
Rezumatul tezei de doctorat

Evaluarea compoziției parfumurilor: identificarea și cuantificarea substanțelor cu caracter afrodisiac

Student doctorand **Ioana Gavriș**

Coordonator **Prof. Dr. Radu Oprean**



UMF
UNIVERSITATEA DE
MEDICINĂ ȘI FARMACIE
IULIU HAȚIEGANU
CLUJ-NAPOCA

CUPRINS

INTRODUCERE	15
STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII	17
1. Parfumuri – aspecte generale.....	19
1.1. Istoria parfumurilor	19
1.2. Piața parfumurilor	21
1.3. Comportamentul consumatorilor.....	23
1.3.1 Aspecte generale	23
1.3.2. Comportamentul consumatorilor parfumurilor de lux	25
1.4. Impactul fiziologic al odoranților	26
1.5. Impactul odoranților asupra emoțiilor	28
2. Afrodisiace	31
2.1. Iasomia.....	31
2.2. Vanilia	32
2.3 Moscul	33
2.4 Feromonii.....	36
2.4.1. Istoria feromonilor	37
2.4.2. Sistemul chemosenzorial de detectare al feromonilor	39
2.4.2.1. Organul vomeronazal la animale	39
2.4.2.2. Organul vomeronazal la oameni.....	40
2.4.3. Funcțiile feromonilor	42
2.4.4. Cei mai cunoscuți feromoni umani	42
2.4.4.1. Androstenol	42
2.4.4.2. Androsteron.....	42
2.4.4.3. Androstenon	42
2.4.4.4. Androstadienonă	43
2.4.4.5. Estratetraenol.....	43

2.4.5. Studii științifice sugerând existența feromonilor umani și influența acestora asupra comportamentului uman	43
---	----

CONTRIBUȚIA PERSONALĂ..... 53

1. Evaluarea compoziției celor mai vândute parfumuri între anii 2010-2014 prin gaz-cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă.....55

1.1. Introducere	55
1.2. Materiale și metodă	55
1.2.1. Materiale	55
1.2.2. Soluțiile parfumurilor	57
1.2.3. Soluțiile standard.....	57
1.2.4. Analiza GC-MS	57
1.2.5. Analiza calitativă.....	57
1.2.6. Analiza cantitativă	57
1.2.7. Prepararea soluțiilor pentru calibrare.....	58
1.2.8. Adăugarea standardului intern la soluțiile parfumurilor.....	58
1.3. Rezultate și discuții.....	58
1.3.1. Analiza calitativă	58
1.3.2. Analiza cantitativă	79
1.4. Concluzii	83

2. Analiza calitativă a parfumurilor cu feromoni sintetici umani prin gaz-cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă85

2.1. Introducere	85
2.2. Materiale și metodă	86
2.2.1. Materiale	86
2.2.2. Soluțiile parfumurilor	86
2.2.3. Analiza GC-MS	86
2.2.4. Analiza calitativă.....	86
2.3. Rezultate și discuții.....	86
2.4. Concluzii	113

3. Analiza cantitativă a parfumurilor cu feromoni sintetici umani prin gaz-cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă115

3.1. Introducere	115
3.2. Materiale și metodă	115
3.2.1. Materiale	115

3.2.2. Soluțiile parfumurilor	116
3.2.3. Soluțiile standard	116
3.2.4. Analiza GC-MS.....	116
3.2.5 Analiza cantitativă.....	116
3.3. Rezultate și discuții	116
3.4. Concluzii.....	121
4. Concluzii generale.....	123
5. Originalitatea tezei	127
REFERINȚE	129

Cuvinte cheie: parfumuri, afrodisiace, feromoni, gaz-cromatografie, spectrometrie de masă, analiză calitativă, analiză multivariată, analiză cantitativă

INTRODUCERE

Piața aromelor și a parfumurilor este o piață de miliarde de dolari în continuă creștere. Companiile producătoare de parfumuri sunt interesate să ofere consumatorilor acele arome care le plac și care îi determină să cumpere parfumul. Studiile efectuate pentru a vedea care este comportamentul cumpărătorului parfumurilor de lux a relevat faptul că principala motivație o reprezintă aroma. Cumpărătorii sunt atrași de produsele parfumate deoarece acestea sunt capabile să le influențeze starea de spirit. De asemenea, aromele pot produce diferite răspunsuri emoționale de la cele mai subtile la cele mai evidente. Având în vedere că parfumurile au devenit mai asemănătoare din punct de vedere tehnic, diferențierea se bazează mai mult pe caracteristicile emoționale.

Scopul acestei cercetări a fost evaluarea compoziției parfumurilor axându-ne pe substanțele cu caracter potențial afrodisiac deoarece acestea pot avea un rol cheie în procesul de cumpărare al unui parfum. Afrodisiacele pot avea efecte psihologice și pot influența starea de spirit.

Pentru început ne-am propus să analizăm compoziția celor mai bine vândute parfumuri din ultimii ani și să cuantificăm substanțele cu potențial caracter afrodisiac care sunt utilizate pentru aroma de vanilie, iasomie și mosc.

Un alt obiectiv a fost evaluarea compoziției parfumurilor cu feromoni sintetici umani deoarece este bine cunoscut faptul că aceștia influențează starea de spirit și comportamentul. De altfel primul afrodisiac a fost mirosul uman, constatându-se apoi că acesta era cauzat de feromoni. La ora actuală există numeroase parfumuri cu feromoni sintetici umani care sunt promovate în mod agresiv de diferite site-uri. Producătorii acestor parfumuri promit creșterea încrederii de sine, a atracției și a numărului de întâlniri pentru persoanele ce utilizează aceste produse. Deși numărul acestor produse este în continuă creștere nicio autoritate națională sau internațională nu le evaluează, expunând astfel consumatorii unor potențiale fraude și riscuri. În acest sens, am analizat compoziția unor parfumuri cu feromoni sintetici umani, care au fost achiziționate din magazinele din România și de pe site-urile specializate din străinătate, pentru a confirma prezența feromonilor în parfumuri precum și pentru a identifica tipul acestora și a le determina concentrația.

CONTRIBUȚIA PERSONALĂ

1. Evaluarea compoziției celor mai vândute parfumuri între anii 2010-2014 prin gaz-cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă

Introducere

Studiile efectuate în ultimii ani în ceea ce privește analiza parfumurilor s-au focusat mai mult pe substanțele cu potențial alergen și mai puțin pe aromele care atrag consumatorii.

Obiective

Compoziția unora dintre cele mai bine vândute parfumuri în ultimii ani a fost evaluată pentru a se vedea dacă există o structură comună în ceea ce privește ingredientele și aromele. O atenție specială s-a acordat ingredientelor cu caracter potențial afrodisiac care ar putea juca un rol cheie în procesul de alegere și de cumpărare al unui parfum. S-au analizat din punct de vedere cantitativ ingredientele cu potențial afrodisiac cum ar fi vanilina, etilvanilina, trans-metilhidroxiacetofenonă, cis-metilhidroxiacetofenonă, muscona și muscolactona care sunt frecvent utilizate în parfumuri ca și note de mijloc și de bază pentru aroma de vanilie, iasomie și mosc.

Materiale și metodă

Au fost analizate 7 parfumuri dintre cele mai bine vândute parfumuri din perioada 2010-2014, conform rapoartelor făcute de mai multe companii de cercetare a pieței cosmetice, de la diferite mărci (3 parfumuri pentru femei "apă de parfum", 4 parfumuri pentru bărbați "apă de toaletă").

Analiza GC-MS a fost realizată cu ajutorul sistemului GC Agilent 7890A, Agilent 5975C inert XL EI/CI MSD cu triplu detector și un autosampler Agilent 7693 de la compania Agilent.

Metoda standardului intern a fost utilizată pentru analiza cantitativă.

Rezultate și discuții

Identificarea ingredientelor din parfumuri (Fig. 1) a fost realizată prin compararea spectrelor de masă ale picurilor cromatografice relevante cu cele din biblioteca Wiley. De asemenea s-a realizat o analiză multivariată implicând întreg setul de compuși identificați cu ajutorul bibliotecii de spectre Wiley.

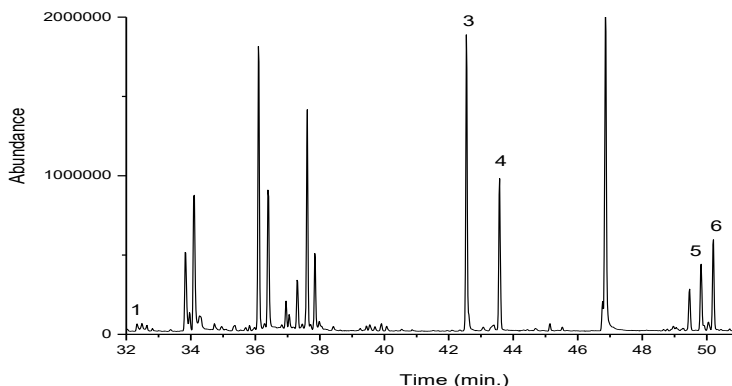


Fig. 1. Cromatograma parfumului pentru femei 1w. Compușii cuantificați: (1)-vanilina, (2)-etilvanilina, (3)-trans-metildihidroiasomia, (4)-cis-metildihidroiasomia, (5)-muscolactona, (6)-muscona.

Analiza multivariată a relevat faptul că parfumurile analizate tind să aibă similitudini considerabile în ceea ce privește natura și procentul relativ al compușilor.

În ceea ce privește analiza cantitativă a substanțelor cu potențial caracter afrodisiac, trans-metildihidroiasomia a fost găsită în toate parfumurile având concentrația cea mai mare într-un parfum pentru femei.

2. Analiza calitativă a parfumurilor cu feromoni sintetici umani prin gaz-cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă

Introducere

Feromonii sunt molecule chimice, volatile care au rolul de a transmite semnale, mesaje, fiind cea mai veche formă de comunicare între animale. Totodată aceștia sunt mesageri chimici care influențează comportamentul, ei fiind motivul de atracție instantanee sau de a displace pe cineva când îl întâlnești pentru prima dată.

La ora actuală există o gamă largă de parfumuri cu feromoni sintetici umani care sunt promovate pe numeroase site-uri, compoziția lor nefiind controlată de nicio autoritate națională sau internațională expunând astfel consumatorii la potențiale fraude și riscuri.

Obiective

În cadrul acestui studiu am evaluat din punct de vedere calitativ parfumurile comerciale cu feromoni sintetici umani pentru a vedea dacă acestea conțin feromoni și pentru a identifica tipul acestora.

Materiale și metodă

Au fost analizate 12 parfumuri cu feromoni sintetici umani achiziționate din magazinele din România și de pe site-urile specializate din străinătate.

Analiza GC-MS a fost realizată cu ajutorul sistemului GC Agilent 7890A, Agilent 5975C inert XL EI/CI MSD cu triplu detector și un autosampler Agilent 7693 de la compania Agilent.

Identificarea feromonilor a fost de realizată prin compararea spectrelor de masă ale picurilor cromatografice relevante cu spectrele de masă din biblioteca Wiley.

Rezultate și discuții

Prin compararea spectrelor de masă ale picurilor cromatografice relevante cu cele din biblioteca Wiley, a rezultat faptul că din cele 12 parfumuri analizate doar în 7 parfumuri (Fig. 2) au fost identificați feromoni sintetici umani.

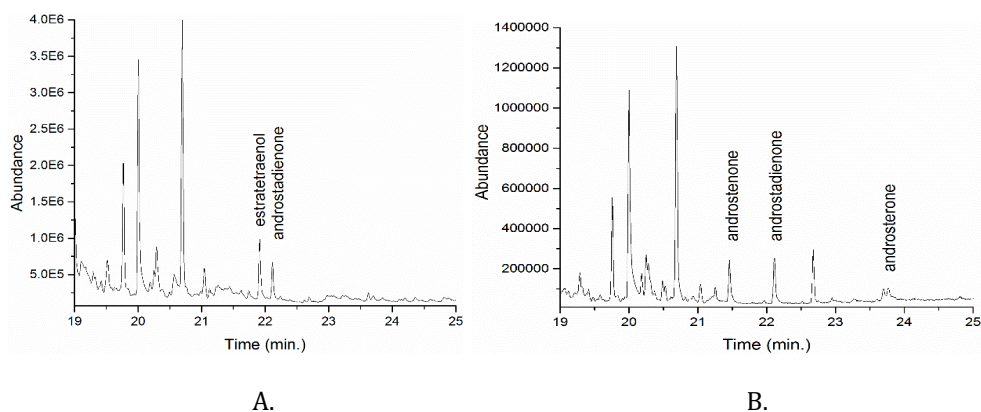


Fig. 2. Cromatogramele parfumurilor cu feromoni sintetici umani: varianta pentru femei 1w (A), respectiv varianta pentru bărbați 1m (B.) de la același producător.

Androstenonul este cel mai utilizat feromon el regăsindu-se în compoziția a 5 parfumuri atât pentru femei cât și pentru bărbați. De asemenea în ceea ce privește compoziția parfumurilor există cazuri în care nu este nicio diferență în ceea ce privește tipul și numărul de feromoni între varianta pentru femei și cea pentru bărbați care provin de la același producător.

3. Analiza cantitativă a parfumurilor cu feromoni sintetici umani prin gaz-cromatografie cuplată cu spectrometria de masă

Introducere

Studiile efectuate în ultimii ani în ceea ce privește analiza cantitativă a hormonilor androgeni s-au axat mai mult pe analiza acestora din plasma umană, material seminal, părul de la axilă al bărbaților, carne de vită, urina umană și lapte uman.

Obiective

Scopul acestui studiu a fost dezvoltarea și optimizarea unei metode simple și rapide de cuantificare a feromonilor sintetici umani din parfumuri.

Materiale și metodă

Au fost analizate 7 parfumuri cu feromoni sintetici umani achiziționate din magazinele din România și de pe site-urile specializate din străinătate.

Metoda standardului extern fost utilizată pentru analiza cantitativă.

Rezultate și discuții

Din cunoștințele noastre este pentru prima dată când sunt cuantificați feromonii sintetici umani din parfumuri. Androstenolul are cea mai mare concentrație dintre feromonii identificați și cuantificați într-un parfum pentru femei. În unele cazuri nu se observă nicio diferență în ceea ce privește concentrația feromonilor între variantele pentru femei și cele pentru bărbați. Totodată sunt cazuri în care concentrațiile feromonilor sunt mult mai mari decât cele la care aceștia pot fi detectați, ceea ce poate fi o problemă pentru persoanele cărora nu le place mirosul lor deoarece le pot influența în mod negativ starea de spirit.

Summary of the PhD Thesis

Assessment of perfumes composition: identification and quantification of substances with aphrodisiac character

PhD student **Ioana Gavriș**

PhD supervisor **Prof. Dr. Radu Oprean**



UMF
UNIVERSITATEA DE
MEDICINĂ ȘI FARMACIE
IULIU HAȚIEGANU
CLUJ-NAPOCA

TABLE OF CONTENTS

INTRODUCTION ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.

STATE OF ART ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.

1. General aspects of perfumes	19
1.1. History of perfumes	19
1.2. Perfumes market.....	21
1.3. Consumers behavior	23
1.3.1 General aspects	23
1.3.2. Behavior of consumers of luxury perfumes	25
1.4. Physiological impact of odorants	26
1.5. Odorants impact on emotions	28
2. Aphrodisiacs	31
2.1. Jasmine.....	31
2.2. Vanilla.....	32
2.3 Musk.....	33
2.4 Pheromones	36
2.4.1. History of pheromones.....	37
2.4.2. Chemosensory sistem for detection of pheromones	39
2.4.2.1. The animal vomeronasal organ.....	39
2.4.2.2. Human vomeronasal organ	40
2.4.3. Pheromones functions	42
2.4.4. The best known human pheromones.....	42
2.4.4.1. Androstenol.....	42
2.4.4.2. Androsterone	42
2.4.4.3. Androstenone	42
2.4.4.4. Androstadienone	43
2.4.4.5. Estratetraenol	43
2.4.4.6. Copulins.....	43

2.4.5. Scientific studies suggesting existence of human pheromones and their influence on human behavior.....	43
---	----

PERSONAL CONTRIBUTIONS..... 53

1. Composition assessment of the best selling perfumes between the years 2010-2014 by gas chromatography-mass spectrometry.....	55
1.1. Introduction.....	55
1.2. Materials and method.....	55
1.2.1. Materials.....	55
1.2.2. Perfumes solutions.....	57
1.2.3. Standard solutions.....	57
1.2.4. GC-MS analysis.....	57
1.2.5. Qualitative analysis.....	57
1.2.6. Quantitative analysis.....	57
1.2.7. Preparation of calibration solutions.....	58
1.2.8. Internal standard addition to standard solutions.....	58
1.3. Results and discussion.....	58
1.3.1. Qualitative analysis.....	58
1.3.2. Quantitative analysis.....	79
1.4. Conclusions.....	83
2. Qualitative analysis of perfumes with synthetic human pheromones by gas chromatography-mass spectrometry.....	85
2.1. Introduction.....	85
2.2. Materials and method.....	86
2.2.1. Materials.....	86
2.2.2. Perfumes solutions.....	86
2.2.3. GC-MS analysis.....	86
2.2.4. Qualitative analysis.....	86
2.3. Results and discussion.....	86
2.4. Conclusions.....	113
3. Quantitative analysis of perfumes with synthetic human pheromones by gas chromatography-mass spectrometry.....	115
3.1. Introduction.....	115
3.2. Materials and method.....	115
3.2.1. Materials.....	115
3.2.2. Perfumes solutions.....	116

3.2.3. Standard solutions.....	116
3.2.4. GC-MS analysis	116
3.2.5 Quantitative analysis	116
3.3. Results and discussion.....	116
3.4. Conclusions	121
4. General conclusions	123
5. Originality of the thesis	127
REFERENCES	129

Keywords: perfumes, aphrodisiacs, pheromones, gas chromatography, mass spectrometry, qualitative analysis, multivariate analysis, quantitative analysis

INTRODUCTION

Flavor and fragrance market is a billion dollars market and still under a continuous growth. Companies producing perfumes are interested in using those flavors which consumers like and make them buy the perfume. Studies conducted to see which is the behavior of luxury fragrances buyer, revealed that the main motivation is flavor. Buyers are attracted to scented products because they are able to influence their mood. Also flavors can produce different emotional responses from the most subtle to the most obvious. Considering that perfumes have become similar from the technical point of view, the differentiation is based more on emotional characteristics.

The purpose of this research was to evaluate the perfumes composition focusing on substances with aphrodisiac potential because they may have a key role in the process of buying a perfume. Aphrodisiacs can have psychological effects and may influence mood.

For the beginning we aimed to analyze the composition of the best selling perfumes in recent years and to quantify the substances with aphrodisiac potential that are used for vanilla, jasmine and musk flavor.

Another objective was to assess the composition of perfumes with synthetic human pheromones as it is well known that they influence mood and behavior. Besides, the first aphrodisiac was human scent. This was caused by pheromones. Currently there are numerous perfumes with synthetic human pheromones aggressively promoted by various websites. The manufacturers of these perfumes promise increased self-confidence, bigger attraction and the more dates. Although the number of such products is continuously growing, no national or international authority does not evaluate them, exposing consumers to potential fraud and risks. In this sense, we analyzed the composition of perfumes with human synthetic pheromones, which were purchased from Romania stores and from the foreign specialized websites to confirm the presence of pheromones in perfumes and to identify the type and to determine their concentration.

PERSONAL CONTRIBUTIONS

1. Composition assessment of the best selling perfumes between the years 2010-2014 by gas chromatography-mass spectrometry

Introduction

Studies performed in the last years have been focusing mainly on the analysis of perfumes in terms of potentially allergenic substances and in a lesser extent in terms of flavors that can attract consumers.

Work hypothesis

The composition of some of the best selling perfumes in recent years was evaluated to see if there is a common structure in terms of ingredients and flavors. A special attention was given to ingredients with aphrodisiac potential that may play a key role in the choice and purchase of a perfume. We analyzed quantitatively ingredients with potential aphrodisiac such as vanillin, ethylvanillin, trans - and cis -methyl dihydrojasmonate, muskolactone and muscone, being frequently used as perfume ingredients for base and middle notes such as jasmine, vanilla and musk.

Materials and method

We have analyzed seven samples of the best selling perfumes of the global market reported for the time frame of 2010-2014 by several beauty market research companies, from different brands (three women eau de perfume and four men eau de toilette).

The GC-MS analysis was performed using an Agilent 7890A (GC system), Agilent 5975C inert XL EI/CI MSD with triple axis detector and an Agilent 7693 autosampler from Agilent Technologies.

Internal standard method was used for quantitative analysis.

Results and discussion

The identification of perfumes ingredients (Fig. 1) was performed by comparing the obtained mass spectra of relevant chromatographic peaks with corresponding spectra from the Wiley MS library. It has also been performed a multivariate analysis involving the entire set of compounds identified by MS library matching

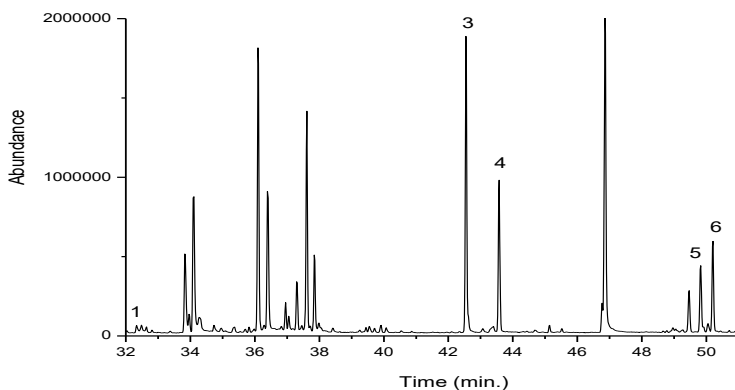


Fig. 1. Chromatogram of women perfume (1w). Quantified components: (1) vanillin, (2) trans-methyl Dihydrojasmonate, (3) cis-methyl Dihydrojasmonate, (4) muskolactone, (5) muscone.

Multivariate analysis revealed that analyzed fragrances tend to have considerable similitudes in terms of the nature and relative percentage of compounds.

Regarding quantitative analysis of substances with aphrodisiac potential, trans-methyl Dihydrojasmonate was found in all analysed fragrances having the highest concentration in a perfume for women.

2. Qualitative analysis of perfumes with synthetic human pheromones by gas chromatography-mass spectrometry

Introduction

Pheromones are chemical molecules, volatile which are designed to transmit signals, messages, being the oldest form of communication between animals. At the same time they are chemical messengers that influence the behavior, being the reason of instant attraction or dislike someone when you meet for the first time.

Currently there is a wide range of perfumes with synthetic human pheromones promoted on numerous web sites. Their composition is not controlled by any national or international authority exposing the consumers to potential fraud and risks.

Work hypothesis

In this study we evaluated qualitatively the commercial perfumes with synthetic human pheromones to see if they contain pheromones and to identify their type.

Materials and method

We analyzed 12 perfumes with synthetic human pheromones purchased from Romania stores and from specialized foreign websites.

The GC-MS analysis was performed using an Agilent 7890A (GC system), Agilent 5975C inert XL EI/CI MSD with triple axis detector and an Agilent 7693 autosampler from Agilent Technologies.

The identification of pheromones was performed by comparing the obtained mass spectra of relevant chromatographic peaks with corresponding spectra from the Wiley MS library.

Results and discussion

Only in seven (Fig. 2) out of twelve perfumes synthetic human pheromones have been identified.

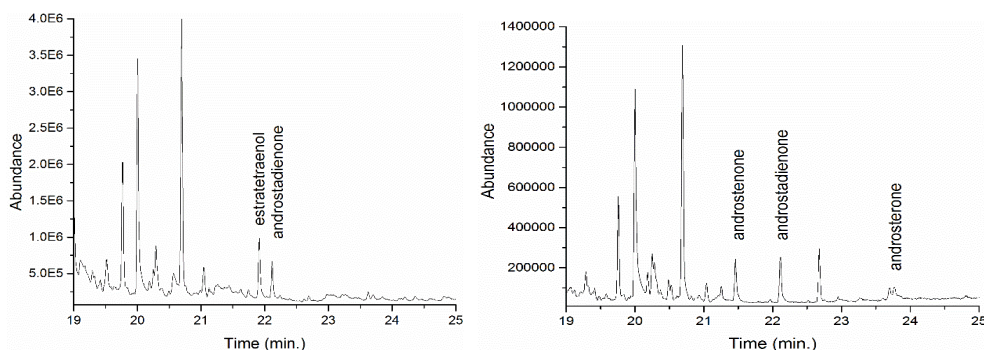


Fig. 2. Chromatograms of perfumes with synthetic human pheromones: version for women 1w (A.) and version for men 1m (B) from the same manufacturer.

Androstenone is the most used pheromone being found in composition of five fragrances both for women and men. In some cases no difference is observed in the nature and number of pheromones used in function of the gender of the target consumers.

3. Quantitative analysis of perfumes with synthetic human pheromones by gas chromatography-mass spectrometry

Introduction

Studies conducted in recent years regarding the quantitative analysis of androgens have focused more on their analysis from human plasma, semen, axilla hair from men, beef, human urine and milk.

Work hypothesis

The aim of this study was to develop and optimize a simple and quick method for the quantification of synthetic human pheromones from perfumes.

Materials and method

We analyzed 7 perfumes with synthetic human pheromones purchased from Romania stores and from specialized foreign websites.

External standard method was used for quantitative analysis.

Results and discussion

To the best of our knowledge, is the first time that human synthetic pheromones are quantified in commercially available perfumes samples. The highest concentration of synthetic hormone recorded in the analyzed samples is androstenol being found in a perfume for women. In some cases, no difference is observed in the concentration of pheromones between the versions for women and men. However there are cases where pheromones concentrations are much higher than those at which they can be detected, so it can be a problem for people who do not like their smell because they can negatively affect their mood.