter les phénomènes d'intolérance. Mais en réalité, ces produits contiennent parfois des fragrances pour masquer l'odeur de certains ingrédients. De plus, les consommateurs, même ceux se disant allergiques aux parfums, préfèrent généralement choisir des produits à l'odeur agréable et donc parfumés. C'est pourquoi le nouvel enjeu de la parfumerie est d'apporter de nouvelles solutions pour limiter l'utilisation des allergènes dans les compositions parfumantes des cosmétiques tout en continuant de véhiculer une émotion avec son parfum.

Un autre enjeu est aussi la préservation de l'environnement. Le consommateur demande toujours plus de retour au naturel. Les parfums doivent en donner l'illusion, le consommateur veut sentir la fleur vivante, telle qu'il la respirerait dans un jardin et non une odeur « chimique » mais il veut aussi qu'il n'y ait pas d'atteinte nuisible du monde vivant. Une des nouvelles techniques employées pour répondre à ce problème est le *headspace*, qui utilise une cloche en verre que l'on met en place sur une plante sur pied pour analyser et identifier par chromatographie et spectrométrie de masse toutes les molécules odorantes qu'elle émet en 24 heures. Ainsi les odeurs de tête sont capturées vivantes au cœur de la fleur et on établit une carte d'identité olfactive, un cliché reproductible par compositions d'ingrédients naturels et synthétiques. L'intérêt réside aussi dans le fait que la plante reste vivante et en place. Dans le même but, la micro-extraction en phase solide (ou SPME) est plus maniable que le *headspace* grâce à une seringue portable qui capte et concentre les composés volatils à analyser. L'analyse directe d'une plante par la technique SPME montre que certains composants peuvent se révéler de 10 à 200 fois plus puissants que dans l'huile essentielle issue de la plante. De plus, elle autorise l'étude des variations des odeurs en fonction de divers paramètres comme la lumière, l'humidité, la température, le cycle biologique de la plante ... Ces travaux permettent d'aboutir à la découverte de nouvelles molécules pour la parfumerie et même pour la pharmacie.

Sur un marché en quête perpétuelle d'innovations, la découverte de nouvelles molécules et de nouveaux effets est un véritable trésor concurrentiel. Une nouvelle molécule est d'abord réservée à la parfumerie alcoolique pour des raisons économiques et de marketing. Ensuite, elle est utilisée dans les produits cosmétiques et lessiviers de la parfumerie fonctionnelle.

Grâce aux nouvelles découvertes faites dans le domaine des neurosciences et de l'imagerie médicale, avec la découverte des récepteurs olfactifs, on peut désormais associer une nouvelle molécule odorante à un récepteur olfactif et suivre une approche semblable à celle de l'industrie biopharmaceutique. Dans certains cas, cela stimule ce récepteur ou bien au contraire l'inhibe, par

exemple pour masquer une mauvaise odeur ou un goût désagréable. Les parfumeurs peuvent ainsi étendre leur gamme de molécules pour créer un nouveau parfum.

Avoir une idée de l'effet émotionnel ou mémoriel d'un parfum serait un plus. En effet, le sensoriel est désormais au cœur des recherches des labos de la parfumerie et des cosmétiques. Les critères organoleptiques sont devenus primordiaux dans le choix d'un produit par le consommateur. C'est le marketing sensoriel. Les senteurs procurent un sentiment de bien être et incitent à la consommation. Certaines études basées sur l'électroencéphalogramme pourraient associer un ingrédient de parfum à une sensation apaisante ou relaxante ou, au contraire, stimulante pour l'humeur. Ces notions neuro-sensorielles sont ajoutées aux revendications des nouveaux produits lancés sur le marché. En 2000, Lancôme, une des marques de L'Oréal, avait lancé une étude pour savoir si un parfum, associé avec sa crème anti-âge *High Resolution*, avait un effet relaxant. Les laboratoires de l'entreprise ont fait passer à une soixantaine de personnes des tests basés sur des tâches psychologiques stressantes en diffusant des parfums. En mesurant la tension musculaire du dos avec un électromyogramme, Lancôme a choisi un parfum avec un fort effet relaxant qui renforce l'effet antirides de la crème.

Aller vers la modernité en parfumerie est possible grâce à la technique et à la science, qui permettent à l'art du parfumeur de repousser davantage les limites de sa créativité. Mais aujourd'hui, les réglementations de plus en plus strictes, les polémiques sur certains matériaux utilisés, la mondialisation du marché tendent à figer la création en la paramétrant à outrance. Dans ce contexte, le rôle du pharmacien est de bien le guider dans son choix lorsqu'un patient est demandeur d'un produit dermo-cosmétique en lui délivrant un produit adapté à son type de peau tout en respectant son envie de bien être qui passera par le parfum du produit. Car aujourd'hui, le parfum est omniprésent et sa communication est celle du plaisir, de la séduction et du rêve ...

Références bibliographiques

Andersen KI, Johanssen JD, Bruze M, Frosch P, Goossens A, Lepoittevin JP. 2001. The time-dose-response relationship for elicitation of contact dermatitis in isoeugenol allergic individuals. *Toxicol Appl Pharmacol* 170, 166–171.

Anonyme. Consulté en août 2012, Dossiers du CNRS, Chimie et Beauté, les parfums : <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/parfums/chimie.html>

Anonyme. Consulté en septembre 2012 : http://www.aroma-zone.com/aroma/dossier_parfum.asp

Anonyme. Consulté en août 2012 : <http://www.auparfum.com/?+-Musc-+>

Ansel JL. 2001. *Les arbres à parfums*. Editions Eyrolles, Paris.

Aubry JM, Rataj V., Ruyffelaere F. 2005. Libération contrôlée des molécules de parfum à partir de précurseurs. *Formulation cosmétique, matières premières et procédés innovants*. Les cahiers de formulation volume 12. EDP Sciences.

Basset F. et Millet P. 2000. Les odeurs : émotions ou équations. *Parfums Cosmétiques Actualités* 153, 69-70.

Bossy J. 1990. *Anatomie clinique : neuro-anatomie*. Editions Springer-Verlag. Paris.

Boudouresque D. 2007. *Le Parfum : un subtil dialogue entre essence et alchimie*. Thèse de diplôme d'état de Docteur en pharmacie, Marseille.

Boullard B. 1995. *La nature des arômes et parfums*. Editions ESTEM, Paris.

Chastrette M. consulté en août 2012, *Chimie et Beauté, les parfums*. http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/parfums/loupe_coumarine.htm

Chastrette M. consulté en novembre 2012, *Neurosciences et olfaction. Les molécules odorantes* : <http://olfac.univ-lyon1.fr/sysolf/molecule/molecule-frame.htm>

Comité Français du Parfum. 1990. Brochure « *la classification de parfums* » : http://www-crnl.univ-lyon1.fr/documentation/olfaction/classification_des_parfums/chimie.htm

David B. 2003. L'allergie et ses mécanismes. *Mieux comprendre les maladies allergiques*. Annales de l'Institut Pasteur/actualités volume 18. Elsevier.

De Feydeau E. 2011. *Les Parfums : histoire, anthologie, dictionnaire*. Editions Robert Laffont. Paris.

Directive cosmétiques européenne 2003/15/EC, Septième amendement publié au Journal de l'UE le 11 mars 2003.

Faure P. 1987. *Parfums et aromates de l'Antiquité*. Editions Fayard, Paris.

- Frosch PJ, Pirker C, Rastogi SC, Andersen KE, Bruze M, Svedman C. 2005. Patch testing with a new fragrance mix detects additional patients sensitive to perfumes and missed by the current fragrance mix. *Contact Dermatitis* 52, 207–215.
- Ghozland F. et Fernandez X. 2010. *L'herbier parfumé. Histoires humaines des plantes à parfum*. Editions Plume de carotte. Toulouse.
- Giménez-Arnau E. 2009. Qu'est qu'un parfum ? Diversité des allergènes et législation européenne. *Revue française d'allergologie* 49, 279-285.
- Giordano-Labadie F. 2011. Composants parfumés. Nouvelles sources d'exposition aux allergènes de la batterie standard. *Revue française d'allergologie* 51, 306–309.
- Goossens A. 2002. Parfums, allergènes classiques et nouveaux : comment les tester ? *Progrès en dermato-allergologie*. Groupe d'Etudes et de Recherches en Dermato-Allergologie. Dijon. John Libbey Eurotext, 29–33.
- Guéguen JC. 2006. *L'odyssée des parfums, de la thérapeutique à l'esthétique*. Pharmathèmes - Edition-Communication Santé, Paris.
- Ho Tan Tai L. 1999. *Détergents et produits de soins corporels*. Editions Dunod. Paris.
- Holler J., Skoog D.A, Nieman T.A. 2003. Principe d'analyse instrumentale. De Boeck Université.
- Holley A. 1994. Le système olfactif. Neurosciences et systèmes sensoriels : <http://www-crnl.univ-lyon1.fr/documentation/olfaction/index.htm>
- Lafforgue C., Thirioux J. 2008. *Produits dermocosmétiques, mode d'emploi*. Editions Wolters Kluwer. Rueil-Malmaison.
- Larsen WG. 1977. Perfume dermatitis: a study of 20 patients. *Arch Dermatol* 113, 623–626.
- Larsen WG, Nakayama H, Fisher T, Elsner P, Burrows D, Jordan W, Wilkinson J, Marks J, Sugawara M, Nethercott J. 1996. Fragrance contact dermatitis – a worldwide multicenter investigation (Part I) *Contact Dermatitis* 7, 77-83.
- Le Perchec P. 1994. *Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection*. Nathan-CNRS Editions, dossiers documentaires. Paris.
- Mathelier-Fusade P. 2009. Allergie aux parfums : quels tests pour quels conseils ? *Revue française d'allergologie* 49 ; 366–370.
- Meierhenrich U., Golebiowski J., Fernandez X. et Cabrol-Bass D. 2005. De la molécule à l'odeur. Les bases moléculaires des premières étapes de l'olfaction. *L'actualité chimique* n° 289, pages 29-40.
- Nardelli A, Thijs L, Janssen K, Goossens A. 2009. *Rosa centifolia* in a “nonscented” moisturizing body lotion as a cause of allergic contact dermatitis. *Contact Dermatitis* 61, 306–309.

- Nicolas JF., Saint-Mézard P., Kaiserlian D., Bérard F. 2003. Hypersensibilité retardée et eczéma de contact. *Mieux comprendre les maladies allergiques*. Annales de l'Institut Pasteur/actualités volume 18. Elsevier.
- Perrin E. 1987. *La parfumerie à Grasse, ou l'exemplaire histoire de Chiris*. Edisud.
- Peyron L. 1981. Rose et Jasmin en Turquie. *Parfums, cosmétiques et arômes* n°42.
- Pillivuyt G. 1988. *Histoire du parfum, de l'Égypte au XIX^{ème} siècle*. Editions Denoël.
- Pons-Guiraud A, Vigan M. 2002. *Allergies et cosmétiques*. Edition Expansion Scientifique Française, Paris.
- Pons-Guiraud A. 2007. Les allergies aux parfums en 2007. *Revue française d'allergologie et d'immunologie clinique* 47, 232–236.
- Proust B. 2009. *Les réactions d'hypersensibilité*. Cours de l'EC immunopathologie-immunothérapie de 4^{ème} de pharmacie. Nancy.
- Risso A. 1971. Le jasmin. *Parfums cosmétiques et savons de France*, volume 1, n°9.
- Roth J.C. 2006. Parfumage des produits cosmétiques. *Actifs et additifs en cosmétologie* (3^{ème} édition). Chapitre 44, pages 1019-1038. Editions Tec et Doc. Paris.
- Sell C. 1990. Chemistry of ambergris. *Chemistry and Industry* (London) 16 (Aug 20, 1990), 516-520.
- Stiens R. 2005. *La vérité sur les cosmétiques*. Leduc.S Editions. Paris.
- Süskind P. 1985. *Le parfum, histoire d'un meurtrier (Das Parfum, die Geschichte eines Mörders)*. Editions Fayard, Paris.
- Teuscher E., Anton R., Lobstein-Guth A. 2005. *Plantes aromatiques : épices, aromates, condiments et huiles essentielles*. Editions Tec et Doc, Paris. Editions médicales internationales, Cachan.
- Tomb R. 2009. Hypersensibilité de contact aux mélanges de parfum. *Annales de dermatologie et de vénéréologie* 136 ; 85-88.
- Trotier D., consulté en septembre 2012, Neurobiologie de l'olfaction et de la prise alimentaire : http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/parfums/loupe_odeurs.htm
- Uter W, Geier J, Schnuch A, Frosch PJ. 2007. Patch test results with patients' own perfumes, deodorants and shaving lotions: results of the IVDK 1998–2002. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology* 21, 374-379.
- Warr J. et Regniet C. 2005. Les extensions de ligne des eaux de toilette. *Parfums et Cosmétiques. Une industrie du rêve et de la beauté*. Chapitre V, pages 151-153. Editions d'Assalit.
- Wurmser C. 1996. *De l'importance de l'odorat chez les animaux et dans l'espèce humaine*. Thèse de diplôme d'état de Docteur en pharmacie, Université de Nancy.

DEMANDE D'IMPRIMATUR

Date de soutenance : 11 mars 2013

DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR
EN PHARMACIE

présenté par : Claire GIRARD

Sujet : Les parfums dans les produits cosmétiquesJury :

Président : M. Jean-Claude BLOCK

Directeur : M. Jean-Claude BLOCK

Juges : Mme Anne ABRIAT

Mme Danièle BENSOUSSAN-LEJZEROWICZ

Mme Sandrine PASQUIER

Vu,

Nancy, le 12 Février 2013

Le Président du Jury

JC BLOCK

Directeur de Thèse

JC BLOCK

Vu et approuvé,

Nancy, le 15.02.2013

Doyen de la Faculté de Pharmacie
de l'Université de Lorraine,
Francine PAULUSFrancine KEDZIEREWICZ
Vice-doyen

Vu,

Nancy, le 28.02.2013

Le Président de l'Université de Lorraine,



Pierre MUTZENHARDT

N° d'enregistrement : 6080.

N° d'identification :

TITRE

Les parfums dans les produits cosmétiques

Thèse soutenue le 11 mars 2013

Par Claire GIRARD

RESUME :

Le parfum est une matière volatile et impalpable, fugace et tenace à la fois, il est plus que jamais le complément indispensable aux produits cosmétiques. Au même titre que le message visuel, le parfum est un acte de communication attractif et sensuel. Il est la clé indispensable au succès d'un produit cosmétique.

Les parfums et cosmétiques répondent aux modes, sont le reflet d'une époque. Ils sont aussi affaire de chimie, de marketing, de processus de fabrication et de commercialisation. Ils doivent aussi respecter des normes de sécurité de plus en plus précises pour éviter les réactions d'hypersensibilité.

Plus nous urbanisons, plus nous industrialisons, plus nous sommes obsédés par l'hygiène et plus nous faisons la chasse aux mauvaises odeurs. C'est ainsi que, des produits de beauté aux sanitaires, des odeurs de cuirs de vêtements à celle des meubles, des plats cuisinés aux médicaments, des voitures aux stations de métro, des journaux à l'atmosphère des appartements, tout est parfumé.

Presque toutes les formulations cosmétiques contiennent des parfums, même en très petites quantités. Ils sont l'auxiliaire unique qui affirme la part de rêve et d'imaginaire que véhicule le produit cosmétique.

MOTS CLES : parfums, fragrances, odeurs, cosmétiques, olfaction, réactions d'hypersensibilité

Directeur de thèse	Intitulé du laboratoire	Nature
<u>M. BLOCK Jean-Claude</u>	<u>Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie de l'Environnement</u>	Bibliographique ☐ Thème n° 2

Thèmes

1 – Sciences fondamentales
3 – Médicament
5 - Biologie

② Hygiène/Environnement
4 – Alimentation – Nutrition
6 – Pratique professionnelle