

Study of the residual and pre-harvest interval of some fungicides in controlling cucumber gray mold disease (*Botrytis cinerea* Pers) under greenhouse conditions

1. Vahideh Mahdavi^{✉*}: Iranian Research Institute of Plant Protection, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO)

2. Maryam Ghayeb Zamharir[✉]: Iranian Research Institute of Plant Protection, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO)

*Corresponding Author's Email Address: v_mahdavi@areeo.ac.ir

Article Type:

Original Research

How to Cite: Mahdavi, V., & Ghayeb Zamharir, M. (2025). Study of the residual and pre-harvest interval of some fungicides in controlling cucumber gray mold disease (*Botrytis cinerea* Pers) under greenhouse conditions. *Iranian Journal of Plant Pathology*, 61(1-2), 49-66.

DOI: 10.22034/IJPP.2026.2021893.511

Abstract:

Botrytis cinerea Pers., the causal agent of gray mold disease, affects various vegetables, ornamental plants, tubers, and fruits, including cucumber. Due to its genetic diversity, short life cycle, and high reproductive potential, it has a strong tendency to develop resistance to fungicides, making the control of gray mold very challenging. The use of effective fungicides is the most efficient method for managing this disease. To date, no fungicide has been registered specifically for the management of gray mold in cucumber in Iran. Therefore, currently, it is necessary to use fungicides registered for other crops. In this study, the residue of fungicide boscalid and pyraclostrobin in recommended dose (1.25 g/L) was investigated, aiming to evaluate both its disease control effectiveness and its residue on harvested fruits. In this research, foliar spraying of cucumbers with boscalid+pyraclostrobin (Signum® WG 34.4%) fungicides with recommended concentration of 1.25 g/L was carried out at an interval of 6 days. Residue sampling was conducted at multiple intervals: before spraying, 1 day, 2 days, 3 days, 4 days, 5 days, and 6 days post-application in three replications. The extraction of residues was performed using the QuEChERS method, followed by analysis through HPLC-MS/MS in positive mode to determine the concentration of fungicide boscalid and pyraclostrobin residues. Residue analysis revealed that the levels detected were well below the national maximum residue limit (MRL) of 1 mg/kg for boscalid and 0.5 mg/kg for pyraclostrobin, suggesting that the application of Signum is safe for consumer health. Specifically, the results support a pre-harvest interval (PHI) of 1.3 days. Therefore 3 days for PHI according to manufacturer's recommendations is acceptable. The assessment of boscalid and pyraclostrobin residues was conducted by comparing the detected levels against national MRLs. This study underscores the importance of adhering to recommended application rates and intervals to ensure both effective disease management and consumer safety. Overall, the use Signum fungicide presents a viable option for cucumber growers facing challenges from damping off while maintaining food safety standards critical for public health.

Keywords: Cucumber, Grey Mold, Fungicides, Residue, Pre-Harvest Interval



© 2025 the authors. Published by Maher Publishing Institute. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) License.

Extended Abstract

Introduction

Cucumber (*Cucumis sativus* L.) is an annual plant of which about 30 species have been recorded in Asia and Africa and belongs to the Cucurbitaceae family. Economically, cucumber ranks fourth among the most important vegetables in the world after eggplant, cabbage, and onion (Kaur & Sharma, 2022). The fungus *Botrytis cinerea* Pers., the causative agent of gray mold, is a necrotrophic (dead tissue feeding) species with a global distribution that can infect more than 200 economically important crops, including a variety of vegetables, ornamentals, tubers and fruits. This fungus infects leaves, flowers and fruits in important agricultural crops and causes significant pre- and post-harvest losses to the crops (Bi et al., 2010; Van Zyl et al., 2010). In cucumber, the fungus that causes the disease attacks flowers, fruits and leaves. Symptoms first appear as sterility and death of the flowers (latent infection) and then as moldy flowers, causing a significant reduction in yield. In advanced cases, small and medium-sized fruits develop mold at the ends and appear gray. Symptoms on the leaves appear as small to very large circular spots. Stem infection causes the aerial part of the plant to dry out. If the infection is severe and continues on the fruit, hard, black organs, which are the same as the pathogenic sclerotia (the form of the fungus that persists in the soil), are formed. These sclerotia enter the soil and will be the primary source of infection for subsequent years (Yunes et al., 1990). Given the difficulty of controlling gray mold, the use of effective fungicides is the best method of disease management (Bi et al., 2010; Van Zyl et al., 2010). The biological characteristics of *B. cinerea*, such as genetic diversity and high rate of reproduction, have contributed to the emergence of resistance to fungicides. Although the use of effective fungicides reduces damage, repeated use of a limited group of fungicides increases the likelihood of resistance (Zhao et al., 2010; Orozco-Mosqueda et al., 2023).

Accordingly, in this study, the fungicide Signum® WG 34.4% produced by BASF, which is a systemic fungicide with protective and curative properties, was studied. Signum contains 6.7% pyraclostrobin and 26.7% boscalid. Boscalid produced by BASF is effective with a unique mechanism of action on a wide range of pathogenic fungi of fruit trees, vegetables, hair, grass and many crops. By combining Boscalid with other products of BASF, a family of fungicides with a range of effects on a wide range of plant pathogenic fungi has been produced (Finšgar, 2005).

Today, food security is closely related to food safety, and therefore the effectiveness of pesticides is valuable provided that there is no residual problem in the product, and pesticide residue monitoring is a basic requirement for awareness of their safety conditions. These monitoring is being carried out every year by different countries. Measuring the amount of pesticide residues in products that are directly consumed by humans is of great importance in terms of public health and well-being (Bitencourt de Morais Valentim et al., 2023; Hua & Liu, 2024). Therefore, in this study, the residues of the fungicides boscalid and pyraclostrobin and their pre-harvest interval (PHI) at the recommended concentration in greenhouse cucumbers were evaluated.

Methods and Materials

For the experimental planting, the Nicholson cultivar was used in a greenhouse with a Spanish-style galvanized pipe structure in Haji Abad County (Hormozgan Province), Sarchahan area of Shahdadi village (32.1963° N, 62.2884° E). Each experimental plot consisted of 10 plants spaced 25 cm apart in rows spaced 50 cm apart. Sampling was done completely randomly at time intervals before spraying and from 1 to 6 days after spraying, daily at specific times in three repetitions with an approximate weight of 1 kg of cucumber.

Certified reference materials (analytical standards) of the fungicides pyraclostrobin and boscalid were purchased from BASF and used to validate the process for residue analysis. The extraction and analysis of pesticide residues from cucumbers were conducted utilizing the QuEChERS (Quick,

Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe) method, which is recognized for validation. For the extraction process, essential absorbents such as sodium chloride, anhydrous magnesium sulfate, sodium acetate, and Primary Secondary Amine (PSA) were sourced from Agilent, USA. The separation of target analytes was conducted using an Agilent LC model 1200 system equipped with MS/MS (6410) with SB-C18 Zorbax Eclipse column (0.50 × 0.3 mm and 1.8 μm), which was maintained at a constant temperature of 40 °C. The mobile phases consisted of acetonitrile and deionized water, containing 0.1% formic acid.

Results and Discussion

Based on the results of the boscalid residue in cucumber samples from 1 to 6 days after spraying in order to investigate the PHI proposed by BASF for evaluating the PHI of 3 days, in addition to what is seen in Table 1, the PHI can be evaluated based on the kinetic equation of the reduction of boscalid in cucumber. Accordingly, from the second day, when the residual trend decreases, the kinetic diagram of the reduction can be considered as shown in Figure 1:

Table 1- Mean (± SD) residual values of boscalid and pyraclostrobin in treated cucumber samples

Sampling time	Boscalid Residue (mg/kg)	Pyraclostrobin Residue (mg/kg)
No spray	N.D.	N.D.
1 Day after spray	0.50 (±0.052)	<LOQ
2 Day after spray	0.65 (±0.023)	<LOQ
3 Day after spray	0.32 (±0.014)	<LOQ
4 Day after spray	0.15 (±0.011)	<LOQ
5 Day after spray	0.13 (±0.012)	<LOQ
6 Day after spray	0.10 (±0.010)	<LOQ

N.D.: Not Detected

LOQ= 0.01 mg/kg

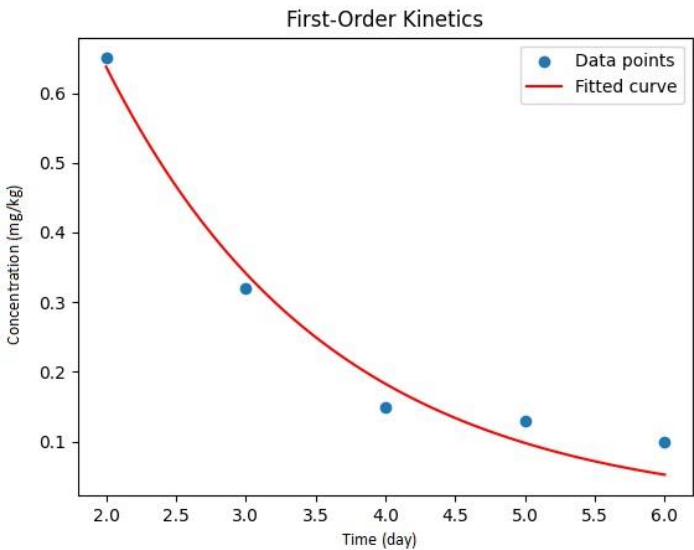


Figure 1. Kinetics of the reduction of the fungicide boscalid in greenhouse cucumbers from 2 to 6 days after spraying

Accordingly, the equation for reducing boscalid is as follows:

$$C=2.22 \times e^{-0.62t}$$

The maximum residue limit (MRL) is an indicator for evaluating the residual amounts of pesticides in agricultural products and food, which is determined based on risk assessment, taking into account factors such as per capita consumption of people, their eating habits, the nature of the pesticide, etc. The national MRL of boscalid is 1 mg/kg and for pyraclostrobin it is 0.5 mg/kg (Iranian National Standard No. 12581).

Having the kinetic equation of the fungicide and considering the MRL of this fungicide which is equal to 1 mg/kg, the PHI of this fungicide can be obtained, the calculation method of which is shown in the following equation:

$$PHI = - \frac{\ln(\frac{MRL}{C_0})}{k}$$

$$PHI = - \frac{\ln(\frac{1}{2.22})}{0.62}$$

$$PHI = 1.29$$

As shown in above equation, the pesticide follows first-order kinetics, which happens for most pesticides, the PHI depends on the MRL, the initial concentration of the pesticide (C_0), and the pesticide decay rate constant (k) and is not directly affected by factors such as pesticide formulation, pesticide application method, and other conditions. According to the above results, the PHI of 1.29 days was obtained for boscalid in cucumber. Therefore, the 3-day PHI proposed by BASF is acceptable (Hosseini and Mahdavi, 2025).

Results of fungicide residue reduction studies show that boscalid and pyraclostrobin are rapidly degraded in many crops after application, with half-lives often being a few days (e.g., about 3–4 days) and residues reaching levels below the MRL in relatively short time intervals. This faster degradation behavior, compared to some protectant fungicides such as chlorothalonil, which have a longer half-life, suggests that semi-systemic compounds may be a more suitable option for use near harvest if the recommended

waiting period is observed (Lv et al., 2022; Zhou et al., 2019).

On the other hand, specific greenhouse conditions, such as high temperature and humidity, can affect the rate of degradation of fungicides and, consequently, their residue levels in fruit. Therefore, determining the fallow period based on actual greenhouse conditions, especially in hot and humid regions, is of particular importance. The results of various studies show that ignoring this issue may lead to an increase in pesticide residues in the product and the creation of health and export restrictions (Jiang et al., 2024).

Informed selection of fungicides, compliance with the frequency of use based on different groups of mechanisms of action, and careful attention to the fallow period play a fundamental role in reducing the risk of fungal resistance and ensuring product health. Therefore, monitoring fungicide residues in greenhouse cucumbers can be considered as an effective tool in optimizing gray mold disease management programs and producing healthy products.

Conflict of Interest

There is no conflict of interest in conducting the present study.

Ethical Considerations

All ethical principles and standards were fully observed in the conduct of this research.

Acknowledgments

Iranian Research Institute of Plant Protection (IRIPP) is acknowledged for support of this study.

مطالعه باقیمانده و دوره کارنس برخی قارچکش‌ها در کنترل بیماری کپک خاکستری خیار در شرایط گلخانه

۱. وحیده مهدوی¹: بخش تحقیقات آفتکش‌ها، موسسه تحقیقات گیاهپزشکی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی
۲. مریم غایب زمهریر²: بخش تحقیقات بیماری‌ها، موسسه تحقیقات گیاهپزشکی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی
*پست الکترونیک نویسنده مسئول: v_mahdavi@areeo.ac.ir

نوع مقاله:

چکیده

پژوهشی اصیل

قارچ *Botrytis cinerea* Pers. عامل بیماری کپک خاکستری در انواع سبزی‌ها، گیاهان زینتی، غده‌ها و میوه‌ها از جمله خیار است. این قارچ به دلیل تنوع ژنتیکی بالا، چرخه کوتاه زندگی و تولید مثل فراوان، پتانسیل زیادی برای بروز مقاومت به قارچکش‌ها دارد. از این رو، کنترل بیماری کپک خاکستری بسیار دشوار است و استفاده از قارچکش‌های مؤثر، به عنوان بهترین روش مدیریت، ضروری است. در ایران، تعداد محدودی قارچکش برای کنترل کپک خاکستری خیار ثبت شده است. یکی از این قارچکش‌ها، ترکیب بوسکالید + پیراکلوستروبین (سیگنوم/VG ۳۴.۴®) می‌باشد. این مطالعه به ارزیابی باقیمانده و دوره کارنس این قارچکش در خیار گلخانه‌ای می‌پردازد. محلول‌پاشی در غلظت بهینه ۱/۲۵ گرم/لیتر از قارچکش، با مشاهده اولین علائم بیماری، انجام شد. برای ارزیابی دوره کارنس، نمونه‌برداری در فواصل زمانی قبل از سمپاشی و سپس روزانه از روز اول تا ششم پس از سمپاشی، در سه تکرار انجام گرفت. استخراج باقیمانده‌ها با استفاده از روش QuEChERS و تعیین مقدار آنها با HPLC-MS/MS صورت گرفت. تحلیل داده‌ها نشان داد که میزان باقیمانده قارچکش‌ها به‌طور قابل توجهی پایین‌تر از بیشترین حد مجاز ملی (MRL: Maximum Residue Limit) است و بنابراین استفاده از ترکیب بوسکالید + پیراکلوستروبین برای سلامت مصرف‌کننده ایمن محسوب می‌شود. نتایج مشخص کردند که فاصله پیش از برداشت (PHI: Pre-Harvest Interval) برابر ۳ روز مناسب است، که با توصیه‌های تولیدکننده محصول نیز همخوانی دارد.

تاریخ دریافت: ۱۴ دی ۱۴۰۴

تاریخ بازنگری: ۲۶ اردیبهشت ۱۴۰۵

تاریخ پذیرش: ۱۱ خرداد ۱۴۰۵

نحوه استناددهی: مهدوی، وحیده، و غایب زمهریر، مریم. (۱۴۰۴). مطالعه باقیمانده و دوره کارنس برخی قارچکش‌ها در کنترل بیماری کپک خاکستری خیار در شرایط گلخانه. *بیماری‌های گیاهی*، ۶۱(۲-۱)، ۴۹-۶۶.

DOI:

10.22034/IJPP.2026.2021893.511



مجوز و حق نشر: © ۱۴۰۴ تمامی حقوق انتشار این مقاله متعلق به نویسنده است. انتشار این مقاله توسط انتشارات ماهر به‌صورت دسترسی آزاد مطابق با گواهی (CC BY 4.0) صورت گرفته است.

کلیدواژه‌گان: خیار، کپک خاکستری، قارچکش، باقیمانده، دوره کارنس

مقدمه

خیار (*Cucumis sativus* L.) گیاهی است یک‌ساله که حدود ۳۰ گونه آن در آسیا و آفریقا به ثبت رسیده است و جزو خانواده Cucurbitaceae می‌باشد. از نظر اقتصادی خیار در جهان در بین سبزی‌های مهم مقام چهارم را بعد از بادمجان رومی، کلم و پیاز دارا است (Kaur & Sharma, 2022).

از میان انواع محصولات باغی، قارچ و گلخانه‌ای در ایران، سهم تولید خیار گلخانه‌ای با تولید حدود ۲/۰۲ میلیون تن، معادل ۷/۴۷٪ از کل میزان تولید محصولات باغی بوده که استانهای تهران با سهم ۴۲/۷۹ درصدی، جنوب کرمان با سهم ۱۹/۰۱ درصدی، یزد با سهم ۱۶/۵۶ درصدی، اصفهان با سهم ۸/۲۳ درصدی و سیستان و بلوچستان با سهم ۳ درصدی در رتبه‌های اول تا پنجم تولیدکنندگان خیار گلخانه‌ای کشور قرار داشته‌اند. این پنج استان جمعا در حدود ۸۹/۵۹ درصد از کل تولید خیار گلخانه‌ای کشور را تامین نموده‌اند (Ministry of Agriculture, 2024).

قارچ *Botrytis cinerea* Pers. عامل بیماری کپک خاکستری، گونه‌ای نکروتروف (تغذیه‌کننده از بافت مرده) با پراکندگی جهانی است که می‌تواند بیش از ۲۰۰ محصول مهم اقتصادی، شامل انواع سبزی‌ها، گیاهان زینتی، غده‌ها و میوه‌ها را آلوده کند. این قارچ، برگ، گل و میوه را در محصولات مهم کشاورزی آلوده کرده و خسارت قابل توجهی، قبل و پس از برداشت به محصولات وارد می‌کند (Bi et al., 2010; Van Zyl et al., 2010).

در خیار، قارچ عامل بیماری به گل، میوه و برگ حمله می‌کند. علائم ابتدا به‌صورت عقیمی و مرگ گل (آلودگی پنهان) و پس از آن علائم به‌صورت گل‌های کپک زده بروز می‌کند و سبب کاهش قابل توجهی در محصول می‌شود. در شرایط پیشرفت بیماری میوه‌های کوچک و متوسط از قسمت انتهایی کپک می‌زنند که به رنگ خاکستری دیده می‌شوند. علائم روی برگ به‌صورت لکه‌های دایره‌ای کوچک تا خیلی بزرگ دیده می‌شوند. آلودگی ساقه

سبب خشک شدن قسمت هوایی بوته می‌شود. در صورت شدت آلودگی و ادامه آن روی میوه، اندام‌های سخت و سیاه‌رنگی که همان اسکروت یا سختینه‌های بیمارگر (فرم دوام قارچ در خاک) هستند تشکیل می‌شود. این سختینه‌ها (*Sclerotia*) وارد خاک شده و منبع اولیه آلودگی برای سال‌های بعدی خواهند بود (Yunis et al., 1990).

این بیمارگر از دامنه وسیعی از گیاهان، شامل توت‌فرنگی، گوجه‌فرنگی، کیوی، رز، مرکبات، انگور، سیب، گلابی، بادام زمینی، خیار، باقلا، سویا، کبزا، نخود، لوبیا، زیتون، سیب‌زمینی، پیاز و گندم، جداسازی شده است (Tatlioglu, 1993). بیماری کپک خاکستری معمولاً در گلخانه‌هایی با رطوبت بالا و تهویه ضعیف شایع‌تر است. بوته‌های خیار که به دلیل استفاده از کودهای ازته دارای شاخ و برگ زیاد و متراکم هستند، بیشتر در معرض ابتلا قرار دارند. فعالیت قارچ در گلخانه‌های با تهویه نامناسب و شرایط مرطوب و هوای خنک، شدیدتر است (Orozco-Mosqueda et al., 2023; Yunis et al., 1990).

با توجه به دشواری کنترل کپک خاکستری، استفاده از قارچ‌کش‌های مؤثر بهترین روش مدیریت بیماری است (Bi et al., 2010; Van Zyl et al., 2010). ویژگی‌های زیستی *B. cinerea* مانند تنوع ژنتیکی و سرعت بالای تکثیر، زمینه‌ساز بروز مقاومت به قارچ‌کش‌ها شده است. هرچند مصرف قارچ‌کش‌های مؤثر خسارت را کاهش می‌دهد، تکرار استفاده از گروه‌های محدودی از قارچ‌کش‌ها، احتمال بروز مقاومت را افزایش می‌دهد (Orozco-Mosqueda et al., 2023; Zhao et al., 2010).

قارچ‌کش‌های متنوعی برای مهار بیماری کپک خاکستری در محصولات مختلف جهان معرفی و ثبت شده‌اند (Abbasi et al., 2025; He et al., 2025).

رفتار باقیمانده در قارچ‌کش‌های سیستمیک، نیمه‌سیستمیک و حفاظتی با یکدیگر متفاوت است. در ایران اطلاعات جامع مقایسه‌ای از کاهش باقیمانده این گروه‌ها در خیار گلخانه‌ای وجود ندارد. بر این اساس در این مطالعه قارچ‌کش سیگنوم^۴ WG 34.4% تولیدی شرکت BASF، که قارچ‌کشی سیستمیک با خاصیت حفاظتی و درمانی است مطالعه شد. سیگنوم دارای ۶/۷ درصد پیراکلوستروبین^۵ و ۲۶/۷ درصد بوسکالید^۶ است. بوسکالید تولید شرکت BASF با مکانیسم تاثیر منحصر بفرد روی طیف وسیعی از قارچ‌های بیماری‌زای درختان میوه، سبزیجات، مو، چمن و بسیاری از محصولات زراعی موثر است. از طریق ترکیب بوسکالید با سایر تولیدات شرکت BASF خانواده-ای از قارچ‌کش‌ها با دامنه تاثیر روی گستره‌ای از قارچ‌های بیماری‌زای گیاهی تولید شده است (Finšgar, 2005).

بوسکالید مهار کننده آنزیم سوکسینت دهیدروژناز (SDHI) قارچ‌کشی با دامنه تاثیر گسترده است (Miyamoto et al., 2010). این قارچ‌کش آنزیم یوبیکینون رداکتاز^۷ را که در زنجیره انتقال الکترون در تنفس میتوکندریایی به‌عنوان کمپلکس II نامیده می‌شود، محدود می‌کند. همانند دیگر کمپلکس‌ها در زنجیره تنفسی (کمپلکس‌های I، III و IV) این آنزیم از اجزاء غشاء داخلی میتوکندری است (Finšgar, 2005). این قارچ‌کش برای کنترل برخی بیماری‌های خیار مثل کپک خاکستری، پوسیدگی اسکروتینیایی و لکه‌برگی کورینوسپوریایی^۸ با عامل *Corynespora cassiicola* (Berk. & M.A. Curtis) C.T. Wei در ژاپن ثبت شده است (Miyamoto et al., 2010). پیراکلوستروبین از گروه قارچ‌کش‌های متوکسی کاربامات‌ها^۹ نقش محافظتی دارد که از نظر بروز مقاومت در گروه‌بندی "کمیت اقدام برای مدیریت مقاومت به قارچ‌کش‌ها"،^{۱۰} FRAC در گروه ۱۱ و با خطر بالا قرار دارد و نیازمند

(2018). در ایران قارچ‌کش‌های سیگنوم^۱ برای کپک خاکستری توت فرنگی گلخانه‌ای و خیار و فلفل گلخانه‌ای، قارچ‌کش لوناسنسیشن^۲ برای کپک خاکستری خیار، قارچ‌کش سویچ برای کپک خاکستری توت فرنگی و خیار، سراکوئینت^۳ کپک خاکستری توت فرنگی در ایران ثبت شده‌اند (Pesticide Supervisory, 2025). مطالعات نشان می‌دهد، غلظت ۰/۳ درهزار لوناسنسیشن ۶۵/۱ درصد کاهش در تعداد گل‌های آلوده و ۶۵/۳ درصد کاهش در تعداد میوه‌های آلوده نسبت به شاهد آب‌پاشی دارد و در غلظت ۱ درهزار سیگنوم به ترتیب ۵۸/۶ و ۶۰/۳ درصد کاهش در تعداد گل‌ها و میوه‌های آلوده نسبت به شاهد آب‌پاشی دیده شده است. بر اساس نتایج حاصل از این مطالعه و نظر به اینکه کنترل کامل‌تر کپک خاکستری، نکته مهم در مدیریت این بیماری است، غلظت ۰/۴ لوناسنسیشن و ۱/۲۵ درهزار قارچ‌کش سیگنوم، غلظت‌های ترجیحی برای محلول‌پاشی هستند (Ghayeb Zamharir et al., 2020).

بررسی منابع نشان می‌دهد که بسیاری از دوره‌های کارنس نوشته شده در بروشورهای تولیدکننده، بر اساس آزمایش‌های خارج از ایران و در شرایط مزرعه باز تعیین شده‌اند. استفاده بدون اصلاح این دوره‌ها ممکن است منجر به باقیمانده بالای سموم در میوه شود که از نظر بهداشتی و صادراتی مشکل‌ساز است. قارچ *B. cinerea* به علت چرخه کوتاه و تنوع ژنتیکی بالا، به سرعت می‌تواند مقاومت به قارچ‌کش‌های تک‌هدفه مانند بازدارنده (مهارکننده) سوکسینت دهیدروژناز ((Succinate Dehydrogenase (SDHI) (Inhibitors) و مهارکننده‌های کوئینون (Quinone outside Inhibitor) (QoI) ایجاد کند (Orozco-Mosqueda et al., 2023).

⁶ Boscalid

⁷ Succinate ubiquinone reductase

⁸ Corynespora leaf spot

⁹ Methoxy-carbamates

¹⁰ Fungicide Resistance Action Committee

¹ Signum

² Lunasensation

³ Ceraquint

⁴ Signum

⁵ Pyraclostrobin

نمونه‌برداری

برنامه زمان‌بندی جهت بررسی وضعیت باقیمانده و ارزیابی دوره کارنس، محلول‌پاشی‌ها به صورت یک برنامه مدیریتی واحد طبق برنامه پیشنهادی شرکت انجام گرفت. تنها آخرین محلول‌پاشی مبنای نمونه‌برداری برای اندازه‌گیری باقیمانده است. به این منظور نمونه برداری بصورت کاملاً تصادفی در فواصل زمانی قیل از سمپاشی و از یک تا شش روز پس از سمپاشی بصورت روزانه در ساعات زمانی مشخص در سه تکرار با وزن تقریبی یک کیلوگرم خیار انجام گرفت. نمونه‌ها در نایلون تیره رنگ جمع‌آوری و بلافاصله در فریزر قرار داده شدند. پس از تکمیل فرآیند نمونه‌برداری، نمونه‌ها به آزمایشگاه منتقل شدند و همان روز مورد استخراج قرار گرفتند.

مواد مورد استفاده

مواد مرجع گواهی شده^۱ (استانداردهای تجزیه‌ای^۲) قارچ‌کش‌های پیراکلوستروبین و بوسکالید (سیگنوم® WG 34.4%) از شرکت BASF تهیه شد و جهت اعتبارسنجی فرآیند به منظور آنالیز باقیمانده‌ها مورد استفاده قرار گرفت. محلول اولیه ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در استونیتریل از آنها تهیه و در دمای ۱۸- درجه سلسیوس نگهداری شد و محلول‌های کاری روزانه تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند. فرمیک اسید (۹۸٪) و سدیم کلرید از Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany) تهیه شد. فیلتر سُرُنْگِی ۱۳ میلی‌متر با سایز ۰/۲۲ میکرومتر از جنس (LabService Analytica, Bologna, Italy) PTFE برای فیلتر نمونه‌ها پیش از تزریق به دستگاه HPLC-MS/MS مورد استفاده قرار گرفت. استونیتریل مخصوص کروماتوگرافی خریداری شده از کارلو (Scharlau, Barcelona, Spain) دراین پژوهش به کار رفت. سایر جاذب‌های مورد نیاز برای استخراج به روش کچرز، شامل منیزیم سولفات بدون آب، سدیم استات، پلی آمین ثانویه (PSA^۳) و کربن سیاه گرافیتی شده

مدیریت در استفاده برای ممانعت از بروز مقاومت است. امروزه موضوع امنیت غذایی (غذای کافی) ارتباط تنگاتنگی با ایمنی غذایی (غذای سالم) دارد و از این رو کارایی آفتکش‌ها به شرط عدم ایجاد معضل باقیمانده در محصول دارای ارزش می‌باشد و پایش باقیمانده آفتکش‌ها از الزامات اساسی برای آگاهی از شرایط ایمنی آنهاست. این پایش‌ها هر ساله توسط کشورهای مختلف در حال انجام است. اندازه‌گیری میزان باقیمانده آفتکش‌ها در محصولات که مستقیماً به مصرف تغذیه انسان می‌رسد از نظر بهداشت و سلامت جامعه از اهمیت بالایی برخوردار است (Bitencourt de Moraes Valentim et al., 2023; Hua & Liu, 2024). بنابراین در این مطالعه، باقیمانده قارچ‌کش‌های بوسکالید و پیراکلوستروبین و دوره کارنس آنها در غلظت توصیه شده در خیار گلخانه ارزیابی شد.

مواد و روش‌های بررسی

گلخانه مورد مطالعه و محلول پاشی

برای کاشت آزمایشات از رقم نیکلسون در گلخانه‌ای با سازه لوله گالوانیزه سبک اسپانیایی در شهرستان حاجی آباد (استان هرمزگان)، منطقه سرچاهان روستای شهدادی (32.1963° N, 62.2884° E) استفاده شد. هر کرت آزمایشی شامل ۱۰ بوته به فاصله ۲۵ سانتی‌متر روی ردیف‌هایی به فاصله ۵۰ سانتی‌متر بود. بوته‌ها به‌طور عمودی هدایت و آبیاری و تغذیه بوته‌ها و نیز مراقبت‌های ضروری انجام گرفت. محلول‌پاشی کرت‌های آزمایشی با تیمارهای آزمایش با مشاهده اولین علائم بیماری در مرحله ی شروع گلدهی با استفاده از سمپاش پستی برقی ۲۰ لیتری و پس از کالیبراسیون مقدار آب مصرفی برای هر کرت به مقدار ۵ لیتر آغاز و با فواصل زمانی ۷ روز در ۴ نوبت انجام شد. دزهای مورد بررسی ۱/۰، ۱/۲۵ و ۱/۵ در هزار از قارچ‌کش سیگنوم بود.

³ Primary secondary amine

¹ Certified Reference materials (CRMs)

² Analytical Standards

شرایط آشکارساز جرمی نیز به کمک تزریق استاندارد به آن انجام گرفت که نتایج در جدول ۱ نشان داده شده است.

بهینه سازی شرایط آشکارساز جرمی

در ابتدا بهترین شرایط برای طیف سنج جرمی از نظر ولتاژ قطعه قطعه شدن^۴، یون والد (یون مادر)^۳ و انرژی برخورد^۵ یون‌های دختری^۵ آفتکش‌های موردنظر به منظور حصول بیشترین حساسیت بهینه شد. که برای این کار محلول استاندارد هر یک از قارچ‌کش‌ها با غلظت ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم در استونیتریل تهیه و به صورت مستقیم توسط پمپ سرنگی به طیف سنج جرمی تزریق شدند (Mahdavi et al., 2022). اصطلاحاً در این مرحله دستگاه برای هر یک از آنالیت‌ها کالبره یا تیون^۶ می‌شود، که نتایج بدست آمده در جدول ۱ نشان داده شده است. کروماتوگرام یون‌های کمی و کیفی استاندارد ۰/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم هر یک از قارچ‌کش‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

(GCB^۱) از شرکت Agilent آمریکا سفارش داده شد. آب خالص مورد نیاز با استفاده از دستگاه آب خالص‌ساز با هدایت کمتر از ۰/۰۵ میکروزیمنس بر سانتی‌متر به صورت تازه و روزانه تهیه شد.

تجهیزات مورد استفاده

برای آنالیز نمونه‌ها از دستگاه HPLC-MS/MS کمپانی Agilent مدل ۶۴۱۰ مجهز به آنالایزر triple quadrupole استفاده شد. جداسازی در LC مدل ۱۲۰۰ شرکت Agilent انجام شد. از ستون SB-C18, Zorbax Eclipse با مشخصات (۵۰/۰ میلی‌متر×۳/۰ و ۱/۸ میکرومتر) که در محفظه مجهز به ترموستات، در دمای ۴۰ درجه سلسیوس ثابت تنظیم شده بود، استفاده شد. برای جداسازی از فازهای متحرک استونیتریل و آب ۰/۱ درصد فرمیک اسید استفاده شد که درصد فازهای آلی به طور خطی به این صورت تغییر می‌کرد: شروع جداسازی با ۱۰٪ استونیتریل بود که تا دقیقه ۱۳ به ۱۰۰ درصد رسید و از دقیقه ۱۳ تا ۲۰ به شرایط اولیه ستون بر می‌گشت. لازم به ذکر است سرعت جریان فاز متحرک ۰/۴ میلی‌لیتر بر دقیقه بود. بهینه سازی

جدول ۱- یون والد، زمان بازداری و مقادیر بهینه ولتاژ قطعه قطعه شدن و انرژی برخورد برای یون‌های کمی و کیفی قارچ‌کش‌های مورد مطالعه

Table 1. Parent ion, retention time and optimal values of fragmentation voltage and collision energy for quantitative and qualitative of studied fungicides.

Pesticide	Parent ion (m/z)	Retention time (min)	Fragmentation voltage (Volt)	Collision energy (quantitative ion) (eV)	Collision energy (qualitative ion) (eV)
boscalid	343	7.7	90	140 (15)	307 (20)
pyraclostrobin	388	8.6	120	163 (15)	164 (15)

^۴ Collision energy

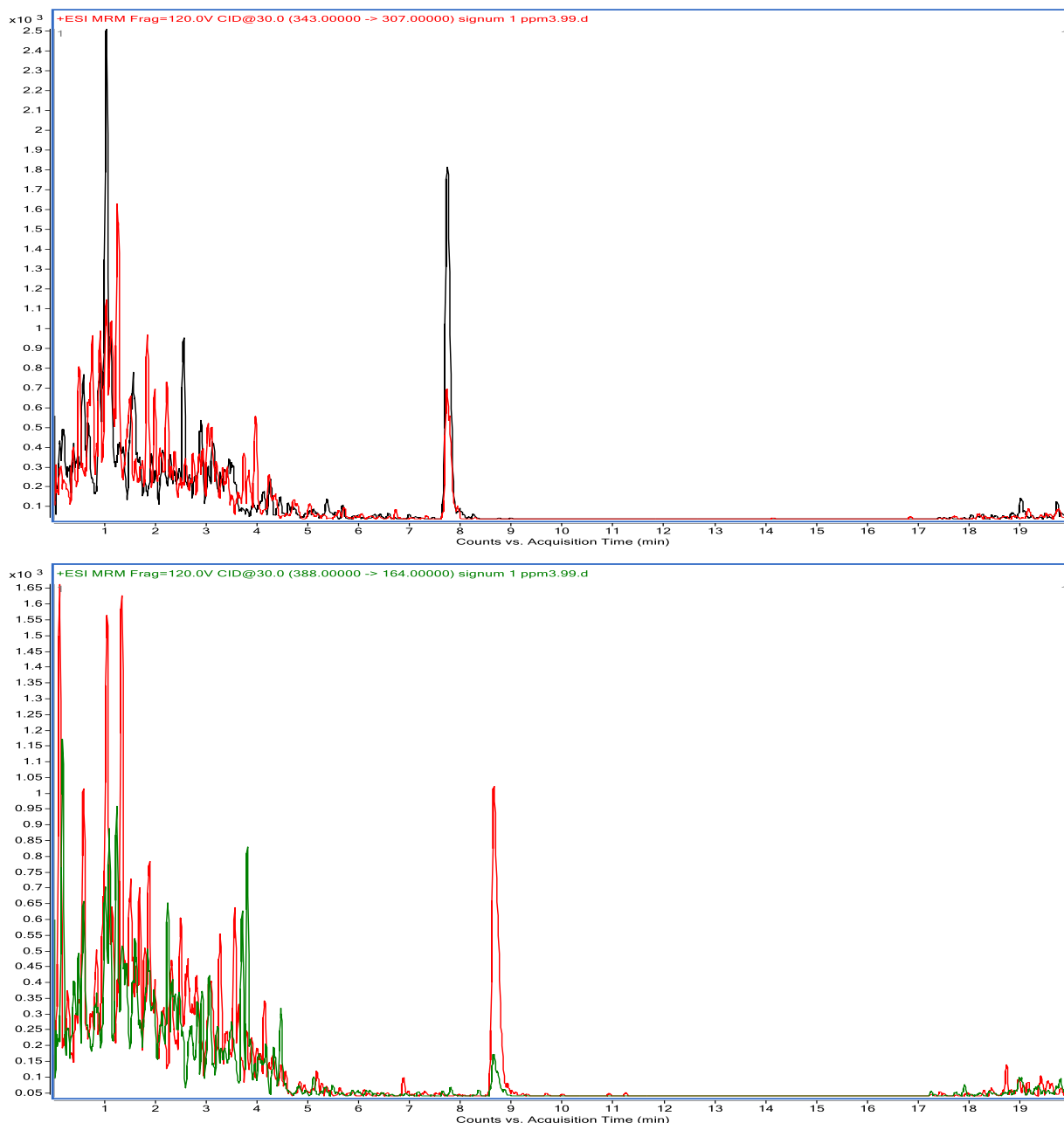
^۵ Daughter ion

^۶ Tune

^۱ Graphitized carbon black

^۲ Fragmentation voltage

^۳ Precursor ion (Parent ion)



شکل ۱- کروماتوگرام استخراج شده یون‌های کمی و کیفی (a) بوسکالید (b) پیراکلوستروبین محلول یک میلی‌گرم بر کیلوگرم مخلوط استاندارد

Figure 1. Extracted ion chromatograms of quantitative and qualitative of (a) boscalid and (b) pyraclostrobin of 1 mg/kg mixed standard solution.

لیتر استونیتریل حاوی ۱٪ استیک اسید فرآیند استخراج تام انجام شد. فالکن

به مدت ۱ دقیقه به شدت تکان داده شد تا نفوذ حداکثری حلال به درون

بافت نمونه اتفاق بیفتد. برای تکمیل فرآیند استخراج از جاذب‌های سولفات

روش استخراج

همه نمونه‌های خیار (نمونه آزمایشگاهی^۱) آسیاب شد. مقدار ۱۰ گرم از

نمونه همگن و آسیاب شده به عنوان آزمون توزین شد. با افزودن ۱۰ میلی

^۱ Analytical sample

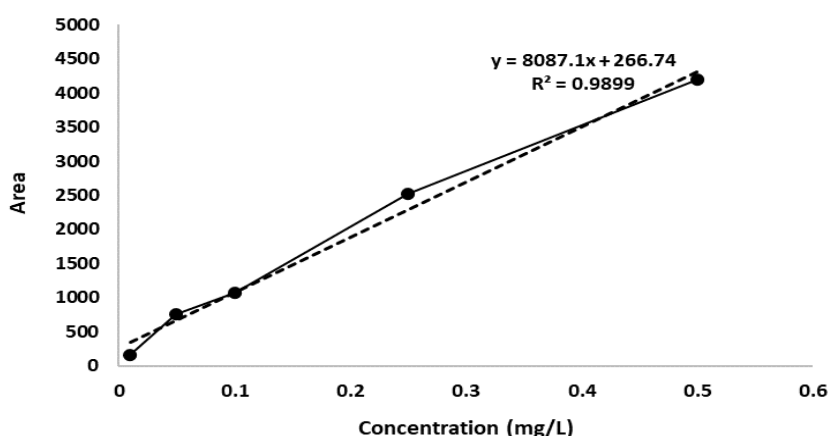
برداشته و با فیلتر سر سرنگی PTFE، فیلتر گردید. محلول بدست آمده در این مرحله جهت تزریق به دستگاه HPLC-MS/MS آماده است (Mahdavi et al., 2022).

اعتبارسنجی روش

محلول‌های منحنی درجه بندی مینا (کالیبراسیون)

محلول‌های کالیبراسیون، در استونیتریل و در بافت خیار ساخته شدند. به این منظور با رقیق‌سازی مناسب محلول مادری که در قسمت مواد و روش‌ها توضیح داده شد، محلول‌هایی در پنج سطح غلظتی متفاوت، با غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر از قارچ‌کش‌های مورد مطالعه در حلال و بافت تهیه شدند. شکل ۲ خطی بودن بسیار مطلوب با حساسیت بالای این قارچ‌کش را با استفاده از دستگاه HPLC-MS/MS نشان می‌دهد.

منیزیم بدون آب، کلراید سدیم و استات سدیم استفاده شد. بدین ترتیب که ۴ گرم سولفات منیزیم بی‌آب، ۱ گرم کلراید سدیم و ۱/۵ گرم استات سدیم به فالکن حاوی نمونه افزوده شد. مخلوط به شدت به مدت ۱ دقیقه ورتکس و سپس به مدت ۵ دقیقه و با ۳۴۵۰ دور در دقیقه سانتریفوژ گردید. سپس ۵ میلی‌لیتر از محلول فوقانی بدست آمد و به فالکن ۱۵ میلی‌لیتر برای مرحله تصفیه منتقل گردید. برای انجام تصفیه^۱ مقدار ۶۰۰ میلی‌گرم سولفات منیزیم به منظور حذف آب اضافی در محیط، ۲۰۰ میلی‌گرم PSA^۲ جهت حذف مولکول‌های درشت، اسیدهای آلی، پروتئین‌ها و سایر هم استخراج‌های مزاحم به مقدار و ۳۰ میلی‌گرم از GCB^۳ به منظور رنگ زدایی استفاده شد. مخلوط مجدداً به مدت ۱ دقیقه ورتکس و سپس به مدت ۳ دقیقه با ۳۴۵۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شد. مقدار ۱ میلی‌لیتر از فاز فوقانی بدست آمده



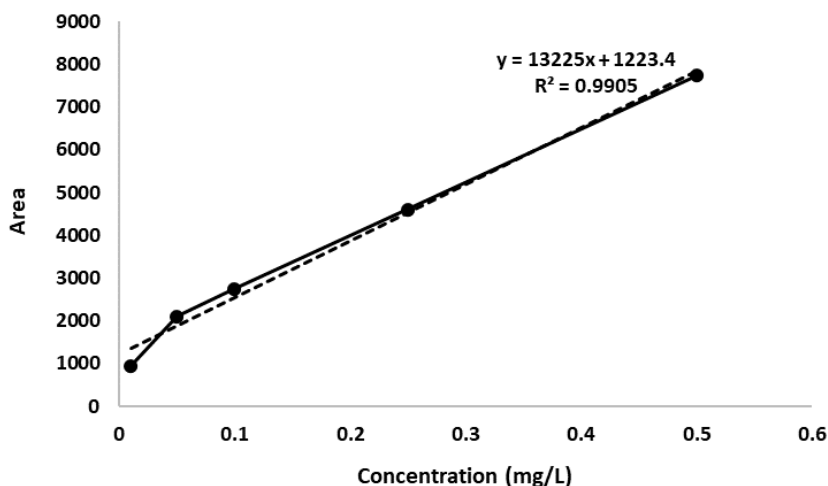
شکل ۲- منحنی کالیبراسیون استاندارد بوسکالید در حلال استونیتریل

Figure 2. Calibration curve of boscalid in acetonitrile solvent

³ Graphite Carbon Black

¹ Clean up

² Primary Secondary Amine



شکل ۳- منحنی کالیبراسیون استاندارد پیراکلوستروبین در حلال استونیتریل

Figure 3. Calibration curve of pyraclostrobin in acetonitrile solvent

استاندارد صورت گرفت. پس از گذشت ۱ ساعت که آفتکش در بافت خیار نفوذ کرد، بقیه مراحل کچرز انجام و عصاره آن به دستگاه HPLC-MS/MS تزریق شد. در حالت همسان‌سازی بافت، روش کچرز روی همان نمونه اعمال و عصاره بدست آمده در این مرحله به جای حلال استفاده شد. نتایج بازیابی روش در دو سطح غلظت ۰/۱ و ۰/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم به همراه درصد انحراف استاندارد نسبی^۳ در جدول ۳ برای بافت خیار نشان داده شده است.

در مورد محدوده داینامیک خطی قارچ‌کش‌های فوق، مقدار LOQ^۱ ابتدای محدوده و غلظت ۰/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم انتهای آن در نظر گرفته شد. ارقام شایستگی^۲ (ملاک‌های قابل قبول بودن یک روش تجزیه‌ای) آفتکش‌های مورد مطالعه در جدول ۲ در بافت خیار نشان داده شده است.

۱. تعیین درصد بازیابی و مطالعات صحت و دقت روش

به منظور تعیین درصد و بازیابی روش استخراج، عملیات استخراج و تصفیه بر روی نمونه شاهد خیار در دو حالت غنی‌سازی و همسان‌سازی بافت

جدول ۲- ارزیابی ارقام شایستگی قارچ‌کش‌ها در بافت خیار شامل اثرات بافت، حد تشخیص LOD^۴، حد اندازه‌گیری کمی (LOQ) و محدوده داینامیک

خطی^۵ LDR بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم.

Table 2. Figure of merits evaluation of fungicides in cucumber including of the matrix effects, the limit of detection (LOD), the limit of quantification (LOQ), and the linear dynamic range (LDR) in mg/kg.

Pesticide	% matrix effect	LOD	LOQ	LDR
boscalid	11.3	0.003	0.01	0.01-0.5
pyraclostrobin	14.8	0.004	0.01	0.01-0.5

⁴ Limit of Detection

⁵ Linear Dynamic Range

¹ Limit of Quantification

² Figure of merits

³ Relative Standard Deviation

ریکاوری در بازه ۸۵ تا ۹۰ درصد با توجه به RSD کمتر از ۱۷ درصد در (Mahdavi, 2025). طبق نتایج به دست آمده، فرآیند استخراج و اندازه گیری کنار ارقام شایستگی نشان دهنده قابل قبول بودن روش استخراج و آنالیز قارچ‌کش‌های بوسکالید و پیراکلوستروبین از بافت خیار است (Asgari & Aghajani, 2020).

جدول ۳- ریکاوری و تکرارپذیری محاسبه شده در بافت خیار برای قارچ‌کش‌های مورد مطالعه در دو سطح غلظت ۰/۱ و ۰/۵ میلی گرم بر کیلوگرم

Table 3. Calculated recovery and repeatability in cucumber matrix for the fungicides at two concentration levels of 0.1 and 0.5 mg/kg.

Pesticide	0.1 mg/kg		0.5 mg/kg	
	% Recovery	%RSD*	% Recovery	%RSD
boscalid	86.1	12.3	90.3	10.1
pyraclostrobin	85.0	17.2	86.6	16.0

RSD: Relative Standard Deviation

نتایج

برای ارزیابی دوره کارنس ۳ روز، علاوه بر آنچه که در جدول ۴ مشاهده می‌شود می‌توان ارزیابی دوره کارنس را بر اساس معادله سینتیک کاهش بوسکالید در خیار ارزیابی نمود. بر این اساس از روز دوم که روند باقیمانده کاهش می‌شود می‌توان نمودار سینتیک کاهش را بصورت آنچه که در شکل ۴ نشان داده شده است در نظر گرفت:

پس از اعتبارسنجی روش، نمونه‌های حقیقی شناسنامه دار که تیمار و جمع آوری شده بودند، مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج آنالیز باقیمانده قارچ‌کش‌ها در ۱۸ نمونه خیار در جدول ۴ نشان داده شده است.

ارزیابی سینتیک قارچ‌کش بوسکالید در خیار

بر اساس نتایج باقیمانده بوسکالید در نمونه‌های خیار از یک روز تا شش روز پس از سمپاشی به منظور بررسی دوره کارنس پیشنهادی شرکت BASF

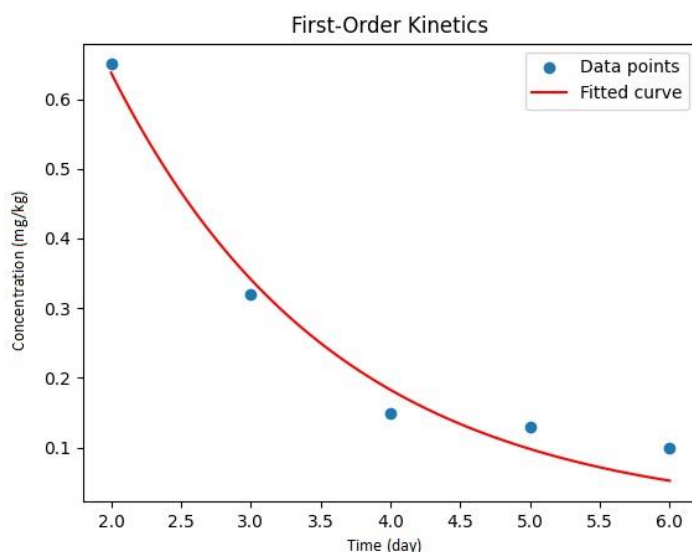
جدول ۴- میانگین ($\pm$ انحراف معیار) مقادیر باقیمانده قارچ‌کش‌های بوسکالید و پیراکلوستروبین در نمونه‌های تیمار شده خیار

Table 4- Mean ($\pm$ SD) residual values of boscalid and pyraclostrobin in treated cucumber samples

Pyraclostrobin Residue (mg/kg)	Boscalid Residue (mg/kg)	Sampling time
N.D.	N.D.	No spray
<LOQ	0.50 (± 0.052)	1 Day after spray
<LOQ	0.65 (± 0.023)	2 Day after spray
<LOQ	0.32 (± 0.014)	3 Day after spray
<LOQ	0.15 (± 0.011)	4 Day after spray
<LOQ	0.13 (± 0.012)	5 Day after spray
<LOQ	0.10 (± 0.010)	6 Day after spray

N.D.: Not Detected

LOQ= 0.01 mg/kg



شکل ۴. سینتیک کاهش قارچ‌کش بوسکالید در خیار گلخانه از ۲ تا ۶ روز پس از سمپاشی

Figure 4. Kinetics of the reduction of the fungicide boscalid in greenhouse cucumbers from 2 to 6 days after spraying

۰/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Standard National Institute of, 2023).

با داشتن معادله سینتیک قارچ‌کش و با توجه به MRL این قارچ‌کش که برابر با ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم است می‌توان دوره کارنس (PHI) این قارچ‌کش را بدست آورد که نحوه محاسبه آن در معادله زیر نشان داده شده است:

$$PHI = -\frac{\ln(\frac{MRL}{C_0})}{K} \quad \text{معادله ۳}$$

$$PHI = -\frac{\ln(\frac{1}{2.22})}{0.62}$$

$$PHI = 1.29$$

همانطور که در معادله (۳) دیده می‌شود چنانچه آفتکشی از سینتیک مرتبه اول تبعیت کند، اتفاقی که برای بیشتر آفتکش‌ها می‌افتد، دوره کارنس به MRL، غلظت اولیه آفتکش و ثابت سرعت کاهش آفتکش بستگی دارند و بطور مستقیم تحت تاثیر عواملی مانند فرمولاسیون آفتکش، نحوه کاربرد

با توجه به اینکه R^2 شکل فوق ۰/۹۸ بدست آمد این نشان می‌دهد فرض تبعیت کاهش بوسکالید در خیار از واکنش مرتبه اول^۱ فرض درستی است و از معادله درجه اول زیر تبعیت می‌کند:

$$C = C_0 \times e^{-kt} \quad \text{معادله ۱}$$

که در آن C، غلظت آفتکش در لحظه t، C_0 غلظت اولیه، k ثابت سرعت و t زمان است که در اینجا بر حسب روز در نظر گرفته شده است.

بر این اساس معادله کاهش بوسکالید به شرح زیر است:

$$C = 2.22 \times e^{-0.62t} \quad \text{معادله ۲}$$

بیشترین حد مجاز باقیمانده (MRL^2) به عنوان شاخصی برای ارزیابی مقادیر باقیمانده آفتکش‌ها در محصولات کشاورزی و مواد غذایی می‌باشد که با توجه به فاکتورهایی مانند سرانه مصرف مردم، عادات غذایی آن‌ها، ماهیت آفتکش و غیره، مقدار آن بر اساس ارزیابی خطر تعیین می‌شود. مقدار MRL قارچ‌کش بوسکالید در کشور ما ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و برای پراکلستروبین

² Maximum Residue Limit

¹ First-order kinetic

به مقادیری کمتر از حد مجاز تعیین شده (MRL) می‌شود (Fao, 2026; Fillinger & Walker, 2016).

نتایج تحقیقات کاهش باقیمانده قارچکش‌ها نشان می‌دهد که بوسکالید و پیراکلوستروبین در بسیاری از محصولات پس از مصرف به سرعت کاهش می‌یابند، به طوری که نیمه عمر این ترکیبات اغلب چند روز (مثلاً حدود ۳-۴ روز) است و باقیمانده‌ها در فاصله‌های زمانی نسبتاً کوتاه به مقادیری پایین‌تر از حد مجاز می‌رسند. این رفتار کاهش سریع‌تر، در مقایسه با برخی قارچکش‌های حفاظتی مانند chlorothalonil که نیمه عمر طولانی‌تری دارند، نشان می‌دهد که ترکیبات نیمه سیستمیک می‌توانند در صورت رعایت دوره کارنس توصیه شده، گزینه‌ای مناسب‌تر برای استفاده نزدیک به برداشت باشند (Lv et al., 2022; Zhou et al., 2019).

از سوی دیگر، شرایط خاص گلخانه‌ای از جمله دما و رطوبت بالا، می‌تواند بر سرعت تجزیه قارچکش‌ها و در نتیجه بر میزان باقی مانده آن‌ها در میوه تأثیرگذار باشد. بنابراین، تعیین دوره کارنس بر اساس شرایط واقعی گلخانه، به ویژه در مناطق گرم و مرطوب، اهمیت ویژه‌ای دارد. نتایج مطالعات مختلف نشان می‌دهد که بی‌توجهی به این موضوع ممکن است منجر به افزایش باقیمانده سموم در محصول و ایجاد محدودیت‌های بهداشتی و صادراتی شود (Jiang et al., 2024).

انتخاب آگاهانه قارچکش، رعایت تناوب مصرف بر اساس گروه‌های مختلف مکانیزم اثر، و توجه دقیق به دوره کارنس، نقش اساسی در کاهش خطر مقاومت قارچی و تضمین سلامت محصول ایفا می‌کند. از این رو، پایش باقیمانده قارچکش‌ها در خیار گلخانه‌ای می‌تواند به عنوان ابزاری مؤثر در بهینه‌سازی برنامه‌های مدیریت بیماری کپک خاکستری و تولید محصول سالم مورد توجه قرار گیرد.

قارچکش مورد مطالعه در این پژوهش قارچکش سیگنوم® WG 34.4%، قارچکشی سیستمیک با خاصیت حفاظتی و درمانی است. سیگنوم دارای ۶/۷

آفتکش و سایر شرایط نمی‌باشد. با توجه به نتایج فوق دوره کارنس ۱/۲۹ روز برای بوسکالید در خیار بدست آمد. از این رو، دوره کارنس ۳ روزه پیشنهادی BASF قابل قبول می‌باشد. باقیمانده قارچکش پیراکلوستروبین نیز در همه نمونه‌ها در مقادیر ناچیز کمتر از ۰/۰۱ میلی گرم بر کیلوگرم دیده شد که از لحاظ باقیمانده مشکلی در محصول ایجاد نمی‌کند (Hosseini & Mahdavi, 2025).

بحث

بیماری کپک خاکستری از بیماری‌های مهم در بسیاری از محصولات باغی از جمله خیار در شرایط گلخانه است (Orozco-Mosqueda et al., 2023). کنترل شیمیایی بیماری کپک خاکستری خیار (*B. cinerea*) در شرایط گلخانه‌ای عمدتاً متکی بر استفاده از قارچکش‌های مختلف با مکانیزم‌های اثر متفاوت است. با این حال، مصرف مکرر این ترکیبات، به ویژه قارچکش‌های تک‌سایتی، علاوه بر افزایش خطر بروز مقاومت، می‌تواند منجر به باقی ماندن مقادیر قابل توجهی از سموم در محصول نهایی شود. از این رو، بررسی میزان باقیمانده قارچکش‌ها و تطبیق آن با دوره کارنس توصیه شده، از جنبه‌های مهم مدیریت پایدار این بیماری محسوب می‌شود (Shao et al., 2021).

نتایج مطالعات پیشین نشان می‌دهد قارچکش‌هایی نظیر ایپرودیون، آنزیم سوکسینت دهیدروژناز (SDHI) و کمپلکس‌های بازدارنده کوئینون (QoI) از جمله بوسکالید + پیراکلوستروبین و نیز ترکیبات حفاظتی چندسایتی مانند کلروتالونیل و کاپتان، از متداول‌ترین مواد شیمیایی مورد استفاده برای کنترل *B. cinerea* در محصولات گلخانه‌ای هستند. هر یک از این ترکیبات، بسته به ویژگی‌های شیمیایی و پایداری در محیط، دوره کارنس و الگوی کاهش باقیمانده متفاوتی دارند. در بسیاری از موارد، رعایت دقیق دُز مصرفی و فاصله زمانی بین آخرین سم‌پاشی تا برداشت، موجب کاهش میزان باقیمانده سموم

درصد پیراکلوستروبین و ۲۶/۷ درصد بوسکالید است (Finšgar, 2005). مکانیسم اثر و نقطه اثر متفاوت اجزای تشکیل دهنده این قارچ‌کش نیز آن را گزینه مناسبی برای اجتناب از بروز مقاومت ساخته است. در کنار مباحث مرتبط با کارایی آفتکش‌ها، امروزه موضوع سلامت و ایمنی غذایی نیز بسیار اهمیت یافته است و صرف داشتن کارایی مناسب، آفتکش را گزینه مناسب برای توصیه و ثبت نمی‌کند. بلکه اطمینان از عدم وجود باقیمانده تا زمان ورود به بازار و رسیدن دست مصرف‌کننده از ارکان اصلی تولید به حساب می‌آید. لذا در پژوهش حاضر به مطالعه باقیمانده و دوره کارنس قارچ‌کش سیگنوم در خیار گلخانه در غلظت توصیه شده پرداخته شد که نتایج حاکی از آن است که قارچ‌کش سیگنوم با غلظت توصیه شده و قابل قبول ۱/۲۵ گرم بر لیتر از دوره کارنس مورد ادعای شرکت BASF تبعیت نموده و علیرغم اینکه نتایج نشان می‌دهد دوره کارنس تقریباً یک روز و نیم کفایت می‌کند اما دوره کارنس سه روز شرکت نیز قابل قبول می‌باشد. در پژوهشی مشابه در چین تبعیت کاهش بوسکالید در خیار از واکنش سینتیک مرتبه اول مانند مطالعه پیش رو تایید شد (He et al., 2020). در سال ۲۰۰۸ تیمی کره‌ای اثرات سمپاشی مجدد بر دوره کارنس و زمان نیمه عمر بوسکالید (۴۷٪ WG) در خیار گلخانه را بررسی کردند. در این مقاله با تعریف اصطلاح باقیمانده مجاز قبل از برداشت^۱ نشان دادند که زمان نیمه عمر با تکرار سمپاشی بسیار کمتر از دوره کارنس تحت تاثیر قرار می‌گیرد. در اولین سمپاشی نیمه عمر این قارچ‌کش ۱/۹ روز و در سمپاشی دوم ۲ روز بدست آمد اما دوره کارنس از ۸/۹ روز در سمپاشی اول به ۱۱ روز با سمپاشی دوم افزایش یافت (Lee et al., 2008). نتایج تحقیقی که توسط تیم تایوانی منتشر شد نشان داد با بکارگیری سمپاشی بوسکالید (۵۰٪ WG) در خیار تا سه مرتبه دوره کارنس از ۵ روز به ۶ روز افزایش یافت. این تیم پس از هر بار سمپاشی نمونه برداری را تا ۲۱ روز پس از سمپاشی انجام دادند که دوره کارنس بین ۵ تا ۶ روز

بدست آمد (Chen et al., 2007). سال ۲۰۱۸ در تحقیقی مشابه دوره کارنس چندین قارچ‌کش در خیار بررسی شد که قارچ‌کش بوسکالید (۵۰٪ WG) دوره کارنس ۲/۳ روز با سینتیک کاهشی مشابه مرتبه اول تشخیص داده شد (Niu & Hu, 2018).

مطالعات انجام شده در محصولات مختلف مانند شوید، انگور، گوجه فرنگی، خیار و غیره در چندین کشور دیده شده است وجه اشتراک همه این مطالعات تبعیت سینتیک کاهش آفتکش‌ها از مرتبه اول (مشابه معادله ۱) است اما دوره کارنس‌های متفاوتی در محصولات مختلف بدست آمده است (Jankowska et al., 2021).

در مطالعه مشابهی که در مورد پیراکلوستروبین در خیار زراعی انجام گرفته بود، سینتیک کاهش این قارچ‌کش از مرتبه اول تبعیت می‌کرد و بالاترین غلظت مشاهده شده در محصول ۰/۰۱۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم دیده شد که مشابه مطالعات این مقاله همه مقادیر باقیمانده این قارچ‌کش کمتر از ۰/۰۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود که در آن به دلیل داشتن LOQ پایین‌تر مطالعات سینتیک برای پیراکلوستروبین انجام شد که در مطالعه حاضر این امکان فراهم نشد (Zhao et al., 2020). در سال ۲۰۲۱ مطالعات تیم تحقیقاتی از مصر نشان داد که زمان نیمه عمر قارچ‌کش پیراکلوستروبین در خیار ۲/۲۶ روز می‌باشد که با تعیین و رسم سینتیک کاهش این قارچ‌کش از مرتبه اول مشخص شد که پس از گذشت ۱۴ روز بیش از ۹۹ درصد این قارچ‌کش در خیار بطور کامل تجزیه و از بین می‌رود (Malhat et al., 2021). بر این اساس و بر مبنای تحقیقاتی مشابه با نتایج تقریباً یکسان از نحوه رفتار کاهشی و سینتیک مرتبه اول ماده موثره پیراکلوستروبین در خیار، در سال ۲۰۱۳ سازمان ایمنی مواد غذایی^۲ (EFSA)، MRL این قارچ‌کش را در خیار برابر با ۰/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم پیشنهاد داد (European Food Safety, 2013). بررسی دوره کارنس و نیمه عمر این قارچ‌کش و متابولیت آن در خیار در چین نشان داد

² European Food Safety Authority

¹ Pre-harvest Residue Limit (PHRL)

موازن اخلاقی

در انجام این پژوهش تمامی موازن و اصول اخلاقی رعایت گردیده است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از موسسه تحقیقات گیاهپزشکی کشور برای تامین هزینه‌های

این مطالعه تقدیر و تشکر دارند.

مدت زمان نیمه عمر این قارچکش در خیار بین ۲ تا ۴ روز می‌باشد که با

بکارگیری دوز توصیه شده ۱۵۰ گرم در هکتار دوره کارنس کمتر ۱ روز و با

دوز ۱/۵ برابر مقدار توصیه شده، یک روز بعد از سمپاشی مقدار باقیمانده به

کمتر از MRL پذیرفته شده در چین که برابر با ۰/۵ میلی‌گرم در کیلوگرم

است، می‌رسد (He et al., 2021).

تعارض منافع

در انجام مطالعه حاضر، هیچ‌گونه تضاد منافع وجود ندارد.

References

- Abbasi, A., Afshari, M., Alizadeh, H., & Alavi Siney, S. M. (2025). Investigating the effect of some common fungicides against gray mold disease on greenhouse-grown cucumbers. *Journal of Advances in Plant Protection (JAPP)*, 2, 1-10.
- Asgari, S., & Mahdavi, V. (2025). Pesticide residues in greenhouse cucumbers of the south of Tehran. *Journal of Applied Research in Plant Protection*, 13(4), 361-371.
- Bi, C. W., Qiu, J. B., Zhou, M. G., Chen, C. J., & Wang, J. X. (2010). Effects of carbendazim on conidial germination and mitosis in germings of *Fusarium graminearum* and *Botrytis cinerea*. *Integrated Journal of Pest Management*, 55(2), 157-163. [Link]
- Bitencourt de Morais Valentim, J. M., Fagundes, T. R., Okamoto Ferreira, M., Lonardoni Micheletti, P., Broto Oliveira, G. E., Cremer Souza, M., Geovana Leite Vacario, B., Silva, J. C. d., Scandolara, T. B., Gaboardi, S. C., Zanetti Pessoa Candioto, L., Mara Serpeloni, J., Rodrigues Ferreira Seiva, F., & Panis, C. (2023). Monitoring residues of pesticides in food in Brazil: A multiscale analysis of the main contaminants, dietary cancer risk estimative and mechanisms associated [Original Research]. *Frontiers in Public Health*, Volume 11 - 2023. [Link]
- Chen, M. F., Huang, J. W., & Chien, H. P. (2007). Residue analysis of fungicide boscalid in cucumbers following applications of boscalid 50% water dispersible granule. *Journal of Food and Drug Analysis*, 15(2), 6. [Link]
- European Food Safety, A. (2013). Reasoned opinion on the modification of the existing MRLs for pyraclostrobin in cucumbers and Jerusalem artichokes. *EFSA Journal*, 11(2), 3109. [Link]
- Fao. (2026). *Codex Pesticides Residues in Food Online Database*.
- Fillinger, S., & Walker, A. S. (2016). Chemical Control and Resistance Management of *Botrytis* Diseases. In *Botrytis - the Fungus, the Pathogen and its Management in Agricultural Systems*. Springer International Publishing.
- Finšgar, D. (2005). *New BASF fungicides CANTUS and COLLIS based on boscalid active substance*.
- Ghayeb Zamharir, M., Azimi, H., Modarres Najafabadi, S., & Abbasi, A. (2020). Efficacy of trifloxystrobin + fluopyram (Luna Sensation® SC 500) and pyraclostrobin + boscalid (Signum® WG 34.4%) against *Botrytis cinerea* causing gray mold disease of cucumber under greenhouse conditions. *Journal of Pesticides in Plant Protection Science*, 7, 49-58.
- He, L., Cui, K., Song, Y., Zhang, Z., Li, B., Mu, W., & Liu, F. (2018). A precisely targeted application strategy of dipping young cucumber fruit in fungicide to control cucumber gray mold. *Pest Management Science*, 74, 2432-2437. [Link]
- He, L., He, F., Yang, S., Gao, Y., Li, B., Liu, F., & Mu, W. (2021). Dissipation kinetics and safety evaluation of pyraclostrobin and its desmethoxy metabolite BF 500-3 in a cucumber greenhouse agroecosystem. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(14), 17712-17723. [Link]
- He, Y., Meng, M., Yohannes, W. K., Khan, M., Wang, M., Abd El-Aty, A. M., & She, Y. (2020). Dissipation pattern and residual levels of boscalid in cucumber and soil using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 55(4), 388-395. [Link]
- Hosseini, M., & Mahdavi, V. (2025). Residue dynamics of isocycloseram and its main metabolite in cucumber: effect of dose, peeling, and repeated application. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-15. [Link]
- Hua, Y., & Liu, G. (2024). Food pesticide residues monitoring and health risk assessment. *Foods*, 13(3), 474. {2_doi:10.3390/foods13030474} [Link]
- Jankowska, M., Kaczyński, P., & Łozowicka, B. (2021). Dissipation kinetics and processing behavior of boscalid and pyraclostrobin in greenhouse dill plant (*Anethum graveolens* L.) and soil. *Pest Management Science*, 77(7), 3349-3357. [Link]
- Jiang, T., Deng, F., Dong, W., Zhang, Q., & Liu, P. (2024). Rice quality prediction and assessment of pesticide residue changes during storage based on Quatformer. *Scientific Reports*, 14(1), 9130. [Link]
- Kaur, M., & Sharma, P. (2022). Recent advances in cucumber (*Cucumis sativus* L.). *The Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 97(1), 3-23. [Link]
- Lee, J. H., Park, H. W., Keum, Y. S., Kwon, C. H., Lee, Y. D., & Kim, J. H. (2008). Dissipation pattern of boscalid in cucumber under greenhouse condition. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 12(1), 67-73.

- Lv, L., Su, Y., Dong, B., Lu, W., Hu, J., & Liu, X. (2022). Dissipation Residue Behaviors and Dietary Risk Assessment of Boscalid and Pyraclostrobin in Watermelon by HPLC-MS/MS. *Molecules*, 27(14), 4410. [Link]
- Mahdavi, V., Eslami, Z., Gordan, H., Ramezani, S., Peivasteh-Roudsari, L., Ma'mani, L., & Khaneghah, A. M. (2022). Pesticide residues in green-house cucumber, cantaloupe, and melon samples from Iran: A risk assessment by Monte Carlo Simulation. *Environmental Research*, 206, 112563. [Link]
- Malhat, F., Anagnostopoulos, C., Saber, E. S., & Shokr, S. A. (2021). Dissipation kinetics and risk assessment of pyraclostrobin after open field application in cucumber under Egyptian conditions. *Journal of Consumer Protection and Food Safety*, 16(4), 333-341. [Link]
- Ministry of Agriculture, J. (2024). *Agricultural Statistics 1403: Volume 3: Horticultural and Greenhouse Products*. Ministry of Agriculture Jihad Publications.
- Miyamoto, T., Ishii, H., & Tomita, Y. (2010). Occurrence of boscalid resistance in cucumber powdery mildew in Japan and molecular characterization of the iron-sulfur protein of succinate dehydrogenase of the causal fungus. *Journal of General Plant Pathology*, 76(4), 261-267. [Link]
- Niu, J., & Hu, J. (2018). Dissipation behaviour and dietary risk assessment of boscalid, triflumizole and its metabolite (FM-6-1) in open-field cucumber based on QuEChERS using HPLC-MS/MS technique. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(12), 4501-4508. [Link]
- Orozco-Mosqueda, M. d. C., Kumar, A., Fadji, A. E., Babalola, O. O., Puopolo, G., & Santoyo, G. (2023). Agroecological Management of the Grey Mould Fungus *Botrytis cinerea* by Plant Growth-Promoting Bacteria. *Plants*, 12, 637. [Link]
- Pesticide Supervisory, B. (2025). *Approved fungicides from 2007 to July 2025*. Plant Protection Organization.
- Shao, W., Zhao, Y., & Ma, Z. (2021). Advances in Understanding Fungicide Resistance in *Botrytis cinerea* in China. *Phytopathology*, 111(3), 455-463. [Link]
- Standard National Institute of, I. (2023). *Pesticides - Maximum residue limits for pesticides - Fruiting vegetables - No. 12581*.
- Tatlioglu, T. (1993). Cucumbers. In *Genetic Improvement of Vegetable Crops* (pp. 197-234). Pergamon Press. [Link]
- Van Zyl, S. A., Brink, J. C., Calitz, F. J., Coertze, S., & Fourie, P. H. (2010). The use of adjuvants to improve spray deposition and *Botrytis cinerea* control on Chardonnay grapevine leaves. *Crop Protection*, 29, 58-67. [Link]
- Yunis, H., Elad, Y., & Mahrer, Y. (1990). Effects of air temperature, relative humidity and canopy wetness on gray mold of cucumbers in unheated greenhouses. *Phytoparasitica*, 18, 203-215. [Link]
- Zhao, H., Kim, Y. K., Huang, L., & Xiao, C. L. (2010). Resistance to thiabendazole and baseline sensitivity to fludioxonil and pyrimethanil in *Botrytis cinerea* populations from apple and pear in Washington State. *Postharvest Biology and Technology*, 56, 12-18. [Link]
- Zhao, H., Zhao, Y., & Hu, J. (2020). Dissipation, residues and risk assessment of pyraclostrobin and picoxystrobin in cucumber under field conditions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100(14), 5145-5151. [Link]
- Zhou, L., Wang, H., & Liu, Y. (2019). Dissipation behavior, residue distribution and dietary risk assessment of field-incurred boscalid and pyraclostrobin in grape and grape field soil. *Food Chemistry*, 274, 291-297. [Link]