



-- MASTER Project --

Determination of the isotopic fractionation signature of chlordecone in soil using LC-MS-Orbitrap.

Supervisors: Christophe MARCIC and Gwenaël IMFELD

Research Team: Institut de la Terre et de l'Environnement de Strasbourg – ITES – UMR 7063

Equipe Biogéochimie Isotopique et Expérimentale - BISE

5 rue René Descartes - 67084 STRASBOURG Cedex

State of the art

The contamination of soils in the French West Indies (FWI) with Chlordecone ($C_{10}Cl_{10}H_2O_2$; CLD), a toxic organochlorine insecticide, results from its wide use in banana plantations between 1972 and 1993 to control the black weevil (*Cosmopolites sordidus*). Recommended application rates of $3 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ led to the current contamination of about 33 % the arable land in the FWI, with CLD concentrations ranging from 0.2 to 37.4 mg Kg^{-1} dry weight (Chevallier 2018), which has been associated with increased cancer risk. CLD is highly persistent in soils due to its stable molecular structure and strong sorption to organic matter (Lomheim 2020). Only a few studies have reported possible degradation processes, such as chemical, photochemical or microbiological pathways, generating transformation products (TP) (Martin 2024). Detecting and quantifying CLD and its TP in the soil remains a major analytical challenge as standards for many TPs are not commercially available and in situ monitoring is difficult. Understanding whether, and by which mechanisms CLD degrades is crucial for developing remediation strategies (Prieto-Espinoza, 2023; Prieto-Espinoza, 2024).

Multi-Elemental Compound-Specific Isotope Analysis (ME-CSIA) offers a powerful tool to track CLD by measuring natural variations in stable isotopes (e.g., $^{13}C/^{12}C$, $^{15}N/^{14}N$, $^2H/^1H$, $^{37}Cl/^{35}Cl$, $^{81}Br/^{79}Br$) within organic molecules (Höhener 2022, Elsner 2016). Stable isotope ratios of CLD, determined using high-resolution mass spectrometry, shift according to the occurrence, type and extent of molecular transformation associated with bond cleavage.

The aim of this thesis is to apply ME-CSIA to evaluate CLD dissipation and degradation rates. First, we will develop the analytical procedure (Optimization of QUECHERS extraction and LC-MS analysis) to measure the isotope ratios of CLD on the new ESI-Orbitrap Isotope Ratio Mass Spectrometer. Controlled laboratory experiments (batches and soil columns) will then be conducted to evaluate the CLD degradation and isotope fractionations ($\delta^{13}C$, $\delta^{37}Cl$) in different types of soil. Then, this analytical development will be applied on CLD soil extracts to measure its concentration and to evaluate its mobility and degradation.

Milestones

Action	Time
State of the art on isotopic analytical strategies for chlordecone analysis Getting started with ESI-Orbitrap-IRMS MS Analysis of the quality of various CLD suppliers (purity, $\delta^{13}C$, $\delta^{37}Cl$...)	Jan. – Feb. 2026
CLD extraction optimization using QUECHERS method	Feb. – March 2026
Evaluation of the effect of extraction on isotopic fractionation ($\delta^{13}C$, $\delta^{37}Cl$...).	March – April 2026
Soil spiked and unspiked experiments and CLD analysis in water and soil.	April – June 2026
Data treatment Writing of the master's report and preparation of the oral defense.	May – June 2026



Expected results

- Optimization of an analytical method for the isotope fractionation analysis of chlordecone and its transformation products by ME-CSIA using LC-MS-Orbitrap.
- Optimization of a QUECHERS extraction method for CLD from soil samples and influence on ME-CSIA
- Setting up soil experiments to evaluate the influence of soil parameters on the CLD transformation and on the isotope fractionation.
- First reference values for CLD transformation potential in soil of the French West Indies

Literature

1. **Chevallier et al. 2018**. Distinct carbon isotope fractionation signatures during biotic and abiotic reductive transformation of chlordécone. *Environ. Sci. Technol.* 2018, 52, 3615–3624. DOI: 10.1021/acs.est.7b05394.
2. **Lomheim et al. 2020**. Evidence for extensive anaerobic dechlorination and transformation of the pesticide chlordecone (C10Cl10O) by indigenous microbes in microcosms from Guadeloupe soil. *PLoS ONE* 15 (4): e0231219. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0231219>.
3. **Martin et al. 2024**. Analysis of chlordecone and its transformation products in environmental waters by a new SPME-GC-MS method and comparison with LLE-GC-MS/MS and LLE-LC-MS/MS: A case study in the French West Indies. *Science of the Total Environment* 2024, 948, 174610.
4. **Prieto-Espinoza et al. 2023**. A novel multi-ion evaluation scheme to determine stable chlorine isotope ratios ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) of chlordecone by LC-QTOF. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2023, 34, 2711–2721. <https://doi.org/10.1021/jasms.3c00270>.
5. **Prieto-Espinoza et al. 2024**. Elucidating the fate of the organochlorine pesticide chlordécone under abiotic reductive and oxidative processes: kinetics, transformation products, and C vs Cl isotope fractionation. *Environ. Sci. Technol.* 2024, 58, 19475–19485. <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c04912>.
6. **Höhener et al. 2022**. Multi-elemental compound-specific isotope analysis of pesticides for source identification and monitoring of degradation in soil: a review. *Environmental Chemistry Letters*: <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01489-8>.
7. **Elsner & Imfeld 2016**. Compound-specific isotope analysis (CSIA) of micropollutants in the environment — current developments and future challenges. *Current Opinion in Biotechnology* 2016, 41:60–72.

Contact

Christophe MARCIC – christophe.marcic@unistra.fr

Gwenaël IMFELD – gwenael.imfeld@cnrs.fr



-- Projet de MASTER --

Détermination de la signature isotopique de la chlordécone dans le sol par LC-MS-Orbitrap.

État des lieux

La contamination des sols des Antilles françaises par la chlordécone ($C_{10}Cl_{10}H_2O_2$; CLD), un insecticide organochloré toxique, résulte de son utilisation massive dans les plantations de bananes entre 1972 et 1993 pour lutter contre le charançon noir (*Cosmopolites sordidus*). Les doses annuelles d'application recommandées de $3 \text{ Kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ ont conduit à la contamination actuelle d'environ 33 % des terres arables des Antilles françaises, avec des concentrations de CLD allant de 0,2 à $37,4 \text{ mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$ de poids sec (Chevallier 2018), ce qui a été associé à un risque accru de cancer. La CLD est très persistant dans les sols en raison de sa structure moléculaire stable et de sa forte sorption aux matières organiques (Lomheim 2020). Seules quelques études ont fait état de possibles processus de dégradation, tels que des voies chimiques, photochimiques ou microbiologiques, générant des produits de transformation (TP) (Martin 2024). La détection et la quantification de la CLD et de ses TP dans le sol restent un défi analytique majeur, car les étalons pour de nombreux TP ne sont pas disponibles dans le commerce et la surveillance in situ est difficile. Il est donc essentiel de comprendre si, et par quels mécanismes la CLD se dégrade afin d'élaborer des stratégies de remédiation (Prieto-Espinoza, 2023 ; Prieto-Espinoza, 2024).

L'analyse isotopique composé spécifique multi-éléments (ME-CSIA) offre un outil puissant pour suivre la CLD en mesurant les variations naturelles des isotopes stables (par exemple, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$, $^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}$) au sein des molécules organiques (Höhener 2022, Elsner 2016). Les rapports isotopiques stables du CLD, déterminés à l'aide d'un spectromètre de masse à haute résolution, varient en fonction de la fréquence, du type et de l'ampleur de la transformation moléculaire associée au clivage des liaisons chimiques.

L'objectif de ce stage de Master est d'appliquer la ME-CSIA pour évaluer les taux de dissipation et de dégradation de la CLD. En premier lieu, nous développerons la procédure analytique (optimisation de l'extraction QUECHERS et de l'analyse LC-MS) pour mesurer les rapports isotopiques de la CLD sur le nouveau spectromètre de masse à rapport isotopique ESI-MS-Orbitrap. Des expériences contrôlées (batches et colonnes de sols) en laboratoire seront ensuite menées pour évaluer la dégradation de la CLD et les fractionnements isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{37}\text{Cl}$) dans différents types de sols. Ensuite, la méthode analytique optimisée sera appliquée aux extraits de CLD dans le sol afin de mesurer sa concentration et d'évaluer sa mobilité et sa dégradation.

Milestones

Action	Time
État de l'art des stratégies d'analyse isotopique pour l'analyse de la chlordécone Premiers pas avec l'équipement ESI-Orbitrap-IRMS Analyse MS de la qualité de divers fournisseurs de CLD (Pureté, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{37}\text{Cl}$...)	Jan. – Fev. 2026
Optimisation de l'extraction de CLD par la méthode QUECHERS	Fev. – Mars 2026
Evaluation de l'influence de l'extraction sur le fractionnement isotopique ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{37}\text{Cl}$...).	Mars – Avril 2026
Expériences sur sol dopés et non dopés (batch et colonnes) et analyse de la CLD dans le sol et l'eau.	Avril – Juin 2026
Traitement de données Rédaction du rapport de Master et préparation de la soutenance orale	Mai – Juin 2026



Résultats attendus

- Optimisation d'une méthode analytique pour l'analyse du fractionnement isotopique de la chlordécone et de ses produits de transformation par ME-CSIA à l'aide d'un LC-MS-Orbitrap.
- Optimisation d'une méthode d'extraction QUECHERS pour le CLD à partir d'échantillons de sol et influence sur l'analyse ME-CSIA.
- Mise en place d'expériences sur le sol afin d'évaluer l'influence des paramètres du sol sur la transformation de la CLD et sur son fractionnement isotopique.
- Premières valeurs de référence pour le potentiel de transformation du CLD dans les sols des Antilles françaises.

Bibliographie

1. **Chevallier et al. 2018.** Distinct carbon isotope fractionation signatures during biotic and abiotic reductive transformation of chlordécone. *Environ. Sci. Technol.* 2018, 52, 3615–3624. DOI: 10.1021/acs.est.7b05394.
2. **Lomheim et al. 2020.** Evidence for extensive anaerobic dechlorination and transformation of the pesticide chlordecone (C10Cl10O) by indigenous microbes in microcosms from Guadeloupe soil. *PLoS ONE* 15 (4): e0231219. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0231219>.
3. **Martin et al. 2024.** Analysis of chlordecone and its transformation products in environmental waters by a new SPME-GC-MS method and comparison with LLE-GC-MS/MS and LLE-LC-MS/MS: A case study in the French West Indies. *Science of the Total Environment* 2024, 948, 174610.
4. **Prieto-Espinoza et al. 2023.** A novel multi-ion evaluation scheme to determine stable chlorine isotope ratios ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) of chlordecone by LC-QTOF. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2023, 34, 2711–2721. <https://doi.org/10.1021/jasms.3c00270>.
5. **Prieto-Espinoza et al. 2024.** Elucidating the fate of the organochlorine pesticide chlordécone under abiotic reductive and oxidative processes: kinetics, transformation products, and C vs Cl isotope fractionation. *Environ. Sci. Technol.* 2024, 58, 19475–19485. <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c04912>.
6. **Höhener et al. 2022.** Multi-elemental compound-specific isotope analysis of pesticides for source identification and monitoring of degradation in soil: a review. *Environmental Chemistry Letters*: <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01489-8>.
7. **Elsner & Imfeld 2016.** Compound-specific isotope analysis (CSIA) of micropollutants in the environment — current developments and future challenges. *Current Opinion in Biotechnology* 2016, 41:60–72.

Contact

Christophe MARCIC – christophe.marcic@unistra.fr

Gwenaël IMFELD – gwenael.imfeld@cnrs.fr