

Göz kozmetiği ürünlerinin spektroskopik yöntemlerle adli kanıt olarak incelenmesi

Examination of eye cosmetics products as forensic evidence by spectroscopic methods

Gülbeyaz Gülşen GÜNEYSU¹ , Umut KENDÜZ^{1,2} , Soner KIZIL^{*1,2} , Sevil ATASOY^{1,2,3} 

¹Üsküdar Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Adli Bilimler Bölümü, 34662, İstanbul

²Üsküdar Üniversitesi, Bağımlılık ve Adli Bilimler Enstitüsü, 34662, İstanbul

³Birleşmiş Milletler Uluslararası Narkotik Kontrol Kurulu, Viyana, Avusturya

• Geliş tarihi / Received: 13.12.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 06.02.2025

Öz

Suç soruşturmaları sırasında elde edilen kozmetik deliller, özellikle kadınlara yönelik fiziksel ve cinsel saldırı davalarında mahkemede birleştirici delil olarak kullanılabilir. Kadın suçluluğunda olay yeri inceleme ekiplerinin olay yerinde göz kalemi kalıntısı bulma oranı yüksektir. Bu delil, şüpheli, mağdur ve suç mahalli arasında bir bağlantı sağlayabilir ve ceza davalarının çözümüne yardımcı olabilir. Bu çalışma, farklı markalardan göz kalemi örneklerinin adli delil olarak incelenmesini kapsamaktadır. Bu amaçla, A4 kâğıdı, peçete, makyaj temizleme pedi ve farklı kumaşlar üzerine sürülen göz kalemi örneklerinin analizi gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, çevresel koşulların etkilerini incelemek amacıyla göz kalemi ile lekelenen substratlar içme suyu, deniz suyu ve toprakta bir hafta, iki hafta ve bir aylık sürelerde bekletilerek zamana bağlı değişimleri incelenmiştir. İnceleme sonuçları doğrultusunda, VSC 8000 cihazı ile gerçekleştirilen analizlerde herhangi bir farklılık gözlemlenmemiştir. Stabilitate testleri, çevresel faktörlerin numune üzerinde herhangi bir etkisi olmadığını ortaya koymuştur. Ayrıca, farklı substratlar üzerinde yapılan incelemelerde, polyester kumaşta pik gözlenmemiştir. Bu çalışma kapsamında elde edilen bulgular, göz kalemlerinin bileşimsel özellikleri ve çevresel koşullara karşı dayanıklılığının, adli soruşturmalarda güvenilir bir delil olarak kullanılmasını sağladığını ancak belli kumaş tür veya türlerinde sonuç veremediğini ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler: Adli bilimler, Adli kimya, Göz kozmetiği, VSC 8000, FTIR

Abstract

Cosmetic evidence obtained during criminal investigations can serve as corroborative evidence in court, particularly in cases of physical and sexual assaults against women and female delinquency. The likelihood of finding eyeliner residues at crime scenes during investigations of female-related offenses is notably high. Such evidence can establish a connection between the suspect, the victim, and the crime scene, aiding in the resolution of criminal cases. This study focuses on the forensic examination of eyeliner samples from different brands as evidence. For this purpose, eyeliner samples applied to A4 paper, tissues, makeup removal pads, and various fabrics were analyzed. Additionally, to investigate the effects of environmental conditions, substrates stained with eyeliner were exposed to tap water, seawater, and soil for one week, two weeks, and one month, and their changes over time were examined. Based on the analysis results, no differences were observed in the tests conducted using the VSC 8000 device. Stability tests revealed that environmental factors did not affect the samples. Furthermore, in the examinations conducted on different substrates, no peaks were observed on polyester fabric. The findings of this study demonstrated that the compositional properties and resistance of eyeliners to environmental conditions make them reliable evidence in criminal investigations, although certain fabric types may yield no results.

Keywords: Forensic Science, Forensic Chemistry, Eye Cosmetics, VSC 8000, FTIR

*Soner KIZIL; soner.kizil@uskudar.edu.tr

1. Giriş

1. Introduction

Adli bilimler, adli ve idari soruşturmalar sırasında maddi gerçeği ortaya çıkarmak amacıyla çeşitli bilim dallarını bünyesinde barındıran geniş bir disiplinler arası bilimler kümesidir (Houck & Siegel, 2016). Adli bilimler, geniş kapsamı nedeniyle birçok bilim dalını içerir; bunlar arasında adli kimya, adli balistik, kriminoloji, adli tıp, adli biyoloji ve adli psikoloji gibi alanlar bulunur (Saferstein, 2004).

Adli kimya, kimya biliminin prensiplerini ve yöntemlerini kullanarak maddi delillerin analitik incelemesini gerçekleştiren bir disiplindir. Bu alanda, olay yerinde bulunan patlayıcı artıkları, zehirler, uyuşturucular, atış artıkları ve kozmetikler gibi maddeler detaylı bir şekilde analiz edilir. Adli kimya, bu tür maddi delillerin kimyasal bileşimlerini belirleyerek, soruşturmalara önemli katkılarda bulunur ve adli süreçlerde kritik bilgiler sağlar. Olay yerinde sıklıkla rastlanan parmak izi, kan, semen, tükürük, kozmetikler, tehdit mektubu, kıyafet, lif parçaları gibi kanıtsal değeri olan maddeler olay anı ile ilgili bilgi verir, bu deliller sayesinde failin olay yeriyle ilişkilendirilmesinde önemli rol oynar bu sebeple de adli bilimler açısından önemlidir (A. Sharma vd., 2021).

Kozmetik ürünler, görünümü iyileştirmek, hoş koku sağlamak, temizlemek, cilt sorunlarını tedavi etmek veya koruyucu amaçlarla vücudun dış kısımlarına uygulanan preparatlardır (Çomoglu, 2012, Turkey, S., & Kizil, S. (2024). Güzellik kavramı tarih boyunca kadınlarla ilişkilendirilmiş olduğundan, kozmetik ürünler geleneksel olarak çoğunlukla kadınlar tarafından kullanılmıştır. Ancak, günümüzde bu ürünler, artan bir şekilde erkekler tarafından da tercih edilmektedir (Chisvert & Salvador, 2007; Chophi vd., 2021). Sıklıkla kullanılmasından ötürü olay yerlerinde kozmetik kalıntısı bulma oranı yüksektir. Locard'ın 'Her temas iz bırakır' ilkesine göre olay ile doğrudan bağlantı sağlanabilir. Kozmetikler, giyime ve nesneye kolaylıkla aktarılabilmesinden ötürü suç davalarında çözüme yardımcı olur, olay yeri-mağdur-fail üçgeninde bağlantı kurulmasını sağlar. Çıplak göz ile bakıldığında çok net görülmediği gibi çoğu zaman görülse bile fail çok dikkat etmez. Bu sebeple olay yeri inceleme uygun bir şekilde yapılırsa, olay anı hakkında bilgi verebilir ve fail-mağdur arasında ilişki kurulmasına katkı sağlayabilir (Chophi vd., 2019; Arora vd., 2021; Singh & Kaur, 2022). Kozmetik ürünlerin keşfi ve kullanımı tarih öncesi dönemlere kadar uzanmaktadır. Antik çağda, Kleopatra'nın güzellik rutininde bitkisel yağlar, gül esansları, bal ve süt gibi doğal bileşenleri kullandığı bilinmektedir (Azak Sungur vd., 2018). Bu uygulamalar, kozmetiklerin tarih boyunca kültürel ve sosyal önemini vurgulamakta ve doğal kaynakların kişisel bakımda nasıl kullanıldığını göstermektedir (Özçelik & Bebekli, 2015). Kozmetikler malzemeler genel olarak; makyaj malzemeleri, losyonlar, maskeler, kremler, sabun, nemlendiriciler, parfümler vb. gibi farklı formlarda olabilmektedir. Makyaj malzemeleri (dekoratif kozmetikler); ruj, göz kalemi, maskara, far, pudra vb. gibi farklı sınıflandırmalarda incelenebilir. Göz kalemi; gözleri vurgulamak için kirpik diplerine çizgi çekilerek uygulanmaktadır. Mısırlılar gözlerini boyamak ve göz hastalıklarını tedavi etmek için malakit yeşili kullanıldığı gösterilmiştir (Bassal vd., 2013). Göz kalemi, likit, kalem ve jel formunda bulunmakta olup, genellikle siyah renk tercih edilmektedir. Göz kalemi formülasyonları üreticiden üreticiye farklılık göstermesine rağmen, yapım aşamasında genellikle benzer bileşenler kullanılmaktadır. Bu bileşenler arasında arı mumu, karnauba mumu, Hint yağı ve lanolin yağı gibi maddeler yer almaktadır. Formülasyonlarında ayrıca lesitin, nemlendiriciler, propilen glikol, tri-etanolamin ve amonyum akrilat kopolimeri gibi bileşikler kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, göz kalemi bazen kurşun, arsenik, uranyum, toryum, alüminyum, kükürt ve fosfor gibi ağır metaller de içerebilmektedir (Bassal vd., 2013; Massadeh vd., 2017; Chophi vd., 2019). Adli bilimler açısından bakıldığında suç vakalarında (cinsel taciz, şiddet, cinayet, insan kaçırma, hırsızlık) göz kalemi kalıntısına rastlamak mümkündür. Ek olarak, olay yerinde deri, kumaş, cam ve ayna gibi yerlere intihar notu, tehdit notu vb. gibi yazıları yazmak için kullanıldığı örneklerle rastlanmaktadır (A. Sharma vd., 2021). Adli bilimlerde iz delilleri, failin olay mahaline doğrudan bağlanmasında önemli rol oynar. Adli soruşturmalar genellikle suçları çevreleyen olayları yeniden yapılandırmak için fiziksel kanıtlara dayanır. Göz kalemlerinin karakterizasyonu için farklı analitik teknikler kullanılmaktadır. Lazer Etkileşimli Plazma Spektroskopisi, Konfokal Raman Mikroskobu, İndüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskobu, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi, UV-Vis Spektroskopisi, Gaz Kromatografisi, X-ışını floresans gibi teknikler, kozmetik ürünlerin adli delil olarak incelenmesinde kullanılan analitik yöntemlerden bazılarıdır (Stuart, 2005; V. Sharma vd., 2019).

ATR-FTIR spektroskopisi hızlı, tahribatsız, hazırlık gerektirmeyen, seçici az miktarda numune ile analiz yapılabilen bir teknik olması sayesinde olay yerinde bulunan fiziksel ve kimyasal delillerin karşılaştırılması, tanımlanması amacıyla en sık kullanılan tekniklerden birisidir (Dinç, 2007; Chopi vd., 2021).

Olay yerlerinin farklılık göstermesi nedeniyle, kozmetik deliller genellikle eser miktarda bulunabilmektedir ve bu durum, adli analizlerde daha hassas ve spesifik yöntemlerin kullanımını gerektirmektedir. Literatürde, göz kalemlerinin çeşitli analitik teknikler ve istatistiksel yöntemlerle incelendiğine dair çalışmalara rastlanmakla birlikte, farklı çevre koşullarındaki değişimlerinin incelenmesi veya VSC 8000 cihazı ile yapılan görüntüleme çalışmalarının mevcut olmadığı, *bildiğimiz kadarıyla*, görülmektedir. ATR-FTIR spektroskopisi; ucuz, hızlı, taşınabilir ve kullanım kolaylığı sayesinde adli bilimlerde etkili bir analiz yöntemi olarak tercih edilmektedir. Bu çalışma kapsamında, yerel marketlerden temin edilmiş 10 adet göz kalemi numunesinin yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR spektroskopisi gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, göz kalemlerinin farklı substratlardaki incelemeleri yapılarak, çevresel koşullardaki değişimleri incelenmiştir. Aynı zamanda; numunelerin görüntüleme işlemleri VSC 8000 cihazı ile gerçekleştirilerek farklı ışık kaynakları altındaki görüntüleri kıyaslanarak, adli delil olarak incelenebilirliğini araştırmaktadır.

2. Materyal ve metod

2. Material and method

Çalışma kapsamında, yerel marketlerde satılan farklı markalardaki siyah renkte 10 adet likit göz kalemi ve altı çeşit substrat (A4 kâğıdı, peçete, makyaj temizleme pedi, %100 polyester kumaş, %100 pamuk kumaş ve hibrit kumaş) kullanılmıştır. Anlaşılabilirlik ve gösterimi kolaylaştırmak amacıyla, göz kalemleri ve substratlar Tablo 1'de belirtilen kodlarla tanımlanmıştır. Her bir göz kalemi numunesi, ilgili substrat üzerine uygulanarak oda sıcaklığında, herhangi bir müdahale gerçekleştirilmeden kurutulmuştur. Göz kalemi örneklerinin spektrumlarını elde etmek ve farklı göz kalemi örnekleri arasındaki yapısal farklılıkları göstermek amacıyla ATR-FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Numunelerin ATR-FTIR cihazında karakterizasyonu için, spektrumlar alınmadan önce yöntem denemeleri gerçekleştirilmiş ve uygun bir metod oluşturulmuştur. Spektrumlar, 4000-650 cm^{-1} tarama aralığında, 16 tarama/sn tarama hızında ve 16 cm^{-1} çözünürlükte kaydedilmiştir. Kişisel hata ve cihazdan kaynaklanan hataların engellenmesi amacıyla, FTIR analizleri her numune için en az üç kez ölçümün ortalaması alınarak gerçekleştirilmiştir. Göz kalemlerinin analizi için substrat üzerinde numune içermeyen bir bölgeden arka plan ölçümü gerçekleştirilmiştir. Yapılan her analiz sonrası ATR kristalinin temizlenmesi yüksek saflıkta aseton ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. Göz kalemleri ve substratların kodlanması

Table 1. Sampling of eyeliners and substrates

Göz Kalemi Markası	Kod	Substrat	Kod
Beaulis Zoom IT	E1	A4 Kâğıdı	A4
ABZ eyeliner	E2	Peçete	P
Rose Cosmetics Roena	E3	Makyaj Temizleme Pedi	MTP
Estel'la Cosmetics Fine Line	E4	Polyester Kumaş (%100)	PK1
RIVAL Beauty Eye	E5	Pamuk Kumaş (%100)	PK2
Beaulis GLIDE IT	E6	Hibrit Kumaş	PPK
Beaulis DRAG IT	E7		
Maybelline Newyork Hyper Precise All Day	E8		
Revolution Renaissance Flick	E9		
Deborah Milano Ultraliner	E10		

Olay yerinde bulunan deliller çeşitli çevresel koşullara maruz kalabilirler. Bazı durumlarda bu çevresel koşullardan etkilenmesi sonucu yapısal değişikliğe uğraması mümkün olabilmektedir. Bu çalışma kapsamında, çeşitli çevresel koşullara farklı sürelerde maruz bırakılan göz kalemi örneklerinin yapısal değişimi incelenmektedir. Bu amaçla, E9 göz kalemi örneği referans olarak seçilerek çevresel koşullardaki değişimleri incelenmiştir. Tablo 2'de E9 örneğinin maruz bırakıldığı çevresel koşullar, süresi ve kodu yer

almaktadır. Testler kapsamında numune, A4 kâğıdı, makyaj temizleme pedi, peçete, polyester kumaş (%100), pamuk kumaş (%100) ve hibrit kumaş (polyester ve pamuk karışımı) kullanılarak altı farklı substrat üzerine uygulanmıştır. Numuneler, içme suyu, İstanbul ilinin Üsküdar ilçesinden alınan deniz suyu (Marmara denizi) ve toprak gibi çeşitli çevresel ortamlarda bir hafta, iki hafta ve bir aylık sürelerle maruz bırakılarak çevresel etkilerinin değişimi incelenmiştir. Süreler sonunda, numunelerin stabilitesi ve çevresel faktörlerin etkisi değerlendirilmiştir. Bu süreçte, numunelerin kimyasal bileşimi ve fiziksel özelliklerindeki değişiklikler detaylı olarak analiz edilmiştir. Numuneler, bu bekleme sürelerinin öncesinde ve sonrasında fiziksel değerlendirme testleri ile fotoğraflanmıştır. Bekleme süresi tamamlandıktan sonra, su içerisinde bekletilen örnekler çıkarılarak, etüvde 24 saat 50 °C'de kurutulmuştur (Turkay, S., & Kizil, S. (2024); V. Sharma vd. 2019). Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra, her numune ATR-FTIR ile analiz edilmiştir.

Tablo 2. Stabilite testlerinde kullanılan kodlar
Table 2. Codes used in stability tests

Ortam	Kod	Süre	Kod
Deniz Suyu	BS	1 Hafta	1H
İçme Suyu	IS	2 Hafta	2H
Toprak	TO	1 Ay	1A

Tablo 3. Stabilite testleri ortam ve süreleri
Table 3. Stability test conditions and durations

Bekleme Süresi	Bekletme Ortamı		
	İçme Suyu	Deniz Suyu	Toprak
1 Hafta	1 Hafta	1 Hafta	1 Hafta
2 Hafta	2 Hafta	2 Hafta	2 Hafta
1 Ay	1 Ay	1 Ay	1 Ay

Ayrıca, göz kalemi altı farklı substrat üzerine uygulanmış ve VSC 8000 cihazı kullanılarak farklı dalga boylarında (Görünür ışık, 645 nm, 695 nm ve 725 nm) görüntüleri elde edilmiştir. Bu işlem, göz kaleminin farklı substratlar üzerindeki yüzey etkileşimlerini ve optik özelliklerini değerlendirmek için gerçekleştirilmiştir. Elde edilen görüntüler, her bir dalga boyunun belirli bir ışık spektrumunu temsil ettiği şekilde, Şekil 1'de yer almaktadır. Bu görüntülerin analizi, göz kaleminin yapısal özelliklerinin ve substratlarla etkileşiminin detaylı bir şekilde incelenmesine olanak sağlamıştır.

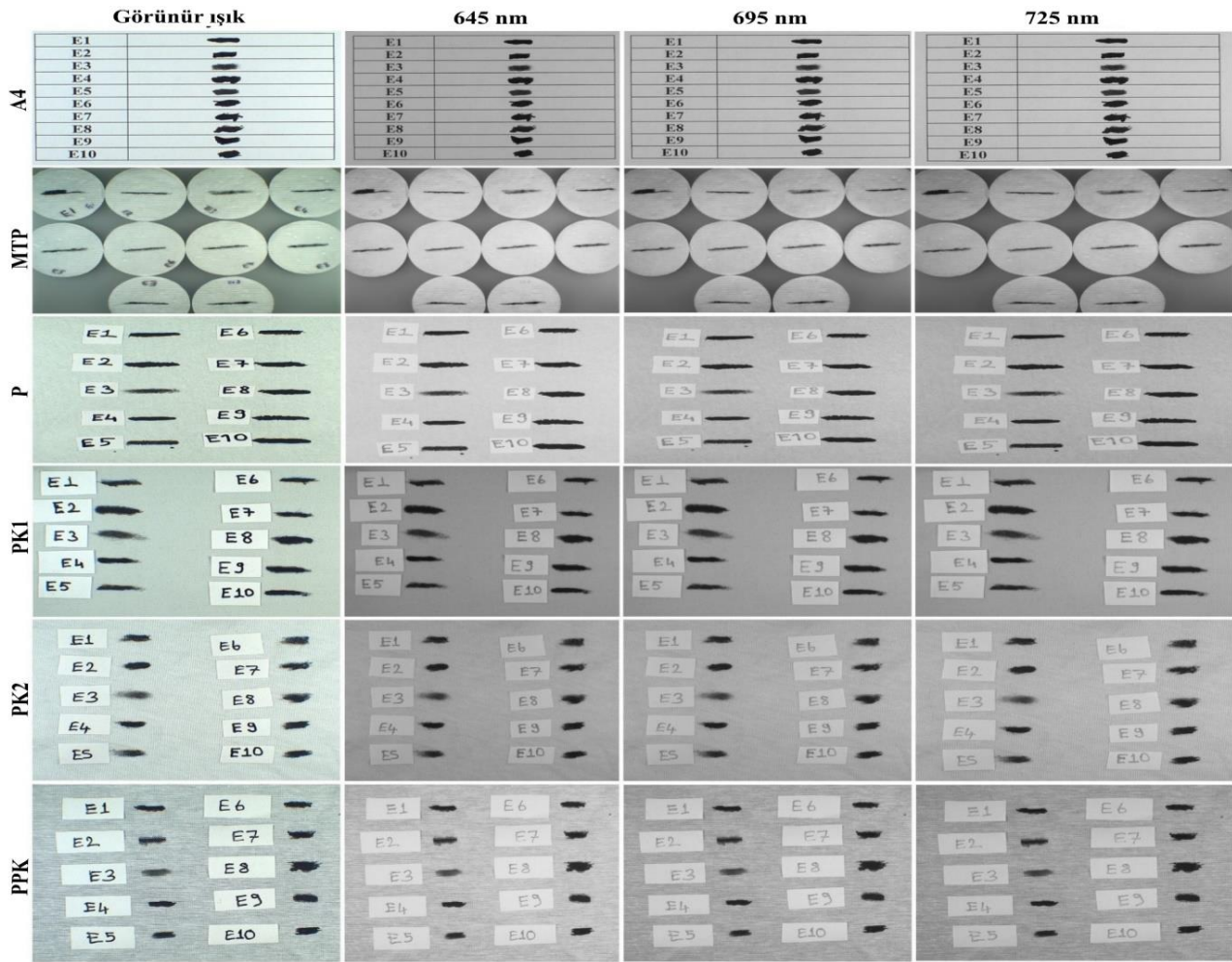
3. Bulgular

3. Results

3.1 VSC 8000 sonuçları

3.1 VSC 8000 results

VSC 8000 cihazı, farklı dalga boylarındaki ışıklar altında görüntüleme yapabilen bir sistemdir. Bu çalışmada, göz kalemi numunelerinin farklı dalga boylarında sergilediği optik tepkiler incelenmiş ve bu tepkilerin görsel olarak sınıflandırılabilirliği değerlendirilmiştir. Göz kalemi içerisinde bulunan boyar maddelerin Şekil 1'de gösterilen dalga boylarında silinebilme özelliklerine bakılmıştır. VSC 8000 cihazı ile elde edilen görüntülerin analizi sonucunda, göz kalemlerinin farklı dalga boyu ışıklar altında silinme özelliği göstermediği ve görsel olarak sınıflandırılmayacağı tespit edilmiştir. Numunelerin yüzey özelliklerinin homojen olduğunu ve ışık yansıtma kapasitesinin düşük seviyede kaldığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, göz kalemlerinin optik analizlerde yansıma kaynaklı sapmalara yol açma potansiyelinin minimal olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, bu durum, materyallerin yüzey pürüzsüzlüğü ve ışık absorpsiyon özellikleri ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 1. Göz kalemi örneklerinin VSC 8000 görüntüleri
Figure 1. Images of eyeliner samples by VSC 8000

3.2 IR spektrumları sonuçları

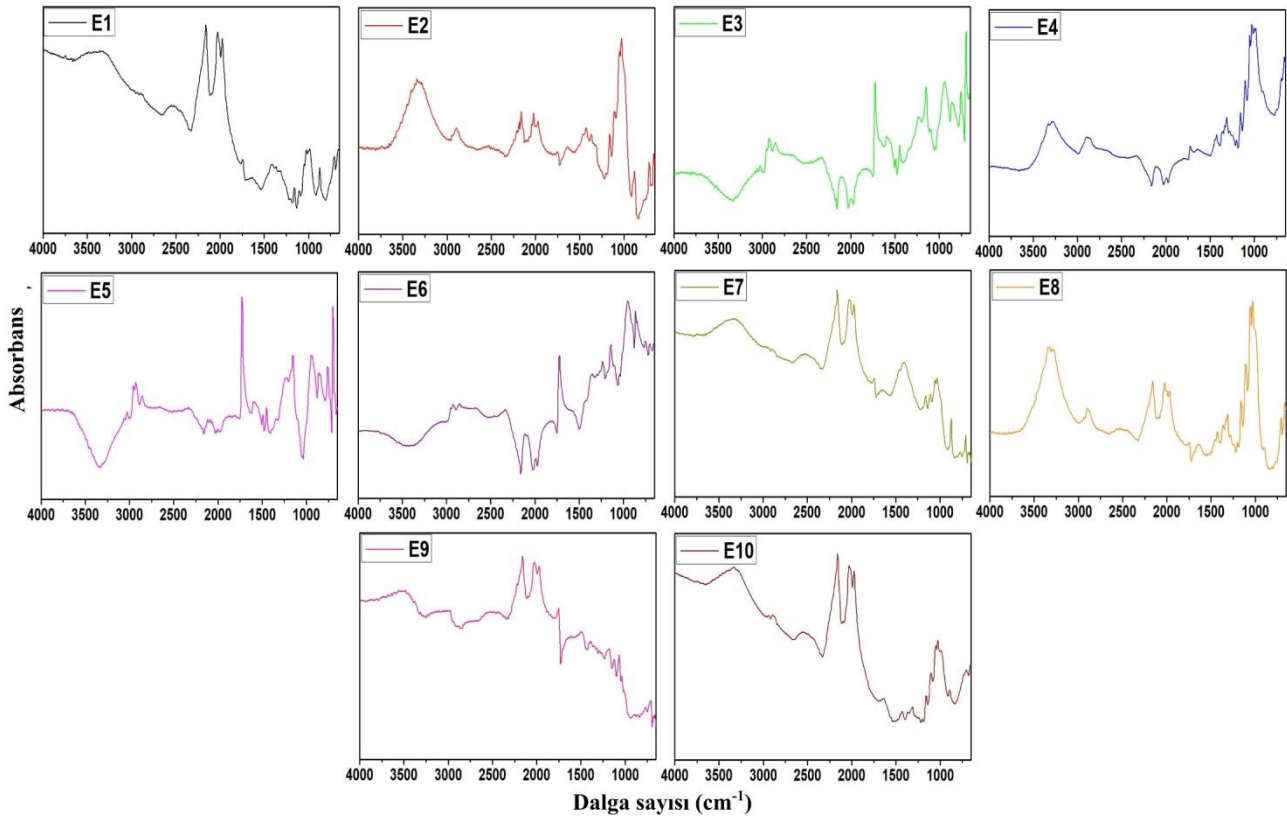
3.2 IR spectra results

Bu çalışmada, çeşitli substratlar üzerinde yer alan göz kalemlerinin IR spektrum grafiği incelenmiştir. Analiz sonuçlarına göre, %100 polyester kumaşa göz kalemlerine ait belirgin bir pik gözlemlenmemiştir. IR spektrumunda polyester kumaş sadece kendi karakteristik piklerini vermiştir.

Bu çalışmada Şekil 2’de tüm göz kalemi numunelerinin IR spektrumları verilmiştir.

Göz kalemi numuneleri içerisindeki farklı materyaller nedeniyle bazı pikler belirli numunelerde gözlemlenirken diğerlerinde gözlemlenmemiştir. Hidroksil gruplarına ait pikler ($3700-3000\text{ cm}^{-1}$) sadece E1 ve E9 göz kalemi numunelerinde tespit edilmiştir, diğer numunelerde ise bu pikler gözlenmemiştir. Ester bantları ($1725-1745\text{ cm}^{-1}$) E7 ve E10 göz kalemi numunelerinde mevcutken, diğer numunelerde bu pikler bulunmamaktadır. Mika ve $-\text{CH}$ bağı ise yalnızca E1, E2 ve E4 numunelerinde gözlemlenmiş olup, diğer numunelerde bu bantlar gözlenmemiştir.

Çalışmamızdaki göz kalemi örneklerine ait pikler ve ait olduğu gruplara ait bilgiler Tablo 4’te yer almaktadır.



Şekil 2. Tüm göz kalemi numunelerinin IR spektrumları
Figure 2. ATR-FTIR spectra of all eyeliner samples

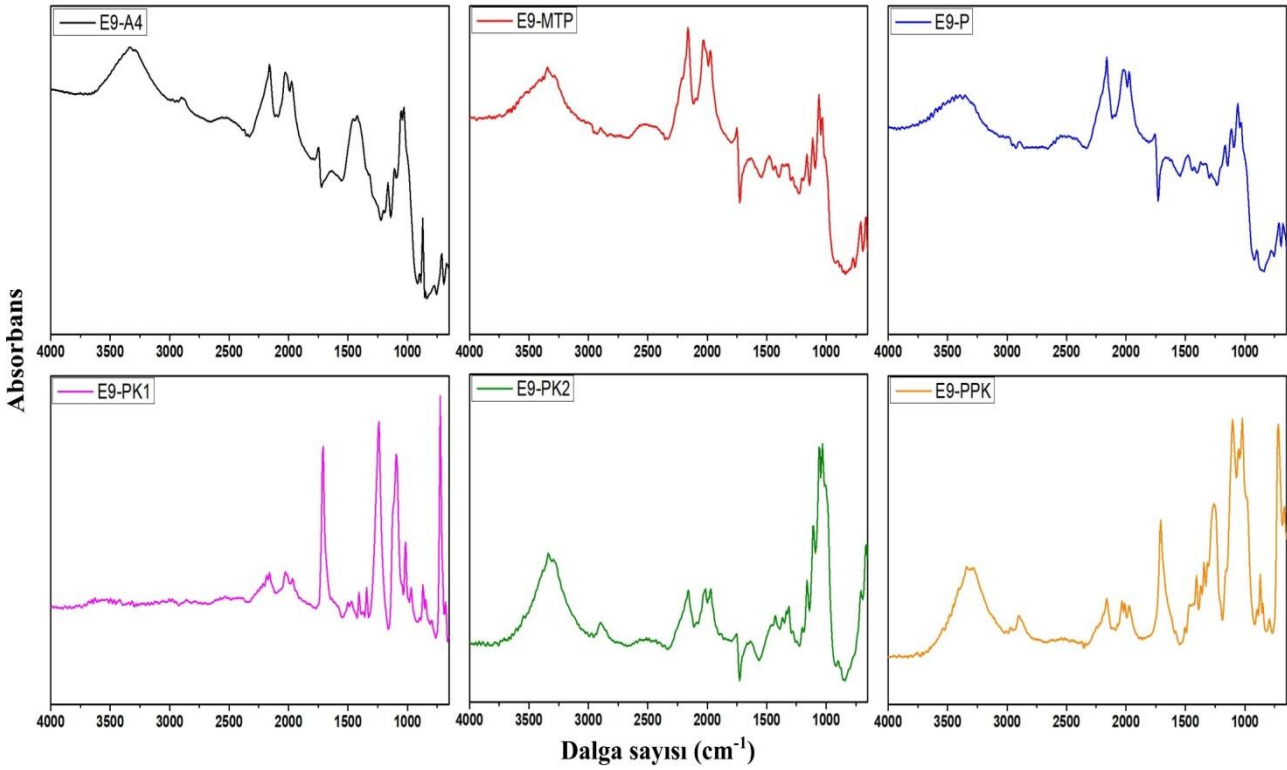
Tablo 4. Göz kalemlerinde bulunan pikler ve bileşenler
Table 4. Peaks and ingredients found in eyeliners

Gözlemlenen pikler	Aralık (cm ⁻¹)	Bant ataması	Referans
3288,3257,3027	3700-3000	Hidroksil grubu	(Arora vd., 2021)
2990, 2960, 2920, 2860, 2848	3000-2800	Parafin bileşikler, Talk veya mika, alifatik bileşikler ve CH grupları	(Arora vd., 2021)
2117, 2114, 2112, 2110, 2102	2140-2100	C≡C terminal alkin	(Socrates, 2004)
2091, 2002, 1995, 1990	1990-2150	İzotiyosiyanat (-NCS)	(S. Sharma vd., 2019)
1731,1726, 1725	1725-1745	Ester bandı, Karbonil C=O germe	(S. Sharma vd., 2019)
1724, 1715, 1707	1705-1725	Ketonda C=O esnemesi	(S. Sharma vd., 2019)
1647, 1593		Polietilen glikol, aromatik bileşikler, -CH grubu veya parafin bileşikler	(Arora vd., 2021)
1588, 1546		Ester bandı ve aromatik bileşikler	(V. Sharma vd., 2019)
1454, 1439, 1424, 1410, 1342		Parafin bileşikler	(V. Sharma vd., 2019)
1376		Mika, -CH bağı	(Chophi vd., 2021)
1237		C-O-C esneme titreşimleri ve hint yağı	(Asri vd., 2021)
1222, 1150, 1090, 1050, 1014		Polietilen glikol, parafin bileşikler ve silika	(V. Sharma vd., 2019)
1190, 1103		Çeşitli yağlar ve mumlar	(Asri vd., 2021)
974-654		Aromatik bileşikler	(V. Sharma vd., 2019; Asri vd., 2021)

3.3 Stabilite testi

3.3 Stability test

Stabilite testi için, 10 adet göz kalemi numunesi arasından rastgele seçilen E9 numunesi, analizler ve değerlendirmeler için referans numune olarak kullanılmıştır. Test sonuçları, numunelerin farklı çevresel koşullara karşı dayanıklılığını ve uzun süreli stabilitesini belirlemeye yönelik önemli bir bilgi sağlamıştır. Test için kullanılan E9 göz kalemi numunesinin normal koşullarda alınmış IR spektrumları, Şekil 3'te gösterilmiştir. Bu spektrumlar, numunenin A4 kâğıdı, makyaj temizleme pedi, peçete, %100 polyester kumaş, %100 pamuk kumaş ve hibrit kumaş üzerindeki IR spektrumlarıyla karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

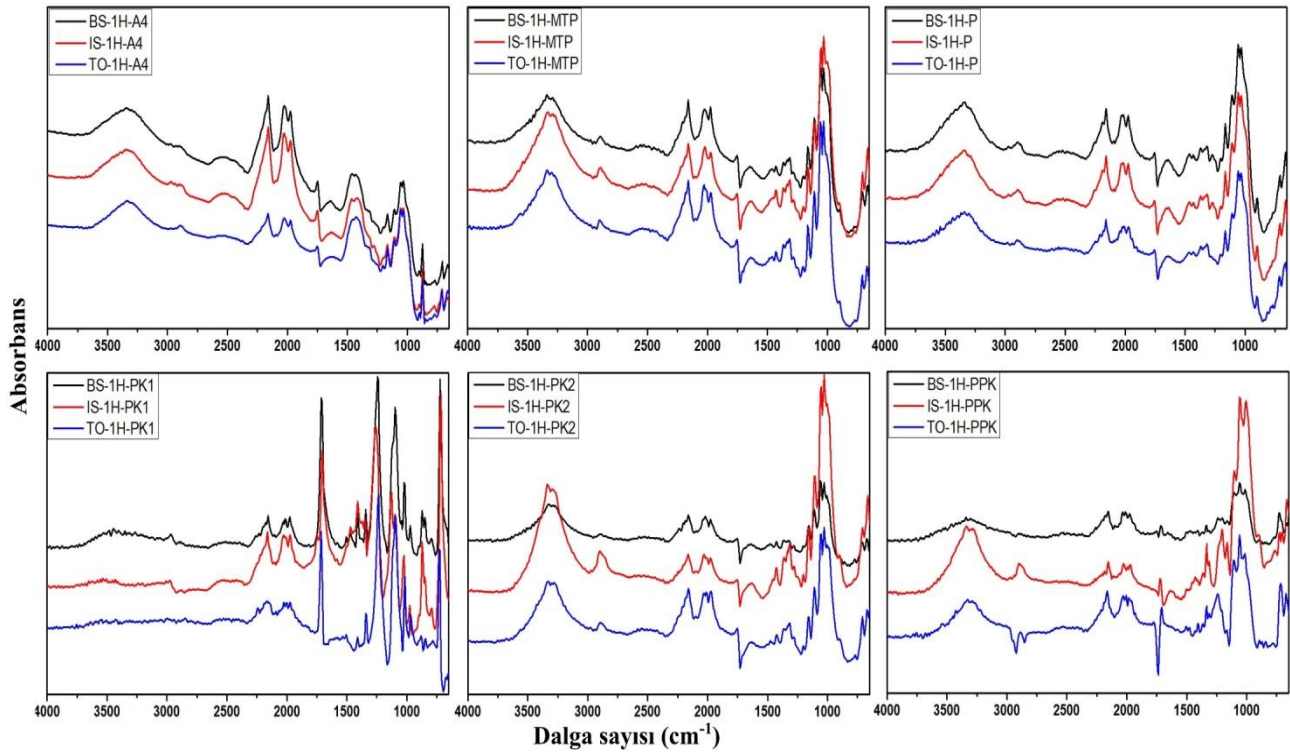


Şekil 3. E9 göz kalemi örneğinin 6 çeşit substrat üzerindeki ATR-FTIR spektrumları

Figure 3. ATR-FTIR spectra of E9 eyeliner sample on 6 types of substrates

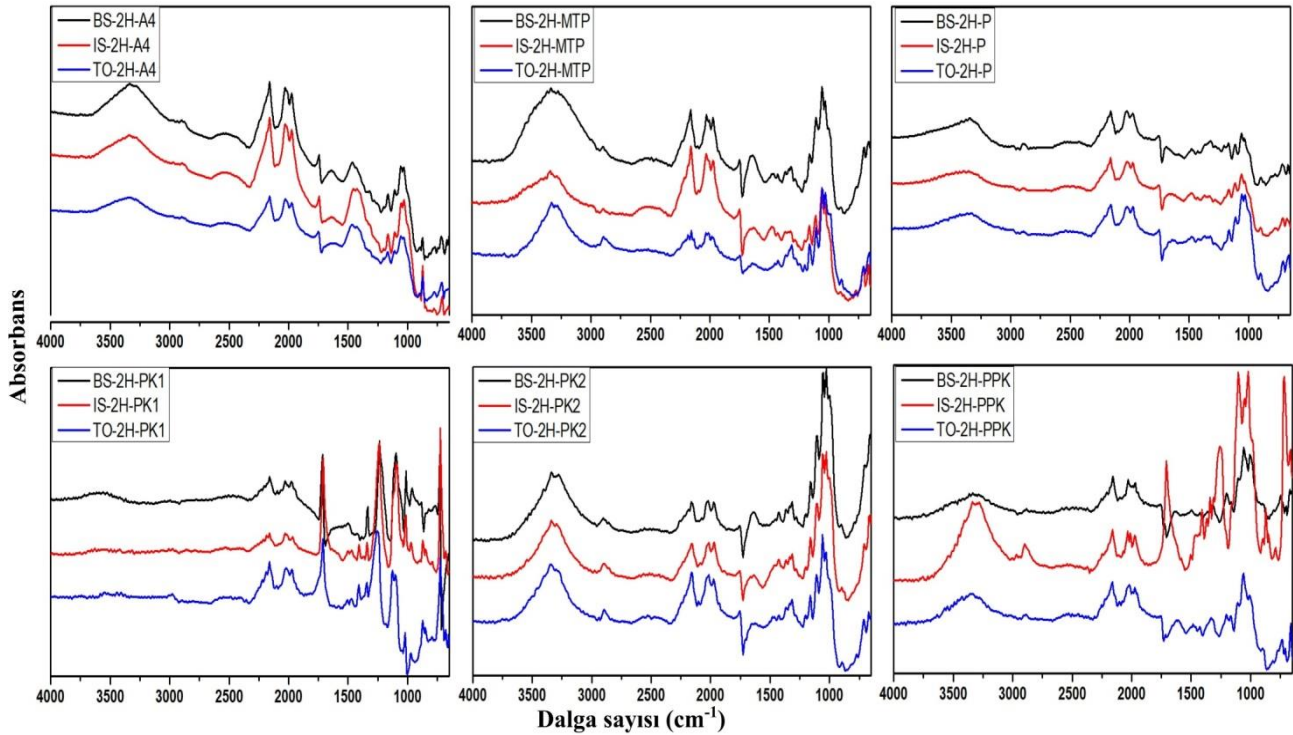
Şekil 4'te, E9 göz kalemi numunesinin bir haftalık deniz suyu, içme suyu ve toprak içerisinde bekleme sürecinden sonraki ATR-FTIR spektrumları yer almaktadır. Şekil 5'te, aynı numunenin iki haftalık bekleme süreci sonunda elde edilen IR spektrumları yer almaktadır. Şekil 6 ise, bir aylık bekleme sürecinin ardından alınan IR spektrumlarını sunmaktadır. Elde edilen IR spektrum analizleri sonucunda, numunelerin ATR-FTIR spektrumlarında değişiklik olmadığı görülmektedir. Ek olarak, %100 polyester kumaş üzerinde yapılan analizlerde, polyester kumaşın kendi karakteristik IR piklerini koruduğu belirlenmiştir. Bu bulgu, E9 göz kalemi numunesinin, uygulandığı substratın kimyasal özelliklerini değiştirmedeğini ve orijinal yapısını muhafaza ettiğini göstermektedir.

Sonuç olarak, farklı substratlar üzerine lekelenmiş göz kalemi örnekleri; içme suyu, deniz suyu gibi farklı çevresel ortamlara 1 hafta-1 ay arası sürelerde maruz bırakılmıştır. ATR-FTIR spektrumları incelendiğinde; göz kalemi örneklerinin belirtilen süreler içinde kimyasal değişimlerinin gözlemlenmediği belirlenmiştir.



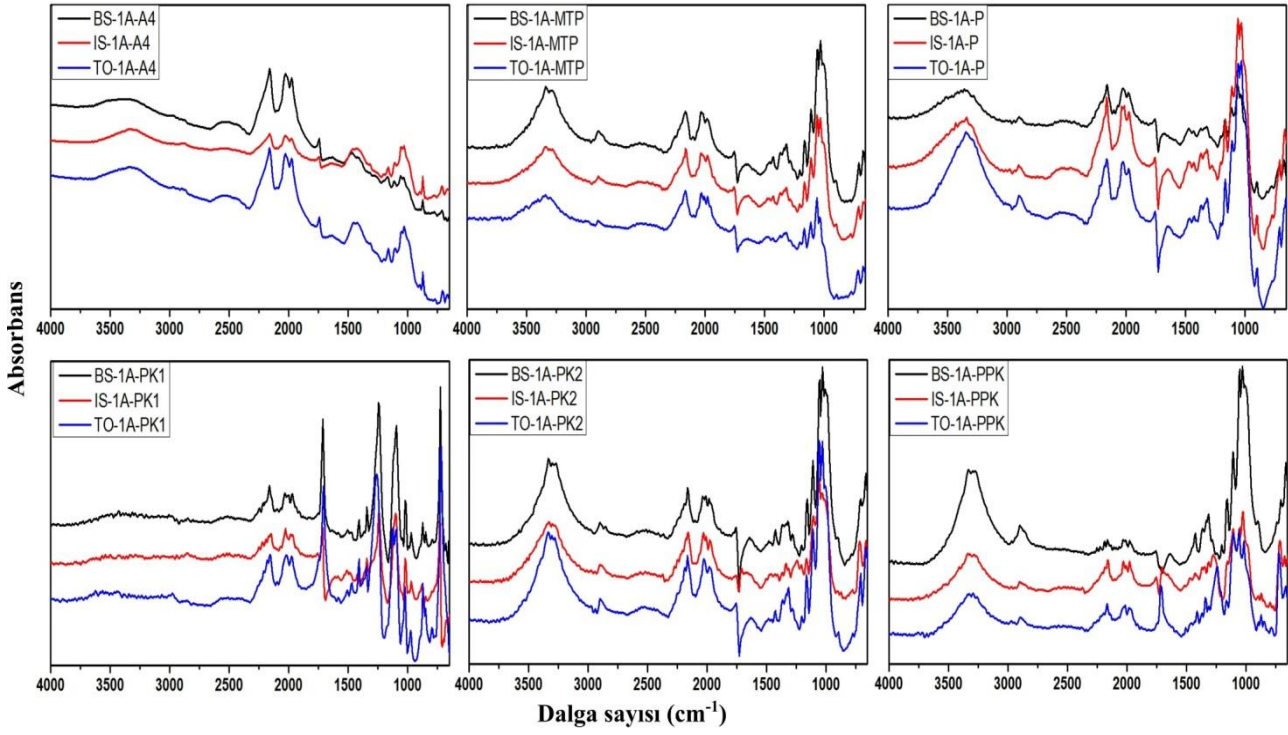
Şekil 4. Bir haftalık süreçte deniz suyu, içme suyu ve toprak içerisinde bekleyen E9 göz kalemi örneğinin ATR-FTIR spektrumları

Figure 4. ATR-FTIR spectra of E9 eyeliner sample stored in sea water, tap water and soil for a week



Şekil 5. İki haftalık süreçte deniz suyu, içme suyu ve toprak içerisinde bekleyen E9 göz kalemi örneğinin ATR-FTIR spektrumları

Figure 5. ATR-FTIR spectra of E9 eyeliner sample stored in sea water, tap water and soil for two weeks



Şekil 6. Bir aylık süreçte deniz suyu, içme suyu ve toprak içerisinde bekleyen E9 göz kalemi örneğinin IR spektrumları

Figure 6. IR spectra of E9 eyeliner sample stored in sea water, tap water and soil for a month

4. Tartışma

4. Discussion

Göz kalemi ile ilgili ATR-FTIR ile ilgili yapılan çalışmalarda içeriğinde aromatik ve amino bileşikler, esterler, silika, parafin, polietilen glikol ve mika gibi maddelerin olduğu söylenmiştir. ATR-FTIR spektroskopisinde ise önemli dalga sayıları sırasıyla; 2952 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} ve 2886 cm^{-1} 'de üç tepe noktasıdır. Bu zirveler C-H alifatik gruplara ve parafin, talk veya mikadan geldiğine atfedilmiştir. 1725 cm^{-1} 'deki zirveler ester bağlarına ve aromatik bileşiklere atfedilmiştir. 1451 cm^{-1} 'deki zirve C-H veya $-\text{CH}_3$ bükülmesine bağlanabilir. 1381 cm^{-1} 'lik zirve $-\text{CH}_3$ simetrik bükülmesinin karakteristiğidir. 1075 cm^{-1} 'deki zirve, C-O gerilmesine veya aromatik C-H bükülmesine bağlı olabilir. 1029 cm^{-1} ve 987 cm^{-1} 'lik zirveler C-H salınım titreşimlerine atfedilirken, 839 cm^{-1} , 756 cm^{-1} ve 697 cm^{-1} 'lik zirveler C-H' ye ait olduğu görülmektedir (Chophi vd., 2021).

ATR-FTIR spektroskopisinde ise önemli dalga sayıları sırası ile; 3310 cm^{-1} civarında bir pikin varlığı polietilen glikole atfedilmiş ve 3000 cm^{-1} civarında olması da alifatik ve aromatik bileşiklerde C-H bağlanmasından kaynaklanır. 2954 cm^{-1} , 2916 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} 'deki pikler, alifatik bileşiklerdeki C-H bağının varlığını onaylamakta ve bu da göz kaleminde bulunan bu bileşiklerin varlığını doğrulamıştır. Bu aynı zamanda parafinin varlığını doğrular ve bu, talk veya mika gibi diğer maddelerin varlığı nedeniyle de mevcut olabileceğini göstermektedir (Socrates, 2004; Arora vd., 2021).

Aldehitler, ketonlar ve anhidritlerdeki C=O bağının varlığı, 1786 cm^{-1} , 1765 cm^{-1} , 1705 cm^{-1} civarındaki piklerle doğrulanmıştır. 1575 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} 'deki pikler, bileşiklerde bulunan özel bağları göstermektedir (S. Sharma vd., 2019; V. Sharma vd., 2019). 1225 cm^{-1} , 1188 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} , 1088 cm^{-1} , 888 cm^{-1} , 720 cm^{-1} , 670 cm^{-1} , aromatik bileşiklerin varlığını göstermektedir. 1730 cm^{-1} , 1648 cm^{-1} ve 1550 cm^{-1} civarındaki güçlü bantlar, esterlerin ve amit gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır. 1005 cm^{-1} 'deki pik, C-OH gerilmesine atfedilmiştir. 799 cm^{-1} 'deki pik, üçlü substitüe alkenlerde C-H deformasyonuna bağlı olduğunu; 715 cm^{-1} , 755 cm^{-1} , amitlerde N-H bükülmesinden veya Alkinlerde C-H deformasyonundan kaynaklanabileceği gösterilmiştir. 695 cm^{-1} civarındaki pik, benzene türevlerine ve C-S gerilme titreşimlerine atfedilmiştir (Arora vd., 2021).

Bu çalışmada yukarıdaki çalışmalara benzer şekilde 3 farklı göz kalemi örneğinde sırasıyla 3288 cm⁻¹, 3257 cm⁻¹, 3027 cm⁻¹'de hidroksil gruplarına işaret eden piklerin varlığı görülmüştür. Ayrıca farklı göz kalemlerinde 2990 cm⁻¹, 2960 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹, 2860 cm⁻¹, 2848 cm⁻¹'de alifatik bileşikler ve C-H gruplarına atıfta bulunabilecek benzer zirveler görülmektedir. 1731 cm⁻¹, 1726 cm⁻¹ 1725 cm⁻¹'de ester bağlarının varlığını gösteren pikler, 1724 cm⁻¹, 1715 cm⁻¹, 1717 cm⁻¹ ketonlardaki C=O bağına işaret eden pikler görülmüştür. 1454 cm⁻¹, 1439 cm⁻¹, 1424 cm⁻¹, 1410 cm⁻¹ piklerinde parafin bileşiklerde bulunabilen C-H ya da C-H₃ bileşenlerine atıfta bulunabilecek piklere rastlanılmıştır. 1346 cm⁻¹ ve 1376 cm⁻¹ mika maddesinin varlığına işaret eden pikler görülmüştür. 1090 cm⁻¹, 1050 cm⁻¹, 1014 cm⁻¹ polietilen glikol, silika maddesine atfedilecek piklere rastlanılmıştır. 1100-1200 cm⁻¹ arasında çeşitli yağlar ve mumlara ait bileşiklere işaret eden pikler ve 650-970 cm⁻¹ aralığında da çeşitli aromatik bileşiklere ait pikler görülmektedir.

Literatür çalışmaları incelendiğinde, Chophi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, 28 farklı eyeliner markasına ait toplamda 60 adet numune, 11 farklı far markasına ait 50 göz farı ile ATR-FTIR kullanılarak incelenmiş PCA (Temel Bileşenler Analizi) ve PCA-LDA (Temel Bileşenler ve Doğrusal Ayırma Analizi) yapılmıştır. Çalışmada pamuklu kumaş, kâğıt mendil, cam ve plastik gibi seçilen substratlar kullanılmıştır. Eyeliner pamuklu kumaş ve kâğıt mendil içerisinde görünüm sağlanamamıştır fakat cam ve plastik üzerinde PCA-LDA aracılığıyla eşleşme yapılmıştır. Göz farları ise pamuklu kumaş ve kâğıt mendil üzerinde eşleşmesi yapılmıştır (Chophi vd., 2021).

Arora ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 62 farklı eyeliner örneği ve 40 maskara örneği ATR-FTIR ile incelenmiş ve analiz edilmiştir. PCA ve PCA-LDA yapılmıştır. Mevcut veri setindeki çapraz doğrulama %91.7'nin üzerinde doğru sonuç vermiştir (Arora vd., 2021).

Kaur ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yerel pazarlardan alınan 47 kahverengi ruj örneği, 57 pembe ruj örneği, 55 kırmızı ruj örneği ATR-FTIR spektroskopisi kullanılarak analiz edilmiştir. Numunelerin sınıflandırılmasında PCA ve LDA (Doğrusal Ayırma Analizi) olmak üzere iki kemometrik yöntem kullanılmıştır. PCA kullanılarak kahverengi rujların %93,61'i, pembe rujların %80,7'si ve kırmızı rujların %87,27'si doğru olarak sınıflandırıldı. LDA ise numuneleri %100 doğru bir şekilde sınıflandırıp analiz etmiştir. ATR-FTIR spektroskopisinin farklı renkteki ve farklı markalardaki ruj örneklerinin sınıflandırılması için en iyi teknik olduğu söylenmiştir (Kaur vd., 2020).

Sharma ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışma; 33 tane Kohl örneğinin adli delil olarak kullanılması amacıyla kıyaslanmasını içermektedir. Örneklerin yapısal analizi için ATR-FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Ek olarak, Kohl numuneleri üzerinde ısının etkisi de araştırılmıştır. Kohl örneklerinin ayrımı, elde edilen ATR-FTIR verilerinin pik dalga sayısından ve daha sonra HCA (Hiyerarşik Kümeleme Analizi) ve PCA bazlı kemometrik yöntemlerle sağlanmıştır. Bununla birlikte, t-istatistikleri ile birleştirilen çok değişkenli yöntem en yüksek ayırt etme gücünü sağlamıştır. Rastgele seçilen numune ilk olarak 50 °C civarında ısıtılmış fakat herhangi bir etki olmadığı tespit edilmiştir. 400 °C üstündeki sıcaklıklarda organik bileşiklerde kayıplar olduğu gözlenmiştir (V. Sharma vd. 2019).

Sharma ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 57 tane güzellik kremi örneği temin edilmiş ve ATR-FTIR spektroskopisi kullanılarak yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Kremler arasında daha iyi ayırım yapmak ve verileri sınıflandırmak için PCA ve PLS-DA gibi kemometrik yöntemler kullanılmıştır. Kemometrik yöntemleri uygulamadan önce, değişen eğim ve katkının yanı sıra çarpımsal etkilerden kaynaklanan değişiklikleri ortadan kaldırmak için verilerin normalizasyonu yapılmıştır. Sınıflandırma modelinde yaklaşık %73 doğruluk tespit edilmiştir. Ayrıca 10 bilinmeyen örnek tanıtılarak modelin geçerliliği test edilmiş ve yine sınıf tahminine ilişkin tahmin oranındaki doğruluk %90' kadar çıkmıştır (A. Sharma vd., 2021).

Singh ve Kaur tarafından yapılan bir çalışmada 20 adet sindoor (vermilyon) temin edilmiştir. Analiz için ATR-FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Sindoor numunelerinde birleşiklerin varlığının belirlenmesi veya doğrudan doğrulanması kesindir ancak fonksiyonel grubun varlığı kozmetik ürünün tipini bireyselleştirmektedir. Ağır metallerin ayrımı için ATR-FTIR spektroskopisi başarıyla kullanılmıştır (Singh & Kaur, 2022).

Bu çalışmada elde edilen veriler ve yukarıda tartışılan çalışmaları, bazı önemli benzerlikler ve farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Çalışmanın en dikkat çekici bulgularından biri, ATR-FTIR spektroskopisi ile göz kalemi

örneklerinin yapısal analizinin ucuz, hızlı ve etkin bir şekilde incelenemediğini göstermektedir. Literatürdeki çalışmalarda, göz kaleminin bileşenleri genellikle alifatik bileşikler, esterler, parafin ve polietilen glikol gibi maddeler olarak belirlenmiştir (Chophi vd., 2021; Arora vd., 2021). Bu bileşiklerin göz kalemi örneklerinde bulunduğu görülmüş olup, çalışmada elde edilen piklerin literatürle tutarlı olması, ATR-FTIR spektroskopisinin göz kalemi içeriğini belirlemede etkili bir teknik olduğunu desteklemektedir. Ancak, çalışmanın önemli bir sınırlaması, %100 polyester kumaş üzerindeki göz kalemi örneklerinin net bir şekilde ayırt edilememiş olmasıdır. Bu durum, özellikle adli bilimlerde, farklı yüzeylerdeki göz kalemi örneklerinin analizi için daha dikkatli bir yaklaşım gerektiğini göstermektedir.

ATR-FTIR spektroskopisinin yanında Video Spektral Karşılaştırmacı (VSC 8000) kullanılmış ve diğer çalışmalardan farklı olarak göz kalemlerinin farklı dalga boylarındaki görünüşleri incelenmiş ve dalga boylarına bağlı herhangi bir görsel değişiklik tespit edilmemiştir. Farklı dalga boylarına sahip ışıklarla yapılan görüntülemelerde siyah göz kalemleri için ayırt edici sonuçlar verilemediği görülmüştür.

Çevresel etmenlerin göz kalemi örneklerinin yapısal özellikleri üzerindeki etkisi literatürde vurgulanmış bir konudur. Özellikle yüksek sıcaklık gibi çevresel faktörlerin, göz kalemi içeriğindeki organik bileşiklerin yapısal değişiklikler meydana getirebileceği ifade edilmiştir (V. Sharma vd., 2019). Ancak, bu çalışmada uygulanan deneysel koşullarda, göz kalemi örneklerinde sıcaklığın organik bileşiklerin yapısal bütünlüğü üzerinde kayıp yaratmadığı gözlemlenmiştir. Bu durum, kullanılan sıcaklık seviyelerinin organik bileşenlerin stabilitesini etkilemeyecek kadar düşük olduğuna veya göz kalemi örneklerinin bu tür koşullara karşı yeterli direnç gösterdiğine işaret edebilir.

5. Sonuçlar ve öneriler

5. Conclusions and Recommendations

Kozmetikler günümüzde hemen hemen her kadın ve bazı erkekler tarafından günlük olarak kullanılmaktadır. Bu kullanımdan ötürü olay yerinde kozmetik delillerle karşılaşmak mümkündür. Kozmetik ile ilgili olay yerinde rastlanılmasından dolayı bazı çalışmalar yapılmıştır ve bu çalışmalar sonucunda farklı kozmetik ürünler farklı substratlar üzerinde incelendiğinde bize olay yeri üçgeni ile ilgili bilgi verdiği tespit edilmiştir.

Bu çalışmada göz kalemi numuneleri VSC 8000 ve stereo makroskop ile seçilen herhangi bir değişiklik tespit edilmemiştir. ATR-FTIR spektroskopisi kullanılarak yapılan incelemelerde, %100 polyester kumaş üzerinde göz kalemi ile ilgili pikler gözlenmemiştir. Ancak diğer substratlar üzerinde yapılan analizlerde göz kalemi numuneleri belirgin pikler gösterdiği görülmektedir. Bu durum olay yerinde bulunabilecek farklı substratlar üzerindeki göz kalemi kalıntılarının, delil olarak değerlendirilebileceğini ve suçlunun tespiti için önemli bir gösterge olabileceğini ortaya koymaktadır.

Ayrıca yapılan stabilite testlerinde farklı substratlarda, farklı ortamlarda ve farklı zamanlarda bırakılan örneklerde pamuklu kumaş üzerinden stabilite için bırakılan göz kalemi örneklerinde substrat olarak kullanılan pamuklu kumaşın toprak içerisinde bozulmasıyla beraber diğer ortamlara göre göz kaleminde yapısal değişiklikler gözlemlenmiştir. Makyaj temizleme pamuğu üzerinde ise taze örneklerde diğer ortam ve zamanlara göre ayırım görülmüştür. Diğer substrat örneklerinde ise karşılaştırma yapılabilecek anlamlı bir sonuç elde edilemezken polyester kumaş üzerinde alınan sonuçlarda göz kalemi ile ilgili pikler gözlemlenmediği için stabilite testlerinde yorumlanmamıştır.

Kozmetik bozulma içerikleri, kullanım koşulları ve insan sağlığı üzerindeki etkiler gibi faktörlerden dolayı değişiklik göstermektedir. Bu mantıksal, farklı analiz yöntemlerinin ve çeşitli içeriklerin incelenmesinin önemi artmaktadır. Bu nedenle, projenin kullanıldığı dönemde elde edilemeyen sonuçlar, alternatif analiz yöntemleri ve farklı içeriklerin incelenmesi ile başarı elde edilebilir.

Teşekkür

Acknowledgement

Bu çalışmayı destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a teşekkür ederiz. (2209-A Üniversite Öğrencileri Yurt İçi Araştırma Projeleri Destekleme Programı, Proje numarası: 1919B012222566).

Kaynaklar*References*

- Arora, T., Verma, R., Kumar, R., Chauhan, R., Kumar, B., & Sharma, V. (2021). Chemometrics based ATR-FTIR spectroscopy method for rapid and non-destructive discrimination between eyeliner and mascara traces. *Microchemical Journal*, *164*, 106080.
- Asri, M. N. M., Verma, R., Ibrahim, M. H., Sharma, V., & Nor, N. A. M. (2021). Rapid non-destructive techniques to identify the traces of Kajal using chemometrics; A comparison of ATR-FTIR and Raman spectroscopy. *Microchemical Journal*, *169*, 106556.
- Azak Sungur, S., Sözen Şahne, B., & Yeğenoğlu, S. (2018). Kozmetik Ürünlerin Tarihçesi, Ürün Tanıtımlarının Yasal Durumu ve Tüketici Davranışı Açısından Değerlendirilmesi. *Mersin Üniversitesi Tıp Fakültesi Lokman Hekim Tıp Tarihi ve Folklorik Tıp Dergisi*, *8*(3), 191-197. <https://doi.org/10.31020/mutfd.432259>
- Bassal, N., Mahmoud, H., & Hassan, M. (2013). *Elemental Composition Study of Kohl Samples*.
- Chisvert, A., & Salvador, A. (2007). Analysis of Cosmetic Products. İçinde *Analysis of Cosmetic Products*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52260-3.X5020-7>
- Chophi, R., Sharma, S., Jossan, J. K., & Singh, R. (2021). Rapid and non-destructive analysis of eye-cosmetics using ATR-FTIR spectroscopy and chemometrics. *Forensic Science International*, *329*, 111062. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2021.111062>
- Chophi, R., Sharma, S., Sharma, S., & Singh, R. (2019). Trends in the forensic analysis of cosmetic evidence. *Forensic Chemistry*, *14*, 100165. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2019.100165>
- Çomoglu, T. (2012). Kozmetikler. *Marmara Pharmaceutical Journal*, *1*(16), 1-8. <https://doi.org/10.12991/201216414>
- Dinç, E. (2007). Kemometri Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri. *Hacettepe Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Dergisi*, *27*(1), 61-92.
- Houck, M. M., & Siegel, J. A. (2016). *Adli bilimler temeli*. Nobel Akademik Yayıncılık.
- Kaur, K., Yadav, P. K., Bumbrah, G. S., & Sharma, R. M. (2020). Forensic classification of lipsticks using attenuated total reflectance–Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, *110*, 103146.
- Massadeh, A. M., El-khateeb, M. Y., & Ibrahim, S. M. (2017). Evaluation of Cd, Cr, Cu, Ni, and Pb in selected cosmetic products from Jordanian, Sudanese, and Syrian markets. *Public Health*, *149*, 130-137. <https://doi.org/10.1016/j.puhe.2017.03.015>
- Özçelik, H., & Bebekli, Ö. (2015). Kozmetik Sektörüne Genel Bakış. *AnamasDergisi*, *3*.
- Saferstein, R. (2004). *Criminalistics: An introduction to forensic science*. <https://www.ojp.gov/ncjrs/virtual-library/abstracts/criminalistics-introduction-forensic-science>
- Sharma, A., Chauhan, R., Kumar, R., Mankotia, P., Verma, R., & Sharma, V. (2021). A rapid and non-destructive ATR-FTIR spectroscopy method supported by chemometrics for discriminating between facial creams and the classification into herbal and non-herbal brands. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *258*, 119803.
- Sharma, S., Chophi, R., Kumar, R., Sharma, V., & Singh, R. (2019). Differentiation of locally manufactured Kajal by attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy supported by chemometric analysis. *Forensic science international*, *303*, 109930. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2019.109930>
- Sharma, V., Bhardwaj, S., & Kumar, R. (2019). On the spectroscopic investigation of Kohl stains via ATR-FTIR and multivariate analysis: Application in forensic trace evidence. *Vibrational Spectroscopy*, *101*, 81-91. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.02.006>

- Singh, G. K., & Kaur, R. (2022). Forensic examination of vermilion (Sindoor) sample using ATR-FTIR spectroscopy. *Materials Today: Proceedings*, 68, 664-668.
- Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts*. John Wiley & Sons.
- Stuart, B. (2005). Infrared Spectroscopy. İçinde *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0914061810151405>.
- Turkay, S., & Kizil, S. (2024). Forensic examination of lipsticks as trace evidence under different environmental conditions. *Turkish Journal of Engineering*, 8(2), 353-369.