DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251017002
引用格式: 陈杰, 康志强, 沃晓辉, 等. 2024 年呼伦贝尔市市售蔬菜中二硫代氨基甲酸酯类农药残留监测与分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(4): 143–149.
CHEN J, KANG ZQ, WO XH, *et al*. Monitoring and analysis of dithiocarbamate pesticide residues in market vegetables in Hulunbuir [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(4): 143–149. (in Chinese with English abstract).

2024 年呼伦贝尔市市售蔬菜中二硫代氨基甲酸酯类农药残留监测与分析

陈　杰, 康志强, 沃晓辉*, 李　晖, 刘文芝, 温　霞, 王　岩, 何水森, 张群芳, 马　瑶

(呼伦贝尔市疾病预防控制中心, 呼伦贝尔　021000)

摘　要: 目的　了解 2024 年呼伦贝尔市市售蔬菜中二硫代氨基甲酸酯类(dithiocarbamate, DTCs)农药的残留现状。**方法**　2024 年于呼伦贝尔市市售环节采集叶菜类、根茎类、鲜豆类等 6 类 144 份蔬菜样品, 采用溶剂吸收气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)测定 DTCs 农药含量(以 CS_2 计), 并使用 Excel 2016 和 SPSS 20.0 软件进行统计分析。**结果**　DTCs 农药总检出率 59.03% (85/144), 残留量为 0.01~2.50 mg/kg(以 CS_2 计), 其中, 甘蓝类、鳞茎类检出率均高于 80%, 叶菜类残留量最大(2.50 mg/kg); 阿荣旗及农业主产区检出率显著高于其他地区(χ^2=33.329, P<0.05; χ^2=12.491, P<0.05); 而超市与农贸市场、本地与外地样品间检出率差异无统计学意义。**结论**　呼伦贝尔市市售蔬菜中检出 DTCs 情况较普遍, 建议结合地区特点推广科学用药技术, 加强农药残留监测, 进一步完善标准修订, 本研究为风险评估提供科学依据。

关键词: 呼伦贝尔市; 蔬菜; 农药残留; 气相色谱-质谱法

Monitoring and analysis of dithiocarbamate pesticide residues in market vegetables in Hulunbuir

CHEN Jie, KANG Zhi-Qiang, WO Xiao-Hui*, LI Hui, LIU Wen-Zhi, WEN Xia, WANG Yan, HE Shui-Miao, ZHANG Qun-Fang, MA Yao

(*Hulunbuir Center for Disease Control and Prevention*, *Hulunbuir* 021000, *China*)

ABSTRACT: Objective　To investigate the residual status of dithiocarbamate (DTCs) pesticides in market available vegetables in Hulunbuir in 2024. **Methods**　In 2024, a total of 144 vegetable samples from 6 kinds of categories, including leafy, root vegetables, fresh legumes were collected from commercial retail chain in Hulunbuir City. The content of DTCs pesticide residues (calculated as CS_2) were determined using solvent absorption gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Statistical analysis was performed using Excel 2016 and SPSS 20.0 software. **Results**　The overall detection rate of DTCs pesticides was 59.03% (85/144), with residue levels ranging

收稿日期: 2025-10-17
第一作者: 陈杰(1988—), 女, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为理化检验。E-mail: 1835920162@qq.com
***通信作者:** 沃晓辉(1971—), 男, 主任医师, 主要研究方向为公共卫生。E-mail: hlbe-lhkcdc@163.com

from 0.01 to 2.50 mg/kg (calculated as CS_2). Among the vegetable categories, both cabbage vegetables and bulb vegetables exhibited detection rates exceeding 80%, while leafy vegetables showed the highest residue level (2.50 mg/kg). The detection rates in Arong Banner and the main agricultural production areas were significantly higher than in other regions (χ^2=33.329, P<0.05; χ^2=12.491, P<0.05). In contrast, no statistically significant differences in detection rates were observed between samples from supermarkets and farmers' markets, or between locally produced and non-local samples. **Conclusion** The detection of DTCs pesticide in commercially available vegetables in Hulunbuir is relatively common. It is recommended to promote scientific pesticide application techniques tailored to regional characteristics, strengthen pesticide residue monitoring, and further refine standard revisions. This study provides a scientific basis for risk assessment.

KEY WORDS: Hulunbuir; vegetables; pesticide residues; gas chromatography-mass spectrometry

0 引 言

二硫代氨基甲酸酯类(dithiocarbamate, DTCs)农药是一类广泛应用于蔬菜、水果等农作物真菌病害防治的有机硫杀菌剂[1–4], 也是全球范围内历史最悠久、使用最广泛的杀菌剂之一[5–7]。按其化学结构, DTCs 主要可分为二甲基二硫代氨基甲酸盐类(如福美双、福美锌等), 乙撑双二硫代氨基甲酸盐类(如代森锰、代森锌、代森锰锌、代森联等)和丙撑二硫代氨基甲酸盐类(如丙森锌等)3 大类[8–10]。DTCs 因其高效、广谱、低成本和不易诱发抗药性等优点, 在农业生产中广泛应用[11–13]。然而, 尽管 DTCs 农药本身毒性较低, 主要表现为对呼吸系统和皮肤产生中等程度的刺激作用, 但其代谢产物具有致畸、致癌、致突变性, 并可诱发肝毒性及甲状腺功能抑制作用, 对生态环境和人体健康构成潜在威胁[14–16], 因此其残留问题备受关注。

由于 DTCs 在多数溶剂中溶解度低, 且稳定性易受 pH、温度、湿度及氧含量等环境因素影响[17–18], 难以通过常规色谱技术进行直接测定。目前, 经典的 DTCs 检测方法基于其在加热的酸性介质中可定量分解为二硫化碳(CS_2), 通过测定 CS_2 的生成量, 计算样品中 DTCs 的总残留量[19–21]。基于该原理的分析多采用气相色谱法, 如顶空气相色谱法、氢火焰光度法[22–23]。然而, 传统顶空进样方式在高温酸性条件下容易造成仪器腐蚀, 且仅依靠保留时间定性可能存在假阳性问题[24–25]。溶剂吸收-气相色谱质谱法作为一种改进方法, 在酸解反应后采用正己烷萃取释放的 CS_2, 再进行气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析, 显著减少了酸性气体对仪器的损害, 提高了方法的稳定性和结果重现性[26]。该方法兼具高灵敏度与良好选择性, 能够有效克服基质干扰, 适用于蔬菜、水果等复杂样品中 DTCs 残留的监测。该方法所测为 CS_2 总量, 无法区分福美双、代森锰锌等具体 DTCs 单体[27], 但能够反映 DTCs 的整体残留水平, 符合我国 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》和 GB 2763.1—2022《食品安全国家标准 食品中 2,4-滴丁酸钠盐等 112 种农药最大残留限量》对食品中的 DTCs 的最大残留限量(以 CS_2 计)作出的明确规定, 不同类别蔬菜及不同 DTCs 农药的最大残留限量详见表 1。

国内外监测数据表明, 蔬菜、水果中普遍可检出 DTCs, 其残留水平与作物品种、施药习惯及环境密切相关[10–12]。呼伦贝尔市地处内蒙古东北部, 属典型高寒半干旱

表 1 蔬菜中 DTCs 农药最大残留限量(以 CS_2 计, mg/kg)

Table 1 Maximum residue limit of DTCs pesticides in vegetables (calculated as CS_2, mg/kg)

化合物名称	农药最大残留限量													
	菜豆	大白菜	黄瓜	西葫芦	豇豆	辣椒	茄子	甜椒	番茄	葱	菠菜	冬瓜	豇豆	结球甘蓝
丙森锌	–	50	5	3	–	–	–	2	5	0.5	–	–	–	–
代森铵	–	50	5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
代森联	–	50	5	3	–	10	–	2	5	0.5	–	–	–	–
代森锰锌	3	50	5	3	3	10	1	2	5	0.5	–	–	3	–
代森锌	–	50	5	3	–	10	1	2	5	0.5	50	1	3	5
福美双	–	–	5	3	–	–	–	2	5	0.5	–	–	–	–
福美锌	–	–	5	–	–	10	–	–	5	–	–	–	–	–

注: – 表示 GB 2763—2021 及 GB 2763.1—2022 中未规定该蔬菜最大残留限量。

气候, 蔬菜生育期短, 病虫害发生规律及农药使用具有鲜明的地域特点。目前国内相关研究多集中于气候条件相对温和的蔬菜产区, 而对呼伦贝尔这类高寒半干旱气候区蔬菜中 DTCs 的残留情况研究较少[28–30]。因此, 本研究采用溶剂吸收-GC-MS 法对 2024 年呼伦贝尔市 14 个旗市区市售的 144 份蔬菜样本进行 DTCs 残留检测, 系统分析蔬菜种类、采样地区、采样环节及产地的残留水平及其分布特征。本研究旨在了解呼伦贝尔居民日常食用的蔬菜中 DTCs 农药残留状况, 为相关部门市场监管、标准制修订以及风险评估提供科学依据。

1　材料与方法

1.1　样品采集与制备

采样时间为 2024 年 4—8 月, 地点覆盖呼伦贝尔市 14 个旗市区的农贸市场与商店超市。结合当地时令及消费蔬菜随机采集, 以地产蔬菜为主。样品种类包括非葫科茄果类、甘蓝类芸薹类蔬菜、瓜类葫芦科、鳞茎蔬菜、鲜豆类、叶菜类 6 大类, 每份样品量大于 1000 g, 共采集 144 份。取可食部分搅碎均质后, 装入塑料密封袋中, 于–20 ℃条件下保存待测。

1.2　仪器与试剂

Agilent 7890B-5977A 气相色谱质谱联用仪、DB-624 毛细管色谱柱(60 m×250 μm, 1.4 μm)(美国安捷伦科技有限公司); BS224S 万分之一电子天平(德国赛多利斯集团); Multifuge X1R 高速冷冻离心机(美国赛默飞世尔科技有限公司); HY-4 调速多用振荡器(常州市金坛友联仪器研究所); DK-8A 电热恒温水温箱(金坛市正基仪器有限公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司)。

正己烷中 CS_2 (BQW7014-2016, 质量浓度 1000 μg/mL, 北方伟业计量集团有限公司); 福美双标准物质[GSW(E)061590, 质量浓度 1000 μg/mL, 坛墨质检标准物质中心]; 正己烷(色谱纯, 美国赛默飞世尔科技有限公司); 盐酸(优级纯, 天津科密欧化学试剂有限公司); 氯化亚锡(分析纯, 天津市福晨化学试剂厂); 乙腈(色谱纯, 北京迪科马科技有限公司)。

1.3　方　法

1.3.1　仪器条件

色谱条件: DB-624 毛细管色谱柱(60 m×250 μm, 1.4 μm)柱温 40 ℃ (7.9 min), 后运行 200 ℃ (3 min); 进样口温度 200 ℃; 分流比 10:1 (*V*:*V*); 柱流量 1 mL/min; 进样量 1.0 μL; 载气: 氦气(纯度≥999.99%)。

质谱条件: 电子轰击电离源(electron ionization source, EI 源), 电离电压 70 eV; 离子源 230 ℃; 传输线 280 ℃; 溶剂延迟 3 min; 采集模式为选择离子监测(selected ion monitoring, SIM), 目标离子: 定量离子: *m*/*z* 76; 定性离子: *m*/*z* 78、44。

1.3.2　标准曲线溶液配制

CS_2 标准溶液: 取 0.1 mL CS_2 标准溶液(1000 μg/mL), 用正己烷稀释并定容至 10 mL, 配制成质量浓度为 10 mg/L 的中间液。再取 1.0 mL 此中间液, 同上用正己烷稀释至 10 mL, 得到 1.0 mg/L 的标准使用液。以此为基础, 用正己烷逐级稀释, 制备质量浓度为 0.02、0.05、0.10、0.50、1.00、2.50、5.00、10.00 mg/L 的系列标准工作溶液, 用于建立工作曲线。为优化拟合度, 工作曲线分为低质量浓度(0.02~0.50 mg/L)和高质量浓度(0.50~10.00 mg/L)两个区间。

福美双标准溶液: 准确移取 0.2 mL 福美双标准物质于 10 mL 容量瓶中, 乙腈定容, 混匀后配制成 20.0 mg/L 的标准使用液。

1.3.3　样品前处理

称取 10 g 样品于 50 mL 顶空瓶, 加 20 mL 3% 氯化亚锡-盐酸(称取 3.6 g 氯化亚锡溶于 100 mL 5 moL/L 盐酸中)溶液后密封。于 80 ℃水浴中衍生化 2 h(期间每 15 min 振摇)。冰浴冷却后, 以 5 mL 正己烷萃取 3 min, 经离心(4 ℃, 5000 r/min, 5 min)后取上清液进样。同步进行空白试验。

1.3.4　福美双转化率的测定

为评估前处理过程中 DTCs 向 CS_2 的转化效率, 以福美双为代表性物质进行转化率测定。准确移取 1.0 mL 福美双标准溶液(20 mg/L)于 50 mL 顶空瓶中, 加入 10 mL 水混匀, 模拟样品基质, 随后按 1.3.3 样品前处理步骤操作, 取上清液进行 GC-MS 分析, 按照公式(1)计算福美双的 CS_2 转化率(*Z*)。

$$Z/\%=\frac{C_1\times V_1}{C_2\times V_2}\times\frac{M_1}{f\times M_2}\times 100\% \tag{1}$$

式中: C_1 为测得 CS_2 质量浓度, mg/L; V_1 为加入正己烷的体积, mL; C_2 为加入福美双标准应用液, mg/L; V_2 为加入福美双标准应用液的体积, mL; M_1 为福美双的分子量; M_2 为 CS_2 分子量; f 为 CS_2 的理论换算系数, f=2。

1.3.5　结果计算

样品中 DTCs 的含量(以 CS_2 计)按公式(2)计算。

$$X=\frac{(C_X-C_0)\times V}{m} \tag{2}$$

式中: X 为样品中 DTCs 的含量(以 CS_2 计), mg/kg; C_X 为测得样品溶液中 CS_2 质量浓度, mg/L; C_0 为空白溶液中 CS_2 质量浓度, mg/L; V 为加入正己烷的体积, mL; m 为样品的质量, g。

1.4　数据处理

采用 Excel 2016、SPSS 20.0 软件进行统计分析, 并用 Origin 2024 进行绘图。不同组间检出率的差异采用 Pearson χ^2 检验或 Fisher 精确检验, 检验水准为 α=0.05, 以 P<0.05 为差异有统计学意义。在不同的加标水平下, 重复测定 6 次。

2 结果与分析

2.1 方法学评价

以 CS_2 的质量浓度为横坐标(X, mg/L), CS_2 的峰面积为纵坐标(Y), 分别绘制低浓度和高浓度标准曲线, 线性回归方程及相关系数(r)详见表 2, CS_2 的标准物质、空白、样品的总离子流图见图 1。以信噪比的 3 倍与 10 倍所对应的浓度, 结合取样量 10 g, 定容体积 5 mL, 可计算出检出限为 0.003 mg/kg 与定量限为 0.010 mg/kg。选择阴性样本添加高中低 3 个水平福美双标准溶液进行蔬菜中 DTCs 的稳定性及回收率, 重复测定 6 次, 精密度为 2.84%~4.30%, 回收率为 94.31~105.10%, 详见表 3。按照 1.3.4 测定 6 次福美双转化率为 96.13%~106.65%, 精密度为 4.46%, 符合福美双转化率应在 90%~110%之间的要求。以上结果表明该方法准确可靠, 能够满足蔬菜中 DTCs 残留的分析要求。

表 2 CS_2 的标准曲线

Table 2 Calibration curves of CS_2

曲线	线性范围/(mg/L)	线性回归方程	相关系数(r)
低浓度曲线	0.02~0.50	Y=11414.871363X+89.706123	0.9997
高浓度曲线	0.50~10.00	Y=13452.284904X–987.958643	0.9999

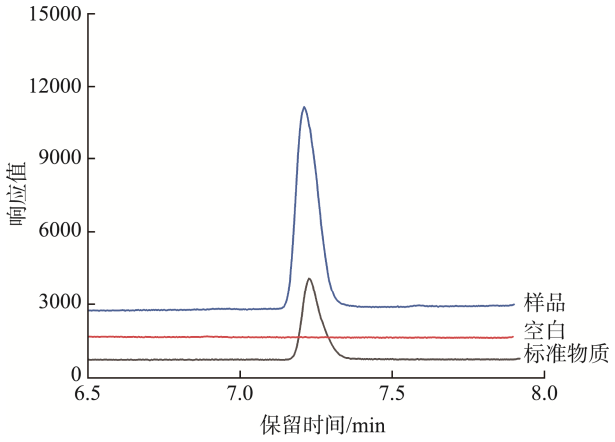


图 1 标准物质、空白、样品的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatograms of the reference standard, blank solvent and sample

表 3 福美双在阴性样本中的精密度和回收率(n=6)

Table 3 Precision and recovery of thiram in negative samples (n=6)

加标量/mL	福美双加标量/μg	精密度/%	回收率/%
0.02	0.4	4.06	94.31~105.10
0.20	4.0	4.30	95.23~104.37
2.00	40.0	2.84	95.89~103.30

2.2 不同种类蔬菜检测结果比较

144 份蔬菜样品中, 共 85 份检出 DTCs, 总检出率为 59.03%, 残留量范围 0.01~2.50 mg/kg; 各类蔬菜 DTCs 检出率介于 52.94%(鲜豆类)至 100%(甘蓝类芸薹属蔬菜)之间, 统计结果见表 4。经卡方检验, 不同种类蔬菜间 DTCs 的检出率差异均无统计学意义(χ^2=4.326, P>0.05)。

从残留量看, 叶菜类最高检出值达 2.50 mg/kg, 其次为甘蓝类芸薹属蔬菜(1.00 mg/kg)。从蔬菜种类来看, 甘蓝类、鳞茎类检出率均高于 80%, 叶菜类检出率较高(59.26%)且残留量最大, 与其他地区相比, 呼伦贝尔市售蔬菜中 DTCs 的总体检出率(59.03%)与陕西省(53.1%)[28]和甘肃省(55.10%)[29]基本相当, 但明显高于内蒙古自治区(27.72%)[30]及包头市(32.0%)[31]的报告数据。结合各地研究结论, 叶菜类、甘蓝类与鳞茎类为 DTCs 残留的高风险类别, 这一规律在本研究中同样得到印证。

2.3 不同采样地区检测结果比较

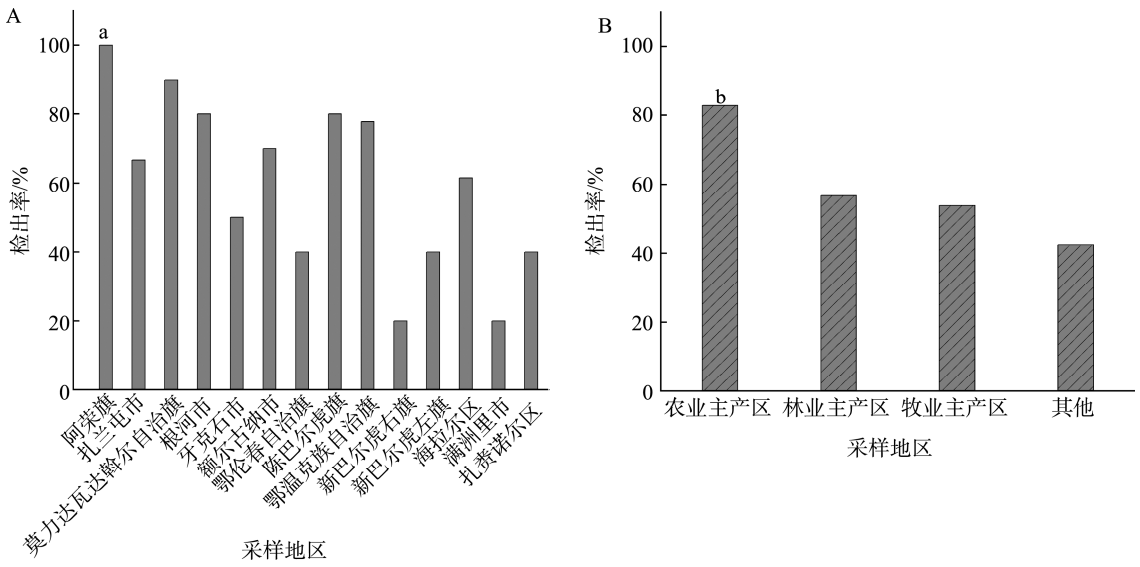
蔬菜样本采集呼伦贝尔市 14 个旗市区, 包括农业主产区(阿荣旗、扎兰屯市、莫力达瓦达斡尔族自治旗)、林业主产区(牙克石市、根河市、额尔古纳市、鄂伦春达斡尔族自治旗)、牧业主产区(陈巴尔虎旗、新巴尔虎左旗、新巴尔虎右旗、鄂温克族自治旗)、其他区域(海拉尔区、满洲里市、扎赉诺尔区), DTCs 检出情况见图 2。从不同旗市区来看, 阿荣旗、陈巴尔虎旗、额尔古纳市、鄂温克族自治旗、

表 4 不同种类蔬菜中 DTCs 残留检出情况

Table 4 Detection results of DTCs residues in different kinds of vegetables

样品类别	样品数/份	检出数/份	检出率/%	超标率/%	检出值/(mg/kg)
非葫科茄果类蔬菜	37	20	54.05	0	0.01~0.58
甘蓝类芸薹类蔬菜	4	4	100.00	0	0.16~1.00
瓜类葫芦科蔬菜	27	16	59.26	0	0.01~0.47
鳞茎蔬菜	5	4	80.00	0	0.01~0.27
鲜豆类蔬菜	17	9	52.94	0	0.01~0.32
叶菜类蔬菜	54	32	59.26	0	0.01~2.50
合计	144	85	59.03	0	0.01~2.50

注: 检验水准为 α=0.05。下同。



注: A. 不同旗市区; B. 不同主产区。检验水准为 α=0.05, 其中图 A 中“a”表示阿荣旗与满洲里市、新巴尔虎右旗相比, P 均小于 0.05; 图 B 中“b”表示农业主产区与林业主产区、牧业主产区及其他区域相比, P 均小于 0.05。

图 2　蔬菜中 DTCs 的检出率

Fig.2　Detection rates of DTCs in vegetables

根河市和莫力达瓦达斡尔族自治旗的检出率均高于 70%, 其中阿荣旗的检出率达到 100%; 相比之下, 满洲里市和新巴尔虎右旗检出率最低, 仅为 20%。从不同主产区类型分析, 农业主产区检出率最高 82.86%。经卡方检验, 阿荣旗检出率与满洲里市和新巴尔虎右旗存在显著性差异(χ^2=33.329, P<0.05); 农业主产区检出率显著高于林业主产区、牧业主产区及其他区域(χ^2=12.491, P<0.05)。上述结果表明, 农药残留水平与当地农业结构、主要作物类型及病虫害发生规律的密切相关, 建议结合地区特点推广科学用药技术并加强监管。

2.4　不同采样环节检测结果比较

从超市(商店)、农贸市场采集的样品, 其 DTCs 检出率分别为 60.56%和 57.53%, 统计结果见表 5。经卡方检验, 结果表明不同采样环节中 DTCs 的检出率差异无统计学意义(χ^2=0.137, P>0.05)。这表明, 在流通环节上 DTCs 农药残留问题普遍存在于各类销售渠道, 监管范围仍需全面覆盖。

表 5　不同采样环节各类蔬菜中 DTCs 残留检出情况

Table 5　Detection of DTCs residues in various vegetables from different sampling stages

采样环节	样品数/份	检出数/份	检出率/%	检出值/(mg/kg)
超市(商店)	71	43	60.56	0.11~0.76
农贸市场	73	42	57.53	0.11~2.50

2.5　不同产地检测结果比较

样品中以呼伦贝尔地产为主(93.06%)。其中, 地产蔬菜的检出率为 57.46%, 外埠(内蒙古自治区以外)蔬菜的检出率为 80.00%, 统计结果见表 6。经卡方检验, 结果表明不同产地蔬菜中 DTCs 的检出率差异无统计学意义(χ^2=1.954, P>0.05)。外埠蔬菜较高的检出率, 可能与其在长途运输中可能为保鲜而更多依赖杀菌剂有关, 建议加强外来农产品的准入与溯源管理。

表 6　不同产地各类蔬菜中 DTCs 残留检出情况

Table 6　Detection of DTCs residues in various vegetables from different producing regions

样品产地	样品数/份	检出数/份	检出率/%	检出值/(mg/kg)
呼伦贝尔市	134	77	57.46	0.11~2.50
内蒙古自治区以外	10	8	80.00	0.12~0.41

3　结论与讨论

本研究结果显示, 2024 年呼伦贝尔市售蔬菜中 DTCs 农药残留检出情况较为普遍, 但所有样品残留量均低于国家标准限值, 残留水平总体可控。呼伦贝尔地区检出率较高可能源于两方面因素: (1)采样期间(4—8 月)蔬菜多为大棚种植, 棚内高湿环境易诱发霜霉病等真菌病害, 导致福美双、代森锰锌等保护性杀菌剂的频繁使用; (2)该地区部分依赖外埠蔬菜输入, 长途运输中可能为防腐保鲜而增加杀菌剂使用。DTCs 残留呈现明显的品类和地区规律: 叶菜类、甘蓝类和鳞茎类为高风险品类; 阿荣旗及农业主产区检出率显著偏高(P<0.05), 这与当地农业结构与病害发生规律相关。此外, 外埠蔬菜检出率高于本地, 而不同销售

渠道间无差异，提示监管需同时覆盖本地生产与外地流入环节。尽管当前 DTCs 残留量未超限量，但为防范长期摄入的潜在健康风险，建议相关部门持续加强用药监管，指导农户规范施药。现有研究虽表明该类农药在环境中易降解[32−33]，但也仍需严格遵守使用规范。同时，建议消费者采用适当清洗方式以降低残留摄入风险[34]。

本研究在方法学上存在一定局限性：所采用的溶剂吸收-GC-MS 法无法对代森锰锌、福美双等具体农药单体进行区分与定量[35]；此外，现行 GB 2763—2021 与 GB 2763.1—2022 仅对部分 DTCs 单体在特定蔬菜中的最大残留限量作出规定，尚未建立 DTCs 总量限值标准。因此，建议持续开展蔬菜中 DTCs 残留的监测和风险评估，进而完善和修订标准。基于当前监测结果，未来研究应进一步关注 DTCs 的长期累积效应及其单体暴露特征。

参考文献

[1] VEIGA-DEL-BAÑO JM, MARTÍNEZ-LÓPEZ S, PÉREZ-LUCAS G, *et al.* Trends in dithiocarbamates food research: A bibliometric vision [J]. Chemosphere, 2023, 313: 137342.

[2] 高美静, 卢莉娜, 仲建锋, 等. 代森锌及其代谢物乙撑硫脲在食用百合上的残留行为与膳食风险评估[J]. 农药学学报, 2023, 25(1): 167–174.
GAO MJ, LU LN, ZHONG JF, *et al*. Residue behavior and dietary risk assessment of zineb and its metabolite ethylene thiourea in edible lily [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2023, 25(1): 167–174.

[3] 邓征宇, 肖新生, 周蓉, 等. 烟草中二硫代氨基甲酸酯类农药代森锰锌降解规律研究[J]. 热带农业科学, 2025, 45(9): 85–90.
DENG ZY, XIAO XS, ZHOU R, *et al*. Degradation law of the dithiocarbamate pesticide mancozeb in tobacco [J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2025, 45(9): 85–90.

[4] 兰岚, 袁佳佳, 周恒, 等. QuEChERS/UPLC-MS/MS 法测定中药材中代森锰锌和丙森锌残留[J]. 中成药, 2021, 43(12): 3392–3396.
LAN L, YUAN JJ, ZHOU H, *et al*. Determination of mancozeb and propineb residues in chinese medicinal plants by QuEChERS/UPLC-MS/MS [J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2021, 43(12): 3392–3396.

[5] BANSAL OP. Health impacts of the carbamate and dithiocarbamate pesticides: A review [J]. International Journal of Scientific and Research Publications, 2022, 12(2): 366–375.

[6] CAMPANALE C, TRIOZZI M, RAGONESE A, *et al.* Dithiocarbamates: Properties, methodological approaches and challenges to their control [J]. Toxics, 2023, 11(10): 851.

[7] 陈丽霞, 何燕, 许丽建, 等. 热带水果中代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲残留的检测分析[J]. 热带农业工程, 2024, 48(6): 33–38.
CHEN LX, HE Y, XU LJ, *et al*. Residue behavior and dietary risk assessment of zineb and its metabolite ethylene thiourea in edible lily [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2024, 48(6): 33–38.

[8] 侯建荣, 甘平胜, 张宏峰, 等. 优化衍生条件应用 GC-MS/MS 测定蔬菜中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药残留[J]. 医学动物防制, 2021, 37(9): 891–893, 897.
HOU JR, GAN PS, ZHANG HF, *et al*. Determination of dithiocarbamate (salt) pesticide residues in vegetables by GC-MS/MS and optimizing the derivatization conditions [J]. Journal of Medical Pest Control, 2021, 37(9): 891–893, 897.

[9] 张婷, 段毅宏, 李彦生, 等. 溶液吸收-气相色谱质谱测定天麻中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(22): 7576–7581.
ZHANG T, DUAN YH, LI YS, *et al*. Determination of dithiocarbamate (salt) pesticides in gastrodiaelata by solution absorption-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(22): 7576–7581.

[10] AJIBOYE TO, AJIBOYE TT, MARZOUKI R, *et al.* The versatility in the applications of dithiocarbamates [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(3): 1317.

[11] KANAI SA, OMBATI W, NDEGWA R, *et al.* Application of Raman spectroscopy coupled with chemometrics for the detection and quantification of mancozeb residues in collard green [J]. Analytical Science Advances, 2025, 6(2): e70045.

[12] 罗景阳, 袁帅, 李巧莲, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法检测茶叶中二硫代氨基甲酸酯(盐)残留量[J]. 食品科技, 2023, 48(1): 270–276.
LUO JY, YUAN S, LI QL, *et al*. Determination of dithiocarbamate (salt) residues in tea by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Science And Technology, 2023, 48(1): 270–276.

[13] 朱富伟, 叶倩, 黄聪灵, 等. 代森锌及其代谢物在芒果中的残留与膳食风险评估[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2022, 50(7): 92–99, 108.
ZHU FW, YE Q, HUANG CL, *et al*. Residue and dietary risk assessment of zineb and its metabolite etylenethiourea in *Mangifera indica* L. [J]. Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition), 2022, 50(7): 92–99, 108.

[14] BANSAL OP. Pesticides residues in, vegetables and fruits: A review [J]. International Journal of Current Science Research and Review, 2025, 8(4): 1710–1733.

[15] 张晶, 谭莹, 冯靓, 等. 气相色谱-串联质谱法检测香菇中残留的福美双、丙森锌和代森联[J]. 卫生研究, 2020, 49(2): 267–271.
ZHANG J, TAN Y, FENG L, *et al*. Determination of thiram, propineb and metiram in mushroom by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Hygiene Reseach, 2020, 49(2): 267–271.

[16] CHUNG SWC, WONG WWK. Chromatographic analysis of dithiocarbamate residues and their metabolites in foods employed in dietary exposure studies-a review [J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2022, 39(10): 1731–1743.

[17] 王娟, 尚立成, 仇文轩, 等. 水果中二硫代氨基甲酸酯类农药残留情况调查[J]. 疾病预防控制通报, 2017, 32(4): 77–79.
WANG J, SHANG LC, QIU WX, *et al*. Investigation on dithiocarbamates pesticide residue in fruits [J]. Bulletin of Disease Control and Prevention (China), 2017, 32(4): 77–79.

[18] 和佳鸳, 宋寅生, 吴越, 等. 植物性样品中二硫代氨基甲酸酯类农药残留检测方法比较研究[J]. 化学工程师, 2024, 38(3): 26–29, 103.
HE JY, SONG YS, WU Y, *et al*. Comparative study on determination of dithiocarbamates residue in vegetative samples [J]. Chemical Enginee, 2024, 38(3): 26–29, 103.

[19] PACINI T, ORSINI S, VERDINI E, *et al.* Advances in the analytical

determination and toxicological assessment of dithiocarbamates and their hydrolysis products in fruits, vegetables, and cereals: Methodological evolution, challenges, and future directions [J]. Toxics, 2025, 13(10): 819.

[20] 张晶, 蔡增轩, 张京顺, 等. 气相色谱-火焰光度检测器法检测果蔬样品中 3 种二硫代氨基甲酸盐类农药残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2019, 31(2): 132–136.
ZHANG J, CAI ZX, ZHANG JS, *et al*. Determination of thiram, propineb and metiram in mushroom by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Hygiene Reseach, 2019, 31(2): 132–136.

[21] 孙冰心, 孙铮, 王简. 液相/气相色谱-高分辨质谱技术在食品农药残留分析中的应用比较[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(24): 13–22.
SUN BX, SUN Z, WANG J. Comparison of the application of liquid/gas chromatography-high-resolution mass spectrometry technology in the analysis of pesticide residues in food [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(24): 13–22.

[22] 孔祥吉, 马山山, 单正军, 等. 二硫代氨基甲酸盐类(EBDCs)杀菌剂残留检测及降解动态综述[J]. 农药科学与管理, 2013, 34(12): 23–30.
KONG XJ, MA SS, SHAN ZJ, *et al*. Reviews of research on residue determination and degradation dynamic of ethylene bisdithiocarbamates [J]. Pesticide Science and Administration, 2013, 34(12): 23–30.

[23] 田巧霞. 二硫代氨基甲酸盐农药残留测定方法改进研究[D]. 湖北: 华中农业大学, 2023.
TIAN QX. Study on improvement of determination method of dithiocarbamate pesticide residues [D]. HuBei: Huazhong Agricutural University, 2023.

[24] 张媛媛, 李延升, 韩晓鸥, 等. 溶剂吸收气相色谱-质谱法测定蔬菜与水果中二硫代氨基甲酸盐(酯)类农药残留[J]. 分析试验室, 2019, 38(2): 217–221.
ZHANG YY, LI YS, HAN XOU, *et al*. Determination of dithiocarbamate residues in vegetables and fruits by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2019, 38(2): 217–221.

[25] 孟繁磊, 张慧, 谭莉, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法检测蔬菜中二硫代氨基甲酸酯(盐)残留量[J]. 食品科技, 2023, 48(10): 291–296.
MENG FL, ZHANG H, TAN L, *et al*. Determination of dithiocarbamate (salt) residues in vegetables by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Science and Technology, 2023, 48(10): 291–296.

[26] 陈涛, 洪臣熙, 江虹. 闽西北地区食用菌中二硫代氨基甲酸酯类农药残留监测分析[J]. 海峡预防医学杂志, 2020, 26(4): 55–57.
CHEN T, HONG CX, JIANG H. Monitoring and analysis of dithiocarbamate pesticide residues in edible fungi from northwest Fujian Region [J]. Strait Journal of Preventive Medicine, 2020, 26(4): 55–57.

[27] 李伟, 蒲云霞, 单美娜, 等. 溶剂吸收-气相色谱-质谱法测定食用菌中二硫代氨基甲酸酯类农药[J]. 中国食品卫生杂志, 2020, 32(2): 145–149.
LI W, PU YX, SHAN MN, *et al*. Determination of dithiocarbamates pesticide residues in edible fungi by gaschromatography-mass spectrometry with solvent absorption [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2020, 32(2): 145–149.

[28] 田丽, 陶凌云, 胡佳薇, 等. 2018—2020 年陕西省蔬菜、水果和食用菌中二硫代氨基甲酸酯类农药残留调查[J]. 卫生研究, 2022, 51(3): 501–503, 519.
TIAN L, TAO LY, HU JW, *et al*. Investigation of dithiocarbamate pesticide residues in vegetables, fruits, and edible fungi from Shanxi Province during 2018—2020 [J]. Journal of Hygiene Research, 2022, 51(3): 501–503, 519.

[29] 汪玉秀, 刘兰霞, 寇宗红, 等. 2018 年甘肃省果蔬农产品中 DTCs 农药残留情况调查[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(1): 97–99, 103.
WANG YX, LIU LX, KOU ZH, *et al*. Investigation on pesticide residues of DTCs in fruits and vegetables in Gansu Province in 2018 [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2020, 30(1): 97–99, 103.

[30] 蒲云霞, 贺敏, 要媛, 等. 内蒙古地区市售蔬菜中农药残留状况调查[J]. 中国食品卫生杂志, 2022, 34(2): 281–286.
PU YX, HE M, YAO Y, *et al*. Investigation on pesticide residues in vegetables sold in Inner Mongolia [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2022, 34(2): 281–286.

[31] 刘志红, 唐冰冰, 艾荣. 包头市蔬菜中二硫代氨基甲酸酯类农药残留调查[J]. 中国卫生检验杂志, 2019, 29(20): 2549–2551.
LIU ZH, TANG BB, AI R. Investigation of dithiocarbamates residue in vegetables in Baotou [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2019, 29(20): 2549–2551.

[32] 郑坤明, 龚瑾, 苏建峰, 等. 代森锌及其代谢物在小白菜中的残留及消解动态[J]. 农药, 2019, 58(10): 749–751.
ZHENG KM, GONG J, SU JF, *et al*. Residues and dissipation dynamics of zineb and its metabolites in pakchoi [J]. Agrochemicals, 2019, 58(10): 749–751.

[33] 冯义志, 李瑞娟, 张爱娟, 等. 代森锌在胡萝卜和豌豆中的残留行为研究及安全性评价[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(21): 210–212, 270.
FENG YZ, LI RJ, ZHANG AIJ, *et al*. Residue behaviour study and safety evaluation of zineb in carrots and peas [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2020, 48(21): 210–212, 270.

[34] 杨桂强, 姚建仁, 郑永权, 等. EBDCs 杀菌剂及代谢物 ETU 的毒理学研究进展[J]. 现代农药, 2005(1): 6–9.
YANG GQ, YAO JR, ZHENG YQ, *et al*. Advances in toxicological research of EBDCs fungicides and their metabolite ETU [J]. Modern Agrochemicals, 2005(1): 6–9.

[35] 杨大鹏, 崔勇, 马杰, 等. 吉林省食用菌中二硫代氨基甲酸酯类农药残留监测及结果分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(3): 750–755.
YANG DP, CUI Y, MA J, *et al*. Monitoring and analysis of dithiocarbamate pesticide residues in edible fungi in Jilin [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(3): 750–755.

(责任编辑: 冯东慧　蔡世佳)