乌江流域表层水体中汞的形态与时空分布特征

陈瑜鹏^{1,2},冯新斌^{2*},郭艳娜²,蒋红梅²,杨 芳¹

(1 西南大学资源环境学院,重庆 400716;

2 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘 要:为了弄清乌江流域表层水体中汞的形态与时空分布规律,于2009年1~12月,每月采集乌江流域河流表层水样,采用两次金汞齐一冷原子荧光光谱法和蒸馏-乙基化结合 GC-CVAFS 法测定了水中不同形态汞的浓度。结果表明:(1)监测期间各采样点总汞、甲基汞、溶解态汞、颗粒态汞、活性汞、颗粒态甲基汞、溶解态甲基汞的年均算数平均值分别为5.20±10.89、009±020、3.31±10.66、1.89±1.08、0.30±0.36、0.06±0.19、0.04±0.03 ng/L。不同形态汞的沿程分布显示,水库的修建改变了原有的汞的地球化学过程。(2)通过不同季节各形态汞浓度的变化发现,河流表层水中不同形态汞有明显的季节变化趋势。(3)相关分析发现,总汞受总悬浮颗粒物含量的影响相对较大;活性汞浓度的季节变化可能与降雨对乌江水体的影响有关。 关键词:汞:形态:时空分布;乌江流域

中图分类号: X824 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2010) 02-0151-06

(M ercury, Hg)是一种特殊的、毒性极强的 非必需元素。所有的汞化合物对人类和动物都具 有很强的毒性,其中以有机汞化合物(尤其是甲基 汞和二甲基汞)的毒性最强^[1]。自上世纪50年代日 本发生震惊世界的"水俣病(Minamata Disease)"^[2] 事件以来,20世纪80~90年代3又发现在北美和 北欧的偏远湖泊、人工水库及湿地系统中鱼体中甲 基汞含量很高,以鱼类作为传统主食的当地居民暴 露于过量甲基汞之中。我国东北松花江沿岸化工 厂、冶金厂排出的含汞废水使渔民深受其害,对死 亡渔民尸检发现其脑、心、肝、肾、脾、肺等 17 个器官 中都含有超量的汞和甲基汞^[4]。因此,对水生生态 系统中汞行为的研究具有重要意义。尤其是了解 不同形态汞的分布和时空变化规律,可以对评价流 域/集水区内汞的环境地球化学及生态风险提供数 据支持。

乌江(N:25°56′~30°22′; E:104°10′~109°12′) 是长江上游南岸的最大支流,为典型的山区河流。 地处云贵高原东部和四川盆地南缘,地势由西南向 东北倾斜,东西向高差大(达 2124 米,平均比降 2 05%)^[4]。乌江流域径流由降水形成,流域内径流 分布特征与降雨分布特征一致,呈现上、下游大,中 游小的马鞍形特征^[3]。梯级开发给生态环境带来了 一系列的问题。河流筑坝形成水库后,大坝拦截水 流,造成了河流的非连续化问题,改变了河流原有 的连续性,导致河流水体的物理、化学和生物因素 发生变化^[4]。而且乌江流域处于全球汞矿化带中, 流域内众多的汞矿和铅锌等金属矿床以及煤矿的 开发与生产,使乌江可能成为三峡库区潜在的汞污 染源^[4]。本课题组^[7—9]已经对乌江流域汞的生物地 球化学特征进行了初步研究,发现梯级水库是总汞 的汇和甲基汞的源。

1 材料与方法

1.1 水体汞形态的划分

依据汞在湖泊水体中的赋存状态、性质及形态 分析操作程序:

A: 总汞 (TH_g) 是未过滤水中所有可以被 BrCl 氧化成 H_g^{2+} 的汞。

B: 溶解态汞 (DHg) 是经 0.45 µm 滤膜过滤

*通讯作者: E-mail: fengxinbin@vip. sk leg. cn

1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

收稿日期: 2010-03-02; 改回日期: 2010-04-25

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40532014)

第一作者简介:陈瑜鹏(1984—), 女,硕士研究生,主要从事环境地球化学、环境污染化学研究. E-mail: kek e_red4@126. com

后,水中所有可以被 BrCl 氧化形成 Hg²⁺的汞。

C:颗粒态汞(PHg)(或颗粒态甲基汞(PMe-Hg))是总汞(或总甲基汞)与溶解态汞(或溶解态甲 基汞)的差值,是所有吸附在水中悬浮颗粒物上的 汞(或甲基汞)。

D. 活性汞 (RH_g) 是可以直接被 $SnCl_2$ 还原为 Hg^0 的汞。

E: 总甲基汞(TMeHg)是未过滤水中甲基汞的 总量。

F: 溶解态甲基汞(DMeHg)是经 0.45 µm 滤膜 过滤后,水中甲基汞的含量。

1.2 采样点的布设与样品的采集

依次在乌江两大源头北源六冲河和南源三岔 河到干流鸭池河至乌江渡以及汇入乌江的主要支 流共布设18 个表层水采样点,采样点分布如图1 所 示。2009年1~12月,按月份采集距水面 20 cm 的 表层水样。取样时,先用样品水润洗采样瓶 3 次,采 样瓶瓶口面对河水流动的方向,保证不扰动水流与 底部沉积物,以避免受到污染。测定总汞、活性汞 和总甲基汞的水样分别装入 3 个 100 ml 的硼硅玻 璃瓶中,现场加入 0.4%的超纯盐酸;测定溶解形态 汞(溶解态汞和溶解态甲基汞)的样品装于 800 ml 硼硅玻璃瓶中,并在 24 小时内经 0.45 μ m 低空白 微孔滤膜(Millpore)过滤后分装于 100 ml 的硼硅玻 璃瓶中,加酸保存。所用的硼硅玻璃采样瓶均经过 严格的除汞程序处理。另外,取 30 ml 过滤后的水 样装入 30 ml 棕色玻璃瓶中,用于测试阴离子;用于 测悬浮物的水样装于 1500 ml 的塑料瓶中。样品带 回实验室低温(4[°])保存,3 周内测试完毕。



图1 采样点分布图

Fig. 1 Map showing the location of the sampling sites

1.3 样品分析

总汞、溶解态汞、活性汞的测定采用两次金汞 齐一冷原子荧光光谱法^{10]}。总甲基汞、溶解态甲基 汞采用蒸馏一乙基化结合GC-CVAFS法测定^{11]}。 所用仪器为加拿大生产的Tekran model 2500测汞 仪。总悬浮颗粒物(Total Suspended Particles,简 称TSS)采用重量法测定。阴离子采用离子色谱法 (HP1100,美国安捷伦公司生产)测定。

样品测试分析过程中,采用方法空白、实验器 皿空白、野外空白(不大于样品最低浓度的20%)来 控制水体中汞形态的分析质量;无机汞和甲基汞采 用加标回收的方法确保分析的准确性,其加标回收 率分别为 94.3%~102.9%和 88.2%~108.4%;所 有样品按 20%的比例插入平行样,以验证结果的精 确性,平行样的相对标准偏差(RSD)小于 7.7%。

2 结果与分析

各采样点不同形态汞的空间分布如图 2 所示, 其中总汞(THg)的年均算数平均值 5.20±10.89 ng/L,变化范围为 0.72 ~ 101.9 ng/L;甲基汞 (TMeHg)的年均算数平均值 0.09±0.20 ng/L,变 化范围为 0.01 ~2.34 ng/L。甲基汞占总汞的百分 比为 2.5±2.8%,这一比值小于美国 Savannah 河 (3.4%)^[12]更远小于雅鲁藏布江(5%)^[13]。溶解态 汞、颗粒态汞、活性汞、颗粒态甲基汞和溶解态甲基 汞的年均算数平均值分别为 3.31±10.66、1.89± 1.08、0.30±0.36、0.06±0.19、0.04±0.03 ng/L。 溶解和颗粒形态的汞对总汞和总甲基汞的贡献率 分别为 59%、41%和 57%、43%,与雅鲁藏布江^[13] 颗粒态汞对总汞起主要贡献的结论相反。



图 2 各采样点不同形态汞和总悬浮颗粒物的空间变化

Fig. 2 The distribution of speciation of mercury and spatial variation of total suspended particles

由图 2 总汞沿流域的变化趋势可以发现 3、4、 7、14、17 号采样点的总汞含量比其它点高, 其中 3、 17 号采样点总汞含量明显高于其它采样点。同时 可以发现水库入库河流(1、2、3、4、5、7、9、10、13、 15、16、17 号采样点)的总汞含量高于出库河流(5、 6、8、10、12、18 号采样点)的总汞含量, 在洪家渡、东 风、乌江渡水库处最为明显, 其余水库处, 规律不明 显。颗粒态汞和溶解态汞的分布规律与总汞相同。 活性汞在, 17 号采样点最高。 总甲基汞的空间分布规律与总汞相同:入库河 流表层水体中总甲基汞含量大于出库河流,其中 16、17 号采样点显著高于其他采样点总甲基汞含 量,在乌江渡水库处最为明显。颗粒态甲基汞的分 布规律也与总汞相同;溶解态甲基汞最高值出现在 17 号采样点,流域内各样点的含量变化不明显。

有关研究表明^[8,14,16]:在河流上修建的水库改 变了河流的水文条件,导致河水携带的颗粒物在水

> 库中大量沉淀,从而降低了河流中的颗粒 态汞含量,最终减少了河流中汞的浓度。 其中3号采样点(总汞、颗粒态汞)和16号 采样点甲基汞(占总汞的4.6%)、颗粒态 甲基汞(占甲基汞含量的86%,远高于其 他采样点)含量很高可能与当地森林覆盖 率低平均只有7.5%,旱田耕地面积大(占 耕地的86.6%)^[17],水土流失严重有关, 颗粒态汞和悬浮颗粒物含量很高;17号采 样点位于支流息烽河上,该点各种形态的 汞含量均比其他采样点含量高,可能与该 河流受到当地一些工厂(如息烽磷钙厂、 乌江渡铁厂)的污染以及水土流失严重有 关。除去上述异常点外,其他采样点水体 中不同形态汞的空间差异不明显。

2.1 不同形态汞的季节变化

不同季节各形态汞的平均浓度变化 如图 3 所示,总汞、颗粒态汞、总甲基汞、 颗粒态甲基汞和溶解态甲基汞平均浓度 随季节变化趋势一致,为夏季>春季>秋 季>冬季;溶解态汞呈现春季最高,随季 节降低,冬季最低的分布规律;活性汞与 总汞分布规律基本一致,所不同的是秋季 平均浓度高于春季。

这一变化规律与北美一些河流中汞的分布规律相似^[5,18,19],且受大气干湿沉降的影响。降雨一方面向河流输入一定量的汞,另一方面形成的地表径流携带大量的汞进入河流。从表1可以看出,总汞、甲基汞与颗粒态汞、总悬浮物之间的相关系数(r)分别为0.995、0504与0.992、0.695,决定系数(R2)为0.99、0.25与0.98、0.48,说明乌江流域河流总汞和甲基汞主要受颗粒形态汞的控制。

· 兵东尔库处, 然年不购 河流总汞和甲基汞浓度变化的 99%、98 %受颗 为分布规律与总汞相同。 和形态汞浓度变化的影响。同时也说明悬浮颗粒 nic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net









物是影响乌江流域汞浓度的主要因素。 总悬浮颗粒物(TSS)见图 3 也呈现了与汞 相同的规律、春夏季显著高干秋冬季。乌 江流域处于全球汞矿化带中,岩石中汞含 量很高同时流域中分步的煤矿含汞也很 高²⁰,以煤作为生活和工业主要能源造成 了乌江流域大气受到了相当程度的汞污 染⁸。刘建玲研究发现(2001)贵州大气 中以煤烟颗粒物为主且含量较高,尤其是 冬季民用燃煤量和工业用煤的增加,煤烟 颗粒物在大气中所占的比例也增加^{27]}。 随大气干沉降降落地表,等到春季融雪随 地表径流进入河流和夏/秋季洪水期,水 体搅动大,对河岸侵蚀作用和河底沉积物 再悬浮,造成大量颗粒物进入乌江流域, 颗粒形态汞和总汞、甲基汞含量增加。而 冬季降雨减少和水体扰动较小,汞的含量 均降低。另外,夏秋季节甲基汞含量高还 可能与水库此时的 pH、Eh 和微生物活动 有利于汞的甲基化作用和降低去甲基化 的速率有关,使出库河流水体中的甲基汞 浓度升高^[8]。

2.2 与其他因子的相关分析

通过对监测期间各采样点阴离子与 各形态汞进行相关性分析,发现河流中活 性汞与NO²、SO²⁺两种离子分别显著正

表 1 监测期间各采样点汞浓度的 Pearson 相关系	数
------------------------------	---

Table 1 Correlation matrix of Pearson for the speciation of mercury and total suspended particles

				-	-	-	-		
	RHg	DHg	T Hg	PH g	DMeHg	TMeHg	PMeHg	TSS	
RH g	1								
$\rm DHg$	0.323 * *	1							
THg	0.319**	0. 259 * *	1						
PHg	0. 293 * *	0. 163 * *	0. 995 * *	1					
DM eH g	0.217 * *	0.370 * *	0.179 * *	0.145 *	1				
T M eH g	0.158 *	0.097	0.415 * *	0.414 * *	0. 403 * *	1			
PMeHg	0.136	0.050	0.410 * *	0.414 * *	0. 283 * *	0. 992 * *	1		
TSS	0.175 *	0.020	0. 504 * *	0. 513 * *	0. 138 * *	0.681 * *	0.695 * *	1	
									1

注: **在1%显著水平上相关显著(双尾检验)*在5%显著水平上相关显著(双尾检验)

相关, Pearson 相关系数为 r=0.361 (P < 0.01, n = 54)、r=0.186 (P < 0.01, n = 216); 其余阴离子与汞 的相关性不明显。采集的阴离子样品中 NO² 离子 的检出率只有 24%, 所以 NO² 对活性汞的影响有 待于进一步研究; 另外 CI⁻与 SO²⁻ 的 Pearson 相关 系数为 r=0.226 (P < 0.01, n = 216), 古者显著正相 关, Cl⁻ 与活性汞的相关系数为 r = 0.117 (P = 0.085, n = 216), 二者相关性不明显, 然而, SO²⁻ 与 活性汞显著正相关, 说明 SO²⁻ 离子的自身性质(如 在水体中的含量)不是影响活性汞含量变化的关键 因素。燃煤导致贵州酸雨污染严重^[21], 乌江流域降 雨, PH 值在, 3, 41~5, 90, 之间, SO²⁻ 约占降雨中离 子组成的 60 %^[8], 乌江流域水体 pH 值 7.02~8.91 之间[7]、[8] 呈碱性,可能是由于酸雨对河流水体 pH 的影响,增加了水体中汞的活性。SO²⁻离子的含量 主要反映了酸雨对河流水体影响的强弱。SO²⁻离子 浓度的季节变化趋势与活性汞一致也证实了这一点。

由表1可知总汞、颗粒态汞分别与总悬浮颗粒 物显著相关,相关系数分别为r=0.504、0.513;总 甲基汞、颗粒态甲基汞分别与总悬浮颗粒物显著相 关,相关系数分别为r=0.681, 0.695, 二者相关系 数没有明显差别,这与郭艳娜(2008)得出的"总甲 基汞与总悬浮颗粒物的相关系数低于颗粒态甲基 汞与总悬浮颗粒物相关系数"结论[26]相反,说明总 汞和甲基汞主要受总悬浮颗粒物含量的影响;甲基

汞与总悬浮颗粒物的相关系数高于总汞与总悬浮 颗粒物的相关系数,这与前人^[8,13,22]的研究结论相 反,说明总汞受悬浮颗粒物含量的影响相对甲基汞 要小,它可能和颗粒物的其他性质(如有机质)有关。 2.3 乌江流域与其他地区河水中汞浓度的比较

将乌江流域河流表层水中总汞、总甲基汞的汞 浓度与其他河流的比较(见表 2),可以发现总汞浓 度明显低于国内外受污染的河流,如中国的松花 江、黄浦江,加纳的 Pra River;略高于中国乌江 (2006)、美国的Savannah River、Blacklick Run River。总甲基汞的浓度低于中国乌江(2006)和未受污 染的雅鲁藏布江,高干美国的 Savannah River、 Blacklick Run River,加纳的Pra River。

表 2	乌江流域河流表层水体中总	态、总甲基汞的汞浓度与其他河流的比较
-----	--------------	--------------------

Table 2 Comparison of total mercury and methyl mercury concentrations in the Wujiang River system

	ng/ L			
河流	时间	THg	TMeHg	污染源
乌江(本研究)	2009	5.20±10.9	0.09±0.20	
乌江[8]	2006	3.41±1.98	0.15±0.06	
雅鲁藏布江[13]	2007	2.79 ± 1.05	0.12±0.05	无
黄浦江[23]	2002	120~1580		流经城市
松花江[24]	2005	21~173		历史乙醛生产
Savannah, 美国 ^[12]	2000 ~ 2002	2.59	0.085	无
Pra,加纳 ^[25]	2002 ~ 2003	28. 7~462. 1	0.03~19.64	金矿开采
Black lick Run, 美国 ^[14]	1997 ~ 1998	1.7 ± 1.06	$0.014 {\pm} 0.012$	无

结 论 3

1)监测期间各采样点总汞(THg)的年均算术 平均值为 5.20 ±10.89 ng/L, 变化范围为 0.72 ~ 101.9 ng/L;甲基汞(TMeHg)的年均算数平均值 为 0.09 ±0.20 ng/L, 变化范围为 0.01~2.34 ng/ L。甲基汞占总汞的百分比为 $2.5\pm 2.8\%$ 。溶解态 汞、颗粒态汞、活性汞、颗粒态甲基汞、溶解态甲基 **汞的年均算数平均值分 3.31**±10.66、1.89±1.08、 0.30±0.36、0.06±0.19、0.04±0.03 ng/L。乌江 流域总汞浓度明显低于国内外受污染的河流,略高 干中国乌江(2006)、美国未受污染的河流,总甲基 汞低于中国乌江(2006)和未受污染的雅鲁藏布江,

高于美国的河流。

2)从总汞沿流域的变化趋势可以发现可以发 现水库入库河流的总汞含量高于出库河流的总汞 含量,在洪家渡、东风、乌江渡水库处最为明显,其 余水库处,规律不明显;总甲基汞的空间分布规律 与总汞相同。

3)乌江流域河水中总汞、颗粒态汞、总甲基汞、 颗粒态甲基汞和溶解态甲基汞的浓度有明显的季 节变化趋势,为夏季>春季>秋季>冬季;溶解态 汞呈现春季最高,随季节降低,冬季最低的分布规 律:活性汞与总汞分布规律基本一致,所不同的是 秋季平均浓度高于春季。

考 文 献 参

- 费斯特纳,维特曼编,王忠玉,姚重华译.水环境的金属污染[M].北京海洋出版社,1988,68. [1]
- 陈静生,周家义.中国水环境重金属研究[M].北京:中国环境科学出版社,1992:586. [2]
- 夏星辉,陈静生.土壤重金属污染治理方法研究进展[]].环境科学,1997,18(3);72-76. [3]
- [4] 苏维词. 贵州岩溶山区生态环境脆弱性类型的初步划分[1]. 环境科学研究, 1994, 7(6): 35 - 42.

贵阳:。中国科学院地球化学研究所, 2009. [5]21 张军方11乌江流域普定、东风水库汞的分布与质量平衡研究[D].

- [6] 毛战坡, 彭文启, 周怀东. 大坝的河流生态效应及对策研究[1]. 中国水利 2004(15):43-45.
- [7] 蒋红梅.水库对乌江河流汞生物地球化学循环的影响[D].贵阳.中国科学院地球化学研究所,2005.
- [8] 郭艳娜. 乌江流域不同演化阶段水库汞的输入输出通量研究[1]. 贵阳. 中国科学院地球化学研究所, 2008.
- [9] 杨芳. 乌江流域不同演化阶段水库汞的质量平衡研究[D]. 重庆: 西南大学, 2009.
- [10] 闫海鱼,冯新斌,商立海,等.天然水体中痕量汞的形态分析方法研究[]].分析测试学报,2003,22(5):10-13.
- [11] 蒋红梅, 冯新斌, 梁琏, 等. 蒸馏-乙基化结合 GC-CAVFS 测定天然水体中的甲基汞[J]. 中国环境科学, 2004, 24(5): 568-571.
- [12] Paller M H, Jagoe C H, Bennett H, et al. Influince of methylmercuy from tributary streams on mercury levels in Savannah River Asiatic clams. Sci Total Environ, 2004, 325; 209-219
- [13] 郑伟,康世昌,冯新斌,等.雅鲁藏布江表层水中汞的形态与空间分布特征[J].科学通报,待刊.
- [14] Lawson N M, Mason P R, Laporte J-M.. The fate and transport of mercury, methylmercy, and other trace metals in Chesapeake Bay tributaries [J]. Water Researth, 2001, 35: 501-515.
- [15] Ullrich, S. M., Ilyushchenko M A, Uskov G A, et al. Mercury distribution and transport in a contaminated river system in Kazakhstan and associated impacts on aquatic biota [J]. Applied Geochemistry, 2007, 22: 2706-2734.
- [16] 蒋红梅,冯新斌,戴前进,等.乌江流域水体中不同形态的汞分布特征的初步研究[J].环境化学,2004,23(5):556-561
- [17] 李久林. 乌江流域环境经济发展初探[J]. 长江流域资源与环境, 1996, 5(1): 10-15.
- [18] Benoit J M, Gilmour C C, Mason R P, et al. Behavior of mercury in the Patuxent Riverestuary [J]. Biogeochem, 1998 40: 249-265.
- [19] Covelli S, Piani R, Kotnik J, et al. Behaviour of Hg species in a microtidal deltaic system: the Isonzo River mouth (North Adriatic Sea) [J]. Science of the Total Environment 2006, 368: 210-223.
- [20] Feng X B, Hong Y T. Modes of occurrence of mercury in coals from Guizhou P. R. China J. Fuel. 1999, 78: 1181-1188
- [21] 高一,卫填平.贵州省 2002 年酸雨污染情况分析[]].地球与环境, 2005, 33(1):59-62
- [22] Hurley J P, Benoit J M, Babiarz C L, *et al.* Influences of watershed characteristics on mercuy levels in Wisconsin rivers
 [J]. Environmental Science and Techonlogy, 1995, 29: 1867–1875.
- [23] 丁振华,王文华,刘彩娥,等。黄浦江水和沉积物中汞的分布和形态特征.环境科学,2005.26(5):62-66.
- [24] 李宏伟, 阎百兴, 徐治国, 等. 松花江水中总汞的时空分布研究. 环境科学学报, 2006, 26(5): 840-845.
- [25] Donkor A K, Bonzongo J C, Nartey V K, et al. Mercury in different environmental compartments of the Pra River Basin, Ghana. Sci Total Environ, 2006. 368: 164-176.
- [26] 郭艳娜,冯新斌,闫海鱼,等.乌江流域梯级水库入出库河流中总汞和甲基汞的时空分布特征[]2009,18(4):356-360.
- [27] 刘建玲. 浅析贵州省大气煤烟型污染及防治对策[]]. 矿业安全与环保, 2001, 28(1): 22-23.

Seasonal and Spatial Distribution Characteristics of Speciation of Mercury in the Wujiang River System

CHEN Yu-peng¹, FENG Xin-bin², GUO Yan-na², JIANG Hong-mei², YANG Fang¹

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences Guizhou, Guiyang 550002, China)

Abstract Water samples were monthly collected from the surface of the Wujiang River during January to December in 2009. Speciation of mercury and its concentrations were analyzed by cold vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS) and aqueous phase ethylating, GC separation, and CVAFS detection techniques. The results are presented as follows : (1) The average concentrations of mercury in total, particulate, dissolved reactive, total methyl and dissolved methyl species in the Wujiang River were $5.20\pm10.89, 0.09\pm0.20, 3.31\pm10.66, 1.89\pm1.08, 0.30\pm0.36, 0.06\pm0.19, 0.04\pm0.03$ ng/L, respectively. The distribution of Hg along the Wujiang River system showed that the construction of cascade reservoirs has an impact on the initial biogeochemical cycling of Hg. (2) The seasonal variations of speciation of mercury in surface water of the Wujiang River were obviously observed. (3) By means of correlation analysis total mercury was influenced by suspended matter, and the seasonal variations of reactive mercury might be influenced by the acidity of rainfall.