

Estimativa das cargas de poluição difusa avaliando os hidrogramas

0.1 Autores

Lília Maria de Oliveira¹ and Éber José de Andrade Pinto² and Philippe Maillard³

0.2 Resumo

Neste trabalho propomos um método de uso do hidrograma na obtenção da carga difusa em 14 estações de qualidade de água localizadas na bacia do rio das velhas. A ascensão do hidrograma de vazões indica o período de contribuição da bacia com o escoamento superficial, após atingir o pico do hidrograma o volume escoado superficialmente se reduz durante a recessão até que se atinja a contribuição final pelo escoamento de base. O escoamento superficial é responsável pela "limpeza" inicial do solo da bacia, e traz consigo grande quantidade de poluentes difusos presentes no solo, sendo esta quantidade função do uso e ocupação do solo da bacia. Por outro lado em período sem ou com reduzida ocorrência de precipitação, não há geração de escoamento superficial, e os poluentes transportados são de origem pontual, advindos do lançamento de efluentes no curso de água. Neste trabalho aplicamos o seguinte conceito: durante a ascensão do hidrograma de cheia são transportados poluentes de origem pontual e difusa e as menores vazões do período de estiagem, que caracterizam o escoamento de base, são responsáveis pelo transporte de poluição pontual. Para os hidrogramas de 14 estações de monitoramento de qualidade, gerados para o período de abril de 2008 a março de 2013, identificamos as cargas de nitrato e fósforo produzidas durante

¹CEFET-MG, Av. Amazonas, 5354, Belo Horizonte, Brasil Tel.: +55-31-33770361 email: lilia@deii.cefetmg.br

²Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, Brasil; Tel.: +55-31-33770361; email: eber.andrade@cprm.gov.br

³Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Geociencias, Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, Brasil; Tel.: +55-31-33770361; email: philippermaillard@yahoo.com.br

a ascensão (cheia) e as cargas geradas durante o transporte de poluentes pelo escoamento de base (seca). A diferença entre as cargas de cheia e seca, produziram uma estimativa da poluição difusa em cada estação, para os 5 anos avaliados. Posteriormente calculamos a carga de poluição difusa incremental unitária entre duas estações e a correlacionamos com o uso do solo da área de contribuição específica (ECA), tomado para diferentes distâncias do curso de água (ECA e faixas). Apesar de ser uma aproximação inicial, os resultados obtidos foram bastante promissores e melhoram o desempenho do modelo de nitrato em até 51% para o coeficiente de determinação em uma faixa 150 metros, quando comparado ao modelo desenvolvido com dados de todo período chuvoso. Para o fósforo total, não foi possível gerar modelo, em função da sua retenção no solo durante anos mais secos e posterior liberação em anos chuvosos.

0.3 Palavras-Chave

Qualidade das águas, Uso e ocupação do solo, Poluição difusa, Hidrograma, Escoamento superficial.

0.4 Introdução

A qualidade das águas de um rio, medida através de seus parâmetros de qualidade, é influenciada pelo seu regime de escoamento, que pode promover o aumento ou a redução da concentração de nutrientes na água (Gardi, 2001; Poor e McDonnell, 2007).

Kronvang e Bruhn (1996) avaliaram a concentração de fósforo (P) e nitrogênio (N) em dois rios da Dinamarca durante dois anos (1987-1989). A quantidade de fósforo total (TP) transportado em condições de seca e chuva apresentou valores diferentes. Durante o primeiro ano de estudo, 67% e 43% de TP foi transportado durante as chuvas nas duas bacias avaliadas, respectivamente. No segundo ano de estudo este valor foi para 71 e 37%. Já o nitrogênio total (TN) teve sua concentração aumentada sempre que havia aumento na vazão.

A concentração das frações de fósforo reagiu de forma diferente durante os períodos de seca e de chuva em ambos os rios. A relação vazão-concentração para Fósforo inorgânico dissolvido (DIP) foi razoavelmente bem definida durante condições de seca (menor vazão) em um dos rios e em condições de cheia a concentração de DIP não esteve relacionada com a vazão. O comportamento da vazão e da concentração para fósforo inorgânico particulado (PIP) foram semelhantes nos dois rios, mas não foi possível estabelecer uma relação entre as duas variáveis na seca ou na chuva.

De acordo com Davis *et al.* (2014) em anos mais secos, ou seja, com menor volume de escoamento superficial, ocorre menor lixiviação do solo promovendo o acúmulo de nitrogênio

(N) e fósforo (P) nos solos e sedimentos. Assim a ocorrência de eventos de precipitação, posteriores a estes anos secos, faz com que o transporte destes nutrientes resultem em aumento na concentração de N e P nas águas receptoras. Por outro lado, anos mais úmidos, com melhor distribuição das chuvas, resultam em menor concentração de N e P no curso de água devido à contínua lavagem dos nutrientes pelo escoamento superficial.

Segundo Donner e Scavia (2007) parte da bacia do rio Mississippi foi responsável pelo fluxo de nitrato para o Golfo do México, entre os anos de 1980 e 2002. A área avaliada de 3.2 milhões de Km^2 , possuía 60 % da ocupação dada pelo cultivo de soja e milho.

O estudo revelou que a precipitação ocorrida nesta área foi responsável pela maior parte do nitrato disponibilizado para o Golfo do México. A precipitação média anual sobre a área de estudo foi de 961 mm, 19% maior que média anual da chuva quando toda a área da bacia do rio Mississippi foi considerada.

A análise de regressão estabeleceu uma relação linear entre o fluxo de nitrato e a precipitação durante os meses de maio a junho ($R^2 = 0,57$). Considerando o aumento na precipitação, nos meses de novembro a maio, obteve-se uma relação mais forte ($R^2 = 0,64$).

Stutter *et al.* (2008) avaliaram a variação na concentração de frações de fósforo (fosfato, fósforo orgânico dissolvido - DOP e fósforo particulado - PP), Sedimento - SS e nitrato em 5 eventos chuvosos que ocorreram em duas pequenas bacias (4 e 51 km^2) na Escócia, e foram precedidos por diferentes condições de umidade antecedente.

O primeiro evento de chuva ocorreu em agosto após um período mais longo de estiagem e foi acompanhado do aumento na concentração de fosfato, DOP e PP durante a ascensão e pico do hidrograma, durante a recessão ocorreu a redução da concentração do fósforo. O comportamento da concentração do nitrato foi semelhante, entretanto com menor variação na concentração durante ascensão, pico e recessão do hidrograma.

Os eventos 2 e 3, ocorreram no mês de outubro, após as chuvas de agosto. A concentração de nitrato foi maior que o valor obtido para o mês de agosto, considerando ascensão, pico e recessão do hidrograma. Já a concentração de fosfato, DOP e PP apresentou menor variação ao longo do hidrograma. O quarto e quinto eventos foram monitorados em março, mês com menor precipitação, sendo que o período que antecedeu o quarto evento foi mais chuvoso quando comparado ao período antecedente ao quinto evento. As maiores concentrações de fosfato e DOP ocorreram durante a ascensão e pico do hidrograma do 5º evento estudado. Já PP apresentou maior concentração no início da ascensão do hidrograma do 4º evento. A concentração de nitrato apresentou uma queda do 4º para o 5º evento.

Considerando os 5 eventos, a concentração de fosfato e DOP apresentaram maiores valores para o 1º evento (agosto) e para o nitrato os maiores valores ocorreram no 2 e 3 eventos. Em todos os eventos avaliados a concentração de PP acompanhou a variação da concentração de sedimento - SS, que por sua vez reproduziu o hidrograma aumentando na ascensão, com maior concentração no pico e redução durante a recessão.

Pesquisas de manejo de bacias nos Estados Unidos e no Báltico sugerem que o acúmulo de nutrientes no solo, decorrente de lançamentos realizados ao longo do anos, resulta em uma estacionariedade biogeoquímicas destes nutrientes na bacia. A existência destas áreas com armazenamento de nutrientes amortece quaisquer variações biogeoquímica que ocorram na bacia, tais como, redução na entradas de fertilizantes (Green *et al.*, 2007; Basu *et al.*, 2010).

Poor e McDonnell (2007) utilizaram o monitoramento de eventos de chuva, vazão e concentração de nutrientes, para determinar se o aumento da vazão produzia a "diluição" de um nutriente o que pode indicar a dominância de uma fonte pontual, ou o aumento da vazão implicava em aumento na "concentração" do nutriente na água o que pode indicar a descarga de uma fonte difusa.

A pesquisa de Poor e McDonnell (2007) foi conduzida em 3 bacias com características similares (área, geologia, clima, etc) mas diferentes usos do solo (floresta, agricultura e urbano), os resultados mostraram diferenças marcantes nas taxas de exportação de nitrato, em períodos de maior precipitação (outono, inverno e primavera) nas três bacias hidrográficas monitoradas. A bacia com uso por floresta mostrou exportação mínima nos três eventos monitorados e a bacia com uso urbano apresentou alta taxa de exportação para os três eventos. Já a bacia com uso agrícola exibiu exportação elevada no outono, similar à bacia hidrográfica urbana. Entretanto, durante o restante do período chuvoso (inverno e primavera) a exportação de nitrato diminuiu progressivamente na bacia com uso agrícola, os autores atribuíram este resultado devido ao fato do nitrato ter sido lançado na seca e as primeiras chuvas do outono levaram maior quantidade de nitrato para o curso de água.

Outram *et al.* (2014; 2016) avaliaram o rio Wensum que possui 75 km de comprimento, no leste da Inglaterra. A bacia Wensum (570 km²) é dividida em 20 sub-bacias hidrográficas, uma das quais, com 19,7 km² e é a sub-bacia Blackwater, localizada na cabeceira da bacia de Wensun sendo intensamente monitorada como parte do projeto Wensum DTC. O uso do solo na sub-bacia é predominantemente agricultura (74%), seguido de pastagem (12%) e florestas (11%).

O monitoramento foi realizado na foz da sub-bacia de Blackwater com registro dos dados de: vazão, chuva, águas subterrâneas, concentração de amônia, nitrato, fósforo total (TP) e fósforo reativo total (TRP), realizado a cada 30 minutos.

A combinação do monitoramento detalhado de nitrato, TP e dados hidrológicos com dados de aplicação de fertilizantes produziram uma nova compreensão dos fatores que controlam o transporte de nitrato e fósforo total (TP) para a foz do rio. A precipitação total anual e a infiltração foram importantes para o transporte do nitrato e de TP, sendo os fluxos escoados de nitrato e fósforo total em um ano chuvoso o dobro do registrado em um ano seco.

Os autores avaliaram que eventos chuvosos subsequente a períodos secos levaram a uma elevação temporária de nitrato e particularmente das cargas de TP, em função da interação

do escoamento superficial sobre reservas antigas de nutrientes. O calendário de aplicação de fertilizantes teve pouco impacto sobre o transporte de nutrientes e reduções realizadas na entrada anual de fertilizante em função da rotação de culturas, não resultaram em semelhante redução na disponibilização de nitrato ou TP.

Segundo Bowes *et al.* (2008; 2014) em rios onde as fontes pontuais são a forma preponderante da poluição, com a quantidade de fósforo lançada suposta constante no tempo, tem-se que a concentração de fósforo diminui com o aumento da vazão. De maneira inversa, em rios onde o fósforo provém principalmente de fontes difusas o aumento da vazão é acompanhado de um aumento na concentração de fósforo na água. Estas suposições também foram realizadas nos estudos de Jarvie *et al.* (2006); Jordan *et al.* (2007); Wood *et al.* (2005).

Considerando estas suposições Bowes *et al.* (2008) propôs um modelo, baseado em uma função de potência, para estimar a quantidade de fósforo derivado de fontes difusas e pontuais a partir da vazão escoada pelo curso de água. O modelo foi calibrado e validado utilizando dados semanais de monitoramento de fósforo e vazão durante um período de 2 anos em 3 bacias do Reino Unido.

Os resultados obtidos na estimativa da carga difusa e pontual de fósforo foram considerados adequados para os pontos estudados. Entretanto, um detalhamento maior na coleta de dados para pontos com preponderante poluição por fontes pontuais é necessário, haja visto ter ocorrido nestes locais a maior dificuldade em estimar as cargas difusas. O monitoramento de eventos específicos de precipitações intensas, assim como a inclusão de dados de chuva no modelo foram apontados com possíveis soluções para este problema.

Por outro lado os autores atentam para o problema de que os dados produzidos pela Agência Ambiental do Reino Unido e outras agências governamentais terem frequência mensal o que não é adequado ao estabelecimento da relação vazão-carga de fósforo, pois não são capazes de retratar adequadamente a variação da vazão-fósforo no tempo.

O modelo desenvolvido assume que o fósforo total (TP) é relativamente constante. Entretanto a presença de TP na água está sujeita a processos que podem alterar a sua concentração, tais como interações com sedimentos e biota, e a suspensão/ressuspensão de fósforo particulado (Bowes *et al.*, 2008).

O modelo pareceu ser capaz de lidar com estas perturbações através do ajuste dos seus coeficientes, mas pode não obter bons resultados para rios com altas taxas de processamento do fósforo, ou seja, sítios onde a retenção ou libertação TP dentro do canal respondem pela maior proporção da carga total TP.

Os vários estudos aqui apresentados avaliaram a concentração de nutrientes transportados no curso de água em diferentes condições de umidade antecedente e indicaram que o comportamento do nitrato e fósforo foi dependente da condição de umidade.

Estudos como os desenvolvidos por Poor e McDonnell (2007); Stutter *et al.* (2008); Oustram *et al.* (2014; 2016) ainda são de difícil realização no Brasil, uma vez que o monitora-

mento detalhado de nutrientes (ex. nitrato e fósforo) e da vazão na discretização temporal adequada para eventos de chuva são de elevado custo financeiros e desta forma são realizados em poucas bacias. Os dados de qualidade da água obtidos pelo estado de Minas Gerais passaram a ter maior frequência de monitoramento a partir de 2008, quando a frequência de obtenção dos dados passou a ser mensal.

Considerando a geração de nutrientes em diferentes condições de umidade, ou seja, para diferentes volumes escoados no curso de água e também para diferentes condições de saturação do solo, alguns estudos tentam estabelecer a relação do fósforo na água e o uso e ocupação do solo da bacia (Sliva e Williams, 2001; Howarth *et al.*, 2002; Buck *et al.*, 2004; Salvia-Castellví *et al.*, 2005; Maillard e Santos, 2008; Ouyang *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2015; Oliveira *et al.*, 2016).

Oliveira *et al.* (2016) avaliaram a relação entre a carga unitária incremental (kg/km^2 dia) de nitrato, amônia, oxigênio dissolvido (OD) e fósforo total (TP) monitorada em 12 períodos chuvosos ocorridos entre 2001 e 2013 em 17 estações localizadas na calha principal do rio das Velhas. Foram delimitadas áreas de contribuição exclusiva entre duas estações (ECAS) e obtidas faixas de diferentes larguras (150, 300, 600 e 900 metros) para as ECAs. O uso do solo era bastante diversificado entre as categorias: mineração, agricultura, pecuária, urbano e floresta, sendo obtido o percentual de cada categoria para as faixas e ECAs.

Os autores conseguiram relacionar as categorias de LULC as alterações na carga incremental unitária de amônia e OD, sendo os melhores resultados obtidos para a ECA, com coeficiente de determinação de 0.83 e 0.77, respectivamente. Entretanto, para o nitrato somente foi possível estabelecer um modelo para a faixa 150 m ($R^2 = 0,31$) e para o fósforo total, nenhum modelo foi estabelecido. A dificuldade em estabelecer modelos para o nitrato e para o fósforo foi atribuída a presença de fontes pontuais (esgoto) e a retenção e liberação de fósforo pelo canal, respectivamente.

A relação entre categorias de LULC e aspectos da paisagem foram avaliadas por Li *et al.* (2015) para a amônia, nitrato e nitrogênio total. Foram utilizados 18 pontos de monitoramento e 8 categorias LULC. Os modelos obtidos retiveram somente a categoria urbano como variável explicativa, as demais categorias de LULC não foram utilizadas. O autor justificou a dificuldade na definição dos modelos a presença de fontes pontuais na bacia, reforçando assim a necessidade de estimarmos separadamente a carga proveniente de fontes pontuais e difusas.

O presente estudo apresenta um método para estimativa das cargas difusas e pontuais em 14 pontos de monitoramento da bacia do rio das Velhas considerando os parâmetros nitrato e fósforo total. O método se baseia nos seguintes apontamentos realizados pelos estudos anteriormente descritos:

- As maiores cargas de poluição difusa ocorrem durante a ascensão dos primeiros hidrogramas após um período de estiagem, devido a lixiviação inicial de nutrientes deposi-

tados no solo da bacia;

- É possível estimar a carga difusa de nitrato e fósforo total de uma bacia, em um dado período de chuvas, considerando a subtração da "carga do período chuvoso", a qual representa a soma das contribuições difusa e pontual, da "carga do período seco anterior", que representa preponderantemente a carga pontual;
- O uso do solo das áreas de contribuição exclusiva (ECA) e de faixas de diferentes larguras, estabelecidas nas margens dos rios, influencia de maneira diferente a carga incremental unitária da ECA.

Assim, o método de separação das cargas difusas e pontuais se apoia nas seguintes afirmações:

- Durante o período de chuva as cargas de nitrato e fósforo total são decorrentes da entrada de fontes pontuais e difusas;
- A carga do período seco, anterior às chuvas, avaliadas nas estações de monitoramento do rio das Velhas, é decorrente das fontes pontuais existentes na bacia.

0.5 Materiais e Métodos

0.5.1 Área de Estudo

A Bacia do Rio das Velhas com área de 27,887 km^2 está localizada na região central do estado de Minas Gerais - Brasil (Figura 1) abrigando uma população de aproximadamente 4,4 milhões de habitantes (CBH, 2015), sendo que a maior parte desta população vive na capital do estado e entorno, definida como Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH).

O clima predominante na bacia é o tropical semi-úmido de altitude, com estações de seca e chuva bem definidas. A precipitação diminui de montante para jusante, com média anual de 1600-1700 mm próximo as nascentes, e cerca de 1100 mm na foz da bacia (Pinto, et. al., 2011). O semestre mais chuvoso na bacia compreende os meses de outubro a março, período no qual se verifica a elevação do nível das águas dos cursos de água (Camargos, 2005).

O relevo apresenta vales estreitos e fortemente encaixados na parte alta da bacia e grande quantidade de meandros no trecho médio e baixo do rio que percorre uma extensão de 802 km, nascendo a uma altitude de aproximadamente, 1.500 m e com foz no Rio São Francisco a uma altitude de 478 m (IGAM, 2013).

O uso do solo da bacia foi classificado em 8 classes principais: 26,4 % Cerrado (Sa), 21,3 % Campo (Gl), 25,2 % Agropastoril (AP), 15,3 % Floresta (Ft), 0,8% Mata Ciliar (Rf), 4,2% Afloramento/Mineração (RM), 3,3 % Reflorestamento (TP), 2,9 % Urbano (Ub) e 0,6% Água, Nuvens e Sem informação (WC), Figura 1.

Tabela 1: Vazões características das estações fluviométricas utilizadas - SQ.

Estação (SQ)	Área Drenagem (km^2)	Q100%	Q95%	Q50%	Q5%
1(41199998)	1678.5	8.26	15.2	24.3	90
2(41260000)	3735.1	21.1	24.8	45.2	162
3(41340000)	4852.5	22.7	30.6	53.4	207
4(41410000)	6296	27.6	32.8	61.4	271
5(41600000)	8046.8	31.3	41.2	72.8	338
6(41818000)	16658	47	56.2	111	608
7(41990000)	26019.4	54.4	63.8	157	942

O mapeamento do uso do solo foi realizado a partir do uso de imagens RapidEye do ano 2010 com resolução de 5 metros. A classificação das imagens com utilização de regras baseadas principalmente na resposta espectral de cada alvo foi realizada com o software Trimble eCognition Developer 8.4.

Foram utilizadas 14 estações de monitoramento de qualidade das águas e 7 estações de monitoramento de vazão, inseridas na calha principal do rio das Velhas (Figura 1). Os dados de qualidade das águas possuem frequência de amostragem mensal e os de vazões frequência diária. O período de análise dos dados foi de 2008 a 2013.

As estações de vazão consideradas no cálculo da carga de nitrato e fósforo total apresentam as seguintes vazões médias diárias características do período de 04/2008 a 04/2013 (Tabela 1). A coleta de dados foi realizada diariamente (7:00 e 17:00 hs) e os dados disponibilizados pela Agência Nacional de Águas (ANA).

0.5.2 Metodologia de Monitoramento

A seleção das 14 estações de qualidade (SWQ) e do período de análise (2008 a 2013) foi realizada em função da necessidade de possuímos dados simultâneos de nitrato e fósforo total em períodos coincidentes com a ascensão dos hidrogramas. Como o monitoramento dos níveis dos rios para estimativa das vazões é realizado duas vezes ao dia (07 e 17 horas), não foi possível trabalhar com as estações fluviométricas com áreas de drenagem menor que $1500 km^2$ (que possui menor tempo de concentração), uma vez que esta frequência de monitoramento não possibilita o traçado do hidrograma de cheia. Os dados de qualidade da água anteriores a 2008 não foram utilizados, pois a frequência de amostragem era trimestral (4 dados/ano).

Os dados de nitrato e fósforo total foram obtidos junto ao IGAM, na forma de concentração (mg/l) e a vazão (m^3/s) junto a ANA. Como algumas estações de vazão não coincidiam com as estações de monitoramento de qualidade foi realizada a transferência dos dados para os pontos de monitoramento de qualidade de água por correlação entre áreas de drenagem, conforme equações 1 e 2.

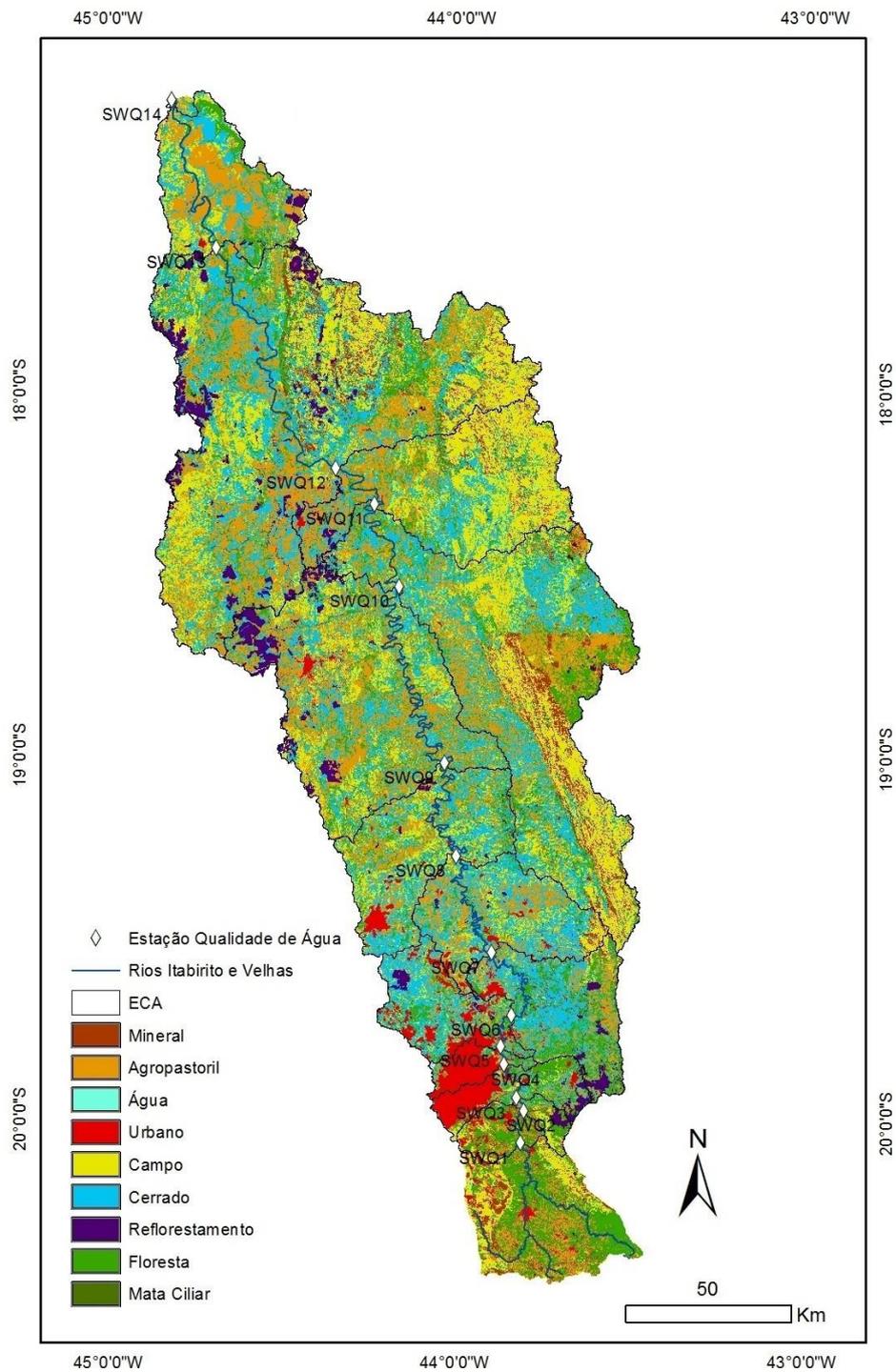


Figura 1: Mapa da bacia do rio das Velhas mostrando as classes de LULC avaliadas, a área de contribuição exclusiva (ECA) e as estações de monitoramento (vazão e qualidade)

$$Cf_{wQ/Q} = \frac{A_{wQ}}{A_Q} \quad (1)$$

$$Q_{wQ} = Q \times Cf_{wQ/Q} \quad (2)$$

onde:

- $Cf_{wQ/Q}$ é o fator compensatório de área (adimensional);
- A_{wQ} é a área de contribuição na estação de qualidade da água (km^2);
- A_Q é a área de contribuição na estação de monitoramento das vazões (km^2);
- Q_{wQ} é a vazão na estação de qualidade da água (m^3 /s);
- Q é a vazão na estação fluviométrica (m^3 /s).

Os dados de nitrato e fósforo total foram coletados mensalmente de junho de 2008 a junho de 2013. A concentração foi então convertida em carga para as 14 estações de monitoramento usando a equação 3:

$$L = K * C * Q_{wQ} \quad (3)$$

onde:

- L é a carga em kg/dia;
- K é uma constante de conversão de unidades (86.4);
- C é a concentração em mg/l;
- Q_{wQ} é a vazão em m^3 /s .

Para que cada estação de monitoramento de qualidade pudesse ser analisada de maneira independente, a sua carga não deveria ser afetada pela estação de montante. Assim foi criada para cada estação uma área de contribuição exclusiva (ECA) baseada na definição das áreas de drenagem das 14 estações de qualidade, Figura 2.

As datas com medidas de concentrações e das vazões para cálculo das cargas nas épocas úmidas e de estiagem, relativa aos 5 períodos avaliados foram definidas através da análise visual do hidrograma nos 14 pontos de monitoramento de qualidade de águas, conforme exemplo da Figura 3.

Nos períodos de seca selecionamos as cargas dos parâmetros considerando as datas de coleta com os menores valores de vazão, supondo a ocorrência somente do escoamento de

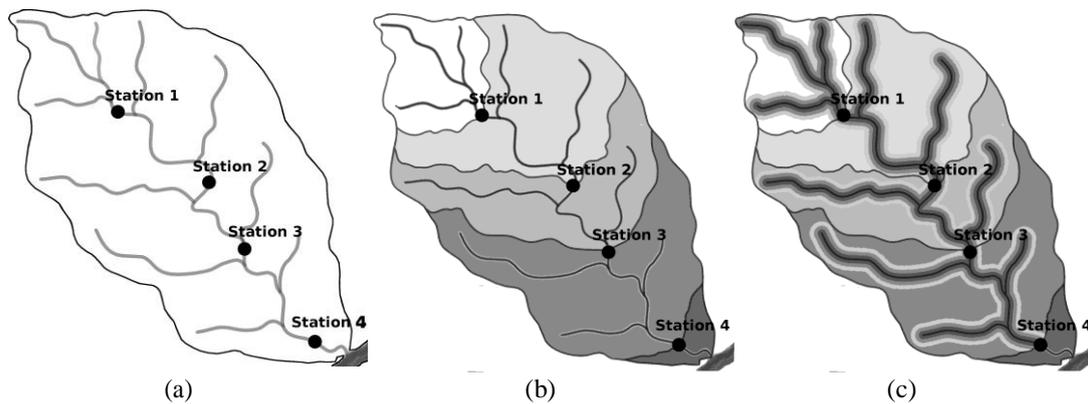


Figura 2: Áreas de contribuição exclusiva (ECA) e as faixas foram criadas a partir do modelo digital do terreno: (a) bacia com hidrografia e estações de qualidade de água, (b) determinação da ECA, e (c) faixas de largura variável (buffers) em ambos os lados do rio.

base neste período de monitoramento. A Figura 4 exemplifica a situação de seca na estação 14, durante o período 2008-2009, onde foram selecionados três valores de carga de fósforo na seca.

Para o período chuvoso de 2008-2009 foram selecionadas três valores de carga medidas durante os períodos de ascensão dos hidrogramas nas datas indicadas pelas setas na Figura 4.

O mapeamento do uso do solo realizado com as informações de 2010 foi considerado como representativo de todo o período de análise, ou seja, não ocorreram alterações significativas no uso e ocupação do solo. Assim, pode se adotar um valor representativo da carga difusa incremental unitária (UIDL) de cada ECA para o período do estudo, de 2008 a 2013.

A estimativa da carga difusa incremental unitária (UIDL) em, $kg\ km^{-2}\ dia^{-1}$, nas 14 ECA's foi realizada da seguinte forma:

- Inicialmente, em cada estação de QA, selecionamos as datas com medidas de concentrações e de vazões para cálculo das cargas nas épocas úmidas e de estiagem, relativa aos 5 períodos avaliados como descrito nos parágrafos anteriores;
- Com os dados obtidos no item anterior, calculamos as cargas, L, de cada parâmetro empregando a equação 3 e, se necessário, as equações 2 e 1;
- Em cada um dos 5 períodos (j), como ilustrado na figura 3, para as épocas úmidas e de estiagem calculamos a carga mediana de nitrato e fósforo total em cada estação (i). A mediana foi selecionada por ser uma medida de tendência central que reduz o peso dado aos valores extremos (Miller, 1993). O valor mediano da carga de cada um dos 5 períodos considerados é representado por $(LxY_{i,j})$, onde x representa o parâmetro

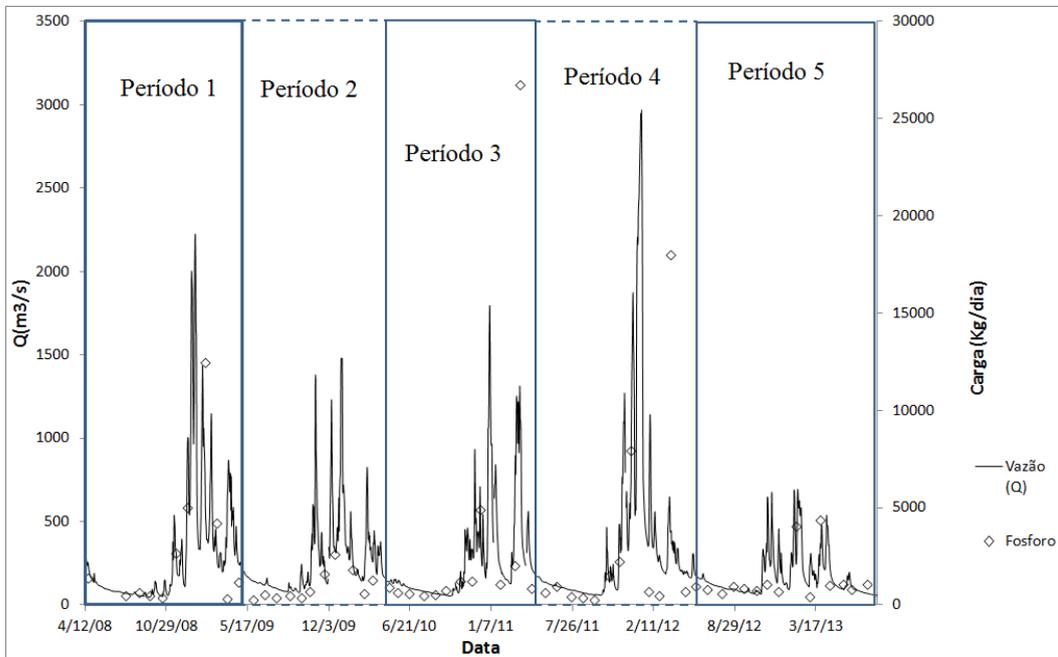


Figura 3: Períodos de seca e chuva avaliados entre 2008 - 2013 ($S_w Q = 14$).

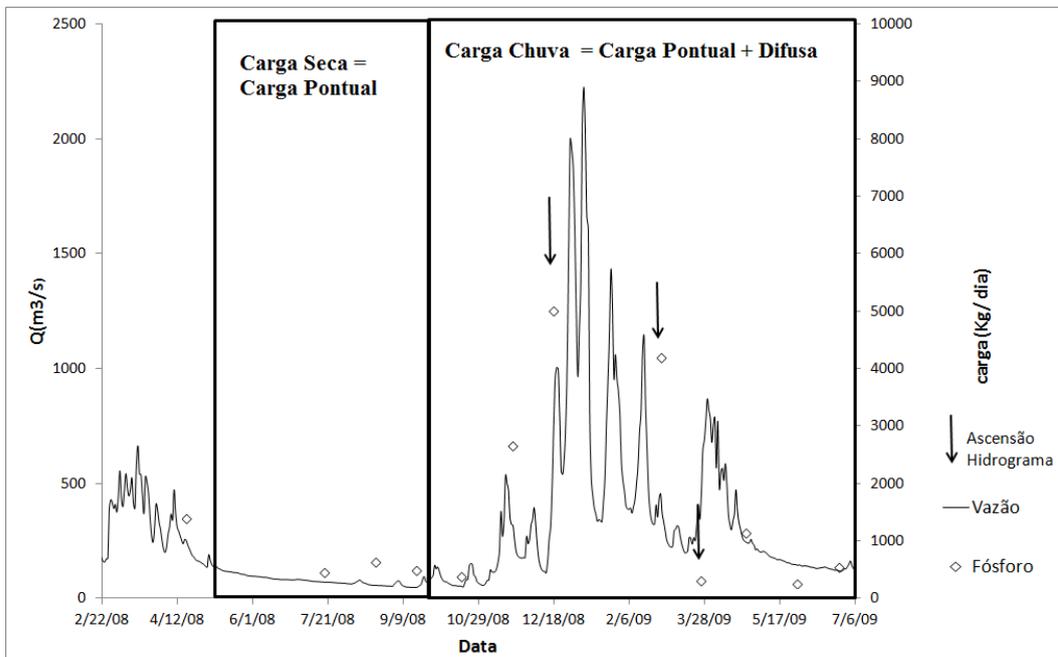


Figura 4: Detalhamento do período do 1^o período (2008-2009) para seleção dos dados de seca e chuva ($S_w Q = 14$).

avaliado (nitrato e fósforo total), y representa seca (1) ou chuva (2), conforme exemplo da Figura 4;

- Em cada estação, de posse das cargas medianas das épocas seca e úmida calculamos a carga de poluição difusa ($DL_{x,i,j}$) de cada período aplicando a equação 4;
- A carga difusa foi então transformada em carga incremental (IDLx), pela subtração da carga da estação de jusante pela carga de montante (Eq. 5) exceto para a primeira estação, que não possuía estação de montante (Eq.6).
- Como a carga difusa pode variar amplamente em cada estação em função das diferentes áreas de contribuição, normalizamos a carga incremental (IDLx) dividindo seu valor pela área da respectiva ECA e produzimos a carga difusa incremental unitária (UIDL) em $kg\ km^{-2}\ dia^{-1}$ (Eq. 7).
- Finalmente, para cada uma das 14 estações, o valor representativo da carga difusa incremental unitária (UIDL) para o período do estudo, de 2008 a 2013, foi obtido adotando o valor mediano dos 5 períodos avaliados. Com este procedimento nós pudemos verificar se o LULC existente para a ECA, definida entre duas estações de monitoramento, produzia um aumento ou uma redução na carga difusa incremental, e evitamos a ocorrência de problemas relativo a escala das áreas incrementais.

$$DL_{x,i,j} = L_{x2,i,j} - L_{x1,i,j} \text{ para } i = 1, \dots, 14 \text{ e } j = 1, \dots, 5 \quad (4)$$

$$IDL_{x,i,j} = DL_{x,i,j} - DL_{x,i-1,j} \text{ para } i = 2, \dots, 14 \text{ e } j = 1, \dots, 5 \quad (5)$$

$$IDL_{x,i,j} = DL_{x,i,j} \text{ para } i = 1 \text{ e } j = 1, \dots, 5 \quad (6)$$

$$UIDL_{x,i,j} = IDL_{x,i,j} / ECA_i \text{ para } i = 1 \dots 14 \text{ e } j = 1, \dots, 5 \quad (7)$$

0.5.3 Análise Estatística

A correlação entre a carga difusa incremental unitária (UIDL) e as 8 classes de uso solo, tomadas em termos percentuais, foi avaliada com o uso do coeficiente de Pearson considerando duas razões distintas. Primeiro avaliar a relação de cada categoria de LULC com os parâmetros de qualidade (nitrato e do fósforo) e o sinal desta relação. Segundo para verificar o grau da correlação linear entre as variáveis independentes selecionadas para o modelo de regressão. O software SPSS foi utilizado para determinar a correlação com significância

Tabela 2: Carga Difusa Incremental Unitária de Nitrato

Estações (x)	UIDLx (kg km ⁻² dia ⁻¹)
1	0.40
2	0.93
3	4.39
4	6.30
5	-0.88
6	-0.56
7	0.68
8	1.14
9	0.55
10	1.20
11	-1.31
12	-0.14
13	0.53
14	-0.05

estatística de $p < 0.01$ e $p < 0.05$. A relação entre LULC e os dois parâmetros de qualidade foi definida utilizando regressão múltipla. Os modelos na forma de $Y = b_0 + b_1 * X_1 + \dots + b_n * X_n$ onde Y é a variável dependente, X é a variável independente e $b_{1;2;\dots;n}$ são os coeficientes de cada categoria de LULC utilizada no modelo. Os modelos foram construídos para a ECA e para diferentes faixas ripárias. Para cada modelo, somente a variável LULC com correlação significativa com o parâmetro de qualidade foi incluída. Finalmente a análise de variância foi realizada para testar a hipótese nula ($H_0 : b_{1;2;\dots;n} = 0$; $H_1: b_{1;2;\dots;n} \neq 0$). O nível de significância adotado foi de 5% para rejeitar a hipótese nula (0.05). Os resíduos foram avaliados para checar a sua independência e a normalidade.

0.6 Resultados

0.6.1 Nitrato

A carga difusa incremental unitária (UIDLx) para o nitrato é apresentada na Tabela 2. O coeficiente de correlação de Pearson foi utilizado para avaliar a correlação linear entre cada categoria de LULC e o nitrato, considerando as cinco áreas de estudo (ECA e 5 faixas). Nós incluímos nos modelos somente as categorias de LULC com correlação significativa ($p < 0.05$). A Tabela 3 apresenta os modelos obtidos para o nitrato no presente estudo e em estudo anterior desenvolvido por Oliveira *et al.* (2016).

No estudo desenvolvido por Oliveira *et al.* (2016) verifica-se que o nitrato apresentou correlação positiva com a categoria cerrado, no buffer de 150 metros, neste estudo foram utilizados dados referentes aos períodos chuvosos de 2001 a 2013.

Tabela 3: Resultados da regressão múltipla entre LULC para diferentes áreas de análise (ECAs e quatro faixas - B) para o nitrato.

Zone	Y	Sa	AP	U _b	F _t	Modelo(LULC)	R ²
150 m	NO ₃ ⁻	+**		+*	-*	0.12 + 0.035Sa	0.31 ^a
	NO ₃ ⁻					1.31+1.21U _b - 0.046 F _t	0.47
300 m	NO ₃ ⁻			+*	-*	1.47+0.096U _b - 0.05 F _t	0.40
600 m	NO ₃ ⁻			+*		-0.097+0.109U _b	0.30
ECA	NO ₃ ⁻		-*			4.532-0.158AP	0.34

Y - Dependent Variable; Independent Variable: Sa(Savanna), U_b (Urbano), F_t (Floresta); R_F (Mata Ciliar), AP (Agropastoril)
 *** for R<0.01 and ** for P< 0.05. "+" for positive correlation, "-" for negative correlation, and no symbol represents no linear correlation.
 a resultado obtido por Oliveira *et al.* (2016) considerando todo o período chuvoso.

A estimativa da carga difusa, aplicando a metodologia descrita anteriormente, para os anos de 2008 a 2013, permitiu a obtenção de modelos para a ECA e 3 faixas (150, 300 e 600 metros). Sendo que, para as 3 faixas o uso do solo "Urbano" apresentou correlação positiva com o nitrato. A categoria "Floresta" foi negativamente correlacionada com nitrato para as faixas de 150 e 300 metros. Quando se analisou a faixa de 900 metros nenhum modelo foi obtido. Na análise da ECA a categoria "Agricultura e Pastagem" teve correlação negativa com o nitrato.

A Tabela 3 mostra as equações de regressão múltipla, com coeficientes de determinação e o sinal da correlação de Pearson, para os 4 modelos propostos e o resultado obtido por Oliveira *et al.* (2015) para o nitrato (NO₃⁻). Para os modelos apresentados foi possível rejeitar a hipótese nula (H₀) para betas iguais a zero com P < 0, 05 de significância.

Oliveira *et al.* (2016), para a mesma área de estudo, obteve somente um modelo para o nitrato na faixa de 150 metros (Tabela 3). No presente estudo conseguimos melhorar este resultado com a entrada das classes Ub e Ft, em 51% (o coeficiente de determinação foi de 0,31 para 0,47). Também foi possível obter modelos para as faixas de 300 e 600 metros. Para a faixa de 900 metros e a ECA a concentração do uso urbano nas ECAs das estações 4 e 5 (Fig. 5) contribuiu para que a variável Ub perdesse força no modelo, uma vez que UIDL apresenta diferente comportamento nas duas estações (ECAs).

As estações 3 e 4 foram responsáveis pelas maiores cargas positivas difusas incrementais de nitrato (Tabela 2), e possuem grande percentual de LULC Urbano (U_b) nas 3 primeiras faixas como ilustra a Figura 5. Na faixa de 900 metros o uso urbano se concentra nas estações de 3 a 6, entretanto as duas primeiras apresentam elevada carga difusa positiva e as duas últimas elevada carga negativa, dificultando o estabelecimento da relação com o urbano. Para a ECA o uso urbano se concentra nas estações de 4 a 6, dificultando também a relação com esta categoria.

A categoria de LULC agricultura e pastagem (AP) na ECA ocorre a uma maior distância do curso de água. O aumento nesta distância faz com que haja um filtro maior para a poluição entre o curso de água e as plantações propriamente ditas. Por outro lado a pastagem afastada do curso de água, é relacionada ao efeito de filtro de poluição, em função da retenção de nutrientes escoados com o escoamento superficial, efeito este também verificado por Ouyang

et. al.(2010).

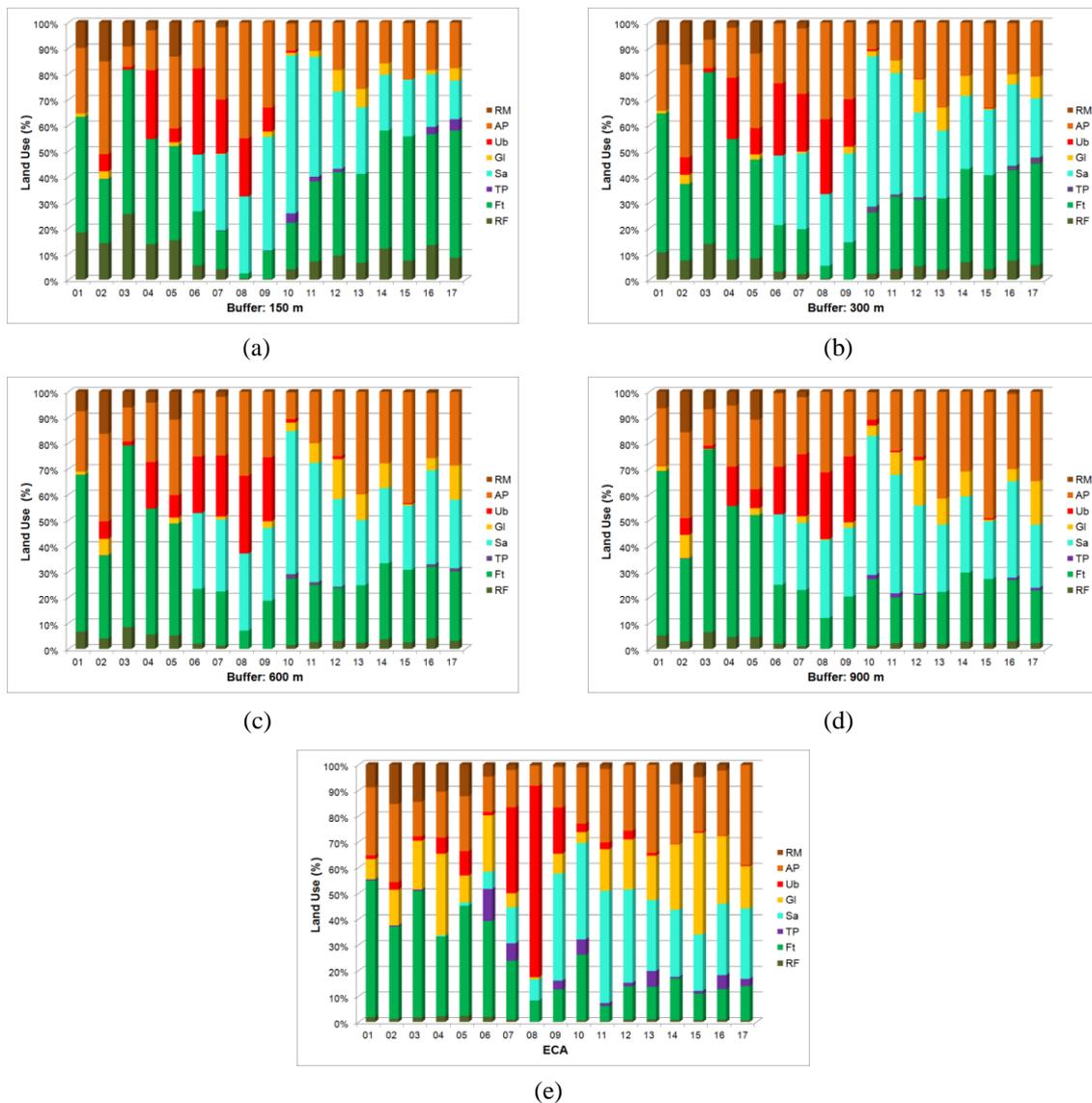


Figura 5: Uso e Ocupação do solo (%) por área de contribuição exclusiva e faixas: (a) 150 metros, (b) 300 metros, (c) 600 metros, (d) 900 metros and (e) ECA

0.6.2 Fósforo

Para o fósforo não foi possível definir modelo que representasse a carga difusa (DL) para nenhuma das 5 áreas avaliadas (faixas e ECA). Isto ocorreu em função da existência de cargas difusas negativas quando aplicamos a equação 4, ou seja, a carga seca (pontual) foi superior a carga chuva (difusa + pontual).

A Tabela 4 mostra que as cargas difusas "negativas" ocorreram nos períodos 2, 3 e 5 da Figura 3, que foram períodos de menor vazão. Este resultado vem de encontro aos resultados

Tabela 4: Carga Difusa de Fósforo Total (DLTP) para cada uma das estações de qualidade nos 5 períodos avaliados

Período Avaliado (2008/2013)	1	2	3	4	5	6	7
1	972.7	2003.9	1391.2	402.4	2163.0	310.8	302.7
2	192.8	294.6	132.4	-718.9	-379.1	-2355.0	-831.2
3	99.7	109.5	355.8	-674.9	-643.8	495.8	-374.3
4	511.0	530.0	227.3	391.2	413.9	4133.8	868.8
5	1363.8	1339.8	883.5	603.1	-176.6	-843.3	-1113.8
Continuação	8	9	10	11	12	13	14
1	901.0	3282.7	511.1	1164.8	9705.1	5352.6	4117.7
2	583.4	149.9	781.3	-347.8	915.3	201.1	-45.9
3	-646.3	8561.6	-1263.2	4532.3	3614.6	4252.9	2967.4
4	4668.1	8501.7	1309.1	7287.2	6354.2	6490.1	7602.0
5	177.6	278.8	85.7	1473.3	819.6	630.2	-48.2

obtidos por Outran et. al. (2016) que indicaram a queda acentuada no transporte de P durante anos mais secos.

Segundo Davis *et al.* (2014) e Outran *et al.* (2016), em anos mais secos ocorre o acúmulo de nutrientes no solo e esses são posteriormente liberados em anos mais chuvosos. Na Tabela 4 é possível observar que o (4^o) quarto ano (chuvoso), ocorreu após dois anos secos (2^o e 3^o anos), e resultou nas maiores cargas obtidas nos 5 períodos, considerando as estações de 6 a 14, exceto para a estação 12.

Analisando a Tabela 4, verificamos que dos 15 valores negativos obtidos para a carga difusa de fósforo nos períodos de 2, 3 e 5, sete (7) valores estão contidos nas estações de 4 a 6 com maior proporção de uso do solo urbano U_b e os outros oito (8) valores ocorrem nas estações: 7, 8, 10, 11 e 14, com uso do solo na ECA preponderante por AP, S_a e G_l .

0.7 Conclusão

Nosso estudo indica que a estimativa da carga difusa de nitrato, através da subtração das cargas de nutrientes do período chuvoso (ascensão hidrograma) das cargas do período seco pode ser uma boa aproximação para a carga difusa transportada em uma dada área de contribuição exclusiva (ECA) com diferentes categorias de uso e cobertura vegetal do solo (LULC).

Considerando as categorias de LULC, tomadas em diferentes distâncias do curso de água (ECA e faixas) e a carga difusa incremental unitária de nitrato ($UIDL_N$) geradas por estas áreas foram definidos modelos para o nitrato que apresentaram uma melhora substancial quando comparados ao trabalho de Oliveira *et al.* (2016) que utilizou dados de todo o período chuvoso. Para três das quatro faixas avaliadas (150, 300 e 600 metros) foi possível obter modelos, rejeitando a hipótese nula (H_0) para betas iguais a zero com $P < 0,05$ de significância. Nas 3 faixas o uso do solo "Urbano"apresentou correlação positiva com o nitrato. A categoria "Floresta"foi negativamente correlacionada com nitrato para as faixas de 150 e 300 metros.

Para a faixa de 900 metros e a ECA a maior proporção uso urbano ocorreu nas estações 4 e 6. Por sua vez, as maiores cargas difusa incremental unitárias ($UIDL_N$) de nitrato positivas ocorreram para as estações 3 e 4 (4.39 e 6.30 kg/ km² dia) e negativas para as estações 5 e 6 (-0.88 e -0.56 kg/ km² dia), respectivamente, o que contribuiu para que a variável U_b perdesse força no modelo.

Para a ECA o uso por agricultura e pastagem (AP), localizado a uma maior distância curso de água ampliou a área de filtro entre curso de água e fonte poluidora estabelecendo uma relação negativa com as cargas unitárias de nitrato.

Quando avaliamos a UIDLN (Kg/ km² dia) produzida em determinada ECA, a existência de atividades de pastagem afastadas do curso de água podem funcionar auxiliar na retenção de nutrientes, o que também pode ser responsável pela relação negativa com as alterações do nitrato, resultado semelhante foi obtido por Ouyang *et al.* (2010).

Outro aspecto importante com relação a abordagem da poluição difusa pela diferença entre as carga de nitrato na chuva (LN_1) e na seca (LN_2) e´ que obtivemos 4 poss´iveis modelos, em contraposição a 1 modelo obtido por Oliveira *et al.* (2016) que utilizou os dados de todo o período chuvoso. Os modelos obtidos selecionaram categorias de uso do solo relacionadas como fontes para poluição em diversos estudos presentes na literatura (Maillard e Santos, 2008; Ouyang *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2015).

Para a faixa de 150 metros o modelo obtido com as categorias U_b e F_t , melhora em 51% o coeficiente de determinação de Oliveira *et al.* 2015 (de 0,31 para 0,47). Também foi possível obter modelos para as faixas de 300 e 600 metros e para a ECA, diferente de Oliveira *et al.* (2016), que não encontrou modelos para estas áreas.

Para o nitrato o melhor resultado obtido foi para a faixa de 150 metros, o que indica que quando tratamos da UIDLN, ou seja, a carga produzida na área entre dois pontos de monitoramento, o uso mais próximo ao curso de água apresenta um melhor potencial de explicação para o nitrato, resultado semelhante aos obtidos por Maillard e Santos (2008); Li *et al.* (2015).

Para o fósforo não foi possível obtermos modelos que relacionassem as categorias de LULC com a carga difusa incremental unitária do fósforo ($UIDL_{TP}$), em função da existência de cargas difusas negativas em algumas estações quando aplicamos a equação 4, ou seja, a carga pontual (seca - L_{TP2}) foi superior a carga difusa + pontual (chuva - L_{TP1}). Entretanto julgamos os resultados importantes pois condizem com os resultados e afirmações apresentadas Davis *et al.* (2014); Outram *et al.* (2016).

As cargas difusas "negativas" ocorreram nos períodos 2, 3 e 5 da Figura 3, que foram períodos de menor vazão, períodos mais secos. O que condiz com os resultados obtidos por Outram *et al.* (2016) que indicaram uma queda acentuada no transporte de P durante o período de chuva em anos mais secos.

Segundo Davis *et al.* (2014); Outram *et al.* (2016), em períodos mais secos ocorre o

acúmulo de nutrientes no solo e esses são posteriormente liberados em anos mais chuvosos, o que também pode ser verificado pelos nossos dados.

A Tabela 4 mostra que o (4^o) quarto ano (chuvoso), ocorreu após dois anos secos 2 e 3, e resultou nas maiores cargas obtidas nos 5 períodos, considerando as estações de 6 a 14, exceto para a estação 12.

Uma possibilidade para melhorar os resultados do fósforo total seria ampliar o período de coleta de dados e separar os anos secos dos anos chuvosos, entretanto, como o monitoramento mensal dos dados teve início somente em 2008 e os anos de 2013/2014 e 2014/2015 também foram anos secos na bacia do rio das Velhas é necessário que se aguardem anos mais chuvosos para avaliarmos a relação entre a carga incremental unitária de TP e LULC.

O modelo desenvolvido assumiu que o fósforo total (TP) é relativamente constante no curso de água, entretanto, conforme exposto por Bowes *et al.* (2008) a presença de TP na água está sujeita a processos que podem alterar a sua concentração, como interações com sedimentos e biota, e a suspensão/ressuspensão de fósforo particulado, efeito que também pode ter dificultado a obtenção de bons resultados para o Fósforo gerado de maneira difusa.

Outra abordagem possível é tentar avaliar a distribuição das chuvas nas diversas ECAs e tentar correlacionar a chuva a $UIDL_{TP}$, ao invés da vazão, conforme abordagem de Donner e Scavia (2007).

Consideramos adequada a proposta de estimativa das cargas realizada neste trabalho, subtraindo a carga obtida para os períodos de ascensão dos hidrogramas na época chuvosa da carga obtida no período seco, uma vez que ela consegue se aproximar de resultados obtidos em trabalhos com maior nível de detalhamento dos dados, ou seja, com frequência de coleta superior a mensal (Davis *et al.*, 2014; Outram *et al.*, 2016). Desta forma pode ser um importante método para aplicação em bacias com escassez de dados de monitoramento.

Referências Bibliográficas

- Basu, N. B., G. Destouni, J. W. Jawitz, S. E. Thompson, N. V. Loukinova, A. Darracq, S. Zarnardo, M. Yaeger, M. Sivapalan, A. Rinaldo, *et al.* (2010). Nutrient loads exported from managed catchments reveal emergent biogeochemical stationarity. *Geophysical Research Letters* 37(23).
- Bowes, M. J., H. P. Jarvie, P. S. Naden, G. H. Old, P. M. Scarlett, C. Roberts, L. K. Armstrong, S. A. Harman, H. D. Wickham, e A. L. Collins (2014). Identifying priorities for nutrient mitigation using river concentration–flow relationships: The thames basin, uk. *Journal of Hydrology* 517, 1–12.
- Bowes, M. J., J. T. Smith, H. P. Jarvie, e C. Neal (2008). Modelling of phosphorus inputs to rivers from diffuse and point sources. *Science of the total Environment* 395(2), 125–138.
- Buck, O., D. K. Niyogi, e C. R. Townsend (2004). Scale-dependence of land use effects on water quality of streams in agricultural catchments. *Environmental Pollution* 130(2), 287–299.
- Camargos, L. d. M. M. (2005). *Plano diretor de recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio das Velhas: resumo executivo dezembro 2004*. Belo Horizonte: Instituto Mineiro de Gestão das Águas, Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas.
- CBH (2015). *Plano diretor de recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio das Velhas: resumo executivo dezembro 2015*. Belo Horizonte: Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas.
- Davis, C. A., A. S. Ward, A. J. Burgin, T. D. Loecke, D. A. Riveros-Iregui, D. J. Schnoebelen, C. L. Just, S. A. Thomas, L. J. Weber, e M. A. St Clair (2014). Antecedent moisture controls on stream nitrate flux in an agricultural watershed. *Journal of environmental quality* 43(4), 1494–1503.
- Donner, S. D. e D. Scavia (2007). How climate controls the flux of nitrogen by the mississippi river and the development of hypoxia in the gulf of mexico. *Limnology and Oceanography* 52(2), 856–861.

XX

- Gardi, C. (2001). Land use, agronomic management and water quality in a small northern italian watershed. *Agriculture, ecosystems & environment* 87(1), 1–12.
- Green, M. B., J. L. Nieber, G. Johnson, J. Magner, e B. Schaefer (2007). Flow path influence on an n: P ratio in two headwater streams: A paired watershed study. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 112(G3).
- Howarth, R. W., E. W. Boyer, W. J. Pabich, e J. N. Galloway (2002). Nitrogen use in the united states from 1961-2000 and potential future trends. *AMBIO: A Journal of the Human Environment* 31(2), 88–96.
- IGAM, I. M. d. G. a. d. A. (2013). Monitoramento da qualidade das águas superficiais no estado de minas gerais - relatório 1^o trimestre de 2013. belo horizonte.
- Jarvie, H. P., C. Neal, e P. J. Withers (2006). Sewage-effluent phosphorus: a greater risk to river eutrophication than agricultural phosphorus? *Science of the Total Environment* 360(1), 246–253.
- Jordan, P., A. Arnscheidt, H. McGrogan, e S. McCormick (2007). Characterising phosphorus transfers in rural catchments using a continuous bank-side analyser. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions* 11(1), 372–381.
- Kronvang, B. e A. Bruhn (1996). Choice of sampling strategy and estimation method for calculating nitrogen and phosphorus transport in small lowland streams. *Hydrological processes* 10(11), 1483–1501.
- Li, H., L. Liu, e X. Ji (2015). Modeling the relationship between landscape characteristics and water quality in a typical highly intensive agricultural small watershed, dongting lake basin, south central china. *Environmental monitoring and assessment* 187(3), 1–12.
- Maillard, P. e N. A. P. Santos (2008). A spatial-statistical approach for modeling the effect of non-point source pollution on different water quality parameters in the velhas river watershed–brazil. *Journal of Environmental Management* 86(1), 158–170.
- Miller, J. N. (1993). Tutorial review-outliers in experimental data and their treatment. *Analyst* 118(5), 455–461.
- Oliveira, L. M., P. Maillard, e E. J. A. Pinto (2016). Modeling the effect of land use/land cover on nitrogen, phosphorus and dissolved oxygen loads in the velhas river using the concept of exclusive contribution area (in press). *Environmental Monitoring and Assessment*, 1–16.

- Outram, F., C. Lloyd, J. Jonczyk, C. M. Benskin, F. Grant, M. Perks, C. Deasy, S. Burke, A. Collins, J. Freer, *et al.* (2014). High-frequency monitoring of nitrogen and phosphorus response in three rural catchments to the end of the 2011–2012 drought in England. *Hydrology and Earth System Sciences* 18(9), 3429–3448.
- Outram, F. N., R. J. Cooper, G. Sünnerberg, K. M. Hiscock, e A. A. Lovett (2016). Antecedent conditions, hydrological connectivity and anthropogenic inputs: Factors affecting nitrate and phosphorus transfers to agricultural headwater streams. *Science of The Total Environment* 545, 184–199.
- Ouyang, W., A. Skidmore, A. Toxopeus, e f. Hao (2010). Long-term vegetation landscape pattern with non-point source nutrient pollution in upper stream of yellow river basin. *Journal of Hydrology* 389(1), 373–380.
- Poor, C. J. e J. J. McDonnell (2007). The effects of land use on stream nitrate dynamics. *Journal of Hydrology* 332(1), 54–68.
- Salvia-Castellv'1, M., J. F. Iffly, P. Vander Borgh, e L. Hoffmann (2005). Dissolved and particulate nutrient export from rural catchments: a case study from Luxembourg. *Science of the Total Environment* 344(1), 51–65.
- Sliva, L. e D. D. Williams (2001). Buffer zone versus whole catchment approaches to studying land use impact on river water quality. *Water Resource* 35, 3462–3472.
- Stutter, M., S. Langan, e R. Cooper (2008). Spatial contributions of diffuse inputs and within-channel processes to the form of stream water phosphorus over storm events. *Journal of Hydrology* 350(3), 203–214.
- Wood, F., A. L. Heathwaite, e P. Haygarth (2005). Evaluating diffuse and point phosphorus contributions to river transfers at different scales in the Taw catchment, Devon, UK. *Journal of Hydrology* 304(1), 118–138.