



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: MARINHA, COSTEIRA E SEDIMENTAR

TESE DE DOUTORADO

ASSINATURA GEOQUÍMICA DA MATERIA ORGÂNICA
NA BAÍA DE TODOS OS SANTOS: EVIDÊNCIAS DO
ANTROPOCENO E SUAS IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS

CARINE SANTANA SILVA

SALVADOR
2024

ASSINATURA GEOQUÍMICA DA MATERIA ORGÂNICA
NA BAÍA DE TODOS OS SANTOS: EVIDÊNCIAS DO
ANTROPOCENO E SUAS IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS

Carine Santana Silva

Orientador: Prof. Dr. José Maria Landim Dominguez

Tese de Doutorado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação
em Geologia do Instituto de
Geociências da Universidade
Federal da Bahia como requisito
parcial à obtenção do Título de
Mestre em Geologia, Área de
Concentração: Marinha, Costeira
e Sedimentar.

SALVADOR

2024

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e Tecnologias

Prof. Omar Catunda, SIBI – UFBA.

S586 Silva, Carine Santana

Assinatura geoquímica da matéria orgânica na Baía de Todos os Santos: evidências do antropoceno e suas implicações ambientais. / Carine Santana Silva. – Salvador, 2024.

119 f.

Orientador: Prof. Dr. José Maria Landim Dominguez

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Geociências, 2023.

1. Hidrocarbonetos. 2. Geoquímica. 3. isótopo estável. I. Dominguez, José Maria Landim. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

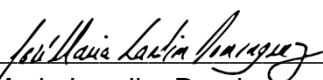
CDU 550.4

CARINE SANTANA SILVA

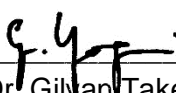
ASSINATURA GEOQUÍMICA DA MATERIA ORGÂNICA NA BAÍA DE TODOS OS SANTOS: EVIDÊNCIAS DO ANTROPOCENO E SUAS IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Geologia, Área de Concentração: Marinha, Costeira e Sedimentar.

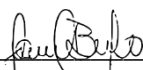
TESE APROVADA PELA BANCA EXAMINADORA:




Dr. José Maria Landim Dominguez
Orientador – PPGG/UFBA




Dr. Gilvan Takeshi Yogui
Examinador externo – ORGANOMAR/ UFPE



Dr^a. Márcia Caruso Bicego
Examinadora externa – IO/USP



Dr^a. Tatiane Combi
Examinadora externa – LAGPOM/ UFPR



Dr. Renato da Silva Carreira
Examinador externo – LabMAM / PUC - RIO

Salvador – BA
2024

A meu filho, Guilherme, pelo maior amor do mundo.

AGRADECIMENTOS

Escrever uma tese implica em pedir muita paciência aos mais próximos e, ao mesmo tempo, precisar de muito apoio. Nenhuma vitória é individual. Esse trabalho só foi possível com o suporte de muitas pessoas e instituições.

A meus pais, por mesmo sem terem tido a oportunidade de seguir no ensino superior, terem a sabedoria e determinação de ter os estudos como prioridade na nossa casa. Obrigada pelo incentivo e apoio.

Ao meu orientador José Maria Landim Dominguez, pelo apoio e colaboração. Por escolher acreditar diversas vezes no meu potencial. Aos companheiros do Laboratório de Estudo Costeiro (LEC): Nara, Clarinha, Marcelinha, Rafa, Milena e Didica, pelo ótimo ambiente de trabalho.

Ao laboratório Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecosistemas Costeiros e Marinhos (OrganoMAR) pelo apoio nas análises de hidrocarbonetos. Agradeço especialmente ao prof. Gilvan Takeshi Yogui pela confiança, pelo apoio, pelo conhecimento passado e pela gentileza. A Lino, pela paciência e apoio nas análises.

A Marcos de Almeida e Lucas Guimarães, pelo apoio fundamental nas análises de hidrocarbonetos, pela hospedagem e companhia em Recife. Pela amizade, suporte e estímulo ao longo desses anos.

Ao laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) pelo apoio nas análises de isótopos. Agradeço em especial ao Dr. José Roberto pela agilidade, boa vontade e educação.

Ao laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), em especial prof. Antônio Fernando, Sarinha, Juci, Gisele e Larissa, pelo apoio nas análises granulométricas, conselhos e resoluções burocráticas.

Ao Dr. Renato Campello por ter disponibilizado a estrutura do Laboratório de Geoquímica da UFF e seus colaboradores para o pré-tratamento das amostras de sedimento para determinação do black carbon. Em especial, ao Dr. Libério Júnior e ao técnico Leandro pela disponibilidade e gentileza.

Ao prof. Marcos Godoy pelo apoio com a datação dos testemunhos.

A Carlos Purificação, pelo suporte no campo, pelo desenvolvimento dos mapas, pelo apoio e incentivo nessa jornada.

Ao grande amor da minha vida, meu pequeno Guilherme, que nasceu no final dessa longa trajetória e que me encheu de amor, força e determinação para finalizar essa etapa.

Um provérbio africano diz que "É preciso uma aldeia inteira para educar uma criança". Então agradeço especialmente aos avós Ana, Nilton e Sr. Antônio, e a Nara, pelo suporte, disponibilidade e amor com meu neném.

À banca, pela oportunidade enriquecer e melhorar este trabalho, pois pelos olhares mais distantes é que se encontram diferenças na paisagem. Obrigado!

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da UFBA pela oportunidade.

Ao CNPq, pela bolsa concedida. Por permitir que tantos estudantes se dediquem integralmente às suas pesquisas e incentivar o exercício da pós-graduação no país.

À CAPES. O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES - Código de financiamento 001.

À UFBA. Universidade pública, gratuita e de qualidade.

Meus sinceros agradecimentos a todos.

RESUMO

Mudanças significativas no aporte ou no tipo de matéria orgânica (MO) podem resultar em alterações no nível de trofia do ambiente, no grau de labilidade, na liberação de contaminantes adsorvidos, bem como no armazenamento e na ciclagem biogeoquímica do carbono. Nesse contexto, a Baía de Todos os Santos (BTS) tem sido submetida a múltiplas atividades antrópicas com potencial de alterar a natureza e o conteúdo da MO sedimentar: indústria petrolífera, química e, secundariamente, urbanização. A reconstrução das variações históricas do carbono, nitrogênio e seus respectivos isótopos, hidrocarbonetos (alifáticos, policíclicos aromáticos e alquilados) e do carbono negro (BC) com base em registros sedimentares é significativa para a compreensão das emissões de poluentes de longo prazo, o rastreamento de fontes e o estabelecimento de estratégias eficazes para o controle da poluição. Ao comparar dois testemunhos de sedimentos coletados na região norte da BTS as variações históricas foram reconstruídas e comparadas com o desenvolvimento socioeconômico local. Em linhas gerais, os resultados indicam que os perfis temporais da MO depositada nos testemunhos podem diferir significativamente em uma pequena escala espacial. No testemunho T2, coletado mais offshore, os parâmetros analisados indicam melhores condições ambientais com fontes naturais de MO. As concentrações de carbono orgânico total - COT e nitrogênio total – NT variaram de 0,66 a 1,98% e 0,12 a 0,19%, respectivamente. O modelo de mistura isotópico mostrou uma contribuição marinha média de 70,23%, relativamente uniforme, com exceção do período entre as décadas de 1930 e 1980, quando houve um aumento da contribuição de marinho possivelmente associada à expansão de um banco de algas. Os baixos teores de ALC_{TOT} (0,25 a 2,23 $\mu\text{g g}^{-1}$), ΣALI (0,36 a 2,90 $\mu\text{g g}^{-1}$), HPA_{TOT} (7,62 a 354,45 ng g^{-1}), HPA_{ALK} (1,11–77,50 ng g^{-1}), associados à ausência de UCM, pristano e fitano, mostram pouco ou não há influência de contaminação por fontes antrópicas nas áreas da MO. Os índices diagnósticos indicaram as fontes pirolíticas como as principais fontes de HPAs no testemunho T2. Os teores de BC variaram de 0,0800 a 0,440 mg g^{-1} e foi produzido partir da queima incompleta de biomassa do tipo C4. No testemunho T4, as concentrações de COT (1,17 a 2,23%) e NT (0,13 a 0,26%) aumentaram ao longo do tempo, mas ainda indicam um sistema oligotrófico. O modelo de mistura isotópica mostrou mudanças nas proporções das fontes dominantes de MO, com o aumento gradual da contribuição terrestre (alóctone) a partir da década de 1950, provavelmente relacionado com mudanças no uso do solo. A partir da década de 1970, os teores de hidrocarbonetos em geral aumentaram de maneira abrupta alcançando o nível de poluição elevada, apesar da redução verificada nas últimas décadas. Nesse período, houve também uma mudança nas fontes de BC, com as contribuições da queima da biomassa dando lugar às emissões veiculares. A partir de 1980, uma clara assinatura petrogênica foi vista com a presença de uma mistura complexa não resolvida (nd para 349,94 $\mu\text{g g}^{-1}$), concentrações aumentadas de ΣALI (0,35 a 380,34 $\mu\text{g g}^{-1}$), ALC_{TOT} (0,25 a 5,84 $\mu\text{g g}^{-1}$), HPA_{TOT} (3,05 a 1096,37 ng g^{-1}) e HPA_{ALK} (0,40 a 329,23 ng g^{-1}). A partir da década de 1990 houve um aumento mais pronunciado nas concentrações de BC. Os efeitos da implementação de políticas ambientais para melhorar a qualidade da água da BTS começaram a refletir-se na qualidade dos sedimentos no início do século XXI.

Palavras-chave: isótopo estável, carbono orgânico, carbono negro, hidrocarbonetos.

ABSTRACT

Significant changes in the transport or composition of organic matter (OM) can lead to alterations in trophic environments, the degree of lability, the release of adsorbed contaminants, as well as the storage and biogeochemical cycling of carbon. In this context, Baía de Todos os Santos (BTS) has been subject to multiple human activities with the potential to modify the nature and content of sedimentary OM: oil and chemical industries, and to a lesser extent, urbanization. Reconstructing historical variations in carbon, nitrogen, their respective isotopes, hydrocarbons (aliphatic, polycyclic aromatic, and alkylated), and black carbon (BC) based on sedimentary records is significant for understanding long-term pollutant emissions, tracing sources, and establishing effective pollution control strategies. By comparing two sediment cores collected in the northern region of the BTS, historical variations were reconstructed and compared with local socioeconomic development. Overall, the results indicate that the temporal profiles of OM deposited in cores can vary significantly on a small spatial scale. In core T2, collected further offshore, the analyzed parameters indicate better environmental conditions with natural sources of OM. The concentrations of total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) ranged from 0.66% to 1.98% and 0.12% to 0.19%, respectively. The isotopic mixing model showed an average marine contribution of 70.23%, relatively uniform, with the exception of the period between the 1930s and 1980s, when there was an increase in the marine contribution possibly associated with the expansion of an algal bed. The low levels of ALC_{TOT} (0.25 to 2.23 $\mu\text{g g}^{-1}$), ΣALI (0.36 to 2.90 $\mu\text{g g}^{-1}$), HPA_{TOT} (7.62 to 354.45 ng g^{-1}), HPA_{ALK} (1.11–77.50 ng g^{-1}), associated with the absence of UCM, pristane, and phytane, indicate little or no influence of contamination by anthropogenic sources in the OM areas. The diagnostic indices indicated pyrolytic sources as the main contributors of PAHs in the T2 core. The BC contents ranged from 0.0800 to 0.440 mg g^{-1} and were produced from the incomplete combustion of C4 type biomass. In core T4, the concentrations of total organic carbon (TOC) (1.17 to 2.23%) and total nitrogen (TN) (0.13 to 0.26%) increased over time but still indicate an oligotrophic system. The isotopic mixing model revealed changes in the proportions of the dominant sources of organic matter (OM), with a gradual increase in terrestrial (allochthonous) contribution from the 1950s onwards, likely associated with changes in land use. From the 1970s onwards, hydrocarbon levels increased abruptly, reaching high pollution levels, despite the reduction observed in recent decades. During this period, there was also a shift in BC sources, with contributions from biomass burning being replaced by vehicle emissions. From 1980 onwards, a clear petrogenic signature was observed with the presence of an unresolved complex mixture (nd to 349.94 $\mu\text{g g}^{-1}$), increased concentrations of ΣALI (0.35 to 380.34 $\mu\text{g g}^{-1}$), ALC_{TOT} (0.25 to 5.84 $\mu\text{g g}^{-1}$), HPA_{TOT} (3.05 to 1096.37 ng g^{-1}), and HPA_{ALK} (0.40 to 329.23 ng g^{-1}). From the 1990s onwards, there was a more pronounced increase in BC concentrations. The effects of implementing environmental policies to improve water quality in the BTS began to be reflected in sediment quality at the beginning of the 21st century.

Keywords: stable isotopes, organic carbon, black carbon, hydrocarbons.

APRESENTAÇÃO

Conforme indicado pelo regimento do Programa de Pós-Graduação em Geologia – PP GEO, da Universidade Federal da Bahia, através da Resolução nº 01/2015, a tese está dividida em capítulos e os resultados são expressos na forma artigos científicos.

O primeiro capítulo é a **Introdução Geral** na qual é apresentado o tema pesquisado, sua relevância, a localização da área de trabalho, bem como objetivos geral e específicos. Os capítulos 2 e 3 têm o objetivo de apresentar o desenvolvimento do trabalho sob forma de artigos:

- Artigo 1, intitulado “**Changes in the nature of organic matter in a large tropical urban bay: temporal variations and environmental implications**”, escrito em colaboração com o Dr. José Maria Landim Dominguez, Dr. Gilvan Takeshi Yogui e Msc Marcos de Almeida, foi publicado na revista *Regional Studies in Marine Science*, classificada como Qualis A3 para Geociências (Fator de Impacto: 2.1).

- Artigo 2, intitulado “**Registros de deposição de Carbono Negro e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em testemunhos datados de sedimentos de uma baía tropical com múltiplas influências antrópicas**”, escrito em colaboração com o Dr. José Maria Landim Dominguez e Dr. Gilvan Takeshi Yogui, está no formato de submissão para a revista *Marine Pollution Bulletin*, classificada como Qualis A1 para Geociências (Fator de Impacto: 5.8).

Na seção **Conclusões** são feitas considerações finais a cerca do trabalho, seguidas de sugestões para novas pesquisas na área. As regras de formatação de submissão da revista *Marine Pollution Bulletin* constam no ANEXO A. O Apêndice 1 descreve a participação dos coautores dos artigos.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL	12
CAPÍTULO 2 – ARTIGO 1: CHANGES IN THE NATURE OF ORGANIC MATTER IN A LARGE TROPICAL URBAN BAY: TEMPORAL VARIATIONS AND ENVIRONMENTAL IMPLICATIONS	19
CAPÍTULO 3 – ARTIGO 2: REGISTROS DE DEPOSIÇÃO DE CARBONO NEGRO E HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM TESTEMUNHOS DATADOS DE SEDIMENTOS DE UMA BAÍA TROPICAL COM MÚLTIPLAS INFLUENCIAS ANTRÓPICAS	62
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO GERAL	104
APÊNDICE A - JUSTIFICATIVA DA PARTICIPAÇÃO DOS CO-AUTORES	108
ANEXO A	109
ANEXO B	110

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

A magnitude, extensão e velocidade das mudanças climáticas, geoquímicas e sedimentológicas verificadas no registro geológico recente são únicos na história do planeta. Nesse sentido, uma nova Era geológica vem se consolidando na comunidade científica — o Antropoceno — na qual a humanidade tornou-se uma força significativa para a modificação global (Crutzen; Stoermer, 2000). Enquanto o Holoceno representa cerca de 11.700 anos de estabilidade climática favorável ao desenvolvimento humano, o Antropoceno destaca os impactos da industrialização, urbanização e globalização na transformação dos sistemas terrestres (Steffen et al., 2007).

O debate sobre a oficialização do Antropoceno como uma época geológica ainda está em curso na comunidade científica. Alguns argumentam que o início do Antropoceno deve ser marcado pela Revolução Industrial (Crutzen; Stoermer, 2000; Zalasiewicz et al., 2011), enquanto outros propõem datas mais recentes, como meados do século XX (Lewis; Maslin, 2015). De fato, desde a década de 1950, a influência da atividade humana no sistema terrestre aumentou acentuadamente. Esse período vem sendo chamado de ‘Grande Aceleração’ e é marcada por uma grande expansão da população humana, aumento acentuado do uso de produtos químicos sintéticos, disseminação global de materiais radioativos resultantes das explosões de bombas atômicas durante a Segunda Guerra Mundial, além de grandes mudanças nos processos naturais (Lewis; Maslin, 2015).

O século XX foi marcado por uma perturbação dos ciclos dos nutrientes sem precedentes, ultrapassando fronteiras planetárias definidas como um ‘espaço operacional seguro para a humanidade’ (Rockström et al., 2009; Steffen et al., 2019). Essa ciclagem acelerada dos nutrientes reflete o rápido crescimento populacional, a mudança uso do solo, o uso de fertilizantes agrícolas, o descarte de esgoto, a queima

de combustíveis fósseis e outros processos antrópicos (Steffen et al., 2019). Colocando em perspectiva, durante o século passado, a entrada estimada de nitrogênio reativo pelas atividades humanas (210 Tg N^{-1}) ultrapassou a fixação natural (203 Tg N^{-1}) (Stevens, 2019). Já referente ao ciclo do carbono, o uso em escala industrial de fluxos de energia derivados do carbono fóssil causou um aumento exponencial de carbono liberado para os reservatórios atmosférico, terrestre e oceânico (Le Quéré et al., 2017). As emissões globais de CO_2 eram cerca de 5 bilhões de toneladas por ano em 1950. Em 2020, esse número mais do que triplicou, atingindo aproximadamente 37 bilhões de toneladas por ano (Global Carbon Atlas, 2023).

A matéria orgânica (MO) é composta principalmente por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Sua função é indispensável na natureza, servindo como fonte de energia na teia alimentar terrestre e marinha, além de atuar como elo de ligação entre diversos ciclos biogeoquímicos (Lehmann; Kleber, 2015). A MO também é reconhecida por sua importância na distribuição, mobilidade, solubilidade, toxicidade e biodisponibilidade de diversos poluentes (Derrien et al., 2017).

A MO pode carregar impressões digitais dos fluxos hidrológicos e processos sedimentares, incluindo modificações antropogênicas no sistema natural (Liu et al., 2022). Mudanças significativas no aporte ou no tipo de MO podem resultar em alterações no nível de trofia do ambiente, no grau de labilidade, na liberação de contaminantes adsorvidos, bem como no armazenamento e na ciclagem biogeoquímica do carbono (Heredia et al., 2022).

Alguns efeitos imediatos desses processos nos corpos hídricos são conhecidos e bem documentados, como a eutrofização, acidificação, alteração do teor de oxigênio dissolvido e outros, que por fim produzem desequilíbrios nos ecossistemas e, não raro, inviabilizam o aproveitamento desses corpos d'água (Dang et al., 2018; Cabral et al., 2019; Liu et al., 2020). No entanto, o entendimento sobre os demais efeitos do desequilíbrio entre o aporte natural e antropogênico nos ciclos biogeoquímicos precisa ser melhor elaborado.

Em função disso, a composição e a determinação de fontes da MO tem sido amplamente descritas em todo o mundo a partir de métodos que identificam e/ou quantificam seus componentes a nível elementar (e.g. C, N, CN - carbono negro), isotópico (e.g. $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, a assinatura isotópica do carbono negro - $\delta^{13}\text{C}_{\text{CN}}$) e molecular (e.g. HPA – Hidrocarboneto Policíclico Aromático) (Derrien et al., 2017; Dang et al., 2018; Liu et al., 2020). No entanto, alguns desses compostos sofrem degradação diferencial, especialmente em ambientes tropicais, onde processos físicos, químicos e biológicos afetam frequentemente sua composição, dificultando a identificação das fontes. Para superar essas limitações, abordagens *multiproxy* têm sido utilizadas, principalmente em sistemas com um grande número de fontes e quando as assinaturas dessas fontes se sobrepõem (Yunker et al., 2015; Liu et al., 2020).

A Baía de Todos os Santos (BTS) é a segunda maior baía do Brasil e possui uma importância histórica, econômica e ecológica para o país. A BTS foi a primeira região produtora de petróleo no país, em 1939, e recebeu a primeira refinaria nacional (atual Refinaria Mataripe - RM) em 1950, hoje a segunda do país em capacidade (ACELEN, 2022). Em 1956, foi inaugurado o Terminal Marítimo Almirante Alves Câmara (TEMADRE) para o escoamento da produção da RM. Atualmente, a BTS abriga dez terminais portuários de grande porte, complexos industriais (incluindo metalurgia, têxtil, química e petroquímica), estaleiros, tanques de carcinicultura, além de atividades de mineração (Hatje; De Andrade, 2009). É também a região de maior concentração demográfica e industrial do estado, com quatorze municípios em seu entorno e abrigando uma população superior a 3 milhões de habitantes (IBGE, 2022). Além disso, a baía recebe esgoto industrial/doméstico tratado e não tratado (Hatje; De Andrade, 2009). Essa situação tornou a BTS uma grande receptora da carga de compostos químicos continentais e atmosféricos. O setor nordeste da BTS, em particular, é considerado um ponto significativo de pressão antrópica, sendo um *hotspot* de contaminação para diversos poluentes (Silva et al., 2014; Oliveira et al., 2018; Do Ó Martins et al., 2020, Eça et al., 2021).

Esses processos podem ter levado a mudanças ambientais tão marcantes que podem caracterizar o início do Antropoceno na BTS. A análise de testemunhos sedimentares, registros históricos e indicadores geoquímicos poderia confirmar essa hipótese, identificando uma ruptura nos padrões do aporte e composição da matéria orgânica a partir desse período.

O presente trabalho utilizou uma abordagem *multiproxy* (C, N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, HPAs parentais e alquilados, n-alcanos, CN e $\delta^{13}\text{C}_{\text{CN}}$) para descrever a variação espaço-temporal da MO nos níveis elementar, isotópico e molecular, quantificando a contribuição das fontes e avaliando os processos que regulam a distribuição e a origem da matéria orgânica no sedimento da BTS.

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar a variação temporal da matéria orgânica sedimentar;
- Quantificar as contribuições marinha e terrestre no balanço de nutrientes através de um modelo simples de mistura de membros finais;
- Avaliar o destino e preservação da MO depositada;
- Determinar o histórico de contaminação e a identificação de suas possíveis fontes de emissão por meio de razão diagnósticas e análise isotópica;
- Fornecer a primeira avaliação do conteúdo de carbono negro de sedimentos da BTS;
- Discutir a adequação dos *proxies* utilizados como indicadores para fontes naturais e antropogênicas das entradas de MO no sedimento em ambientes tropicais.

REFERÊNCIAS

- ACELEN, 2022. A primeira refinaria do Brasil. URL <https://www.acelen.com.br/fazemos/> (accessed 12.15.22).
- Cabral, A.C., Wilhelm, M.M., Figueira, R.C.L., Martins, C.C., 2019. Tracking the historical sewage input in South American subtropical estuarine systems based on faecal sterols and bulk organic matter stable isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$). *Sci. Total Environ.* 655, 855–864. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.150>
- Crutzen, P.J.; E.F. Stoermer. 2000. The Anthropocene. *IGBP Global Change Newsletter* 41: 17–18.
- Dang, D. H.; Evans, R. D.; Durrieu, G.; Layglon, N.; Houssainy, A. El; Mullot, J.; Lenoble, V.; Mounier, S.; Garnier, C., 2018. Quantitative model of carbon and nitrogen isotope composition to highlight phosphorus cycling and sources in coastal sediments (Toulon Bay, France), *Chemosphere*, 195, 683-692. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.109>.
- Derrien, M., Yang, L., Hur, J., 2017. Lipid biomarkers and spectroscopic indices for identifying organic matter sources in aquatic environments: A review. *Water Res.* 112, 58–71. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.023>
- do Ó Martins, A.B., de Assis, A.H.S., Filho, M.S.C., Hatje, V., Moreira, Í.T.A., de Albergaria-Barbosa, A.C.R., 2020. Concentration and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters from Todos os Santos Bay (Bahia, Brazil). *Mar. Pollut. Bull.* 151, 110781. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110781>
- Eça, G.F., Albergaria-Barbosa, A.C.R., de Souza, M.M., Costa, P.G., Leite, A.S., Fillmann, G., Hatje, V., 2021. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and shellfish from Todos os Santos bay, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 173, 112944. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112944>
- IBGE. Censo Demográfico 2022. Disponível em: <<https://censo2022.ibge.gov.br/panorama/>>. Acesso em: <15 de novembro de 2023>

Global Carbon Atlas. Disponível em: <https://globalcarbonatlas.org/emissions/carbon-emissions/>. Acesso em: 14 outubro de 2023.

Hatje, V., Andrade, J.B., 2009. Baía de Todos os Santos: Aspectos oceanográficos. Edfba, Salvador.

Heredia, C.; Guédron, S.; Point, D.; Perrot, V.; Campillo, S.; Verin, C.; Espinoza, M.E.; Fernandez, P.; Duwig, C.; Achá, D., 2022. Anthropogenic eutrophication of Lake Titicaca (Bolivia) revealed by carbon and nitrogen stable isotopes fingerprinting, *Science of The Total Environment*, 845. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157286>.

Le Quéré, C., Andrew, R. M., Friedlingstein, P., Sitch, S., Hauck, J., Pongratz, J., ... & Canadell, J. G. (2018). Orçamento global de carbono 2017. *Earth System Science Data*, 10(1), 405-448. DOI: 10.5194/essd-10-405-2018

Lewis, S.; Maslin, M. Defining the Anthropocene. *Nature* 519, 171–180 (2015). <https://doi.org/10.1038/nature14258>.

Lehmann, J., & Kleber, M. (2015). The contentious nature of soil organic matter. *Nature*, 528(7580), 60–68. <https://doi.org/10.1038/nature16069>

Liu, Xingjian; Tang, Dehao; Ge, Chendong. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopic composition in surface sediments from the southern Yellow Sea, China. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 150, 2020, 110716,ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110716>.

Liu, Yang, He, Y., Liu, Yu, Tao, S., Liu, W.X., 2022. Assessing spatiotemporal sources of biogenic and anthropogenic sedimentary organic matter from the mainstream Haihe River, China: Using n-alkanes as indicators. *Sci. Total Environ.* 834, 155382. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155382>

Oliveira, O.M.C., Queiroz, A.F.S., Moreira, Í.T.A., Lima, D.F., Silva, C.S., Reyes, C.Y., 2018. Hydrocarbon sources and biotechnology applications in Todos os Santos Bay, Brazil, in: *Oil Spill Environmental Forensics Case Studies*. Butterworth-

Heinemann, pp. 593–616. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804434-6.00027-6>

Rockström, J.; Steffen, W.; Noone, K.; Persson, A.; Chapin III, F.S.; Lambin, E.F.; Lenton, T.M.; Scheffer, M.; Folke, C.; Schellnhuber, H.J.; Nykvist, B.; Wit, C.A.; Hughes, T.; Leeuw, S.V.D.; Rodhe, H.; Sörlin, S.; Snyder, [P. K.](#); [Costanza, R.](#); [Svedin, U.](#); [Falkenmark, M.](#); [Karlberg, L.](#); [Corell, R.W.](#); [Fabry, V. J.](#); [Hansen, J.](#); [Walker, B.](#); [Liverman, D.](#); [Richardson, K.](#); [Crutzen, P.](#); [Foley, J.A.](#), 2009. Safe operating space for humanity. *Nature*. 461, 472–475.

Steffen, W.; Crutzen, P. J.; McNeill, J. R. 2007. The Anthropocene: Are Humans Now Overwhelming the Great Forces of Nature. *A Journal of the Human Environment*, 36(8):614-621.

Steffen, W.; Richardson, K.; Rockström, J.; Cornell, S.E.; Fetzer, I.; Bennett, E.M.; Biggs, R.; Carpenter, S.R.; de Vries, W.; de Wit, C.A.; Folke, C.; Gerten, D.; Heinke, J.; Mace, G.M.; Persson, L.M.; Ramanathan, V.; Reyers, B.; Sörlin S., 2015. Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science*, 347, 1259855.

Stevens, C.J., 2019. Nitrogen in the Environment. *Science*, 363, 578-580.
<https://doi.org/10.1126/science.aav8215>

Silva, C.S., Moreira, I.T.A., de Oliveira, O.M.C., Queiroz, A.F.S., Garcia, K.S., Falcão, B.A., Escobar, N.F.C., Rios, M.C., 2014. Spatial distribution and concentration assessment of total petroleum hydrocarbons in the intertidal zone surface sediment of Todos os Santos Bay, Brazil. *Environ. Monit. Assess.* 186, 1271–1280.
<https://doi.org/10.1007/s10661-013-3456-0>

Yunker, M. B.; Macdonald, R.W.; Ross, P. S.; Johannessen, S. C.; Dangerfield, Neil. Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada, *Organic Geochemistry*, Volumes 89–90, 2015, Pages 80-116, ISSN 0146-6380.

Zalasiewicz, J., Williams, M., Haywood, A., Ellis, M. The Anthropocene: a new epoch of geological time? *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 369, 835–841 (2011).

CAPÍTULO 2

ARTIGO 1

Submetido e aceito pela: *Regional Studies in Marine Science*

CHANGES IN THE NATURE OF ORGANIC MATTER IN A LARGE TROPICAL URBAN BAY: TEMPORAL VARIATIONS AND ENVIRONMENTAL IMPLICATIONS

Carine Santana Silva¹; José Maria Landim Dominguez¹; Gilvan Takeshi Yogui²; Marcos
de Almeida³

¹LEC- Coastal Studies Laboratory - Geoscience Institute, Federal University of Bahia,
Rua Barão de Jeremoabo, s/n, 40170-020, Salvador, BA, Brazil

²OrganoMAR - Laboratory of Organic Compounds in Coastal and Marine Ecosystems -
Federal University of Pernambuco - Av. Architecture, s/n - University City, 50740-550,
Recife, PE, Brazil

³LOQUIM - Laboratory of Chemical Oceanography, Federal University of Pernambuco -
Av. Architecture, s/n - University City, 50740-550, Recife, PE, Brazil

*Corresponding author at: Coastal Studies Laboratory - Geoscience Institute, Federal
University of Bahia, Rua Barão de Jeremoabo, s/n, 40170-020, Salvador, BA, Brazil

Email address: carine.sntn@outlook.com (Carine Santana Silva)

ABSTRACT

We used information on the elemental (C/N ratio), isotopic ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) and molecular (aliphatic hydrocarbons) composition of organic matter in sediments from two cores collected in the Todos os Santos Bay to investigate the sources, distribution and fate of organic matter (OM). TOC (0.66–2.23%) and TN (0.12–0.26%) concentrations increased over time but still indicate an oligotrophic system. A simple isotopic mixing model shows a mixture of sources, with autochthonous OM dominating (47.1–93.2% of TOC). ALC_{TOT} concentrations in the sediments varied from 0.25 to 5.84 $\mu\text{g g}^{-1}$. The ACL (27.79 to 29.89) and AI (0.02 to 0.57) indices show the dominance of the terrestrial contribution coming from C3 vascular plants, such as the mangrove vegetation present on the BTS tidal flats. In core T2, collected at a more offshore site, the parameters analyzed indicate better environmental conditions with natural sources of hydrocarbons. At the T4 core collection site, which was close to the shoreline, a gradual and persistent increase in terrestrial input from 1950 onward was detected, probably related to changes in land use. From 1980 onward, a clear petrogenic signature is seen with the presence of a complex unresolved mixture (nd to 349.94 $\mu\text{g/g}$) and increased concentrations of total resolved aliphatic hydrocarbons (0.35 to 380.34 $\mu\text{g/g}$) and normal alkanes (0.25 to 5.84 $\mu\text{g/g}$). Three decades of moderate chronic contamination are revealed in the T4 core, reflecting the history of economic development of the region, including extraction, refining, transportation and burning of fossil fuels and changes in land use. The effects of implementing environmental policies to improve the Bay's water quality began to be reflected in the sediment quality at the beginning of the 21st century.

Keywords: organic carbon; hydrocarbons; nitrogen, n-alkanes; isotopes; Todos os Santos Bay;

Abbreviations: OM: organic matter; BTS: Todos os Santos Bay; IBGE: Brazilian Institute of Geography and Statistics; TOC: total organic carbon; TN: total nitrogen; CRA: Environmental Resource Center; USGS: United States Geological Survey; RM: Mataripe Refinery; TEMADRE: Maritime Terminal of Madre de Deus; CIA: Aratu Industrial Center; COPEC: Camaçari Petrochemical Complex; CIC: constant initial concentration; GC-FID: Gas chromatography with a flame ionization detector; QA/QC: Quality Assurance/Quality Control; United States Geological Survey (USGS); atmospheric air (AIR); ALC_{TOT} : Total n-alkane concentrations; LMW: low molecular weight; HMW: high molecular weight; PCA: principal component analysis; ALI: resolved aliphatic hydrocarbons; UCM: unresolved complex mixture; Pr: pristane; Ph: phytane; PC: Principal component; C/N: Carbon/Nitrogen; ACL: average chain length; AI: alkane index, TAR: Terrigen Aquatic Ratio; CPI: Preferred Carbon Index; InctAmbTropic: National Institute on Science and Technology for Tropical Marine Environments; CAPES: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CNPq: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico; FAPESB: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia.

1. INTRODUCTION

Changes in organic matter (OM) deposited over time in coastal marine sediments related to variations in the input or type of OM can result in changes in the degree of trophicity of the environment, in the degree of OM lability, in the solubility, toxicity, bioavailability, mobility and distribution of pollutants and, ultimately, can influence the natural biogeochemical cycling and carbon storage (Derrien et al., 2017).

Studies using multiple biogeochemical techniques, mainly biomarkers in combination with isotopic analyses of carbon and nitrogen, have been successful in elucidating OM sources in coastal environments (Ke et al., 2017, Oliveira et al., 2018, da Costa et al., 2021). Straight-chain alkanes (n-alkanes) are common geochemical markers found in sedimentary organic matter. The identification of the OM source using these molecular markers is based on variations in the length of the carbon chain for specific organic sources, whether natural or anthropogenic (Derrien et al., 2017; Abdulla et al., 2023). In natural alkanes, there is a dominance of the odd number of carbons, where higher plants are characterized by long chains (C₂₇-C₃₅) and aquatic algae by shorter chains (C₁₅, C₁₇, and C₁₉). On the other hand, petroleum n-alkanes have little or no predominance of even or odd chain lengths (Meyers et al., 1984). Similarly, the elemental signatures of carbon and nitrogen and their respective isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) also tend to be specific for terrestrial, marine and anthropogenic OM sources (Vilhena et al., 2018, Cabral et al., 2019, Pang et al., 2021).

Todos os Santos Bay (BTS) is one of the largest and most important bays in Brazil. BTS is situated in a historical context of anthropogenic actions, being subjected to strong industrial, port and urban pressures. As a highlight, it has the second largest petrochemical complex in the Southern Hemisphere, the second largest and oldest oil refinery in Brazil, and two large ports (Hatje and Andrade, 2009) (Fig. 1). These activities have the potential to alter the nature of the OM in the sedimentary deposits of the Bay and therefore to impact the Bay's ecosystem services.

Distinguishing the effects resulting from anthropogenic nutrient enrichment and the natural variability of the system in urban bays is challenging due to i) the multiplicity of natural and anthropogenic sources, ii) the hydrodynamic complexity of the environment and iii) the occurrence of complex biogeochemical processes capable of altering the original compositions (Lamb et al., 2006). In this sense, the present research has the potential to contribute to a greater understanding of the impact of anthropogenic activities on the quality of sedimentary OM deposited in BTS.

In this study, we evaluated the vertical variation in the concentrations of stable isotopes of carbon and nitrogen ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$), total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN) and aliphatic hydrocarbons to investigate the sources, fate and changes in OM deposited in the region. In addition, we used a simple final element mix model (Shultz and Calder, 1976) to assess the relative contributions of OM sources.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 STUDY AREA

The BTS, located on the east coast of Brazil, has a total area of 1223 km². It is an environment protected from wave action, with circulation dominated by tides and salinity varying between 28 and 36 (Lessa et al., 2009). The main rivers in the region include the Paraguaçu, Jaguaribe and Subaé. However, the Mataripe, São Paulo and Caípe rivers also stand out (Fig. 1), then have activities such as oil exploration/transportation in their basins (Environmental Resource Center - CRA, 2004). Sediments in the northern half of the bay tend to be muddy (Fig. 1).

Its surroundings include tropical forests, beaches, coral reefs and mangrove swamps (Hatje and Andrade, 2009). The latter are mainly composed of the species

Avicennia schaueriana, *Rhizophora mangle* L. and *Laguncularia racemosa* R. (Ramos et al., 2023).

Historically, several human activities have influenced the environmental quality of the BTS. In the most recent period, at least four economic cycles can be identified. The first economic cycle (1950s) was driven by the start of operations at the Landulpho Alves Refinery – Mataripe, in 1950 (current Mataripe Refinery - RM) and the Maritime Terminal of Madre de Deus (TEMADRE) in 1956 (Hatje and Andrade, 2009). Currently, the RM is the second largest in the country, with a refining capacity of 300,000 barrels of oil per day (ACELEN, 2022). In 1967, the Aratu Industrial Center (CIA) was established, with enterprises in chemicals, fertilizers, nonmetallic minerals, plastics, textiles, services and commerce segments, and others.

The second economic cycle (1975-1986) was marked by the installation of the largest industrial complex in the Southern Hemisphere (Camaçari Petrochemical Complex – COPEC), which housed more than 90 chemical, petrochemical and other branches of activity. In the third economic cycle (1992-2000), the economy diversified, including tourism, manufacturing, and automotive industries. Starting in 2000 (fourth cycle), in addition to the strengthening of the chemical industry and gas and oil extraction, other industries emerged (for example, the footwear and automotive sectors) (Pessoti and Silva, 2011).

These activities resulted in impacts on the environmental quality of the bay (Hatje and Andrade, 2009). The northern portion is considered the most polluted sector of the BTS (CRA, 2004). Studies have indicated chronic oil contamination (Silva et al., 2014, Oliveira et al., 2018, Almeida et al., 2018, do Ó Martins et al., 2020), as well as the presence of metals at concentration levels that may cause adverse effects on the biota (Hatje et al., 2009).

2.2 SAMPLING

Two cores (T2 - 76 cm long and T4 - 68 cm long) were collected in June 2017 in the northeastern region of the BTS (Fig. 2) at water depths of 8.9 m and 8.3 m, respectively (Fig. 2).

At the T4 core site, the surficial sediment is muddy, covered with a biofilm and has low species diversity (Oliveira et al., 2020) (Fig. 2), whereas the T2 core was collected at a site where the surficial sediment is sandier and rich in bioclasts (Fig. 2), with biota characterized by soft and calcareous macroalgae, hard corals, and Polychaeta (Oliveira et al., 2020).

After collection, the cores were frozen immediately upon arrival at the laboratory and sampled at 2-cm intervals. Subsequently, the samples were lyophilized.

2.3 GEOCHEMICAL ANALYSIS

The sediment grain size was determined in a laser diffraction particle analyzer (CILAS 1064). Samples were pretreated with hydrogen peroxide to degrade the OM, followed by stirring for 24 h with sodium hexametaphosphate. The classification of granulometric fractions was performed using GRADISTAT v 5.0® software (Garcia et al., 2014).

For the determination of total organic carbon, total nitrogen, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$, approximately 10 mg of dry sediment was weighed into tin capsules after removal of carbonates by acidification (detailed in Guimarães et al., 2019). The determination was made in an elemental analyzer (Costech Instruments Elemental System) coupled to an isotopic ratio mass spectrometer (Thermo Finnigan Delta Plus). The international reference standards for isotopic analyses were Vienna Pee Dee Belemnite for $\delta^{13}\text{C}$ and atmospheric air (AIR) for $\delta^{15}\text{N}$. The reference materials for the TOC and TN isotopic

analysis were two standards certified by the United States Geological Survey (USGS): USGS-40 (L-glutamic acid: $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -26.39\text{‰}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}} = -4.52\text{‰}$) and USGS-41 (L-glutamic acid enriched in ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = +37.63\text{‰}$) and ^{15}N ($\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}} = +47.57\text{‰}$)).

The sedimentation rate of the T2 core was established by measuring the ^{210}Pb activity, according to the procedures described in detail by Godoy et al. (1998). The concentration of ^{210}Pb was determined based on its secondary decay product, ^{210}Bi , after a two-week growth period by beta counting with a low-level proportional counter and ten-channel Perkin–Elmer Prof. Berthold. LB-750. The detection limit of this technique is 1 Bq kg^{-1} per 1000 minutes of counting time. The calculation of ages and sedimentation rates was performed using the constant initial concentration (CIC) model applied to excess ^{210}Pb . Sedimentation rates for core T4 were not determined because, in the immediate vicinity, previous works have determined it to be approximately 0.61 cm year^{-1} (CRA, 2004-0.62 cm year^{-1} and Wagener et al., 2010-0.60 cm year^{-1} , located 1.41 km and 1.74 km away, respectively).

Aliphatic hydrocarbons were extracted using the method described by Costa et al. (2021). Briefly, approximately 5-10 g of dry sediment from each sample was weighed into glass cartridges, internal standards were added (80 μg 1-hexadecene and 70 μg 1-eicosene), and the samples were placed in a Soxhlet extractor with 80 mL of a mixture of dichloromethane/n-hexane (1:1, v/v) and extracted for 8 h. Samples were treated with activated copper to remove elemental sulfur. The organic extracts were concentrated to 1 mL on a rotary vacuum evaporator under gentle N_2 flow. Then, the extracts were purified using column adsorption chromatography. The column was packed (bottom to top) with 3.2 g of silica gel (5% deactivated), 1.8 g of alumina (5% deactivated) and 1 cm of anhydrous sodium sulfate. Each extract was eluted with 10 mL of n-hexane through the column. The purified extracts were concentrated to 1 mL, and a recovery standard (70 μg 1-tetradecene) was added. Finally, the samples were stored in a freezer at $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

Quantification of n-alkanes and isoprenoid alkanes was performed using a gas chromatograph (Agilent 7820A) equipped with a flame ionization detector (GC-FID). The injector temperature was 300 °C, and helium was used as a carrier gas with a constant flow rate of 1.4 mL min⁻¹ through the column. The injection of the extracts was performed in split mode at a ratio of 3:1. The capillary column installed in the furnace was a DB-5 column (30 m long, 0.25 mm internal diameter and 0.25 µm film thickness). The oven temperature program was as follows: 40 °C; ramp at 20 °C min⁻¹ to 60 °C; ramp at 5 °C min⁻¹ to 290 °C (isothermal for 5 min); and ramp at 10 °C min⁻¹ to 300 °C (isothermal for 15 min).

2.3.1 Quality Assurance/Quality Control (QA/QC)

In the laboratory procedures, ultrapure solvents of pesticide grade were used. Laboratory standard solutions were prepared from the following commercially available primary standards: tetradecene-1 (AccuStandard, catalog number PS-241D-10-1ML); hexadecene-1 (AccuStandard, catalog number PS-241D-11-1ML); eicosene-1 (AccuStandard, catalog number PS-241D-13-1ML); and hydrocarbon window defining standard (AccuStandard, catalog number DRH-008S-R2). For each batch of 15 field samples, an instrument blank (solvent), a laboratory blank (Na₂SO₄) and a spiked matrix were analyzed together to check the accuracy of the method. In two batches, duplicate samples were also analyzed to check the accuracy of the method. As an additional analytical control, all standard solutions used in laboratory processes were analyzed together to verify their integrity. To monitor the efficiency of the extraction and cleaning processes, internal standards (hexadecene and eicosene) were added to all samples. Recovery of internal standards was monitored by adding tetradecene to the final extract after completion of laboratory procedures. Standard solutions of n-alkanes were periodically injected into the GC-FID to verify the validity of the calibration curve. Each

set of samples was run in sequence with a solvent blank, calibration curve check standard solution, quality control samples, and field samples. The calculation of target analytes was based on internal standards and a six-point linear calibration curve, with a coefficient of determination (R^2) greater than or equal to 0.995. The mean recovery of internal standards was $84 \pm 10\%$ (standard deviation). The blanks had only 2% of analytes above the quantification limit, which varied between 0.02 and 0.03 $\mu\text{g g}^{-1}$ (dry weight). The coefficient of variation (CV) of duplicates was $4.3 \pm 3.2\%$, revealing excellent method repeatability. The recovery of analytes in the spiked matrix was $82 \pm 14\%$, showing excellent method accuracy.

2.3.2 Diagnostic ratios for n-alkanes

Several diagnostic ratios reflecting the relative abundance of individual compounds are widely applied to characterize the origin of OM (Szymczak-Żyła and Lubecki, 2022, Liu et al., 2022; Abdulla et al., 2023). The proxies used in this study are shown in Table 1. Total n-alkane concentrations (ALC_{TOT}) were obtained by summing the concentration (in $\mu\text{g g}^{-1}$) of each individual n-alkane from C_{12} to C_{40} . The total of even and odd n-alkanes refers to the sum of even n-alkanes from C_{12} to C_{40} and odd n-alkanes from C_{13} to C_{39} , respectively. Low molecular weight (LMW) and high molecular weight (HMW) n-alkanes are defined as C_{12} to C_{22} and C_{23} to C_{40} , respectively.

2.4 STATISTICAL ANALYSIS

Student's t test assuming unequal variances was used to compare hydrocarbon concentrations between cores. The normality of variables was verified using the Kolmogorov–Smirnov test, and descriptive statistical analyses and nonparametric statistical tests were performed using STATISTICA 9.0® software (STATSOFT 2009).

Values below the limit of quantification were replaced by half of this limit for the purpose of statistical calculations, and the concentrations were dimensionally normalized. Principal component analysis (PCA) was applied to the concentrations to determine the main variables influencing the dataset. Spearman correlation analysis was performed to evaluate linear relationships between sediment variables.

3. RESULTS

3.1. SEDIMENTATION RATES

Excess ^{210}Pb activity concentrations ranged from 7.9 Bq kg^{-1} to 52.8 Bq kg^{-1} , with higher values found in the upper sedimentary layers. The T2 core sedimentation rate was $0.44 \pm 0.2 \text{ cm year}^{-1}$, and the cover period was 173 years, starting from 1844 (bottom) to 2017 (top). As mentioned in Section 3.2, the sedimentation rate in the T4 core was assumed to be $0.61 \text{ cm year}^{-1}$. This value is the average of the sedimentation rates of nearby cores (CRA, 2004- 0.62 cm yr^{-1} and Wagener et al., 2010- 0.60 cm yr^{-1} , at distances of 1.41 km and 1.74 km, respectively). Thus, the coverage period of the T4 core was 113 years, starting from 1904 (bottom) to 2017 (top).

3.2 DOWNCORE VARIATIONS IN CARBON, NITROGEN AND GRAIN SIZE

Downcore variations in the percentage of fines and geochemical parameters (TOC, TN, C/N ratio, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) in the T2 and T4 cores are shown in Figures 3 and 4, respectively and are detailed in the Supplementary Material (Table S1).

The T2 core had a lower mud content ($53.18 \pm 0.09\%$) than the T4 core ($64.03 \pm 0.07\%$). In the T2 core, the average clay, silt and sand percentages were $8.58 \pm 0.02\%$, $44.60 \pm 0.07\%$ and $45.94 \pm 0.09\%$, respectively. In the T4 core, the clay, silt and sand

percentages were $12.05 \pm 0.02\%$, $51.98 \pm 0.06\%$ and $35.94 \pm 0.07\%$, respectively. There were no large downcore variations in sediment texture, with the exception of some mud peaks at 20 and 26 cm depth that exceeded 80% in the T2 core and at depths of 14, 30, 34, 40 and 46 cm in the core T4 where the mud percentage exceeded 70% (Figs. 3 and 4).

The TOC and TN percentages in the T4 core (Fig. 4) were higher than those found in the T2 core (Fig. 3). In T2, the TOC and TN contents ranged from 0.66 to 1.98% (mean of $1.29 \pm 0.39\%$) and from 0.12 to 0.19% (mean of $0.15 \pm 0.02\%$), respectively. From the base of the core until 1925, a downward trend in TOC percentages can be observed, except for a few slight fluctuations. From this depth to the top, there was a shift in this pattern, with TOC percentages increasing, reaching the highest values in most of the top layers. TN showed a uniform distribution along the core ($0.15 \pm 0.2\%$) and a moderate correlation with TOC ($r_s = 0.50$, $p < 0.05$, $n = 39$).

In the T4 core, the TOC and TN percentages ranged from 1.17 to 2.23% (mean of $1.59 \pm 0.32\%$) and from 0.13 to 0.26% (mean of $0.18 \pm 0.04\%$), respectively. The TN content showed a strong positive correlation with TOC ($r_s = 0.86$, $p < 0.05$, $n = 35$), implying that the vast majority of sedimentary nitrogen is of organic origin. It is possible to identify three distinct patterns in the distribution of TOC and TN: i) from the base of the core (1906) to 1948, the TOC and TN concentrations tended to increase (TOC = $1.69 \pm 0.21\%$; TN = $0.18 \pm 0.03\%$); ii) from 1991 to 1951, there was a reduction in the percentages compared to the lower and upper intervals (TOC = $1.27 \pm 0.10\%$; TN = $0.15 \pm 0.01\%$), and these values remained approximately constant, accompanied by an increase in fine sediment content; and iii) from 1994 to 2017, the highest concentrations of TOC and TN were found, averaging $1.94 \pm 0.22\%$ for TOC and $0.22 \pm 0.03\%$ for TN.

3.3 CARBON AND NITROGEN ISOTOPES ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$)

In core T2, $\delta^{13}\text{C}$ ranged from -15.26‰ to -21.80‰ (mean $-20.21 \pm 1.56\text{‰}$) (Fig. 3), and $\delta^{15}\text{N}$ ranged from 2.84 to 7.40‰ , with an average of $5.35 \pm 1.32\text{‰}$. Similar to the TOC, the $\delta^{15}\text{N}$ values showed a remarkable increasing trend from 1925 onward.

In core T4, $\delta^{13}\text{C}$ ranged from -22.53 to -16.77‰ , with an average of $-20.50 \pm 1.53\text{‰}$ (Fig. 4). In the interval between 1935 and 1950, there was an increasing trend in $\delta^{13}\text{C}$ values from -22 to -16‰ . The $\delta^{15}\text{N}$ ranged from 0.57 to 9.03‰ , with an average of $4.18 \pm 2.04\text{‰}$. A clear increasing trend in these values from the bottom to the top is observed, with a more abrupt increase starting in 2004.

3.4. ALIPHATIC HYDROCARBONS

A total of 29 n-alkanes were detected in the BTS sediments. The complete table with molecular data is presented in the Supplementary Material (Tables S2 and S3). A synthesis with the values of total n-alkanes (ALC_{TOT}), sum of low molecular weight n-alkanes (LMW), sum of high molecular weight n-alkanes (HMW), resolved aliphatic hydrocarbons (ALI), mixture unresolved complex (UCM), pristane (P) and phytane (F) is presented in Table 2.

ALC_{TOT} concentrations in the sediments of the T2 and T4 cores ranged from 0.25 to $2.23 \mu\text{g g}^{-1}$ and from 0.66 to $5.84 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively. The LMW ranged from 0.04 to $0.22 \mu\text{g g}^{-1}$ at T2 and from 0.07 to $2.17 \mu\text{g g}^{-1}$ at T4. The HMW in both cores represented the largest fraction of normal alkanes. HMW concentrations in the T2 and T4 samples ranged from 0.27 to $2.02 \mu\text{g g}^{-1}$ and 0.53 to $4.35 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively.

The n-alkanes also showed a dominance of odd over even homologs in both cores and at all depths. The mean concentrations of the sum of odd n-alkanes in the T2 and T4 samples were $0.45 \pm 0.28 \mu\text{g g}^{-1}$ and $0.73 \pm 1.09 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively. The sum

of even n-alkanes in T2 and T4 was $0.25 \pm 0.19 \mu\text{g g}^{-1}$ and $0.22 \pm 0.86 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively. The maximum concentration for C_{29} was observed in both cores. Generally, C_{27} , C_{29} or C_{31} as maximum n-alkanes are indicative of epicuticular waxes of higher plants (Chen et al., 2017). The sum of aliphatic hydrocarbons ranged from 0.36 to $2.90 \mu\text{g g}^{-1}$ in T2 and from 0.96 to $380.34 \mu\text{g g}^{-1}$ in T4.

The analysis of total aliphatic hydrocarbons and total alkanes showed statistically significant differences between the samples ($p < 0.05$). In fact, there was a general trend toward a decrease in the total concentrations of aliphatic hydrocarbons and n-alkanes from core T4 (close to the continent) to core T2 (away from the continent) (Table 2; Fig. 5). ALC_{TOT} concentrations gradually increased upcore in T2 (Fig. 5). HMW concentrations varied synchronously with the ALC_{TOT} ($r_s = 0.94$, $p < 0.05$, $n = 39$). In contrast, LMW concentrations showed no correlation with other components and a more homogeneous distribution. In T4, an increase in ALC_{TOT} concentration occurred abruptly from the 1980s onward. The LMW and HMW concentrations showed a similar trend (Fig. 5).

3.5. INTEGRATED STATISTICAL ANALYSIS

The result of the PCA, based on the elemental, molecular and isotopic markers characteristic of OM sources, in addition to accessory data, is shown in Fig. 6. A combination of the two main PCA axis, which accounted for approximately 70% of the variance in the data, allowed the distinction of three large groups. Principal component 1 (PC1) explained 42.34% of the total variance and was strongly influenced by ALC_{TOT} , ALI_{TOT} , COT and UCM. High values of hydrocarbons in general are indicative of the presence of crude oil and/or petroleum input, and high UCM concentrations suggest the presence of degraded oil. Thus, PC1 was attributed to the anthropogenic contribution. PC1 separated the samples of the T2 core (36 to 74) from those of the T4 core (1 to 35).

TOC showed a high correlation with ALC_{TOT} ($r_s = 0.72$, $p < 0.05$, $n = 75$), especially with HMW components ($r_s = 0.72$, $p < 0.05$, $n = 75$). ALI_{TOT} also showed a significant correlation with ALC_{TOT} ($r_s = 0.95$, $p < 0.05$, $n = 75$), and indeed, the latter represent a considerable fraction of the total aliphatic hydrocarbons.

Principal component 2 (PC2) explained 26.97% of the total variance. It was associated with $\delta^{13}C$, C/N ratio and $\delta^{15}N$. These parameters showed a strong correlation with lipids of autochthonous marine origin. Thus, PC2 is considered herein as an indicator of biogenic contribution.

Interestingly, the T4 core samples were separated into two groups. The most recent samples (1994 to 2017) showed a strong anthropogenic contribution, while the older samples (dated from 1909 to 1991) had a dominant biogenic contribution.

4. DISCUSSION

4.1. SOURCES OF ORGANIC MATTER BASED ON ELEMENTAL AND ISOTOPIC COMPOSITIONS OF CARBON AND NITROGEN

The TOC and TN values in the core samples collected at the BTS showed an increasing trend over time (Figs. 3 and 4). Although the highest concentrations were observed near the coast (core sample T4), it is worth noting that TOC concentrations in the upper layers of core T2 are almost double those found in the 1940s and 1950s. This trend in part may be a response to the low degradation of OM in young sediments, but above all to the increased mobilization of carbon from continental origin through the intensification of land use in more recent years.

Conversely, it is noteworthy that regardless of the depth, the nitrogen contents in the BTS are low (Figs. 3 and 4). This indicates that the OM in the sediments has a reduced nutritive value for detritivorous benthic organisms, reflecting the low density and

diversity of benthos found in this portion of the Bay (CRA, 2004). However, even if nitrogen is clearly a limiting nutrient for productivity, in recent years, at least two episodes of algal blooms have been recorded at the BTS associated with high rainfall events and anthropogenic contributions, with the occurrence of harmful algal species (Santos et al., 2020). In 2007, for example, an enormous bloom of *Akashiwo sanguinea* produced anoxic conditions in the water column, causing the death of more than seven tons of fish (Argôlo and Carmel, 2007). However, the values of TOC, TN, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in the sediments are still typical of an oligotrophic system. It is likely that primary production is preferentially maintained by recycling the OM synthesized in the photic zone of the water column. The values found are close to the concentrations reported in other studies carried out in the BTS and lower than the levels found in other bays affected by strong eutrophication (e.g., Guanabara, Toulon and Bohai Bays) (Table 3).

In general, the isotopic composition of terrestrial OM ($\text{C/N} > 20$, $\delta^{13}\text{C} \approx -28\text{‰}$ and $\delta^{15}\text{N} \approx 4\text{-}5\text{‰}$) is distinct from that of marine OM ($\text{C/N} \approx 4\text{-}10$, $\delta^{13}\text{C} \approx -18$ to -22‰ and $\delta^{15}\text{N} \approx 5\text{-}7\text{‰}$) (Meyers et al., 1984, Ramaswamy et al., 2008, Barros et al., 2010, Cabral et al., 2019). A C/N ratio between 12 and 14 indicates a mixture of marine and terrestrial sources typically found in estuaries (Meyers et al., 1984). These differences result from the biochemistry of the plants. Nonvascular plants (e.g., algae) contain a large proportion of nitrogen-rich proteinaceous material. In contrast, terrestrial vascular plants that require physical support structures show a high concentration of carbon-rich polymeric materials (cellulose, hemicellulose and lignin) (Meyers, 1997, Sun et al., 2016). Intermediate values are usually attributed to a mixture between marine and terrestrial sources.

The isotopic composition of OM in cores T2 ($\delta^{13}\text{C}$: -21.80 to -15.26‰ , $\delta^{15}\text{N}$: 2.84 to 7.40‰ , C/N : 8.42 ± 2.24) and T4 ($\delta^{13}\text{C}$: -22.53 to -16.77‰ , $\delta^{15}\text{N}$: 0.57 to 9.03‰ , C/N : 9.01 ± 1.10) indicates a mixing of marine and terrestrial sources. An isotopic mass balance mixing model, proposed by Shultz and Calder (1976), was used to assess the relative contributions of OM in the BTS. Since there is no significant post-depositional fractionation of $\delta^{13}\text{C}$, it is possible to quantify the relative contribution of terrestrial organic

carbon in marine sediments. In the mixing model, constant end-member values are used, representing the isotopic signature of the considered sources, according to the following equation:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{Sample}} = [f \delta^{13}\text{C}_{\text{terrestrial}} + (1-f) \delta^{13}\text{C}_{\text{marine}}] \times 100\% \quad (1)$$

where f is the fraction of terrestrial organic carbon and $\delta^{13}\text{C}_{\text{terrestrial}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{marine}}$ are the isotopic signatures of terrestrial and marine organic carbon sources, respectively.

It is worth noting that the choice of end members is complex because a single value must represent a mixture of biological components occurring in an environment. In this work, we chose to use a value of -26‰ as the end member of the terrestrial $\delta^{13}\text{C}$, following the average values obtained for mangroves and other terrestrial sources (Souza et al., 2017). For the marine end-member, a value of -18.6‰ was used, which is the average $\delta^{13}\text{C}$ in phytoplankton samples from the region (Souza et al., 2017). The resulting estimates for the contribution of terrestrial and marine organic carbon in the sedimentary cores of the BTS are summarized in Fig. 7. The isotopic mixing model shows that the sedimentary OM deposited in the study area is dominated by autochthonous (marine) organic carbon. The terrestrial (allochthonous) component exerts a secondary influence. The marine OM in BTS is derived from phytoplankton (in general, phytoflagellates, diatoms and cyanobacteria) and zooplankton (copepods). Indeed, the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of phytoplankton vary from -22.0 to -15.6‰ and 5.0 to 11.2‰, respectively. For zooplankton, $\delta^{13}\text{C}$ varies from -19.6 to -15.0‰, and $\delta^{15}\text{N}$ varies from 5.5 to 12.8‰ (Lopes et al., 2009; Souza et al., 2017). In addition, sea grasses (genera *Thalassia* and *Halodule*) (CRA, 2004) located in extensive areas in the study region (Figure 2) are also a source of OM for the BTS. Seagrass $\delta^{13}\text{C}$ values reported in the literature range from -24 to -3‰ (Hemminga and Mateo, 1996). The allochthonous/natural terrestrial material has a signature typical of a C3 photosynthetic

pattern. This may be associated with the tropical forest and mangrove swamps that occur around the BTS (Fig. 1).

Core T2, farther from the coast, had an average marine contribution of 70.23%, which was slightly higher than the percentage found in core T4 (67.06%). The relative contribution of different sources in T2 is relatively uniform, with an average proportion of terrestrial OM of $33.38 \pm 8.39\%$ along the profile, with the exception of the period between the 1930s and 1980s, when there was greater variability and a greater contribution from marine OM (Fig. 7). Oliveira et al. (2020) identified the presence of patches of reef with soft and calcareous macroalgae near the T2 core collection region (Fig. 2). It is possible that the expansion of these seaweeds in the past contributed to the increase in the autochthonous contribution to OM in this period.

In core sample T4, the mixing model shows changes in the proportions of the dominant sources of OM (Fig. 7) that are consistent with the changes found in the TOC and TN contents (Fig. 4; Section 4.1). The gradual increase in the terrestrial (allochthonous) contribution to OM from the 1950s onward, reaching its maximum in the 1990s, stands out.

4.2. SOURCES OF ORGANIC MATTER BASED ON MOLECULAR MARKERS

To further characterize the different OM sources in the sediments, we used the parameters and indices presented in Table 2. Although the contributions of natural n-alkanes are similar in both cores, marked differences in the parameters and indices listed in Table 2 are observed.

In general, these indices are based on the fact that short-chain n-alkanes are derived from bacteria, phytoplankton and zooplankton, while long-chain n-alkanes (C_{24} to C_{34}) originate from terrigenous hydrocarbons, but are also produced by bacterial reprocessing of OM (Bray and Evans, 1961; Abdulla et al., 2023). The average chain

length (ACL) is an index describing the average number of carbon atoms present in n-alkanes. Lower values (C_{23} - C_{25}) show a higher contribution of macrophytes to the OM. In contrast, values between C_{27} - C_{33} indicate the dominance of terrestrial plants (Ficken et al., 2000). Considering terrestrial plants, n-alkanes derived from vascular plants with a C3-type photosynthetic pattern show a higher abundance of C_{27} and C_{29} . Plants with the C4 photosynthetic pattern produce more normal alkanes with chains of C_{31} and C_{33} (Rommerskirchen et al., 2003). This difference is the principle of the alkane index (AI). Values higher than 0.5 indicate C4 grasses, and values lower than 0.5 indicate the predominance of C3 plants (Ficken et al., 2000). In core T2, the ACL and AI values vary from 27.79 to 29.89 and 0.03 to 0.22, respectively. In T4, the same proxies vary from 27.97 to 29.52 and 0.02 to 0.57, respectively. The contribution of vascular plants with a photosynthetic pattern of type C3, such as the abundant mangrove vegetation present on the banks of the bay, generated a dominant signature in agreement with the isotopes. This result shows that although plants of the C4 type (e.g. sugar cane) occupied vast areas of the BTS in the 16th century, these crops are currently reduced (de Araújo, 2000) and have a smaller contribution to the sedimentary organic matter, a few hundred meters from the coast.

The TAR (Terrigen Aquatic Ratio) index has been used to distinguish between terrestrial and aquatic sources from differences in the distribution of HMW and LMW n-alkanes. The mean TAR values in cores T2 and T4 were 8.07 ± 4.68 and 6.47 ± 3.82 , respectively. Thus, the TAR indicates a predominance of terrestrial sources for both cores in disagreement with the isotopes and the ACL and AI indices. Such inconsistencies indicate the need for caution in the application and interpretation of these molecular ratios. Knowledge of the coastal system is imperative, along with consideration of more sensitive parameters (e.g., isotopes) to better understand the origins of n-alkanes.

To investigate the anthropogenic contribution of OM deposited in the BTS, the concentrations of ALI and UCM, as well as the UCM/ALI, pristane/phytane and CPI (Preferred Carbon Index) ratios, were investigated (Table 2).

Unpolluted sediments normally have average concentrations of total aliphatic hydrocarbons of $5 \mu\text{g g}^{-1}$ and this value may reach $10 \mu\text{g g}^{-1}$ in sediments where there is a significant contribution of higher plants (Volkman et al., 1992). Concentrations lower than $2.90 \mu\text{g g}^{-1}$ are found in the T2 core, although an upcore increase in these values is observed. In contrast, in core T4, values lower than $10 \mu\text{g g}^{-1}$ were found only until 1984. Subsequently, the values increased, reaching a maximum of $380 \mu\text{g g}^{-1}$ in 1997 and a downward trend thereafter (but maintaining concentrations above $100 \mu\text{g g}^{-1}$). Concentrations higher than $100 \mu\text{g g}^{-1}$ are frequently associated with oil contamination (Readman et al., 2002).

UCM represents a number of compounds that cannot be resolved by traditional chromatographic methods, including isomers and homologs of branched and cyclic hydrocarbons that cannot be identified and quantified individually (Readman et al. 2002). Low concentrations of UCM ($< 10 \mu\text{g g}^{-1}$), accompanied by a bimodal configuration, with a second elevation between C_{16} and C_{22} , are related to bacterial degradation of OM (Venkatesan and Kaplan, 1982). On the other hand, elevated UCM concentrations are often a robust indicator of weathered petroleum residues (Volkman et al., 1992). UCM was not detected in the T2 core, but in the T4 core, it was present in the sedimentary layers from 1984 onward. It reached a maximum value of $349.94 \mu\text{g g}^{-1}$ in the late 1990s, when it accounted for up to 40% of the ALI. Thus, the UCM values indicate that the T4 core OM is enriched in compounds of petrogenic origin. Furthermore, the UCM/ALI ratio greater than 4 from 1987 also suggests the presence of degraded oil in the region (Table 2).

Pristane (Pr) and phytane (Ph) are isoprenoid hydrocarbons produced from the degradation of phytol ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$), a constituent of chlorophyll-a. The formation of pristane and phytane is associated with an oxidizing or reducing environment, respectively. In the

marine environment, pristane occurs in higher concentrations and is present in phytoplankton, zooplankton and bacteria (Volkman et al., 1992). In addition, pristane and phytane are commonly found in equal proportions in most crude oils, so they are often considered good indicators of oil contamination (Readman, et al., 2002). Isoprenoids were detected only in the top of the T2 core (2008-2017) and with Pr/Ph ratio > 1 , suggesting the presence of uncontaminated sediments and a predominantly biogenic source. On the other hand, in T4, these compounds were recorded together in the early 1990s, with a greater abundance of phytane and a Pr/Ph ratio < 1 , indicating a petrogenic source.

The CPI is an index used to assess the potential contributions of OM sources to sediments based on the analysis of the ratio of odd and even n-alkane concentrations. High CPI values reflect the dominant presence of biogenic n-alkanes, while values close to 1 indicate petrogenic origin (Aboul-Kassim and Simoneit, 1996) or erosion of sedimentary rocks (Zhang et al., 2019). The continental or marine origin of the biogenic fraction can be determined using the CPI calculation between light ($< n-C_{24}$) and heavy ($> n-C_{24}$) compounds.

In cores T2 and T4, light n-alkanes ($< n-C_{24}$) were often less abundant than heavy n-alkanes ($> n-C_{24}$). The CPI for the lower molecular weight compounds indicates that there is a low incidence of n-alkanes of planktonic origin, confirming the low primary production in the BTS. The C_{17} values were also low, ranging from nd (not detected) to $0.08 \mu\text{g g}^{-1}$ and from 0.01 to $0.12 \mu\text{g g}^{-1}$ in cores T2 and T4, respectively. This is an indication of the low contribution of phytoplankton to the sedimentary OM (Table 2).

The CPI values calculated in the range of C_{24} to C_{34} (Table 2), in contrast, showed higher values in core T4 (1.52 to 19.52) than in core T2 (1.01 to 4.75). In general, C_{29} and C_{31} were the main n-alkanes in the cores, which is indicative of terrigenous inputs (Supplementary Material, Tables S2 and S3). However, assuming that alkanes containing even carbon numbers in the C_{19} to C_{33} range are mostly of petroleum origin, the concentrations found suggest that there is also an impact of petrogenic input.

The use of indexes indicative of the origin of n-alkanes in older sediment samples is more complex. Once deposited, OM may undergo early diagenetic changes. These processes can mask the results of the indices, as these ratios between the concentrations of individual compounds or sets of compounds are affected by the different rates of degradation (Meyers, 1997).

4.3. Historical changes in om contribution and environmental implications

The greatest differences in the geochemical parameters measured in the two cores derive from the locations where these cores were collected.

The T2 core, located further away from the coastline, is subject to less restricted tidal circulation. Although there is a gradual increase in the concentrations of total aliphatic hydrocarbons and n-alkanes from the bottom to the top of this core, the low contents of these components, associated with the absence of a measurable UCM, pristane and phytane, show little or no influence of contamination from anthropogenic sources areas of OM.

Core T4 is located closer to the coast, where tidal circulation is more restricted, and close to an important oil refinery. In addition, the low renewal of the water mass in the BTS (Cirano and Lessa, 2007) favors the retention of contaminants. The absence of UCM in the sedimentary layers deposited in the first half of the 20th century is a strong indication that there were no significant contributions of hydrocarbons of anthropogenic origin, mainly of petrogenic origin.

From 1950 onward, there was a gradual increase in the terrestrial fraction (allochthonous) as a component of the OM in the T4 core. Using the average sedimentation rate of 6.1 mm year^{-1} reported for this area (CRA, 2004, Wagener et al., 2010), this depth corresponds to the 1950s, when the first cycle of industrial expansion took place in the BTS, marked by the construction of the Mataripe Refinery (RM) and

TEMADRE. A similar change in the OM pattern in the region was described by Costa et al. (2011).

The lack of environmental legislation at the time allowed the deforestation and landfill of extensive areas of mangroves, which were used for the construction of port terminals, refineries, pipelines, roads and various types of industries. As a consequence, the BTS mangroves were drastically reduced (CRA, 2004). These land use changes may have increased the export of soil-derived organic carbon to the BTS. However, these past changes in land use have not been accompanied by an increase in aliphatic hydrocarbon or n-alkane concentrations.

An abrupt change in the concentrations of ALC_{TOT} , LMW, HMW, and $\sum ALI$ occurred in the 1980s. The presence of UCM was also recorded. The UCM is an indicator of the presence of petrogenic hydrocarbons in an advanced degree of degradation; that is, it is a marker of past contamination (Readman et al., 2002). The presence of petrogenic compounds is also evidenced by UCM/ALI ratio values always greater than 4 in the T4 core, also indicative of the existence of petrogenic compounds with a high degree of degradation.

During this period, the Camaçari Industrial Center (CIA) and the Camaçari Petrochemical Complex (COPEC) (Figure 1) were already fully operational. In addition, a series of incentive policies culminated in the second economic cycle (1975 to 1986), which accelerated urban–industrial growth in the region and further altered land use and human occupation in the region. Although there is no detailed historical survey of the occurrence of hydrocarbon leaks to the BTS, from 1988, there are some records (CRA, 2004). This time was also marked by a significant demographic increase in the area. From 1980 to 1991, the population in the municipalities surrounding the BTS increased from 1.8 to 2.5 million inhabitants (IBGE, 2020).

From the 1990s onward, concentrations of total aliphatic hydrocarbons and UCM greater than $100 \mu\text{g g}^{-1}$ represent the geochemical record of chronic contamination in the area. The presence of petrogenic compounds is also evidenced by the UCM/ALI ratio

values always greater than 4, characterizing the existence of petrogenic compounds with a high degree of degradation. In this interval, the allochthonous fraction of OM exceeds 50% and is accompanied by an increase in the percentage of fine sediment.

The highest values of total aliphatic hydrocarbons, normal alkanes and UCM in the T4 core occurred in the late 1990s and early 2000s. These high values suggest severe contamination at the T4 site.

In the 1990s, environmental policies began to be implemented to improve water quality in the BTS, which included sanitation and industrial pollution control actions (Bahia Azul Program – Bahia, 2005). Another important intervention was the implementation of a water and oil separation system for the liquid effluents generated by the asphalt plant (RM refinery) in 1998, which contributed to reducing the operational impacts caused by the refinery. In 2004, the Bahia Azul Program was completed.

These actions may possibly be responsible for the decrease in hydrocarbon concentrations in the upper layers of the T4 core. However, until 2017, when the T4 core was collected, there was still chronic contamination at this location.

Despite these improvements, the synergistic effect related to the introduction of other contaminants may affect the local biota. In this sense, several sectors of the BTS, including the investigated region, already present poor benthic fauna as a reflection of this contamination (Venturini et al., 2004, Pires-Vanin et al., 2011, Eça et al., 2021). In addition, moderate PAH values have been found in mollusks from the region (do Ó Martins et al., 2020, Eça et al., 2021).

5. CONCLUSIONS

Although environmental changes in the BTS date back to colonization by the Portuguese in 1550, the OM geochemical parameters investigated in this study indicate that important changes took place only starting in the mid-20th century.

Our results indicated an increase in OM contents over time, with an increasing input of allochthonous contributions near the coast (T4 core), driven by oil sector activities and evidencing at least three decades of chronic contamination at moderate levels. However, actions to control organic pollution apparently contributed to improving the quality of sediments during the 21st century.

The region furthest from the BTS coastline, where the T2 core was collected, is a more preserved area from the viewpoint of the organic contaminants studied, in which the contributions of natural hydrocarbons are more significant.

As a strategy for future monitoring and considering the complexity of a large urban bay with multiple OM sources such as the BTS, we suggest the use of isotopes of specific n-alkane compounds, the development of indices adapted to the local diversity of OM sources, and the combined use of polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon to better characterize anthropogenic inputs.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful for the support of Professor José Marcos Godoy Institute of Radioprotection and Dosimetry of the Pontifical University of Rio de Janeiro, Brazil. JML Dominguez thanks CNPq for a research fellowship.

FUNDING SOURCES

This work was supported by the InctAmbTropic (National Institute on Science and Technology for Tropical Marine Environments), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – Brazil and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) (565054/2010-4, 8936/2011, 465634/2014-1 and inc004/2019).

FIGURES

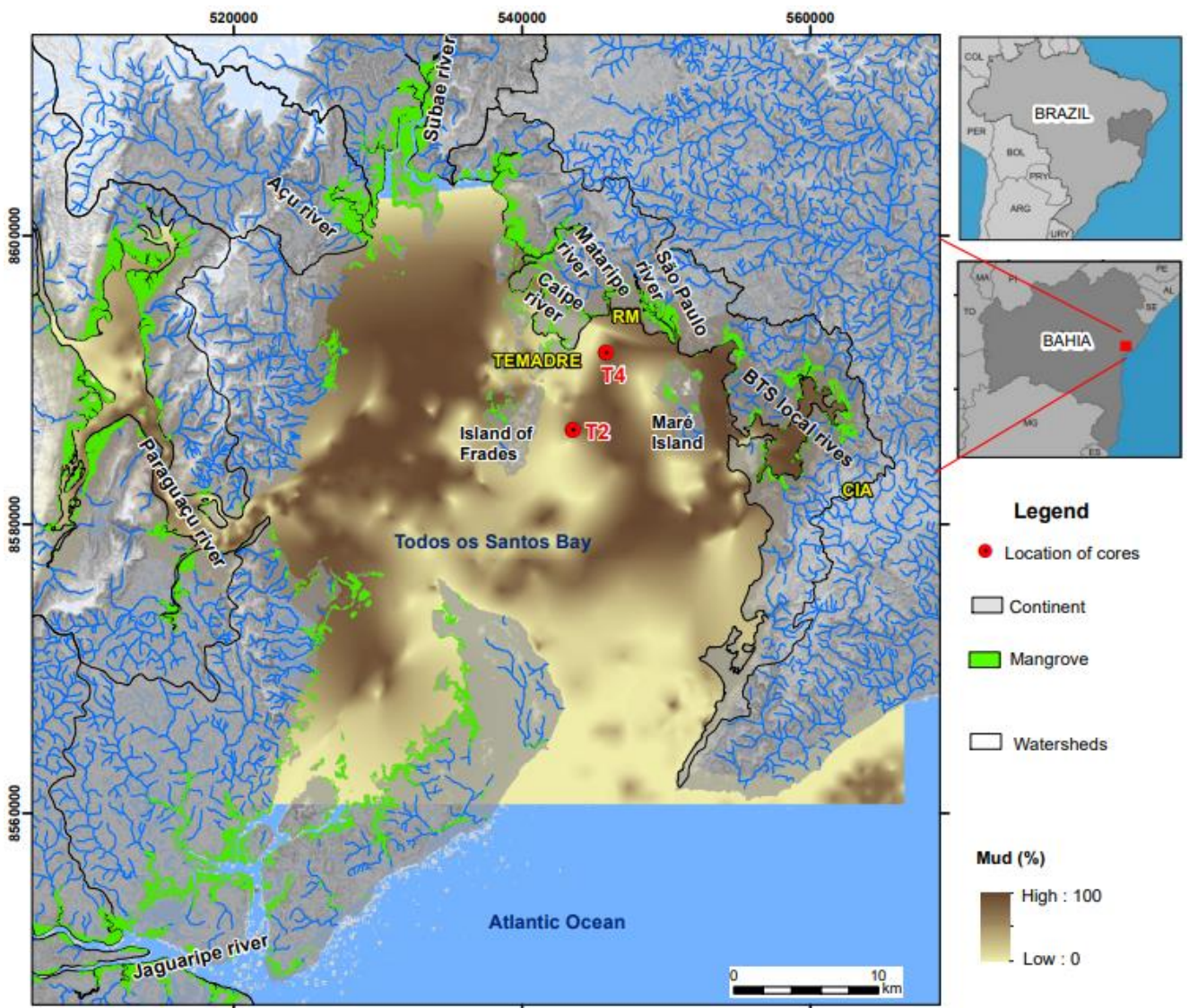


Figure 1. Map of Todos os Santos Bay (BTS), Brazil, with the sampling location of T2 and T4 sediment cores. Locations of the Mataripe Refinery (RM), Madre de Deus Port Terminal (TEMADRE), Aratu Industrial Center (CIA) and main rivers flowing into the Todos os Santos Bay.

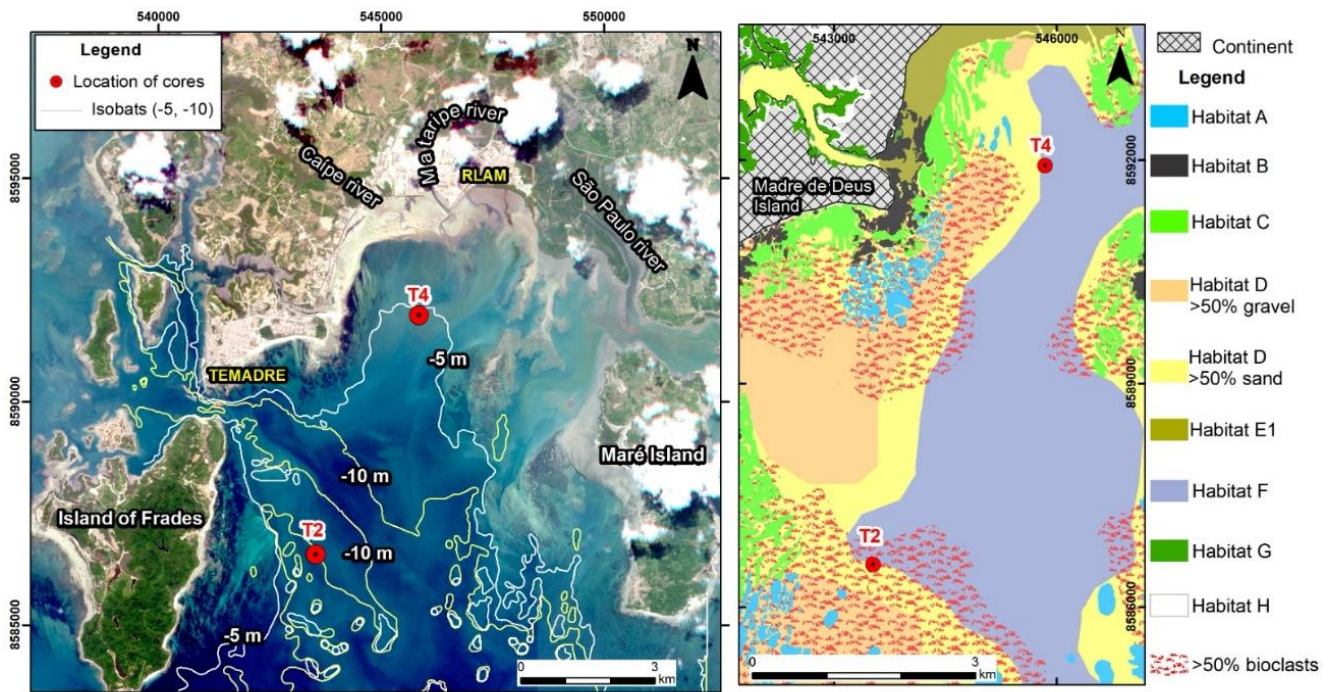


Figure 2. A – Satellite image of the northeastern portion of the BTS showing the location of cores T2 and T4. Also indicated are the locations of the Mataripe Refinery (RM) and the Madre de Deus Port Terminal (TEMADRE). B - Epibenthic marine habitat map (source: Oliveira et al., 2020) with the locations of cores T2 and T4. Habitat A—Reef patches (Porifera, Zoantharia, and calcareous macroalgae dominant); Habitat B—Intertidal abrasion terraces (soft macroalgae and Mollusca dominant); Habitat C—Sandy bottom densely covered by soft macroalgae; Habitat D—Bioclastic bioturbated sandy bottom; Habitat E1—Sandy tidal flat, and Habitat E2—Muddy tidal flat; Habitat F—Bioturbated subtidal muddy bottom; Habitat G—Mangrove forests; Habitat H—Supratidal flats (Apicum).

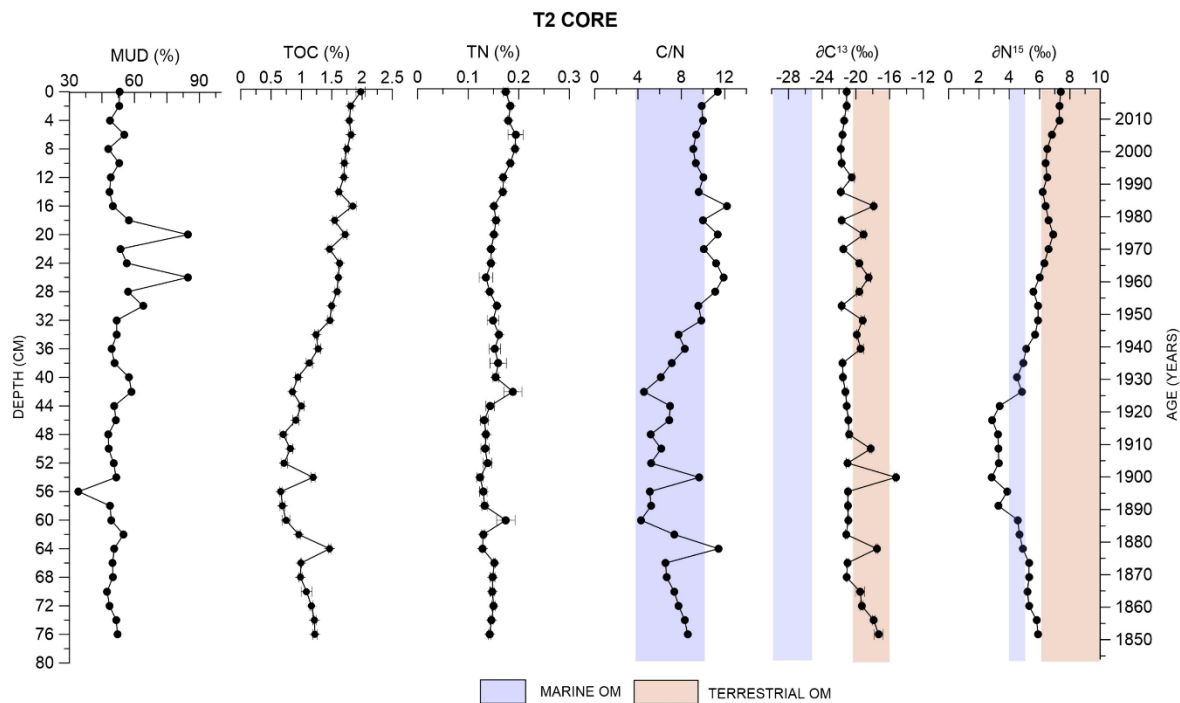


Figure 3. Time variation of mud, total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), C/N ratio, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in the T2 core collected in Todos os Santos Bay, Brazil. Vertical bars indicate the typical value range of marine and terrestrial sources of organic matter.

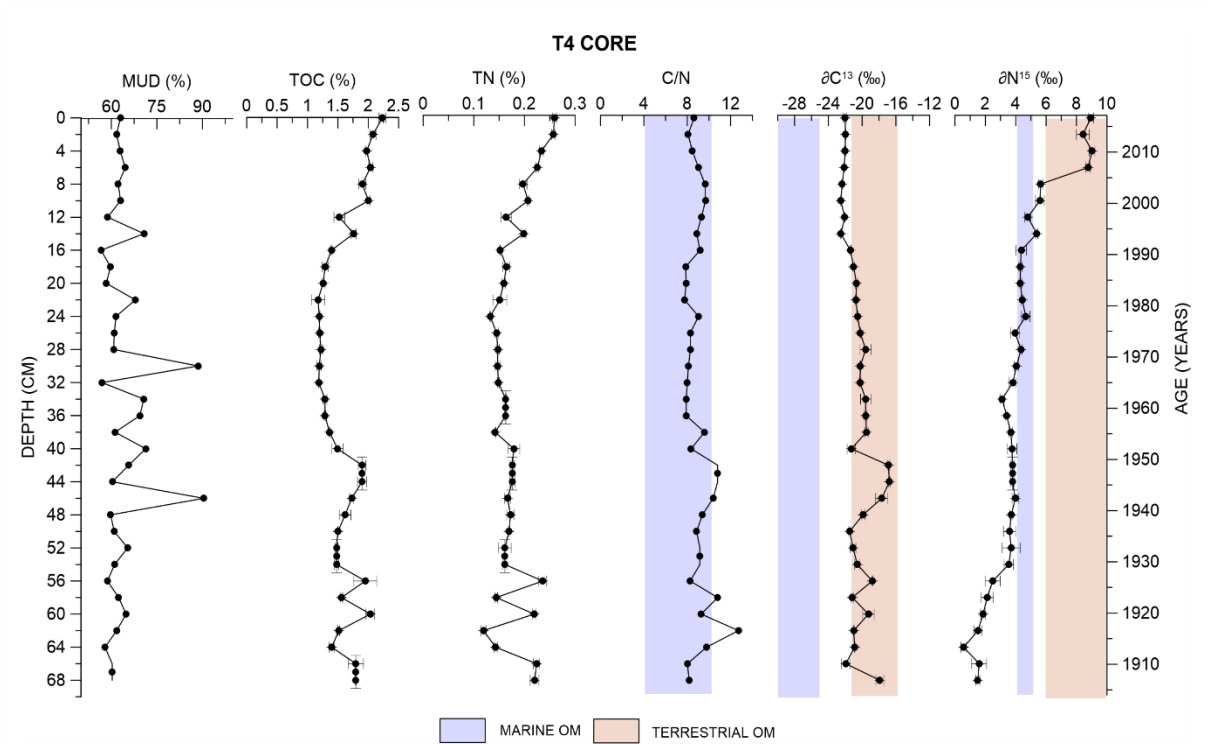


Figure 4. Time variation of mud, total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), C/N ratio, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in the T4 core collected in Todos os Santos Bay, Brazil. Vertical bars indicate the typical value range of marine and terrestrial sources of organic matter.

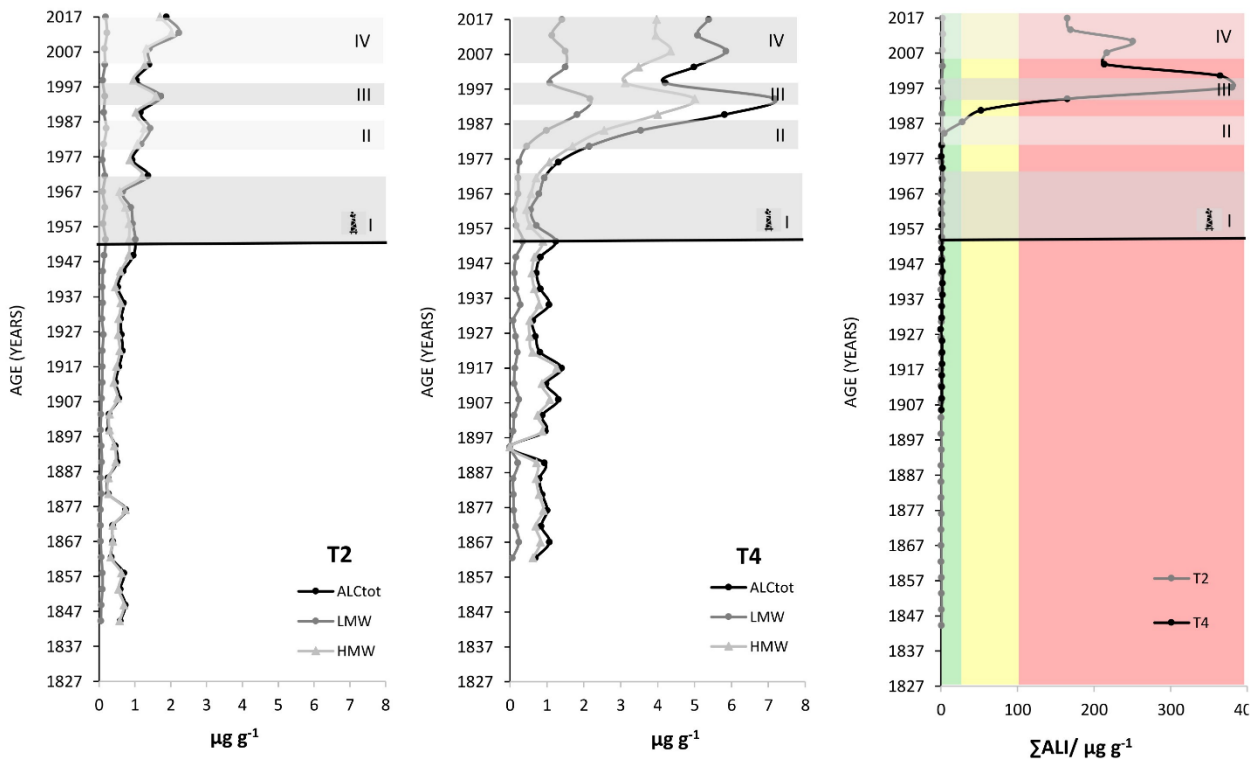


Figure 5. Vertical variations in the concentrations of total n-alkanes (ALC_{TOT}) and low molecular weight (LMW) and high molecular weight (HMW) n-alkanes in the samples studied. The vertical colored bars indicate oil contamination levels according to Volkman et al. (1992) and Readman et al. (2002): green (nonpolluted sediments), red (polluted sediments) and yellow (moderate concentrations). Horizontal bands indicate the four economic cycles identified in the region and detailed in Section 2.

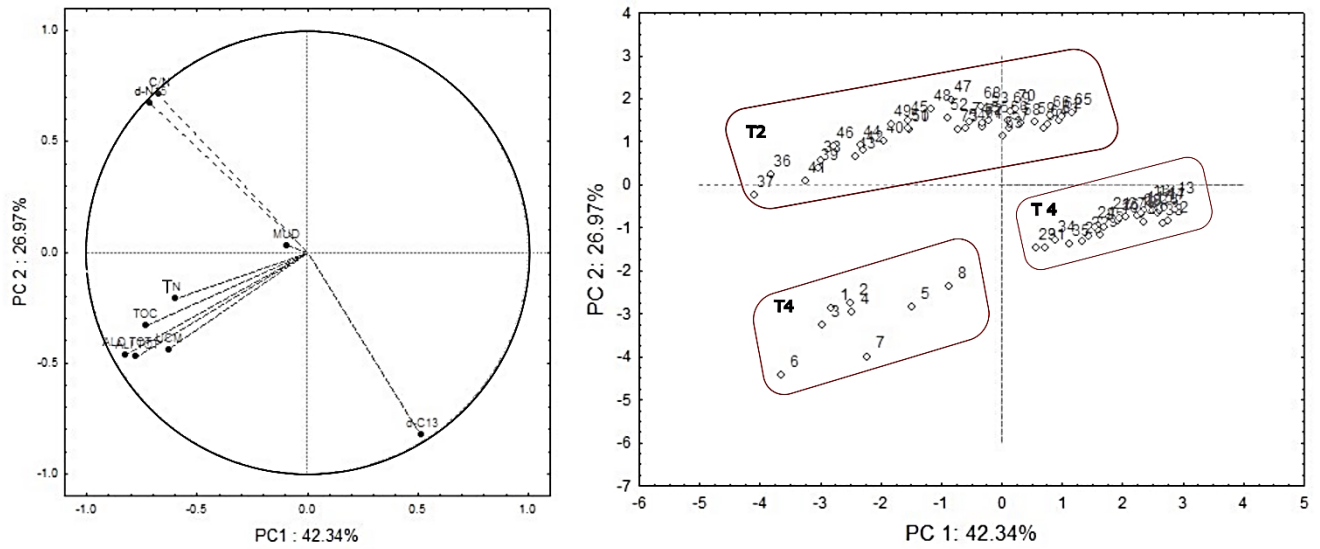


Fig. 6. Principal component analysis (PCA) based on the parameters: Mud, TOC, TN, C/N, $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$, ALC_{TOT}, ALI_{TOT}, and UCM. The PCA loadings plot is shown on the left, and the sample scoring plot is shown on the right.

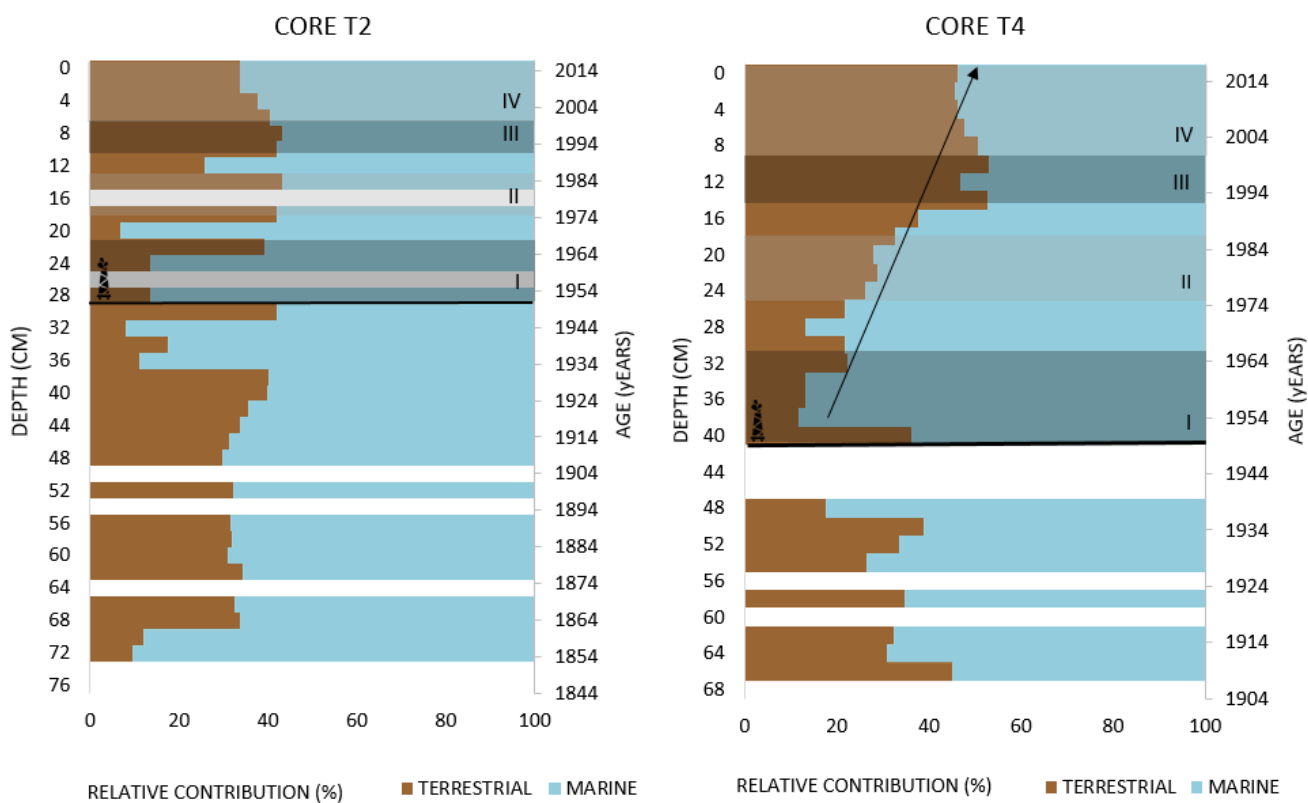


Figure 7. Relative contribution of terrestrial and marine organic carbon based on an isotopic mixing model (Shultz and Calder, 1976), applied to the sediments of cores T2 and T4. The dashed lines indicate important economic cycles in the Todos os Santos Bay, with the first cycle driven by the oil sector. Horizontal bands indicate the four economic cycles identified in the region and detailed in Section 2.

TABLES

Table 1. Organic matter source identification proxies used in this study.

Index	Interval	Source	Reference
Average Chain Length (ACL)	23 e 25	Biogenic: macrophytes	Zhang et al., 2006
	27 e 33	Terrigen	
Terrigen Aquatic Ratio (TAR)	< 1	Aquatic	Bourbonniere; Meyer, 1996
	> 1	Terrigen	
Alkane Index (AI)	> 0.5	Biogenic: C4 type grasses	Rommerskirchen et al., 2003
	< 0.5	Terrestrial: vascular plants (type C3)	
Total Aliphatic Hydrocarbons (HA)	5.0 – 10.0	Predominance of biogenic sources	Volkman et al., 1992
	>100	Oil contaminated sediments	Readman et al., 2002
UCM	Absence	Sediments not contaminated by oil	Volkman et al., 1992
	Presence	Oil contaminated sediments	
UCM/ALI	> 4	Oil contaminated sediments	Volkman et al., 1992
	< 4	Sediments not contaminated by oil	
PRISTANE / PHYTANE	~ 1	Petrogenic	Steinhauer; Boehm, 1992
	>1 (3 e 5)	Predominance of biogenic sources	
Preferred Carbon Index (CPI)	≤1	Petrogenic	Aboul-Kassim; Simoneit, 1996
	4 a 7	Biogenic and Terrigen	
	> 1	Biogenic	Hedges; Prah, 1993

$$TAR = \frac{nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}}{nC_{15} + nC_{17} + nC_{19}}; ACL = \frac{\sum[nC_i \times i]}{\sum[nC_i]}; AI = \frac{[nC_{31}]}{[nC_{29} + nC_{31}]}; CPI = 0,5 \times \left[\frac{nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33}}{nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32}} + \frac{nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33}}{nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32} + nC_{34}} \right]$$

Table 2. Concentrations of total n-alkanes (ALC_{TOT}), sum of low molecular weight n-alkanes (LMW), sum of high molecular weight n-alkanes (HMW), resolved aliphatic hydrocarbons (ALI), mixture unresolved complex (UCM), pristane (P) and phytane (F) in sediment cores from Todos os Santos Bay, Brazil, with mean, standard deviation, maximum and minimum values.

T2 CORE												T4 CORE											
AGE (YEARS)	Alc Tot _a	LMW _b	HMW _c	ALI _d	UCM _e	UCM/ALI _f	ACL _g	AI _h	Pr/Ph _i	CPI (C ₁₂ - C ₂₄) _j	CPI (C ₂₄ - C ₃₄) _l	AGE (YEARS)	Alc Tot _a	LMW _b	HMW _c	ALI _d	UCM _e	UCM/ALI _f	ACL _g	AI _h	Pr/Ph _i	CPI (C ₁₂ - C ₂₄) _j	CPI (C ₂₄ - C ₃₄) _l
2017	1.88	0.19	1.70	2.50	nd	0.00	29.05	0.10	1.42	0.78	1.56	2017	5.36	1.41	3.97	23.44	141.69	6.04	27.97	0.33	nd	1.90	1.56
2012	2.23	0.22	2.02	2.90	nd	0.00	28.32	0.08	0.00	0.84	1.62	2014	5.07	1.13	3.96	32.40	136.96	4.23	28.57	0.39	0.50	2.17	2.21
2008	1.41	0.16	1.32	2.34	nd	0.00	28.58	0.07	nd	0.82	1.91	2010	5.84	1.50	4.35	29.70	221.30	7.45	28.90	0.33	0.47	1.74	2.34
2003	1.40	0.16	1.28	2.50	nd	0.00	28.94	0.03	nd	0.71	1.82	2007	4.96	1.50	3.49	21.85	195.01	8.93	28.65	0.48	0.44	2.02	1.52
1999	1.05	0.10	0.96	1.47	nd	0.00	28.69	0.08	nd	0.90	1.67	2004	4.21	1.08	3.13	26.54	187.09	7.05	28.16	0.06	0.42	1.37	1.79
1994	1.73	0.16	1.59	2.67	nd	0.00	28.59	0.06	nd	0.80	1.43	2001	7.16	2.17	5.01	37.40	327.34	8.75	28.11	0.57	0.38	2.61	2.31
1990	1.16	0.13	1.03	1.89	nd	0.00	28.84	0.05	nd	0.62	1.63	1997	5.82	1.82	4.00	30.40	349.94	11.51	28.16	0.35	0.31	1.90	2.00
1985	1.42	0.20	1.26	1.91	nd	0.00	28.98	0.05	nd	0.57	1.40	1994	3.52	0.99	2.55	13.94	151.43	10.87	28.37	0.31	0.46	1.49	1.59
1981	1.18	0.13	1.06	1.56	nd	0.00	28.63	0.03	nd	0.62	1.09	1991	2.14	0.45	1.70	6.70	45.99	6.86	28.14	0.17	nd	1.05	1.55
1976	0.93	0.10	0.86	1.06	nd	0.00	28.93	0.03	nd	0.79	1.49	1987	1.31	0.25	1.07	2.52	25.87	10.27	28.36	0.24	nd	1.31	1.72
1972	1.37	0.17	1.21	1.83	nd	0.00	28.43	0.12	0.00	0.67	1.27	1984	0.91	0.22	0.71	1.63	3.04	1.87	29.18	0.06	nd	0.77	3.49
1967	0.67	0.11	0.57	0.43	nd	0.00	28.74	0.22	nd	0.86	1.53	1981	0.76	0.22	0.57	1.28	nd	0.00	29.21	0.12	nd	0.55	6.55
1962	0.89	0.16	0.74	0.35	nd	0.00	28.92	0.13	nd	0.72	2.00	1978	0.55	0.11	0.45	1.04	nd	0.00	29.52	0.10	nd	1.07	19.52
1958	0.94	0.12	0.84	1.20	nd	0.00	28.81	0.03	nd	0.69	1.27	1974	0.69	0.18	0.54	2.35	nd	0.00	29.47	0.09	nd	0.97	3.38
1953	1.01	0.19	0.83	1.03	nd	0.00	28.90	0.04	0.00	0.56	1.29	1971	1.24	0.35	0.89	2.58	nd	0.00	28.72	0.07	nd	0.73	1.88
1949	0.96	0.15	0.82	1.23	nd	0.00	28.94	0.04	0.00	0.53	3.31	1968	0.80	0.16	0.67	1.95	nd	0.00	29.25	0.06	nd	0.53	2.95

1944	0.68	0.10	0.60	0.79	nd	0.00	28.63	0.00	nd	0.56	1.14	1965	0.70	0.12	0.60	1.51	nd	0.00	29.52	0.07	nd	0.75	4.02
1940	0.52	0.10	0.45	0.52	nd	0.00	28.87	0.05	nd	0.62	1.38	1961	0.81	0.17	0.66	1.68	nd	0.00	29.41	0.09	nd	0.79	3.72
1935	0.69	0.10	0.60	0.99	nd	0.00	28.95	0.09	nd	0.66	1.35	1958	1.05	0.28	0.79	1.92	nd	0.00	29.04	0.07	nd	0.64	2.44
1931	0.60	0.08	0.55	0.79	nd	0.00	28.92	0.05	nd	0.62	1.15	1955	0.59	0.09	0.53	1.47	nd	0.00	29.31	0.03	nd	0.87	3.11
1926	0.63	0.12	0.53	0.67	nd	0.00	29.33	0.05	nd	0.53	1.19	1951	0.68	0.16	0.54	1.56	nd	0.00	29.52	0.08	nd	0.8	4.62
1922	0.65	0.09	0.58	0.83	nd	0.00	28.79	0.05	nd	0.57	1.23	1948	0.80	0.20	0.62	1.39	nd	0.00	29.33	0.11	nd	0.81	4.05
1917	0.56	0.09	0.49	0.56	nd	0.00	29.69	0.00	nd	0.44	1.31	1945	1.40	0.13	1.27	2.58	nd	0.00	28.56	0.07		0.42	2.24
1912	0.46	0.09	0.41	0.57	nd	0.00	29.27	0.05	nd	0.67	1.69	1942	0.95	0.12	0.86	2.25	nd	0.00	28.91	0.05	nd	1.73	2.82
1908	0.55	0.07	0.51	0.70	nd	0.00	29.25	0.05	4.86	0.41	1.92	1938	1.31	0.24	1.08	2.21	nd	0.00	28.90	0.05	nd	0.62	2.76
1903	0.28	0.06	0.29	0.48	nd	0.00	29.20	0.07	nd	0.49	4.01	1935	0.84	0.12	0.75	1.54	nd	0.00	29.21	0.06	nd	1.02	3.86
1899	0.27	0.04	0.29	0.54	nd	0.00	29.62	0.07	nd	0.36	3.11	1932	0.93	0.08	0.88	1.68	nd	0.00	29.17	0.04	nd	2.06	4.13
1894	0.45	0.06	0.43	0.92	nd	0.00	29.21	0.06	1.00	0.38	1.62	1928									nd		
1890	0.51	0.08	0.46	0.74	nd	0.00	28.91	0.07	0.00	0.30	1.84	1925	0.91	0.22	0.72	1.79	nd	0.00	28.97	0.03	nd	0.54	2.16
1885	0.25	0.05	0.27	0.36	nd	0.00	29.21	0.08	nd	0.41	4.45	1922	0.76	0.09	0.71	1.75	nd	0.00	28.75	0.03	nd	1.24	1.94
1881	0.26	0.06	0.27	0.66	nd	0.00	29.25	0.09	nd	0.36	2.34	1919	0.84	0.09	0.79	1.92	nd	0.00	28.84	0.02	nd	0.73	2.28
1876	0.75	0.04	0.73	1.06	nd	0.00	27.79	0.05	nd	0.60	0.92	1915	0.97	0.10	0.90	1.52	nd	0.00	28.33	0.03	nd	0.9	1.57
1872	0.39	0.04	0.38	0.44	nd	0.00	29.89	0.06	nd	0.45	2.82	1912	0.82	0.15	0.70	1.37	nd	0.00	28.78	0.03	nd	1.06	2.01
1867	0.39	0.04	0.39	0.74	nd	0.00	29.05	0.06	1.00	0.41	2.08	1909	1.05	0.24	0.83	1.57	nd	0.00	28.95	0.06	nd	0.46	2.43
1862	0.35	0.06	0.33	0.68	nd	0.00	29.66	0.07	1.00	0.34	2.98	1906	0.66	0.07	0.62	0.96	nd	0.00	29.35	0.07	nd	1.62	4.28
1858	0.69	0.09	0.62	0.94	nd	0.00	28.80	0.10	0.00	0.50	1.49												
1853	0.59	0.09	0.54	0.89	nd	0.00	29.08	0.04	0.37	0.52	1.99												
1849	0.73	0.06	0.69	1.12	nd	0.00	28.59	0.04	nd	0.61	1.31												
1844	0.60	0.05	0.57	0.97	nd	0.00	28.38	0.05	nd	0.50	1.25												
Mean	0.68	0.10	0.60	0.92			28.92	0.05		0.57	1.56	Mean	0.94	0.21	0.81	1.92	151.43	0.00	28.90	0.07		1.00	3.26
Standard Deviation	0.47	0.05	0.42	0.69			0.40	0.04		0.16	0.80	Standard Deviation	1.94	0.58	1.37	11.31	98.84	3.95	0.47	0.15		0.57	3.09
Maximum	2.23	0.22	2.02	2.90			29.69	0.22		0.90	4.45	Maximum	5.84	2.17	4.35	37.40	349.94	8.75	28.16	0.35		2.61	19.52
Minimum	0.25	0.04	0.27	0.36			27.79	0.03		0.30	1.14	Minimum	0.66	0.07	0.53	0.96	nd	0.00	29.35	0.07		0.42	1.56

- ^a Total concentration of n-alkanes (C₁₂-C₄₀).
- ^b Concentrations of low molecular weight n-alkanes (\leq C₂₂)
- ^c Concentrations of high molecular weight n-alkanes (\geq C₂₃)
- ^d Total concentration of resolved aliphatic hydrocarbons
- ^e Total concentration of unresolved complex mixture
- ^f Ratio between unresolved complex mixture and resolved aliphatic hydrocarbons
- ^g Mean chain length of n-alkanes
- ^h Alkanes index
- ⁱ Pristane to phytane ratio
- ^j Preferential carbon index calculated for C₁₂-C₂₄
- ^l Preferential carbon index calculated for C₂₄-C₃₄

Table 3. Total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN) and carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}$) and nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) contents found in sediments from the BTS and in other bays in Brazil and worldwide.

	TOC (%)	TN (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	Reference
Todos os Santos Bay, Brazil	0,66 - 2,23	0,12 - 0,26	-15,26 a - 21,80	2,84 - 7,40	Present study
Todos os Santos Bay, Brazil	0,7 - 1,6	0,10 - 0,30	-19,5 a - 22,8	3,8 - 6,3	Souza et al., 2017
Todos os Santos Bay, Brazil	0,95 - 2,72	0,10 - 0,33	**	**	Costa et al., 2011
Guanabara Bay, Brazil	2,97 - 3,97	0,33 - 0,48	**	**	Lazzari et al., 2019
Babitonga Bay, Brazil	0,07 - 3,82	0,01 - 3,82	-24,9 a - 22,6 -25,69 a -	3,6 - 6,4	Barros et al., 2010
Bohai Bay, China	0,85 - 7,24	0,03 - 0,47	18,23	6,06 ± 2,81	Gao et al., 2012
Zhelin Bay, China	0,46 - 1,23	0,08 - 0,20	-22,07 a - 21,13	5,28 - 7,14	Gu et al., 2017
Arabian Sea, Pakistan	0,65 - 4,77	0,08 - 0,59	-21,03 a - 19,14	6,85 - 8,86	Cowie et al., 2009
Arctic Ocean	0,34 - 1,90	0,05 - 0,22	-24,2 a - 22,0	5,1 - 6,8	Schubert; calvert, 2001

REFERENCES

- Aboul-Kassim, T. A.T., Simoneit, B. R.T., 1996. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons — characterization and sources. *Marine Chemistry*, 54, 135-158.
[https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00098-4](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00098-4).
- Abdulla, M.A., Castillo, A.B., Collins, C., Sizmur, T., 2023. Ecological indicators and source diagnostic ratios of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in marine sediments of Qatar. *Reg. Stud. Mar. Sci.* 64, 103042. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2023.103042>
- Acelen, 2022. A primeira refinaria do Brasil. URL <https://www.acelen.com.br/fazemos/> (accessed 12.15.22).
- Almeida, M., Nascimento, D.V., Oliveira Mafalda, P., Patire, V.F., Albergaria-Barbosa, A.C.R., 2018. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a Tropical Bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil). *Mar. Pollut. Bull.* 137, 399–407.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.040>
- Argôlo, N., Carmel, A., 2007. Sistema Estadual de Informações Ambientais da Bahia, 2007. Assessor. Comun. Soc. Cent. Recur. Ambient.
<https://doi.org/http://www.seia.ba.gov/noticias.cfm?idnoticia=3266>
- Bahia, 2005. Avaliação do Programa de Saneamento Ambiental da Baía de Todos os Santos – BTS. Salvador: Tribunal de Contas do Estado da Bahia. 30p. (Sumário Executivo/TCE/BA. 02).
- Barros, G.V., Martinelli, L.A., Oliveira Novais, T.M., Ometto, J.P.H.B., Zuppi, G.M., 2010. Stable isotopes of bulk organic matter to trace carbon and nitrogen dynamics in an estuarine ecosystem in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). *Sci. Total Environ.* 408, 2226–2232.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.01.060>
- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 22, 2–15. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(61\)90069-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(61)90069-2)
- Bourbonniere, R.A., Meyers, P.A., 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnol. Oceanogr.* 41, 352–359. <https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.2.0352>
- Cabral, A.C., Wilhelm, M.M., Figueira, R.C.L., Martins, C.C., 2019. Tracking the historical sewage input in South American subtropical estuarine systems based on faecal sterols and bulk organic matter stable isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$). *Sci. Total Environ.* 655, 855–864.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.150>
- Chen, L., Liu, J., Xing, L., Krauss, K.W., Wang, J., Xu, G., Li, L., 2017. Historical changes in organic matter input to the muddy sediments along the Zhejiang-Fujian Coast, China over the past 160 years. *Org. Geochem.* 111, 13–25.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.06.003>

- Cirano, M., Lessa, G.C., 2007. Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos, Brazil. *Rev. Bras. Geofis.* 25, 363–387. <https://doi.org/10.1590/S0102-261X2007000400002>
- Costa, A.B., Novotny, E.H., Bloise, A.C., de Azevedo, E.R., Bonagamba, T.J., Zucchi, M.R., Santos, V.L.C.S., Azevedo, A.E.G., 2011. Characterization of organic matter in sediment cores of the Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil, by elemental analysis and ^{13}C NMR. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1883–1890. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.005>
- Costa, B.V.M., Santos, P.J.P., Yogui, G.T., 2021. Origin and distribution of total organic matter and aliphatic hydrocarbons in sedimentary fractions of a highly urbanized, tropical estuary. *Estuaries and Coasts* 44, 1262–1273. <https://doi.org/10.1007/S12237-020-00890-2>
- Cowie, G.L., Mowbray, S., Lewis, M., Matheson, H., McKenzie, R., 2009. Carbon and nitrogen elemental and stable isotopic compositions of surficial sediments from the Pakistan margin of the Arabian Sea. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 56, 271–282. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.05.031>
- CRA (Environmental Resource Center), 2004. Diagnostico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota da Baía de Todos os Santos. Salvador: Consórcio BTS Hydros CH2MHILL.
- de Araújo, U.C., 2000. A Baía de Todos os Santos: Um sistema geo-histórico resistente. Bahia Análise e Dados.
- Derrien, M., Yang, L., Hur, J., 2017. Lipid biomarkers and spectroscopic indices for identifying organic matter sources in aquatic environments: A review. *Water Res.* 112, 58–71. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.023>
- do Ó Martins, A.B., de Assis, A.H.S., Filho, M.S.C., Hatje, V., Moreira, Í.T.A., de Albergaria-Barbosa, A.C.R., 2020. Concentration and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters from Todos os Santos Bay (Bahia, Brazil). *Mar. Pollut. Bull.* 151, 110781. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110781>
- Eça, G.F., Albergaria-Barbosa, A.C.R., de Souza, M.M., Costa, P.G., Leite, A.S., Fillmann, G., Hatje, V., 2021. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and shellfish from Todos os Santos bay, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 173, 112944. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112944>
- Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G., 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Org. Geochem.* 31, 745–749. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00081-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00081-4)
- Gao, X., Yang, Y., Wang, C., 2012. Geochemistry of organic carbon and nitrogen in surface sediments of coastal Bohai Bay inferred from their ratios and stable isotopic signatures. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 1148–1155. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.03.028>
- Garcia, K.S., Anunciação, D.S., Jesus, G.D., Gomes, J.M.P., Soares, S.A.R., Garcia, R.J.L., 2014. Técnicas de campo e laboratório aplicadas às matrizes dos ambientes costeiros nos municípios de Una, Canavieiras e Belmonte, in: Celino, J.J., Hadlich, G.M., Queiroz, A.F.S., Oliveira, O.M.C. (Eds.), Avaliação de ambientes costeiros da região Sul da Bahia:

- geoquímica, petróleo e sociedade. Edufba, Salvador, pp. 37–61.
- Godoy, J.M., Moreira, I., Wanderley, C., Simões Filho, F.F., Mozeto, A.A., 1998. An alternative method for the determination of excess ^{210}Pb in sediments. *Radiat. Prot. Dosimetry* 75, 111–115. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a032212>
- Gu, Y.G., Ouyang, J., Ning, J.J., Wang, Z.H., 2017. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopes in surface sediments from the largest mariculture zone of the eastern Guangdong coast, South China. *Mar. Pollut. Bull.* 120, 286–291. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.05.013>
- Guimarães, L., Lima, T., França, E., Arruda, G., Souza, J.R., Albergaria-Barbosa, A., 2019. Impactos da mudança de vegetação local no aporte de matéria orgânica para um estuário tropical preservado (Estuário do Rio Itapicuru – BA). *Quim. Nova.* <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170370>
- Hatje, V., Andrade, J.B., 2009. Baía de Todos os Santos: Aspectos oceanográficos. Edufba, Salvador.
- Hatje, V., Bicego, M.C.B., Carvalho, G.C., Andrade, J.B., 2009. Contaminação química, in: Hatje, V., Andrade, J.B. (Eds.), Baía de Todos Os Santos: Aspectos oceanográficos. Edufba, Salvador, pp. 243–298.
- Hedges, J.I., Pahl, F.G., 1993. Early diagenesis: consequences for applications of molecular biomarkers, in: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.), *Organic Geochemistry*. Springer, Boston, MA, pp. 237–253. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2890-6_11
- Hemminga, M.A., Mateo, M.A., 1996. Stable carbon isotopes in seagrasses: variability in ratios and use in ecological studies. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 140, 285–298. <https://doi.org/10.3354/meps140285>
- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), 2020. Censo demográfico 2010. URL <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/sociais/populacao/9662-censo-demografico-2010.html?edicao=9748> (accessed 11.15.22).
- Ke, Z., Tan, Y., Huang, L., Zhao, C., Jiang, X., 2017. Spatial distributions of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and C/N ratios in suspended particulate organic matter of a bay under serious anthropogenic influences: Daya Bay, China. *Mar. Pollut. Bull.* 114, 183–191. <https://doi.org/10.1016/J.marpolbul.2016.08.078>
- Lamb, A.L., Wilson, G.P., Leng, M.J., 2006. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. *Earth-Science Rev.* 75, 29–57. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.10.003>
- Lazzari, L., Wagener, A.L.R., Boyle, E.A., Massone, C.G., Godoy, J.M.O., Lott, C., Cordeiro, L.G.M.S., Carreira, R.S., 2019. Sedimentary record of hydrocarbons and sewage inputs from a highly populated region in South-Eastern Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 149, 110565. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110565>
- Lessa, G.C., Cirano, M., Genz, F., Tanajura, C.A.S., Silva, R.D., 2009. Oceanografia física, in: Hatje, V., Andrade, J.B. de (Eds.), Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos. Edufba, Salvador, pp. 68–119.

- Liu, Yang, He, Y., Liu, Yu, Tao, S., Liu, W.X., 2022. Assessing spatiotemporal sources of biogenic and anthropogenic sedimentary organic matter from the mainstream Haihe River, China: Using n-alkanes as indicators. *Sci. Total Environ.* 834, 155382. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155382>
- Lopes, R.M., Dias, J.F., Gaeta, S.A., 2009. Ambiente pelágico, in: Hatje, V., Andrade, J.B. de (Eds.), *Baía de Todos os Santos: Aspectos oceanográficos*. Edufba, Salvador, pp. 123–155.
- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Org. Geochem.* 27, 213–250. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00049-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00049-1)
- Meyers, P.A., Leenheer, M.J., Eaoie, B.J., Maule, S.J., 1984. Organic geochemistry of suspended and settling particulate matter in Lake Michigan. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 443–452. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90273-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90273-4)
- Oliveira, O.M.C., Queiroz, A.F.S., Moreira, Í.T.A., Lima, D.F., Silva, C.S., Reyes, C.Y., 2018. Hydrocarbon sources and biotechnology applications in Todos os Santos Bay, Brazil, in: *Oil Spill Environmental Forensics Case Studies*. Butterworth-Heinemann, pp. 593–616. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804434-6.00027-6>
- Oliveira, R.G., Dominguez, J.M.L., Lemos, I.C., da Silva, C.M.M., 2020. Epibenthic marine habitat mapping in a tropical bay: Todos os Santos Bay, Eastern Brazil, in: *Seafloor Geomorphology as Benthic Habitat: GeoHab Atlas of Seafloor Geomorphic Features and Benthic Habitats*. Elsevier, pp. 219–230. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814960-7.00011-7>
- Pang, S.Y., Suratman, S., Fadzil, M.F., Tan, H.S., Le, D.Q., Mostapa, R., Simoneit, B.R.T., Mohd Tahir, N., 2021. Lipid biomarkers, stable C and N isotope ratios coupled with multivariate statistics as sources indicators in coastal sediments of Brunei Bay, Southern South China Sea. *Reg. Stud. Mar. Sci.* 48, 102058. <https://doi.org/10.1016/J.RSMA.2021.102058>
- Pessoti, G.C., Veloso, D., 2011. Análise dos ciclos econômicos da Bahia entre 1975 e 2010. *Rev. Desenharia* 15, 7–36.
- Pires-Vanin, A.M.S., Muniz, P., De Léo, F.C., 2011. Benthic macrofauna structure in the northeast area of Todos os Santos Bay, Bahia State, Brazil: Patterns of spatial and seasonal distribution. *Brazilian J. Oceanogr.* 59, 27–42. <https://doi.org/10.1590/S1679-87592011000100003>
- Ramaswamy, V., Gaye, B., Shirodkar, P.V., Rao, P.S., Chivas, A.R., Wheeler, D., Thwin, S., 2008. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopic signatures in sediments from the Ayeyarwady (Irrawaddy) continental shelf, northern Andaman Sea. *Mar. Chem.* 111, 137–150. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.04.006>
- Ramos, M.A.V., Pérez-Alberti, A., Nuto Nóbrega, G., Otero, X.L., 2023. Spatiotemporal variability in soil properties and composition in mangrove forests in Baía de Todos os Santos (NE Brazil). *Land* 12, 1392. <https://doi.org/10.3390/land12071392>

- Readman, J.W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.P., Catinni, C., Mee, L.D., 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 44, 48–62. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00189-8](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00189-8)
- Rommerskirchen, F., Eglinton, G., Dupont, L., Güntner, U., Wenzel, C., Rullkötter, J., 2003. A north to south transect of Holocene southeast Atlantic continental margin sediments: Relationship between aerosol transport and compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ land plant biomarker and pollen records. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 4. <https://doi.org/10.1029/2003GC000541>
- Santos, L.P.N., Affe, H.M.J., Nunes, J.M.C., 2020. Microfitoplâncton na Baía de Todos Os Santos (Brasil): Composição, diversidade e abundância em um curto período de tempo. *Acta Bot. Malacit.* 45, 27–36. <https://doi.org/10.24310/abm.v45i0.5301>
- Schubert, C.J., Calvert, S.E., 2001. Nitrogen and carbon isotopic composition of marine and terrestrial organic matter in Arctic Ocean sediments: Implications for nutrient utilization and organic matter composition. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 48, 789–810. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(00\)00069-8](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(00)00069-8)
- Shultz, D.J., Calder, J.A., 1976. Organic carbon $^{13}\text{C}^{12}\text{C}$ variations in estuarine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 381–385. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90002-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90002-8)
- Silva, C.S., Moreira, I.T.A., de Oliveira, O.M.C., Queiroz, A.F.S., Garcia, K.S., Falcão, B.A., Escobar, N.F.C., Rios, M.C., 2014. Spatial distribution and concentration assessment of total petroleum hydrocarbons in the intertidal zone surface sediment of Todos os Santos Bay, Brazil. *Environ. Monit. Assess.* 186, 1271–1280. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3456-0>
- Souza, J.R.B., do Rosário Zucchi, M., Costa, A.B., de Azevedo, A.E.G., Spano, S., 2017. Geochemical markers of sedimentary organic matter in Todos os Santos Bay, Bahia – Brazil. Indicators of sources and preservation. *Mar. Pollut. Bull.* 119, 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.020>
- StatSoft Inc, 2009. STATISTICA for the Windows Operating System. Release 6.0. Statsoft, Inc., Tulsa OK, USA.
- Steinhauer, M.S., Boehm, P.D., 1992. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. *Mar. Environ. Res.* 33, 223–253. [https://doi.org/10.1016/0141-1136\(92\)90140-h](https://doi.org/10.1016/0141-1136(92)90140-h)
- Sun, W., Zhang, E., Jones, R.T., Liu, E., Shen, J., 2016. Biogeochemical processes and response to climate change recorded in the isotopes of lacustrine organic matter, southeastern Qinghai-Tibetan Plateau, China. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 453, 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.04.013>
- Szymczak-Żyła, M., Lubecki, L., 2022. Biogenic and anthropogenic sources of sedimentary organic matter in marine coastal areas: A multi-proxy approach based on bulk and molecular markers. *Mar. Chem.* 239, 104069. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2021.104069>

- Venkatesan, M.I., Kaplan, I.R., 1982. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the alaskan outer continental shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2135–2149. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90190-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90190-9)
- Venturini, N., Tommasi, L.R., Bicego, M.C., Martins, C.C., 2004. Characterization of the benthic environment of a coastal area adjacent to an oil refinery, Todos os Santos Bay (NE-Brazil). *Brazilian J. Oceanogr.* 52, 123–134.
- Vilhena, M.P.S.P., Costa, M.L., Berredo, J.F., Paiva, R.S., Moreira, M.Z., 2018. The sources and accumulation of sedimentary organic matter in two estuaries in the Brazilian Northern coast. *Reg. Stud. Mar. Sci.* 18, 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2017.10.007>
- Volkman, J.K., Holdsworth, D.G., Neill, G.P., Bavor, H.J., 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Sci. Total Environ.* 112, 203–219. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90188-X](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90188-X)
- Wagener, A., Hamacher, C., Farias, C., Godoy, J.M., Scofield, A., 2010. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. *Mar. Chem.* 121, 67–79. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.03.005>
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.* 33, 489–515. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5)
- Zhang, Y., Su, Y., Yu, J., Liu, Z., Du, Y., Jin, M., 2019. Anthropogenically driven differences in n-alkane distributions of surface sediments from 19 lakes along the middle Yangtze River, Eastern China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 22472–22484. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05536-w>
- Zhang, Z., Zhao, M., Eglinton, G., Lu, H., Huang, C.Y., 2006. Leaf wax lipids as paleovegetational and paleoenvironmental proxies for the Chinese Loess Plateau over the last 170 kyr. *Quat. Sci. Rev.* 25, 575–594. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2005.03.009>

CAPÍTULO 3

ARTIGO 2

A ser submetido a *Marine Pollution Bulletin*

**REGISTROS DE DEPOSIÇÃO DE CARBONO NEGRO E HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM TESTEMUNHOS DATADOS DE SEDIMENTOS DE UMA
BAÍA TROPICAL COM MÚLTIPLAS INFLUÊNCIAS ANTRÓPICAS**

Carine Santana Silva¹; José Maria Landim Dominguez¹; Gilvan Takeshi Yogui²

¹LEC- Laboratório de Estudos Costeiros - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Jeremoabo, s/n, 40170-020, Salvador, BA, Brasil

²OrganoMAR – Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos - Universidade Federal de Pernambuco - Departamento de Oceanografia. Av. Arquitetura, s/n - Cidade Universitária, 50740-550, Recife, PE, Brasil

*Autor correspondente para: Laboratório de Estudos Costeiros - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Jeremoabo, s/n, 40170-020, Salvador, BA, Brasil

Endereço de e-mail: carine.sntn@outlook.com (Carine Santana Silva)

RESUMO

A deposição histórica do carbono negro (BC) e sua interação com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) foi estudada pela primeira vez nos sedimentos da Baía de Todos os Santos (BTS). A concentração de BC variou de 0,0800 a 0,440 mg g⁻¹, sendo considerada baixa em comparação com estudos no mundo, constituindo até quase 4% do COT. No testemunho mais afastado da costa (T2) o BC depositado foi produzido partir da queima incompleta de biomassa do tipo C4. Já próximo à costa (T4), esse padrão foi encontrado apenas anteriormente a década de 1960. A prática de corte e queima para atividades agrícolas (cana-de-açúcar) teria sido responsável pelo BC depositado nos ecossistemas circundantes. Com a urbanização, a proporção de BC emitida e depositada a partir de fontes de transporte passou a predominar. Após a década de 1990 o aumento do BC depositado merece atenção. Quanto aos hidrocarbonetos, no testemunho T2 as concentrações de HPA_{TOT} (HPA₁₆ e seus homólogos alquilados), HPA₁₆ e HPA_{Alk} variaram de 33,6 a 185 ng g⁻¹, 32,5 a 109 ng g⁻¹ e 1,11 a 77,5 ng g⁻¹, respectivamente. Já no testemunho T4, HPA_{TOT}, HPA₁₆ e HPA_{Alk} variaram de 2,90 a 1066 ng g⁻¹, 2,70 a 878 ng g⁻¹ e 0,63 a 329 ng g⁻¹, respectivamente. Os índices diagnósticos indicaram as fontes pirolíticas como as principais fontes de HPAs na BTS, não sendo eficientes em discriminar o aporte petrogênico histórico. Contudo, o testemunho T4 registrou mudanças compatíveis com a história local de contaminação. O aumento abrupto dos teores de hidrocarbonetos a partir da década de 1980, no entanto, coincide com um período de exploração intensiva de petróleo na parte mais interna da BTS e de maior frequência de derramamentos acidentais. A poluição foi considerada moderada a partir desse período, com exceção de um pico de poluição classificada como elevada em ~2010. Os efeitos da implementação de políticas ambientais para melhorar a qualidade da água, melhorias na refinaria e da redução na frequência de derramamentos foi refletida na redução da poluição.

Palavras – chave: Baía de Todos os Santos, carbono orgânico, emissão antropogênica, matéria orgânica.

1. Introdução

Nas últimas décadas, o desenvolvimento industrial e tecnológico, aliado ao aumento da população mundial, destruição de habitats, extinção de espécies e à exploração massiva dos recursos naturais resultaram em mudanças profundas no planeta conceitualizadas como o Antropoceno (Crutzen, 2002). Essa unidade não oficial de tempo geológico tem sido usada para descrever o período mais recente da história da Terra. Durante este período, a liberação de contaminantes químicos tem causado graves problemas ambientais em diversas escalas (Cao et al., 2020; Sharifi et al., 2022).

Nesse contexto, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) parentais e alquilados são compostos ubíquos e representam uma grande preocupação ambiental devido ao seu caráter tóxico, carcinogênico, mutagênico e bioacumulativo (Han et al., 2021; Pang et al., 2022). Esses compostos são introduzidos no ambiente marinho por diferentes fontes, incluindo fontes pirolíticas (resultantes da combustão incompleta de materiais orgânicos), petrogênicas (originadas do petróleo e seus derivados) e processos diagenéticos (transformações que ocorrem após a deposição de precursores biogênicos) (Li et al., 2023). Embora exista um aporte natural, seu aumento inequívoco está associado a introduções antrópicas, especialmente nas regiões costeiras (Pang et al., 2022).

Juntamente com os HPAs de origem pirolítica, a combustão incompleta de combustíveis fósseis e biomassa gera o carbono negro (no inglês, Black Carbon – BC). O BC é uma fração aromática altamente refratária do carbono orgânico (Goldberg, 1985) que alcança os sistemas costeiros através da descarga fluvial e/ou pela deposição atmosférica úmida ou seca (Khan et al., 2017). Dessa forma, o BC presente no ambiente marinho se destaca como marcador por ser proveniente de fontes alóctones exclusivamente terrestres (Bond et al., 2013). Sua assinatura isotópica ($\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$) pode ser usada para identificar as fontes de BC no aerossol e em sedimentos (Gao et al., 2018).

Os HPAs parentais leves, presentes em maior abundância em óleos, se degradam mais rapidamente que os de alto peso molecular, o que pode levar a interpretações ambíguas quando baseadas apenas neles (Yunker et al., 2002). Portanto, a análise dos homólogos de HPAs alquilados, predominantes em resíduos de petróleo, oferece uma base mais sólida para estimar as contribuições pirolíticas e petrogênicas de HPAs (Wagener et al., 2012). Além disso, o BC, com sua baixa taxa de degradação, é gerado principalmente por fontes pirolíticas como tráfego, carvão, indústria e queima de biomassa (Gao et al., 2018). Assim, os HPAs parentais, alquilados e o BC podem, em conjunto, ser uma ferramenta poderosa na distinção de fontes de MO em sistemas costeiros complexos.

A Baía de Todos os Santos (BTS) é uma das primeiras áreas de exploração de petróleo no Brasil. Ao longo do tempo esse ambiente tem sido submetido a diversas atividades potencialmente impactantes, principalmente a indústria petrolífera, química e, secundariamente, urbanização. Um estudo anterior (Silva et al., 2024) com a análise das tendências temporais da MO depositada no sedimento da BTS reveladas através de alcanos e isótopos de carbono e nitrogênio mostraram tendências consistentes de mudança no tipo da MO depositada, com um aumento da MO alóctone/terrestre próximo à costa, refletindo os ciclos econômicos na BTS. No entanto, não está claro a natureza da MO alóctone e as contribuições das fontes locais.

A fim de investigar melhor a MO depositada na baía esse estudo analisou nos mesmos testemunhos a variação dos teores de BC e HPA's normais e alquilados. O registro histórico do BC e HPA's que abrangem a era pré-industrial local e contemporânea foi caracterizado. Os períodos críticos de aumento foram identificados e as principais fontes e causas da variação da deposição do BC e dos HPAs foram discutidas. Além disso, esses dados históricos mostram a primeira avaliação da deposição do BC na BTS e, portanto, fornece informações relevantes sobre o impacto do aumento das emissões na região.

2. Materiais e métodos

2.1 Área de estudo

A Baía de Todos os Santos (BTS) é a segunda maior baía do Brasil (1.223 Km²) (Fig.1). Reconhecida por seu alto valor ecológico, a BTS apresenta uma variedade de ecossistemas, incluindo recifes de coral, estuários, manguezais, ilhas e planícies de maré (Hatje; De Andrade, 2009). Com uma profundidade média de 9,8 metros, a BTS é uma baía rasa e abrigada, com características oceânicas e uma circulação impulsionada por marés (Lessa et al., 2009). Em relação aos sedimentos, observa-se que na metade norte da baía predomina a lama, enquanto na parte sul predominam sedimentos arenosos (Lessa; Dias, 2009). Os rios Paraguaçu, Subaé e Jaguaripe são os principais afluentes (Lessa et al., 2009). Já os rios Mataripe, São Paulo e Caípe (Fig.1), embora sejam de pequeno porte, são importantes porque estão localizados próximos a uma refinaria de petróleo (CRA, 2004).

As atividades humanas e as suas influências mais significativas na BTS começaram nas décadas de 1940 – 1950, com o desenvolvimento industrial impulsionado por atividades no setor petrolífero. Desde então, as pressões antropogênicas na baía aumentaram progressivamente, com a implantação de indústrias metalúrgicas, têxtil, química, petroquímica e outras, bem como atividades de carcinicultura, mineração e portuárias. Além disso, o aporte de efluentes industriais e domésticos não tratado ainda é significativo.

Neste cenário, a porção norte/nordeste da BTS, é vista como um local de forte influência humana com diversos trabalhos evidenciando contaminação por substâncias orgânicas e inorgânicas (Felizzola et al., 2007; Silva et al., 2014; Nascimento et al., 2017; Andrade et al., 2017; de Almeida et al., 2018; Santos et al., 2020) que entraram nas águas da BTS e se acumularam nos sedimentos de fundo.

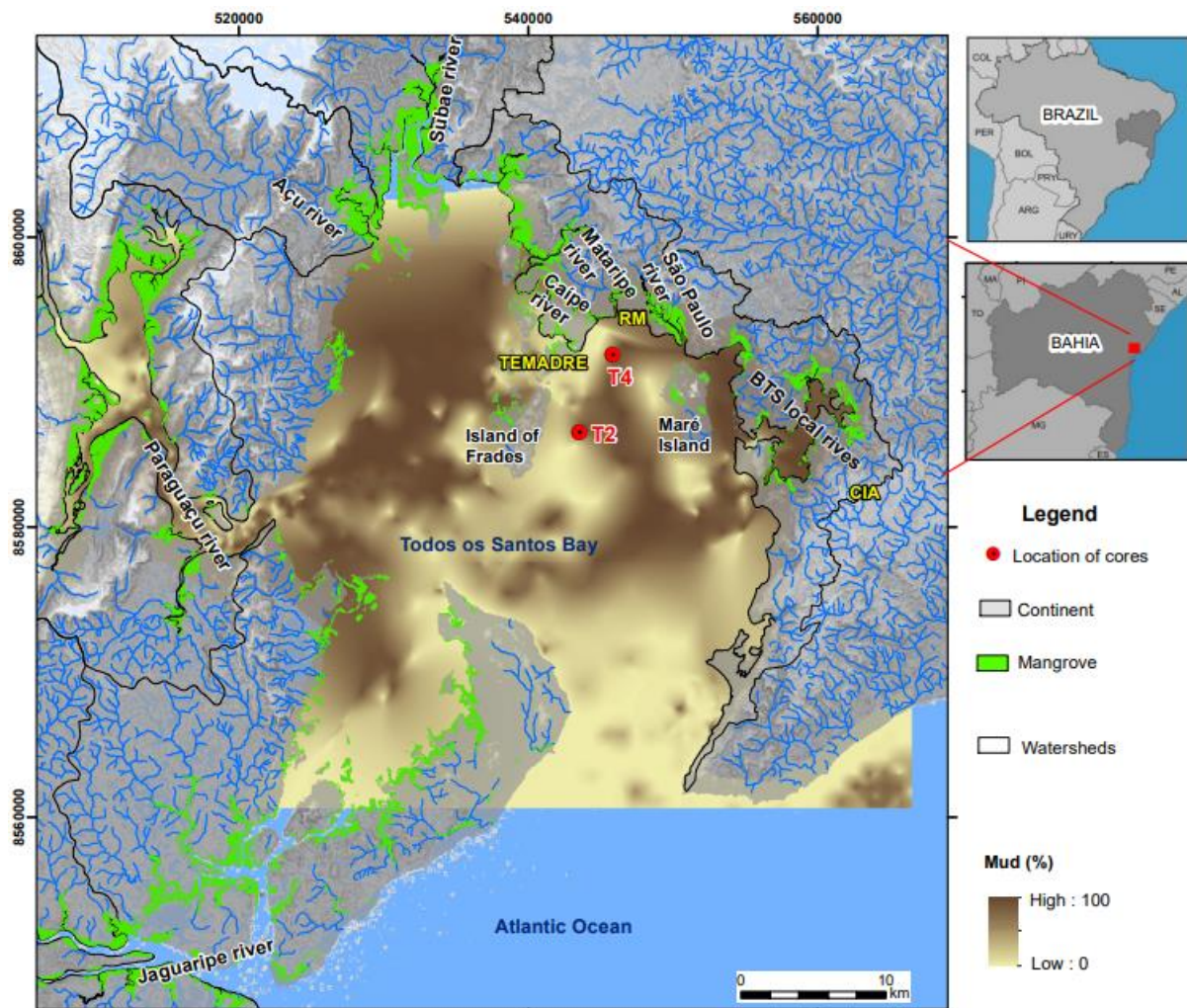


Figura 1. Mapa da Baía de Todos os Santos (BTS), Brasil, com a localizações de amostragem dos testemunhos de sedimentos T2 e T4. As localizações da Refinaria Mataripe (RM) e do Terminal Portuário Madre de Deus (TEMADRE) também são mostrados.

2.2. Amostragem

Em 2017, dois testemunhos foram coletados na região norte da BTS (Fig.1). O testemunho T2, foi coletado mais distante da costa, em um local de maior hidrodinâmica

e mais afastado de fontes diretas de contaminação. Já o testemunho T4 foi coletado mais próximo à costa, sob uma potencial influência de uma refinaria de petróleo e outras fontes antrópicas continentais. Em laboratório, os testemunhos foram mantidos a -4°C , sendo posteriormente abertos e seccionados em intervalos de 2 cm. As subamostras foram liofilizadas e armazenadas até as análises químicas.

2.3 Preparação das amostras e análises instrumentais

Detalhes das análises de granulometria, datação/ taxa de sedimentação e carbono orgânico total (COT) podem ser encontrados em Silva et al., 2024. Em síntese, a granulometria foi obtida em um analisador de partículas com difração a laser (CILAS 1064) e a classificação das frações granulométricas foi realizada com software GRADISTAT V 5.0®. Já a datação do testemunho T2 foi obtida por ^{210}Pb e a taxa de sedimentação e idades foram calculadas usando o modelo de concentração inicial constante (CIC) aplicado ao excesso de ^{210}Pb (Godoy et al., 1998). A taxa de sedimentação do testemunho T4 foi estimada em $0,61 \text{ cm ano}^{-1}$, representando a média das taxas de sedimentação de testemunhos próximos ($< 2\text{km}$), conforme relatado por CRA, 2004 ($0,62 \text{ cm ano}^{-1}$) e Wagener et al., 2010 ($0,60 \text{ cm ano}^{-1}$). A determinação do COT, por sua vez, foi feita em um analisador elementar (Costech Instruments Elemental System) acoplado a um espectrômetro de massas de razão isotópica (Thermo Finnigan Delta Plus) (EA-IRMS), após a remoção dos carbonatos por acidificação.

Para análise do BC, seguimos o método de oxidação térmica (CTO-375) descrito por Gustafson et al. 1997. Em resumo, $\sim 10\text{mg}$ de amostras de sedimentos foram pesadas após a remoção dos carbonatos por acidificação com ácido clorídrico. Adicionalmente, o sedimento seco passou por uma etapa de oxidação térmica em uma mufla (NABERTHERM) com fluxo de oxigênio constante. O programa de temperatura utilizado foi de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $0,5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $375 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo a

esta temperatura durante 24 horas. Após o tratamento térmico considera-se que o todo COT foi removido, restando apenas o BC. Posteriormente, foi realizada a quantificação no analisador elementar conforme descrito acima, com ~ 10 mg de sedimento seco em cápsulas de prata.

Os HPAs foram extraídos usando o método adaptado proposto por EPA 3540C. Resumidamente, entre 5-10 g de sedimento (peso seco) de cada amostra foram pesados em cartuchos de vidro, colocados em um extrator *Soxhlet* com 80mL de uma mistura de diclorometano/hexano (1:1, v/v) e extraídos durante 8h. Antes da extração, 100 µL de padrões internos deuterados (acenafteno-D₁₀, fenantreno-D₁₀ and criseno-D₁₂; concentração de 1000 µg L⁻¹ cada) foram adicionados a todas as amostras. As amostras também foram tratadas com cobre ativado para remoção de enxofre elementar. Os extratos orgânicos obtidos foram concentrados em um evaporador rotativo à vácuo e eluídos em coluna preenchida com sílica gel e alumina (5% desativadas). A coluna foi eluída sequencialmente com 10mL de n-hexano e 15mL de uma mistura de n-hexano e diclorometano (7:3, v/v), sendo que somente os últimos 15mL foram recolhidos para a determinação de HPAs. Após a concentração dos extratos purificados foram adicionados 100 µL de padrões de recuperação deuterados (fluoreno-D₁₀ e benzo[a]antraceno-D₁₂; concentração de 1000 µg L⁻¹ cada) em todas as amostras.

A quantificação dos HPAs foi realizada usando um cromatógrafo a gás (Agilent Technologies, modelo 7820A) acoplado a um espectrômetro de massas (Agilent Technologies, modelo 5975C). O cromatógrafo a gás foi equipado com uma coluna capilar de sílica fusionada HP-5ms (comprimento de 30 m, 0,25 mm de diâmetro interno e 0.25 µm de espessura de filme). A temperatura do injetor e da interface do GC-MS foi de 300°C. A temperatura do forno foi programada da seguinte forma: 60 °C, taxa de 15 °C min⁻¹ até 150 °C, taxa de 5 °C min⁻¹ até 220°C e taxa de 10 °C min⁻¹ até 300°C, com um período isotérmico final de 10 min. Hélio foi usado como gás de arraste em vazão

constante (1.2 mL min^{-1}), e $1 \mu\text{L}$ do extrato foi injetado no modo splitless com um amostrador automático.

Um total de 16 HPAs parentais foram identificados: naftaleno (NaF), acenaftileno (Ac), acenafteno (Acl), fluoreno (Fl), fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Flu), pireno (Pir), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), indeno [1,2,3,cd] pireno (IP), dibenzo[a,h]antraceno (DahA) e benzo[g,h,i]perileno (BghiP). Além disso, cinco grupos de HPAs alquilados também foram identificados, incluindo naftalenos (C2–C4 NaF), fluorenos (C1–C3 Fl), fenantrenos/antracenos (C1–C4 Fen/Ant), fluorantenos/pirenos (C1–C3 Flu/Pir) e benzo[a]antracenos/crisenos (C1–C3 BaA/Cri).

2.4 Garantia de qualidade/controle de qualidade (QA/QC)

A cada 15 amostras de campo foram analisados em conjunto um branco de instrumento (solvente), um branco fortificado (Na_2SO_4), uma duplicata de amostra e duas amostras do material de referência certificado (NIST SRM 1941b). Foram utilizados solventes grau pesticida (marcas Mallinckrodt, J.T.Baker e Honeywell). Além disso, todas as soluções padrão empregadas foram analisadas em conjunto garantindo a integridade das soluções. Para monitorar a eficiência dos processos de extração e limpeza, padrões internos foram adicionados a todas as amostras. A recuperação dos padrões internos foi de $79 \pm 16\%$. As concentrações reportadas de HPAs nas amostras estão corrigidas em relação às perdas de padrões internos durante o procedimento laboratorial. O limite de quantificação (LQ) dos HPAs foi calculado a partir do quociente entre o menor nível da curva analítica e a massa extraída de sedimento, resultando em concentrações de $0,09$ a $0,19 \text{ ng g}^{-1}$ (peso seco). Apenas $5,4\%$ dos analitos estiveram acima do LQ nos brancos de laboratório. Esses valores foram subtraídos das amostras. A recuperação média dos analitos no material de referência certificado foi de 105% ,

enquanto o coeficiente de variação médio entre as réplicas foi de 8%. Esses resultados indicam uma boa exatidão e precisão das análises químicas.

2.5 Razões Diagnósticas baseadas em HPAs

O uso de razões diagnósticas para fornecer informações sobre a contribuição das fontes dos HPAs (petrogênicas, pirolíticas e diagenéticas) encontrados em amostras de sedimento é um bastante utilizado (Yunker et al, 2002). Essa abordagem pressupõe que diferentes fontes emitem HPAs na mesma proporção, e que essa proporção permanece constante, uma vez que os isômeros de HPA seriam degradados de maneira semelhantes (Rizzi et al., 2021). Neste estudo foram utilizadas as seguintes razões diagnósticas:

- Antraceno/(antraceno + fenantreno) [Ant/(Ant + Fen)]
- Fluoranteno/pireno [Flu/Pir]
- Indeno [1,2,3-cd]pireno/(indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[ghi]perileno) [IP/(IP + BghiP)]
- Benzo[a]antraceno/(benzo[a]antraceno + criseno) [BaA/(BaA + Cri)]

A distribuição dos HPAs alquilados em relação ao parental também tem sido empregada na discriminação da fonte desses compostos (Yunker et al., 2015). Neste estudo utilizamos a razão diagnóstica $Fen+Ant/(Fen+Ant+C1-Fen)$ (Fenantreno+Antraceno/(Fenantreno+Antraceno+Metilfenantrenos).

3. Estatística

A normalidade das variáveis foi verificada pelo teste de *Kolmogorov-Smirnov* e as análises estatísticas descritivas e testes estatísticos não-paramétricos foram

realizados com o software STATISTICA 9.0 ® (STATSOFT 2009). Valores abaixo do limite de detecção foram substituídos por metade do limite de detecção para os cálculos estatísticos, e as concentrações foram normalizadas. A análise de correlação de *Spearman* foi realizada para procurar relações entre as variáveis do sedimento. Em todos os casos, o nível de significância foi estabelecido em $p = 0,05$.

4. Resultados

4.1. Taxas de sedimentação

A taxa de sedimentação do testemunho T2 foi de $0,44 \pm 0,2$ cm ano⁻¹, abrangendo o período de 1844 (base) a 2017 (topo). Em contrapartida, o testemunho T4 apresentou uma taxa estimada de $0,61$ cm ano⁻¹, abarcando um período de 113 anos, desde 1904 (base) até 2017 (topo). Os métodos utilizados para datação e cálculo das taxas de sedimentação podem ser encontrados em Silva et al., 2024.

4.2. Concentração, composição e perfil temporal dos HPAs

As concentrações de HPAs nos testemunhos coletados na BTS são mostradas na Figura 2. No testemunho T2, os HPA_{TOT} (HPA₁₆ e seus homólogos alquilados) variaram de $33,6$ a 185 ng g⁻¹, com um valor médio de 133 ng g⁻¹. Já o HPA₁₆ variou de $32,5$ a 109 ng g⁻¹ (média \pm desvio padrão = $94,0 \pm 20,3$ ng g⁻¹). Os HPAs de baixo peso molecular (LMW), isto é, a soma de seis HPAs de 2 e 3 anéis, variou de $2,93$ a $14,5$ ng g⁻¹ (média \pm desvio padrão = $9,18 \pm 3,84$ ng g⁻¹). Os HPAs de alto peso molecular (HMW), somatório de dez HPAs de 4, 5 e 6 anéis, variaram de $26,9$ a $95,1$ ng g⁻¹ (média \pm desvio padrão = $84,8 \pm 17,5$ ng g⁻¹). Os homólogos alquilados (C1–C4 NaF, C1–C3 FI, C1–C4

Fen/Ant, C1–C3 Flu/Pir e C1–C3 BaA/Cri) (HPA_{Alk}) apresentaram uma faixa de 1,11 a 77,5 $ng\ g^{-1}$, contribuindo com uma média de 24,5% do total de HPAs identificados. Para todos os parâmetros, as concentrações se mantiveram relativamente constantes ao longo do perfil temporal.

O padrão de composição dos HPAs encontrado nos testemunhos coletados é mostrado na Figura 3. Os HPAs de cinco e seis anéis incluindo BbF, BkF, BaP, IP, DahA e BghiP, dominaram o testemunho T2, respondendo por 17,6 a 70,5% (média = 59,7%) dos compostos. Os HPAs de quatro anéis (fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno e criseno) constituíram de 9,34 a 39,5 % (média = 26,7%) dos compostos. Já os compostos com dois + três anéis representaram em média 13,6% do total de HPAs (3,72 a 73,8%). O BbF (3,49 a 23,6 %, média = 15,4%) foi o principal componente dos HPAs no testemunho T2. Por outro lado, acenafteno foi o HPA menos comum (0 a 0,160%, média = 0,110%). Para os HPA_{Alk} , os homólogos do benzo[a]antraceno/criseno representaram a série mais abundante, seguido pelas séries do fluoranteno/pireno, fenantreno/antraceno, fluoreno e naftaleno.

As concentrações de HPA_{TOT} do testemunho T4 variam de 2,90 a 1066 $ng\ g^{-1}$ com um valor médio de 168 $ng\ g^{-1}$. HPA_{16} variou de 2,70 a 878 $ng\ g^{-1}$ ($109 \pm 202\ ng\ g^{-1}$). O LMW variou de 1,47 a 45,6 $ng\ g^{-1}$ (média \pm desvio padrão = $10,7 \pm 13,0\ ng\ g^{-1}$), ao passo que o HMW variou de não detectado a 833 $ng\ g^{-1}$ (média \pm desvio padrão = $99,1 \pm 192\ ng\ g^{-1}$). $\sum HPA_{Alk}$ apresentaram uma faixa de 0,63 a 329 $ng\ g^{-1}$, contribuindo com uma média de 27,4% do total de HPAs identificados. As concentrações de HPA_{TOT} , HPA_{16} , LMW, HMW e HPA_{Alk} aumentaram de maneira abrupta a partir da década de 1980 em direção ao topo do testemunho (Fig. 2).

Com relação a composição dos HPAs, os compostos de cinco e seis anéis responderam por 0 a 79,1% (média = 34,9%) do HPA_{TOT} , já a frequência de ocorrência dos compostos de quatro anéis variou de 0 a 31,2% (média = 17,4%). Por sua vez, os compostos de dois + três anéis dominaram o testemunho T4, respondendo por 3,78 a 100% dos compostos (média = 47,7%). NaF esteve presente em todas as amostras e

foi responsável por 0,36 a 95,8% (média = 40,6%) do HPA_{TOT} . Por outro lado, o acenafteno foi o HPA menos comum, contribuindo com 0 a 0,200% (média = 0,110%) do HPA_{TOT} . Para os HPA_{Alk} foram registrados a seguinte ordem de abundância: Fen/Ant > BaA/Cri > Flu/Pir > Fuo > NaF.

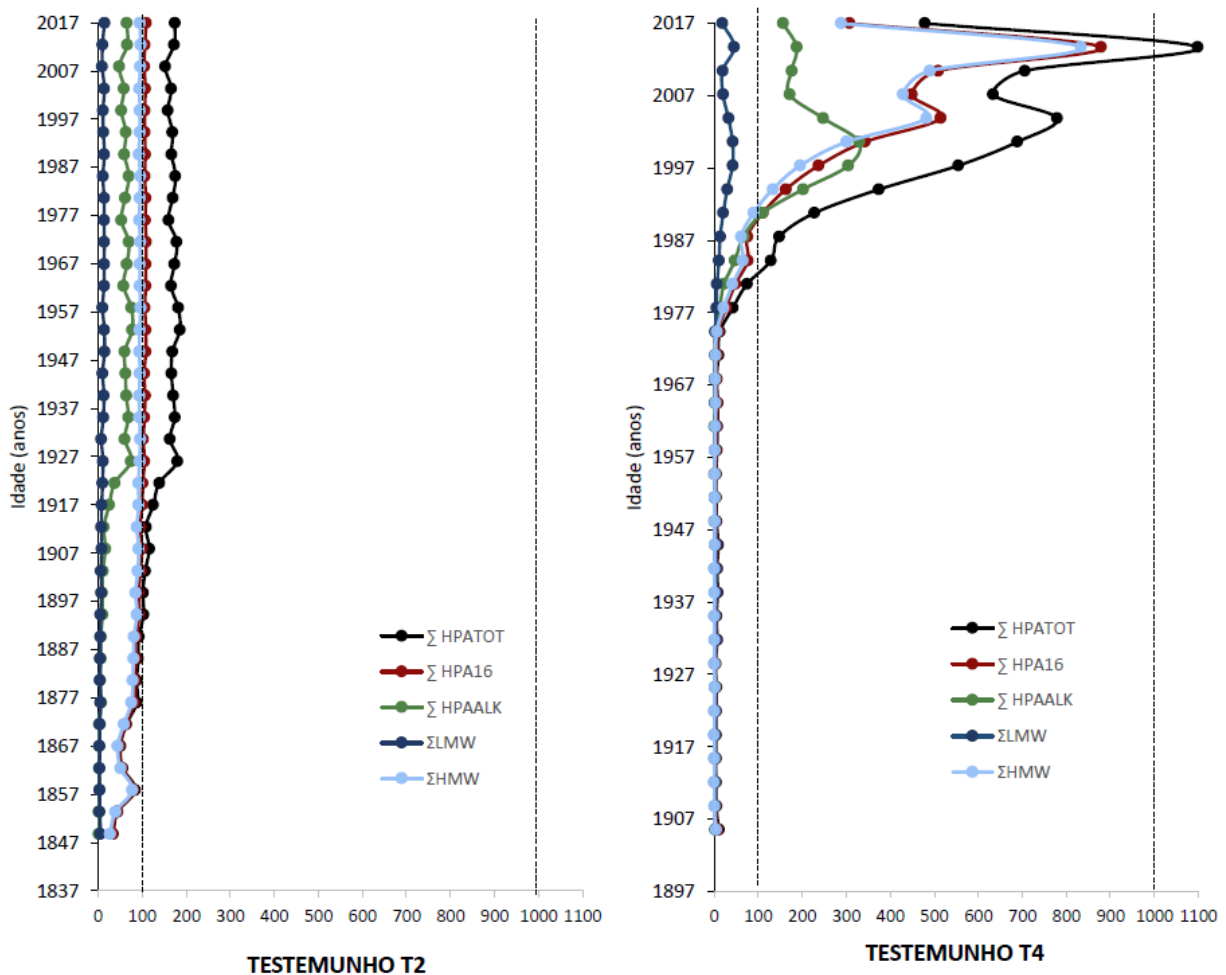


Figura 2. Variações das concentrações de HPA_{TOT} , HPA_{16} , LMW, HMW e HPA_{Alk} dos testemunhos T2 e T4. HPA_{16} se refere aos 16 HPAs prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos EUA. As linhas tracejadas indicam os níveis de referência onde $HPA_{TOT} < 100 \text{ ng g}^{-1}$ indicam uma contaminação baixa, valores entre 100 a 1000 ng g^{-1} indicam um nível moderado e HPA_{TOT} entre 1000 a 5000 ng g^{-1} indica um nível alto de contaminação (Baumard et al.,1998).

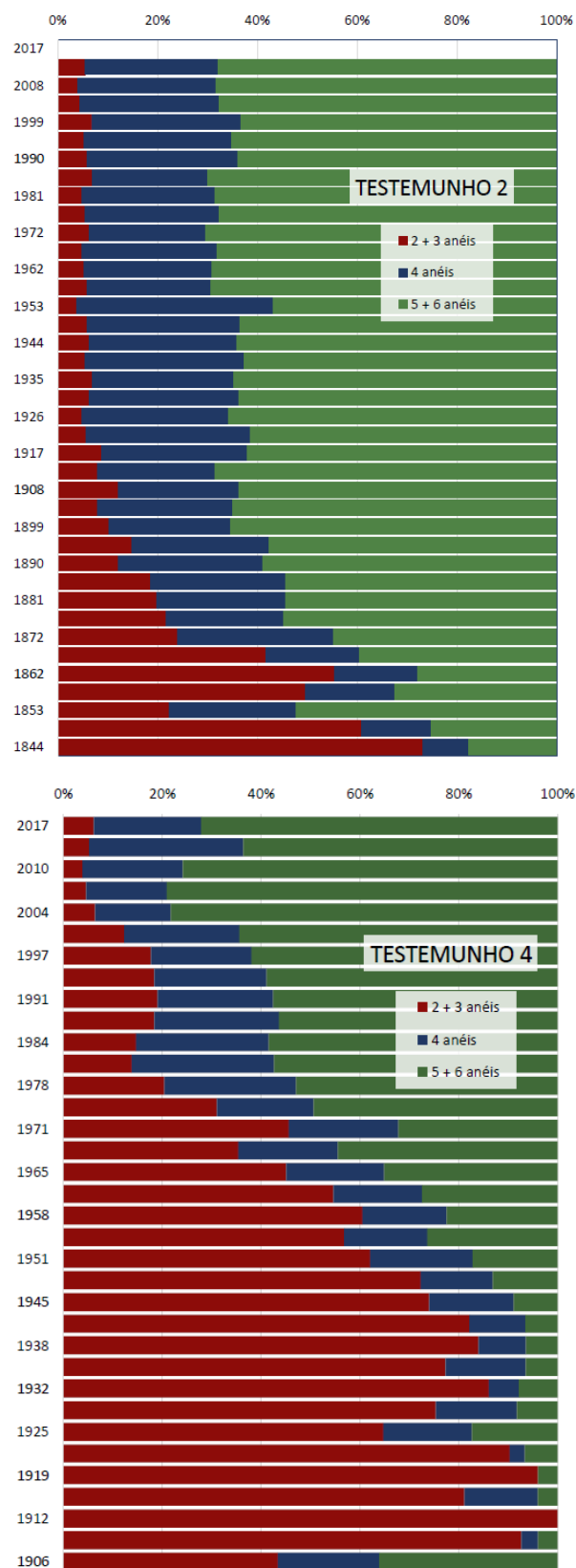


Figura 3. Padrão de distribuição de HPAs com 2 a 6 anéis em sedimentos dos testemunhos T2 e T4 coletados na Baía de Todos os Santos, Brasil.

4.3. Concentração e perfil temporal do BC e COT

As concentrações de BC, COT, $\delta^{13}\text{C}_{\text{-BC}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{-OC}}$ nos testemunhos coletados na BTS são apresentados no Material Suplementar (Tabela S1 e S2). A Figura 4 mostra os perfis sedimentares das concentrações do BC e COT para ambos os testemunhos. Em geral, as concentrações de BC foram $< 1 \text{ mg g}^{-1}$ em ambos os testemunhos. As concentrações de BC variaram de 0,0800 a 0,440 mg g^{-1} e 0,140 a 0,430 mg g^{-1} , com uma média de 0,200 mg g^{-1} e 0,250 mg g^{-1} , nos sedimentos dos testemunhos T2 e T4, respectivamente.

O BC no testemunho T2 mostrou uma tendência de redução da base para o topo, com concentrações mais elevadas anteriores a 1900. A partir de meados da década de 1980, os teores de BC estabilizaram em torno de 0,1 mg g^{-1} . No testemunho T4, valores mais elevados de BC também ocorreram na base. Antes de 1950, houve uma maior variação nas concentrações de BC, enquanto que de ~1950 até o final da década de 1990 o perfil temporal mostra um padrão mais constante. Um aumento significativo nas concentrações de BC foi registrado a partir dos anos 2000, quando as concentrações passaram de 0,220 para 0,400 mg g^{-1} indicando maior aporte recente de BC próximo à costa.

Os resultados de COT foram descritos em detalhes por Silva et al. (2024) (Material Suplementar – Tabela S1 e S2). Em síntese, as concentrações de COT variaram de 6,60 a 19,8 mg g^{-1} (média de $12,9 \pm 3,9 \text{ mg g}^{-1}$) no testemunho T2, com um padrão de aumento dos teores a partir da década de 1920. No testemunho T4, o COT variou de 11,7 a 22,3 mg g^{-1} (valor médio de $15,9 \pm 3,17 \text{ mg g}^{-1}$). As concentrações mais elevadas ocorreram entre 1990 – 2017, variando de 14 a 22,3 mg g^{-1} .

O BC representou de 0,420 a 3,95% do COT no testemunho T2 (valor médio de $1,74 \pm 1,04\%$). Já no testemunho T4 esse valor foi de 0,95 a 2,22 % do COT (valor médio de $1,55 \pm 0,36\%$).

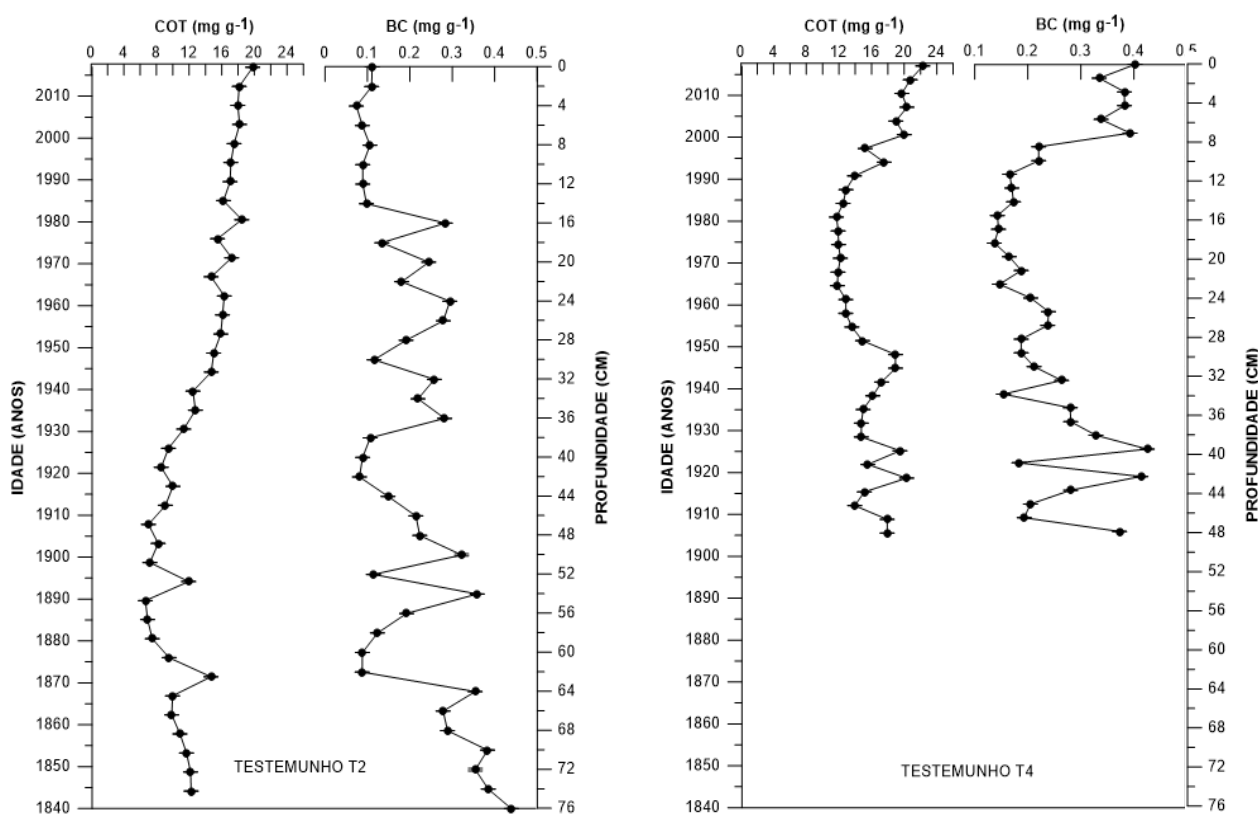


Figura 4. Concentrações de carbono negro (BC) e carbono orgânico total (COT) no sedimento dos testemunhos T2 e T4, coletados na Baía de Todos os Santos, Brasil.

4.4 . Isótopos de COT e BC

A figura 5 mostra os perfis sedimentares das concentrações do $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ nos testemunhos T2 e T4. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram de -21,8 a -15,3‰ (média -20,2 \pm 1,56‰) no testemunho T2. Para o testemunho T4, o $\delta^{13}\text{C}$ variou de -22,53 a -16,77‰, com média de -20,50 \pm 1,53‰. No intervalo entre 1935 e 1950, houve uma tendência crescente nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -22 a -16‰.

Com relação aos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$, no testemunho T2 variaram de -23,6 a -9,83‰ (média de -18,4 \pm 3,46‰), enquanto que no testemunho T4 os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ variaram entre -23,7 a -10,2‰ (média de -18,4 \pm 4,11‰).

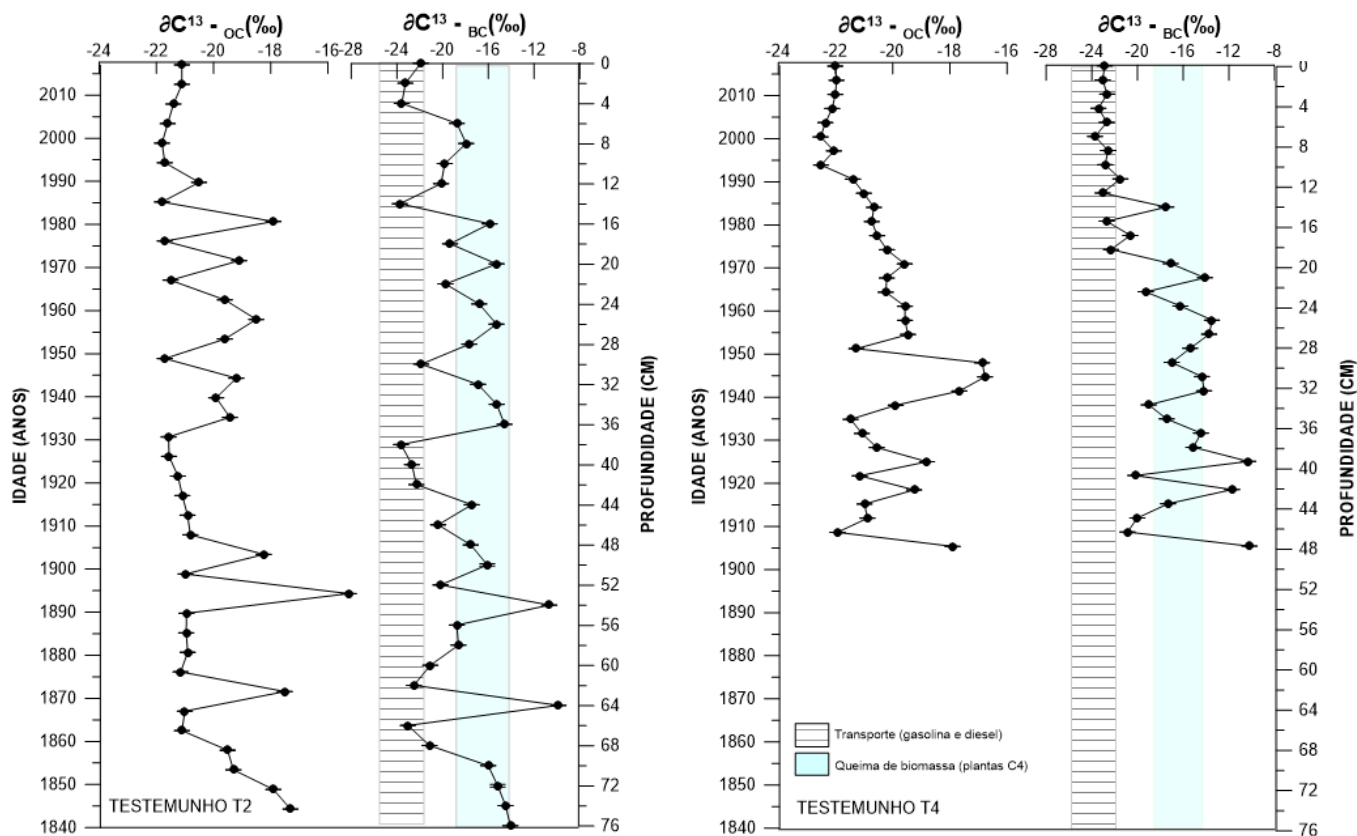


Figura 5. Valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ no sedimento dos testemunhos T2 e T4, coletados na Baía de Todos os Santos, Brasil.

4.5 . Correlação entre TOC, BC e HPAs

A matriz de correlação de *Spearman* com os dados de COT e BC para os componentes individuais de HPA, $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$, $\sum\text{HPA}_{\text{TOT}}$, $\sum\text{HPA}_{16}$ e $\sum\text{HPA}_{\text{ALK}}$ são apresentados na Tabela 1. O COT nos sedimentos do testemunho T2 foi significativamente correlacionado ($r_s = 0,51-0,64$, $p < 0,05$) a todos os compostos com quatro, cinco e seis anéis (Flu, Pir, BaA, Cri, BbF, BkF, BahP, DahA, IP, BghiP) que possuem origem pirogênica. Também foi verificada uma correlação importante com $\sum\text{HPA}$ ($r_s = 0,60$) e $\sum\text{HPA}_{16}$ ($r_s = 0,60$). Já o BC teve correlação significativa apenas com o $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC}}$ ($r_s = 0,82$). Com relação aos compostos alquilados foi verificada uma

correlação significativa do COT com HPA_{ALK} ($r_s = 0,54$) e com C3 NaF ($r_s = 0,56$), C1–Fl ($r_s = 0,54$), C3-Flu+Pir ($r_s = 0,51$), C1-BaA+Cri ($r_s = 0,55$), C2-BaA+Cri ($r_s = 0,64$), C3-BaA+Cri ($r_s = 0,59$).

O testemunho T4 apresentou uma correlação elevada entre COT e BC ($r_s = 0,78$) e $\delta^{13}C_{OC}$ e $\delta^{13}C_{BC}$ ($r_s = 0,72$). Além disso, o COT foi significativamente correlacionado ao NaF, Fl e Ant, além de todos os compostos de cinco e seis anéis investigados (BbF, BkF, BahP, DahA, IP, BghiP). Houve também uma correlação significativa com $\sum HPA$ ($r = 0,57$) e $\sum HPA_{16}$ ($r = 0,56$). Dentre os HPA_{ALK} foram consideradas significativas as correlações do COT com C1 – Fl ($r = 0,50$), C1-BaA+Cri ($r = 0,54$), C2-BaA+Cri ($r = 0,58$), C3-BaA+Cri ($r = 0,56$). Já o BC foi significativamente relacionado aos compostos de origem pirogênica BkF ($r = 0,50$), IP ($r = 0,51$), BghiP ($r = 0,50$). Dentre os HPA_{ALK} apenas o C2-BaA+Cri ($r = 0,50$) mostrou uma importante correlação com o BC.

Tabela 1. Matriz de correlação de *Spearman* com os dados de COT e BC para os componentes individuais de HPA, $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$, $\Sigma\text{HPA}_{\text{TOT}}$, ΣHPA_{16} , $\Sigma\text{HPA}_{\text{ALK}}$ obtidos no sedimento dos testemunhos T2 e T4, coletados na Baía de Todos os Santos, Brasil. Valores em negrito indicam correlações significativas para $p < 0.05$.

	TESTEMUNHO T2		TESTEMUNHO T4	
	Correlação com COT	Correlação para BC	Correlação com COT	Correlação para BC
COT	1.00	-0.12	1.00	0.78
$\delta^{13}\text{C} - \text{OC}$	0.02	0.82	-0.07	-0.13
BC	-0.12	1.00	0.78	1.00
$\delta^{13}\text{C} - \text{BC}$	0.49	-0.41	-0.08	0.18
NaF	0.01	-0.07	0.56	0.47
Ac	0.39	-0.32	0.23	-0.12
Acl	0.40	-0.16	0.34	0.30
Fl	0.20	-0.28	0.52	0.44
Fen	0.57	-0.34	0.47	0.36
Ant	0.43	-0.39	0.50	0.39
Flu	0.57	-0.37	0.30	0.22
Pir	0.55	-0.37	0.48	0.37
BaA	0.53	-0.42	0.50	0.39
Cri	0.61	-0.45	0.50	0.39
BbF	0.60	-0.35	0.54	0.45
BkF	0.64	-0.45	0.56	0.50
BahP	0.54	-0.38	0.57	0.50
DahA	0.51	-0.25	0.52	0.43
IP	0.61	-0.38	0.58	0.51
Bgp	0.64	-0.37	0.55	0.50
$\Sigma\text{HPA}_{\text{TOT}}$	0.37	-0.40	0.57	0.46
ΣHPA_{16}	0.12	-0.39	0.56	0.47
HPA_{ALK}	0.54	-0.43	0.46	0.39
C2 Naf	0.49	-0.41	0.54	0.46
C3 Naf	0.56	-0.48	0.54	0.47
C4 Naf	0.42	-0.41	0.50	0.41
C1 - Fl	0.54	-0.41	0.50	0.40
C2 - Fl	0.22	-0.20	0.50	0.42
C3 - Fl	0.18	-0.38	0.42	0.35
C1 Fen + Ant	0.44	-0.40	0.34	0.27
C2 Fen + Ant	0.46	-0.40	0.35	0.28
C3 Fen + Ant	0.49	-0.40	0.39	0.33
C4 Fen + Ant	0.36	-0.22	0.50	0.42
C1- Flu+Pir	0.50	-0.38	0.53	0.44
C2- Flu+Pir	0.48	-0.37	0.48	0.40
C3- Flu+Pir	0.51	-0.37	0.44	0.37
C1-BaA+Cri	0.55	-0.44	0.54	0.47
C2-BaA+Cri	0.64	-0.45	0.58	0.50
C3-BaA+Cri	0.59	-0.36	0.56	0.48

5. Discussão

5.1 Fontes de contaminação para a BTS

Para formular estratégias adequadas de controle de poluentes, é necessário determinar as fontes desses compostos. A razão entre os isótopos estáveis do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) tem sido uma ferramenta bastante utilizada não apenas para identificar fontes de COT, mas também para identificar vias de produção do BC.

Em um estudo anterior nos mesmos testemunhos, Silva et al. (2024) relataram de uma dominância do carbono orgânico autóctone (fitoplâncton, zooplâncton e gramíneas). No testemunho T2, a contribuição da MO terrestre foi de $33,38 \pm 8,39\%$. Destaca-se o período entre as décadas de 1930 e 1980, quando houve maior contribuição da MO marinha por uma possível expansão de macroalgas moles e calcárias hoje presentes no local. Já no testemunho T4, houve um aumento nos teores de MO ao longo do tempo, com um aporte crescente de contribuições alóctones a partir da década de 1950, impulsionada por mudanças no uso da terra.

Alguns estudos tiveram sucesso em utilizar valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ para discriminar essas fontes. Os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ na fuligem de carvão variam de -23% a -26% (Glaser et al., 2005; Widory, 2006), no entanto não são fontes significativas para área estudada. Já partículas geradas a partir queima de combustíveis fósseis estão na faixa de -27% a -30% para óleo combustível (Widory, 2006) e -22% a -26% para diesel e gasolina (Glaser et al., 2005; López-Veneroni, 2009). Foram relatados valores de $\delta^{13}\text{C}$ a partir de rochas intemperizadas no intervalo de $-19,4\%$ a $-21,3\%$ (Dickens et al., 2004). Saiz et al (2015) a partir de queimadas experimentais em savanas do norte da Austrália determinou um $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ variando de -29% a -33% em uma biomassa lenhosa (tipo C3) e variando de -15% a -19% para gramíneas (tipo C4). Mas é importante notar que o $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ produzido durante a queima depende do $\delta^{13}\text{C}$ da biomassa original (Gao et al., 2018) e que não existem valores estabelecidos para a flora da região.

Os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ variaram de $-23,6$ a $-9,83\text{‰}$ (média de $-18,4 \pm 3,46\text{‰}$) no testemunho T2. Em geral, esses valores estão associados a queima de biomassa (gramíneas – C4). Para o testemunho T4, o $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ variou entre $-23,7$ a $-10,2\text{‰}$ (média de $-18,4 \pm 4,11\text{‰}$) (Fig. 5). Da base do testemunho até meados da década de 1980 esses valores sugerem queima de biomassa (C4). Desse período até o topo do testemunho a depleção de ^{13}C implica que as contribuições de BC para os sedimentos se originam principalmente de emissões veiculares (queima de gasolina, diesel).

A composição dos diferentes HPAs também desempenha um papel importante na atribuição da fonte. Vários estudos aplicaram razões diagnósticas entre isômeros de HPAs para identificar possíveis fontes de HPAs para o meio ambiente (Cao et al., 2020, Vaezzadeh et al., 2021, Li et al., 2023). Neste estudo, foram aplicadas as seguintes razões: $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Fen})$, $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pir})$, $\text{IP}/(\text{IP}+\text{BghiP})$ e $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Cri})$. Os resultados estão resumidos no material suplementar (Tabela S3).

Todas as relações indicaram origem pirolítica dos HPAs para os dois testemunhos em todos os estratos sedimentares. A razão $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Fen})$ foi superior a 0,1 em todas as amostras indicando a presença de uma fonte pirolítica, porém não discrimina o tipo de material queimado.

A relação $\text{Flu}/(\text{Flu} + \text{Pir})$ indicou uma origem pirolítica dos HPAs como derivados da queima de biomassa ($> 0,5$) no testemunho T2. Já no testemunho T4 também indicaram fonte pirolítica proveniente da combustão de biomassa, com exceção de alguns períodos com presença de HPAs associados à queima de petróleo ($> 0,4$ e $< 0,5$).

Os valores da relação $\text{IP}/(\text{IP} + \text{BghiP})$ variaram de 0,47 a 0,61 e de 0,33 a 0,72 nos testemunhos T2 e T4, respectivamente. Para esta relação, valores superiores a 0,5 indicam a queima de carvão e biomassa como fontes de HPAs e foram predominantes no testemunho T2. Já índices inferiores a 0,5 sugeriram a queima de petróleo e combustíveis como fontes de HPAs (Fig. 6a) e ocorreram com maior frequência no

testemunho T2 durante o início dos anos 2000, enquanto no testemunho T4 a frequência aumentou no final da década de 1970.

Já a relação $BaA/(BaA + Cri)$ indicou a presença fontes pirolíticas para os testemunhos T2 (0,38 a 0,53) e T4 (0,37 a 0,54) sem discriminar o tipo de combustão ($> 0,35$).

Os produtos pirolíticos aparecem mais amplamente disseminados nos sedimentos da BTS, possivelmente em decorrência do caráter difuso de sua principal via de introdução, a deposição atmosférica. A deposição de partículas secas é um mecanismo muito importante nos fluxos ar-mar na BTS e as emissões de contaminantes por veículos e/ou indústrias são apontadas como uma das principais fontes de partículas finas em processos de transporte de longa distância (Mkoma et al., 2014). Por outro lado, compostos de origem petrogênica, sedimentam preferencialmente nas proximidades de suas fontes.

Ressaltamos que as concentrações de HMW nos testemunhos foram sempre superiores ao LMW. Nota-se, entretanto, que no testemunho T4 houve um aumento da proporção de compostos HMW em direção ao topo (Fig. 3). Uma vez que os LMW estão principalmente associados a fontes petrogênicas e os HMW são predominantemente pirolíticos (Yunker et al., 2002), esses dados sugerem a predominância de fontes pirolíticas para os HPAs no testemunho T2 e, diferente das razões diagnósticas, aponta para uma mudança de fontes no testemunho T4 (de petrogênica para pirolítica).

A presença de grande quantidade compostos alquilados é representativa de introdução recente de óleo, enquanto que compostos parentais podem inferir processos de combustão e/ou introdução mais antiga. O testemunho T2 apresentou um padrão com baixa variabilidade para HPA_{ALK} e uma concentração média de $39,24 \text{ ng g}^{-1}$. A razão Fenantreno + Antraceno/ Fenantreno + Antraceno + C1Fe (Yunker et al., 2002) indicou a origem pirolítica dos HPAs ($> 0,5$) em todo perfil, com exceção de 2 amostras.

Já no testemunho T4, da base até a década de 1970 as concentrações são baixas ($< 4 \text{ ng g}^{-1}$) e uniformes. Após esse período observa-se um aumento significativo das

concentrações de HPA_{ALK} que persiste até o topo, com o máximo ocorrendo na década de 2000 ($329,23 \text{ ng g}^{-1}$) e que chega a representar quase 50% dos HPAs. Esse intervalo é acompanhado do aumento de HPA_{TOT} , HPA_{16} , LMW e HMW. A razão $(Fen + Ant)/(Fen + Ant + C1Fe)$ da base até a década de 1970 indica a presença de fonte pirolítica, após esse período os valores $< 0,5$ podem indicar características tanto de combustão quanto de petróleo.

Outras evidências detalhadas por Silva et al., 2024 mostram a presença de compostos de origem petrogênica no testemunho T4. A alta concentração de UCM (valor máximo = $349,94 \text{ ng g}^{-1}$) e a relação $UCM/n\text{-alcanos} > 4$ são inequivocamente característicos de material petrogênico altamente degradado. Essas condições indicam um aporte pretérito significativo de hidrocarbonetos, possivelmente associado à indústria de petróleo instalada na região.

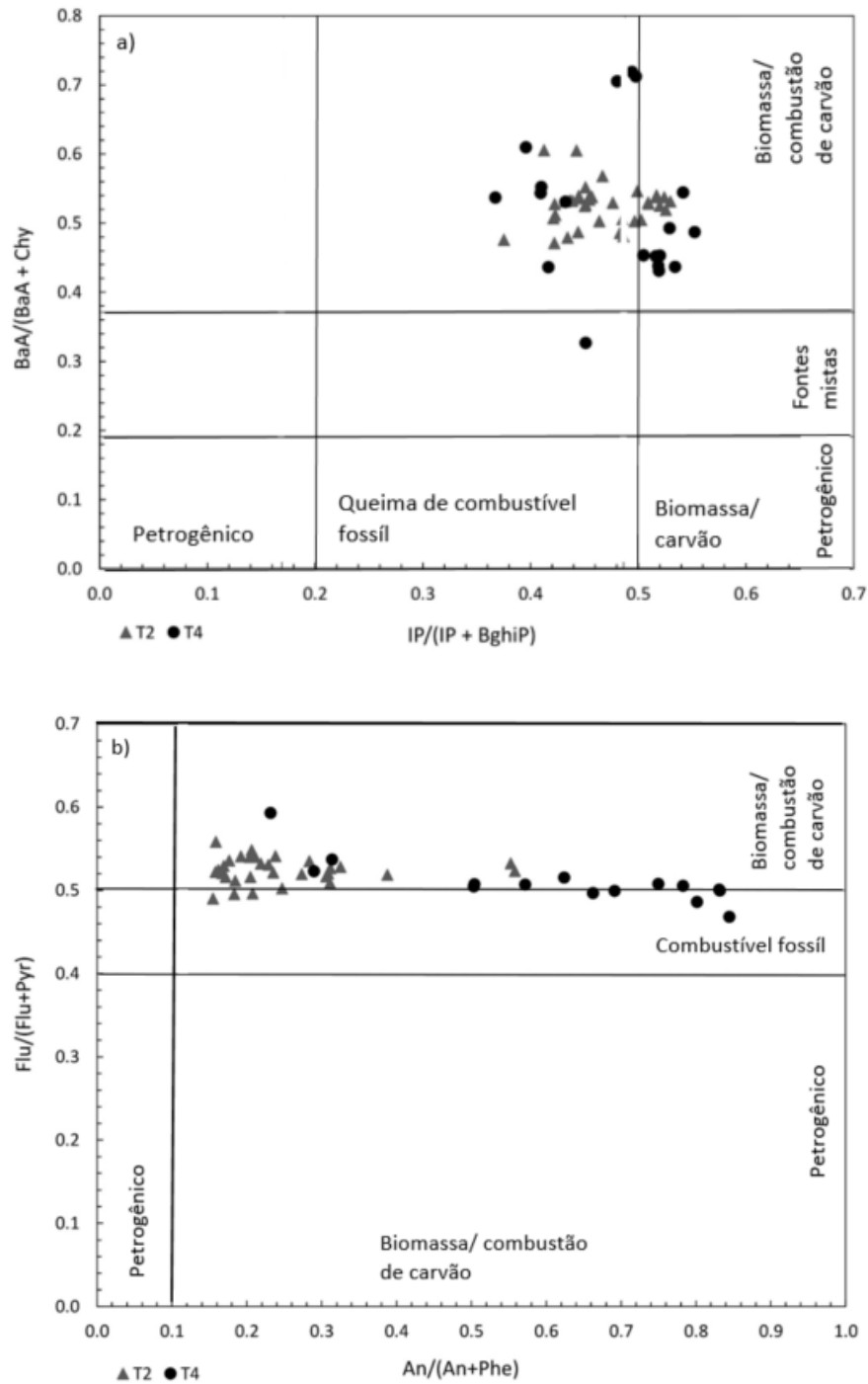


Figura 6. a) Diagrama cruzado entre as razões diagnósticas $BaA/(BaA + Cri)$ versus $IP/(IP + BghiP)$ e b) Diagrama cruzado entre as razões $Ant/(Ant + Fen)$ versus $Flu/(Flu + Pir)$. Legenda: BaA: benzo[a]antraceno; Cri: criseno; IP: indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; Flu: fluoranteno; Pir: pireno; Ant: antraceno; Fen: fenantreno.

5.2. BC e HPAs em baías costeiras

O BC emitido a partir de processos de combustão pode ser transportado através descarga fluvial ou deposição atmosférica úmida ou seca até alcançar os sistemas costeiros (Mitra et al., 2014). Contudo, seu alcance é variável e depende essencialmente do tamanho da partícula. Partículas de carvão mineral e vegetal (maiores que 2 μm), costumam se acumular no solo, refletindo apenas a história de queima de ecossistemas locais. Por outro lado, partículas como a fuligem liberadas a partir de emissões veiculares, como descritas nesse estudo, costumam ser menores que 2 μm e assim, podem ser transportadas por longas distâncias (Han et al., 2009).

A circulação atmosférica da região é dominada pelo anticiclone móvel do Atlântico Sul, com ventos alíseos de sudeste e leste de grande penetração no continente. De acordo com Tavares (1997), o padrão de circulação local favorece o transporte dos poluentes produzidos pelo Complexo Petroquímico de Camaçari (COPEC) e Centro Industrial de Aratu (CIA) para a BTS (Figura 1), tornando a baía uma grande receptora de compostos químicos atmosféricos resultantes das atividades antropogênicas. Estudos já reportaram a presença dos HPA_{16} no material particulado depositado na Ilha de Maré, localizado a leste da área de estudo. O fluxo de deposição de $2,49 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ foi associado a queima de diesel em navios e barcos menores, fuligem doméstica, combustão de madeira para produção de energia (da Rocha et al., 2009).

Neste estudo, observamos níveis mais altos de BC no testemunho T4, situado próximo a costa, provavelmente transportado por escoamento urbano e dos rios. No entanto, a presença do BC ainda que em baixas concentrações ao longo do testemunho T2, sugerem que a deposição atmosférica também seja uma rota de disseminação do BC para a BTS.

Não há outros estudos do BC nos sedimentos da BTS. Os dados também são escassos no Brasil e o sistema costeiro estudado de maior semelhança é a baía de Guanabara (BG), no estado do Rio de Janeiro. De maneira geral, as concentrações

encontradas no topo dos testemunhos coletados na BTS (0,11 a 0,44 mg g⁻¹) ainda são significativamente inferiores quando comparados com concentrações obtidas nos sedimentos superficiais da baía de Guanabara (0,3 a 3,1 mg g⁻¹) (Luz et al., 2008). O mesmo acontece em comparação com três testemunhos coletados em regiões de manguezal da BG, onde as concentrações variaram de 0,3 a 4,7 mg g⁻¹ (Luz et al., 2010). É importante destacar que a BG é uma baía cerca de quatro vezes menor que a BTS e mais severamente antropizada.

Os teores encontrados no topo dos testemunhos da BTS são comparáveis com amostras superficiais de outras regiões marinhas costeiras menos impactadas como o Golfo de Cádiz (0,1 – 1,1 mg g⁻¹) (Sánchez-García et al., 2013), a Malásia (0,2 – 0,36 mg g⁻¹) (Vaezzadeh et al., 2021) e a baía de Daya, na China, (0,5 – 1,8 mg g⁻¹) utilizada para maricultura (Dan et al., 2022). No entanto, ainda são significativamente baixos quando comparados com regiões densamente urbanizadas e industrializadas como Beijing (0,37–12,7mg g⁻¹) (Liu et al., 2011) e aos sedimentos na área portuária de Boston e Nova York (3,40 – 6,00 mg g⁻¹) (Lohmann et al., 2005).

É crucial, entretanto, considerar que mesmo concentrações relativamente baixas de BC são relevantes do ponto de vista ambiental e o aumento significativo das concentrações de BC registrado em T4 a partir dos anos 2000, associado ao aumento dos processos de combustão, merece atenção. A alta capacidade de sorção do BC e seu caráter recalcitrante e resistente à degradação favorece o acúmulo no ambiente (Lian e Xing, 2017). Por outro lado, o BC compreendido no COT de solos e sedimentos pode reduzir a assimilação de poluentes pela biota em até duas ordens de magnitude. Isso justifica a necessidade de um estudo detalhado dessa fração carbonácea, a fim de evitar avaliações errôneas dos riscos ambientais (Koelmans et al., 2006).

Com relação aos HPAs, embora comparações quantitativas sejam difíceis devido à variação no número e tipo de HPAs individuais, estudos anteriores realizados em sedimentos superficiais na BTS mostram concentrações mais elevadas próximas às margens da baía, com destaque para a região próximo a RM (Silva et al., 2014; de

Almeida et al., 2018). Já registros históricos de HPA na BTS também são escassos. Wagener et al. (2010) relataram concentrações elevadas próximo a RM, com o HPA_{TOT} (24 HPAs parentais e alquilados) variando de 112 - 3765 ng g⁻¹ (peso seco). Também foi verificado que os compostos alquilados constituíam a maior fração da concentração total concorrendo com a presença de resíduos petrogênicos nas amostras e que as séries completas de naftaleno e fenantreno estiveram presentes em todos os segmentos depositados após a década de 1950.

5.3. Efeitos do BC e dos HPAs sobre o COT e a matéria orgânica

As relações entre BC e COT podem ser explicadas pela natureza da MO depositada na BTS. Silva et al., 2024 mostraram que o testemunho T2 registrou ao longo de todo perfil uma dominância da MO autóctone, derivada do fitoplâncton marinho, zooplâncton e gramíneas marinhas. Nesse sentido, é importante notar que a entrada reduzida da MO alóctone diminui automaticamente a possibilidade de contribuição do BC, de origem exclusivamente terrestre (Bond et al., 2013). Esta observação é consistente com a fraca correlação entre o COT e o BC no testemunho T2. Um padrão semelhante foi encontrado por Dan et al. (2022) na Baía de Daya (China), uma baía com grandes áreas destinadas à maricultura. Destacamos também que as correlações indicam que os HPAs, em maior abundância pirolíticos, foram regulados pelo COT no testemunho T2.

Já no testemunho T4, foi registrado o aumento gradativo e consistente da MO terrestre a partir da década de 1950 e de maneira mais acelerada a partir da década de 1980 (Silva et al., 2024). Esse processo também coincide com uma mudança na composição dos HPAs, a partir de década de 1950, com o aumento da proporção relativa de compostos de alto peso molecular, tais como pireno, fluoranteno, indeno[1,2,3- cd]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno e benzo[ghi]perileno.

Esses compostos podem ter sido gradualmente introduzidos no ambiente pelo processo de refino na RM, contudo, em parte podem ser associados a deposição atmosférica de partículas de fuligem resultante de emissões veiculares, principalmente nas últimas décadas. Essa suposição é sustentada pelo aumento expressivo do aporte do BC, associado a essas fontes, a partir da década de 1990.

5.4. Mudanças históricas na contribuição da MO na BTS

Até meados do século XX, a região ao redor da BTS era predominantemente rural, com foco em atividades primárias como pesca artesanal e cultivo de culturas como cana-de-açúcar, café, fumo, cacau e algodão. Nessa época, a prática comum de "corte e queima" era utilizada para colheita ou limpeza dos campos, o que pode explicar as concentrações mais elevadas de BC associadas à combustão de biomassa no testemunho T2 (o período não foi abrangido pelo testemunho T4) (Figura 4). Por outro lado, poucas dezenas de ng/g de HPA_{TOT} e dos HPA_{ALK} foram registrados (Figura 2). Em conjunto com a ausência de UCM e de pristano e fitano reportadas por Silva et al., 2024, há um forte indício de que não haviam aportes significativos de hidrocarbonetos de origem petrogênica.

Uma transformação significativa na região foi impulsionada pela descoberta, exploração, refino e transporte de petróleo na BTS. A Figura 7 resume os principais eventos relacionados à indústria petrolífera na área. A descoberta e o início da exploração de petróleo no Brasil ocorreram na BTS entre 1939 e 1941, e até a década de 1980, a região foi a única produtora de petróleo do país. Em 1950, a construção da Refinaria Mataripe (RM) marcou o primeiro ciclo de expansão industrial na BTS.

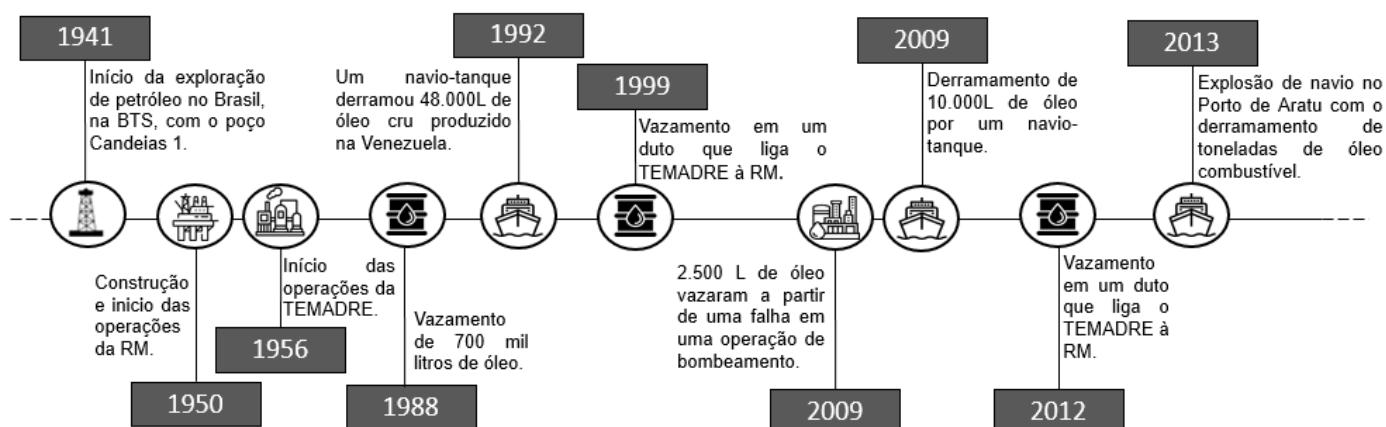


Figura 7. Linha do tempo dos principais eventos relacionados à indústria petrolífera na Baía de Todos os Santos, Bahia - Brasil, incluindo derramamentos de petróleo e derivados.

Muitas fazendas foram desapropriadas para dar lugar à infraestrutura complementar ao complexo petrolífero. Além disso, foram implantadas centenas de unidades industriais, infraestrutura de transporte, abastecimento de água, energia elétrica e terminais marítimos, como o TEMADRE em 1956, juntamente com rotas de navegação conectando os terminais e as empresas produtoras (Brito, 2008). A construção de estradas, por sua vez, impulsionou o aumento da ocupação humana nas proximidades da BTS. Todas essas mudanças ocorreram ao longo de poucas décadas.

O testemunho T4 foi mais impactado por essas atividades antrópicas. Silva et al., 2024 verificaram um aumento gradual da MO terrestre a partir de 1950, associado a mudanças do uso da terra. Contudo, essas alterações não foram acompanhadas de mudanças imediatas nos hidrocarbonetos. Na verdade, antes da década de 1970 as concentrações de HPAs (HPA_{TOT} , HPA_{ALK}) permaneceram relativamente baixas ($< 50 \text{ ng g}^{-1}$), não mostrando indícios da presença de compostos de petróleo no sedimento.

O aumento nas concentrações de HPA_{TOT} , HPA_{ALK} no testemunho T4 no final da década de 1970 podem estar relacionados as ampliações da capacidade de produção

da RM (CRA, 2004) e a alguns eventos de contaminação ao longo do tempo de operação da refinaria (Figura 7). Silva et al. (2024) analisando essas amostras verificaram um aumento substancial dos hidrocarbonetos alifáticos nesse período, alcançando um nível de contaminação considerado alto ($> 100 \mu\text{g g}^{-1}$), bem como a detecção da UCM a partir do início da década de 1980. Para a mesma região, o CRA (2004) e Wagner et al., 2016 também observaram valores elevados de HPA_{TOT} a partir da década de 1970 que foram associados a uma fonte petrogênica.

No entanto, observa-se uma mudança na composição dos HPAs ao longo do tempo (Figura 3), com a fonte petrogênica sendo gradualmente substituída pela combustão. Os dados de BC também indicam uma mudança nas fontes de combustão após a década de 1980, com a indústria e o transporte emergindo como as principais fontes de BC, ao invés da queima de biomassa. As concentrações de BC aumentaram a partir da década de 1990 até o topo do testemunho, refletindo a crescente influência humana e o acúmulo de fuligem produzida na região metropolitana ao redor da área de estudo. De fato, em 2017, as 13 cidades ao redor da BTS possuíam uma frota de aproximadamente 993 mil veículos (DENATRAN, 2017). Isso sugere que o BC e os HPAs pirolíticos provenientes dessas emissões podem representar uma importante fonte de contaminantes para a baía por meio do transporte atmosférico.

O perfil de concentração de HPA_{TOT} revela uma redução dos valores que pode ser explicada em parte pela implementação de políticas ambientais na década de 1990, como o Programa Bahia Azul (Bahia, 2005), pelo uso de um sistema de separação de água e óleo gerados pela usina de asfalto da RM e, em parte, pela redução da frequência de eventos de contaminação de maior porte (Fig. 8). No entanto, em 2014, o perfil de concentração de HPA_{TOT} no testemunho T4 atingiu seu valor máximo ($1066,43 \text{ ng g}^{-1}$), seguido de um declínio, indicando uma possível contaminação aguda associada ao derramamento de 10.000 litros de óleo por um navio-tanque na região (CRA, 2004).

O testemunho T2 revelou-se mais bem preservado. Distante de atividades industriais e da influência de aportes dos rios, as entradas de HPAs são afetadas

possivelmente apenas pelo transporte atmosférico. Em geral, as contribuições de HPA ao longo do último século parecem ter permanecido relativamente constantes. Ao longo de todo o perfil as contribuições de HPA_{TOT} e dos homólogos alquilados são baixas. Silva et al., 2024 não encontraram assinaturas petrogênicas ao longo do testemunho T2 (ausência de UCM, pristano e fitano).

Com relação ao BC, os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ oscilaram, mas permaneceram dentro da faixa associada à combustão de biomassa. Isso pode refletir a natureza transitória da prática de corte e queima para atividades agrícolas, além do caráter dinâmico do transporte eólico. No final da década de 1990, houve uma diminuição nas concentrações de BC no testemunho T2 que reflete a redução das práticas de queimadas agrícolas. A importância das fontes pirolíticas é confirmada pelos índices diagnósticos de HPAs.

6. CONCLUSÕES

O presente estudo demonstra que BC e HPAs depositados na BTS, inclusive em áreas mais distantes, são dispersados com eficiência pelo transporte eólico. Mais afastado da costa e em tempos remotos, a combustão de biomassa foi uma contribuição importante para os sedimentos da BTS. Já a partir da década de 1980, as emissões veiculares predominaram próximo à costa. Assim, destaca-se a influência da área urbanizada no entorno da BTS como fonte de poluição para os sedimentos. O aumento do aporte de BC nas últimas décadas próximo à costa, sugere a importância de controlar as emissões industriais e veiculares para a gestão ambiental da baía. Ressaltamos também que o registro do BC superior a um século nos testemunhos também sugere que o BC pode se acumular em sedimentos marinhos por muito tempo.

Os resultados levam à conclusão de que as atividades de produção, refino e transporte de petróleo às margens da BTS tiveram um impacto direto na qualidade dos

sedimentos a partir da década de 1970. Com base nos critérios de poluição, próximo à costa foi verificada uma poluição moderada a partir da década de 1980, com exceção de um pico de poluição classificado como elevado em ~2010. Os índices diagnósticos tradicionais indicaram a predominância de fontes pirolíticas para os HPAs, não sendo eficientes em discriminar o aporte petrogênico histórico.

Os dados aqui apresentados representam uma quantificação valiosa de hidrocarbonetos de petróleo e do black carbon que será essencial para avaliar o impacto associado a futuras atividades antropogênicas e identificar metas de remediação no caso de um incidente de poluição ambiental.

Seriam benéficos estudos adicionais para investigar a deposição atmosférica desses contaminantes pirogênicos em toda a baía para comparar e avaliar a sua exposição à poluição ambiental. É também necessário um monitoramento contínuo a longo prazo para garantir que os níveis destes poluentes orgânicos não excedam os níveis atuais.

7. REFERÊNCIAS

ACELEN, 2022. A primeira refinaria do Brasil. Available in: <https://www.acelen.com.br/fazemos/>>. Acesso em: 15 dez. 2022.

Andrade, R.L.B.; Hatje, V.; Masqué, P.; Zurbrick, C.M.; Boyle, E.A.; Santos, W.P.C. Chronology of anthropogenic impacts reconstructed from sediment records of trace metals and Pb isotopes in Todos os Santos Bay (NE Brazil), *Marine Pollution Bulletin*, Volume 125, Issues 1–2, 2017, Pages 459-471.

Almeida, M., Nascimento, D. V., Mafalda, P. DE O., Patire, V. F., Albergaria-Barbosa, A. C. R., 2018. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a Tropical Bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, [s. l.], v. 137, n. March, p. 399–407. Available in: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.040>

Bahia, 2005. Avaliação do Programa de Saneamento Ambiental da Baía de Todos os Santos – BTS. Salvador: Tribunal de Contas do Estado da Bahia. 30p. (Sumário Executivo/TCE/BA. 02).

Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., Bellocq, J. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Volume 47, Issue 1, 1998, Pages 77-90, ISSN 0272-7714, <https://doi.org/10.1006/ecss.1998.0337>.

Bond, T.C., S.J. Doherty, D.W. Fahey, P.M. Forster, T. Berntsen, B.J. DeAngelo, M.G. Flanner, S. Ghan, B. Kärcher, D. Koch, S. Kinne, Y. Kondo, P.K. Quinn, M.C. Sarofim, M.G. Schultz, M. Schulz, C. Venkataraman, H. Zhang, S. Zhang, N. Bellouin, S.K. Guttikunda, P.K. Hopke, M.Z. Jacobson, J.W. Kaiser, Z. Klimont, U. Lohmann, J.P. Schwarz, D. Shindell, T. Storelvmo, S.G. Warren, and C.S. Zender, 2013: Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **118**, no. 11, 5380-5552, doi:10.1002/jgrd.50171.

Brito, C. A Petrobras e a gestão do território no Recôncavo Baiano. Salvador: Edufba, 2008.

Cao, Y., Xin, M., Wang, B., Lin, C., Liu, X., He, M., Lei, K., Xu, L., Zhang, X., Lu, S., 2020. Spatiotemporal distribution, source, and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urbanized semi-enclosed Jiaozhou Bay, China, *Science of The Total Environment*, Volume 717, 137224, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137224>.

CRA, 2004. Diagnóstico da Concentração de Metais Pesados e Hidrocarbonetos de Petróleo nos Sedimentos e Biota da Bahia de Todos os Santos. Governo do Estado da Bahia, Salvador.

Crutzen, P.J. Geology of mankind. *Nature*, v. 415, p. 23, 2002.

Dan, S. F., Cui, D., Yang, B., Wang, X., Ning, Z., Lu, D., Kang, Z., Huang, H., Zhou, J., Cui, D., Zhong, Q., 2022. Sources, burial flux and mass inventory of black carbon in surface sediments of the Daya Bay, a typical mariculture bay of China, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 179, 113708, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113708>.

DENATRAN (Departamento Nacional de Trânsito) - Frota de veículos, por tipo e com placa, segundo os Municípios da Federação Brasil. 2017

Dickens, A., Gélinas, Y., Masiello, C. et al. Reburial of fossil organic carbon in marine sediments. *Nature* 427, 336–339 (2004). <https://doi.org/10.1038/nature02299>

Eça, G. F., Albergaria-Barbosa, A. C.R., Souza, M. M., Costa, P. G., Leite, A. S., Fillmann, G., Hatje, V., 2021. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and shellfish from Todos os Santos bay, Brazil, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 173, Part A, 112944, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.112944>.

Felizzola, J. F.; Wagener, A. L. R.; Almeida, A. C.; Lin, W. O. (2007) Butyltin speciation in sediments from Todos os Santos Bay. *Química Nova*, v. 31, p. 89-93

Gao, C.; Liu, Hanxiang; Cong, J.; Han, D.; Zhao, W.; Lin, Q.; Wang, G. Historical sources of black carbon identified by PAHs and $\delta^{13}\text{C}$ in Sanjiang Plain of Northeastern China, *Atmospheric Environment*, Volume 181, 2018, Pages 61-69, ISSN 1352-2310, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.03.026>.

Glaser, B.; Dreyer, A.; Bock, M.; Fiedler, S.; Mehring, M.; Heitmann, T. Source apportionment of organic pollutants of a highway-traffic-influenced urban area in Bayreuth (Germany) using biomarker and stable carbon isotope signatures *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005), pp. 3911-3917

Godoy, J. M., Moreira, I., Wanderley, C., Simões Filho, F. F., Mozeto, A. A., 1998. An alternative method for the determination of excess ^{210}Pb in sediments. *Radiation Protection Dosimetry*, 75 (1–4), 111–115.

Goldberg, E.D. *Black Carbon in the Environment: Properties and Distribution*; Wiley: New York, NY, USA, 1985; p.198.

Gustafson, O.; Gschwend, P.M. Soot as a strong partition medium for polycyclic aromatic hydrocarbons. In *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*; Eganhouse, R.P., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, USA, p. 365-38, 1997.

Han, B., Li, Q., Liu, A., Gong, J., Zheng, L., 2021. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distribution in surface sediments from Yazhou Bay of Sanya, South China, and their source and risk assessment, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 162, 111800, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111800>.

Han, Y., Lee, S.C., Cao, J., Ho, K., An Z. Spatial distribution and seasonal variation of char-EC and soot-EC in the atmosphere over China. *Atmos. Environ.*, 43 (2009), pp. 6066-6073, [10.1016/j.atmosenv.2009.08.018](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.018)

Hatje, V., Andrade, J. B., 2009. *Baía de Todos os Santos: Aspectos Oceanográficos* (p. 306). EDUFBA: Salvador.

Koelmans, A.; Jonker, M. T. O.; Cornelissen, G.; Bucheli, T. D.; van Noorta, P. C. M. & Gustafsson, O.; Black carbon: The reverse of its dark side. *Review. Chemosphere*, 63: 365-377, 2006.

Lessa, G. C., Cirano, M., Genz, F., Tanajura, C. A. S., Silva, R. R. da., 2009. *Oceanografia Física*. In Hatje, V.; Andrade, J.B de (Org.). *Baía de Todos os Santos – Aspectos oceanográficos*. Salvador: EDUFBA, cap.3, p. 67-120.

Lessa, G.; Dias, K. Distribuição espacial das litofácies de fundo da Baía de Todos os Santos. *Quat. Environ. Geosci.*, 1 (2009), pp. 84-97

Li, X.; Han, B.; Wang, G.; Gao, W.; Zheng, L.; Chi, W.; Shi, Y. Analysis of PAHs content, source and risk assessment in surface sediments from Laizhou Bay and Bohai Bay. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 197, 2023, 115698, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115698>.

Lian, F.; Xing, B. Black Carbon (Biochar) In Water/Soil Environments: Molecular Structure, Sorption, Stability, and Potential Risk. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 23, 13517–13532

Liu, S., Xia, X., Zhai, Y., Wang, R., Liu, T., Zhang, S. Black carbon (BC) in urban and surrounding rural soils of Beijing, China: Spatial distribution and relationship with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Chemosphere*, Volume 82, Issue 2, 2011, Pages 223-228, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.017>.

Lohmann, R.; Macfarlane, J. K.; Gschwend, P. M. Importance of Black Carbon to Sorption of Native PAHs, PCBs, and PCDDs in Boston and New York Harbor Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 141-148, 2005.

López-Veneroni, D. The stable carbon isotope composition of PM 2.5 and PM 10 in Mexico City Metropolitan Area air. *Atmos. Environ.*, 43 (2009), pp. 4491-4502

Luz, L. G.; Carreira, R. S.; Wagener, A. de L.R. Black Carbon Contents and Distribution in Sediments from the Southeastern Brazilian Coast (Guanabara Bay). *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 19, No. 7, 1277-1283, 2008.

Luz, L. G.; Carreira, R. S.; Farias, C. O.; Scofield, A. de L.; Nudi, A. H.; Wagener, A. de L.R. Trends in PAH and black carbon source and abundance in a tropical mangrove system and possible association with bioavailability, *Organic Geochemistry*, Volume 41, Issue 10, 2010, Pages 1146-1155,

Mkoma, S. L.; Da Rocha, G. O.; Domingos, J. S.S.; Santos, J. V.S.; Cardoso, M. P.; Da Silva, R. L.; De Andrade, J. B., 2014. Atmospheric particle dry deposition of major ions

to the South Atlantic coastal area observed at Baía de Todos os Santos, Brazil. *Chemical Sciences, An. Acad. Bras. Ciênc.*, 86, 1.

Nascimento, R. A. *et al.* Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organic matter in surface sediments of an estuary under petroleum activity influence, Todos os Santos Bay, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, [s. l.], v. 119, n. 2, p. 223–230, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.069>

Pang, S. Y., Suratman, S., Tay, J. H., Tan, H. S., Tahir, N. M., 2022. Spatial and temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment cores of Brunei Bay, East Malaysia, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 179, 113670, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113670>.

Rocha, G. O. da; Lopes, W.A.; Pereira, P. A. de Paula; Vasconcellos, P. de C.; Oliveira, F. S.; Carvalho, L. S.; Conceição, L. dos S.; Andrade, J. B. de. Quantification and Source Identification of Atmospheric Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Dry Deposition Fluxes at Three Sites in Salvador Basin, Brazil, Impacted by Mobile and Stationary Sources. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 20, No. 4, 680-692, 2009

Rizzi, C.; Villa, S.; Chimera, C.; Finizio, A.; Monti, G.S. Spatial and temporal trends in the ecological risk posed by polycyclic aromatic hydrocarbons in Mediterranean Sea sediments using large-scale monitoring data, *Ecological Indicators*, Volume 129, 2021, 107923, ISSN 1470-160X, <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.107923>.

Sánchez-García, L., Andrés, J. R. de, Gélinas, Y., Schmidt, M. W.I., Louchouart, P. Different pools of black carbon in sediments from the Gulf of Cádiz (SW Spain): Method comparison and spatial distribution, *Marine Chemistry*, Volume 151, 2013, Pages 13-22, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.02.006>.

Santos, L.L., Miranda, D., Hatje, V., Albergaria Barbosa, A.C.R., Leonel, J., 2020. PCBs occurrence in marine bivalves and fish from Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 154, 111070.

Saiz, G., Wynn, J. G., Wurster, C. M., Goodrick, I., Nelson, P. N., Bird, M. I. Pyrogenic carbon from tropical savanna burning: production and stable isotope composition. *Biogeosciences*, 12, 1849–1863, 2015.

Sharifi, R., Keshavarzifard, M., Sharifinia, M., Zakaria, M. P., Mehr, M.R., Abbasi, S., Yap, C. K., Yousefi, M.R., Masood, N., Magam, S.M., Alkhadher, S. A. A., Daliri, M., 2022. Source apportionment and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the coastal ecosystem of the Brunei Bay, Brunei, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 181, 113913, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113913>.

Silva, C. S.; Dominguez, J. M. L.; Yogui, G. T.; de Almeida, M. Changes in the nature of organic matter in a large tropical urban bay: Temporal variations and environmental implications. *Regional Studies in Marine Science*, Volume 69, 2024, 103324, ISSN 2352-4855, <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2023.103324>.

Silva, C.S., Moreira, I.T.A., de Oliveira, O.M.C., Queiroz, A.F.S., Garcia, K.S., Falcão, B.A., Escobar, N.F.C., Rios, M.C., 2014. Spatial distribution and concentration assessment of total petroleum hydrocarbons in the intertidal zone surface sediment of Todos os Santos Bay, Brazil. *Environ. Monit. Assess.* 186, 1271–1280. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3456-0>

STATSOFT Inc. 2009. STATISTICA for the Windows Operating System. Release 6.0. Statsoft, Inc., Tulsa OK, USA.

TAVARES, T. M. Contaminação química no ambiente marinho na Baía de Todos os Santos: diagnóstico sócio - ambiental e subsídios para a gestão – Gêrmen / Universidade Federal da Bahia – NIMA – Salvador, 151 – 164. 1996.

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2005. Guidelines for Carcinogen Risk Assessment EPA/630/P-03/001B. Risk Assessment Forum National Center for Environmental Assessment.

US EPA 3540C - Soxhlet Extraction. - Environmental Protection Agency. USA. Disponível em www.epa.gov acessado em 05/04/2021.

Vaezzadeh, V., Yi, X., Rais, F. R., Bong, C. W., Thomes, M. W., Lee, C. W., Zakaria, M. P., Wang, A. J., Zhong, G., Zhang, G, 2021. Distribution of black carbon and PAHs in sediments of Peninsular Malaysia, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 172, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112871>.

Venturini, N.; Tommasi, L.R.; Bicego, M.C.; Martins, C.C. 2004. Characterization of the benthic environment of a coastal area Adjacent to an oil refinery, Todos os Santos Bay (NE-Brazil). *Brazilian Journal of Oceanography*, 52(2):123- 134.

Wagener, A., Hamacher, C., Farias, C., Godoy, J. M., Scofield, A., 2010. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. *Marine Chemistry*, [s. l.], v. 121, n. 1-4, p. 67-79. Available in: <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.03.005>

Wagener, A. de L.R., Meniconi, M. de F. G., Hamacher, C., Farias, C. O., da Silva, G. C., Gabardo, I. T., Scofield, Arthur de L., 2012. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: The challenge of source assignment, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 64, Issue 2, Pages 284-294. Available in: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.11.018>.

Widory, D. Combustibles, fuels and their combustion products: a view through carbon isotopes. *Combust. Theor. Model.*, 10 (2006), pp. 831-841. <https://doi.org/10.1080/13647830600720264>

Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489-515.

Yunker, M. B.; Macdonald, R.W.; Ross, P. S.; Johannessen, S. C.; Dangerfield, Neil. Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada, *Organic Geochemistry*, Volumes 89-90, 2015, Pages 80-116, ISSN 0146-6380.

Material Suplementar

Tabela S1. Concentrações total dos HPAs (HPA_{TOT}), os 16 HPAs prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (HPA_{16}), soma de n-alcanos de baixo peso molecular (LMW), soma de n-alcanos de alto peso molecular (HMW), Hidrocarbonetos alquilados (HPA_{ALK}), carbono negro (BC, do inglês black carbono), isótopo do carbono negro ($\delta^{13}C_{BC}$), carbono orgânico total (COT) e o isótopo do carbono ($\delta^{13}C_{OC}$) no testemunho T2, coletado na Baía de Todos os Santos, Brasil.

ANO	PROFUNDIDADE	HPA_{TOT}	HPA_{16}	LMW	HMW	HPA_{ALK}	COT	$\delta^{13}C_{CO}$	BC	$\delta^{13}C_{BC}$
2017	0						1.98	0.08	0.11	-21.89
2012	2	173.91	108.88	14.24	251.47	65.03	1.81	0.17	0.11	-23.22
2008	4	172.52	106.12	10.04	246.21	66.40	1.79	0.09	0.07	-23.54
2003	6	152.63	104.74	9.18	197.57	47.89	1.81	0.10	0.09	-18.72
1999	8	165.93	107.24	14.02	192.86	58.69	1.75	0.05	0.11	-17.91
1994	10	158.30	105.77	10.95	200.57	52.53	1.71	0.07	0.09	-19.78
1990	12	168.65	105.74	11.65	185.31	62.92	1.70	0.32	0.09	-20.11
1985	14	166.80	107.17	14.14	188.68	59.63	1.62	0.09	0.10	-23.72
1981	16	175.67	105.93	10.82	210.55	69.74	1.84	0.10	0.28	-15.86
1976	18	169.23	107.95	13.36	233.69	61.28	1.54	0.10	0.14	-19.32
1972	20	159.75	107.00	13.31	197.64	52.75	1.72	0.27	0.25	-15.25
1967	22	178.47	109.07	13.98	271.07	69.40	1.47	0.10	0.18	-19.72
1962	24	173.61	108.19	13.50	240.65	65.43	1.63	0.26	0.30	-16.76
1958	26	165.36	107.55	13.34	216.83	57.81	1.61	0.26	0.28	-15.26
1953	28	181.69	106.35	10.07	260.75	75.34	1.58	0.31	0.19	-17.63
1949	30	185.58	108.07	14.00	222.22	77.50	1.50	0.06	0.12	-21.84
1944	32	168.66	108.15	14.46	214.53	60.51	1.47	0.23	0.26	-16.88
1940	34	166.54	104.69	10.18	175.08	61.85	1.24	0.00	0.22	-15.24
1935	36	170.15	106.41	13.25	180.56	63.73	1.27	0.33	0.28	-14.55
1931	38	173.95	105.36	11.53	175.42	68.58	1.13	0.05	0.11	-23.61
1926	40	163.26	102.55	7.40	145.02	60.71	0.94	0.12	0.09	-22.65
1922	42	179.98	105.25	10.95	181.11	74.73	0.85	0.17	0.08	-22.27
1917	44	138.80	101.31	10.00	105.03	37.50	1.00	0.03	0.15	-17.42
1912	46	125.16	100.05	7.94	92.67	25.11	0.91	0.08	0.22	-20.36
1908	48	108.54	95.28	7.26	53.36	13.25	0.70	0.25	0.22	-17.51
1903	50	115.98	99.74	7.73	88.99	16.24	0.82	0.14	0.32	-16.06
1899	52	106.72	95.99	6.11	54.25	10.73	0.72	0.18	0.11	-20.16
1894	54	101.79	92.46	7.27	41.82	9.33	1.19	0.16	0.36	-10.63
1890	56	103.14	93.41	5.47	39.89	9.73	0.66	0.14	0.19	-18.73
1885	58	92.45	86.39	4.99	21.82	6.06	0.69	0.11	0.12	-18.59
1881	60	91.00	84.76	4.59	18.55	6.24	0.75	0.13	0.09	-21.05
1876	62	87.46	82.98	4.63	16.76	4.48	0.95	0.11	0.09	-22.49
1872	64	88.28	81.54	5.60	18.06	6.74	1.47	0.11	0.35	-9.83
1867	66	64.32	62.18	3.95	5.51	2.14	0.99	0.12	0.28	-20.00
1862	68	50.72	48.33	3.73	3.00	2.39	0.98	0.08	0.29	-20.11
1858	70	55.80	53.35	2.93	2.98	2.45	1.08	0.55	0.38	-15.98
1853	72	84.31	80.67	3.03	10.52	3.64	1.16	0.16	0.36	-15.14
1849	74	44.23	42.82	3.78	2.42	1.41	1.21	0.16	0.39	-14.46
1844	76	33.58	32.47	5.54	2.04	1.11	1.22	0.53	0.44	-14.04

HPA_{TOT} , HPA_{16} , LMW, HMW, HPA_{ALK} ($ng\ g^{-1}$)

BC ($mg\ g^{-1}$), COT ($\%$)

$\delta^{13}C_{OC}$ e $\delta^{13}C_{BC}$ ($\%$)

Tabela S2. Concentrações total dos HPAs (HPA_{TOT}), os 16 HPAs prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (HPA_{16}), soma de n-alcanos de baixo peso molecular (LMW), soma de n-alcanos de alto peso molecular (HMW), Hidrocarbonetos alquilados (HPA_{ALK}), carbono negro (BC, do inglês black carbono), isótopo do carbono negro ($\delta^{13}C_{BC}$), carbono orgânico total (COT) e o isótopo do carbono ($\delta^{13}C_{CO}$) no testemunho T4, coletado na Baía de Todos os Santos, Brasil.

ANO	PROFUNDIDADE	HPA_{TOT}	HPA_{16}	LMW	HMW	HPA_{ALK}	COT	$\delta^{13}C_{CO}$	BC	$\delta^{13}C_{BC}$
2017	0	464.02	307.61	18.77	288.84	156.42	2.23	-22.02	0.40	-22.89
2014	2	1066.43	878.97	45.58	833.40	187.46	2.08	-21.97	0.33	-23.08
2010	4	685.37	509.38	19.27	490.10	176.00	1.98	-22.01	0.38	-22.67
2007	6	620.58	449.33	20.32	429.01	171.25	2.04	-22.13	0.38	-23.44
2004	8	763.01	514.92	32.76	482.16	248.08	1.90	-22.36	0.34	-22.71
2001	10	671.86	342.63	42.04	300.59	329.23	2.00	-22.53	0.39	-23.74
1997	12	542.15	237.40	41.98	195.43	304.75	1.52	-22.06	0.22	-22.59
1994	14	364.94	163.08	29.84	133.24	201.86	1.76	-22.51	0.22	-22.86
1991	16	220.63	110.48	20.99	89.49	110.14	1.40	-21.40	0.17	-21.52
1987	18	142.22	75.36	13.82	61.54	66.85	1.29	-21.01	0.17	-23.08
1984	20	123.89	76.69	11.26	65.42	47.20	1.26	-20.66	0.17	-17.50
1981	22	70.96	48.41	6.65	41.76	22.54	1.17	-20.74	0.14	-22.71
1978	24	40.03	27.20	5.54	21.66	12.83	1.20	-20.55	0.14	-20.65
1974	26	12.50	8.76	2.72	6.04	3.75	1.20	-20.21	0.14	-22.34
1971	28	8.45	6.36	2.90	3.46	2.09	1.22	-19.58	0.17	-17.12
1968	30	5.48	4.16	1.47	2.69	1.32	1.19	-20.21	0.19	-14.13
1965	32	7.83	6.33	2.85	3.48	1.50	1.19	-20.25	0.15	-19.30
1961	34	6.51	5.54	3.02	2.51	0.98	1.29	-19.58	0.21	-16.27
1958	36	5.91	4.69	2.84	1.85	1.22	1.29	-19.58	0.24	-13.51
1955	38	4.04	3.61	2.05	1.56	0.43	1.36	-19.47	0.24	-13.75
1951	40	3.93	2.86	1.77	1.09	1.07	1.49	-21.27	0.19	-15.41
1948	42	5.14	4.38	3.16	1.21	0.76	1.90	-16.87	0.19	-17.03
1945	44	7.86	6.51	4.94	1.74	1.35	1.90	-16.77	0.21	-14.39
1942	46	5.94	5.06	4.24	0.92	0.88	1.73	-17.67	0.26	-14.19
1938	48	7.36	6.10	5.21	1.00	1.26	1.62	-19.90	0.15	-19.04
1935	50	4.50	3.74	2.97	0.87	0.76	1.50	-21.48	0.28	-17.48
1932	52	6.09	4.64	3.99	0.64	1.46	1.48	-21.08	0.28	-14.47
1928	54	2.90	2.50	1.89	0.62	0.40	1.48	-20.56	0.33	-15.13
1925	56	4.51	3.38	2.19	1.19	1.13	1.95	-18.80	0.43	-10.33
1922	58	4.27	3.36	3.03	0.33	0.91	1.56	-21.16	0.18	-20.21
1919	60	3.70	2.72	2.61	0.11	0.98	2.03	-19.26	0.41	-11.75
1915	62	3.50	2.73	2.22	0.51	0.76	1.52	-20.99	0.28	-17.35
1912	64	3.34	2.70	2.70	0.00	0.63	1.40	-20.89	0.20	-20.04
1909	66	4.44	3.09	2.87	0.23	1.34	1.80	-21.94	0.19	-20.90
1906	68	10.03	7.10	3.08	4.02	2.94	1.80	-17.91	0.37	-10.22

HPA_{TOT} , HPA_{16} , LMW, HMW, HPA_{ALK} ($ng\ g^{-1}$)

BC ($mg\ g^{-1}$), COT ($\%$)

$\delta^{13}C_{CO}$ e $\delta^{13}C_{BC}$ ($\%$)

Tabela S3. Índices diagnósticos de origem dos HPAs.

T2 CORE							
Age (yers)	Depth(cm)	Phen/Ant	Ant/(Ant + Phen)	Fluo/Pi	Fluo/[Fluo + Pyr]	BaA/(BaA + Cri)	InP/(InP + BgP)
2017	0	nc	nc	nc	nc	nc	nc
2015	2	5.31	10.53	1.26	0.56	0.41	0.61
2013	4	3.84	5.71	1.21	0.55	0.44	0.60
2011	6	3.73	5.62	1.17	0.54	0.45	0.52
2009	8	0.81	13.15	1.14	0.53	0.43	0.48
2007	10	4.67	7.51	1.15	0.54	0.42	0.47
2005	12	3.20	7.75	1.18	0.54	0.49	0.48
2003	14	0.79	12.63	1.10	0.52	0.44	0.49
2001	16	2.66	6.52	1.08	0.52	0.49	0.51
1999	18	4.21	8.09	1.18	0.54	0.50	0.55
1997	20	3.90	7.00	1.17	0.54	0.45	0.55
1995	22	3.36	8.25	1.13	0.53	0.50	0.50
1993	24	3.25	8.13	1.09	0.52	0.50	0.50
1991	26	3.57	7.28	1.14	0.53	0.48	0.49
1989	28	nc	10.94	nc	nc	nc	nc
1987	30	2.21	8.99	1.11	0.53	0.51	0.53
1985	32	3.87	10.62	1.18	0.54	0.48	0.53
1983	34	2.52	7.66	1.15	0.53	0.53	0.52
1981	36	2.24	9.14	1.08	0.52	0.51	0.53
1979	38	2.08	7.69	1.12	0.53	0.53	0.53
1977	40	1.58	7.25	1.08	0.52	0.52	0.54
1975	42	2.21	7.14	1.04	0.51	0.52	0.52
1973	44	2.27	5.01	1.07	0.52	0.52	0.54
1971	46	3.04	2.90	1.01	0.50	0.52	0.54
1969	48	3.88	2.12	1.07	0.52	0.45	0.53
1967	50	4.42	2.70	1.05	0.51	0.47	0.57
1965	52	3.81	1.73	0.99	0.50	0.42	0.51
1963	54	4.90	2.46	1.12	0.53	0.43	0.53
1961	56	5.32	1.70	1.09	0.52	0.44	0.53
1959	58	4.46	1.17	0.98	0.50	0.44	0.53
1957	60	4.96	1.01	1.09	0.52	0.45	0.53
1955	62	4.82	0.87	1.07	0.52	0.45	0.54
1953	64	5.45	1.00	0.96	0.49	0.42	0.53
1951	66	nc	nc	1.25	0.56	0.46	0.50
1949	68	nc	nc	1.35	0.57	0.45	0.54
1947	70	nc	nc	1.22	0.55	0.44	0.54
1945	72	5.17	0.86	1.10	0.52	0.42	0.51
1943	74	nc	nc	1.27	0.56	0.38	0.48
1941	76	nc	nc	1.74	0.64	0.46	0.54

T4 CORE							
Age (yers)	Depth(cm)	Phen/Ant	Ant/(Ant + Phen)	Fluo/Pir	Fluo/[Fluo + Pyr]	BaA/(BaA + Cri)	InP/(InP + BgP)
2017	0	0.99	20.34	1.02	0.50	0.42	0.44
2014	2	2.18	50.44	1.16	0.54	0.54	0.54
2010	4	0.98	22.84	1.03	0.51	0.50	0.71
2007	6	0.75	25.11	1.03	0.51	0.48	0.70
2004	8	0.45	46.77	1.00	0.50	0.49	0.72
2001	10	0.33	66.36	1.03	0.51	0.51	0.45
1997	12	0.20	68.75	1.00	0.50	0.52	0.44
1994	14	0.20	47.41	1.00	0.50	0.52	0.43
1991	16	0.18	32.40	0.88	0.47	0.53	0.44
1987	18	0.25	17.82	0.94	0.49	0.52	0.45
1984	20	0.28	13.86	1.02	0.51	0.55	0.49
1981	22	0.51	5.25	0.99	0.50	0.53	0.49
1978	24	0.60	2.85	1.06	0.52	0.52	0.45
1974	26	3.31	1.16	1.46	0.59	0.41	0.55
1971	28	nc	nc	1.46	0.59	0.41	0.54
1968	30	nc	nc	1.58	0.61	0.43	0.53
1965	32	nc	nc	1.33	0.57	0.37	0.54
1961	34	nc	nc	1.37	0.58	0.40	0.61
1958	36	nc	nc	1.77	0.64	0.37	nc
1955	38	nc	nc	1.63	0.62	nc	nc
1951	40	nc	nc	1.55	0.61	nc	nc
1948	42	nc	nc	1.24	0.55	nc	nc
1945	44	nc	nc	1.19	0.54	0.33	nc
1942	46	nc	nc	1.52	0.60	0.47	nc
1938	48	nc	nc	1.66	0.62	0.44	nc
1935	50	nc	nc	1.34	0.57	0.48	nc
1932	52	nc	nc	nc	nc	nc	nc
1928	54	nc	nc	1.34	0.57	nc	nc
1925	56	nc	nc	1.25	0.56	0.52	nc
1922	58	nc	nc	nc	nc	nc	nc
1919	60	nc	nc	nc	nc	nc	nc
1915	62	nc	nc	0.58	0.37	nc	nc
1912	64	nc	nc	nc	nc	nc	nc
1909	66	nc	nc	nc	nc	nc	nc
1906	68	2.45	0.58	1.09	0.52	0.45	0.33

CAPÍTULO 4

CONCLUSÃO GERAL

A Baía de Todos os Santos é um sistema costeiro altamente complexo, onde a distribuição do material orgânico nos sedimentos depende de uma variedade de fatores como produção primária, aporte terrígeno, profundidade, hidrodinâmica, taxas de sedimentação, fontes antropogênicas etc. No presente trabalho, a MO foi caracterizada nos níveis elementar, isotópico e molecular. As principais contribuições e conclusões são as seguintes:

Com relação ao histórico de deposição da MO e suas fontes:

- O alcance cronológico obtido neste trabalho permitiu analisar o contexto histórico da alteração da MO na região norte da BTS, antes do período de maiores mudanças significativas ocorridas a partir do desenvolvimento urbano e industrial (1950) nessa região.
- Em relação à abundância de matéria orgânica de origem natural, prevalece a MO marinha, no entanto, os n-alcenos mostram uma contribuição pequena dos derivados de fitoplâncton (baixa contribuição do C₁₇). Isto decorre da maior labilidade da MO marinha, mas também é um indicativo da baixa produtividade primária na baía. A BTS ainda pode ser considerada um sistema oligotrófico em função principalmente da escassez de nutrientes.
- Embora a amostragem no estudo seja limitada, a comparação entre os testemunhos mostra que a proximidade das fontes de contaminação e o agente

de transporte influenciam o alcance dos contaminantes. O transporte eólico é um importante agente para compostos pirogênicos.

- As atividades de produção, refino e transporte de petróleo às margens da Baía de Todos os Santos tiveram um impacto direto na qualidade dos sedimentos marinhos a partir da década de 1970. As emissões veiculares também contribuíram com o aporte antropogênico da MO nos testemunhos.
- Apesar das diversas indústrias e complexos urbanos existentes no entorno da BTS, em geral, os níveis de poluição são considerados moderados em comparação a outras baías do Brasil e do mundo. Isso possivelmente ocorre devido a troca de água constante com os oceanos, através do canal de Salvador, resultando em um curto tempo de residência de partículas sedimentares em seu interior, portanto reduzindo a quantidade de sedimento e contaminantes no ambiente.

Com relação ao uso dos marcadores e índices:

- Os índices de diagnóstico frequentemente aplicados podem fornecer informações ambíguas em ambientes tropicais. As altas temperaturas e intensidade solar, bem como a atividade microbiana intensa podem desempenhar um papel importante na determinação da taxa de degradação dos hidrocarbonetos e assim modificar as concentrações dos compostos nos quais dependem as taxas de diagnóstico. Somente o uso dos 16 HPAs prioritários podem não produzir resultados confiáveis. A verificação cruzada com o máximo de indicadores possíveis permite uma interpretação mais fiável e precisa.

- A determinação da UCM na fração alifática, dos HPAs alquilados e do BC foram importantes para a caracterização das fontes de MO na BTS.
- A maior resistência do BC à alteração em relação a outras formas de matéria orgânica o torna um rastreador útil para reconstruir a história da combustão local.

Antropoceno:

▪ Ao reconhecer o Antropoceno, também nos confrontamos com questões éticas e práticas urgentes, como a necessidade de adotar práticas sustentáveis de desenvolvimento. O Antropoceno pode representar uma nova maneira de entender a relação entre os seres humanos e o planeta, destacando nossa responsabilidade coletiva de agir de maneira consciente e sustentável para preservar a saúde e a diversidade da vida na Terra.

▪ Embora o ano de 1950 seja indicado como um limite provável para marcar o início do Antropoceno, a industrialização tardia da Baía de Todos os Santos resultou em mudanças nos padrões de deposição para os marcadores geoquímicos analisados nesse estudo apenas na década de 1980.

▪ Nossos resultados mostram a importância de recorrer a múltiplos marcadores para restringir as fontes de matéria orgânica durante o Antropoceno.

Para futuros trabalhos recomenda-se:

- Ampliar a determinações de BC para outras áreas críticas da BTS como a Baía de Aratu e a região sob influência de Salvador;

- Determinar o BC em outros compartimentos (água, atmosfera) para se compreender sua dinâmica na BTS;
- Considerar a fração BC em estudos ambientais de avaliação de risco à biota;
- Determinar a razão isotópica em n-alcanos específicos e o desenvolver índices adaptados à diversidade local de fontes de MO;
- Utilizar biomarcadores como hopanos e esteranos para melhor caracterizar os insumos antrópicos.

APÊNDICE A - JUSTIFICATIVA DA PARTICIPAÇÃO DOS COAUTORES

Artigos 1 e 2: Carine Santana Silva. Administração de projeto; Análise formal; Conceituação; Curadoria de dados; Escrita - rascunho original; Escrita - revisão e edição; Investigação; Metodologia; Visualização. Graduada em oceanografia, mestre em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (POSPETRO/ UFBA). Faz parte do Laboratório de Estudos Costeiros. Tem experiência em projetos de monitoramento ambiental de ambientes aquáticos e costeiros (nutrientes, metais e compostos orgânicos, biomarcadores de petróleo), coleta e análise de dados ambientais, avaliação e recuperação de áreas impactadas por atividades petrolíferas e avaliação de sedimento para dragagem.

Artigos 1 e 2: José Maria Landim Dominguez. Concluiu a graduação em geologia pela Universidade Federal da Bahia, onde também obteve o Mestrado em Geologia, área de concentração em Sedimentologia. Concluiu seu doutorado em Geologia e Geofísica Marinha pela Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Sciences da Universidade de Miami em 1987. Atualmente é professor titular em Geologia Costeira e Sedimentar da Universidade Federal da Bahia e coordena o inct AmbTropic - Ambientes Marinhos Tropicais. Sua participação justifica-se por: Administração de projeto; Conceituação; Escrita - revisão e edição; Supervisão, Aquisição de financiamento.

Artigo 1 e 2: Gilvan Takeshi Yogui. Possui graduação em Oceanologia pela Universidade Federal do Rio Grande (1998), mestrado em Oceanografia Química e Geológica pela Universidade de São Paulo (2002) e doutorado em Oceanografia pela Texas A&M University (2008). Atualmente é professor associado no Departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco. Tem experiência em programas

de monitoramento ambiental e estudos biogeoquímicos de compostos orgânicos, tais como hidrocarbonetos do petróleo, poluentes orgânicos persistentes, isótopos estáveis e marcadores geoquímicos de lignina. Sua participação justifica-se por: Metodologia, Validação, Supervisão, Escrita - revisão e edição.

Artigo 1: Marcos de Almeida. Doutorando em Oceanografia pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Estuda mudanças climáticas e acidificação oceânica em recifes de corais oceânico (Reserva Biológica de Atol das Rocas - Brasil) e costeiro (Área de Proteção Ambiental Marinha Recifes Serrambi - Brasil). Bacharelado em Oceanografia (2014) e mestrado em Geoquímica do Petróleo e Meio Ambiente pela Universidade Federal da Bahia (UFBA) (2017). Atuou como Técnico químico especializado no projeto "Formação do Centro de Excelência em Geoquímica do Petróleo do Instituto de Geociências da UFBA -GEOQPETROL" (2014 - 2018). Possui experiência em análises químicas de água e sedimento em monitoramento ambiental de ambientes marinhos oceânico e costeiro. Sua participação justifica-se por: Conceituação; Metodologia; Visualização; Metodologia; Escrita - revisão e edição.

ANEXO A

- COMPROVANTE DE PUBLICAÇÃO DO ARTIGO 1

Regional Studies in Marine Science								Carine Silva
Home	Main Menu	Submit a Manuscript	About	Help				
← Submissions with an Editorial Office Decision for Author								Results per page 10
Page: 1 of 1 (1 total completed submissions)								
Action	Manuscript Number	Title	Initial Date Submitted	Status Date	Current Status	Date Final Disposition Set	Final Disposition	
Action Links	RSMA-D-23-01246	CHANGES IN THE NATURE OF ORGANIC MATTER IN A LARGE TROPICAL URBAN BAY: TEMPORAL VARIATIONS AND ENVIRONMENTAL IMPLICATIONS	Sep 1 2023 12:23:42:243PM	Dec 6 2023 2:32:52:193AM	Completed - Accept	Dec 6 2023 2:32:52:070AM	Accept	
Page: 1 of 1 (1 total completed submissions)								Results per page 10

ANEXO B

- REGRAS DE FORMATAÇÃO DA REVISTA 2

Your Paper Your Way

We now differentiate between the requirements for new and revised submissions. You may choose to submit your manuscript as a single Word or PDF file to be used in the refereeing process. Only when your paper is at the revision stage, will you be requested to put your paper in to a 'correct format' for acceptance and provide the items required for the publication of your article.

To find out more, please visit the Preparation section below.

- Introduction

Types of article

Types of paper

Research paper, Baselines, Review, Short Communication, Micro Articles and Perspective papers

Description of paper types:

A distinctive feature of Marine Pollution Bulletin is the number of different types of paper which are published. 1. Research Papers form the core of the journal, with a typical length of 6000 words and a maximum of 10000 words. 2. Reviews are between 8000 and 20000 words, on topics cross traditional lines. 3. Short Communications are short research papers, with a typical length of 3000 words, and a maximum of 5000 words, 3 Figures or Tables. 4. Baseline Papers are less than 5000 words, contain an abstract and keywords, brief introductory remarks, methodology with mandatory quality assurance and quality control information, results and short discussion but do not have sections or subsections. These papers are baselines related with marine pollution (including toxicant levels; ecological and ecotoxicological data) and must bring original data and information to support a better understanding of marine environmental issues. 5. Micro Articles are very short papers, less than 3000 words or 2 pages. They must consist of a single, but well-described piece of information, namely: ? Original Data and/or a plot plus a description ? Description of a new method, experiment or instrumentation ? Descriptive case study 6. Perspective papers discuss about subjective positions, viewpoints or new concepts within less than 2000 words. The importance and influence of these special issues, which address the major marine environmental concerns of our time, is increasingly being recognised not just by the wider scientific community, but also by environmental policy makers at national and international level. The special issues proposal should be discussed with the Editors-in-Chief.

Submission checklist

You can use this list to carry out a final check of your submission before you send it to the journal for review. Please check the relevant section in this Guide for Authors for more details.

Ensure that the following items are present:

One author has been designated as the corresponding author with contact details:

- E-mail address
- Full postal address

All necessary files have been uploaded:

Manuscript.

- Include keywords
- All figures (include relevant captions)
- All tables (including titles, description, footnotes)
- Ensure all figure and table citations in the text match the files provided
- Indicate clearly if color should be used for any figures in print

Graphical Abstracts / Highlights files (where applicable)

Supplemental files (where applicable)

Further considerations

- Manuscript has been 'spell checked' and 'grammar checked'
- All references mentioned in the Reference List are cited in the text, and vice versa
- Permission has been obtained for use of copyrighted material from other sources (including the Internet)
- A competing interests statement is provided, even if the authors have no competing interests to declare
- Journal policies detailed in this guide have been reviewed
- Referee suggestions and contact details provided, based on journal requirements

For further information, visit our [Support Center](#).

- Before you begin

Ethics in publishing

Please see our information on [Ethics in publishing](#).

Declaration of competing interest

Corresponding authors, on behalf of all the authors of a submission, must disclose any financial and personal relationships with other people or organizations that could inappropriately influence (bias) their work. Examples of potential conflicts of interest include employment, consultancies, stock ownership, honoraria, paid expert testimony, patent applications/registrations, and grants or other funding. All authors, including those *without* competing interests to declare, should provide the relevant information to the corresponding author (which, where relevant, may specify they have nothing to declare). Corresponding authors should then use [this tool](#) to create a shared statement and upload to the submission system at the Attach Files step. **Please do not convert the .docx template to another file type. Author signatures are not required.**

Declaration of generative AI in scientific writing

The below guidance only refers to the writing process, and not to the use of AI tools to analyse and draw insights from data as part of the research process.

Where authors use generative artificial intelligence (AI) and AI-assisted technologies in the writing process, authors should only use these technologies to improve readability and language. Applying the technology should be done with human oversight and control, and authors should carefully review and edit the result, as AI can generate authoritative-sounding output that can be incorrect, incomplete or biased. AI and AI-assisted technologies should not be listed as an author or co-author, or be cited as an author. Authorship implies responsibilities and tasks that can only be attributed to and performed by humans, as outlined in Elsevier's [AI policy for authors](#).

Authors should disclose in their manuscript the use of AI and AI-assisted technologies in the writing process by following the instructions below. A statement will appear in the

published work. Please note that authors are ultimately responsible and accountable for the contents of the work.

Disclosure instructions

Authors must disclose the use of generative AI and AI-assisted technologies in the writing process by adding a statement at the end of their manuscript in the core manuscript file, before the References list. The statement should be placed in a new section entitled 'Declaration of Generative AI and AI-assisted technologies in the writing process'.

Statement: During the preparation of this work the author(s) used [NAME TOOL / SERVICE] in order to [REASON]. After using this tool/service, the author(s) reviewed and edited the content as needed and take(s) full responsibility for the content of the publication.

This declaration does not apply to the use of basic tools for checking grammar, spelling, references etc. If there is nothing to disclose, there is no need to add a statement.

Submission declaration and verification

Submission of an article implies that the work described has not been published previously (except in the form of an abstract, a published lecture or academic thesis, see '[Multiple, redundant or concurrent publication](#)' for more information), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. To verify compliance, your article may be checked by [Crossref Similarity Check](#) and other originality or duplicate checking software.

Preprints

Please note that preprints can be shared anywhere at any time, in line with Elsevier's [sharing policy](#). Sharing your preprints e.g. on a preprint server will not count as prior publication (see '[Multiple, redundant or concurrent publication](#)' for more information).

Preprint posting on SSRN

In support of [Open Science](#), this journal offers its authors a free preprint posting service. Preprints provide early registration and dissemination of your research, which facilitates early citations and collaboration.

During submission to Editorial Manager, you can choose to release your manuscript publicly as a preprint on the preprint server [SSRN](#) once it enters peer-review with the journal. Your choice will have no effect on the editorial process or outcome with the journal. Please note that the corresponding author is expected to seek approval from all co-authors before agreeing to release the manuscript publicly on SSRN.

You will be notified via email when your preprint is posted online and a Digital Object Identifier (DOI) is assigned. Your preprint will remain globally available free to read whether the journal accepts or rejects your manuscript.

For more information about posting to [SSRN](#), please consult the [SSRN Terms of Use](#) and [FAQs](#).

Use of inclusive language

Inclusive language acknowledges diversity, conveys respect to all people, is sensitive to differences, and promotes equal opportunities. Content should make no assumptions about the beliefs or commitments of any reader; contain nothing which might imply that one individual is superior to another on the grounds of age, gender, race, ethnicity, culture, sexual orientation, disability or health condition; and use inclusive language throughout. Authors should ensure that writing is free from bias, stereotypes, slang, reference to dominant culture and/or cultural assumptions. We advise to seek gender neutrality by using plural nouns ("clinicians, patients/clients") as default/wherever possible to avoid using "he, she," or "he/she." We recommend avoiding the use of descriptors that refer to personal attributes such as age, gender, race, ethnicity, culture, sexual orientation, disability or health condition unless they are relevant and valid. When coding terminology is used, we recommend to avoid offensive or exclusionary terms such as "master", "slave", "blacklist" and "whitelist". We suggest using alternatives that are more appropriate and (self-) explanatory such as "primary", "secondary", "blocklist" and "allowlist". These guidelines are meant as a point of reference to help identify appropriate language but are by no means exhaustive or definitive.

Reporting sex- and gender-based analyses

Reporting guidance

For research involving or pertaining to humans, animals or eukaryotic cells, investigators should integrate sex and gender-based analyses (SGBA) into their research design according to funder/sponsor requirements and best practices within a field. Authors should address the sex and/or gender dimensions of their research in their article. In cases where they cannot, they should discuss this as a limitation to their research's generalizability. Importantly, authors should explicitly state what definitions of sex and/or gender they are applying to enhance the precision, rigor and reproducibility of their research and to avoid ambiguity or conflation of terms and the constructs to which they refer (see Definitions section below). Authors can refer to the [Sex and Gender Equity in Research \(SAGER\) guidelines](#) and the [SAGER guidelines checklist](#). These offer systematic approaches to the use and editorial review of sex and gender information in study design, data analysis, outcome reporting and research interpretation - however, please note there is no single, universally agreed-upon set of guidelines for defining sex and gender.

Definitions

Sex generally refers to a set of biological attributes that are associated with physical and physiological features (e.g., chromosomal genotype, hormonal levels, internal and external anatomy). A binary sex categorization (male/female) is usually designated at birth ("sex assigned at birth"), most often based solely on the visible external anatomy of a newborn. Gender generally refers to socially constructed roles, behaviors, and identities of women, men and gender-diverse people that occur in a historical and cultural context and may vary across societies and over time. Gender influences how people view themselves and each other, how they behave and interact and how power is distributed in society. Sex and gender are often incorrectly portrayed as binary (female/male or woman/man) and unchanging whereas these constructs actually exist along a spectrum and include additional sex categorizations and gender identities such as people who are intersex/have differences of sex development (DSD) or identify as non-binary. Moreover, the terms "sex" and "gender" can be ambiguous—thus it is important for authors to define the manner in which they are used. In addition to this definition guidance and the SAGER guidelines, the [resources on this page](#) offer further insight around sex and gender in research studies.

Author contributions

For transparency, we require corresponding authors to provide co-author contributions to the manuscript using the relevant CRediT roles. The [CRediT taxonomy](#) includes 14 different roles describing each contributor's specific contribution to the scholarly output. The roles are: Conceptualization; Data curation; Formal analysis; Funding acquisition; Investigation; Methodology; Project administration; Resources; Software; Supervision; Validation; Visualization; Roles/Writing - original draft; and Writing - review & editing. Note that not all roles may apply to every manuscript, and authors may have contributed through multiple roles. [More details and an example.](#)

Changes to authorship

Authors are expected to consider carefully the list and order of authors **before** submitting their manuscript and provide the definitive list of authors at the time of the original submission. Any addition, deletion or rearrangement of author names in the authorship list should be made only **before** the manuscript has been accepted and only if approved by the journal Editor. To request such a change, the Editor must receive the following from the **corresponding author**: (a) the reason for the change in author list and (b) written confirmation (e-mail, letter) from all authors that they agree with the addition, removal or rearrangement. In the case of addition or removal of authors, this includes confirmation from the author being added or removed. Only in exceptional circumstances will the Editor consider the addition, deletion or rearrangement of authors **after** the manuscript has been accepted. While the Editor considers the request, publication of the manuscript will be suspended. If the manuscript has already been published in an online issue, any requests approved by the Editor will result in a corrigendum.

Article transfer service

This journal uses the Elsevier Article Transfer Service to find the best home for your manuscript. This means that if an editor feels your manuscript is more suitable for an alternative journal, you might be asked to consider transferring the manuscript to such a journal. The recommendation might be provided by a Journal Editor, a dedicated [Scientific Managing Editor](#), a tool assisted recommendation, or a combination. If you agree, your manuscript will be transferred, though you will have the opportunity to make changes to the manuscript before the submission is complete. Please note that your manuscript will be independently reviewed by the new journal. [More information.](#)

Copyright

Upon acceptance of an article, authors will be asked to complete a 'Journal Publishing Agreement' (see [more information](#) on this). An e-mail will be sent to the corresponding author confirming receipt of the manuscript together with a 'Journal Publishing Agreement' form or a link to the online version of this agreement.

Subscribers may reproduce tables of contents or prepare lists of articles including abstracts for internal circulation within their institutions. [Permission](#) of the Publisher is required for resale or distribution outside the institution and for all other derivative works, including compilations and translations. If excerpts from other copyrighted works are included, the author(s) must obtain written permission from the copyright owners and credit the source(s) in the article. Elsevier has [preprinted forms](#) for use by authors in these cases.

For gold open access articles: Upon acceptance of an article, authors will be asked to complete a 'License Agreement' ([more information](#)). Permitted third party reuse of gold open access articles is determined by the author's choice of [user license](#).

Author rights

As an author you (or your employer or institution) have certain rights to reuse your work. [More information](#).

Elsevier supports responsible sharing

Find out how you can [share your research](#) published in Elsevier journals.

Role of the funding source

You are requested to identify who provided financial support for the conduct of the research and/or preparation of the article and to briefly describe the role of the sponsor(s), if any, in study design; in the collection, analysis and interpretation of data; in the writing of the report; and in the decision to submit the article for publication. If the funding source(s) had no such involvement, it is recommended to state this.

Open access

Please visit our [Open Access page](#) for more information about open access publishing in this journal.

Elsevier Researcher Academy

[Researcher Academy](#) is a free e-learning platform designed to support early and mid-career researchers throughout their research journey. The "Learn" environment at Researcher Academy offers several interactive modules, webinars, downloadable guides and resources to guide you through the process of writing for research and going through peer review. Feel free to use these free resources to improve your submission and navigate the publication process with ease.

Language Services

Manuscripts should be written in English. Authors who are unsure of correct English usage should have their manuscript checked by someone proficient in the language. Manuscripts in which the English is difficult to understand may be returned to the author for revision before scientific review. Authors who require information about language editing and copyediting services pre- and post-submission please visit <https://www.elsevier.com/languagepolishing> or our customer support site at service.elsevier.com for more information. Please note Elsevier neither endorses nor takes responsibility for any products, goods or services offered by outside vendors through our services or in any advertising. For more information please refer to our Terms & Conditions: <https://www.elsevier.com/termsandconditions>.

Suggesting reviewers

Please submit the names and institutional e-mail addresses of several potential reviewers.

You should not suggest reviewers who are colleagues, or who have co-authored or collaborated with you during the last three years. Editors do not invite reviewers who have potential competing interests with the authors. Further, in order to provide a broad and balanced assessment of the work, and ensure scientific rigor, please suggest diverse candidate reviewers who are located in different countries/regions from the author group. Also consider other diversity attributes e.g. gender, race and ethnicity, career stage, etc. Finally, you should not include existing members of the journal's editorial team, of whom the journal are already aware.

Note: the editor decides whether or not to invite your suggested reviewers.

Page charges

Marine Pollution Bulletin has no page charges.

- Preparation

Queries

For questions about the editorial process (including the status of manuscripts under review) or for technical support on submissions, please visit our [Support Center](#).

NEW SUBMISSIONS

Submission to this journal proceeds totally online and you will be guided stepwise through the creation and uploading of your files. The system automatically converts your files to a single PDF file, which is used in the peer-review process.

As part of the Your Paper Your Way service, you may choose to submit your manuscript as a single file to be used in the refereeing process. This can be a PDF file or a Word document, in any format or lay-out that can be used by referees to evaluate your manuscript. It should contain high enough quality figures for refereeing. If you prefer to do so, you may still provide all or some of the source files at the initial submission. Please note that individual figure files larger than 10 MB must be uploaded separately.

References

There are no strict requirements on reference formatting at submission. References can be in any style or format as long as the style is consistent. Where applicable, author(s) name(s), journal title/book title, chapter title/article title, year of publication, volume number/book chapter and the article number or pagination must be present. Use of DOI is highly encouraged. The reference style used by the journal will be applied to the accepted article by Elsevier at the proof stage. Note that missing data will be highlighted at proof stage for the author to correct.

Formatting requirements

There are no strict formatting requirements but all manuscripts must contain the essential elements needed to convey your manuscript, for example Abstract, Keywords, Introduction, Materials and Methods, Results, Conclusions, Artwork and Tables with Captions.

If your article includes any Videos and/or other Supplementary material, this should be included in your initial submission for peer review purposes.

Divide the article into clearly defined sections.

Abstract

Abstracts should not exceed 150 words.

Keywords

Immediately after the abstract, provide a maximum of 6 keywords, using American spelling and avoiding general and plural terms and multiple concepts (avoid, for example, "and", "of"). Where relevant these should include the main species concerned, the geographical area and the contaminant. Be sparing with abbreviations: only abbreviations firmly established in the field may be eligible. These keywords will be used for indexing purposes.

Please note that the instructions related to Abstract and Graphical abstract still apply to all new submissions.

Peer review

This journal operates a single anonymized review process. All contributions will be initially assessed by the editor for suitability for the journal. Papers deemed suitable are then typically sent to a minimum of one independent expert reviewer to assess the scientific quality of the paper. The Editor is responsible for the final decision regarding acceptance or rejection of articles. The Editor's decision is final. Editors are not involved in decisions about papers which they have written themselves or have been

written by family members or colleagues or which relate to products or services in which the editor has an interest. Any such submission is subject to all of the journal's usual procedures, with peer review handled independently of the relevant editor and their research groups. [More information on types of peer review](#).

REVISED SUBMISSIONS

Use of word processing software

Regardless of the file format of the original submission, at revision you must provide us with an editable file of the entire article. Keep the layout of the text as simple as possible. Most formatting codes will be removed and replaced on processing the article. The electronic text should be prepared in a way very similar to that of conventional manuscripts (see also the [Guide to Publishing with Elsevier](#)). See also the section on Electronic artwork.

To avoid unnecessary errors you are strongly advised to use the 'spell-check' and 'grammar-check' functions of your word processor.

LaTeX

You are recommended to use the Elsevier article class [elsarticle.cls](#) to prepare your manuscript and [BibTeX](#) to generate your bibliography.

Our [LaTeX site](#) has detailed submission instructions, templates and other information.

Essential title page information

- **Title.** Concise and informative. Titles are often used in information-retrieval systems. Avoid abbreviations and formulae where possible.
- **Author names and affiliations.** Please clearly indicate the given name(s) and family name(s) of each author and check that all names are accurately spelled. You can add your name between parentheses in your own script behind the English transliteration. Present the authors' affiliation addresses (where the actual work was done) below the names. Indicate all affiliations with a lower-case superscript letter immediately after the author's name and in front of the appropriate address. Provide the full postal address of each affiliation, including the country name and, if available, the e-mail address of each author.
- **Corresponding author.** Clearly indicate who will handle correspondence at all stages of refereeing and publication, also post-publication. This responsibility includes answering any future queries about Methodology and Materials. **Ensure that the e-mail address is given and that contact details are kept up to date by the corresponding author.**
- **Present/permanent address.** If an author has moved since the work described in the article was done, or was visiting at the time, a 'Present address' (or 'Permanent address') may be indicated as a footnote to that author's name. The address at which the author actually did the work must be retained as the main, affiliation address. Superscript Arabic numerals are used for such footnotes.

Highlights

Highlights are mandatory for this journal as they help increase the discoverability of your article via search engines. They consist of a short collection of bullet points that capture the novel results of your research as well as new methods that were used during the study (if any). Please have a look at the [example Highlights](#).

Highlights should be submitted in a separate editable file in the online submission system. Please use 'Highlights' in the file name and include 3 to 5 bullet points (maximum 85 characters, including spaces, per bullet point).

Abstract

A concise and factual abstract is required. The abstract should state briefly the purpose of the research, the principal results and major conclusions. An abstract is often

presented separately from the article, so it must be able to stand alone. For this reason, References should be avoided, but if essential, then cite the author(s) and year(s). Also, non-standard or uncommon abbreviations should be avoided, but if essential they must be defined at their first mention in the abstract itself.

Graphical abstract

Although a graphical abstract is optional, its use is encouraged as it draws more attention to the online article. The graphical abstract should summarize the contents of the article in a concise, pictorial form designed to capture the attention of a wide readership. Graphical abstracts should be submitted as a separate file in the online submission system. Image size: Please provide an image with a minimum of 531 × 1328 pixels (h × w) or proportionally more. The image should be readable at a size of 5 × 13 cm using a regular screen resolution of 96 dpi. Preferred file types: TIFF, EPS, PDF or MS Office files. You can view [Example Graphical Abstracts](#) on our information site.

Formatting of funding sources

List funding sources in this standard way to facilitate compliance to funder's requirements:

Funding: This work was supported by the National Institutes of Health [grant numbers xxxx, yyyy]; the Bill & Melinda Gates Foundation, Seattle, WA [grant number zzzz]; and the United States Institutes of Peace [grant number aaaa].

It is not necessary to include detailed descriptions on the program or type of grants and awards. When funding is from a block grant or other resources available to a university, college, or other research institution, submit the name of the institute or organization that provided the funding.

If no funding has been provided for the research, it is recommended to include the following sentence:

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Artwork

Electronic artwork

General points

- Make sure you use uniform lettering and sizing of your original artwork.
- Preferred fonts: Arial (or Helvetica), Times New Roman (or Times), Symbol, Courier.
- Number the illustrations according to their sequence in the text.
- Use a logical naming convention for your artwork files.
- Indicate per figure if it is a single, 1.5 or 2-column fitting image.
- For Word submissions only, you may still provide figures and their captions, and tables within a single file at the revision stage.
- Please note that individual figure files larger than 10 MB must be provided in separate source files.

A detailed [guide on electronic artwork](#) is available.

You are urged to visit this site; some excerpts from the detailed information are given here.

Formats

Regardless of the application used, when your electronic artwork is finalized, please 'save as' or convert the images to one of the following formats (note the resolution requirements for line drawings, halftones, and line/halftone combinations given below): EPS (or PDF): Vector drawings. Embed the font or save the text as 'graphics'.

TIFF (or JPG): Color or grayscale photographs (halftones): always use a minimum of 300 dpi.

TIFF (or JPG): Bitmapped line drawings: use a minimum of 1000 dpi.

TIFF (or JPG): Combinations bitmapped line/half-tone (color or grayscale): a minimum of 500 dpi is required.

Please do not:

- Supply files that are optimized for screen use (e.g., GIF, BMP, PICT, WPG); the resolution is too low.
- Supply files that are too low in resolution.
- Submit graphics that are disproportionately large for the content.

Color artwork

Please make sure that artwork files are in an acceptable format (TIFF (or JPEG), EPS (or PDF), or MS Office files) and with the correct resolution. If, together with your accepted article, you submit usable color figures then Elsevier will ensure, at no additional charge, that these figures will appear in color online (e.g., ScienceDirect and other sites) regardless of whether or not these illustrations are reproduced in color in the printed version. **For color reproduction in print, you will receive information regarding the costs from Elsevier after receipt of your accepted article.** Please indicate your preference for color: in print or online only. [Further information on the preparation of electronic artwork.](#)

Figure captions

Ensure that each illustration has a caption. A caption should comprise a brief title (**not** on the figure itself) and a description of the illustration. Keep text in the illustrations themselves to a minimum but explain all symbols and abbreviations used.

References

Citation in text

Please ensure that every reference cited in the text is also present in the reference list (and vice versa). Any references cited in the abstract must be given in full. Unpublished results and personal communications are not recommended in the reference list, but may be mentioned in the text. If these references are included in the reference list they should follow the standard reference style of the journal and should include a substitution of the publication date with either 'Unpublished results' or 'Personal communication'. Citation of a reference as 'in press' implies that the item has been accepted for publication.

Data references

This journal encourages you to cite underlying or relevant datasets in your manuscript by citing them in your text and including a data reference in your Reference List. Data references should include the following elements: author name(s), dataset title, data repository, version (where available), year, and global persistent identifier. Add [dataset] immediately before the reference so we can properly identify it as a data reference. The [dataset] identifier will not appear in your published article.

Preprint references

Where a preprint has subsequently become available as a peer-reviewed publication, the formal publication should be used as the reference. If there are preprints that are central to your work or that cover crucial developments in the topic, but are not yet formally published, these may be referenced. Preprints should be clearly marked as such, for example by including the word preprint, or the name of the preprint server, as part of the reference. The preprint DOI should also be provided.