

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

EXPOSITION ATMOSPHÉRIQUE DES GOÉLANDS À BEC CERCLÉ AUX  
RETARDATEURS DE FLAMME DANS LES LIEUX D'ENFOUISSEMENT TECHNIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DU DOCTORAT EN BIOLOGIE

PAR

ANAÏS KERRIC

MARS 2023

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL  
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.04-2020). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

## REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont tout d'abord à mes directeurs de thèse Jonathan Verreault et Jean-François Giroux, merci de m'avoir soutenu tout au long de cette belle aventure. Merci de m'avoir transmis votre rigueur scientifique. Jonathan, merci à toi d'avoir cru en moi avant même que tout commence officiellement. Me voilà donc presque 5 ans plus tard, toujours aussi ravie de mon choix ! Merci à toi de m'avoir accompagné et de me guider. Merci de ta patience et de ton soutien dans les coups parfois un peu plus durs. Jean-François, merci de m'avoir fait confiance sur le terrain. Merci pour ta bienveillance. Comme tu as pu me le dire plusieurs fois, ma thèse a été composée de hauts, de bas, d'encore plus de hauts, de défis et d'expériences extraordinaires. Merci aussi de m'avoir donné l'opportunité de vous accompagner sur les îles de Rivière-du-Loup et la Côte-Nord, et pouvoir côtoyer des oiseaux que je ne connaissais pas, merci pour ta confiance. Merci de m'avoir montré qu'est-ce qu'était la passion dans la recherche, merci pour tous tes précieux conseils.

Manon, mon sensei, je tenais à te dire un merci tout particulier ! Je n'ai pas de mots assez forts pour te remercier. Tu es ma sauveuse, mais surtout mon amie. À chaque fois que je sors à la station Place-des-Arts, je pense à toi, la première personne que je rencontrais à l'UQAM. Tu as été là à chacun de mes premiers pas : à l'université, sur le terrain, dans mon projet. Dès le début, j'ai senti l'amour que tu pouvais avoir pour les goélands et tu as réussi à me le transmettre. Tu m'as fait confiance dès le début, merci infiniment. Merci de m'avoir montré la voie de la réussite et m'avoir toujours encouragé. Je te souhaite tout le meilleur dans tes nouvelles aventures ! Comme tu me dis souvent : tu es belle, tu es bonne, tu es capable. Merci mille fois ma belle Manon !

Merci à Joseph, Miriam, Liisa et Tom pour leur expertise et leurs connaissances du monde des contaminants atmosphériques. Votre aide a été précieuse pour m'aiguiller dans la bonne direction. Merci à Marc pour ton soutien dans le labyrinthe que peuvent être les statistiques. Ta pédagogie et ton implication au cours du projet ont permis d'amener mes analyses à un tout autre niveau.

Francis. Merci capitaine pour ton aide sur le terrain et toutes tes innombrables connaissances sur les oiseaux ainsi que sur le fleuve. Merci pour ton expertise, pour ton partage, cela aurait été différent sans toi sur l'île. Comme tu as pu le voir, je suis toujours curieuse d'écouter tes aventures sur le terrain avec toutes de sortes de (vrais) oiseaux. Bon, je dois quand même te contredire sur un point, les goélands sont aussi de vrais oiseaux. Mille mercis de m'avoir fait confiance sur le terrain durant cette saison très particulière avec les eiders ! Et enfin, merci de m'avoir laissé baguer plein de bernaches en te dévouant pour prendre les notes à ma place.

Éric, mon captain ado, merci pour ta présence toutes ces nombreuses heures sur Deslauriers. Tu m'as accompagné durant mes trois saisons de terrain, fidèle au poste (presque toujours à l'heure). J'ai eu beaucoup de plaisir de travailler avec toi. J'ai plein de souvenirs de nos aventures sur l'île : du coucher de soleil aux coups de vent sur le fleuve en passant par nos parties de bataille corse en attendant les oiseaux. J'en profite également pour remercier toutes mes petites mains de terrain sans qui ce projet ne serait pas là aujourd'hui. Merci à vous : Justine, Rachel, Mariane, Louise, Madeleine, Hugo, Geneviève, Nolwenn, Frédérique, Antoine, Valérie et Marie.

Ling. Sans toi, je n'aurais pas eu des résultats de qualité dans lesquelles j'ai une pleine confiance. Mais ce n'est pas ton travail de technicienne de laboratoire que je voudrais souligner, merci pour ton amitié et d'avoir veillée sur moi durant toute cette aventure. Merci ma Ling !

Merci à mes collègues et amis du Toxen ! Mes labo'rieuses Alice et Carla, vous avoir à mes côtés a mis de la couleur et de la joie dans mes journées. Mon jumeau de thèse Max, ensemble dans le même bateau jusqu'à la fin ! Georges, ma découverte de fin de doctorat ! Seuls dans nos bureaux en temps de pandémie, nous nous sommes trouvés et j'en suis plus que contente. Mes mousquetaires, Coralie et Sarah, qui avaient égayé cette dernière année avec nos fous rires, et nos *girl night out*. Merci à mes p'tites fées pour l'organisation de ma fête d'après soutenance, merci à vous deux et à Meredith ! J'ai aussi une pensée pour Joannie, Valérie, Yannick, Frédérique, Laura, Mélanie, Madeleine, Anna, Antoine, Marie, Aymeric, Julien, Charbel, Kimberley, Luana, Ludovick et Justine.

Catherine, Stephan et Sophie, grâce à vous j'ai pu découvrir le monde merveilleux de la communication et la vulgarisation scientifique. Merci à vous, et aussi à Fanny et Cindy, d'avoir été mes cobayes pour mes pratiques de *Ma Thèse en 180 secondes*. Sans vous, je ne me serais pas rendu aussi loin. Merci de m'avoir fait confiance et donné l'opportunité d'animer les balades d'écologie urbaine, cela m'a fait grandir. Je me suis épanouie au Cœur des Sciences !

À mes deux familles de part et d'autre de l'Atlantique. Je suis arrivée au Québec en quittant ma famille de sang, mais j'y ai découvert ma famille de cœur. Merci de m'avoir accompagné dans cette aventure, vous avez été présent à chaque étape professionnelle, mais aussi personnelle. Vous m'avez aidé à traverser les tempêtes, vous avez été présents et fiers de moi dans tous mes accomplissements et mes victoires. Je vous aime et je suis tellement reconnaissante de vous avoir dans ma vie. À mes sœurs, Lorenza et Céline, à mes beaux-frères, Benoît et Arnaud, et mon frère, vous voir fiers m'a aidé à ne rien lâcher. À mes nièces et neveux d'amour, Louis, Justin, Anabel et Batist, dont je suis la fière tata. À ma filleule et nièce Maélia, ma princesse. À vous, ma famille de

cœur, Janie, Pénélope et Lylian, Lorraine et Gilles, et toute la famille Beauchamp, mais également à mon p'tit village Sicard, votre soutien moral inconditionnel n'a pas de prix. Marion, une amitié qui dure depuis le Danemark (et encore plus), que de chemin parcouru ! Merci d'avoir toujours été là. Ce n'est pas fini, de nombreuses autres aventures nous attendent encore ! Vous m'avez vu évoluer et grandir tout au long de ce cheminement. Nico et Meggy, merci à vous deux aussi, votre présence durant la dernière ligne droite m'a été vraiment précieuse (Nico, je récupère bientôt ma couronne, je te le garantis !). Merci à vous !

Alex, mon partenaire de bureau, mais surtout mon ami. Nous avons partagé ce bureau pendant quelques années et ton départ l'a rendu vide. On s'est épaulé et soutenu, tout au long de nos aventures respectives. J'admire ta patience et ta persévérance ! Ce n'est pas pour rien que tu as enfin pu obtenir le doctorat que tu voulais, malgré les multitudes d'embûches qui ont pu se présenter. Je sais que tu vas réussir cette belle aventure haut la main, et je serais là (à distance) pour la suivre !

Christine, nous nous sommes rencontrées au début de mon doctorat alors que tu étais à la fin de ta maîtrise avec Jonathan, et nous ne nous sommes plus jamais quittées. Un chapeau chinois collé à son rocher ! Tu ne m'as jamais laissé tomber, toujours présente sans jugement et toujours avec bienveillance. Je ne sais pas quoi te dire, à part que tu suis heureuse de t'avoir comme amie ! Je suis fière de la comportementaliste félin que tu es. Et surtout, n'oublie pas : crois en toi, suis ton cœur et tu pourras accomplir tout ce que tu voudras !

Ma Bomba, Céline, ma petite sœur jumelle. Plus de 10 ans d'amitié, 10 années plus que précieuses et inestimables (Bon, j'arrondis, sinon cela va nous vieillir). Comme tu me dis souvent : si loin des yeux, mais si près du cœur ! Mais c'est vrai, que j'aurais tant aimé t'avoir auprès de moi

(physiquement) pendant ces années. Depuis notre adolescence, inséparables, tu as toujours fait sortir le meilleur en moi, je t'en remercie. Je tenais à te dire que j'étais fière de la femme merveilleuse que tu es. Tu es en train d'accomplir ton rêve, et je serais là toujours en première ligne pour t'encourager !

Je voudrais finir ces remerciements par mes parents, Mechthilde et Gilles, je vous dois beaucoup ! Je sais que ma persévérance et ma détermination m'ont amené ici aujourd'hui, mais sans vous cela n'aurait pas été la même chose. Vous avez toujours cru en moi ! Cela n'a jamais été un rêve trop grand pour vous, vous m'avez toujours poussé à donner le meilleur de moi-même. Vous avez quitté votre Alsace et traversé la France pour que je puisse étudier, sans que j'aie à me préoccuper d'un logement, d'un emploi ou d'autre chose. J'espère vous rendre fiers ! Ich liebe euch von ganzem Herzen !

## DÉDICACE

À mes parents, die mich immer dazu gedrängt  
haben, meine Träume zu verwirklichen,  
À mes deux familles française et québécoise,



## AVANT-PROPOS

Si quelqu'un m'avait dit en licence que j'effectuerais une thèse ayant pour point central les oiseaux, je ne l'aurais très certainement pas cru. Depuis toute jeune, je voulais déjà devenir chercheuse, mais mon modèle idéal d'étude était bien différent de ces fascinants oiseaux. Comme de nombreux enfants, après avoir passé des vacances en Bretagne et aperçu plusieurs créatures marines, je n'avais qu'une idée en tête travailler avec des mammifères marins en étant plus grande. Pourtant, la vie m'a amené vers un tout autre chemin. Au cours de mon cursus à l'université de La Rochelle (France), ma curiosité scientifique s'est portée sur l'impact des contaminants présents dans l'environnement sur la faune. Tout naturellement, j'ai donc voulu effectuer un stage en écotoxicologie afin de voir si cela me plaisait réellement. Cependant, trouver un stage de master combinant à la fois l'écotoxicologie et les mammifères marins n'est somme toute pas une chose simple. C'est pourquoi j'ai décidé de concentrer ma recherche sur l'aspect effets des contaminants. Je suis donc tombée par hasard dans le monde des oiseaux en trouvant un stage qui avait pour sujet l'effet du mercure chez des mergules nains au Groenland. Ce stage m'a fait découvrir les possibilités qu'offraient les oiseaux pour étudier les dynamiques des contaminants environnementaux. Je dois bien reconnaître que mon directeur de stage de l'époque avait... raison, puisque j'ai fini par tomber en amour des oiseaux.

Le monde de la recherche m'a toujours attiré, mais je ne voulais pas faire une thèse pour faire une thèse. Pour trouver le sujet qui me conviendrait, j'ai donc décidé de contacter directement de manière spontanée plusieurs chercheur.e.s étudiant l'effet de contaminants sur la faune aviaire.

Travail fastidieux, mais parfait pour montrer ma motivation et ma détermination. Évidemment, le taux de succès et surtout de réponse était extrêmement faible : 95 % de mes courriels sont restés sans réponse, et 3 réponses négatives, dont une provenant d'un professeur de l'Université du Québec à Rimouski. Ce dernier m'indiqua que son équipe de recherche était malheureusement complète. Toutefois, à la fin de son courriel, il m'a également transmis le contact de Jonathan Verreault à l'Université du Québec à Montréal qui travaillait dans le domaine de recherche l'écotoxicologie et comme modèle d'études des oiseaux. En plein dans le mille ! Sans attendre, j'ai contacté début décembre 2016 Jonathan afin de savoir si un poste de doctorat était actuellement ouvert. Malheureusement non... Mais l'espoir n'était pas éteint, car il attendait un financement au courant de l'année suivante. Je n'étais pas près de l'oublier ! Ainsi, après de longs mois de patience à attendre la fameuse date, j'ai renvoyé un courriel à Jonathan. Bonne nouvelle : le sujet est sorti, et le sujet était juste parfait ! Après avoir envoyé ma candidature, puis passé une entrevue, le 11 août 2017 j'ai reçu LE courriel qui marquerait le début d'une nouvelle aventure. Jonathan m'offrait le poste de doctorante au sein de son équipe de recherche. Offre que j'ai acceptée sans aucune hésitation !

Ce projet de thèse, en codirection avec Jean-François Gioux, s'inscrivait dans le cadre de la chaire de recherche du Canada en toxicologie comparée des espèces aviaires (AVITOX) s'intéressant notamment aux sources et voies d'exposition des espèces aviaires aux retardateurs de flamme halogénés. Un des éléments qui m'a attiré vers ce projet est le fait qu'un goéland se nourrissant de déchets alimentaires humains dans un site de gestion de déchets présentait des concentrations de retardateurs de flamme dans son sang plus importantes qu'un individu se nourrissant dans des poubelles en centre-ville de Montréal. Afin d'expliquer ces variations interindividuelles, un outil a été précédemment développé par Manon Sorais (Université du Québec à Montréal) afin de

caractériser l'exposition atmosphérique des goélands : un échantillonneur d'air miniature pouvant être fixé sur leur dos. Les résultats obtenus ont ainsi permis de mettre en lumière que l'exposition atmosphérique des goélands était accrue lorsque ces derniers se rendaient dans des lieux d'enfouissement technique. Ainsi, le sujet établi pour ma thèse avait pour objectif de comprendre comment les goélands à bec cerclé nichant dans la région de Montréal étaient exposés à ces retardateurs de flamme au travers de l'air dans les lieux d'enfouissement technique.

Voilà ce qui m'a amené à envoyer ma candidature pour ce poste de doctorat. Je voulais réaliser une thèse avec une application concrète et appliquée. Et aussi, c'est une expérience quand même assez extraordinaire d'installer un petit sac à dos sur le dos de goélands sauvages. Du moins pas courant, et j'aime cette singularité !

Ce travail de thèse a pu être possible grâce à plusieurs collaborations. J'ai pu bénéficier de l'expertise de Miriam Diamond (Université de Toronto), Joseph Okeme (Université de Toronto) et Liisa Jantunen (Environnement et Changement climatique Canada) dans le domaine de l'étude des contaminants atmosphériques, afin de déterminer les sources d'émission atmosphériques des retardateurs de flamme au sein des lieux d'enfouissement technique. Les fruits de ce travail d'équipe ont été publiés en février 2021 dans *Environmental Pollution*. Déterminer l'exposition des goélands à bec cerclé en milieux urbains nécessitait l'utilisation de modèles statistiques pertinents et novateurs qui a été rendue possible grâce à Marc Mazerolle (Université Laval), écologue et biostatisticien. Le deuxième chapitre de cette thèse est en préparation en vue d'une soumission prochaine et le troisième chapitre a été accepté avec révisions en juillet 2022 dans *Science of Total Environment*. L'analyse des probabilités de présence des goélands dans les lieux

d'enfouissement technique sur une série temporelle de 5 ans a été réalisée en collaboration avec Manon Sorais (Université du Québec à Montréal).

Pour finir, cette thèse m'a fait grandir sur tous les plans tant personnels que professionnels. J'ai eu de nombreux hauts, des expériences extraordinaires, des périodes avec plus d'obstacles, mais qui m'ont permis d'apprendre sur moi. Je sais que je suis capable d'affronter les défis, de me surpasser et de les résoudre. J'ai découvert l'adrénaline du terrain, et j'ai également pris goût à l'enseignement universitaire. J'ai accompli de belles choses au cours de mon doctorat. Parmi celles-ci je mentionnerais ma participation et ma victoire institutionnelle au concours de vulgarisation *Ma Thèse en 180 secondes*. Je suis fière de pouvoir vous présenter cette thèse dans laquelle j'ai mis tout mon cœur, ma passion et ma sueur quand même aussi.

**“Knowledge not shared, is wasted”**

- Clan Jacobs -

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	ii
DÉDICACE.....	vii
AVANT-PROPOS .....	viii
LISTE DES FIGURES .....	xvi
LISTE DES TABLEAUX.....	xix
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES .....	xxii
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS .....	xxiii
RÉSUMÉ.....	xxiv
ABSTRACT .....	xxvi
INTRODUCTION.....	1
0.1 Utilisation des retardateurs de flamme pour lutter contre les incendies .....	1
0.1.1 Les polybromodiphényl ether (PBDE).....	3
0.1.2 Retardateurs de flamme de substitution .....	7
0.1.2.1 Retardateurs de flamme halogénés alternatifs.....	7
0.1.2.2 Les retardateurs de flamme organophosphorés .....	9
0.2 Les lieux d'enfouissement : source d'émission de retardateurs de flamme dans l'environnement .....	11
0.3 Les lieux d'enfouissement : source d'exposition des espèces aviaires.....	16
0.3.1 Lien entre utilisation des lieux d'enfouissement et bioaccumulation chez les oiseaux ..	16
0.3.2 Voies d'exposition aux retardateurs de flamme.....	18
0.3.3 Le cas des goélands à bec cerclé de la région de Montréal.....	21
0.4 Question de recherche.....	27
0.4.1 Problématique .....	27
0.4.2 Objectifs et hypothèses .....	28

CHAPITRE 1 Spatial and Temporal Variations of Halogenated Flame Retardands and Organophosphate Esters in Landfill Air: Potential Linkages with Gull Exposure .....	31
1.1 Introduction.....	32
1.2 Materials and methods.....	36
1.2.1 Study site and fieldwork.....	36
1.2.2 Air Sampling .....	37
1.2.2.1 Stationary passive air sampling.....	37
1.2.2.2 Gull passive air sampling and GPS tracking.....	38
1.2.2.3 Active air sampling .....	40
1.2.3 Chemical analysis.....	41
1.2.3.1 OPEs.....	41
1.2.3.2 PBDEs and emerging HFRs .....	42
1.2.4 Quality assurance and quality control .....	43
1.2.5 Meteorological variables.....	43
1.2.6 Volumetric air concentration calculation .....	44
1.2.7 Statistical analysis .....	44
1.3 Results.....	45
1.3.1 Concentrations of flame retardants in PASs within the landfill.....	45
1.3.2 Concentrations of flame retardants in AASs within the landfill .....	47
1.3.3 Concentrations of flame retardants in gull PAS.....	50
1.4 Discussion.....	51
1.4.1 Spatial variation of flame retardant concentrations in landfill air.....	51
1.4.2 Temporal variation of flame retardant concentrations in landfill air .....	54
1.4.3 Atmospheric exposure of gulls to flame retardants in landfills .....	55
1.5 Conclusions.....	57
1.6 Acknowledgements.....	57
CHAPITRE 2 Impact of Landfill Characteristics on the Atmospheric Exposure to Halogenated Flame Retardants of Gulls.....	59
2.1 Introduction.....	60
2.2 Materials and Methods .....	63
2.2.1 Study area.....	63
2.2.2 Sample collection.....	65

2.2.3	Chemical analysis.....	66
2.2.4	Volumetric air concentration calculation.....	67
2.2.5	Spatial tracking and presence probability of gulls in landfills.....	68
2.2.6	Weather variables.....	68
2.2.7	Effect of gull presence in landfills on atmospheric exposure to HFRs.....	69
2.3	Results.....	71
2.3.1	Concentrations of HFRs in PASs carried by gulls.....	71
2.3.2	Presence probability of gulls in landfills.....	72
2.3.3	Influence of presence probability in landfills on HFR levels determined in PASs.....	73
2.4	Discussion.....	75
2.4.1	Atmospheric exposure of gulls in landfills.....	75
2.4.2	Effects of meteorological variables.....	78
2.5	Conclusions.....	79
2.6	Acknowledgements.....	80
CHAPITRE 3 Halogenated Flame Retardant Exposure Pathways in Urban-Adapted Gulls: Are Atmospheric Routes Underestimated?.....		81
3.1	Introduction.....	82
3.2	Materials and methods.....	86
3.2.1	Study area and sample collection.....	86
3.2.2	Chemical analysis.....	88
3.2.3	Bird exposure pathway.....	89
3.2.4	Statistical analysis.....	91
3.3	Results.....	93
3.3.1	Profiles of HFRs.....	93
3.3.2	Exposure pathways for PBDEs.....	94
3.4	Discussion.....	96
3.4.1	Exposure of HFRs through inhalation in birds.....	96
3.4.2	HFR exposure through ingestion.....	98
3.5	Conclusions.....	100
3.6	Acknowledgements.....	101
CONCLUSION GÉNÉRALE.....		102

4.1	Retour sur les résultats et contribution de l'étude .....	102
4.1.1	Les lieux d'enfouissement technique, source d'émission atmosphérique de RFH et RFOP 102	
4.1.2	Exposition atmosphérique des goélands à bec cerclé au sein des LET.....	104
4.1.3	Contribution des voies d'exposition atmosphérique .....	106
4.2	Les limites de la thèse.....	107
4.3	Recommandations et perspectives de recherche.....	112
4.3.1	Calibration des volumes d'air effectif échantillonnés par les échantillonneurs passifs d'air .....	112
4.3.2	Absorption, distribution, métabolisme et excrétion des RFH .....	113
4.3.3	Les retardateurs de flamme alternatifs : des composés à surveiller .....	114
4.3.4	Exposition humaine.....	115
4.3.5	Suivi environnemental au sein des LET.....	116
ANNEXE A Supporting Information :		
	Spatial and Temporal Variations of Halogenated Flame Retardants and Organophosphate Esters in Landfill Air : Potential Linkages with Gull Exposure .....	117
ANNEXE B Supporting Information :		
	Impact of Landfill Characteristics on the Atmospheric Exposure to Halogenated Flame Retardants in Gulls .....	130
ANNEXE C Supporting Information :		
	Halogenated Flame Retardant Exposure Pathway In Urban-Adapted Gulls : Are Atmospheric Routes Underestimated?.....	139
	RÉFÉRENCES .....	155



## LISTE DES FIGURES

Figure	Page
0.1 Représentation de la structure chimique générale d'un PBDE, où $n + m = 1$ à 10, et des congénères BDE-47 (2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl éther), -99 (2,2',4,5-pentabromodiphenyl éther), -153 (2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl éther), -183 (2,2',3,4,4',5',6-heptaBDE), -209 (décabromodiphenyl éther). .....	3
0.2 Représentation de la structure chimique du Déchlorane Plus, de l'hexabromobenzène (HBB) et le pentabromoethylbenzène (PBEB). .....	8
0.3 Représentation de la structure chimique du tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), du tris(chloro 2-propyl) phosphate (TCPP) et du phosphate de triphényle (TPhP). .....	10
0.4 Localisation de l'île Deslauriers dans la région de Montréal (QC, Canada) abritant la plus grande colonie de goéland à bec cerclé d'Amérique du Nord. ....	22
0.5 Échantillonneur passif d'air apposé à l'aide d'un harnais au milieu du dos d'un goéland à bec cerclé. ....	26
1.1 Map of the landfill in the Montreal area where stationary passive air samplers (▲) and high-volume active air samplers (★) were deployed in six different areas. The total landfill area (1.5 km <sup>2</sup> ) is delimited with a black dashed line. ....	37
1.2 Mean ( $\pm$ SEM) air concentrations (log+1 pg/m <sup>3</sup> ) of the 10 major PBDEs measured in stationary passive air samplers (PASs) deployed in six different areas of the landfill (n = 3 PASs/area, except for n = 2 in Landfill-West) in the Montreal area (QC, Canada). ....	46
1.3 Mean ( $\pm$ SEM) air concentrations (log+1 pg/m <sup>3</sup> ) of the six major OPEs measured in stationary passive air samplers (PASs) deployed in six different areas of the landfill (n = 3 PASs/area, except for n = 2 in Landfill-West) in the Montreal area (QC, Canada). ....	47
1.4 Air concentrations (pg/m <sup>3</sup> ) determined in high-volume active air samplers (AASs) of (A and B) 10 major common PBDE congeners, (C and D) three emerging HFRs, and (E and F) six major OPEs that were commonly quantified at the two landfill areas (landfill-East and leachate treatment facility) for each 72-h deployment period during the 4-week study period (one sample per week) within a landfill in the Montreal area (QC, Canada). Week 1: May 4-7, 2018; Week 2: May 14-17, 2018; Week 3: May 23-26, 2018; Week 4: June 4-7, 2018. ....	49

1.5	Mean ( $\pm$ SEM) air concentrations ( $\log+1$ $\text{pg/m}^3$ ) of the 10 major PBDE congeners that were commonly quantified in passive air samplers (PASs) carried by ring-billed gulls (on their back) categorized according to whether they visited (“Landfill”; $n = 14$ ) or did not visit (“No landfill”; $n = 10$ ) a landfill at least once in the Montreal area (QC, Canada). .....	50
2.1	Mean ( $\pm$ SEM) concentrations ( $\text{pg/m}^3$ ) of eight major PBDE congeners and two other HFRs (PBEB and HBB) quantified in passive air samplers (PASs) carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada), 2015-2020. Note that censored values were estimated from the Bayesian model (section 2.5). .....	72
2.2	Increasing concentrations of PBDE congeners with the presence probability of ring-billed gulls in landfills with automotive shredder residues (landfills A and B) on air levels ( $\text{ng/PAS}$ ) for the four major PBDE congeners (BDE-28, -47, -99, and -209) quantified in passive air samplers carried by gulls in the Montreal area (QC, Canada). The dotted lines represent the Bayesian 95% credible interval around predictions. Note that the scale of the y-axis varies for each PBDE. ....	74
3.1	Theoretical model of exposure pathways through inhalation (air) and ingestion (stomach content and feather maintenance) for wild birds exposed to HFRs. Boxes at the base of arrows denote explanatory variables that potentially influence the response variable at the end point of the arrow. For example, air volume is a potential predictor of the concentrations of a given HFR compound collected in PAS, and the latter is also a potential predictor of the concentrations in lungs and feather surface extract. Dashed arrows indicate potential relationships that could not be examined in the current structural equation model, but that could be investigated in future studies. ....	90
3.2	Exposure pathways inferred from structural equation model path diagram for BDE-28, -47, -99, and -209 in ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Values above the bold arrows represent the regression coefficients ( $\beta$ ) on a log scale linking a response and explanatory variable that differed from 0. Estimates with one asterisk (*) indicate 90% credible interval (CI) excluding 0, while estimates with two asterisks (**) denote 95% CI excluding 0. ....	96
A.1	Mean ( $\pm$ SEM) (A) ambient air temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ), (B) relative humidity (%), (C) wind direction (degree) and (D) wind speed ( $\text{km/h}$ ) for each AAS sampling week. Meteorological data were obtained from the nearest meteorological station from the landfill located 32 km away during the 72-hour deployment period and the preceding 72 hours. Week 1: May 01-07, 2018; Week 2: May 11-17, 2018; Week 3: May 20-26, 2018; and Week 4: June 01-07, 2018. ....	128
A.2	Mean ( $\pm$ SEM) compound masses ( $\text{ng}$ ) of three PBDE mixtures in stationary PASs deployed on: A) Deslauriers Island, St. Lawrence River (ring-billed gull colony), B) a major landfill in the Montreal area (different from that in the present study), C) an agricultural field, and D) on university rooftop in downtown Montreal (Université du Québec à Montréal). ND: not detected (Verreault J, Sorais M; unpublished data). ....	129
C.1	Ring-billed gull carrying a passive air sampler (PAS) attached using a customized harness in the middle of its back. ....	140

C.2	Variation in concentrations of BDE-99 in stomach content with those in feather surface extract of ring-billed gulls from the Montreal area based on a log-normal model implemented in a Bayesian framework. Dashed lines correspond to 95% Bayesian credible intervals around predictions. ....	141
C.3	Variation in concentrations of BDE-47 in preen oil with those in liver of ring-billed gulls from the Montreal area based on a log-normal model implemented in a Bayesian framework. Dashed lines correspond to 95% Bayesian credible intervals around predictions. ....	142
C.4	Variation in concentrations of BDE-99 in preen oil with those in liver of ring-billed gulls from the Montreal area based on a log-normal model implemented in a Bayesian framework. Dashed lines correspond to 95% Bayesian credible intervals around predictions. ....	143

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
2.1 Tonnage of disposed solid waste types in 2018 reported by three landfills located within the home range of ring-billed gulls breeding in the Montreal area, QC, Canada (data from Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP) under the <i>Quebec Act respecting Access to documents held by public bodies and the Protection of personal information</i> ). .....	64
A.1 Instrumental detection limits (IDLs) (pg) and mean mass ( $\pm$ SEM) of 15 organophosphate esters (OPEs) in passive air sampler (PAS) field blanks (pg) and active air sampler (AAS) solvent blanks (pg). The compound mass represents the total mass (pg) of each compound extracted from the entire sorbent (each unit) based on a final volume of 1 mL of solvent. ....	118
A.2 Instrumental detection limits (IDLs) (pg) and mean mass ( $\pm$ SEM) of 35 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in passive air sampler (PAS) field blanks (pg) and active air sampler (AAS) solvent blanks (pg). The compound mass represents the total mass (pg) of each compound extracted from the entire sorbent (each unit) based on a final volume of 1 mL of solvent. ....	119
A.3 Instrumental detection limits (IDLs) (pg) and mean mass ( $\pm$ SEM) of 12 emerging halogenated flame retardants (HFRs) in passive air sampler (PAS) field blanks (pg) and active air sampler (AAS) solvent blanks (pg). The compound mass represents the total mass (pg) of each compound extracted from the entire sorbent (each unit) based on a final volume of 1 mL of solvent. ....	121
A.4 Input parameters for polyurethane foam (PUF)-based passive air sampler (PAS) theoretical model (Harner, 2017). .....	122
A.5 Mean $K'_{PUF-AIR}$ (no dimension) and $V_{AIR,TRUE}$ ( $m^3$ ) ( $\pm$ SEM) of OPEs, PBDEs and emerging HFRs in stationary and gull PASs derived from the model published online by Harner (2017). .....	124
A.6 Mean ( $\pm$ SEM) air concentrations ( $pg/m^3$ ) of OPEs, PBDEs and emerging HFRs in stationary PASs and AASs within landfill, and gull PASs. Means are reported for all combined landfill areas and/or deployment weeks (AASs only) for stationary PASs (six areas) and AASs (two areas), and sexes of the gulls (males and females).....	126

B.1 Method limits of detection (MLODs), method limits of quantification (MLOQs), and mean concentrations ( $\pm$  standard deviation) of 35 PBDE congeners determined in procedural (laboratory) and field blanks (passive air samplers- PAS)..... 131

B.2 Method limits of detection (MLODs), method limits of quantification (MLOQs) and mean concentrations ( $\pm$  standard deviation) of 12 emerging and HFRs determined in procedural (laboratory) and field blanks (passive air samplers – PAS)..... 133

B.3 Input parameters for polyurethane foam (PUF)-based passive air sampler (PAS) theoretical model (adapted from Harner, 2017)..... 134

B.4 Formulation of log-normal model with random effects and left-censoring implemented in JAGS for the passive air samplers (PASs) deployed on gulls in the Montreal area (QC, Canada) between 2015 and 2020..... 135

B.5 Mean ( $\pm$  SEM) and range (in parentheses) of presence probability (%) of ring-billed gulls (n = 129) in three major landfills in the Montreal area (QC, Canada) tracked in 2015-2017, 2019, and 2020. .... 136

B.6 Posterior estimates of log-normal models obtained from Markov chain Monte Carlo for BDE-7, -10, -17, -28, -47, -49, -66, -99, -100, and -209, as well as PBEB and HBB representing the atmospheric exposure in ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). The model included fixed effects ( $\beta$ ) of air volume, average wind speed, average relative humidity, sex, probability of bird presence in probability in the two largest landfills using automotive shredder residues (Landfills A and B), probability of bird presence in a landfill without automotive shredder residues (Landfill C), and also included year as a random effect. Estimates are shown with 95% credible intervals. Estimates with one asterisk indicate that 95% credible interval excludes 0..... 137

C.1 Method limits of detection (MLODs), method limits of quantification (MLOQs), and mean ( $\pm$  standard deviation) concentrations (ng/g) of 35 PBDE congeners in procedural and field blanks. .... 144

C.2 Method limits of detection (MLODs), method limits of quantification (MLOQs), and mean ( $\pm$  standard deviation) concentrations (ng/g) of 13 emerging and other HFRs in procedural and field blanks. .... 146

C.3 Median ( $\pm$  standard deviation) concentrations of 35 PBDEs in passive air sampler (PAS) (pg/m<sup>3</sup>) and preen oil, lungs, liver and stomach content (ng/g ww), as well as feather surface extract (ng/g) of 26 ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Grey cases represent congeners that were detected in less than 50% of samples. Median ( $\pm$  standard deviation) lipid content (in % or mg) in samples is also listed. .... 147

C.4 Median ( $\pm$  standard deviation) concentrations of 13 emerging and other HFRs in passive air sampler (PAS) (pg/m<sup>3</sup>) and preen oil, lungs, liver and stomach content (ng/g ww), as well as feather surface extract (ng/g) of 26 ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Grey cases represent compounds that were detected in less than 50% of samples. Median ( $\pm$  standard deviation) lipid content (in % or mg) in samples is also listed. .... 149

C.5 Input parameters for polyurethane foam (PUF)-based passive air sampler (PAS) theoretical model (adapted from Harner, 2017)..... 150

C.6 Implementation of structural equation model in JAGS for the gull data on exposure to a given HFR in the Montreal area (QC, Canada). The model distinguishes between missing values and censored observations below the limits of detection and quantification, which are inferred from a posterior distribution. Model structure is based on Fig. 3.1. .... 151

C.7 Estimates of structural equation models obtained from Markov chain Monte Carlo for BDE-28, -47, -99, and -209 representing the exposure pathways in ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Estimates are listed below with 95% credible intervals (CI). Estimates with one asterisk (\*) indicate 90% CI excluding 0, while estimates with two asterisks (\*\*) denote 95% CI excluding 0..... 153

## LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

AAS	Actif air sampler ( <i>Échantillonneurs actifs d'air</i> )
BDE	Brominated diphenyl ether ( <i>Bromodiphényléther</i> )
GPS	Global Positioning System ( <i>Système mondial de localisation</i> )
GFF	Glass fiber filter ( <i>Filtre en fibres de verre</i> )
HFR	Halogenated flame retardant
LET	Lieu d'enfouissement technique
OPE	Organophosphate ester
PAS	Passive air sampler ( <i>Échantillonneur passif d'air</i> )
PUF	Polyurethane foam ( <i>Mousse de polyuréthane</i> )
PBDE	Polybrominated diphenyl ether ( <i>Polybromodiphényl éther</i> )
POP	Persistent organic pollutant ( <i>Polluant organique persistant</i> )
RFH	Retardateur de flamme halogéné
RFOF	Retardateur de flamme organophosphoré

## LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

g	Gramme
kt	Kilotonnes
Log K <sub>ow</sub>	Coefficient de partage octanol/eau
mg/g	Milligramme par gramme
mg/kg	Milligramme par kilogramme
mm	Millimètre
Mt/an	Mégatonne par année
<i>n</i>	Taille d'échantillon
ng/g	Nanogramme par gramme
ng/L	Nanogramme par litre
pg	Picogramme
pg/m <sup>3</sup>	Picogramme par volume d'air



## RÉSUMÉ

De tout temps, la prévention des incendies est au cœur des préoccupations sociétales afin de protéger les personnes et les biens. Conséquemment, l'ajout de composés de synthèse aux propriétés ignifugeantes dans la fabrication d'un grand nombre de produits de consommation courante (p. ex. appareils électriques, ameublement, textiles, etc.) a été généralisé afin de réduire le risque de propagation des flammes. Ces composés semi-volatils peuvent migrer des produits auxquels ils sont ajoutés vers l'environnement tout au long de leur utilisation ainsi que lorsque ceux-ci sont disposés dans les sites de traitement de déchets. Les polybromodiphényl éthers (PBDE) sont des retardateurs de flamme halogénés (RFH) qui ont été massivement utilisés, mais en raison de leur potentiel toxique et leur persistance, des restrictions légales ont été mises en place afin d'éliminer leur production et utilisation. Ces actions réglementaires ont entraîné l'utilisation de retardateurs de flamme halogénés alternatifs et des retardateurs de flamme organophosphorés (RFOP). Lorsque les produits de consommation courante atteignent leur fin de vie utile, ces derniers sont principalement éliminés dans les lieux d'enfouissement techniques (LET). Ainsi, en raison de l'accumulation de déchets, les LET constituent des réservoirs importants de RFH et RFOP, et donc de potentielles sources locales d'émissions de ces derniers dans l'environnement. Toutefois, les LET constituent également un habitat d'alimentation privilégié pour les oiseaux en milieux urbains, tels que les goélands (*Laridae*), en raison de la présence de grandes quantités de déchets alimentaires. Le goéland à bec cerclé (*L. delawarensis*) est l'une des espèces de goélands adaptées aux milieux urbains abondantes en Amérique du Nord. Cette espèce présente d'importantes variations interindividuelles dans les concentrations tissulaires et l'exposition atmosphérique aux RFH associées à leur utilisation de l'habitat. De précédents travaux ont montré que la fréquentation des LET par ces oiseaux était associée à une plus grande exposition atmosphérique, ainsi qu'à une plus grande accumulation de PBDE dans leur foie. Toutefois, il existe d'importantes lacunes dans les connaissances sur les sources et devenir de ces contaminants atmosphériques au sein des LET, et comment cela influe sur l'exposition des goélands s'y nourrissant.

L'objectif principal de cette thèse était de caractériser l'exposition atmosphérique des goélands à bec cerclé adaptés aux milieux urbains aux retardateurs de flamme établis et alternatifs au sein même des LET, ainsi que l'identification des voies d'exposition de ces composés chez le goéland à bec cerclé. Le premier objectif spécifique de ce projet était d'examiner la distribution spatiale et temporelle des RFH et RFOP dans l'air d'un grand LET de la région de Montréal, ainsi que d'évaluer les liens avec l'exposition atmosphérique des goélands à bec cerclé. Le deuxième objectif spécifique était de déterminer l'incidence des procédés de gestion des déchets propres à chaque LET (y compris les matériaux de recouvrement journalier des matières résiduelles) sur l'exposition atmosphérique des goélands aux RFH. Enfin, le dernier objectif spécifique était de modéliser la contribution des différentes voies d'exposition (p. ex. inhalation, entretien du plumage et alimentation) sur l'accumulation des RFH dans le foie et plusieurs autres matrices biologiques comme les poumons.

Dans le premier chapitre, il a été observé à l'aide des échantillonneurs passifs et actifs d'air que les concentrations de RFH et RFOP dans l'air étaient distribuées de manière relativement homogène

entre les différentes zones de traitement au sein de l'un des principaux LET de la région de Montréal. L'exception pour certains RFOP comme le 2-éthylhexyl diphényl phosphate dont les concentrations atmosphériques étaient plus élevées dans la zone de compostage et le tris(chloro 2-propyl) phosphate qui, au contraire, présentaient des concentrations plus importantes à proximité de la zone d'enfouissement des déchets. Par ailleurs, les concentrations atmosphériques de plusieurs PBDE fortement bromés (c.-à-d. BDE-209, -207 et -206) et du tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate mesurées dans les échantillonneurs actifs d'air étaient fortement corrélées à la température ambiante, ce qui suggère que les processus d'échanges surface/air dépendant de la température, tels que la volatilisation, exercent une influence sur les émissions atmosphériques de ces composés. Nous avons également confirmé à l'aide du suivi télémétrique de goélands que les LET représentaient une source d'exposition atmosphérique majeure de PBDE pour les goélands, avec des concentrations significativement plus élevées de BDE-47 dans les échantillonneurs passifs d'air des individus ayant fréquenté un LET. Nous avons pu montrer dans le deuxième chapitre que les niveaux des RFH dans les échantillonneurs passifs d'air augmentaient avec la probabilité de présence des individus dans deux LET de la région de Montréal qui reçoivent de grandes quantités de déchets et utilisent des résidus issus du déchetage d'automobiles (appelés « *fluff* ») comme matériel de recouvrement journalier. Ainsi ces résultats suggèrent qu'en plus de la quantité totale de déchets enfouis annuellement, l'utilisation de résidus de déchetage automobiles comme matériel de recouvrement pourrait être une source importante d'émission de contaminants dans l'environnement et donc d'exposition pour la faune fréquentant ces sites. Finalement, dans le troisième chapitre, nous avons pu montrer à l'aide d'un modèle d'équation structurelle que les concentrations dans les poumons de BDE-28 augmentaient avec les niveaux atmosphériques mesurés par les échantillonneurs passifs d'air portés par les goélands. De plus, les concentrations de PBDE dans le foie étaient associées avec les concentrations mesurées dans les poumons (c.-à-d. BDE-209), la surface externe des plumes (c.-à-d. BDE-28 et -47), ainsi que le contenu de l'estomac (c.-à-d. BDE-47). Ces derniers résultats suggèrent donc qu'en plus de l'exposition alimentaire, les voies d'exposition atmosphérique par inhalation et co-ingestion pendant l'entretien des plumes peuvent contribuer à l'accumulation de PBDE dans le foie de ces goélands fréquentant les LET dans leur quête alimentaire.

Cette thèse apporte plusieurs nouvelles informations importantes dans la caractérisation de l'exposition atmosphérique des goélands à bec cerclé aux retardateurs de flamme au sein des LET. Les résultats obtenus ont démontré que les LET étaient d'une part une source d'émissions de RFH et RFOP dans l'air, ainsi que d'autre part une source d'exposition atmosphérique pour les goélands à bec cerclé s'y nourrissant. Par ailleurs, nos données suggèrent que l'exposition atmosphérique des goélands à bec cerclé est influencée par les caractéristiques des LET qu'ils fréquentent, tel que l'utilisation de résidus de déchetage automobile comme matériau de recouvrement journalier. Enfin, une importante contribution de cette thèse est la mise en lumière du rôle non-négligeable des voies d'exposition atmosphérique, en plus de la voie alimentaire bien connue, dans l'accumulation des PBDE dans le foie de ces oiseaux urbains. Aux vues de l'ensemble des résultats, il est crucial d'adapter les méthodes de gestion de nos déchets afin de limiter leur impact sur les émissions dans l'environnement de nombreux polluants organiques persistants comme les retardateurs de flamme.

Mots clés : Retardateur de flamme, lieux d'enfouissement technique, exposition atmosphérique, goéland à bec cerclé, voie d'exposition

## ABSTRACT

Prevention of fire has always been a major concern for the society to ensure human safety and protect property. Consequently, the use of additive synthetic compounds with flame retardant properties in the production of a large number of consumer products (e.g., electrical appliances, furniture, textiles, etc.) has become widespread. These semi-volatile compounds have the potential to migrate from the products to which they are added to the environment along their use phase as well as when disposed in landfills. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are halogenated flame retardants (HFRs) that have been used extensively, but due to their toxic potential and persistence legal restrictions have been put in place to regulate their production and use. These regulatory actions have resulted in the use of alternative flame retardants such as other HFRs and organophosphate esters (OPEs). End-of-life consumer products are mainly disposed in landfills. Thus, due to the accumulation of wastes, landfills are significant reservoirs of HFRs and OPEs, and potential local emission sources of HFRs and OPEs into the environment. However, landfills are often attractive foraging habitats for urban birds, such as gulls (*Laridae*), due to the presence of large amounts of food wastes. Ring-billed gulls (*Larus delawarensis*) are one of the most abundant urban-adapted gull species in North America and show significant inter-individual variations in tissue concentrations and atmospheric exposure to HFRs associated with their habitat use. Previous studies have shown that the use of landfills by these birds was associated with greater atmospheric exposure of these birds, as well as the accumulation of PBDEs in their liver. However, there are major gaps in the understanding of the sources and fate of these airborne contaminants within landfills, and how this may affect the exposure of gulls feeding in these facilities.

The main goal of this thesis was to characterize atmospheric exposure of urban adapted ring-billed gulls to established and alternative flame retardants within landfills, and to identify the major exposure pathways for these semi-volatile compounds. The first specific objective of this thesis was to examine the spatial and temporal distribution of HFRs and OPEs in the air within a major landfill in the Montreal area, as well as to assess the relationship with atmospheric exposure of ring-billed gulls. The second specific objective was to determine the influence of waste management practices in each landfill (including daily cover material of wastes) on atmospheric exposure of gulls to HFRs. The last specific objective was to investigate the contribution of different exposure pathways (i.e., inhalation, plumage maintenance and feeding) on HFR accumulation in the liver, and other biological samples such as lungs, of gulls.

In the first chapter, using passive (PAS) and active air samplers (AAS), the concentrations of HFRs and OPFRs in air have been shown to be relatively homogeneously distributed among different handling areas within one of the major landfills in Montreal area. The exception was for 2-ethylhexyl diphenyl phosphate, which had higher air concentrations in the compost area and tris(chloro 2-propyl) phosphate, which had higher concentrations near the landfilling area. Furthermore, air concentrations of several highly brominated PBDEs (i.e., BDE-209, -207, and -206) and TDCPP measured in the AASs were strongly correlated with ambient air temperature, suggesting that temperature-dependent surface/air exchange processes, such as volatilization, influenced air emissions of these compounds. We also confirmed using bird-borne PAS along with GPS datalogger to monitor their movements that landfills represent a major source of atmospheric

exposure for PBDEs in gulls, with significantly higher concentrations of BDE-47 in the PASs carried by birds that visited a landfill at least once. In addition, we have shown in the second chapter that the levels in the bird-borne PAS increased with the presence probability of individuals in two landfills in the Montreal area handling large amount of waste and also using automobile shredder residues (termed as “*auto fluff*”) as daily cover material. These results suggested that automobile shredder residues might be an important source of HFR air emissions within landfills, in addition to waste tonnage. Finally, in the third chapter, we demonstrated using structural equation models that BDE-28 concentrations in lungs increased with air levels determined in bird-borne PASs. In addition, PBDE concentrations in liver were associated with concentrations measured in lungs (i.e., BDE-209), onto whole feather surface (i.e., BDE-28 and -47), and stomach content (i.e., BDE-47). These findings suggest that, besides diet, inhalation and co-ingestion may have contributed to PBDE accumulation in liver of gulls foraging in landfills.

This thesis provides new information on the characterization of atmospheric exposure of ring-billed gulls to flame retardants in landfills. The results demonstrate that landfills are a source of airborne HFR and OPE emissions, as well as a source of atmospheric exposure to landfill-foraging gulls. Furthermore, our data suggest that atmospheric exposure of ring-billed gulls is influenced by landfill characteristics, such as the use of automobile shredder residues as a daily cover material. Finally, an important contribution of this thesis is the demonstration that atmospheric exposure pathways are important in the accumulation of PBDEs in liver of urban-adapted gulls. In light of these findings, it is crucial to adapt waste management practices to limit their environmental impact regarding emissions of persistent organic pollutants such as flame retardants.

Keywords: Flame retardant, landfill, atmospheric exposure, ring-billed gull, exposure pathway

## INTRODUCTION

### 0.1 Utilisation des retardateurs de flamme pour lutter contre les incendies

Les incendies accidentels entraînent des dommages majeurs tant matériels qu’humains, pouvant engendrer des pertes financières importantes ainsi que de nombreux décès. Le gouvernement du Québec (Canada) a estimé à plus de 16 700 le nombre moyen d’interventions des services de sécurité incendie par année entre 2016 et 2018, dont près de 4 800 touchant des bâtiments résidentiels avec des pertes atteignant plus de 265 millions de dollars par année. Les pièces habitables, telles que la cuisine, le salon et la chambre, sont les principaux lieux où 52 % des incendies de bâtiments résidentiels trouvent leur origine. De manière générale, le nombre d’incendies déclarés est dépendant du poids démographique régional, avec les régions les plus peuplées de Montréal, la Montérégie et les Laurentides enregistrant plus d’incendies sur leur territoire comparativement au reste du Québec (Ministère de la sécurité publique, 2021). Les incendies domestiques restent, encore aujourd’hui, un problème majeur à considérer pour notre société, et ce, malgré l’utilisation de produits chimiques pour prévenir les risques d’inflammation et de combustion dans les habitations.

Les législations concernant la prévention des incendies exigent, depuis les années 60, l’ajout de composés de synthèse aux propriétés ignifugeantes lors de la fabrication de plusieurs produits manufacturés afin de réduire leur sensibilité à la température, et donc de limiter leur risque de s’enflammer en présence d’une source de chaleur (Alaee *et al.*, 2003 ; Bergman *et al.*, 2012). Par conséquent, ces additifs dénommés retardateurs de flamme, sont retrouvés dans les

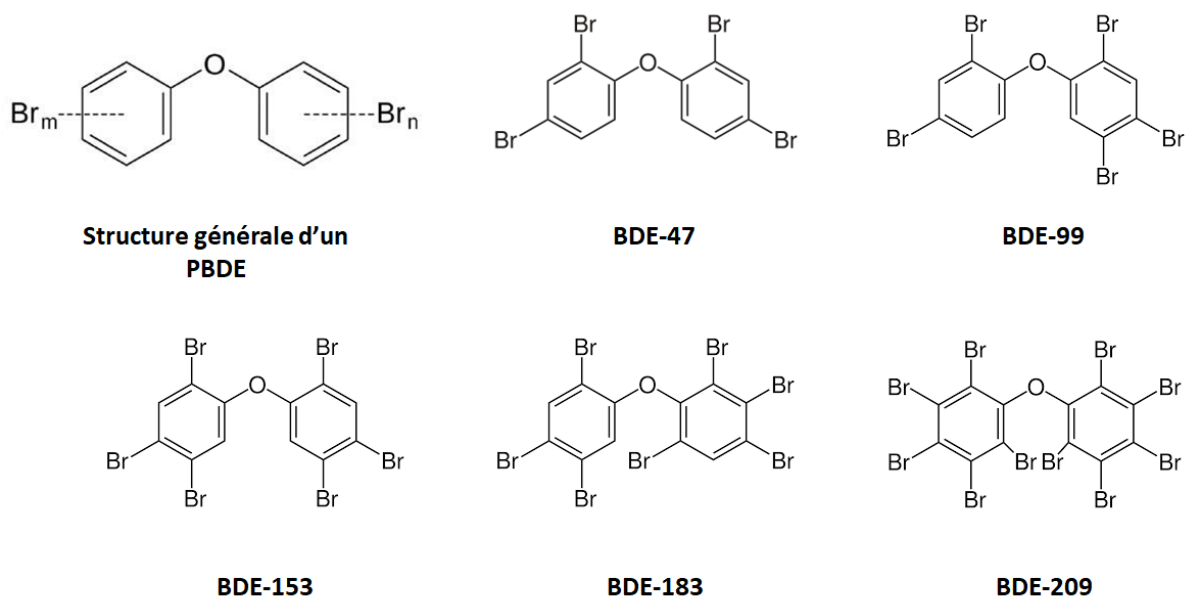
thermoplastiques, produits électriques et électroniques, mousses de rembourrages en polyuréthane, ainsi que des matériaux de construction. Par ailleurs, la norme anti-incendie Technical Bulletin 117 (TB117) très contraignante adoptée en 1975 par la Californie a amplifié l'usage massif de ces ignifugeants chimiques dans les meubles rembourrés, notamment en Amérique du Nord (Fuoco *et al.*, 2011). En effet, cette réglementation exigeait que la mousse de polyuréthane utilisée dans les meubles résiste à une petite flamme semblable à une bougie ou un briquet pendant minimalement douze secondes. De ce fait, les retardateurs de flamme sont devenus omniprésents dans les intérieurs, ainsi que dans les véhicules. Toutefois, l'État californien a assoupli en 2013 ses normes en matière de sécurité incendie permettant la commercialisation de meubles rembourrés contenant peu ou pas de retardateurs de flamme (TB117-2013).

Les retardateurs de flamme halogénés (RFH) constituent historiquement le groupe de composés ignifugeants prédominant sur le marché en raison de leur faible coût et de leur haute performance. L'efficacité de ces composés organiques est liée à la présence d'halogènes dans leur structure qui, sous l'effet de la chaleur, sont libérés sous forme de radicaux et interfèrent avec la phase gazeuse de la combustion étouffant ainsi les flammes (Alaee *et al.*, 2003). Parmi les RFH, deux principales familles peuvent être distinguées par la nature de l'halogène présent dans la formulation chimique, soit le chlore ou le brome. En raison de leur stabilité chimique et de leur température de dégradation relativement basse, les retardateurs de flamme bromés, notamment les polybromodiphényl éthers (PBDE), furent les plus utilisés dans l'industrie mondiale depuis les années 1970. Cependant, les PBDE sont devenus de plus en plus préoccupants du fait de leur tendance à s'accumuler dans l'environnement et les organismes (Bergman *et al.*, 2012 ; de Wit, 2002 ; Iqbal *et al.*, 2017), ainsi que leur potentiel toxique avéré (Akortia *et al.*, 2016 ; Kefeni *et al.*, 2011). Par conséquent, des réglementations ont été mises en place afin de restreindre leur utilisation, et cela a conduit à leur

retrait du marché. Pour autant, ces mesures restrictives ne se traduisent pas par un arrêt de l'utilisation des retardateurs de flamme, mais uniquement par un changement de produit, tels que d'autres RFH et des composés organophosphorés.

### 0.1.1 Les polybromodiphényl ether (PBDE)

Les PBDE sont des composés organiques caractérisés par l'ajout d'un à dix atomes de brome à un double cycle aromatique liés par un atome d'oxygène (Fig. 0.1), produisant une suite de 209 congénères possibles répartis en 10 groupes différents, des mono-BDE (c.-à-d. un atome de brome) au déca-BDE (c.-à-d. 10 atomes de brome).



**Figure 0.1** Représentation de la structure chimique générale d'un PBDE, où  $n + m = 1$  à 10, et des congénères BDE-47 (2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl éther), -99 (2,2',4,5-pentabromodiphenyl éther), -153 (2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl éther), -183 (2,2',3,4,4',5,6-heptaBDE), -209 (decabromodiphenyl éther).

Dans le commerce, l'utilisation des PBDE se fait sous trois formulations techniques : le Pentabromodiphényléther (PentaBDE), l'Octabromodiphényléther (OctaBDE) et le Décabromodiphényléther (DécaBDE) (Alaee *et al.*, 2003 ; de Wit, 2002). Le mélange PentaBDE est composé principalement de deux congénères, les BDE-47 et -99 possédant chacun quatre et cinq atomes de brome respectivement. Ensuite, le mélange OctaBDE contient également majoritairement deux congénères, les BDE-153 et -183 possédant respectivement six et sept atomes de brome, alors que le mélange DécaBDE est presque uniquement composé de BDE-209, le congénère saturé en brome (La Guardia *et al.*, 2006). L'ensemble de ces substances ont été utilisées sans restriction dès leur mise sur le marché mondial dans les années 1970. Les PentaBDE et les OctaBDE ont eu des champs d'application plus restreints, puisque les PentaBDE ont été généralement appliqués sur les mousses de polyuréthane à application domestique ou automobile, alors que le mélange OctaBDE fut principalement utilisé sur des thermoplastiques des produits électriques et électroniques. Les DécaBDE ont eu, quant à eux, un usage plus commun, car utilisés pour tout type de matériel synthétique entrant dans la fabrication d'équipements électriques et électroniques, de textiles et de matériaux de construction (Alaee *et al.*, 2003 ; de Wit, 2002).

Le premier recensement de la présence des PBDE dans l'environnement a eu lieu en 1979 avec la détection du mélange commercial DécaBDE dans des échantillons de sol provenant d'installations industrielles où étaient produits ces mélanges aux États-Unis (DeCarlo, 1979). À cette même période, une étude réalisée sur le foie et le muscle de plusieurs espèces de poissons en Suède a détecté des concentrations de PBDE, majoritairement le BDE-47 (Andersson et Blomkvist, 1981). Néanmoins, leur présence dans l'environnement a commencé à susciter un intérêt particulier à partir de la fin des années 1990 lorsqu'une étude réalisée en Suède sur des échantillons de lait maternel humain a démontré une augmentation significative de ces concentrations de PBDE ( $\Sigma_8$



PBDE) depuis les années 1970, passant de 0,07 à 4,02 ng/g de lipides (Meironyté *et al.*, 1999). Par la suite, de nombreuses études ont rapporté la présence de ces composés lipophiles et persistants dans toutes les matrices environnementales : eau, sédiments, air, poissons, mammifères marins, oiseaux ainsi que chez l'humain (Chen et Hale, 2010 ; Kefeni *et al.*, 2011 ; Law *et al.*, 2014 ; Voorspoels *et al.*, 2007). Parmi ces congénères de PBDE, les BDE-47, -99, -100 et -209 sont les plus représentés dans la chaîne trophique, et sont également les composés les plus abondants de l'atmosphère (Akortia *et al.*, 2016 ; Venier *et al.*, 2016). Bien que ces substances chimiques soient bénéfiques afin de ralentir l'inflammabilité des produits manufacturés, de nombreuses études ont montré que l'exposition aux PBDE pouvait engendrer l'apparition d'effets délétères sur les systèmes nerveux et reproducteurs, mais surtout sur le système thyroïdien de nombreuses espèces de poisson, de mammifères, d'oiseaux voir même chez l'humain (Guigueno et Fernie, 2017 ; Lilienthal *et al.*, 2006 ; Yu *et al.*, 2015). La toxicité de ces composés est liée à leur similitude structurelle avec celles des hormones thyroïdiennes et certaines hormones stéroïdiennes (de Wit, 2002 ; Guigueno et Fernie, 2017). De ce fait, en imitant l'action biologique de ces hormones, les PBDE peuvent perturber l'axe thyroïdien des organismes qui y sont exposés. Plusieurs études ont montré qu'une exposition aux PBDE moyennement bromés (c.-à-d. BDE-47 et -99) induit une diminution du taux de thyroxine (T<sub>4</sub>) circulante, alors que le congénère le plus bromé (c.-à-d. BDE-209) réduit les taux de triiodothyronine (T<sub>3</sub>) (Guigueno et Fernie, 2017).

Ainsi, en raison de leur persistance dans l'environnement, leur bioaccumulation et leur potentiel toxique en tant que perturbateurs endocriniens, deux mélanges commerciaux de PBDE, le PentaBDE et l'OctaBDE, ont été strictement interdits depuis 2004 en Europe (Cox et Efthymiou, 2003) et depuis 2008 au Canada (Gouvernement du Canada, 2016). En 2009, ces deux mélanges ont été inscrits dans l'annexe A de la Convention de Stockholm sur les polluants organiques

persistants (POP) ratifiée par le Canada et 151 autres pays (UNEP, 2010). Cet accord international a pour objectif de réduire les niveaux de POP qui s'accumulent dans l'environnement, en restreignant et en éliminant leur production et utilisation. Quant au DécaBDE, longtemps considéré comme peu biodisponible en raison de son encombrement stérique et de son poids moléculaire important réduisant son absorption au travers du tractus gastro-intestinal des organismes (Hakk *et al.*, 2021 ; Stapleton *et al.*, 2009), son évaluation comme polluant organique persistant a été plus tardive. Néanmoins, plusieurs études avaient démontré sa présence dans la faune sauvage avec parfois des teneurs élevées (Chen et Hale, 2010 ; Gentes *et al.*, 2012). Entre autres, Gentes *et al.* (2012) ont notamment montré que la contribution relative du BDE-209 représentait approximativement 25 % de  $\sum_{45}$ PBDE mesurés dans le foie de goélands à bec cerclé (*Larus delawarensis*). Ainsi, ce n'est qu'en 2013 que le mélange commercial DécaBDE a été volontairement retiré du commerce en Amérique du Nord (Gouvernement du Canada, 2013 ; U.S. Environmental Protection Agency, 2010). Puis c'est en 2017 que le DécaBDE a été reconnu comme POP selon l'annexe A de la Convention de Stockholm (UNEP, 2017). Cependant, malgré les réglementations en vigueur sur leur utilisation, les PBDE sont aujourd'hui omniprésents, tant au sein des compartiments abiotiques que biotiques (Abbasi *et al.*, 2015 ; de Wit, 2002), et sont encore retrouvés dans les matériaux ignifugés fabriqués antérieurement toujours en cours d'utilisation. Par conséquent, l'inquiétude et l'intérêt à l'égard de ces contaminants demeurent toujours présents.

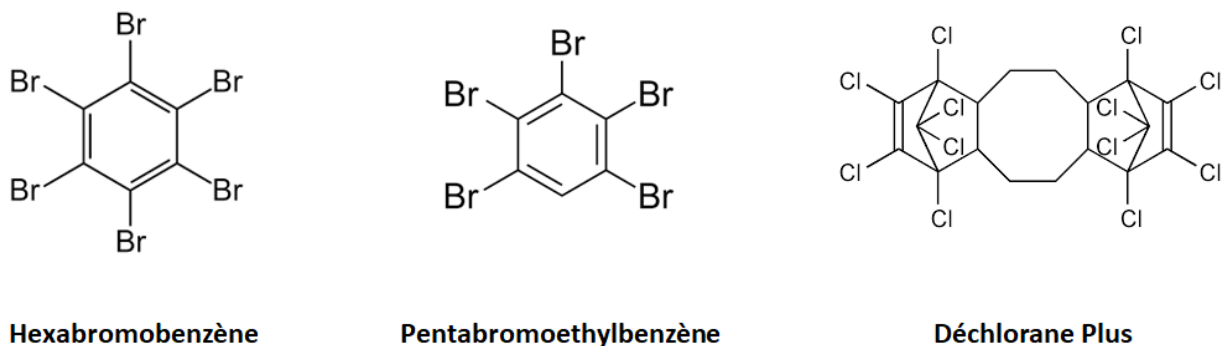
## 0.1.2 Retardateurs de flamme de substitution

En réponse à ces mesures restrictives, l'industrie des produits chimiques a commercialisé de manière plus accrue d'autres composés ignifugeants en substitution des PBDE qui existaient déjà depuis plusieurs années, y compris d'autres RFH et des composés organophosphorés (Bergman *et al.*, 2012 ; Blum *et al.*, 2019 ; Covaci *et al.*, 2011). Par exemple, le mélange commercial Firemaster 550 qui a été introduit sur le marché en remplacement du PentaBDE, contient plusieurs composés bromés et organophosphorés, tels que le 2-ethylhexyl 2,3,4,5-tetrabromobenzoate (EHTBB), de bis(2-ethylhexyl) tetrabromophthalate (BEHTEBP), le phosphate de triphényle (TPHP) et le tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP) (Stapleton *et al.*, 2009). À l'heure actuelle, leur commercialisation se fait sans restriction, bien que leur présence ait déjà été détectée dans différentes matrices abiotiques et biotiques (Blum *et al.*, 2019 ; Covaci *et al.*, 2011 ; de la Torre *et al.*, 2018). Par conséquent, l'accentuation de leur production et leur utilisation risque d'amplifier leur présence dans l'environnement dans les années à venir. Le potentiel de persistance, de toxicité et de bioaccumulation de ces composés alternatifs est, à ce jour, encore très peu connu et peu documenté. Ainsi, il est primordial d'apprendre davantage sur leur devenir et impact sur les écosystèmes et la faune.

### 0.1.2.1 Retardateurs de flamme halogénés alternatifs

Les RFH alternatifs à l'utilisation des PBDE peuvent être regroupés en deux classes principales en fonction de la nature des halogènes présents, à savoir les retardateurs de flamme bromés (Bergman *et al.*, 2012 ; Covaci *et al.*, 2011), tels que l'hexabromobenzène (HBB) et le pentabromoethylbenzène (PBEB), et les retardateurs de flamme chlorés qui sont principalement composés des déchloranes (Fig. 0.2) (Bergman *et al.*, 2012 ; Sverko *et al.*, 2011). En raison de leur

similitude structurelle avec les PBDE, ces composés halogénés possèdent des propriétés ignifugeantes semblables et seraient donc également susceptibles d'être persistants, bioaccumulables et toxiques (Wu *et al.*, 2012).



**Figure 0.2** Représentation de la structure chimique du Déchlorane Plus, de l'hexabromobenzène (HBB) et le pentabromoethylbenzène (PBEB).

Parmi les RFH bromés alternatifs, le décabromodiphényléthane (HBCD) et 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)éthane (BTBPE) ont été annoncé comme des remplaçants potentiels respectivement du mélange commercial DécaBDE et OctaBDE, alors que EHTBB et BEHTBP seraient des substituts du mélange PentaBDE. Par ailleurs, le HBB est principalement produit en Asie, avec une application dans le papier, les bois, les textiles, les matériaux électroniques et plastiques (Fig. 0.2) (Covaci *et al.*, 2011). Sa présence a notamment été détectée dans les tissus de la faune aquatique (Houde *et al.*, 2014 ; Simond *et al.*, 2017) et terrestre (Desjardins *et al.*, 2019) au Canada. Cependant, très peu d'informations sont disponibles sur le devenir de ces composés dans l'environnement et la faune (Covaci *et al.*, 2011 ; Ezechiáš *et al.*, 2014). Toutefois, des recherches attestent qu'un certain nombre de ces molécules (p. ex. HBB, BTBPE, PBEB et EHTBB) présentent un potentiel de bioaccumulation (Gauthier *et al.*, 2007 ; Venier *et al.*, 2010 ; Wu *et al.*,

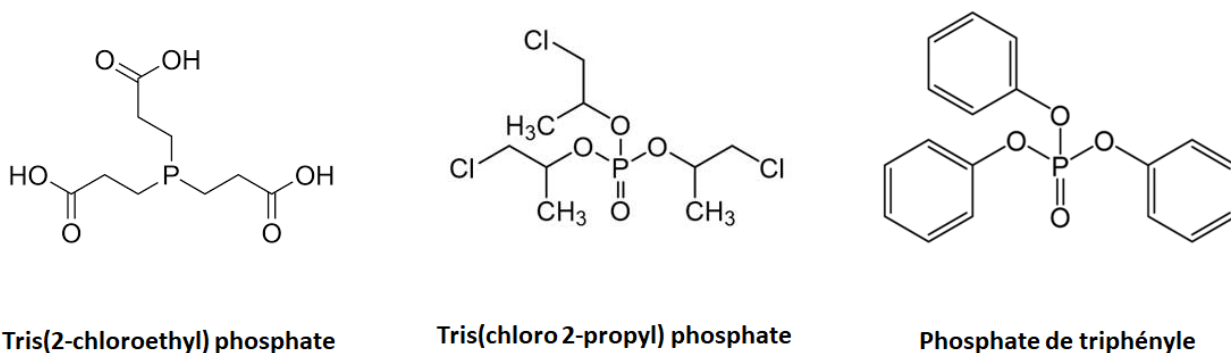
2011), et subissent un transport atmosphérique à longue distance, comme démontré pour les PBDE (Covaci *et al.*, 2011 ; Möller *et al.*, 2011).

Le Déchlorane Plus (DP) est un composé chimique chloré possédant deux isomères, le *syn*-DP et l'*anti*-DP, dont le dernier compte pour environ 75 % du mélange commercial (Fig. 0.2). Ces deux isomères ont montré une grande stabilité et résistance aux hautes températures (IPCS, 1984). Par cette dernière caractéristique, le DP a été identifié comme un RFH de remplacement possible du DécaBDE (Sverko *et al.*, 2011), et sa production s'est vu augmenter depuis le retrait du marché de mélange de PBDE. Le DP est incorporé à de nombreux polymères entrant dans la composition de l'enrobage de câbles électriques, de connecteurs d'ordinateur et de revêtements plastiques (He *et al.*, 2014). En raison du fait que le DP est utilisé comme RFH additif depuis quelques décennies, sa présence a été détectée dans les compartiments biotiques et abiotiques notamment en Amérique du Nord (Hale *et al.*, 2006 ; Jia *et al.*, 2011 ; Saini *et al.*, 2019 ; Sverko *et al.*, 2011). Bien que le DP soit un composé hautement bioaccumulable pouvant être transporté sur de longues distances et que certaines études récentes montrent que ce composé induit des effets potentiellement toxiques, sa production et son utilisation ne sont pas encore restreintes (Gagné *et al.*, 2017 ; Jacobsen *et al.*, 2017). Le statut du DP comme POP est actuellement en processus d'évaluation afin d'être listé dans l'Annexe A de la Convention de Stockholm (UNEP, 2019).

#### 0.1.2.2 Les retardateurs de flamme organophosphorés

Les retardateurs de flamme organophosphorés (RFOP) constituent, tout comme les RFH alternatifs, une classe importante de retardateurs de flamme utilisés dans l'industrie en remplacement des PBDE (Jinhui *et al.*, 2017). En plus d'être utilisés actuellement comme additifs ignifugeants dans de nombreux composants électroniques, ces composés entrent dans la fabrication d'une multitude

de produits manufacturés en tant qu'agents plastifiants, agents anti-mousse, lubrifiants, ainsi que comme additifs dans les fluides hydrauliques (Rauert *et al.*, 2015 ; Wei *et al.*, 2015). Plus d'une vingtaine de molécules sont présentement sur le marché, parmi les plus connues sont retrouvées le tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), tris(chloro 2-propyl) phosphate (TCPP) et le TPhP (Fig. 0.3) (van der Veen et de Boer, 2012).



**Figure 0.3** Représentation de la structure chimique du tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), du tris(chloro 2-propyl) phosphate (TCPP) et du phosphate de triphényle (TPhP).

La présence de certains RFOP, tels que le TCEP, le TCPP et le tri-n-butyl phosphate (TnBP), a été rapportée dans plusieurs matrices, telles que les poussières, l'air et l'eau, ainsi que dans la faune (Greaves et Letcher, 2017 ; He *et al.*, 2020). Les concentrations de RFOP, notamment le TCEP, mesurées dans l'air extérieur dépassant parfois même celles des PBDE (Blum *et al.*, 2019 ; Salamova *et al.*, 2013). Entre autres, Salamova *et al.* (2014) ont rapporté des concentrations de  $\Sigma$ RFOP en moyenne de 2 à 3 ordres de grandeur supérieure à celles des PBDE et autres RFH dans des échantillons d'air provenant de la région des Grands Lacs (États-Unis).

Si la toxicité des retardateurs de flamme bromés est assez bien documentée, il y a encore peu d'information sur la toxicité des retardateurs de flamme organophosphorés. Toutefois, plusieurs

données ont pu montrer que certains RFOP, tels que le TPhP, 2-éthylhexyl diphényl phosphate (EHDPP), le TDCPP, le TCPP, le TCEP et tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP) possèdent un potentiel neurotoxique et de perturbation des systèmes endocrinien et reproducteur, ainsi que des effets cancérigènes (Bekele *et al.*, 2021). Étant donné leur potentiel cancérigène, le TCPP et le TDCPP ont été interdits d'ajout dans les produits à destination des enfants (ECHA, 2017). Le TCEP et le TDCPP sont également répertoriés comme cancérogènes possibles en vertu de la proposition 65 de l'État de Californie (OEHHA, 2022).

## 0.2 Les lieux d'enfouissement : source d'émission de retardateurs de flamme dans l'environnement

La plupart des RFH et RFOP sont des composés dits additifs et ont la particularité de ne pas être chimiquement liés aux matériaux auxquels ils sont ajoutés. Ainsi, au cours des processus de fabrication, d'utilisation, de recyclage et de dégradation, les retardateurs de flamme peuvent migrer par volatilisation, abrasion et lixiviation des produits vers le milieu environnant (de Wit, 2002 ; Stubbings et Harrad, 2014 ; Wei *et al.*, 2015). Par leur fonction en tant que site de disposition de produits obsolètes, les lieux d'enfouissement représentent des réservoirs considérables de plusieurs retardateurs de flamme (Cristale *et al.*, 2019 ; Ma *et al.*, 2022 ; Morin *et al.*, 2017). Selon des estimations, environ 80 % des déchets contenant des retardateurs de flamme bromés sont déposés au sein des lieux d'enfouissement (Abbasi *et al.*, 2019 ; Alcock *et al.*, 2003 ; Gavilán-García *et al.*, 2016). Plusieurs études ont montré que les lieux d'enfouissement produisent une part importante des émissions de PBDE dans l'environnement. Dans leur étude, Oliaei *et al.* (2002) ont analysé les concentrations des PBDE dans le lixiviat provenant de cinq différents sites de gestion de déchets (lieu d'enfouissement municipal, industriel et démolition) dans le Minnesota (États-Unis). Les

concentrations de  $\sum_{41}$ PBDE variaient de 29 à 248 ng/L, avec les plus élevées dans les sites d'enfouissement des déchets municipaux. De plus, les boues d'épuration provenant de sites de traitement des eaux usées recevant des lixiviats des sites d'enfouissement montraient des concentrations de  $\sum_{41}$ PBDE atteignant 5300 ng/g (poids secs). De même, Li *et al.* (2012) en mesurant les concentrations de  $\sum_9$ PBDE dans les lixiviats provenant de 28 lieux d'enfouissement technique (LET) à travers le Canada, ont estimé qu'un LET rejeterait annuellement près de 3,5 tonnes de PBDE dans l'environnement, dont principalement du BDE-209. De récentes études ont signalé la présence de ces composés bromés en fortes concentrations dans plusieurs matrices au sein des LET, tels que les sols, les poussières et le lixiviat (Cristale *et al.*, 2019 ; Morin *et al.*, 2017 ; Sibiya *et al.*, 2019). Ces résultats illustrent que même si la production et l'utilisation des PBDE sont désormais réglementées, de grandes quantités de produits en contenant sont toujours en circulation. De fait, il a été estimé que 60 % des inventaires de PBDE en cours d'utilisation en 2014 aux États-Unis l'auraient encore été en 2020 (Abbasi *et al.*, 2015). En 2018, les stocks de  $\sum_5$ PBDE (c.-à-d. BDE-28, -47, -99, -153, -183) et BDE-209 en utilisation étaient estimés à 25 et 400 kt, contre 13 et 100 kt dans les déchets, respectivement (Abbasi *et al.*, 2019). Ces auteurs ont prédit que les quantités de PBDE en cours d'utilisation devraient diminuer d'ici 2030, alors que le flux de PBDE vers les sites de gestion de déchets se poursuivra jusqu'en 2050. Ainsi, il faudra encore plusieurs décennies pour que ces produits atteignent la fin de leur vie utile et entrent finalement dans les systèmes de recyclage et d'élimination des déchets. De plus, bien que les retardateurs de flamme alternatifs soient présents majoritairement dans les nouveaux produits toujours en cours d'utilisation, leur présence a déjà été rapportée dans les sites de gestion des déchets (Cristale *et al.*, 2019 ; Qi *et al.*, 2019 ; Sibiya *et al.*, 2019). Récemment, Cristale *et al.* (2019) ont signalé la présence de PBDE, RFH alternatifs et RFOP dans des échantillons de sol, de poussière, de lixiviat et d'eau de puits prélevés à plusieurs endroits au sein d'un lieu d'enfouissement au Brésil. Les



niveaux les plus élevés de BDE-209 dans les échantillons de sol ont été observés dans les zones où les déchets électroniques (moyenne  $\pm$  écart-type :  $715 \pm 595$  ng/g) et articles contenant de la mousse de polyuréthane étaient stockés (médiane : 34,5 ng/g et étendue : 17,3-2 500 ng/g).

En tant que composés organiques semi-volatils, ces molécules peuvent se répartir entre la phase particulaire et la phase gazeuse de l'atmosphère en fonction de leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que des paramètres météorologiques tels que les variations de température de l'air et l'humidité (Alaee *et al.*, 2003 ; Stubbings et Harrad, 2018 ; Wei *et al.*, 2015). L'affinité des congénères de PBDE avec la phase particulaire augmente avec le degré de bromination des congénères. Dans leur étude, Strandberg *et al.* (2001) ont estimé que la fraction gazeuse dans l'air extérieur en Amérique du Nord était de 80 % pour le BDE-47, 55-65 % pour les BDE-99 et -100, ainsi que 30-50 % pour les BDE-153 et -154. De même, le HBB et le BDE-47 ont été principalement retrouvés dans la phase gazeuse de l'air récolté en milieu urbain en Chine, alors que le BDE-209 était presque exclusivement associé à la phase particulaire (Meng *et al.*, 2019). Les composés ayant des valeurs Log K<sub>ow</sub> élevées (Log K<sub>ow</sub> > 9), tels que le BDE-209 et le DP, ont tendance à s'adsorber plus facilement aux particules organiques en suspension dans l'air en raison de leur faible affinité pour l'eau ont donc un fort potentiel de se retrouver dans l'air. Concernant les RFOP, une étude récente a observé que le TCPP était le composé le plus dominant dans la phase gazeuse de l'air urbain en Chine, suivi du TCEP et du TnBP, tandis que le TCEP était plus abondant dans la phase particulaire, suivi par le TCPP et le TPhP (Wang *et al.*, 2020a). Cependant, peu d'études se sont intéressées aux concentrations de PBDE, autres RFH et RFOP dans l'air au sein des lieux d'enfouissement en Europe (Morin *et al.*, 2017 ; Weinberg *et al.*, 2011), en Afrique (Katima *et al.*, 2018) et au Canada (St-Amand *et al.*, 2008). Par exemple, l'étude de St-Amand *et al.* (2008) réalisée dans le lieu d'enfouissement technique de la ville d'Ottawa (Ontario,

Canada), a démontré que le BDE-209 contribuait à environ 55 % du total des PBDE adsorbés aux particules de l'air, et que les BDE-47 et -99 étaient aussi présents en quantité considérable. De plus, Katima *et al.* (2018) ont récemment signalé les concentrations les plus élevées de  $\Sigma_{10}\text{PBDE}$  (étendue : 954-2 820 pg/m<sup>3</sup>) dans l'air d'un lieu d'enfouissement par rapport à un site résidentiel peu peuplé (étendue : 100-284 pg/m<sup>3</sup>) en Afrique du Sud, avec BDE-47, -99 et - 209 étant les congénères les plus dominants.

Au Québec, les LET doivent respecter les normes inscrites dans le *Règlement sur l'enfouissement et l'incinération des matières résiduelles* du Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP, 2022a). Ce règlement a été mis en place pour s'assurer que les activités d'élimination de matières résiduelles respectent la sécurité des personnes et la protection de l'environnement. Il établit les critères minimaux pour la conception, l'exploitation, l'agrandissement, ainsi que la fermeture et l'entretien après fermeture des sites. Bien que les sites d'enfouissement doivent répondre aux exigences gouvernementales en vigueur, chaque site possède une certaine flexibilité dans la mise en œuvre de ces critères ainsi que dans les procédés employés pour gérer et traiter les déchets qu'ils reçoivent. Par conséquent, la quantité de retardateurs de flamme émise dans le milieu environnant dépend entre autres du tonnage de déchets disposés ainsi que de la nature de ces déchets. De plus, les LET reçoivent des quantités importantes de matériaux, autres que des déchets, utilisés par exemple pour le recouvrement des résidus enfouis. Par ailleurs, au terme de chaque journée, les LET sont dans l'obligation de procéder au recouvrement des matières résiduelles reçues avec une couche de sol ou autres matériaux alternatifs afin de réduire les odeurs, limiter les risques d'incendie, empêcher l'envol de matériels légers ainsi que freiner les proliférations d'animaux et d'insectes (MELCCFP, 2022a). Les sols

contaminés<sup>1</sup> sont la matière la plus largement utilisée pour le recouvrement, suivi des résidus générés par le secteur de la construction, de la rénovation et de la démolition, ainsi que des résidus issus du déchetage d'automobiles, communément appelés « *fluff* » (MELCCFP, 2022a). Les résidus de déchetage automobile sont composés principalement de plastique et de mousse de rembourrage, mais aussi de petits morceaux de métal, de caoutchouc, de tissu, de verre, de bois et de fils électriques (Cossu et Lai, 2015). Dans une étude, en moyenne 50 mg/g de  $\Sigma_{14}$ PBDE ont été mesurés dans les déchets provenant des déchetageurs automobiles, avec un profil de congénères dominé par le BDE-209 (71-100% des  $\Sigma_{14}$ PBDE, avec une moyenne de 85 %; Petreas et Oros, 2008). Plus récemment, Morin *et al.* (2017) ont analysé les concentrations de  $\Sigma_{10}$ PBDE et  $\Sigma_7$ RFH alternatifs dans différents déchets de plusieurs sites de gestion de déchets (c.-à-d. sites d'enfouissement, d'incinération de déchets municipaux combustibles, de tri et broyages de véhicules, ainsi que d'équipements électriques et électroniques). Les concentrations de PBDE et RFH les plus élevées ont été quantifiées dans les déchets du plastique, électriques et électroniques, ainsi que les résidus de déchetage automobile, avec des concentrations moyennes en PBDE de  $213 \pm 94$  mg/kg,  $79 \pm 52$  mg/kg et  $63 \pm 82$  mg/kg, respectivement ; et en RFH de  $13 \pm 6,7$  mg/kg,  $4,7 \pm 3,7$  mg/kg et  $0,41 \pm 0,26$  mg/kg respectivement. De plus, les sites traitant des déchets électriques, électroniques et automobiles avaient les plus fortes concentrations atmosphériques de PBDE (étendue : 9 000 -195 000 pg/m<sup>3</sup>) comparativement aux installations d'incinérations et d'enfouissement des déchets municipaux (étendue : 80-900 pg/m<sup>3</sup>). En raison du nombre croissant de voitures mises au rebut et de l'utilisation accrue de plastique dans les voitures, les quantités de résidus de déchetage automobile devraient augmenter dans les années à venir (Martinez Sanz *et*

---

<sup>1</sup> Sols pour lesquels les concentrations en contaminants sont supérieures aux critères A mais inférieures ou égales à celles des critères C du Guide d'intervention – Protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés (MELCCFP, 2022a)

*al.*, 2022). Au Québec, en moyenne 2,5 Mt/an de matières de recouvrement ont été utilisés par les lieux d'enfouissement de 2015 à 2018. Durant cette même période, la quantité annuelle de résidus de déchetage automobile utilisée est passée de 265 kt à 390 kt, soit une augmentation de 47,2 % (Recyc-Quebec, 2020). L'utilisation de résidus de déchetage automobile par les LET est donc une source potentiellement importante d'émission dans l'environnement et requiert une attention particulière.

Les sites de gestion des déchets représentent donc des zones importantes d'émission de RFH et RFOP dans l'environnement. De plus, en raison des grandes quantités de retardateurs de flamme ajoutés aux matériaux plastiques ainsi qu'aux équipements électroniques et électriques dans les voitures (Morin *et al.*, 2017), l'utilisation de résidus de déchetage automobile comme matériel de recouvrement par les LET pourrait accentuer la quantité de retardateurs de flamme dispersée dans l'air. L'omniprésence des RFH et RFOP dans les LET représente un enjeu majeur pour l'exposition des populations humaines, ainsi que de la faune sauvage fréquentant ces sites comme source d'alimentation, lieu de repos ou de nidification.

### 0.3 Les lieux d'enfouissement : source d'exposition des espèces aviaires

#### 0.3.1 Lien entre utilisation des lieux d'enfouissement et bioaccumulation chez les oiseaux

Les LET constituent une ressource alimentaire importante pour la faune sauvage, dont de nombreux oiseaux, en raison de l'abondance de déchets alimentaires anthropiques facilement accessibles et prévisibles qui y sont déposés (Belant *et al.*, 1993 ; Elliott *et al.*, 2006 ; Malekian *et al.*, 2021 ; Patenaude-Monette *et al.*, 2014). Les lieux d'enfouissement peuvent présenter un risque accru d'exposition aux retardateurs de flamme pour les oiseaux en raison de l'abondance et la densité de

déchets ignifugés qui y sont disposés de pair avec de nombreux restants alimentaires anthropiques (Gentes *et al.*, 2015 ; Tongue *et al.*, 2019). À l'heure actuelle, peu d'attention a été accordée aux LET en tant que sources potentielles d'exposition aux RFH pour les oiseaux. Pourtant plusieurs études ont démontré une association entre les concentrations de RFH dans les tissus et les œufs d'oiseaux avec leur fréquentation des LET. La première étude rapportant un lien potentiel entre les concentrations de PBDE dans des œufs et l'utilisation de lieu d'enfouissement par les oiseaux date de 2008 (Polder *et al.*, 2008). Dans cette étude, les concentrations de  $\sum_8$ PBDE et hexabromocyclododécane (HBCDD) ont été mesurées dans les œufs de plusieurs espèces d'oiseaux en Afrique du Sud, avec les œufs d'ibis sacré (*Threskiornis aethiopicus*) présentant les plus fortes concentrations (360 et 71 ng/g poids lipidique, respectivement) probablement en raison de leur activité de recherche de nourriture au sein des sites d'enfouissements. De même, deux études pancanadiennes portant sur les œufs de plusieurs espèces de goélands (*Larus sp.*) (Chen *et al.*, 2012) et d'étourneaux sansonnets (*Sturnus vulgaris*) (Chen *et al.*, 2013) ont également rapporté de plus fortes concentrations de RFH dans des œufs prélevés en colonies dans les sites d'enfouissement à proximité par rapport à ceux des zones plus rurales. Par exemple, Chen *et al.* (2012) ont constaté que les concentrations les plus élevées de BDE-209 se trouvaient dans les œufs de goélands argentés (*Larus argentatus*) et les goélands à bec cerclé nichant à proximité de Montréal (QC, Canada), avec une concentration médiane de 137 et 52,6 ng/g, respectivement. Les goélands à bec cerclé se reproduisant dans la région densément peuplée de Montréal sont bien connus pour utiliser des LET durant leur période de nidification (Caron-Beaudoin *et al.*, 2013 ; Patenaude-Monette *et al.*, 2014), et les concentrations tissulaires de PBDE de ces individus ont été démontrées comme étant influencées par leur utilisation de ces sites (Gentes *et al.*, 2015 ; Sorais *et al.*, 2021). En Europe, la diète des goélands leucophée (*Larus michahellis*) se compose d'une grande proportion de déchets anthropiques (jusqu'à 44 %), alors que les goélands d'Audouin

(*Ichthyaetus audouinii*) se nourrissent principalement de poissons. Cette différence de diète et donc d'utilisation de l'habitat entre ces deux espèces a une incidence sur les profils de PBDE mesurés dans leurs œufs. Les composés les plus bromés (*hepta-* et *déca-*BDE) contribuaient à 13 %  $\sum_{15}$ PBDE chez les goélands leucophée contre moins de 1,5 %  $\sum_{15}$ PBDE chez les goélands d'Audouin (Roscales *et al.*, 2016). Il y a très peu d'informations disponibles concernant l'association des concentrations de RFOP et RFH alternatifs avec l'utilisation de l'habitat par les oiseaux. Récemment, Sorais *et al.* (2021) ont montré que les concentrations  $\sum$ DP dans le foie des goélands à bec cerclé de la région de Montréal augmentaient avec la présence des individus dans les LET, mais cette relation était moins forte que pour les différents mélanges commerciaux de PBDE. En revanche, une autre étude pancanadienne, utilisant un design similaire à Chen *et al.* (2012, 2013), a observé que la fréquence de détection des RFOP dans l'ensemble des échantillons d'œufs d'étourneaux sansonnets et de goélands était inférieure à 16 %. Il a été ainsi impossible pour les auteurs d'identifier un lien entre l'utilisation de l'habitat par les oiseaux et les concentrations de RFOP dans les œufs (Lu *et al.*, 2017).

### 0.3.2 Voies d'exposition aux retardateurs de flamme

Lorsqu'on s'intéresse aux contaminants environnementaux, il existe trois voies d'exposition potentielles : la voie orale, la voie respiratoire et la voie cutanée. En raison des propriétés de bioaccumulation de nombreux retardateurs de flamme, ces composés s'accumulent le long des chaînes alimentaires. L'exposition par voie orale est considérée dans la littérature comme majoritaire. De manière générale, lors d'une exposition par voie orale, la consommation d'aliments représente la source principale. L'ingestion de ver de terre et de déchets anthropiques provenant d'un LET de Vancouver (BC, Canada) s'est avérée être une source importante d'exposition des

étourneaux sansonnets au PBDE les moins bromés (c.-à-d. BDE-47 et -99) (Currier *et al.*, 2020). Par ailleurs, les oiseaux en quête de nourriture dans les LET ingèrent par inadvertance, en plus des éléments digestibles, des morceaux de plastique, de la mousse, du métal, du verre et des matériaux de construction (Caron-Beaudoin *et al.*, 2013 ; Seif *et al.*, 2018). L'ingestion de plastiques imprégnés de retardateurs de flamme pourrait influencer les concentrations du contenu stomacal des individus. Toutefois, les résultats des études sur l'exposition aux PBDE liée à l'ingestion de plastique sont actuellement contradictoires et nécessitent des recherches supplémentaires (Guo *et al.*, 2020 ; Neumann *et al.*, 2021 ; Tanaka *et al.*, 2015 ; Thaysen *et al.*, 2020). Par exemple, il a été montré que le contact de l'huile gastrique de puffins leucomèle (*Calonectris leucomelas*) facilitait la lixiviation du BDE-209 présent dans les plastiques, puisque 20 fois plus de BDE-209 ont migré des plastiques auxquels ils ont été ajoutés vers l'huile gastrique comparativement à l'eau distillée et l'eau de mer. Au contraire, Thaysen *et al.* (2020) ont signalé un transfert bidirectionnel de PBDE entre les plastiques (>0,5 mm) et le tractus gastro-intestinal des goélands à bec cerclé de la région de Montréal, avec une dominance de transfert de l'oiseau vers les plastiques ingérés.

Depuis quelques années, les études tendent à montrer que les oiseaux urbains pourraient être exposés, en plus de l'ingestion de nourriture, au travers des voies atmosphériques considérées comme largement négligeables donc que rarement étudiées (Gentes *et al.*, 2015 ; Sorais *et al.*, 2020, 2021). En effet en tant que composés organiques semi-volatils, les PBDE, RFH alternatifs et RFOP se retrouvent à de fortes concentrations dans les sols, poussières et air au sein des LET (Cristale *et al.*, 2019 ; Ma *et al.*, 2022 ; Morin *et al.*, 2017). Ainsi, ces particules et poussières chargées en RFH et RFOP peuvent également s'adsorber aux déchets alimentaires et l'eau, ainsi que sur la surface externe des plumes puis être co-ingérées lors du nettoyage et lissage de ces dernières. Dans leur étude sur l'exposition des étourneaux sansonnets au sein d'un LET à Vancouver, Currier *et al.*

(2020) ont précisé que l'ingestion de poussières et particules chargées en PBDE adhérent à la surface externe des plumes était une voie d'exposition à considérer en plus de l'alimentation. Pourtant, la relation entre la pollution de l'air intérieur et l'exposition humaine a été démontrée par plusieurs études, concluant que l'inhalation et l'ingestion accidentelle de poussières domestiques sont les principales sources d'exposition aux RFH et RFOP chez les humains (Harrad *et al.*, 2006 ; Lee *et al.*, 2020 ; Li *et al.*, 2019). En raison de leur système respiratoire unique et spécialisé, les oiseaux sont encore plus susceptibles que les mammifères d'être exposés à de nombreux contaminants présents dans les phases gazeuse et particulaire de l'air par suite de leur inhalation (Brown *et al.*, 1997 ; Sanderfoot et Holloway, 2017). Contrairement aux mammifères, les oiseaux possèdent une série de sacs aériens, agissant comme des soufflets, pour faire circuler le flux d'air riche en oxygène unidirectionnel et continu au travers de leurs poumons à la fois pendant l'inspiration et l'expiration (Brown *et al.*, 1997). Ainsi, à chaque expiration et inspiration, la masse d'air contenu dans les poumons est renouvelée entièrement permettant de maximiser les échanges gazeux entre les capillaires pulmonaires et sanguins. Une autre caractéristique importante est le système d'échanges gazeux à contre-courant, puisque les capillaires pulmonaires sont positionnés à angle droit des capillaires sanguins, augmentant la surface d'échanges entre ces deux structures (Scheid et Piiper, 1972). En raison de l'efficacité de leur système respiratoire, il est raisonnable de penser que les oiseaux soient plus sensibles que les humains aux contaminants atmosphériques. Au début du 20e siècle, des canaris ont bien été utilisés dans les mines de charbon afin de prévenir les mineurs de la présence de gaz de monoxyde de carbone (Pollock, 2016). Ainsi, lors d'une exposition par inhalation, les poumons constituent la première cible biologique puisque les polluants en suspension dans l'air, sous forme de fumées, vapeurs, aérosols et poussières, peuvent pénétrer facilement dans les poumons, puis dans la circulation sanguine, en même temps que l'air. Toutefois, les études sur l'exposition par inhalation sont relativement peu nombreuses



comparativement à l'exposition par ingestion d'aliments et d'eau contaminés (Smith *et al.*, 2007). Par conséquent, l'exposition aux retardateurs de flamme des espèces aviaires, notamment celles associées au LET, est susceptible de se produire par de multiples voies, y compris l'ingestion (alimentation, eau et lissage des plumes), l'inhalation (air) et l'exposition cutanée (air et eau). Néanmoins, à notre connaissance, aucune information n'est disponible sur la contribution de chacune de ces voies d'exposition sur la bioaccumulation de retardateurs de flamme chez les oiseaux.

### 0.3.3 Le cas des goélands à bec cerclé de la région de Montréal

Le goéland à bec cerclé de taille moyenne est facilement reconnaissable à son plumage blanc et gris et à l'anneau noir lui entourant le bec (Pollet *et al.*, 2012). Son comportement omnivore et opportuniste, ainsi que sa grande capacité d'adaptation, favorisent sa présence en nombre important dans les milieux urbains et périurbains. La diète de cette espèce grégaire, principalement composée de poissons, d'insectes, de vers de terre, de déchets et de petits mammifères, ainsi que de déchets alimentaires anthropiques, varie en fonction du milieu dans lequel celle-ci évolue (Brown et Ewins, 1996). Le régime alimentaire des individus nichant à proximité d'une zone urbaine présentera une proportion plus importante de déchets putrescibles anthropiques, alors que ceux nichant dans une zone agricole auront une alimentation principalement constituée de graines et de vers de terre (Brousseau *et al.*, 1996). Bien qu'à l'heure actuelle, le goéland à bec cerclé représente l'espèce des *Laridae* la plus abondante au Québec et dans la région des Grands Lacs (Morris *et al.*, 2011), les populations étaient menacées au début du 20<sup>e</sup> siècle en Amérique du Nord en raison de la destruction de leur habitat, mais aussi par l'exploitation de leurs œufs et plumes. À la suite de la mise en place de règlements visant la protection des oiseaux migrateurs entre le Canada et les États-

Unis en 1916, les populations de goélands à bec cerclé ont connu un développement démographique important. Le caractère omnivore et opportuniste de cette espèce a permis à la population nord-américaine de s'accroître fortement en tirant parti de la source de nourriture facilement accessible, notamment les déchets putrescibles anthropiques présents dans les lieux d'enfouissement technique. La comparaison du régime alimentaire des poussins de goélands à bec cerclé dans la région de Montréal (QC, Canada) a montré que les proportions de déchets anthropiques et de vers de terre ont augmenté entre 1978 et 1993, alors que les arthropodes et les poissons ont diminué au cours de la même période (Brousseau *et al.*, 1996). Les auteurs ont suggéré que cette différence pouvait être liée à l'urbanisation croissante dans cette région offrant une source importante de déchets anthropiques pour les goélands. Toutefois depuis les années 1990, le nombre de goélands à bec cerclé a connu une baisse globale de 19 % dans le fleuve Saint-Laurent (52 000 couples en 2000 et 44 000 en 2012; Giroux *et al.*, 2016), notamment en raison de la mise en place



**Figure 0.4** Localisation de l'île Deslauriers dans la région de Montréal (QC, Canada) abritant la plus grande colonie de goélands à bec cerclé d'Amérique du Nord.

de mesure d'effarouchement dans les lieux d'enfouissement technique.

La plus grande colonie de l'est du Canada niche sur l'île Deslauriers (45 717 °N et 73 433 °W ; 0.96 km<sup>2</sup>), située dans le fleuve Saint-Laurent à 3 km de la pointe de l'île de Montréal (Fig. 0.4), et comptait près de 32 500 couples en 2016 (Giroux *et al.*, 2016). L'environnement autour de l'île offre un site idéal de nidification pour les goélands avec une

diversité d'habitats plus ou moins urbanisés, tels que des centres urbains, des sites de gestion de déchets, des sites agricoles et le fleuve St-Laurent, au sein desquels ils ont accès à une ressource alimentaire diversifiée (Patenaude-Monette *et al.*, 2014).

La ressource alimentaire anthropique dans la grande région montréalaise constitue une attraction majeure pour les goélands en raison de son abondance, de son accessibilité et de son caractère prévisible (CEAEQ, 2005 ; Patenaude-Monette *et al.*, 2014). De récentes études ont montré par des suivis détaillés, avec de consigneurs de localisation (consigneurs GPS), que les goélands à bec cerclé de la colonie de l'île Deslauriers s'alimentent préférentiellement pendant la période de nidification sur des terres agricoles (cultures annuelles) situées près des colonies ainsi que dans des LET pouvant se situer jusqu'à 63 km de distance de la colonie (Caron-Beaudoin *et al.*, 2013 ; Patenaude-Monette *et al.*, 2014). L'analyse de la composition des régurgitations des poussins et des adultes a montré que les principaux aliments ingérés par les oiseaux étaient des déchets alimentaires anthropiques (p. ex. viandes, pain), des annélides, des arthropodes et de la végétation (p. ex. grains de maïs et soja). De plus, lorsque la nourriture humaine était présente dans les échantillons de régurgitations et contenus stomacaux, leur contribution était majoritaire (Patenaude-Monette *et al.*, 2014). Bien que des programmes d'effarouchement sont mis en place sur certains lieux d'enfouissement technique, un nombre important de goélands restent des visiteurs réguliers de ces sites où ils ont accès à une plus grande quantité de nourriture que dans tout autre milieu (Gentes *et al.*, 2015 ; Patenaude-Monette *et al.*, 2014 ; Thiériot *et al.*, 2012).

Le suivi télémétrique des goélands à bec cerclé nichant sur l'île Deslauriers depuis 2010 a permis de mettre en évidence une variation interindividuelle dans l'utilisation de l'habitat dans leur activité de recherche alimentaire et de l'associer avec les niveaux d'accumulation de retardateurs de

flamme dans leurs tissus (Gentes *et al.*, 2015 ; Patenaude-Monette *et al.*, 2014 ; Sorais *et al.*, 2021). Le goéland à bec cerclé s'avère être une espèce particulièrement intéressante dans la biosurveillance des RFH, en raison des concentrations remarquables de ces composés relevées dans ses tissus (Gentes *et al.*, 2012 ; Martinson *et al.*, 2016 ; Sorais *et al.*, 2021). Pour illustrer cela, Gentes *et al.* (2012) ont montré dans leur étude que les foies des goélands à bec cerclé présentaient des concentrations de BEHTBP (2,16 ng/g poids humide), anti- et syn- DP (8,44 ng/g poids humide), EHTBB (1,55 ng/g poids humide) et PBDE (205 ng/g poids humide) supérieures aux niveaux rapportés chez plusieurs espèces de rapaces, tels le faucon pèlerin, occupant une position plus élevée dans la chaîne trophique. De plus, la forte contribution relative de ce congénère à la somme des  $\sum_{45}$ PBDE (~25 %) est en contraste avec les profils habituellement rapportés pour les autres espèces de goélands piscivores, c'est-à-dire, dépassant ceux du BDE-47 et du BDE-99. Le suivi télémétrique des oiseaux a révélé que la variabilité des concentrations de RFH chez les goélands à bec cerclé pouvait être en partie expliquée par le fait qu'une portion des individus de la colonie de l'île Deslauriers se nourrissent sur des sites anthropiques, y compris des sites de gestion de déchets solides et liquides. En effet, les mâles qui visitaient les sites de gestion de déchets, tels que les LET, présentaient de plus fortes concentrations en DécaBDE dans leur plasma par rapport aux individus occupant d'autres sites (Gentes *et al.*, 2015). Les conclusions de ces travaux suggèrent que les niveaux élevés observés chez certains goélands, utilisant les LET même lors de brèves périodes, ne peuvent pas être uniquement expliqués par l'ingestion de déchets anthropiques, mais seraient consécutifs à l'exposition par inhalation, ingestion involontaire lors de l'entretien de leurs plumes, en plus de leur diète (Gentes *et al.*, 2015). En effet, les individus se nourrissant dans les déchets anthropiques en centres urbains ou dans les lieux d'enfouissement ont accès à la même nature d'aliments. Toutefois, l'utilisation des zones urbaines par les oiseaux n'est pas associée avec de plus fortes concentrations en PBDE dans le foie et le plasma de ces individus. Aussi, en raison

du fait que les aliments de table ne présentent que de faibles traces de concentrations en PBDE (c.-à-d. de l'ordre du pg) (Schechter *et al.*, 2010), il est peu probable que les restants alimentaires se retrouvant dans les lieux d'enfouissement soit la source d'exposition des goélands à bec cerclé qui les ingèrent. Les déchets putrescibles se retrouvent mélangés à un grand nombre de produits contenant des retardateurs de flamme au sein des lieux d'enfouissement où également de fortes concentrations de RFH ont été mesurées dans les sols et poussières (Cristale *et al.*, 2019 ; Morin *et al.*, 2017). Par conséquent, les particules et poussières chargées de RFH peuvent s'adsorber sur les déchets humains ou être rejetées dans les plans d'eau autour des décharges, puis être ingérées par les goélands. Néanmoins, l'ingestion d'aliments d'origine humaine ne peut expliquer qu'en partie les concentrations de PBDE mesurées, et surtout la forte contribution de BDE-209 dans le foie de ces goélands. En raison de son encombrement stérique et sa masse moléculaire, ce composé le plus bromé est peu biodisponible par suite d'une exposition par voie orale. Une récente étude rapporte que chez les poules pondeuses exposées par voie orale à des congénères de PBDE, seulement 17 % du [<sup>14</sup>C]BDE-209 de la dose administrée était biodisponible, alors que près de 93 % de la dose était excrété dans les fèces (Hakk *et al.*, 2021).

Considérant la présence de retardateurs de flamme dans l'air des lieux d'enfouissement (St-Amand *et al.*, 2008), il n'est pas à exclure que l'exposition par l'air représente une source sous-estimée de RFH pour cette espèce pouvant expliquer les variations des concentrations interindividuelles, notamment pour les individus visitant les sites de gestion des déchets. Cependant, malgré les améliorations constantes dans la compréhension des sources d'exposition aux RFH, la contribution de l'exposition atmosphérique aux RFH chez les espèces sauvages reste encore très méconnue. Dans le but de comprendre l'exposition atmosphérique des goélands à bec cerclé, Sorais *et al.* (2017) ont développé un outil unique permettant de mesurer de manière semi-quantitative les quantités de certains retardateurs de flamme présents dans l'air, tels que les principaux congénères de PBDE, HBB et DP (Fig 0.5).



**Figure 0.5** Échantillonneur passif d'air apposé à l'aide d'un harnais au milieu du dos d'un goéland à bec cerclé.

À l'aide de cet échantillonneur passif d'air miniaturisé apposé sur le dos des goélands, Sorais *et al.* (2020) ont démontré que la présence de goélands à bec cerclé dans ou autour des sites d'enfouissement de la région de Montréal entraînait une exposition atmosphérique importante aux congénères PentaBDE et DécaBDE. Dans une étude suivante, les concentrations de PBDE dans le foie de ces mêmes goélands à bec cerclé ont également augmenté avec leur probabilité de présence dans les LET (Sorais *et al.*, 2021). Ainsi, l'exposition atmosphérique représente une source

potentielle expliquant les variations interindividuelles des concentrations de RFH s'accumulant dans le foie de ces goélands, ainsi que d'autres espèces sauvages fréquentant ces sites.

#### 0.4 Question de recherche

##### 0.4.1 Problématique

Les PBDE sont des composés ignifugeants qui ont été massivement utilisés dans les produits de consommation courante afin de limiter leur inflammabilité. La mise en place de restrictions légales concernant la production et l'utilisation de ces composés bromés, en raison de leur persistance, bioaccumulation et toxicité, a entraîné une augmentation de l'utilisation d'autres RFH et RFOP. Toutefois, bien que les PBDE soient désormais réglementés, ces derniers sont toujours présents dans de nombreux matériaux atteignant les LET à leur fin de vie pour y être disposés. La présence de PBDE, RFH alternatifs et RFOP a été détectée dans plusieurs matrices abiotiques au sein des LET. Par conséquent, les LET représentent donc des sources d'émissions des RFH et RFOP dans l'environnement à partir des déchets ignifugés qui y sont disposés, ainsi que des sources d'exposition potentielles pour la faune sauvage fréquentant ces lieux. À notre connaissance, Sorais *et al.* (2020, 2021) sont les deux seules études qui ont examiné les associations entre les concentrations atmosphériques de PBDE et d'autres RFH émis par les LET et l'exposition des oiseaux en quête de nourriture dans ces sites, bien que cela n'ait jamais été étudié pour les OPE. Cependant, très peu d'études se sont intéressées à la répartition de ces composés semi-volatils dans l'air au sein même de ces sites de gestion de déchets. De plus, en raison du fait que l'air est considéré comme un média d'exposition largement négligeable comparativement à la diète des individus, aucune information n'est disponible sur la contribution des différentes voies d'exposition des oiseaux sauvages aux retardateurs de flamme présents dans l'air. Il en résulte donc

que de nombreuses incertitudes persistent, surtout en ce qui concerne les sources d'émissions au sein des lieux d'enfouissement technique ainsi que les voies d'expositions aux retardateurs de flamme présents dans l'air chez la faune aviaire nichant dans les milieux urbains et péri-urbains.

Plusieurs questions ressortent donc de cette problématique :

1. Est-ce que les retardateurs de flamme sont distribués de manière homogène dans l'air au sein d'un LET et si non, quelles sont les principales zones d'émission de ces composés ?
2. Est-ce que l'utilisation de différents LET par les goélands à bec cerclé a une influence sur leur exposition atmosphérique aux retardateurs de flamme ?
3. Comment les retardateurs de flamme pénètrent-ils à l'intérieur de l'organisme des goélands à bec cerclé ? Ainsi, quelles sont les principales voies d'exposition des goélands à bec cerclé à ces composés présents dans l'air ?

#### 0.4.2 Objectifs et hypothèses

L'objectif général de ce projet de doctorat était de comprendre la dynamique et la répartition des retardateurs de flamme établis et alternatifs au sein des lieux d'enfouissement technique afin de déterminer le rôle spécifique de ces sites en tant que sources d'émission atmosphérique, ainsi que d'évaluer les sources d'exposition majeures de ces composés chez les goélands à bec cerclé nichant dans la grande région de Montréal (Qc, Canada). Afin de répondre à cet objectif principal, la thèse est organisée autour de trois chapitres correspondants chacun à un objectif spécifique.

Le premier chapitre porte sur les variations spatiales et temporelles des RFH et RFOP dans l'air ambiant au sein d'un grand LET de la région de Montréal, visité par les goélands dans leur activité



de recherche alimentaire, ainsi que le potentiel lien avec l'exposition atmosphérique des goélands à bec cerclé.

- Hypothèse 1 : En raison du déchargement et du compactage des produits en fin de vie utile contenant potentiellement des retardateurs de flamme au niveau du front de déchets, les concentrations des retardateurs de flamme dans les échantillons d'air sont plus élevées à proximité du front des déchets comparativement aux autres zones du site. De plus, le lixiviat résultant de l'infiltration d'eau de pluie au travers de la couche de matière résiduelle enfouie peut contenir par lessivage des composés ignifugés, ainsi les concentrations atmosphériques des retardateurs de flamme sont également importantes à proximité des bassins d'aération et traitement des lixiviats.
- Hypothèse 2 : Les variations temporelles des concentrations de RFH et RFOP dans les échantillons d'air sont corrélées à la température ambiante, l'humidité relative, la vitesse et la direction du vent.
- Hypothèse 3 : Les goélands visitant au moins une fois un LET durant leur période de suivi présentent des concentrations en RFH et RFOP plus élevées dans leur échantillonneur passif d'air que ceux qui n'y sont jamais allés. Par ailleurs, les profils des retardateurs de flamme (présence et contribution relative) observés dans les échantillonneurs passifs d'air transportés par les goélands sont comparables à ceux déployés dans le LET.

Le deuxième chapitre a pour objectif d'examiner l'incidence des caractéristiques propres à chaque LET dans la région de Montréal influencent l'exposition atmosphérique aux RFH des goélands à bec cerclé. Plus précisément, au Québec (Canada), chaque LET doit suivre les réglementations établies par le ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, de

la Faune et des Parcs du Québec. Par exemple, les LET ont l'obligation de recouvrir les matières résiduelles à la fin de chaque journée d'exploitation par une couche de matériau afin d'atténuer les nuisances (p. ex. odeurs, envol d'objets, faune sauvage). Néanmoins, les procédés employés pour atteindre ces critères gouvernementaux peuvent varier entre les sites.

- Hypothèse 4 : Considérant le fait que les retardateurs de flamme peuvent être présents dans les déchets enfouis ainsi que dans les résidus issus du déchetage automobile, il est attendu que les niveaux de RFH mesurés dans les échantillonneurs passifs d'air portés par les goélands à bec cerclé sont positivement associés avec la présence des individus dans les LET traitant de grands tonnages de déchets et utilisant des résidus de déchetage automobile pour recouvrir les matières résiduelles.

Le troisième chapitre porte sur la contribution de plusieurs voies d'exposition aux RFH, telles que l'inhalation, l'ingestion de particules adhérant à la surface de leur plume et d'aliments, chez les goélands à bec cerclé nichant dans un environnement fortement urbanisé.

- Hypothèse 5 : Les niveaux atmosphériques de RFH dans les échantillonneurs passifs d'air portés par les goélands sont positivement associés avec les concentrations dans les poumons et à la surface du plumage, puisque les contaminants présents dans l'air peuvent être directement inhalés ou s'adsorber à la surface des plumes.
- Hypothèse 6 : L'exposition atmosphérique des goélands à bec cerclé aux RFH présent dans les LET résultent en une accumulation de ces composés dans leur foie. Ainsi, les concentrations de RFH dans les poumons et à la surface des plumes, en plus de celles dans les contenus stomacaux, sont positivement associées aux concentrations dans le foie.

## CHAPITRE 1

# SPATIAL AND TEMPORAL VARIATIONS OF HALOGENATED FLAME RETARDANTS AND ORGANOPHOSPHATE ESTERS IN LANDFILL AIR: POTENTIAL LINKAGES WITH GULL EXPOSURE

Anaïs Kerric, Joseph Okeme, Liisa Jantunen, Jean-François Giroux, Miriam L. Diamond,  
Jonathan Verreault

- Manuscrit publié en février 2021 dans *Environmental Pollution*<sup>2</sup> -

Landfills represent important sources of local emissions of organic contaminants, including halogenated (HFR) and organophosphate ester (OPE) flame retardants used in a large variety of consumer products. Gulls foraging in landfills may be exposed to elevated atmospheric concentrations of HFRs and OPEs that may vary spatially and temporally within a landfill site, thus modulating their exposure. The objective of the present study was to investigate the spatial and temporal variability of HFR and OPE concentrations in air samples collected from a major landfill in the Montreal area (QC, Canada) that is frequently visited by gulls for foraging. Miniature

---

<sup>2</sup> Kerric, A., Okeme, J., Jantunen, L., Giroux, J. F., Diamond, M. L., & Verreault, J. (2021). Spatial and temporal variations of halogenated flame retardants and organophosphate esters in landfill air: Potential linkages with gull exposure. *Environmental Pollution*, 271, 116396.

stationary passive air samplers (PASs) and high-volume active air samplers (AASs) were deployed in six different areas within this landfill site for 34 days to collect HFRs and OPEs in air. During the same period, wild-caught ring-billed gulls (*Larus delawarensis*) were equipped on their back with a similar miniature PAS that was deployed in the landfill along with a GPS datalogger to monitor their movements for ten days. Elevated concentrations of certain OPEs (e.g., tris(2-chloroethyl) phosphate and tris(2-chloroisopropyl) phosphate) and brominated diphenyl ether (BDE)-209 were measured in stationary PASs and AASs, although they were homogeneously distributed within this landfill site. Temporal variability was observed for concentrations of BDE-209, -99 and -47 measured in AASs as well as tributyl phosphate during the 34-day deployment period. Moreover, air concentrations of BDE-209, -207 and -206 and selected OPE (tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate) determined using AASs were positively correlated with ambient air temperatures. Gulls that visited a landfill at least once exhibited significantly greater concentrations of BDE-47 measured in PASs they carried on their back, suggesting that landfill air may represent a source of exposure to PBDEs for these birds, and potentially other urban-adapted wildlife using these sites for foraging.

Keywords: Air sampling; Landfill; Flame retardant; Spatial and temporal trend; Bird exposure.

## 1.1 Introduction

Flame retardants are added to a range of consumer products including textiles, upholstered furniture, electrical and electronic equipment, vehicles, and building insulation materials to comply with fire safety standards (Abbasi *et al.*, 2015 ; Bergman *et al.*, 2012 ; de Wit, 2002). Additive flame retardants are not covalently bound to polymeric materials and as such, they migrate from the polymers after which they can become widely dispersed in the environment, depending on their

persistence. Environmental transport of flame retardants occurs through volatilization whereby they partition between the gaseous and particle phases of air and may adsorb onto dust and particles (Alaee *et al.*, 2003 ; Osako *et al.*, 2004 ; Stubbings and Harrad, 2018 ; Wei *et al.*, 2015). They can also be released from polymers through abrasion resulting in the formation of small particles and fibers (Rauert and Harrad, 2015).

The extensive use of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), combined with their environmental persistence and bioaccumulation propensity, have resulted in their ubiquitous presence in terrestrial and aquatic ecosystems worldwide (Bergman *et al.*, 2012 ; de Wit, 2002). In addition, because of their toxicity, all three commercial PBDE mixtures (all being halogenated flame retardants, HFRs) have been added to the Annex A of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants in 2009 (pentabromodiphenyl ether (PentaBDE) and octabromodiphenyl ether (OctaBDE)) and 2017 (decabromodiphenyl ether (DecaBDE)) (UNEP, 2017). Over the past decade, signatories to the Stockholm Convention have implemented national restrictions on new PBDE usage including Canada (Government of Canada, 2016). However, many PBDE-containing products manufactured prior to these restrictions are still in use today. As such, Abbasi *et al.* (2015) estimated that approximately 60% of PBDE stocks that were in use in 2014 would still be in the use-phase by 2020.

Regulatory controls on PBDEs have led to the use of alternative compounds including emerging HFRs and organophosphate esters (OPEs) (Bergman *et al.*, 2012 ; Blum *et al.*, 2019 ; Covaci *et al.*, 2011 ; Greaves and Letcher, 2017). A growing number of studies have reported several emerging HFRs in the environment, including in biota (e.g., pentabromoethylbenzene (PBEB), hexabromobenzene (HBB) and Dechlorane Plus (DP)) (Covaci *et al.*, 2011 ; de la Torre *et al.*, 2018)

Due to their extensive use as flame retardants and plasticizers (Andresen *et al.*, 2004 ; Rauert *et al.*, 2015), certain OPEs including tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), tris(2-chloroisopropyl) phosphate (TCPP), and tributyl phosphate (TnBP) have also been detected in biota, water, and air (Greaves and Letcher, 2017), with outdoor air concentrations occasionally surpassing those of PBDEs (Blum *et al.*, 2019). As such, Salamova *et al.* (2014) reported that outdoor air concentrations of  $\Sigma$ OPE were on average 2-3 orders of magnitude higher than those of PBDEs and selected emerging HFRs (2-ethylhexyl-2,3,4,5 tetrabromobenzoate (TBB) and bis(2-ethylhexyl) 3,4,5,6-tetrabromophthalate (TBPH)) in similar samples from the Laurentian Great Lakes area.

Products containing PBDEs, emerging HFRs, OPEs and other flame retardants enter the waste and recycling streams at their end of life. The principal end-of-life destination in Canada is landfills, which thus contain a considerable reservoir of these chemicals (Gravel *et al.*, 2019 ; Huang *et al.*, 2013) Flame retardants can be released to the surrounding environment via landfill leachate discharge and volatilization (Cristale *et al.*, 2019 ; Qi *et al.*, 2019 ; Sibiya *et al.*, 2019). Several studies have shown that landfills produce a large share of emissions of PBDEs (especially BDE-209). Moreover, other HFRs as well as OPEs have been detected in leachate, soil, dust and ambient air from landfills (Cristale *et al.*, 2019 ; Danon-Schaffer *et al.*, 2014 ; Morin *et al.*, 2017 ; Sibiya *et al.*, 2019 ; Weinberg *et al.*, 2011), presenting opportunities for ecological exposure.

In North America, parent OPE compounds (e.g., TCPP, TCEP, and TDCPP) have been detected in herring gull (*Larus argentatus*) eggs collected from the Laurentian Great Lakes, but not in tissues from the laying females, suggesting rapid metabolism of OPEs in gulls (Greaves and Letcher, 2014). In contrast, PBDEs and several other HFRs have been shown to accumulate at occasionally elevated concentrations in tissues of certain urban-adapted birds, most notably in gulls (Chen *et al.*,

2013 ; Gentes *et al.*, 2012 ; Tongue *et al.*, 2019). For example, Gentes *et al.* (2012) showed that ring-billed gulls (*Larus delawarensis*) nesting in the densely populated Montreal area (QC, Canada) accumulated remarkably high liver concentrations of PBDEs and especially BDE-209 (> 97% of the DecaBDE mixture). In a follow-up study, Gentes *et al.* (2015) showed, using GPS-based tracking of ring-billed gulls from this breeding colony, that plasma BDE-209 concentrations were greatest in males foraging predominantly in waste management facilities (mainly landfills) relative to other habitats including agricultural fields, urban, or riparian habitats. These authors concluded that the elevated tissue concentrations of BDE-209 and other PBDEs in ring-billed gulls could not be explained solely by dietary exposure as anthropogenic foods consumed by gulls in landfills (refuse) generally contain traces or undetectable concentrations of PBDEs (e.g., Schechter *et al.*, 2010). It was suggested that ring-billed gulls may be exposed to high concentrations of PBDEs through other exposure pathways involving PBDE-laden dust and particle inhalation and/or ingestion (e.g., through feather preening) (Gentes *et al.*, 2015), and perhaps also through microplastics ingestion (Thaysen *et al.*, 2020). Recently, Sorais *et al.* (2020) demonstrated that the presence of ring-billed gulls in or around landfills in the Montreal area resulted in significant air exposure to PentaBDE and DecaBDE congeners measured using miniature passive air samplers carried by birds (on their back) over a two-week period. To our knowledge, Sorais *et al.* (2020) is the only study that has investigated the associations between air concentrations of PBDEs and other HFRs emitted from landfills, and exposure in landfill-foraging birds, although this has never been studied for OPEs. However, how exposure to flame retardants varies temporally and spatially within a landfill site and how this modulates bird exposure is largely unknown.

The goal of this study was to investigate the spatial and temporal variations of PBDEs and selected emerging HFRs and OPEs in air samples collected from a major landfill in the Montreal area that

is frequently visited by ring-billed gulls for foraging, in the context of air concentrations contributing to their exposure to these compounds. We hypothesized that active landfilling areas and leachate treatment facility would be the main emission sources of these flame retardants to air within this landfill site, and that meteorological variables would influence their temporal variations. We further hypothesized that the occurrence and relative abundance (percent contributions) of these flame retardants in PASs carried by gulls would be comparable to those deployed stationary within the landfill. This study contributes to a better understanding of the specific role of landfills as sources of atmospheric emissions of flame retardants of high environmental concern, as well as to determine their influence on flame retardant exposure in gulls and perhaps other landfill-foraging wildlife species.

## 1.2 Materials and methods

### 1.2.1 Study site and fieldwork

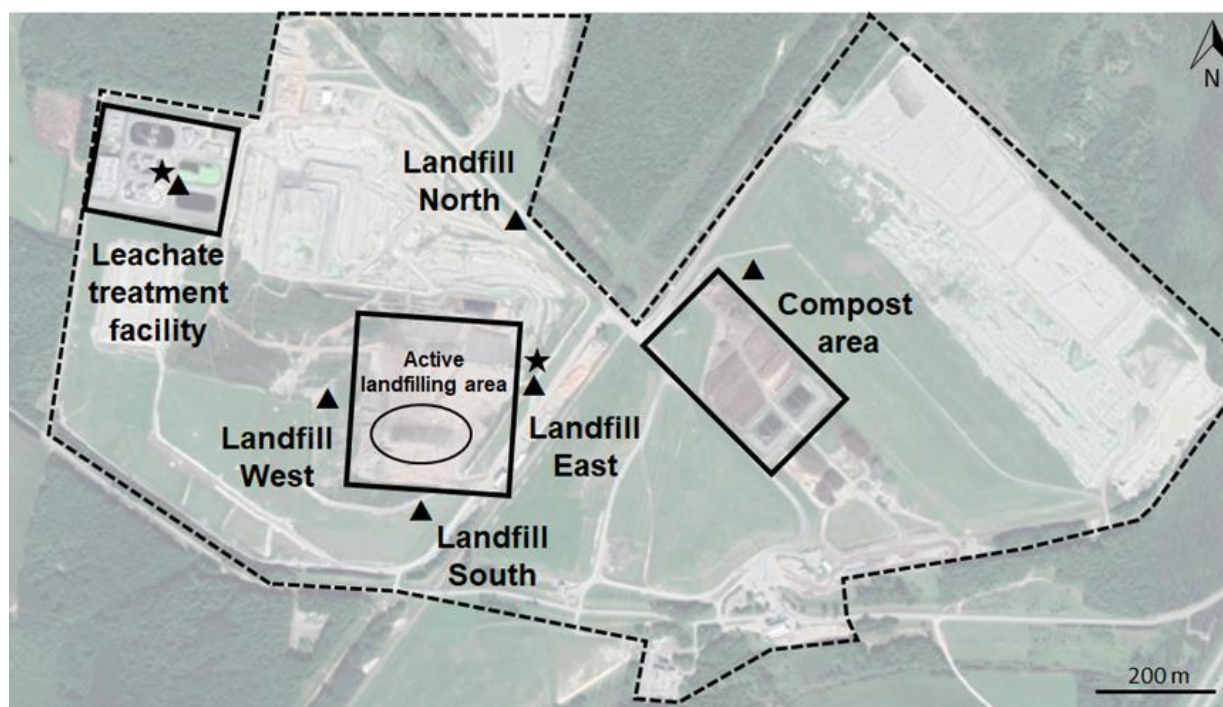
This study was conducted at one of the largest municipal landfills (confidential identity; total area: 1.5 km<sup>2</sup>) in the Montreal area (QC, Canada) between May and June 2018. This landfill is used frequently as foraging habitat by ring-billed gulls nesting on Deslauriers Island (see below) and other bird and mammal species. In 2018, this landfill managed 680,000 tons of solid wastes, including household wastes, organic materials for composting, and various building materials from construction and renovation, but no automotive shredder residues (“car-fluff”).



## 1.2.2 Air Sampling

### 1.2.2.1 Stationary passive air sampling

Miniature stationary PASs (referred to as “stationary PASs” hereafter) were deployed in triplicates affixed on 1-m high wooden posts in six areas within the landfill (compost area, leachate treatment facility, and around the active landfilling area: landfill-North, landfill-East, landfill-South, and landfill-West; Fig. 1.1) for 34 days between May and June 2018 (total  $n = 18$ ).



**Figure 1.1** Map of the landfill in the Montreal area where stationary passive air samplers (▲) and high-volume active air samplers (★) were deployed in six different areas. The total landfill area (1.5 km<sup>2</sup>) is delimited with a black dashed line.

The PAS sorbent consisted of a polyurethane foam (PUF) disk (0.021 g cm<sup>-3</sup> density; Pacwill Environmental, Beamsville, ON, Canada) cut into an elliptically shaped piece of 6 mm thickness

(6.57 cm<sup>2</sup> surface area, 0.091 ± 0.009 g) adapted from a design developed by Sorais *et al.* (2017). The PUF disk was sheltered in a 3D-printed housing made of flame retardant-free synthetic polyamide polymer (PA 22001, Sculpteo, San Francisco, CA, USA).

Prior to deployment, the PAS housings were cleaned using a chloroform and methanol solution (1:1, volume ratio) and dried under a fume hood for 2 h. The PUF disks were cleaned separately with acetone and hexane using an accelerated solvent extractor (1:1, volume ratio; ASE 350, Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, USA). Once cleaned, the PUF disks were placed into the PAS housings that were sealed together (upper and bottom parts) using a flame retardant-free adhesive (RapidFix, Norton Shores, MI, USA), and kept in individual hermetic bags in the laboratory at –20 °C until deployment. After the deployment period, stationary PASs and PASs carried by gulls (section 1.2.2.2) were wrapped in individual pre-cleaned (acetone and hexane) aluminum foil, stored in individual hermetic bags, and transported in a cooler while in the field. In the laboratory, PUF disks were retrieved from the PAS housings and wrapped individually in new pre-cleaned aluminum foil and hermetic bags, and kept at –30 °C until chemical analysis (section 1.2.3).

#### 1.2.2.2 Gull passive air sampling and GPS tracking

During the same period (May through June 2018), miniature PASs (same design as the stationary PASs; section 1.2.2.1) were also deployed on the back of breeding ring-billed gulls (referred to as “gull PASs” hereafter) that were captured on Deslauriers Island (45.717 °N, 73.433 °W) in the St. Lawrence River, east of Montreal (QC, Canada). This island is the nesting site of one of the largest ring-billed gull colonies in North America. Once the clutch was completed (i.e., three eggs laid), ring-billed gulls were randomly live-captured on their nests while incubating (one individual per nest) using a trap triggered from a distance by a remote-control system or a dip net. The PASs were

mounted on the middle of the gull's back to avoid compromising its mobility, using a protective neoprene patch and customized harness made of Teflon (Bally Ribbon Mills, Bally, PA, USA) following methods by Sorais *et al.* (2017). Gulls were also equipped with a GPS datalogger (Axy-Trek, TechnoSmArt, Guidonia, Rome, Italy) affixed on the two central rectrices using waterproof tape (TESA, Charlotte, NC, USA) following methods by Gentes *et al.* (2015). The total weight of equipment carried by ring-billed gulls including the PAS, harness, and GPS datalogger was approximately 14 g, which represented  $3 \pm 0.1\%$  (mean  $\pm$  SEM) of the body mass of ring-billed gulls ( $463 \pm 10$  g; mean  $\pm$  SEM). Gulls were recaptured after approximately 10 days ( $10.5 \pm 0.4$  days; mean  $\pm$  SEM) and all equipment was retrieved. Gull PASs were handled and stored as described above for the stationary PASs (section 1.2.2.1). Gulls were then euthanized by cervical dislocation and tissues were collected for companion studies. The sex of the gulls was confirmed by gonad examination (17 males and 9 females).

Geographical positions ( $\pm 5$ -10 m precision) of individual gulls recorded at 10 min intervals were projected onto a high-resolution land cover map (ArcGIS, ESRI 2009, Redlands, CA, USA) adapted from Sorais *et al.* (2020). Geolocation data were used to identify gulls that visited a landfill in the Montreal area at least once (i.e.,  $\geq 1$  GPS position) during the 10-day deployment period as described by Gentes *et al.* (2015). Three major landfills in the Montreal area (including the one investigated in the present study) were included in this analysis as they were previously shown to represent hotspots of atmospheric exposure to flame retardants for ring-billed gulls breeding in this colony Sorais *et al.* (2020).

Ring-billed gull capture and handling methods were approved by the Institutional Committee on Animal Care (CIPA) of the Université du Québec à Montréal (permit no. 885), which comply with the guidelines issued by the Canadian Council on Animal Care (Ottawa, ON, Canada).

### 1.2.2.3 Active air sampling

Two identical high-volume AASs (Cole-Palmer, Montreal, QC, Canada) were deployed in two areas within the landfill (leachate treatment facility and landfill-East; Fig. 1.1), collecting samples for four consecutive weeks, three days per week ( $71.1 \pm 0.7$  hours/week;  $1,888 \pm 38$  m<sup>3</sup> air sampled; mean  $\pm$  SEM), during the same 34-day deployment period as that of the stationary PASs (section 1.2.2.1) and gull PASs (section 1.2.2.2). AASs filtered air through a sampling train (TE-1002, Tisch Environmental, Cleves, OH, USA) consisting of a glass fiber filter (101 mm diameter, 435  $\mu$ m thickness, 1.5  $\mu$ m pore size; Whatman, Pacwill Environmental) to collect the particle phase followed by a cartridge containing a PUF/XAD-2/PUF sandwich to collect the gas phase. Specifically, this sandwich consisted of a pre-cleaned PUF plug (76 mm diameter x 60 mm length; Sigma-Aldrich, Oakville, ON, Canada) that had been sliced in two and 18 g of pre-cleaned XAD-2 resin (20-60 mesh; Supelpak<sup>TM</sup>-2, Supelco, Sigma-Aldrich). Prior to assembly, the glass fiber filter was baked at 400°C for 16 hours. At the end of the deployment period, AAS sampler heads were kept in a cooler in the field. Once in the laboratory, the AAS sorbents were retrieved from the sampler heads and stored in individual pre-cleaned glass jars (acetone and hexane; 1:1, volume ratio) and kept at -30 °C until chemical analysis (section 1.2.3).

### 1.2.3 Chemical analysis

All PAS and AAS sorbents were analyzed for 35 PBDE congeners, 15 emerging HFRs, and 15 OPEs (see full list with names, CAS, and other details in Tables A.1, A.2, and A.3). Extraction of all PAS and AAS sorbents was conducted at the Environment and Climate Change Canada Centre for Atmospheric Research Experiments laboratory (Egbert, ON, Canada), while identification and quantification of OPEs (section 1.2.3.1) and PBDEs/emerging HFRs (section 1.2.3.2) were performed in two different laboratories.

#### 1.2.3.1 OPEs

Analysis of OPEs was performed at the Environment and Climate Change Canada Centre for Atmospheric Research Experiments laboratory according to published methods (Yang *et al.*, 2019) with minor modifications. Briefly, isotopically-labelled surrogates of three OPEs ( $d_{27}$ TBP,  $d_{12}$ TCEP, and  $^{13}C_{18}$ TPHP; Wellington Laboratories, Guelph, ON, Canada) were added to the PUF/XAD plugs and glass fiber filters from AASs as well as PUF disks from stationary and gull PASs prior to extraction. The PUF/XAD plugs were Soxhlet-extracted with petroleum ether and acetone (1:1, volume ratio) for ~18 h. The glass fiber filters were transferred into individual test tubes, covered with dichloromethane, and extracted three times by sonication for 10 minutes. All stationary and gull PASs were extracted by placing the PUF disks into individual test tubes that were filled with acetone and n-hexanes (1:1, volume ratio) and sonicated three times for 10 min each. The PUF/XAD plug (AASs) and PUF disk (stationary and gull PASs) extracts were concentrated by rotary evaporation followed by a gentle nitrogen flow, solvent-exchanged with iso-octane to a final volume of 1 mL, and added 100 ng of Mirex as internal standard for volume

correction and time reference. The final extracts were separated in two equal-volume aliquots: one for OPE analysis (see below) and the other for PBDE and emerging HFR analysis (section 1.2.3.2).

OPEs were identified and quantified using a gas chromatograph coupled to a mass selective detector (GC/MSD) (Agilent Technologies 6890 GC-5973/75 MSD, Palo Alto, CA, USA) operating in electron impact (EI) and electron capture negative ionization (ECNI) modes. The analytical column was a DB-5 MS capillary column (30 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 µm film thickness; J & W Scientific, Brockville, ON, Canada).

#### 1.2.3.2 PBDEs and emerging HFRs

Analysis of PBDEs and emerging HFRs was performed at the Université du Québec à Montréal laboratory following methods described by Sorais *et al.* (2020) with minor modifications. Briefly, extracted aliquots for PBDE and emerging HFR analysis (section 1.2.3.1) were spiked with a surrogate standard solution (BDE-30, BDE-156, <sup>13</sup>C-BDE-209, and <sup>13</sup>C-*syn*-DP; Wellington Laboratories) and further cleaned up using acid-basic-neutral silica columns followed by neutral alumina columns (Fluid Management Systems, Watertown, MA, USA). Cleaned fractions were concentrated using a gentle nitrogen flow and solvent-exchanged with iso-octane. Identification and quantification of PBDEs and emerging HFRs were conducted using a GC-MSD (Agilent Technologies 7890B GC-5975C MSD) operating in ECNI mode. GC separation of target analytes was achieved on a DB-5 HT capillary column (15 m × 0.25 mm i.d. × 0.10 µm film thickness; J & W Scientific).

#### 1.2.4 Quality assurance and quality control

All solvents used in this study were of chromatographic quality and gases were 99.999% pure. All glassware and sodium sulphate were baked at 400°C before use. Mean ( $\pm$  SEM) recoveries of isotopically-labelled surrogates for OPE analysis ( $d_{27}$ TBP,  $d_{12}$ TCEP, and  $^{13}C_{18}$ TPhP) were  $101 \pm 19\%$  ( $n = 26$ ) and surrogate standard solution for PBDE/emerging HFR analysis were  $91 \pm 1\%$  for BDE-30,  $93 \pm 2\%$  for BDE-156,  $67 \pm 3\%$  for 13C-BDE-209, and  $93 \pm 2\%$  for 13C-*syn*-DP. Concentrations of analytes in all samples were recovery corrected. Instrumental detection limits (IDLs) determined for each OPE compound (Table A.1), PBDE and emerging HFR (Tables A.2 and A.3) were defined as the minimum amount of analyte which produced a peak in PUF solvent blanks with a calculated signal to noise ratio of 3. Field blanks for stationary and gull PASs consisted of PUF disks originating from the same lots as those deployed in the field that were transported to the field, taken out of their hermetic bags, and processed similarly as any other PASs. No PUF blanks were available for AASs due to sample loss during analysis; solvent blanks were therefore used to correct levels, when necessary. Blank correction was applied for certain OPEs (TCEP, triphenyl phosphate (TPhP), and 2-ethylhexyl diphenyl phosphate (EHDPP)), PBDEs (BDE-209, -47, -49, -28, and -99), and emerging HFRs (*anti*-DP, HBB, and PBEB) (Tables A.1, A.2, and A.3).

#### 1.2.5 Meteorological variables

Ambient air temperature (°C), relative humidity (%), wind speed (km/h), and wind direction (degree) for the four deployment weeks of the two AASs were calculated using hourly data obtained from the nearest meteorological station from the landfill located 32 km away during the 72-hour deployment period and the preceding 72 hours of this deployment (Fig. A.1).

### 1.2.6 Volumetric air concentration calculation

Previous study from our laboratory demonstrated that this miniature PAS was not saturated during a two-week sampling period (Sorais *et al.*, 2017). The masses of compounds sequestered by PUF disks in stationary and gull PASs were converted to volumetric concentrations in  $\text{pg}/\text{m}^3$  of air using the model published online by Harner (2017) with minor modifications. This method uses a mathematical model that requires temperature data, physicochemical properties of the target compounds, and the deployment dates. All equations, input and output parameters used in this model are provided in Tables A.4 and A.5. The concentrations reported for each compound in miniature stationary and gull PASs as well as AASs were based on bulk (gas + particle) air concentrations to enable comparisons between samples.

### 1.2.7 Statistical analysis

The mean ( $\pm$  SEM) air concentrations of a given compound was calculated if more than 60% of the samples were above the compound-specific IDLs for gull PASs or in at least one of the six sampling areas (triplicates) for stationary PASs in the landfill (leachate treatment facility, compost area, landfill-North, landfill-East, landfill-South, and landfill-West) or in at least one of the two sampling areas for AASs in the landfill (leachate treatment facility and landfill-East). When this criterion was respected, non-detected values were generated using NDExpo Version 1.0 (<http://expostats.ca/site/app-local/NDExpo/>). The Expostats toolkit implements robust regression on order statistics (ROS) which is a semi-parametric method to estimate censored data with assumption of log-normal distribution (Lavoué *et al.*, 2019).

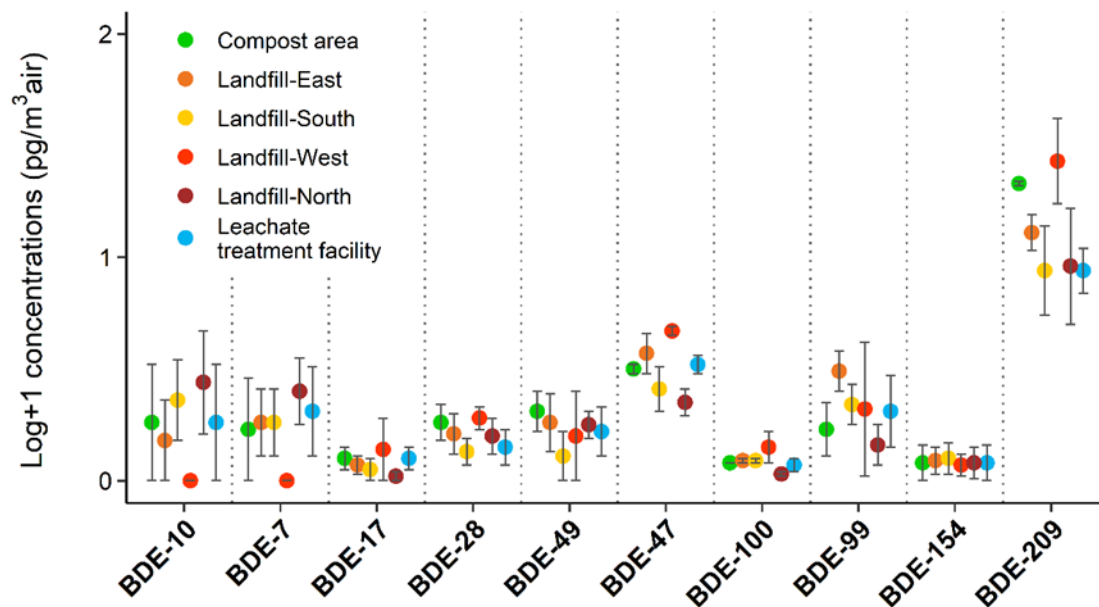


Concentrations of targeted compounds in stationary and gull PASs as well as AASs were a-priori explored for outliers (Dixon-test), normality (Shapiro-Wilk), and homoscedasticity (Bartlett-test). All data were not normally distributed, even after log-transformation, thereby they were analyzed using non-parametric tests. Specifically, for concentrations measured in stationary and gull PASs and AASs, the Wilcoxon or Kruskal-Wallis were used to test the differences between areas within the landfill and between sexes of the gulls. Post-hoc comparisons were performed where appropriate using the Dunn test. Spearman's rank correlation was used to test the strength of the relationships between meteorological variables (ambient air temperature, relative humidity, wind speed, and wind direction) and flame retardant air concentrations measured in AASs deployed at the leachate treatment facility and landfill-East. All statistical analyses were performed using R version 3.5.3 (R Core Team, 2018). Tests were considered significant when  $p \leq 0.05$  or tendency to be significant when  $p < 0.1$ .

## 1.3 Results

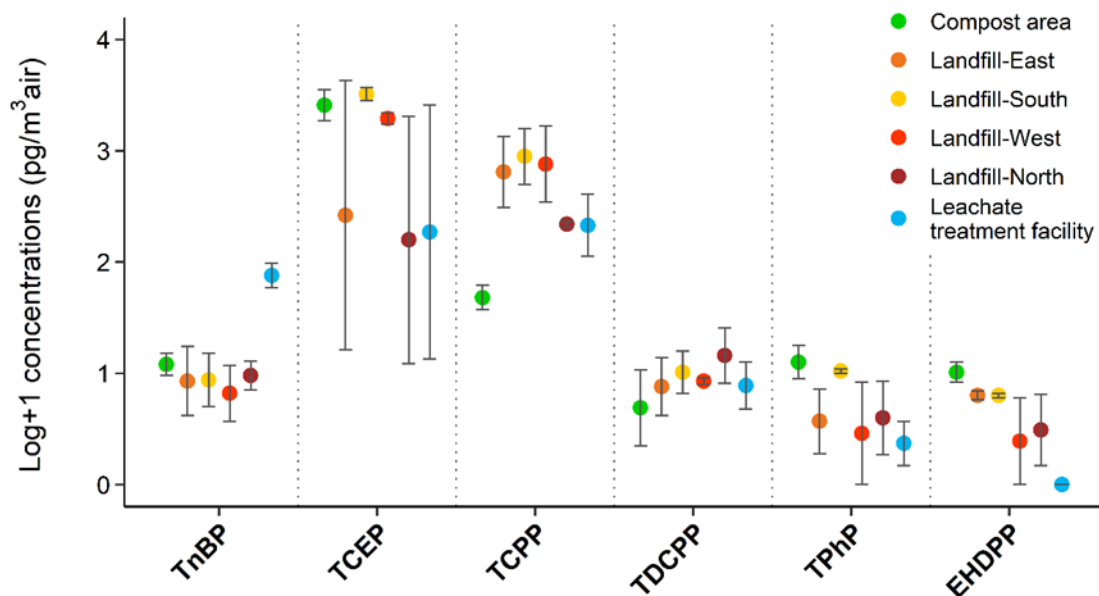
### 1.3.1 Concentrations of flame retardants in PASs within the landfill

Air concentrations in stationary PASs did not differ according to the areas in the landfill for any of the PBDE congeners, emerging HFRs and OPEs ( $1.22 \leq \chi^2 \leq 8.95$ ;  $0.11 \leq p \leq 0.94$ ) (Fig. 1.2 and 1.3), with the exception of two OPEs (TCPP and EHDPP).



**Figure 1.2** Mean ( $\pm$  SEM) air concentrations ( $\log+1$   $\text{pg}/\text{m}^3$ ) of the 10 major PBDEs measured in stationary passive air samplers (PASs) deployed in six different areas of the landfill ( $n = 3$  PASs/area, except for  $n = 2$  in Landfill-West) in the Montreal area (QC, Canada).

TCPP concentrations were significantly lower in compost area compared to landfill-South, -West and -East ( $2.34 \leq z \leq 2.83$ ; all  $p \leq 0.02$ ). EHDPP concentrations were significantly greater in compost area compared to leachate treatment facility and landfill-West ( $1.98 \leq z \leq 2.95$ ; all  $p < 0.05$ ) (Fig. 1.3).



**Figure 1.3** Mean ( $\pm$  SEM) air concentrations ( $\log+1$   $\text{pg}/\text{m}^3$ ) of the six major OPEs measured in stationary passive air samplers (PASs) deployed in six different areas of the landfill ( $n = 3$  PASs/area, except for  $n = 2$  in Landfill-West) in the Montreal area (QC, Canada).

Air concentrations of BDE-209 were the highest among PBDE congeners in all stationary PASs and, on average, corresponded to 62% of the concentrations of  $\sum_{19}\text{PBDE}$ . The highest BDE-209 contributions were found close to the waste front (Landfill-West; 75%) and in the compost area (71%). Three emerging HFRs were quantified in stationary PASs, namely *anti*-DP, followed in decreasing order by HBB and PBEB (84, 13, and 3% of  $\sum_3$ emerging HFR, respectively) (Table A.6). TCEP and TCPP combined accounted for more than 96% of the summed air concentrations of the six OPEs in the stationary PASs (Fig. 1.3).

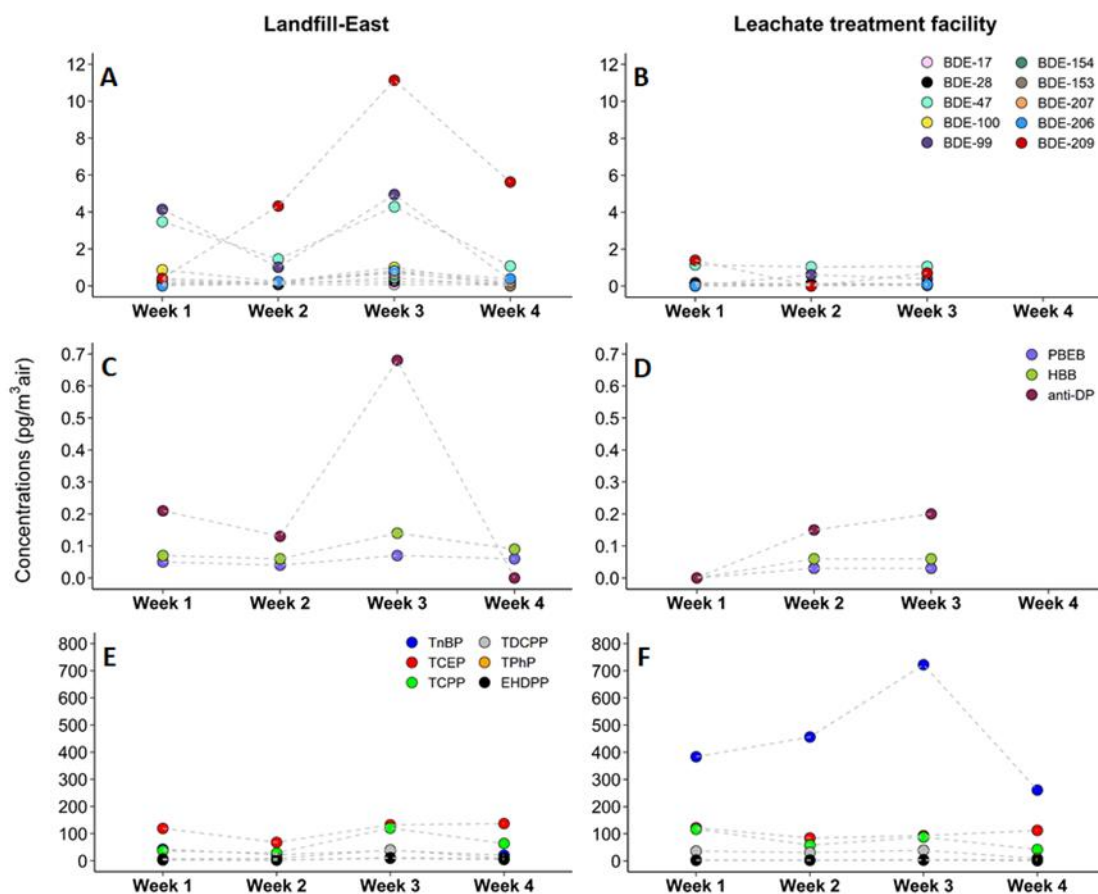
### 1.3.2 Concentrations of flame retardants in AASs within the landfill

Among the 35 PBDE congeners analyzed in AASs in the two landfill areas (landfill-East and leachate treatment facility) for all four deployment weeks combined, BDE-209, -99 and -47

accounted for 42, 20 and 20% of  $\sum_{14}$ PBDE air concentrations in landfill-East, and 26, 12 and 40% in leachate treatment facility, respectively (Fig. 1.4). Air concentrations of PBDEs did not differ between these two areas in the landfill ( $6 \leq W \leq 9$ ;  $0.06 \leq p \leq 0.70$ ). Concentrations of *anti*-DP were predominant in air collected from both landfill-East and leachate treatment facility AASs, followed in decreasing order by HBB and PBEB (65, 22, and 13% of  $\sum_3$ emerging HFR combined, respectively) (Fig. 1.4). No difference in air concentrations was found for any emerging HFR between these two landfill areas ( $7 \leq W \leq 8.5$ ;  $0.07 \leq p \leq 0.40$ ). The two major OPEs, TCEP and TCPP, accounted for 48 and 26%, respectively, of air  $\sum_8$ OPE concentrations from the landfill-East AAS, while TnBP accounted for 68% in AASs from the leachate treatment facility, and its concentrations were significantly higher in this area compared to landfill-East ( $W = 0$ ;  $p = 0.03$ ) (Fig. 1.4). Concentrations of EHDPP tended to be significantly greater in landfill-East air ( $W = 14.5$ ;  $p = 0.08$ ). In general, the mean air concentrations of the majority of the flame retardants from the stationary PASs were 1.2-22 (BDE-154 and TCEP, respectively) times higher than those of AASs within the landfill, with the exception of certain OPEs (TnBP and TPhP) and PBDEs (BDE-99, -100, and -153), which exhibited 1.3-10.9 (BDE-99 and TCEP, respectively) times higher concentrations in AASs (Table A.6).

Although for AASs single 72-h samples were collected weekly, air concentrations of BDE-209, -99 and -47, *anti*-DP, TCPP, and TCEP measured in AASs at the landfill-East and TnBP at the leachate treatment facility all peaked during week 3 (May 24-27th, 2018; Fig. 1.4). This peak in air concentrations coincided with a peak in ambient air temperatures of  $17.7 \pm 0.4^\circ\text{C}$  (mean  $\pm$  SEM) and among the lowest relative humidity of  $54.5 \pm 1.9\%$  relative to the other three deployment weeks (Fig. A.1). The prevailing winds originated from the west-south-west ( $238 \pm 5$  degrees; mean  $\pm$  SEM) at this time (Fig. A.1). Furthermore, air concentrations of BDE-209, -207 and -206, and

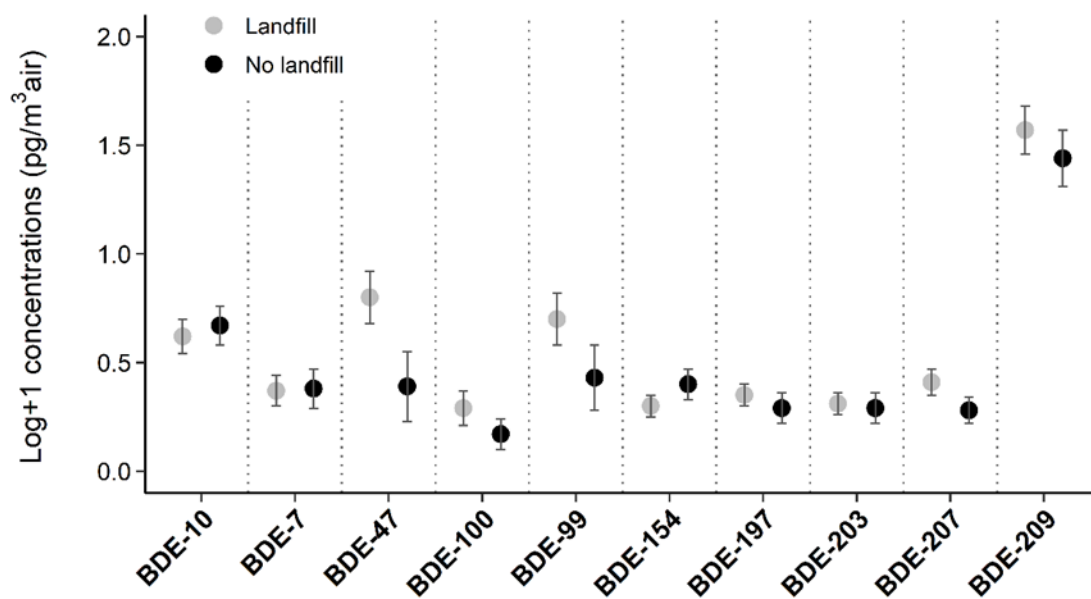
tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP) in landfill-East tended to be positively correlated with ambient air temperatures (all four;  $p = 0.08$ ;  $\rho = 1$ ). However, these correlations should be interpreted with caution as based on small sample size ( $n = 4$ ).



**Figure 1.4** Air concentrations ( $\text{pg/m}^3$ ) determined in high-volume active air samplers (AASs) of (A and B) 10 major common PBDE congeners, (C and D) three emerging HFRs, and (E and F) six major OPEs that were commonly quantified at the two landfill areas (landfill-East and leachate treatment facility) for each 72-h deployment period during the 4-week study period (one sample per week) within a landfill in the Montreal area (QC, Canada). Week 1: May 4-7, 2018; Week 2: May 14-17, 2018; Week 3: May 23-26, 2018; Week 4: June 4-7, 2018.

### 1.3.3 Concentrations of flame retardants in gull PAS

No difference in air concentrations in gull PASs was found between female and male ring-billed gulls for any of the flame retardant compounds ( $38 \leq W \leq 70$ ;  $0.07 \leq p \leq 1$ ), and hence sexes were combined for all statistical analyses. Gulls were classified according to whether they visited a landfill or not at least once during the 10-day tracking period. BDE-209 and -47 were predominant in all gull PASs (two outliers were excluded based on the Dixon test), and represented 54 and 7% of  $\sum_{20}\text{PBDE}$ , respectively (Fig. 1.5 and Table A.6).



**Figure 1.5** Mean ( $\pm$  SEM) air concentrations ( $\log+1$   $\text{pg}/\text{m}^3$ ) of the 10 major PBDE congeners that were commonly quantified in passive air samplers (PASs) carried by ring-billed gulls (on their back) categorized according to whether they visited (“Landfill”;  $n = 14$ ) or did not visit (“No landfill”;  $n = 10$ ) a landfill at least once in the Montreal area (QC, Canada).

BDE-47 air concentrations were higher in PASs carried by gulls that visited a landfill relative to those that did not ( $W = 35$ ;  $p = 0.04$ ) (Fig. 1.5). In contrast to the stationary PASs, only TCEP,

TPhP, *anti*-DP and HBB were quantified in the gull PASs. No PBEB was detected in more than 60% of the gull PASs. No difference in air concentrations was found for any OPEs and emerging HFRs between birds that visited or did not visit a landfill ( $35 \leq W \leq 109$ ;  $0.11 \leq p \leq 0.97$ ) (Table A.6). The concentrations of flame retardants in the gull PASs were 1.1-1,825 (BDE-28 and TPhP, respectively) and 3.3-2,572 (HBB and TPhP, respectively) times higher than those in stationary PASs and AASs within the landfill site, with the exception of *anti*-DP and HBB, which exhibited 1.7- and 3-times higher concentrations, respectively, in stationary PASs (Table A.6).

## 1.4 Discussion

### 1.4.1 Spatial variation of flame retardant concentrations in landfill air

Contrary to our prediction, air concentrations in stationary PASs for PBDEs, emerging HFRs and OPEs in six areas of this large landfill in the Montreal area showed no spatial variation, except for two OPE compounds (see below). Atmospheric PBDE profiles in all PASs and AASs were dominated by BDE-209, that partitions mainly in the particle phase, which is consistent with concentration profiles in air reported from a sanitary landfill in Ottawa (ON, Canada) (St-Amand *et al.*, 2008). Moreover, Cristale *et al.* (2019) reported that BDE-209 was the most frequently detected and abundant PBDE congener in soil and dust collected from a landfill in Brazil (up to 2,500 and 28,800 ng/g dw, respectively). Katima *et al.* (2018) further reported the highest  $\sum_{10}\text{PBDE}$  concentrations (range: 954-2,820 pg/m<sup>3</sup>) in landfill air compared to a sparsely populated residential site (range: 100-284 pg/m<sup>3</sup>), with BDE-47, -99 and -209 being the most dominant congeners. BDE-47 and -99, two major congeners in the PentaBDE mixture that were banned in Canada in 2008 (Government of Canada, 2016), were also quantified in all stationary PAS and AAS samples, but with notably lower concentrations compared to BDE-209.

The  $\Sigma_3$ emerging HFR had much lower concentrations in stationary PASs relative to the  $\Sigma_{18}$ PBDE and  $\Sigma_6$ OPE. These findings were consistent with the dominance of PBDEs and OPEs relative to emerging HFRs in air from Toronto (ON, Canada) (de la Torre *et al.*, 2018 ; Saini *et al.*, 2019 ; Shoeib *et al.*, 2014). Nonetheless, the presence of *anti*-DP, HBB and PBEB was reported among other major emerging HFRs in Canadian indoor house dust with median concentrations of 5.6, 10.2 and <0.6 ng/g dw, respectively (Fan *et al.*, 2016). Emerging HFRs in product stocks in the Montreal area may therefore be associated with currently used (imported) products that have yet not been disposed in landfills.

TCEP and TCPP dominated the OPE profiles in most of the present landfill air samples collected using the stationary PASs and AASs, although at the leachate treatment facility TnBP was the major compound measured in AASs. Dust and leachate samples collected from landfills are generally dominated by TCEP, TCPP, and TnBP (Cristale *et al.*, 2019 ; Qi *et al.*, 2019). For instance, TCEP was the dominant OPE accounting for 79% of  $\Sigma_{10}$ OPE concentrations in leachates from municipal landfills across China (Qi *et al.*, 2019). However, the dominance of TnBP in air collected from the leachate treatment facility may indicate a possible local input other than the wastes (He *et al.*, 2019 ; Saini *et al.*, 2019). Indeed, TCEP and TCPP are primarily used as flame retardants in polyurethane foams, while TnBP is mainly used for applications other than flame retardants including plasticizers and additives in hydraulic fluid (e.g., lubricant, engine oil, transmission liquid, and hydraulic oil) (Andresen *et al.*, 2004 ; Shoeib *et al.*, 2014 ; Solbu *et al.*, 2007). Furthermore, the highest EHDPP concentrations were found in PASs from the compost area, which may suggest an emission source specific to this waste type. EHDPP is mainly used as flame retardant and plasticizer in flexible PVC, thermoplastics and is also applied to food packaging



materials (Li *et al.*, 2019 ; Wei *et al.*, 2015), and hence can migrate to the food matrix and be found at greater levels in refuse.

While the main flame retardants were found in the stationary PASs and AASs within this landfill (e.g., BDE-209, TCEP, and TCPP), the air concentrations of the majority of flame retardant compounds were higher in stationary PASs than those in AASs. One possible explanation for this result is that the stationary PAS air concentrations estimated using the model developed by Harner (2017) would require optimization for miniature PUF PASs by considering additional input variables such as wind speed, which could be a source of variability of the PAS-derived air concentrations. Indeed, volumes of air filtered by each PAS depend on the air-side mass transfer coefficient  $k_A$  (Table A.4), which is typically about 0.11 cm/sec, corresponding to a sampling rate of 4 m<sup>3</sup>/day (Pozo *et al.*, 2009 ; Shoeib and Harner, 2002). Previous studies reported that sampling rates calculated for PUF-based PASs were wind speed dependent (Herkert *et al.*, 2018 ; Tuduri *et al.*, 2006). For instance, Tuduri *et al.* (2006) obtained sampling rates of 4.5–14.6 m<sup>3</sup>/day in a wind tunnel with wind speeds of 0-14.5 km/h. In our study, mean wind speed was 21.8 km/h for the entire deployment period of the stationary PASs. Thus, the differences observed in air concentrations between stationary PASs and AASs may be due to an underestimation of  $k_A$  values for PASs, which in turn influenced the sampling rates and volumes of sampled air. Hence, calibration would likely be required to adapt this  $k_A$  value to miniature PASs. Moreover, these two sampling devices did not have the same deployment time. In fact, the stationary PASs were deployed for 34 consecutive days, while the AASs were deployed for 72 hours in each week during this same period.

#### 1.4.2 Temporal variation of flame retardant concentrations in landfill air

Air concentrations of PBDEs, emerging HFRs and OPEs in AASs deployed in both landfill areas were highest during the warmest days of the sampling period, and ambient air temperatures were positively associated with levels of BDE-209, -207 and -206 as well as one OPE compound (TDCPP). Furthermore, air concentrations of other major compounds (e.g., TCPP, TCEP, BDE-99 and -47, and TnBP) were qualitatively greater during week 3, which corresponded to the warmest deployment period. Airborne transport of these semi-volatile organic chemicals (SVOCs) has previously been found to be affected by a combination of changes in wind speed and direction, as well as their physicochemical properties (Melymuk *et al.*, 2012 ; St-Amand *et al.*, 2008). Air concentrations of SVOCs have also been shown to increase with higher ambient high temperatures (de la Torre *et al.*, 2018 ; Melymuk *et al.*, 2012 ; Zhang *et al.*, 2019). For instance, Katima *et al.* (2018) reported lower  $\sum_9$ PBDE concentrations during the winter (636 pg/m<sup>3</sup>) compared to the summer (910 pg/m<sup>3</sup>) in a landfill in South Africa, being consistent with higher emission rates in summer than winter. The lack of association between the concentrations of BDE-99 and -47, *anti*-DP, and TnBP with meteorological variables might be due to the low small sample size and/or that meteorological data could not be measured directly within this particular landfill, but 32 km away (i.e., nearest meteorological station). Moreover, precipitation (hourly data not available) may have reduced the amount of flame retardant-laden dust and particle in air. Also, landfilling activities (i.e., tonnage and type of wastes treated) may also vary over time, and hence affect temporal variations of flame retardant concentrations in AASs. Therefore, it would be necessary in future studies to investigate the associations between movements of air masses and ambient temperature variations within this landfill in order to understand how concentrations and distribution of these flame retardants and plasticizers are influenced by meteorological conditions.

### 1.4.3 Atmospheric exposure of gulls to flame retardants in landfills

Air concentrations of BDE-47 in PASs carried by gulls tended to be greater in birds that visited a landfill in the Montreal area at least once compared to those that did not. These findings were consistent with those of Sorais *et al.* (2020) who reported that ring-billed gulls foraging in a landfill or within a 500-meter radius in the Montreal area exhibited the highest daily sampling rates of PentaBDE congeners using similar miniature bird-borne PASs as used in the present study. In a follow-up study, Sorais *et al.* (2021) found that DecaBDE and PentaBDE concentrations in the liver of ring-billed gulls increased with their presence probability in landfills, but not in other foraging habitats, strongly suggesting that gulls from Montreal area are exposed to elevated air and dust concentrations of PBDEs in landfills that result in effective bioaccumulation. Furthermore, PBDE profiles measured on the plumage surface of gulls generally were similar qualitatively speaking to those of gull PASs from the same individuals, showing a clear dominance of BDE-209 (Kerric A, Verreault J; unpublished data).

In our study, only two emerging HFRs (*anti*-DP and HBB) were detected in gull PASs, with no difference between birds that visited a landfill at least once compared to those that did not. The low concentrations of emerging HFRs in the bird-borne PASs may be attributable to their relatively low abundance in the Montreal area (emitted from products) compared to OPEs and PBDEs. Furthermore, Sorais *et al.* (2021) suggested that the presence probability of ring-billed gulls in landfills had a negligible or no impact on HBB and DP liver concentrations in these birds.

Here we found no difference in OPE concentrations in gull PASs between birds that visited a landfill at least once compared to those that did not. Moreover, the highest concentrations of OPEs in gull PASs were observed for TCEP followed by TPhP. The different OPE profiles between gull

and stationary PASs may suggest that other environmental or biological factors might have influenced these results. OPEs are known to adhere to particles and dust (Cao *et al.*, 2019 ; Wang *et al.*, 2018), which may also explain the differences in profiles and the higher concentrations of OPEs in gull PASs compared to the stationary PASs and AASs deployed within this landfill site.

We showed that the concentrations of all PBDE congeners and OPEs were higher in gull PASs than those in stationary PASs deployed within this major landfill. As birds were feeding inside the landfill site generally close to the active landfilling area where large amounts of dust are generated following the compaction of wastes, they were exposed to greater amounts of dust than stationary PASs and AASs. Ring-billed gulls have also been shown to use different habitats for foraging other than landfills, including wastewater treatment plant ponds, urban areas, agricultural fields, and rivers and lakes (Patenaude-Monette *et al.*, 2014). In fact, we observed using similar stationary PASs deployed in another major landfill in the Montreal area much greater concentrations of all three PBDE mixtures than those deployed in these other foraging sites (Fig. A.2), further supporting that this gull population is mainly exposed to PBDEs emitted from local landfills. Previous studies suggested that ring-billed gulls visiting landfills could be exposed to flame retardants through particle inhalation or ingestion of food items onto which particles are sorbed or through feather preening (Gentes *et al.*, 2012 ; Sorais *et al.*, 2021). Flame retardant concentrations in gull PASs might also be slightly overestimated as gulls are highly mobile, thus larger volumes of air and dust could pass through PASs that they carried on their back. However, no information is available on the impact of bird behaviours on air volumes sampled by the PASs, and thus additional studies are required to better estimate air volumes sampled by these PASs.

## 1.5 Conclusions

This study is the first to evaluate area-specific and temporal distribution of PBDEs, emerging HFRs, and OPEs within a major landfill in the Montreal area. Elevated concentrations of PBDEs and OPEs were measured in air sampled, with BDE-209, TCEP, and TCPP being the most abundant compounds in stationary PASs and AASs. Contrary to our prediction, no difference was found in flame retardant concentrations between the different landfill areas, suggesting that these compounds were homogeneously distributed in air within this landfill site. Air concentrations of BDE-209, -207 and -206 and certain OPEs (e.g., TDCPP) were observed to increase with ambient air temperatures, indicating that this landfill is a source of temperature-driven volatilization. However, studies have shown that photodegradation of BDE-209 may also be a source of nonaBDEs that are minor constituents in DecaBDE (e.g., BDE-207 and -206) (Bezares-Cruz *et al.*, 2004 ; Shih and Wang, 2009). Further research should investigate the associations between air mass and ambient air temperature variations in landfills to improve our understanding on flame retardant distribution. GPS-tracking of gulls confirmed that landfills represent a major emission source of PBDEs through dust and air for gulls that visited a landfill as they exhibited significantly greater concentrations of BDE-47 in the PASs they carried on their back. Further investigation is needed to better characterize the emission sources and pathways of flame retardants and plasticizers within landfills, as well as their contribution to tissue accumulation in these birds.

## 1.6 Acknowledgements

This study was funded primarily by the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT) (2018-PR-205665 to J.V. and J-F.G.). Supplemental funding was provided by the Canada Research Chair in Comparative Avian Toxicology (to J.V.). We acknowledge the

contributions of Ling Wang (Université du Québec à Montréal) for chemical analysis, as well as Tom Harner (Environment and Climate Change Canada) for his assistance with the calibration of the theoretical PUF-PAS uptake model and Mélanie Desrochers (Université du Québec à Montréal) for assistance with the geographical information system. We warmly thank Francis St-Pierre, Eric Guimond, Manon Sorais and many interns (Université du Québec à Montréal) for assistance in the field. We also thank Sarah Bernstein and Rachelle Robitaille for help during sample and field preparations and Perihan Kurt-Karakus for extracting the samples. The authors declare no conflict of interest.

## CHAPITRE 2

### IMPACT OF LANDFILL CHARACTERISTICS ON THE ATMOSPHERIC EXPOSURE TO HALOGENATED FLAME RETARDANTS OF GULLS

Anaïs Keric, Marc J. Mazerolle, Manon Sorais, Jean-François Giroux, Jonathan Verreault

- Manuscrit en préparation pour soumission dans *Chemosphere* -

Large amounts of consumer products containing halogenated flame retardants (HFRs) are disposed of annually in landfills, which may lead to significant releases of these semi-volatile contaminants into the environment. During their foraging activities in landfills, gulls can be exposed to elevated levels of HFRs in air. Ring-billed gulls (*Larus delawarensis*) breeding in the densely populated Montreal area (QC, Canada) are exposed to atmospheric exposure of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the vicinity of landfills. However, no information is currently available on the influence of specific characteristics of these landfills on the atmospheric exposure of ring-billed gulls to HFRs. The objective of this study was to investigate how atmospheric exposure in ring-billed gulls to PBDEs and alternative HFRs is influenced by selected characteristics (i.e. daily cover materials, waste types and tonnage). Miniature passive air samplers (PASs) combined with GPS data loggers were deployed for ten days during six years on the back of wild-caught ring-billed

gulls breeding in the Montreal area. Atmospheric levels of PBDEs and alternative HFRs in PASs increased with the presence probability of gulls in the two largest landfills using automotive shredder residues as daily cover material. Weather variables including relative humidity and wind speed had a weak influence on atmospheric levels of HFRs in the bird-borne PASs. Our results suggest that automotive shredder residues represent a significant emission source of HFRs into the air within landfills, influencing atmospheric exposure of gulls and other birds foraging in these sites.

**Keywords:** Flame retardant; Landfill; Daily cover material, Automotive shredder residue; Atmospheric exposure; Bird.

## 2.1 Introduction

Halogenated flame retardants (HFRs) are chemicals added to polymeric materials to slow down the spread of fire and comply with fire safety standards. Among HFRs, the ubiquitous polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) have been massively used in upholstered furniture, electric and electronic devices, insulation materials, and vehicles (Akortia *et al.*, 2016). As a result of their widespread use, environmental persistency and bioaccumulation propensity, elevated levels of PBDEs have been reported in the environment and wildlife worldwide including a diversity of bird species (Chen and Hale, 2010). Moreover, numerous studies on birds have reported exposure-related toxicological effects of PBDEs on endocrine, immune, and reproductive systems (reviewed by Guigueno and Fernie, 2017). The listing of all three commercial PBDE mixtures as persistent organic pollutants under the Stockholm Convention (UNEP, 2017) led to the use of alternative flame retardants including dechlorane plus (DP), hexabromobenzene (HBB), pentabromoethylbenzene (PBEB), tris(2-chloroethyl) phosphate, and tris(2-chloroisopropyl)



phosphate. A growing number of studies have reported the occurrence of these alternative compounds in the environment and biota (e.g., Covaci et al., 2011; Xiong et al., 2019).

Despite worldwide restrictions on the use of PBDEs, a large quantity of products containing these substances remain in use and will eventually be deposited into landfills at their end-of-life cycle (Gravel *et al.*, 2019 ; Huang *et al.*, 2013). For example, the stocks of PentaBDE and OctaBDE mixtures, containing predominantly BDE-28, -47, -99, -153, and -183, and the stocks of DecaBDE mixture in use in 2018 were estimated to be 25 and 400 kt, respectively, while their stocks in wastes were estimated to be 13 and 100 kt, respectively (Abbasi *et al.*, 2019). Abbasi et al. (2019) predicted that the amounts of PBDEs in-use will decrease by 2030, while the flow of PBDEs into waste management facilities will likely continue until 2050. Landfilling is the most common practice for discarding solid wastes worldwide (Hoornweg *et al.*, 2013). Because most HFRs are used as additives in consumer products, they can readily leach out from polymeric materials to the surrounding environment through volatilization, direct transfer to dust and particles, or abrasion (Ma *et al.*, 2022). As a result, landfills represent a considerable reservoir for PBDEs and other flame retardants, and hence are considered as emission hotspots for these chemicals in several urban and suburban areas (Gravel *et al.*, 2019 ; Huang *et al.*, 2013). Several studies have reported high concentrations of PBDEs and other HFRs in leachate, soil, dust, and ambient air collected from landfills in different countries (Cristale et al., 2019; Danon-Schaffer et al., 2014; Kerric et al., 2021).

Substantial amounts of human food leftovers are disposed of into landfills, providing readily accessible and predictable energy-rich resources for urban-adapted wildlife such as corvids, gulls, and eagles (Belant et al., 1993; Elliott et al., 2006; Malekian et al., 2021). For instance, human

refuse account for more than 40% of the regurgitations collected from the opportunistic and omnivorous ring-billed gull (*Larus delawarensis*) population breeding in the Montreal area, QC, Canada (Caron-Beaudoin et al., 2013; Patenaude-Monette et al., 2014). Although foraging in landfills can be profitable individually by increasing body condition and fledging rate (Steigerwald et al., 2015; Weiser and Powell, 2010), it can also lead to elevated exposure to contaminants migrating from solid wastes into air, soil, and dust. Indeed, the presence of ring-billed gulls in landfills or their surrounding areas near Montreal was associated with an increased atmospheric exposure to PBDEs measured using miniature passive air samplers (PASs) attached on their back for 10 days (Kerric et al., 2021; Sorais et al., 2020). Although these studies reported significant associations between landfill use by gulls and their atmospheric exposure to PBDEs and other HFRs, it is unclear how bird exposure to these chemicals is influenced by landfill-specific characteristics such as daily cover materials as well as waste type and tonnage.

Landfilling practices are regulated by government guidelines established to ensure the security of workers and environmental protection. These guidelines define the minimum criteria for solid waste disposal, namely facility location, design, and operations, as well as closure and post-closure maintenance. In Quebec, Canada, these requirements include covering compacted solid wastes at the end of each day with a layer of soil or alternative cover materials (MELCCFP, 2022b). Automotive shredder residues (or “auto fluff”) are used as an alternative daily cover material by several landfills in North America and are mainly composed of non-metallic materials such as plastics, rubber, upholstery foams, leather, glass, and textiles (Cossu and Lai, 2015). To our knowledge, flame retardant concentrations in automotive shredder residues in North America have not been investigated. However, dust collected from interior of car cabins from a US Dealership has been found to contain PBDEs, with dominance of BDE-209 followed by BDE -99 and -47

(Lagalante *et al.*, 2009). Moreover, few studies have shown that auto shredding facilities represent potential sources of PBDE emissions into the atmosphere (Cahill *et al.*, 2007; Hearn *et al.*, 2012). Despite concerns about using automotive shredder residues as cover material due to their content in HFRs, research investigating the environmental impacts of these landfilling practices on local airborne HFR emissions is currently lacking.

The objective of this study was to investigate how landfill practices influence atmospheric exposure to HFRs in landfill-foraging gulls. More specifically, we considered waste type, tonnage, and cover materials as potential factors driving the exposure in landfills. We used ring-billed gull as a model species because this urban-adapted gull species exhibits inter-individual variations in tissue concentrations and atmospheric exposure to HFRs in the Montreal area (QC, Canada). Their exposure to HFRs was largely associated with foraging activities in landfills (Gentes *et al.*, 2015 ; Sorais *et al.*, 2020, 2021). Because automotive shredder residues contain elevated HFR concentrations, we hypothesized that air concentrations of HFRs determined in bird-borne PASs increase with the presence of gulls in landfills where automotive shredder residues are used as cover material. Understanding the effects of waste management practices on the exposure of landfill-foraging birds provides fundamental information to improve waste management strategies to reduce flame retardant emissions.

## 2.2 Materials and Methods

### 2.2.1 Study area

Three landfills are located within the home range of ring-billed gulls breeding in the Montreal area (Sorais *et al.*, 2020), and will be hereafter designated as Landfill A, Landfill B, and Landfill C. The

general characteristics of these three landfills, including cover materials, as well as waste types and tonnage, are listed in Table 2.1.

**Table 2.1** Tonnage of disposed solid waste types in 2018 reported by three landfills located within the home range of ring-billed gulls breeding in the Montreal area, QC, Canada (data from Ministère de l’Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP) under the *Quebec Act respecting Access to documents held by public bodies and the Protection of personal information*).

	<b>Landfill A</b>	<b>Landfill B</b>	<b>Landfill C</b>
<b>Total residual materials received for disposal</b>	<b>965,569</b>	<b>1,072,881</b>	<b>601,470</b>
<b>Total daily cover material</b>	<b>474,859</b>	<b>629,427</b>	<b>253,772</b>
Clean soils	0	0	7,375
Contaminated soils <sup>1</sup>	318,118	390,733	121,037
Automotive shredder residues (“auto fluff”)	50,409	238,694	0
Other alternative daily cover material (e.g. construction and demolition residues)	106,332	0	125,360
<b>Grand total of disposed material (including cover material and sludge)</b>	<b>1,692,939</b>	<b>1,812,730</b>	<b>859,204</b>

<sup>1</sup> Soils with contaminant concentrations not exceeding the maximum acceptable contaminant levels (criterion C) established by soil protection and contaminated sites rehabilitation policy (MELCCFP, 2022b).

Specifically, Landfill A and Landfill B were the two sites handling the largest amounts of solid wastes (excluding cover material) in the study area, with nearly 1,000 kilotons each in 2018 compared to the 600 kilotons processed by Landfill C. The residual materials disposed in all three sites consisted of household wastes, organic materials, and various building materials. The most important difference between these landfills was the type of material used to cover compacted solid

wastes. Among daily cover materials, Landfills A and B used both automotive shredder residues and contaminated soil (MELCCFP, 2022b). Landfill C applied only clean and contaminated soil as well as alternative materials such as fine residues of construction, renovation, and demolition.

### 2.2.2 Sample collection

Breeding ring-billed gull females ( $n = 57$ ) and males ( $n = 72$ ) were captured between April and June 2015-2017, 2019, and 2020 (i.e., incubation period) on Deslauriers Island (45.717 °N, 73.433 °W) in the St. Lawrence River, east of Montreal (QC, Canada), where approximately 65,000 individuals breed annually (2016; Canadian Wildlife Service, unpublished data). Once the clutch was completed (i.e., three eggs laid), gulls were randomly captured on their nest (one individual per nest) using a remotely-triggered trap or a dip net. Gulls were then equipped with a PAS attached on their back using a customized harness to collect atmospheric HFRs and a GPS datalogger (AxyTrek, TechnoSmart, Guidonia, Rome, Italy) affixed on their two central rectrices using waterproof tape (TESA, Charlotte, NC, USA) following methods described by Sorais et al. (2017).

The PAS sorbents consisted of a pre-cleaned (chloroform and methanol; 1:1 volume ratio) polyurethane foam filter (0.023 g.cm<sup>-3</sup> density; Shawnee Instruments, Cleves, OH, USA) and glass fiber filter (100% borosilicate glass, 0.19 g.cm<sup>-3</sup> density; GE Healthcare Life Science, Quebec, QC, Canada). The two sorbents were sheltered in a 3D-printed housing made of HFR-free polyamide polymer (2015-2017: model PA 22001; Sculpteo, San Francisco, CA, USA; and 2019-2020: model PETG; i3dée, Saint-Mathieu-De-Beloeil, QC, Canada) designed by our laboratory (Sorais *et al.*, 2017). The total weight of equipment carried by ring-billed gulls including the PAS, harness, and GPS datalogger was approximately 14 g, which represents less than 3% of the body mass of these birds (460 ± 5 g; mean ± SEM). Gulls were recaptured on their nests after 13.3 ± 0.3 days (mean ±

SEM) using the same methods as described above. The retrieved PASs were wrapped in individual aluminum foil, transferred into hermetic bags, and kept in a cooler while in the field. In the laboratory, PAS sorbents (polyurethane foam and glass fiber filters) were retrieved from the PAS housings, wrapped individually in new aluminum foil and hermetic bags, and kept at -30 °C until chemical analysis (section 2.2). Bird capture and handling methods were approved by the Institutional Committee on Animal Care of the Université du Québec à Montréal (permits no. 885 and 960), which comply with the guidelines issued by the Canadian Council on Animal Care (Ottawa, ON, Canada).

### 2.2.3 Chemical analysis

A suite of 35 PBDE congeners and 15 other HFRs were analyzed in PAS sorbents (see full list in Tables B.1 and B.2) following methods described by Sorais et al. (2020). Briefly, both the polyurethane foam and glass fiber filter from a PAS were transferred into a stainless-steel extraction cell along with diatomaceous earth (J.T. Baker, Philipsburg, NJ, USA), and spiked with an internal standard solution (BDE-30, BDE-156, <sup>13</sup>C-BDE-209, and <sup>13</sup>C-*syn*-DP; Wellington Laboratories, Guelph, ON, Canada). Targeted HFRs were extracted using a pressurized liquid extraction system (Fluid Management Systems, Billerica, MA, USA) using dichloromethane and *n*-hexanes (1:1 volume ratio), and further cleaned-up using an acid-basic-neutral silica column followed by a neutral alumina column (Fluid Management Systems). Cleaned fractions were concentrated using a gentle nitrogen flow and solvent-exchanged with isooctane. Identification and quantification of targeted compounds were conducted using a gas chromatograph coupled to a single quadrupole mass spectrometer (Agilent Technologies 7890B GC-5975C MS, Palo Alto, CA, USA) operating in electron capture negative ionization mode. Gas chromatograph separation of

target compounds was achieved on a DB-5 HT capillary column (15 m × 0.25 mm i.d. × 0.10 μm film thickness; J & W Scientific).

Quality control and quality assurance procedures included analysis of internal standard recovery and procedural method blanks. The mean (± SEM) recoveries of internal standards in samples were as follows: BDE-30 (89 ± 1%), BDE-156 (88 ± 1%) and <sup>13</sup>C-BDE-209 (55 ± 1%). PAS field blanks (*n* = 16) were also analyzed and consisted of pre-cleaned, non-exposed sorbents originating from the same lots as those deployed in the field; they were transported to the field, taken out of their hermetic bags, and processed similarly as the other PASs. Trace HFR concentrations were measured in both procedural and PAS field blanks (BDE-47, -99 and -209), although these were negligible compared to corresponding compound contributions originating from the samples (Tables B.1 and B.2). Thus, no blank correction was applied. Method limits of detection (MLOD; defined as signal to noise ratio *S/N* = 3) and method limits of quantification (MLOQ; minimum amount of compound producing a peak with *S/N* = 10) were based on replicate analyses (*n* = 8) of matrix samples spiked at a concentration of 3-5 times the estimated detection limit (Tables B.1 and B.2).

#### 2.2.4 Volumetric air concentration calculation

The concentrations (pg/m<sup>3</sup> air) of targeted PBDEs and other HFRs were calculated based on Kerric et al. (2021). The concentration of each congener or compound was derived using its total amount extracted from PAS sorbents (ng/PAS) divided by the effective air-sample volume (*V*<sub>air</sub>, m<sup>3</sup>), which was estimated for each compound and sample using the template published online by Harner (2017). This model requires temperature data, physicochemical properties of each chemical, and

deployment period. All equations and input and output parameters used in this model are provided in Table B.3.

### 2.2.5 Spatial tracking and presence probability of gulls in landfills

The geographical position of each gull was recorded every 10 min by Global Position System (GPS) dataloggers attached to gull tail feathers during the entire tracking period . We filtered the positions to remove poor satellite coverage (horizontal dilution of precision  $> 5$ ). We determined home range and presence probability of tracked ring-billed gulls in the three landfills in the study area based on methods described by Sorais et al. (2020). We estimated the home range of each tracked gull using the Brownian Bridge approach of the Kernel method using the *adehabitatLT* and *adehabitatHR* package in R 4.0.5 (R Core Team, 2017). The Brownian motion variance was estimated by maximum likelihood and the relocation error was set to 5 m. The utilization distribution was calculated within a 1 km<sup>2</sup>-resolution spatial matrix covering the entire home range of gulls and converted to a presence probability (%) of each gull within each pixel of its home range.

### 2.2.6 Weather variables

We considered the effect of weather variables on the level of HFR in bird-borne PASs. The relative humidity (%) and wind speed (km/h) were calculated using hourly data obtained from one meteorological station located within the study area during the gull tracking period. The mean ambient air temperature (°C) was not considered because it was used to calculate effective air-sample volume of PASs (section 2.2.4).



### 2.2.7 Effect of gull presence in landfills on atmospheric exposure to HFRs

We calculated the presence probability of each tracked gull in each landfill by summing the presence probability in every home range pixel associated with these sites using a detailed land cover map (Table B.5; Sorais et al., 2020). The probabilities of presence at Landfill A and B were combined for all statistical analyses because the small number of individuals visiting Landfill A ( $n = 13$  over five years) also frequented Landfill B. Furthermore, this choice was justified by the similar characteristics of these two landfills, both in terms of total amounts of solid wastes and type of daily cover material, including automotive shredder residues Table 2.1).

Chemical compounds were included in the analysis only when their concentrations in at least 50% of the samples were greater than the compound specific MLOQ in each PAS. BDE-7 and -10 concentrations in the PAS field blanks exceeded those in the samples (Tables B.2) and were therefore excluded from further statistical analyses. We evaluated whether gull presence probability in landfills using automotive shredder residues (Landfills A and B) or not (Landfill C) was related to air levels of PBDEs and other HFRs determined in bird-borne PASs. We modeled the concentration  $y_{ij}$  of a given compound in the PAS fitted to bird  $i$  in year  $j$  using a log-normal distribution:

$$y_{ij} \sim \text{log-Normal}(\mu_{ij}, \sigma^2)$$

$$\begin{aligned} \mu_{ij} = & \beta_0 + \beta_{\text{Volume}} \cdot \text{Volume}_i + \beta_{\text{Sex}} \cdot \text{Sex}_i + \beta_{\text{Wind}} \cdot \text{Wind}_i + \beta_{\text{Humid}} \cdot \text{Humid}_i \\ & + \beta_{\text{PresenceLandfills\_AB}} \cdot \text{PresenceLandfills\_AB}_i + \beta_{\text{PresenceLandfill\_C}} \\ & \cdot \text{PresenceLandfill\_C}_i + \alpha_{ij} \end{aligned}$$

where  $\mu_{ij}$  denotes the log concentration of a given HFR for bird  $i$ , in year  $j$  and where  $\sigma^2$  corresponds to the residual variance (on a log scale). The model included fixed effects ( $\beta$ ) of effective air-sample volume, average wind speed, average relative humidity, sex of the bird, presence probability of a bird in landfills A+B, and presence probability of a bird in landfill C. Because our dataset spanned over five years, we treated year as a random effect in our log-normal model, where  $\alpha_{ij}$  corresponds to deviation from the average intercept with mean 0 and variance among years, i.e.,  $\alpha_{ij} \sim \text{Normal}(0, \sigma_{year}^2)$ .

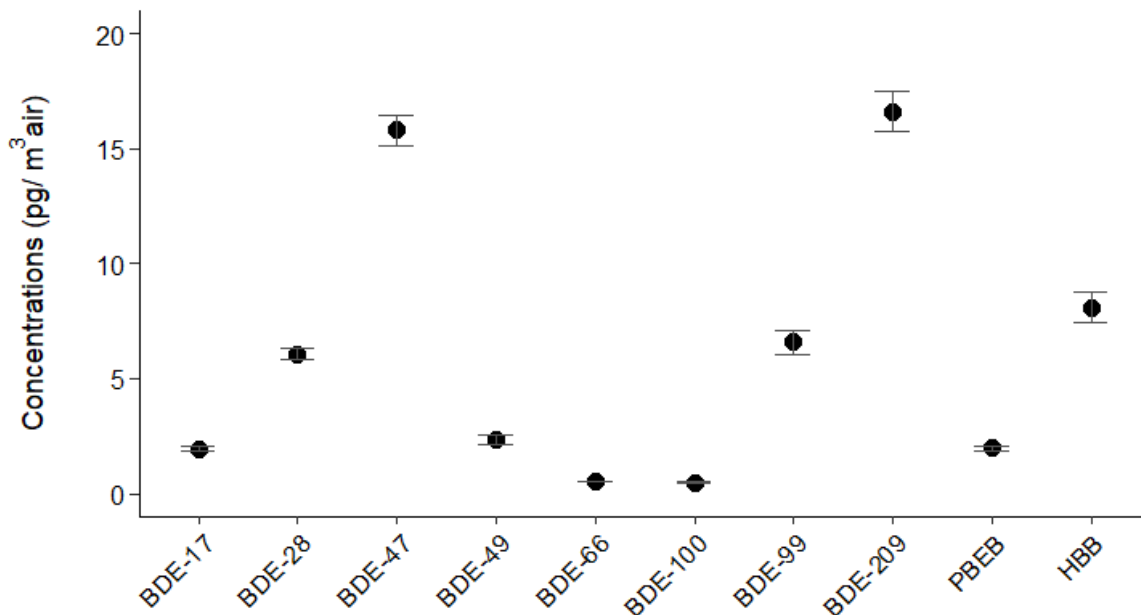
We adopted a Bayesian approach to estimate the model parameters. As frequently observed for chemical concentration data, some values in our data were censored (i.e., < MLOQ or MLOD). We incorporated the censoring process directly into our model to estimate censored values from the data. In fact, these censored values provided partial information in the form of an interval, that is, true values of these observations were between 0 and MLOQ. This information was imputed directly in the Bayesian model and censored values were estimated using a log-normal distribution. The censored observations were included by modeling this component of the data with the *dinterval* function in JAGS that is specifically designed to handle censored data (Lunn *et al.*, 2013 ; Plummer, 2017). We imposed vague priors for all model parameters. Specifically, we used a normal distribution  $N(0, \sigma^2 = 1000)$  for  $\beta$  estimates and uniform prior distributions for residual standard deviation ( $\sigma$ ) and standard deviation of random effects ( $\sigma_{year}$ ). We used residual diagnostics to check model assumptions. We ran five chains (Gelman *et al.*, 2014) each consisting of 250,000 iterations including 200,000 iterations as a burn-in period and a thinning rate of 25. We estimated model parameters using JAGS 4.3.0 (Lunn *et al.*, 2013). Convergence of Markov chain Monte Carlo (MCMC) chains was evaluated with trace plots, posterior density plots, and the Brooks-Gelman-Rubin statistic. We checked model diagnostics using residuals and posterior predictive

checks (Levy, 2011 ; Maldonado, 2012). The codes to implement our model in JAGS are presented in Table B.4.

## 2.3 Results

### 2.3.1 Concentrations of HFRs in PASs carried by gulls

Among the 8 PBDE congeners quantified in the sorbents (polyurethane foam and glass fiber filter) of PASs carried by ring-billed gulls, BDE-209 and -47 were the major congeners accounting for 32% and 31% of  $\sum_8$ PBDE concentrations, respectively (Fig. 2.1). The greatest air concentrations reached 58.4 pg/m<sup>3</sup> for BDE-209, 46.6 pg/m<sup>3</sup> for BDE-47, and 37.7 pg/m<sup>3</sup> for BDE-99. Only two non-PBDE HFRs were detected in at least 60% of air samples: HBB (range: <MLOD-30.7 pg/m<sup>3</sup>) and PBEB (range: <MLOD-4.7 pg/m<sup>3</sup>) (Fig. 2.1). The highest concentrations of most PBDE congeners were observed in 2017 (1-10 times higher than the other four years), with the exception of those of BDE-17 that were greatest in 2016 (1-3 times higher); and BDE-28 in 2019 (1-3 times higher). The greatest concentrations of PBEB and HBB were measured in 2016 (1-2 times higher than the other years) and 2019 (2-6 times higher), respectively.



**Figure 2.1** Mean ( $\pm$  SEM) concentrations (pg/m<sup>3</sup>) of eight major PBDE congeners and two other HFRs (PBEB and HBB) quantified in passive air samplers (PASs) carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada), 2015-2020. Note that censored values were estimated from the Bayesian model (section 2.5).

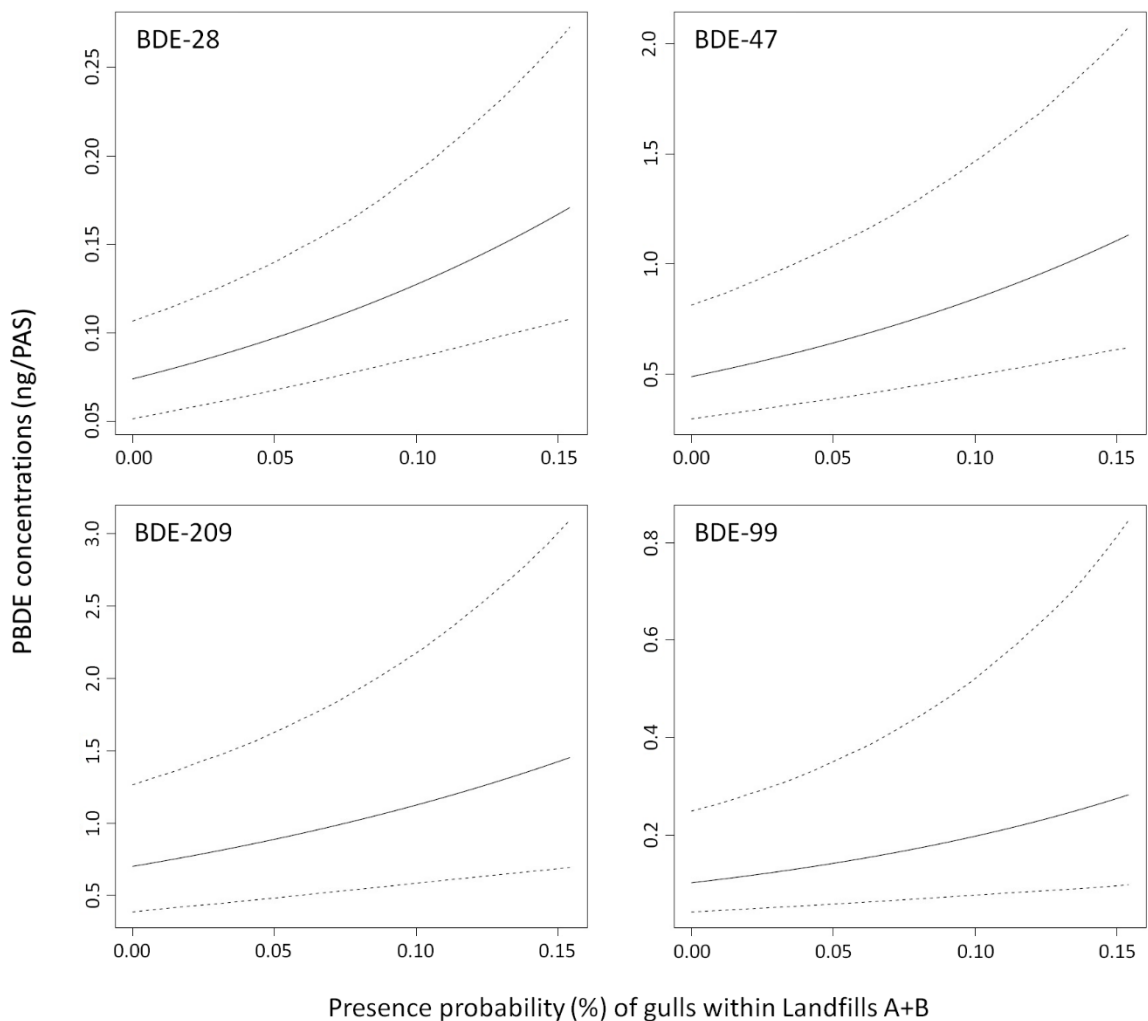
### 2.3.2 Presence probability of gulls in landfills

Among the 129 birds monitored, 77 individuals (31 females and 46 males) had a presence probability in landfills greater than 0% (mean  $\pm$  SEM; 4.0%  $\pm$  0.36) during their entire tracking period (mean  $\pm$  SEM: 12.8  $\pm$  0.3 days). Our study area includes three landfills, with the greatest number of birds recorded at least once in Landfill B ( $n = 69$ ), followed by Landfill C ( $n = 22$ ), and Landfill A ( $n = 13$ ). Overall, the highest presence probability of a ring-billed gull occurred in Landfill B (maximum presence probability = 15.5%), which was 3-7 times greater than the presence probability of gulls in the other two landfills. The maximum presence probability

observed for gulls at Landfill C and Landfill A was 4.5% and 2.1% respectively. Interestingly, the relative use of the three landfills varied among years, with peaks observed in 2019 in Landfills A (1-7 times higher than the other four years) and B (2-20 times higher than the other four years). In contrast, the maximum probability of presence of gulls in Landfill C occurred in 2017 (2-4 times higher) (Table B.5).

### 2.3.3 Influence of presence probability in landfills on HFR levels determined in PASs

The diagnostics of the Bayesian analyses suggested that the number of iterations was sufficient and that different chains stabilized toward similar values. Specifically, the Brooks-Gelman-Rubin statistic produced values  $< 1.1$ , and the MCMC error was less than 5% of the posterior standard deviation for all parameters (Lunn *et al.*, 2013). Levels of seven out of the eight quantifiable PBDE congeners and the other two HFRs (HBB and PBEB) determined in gull PASs were significantly associated with the presence probability of gulls in landfills, except for BDE-17 for which the 95% Bayesian credible interval (95% CRI) included 0. The relationships between congener concentrations and the presence probability of gulls in landfills were stronger than with any other explanatory variables, namely meteorological variables, effective air-sample volume sampled by PASs, sex, and sampling year (Fig. 2.2 and Table B.6). Specifically, individual PBDEs and HBB increased with the presence probability of gulls in Landfills A and B, except for BDE-49 which had a negative relationship with gull presence in landfills (Fig. 2.2 and Table B.6). In contrast, PBEB increased with the presence probability of a gull in the Landfill C. Regardless of the landfill identity, the effect of the presence probability of gulls in landfills was higher for HBB and PBEB than for the eight PBDEs (Table B.6).



**Figure 2.2** Increasing concentrations of PBDE congeners with the presence probability of ring-billed gulls in landfills with automotive shredder residues (landfills A and B) on air levels (ng/PAS) for the four major PBDE congeners (BDE-28, -47, -99, and -209) quantified in passive air samplers carried by gulls in the Montreal area (QC, Canada). The dotted lines represent the Bayesian 95% credible interval around predictions. Note that the scale of the y-axis varies for each PBDE.

Wind speed and relative humidity only had a weak influence on air levels of PBDEs, HBB, and PBEB determined in gull-borne PASs. Specifically, the air levels of BDE-49 increased with wind speed, whereas the air levels of HBB decreased with wind speed (Table B.6). Air levels of BDE-

17, -28, and -49 increased with relative humidity, whereas those of PBEB decreased. Furthermore, BDE-49 was the only PBDE congener for which the levels in PASs increased with the effective volume of air sampled in PAS (Table B.6). Lastly, we found no relationship between the air levels of any of the twelve HFRs and the sex of the bird (Table B.6).

## 2.4 Discussion

### 2.4.1 Atmospheric exposure of gulls in landfills

The presence of ring-billed gulls in the two largest Montreal-based landfills (Landfills A and B) was the main predictor explaining the variations in air PBDE levels determined in PASs carried by ring-billed gulls over a 10-day period, with the exception of one minor PBDE (BDE-17). Specifically, air levels of six PBDE congeners (BDE-28, -47, -66, -99, -100, and -209) increased with the presence of gulls in these two waste management facilities. This is especially significant since gulls use landfills much less than the rest of their home range (4%). The presence of ring-billed gulls in or around landfills in the greater Montreal area has previously been associated with increasing atmospheric exposure to PBDE congeners (Kerric et al., 2021; Sorais et al., 2020). As such, in the study by Sorais et al. (2020), the presence probability of ring-billed gulls in or in the vicinity of landfills was the only variable that was positively associated with daily sampling rates (pg/day) of PentaBDE, OctaBDE, and DecaBDE mixtures in PASs carried by ring-billed gulls from this same colony. Nevertheless, to our knowledge, no study has yet investigated how landfill characteristics such as daily cover materials, waste types, and tonnage influence PBDE emissions in the surrounding atmosphere.

Aside from the amount of wastes disposed annually, Landfills A and B employ different types of daily cover materials compared to Landfill C. Operators in municipal solid waste landfills must cover wastes at the end of each day with a layer of earthen or alternative materials approved by government guidelines in the Quebec province (MELCCFP, 2022b). Thus, the choice of daily cover materials is site-specific given the flexibility afforded to landfills in implementing their waste management practices. Among alternative daily cover materials, automotive shredder residues were used by two of the three investigated landfills (Landfills A and B), with a relative proportion of the total mass of daily cover materials ranging between 11% and 38% in 2018 (MELCCFP; unpublished data). The automotive shredder residues are inevitable waste products remaining after shredding end-of-life vehicles. This heterogeneous mixture of materials is composed of a variety of plastics, upholstery foams, rubber, electrical wires, and other non-ferrous materials (Cossu and Lai, 2015). These materials have been supplemented historically with massive amounts of PBDEs following industry practices (Jinhui *et al.*, 2017). Information on the concentrations of flame retardants in automobile wastes is sparse. Nevertheless, Cahill *et al.* (2007) reported outdoor air concentrations of BDE-209 up to 1,900 pg/m<sup>3</sup> near an auto shredding facility in the western USA. In addition, Osada *et al.* (2008) showed higher concentrations of  $\Sigma$ PBDE in automotive shredder residues (310,000 ng/g) compared to slag (i.e., residues obtained after thermal recycling of automotive shredder residues), metal, and fly ash (0.1-3 ng/g) during their processing by gasification and melting. More recently, Morin *et al.* (2017) reported  $\Sigma_{10}$ PBDE (BDE-28, -47, -99, -100, -153, -183, -196, -206, and -209) and  $\Sigma_7$ HFR (polybutylene terephthalate (PBT), PBEB, HBB, 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl (BB-153), decabromobiphenyl (BB-209) *syn*-DP, and *anti*-DP) concentrations in materials collected from several waste management facilities in Norway. These authors reported the highest concentrations of PBDEs and other HFRs in plastics ( $\Sigma_{10}$ PBDE: 213  $\pm$  94 mg/kg;  $\Sigma_7$ HFR: 13  $\pm$  6.7 mg/kg), electrical and electronic wastes ( $\Sigma_{10}$ PBDE: 79  $\pm$  52 mg/kg;



$\Sigma_7\text{HFR}$ :  $4.7 \pm 3.7$  mg/kg), and automotive shredder residues ( $\Sigma_{10}\text{PBDE}$ :  $63 \pm 82$  mg/kg;  $\Sigma_7\text{HFR}$ :  $0.41 \pm 0.26$  mg/kg). Morin et al. (2017) also found that facilities handling electrical, electronic, and automotive wastes exhibited the highest air concentrations of  $\Sigma_{10}\text{PBDE}$  (range: 9,000-195,000  $\text{pg/m}^3$ ) compared to municipal waste incinerators and landfills (range: 80-90  $\text{pg/m}^3$ ).

Our results regarding non-PBDE HFRs differs from previous work. We observed that levels of HBB in the air from PASSs increased with the presence of gulls in the two greatest landfills using automotive shredder residues, whereas PBEB levels were associated with gull presence in the landfill that did not use this covering material. In contrast, Sorais et al. (2020) found no association between atmospheric exposure of gulls to HBB, Dec-604 CB, and DP and the presence probability of gulls in landfills. HBB is used in plastics and textiles, while PBEB is generally being used in thermoset polyester resins, circuit boards, textiles, adhesives, wire and cable coatings, and polyurethane foam (Covaci *et al.*, 2011). Very scarce information is available on the occurrence of HBB and PBEB in end-of-life vehicles and automotive shredder residues. Concentrations of legacy (PBDEs) and alternative flame retardants such as HFRs and organophosphate esters (OPE) have been found to be the highest in dust collected inside cars ( $\Sigma_8\text{PBDE}$ :  $105,525 \pm 60,806$  ng/g;  $\Sigma_4\text{HFR}$ :  $21,759 \pm 5,985$  ng/g;  $\Sigma_6\text{OPE}$ :  $92,304 \pm 14,850$  ng/g) compared to offices ( $\Sigma_8\text{PBDE}$ :  $3,812 \pm 729$  ng/g;  $\Sigma_4\text{HFR}$ :  $4,161 \pm 823$  ng/g;  $\Sigma_6\text{OPE}$ :  $5,887 \pm 1,680$  ng/g) and public microenvironments such as laboratories, classrooms, and hotels ( $\Sigma_8\text{PBDE}$ :  $3,282 \pm 891$  ng/g;  $\Sigma_4\text{HFR}$ :  $6,006 \pm 1,715$  ng/g;  $\Sigma_6\text{OPE}$ :  $15,734 \pm 3,812$  ng/g) (He *et al.*, 2019). In our study, we found an association between the presence probability of gulls in the landfill that did not use automotive shredder residues and the levels of PBEB in air determined in PASSs. This result suggests other local sources of emissions of HFRs within this landfill. Additional studies are necessary to identify local emission sources of alternative HFRs within these landfills and investigate their concentrations in various waste types.

#### 2.4.2 Effects of meteorological variables

The relationships between atmospheric HFR levels and meteorological variables tended to be far weaker than those involving the presence probability of gulls in landfills using automotive shredder residues. In a recent study, Sorais et al. (2020) found no influence of various meteorological variables on the atmospheric levels of OctaBDE, PentaBDE and DecaBDE mixtures as well as other HFRs (HBB, Dec-604-CB, and  $\Sigma$ DP) in PASs deployed on gulls between 2015 and 2017. In the present study, air levels of HBB in PASs carried by gulls decreased with wind speed. Strong winds effectively dilute concentrations of HFRs in the atmosphere of urban environments (Li *et al.*, 2016 ; Wang *et al.*, 2020b). For instance, a multi-year study on atmospheric concentrations of PBDEs (PentaBDE and OctaBDE mixtures) and other HFRs including PBEB in an urban center in China reported that increasing wind speed reduced HFR concentrations in the air (Li *et al.*, 2016). Furthermore, PBDE and other HFR levels measured in the PASs were not related to the effective air-sample volumes passing through the PAS. However, levels of BDE-17 and -28 in PASs increased with the relative humidity, while only PBEB levels were negatively associated with this variable. In accordance with this result, Wang et al. (2020) demonstrated using active air samplers deployed in urban areas in China that concentrations of BDE-47, -100 and -154 present in the gas-phase generally increased with relative humidity. Future studies should investigate associations between air mass movements and variations in weather variables such as wind speed, precipitation, relative humidity, and temperature within landfills. Such information will help to better understand the weather-related influence on the fate of HFRs in the atmosphere emitted from residual materials in landfills.

## 2.5 Conclusions

Although we found associations between levels of PBDEs and selected weather variables, the probability of presence in landfills of Montreal-breeding ring-billed gulls was the main explanatory variable. We showed that the atmospheric exposure to PBDEs (BDE-7, -28, -47, -66, -99, -100, and -209) and HBB of gulls increased with their presence in two major landfills that use automotive shredded material as a daily cover material in the greater Montreal area. No association was found between air levels of non-PBDE HFRs in PASs, except for PBEB that increased with the presence of gulls in the landfill using clean soils and non-automotive shredder residues alternative cover materials. We concluded that, in addition to the amount of solid wastes containing HFRs, automotive shredder residues may represent a significant emission source for airborne PBDEs and other HFRs in and around solid wastes. These findings bear major implications for urban-adapted birds and other wildlife that take advantage of this energy-rich food resource. Scaring practices in landfills should be encouraged to further reduce the use of landfills by birds (Thiériot *et al.*, 2015). More importantly, the potential impact on landfill workers inhaling HFR-laden air and particles while handling, compacting, and covering solid wastes daily should be investigated. A few studies reported on the occurrence of HFRs in landfill air (Cristale *et al.*, 2019 ; Kerric *et al.*, 2021 ; Morin *et al.*, 2017), but information on emission sources of HFRs from waste materials remains scarce. Particular attention should be paid to alternative flame retardants including organophosphate esters (also used as plasticizers) that have been detected in the air of one of the three landfills within our study area (Kerric *et al.*, 2021). Further studies are needed to improve our understanding on the environmental fate of HFRs in solid waste management facilities and how HFR volatilization from wastes and weather conditions influence airborne HFR exposure in landfill-foraging birds.

## 2.6 Acknowledgements

This study was funded primarily by the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT) (2018-PR-205665 to J.V. and J-F.G.). Supplemental funding was provided by the Canada Research Chair in Comparative Avian Toxicology (to J.V.). We acknowledge the contributions of L. Wang (Université du Québec à Montréal) for chemical analysis, and T. Harner (Environment and Climate Change Canada) helped calibrate theoretical model to estimate effective air volume sampled by passive air samplers. We warmly thank F. Saint-Pierre, E. Guimond, and many interns (Université du Québec à Montréal) for assistance in the field. The authors declare no conflict of interest.

## CHAPITRE 3

### HALOGENATED FLAME RETARDANT EXPOSURE PATHWAYS IN URBAN-ADAPTED GULLS: ARE ATMOSPHERIC ROUTES UNDERESTIMATED?

Anaïs Kerric, Marc J. Mazerolle, Jean-François Giroux, Jonathan Verreault

- Manuscrit publié en novembre 2022 dans *Science of Total Environment* <sup>3</sup>-

Urban-adapted gulls can be exposed to flame retardants while foraging in landfills where elevated concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and other halogenated flame retardants (HFRs) have frequently been measured in air. However, the contribution of atmospheric exposure has largely been overlooked compared to dietary exposure in birds and other wildlife. The overall objective of this study was to investigate the contribution of atmospheric exposure pathways relative to diet for PBDEs and other HFRs in ring-billed gulls (*Larus delawarensis*) nesting in the densely populated Montreal area (QC, Canada). Miniature passive air samplers (PASs) were deployed on the back of wild-caught ring-billed gulls for ten days. Concentrations of PBDEs and other HFRs were determined in PASs carried by ring-billed gulls as well as their lungs, stomach

---

<sup>3</sup> Kerric, A., Mazerolle, M. J., Giroux, J. F., & Verreault, J. (2023). Halogenated flame retardant exposure pathways in urban-adapted gulls: Are atmospheric routes underestimated?. *Science of the Total Environment*, 860, 160526.

content, liver, preen oil, and onto the surface of their feathers. We evaluated the atmospheric and dietary exposure routes for the most abundant HFRs in samples using a structural equation model implemented in a Bayesian framework. Results indicated that lung concentrations of BDE-28 increased with its levels in air determined using bird-borne PASs. No association was found between BDE-28 concentrations in lungs and liver, whereas BDE-209 concentrations in liver increased with those in lungs. Moreover, BDE-28 and -47 concentrations in liver increased with those on feather surface, while liver BDE-47 concentrations were also positively related with those in stomach content. These findings suggested that, in addition to dietary exposure, atmospheric exposure pathways through inhalation and co-ingestion during feather maintenance (preening) significantly contribute to the accumulation of PBDEs in liver of ring-billed gulls. Atmospheric exposure to HFRs should therefore be considered in future landfill-foraging wildlife species as a potential exposure route compared to the traditional dietary exposure pathway.

**Keywords:** Atmospheric exposure; Dietary exposure; Inhalation; Feather; Flame retardant; Bird.

### 3.1 Introduction

Despite the well-established relationship between air pollution and human exposure, atmospheric contaminant exposure in wildlife, particularly in birds, has received exceedingly limited attention (Smith *et al.*, 2007). Birds may be more susceptible to inhalation of airborne gaseous and particulate-phase contaminants compared to mammals due to their specialized respiratory system (Brown *et al.*, 1997; Sanderfoot and Holloway, 2017). The avian respiratory system is unidirectional and maintains a continuous flow of oxygenated air through the lungs during both inhalation and exhalation, thus improving the efficiency of respiration. Birds possess highly effective parabronchial ventilation compared to mammals while having half the thickness of their

pulmonary gas exchange tissues, resulting in a higher uptake of gas from the surrounding air into their bloodstream (Brown *et al.*, 1997). As a result, inhalation represents a direct exposure pathway for airborne pollutants, which can efficiently enter the bloodstream via air capillaries in the parabronchial system. However, little is known about the exposure to pollutants through inhalation in avian species as diet has largely been assumed to be the main exposure route for organic contaminants (Smith *et al.*, 2007).

Among atmospheric pollutants, halogenated flame retardants (HFRs) including the ubiquitous polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) have been added to a large array of consumer products (e.g., textiles, upholstered furniture, electrical and electronic equipment, vehicles, and building insulation materials) to limit their flammability. Despite the international ban of all three technical PBDE mixtures due to their high bioaccumulation propensity, environmental persistency and toxicity, these legacy chemicals are still being detected today in the environment and biota worldwide at occasionally elevated levels (Abbasi *et al.*, 2019 ; Tongue *et al.*, 2019). These semi-volatile organic chemicals (SVOCs) can be released into the air from polymeric materials through volatilization, direct transfer to dust and particles or abrasion, resulting in the formation of small particles (Alaee *et al.*, 2003; Rauert *et al.*, 2015). At their end of life, products containing PBDEs and other HFRs (e.g., pentabromoethylbenzene [PBEB], hexabromobenzene [HBB], and Dechlorane Plus [DP]) enter the waste stream and accumulate in waste management facilities (e.g., landfills). Waste management facilities therefore represent important local hotspots for PBDEs and other HFRs as reported in soil, dust, leachate, and air samples (Cristale *et al.*, 2019; Kerric *et al.*, 2021; Morin *et al.*, 2017; Weinberg *et al.*, 2011).

Large quantities of food wastes are deposited in landfills and attract wildlife, particularly bird species such as corvids and gulls (Belant *et al.*, 1993; Malekian *et al.*, 2021; Patenaude-Monette *et al.*, 2014). During their foraging activities in landfills, birds can be significantly exposed to PBDEs and other HFRs (Gentes *et al.*, 2015 ; Sorais *et al.*, 2021 ; Tongue *et al.*, 2019). As such, in pan-Canadian studies on several gull species and European starlings (*Sturnus vulgaris*), the highest concentrations of HFRs were reported in eggs collected from colonies in or nearby landfills compared to those from rural areas (Chen *et al.*, 2012, 2013). Similarly, tissue concentrations of PBDEs in ring-billed gulls (*Larus delawarensis*) breeding in the densely-populated Montreal area (QC, Canada) were greater in individuals spending more time foraging in landfills compared to birds that preferred other habitats to forage such as agricultural fields, residential areas, lakes, or rivers (Gentes *et al.*, 2015; Sorais *et al.*, 2021).

Although HFR accumulation in bird tissues is well documented, studies exploring the role of atmospheric exposure and the resulting tissue accumulation in birds remain scarce. For instance, polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations (i.e., C2-naphthalenes and C1-fluorenes) in muscle tissues of tree swallows (*Tachycineta bicolor*) were found to increase with concentrations in air collected within the colony site in Canada's Athabasca oil sands region (Ferne *et al.*, 2018). Moreover, using GPS dataloggers combined with miniature passive air samplers (PASs) attached to free-ranging ring-billed gulls from the Montreal area, atmospheric exposure to PBDEs, especially BDE-209, was found to be highest in individuals foraging in or nearby landfills (Sorais *et al.*, 2020). In a follow up study, liver PBDE concentrations in these same ring-billed gulls were shown to increase with their presence probability in landfills (Sorais *et al.*, 2021). Collectively, these findings suggest that the elevated liver concentrations of BDE-209 in Montreal-breeding ring-billed gulls may be partly explained by atmospheric exposure, through inhalation and ingestion



during feather maintenance (preening) of airborne HFRs that are deposited onto their feathers. Exposure of gulls and other birds to HFRs may occur through multiple routes including ingestion (food, water, and feather maintenance), inhalation (air), and dermal exposure (air and water). However, determining the relative importance of single or combined exposure pathways in wild birds remains a daunting task, especially for omnivorous species foraging in heterogeneous habitats. To our knowledge, there is no information on the relative importance of these pathways and how they are related in an individual's total HFR exposure for any free-ranging bird or mammal species.

The objective of this study was to investigate the relative contributions of different exposure pathways, namely ingestion (stomach content and feather surface extract samples) and inhalation (air samples), for PBDEs and other HFRs (e.g., DP, PBEB, and HBB) in tissues (liver, lung, and preen oil samples) of ring-billed gulls nesting in the highly urbanized Montreal area. Because ring-billed gulls can be exposed to HFRs via air while foraging in landfills (Gentes et al., 2015; Kerric et al., 2021; Sorais et al., 2021), we hypothesized that gulls are exposed predominantly to HFRs via inhalation (e.g., more volatile PBDEs) and ingestion of HFR-laden particles (less volatile PBDEs) sorbed onto their feathers. Therefore, we further predicted that inhalation and feather maintenance primarily contribute to HFR concentrations in gull liver and lungs. This study is the first to assess the comparative role of different exposure pathways for airborne pollutants in wild birds, thus improving exposure risk assessments for birds and other wildlife species using highly urbanized environments for breeding and/or foraging.

## 3.2 Materials and methods

### 3.2.1 Study area and sample collection

Breeding ring-billed gulls (17 males and 9 females) were sampled from May through June 2018 on Deslauriers Island (45.717 °N, 73.433 °W) in the St. Lawrence River, east of Montreal (QC, Canada). Deslauriers Island supports one of the largest ring-billed gull colonies in North America, where approximately 65,000 individuals breed annually (2016; Canadian Wildlife Service, unpublished data). Once clutches were completed (i.e., three eggs laid), birds were randomly selected and captured while incubating their eggs (one individual per nest) using a radio-controlled noose trap or a dip net. Miniature PASs that collected both gas- and particle-phase HFRs were attached on the middle of the bird's back to avoid compromising its mobility using a protective neoprene patch and customized harness made of Teflon (Bally Ribbon Mills, Bally, PA, USA; Sorais et al., 2017) (Fig. C.1). The same birds were also equipped with a GPS datalogger (AxyTrek, TechnoSmArt, Guidonia, Rome, Italy) affixed at the base of central tail feathers using waterproof tape (TESA, Charlotte, NC, USA). GPS data were collected for a companion study (Kerric et al., 2021) and are not presented herein. The total weight of equipment carried by ring-billed gulls including the GPS datalogger, PAS and harness was approximately 14 g, which represented  $3.1 \pm 0.4\%$  (mean  $\pm$  SD) of their body mass ( $463 \pm 51$  g; mean  $\pm$  SD).

Gulls were recaptured after approximately 10 days ( $10.5 \pm 2.1$  days; mean  $\pm$  SD) using the same capture methods as described above to retrieve the GPS dataloggers and PASs. Gulls were then euthanized by cervical dislocation and their lungs, liver, proventriculus, and gizzard were collected immediately. Gull tissues and PASs were wrapped in individual pre-cleaned (i.e., double-rinsed with acetone and hexane) aluminum foil and placed in hermetic bags (Reloc Zippit, Lima, OH,

USA). Preen oil was collected directly from the uropygial gland using a pre-cleaned scalpel and tweezers and transferred into a pre-cleaned cryotube. Care was taken to ensure that no feathers or other tissues came in contact with preen oil to prevent cross-contamination. The sex of the birds was confirmed by gonad examination. The bird carcasses were then placed in separate hermetic bags for subsequent feather collection in the laboratory (see below). All capture and handling procedures were approved by the Institutional Committee on Animal Care (CIPA) of the Université du Québec à Montréal (permit no. 885), which complies with guidelines outlined by the Canadian Council on Animal Care (Ottawa, ON, Canada).

All PASs and tissue samples were kept in a cooler while in the field. In the laboratory, sorbent materials (i.e., polyurethane foam [PUF]) were retrieved from all PAS housings, wrapped in individual pre-cleaned aluminum foil, and stored in hermetic bags. PAS sorbents and gull tissues were kept at -30°C until chemical analysis (section 3.2.2). The proventriculus and gizzard of each gull were thawed for 1 h at room temperature and their entire content was collected. It was then homogenized using a pre-cleaned mortar, transferred into pre-cleaned glass tube, and stored in the refrigerator during approximately 15 days until chemical analysis (section 3.2.2). Finally, the entire plumage from each gull carcass was collected by cutting feathers at the base of the skin. Feathers were weighed and immersed for 3 min in a pre-cleaned beaker filled with 200 mL of acetone followed by 3-min of sonication. This washing procedure was performed three times. The feather surface extracts were combined, concentrated to 2 mL using a rotary evaporator (Rotavapor R-215, Büchi Labortechnik AG, Flawil, Switzerland) set at 40°C, and transferred into individual pre-cleaned (acetone and hexane) glass tubes. The feather surface extract (including two hexane rinses) was concentrated to 1 mL using a gentle nitrogen flow (N-EVAP 111, Organomation Associates, Berlin, MA, USA), and stored in the refrigerator until chemical analysis (section 3.2.2).

### 3.2.2 Chemical analysis

A suite of 35 PBDE congeners and 15 other HFRs (Tables C.1 and C.2) were analyzed in PAS sorbents as part of a companion study using the same ring-billed gull individuals (Kerric et al., 2021). The same HFRs were analyzed in these birds' preen oil, lungs, liver, stomach content, and feather surface extract following methods by Sorais et al. (2021) with minor modifications. Briefly, between 0.05 and 1.05 g of sample matrix as well as feather surface extract were homogenized with diatomaceous earth (J.T. Baker, Phillipsburg, NJ, USA), spiked with an internal standard solution (BDE-30, BDE-156,  $^{13}\text{C}$ -BDE-209, and  $^{13}\text{C}$ -*syn*-DP; Wellington Laboratories, Guelph, ON, Canada), and extracted using a pressurized liquid extraction system (Fluid Management Systems, Billerica, MA, USA) using dichloromethane and *n*-hexanes (1:1, volume ratio). Sample extracts were further cleaned-up using an acid-basic-neutral silica column followed by a neutral alumina column (Fluid Management Systems). Identification and quantification of HFRs were conducted using a gas chromatograph (GC) coupled to a single quadrupole mass spectrometer (MS) (Agilent Technologies 7890B GC-5975C MS, Palo Alto, CA, USA) operating in electron capture negative ionization (ECNI) mode. Separation of target analytes was achieved on a DB-5 HT capillary column (15 m  $\times$  0.25 mm i.d.  $\times$  0.10  $\mu\text{m}$  film thickness; J & W Scientific, Brockville, ON, Canada).

Several measures were taken for quality assurance and control including internal standard recovery and analysis of standard reference materials (SRM 1947; Lake Michigan fish tissue, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA) and procedural blanks. The mean ( $\pm$  SD) recoveries of internal standards in samples were as follows: BDE-30 ( $91.7 \pm 10.9\%$ ), BDE-156 ( $89.7 \pm 11.9\%$ ),  $^{13}\text{C}$ -BDE-209 ( $62.5 \pm 15.3\%$ ), and  $^{13}\text{C}$ -*syn*-DP ( $87.2 \pm 11.7\%$ ). Concentrations of the five PBDE congeners in SRM 1947 samples ( $n = 8$ ) showed an average variation of 9% from

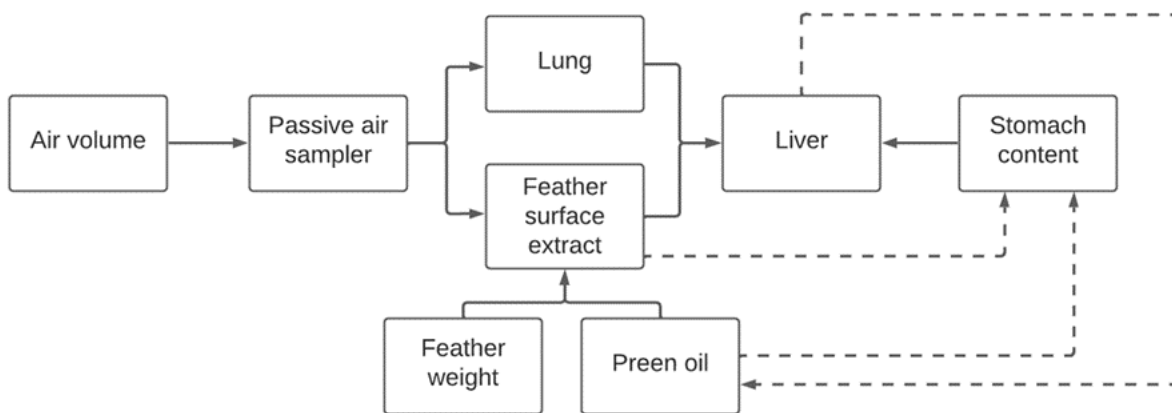
the certified values. PAS field blanks ( $n = 2$ ) were also added and consisted of PUF disks originating from the same lots as those deployed in the field that were transported to the field, taken out of their hermetic bags, and processed similarly as the other PASs. Trace HFR levels were found in both procedural (i.e., BDE-47) and PAS field blanks (i.e., BDE-209 and -47, and *anti-DP*), although these were negligible compared to analyte contributions originating from the samples (Tables C.1 and C.2), and hence no blank correction was applied. Method limits of detection (MLODs; defined as signal to noise ratio  $S/N = 3$ ) and method limits of quantification (MLOQs; minimum amount of analyte producing a peak with  $S/N = 10$ ) were based on replicate analyses ( $n = 8$ ) of matrix samples spiked at a concentration of 3-5 times the estimated detection limit (Tables C.1 and C.2).

Median concentrations and standard deviations (SD) of a given compound were calculated to summarize these variables: PASs, preen oil, lungs, liver, stomach content, and feather surface extract (Tables C.3 and C.4). Concentrations in gull tissues and feather surface extract were reported in ng/g wet weight (ww) and in ng/g, respectively. Concentrations ( $\text{pg/m}^3$ ) of HFRs in PAS sorbents were calculated using air sampling volumes estimated from the model published online by Harner (2017) and described in details in Kerric et al. (2021). All input parameters used in this model are provided in Table C.5.

### 3.2.3 Bird exposure pathway

We developed a theoretical exposure pathway model for HFR exposure based on a naturally exposed population of ring-billed gulls to HFRs through ingestion and inhalation (Fig. 3.1). The model was constructed based on the following premises: 1) gulls can inhale HFRs directly from ambient air (Brown *et al.*, 1997); 2) HFRs in ambient air can be deposited onto gull feathers

(Eulaers et al., 2011; Jaspers et al., 2008); and 3) exposure to HFRs through inhalation (air) or ingestion (stomach content and feather maintenance) can result in liver accumulation in gulls (Sorais *et al.*, 2021). Factors that may act upon these pathways included air volume passing through the PAS, HFR concentrations in preen oil deposited onto the feathers as well as whole feather weight. Some relationships could not be considered in the structural equation model analysis (section 3.2.4.) due to restrictions on the total number of parameters that could be included given our small sample size. However, these relationships (Fig. 3.1) would be relevant to explore in future studies. For instance, atmospheric HFRs sorbed onto feathers or preen oil co-ingested during preening may enter the proventriculus and gizzard, and HFR concentrations in preen oil may be a function of internal concentrations in liver.



**Figure 3.1** Theoretical model of exposure pathways through inhalation (air) and ingestion (stomach content and feather maintenance) for wild birds exposed to HFRs. Boxes at the base of arrows denote explanatory variables that potentially influence the response variable at the end point of the arrow. For example, air volume is a potential predictor of the concentrations of a given HFR compound collected in PAS, and the latter is also a potential predictor of the concentrations in lungs and feather surface extract. Dashed arrows indicate potential relationships that could not be examined in the current structural equation model, but that could be investigated in future studies.

### 3.2.4 Statistical analysis

To quantify the different exposure pathways in gulls, we developed a single structural equation model that encompassed all parts of the theoretical models for a given HFR compound (Fig. 3.1; Grace et al., 2010; Lee, 2007). Specifically, this structural equation model enables the simultaneous estimation of all relationships between groups of response variables and explanatory variables for a given HFR compound, where response variables in one part of the model can also act as explanatory variables for another model component (Grace et al., 2010; Shipley, 2004). HFRs were included in the analysis only when their concentrations in at least 50% of the samples were greater than the compound-specific MLOQ in each PAS, preen oil, stomach content, lung, and liver samples as well as feather surface extract. Following this criterion, only four PBDE congeners (BDE-28, -47, -99, and -209) could be used in the structural equation models. Each component  $i$  (e.g., PAS, feather, lung, or liver) of a given HFR for bird  $j$  was modeled using a log-normal distribution:

$$\text{HFR}_{ij} \sim \text{logN}(\mu_{ij}, \sigma_i^2)$$

$$\mu_{ij} = X_{ij}\beta_i$$

where  $\mu_{ij}$  denotes the log concentration of component  $i$  of a given HFR for bird  $j$ , and where  $\sigma_i^2$  corresponds to the residual variance (on a log scale) associated with component  $i$ . The regression equation for each component  $i$  is given by the product of the design matrix  $X_{ij}$  and a vector of beta estimates  $\beta_i$  of the relationship between component  $i$  and the explanatory variables. The design matrix  $X_{ij}$  consists of columns including an intercept and the explanatory variables for component  $i$ . Explanatory variables for each component  $i$  are shown in Fig. 3.1. The  $\beta_i$  estimates for each model component reflect the relationship between one explanatory variable and a response variable along the pathway, with the sign of the coefficient indicating the direction of the relationship.

We adopted a Bayesian approach to estimate the parameters of the structural equation model due to our small sample size (Lee, 2007; Lee and Song, 2010). Moreover, the Bayesian approach allowed incorporating censored values (i.e., concentrations < MLODs or < MLOQs). In our case, censored values provide partial information in the form of an interval, where the true values of these observations were between 0 and MLOQ. Instead of substituting censored values with 0 (zero) leading to biased estimators (Helsel, 2006; Hites, 2019), our Bayesian model used data imputation to include censored values as an additional component in the analysis. Specifically, censored observations were incorporated in the model in JAGS with the *dinterval()* function designed specifically to handle censored data (Lunn *et al.*, 2013 ; Plummer, 2017). We imposed vague priors for all model parameters using a normal distribution  $N(0, \sigma^2 = 1000)$  for  $\beta$  estimates and uniform  $U(0, 300)$  prior distributions for residual standard deviations. We used vague priors that did not favor particular values because there was limited information available in the literature on the relationships between the variables under investigation. We ran the model for each HFR compound with five chains based on Markov chain Monte Carlo (MCMC; Gelman *et al.*, 2014). Each chain consisted of 75,000 iterations, using 40,000 iterations as a burn-in period, and a thinning rate of 5. We estimated model parameters using JAGS 4.3.0 (Lunn *et al.*, 2013). The code to implement our model in JAGS is presented in Table C.6. We assessed the convergence of MCMC chains with trace plots, posterior density plots, and the Brooks-Gelman-Rubin statistic. We used residuals to check model diagnostics. Model fit was evaluated with posterior predictive checks (Gelman and Hill, 2007; Levy, 2011).



### 3.3 Results

#### 3.3.1 Profiles of HFRs

The greatest number of PBDE congeners was detected in feather surface extract (21), followed by liver (19) and lungs (17) of ring-billed gulls, whereas only five PBDEs were detected in stomach content. Among these, BDE-28, -47, -99 and -209 were quantified in most of gull PAS (97%), preen oil (93%), stomach content (83%), lung (100%), and liver (100%) samples as well as feather surface extract (100%). Therefore, only these four PBDE congeners were investigated in structural equation models (section 3.3.2.).

PBDE profiles were generally dominated by BDE-209, followed by BDE-47 and -99, except for stomach content and preen oil. As such, BDE-47 (301 ng/g ww) and -99 (274 ng/g ww) concentrations in preen oil were 14- and 13-fold higher than those of BDE-209, respectively, which had median concentration of 21.9 ng/g ww. BDE-47, -209 and -99 in stomach content were found at low levels (0.32-0.37 ng/g ww). Considering only the biological samples, the highest concentrations of BDE-209 occurred in feather surface extract, with median concentrations (73.7 ng/g) up to 223 times higher than in stomach content (0.33 ng/g ww). In PAS, median BDE-209 concentrations (38 pg/m<sup>3</sup>) were 6-65-fold higher than other PBDE congeners (5.8-6.6 pg/m<sup>3</sup>) (Table C.3).

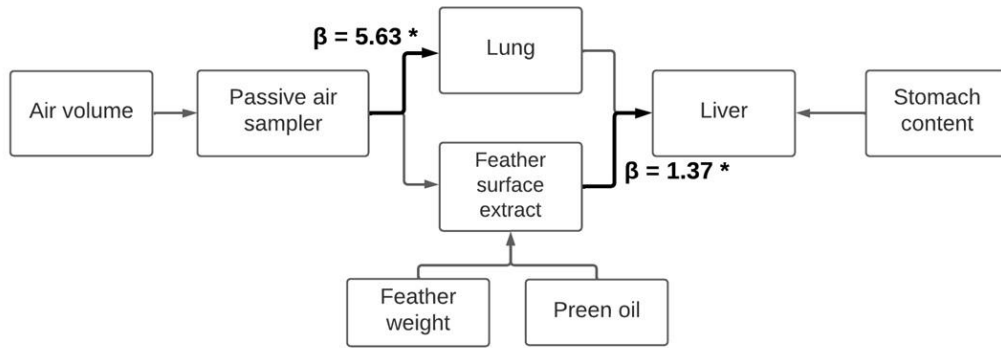
Among other HFRs, only five compounds (Cplus, *anti*-DP, *syn*-DP, HBB, and PBEB) were detected in gull PAS, preen oil, stomach content, lung, and liver samples as well as in feather surface extract. However, none of these HFRs were measured in the majority of PASs and biological samples. We detected four compounds (*anti*-DP, *syn*-DP, HBB, and PBEB) in feather

surface extract as well as in liver, while only HBB was measured in stomach content. Therefore, these HFRs were not used in structural equation model analyses (section 3.3.2.). The highest concentrations of *anti*-DP (<MLOQ-19.5 ng/g) and HBB (<MLOQ-1.6 ng/g) were found in feather surface extract. In PASs, median concentrations of *anti*-DP (1.1 pg/m<sup>3</sup>) were three times higher than those of HBB (0.42 pg/m<sup>3</sup>) and PBEB (0.43 pg/m<sup>3</sup>) (Table C.4).

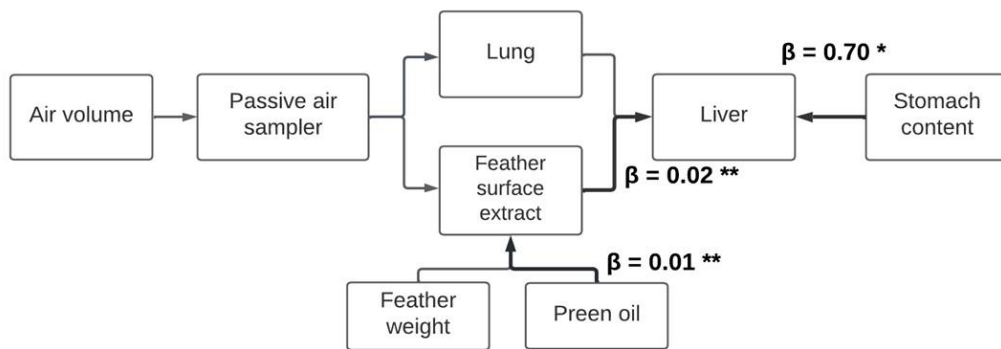
### 3.3.2 Exposure pathways for PBDEs

Model diagnostics suggested that the length of chains was sufficient for inferences with Brooks-Gelman-Rubin statistic < 1.1, all ratios of MCMC error to posterior standard deviation < 5%, and trace plots suggesting that chains stabilized to similar values (Lunn *et al.*, 2013). Residual diagnostics did not suggest departure from model assumptions of homoscedasticity and log-normality. The results obtained from the structural equation model analysis for each HFR compound are presented in Table C.7 as well as in Fig. 3.2 in which the regression slopes that differed from 0 are written above arrows linking a response and explanatory variable. Thus, arrows without values of regression slopes correspond to the absence of an association between two variables.

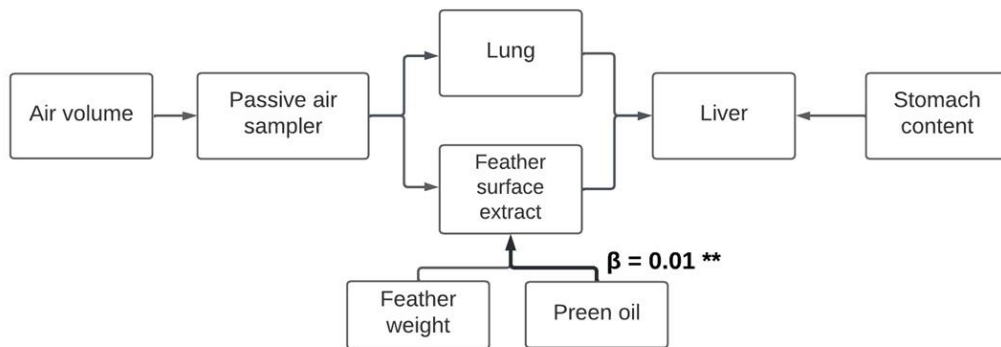
**BDE-28**



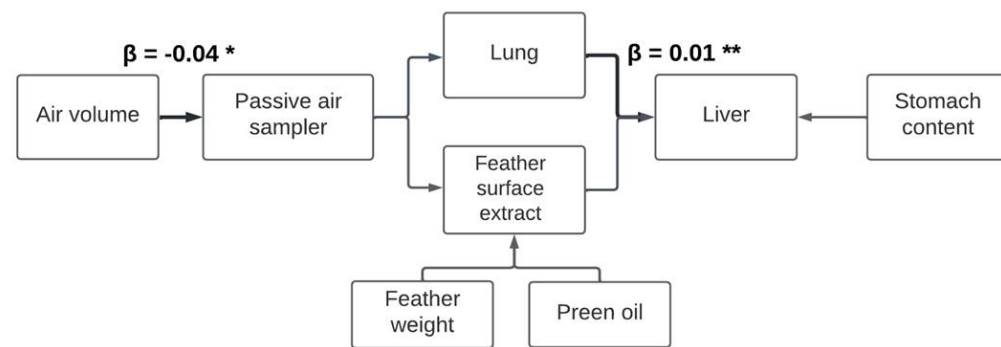
**BDE-47**



**BDE-99**



**BDE-209**



**Figure 3.2** Exposure pathways inferred from structural equation model path diagram for BDE-28, -47, -99, and -209 in ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Values above the bold arrows represent the regression coefficients ( $\beta$ ) on a log scale linking a response and explanatory variable that differed from 0. Estimates with one asterisk (\*) indicate 90% credible interval (CI) excluding 0, while estimates with two asterisks (\*\*) denote 95% CI excluding 0.

Concentrations of BDE-28 in lungs increased with those determined in PASs, but we found no such relationship for the other PBDE congeners. None of the PBDE congener concentrations determined in feather surface extract varied with air levels measured using PASs. However, the concentrations of BDE-28 and -47 in liver increased with those in feather surface extract. Nonetheless, feather surface extract concentrations of BDE-47 and -99 increased with those in preen oil. In addition, liver concentrations of BDE-209 and -47 increased with those in lungs and stomach content, respectively. Also, BDE-209 concentrations measured in PASs decreased with increasing air volume passing through the PAS (Fig. 3.2 and Table C.7).

## 3.4 Discussion

### 3.4.1 Exposure of HFRs through inhalation in birds

Lung concentrations of BDE-28 increased with those in air collected in PASs carried by breeding ring-billed gulls for 10 days in the Montreal area. This highly volatile tri-BDE congener is mainly found in the gas phase of air (Chen *et al.*, 2006 ; de la Torre *et al.*, 2018 ; He *et al.*, 2014). Specifically, among 11 PBDE congeners detected in outdoor air of Guangzhou (Guangdong, China), Chen *et al.* (2006) reported that BDE-28 almost exclusively occurred (> 96%) in the gas phase. The respiratory system of birds yields a high unidirectional airflow with a highly efficient cross-flow-mediated gas exchange to meet the high oxygen demand of bird flight. Moreover, to

enhance gas uptake in the bloodstream, pulmonary gas exchange tissues in birds are thinner than those of mammals (Brown *et al.*, 1997 ; Scheid et Piiper, 1972). As a result, contaminants present in air can be directly transferred to the blood of birds via air capillaries, making birds particularly vulnerable to airborne contaminant exposure. To our knowledge, no study has been conducted on the atmospheric exposure of birds to PBDEs. Nevertheless, exposure to SVOCs other than PBDEs through inhalation in birds was found to increase their stress response and detoxification efforts in controlled laboratory settings (Cruz-Martinez *et al.*, 2015; Fernie *et al.*, 2016). For instance, inhalation of SVOCs such as benzene in American kestrels (*Falco sparverius*) elicited an induction of liver 7-ethoxyresorufin-*O*-deethylase (EROD) activity as well as increased plasma corticosterone levels (Cruz-Martinez *et al.*, 2015). In addition, an *in vivo* study on human exposure to gas-phase diethyl phthalate (DEP) and particle-phase phthalates (e.g., di(2-ethylhexyl)phthalate [DEHP]) reported that average uptake via inhalation of DEP was four times higher than that of DEHP (Andersen *et al.*, 2018). This study suggested that SVOCs in the gas phase of air are more likely to enter the bloodstream through alveoli in human lungs compared to compounds mostly adsorbed onto aerosol particles or dust. These authors further suggested that phthalates deposited in the alveolar region of lungs directly enter the bloodstream, while those deposited in the tracheobronchial and extra thoracic regions through clearance processes move up in the airways before being swallowed and ingested. Despite their different chemical structures, both phthalates and PBDEs are SVOCs. Thus, the absorption of the predominantly gas-phase BDE-28 in ring-billed gulls may occur through inhalation by entering the bloodstream through air capillaries in the lungs.

We were unable to establish a direct relationship for BDE-28 concentrations between lungs and liver. However, we showed that liver concentrations of the fully brominated BDE-209 increased

with those in lungs. These findings concurred with observations of Sorais et al. (2021) who reported higher daily sampling rates in PASs and liver concentrations of BDE-209 in ring-billed gulls foraging in landfills compared to individuals predominantly foraging in other habitats. However, little is known about gaseous and particulate phase contaminant fate in avian lungs, especially for PBDEs and other HFRs.

#### 3.4.2 HFR exposure through ingestion

BDE-28 and -47 concentrations in liver of ring-billed gulls were significantly related to those isolated from the surface of their feathers. The co-variation in concentrations of PBDEs between liver and feather surface extract of ring-billed gulls could be explained by co-ingestion during preening of PBDEs adsorbed onto their feathers. However, we were unable to establish a direct association between PBDE concentrations in feather surface extract and stomach content, except for BDE-99 (Fig. C.2). To our knowledge, no study has explored the linkages between PBDE and other HFR concentrations on feather surface and tissue concentrations of any species.

Given that a wide range of organic contaminants concentrate in lipid-rich tissues, preen oil may be a good vehicle for depuration from the organism (Gutiérrez *et al.*, 1998 ; Solheim *et al.*, 2016). We showed that BDE-47 and -99 concentrations in feather surface extract of ring-billed gulls increased with those in preen oil. We also found positive associations between BDE-47 and -99 concentrations in preen oil of ring-billed gulls and their liver (Fig. C.3 and C.4). Jaspers et al. (2008) indicated that the primary source of external contamination for BDE-47 and -99 on the feather surface of common magpie (*Pica pica*) in Belgium was largely endogenous, that is, originating from the preen oil produced by the uropygial gland. Similar results were reported for BDE-47 concentrations between feathers and preen oil of white-tailed eagle (*Haliaeetus albicilla*) from

Norway (Løseth et al., 2019). Nevertheless, both Jaspers et al. (2008) and Løseth et al. (2019) examined a limited number of PBDE congeners, excluding the highly particle-bound BDE-209. Furthermore, the very volatile BDE-28 was below the detection limit in these two studies. Because concentrations of BDE-28 in feather surface extract were not related with those in preen oil in ring-billed gulls, we suggest that airborne BDE-28 deposited in the preen oil layer on the feathers may represent a significant exposure source, leading to increased liver concentrations.

PBDE concentrations in liver of ring-billed gulls were not associated with those in stomach content, except for BDE-47. Similarly, Hakk et al. (2010) found that for the lower brominated BDE-47, more than 60% of a single oral dose of <sup>14</sup>C-labelled BDE-47 was bioavailable in male broiler chickens after 72 h, with higher concentrations retained in adipose tissue. In addition, Hakk et al. (2021) reported that for laying hens orally exposed to <sup>14</sup>C-labelled PBDEs (BDE-99, -153, and -209), the recovery from BDE-209 in internal tissues was 20 times lower than BDE-99 and -153. Moreover, these authors observed only trace amounts of BDE-209 in lungs (0.006% of the original dose), with 93% of the dose readily excreted in feces. These findings support the idea that exposure through inhalation (section 3.4.1.) may be an important factor explaining lung and liver concentrations of PBDEs in ring-billed gulls, especially for BDE-209.

Ring-billed gulls breeding in the densely populated Montreal area frequently forage in landfills (Gentes et al., 2015; Patenaude-Monette et al., 2014; Sorais et al., 2020), where HFRs have been detected in surrounding air (Kerric *et al.*, 2021). As such, we previously found greater BDE-209 concentrations (mean: 14.3 pg/m<sup>3</sup>) in static PASs deployed in different areas of a major landfill in the Montreal area that is commonly used by gulls for foraging (Kerric *et al.*, 2021). In this population, it was reported that more than 40% of the birds' regurgitations and stomach content

are composed of edible human refuse (Patenaude-Monette et al., 2014). Thus, HFR-laden particles and dust may adsorb onto human refuse or be released in water bodies (e.g., ponds) around landfills and be ingested by gulls. Nonetheless, ingestion of human-derived food items and water in landfills may only partially account for the overall exposure to these chemicals. Gulls foraging in landfills ingest not only edible human refuse, but also plastic debris, foam, metal, glass, and building materials (Caron-Beaudoin *et al.*, 2013 ; Seif *et al.*, 2018). Among these, the inadvertent co-ingestion of plastics containing PBDEs could influence their stomach content concentrations, and thus may have an impact on their overall exposure to PBDEs. However, studies on plastic ingestion-related PBDE exposure are sometimes contradictory and require additional research (Guo et al., 2020; Tanaka et al., 2015; Thaysen et al., 2020). For example, Thaysen et al. (2020) reported a bidirectional transfer of PBDEs between plastics (> 0.5 mm) and the gastrointestinal tract of ring-billed gulls from the Montreal area, with a dominance of transfer from bird to ingested plastics.

### 3.5 Conclusions

To our knowledge, this study is the first to investigate the linkages between atmospheric exposure routes for PBDEs and other HFRs, and their concentrations in tissues for any bird or mammal species. Consistent with our prediction, lung concentrations of the highly volatile BDE-28 were directly related to air levels determined in bird-borne PASs, suggesting that ring-billed gulls may be exposed to atmospheric PBDEs through direct inhalation. However, we could not find any direct effect of air levels (PAS) for PBDEs on the feather surface extract concentrations. Our results suggest that atmospheric concentrations of PBDEs cannot be directly predicted using PBDEs isolated from the feather surface. However, feathers may reveal atmospheric exposure levels in omnivorous birds and as such could be a potential non-destructive biomonitoring tool for organic



pollutants. Additional research should also focus on distinguishing endogenous (i.e., preen oil from the uropygial gland) from exogenous sources (i.e., adsorbed airborne contaminants) on feather surface as well as inputs from other sources (e.g., plastic ingestion). We demonstrated that in addition to dietary exposure, atmospheric exposure pathways by inhalation and co-ingestion during feather maintenance contribute to the accumulation of PBDEs and other HFRs in the liver of ring-billed gulls. Our results emphasized that atmospheric exposure should not be underestimated compared to the traditional dietary exposure pathway and should be included in further studies on organic pollutant exposure in urban-adapted birds. We also showed that the importance of these different routes of exposure is congener-specific and may be related to their physicochemical properties. Future studies would be necessary to understand the dynamics of uptake and distribution of PBDEs and other airborne HFRs in tissues following each exposure route. Our study further highlights that structural equation models in a Bayesian framework represent a potentially powerful tool to explore multiple pathways of contaminant exposure in wildlife, particularly with censored observations (non-detects).

### 3.6 Acknowledgements

This study was funded primarily by the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT) (2018-PR-205665 to J.V. and J-F.G.). Supplemental funding was provided by the Canada Research Chair in Comparative Avian Toxicology (to J.V.). We acknowledge the contributions of L. Wang (Université du Québec à Montréal) for chemical analysis. We warmly thank F. Saint-Pierre, E. Guimond, and many interns (Université du Québec à Montréal) for assistance in the field. The authors declare no conflict of interest.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

### 4.1 Retour sur les résultats et contribution de l'étude

L'objectif de cette thèse était de caractériser l'exposition atmosphérique des goélands à bec cerclé fréquentant les LET dans leur recherche de nourriture. Les résultats obtenus apportent de précieuses informations sur les variations spatiale et temporelle des retardateurs de flamme établis et alternatifs dans l'air au sein d'un LET, ainsi que sur l'influence de l'utilisation des résidus de déchiquetage automobile comme matériau de recouvrement journalier sur l'exposition atmosphérique des goélands à bec cerclé. Finalement, nous avons pu également démontrer la contribution des voies d'exposition atmosphérique (c.-à-d. inhalation et co-ingestion des congénères de PBDE adhérant aux plumes) dans l'accumulation de ces composés organiques semi-volatils dans le foie de ces goélands urbains.

#### 4.1.1 Les lieux d'enfouissement technique, source d'émission atmosphérique de RFH et RFOP

Dans ce premier chapitre, nous avons déterminé la distribution spatiale, ainsi que les variations temporelles des retardateurs de flamme établis et alternatifs dans l'air d'un des LET de la région de Montréal. Les composés les plus abondants dans l'ensemble des échantillons d'air étaient les RFOP et les PBDE, suivi en plus faibles concentrations des autres RFH alternatifs. Ce résultat rappelle que, malgré les restrictions mises en place sur la production et l'utilisation des PBDE au Canada, ces derniers sont encore largement omniprésents et continuent d'être émis dans l'environnement à partir des matières résiduelles enfouies. Par la suite, nous avons observé que les

concentrations de PBDE, autres RFH et RFOP mesurées dans les échantillonneurs passifs d'air stationnaires étaient distribuées uniformément dans l'air de ce LET, à l'exception de deux composés organophosphorés (le TCPP et le EHDPP). Ces résultats, bien que contraires à nos prédictions (Hypothèse 1), montrent que les LET constituent effectivement des sources d'émission atmosphérique importantes de retardateurs de flamme. Toutefois, la matière organique putrescible (ex. résidus alimentaires) traitée dans la zone de compostage ne devrait pas constituer une source d'émission de retardateurs de flammes dans l'air puisque ne contenant peu ou pas de retardateurs de flamme. Un des facteurs pouvant expliquer ce point serait possiblement la disposition des différentes aires de traitement les unes par rapport aux autres au sein de ce LET. Par exemple, la cellule d'enfouissement en exploitation se situait au sud-ouest de la zone du compostage. Or, les vents dominants au cours de l'étude provenaient de l'ouest-sud-ouest. À la lumière de ces éléments, il est donc probable que la manipulation des matières résiduelles (p. ex. déchargement, déplacement et compactage) au niveau du front de déchets résulte en une libération des retardateurs de flamme dans l'air, puis ces derniers seraient transportés avec les mouvements des masses d'air dans les différentes aires de ce LET. Par ailleurs, bien que la grande majorité des retardateurs de flamme soient uniformément présents dans ce LET, deux composés organophosphorés ont montré des différences spatiales dans leurs concentrations mesurées à l'aide des échantillonneurs passifs d'air stationnaires déployés dans le LET. Plus spécifiquement, les concentrations de TCPP étaient significativement supérieures autour de la cellule d'enfouissement en exploitation (sauf au nord de celles-ci) comparativement à la zone de compostage. Le EHDPP présentait à l'inverse des concentrations plus importantes dans la zone de compostage comparativement aux bassins de traitement du lixiviat et la zone à l'ouest du front de déchets. Ces différences spatiales sont en accord avec l'utilisation faite de ces deux composés, ainsi chacune de ces deux plateformes de traitement serait une source spécifique d'émission pour ces composés. En effet, le TCPP est utilisé

comme retardateur de flamme dans les mousses de polyuréthane qui lorsqu'en fin de vie d'utilisation sont enfouis dans les LET, tandis que le EHDPP en plus d'être un retardateur de flamme est utilisé comme plastifiant dans les emballages plastiques alimentaires qui peut ensuite migrer vers les aliments se retrouvant ainsi dans le compost (Cristale *et al.*, 2019 ; Wei *et al.*, 2015). Dans un second temps, nous avons montré que l'augmentation des températures résulterait en une plus grande volatilisation des retardateurs de flamme à partir des matières résiduelles disposées dans les LET (c.-à-d. BDE-209, -207, -206, TDCPP).

Ce chapitre amène des informations indispensables pour appréhender l'exposition des goélands urbains aux retardateurs de flamme présents dans l'air des LET de la région de Montréal. En effet, de récentes études ont démontré l'association entre les concentrations atmosphériques de PBDE et autres RFH dans des échantillonneurs passifs d'air miniatures portés par les goélands à bec cerclé et leur utilisation de l'habitat, principalement avec leur présence dans les lieux d'enfouissement technique de la région de Montréal (Sorais *et al.*, 2021, 2020). Cependant, aucune information n'était encore disponible sur les sources d'émissions et la répartition de ces composés semi-volatiles dans l'air au sein même de ces LET de la région de Montréal. En ce sens, cette thèse contribue à valider les découvertes précédentes sur le rôle de ces LET dans l'émission des retardateurs de flamme dans l'air, et donc de l'exposition atmosphérique des goélands fréquentant ces sites de gestion de déchets dans leur quête alimentaire.

#### 4.1.2 Exposition atmosphérique des goélands à bec cerclé au sein des LET

Les LET jouent un rôle important dans l'exposition atmosphérique des goélands à bec cerclé en quête de nourriture dans la région de Montréal. Dans le premier chapitre, comme attendu (Hypothèse 3), nous avons démontré à l'aide de suivis GPS que les goélands se rendant au moins

une fois dans un LET durant leur période de suivi présentait des concentrations significativement plus élevées de BDE-47 dans les échantillonneurs passifs d'air miniatures transportés sur leur dos comparativement aux oiseaux qui n'y sont jamais allés. De plus, les congénères de PBDE quantifiés dans les échantillonneurs passifs d'air transportés par les goélands reflètent le profil de ceux déployés dans le LET a mis en avance des similitudes avec les BDE-209, -47, -99, -10 et -7 étant les congénères les plus abondants.

Dans un second temps nous voulions tester si les caractéristiques spécifiques de trois des principaux LET de la région de Montréal, telles que la capacité (tonnage) et les méthodes de recouvrement des matières résiduelles, avaient une incidence sur l'exposition des goélands. Nous avons montré que les probabilités de présence des oiseaux dans les deux LET avec le plus de déchets enfouis (tonnage) et utilisant des résidus de déchetage automobile expliquent le mieux l'exposition atmosphérique des goélands à bec cerclé aux retardateurs de flame (notamment les PBDE). Toutefois, seuls les niveaux de PBEB étaient significativement plus élevés avec la probabilité de présence des goélands dans le LET n'utilisant aucun résidu de déchetage automobile. De plus, les relations entre les variables météorologiques (c.-à-d. humidité relative et vitesse du vent) n'avaient qu'un très faible effet sur les niveaux atmosphériques des RFH. Ainsi, les résultats de ce deuxième chapitre montrent qu'il existe en effet une variation de l'exposition des goélands à bec cerclé en fonction des caractéristiques des LET, et suggèrent notamment que l'utilisation de résidus de déchetage automobile comme matériau de recouvrement journalier des matières résiduelles pourrait être une source d'émission significative de PBDE et autres HFR dans l'air (Hypothèse 4).

#### 4.1.3 Contribution des voies d'exposition atmosphérique

La mise en évidence de la contribution des voies d'exposition atmosphérique dans l'absorption des retardateurs de flamme chez les goélands à bec cerclé est une avancée majeure apportée par cette thèse. Le troisième chapitre rapporte les concentrations des PBDE et RFH alternatifs dans les échantillonneurs passifs d'air portés par les oiseaux ainsi que dans les poumons, les contenus stomacaux, le foie, l'huile uropygienne (c.-à-d. huile servant à imperméabiliser le plumage des oiseaux), ainsi qu'à la surface des plumes. L'utilisation novatrice de modèles d'équations structurelles, incluant l'estimation des valeurs inférieures au seuil limite de quantification, a permis de comparer de manière simultanée de l'influence des différentes voies d'exposition. Nous avons été en mesure de démontrer que les concentrations du BDE-28 dans les poumons étaient positivement associées aux niveaux atmosphériques dans les échantillonneurs passifs d'air portés par les goélands. Toutefois, il n'a pas été possible d'observer une relation significative entre les niveaux atmosphériques des PBDE dans les échantillonneurs passifs d'air et leurs concentrations à la surface des plumes. Nous pouvons donc accepter en partie notre prédiction (Hypothèse 5), les PBDE en suspension ou évaporés dans l'air peuvent pénétrer dans les organismes au travers des voies respiratoires des goélands.

Par la suite, nous avons également montré l'association entre les concentrations de différents congénères de PBDE dans les poumons, à la surface des plumes et des contenus stomacaux et celles dans le foie des goélands (Hypothèse 6). De manière générale, les concentrations en PBDE mesurées dans le foie étaient influencées par celles des poumons, à la surface des plumes et les contenus stomacaux. Plus spécifiquement, la concentration dans les poumons a été la seule variable identifiée qui avait une influence positive sur la concentration de BDE-209 dans le foie. Ainsi, la

forte contribution du BDE-209 dans les tissus des goélands (Gentes *et al.*, 2015; Sorais *et al.*, 2021, 2020) pourrait donc bien résulter d'une exposition atmosphérique par inhalation des particules en suspension dans l'air. De plus, comme nous l'avons prédit, la co-ingestion des particules adhérant au plumage lors de leur entretien explique en partie les variations inter-individuelles des concentrations de BDE-28 et -47 dans le foie des goélands. Toutefois, les concentrations de BDE-47 dans les contenus stomacaux des goélands ont montré une plus forte influence sur celles mesurées dans le foie comparativement à la co-ingestion lors du nettoyage des plumes. Ces résultats sont en accord avec une étude de Hakk *et al.* (2010) qui ont rapporté que plus de 60% de la dose de [<sup>14</sup>C]BDE-47 administrée par voie orale était assimilée dans les tissus des poulets.

À la lumière de nos résultats, l'exposition atmosphérique par inhalation et l'ingestion des particules chargées en PBDE adhérant à la surface externe des plumes jouent un rôle déterminant dans les variations inter-individuelles des concentrations dans le foie des goélands à bec cerclé connus pour fréquenter des LET durant leur période de nidification dans la région de Montréal. Aucune information sur l'évaluation et la hiérarchisation des différentes voies d'exposition aux retardateurs de flamme chez les goélands n'était jusqu'à aujourd'hui présente dans la littérature puisque la diète a été depuis longtemps considérée comme la voie d'exposition principale résultant en une accumulation des contaminants dans le foie.

#### 4.2 Les limites de la thèse

L'estimation des volumes d'air effectif échantillonnés par les échantillonneurs passifs d'air miniatures est une amélioration importante dans la caractérisation des émissions atmosphériques des retardateurs de flamme au sein des LET, ainsi que de l'exposition atmosphérique des goélands à bec cerclé. Les échantillonneurs passifs d'air sont couramment utilisés dans les études de suivi

des concentrations atmosphériques des polluants organiques persistants dans l'air à travers le monde, notamment le programme GAPS (Global Atmospheric Passive Sampling). Néanmoins, cette méthode semi-quantitative ne permet pas d'évaluer les concentrations corrigées pour les volumes d'air (en  $\text{pg}/\text{m}^3$ ) puisqu'aucune information sur les volumes d'air passant à travers les filtres de l'échantillonneur passif d'air ne peut être obtenue avec précision. Harner (2017) a développé un modèle mathématique, largement utilisé dans de nombreuses études, afin d'estimer le volume effectif d'air échantillonné par des échantillonneurs passifs d'air de taille standard. Ce modèle tient compte en outre de la température durant la période de suivi et du nombre de jours de déploiement. Ainsi, en utilisant ce modèle mathématique, nous avons été en mesure de calculer des concentrations atmosphériques en  $\text{pg}/\text{m}^3$  pour chaque composé d'intérêt. Certaines limites peuvent être associées à cette estimation considérant le fait que ce modèle ne tient pas compte de la vitesse du vent ni du mouvement ou direction des masses d'air lors des vols des goélands. Or, le vent a été montré comme étant un facteur influençant les taux d'échantillonnage des échantillonneurs passifs d'air utilisant des filtres de polyuréthane (PUF) comme dans notre étude, avec des taux d'échantillonnage plus élevés avec des vitesses de vent plus élevées (Herkert *et al.*, 2018 ; Tuduri *et al.*, 2006). Bien que nous n'ayons pas pu considérer les mouvements des masses d'air dans le calcul des volumes d'air échantillonnés, cette limite a tout de même été considérée dans l'interprétation de nos résultats. En effet, nous avons comparé les concentrations dans les échantillons d'air pour chacune des méthodes d'échantillonnages séparément. Par ailleurs, au regard des profils de retardateurs de flamme dans les échantillonneurs passifs et actifs d'air co-déployés au sein du LET, nous pouvons valider l'utilisation des échantillonneurs passifs d'air miniatures pour l'échantillonnage de ces PBDE, autres RFH et RFOP présent dans les phases gazeuses et particulaires de l'air.



Lors du premier chapitre, grâce aux échantillonneurs passifs et actifs d'air déployés au sein du LET, nous avons obtenu de précieuses informations sur les variations spatiales et temporelles des retardateurs de flamme dans l'air. Certaines limites de ce chapitre peuvent être en lien avec le nombre restreint d'échantillons collectés. En effet, des mesures uniques correspondant à 72 h de suivi ont été collectées chaque semaine à l'aide des échantillonneurs actifs d'air positionnés à proximité de la cellule d'enfouissement et des bassins de traitement du lixiviat. Bien que ces données obtenues ne nous aient pas permis de tester statistiquement les variations temporelles, nous avons observé des fluctuations dans les concentrations atmosphériques de PBDE, autres RFH et RFOP au cours du temps. De plus, nous avons pu mettre en lien ces variations avec les températures ambiantes moyennes de chacune des périodes de déploiement des échantillonneurs actifs d'air. Il aurait été intéressant d'augmenter le nombre d'échantillonneurs actifs d'air, mais ceci requiert la présence de sources d'alimentation électrique pour leur fonctionnement qui n'étaient pas disponibles à proximité des différentes zones de traitements au sein de ce LET. Enfin, un autre point limite à soulever dans cette étude concerne les échantillonneurs passifs d'air stationnaires disposés au sein du LET qui représentent une mesure intégrée de l'émission des retardateurs de flamme au cours de la période complète de 34 jours de suivi. L'absence de mesures répétées ne permet pas d'associer les variations spatiales et temporelles de la distribution des RFH et RFOP au sein du LET à l'aide des échantillonneurs passifs d'air. Néanmoins, cette mesure intégrée sur 34 jours représente un bon indice de la concentration moyenne de retardateurs de flamme à laquelle l'ensemble des goélands à bec cerclé équipés d'un échantillonneur passif d'air miniature pourraient être exposés au cours de leur période de suivi.

Les limites du deuxième chapitre avaient principalement pour origine l'accessibilité aux données annuelles des matières résiduelles gérées par les LET au cours des cinq années étudiées. En effet,

bien que ces informations puissent être accessibles en vertu de la *Loi sur l'accès aux documents des organismes publics et sur la protection des renseignements personnels* établie par le gouvernement du Québec, des délais importants sont nécessaires pour la réception de ces documents. De ce fait, nous avons été uniquement en mesure d'obtenir ces informations pour l'année 2018, ce qui nécessite une interprétation nuancée de nos résultats. Toutefois, les plans de gestion de chaque LET en exploitation (p. ex. capacité d'enfouissement et nature des matières résiduelles et matériaux de recouvrement) doivent être approuvés par le ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs en accord avec le *Règlement sur l'enfouissement et l'incinération des matières résiduelles (REIMR)*. Ainsi, les caractéristiques spécifiques de chaque LET ne devraient pas varier significativement entre les cinq années de notre étude. Un autre point limite de ce deuxième chapitre est associé à la présence des goélands dans les trois LET d'intérêts. Malheureusement, un faible nombre d'oiseaux (c.-à-d. 13 sur 129 goélands suivis) se sont rendus dans le « *Landfill A* ». Ainsi, pour ne pas écarter les précieuses informations fournies par ces 13 individus, nous avons décidé de rassembler en une seule variable explicative les LET « *Landfill A* » et « *Landfill B* ». Ce choix peut être justifié pour deux raisons, d'une part, les oiseaux se rendant au « *Landfill A* » fréquentaient également le « *Landfill B* » avec des probabilités de présence plus importantes dans ce deuxième LET, et d'autre part, ces deux installations présentaient des caractéristiques similaires en termes de quantités de matière résiduelle reçue et dans l'utilisation de résidus de déchetage automobile comme matériel de recouvrement, qui différaient des caractéristiques du « *Landfill C* ». Toutefois, ce choix amène à devoir nuancer l'interprétation de nos résultats en raison de la difficulté de faire une réelle distinction entre l'effet du tonnage annuel de matières résiduelles enfouies et l'effet de la quantité de résidus de déchetage automobile utilisée sur l'exposition atmosphérique des goélands aux PBDE.

Dans le troisième chapitre de cette thèse, nous avons pu mettre en lien l'exposition par inhalation et co-ingestion de PBDE lors du nettoyage du plumage avec leurs concentrations dans le foie. De plus, nous avons démontré que les niveaux atmosphériques de BDE-28, composé se trouvant majoritairement dans la phase gazeuse de l'air, car peu bromé, dans les échantillonneurs passifs d'air avaient une influence sur les concentrations dans les poumons. Néanmoins, nous n'avons pas été capables de détecter de lien entre les échantillonneurs passifs d'air et la surface de plumes pour l'ensemble des composés bien que les concentrations à la surface des plumes aient influé sur celle du foie. Ces résultats suggèrent que d'autres facteurs pourraient influencer l'accumulation des PBDE dans les tissus des goélands. Les facteurs toxicocinétiques, tels que l'absorption, la distribution, le métabolisme et l'excrétion (ADME), jouent un rôle fondamental dans le devenir d'une substance dans l'organisme. Ces paramètres n'ont pas pu être considérés dans cette étude. En effet, il est difficile de déterminer l'influence des facteurs toxicocinétiques chez des oiseaux sauvages exposés aux PBDE, et d'autres contaminants, de manière simultanée à l'ensemble de ces voies. Par ailleurs, une certaine limitation peut être apportée dans la validation de la contribution de chacune des voies d'exposition atmosphérique puisque le modèle d'équations structurelles n'a pu être appliqué que sur les quatre congénères de PBDE couramment mesurés dans l'environnement et la faune. Afin de s'assurer d'une robustesse des analyses statistiques, nous avons appliqué ce modèle uniquement aux composés pour lesquels la fréquence de quantification dans les échantillonneurs passifs d'air était supérieure à 60 % dans l'ensemble des échantillons. Cette étude apporte de précieuses informations sur l'implication des voies d'exposition atmosphérique de ces composés, mais des études supplémentaires sont nécessaires afin de valider ces découvertes.

### 4.3 Recommandations et perspectives de recherche

#### 4.3.1 Calibration des volumes d'air effectif échantillonnés par les échantillonneurs passifs d'air

Les échantillonneurs passifs d'air miniatures représentent des outils indispensables pour évaluer l'exposition atmosphérique des oiseaux sauvages en milieux terrestres. Cependant, comme mentionnée précédemment, une des limites de cette méthode semi-quantitative est la difficulté d'estimer le volume d'air échantillonné qui peut être influencé par la vitesse et la direction du vent, ainsi que la vitesse de vol de l'oiseau. Par ailleurs, dans cette thèse, les concentrations atmosphériques de la majorité des retardateurs de flamme étaient plus élevées dans les échantillonneurs passifs d'air que dans les échantillonneurs actifs d'air co-déployés aux mêmes endroits dans un des LET. Ces résultats suggèrent que les taux d'échantillonnage seraient sous-estimés dans les échantillonneurs passifs d'air miniatures, ayant donc pour effet la sous-estimation des volumes d'air effectifs échantillonnés par ces derniers. Par conséquent, il serait pertinent de calibrer les valeurs des taux d'échantillonnage de ces échantillonneurs passifs d'air miniatures en se basant sur la méthode des composés de dépuration. Cette approche alternative consiste à injecter des composés chimiques isotopiquement marqués dans les matrices absorbantes qui sont également semi-volatils mais non présents dans l'environnement pour que leur détection n'interfère pas avec l'analyse des composés ciblés (Moreau-Guigon *et al.*, 2007; Moeckel *et al.*, 2009). Lorsque ces molécules sont exposées à l'air ambiant, elles se volatilisent dans l'atmosphère. La quantité perdue dépend de leurs propriétés physicochimiques, du temps d'exposition et de la vitesse du vent (Klánová *et al.*, 2007). Les taux d'échantillonnage des échantillonneurs passifs d'air sont ensuite dérivés à partir du taux de volatilisation des composés de dépuration dans les matrices absorbantes à la fin du temps d'exposition (Shoeib et Harner, 2002; Tuduri *et al.*, 2012). Toutefois, cette méthode couramment utilisée pour des composés dans la phase gazeuse uniquement doit tout

d'abord être optimisée pour estimer les taux d'échantillonnage des polluants organiques semi-volatils qui se partitionnent entre la phase gazeuse et particulaire de l'air. Pour cela, il faudrait en premier lieu réaliser des tests dans des chambres de calibration en laboratoire afin de sélectionner les composés de dépuration représentant au mieux le comportement et la dynamique environnementale des RFH et RFOP. Par la suite, une phase d'expérimentation in situ dans des environnements extérieurs où les échantillonneurs passifs d'air injectés avec des composés de dépuration seraient co-déployés avec des échantillonneurs actifs d'air devrait permettre d'affiner l'estimation des taux d'échantillonnage. Cette approche basée sur les composés de dépuration serait particulièrement utile afin d'obtenir des concentrations comparables entre des échantillonneurs passifs d'air déployés sur plusieurs espèces d'oiseaux ou des populations différentes évoluant dans des environnements hétérogènes.

#### 4.3.2 Absorption, distribution, métabolisme et excrétion des RFH

Au cours de cette étude, nous avons pu montrer la contribution des voies d'exposition par inhalation et co-ingestion lors de l'entretien du plumage dans le foie des goélands à bec cerclé. Cette découverte a permis d'apporter un premier regard sur l'importance des voies d'exposition atmosphérique aux PBDE chez les oiseaux en milieux urbains. Toutefois, nos résultats suggèrent que d'autres facteurs biologiques pourraient influencer l'assimilation, la distribution et l'excrétion de ces composés par l'organisme. Les facteurs toxicocinétiques sont déterminants pour leur devenir dans l'organisme et cela peut également influencer la toxicité de ces composés xénobiotiques. Par ailleurs, selon la voie d'exposition ces composés pourront atteindre la circulation sanguine puis se répartiront dans les différents tissus en fonction de leurs propriétés physicochimiques. Dans ces tissus, des transformations métaboliques pourront avoir lieu afin de transformer la molécule mère

en métabolites plus hydrosolubles afin de faciliter leur élimination par les urines ou les fèces. Cependant, en raison du fait que les goélands à bec cerclé soient exposés à divers contaminants environnementaux et par de multiples voies d'entrées, il est difficile de hiérarchiser la contribution de chacune de ces voies d'exposition aux retardateurs de flamme. De plus, les différents retardateurs de flamme présentent une capacité de biodisponibilité et d'assimilation différente au sein des organismes (Birnbaum et Staskal, 2003). Déterminer les taux d'assimilation de ces composés pour chacune des voies d'exposition (c.-à-d. l'inhalation, la co-ingestion lors de l'entretien de plumes ainsi que l'ingestion alimentaire) est essentielle pour comprendre la dynamique et le devenir de ces composés dans l'environnement et les organismes. Pour ce faire, des congénères de PBDE isotopiquement marqués pourraient être administrés à des oiseaux en laboratoire par inhalation dans une chambre d'inhalation expérimentale en soumettant les narines à un flux d'air, en aspergeant les plumes de poussières puis en laissant l'oiseau se nettoyer les plumes et finalement par voie orale mélangée à la nourriture. La comparaison entre les concentrations de ces composés dans les poumons, à la surface des plumes, dans l'huile uropygienne, dans le contenu stomacal, la paroi intestinale, le foie et les fèces permettrait de déterminer les taux d'assimilation des retardateurs de flamme, donc d'évaluer leur biodisponibilité, ce pour chacune des voies d'exposition.

#### 4.3.3 Les retardateurs de flamme alternatifs : des composés à surveiller

Pour donner suite aux réglementations sur la production et l'utilisation des PBDE, plusieurs substituts chimiques sont actuellement utilisés comme ignifugeants alternatifs. Au cours de cette thèse, nous avons montré l'omniprésence de RFOP et autres RFH alternatifs dans l'air au sein d'un important LET de la région de Montréal, ainsi que la présence de certains de ces composés dans

les échantillonneurs passifs d'air miniatures transportés par les goélands. Cependant, nous n'avons pas été en mesure d'examiner les voies d'exposition de ces composés. Mais cela ne signifie pas que les goélands à bec cerclé ne sont pas exposés à ces retardateurs de flamme alternatifs. En effet, comme les précédentes études réalisées sur les goélands à bec cerclé le démontre (p. ex. Desjardins *et al.*, 2019 ; Gentes *et al.*, 2015 ; Sorais *et al.*, 2021), nous avons observé la présence de composés RFH alternatifs (c.-à-d. HBB, PBEB, *anti*-DP et Chlordene plus) dans les matrices biologiques prélevées sur ces oiseaux, avec les plus fortes concentrations mesurées à la surface des plumes et dans le foie. Il apparaît donc nécessaire dans le futur de continuer le suivi des concentrations des RFH alternatifs et RFOP dans les matrices abiotiques et biotiques afin d'appréhender leur présence, leur devenir et leur impact sur les organismes.

#### 4.3.4 Exposition humaine

Dans cette thèse, nous avons pu montrer la présence de RFH et RFOP dans l'air au sein d'un des LET de la région de Montréal, ainsi que la contribution de l'inhalation dans l'exposition aux PBDE des goélands à bec cerclé utilisant ces sites pour leur recherche de nourriture. Or, l'air qu'inhalent les goélands lorsqu'ils se rendent dans les LET est le même que celui auquel sont exposés plusieurs travailleurs déchargeant, déplaçant et compactant les matières résiduelles au quotidien dans ces sites. Plusieurs études ont démontré que l'exposition humaine dans les environnements intérieurs se produisait principalement par inhalation et ingestion accidentelle de poussières domestiques comme les principales voies d'exposition aux retardateurs de flamme (Harrad *et al.*, 2006 ; Lee *et al.*, 2020 ; Li *et al.*, 2019). Ainsi, ces résultats amènent des interrogations légitimes quant à l'exposition des travailleurs qui sont en contact étroit avec ces matières résiduelles et les poussières générées par leur compactage, ainsi que les matériaux de recouvrement durant plusieurs heures

hebdomadairement. Il serait donc important de s'intéresser à l'exposition des employés dans ces LET en analysant des échantillons d'air collectés dans l'habitacle des véhicules utilisés lors de la gestion des matières résiduelles, les bâtiments, ainsi qu'à l'extérieur à proximité des différentes zones d'enfouissement. Ensuite, pour permettre de mettre en relation ces concentrations atmosphériques avec l'exposition des travailleurs, des prises de sang pourront être réalisées pour comparer les niveaux et les profils de retardateurs de flamme.

#### 4.3.5 Suivi environnemental au sein des LET

Au Québec, le *Règlement sur l'enfouissement et l'incinération des matières résiduelles (REIMR)* exige le suivi de plusieurs paramètres environnementaux, tel que la qualité de l'eau, des eaux souterraines et des eaux de surface, afin de s'assurer que les activités du site n'ont pas d'impacts négatifs sur l'environnement et la qualité de vie de la population avoisinante. Néanmoins, les principales préoccupations sont associées aux biogaz et au lixiviat générés par ces sites, et aucune ne concerne le suivi de la qualité de l'air ambiant. Évaluer la qualité de l'air au sein des LET est pourtant un paramètre indispensable afin d'appréhender l'exposition des travailleurs, de la population vivant à proximité ainsi que la faune sauvage utilisant ces sites. De plus, l'absence de critères de qualité de l'environnement relatifs aux retardateurs de flamme établis et alternatifs est un facteur limitant dans l'évaluation de l'émission de ces composés dans l'environnement. Il serait donc pertinent de modifier les critères de biosurveillance des paramètres environnementaux dans les directives gouvernementales, afin d'inclure la qualité de l'air ambiant, ainsi qu'en considérant les retardateurs de flamme et d'autres polluants organiques persistants.



ANNEXE A

SUPPORTING INFORMATION:

SPATIAL AND TEMPORAL VARIATIONS OF HALOGENATED FLAME RETARDANTS  
AND ORGANOPHOSPHATE ESTERS IN LANDFILL AIR: POTENTIAL LINKAGES WITH  
GULL EXPOSURE

**Table A.1** Instrumental detection limits (IDLs) (pg) and mean mass ( $\pm$  SEM) of 15 organophosphate esters (OPEs) in passive air sampler (PAS) field blanks (pg) and active air sampler (AAS) solvent blanks (pg). The compound mass represents the total mass (pg) of each compound extracted from the entire sorbent (each unit) based on a final volume of 1 mL of solvent.

<b>OPE</b>	<b>Full name</b>	<b>CAS</b>	<b>IDL (pg)</b>	<b>Field blank PAS (pg)</b>	<b>Solvent blank AAS (pg)</b>
<b>TPrP</b>	Tri-propyl phosphate	513-08-6	50.0	< IDL	< IDL
<b>TnBP</b>	Tri-n-butyl phosphate	126-73-8	50.0	< IDL	1,674 $\pm$ 804
<b>TCEP</b>	Tris(2-chloroethyl) phosphate	115-96-8	100.0	33,170 $\pm$ 7424	32,198 $\pm$ 7,815
<b>TCPP</b>	Tris(2-chloro-1-methylethyl) phosphate	13674-84-5	50.0	< IDL	< IDL
<b>TCPP2</b>	Bis(2-chloro-1-methylethyl) (2-chloropropyl) phosphate	76025-08-6	50.0	< IDL	< IDL
<b>TCPP3</b>	Bis(2-chloropropyl) (2-chloro-1-methylethyl) phosphate	76649-15-5	50.0	< IDL	< IDL
<b>TDCPP</b>	Tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphate	13674-87-8	50.0	< IDL	934 $\pm$ 934
<b>TPhP</b>	Triphenyl phosphate	115-86-6	10.0	356 $\pm$ 356	886 $\pm$ 641
<b>EHDPP</b>	2-Ethylhexyl diphenyl phosphate	1241-94-7	50.0	208 $\pm$ 208	437 $\pm$ 437
<b>TBOEP</b>	Tris(2-butoxyethyl) phosphate	78-51-3	500.0	< IDL	< IDL
<b>TEHP</b>	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	78-42-2	50.0	< IDL	< IDL
<b>ToCP</b>	Tri-o-cresyl phosphate	78-30-8	10.0	< IDL	< IDL
<b>TmCP</b>	Tri-m-cresyl phosphate	563-04-2	10.0	< IDL	< IDL
<b>TpCP</b>	Tri-p-cresyl phosphate	78-32-0	10.0	< IDL	< IDL
<b>T2IPPP</b>	tris(2-isopropylphenyl) phosphate	64532-95-2	50.0	< IDL	< IDL

**Table A.2** Instrumental detection limits (IDLs) (pg) and mean mass ( $\pm$  SEM) of 35 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in passive air sampler (PAS) field blanks (pg) and active air sampler (AAS) solvent blanks (pg). The compound mass represents the total mass (pg) of each compound extracted from the entire sorbent (each unit) based on a final volume of 1 mL of solvent.

<b>PBDE</b>	<b>CAS</b>	<b>IDL (pg)</b>	<b>Field blank PAS (pg)</b>	<b>Solvent blank AAS (pg)</b>
<b>BDE-7</b>	171977-44-9	10.0	25.0 $\pm$ 5.0	15.0 $\pm$ 15.0
<b>BDE-10</b>	51930-04-2	10.0	10.0 $\pm$ 0.0	10.0 $\pm$ 10.0
<b>BDE-15</b>	2050-47-7	10.0	< IDL	< IDL
<b>BDE-17</b>	147217-75-2	10.0	20.0 $\pm$ 20.0	10.0 $\pm$ 10.0
<b>BDE-28 /PBT</b>	41318-75-6 /24968-12-5	10.0	55.0 $\pm$ 5.0	95 $\pm$ 15.0
<b>BDE-47</b>	5436-43-1	10.0	135 $\pm$ 25.0	180 $\pm$ 10.0
<b>BDE-49</b>	243982-82-3	10.0	70.0 $\pm$ 70.0	210 $\pm$ 50.0
<b>BDE-66</b>	189084-61-5	10.0	5.0 $\pm$ 5.0	15.0 $\pm$ 15.0
<b>BDE-71</b>	189084-62-6	10.0	< IDL	< IDL
<b>BDE-77</b>	93703-48-1	10.0	5.0 $\pm$ 5.0	5.0 $\pm$ 5.0
<b>BDE-85</b>	182346-21-0	10.0	< IDL	15.0 $\pm$ 15.0
<b>BDE-99</b>	60348-60-9	10.0	40.0 $\pm$ 10.0	25.0 $\pm$ 25.0
<b>BDE-100</b>	189084-64-8	10.0	10.0 $\pm$ 10.0	10.0 $\pm$ 10.0
<b>BDE-119</b>	189084-66-0	10.0	< IDL	< IDL
<b>BDE-126</b>	366791-32-4	10.0	10.0 $\pm$ 10.0	10.0 $\pm$ 10.0
<b>BDE-138</b>	182677-30-1	10.0	< IDL	< IDL
<b>BDE-139</b>	446254-96-2	10.0	< IDL	< IDL

<b>PBDE</b>	<b>CAS</b>	<b>IDL (pg)</b>	<b>Field blank PAS (pg)</b>	<b>Solvent blank AAS (pg)</b>
<b>BDE-140</b>	446254-96-2	10.0	< IDL	< IDL
<b>BDE-153</b>	68631-49-2	10.0	< IDL	5.0 ± 5.0
<b>BDE-154 /BB-153</b>	207122-15-4 /59080-40-9	10.0	5.0 ± 5.0	< IDL
<b>BDE-171</b>	446255-19-2	10.0	< IDL	< IDL
<b>BDE-180</b>	446255-26-1	10.0	< IDL	< IDL
<b>BDE-183 /Dec-604</b>	207122-16-5 /71245-27-7	10.0	< IDL	< IDL
<b>BDE-184</b>	117948-63-7	10.0	< IDL	< IDL
<b>BDE-191</b>	446255-30-7	10.0	< IDL	< IDL
<b>BDE-196</b>	446255-39-6	10.0	10.0 ± 10.0	10.0 ± 10.0
<b>BDE-197 /-204</b>	117964-21-3 /446255-54-5	20.0	10.0 ± 10.0	20.0 ± 20.0
<b>BDE-201</b>	446255-50-1	10.0	10.0 ± 0.0	10.0 ± 10.0
<b>BDE-203</b>	337513-72-1	20.0	25.0 ± 5.5	15.0 ± 15.0
<b>BDE-205</b>	446255-56-7	40.0	< IDL	< IDL
<b>BDE-206</b>	63936-56-1	230	< IDL	< IDL
<b>BDE-207</b>	437701-79-6	30.0	5.0 ± 5.0	10.0 ± 10.0
<b>BDE-208</b>	437701-79-6	40.0	< IDL	5.0 ± 5.0
<b>BDE-209</b>	1163-19-5	90.0	290 ± 40.0	880 ± 250

BDE-28 co-eluted with polybutylene terephthalate (PBT), BDE-154 co-eluted with 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl (BB-153), BDE-183 co-eluted with Dechlorane-604 (Dec-604), and BDE-197 co-eluted with BDE-204.

**Table A.3** Instrumental detection limits (IDLs) (pg) and mean mass ( $\pm$  SEM) of 12 emerging halogenated flame retardants (HFRs) in passive air sampler (PAS) field blanks (pg) and active air sampler (AAS) solvent blanks (pg). The compound mass represents the total mass (pg) of each compound extracted from the entire sorbent (each unit) based on a final volume of 1 mL of solvent.

<b>Emerging HFR</b>	<b>Full name</b>	<b>CAS</b>	<b>IDL (pg)</b>	<b>Field blank PAS (pg)</b>	<b>Solvent blank AAS (pg)</b>
<b>Cplus</b>	Chlordene plus	13560-91-3	10.0	< IDL	< IDL
<b>DBCD</b>	Dibromochlordene	18300-04-4	200	< IDL	< IDL
<b>DBDPE</b>	Decabromodiphenyl ethane	84852-53-9	360	< IDL	< IDL
<b><i>syn</i>-DP</b>	<i>syn</i> -Dechlorane Plus	135821-03-3	40.0	45.0 $\pm$ 45.0	< IDL
<b><i>anti</i>-DP</b>	<i>anti</i> -Dechlorane Plus	135821-74-8	10.0	110 $\pm$ 90.0	420 $\pm$ 390
<b>Dec-601</b>	Dechlorane-601	13560-90-2	20.0	< IDL	< IDL
<b>Dec-602</b>	Dechlorane-602	31107-44-5	20.0	< IDL	< IDL
<b>Dec-603</b>	Dechlorane-603	13560-92-4	140	< IDL	< IDL
<b>Dec-604 CB</b>	Dechlorane-604 Component B	56890-89-2	10.0	< IDL	< IDL
<b>HBB</b>	Hexabromobenzene	87-82-1	10.0	15.0 $\pm$ 5.0	70.0 $\pm$ 60.0
<b>OBIND</b>	Octabromotrimethylphenylindane	155613-93-7	60.0	< IDL	< IDL
<b>PBEB</b>	Pentabromoethylbenzene	85-22-3	10.0	25.0 $\pm$ 5.0	10.0 $\pm$ 10.0

Cplus: Chlordene plus, DBDPE: Decabromodiphenyl ethane, *syn*-Dechlorane Plus (*syn*-DP) co-eluted with bis(2-ethylhexyl)tetra-bromophthalate (BEHTBP), *anti*-Dechlorane plus (*anti*-DP), Dec: Dechlorane, Dec-604 CB: Dec-604 Component B, HBB: hexabromobenzene, OBIND: octabromotrimethylphenylindane, PBEB: pentabromoethylbenzene.

**Table A.4** Input parameters for polyurethane foam (PUF)-based passive air sampler (PAS) theoretical model (Harner, 2017).

<b>Characteristics of passive sampling media (PAS PUF disk)</b>	
Volume (m <sup>3</sup> )	1.97E-06
Effective film thickness, D <sub>film</sub> (m)	3.00E-03
Density (g/m <sup>3</sup> )	2.30E+04
Surface area (m <sup>2</sup> )	6.57E-04
Mass of PUF (g)	4.53E-02
<b>Characteristics of atmospheric particles</b>	
Total suspended particle concentrations (ug/m <sup>3</sup> )	25
Organic matter fraction of particles (f <sub>OM</sub> )	0.2
Particle phase sampling R as fraction of gas-phase R (i.e. $\phi_{R,P}$ )	1
<b>Sampling parameters</b>	
<b>Average temperatures over the sampling period (°C)</b>	
Stationary landfill PASs	13.5
Gull PASs	14.6
<b>Average deployment time (days)</b>	
Stationary landfill PASs	34
Gull PASs	10.5 ± 0.4
Effective gas-phase sampling rate, R <sub>g</sub> (m <sup>3</sup> /day)	4.00
Air-side mass-transfer coefficient, k <sub>A</sub> (cm/sec)	7.05

The effective air volume ( $V_{AIR}$ ) ( $m^3$ ) for passive air samples was calculated using Eq.1:

$$V_{AIR} = K_{PUF-AIR} \times V_{PUF} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{d \times k_A}{K_{PUF-AIR} \times D_{film}}\right) \right] \quad (\text{Eq. 1})$$

where  $K_{PUF-AIR}$  is the passive sampling PUF-air partition coefficient, which is correlated with the octanol-air partition coefficient  $K_{OA}$ ,  $V_{PUF}$  is the volume of the PUF disk ( $m^3$ ),  $d$  the deployment time (days),  $D_{film}$  the effective thickness of the PUF disks (m), and  $k_A$  the air side mass-transfer coefficient (cm/sec) calculated as the ratio of the sampling rate ( $R_g$ ) and the area of the PUF disks ( $m^2$ ). The sampling rate value was determined based on previous studies that have shown that the linear phase sampling rate was about  $4 m^3/\text{day}$  for persistent organic pollutants (Harner, 2017 ; Pozo *et al.*, 2009 ; Shoeib et Harner, 2002).

$$V_{AIR,TRUE} = V_{AIR} \times (1 - \Phi + \Phi \times \Phi_{R,P}) \quad (\text{Eq. 2})$$

$V_{AIR,TRUE}$  equation (Eq. 2) allows users to calculate a corrected effective air volume when particle-phase sampling rates are reduced relative to gas-phase sampling rates, where  $\Phi$  represent fraction in particle phase and  $\Phi_{R,P}$  the particle phase sampling R as fraction of gas-phase R. Harner (2014) have shown that particle and gas phase compounds were sampled at the same rate using Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) network type sampler. Therefore, in the present study, we estimated that the particle phase sampling rate was equal to that of the gas-phase (i.e.  $\Phi_{R,P} = 1$ ).

$$C_{AIR} = \frac{C_{PUF}}{V_{AIR,TRUE}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Air concentration of each compound ( $C_{AIR}$ ) ( $pg/m^3$ ) (Eq. 3) was calculate by dividing  $C_{PUF}$ , the total mass of each compound in PUF disks ( $pg/PUF$  disks) with  $V_{AIR,TRUE}$  ( $m^3$ ), the corrected effective air volume.

**Table A.5** Mean  $K'_{\text{PUF-AIR}}$  (no dimension) and  $V_{\text{AIR,TRUE}}$  ( $\text{m}^3$ ) ( $\pm$  SEM) of OPEs, PBDEs and emerging HFRs in stationary and gull PASs derived from the model published online by Harner (2017).

Compound	$K'_{\text{PUF-AIR}}$	$V_{\text{AIR,TRUE}}$ ( $\text{m}^3$ )	$K'_{\text{PUF-AIR}}$	$V_{\text{AIR,TRUE}}$ ( $\text{m}^3$ )
<i>OPEs</i>	<i>Stationary PAS landfill</i>		<i>Gull PAS</i>	
<b>TnBP</b>	$6.9\text{E}^{+07}$	86	$5.6\text{E}^{+07} \pm 3.1\text{E}^{+06}$	$34 \pm 0.8$
<b>TCEP</b>	$2.4\text{E}^{+06}$	5	$2.2\text{E}^{+06} \pm 5.0\text{E}^{+04}$	$4 \pm 0.1$
<b>TCPP</b>	$9.4\text{E}^{+06}$	19	$8.6\text{E}^{+06} \pm 2.2\text{E}^{+05}$	$15 \pm 0.3$
<b>TDCPP</b>	$2.2\text{E}^{+08}$	117	$2.0\text{E}^{+08} \pm 6.3\text{E}^{+06}$	$39 \pm 1.2$
<b>TPhP</b>	$1.9\text{E}^{+08}$	114	$1.7\text{E}^{+08} \pm 5.4\text{E}^{+06}$	$38 \pm 1.2$
<b>EHDPP</b>	$6.4\text{E}^{+08}$	129	$5.6\text{E}^{+08} \pm 1.9\text{E}^{+07}$	$40 \pm 1.3$
<i>Range</i>	$2.4\text{E}^{+06} - 6.4\text{E}^{+08}$	<i>5 - 129</i>	$2.2\text{E}^{+06} - 5.6\text{E}^{+08}$	<i>4 - 40</i>
<i>PBDEs</i>	<i>Stationary PAS landfill</i>		<i>Gull PAS</i>	
<b>BDE-7</b>	$4.0\text{E}^{+06}$	8	$3.8\text{E}^{+06} \pm 8.7\text{E}^{+04}$	$7 \pm 0.2$
<b>BDE-10</b>	$2.3\text{E}^{+06}$	5	$2.2\text{E}^{+06} \pm 5.0\text{E}^{+04}$	$4 \pm 0.1$
<b>BDE-17</b>	$2.8\text{E}^{+07}$	50	$2.6\text{E}^{+07} \pm 5.9\text{E}^{+05}$	$28 \pm 0.7$
<b>BDE-28</b>	$3.8\text{E}^{+07}$	62	$3.5\text{E}^{+07} \pm 8.2\text{E}^{+05}$	$31 \pm 0.8$
<b>BDE-47</b>	$2.1\text{E}^{+08}$	116	$1.9\text{E}^{+08} \pm 5.9\text{E}^{+06}$	$40 \pm 1.4$
<b>BDE-49</b>	$2.3\text{E}^{+08}$	118	$2.1\text{E}^{+08} \pm 6.4\text{E}^{+06}$	$41 \pm 1.5$
<b>BDE-66</b>	$3.6\text{E}^{+08}$	124	$3.3\text{E}^{+08} \pm 1.1\text{E}^{+07}$	$41 \pm 1.5$
<b>BDE-77</b>	$3.4\text{E}^{+08}$	123	$3.1\text{E}^{+08} \pm 9.1\text{E}^{+06}$	$41 \pm 1.5$
<b>BDE-85</b>	$1.2\text{E}^{+09}$	132	$1.1\text{E}^{+09} \pm 3.4\text{E}^{+07}$	$42 \pm 1.6$
<b>BDE-99</b>	$6.4\text{E}^{+08}$	129	$5.8\text{E}^{+08} \pm 1.7\text{E}^{+07}$	$42 \pm 1.6$
<b>BDE-100</b>	$5.6\text{E}^{+08}$	128	$5.0\text{E}^{+08} \pm 1.6\text{E}^{+07}$	$42 \pm 1.6$
<b>BDE-126</b>	$2.2\text{E}^{+09}$	134	$1.9\text{E}^{+09} \pm 6.9\text{E}^{+07}$	$43 \pm 1.6$

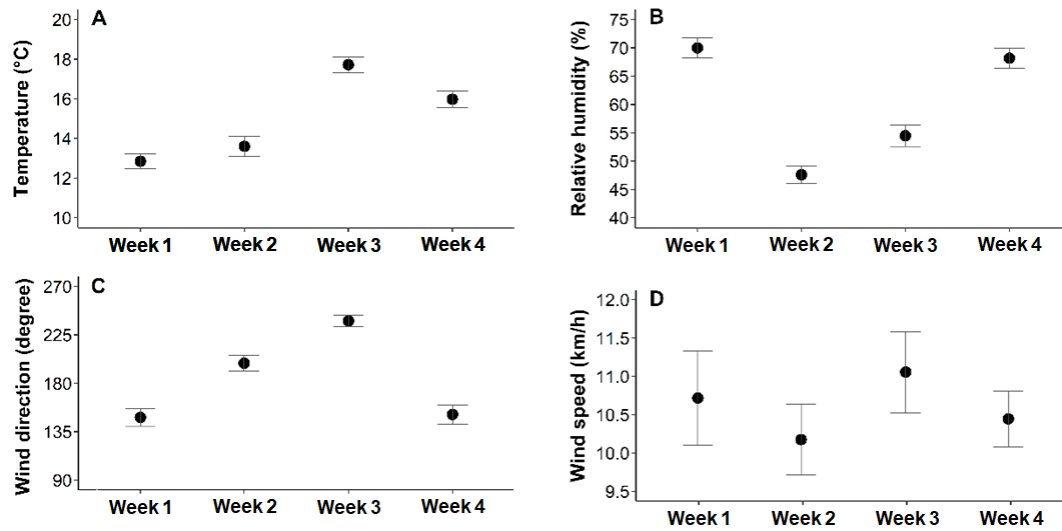


<b>Compound</b>	<b>K'PUF-AIR</b>	<b>V<sub>AIR,TRUE</sub> (m<sup>3</sup>)</b>	<b>K'PUF-AIR</b>	<b>V<sub>AIR,TRUE</sub> (m<sup>3</sup>)</b>
<b>BDE-153</b>	1.4E <sup>+09</sup>	133	1.4E <sup>+09</sup> ± 4.3E <sup>+07</sup>	42 ± 1.6
<b>BDE-154</b>	1.6E <sup>+09</sup>	133	1.3E <sup>+09</sup> ± 4.0E <sup>+07</sup>	42 ± 1.6
<b>BDE-183</b>	1.6E <sup>+09</sup>	133	1.5E <sup>+09</sup> ± 4.1E <sup>+07</sup>	42 ± 1.6
<b>BDE-196</b>	1.3E <sup>+09</sup>	132	1.2E <sup>+09</sup> ± 3.3E <sup>+07</sup>	42 ± 1.6
<b>BDE-197</b>	1.3E <sup>+09</sup>	132	1.2E <sup>+09</sup> ± 3.3E <sup>+07</sup>	42 ± 1.6
<b>BDE-201</b>	1.3E <sup>+09</sup>	132	1.2E <sup>+09</sup> ± 3.3E <sup>+07</sup>	42 ± 1.6
<b>BDE-203</b>	1.3E <sup>+09</sup>	132	1.2E <sup>+09</sup> ± 3.3E <sup>+07</sup>	42 ± 1.6
<b>BDE-207</b>	1.3E <sup>+09</sup>	132	1.2E <sup>+09</sup> ± 3.3E <sup>+07</sup>	42 ± 1.6
<b>BDE-209</b>	1.3E <sup>+09</sup>	132	1.2E <sup>+09</sup> ± 3.3E <sup>+07</sup>	42 ± 1.6
<i>Range</i>	<i>2.3E<sup>+06</sup> - 1.3E<sup>+09</sup></i>	<i>5 - 132</i>	<i>2.2E<sup>+06</sup> - 1.2E<sup>+09</sup></i>	<i>4 - 42</i>
<i>emerging HFRs</i>	<i>Stationary PAS landfill</i>		<i>Gull PAS</i>	
<b>PBEB</b>	1.8E <sup>+07</sup>	34	1.6E <sup>+07</sup> ± 7.5E <sup>+05</sup>	23 ± 0.5
<b>HBB</b>	2.1E <sup>+07</sup>	40	1.9E <sup>+07</sup> ± 8.8E <sup>+05</sup>	25 ± 0.5
<b>anti-DP</b>	1.5E <sup>+11</sup>	136	1.3E <sup>+11</sup> ± 7.2E <sup>+09</sup>	42 ± 1.6
<i>Range</i>	<i>1.8E<sup>+07</sup> - 1.5E<sup>+11</sup></i>	<i>34 - 136</i>	<i>1.6E<sup>+07</sup> - 1.3E<sup>+11</sup></i>	<i>23 - 42</i>

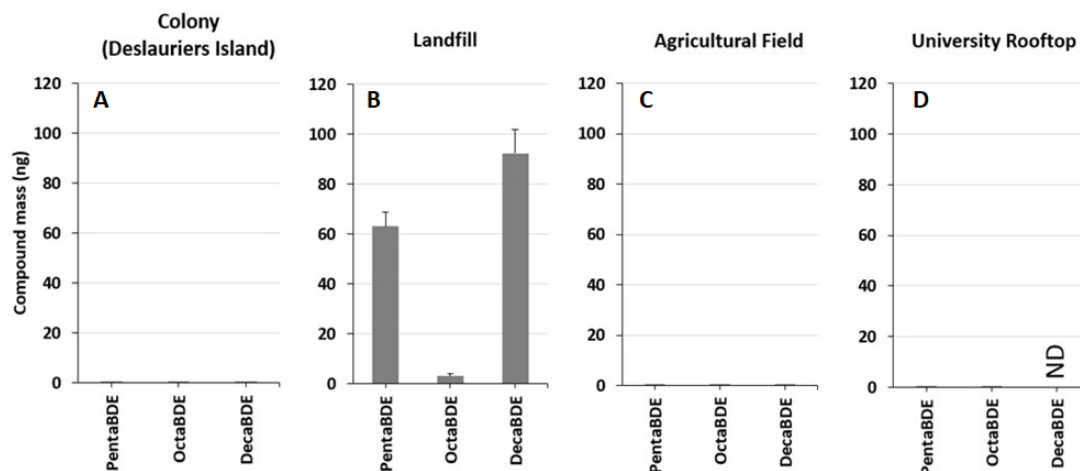
**Table A.6** Mean ( $\pm$  SEM) air concentrations ( $\text{pg}/\text{m}^3$ ) of OPEs, PBDEs and emerging HFRs in stationary PASs and AASs within landfill, and gull PASs. Means are reported for all combined landfill areas and/or deployment weeks (AASs only) for stationary PASs (six areas) and AASs (two areas), and sexes of the gulls (males and females).

<b>Compound</b>	<b>Stationary PAS landfill</b>	<b>AAS landfill</b>	<b>Gull PAS</b>
<b>TnBP</b>	22.4 $\pm$ 7.3	243 $\pm$ 92.2	< IDL
<b>TCEP</b>	2,383 $\pm$ 368	109 $\pm$ 8.7	17,771 $\pm$ 2,943
<b>TCPP</b>	601 $\pm$ 163	69.4 $\pm$ 13.5	< IDL
<b>TDCPP</b>	11.0 $\pm$ 2.5	22.6 $\pm$ 5.5	< IDL
<b>TPhP</b>	6.6 $\pm$ 1.5	5.3 $\pm$ 1.0	11,503 $\pm$ 1,451
<b>EHDPP</b>	4.7 $\pm$ 1.0	3.3 $\pm$ 0.9	< IDL
<b>TmCP</b>	< IDL	1.1 $\pm$ 0.3	< IDL
<b>T2IPPP</b>	< IDL	0.1 $\pm$ 0.1	< IDL
<b>BDE-7</b>	1.2 $\pm$ 0.4	< IDL	1.9 $\pm$ 0.4
<b>BDE-10</b>	1.5 $\pm$ 0.5	< IDL	4.1 $\pm$ 0.5
<b>BDE-17</b>	0.2 $\pm$ 0.1	0.1 $\pm$ 0.01	0.6 $\pm$ 0.1
<b>BDE-28</b>	0.7 $\pm$ 0.1	0.2 $\pm$ 0.02	0.7 $\pm$ 0.2
<b>BDE-47</b>	2.3 $\pm$ 0.2	1.9 $\pm$ 0.5	7.4 $\pm$ 2.4
<b>BDE-49</b>	0.8 $\pm$ 0.2	0.1 $\pm$ 0.03	1.0 $\pm$ 0.3
<b>BDE-66</b>	0.1 $\pm$ 0.03	0.04 $\pm$ 0.01	0.7 $\pm$ 0.1
<b>BDE-77</b>	0.1 $\pm$ 0.02	< IDL	0.4 $\pm$ 0.1
<b>BDE-85</b>	< IDL	0.1 $\pm$ 0.04	0.8 $\pm$ 0.1

<b>Compound</b>	<b>Stationary PAS landfill</b>	<b>AAS landfill</b>	<b>Gull PAS</b>
<b>BDE-99</b>	1.3 ± 0.3	1.6 ± 0.8	6.1 ± 1.9
<b>BDE-100</b>	0.2 ± 0.04	0.4 ± 0.2	1.3 ± 0.4
<b>BDE-126</b>	0.03 ± 0.01	< IDL	0.5 ± 0.1
<b>BDE-153</b>	0.2 ± 0.03	0.2 ± 0.1	< IDL
<b>BDE-154</b>	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.1	1.4 ± 0.2
<b>BDE-183</b>	0.1 ± 0.01	< IDL	< IDL
<b>BDE-196</b>	0.04 ± 0.02	< IDL	0.6 ± 0.1
<b>BDE-197</b>	0.1 ± 0.02	< IDL	1.3 ± 0.2
<b>BDE-201</b>	0.1 ± 0.03	< IDL	0.8 ± 0.1
<b>BDE-203</b>	0.02 ± 0.01	< IDL	1.2 ± 0.2
<b>BDE-206</b>	< IDL	0.2 ± 0.1	< IDL
<b>BDE-207</b>	<IDL	0.2 ± 0.1	1.6 ± 0.3
<b>BDE-208</b>	< IDL	0.1 ± 0.04	< IDL
<b>BDE-209</b>	14.3 ± 2.3	3.4 ± 1.5	46.2 ± 8.0
<b>PBEB</b>	0.09 ± 0.1	0.04 ± 0.01	<IDL
<b>HBB</b>	0.4 ± 0.1	0.1 ± 0.02	0.1 ± 0.04
<b>anti-DP</b>	2.3 ± 0.8	0.2 ± 0.1	1.30 ± 0.9



**Figure A.1** Mean ( $\pm$  SEM) (A) ambient air temperature ( $^{\circ}$ C), (B) relative humidity (%), (C) wind direction (degree) and (D) wind speed (km/h) for each AAS sampling week. Meteorological data were obtained from the nearest meteorological station from the landfill located 32 km away during the 72-hour deployment period and the preceding 72 hours. Week 1: May 01-07, 2018; Week 2: May 11-17, 2018; Week 3: May 20-26, 2018; and Week 4: June 01-07, 2018.



**Figure A.2** Mean ( $\pm$  SEM) compound masses (ng) of three PBDE mixtures in stationary PASs deployed on: A) Deslauriers Island, St. Lawrence River (ring-billed gull colony), B) a major landfill in the Montreal area (different from that in the present study), C) an agricultural field, and D) on university rooftop in downtown Montreal (Université du Québec à Montréal). ND: not detected (Verreault J, Sorais M; unpublished data).

ANNEXE B

SUPPORTING INFORMATION:

IMPACT OF LANDFILL CHARACTERISTICS ON THE ATMOSPHERIC EXPOSURE TO  
HALOGENATED FLAME RETARDANTS IN GULLS

**Table B.1** Method limits of detection (MLODs), method limits of quantification (MLOQs), and mean concentrations ( $\pm$  standard deviation) of 35 PBDE congeners determined in procedural (laboratory) and field blanks (passive air samplers- PAS).

<b>Congener</b>	<b>MLOD</b>	<b>MLOQ</b>	<b>Procedural blank</b>	<b>Field blank</b>
<b>BDE-7</b>	0.01	0.01	0.01 $\pm$ 0.01	0.03 $\pm$ 0.02
<b>BDE-10</b>	0.01	0.01	0.01 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.01
<b>BDE-15</b>	0.01	0.03	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b>BDE-17</b>	0.01	0.01	0.01 $\pm$ 0.01	0.01 $\pm$ 0.01
<b>BDE-28/PBT</b>	0.01	0.01	0.03 $\pm$ 0.02	0.06 $\pm$ 0.04
<b>BDE-47</b>	0.01	0.02	0.14 $\pm$ 0.11	0.22 $\pm$ 0.08
<b>BDE-49</b>	0.01	0.02	0.04 $\pm$ 0.04	0.07 $\pm$ 0.07
<b>BDE-66</b>	0.01	0.02	0.01 $\pm$ 0.01	0.01 $\pm$ 0.01
<b>BDE-71</b>	0.01	0.01	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b>BDE-77</b>	0.01	0.02	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b>BDE-85</b>	0.01	0.02	0.01 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.04
<b>BDE-99</b>	0.01	0.04	0.07 $\pm$ 0.08	0.07 $\pm$ 0.05
<b>BDE-100</b>	0.01	0.04	0.02 $\pm$ 0.02	0.02 $\pm$ 0.01
<b>BDE-119</b>	0.01	0.03	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b>BDE-126</b>	0.01	0.02	0.01 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.03
<b>BDE-138</b>	0.01	0.05	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b>BDE-139</b>	0.01	0.03	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b>BDE-140</b>	0.01	0.03	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b>BDE-153</b>	0.01	0.02	0.01 $\pm$ 0.02	0.01 $\pm$ 0.01
<b>BDE-154/BB-153</b>	0.01	0.01	0.01 $\pm$ 0.02	0.03 $\pm$ 0.06
<b>BDE-171</b>	0.01	0.05	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00

<b>Congener</b>	<b>MLOD</b>	<b>MLOQ</b>	<b>Procedural blank</b>	<b>Field blank</b>
<b>BDE-180</b>	0.01	0.02	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
<b>BDE-183/Dec-604</b>	0.01	0.03	0.00 ± 0.00	0.02 ± 0.03
<b>BDE-184</b>	0.01	0.04	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
<b>BDE-191</b>	0.01	0.01	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
<b>BDE-196</b>	0.01	0.03	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.02
<b>BDE-197/-204</b>	0.02	0.07	0.00 ± 0.01	0.02 ± 0.03
<b>BDE-201</b>	0.01	0.03	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
<b>BDE-203</b>	0.02	0.06	0.00 ± 0.01	0.01 ± 0.03
<b>BDE-205</b>	0.04	0.13	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
<b>BDE-206</b>	0.23	0.76	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.01
<b>BDE-207</b>	0.03	0.10	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.01
<b>BDE-208</b>	0.04	0.14	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.01
<b>BDE-209</b>	0.09	0.29	0.10 ± 0.09	0.18 ± 0.17

BDE-28 co-eluted with polybutylene terephthalate (PBT), BDE-154 co-eluted with 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl (BB-153), BDE-183 co-eluted with Dechlorane-604 (Dec-604), and BDE-197 co-eluted with BDE-204.



**Table B.2** Method limits of detection (MLODs), method limits of quantification (MLOQs) and mean concentrations ( $\pm$  standard deviation) of 12 emerging and HFRs determined in procedural (laboratory) and field blanks (passive air samplers – PAS).

<b>Compound</b>	<b>MLOD</b>	<b>MLOQ</b>	<b>Procedural blank</b>	<b>Field blank</b>
<b>Cplus</b>	0.01	0.05	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.01
<b>DBDPE</b>	0.36	1.21	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b><i>syn</i>-DP/BEHTBP</b>	0.04	0.12	0.01 $\pm$ 0.02	0.03 $\pm$ 0.05
<b><i>anti</i>-DP</b>	0.01	0.05	0.03 $\pm$ 0.05	0.02 $\pm$ 0.02
<b>Dec-601</b>	0.02	0.08	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b>Dec-602</b>	0.02	0.08	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b>Dec-603</b>	0.14	0.47	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b>Dec-604 CB</b>	0.01	0.01	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.02
<b>HBB</b>	0.01	0.01	0.01 $\pm$ 0.02	0.05 $\pm$ 0.06
<b>OBIND</b>	0.06	0.19	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b>PBEB</b>	0.01	0.01	0.00 $\pm$ 0.01	0.01 $\pm$ 0.01

Cplus: Chlordene plus, DBDPE: Decabromodiphenyl ethane, *syn*-Dechlorane Plus (*syn*-DP) co-eluted with bis(2-ethylhexyl)tetra-bromophthalate (BEHTBP), *anti*-Dechlorane plus (*anti*-DP), Dec: Dechlorane, Dec-604 CB: Dec-604 Component B, HBB: hexabromobenzene, OBIND: octabromotrimethylphenylindane, PBEB: pentabromoethylbenzene.

**Table B.3** Input parameters for polyurethane foam (PUF)-based passive air sampler (PAS) theoretical model (adapted from Harner, 2017).

<b>Characteristics of passive sampling media (PAS PUF disk)</b>	
Volume (m <sup>3</sup> )	4.00E-07
Effective film thickness, D <sub>film</sub> (m)	1.00E-03
Density (g/m <sup>3</sup> )	2.30E+04
Surface area (m <sup>2</sup> )	4.00E-04
Mass of PUF (g)	9.20E-03
<b>Characteristics of atmospheric particles</b>	
Total suspended particle concentrations (μg/m <sup>3</sup> )	25
Organic matter fraction of particles (f <sub>OM</sub> )	0.2
Particle phase sampling R as fraction of gas-phase R (i.e. φ <sub>R,P</sub> )	1
<b>Characteristics of sampling period (mean ± SEM)</b>	
Deployment period (days)	13.2 ± 3.1
Average temperatures (°C)	12.8 ± 3.5

**Table B.4** Formulation of log-normal model with random effects and left-censoring implemented in JAGS for the passive air samplers (PASs) deployed on gulls in the Montreal area (QC, Canada) between 2015 and 2020.

```

JAGS code
model {

## prior for betas
beta0 ~ dnorm(0, 0.001)
beta.wind ~ dnorm(0, 0.001)
beta.humid ~ dnorm(0, 0.001)
beta.sex ~ dnorm(0, 0.001)
beta.presence.landfill_AB~ dnorm(0, 0.001)
beta.presence.landfill.C ~ dnorm(0, 0.001)
beta.volume ~ dnorm(0, 0.001)

## prior for sigmas
sigma.PAS ~ dunif(0, 300)
tau.PAS <- 1/(sigma.PAS * sigma.PAS)

## random intercepts for each year
for(k in 1:nyear) {
  eta[k] ~ dnorm(0, tau.year)
}

sigma.year ~ dunif(0, 20)
tau.year <- 1/(sigma.year * sigma.year)

## Likelihood
for (i in 1:n) {
  ## PAS equation - infer missing values
  PAS.NotNA[i] ~ dinterval(PAS[i], LOQ[i])
  PAS[i] ~ dlnorm(mu1[i], tau.PAS)
  mu1[i] <- beta0 + beta.wind * WindSpeed[i] + beta.humid * Humidite[i] +
beta.presence.landfill.AB * PresenceLandfillAB[i] + beta.presence.landfill.C *
PresenceLandfillC[i] + beta.sex * Sex[i] + beta.volume * Volume[i] + eta[YearNum[i]]
}

## derived parameters
## compute values of random intercepts for each year
for(k in 1:5) {
  int[k] <- beta0 + eta[k]
}}

```

**Table B.5** Mean ( $\pm$  SEM) and range (in parentheses) of presence probability (%) of ring-billed gulls (n = 129) in three major landfills in the Montreal area (QC, Canada) tracked in 2015-2017, 2019, and 2020.

	<b>Landfill A</b>	<b>Landfill B</b>	<b>Landfill C</b>
2015	0.05 $\pm$ 0.05 (0.00-0.30)	0.21 $\pm$ 0.14 (0.00-0.77)	0.00 $\pm$ 0.00 (0.00-0.00)
2016	0.09 $\pm$ 0.05 (0.00-1.77)	0.97 $\pm$ 0.28 (0.00-7.45)	0.23 $\pm$ 0.08 (0.00-1.64)
2017	0.09 $\pm$ 0.05 (0.00-0.77)	1.34 $\pm$ 0.45 (0.00-7.14)	0.46 $\pm$ 0.24 (0.00-4.49)
2019	0.06 $\pm$ 0.06 (0.00-2.07)	4.43 $\pm$ 0.69 (0.00-15.41)	0.11 $\pm$ 0.07 (0.00-2.23)
2020	0.05 $\pm$ 0.03 (0.00-0.56)	1.57 $\pm$ 0.42 (0.00-8.43)	0.29 $\pm$ 0.10 (0.00-1.50)

**Table B.6** Posterior estimates of log-normal models obtained from Markov chain Monte Carlo for BDE-7, -10, -17, -28, -47, -49, -66, -99, -100, and -209, as well as PBEB and HBB representing the atmospheric exposure in ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). The model included fixed effects ( $\beta$ ) of air volume, average wind speed, average relative humidity, sex, probability of bird presence in probability in the two largest landfills using automotive shredder residues (Landfills A and B), probability of bird presence in a landfill without automotive shredder residues (Landfill C), and also included year as a random effect. Estimates are shown with 95% credible intervals. Estimates with one asterisk indicate that 95% credible interval excludes 0.

Compound	Parameter	Estimate	95% credible interval	Compound	Parameter	Estimate	95% credible interval
<b>BDE-17</b>	$\beta_{\text{volume}}$	0.02	[-0.02, 0.07]	<b>BDE-66</b>	$\beta_{\text{volume}}$	0	[-0.01, 0.01]
	$\beta_{\text{wind}}$	-0.04	[-0.19, 0.12]		$\beta_{\text{wind}}$	0.03	[-0.11, 0.16]
	$\beta_{\text{sex}}$	0.03	[-0.18, 0.25]		$\beta_{\text{sex}}$	-0.04	[-0.17, 0.08]
	$\beta_{\text{humidity}^*}$	0.02	[0.01, 0.03]		$\beta_{\text{humidity}}$	-0.01	[-0.03, 0.01]
	$\beta_{\text{Landfill.AB}}$	3.00	[-0.47, 6.39]		$\beta_{\text{Landfill.AB}^*}$	4.28	[2.19, 6.44]
	$\beta_{\text{Landfill.C}}$	5.71	[-11.07, 22.32]		$\beta_{\text{Landfill.C}}$	0.04	[-10.34, 9.84]
	$\sigma_{\text{pas}}$	0.61	[0.53, 0.70]		$\sigma_{\text{pas}}$	0.32	[0.27, 0.37]
	$\sigma_{\text{year}}$	- <sup>1</sup>	- <sup>1</sup>		$\sigma_{\text{year}}$	0.34	[0.07, 1.03]
<b>BDE-28</b>	$\beta_{\text{volume}}$	-0.001	[-0.03, 0.02]	<b>BDE-99</b>	$\beta_{\text{volume}}$	0.01	[-0.01, 0.03]
	$\beta_{\text{wind}}$	-0.05	[-0.15, 0.06]		$\beta_{\text{wind}}$	0.18	[-0.09, 0.47]
	$\beta_{\text{sex}}$	-0.001	[-0.14, 0.15]		$\beta_{\text{sex}}$	0.06	[-0.21, 0.32]
	$\beta_{\text{humidity}^*}$	0.01	[0.004, 0.02]		$\beta_{\text{humidity}}$	-0.02	[-0.06, 0.01]
	$\beta_{\text{Landfill.AB}^*}$	5.42	[3.06, 7.74]		$\beta_{\text{Landfill.AB}^*}$	6.62	[2.02, 11.15]
	$\beta_{\text{Landfill.C}}$	3.88	[-7.60, 15.14]		$\beta_{\text{Landfill.C}}$	3.76	[-15.90, 23.94]
	$\sigma_{\text{pas}}$	0.42	[0.37, 0.47]		$\sigma_{\text{pas}}$	0.75	[0.66, 0.85]
	$\sigma_{\text{year}}$	- <sup>1</sup>	- <sup>1</sup>		$\sigma_{\text{year}}$	0.54	[0.08, 1.64]

Compound	Parameter	Estimate	95% credible interval	Compound	Parameter	Estimate	95% credible interval
<b>BDE-47</b>	$\beta_{\text{volume}}$	-0.001	[-0.01, 0.01]	<b>BDE-100</b>	$\beta_{\text{volume}}$	0	[-0.01, 0.01]
	$\beta_{\text{wind}}$	0.10	[-0.06, 0.26]		$\beta_{\text{wind}}$	0.03	[-0.11, 0.16]
	$\beta_{\text{sex}}$	0.04	[-0.10, 0.18]		$\beta_{\text{sex}}$	-0.04	[-0.17, 0.08]
	$\beta_{\text{humidity}}$	-0.01	[-0.03, 0.004]		$\beta_{\text{humidity}}$	-0.01	[-0.03, 0.01]
	$\beta_{\text{Landfill.AB}^*}$	5.45	[2.98, 7.91]		$\beta_{\text{Landfill.AB}^*}$	4.28	[2.19, 6.36]
	$\beta_{\text{Landfill.C}}$	0.65	[-10.01, 11.56]		$\beta_{\text{Landfill.C}}$	-0.12	[-10.49, 9.82]
	$\sigma_{\text{pas}}$	0.39	[0.34, 0.44]		$\sigma_{\text{pas}}$	0.32	[0.27, 0.38]
	$\sigma_{\text{year}}$	0.26	[0.02, 0.84]		$\sigma_{\text{year}}$	0.33	[0.06, 1.03]
<b>BDE-49</b>	$\beta_{\text{volume}}^*$	0.08	[0.06, 0.11]	<b>BDE-209</b>	$\beta_{\text{volume}}$	-0.003	[-0.01, 0.01]
	$\beta_{\text{wind}}^*$	0.47	[0.21, 0.73]		$\beta_{\text{wind}}$	0.004	[-0.20, 0.21]
	$\beta_{\text{sex}}$	0.08	[-0.28, 0.45]		$\beta_{\text{sex}}$	0.10	[-0.08, 0.29]
	$\beta_{\text{humidity}}^*$	0.03	[0.01, 0.06]		$\beta_{\text{humidity}}$	0.02	[-0.01, 0.04]
	$\beta_{\text{Landfill.AB}^*}$	-6.38	[-12.26, -0.53]		$\beta_{\text{Landfill.AB}^*}$	4.73	[1.57, 7.88]
	$\beta_{\text{Landfill.C}}$	16.63	[-9.02, 42.17]		$\beta_{\text{Landfill.C}}$	5.11	[-8.91, 19.09]
	$\sigma_{\text{pas}}$	0.96	[0.82, 1.13]		$\sigma_{\text{pas}}$	0.51	[0.44, 0.58]
	$\sigma_{\text{year}}$	<sub>-</sub> <sup>1</sup>	<sub>-</sub> <sup>1</sup>		$\sigma_{\text{year}}$	0.52	[0.15, 1.50]
<b>PBEB</b>	$\beta_{\text{volume}}$	0.02	[-0.02, 0.07]	<b>HBB</b>	$\beta_{\text{volume}}$	-0.05	[-0.13, 0.03]
	$\beta_{\text{wind}}$	0.08	[-0.05, 0.24]		$\beta_{\text{wind}}^*$	-0.34	[-0.58, -0.09]
	$\beta_{\text{sex}}$	-0.01	[-0.16, 0.13]		$\beta_{\text{sex}}$	-0.07	[-0.41, 0.26]
	$\beta_{\text{humidity}}^*$	-0.02	[-0.03, -0.01]		$\beta_{\text{humidity}}$	-0.005	[-0.02, 0.01]
	$\beta_{\text{Landfill.AB}}$	1.40	[-1.03, 3.84]		$\beta_{\text{Landfill.AB}^*}$	13.38	[8.15, 18.57]
	$\beta_{\text{Landfill.C}^*}$	10.95	[0.24, 21.71]		$\beta_{\text{Landfill.C}}$	-1.94	[-25.47, 21.88]
	$\sigma_{\text{pas}}$	0.40	[0.35, 0.45]		$\sigma_{\text{pas}}$	0.93	[0.81, 1.06]
	$\sigma_{\text{year}}$	0.13	[0.01, 0.49]		$\sigma_{\text{year}}$	<sub>-</sub> <sup>1</sup>	<sub>-</sub> <sup>1</sup>

<sub>-</sub><sup>1</sup> Random effect of year was not included in the model due to avoid estimation problem.

## ANNEXE C

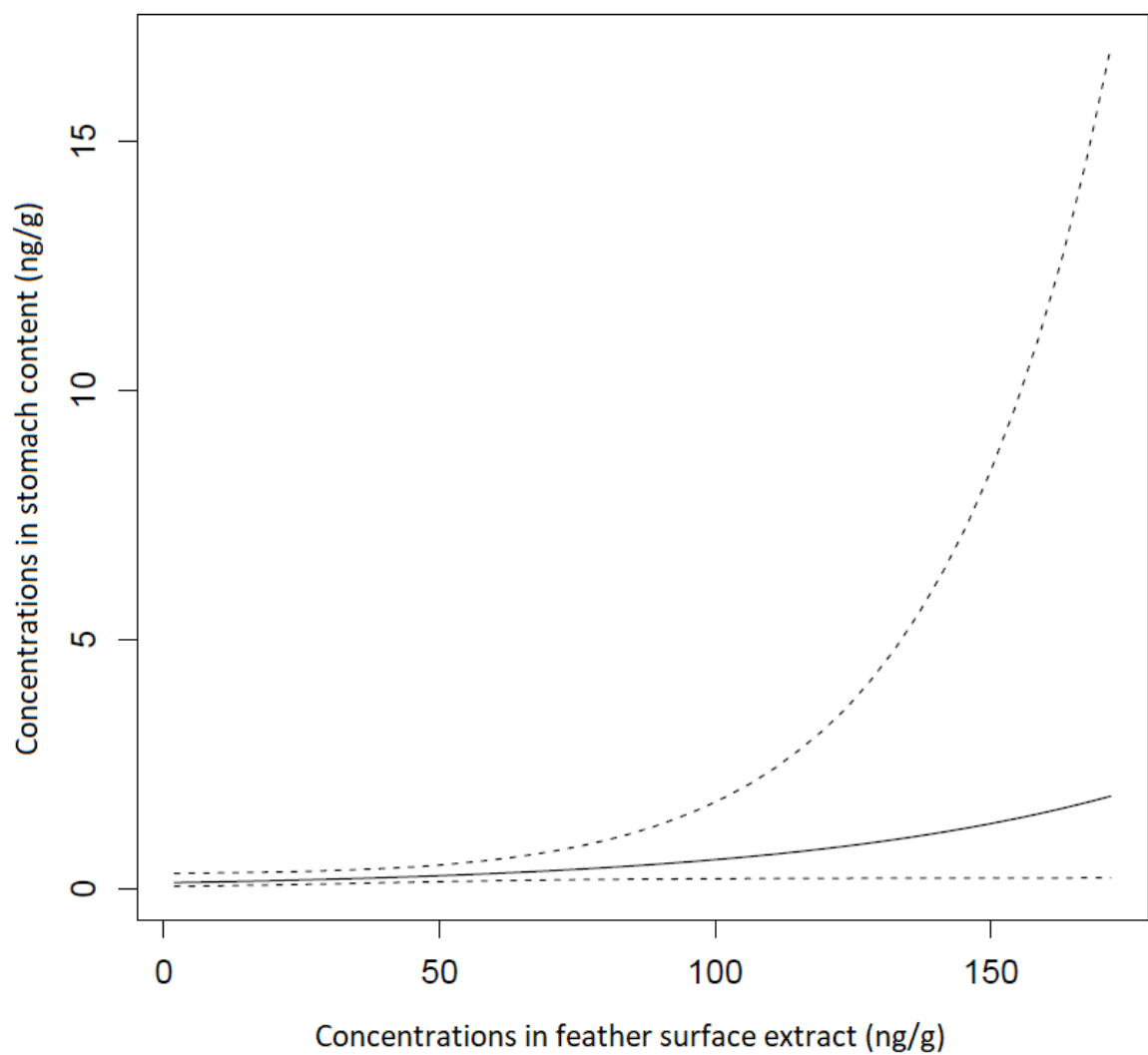
### SUPPORTING INFORMATION:

HALOGENATED FLAME RETARDANT EXPOSURE PATHWAYS IN URBAN-  
ADAPTED GULLS: ARE ATMOSPHERIC ROUTES UNDERESTIMATED?

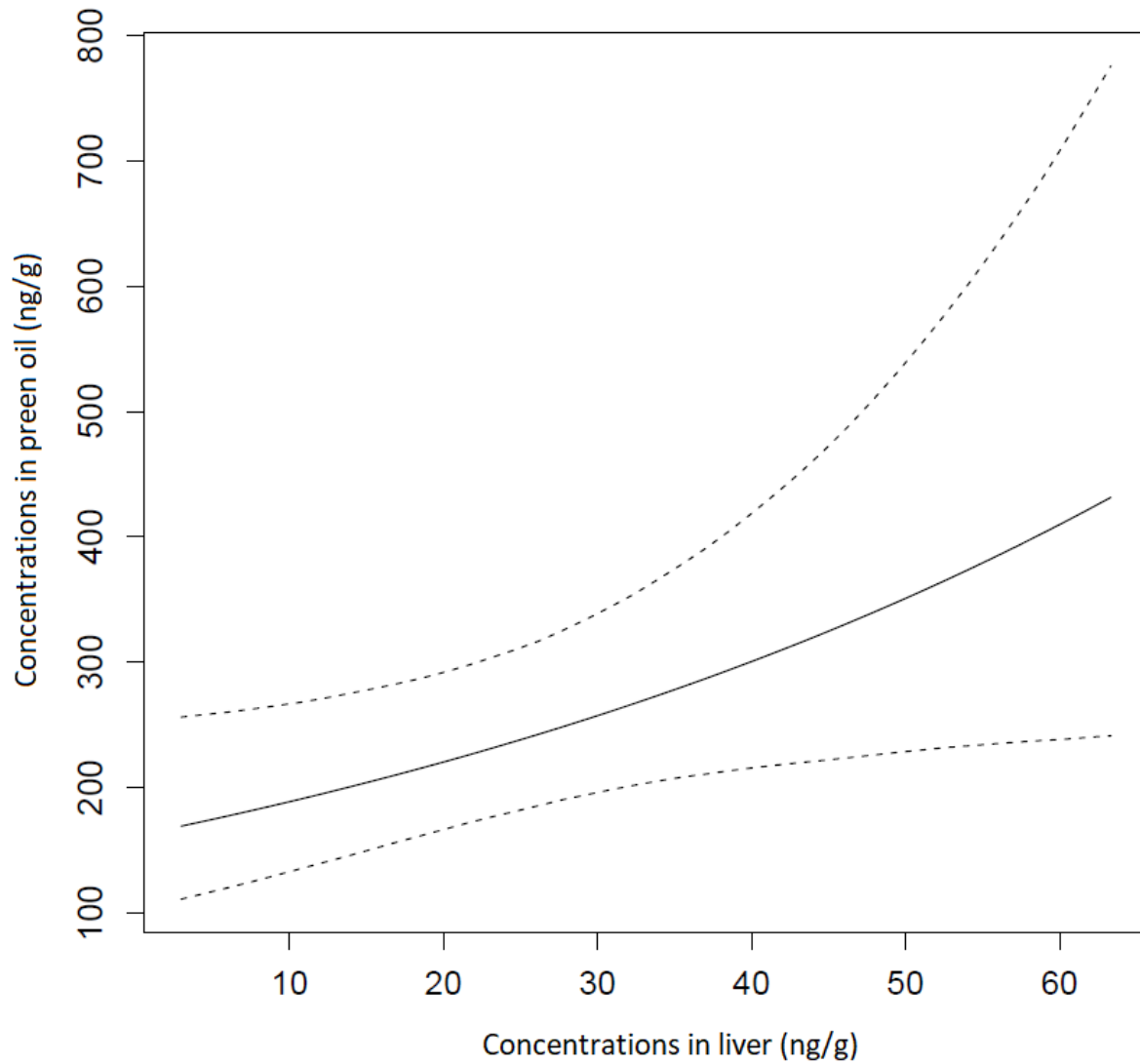


**Figure C.1** Ring-billed gull carrying a passive air sampler (PAS) attached using a customized harness in the middle of its back.

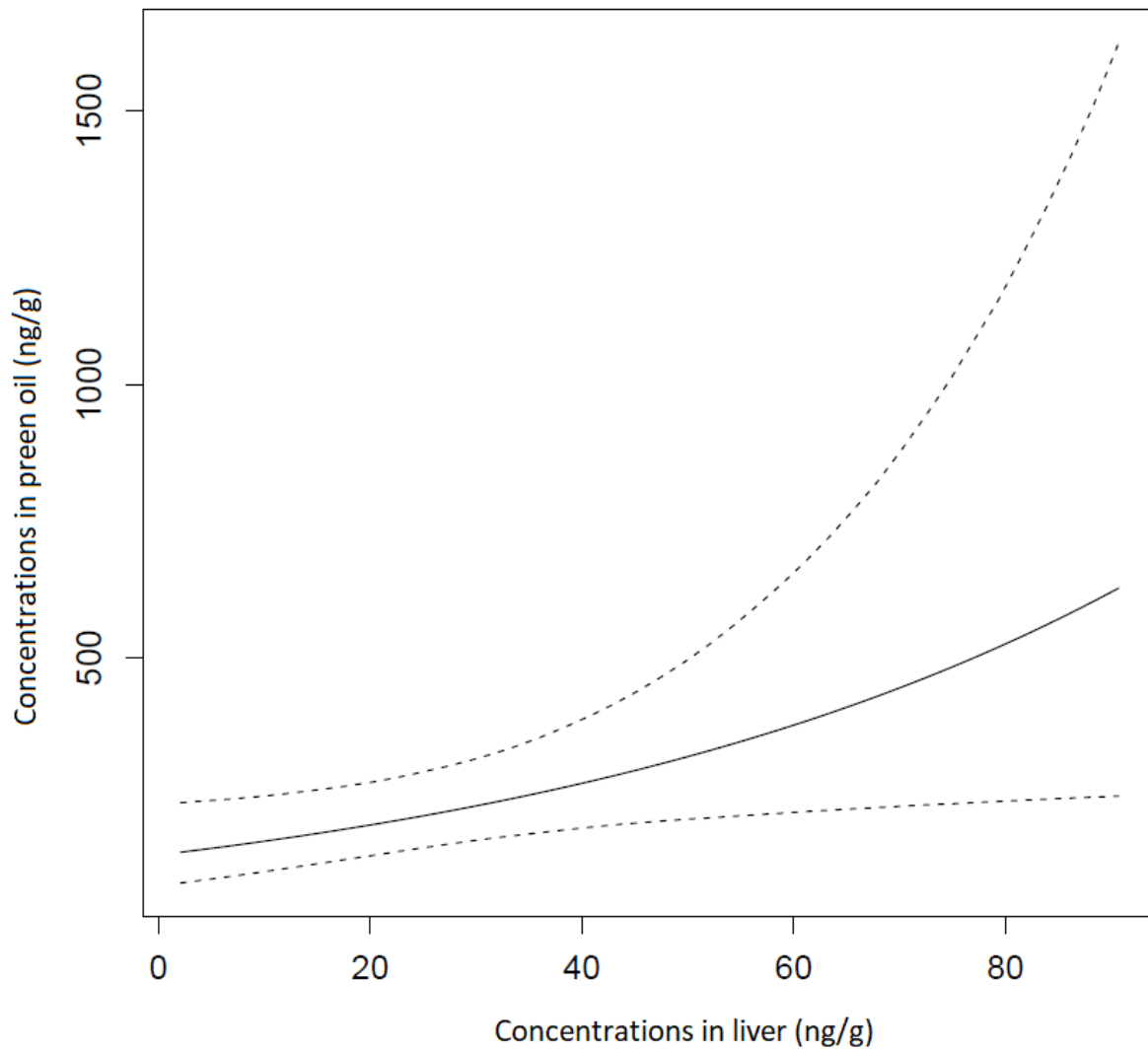




**Figure C.2** Variation in concentrations of BDE-99 in stomach content with those in feather surface extract of ring-billed gulls from the Montreal area based on a log-normal model implemented in a Bayesian framework. Dashed lines correspond to 95% Bayesian credible intervals around predictions.



**Figure C.3** Variation in concentrations of BDE-47 in preen oil with those in liver of ring-billed gulls from the Montreal area based on a log-normal model implemented in a Bayesian framework. Dashed lines correspond to 95% Bayesian credible intervals around predictions.



**Figure C.4** Variation in concentrations of BDE-99 in preen oil with those in liver of ring-billed gulls from the Montreal area based on a log-normal model implemented in a Bayesian framework. Dashed lines correspond to 95% Bayesian credible intervals around predictions.

**Table C.7** Method limits of detection (MLODs), method limits of quantification (MLOQs), and mean ( $\pm$  standard deviation) concentrations (ng/g) of 35 PBDE congeners in procedural and field blanks.

<b>Congener</b>	<b>MLOD</b>	<b>MLOQ</b>	<b>Procedural blank</b>	<b>Field blank</b>
<b>BDE-7</b>	0.01	0.01	< MLOD	0.03 $\pm$ 0.01
<b>BDE-10</b>	0.01	0.01	< MLOD	0.01 $\pm$ 0.00
<b>BDE-15</b>	0.01	0.03	< MLOD	< MLOD
<b>BDE-17</b>	0.01	0.01	< MLOD	0.02 $\pm$ 0.03
<b>BDE-28</b>	0.01	0.01	0.04 $\pm$ 0.03	0.06 $\pm$ 0.01
<b>BDE-47</b>	0.01	0.02	0.11 $\pm$ 0.08	0.14 $\pm$ 0.04
<b>BDE-49</b>	0.01	0.02	0.04 $\pm$ 0.06	0.07 $\pm$ 0.10
<b>BDE-66</b>	0.01	0.02	< MLOD	0.01 $\pm$ 0.01
<b>BDE-71</b>	0.01	0.01	< MLOD	< MLOD
<b>BDE-77</b>	0.01	0.02	< MLOD	0.01 $\pm$ 0.01
<b>BDE-85</b>	0.01	0.02	< MLOD	< MLOD
<b>BDE-99</b>	0.01	0.04	0.03 $\pm$ 0.02	0.04 $\pm$ 0.01
<b>BDE-100</b>	0.01	0.04	0.01 $\pm$ 0.00	0.01 $\pm$ 0.01
<b>BDE-119</b>	0.01	0.03	< MLOD	< MLOD
<b>BDE-126</b>	0.01	0.02	< MLOD	0.01 $\pm$ 0.01
<b>BDE-138</b>	0.01	0.05	< MLOD	< MLOD
<b>BDE-139</b>	0.01	0.03	< MLOD	< MLOD
<b>BDE-140</b>	0.01	0.03	< MLOD	0.01 $\pm$ 0.00
<b>BDE-153</b>	0.01	0.02	< MLOD	< MLOD

<b>Congener</b>	<b>MLOD</b>	<b>MLOQ</b>	<b>Procedural blank</b>	<b>Field blank</b>
<b>BDE-154/BB-153</b>	0.01	0.01	< MLOD	0.01 ± 0.01
<b>BDE-171</b>	0.01	0.05	< MLOD	< MLOD
<b>BDE-180</b>	0.01	0.02	< MLOD	< MLOD
<b>BDE-183/Dec-604</b>	0.01	0.03	< MLOD	< MLOD
<b>BDE-184</b>	0.01	0.04	< MLOD	< MLOD
<b>BDE-191</b>	0.01	0.01	< MLOD	< MLOD
<b>BDE-196</b>	0.01	0.03	< MLOD	0.01 ± 0.01
<b>BDE-197/-204</b>	0.02	0.07	< MLOD	0.01 ± 0.01
<b>BDE-201</b>	0.01	0.03	< MLOD	0.01 ± 0.00
<b>BDE-203</b>	0.02	0.06	< MLOD	0.03 ± 0.01
<b>BDE-205</b>	0.04	0.13	< MLOD	< MLOD
<b>BDE-206</b>	0.23	0.76	< MLOD	< MLOD
<b>BDE-207</b>	0.03	0.10	< MLOD	< MLOD
<b>BDE-208</b>	0.04	0.14	< MLOD	< MLOD
<b>BDE-209</b>	0.09	0.29	< MLOD	0.29 ± 0.06

BDE-154 co-eluted with 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl (BB-153), BDE-183 co-eluted with Dechlorane-604 (Dec-604), and BDE-197 co-eluted with BDE-204.

**Table C.2** Method limits of detection (MLODs), method limits of quantification (MLOQs), and mean ( $\pm$  standard deviation) concentrations (ng/g) of 13 emerging and other HFRs in procedural and field blanks.

<b>Compound</b>	<b>MLOD</b>	<b>MLOQ</b>	<b>Procedural blank</b>	<b>Field blank</b>
<b>Cplus</b>	0.01	0.05	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b>DBCD</b>	0.20	0.6	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b>DBDPE</b>	0.36	1.21	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<i><b>syn-DP</b></i>	0.04	0.12	0.00 $\pm$ 0.00	0.05 $\pm$ 0.06
<i><b>anti-DP</b></i>	0.01	0.05	0.01 $\pm$ 0.03	0.11 $\pm$ 0.13
<b>Dec-601</b>	0.02	0.08	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b>Dec-602</b>	0.02	0.08	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b>Dec-603</b>	0.14	0.47	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b>Dec-604 CB</b>	0.01	0.01	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b>HBB</b>	0.01	0.01	0.01 $\pm$ 0.02	0.02 $\pm$ 0.01
<b>OBIND</b>	0.06	0.19	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
<b>PBEB</b>	0.01	0.01	0.02 $\pm$ 0.03	0.03 $\pm$ 0.01

Cplus: Chlordene plus, DBDPE: Decabromodiphenyl ethane, *syn*-Dechlorane Plus (*syn*-DP) co-eluted with bis(2-ethylhexyl)tetra-bromophthalate (BEHTBP), *anti*-Dechlorane plus (*anti*-DP), Dec: Dechlorane, Dec-604 CB: Dec-604 Component B, HBB: hexabromobenzene, OBIND: octabromotrimethylphenylindane, PBEB: pentabromoethylbenzene.

**Table C.3** Median ( $\pm$  standard deviation) concentrations of 35 PBDEs in passive air sampler (PAS) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) and preen oil, lungs, liver and stomach content ( $\text{ng}/\text{g}$  ww), as well as feather surface extract ( $\text{ng}/\text{g}$ ) of 26 ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Grey cases represent congeners that were detected in less than 50% of samples. Median ( $\pm$  standard deviation) lipid content (in % or mg) in samples is also listed.

Congener	PAS ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Lungs ( $\text{ng}/\text{g}$ ww)	Whole feather extract ( $\text{ng}/\text{g}$ )	Preen oil ( $\text{ng}/\text{g}$ ww)	Stomach content ( $\text{ng}/\text{g}$ ww)	Liver ( $\text{ng}/\text{g}$ ww)
<b>Lipid content</b>	N.A.	$2.3 \pm 0.5\%$	$22.5 \pm 5.3$ mg	$60.0 \pm 13.7\%$	N.A.	$6.8 \pm 1.9\%$
<b>BDE-7</b>	$4.4 \pm 1.4$					$0.06 \pm 0.04$
<b>BDE-10</b>	$5.7 \pm 2.0$					$0.02 \pm 0.01$
<b>BDE-15</b>						
<b>BDE-17</b>	$1.4 \pm 0.6$		$0.09 \pm 0.07$	$0.33 \pm 0.59$		$0.10 \pm 0.20$
<b>BDE-28</b>	$2.1 \pm 0.9$	$0.22 \pm 0.19$	$0.29 \pm 0.20$	$2.2 \pm 2.6$	$0.02 \pm 0.03$	$0.27 \pm 0.24$
<b>BDE-47</b>	$6.6 \pm 30.3$	$8.5 \pm 5.7$	$33.4 \pm 27.7$	$301 \pm 149$	$0.37 \pm 0.42$	$20.8 \pm 20.2$
<b>BDE-49</b>	$3.0 \pm 1.4$	$0.30 \pm 0.36$	$0.69 \pm 0.63$	$1.8 \pm 6.2$		$0.26 \pm 0.52$
<b>BDE-66</b>	$0.58 \pm 0.43$	$0.07 \pm 0.18$	$1.1 \pm 1.0$	$2.9 \pm 2.7$		$0.22 \pm 1.55$
<b>BDE-71</b>						
<b>BDE-77</b>						
<b>BDE-85</b>	$0.84 \pm 0.68$	$0.26 \pm 1.5$	$1.6 \pm 2.7$	$3.2 \pm 12.3$		$0.64 \pm 2.3$
<b>BDE-99</b>	$3.2 \pm 32.0$	$11.1 \pm 8.9$	$42.3 \pm 37.6$	$274 \pm 167$	$0.32 \pm 0.57$	$19.4 \pm 23.0$
<b>BDE-100</b>		$2.4 \pm 2.7$	$9.2 \pm 9.2$	$63.0 \pm 38.7$	$0.04 \pm 0.54$	$6.2 \pm 8.7$
<b>BDE-119</b>						
<b>BDE-126</b>	$0.70 \pm 0.31$					

Congener	PAS (pg/m <sup>3</sup> )	Lungs (ng/g ww)	Whole feather extract (ng/g)	Preen oil (ng/g ww)	Stomach content (ng/g ww)	Liver (ng/g ww)
<b>BDE-138</b>			0.43 ± 0.61			
<b>BDE-139</b>			0.35 ± 0.64			
<b>BDE-140</b>						
<b>BDE-153</b>		2.9 ± 2.5	6.9 ± 7.5	50.5 ± 41.9		6.8 ± 6.0
<b>BDE-154 /BB-153</b>	1.3 ± 2.4	0.88 ± 0.90	2.8 ± 2.9	17.9 ± 13.6		2.8 ± 5.3
<b>BDE-171</b>						
<b>BDE-180</b>						
<b>BDE-183 /Dec-604</b>		1.7 ± 1.0	2.7 ± 1.3			
<b>BDE-184</b>						
<b>BDE-191</b>						
<b>BDE-196</b>	0.80 ± 0.59	0.73 ± 0.79	1.1 ± 0.60			2.5 ± 2.0
<b>BDE-197 /-204</b>		1.9 ± 3.1	2.1 ± 1.5	8.2 ± 12.7		7.1 ± 5.7
<b>BDE-201</b>	0.88 ± 0.53	1.5 ± 1.3	2.6 ± 1.5	1.8 ± 5.9		3.2 ± 3.0
<b>BDE-203</b>	1.5 ± 0.76	0.30 ± 0.30	1.0 ± 0.53			1.3 ± 1.3
<b>BDE-205</b>						
<b>BDE-206</b>			4.5 ± 3.6			
<b>BDE-207</b>		2.3 ± 2.5	8.7 ± 4.3	1.9 ± 5.6		5.4 ± 4.6
<b>BDE-208</b>		1.0 ± 1.1	4.5 ± 2.4	1.4 ± 2.2		2.7 ± 2.1
<b>BDE-209</b>	38.1 ± 34.7	16.5 ± 10.4	73.7 ± 48.4	21.9 ± 19.3	0.33 ± 0.37	23.4 ± 18.2

BDE-154 co-eluted with 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl (BB-153), BDE-183 co-eluted with Dechlorane-604 (Dec-604), and BDE-197 co-eluted with BDE-204. N.A.: not analyzed.



**Table C.4** Median ( $\pm$  standard deviation) concentrations of 13 emerging and other HFRs in passive air sampler (PAS) (pg/m<sup>3</sup>) and preen oil, lungs, liver and stomach content (ng/g ww), as well as feather surface extract (ng/g) of 26 ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Grey cases represent compounds that were detected in less than 50% of samples. Median ( $\pm$  standard deviation) lipid content (in % or mg) in samples is also listed.

<b>Compound</b>	<b>PAS</b> (pg/m <sup>3</sup> )	<b>Lungs</b> (ng/g ww)	<b>Whole feather extract</b> (ng/g)	<b>Preen oil</b> (ng/g ww)	<b>Stomach content</b> (ng/g ww)	<b>Liver</b> (ng/g ww)
<b>Lipid mass</b>	N.A.	2.3 $\pm$ 0.5%	22.5 $\pm$ 5.3 mg	60.0 $\pm$ 13.7%	N.A.	6.8 $\pm$ 1.9%
<b>Cplus</b>				4.3 $\pm$ 3.5		
<b>DBCD</b>						
<b>DBDPE</b>						
<b><i>syn</i>-DP</b>			2.1 $\pm$ 2.8			2.0 $\pm$ 1.0
<b><i>anti</i>-DP</b>	1.1 $\pm$ 5.1	0.37 $\pm$ 0.56	3.4 $\pm$ 4.8	1.6 $\pm$ 1.2		2.1 $\pm$ 1.5
<b>Dec-601</b>						
<b>Dec-602</b>						
<b>Dec-603</b>						
<b>Dec-604 CB</b>						
<b>HBB</b>	0.42 $\pm$ 0.24	0.15 $\pm$ 0.11	0.18 $\pm$ 0.40		0.02 $\pm$ 0.03	0.17 $\pm$ 0.17
<b>OBIND</b>						
<b>PBEB</b>	0.43 $\pm$ 0.46	0.11 $\pm$ 0.15	0.04 $\pm$ 0.03	0.13 $\pm$ 0.38		0.04 $\pm$ 0.02

Cplus: Chlordene plus; DBDPE: Decabromodiphenyl ethane; DP: Dechlorane Plus; Dec: Dechlorane; Dec-604 CB: Dec-604 Component B; HBB: hexabromobenzene; OBIND: octabromotrimethylphenylindane; PBEB: pentabromoethylbenzene.

**Table C.5** Input parameters for polyurethane foam (PUF)-based passive air sampler (PAS) theoretical model (adapted from Harner, 2017).

<b>Characteristics of passive sampling media (PUF-PAS)</b>	
Volume (m <sup>3</sup> )	1.97E-06
Effective film thickness, $D_{\text{film}}$ (m)	3.00E-03
Density (g/m <sup>3</sup> )	2.30E+04
Surface area (m <sup>2</sup> )	6.57E-04
Mass of PUF (g)	4.53E-02
<b>Characteristics of atmospheric particles</b>	
Total suspended particle concentrations (ug/m <sup>3</sup> )	25
Organic matter fraction of particles ( $f_{\text{OM}}$ )	0.2
Particle phase sampling R as fraction of gas-phase R (i.e. $\phi_{\text{R,P}}$ )	1
<b>Characteristics of sampling period</b>	
Deployment period (days)	10.5
Average temperature (°C)	14.6

**Table C.6** Implementation of structural equation model in JAGS for the gull data on exposure to a given HFR in the Montreal area (QC, Canada). The model distinguishes between missing values and censored observations below the limits of detection and quantification, which are inferred from a posterior distribution. Model structure is based on Fig. 3.1.

```
JAGS Bayesian model formulation
model {

## Priors

##prior for betas with PAS as response
beta0.PAS ~ dnorm(0, 0.001)
beta.Volume.PAS ~ dnorm(0, 0.001)

##prior for betas with Lung as response
beta0.Lung ~ dnorm(0, 0.001)
beta.PAS.Lung ~ dnorm(0, 0.001)

##prior for betas with Feather as response
beta0.Feather ~ dnorm(0, 0.001)
beta.PAS.Feather ~ dnorm(0, 0.001)
beta.Mass.Feather ~ dnorm(0, 0.001)

##prior for betas with Liver as response
beta0.Liver ~ dnorm(0, 0.001)
beta.Lung.Liver ~ dnorm(0, 0.001)
beta.Feather.Liver ~ dnorm(0, 0.001)
beta.Stomach.Liver ~ dnorm(0, 0.001)

##prior for mean of Stomach on log scale
##to account for missing values of Stomach
mu.Stomach ~ dnorm(0, 0.001)
sigma.Stomach ~ dunif(0, 300)
tau.Stomach <- 1/(sigma.Stomach * sigma.Stomach)

##prior for sigmas
sigma.PAS ~ dunif(0, 300)
tau.PAS <- 1/(sigma.PAS * sigma.PAS)

sigma.Lung ~ dunif(0, 300)
tau.Lung <- 1/(sigma.Lung * sigma.Lung)

sigma.Feather ~ dunif(0, 300)
tau.Feather <- 1/(sigma.Feather * sigma.Feather)
```

```

sigma.Liver ~ dunif(0, 300)
tau.Liver <- 1/(sigma.Liver * sigma.Liver)

## Likelihood
for (i in 1:n) {
  ##PAS equation - infer censored values for values < MLOD
  PAS.NotNA[i] ~ dinterval(PAS[i], LOD[i])
  ##draw response from log-normal distribution
  PAS[i] ~ dlnorm(mu1[i], tau.PAS)
  mu1[i] <- beta0.PAS + beta.LET.PAS * LETYes[i] + beta.Volume.PAS * Volume[i]

  ##Lung equation
  Lungs[i] ~ dlnorm(mu2[i], tau.Lung)
  mu2[i] <- beta0.Lung + beta.PAS.Lung * PAS[i]

  ##Feather equation
  Feathers[i] ~ dlnorm(mu3[i], tau.Feather)
  mu3[i] <- beta0.Feather + beta.PAS.Feather * PAS[i] + beta.Mass.Feather * Mass[i]

  ##Liver equation
  ##Stomach - infer missing values
  Stomach.NotNA[i] ~ dinterval(Stomach[i], LOD[i])
  Stomach[i] ~ dlnorm(mu.Stomach, tau.Stomach)

  Liver.NotNA[i] ~ dinterval(Liver[i], LOD[i])
  Liver[i] ~ dlnorm(mu4[i], tau.Liver)
  mu4[i] <- beta0.Liver + beta.Lung.Liver * Lungs[i] + beta.Feather.Liver * Feathers[i] +
beta.Stomach.Liver * Stomach[i]
}
} #end of model statement

```

**Table C.7** Estimates of structural equation models obtained from Markov chain Monte Carlo for BDE-28, -47, -99, and -209 representing the exposure pathways in ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Estimates are listed below with 95% credible intervals (CI). Estimates with one asterisk (\*) indicate 90% CI excluding 0, while estimates with two asterisks (\*\*) denote 95% CI excluding 0.

<b>PBDE congener</b>	<b>Response variable</b>	<b>Parameter</b>	<b>Estimate</b>	<b>95% credible interval</b>
BDE-28	PAS	$\beta_0$	-2.755	[-2.998, -2.513]
		$\beta_{\text{AirVolume}}$	-0.022	[-0.082, 0.036]
	Lungs	$\beta_0$	-1.769	[-2.234, -1.285]
		$\beta_{\text{PAS}}$ *	5.630	[-0.161, 11.302]
	Feather surface extract	$\beta_0$	-1.677	[-2.411, -0.935]
		$\beta_{\text{PAS}}$	3.611	[-5.243, 12.430]
		$\beta_{\text{FeatherMass}}$	0.047	[-0.069, 0.162]
		$\beta_{\text{UropygialOil}}$	0.020	[-0.099, 0.140]
	Liver	$\beta_0$	-1.737	[-2.448 -1.033]
		$\beta_{\text{Lung}}$	-0.611	[2.068, 0.870]
		$\beta_{\text{Feather}}$ *	1.369	[-0.062, 2.813]
		$\beta_{\text{Stomach}}$	3.158	[-7.695, 13.907]
BDE-47	PAS	$\beta_0$	-1.183	[-1.576, -0.786]
		$\beta_{\text{AirVolume}}$	0.001	[-0.054, 0.055]
	Lungs	$\beta_0$	1.986	[1.642, 2.320]
		$\beta_{\text{PAS}}$	0.094	[-0.167, 0.354]
	Feather surface extract	$\beta_0$	1.792	[1.176, 2.409]
		$\beta_{\text{PAS}}$	-0.037	[-0.314, 0.240]
		$\beta_{\text{FeatherMass}}$	0.012	[-0.103, 0.125]
		$\beta_{\text{UropygialOil}}$ **	0.005	[0.003, 0.007]
	Liver	$\beta_0$	1.896	[1.336, 2.456]
		$\beta_{\text{Lung}}$	0.005	[-0.079, 0.094]
		$\beta_{\text{Feather}}$ **	0.018	[0.001, 0.034]
		$\beta_{\text{Stomach}}$ *	0.695	[-0.032, 1.419]
BDE-99	PAS	$\beta_0$	-1.972	[-2.596, -1.373]

<b>PBDE congener</b>	<b>Response variable</b>	<b>Parameter</b>	<b>Estimate</b>	<b>95% credible interval</b>	
		$\beta_{\text{AirVolume}}$	-0.004	[-0.082, 0.072]	
	Lungs	$\beta_0$	2.062	[1.601, 2.520]	
		$\beta_{\text{PAS}}$	0.089	[-0.265, 0.444]	
	Feather surface extract	$\beta_0$	2.092	[1.426, 2.760]	
		$\beta_{\text{PAS}}$	-0.087	[-0.402, 0.231]	
		$\beta_{\text{FeatherMass}}$	0.043	[-0.095, 0.183]	
		$\beta_{\text{UropygialOil**}}$	0.005	[0.003, 0.007]	
	Liver	$\beta_0$	2.060	[1.478, 2.642]	
		$\beta_{\text{Lung}}$	0.030	[-0.039, 0.103]	
		$\beta_{\text{Feather}}$	0.007	[-0.009, 0.022]	
		$\beta_{\text{Stomach}}$	0.417	[-0.259, 1.096]	
	BDE-209	PAS	$\beta_0$	0.472	[0.216, 0.731]
			$\beta_{\text{AirVolume**}}$	-0.041	[-0.074, -0.008]
Lungs		$\beta_0$	2.315	[1.774, 2.860]	
		$\beta_{\text{PAS}}$	0.137	[-0.079, 0.350]	
Feather surface extract		$\beta_0$	3.818	[3.285, 4.355]	
		$\beta_{\text{PAS}}$	0.058	[-0.163, 0.281]	
		$\beta_{\text{FeatherMass}}$	0.068	[-0.052, 0.190]	
		$\beta_{\text{UropygialOil}}$	0.008	[-0.006, 0.022]	
Liver		$\beta_0$	1.700	[1.060, 2.338]	
		$\beta_{\text{Lung**}}$	0.057	[0.027, 0.087]	
		$\beta_{\text{Feather}}$	0.03	[-0.004, 0.010]	
		$\beta_{\text{Stomach}}$	0.027	[-0.553, 0.615]	

## RÉFÉRENCES

- Abbasi, G., Buser, A. M., Soehl, A., Murray, M. W. et Diamond, M. L. (2015). Stocks and flows of PBDEs in products from use to waste in the U.S. and Canada from 1970 to 2020. *Environmental Science and Technology*, 49(3), 1521-1528. <https://doi.org/10.1021/es504007v>
- Abbasi, G., Li, L. et Breivik, K. (2019). Global Historical Stocks and Emissions of PBDEs. *Environmental Science and Technology*, 53(11), 6330-6340. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b07032>
- Akortia, E., Okonkwo, J. O., Lupankwa, M., Osae, S. D., Daso, A. P., Olukunle, O. I. et Chaudhary, A. (2016). A review of sources, levels, and toxicity of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their transformation and transport in various environmental compartments. *Environmental Reviews*, 24(3), 253-273. Canadian Science Publishing. <https://doi.org/10.1139/er-2015-0081>
- Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A. et Bergman, Å. (2003). An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment International*, 29(6), 683-689. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00121-1](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00121-1)
- Alcock, R. E., Sweetman, A. J., Prevedouros, K. et Jones, K. C. (2003). Understanding levels and trends of BDE-47 in the UK and North America: An assessment of principal reservoirs and

source inputs. *Environment International*, 29(6), 691-698. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00120-X](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00120-X)

Andersen, C., Kraus, A. M., Eriksson, A. C., Jakobsson, J., Löndahl, J., Nielsen, J., Lindh, C. H., Pagels, J., Gudmundsson, A. et Wierzbicka, A. (2018). Inhalation and Dermal Uptake of Particle and Gas-Phase Phthalates - A Human Exposure Study. *Environmental Science and Technology*, 52(21), 12792-12800. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03761>

Andersson, Ö. et Blomkvist, G. (1981). Polybrominated aromatic pollutants found in fish in Sweden. *Chemosphere*, 10(9), 1051-1060. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(81\)90216-2](https://doi.org/10.1016/0045-6535(81)90216-2)

Andresen, J. A., Grundmann, A. et Bester, K. (2004). Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters. *Science of the Total Environment*, 332(1-3), 155-166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.021>

Bekele, T. G., Zhao, H. et Wang, Q. (2021). Tissue distribution and bioaccumulation of organophosphate esters in wild marine fish from Laizhou Bay, North China: Implications of human exposure via fish consumption. *Journal of Hazardous Materials*, 401, 123410. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123410>

Belant, J. L., Seamans, T. W., Gabrey, S. W. et Ickes, S. K. (1993). Importance of landfills to nesting Herring Gulls. *Condor*, 95(4), 817-830. <https://doi.org/10.2307/1369420>

Bergman, Å., Rydén, A., Law, R. J., de Boer, J., Covaci, A., Alaee, M., Birnbaum, L., Petreas, M., Rose, M., Sakai, S., Van den Eede, N. et van der Veen, I. (2012). A novel abbreviation standard for organobromine, organochlorine and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals. *Environment International*, 49, 57-82.



<https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.08.003>

Bezares-Cruz, J., Jafvert, C. T. et Hua, I. (2004). Solar photodecomposition of decabromodiphenyl ether: Products and quantum yield. *Environmental Science and Technology*, 38(15), 4149-4156. <https://doi.org/10.1021/es049608o>

Blum, A., Behl, M., Birnbaum, L. S., Diamond, M. L., Phillips, A., Singla, V., Sipes, N. S., Stapleton, H. M. et Venier, M. (2019). Organophosphate Ester Flame Retardants: Are They a Regrettable Substitution for Polybrominated Diphenyl Ethers? *Environmental Science and Technology Letters*, 6(11), 638-649. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00582>

Brousseau, P., Lefebvre, J. et Giroux, J. F. (1996). Diet of Ring-billed Gull chicks in urban and non-urban colonies in Quebec. *Waterbirds*, 19(1), 22-30. <https://doi.org/10.2307/1521803>

Brown, K. M. et Ewins, P. J. (1996). Technique-dependent biases in determination of diet composition: An example with Ring-billed Gulls. *Condor*, 98(1), 34-41. <https://doi.org/10.2307/1369505>

Brown, R. E., Brain, J. D. et Wang, N. (1997). The Avian Respiratory System: A unique model for studies of respiratory toxicosis and for monitoring air quality. *Environmental Health Perspectives*, 105(2), 188-200. <https://doi.org/10.1289/ehp.97105188>

Cahill, T. M., Groskova, D., Charles, M. J., Sanborn, J. R., Denison, M. S. et Baker, L. (2007). Atmospheric concentrations of polybrominated diphenyl ethers at near-source sites. *Environmental Science and Technology*, 41(18), 6370-6377. <https://doi.org/10.1021/es070844j>

Cao, D., Lv, K., Gao, W., Fu, J., Wu, J., Fu, J., Wang, Y. et Jiang, G. (2019). Presence and human

- exposure assessment of organophosphate flame retardants (OPEs) in indoor dust and air in Beijing, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 169, 383-391. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.038>
- Caron-Beaudoin, É., Gentes, M. L., Patenaude-Monette, M., Hélie, J. F., Giroux, J. F. et Verreault, J. (2013). Combined usage of stable isotopes and GPS-based telemetry to understand the feeding ecology of an omnivorous bird, the Ring-billed Gull (*Larus delawarensis*). *Canadian Journal of Zoology*, 91(10), 689-697. <https://doi.org/10.1139/cjz-2013-0008>
- CEAEQ. (2005). *Paramètres d'exposition chez les oiseaux – Goéland à bec cerclé – Fiche descriptive*, 15. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/ecotoxicologie/oiseaux/Goeland.pdf>
- Chen, D. et Hale, R. C. (2010). A global review of polybrominated diphenyl ether flame retardant contamination in birds. *Environment International*, 36(7), 800-811. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.05.013>
- Chen, D., Letcher, R. J., Burgess, N. M., Champoux, L., Elliott, J. E., Hebert, C. E., Martin, P., Wayland, M., Chip Weseloh, D. V. et Wilson, L. (2012). Flame retardants in eggs of four gull species (*Laridae*) from breeding sites spanning Atlantic to Pacific Canada. *Environmental Pollution*, 168, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.03.040>
- Chen, D., Martin, P., Burgess, N. M., Champoux, L., Elliott, J. E., Forsyth, D. J., Idrissi, A. et Letcher, R. J. (2013). European starlings (*Sturnus vulgaris*) suggest that landfills are an important source of bioaccumulative flame retardants to Canadian terrestrial ecosystems. *Environmental Science and Technology*, 47(21), 12238-12247. <https://doi.org/10.1021/es403383e>

- Chen, L. G., Mai, B. X., Bi, X. H., Chen, S. J., Wang, X. M., Ran, Y., Luo, X. J., Sheng, G. Y., Fu, J. M. et Zeng, E. Y. (2006). Concentration levels, compositional profiles, and gas-particle partitioning of polybrominated diphenyl ethers in the atmosphere of an urban city in South China. *Environmental Science and Technology*, 40(4), 1190-1196. <https://doi.org/10.1021/es052123v>
- Cossu, R. et Lai, T. (2015). Automotive shredder residue (ASR) management: An overview. *Waste Management*, 45, 143-151. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.042>
- Covaci, A., Harrad, S., Abdallah, M. A. E., Ali, N., Law, R. J., Herzke, D. et de Wit, C. A. (2011). Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour. *Environment International*, 37(2), 532-556. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.11.007>
- Cox, P. et Efthymiou, P. (2003). Directive 2003/11/EC of the European parliament and of the council of February 6 2003 amending for the 24th time Council Directive 76/669/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (pentabromodip. *Off J Eur Union OJ L*, 42, 45-46.
- Cristale, J., Aragão Belé, T. G., Lacorte, S. et de Marchi, M. R. R. (2019). Occurrence of flame retardants in landfills: A case study in Brazil. *Environmental Research*, 168, 420-427. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.10.010>
- Cruz-Martinez, L., Smits, J. E. G. et Fernie, K. (2015). Stress response, biotransformation effort, and immunotoxicity in captive birds exposed to inhaled benzene, toluene, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112(2), 223-230.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.016>

Currier, H. A., Fremlin, K. M., Elliott, J. E., Drouillard, K. G. et Williams, T. D. (2020). Bioaccumulation and biomagnification of PBDEs in a terrestrial food chain at an urban landfill. *Chemosphere*, 238, 124577. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124577>

Danon-Schaffer, M. N., Grace, J. R. et Ikonomou, M. G. (2014). Investigation of PBDEs in Landfill Leachates from Across Canada. *Environmental Management and Sustainable Development*, 3(1), 74. <https://doi.org/10.5296/emsd.v3i1.4855>

de la Torre, A., Barbas, B., Sanz, P., Navarro, I., Artíñano, B. et Martínez, M. A. (2018). Traditional and novel halogenated flame retardants in urban ambient air: Gas-particle partitioning, size distribution and health implications. *Science of the Total Environment*, 630, 154-163. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.199>

de Wit, C. A. (2002). *An overview of brominated flame retardants in the environment* Original Research Article. *Chemosphere* (vol. 46).

DeCarlo, V. J. (1979). Studies on Brominated Chemicals in the Environment. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 320(1), 678-681. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1979.tb56642.x>

Desjardins, C. F., Mazerolle, M. J. et Verreault, J. (2019). Is the urban-adapted ring-billed gull a biovector for flame retardants? *Environmental Pollution*, 244, 109-117. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.003>

ECHA. (2017). *Screening Report. An assessment of whether the use of TCEP, TCPP and TDCP in articles should be restricted.*

[https://echa.europa.eu/documents/10162/13641/screening\\_report\\_tcep\\_tcpp\\_td-cp\\_en.pdf/e0960aa7-f703-499c-24ff-fba627060698](https://echa.europa.eu/documents/10162/13641/screening_report_tcep_tcpp_td-cp_en.pdf/e0960aa7-f703-499c-24ff-fba627060698)

Elliott, K. H., Duffe, J., Lee, S. L., Mineau, P. et Elliott, J. E. (2006). Foraging ecology of Bald Eagles at an urban landfill. *Wilson Journal of Ornithology*, 118(3), 380-390. <https://doi.org/10.1676/04-126.1>

Eulaers, I., Covaci, A., Hofman, J., Nygård, T., Halley, D. J., Pinxten, R., Eens, M. et Jaspers, V. L. B. (2011). A comparison of non-destructive sampling strategies to assess the exposure of white-tailed eagle nestlings (*Haliaeetus albicilla*) to persistent organic pollutants. *Science of the Total Environment*, 410-411, 258-265. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.070>

Ezechiáš, M., Covino, S. et Cajthaml, T. (2014). Ecotoxicity and biodegradability of new brominated flame retardants: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 110, 153-167. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.08.030>

Fan, X., Kubwabo, C., Rasmussen, P. E. et Wu, F. (2016). Non-PBDE halogenated flame retardants in Canadian indoor house dust: sampling, analysis, and occurrence. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(8), 7998-8007. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5956-7>

Fernie, K. J., Cruz-Martinez, L., Peters, L., Palace, V. et Smits, J. E. G. (2016). Inhaling Benzene, Toluene, Nitrogen Dioxide, and Sulfur Dioxide, Disrupts Thyroid Function in Captive American Kestrels (*Falco sparverius*). *Environmental Science and Technology*, 50(20), 11311-11318. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03026>

Fernie, K. J., Martinson, S. C., Chen, D., Eng, A., Harner, T., Smits, J. E. G. et Soos, C. (2018). Elevated exposure, uptake and accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by nestling

- tree swallows (*Tachycineta bicolor*) through multiple exposure routes in active mining-related areas of the Athabasca oil sands region. *Science of the Total Environment*, 624, 250-261. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.123>
- Fuoco, R., Blum, A., Daley, R. E. et Blum, A. (2011). *Understanding the role of California flammability standard TB117 in the history of flame retardant biomonitoring and health findings Environmental Health Science and Policy View project Environmental health and safety View project UNDERSTANDING THE ROLE O.* <https://www.researchgate.net/publication/311950270>
- Gagné, P. L., Fortier, M., Fraser, M., Parent, L., Vaillancourt, C. et Verreault, J. (2017). Dechlorane Plus induces oxidative stress and decreases cyclooxygenase activity in the blue mussel. *Aquatic Toxicology*, 188, 26-32. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2017.04.009>
- Gauthier, L. T., Hebert, C. E., Weseloh, D. V. C. et Letcher, R. J. (2007). Current-use flame retardants in the eggs of herring gulls (*Larus argentatus*) from the Laurentian Great Lakes. *Environmental Science and Technology*, 41(13), 4561-4567. <https://doi.org/10.1021/es0630487>
- Gavilán-García, I., Tovar-Gálvez, L. R., Beristain-Montiel, E., Gavilán-García, A. et Amador-Muñoz, O. (2016). Determination of PBDEs in e-waste polymers from two solid waste landfills in Mexico. *Environmental Earth Sciences*, 75(20). <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6144-x>
- Gelman, A., Hwang, J. et Vehtari, A. (2014). Understanding predictive information criteria for Bayesian models. *Statistics and Computing*, 24(6), 997-1016. <https://doi.org/10.1007/s11222->

013-9416-2

Gentes, M. L., Letcher, R. J., Caron-Beaudoin, É. et Verreault, J. (2012). Novel flame retardants in urban-feeding ring-billed gulls from the St. Lawrence River, Canada. *Environmental Science and Technology*, 46(17), 9735-9744. <https://doi.org/10.1021/es302099f>

Gentes, M. L., Mazerolle, M. J., Giroux, J. F., Patenaude-Monette, M. et Verreault, J. (2015). Tracking the sources of polybrominated diphenyl ethers in birds: Foraging in waste management facilities results in higher DecaBDE exposure in males. *Environmental Research*, 138, 361-371. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.02.036>

Giroux, J. F., Patenaude-Monette, M., Lagarde, F., Thiériot, E., Brousseau, P. et Molina, P. (2016). The Rise and Fall of Ring-Billed Gulls (*Larus delawarensis*) in Eastern North America. *Waterbirds*, 39(sp1), 87-98. <https://doi.org/10.1675/063.039.sp101>

Gouvernement du Canada. (2013). *Gestion des risques liés au décaBDE : élimination progressive volontaire des exportations au Canada*. <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/gestion-substances-toxiques/liste-loi-canadienne-protection-environnement/elimination-progressive-volontaire-exportations.html>

Gouvernement du Canada. (2016). *Règlement sur les polybromodiphényléthers*. <https://laws-lois.justice.gc.ca/fra/reglements/DORS-2008-218/TexteCompleet.html>

Government of Canada. (2016). *Regulations Amending the Prohibition of Certain Toxic Substances Regulations, 2012*. 150 Canada Gazette Part II. <https://gazette.gc.ca/rp-pr/p2/2016/2016-10-05/html/sor-dors252-eng.html>

Grace, J. B., Michael Anderson, T., Han, O. et Scheiner, S. M. (2010). On the specification of

- structural equation models for ecological systems. *Ecological Monographs*, 80(1), 67-87.  
<https://doi.org/10.1890/09-0464.1>
- Gravel, S., Lavoué, J., Bakhiyi, B., Diamond, M. L., Jantunen, L. M., Lavoie, J., Roberge, B., Verner, M. A., Zayed, J. et Labrèche, F. (2019). Halogenated flame retardants and organophosphate esters in the air of electronic waste recycling facilities: Evidence of high concentrations and multiple exposures. *Environment International*, 128(May), 244-253.  
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.027>
- Greaves, A. K. et Letcher, R. J. (2014). Comparative body compartment composition and in ovo transfer of organophosphate flame retardants in North American Great Lakes herring gulls. *Environmental Science and Technology*, 48(14), 7942-7950.  
<https://doi.org/10.1021/es501334w>
- Greaves, A. K. et Letcher, R. J. (2017). A Review of Organophosphate Esters in the Environment from Biological Effects to Distribution and Fate. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 98(1), 2-7. <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1898-0>
- Guigueno, M. F. et Fernie, K. J. (2017). Birds and flame retardants: A review of the toxic effects on birds of historical and novel flame retardants. *Environmental Research*, 154, 398-424.  
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.12.033>
- Guo, H., Zheng, X., Luo, X. et Mai, B. (2020). Leaching of brominated flame retardants (BFRs) from BFRs-incorporated plastics in digestive fluids and the influence of bird diets. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122397. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122397>
- Gutiérrez, A. M., Montalti, D., Reboredo, G. R., Salibián, A. et Catalá, A. (1998). Lindane



- distribution and fatty acid profiles of uropygial gland and liver of *Columba livia* after pesticide treatment. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 59(3), 137-141.  
<https://doi.org/10.1006/pest.1998.2321>
- Hakk, H., Huwe, J. K., Murphy, K. et Rutherford, D. (2010). Metabolism of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) in chickens. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(15), 8757-8762. <https://doi.org/10.1021/jf1012924>
- Hakk, H., Pfaff, C., Lupton, S. J. et Singh, A. (2021). Absorption, distribution, metabolism, and excretion of three [14C]PBDE congeners in laying hens and transfer to eggs. *Xenobiotica*, 51(3), 335-344. <https://doi.org/10.1080/00498254.2020.1860269>
- Hale, R. C., La Guardia, M. J., Harvey, E., Gaylor, M. O. et Mainor, T. M. (2006). Brominated flame retardant concentrations and trends in abiotic media. *Chemosphere*, 64(2), 181-186.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.006>
- Harner, T. (2014). *New Developments : GAPS Network and PUF Disk Sampling*.
- Harner, T. (2017). *2017\_v1\_5\_Template for calculating PUF and SIP disk sample air volumes\_September\_15*.  
[https://www.researchgate.net/publication/319764519\\_2017\\_v1\\_5\\_Template\\_for\\_calculating\\_Effective\\_Air\\_Sample\\_Volumes\\_for\\_PUF\\_and\\_SIP\\_Disk\\_Samplers\\_Sept\\_15?channel=doi&linkId=59bbe2e30f7e9b48a28dfc49&showFulltext=true](https://www.researchgate.net/publication/319764519_2017_v1_5_Template_for_calculating_Effective_Air_Sample_Volumes_for_PUF_and_SIP_Disk_Samplers_Sept_15?channel=doi&linkId=59bbe2e30f7e9b48a28dfc49&showFulltext=true)
- Harrad, S., Hazrati, S. et Ibarra, C. (2006). Concentrations of polychlorinated biphenyls in indoor air and polybrominated diphenyl ethers in indoor air and dust in Birmingham, United Kingdom: Implications for human exposure. *Environmental Science and Technology*, 40(15),

4633-4638. <https://doi.org/10.1021/es0609147>

He, C., Lin, C. Y. et Mueller, J. F. (2020). Organophosphate flame retardants in the environment: Source, occurrence, and human exposure. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 88, 341-365. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2019.10.008>

He, M. J., Lu, J. F. et Wei, S. Q. (2019). Organophosphate esters in biota, water, and air from an agricultural area of Chongqing, western China: Concentrations, composition profiles, partition and human exposure. *Environmental Pollution*, 244, 388-397. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.085>

He, W., Qin, N., He, Q. S., Kong, X. Z., Liu, W. X., Wang, Q. M., Yang, C., Jiang, Y. J., Yang, B., Bai, Z. L., Wu, W. J. et Xu, F. L. (2014). Atmospheric PBDEs at rural and urban sites in central China from 2010 to 2013: Residual levels, potential sources and human exposure. *Environmental Pollution*, 192, 232-243. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.03.014>

Hearn, L. K., Hawker, D. W. et Mueller, J. F. (2012). Dispersal patterns of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the vicinity of an automotive shredding and metal recycling facility. *Atmospheric Pollution Research*, 3(3), 317-324. <https://doi.org/10.5094/APR.2012.035>

Helsel, D. R. (2006). Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. *Chemosphere*, 65(11), 2434-2439. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.051>

Herkert, N. J., Spak, S. N., Smith, A., Schuster, J. K., Harner, T., Martinez, A. et Hornbuckle, K. C. (2018). Calibration and evaluation of PUF-PAS sampling rates across the Global

- Atmospheric Passive Sampling (GAPS) network. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 20(1), 210-219. <https://doi.org/10.1039/c7em00360a>
- Hites, R. A. (2019). Correcting for Censored Environmental Measurements [news]. *Environmental Science and Technology*, 53(19), 11059-11060. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05042>
- Hoornweg, D., Bhada-Tata, P. et Kennedy, C. (2013). Waste production must peak this century. *Nature*, 502(7473), 615-617. <https://doi.org/10.1038/502615a>
- Houde, M., Berryman, D., de Lafontaine, Y. et Verreault, J. (2014). Novel brominated flame retardants and dechloranes in three fish species from the St. Lawrence River, Canada. *Science of the Total Environment*, 479-480(1), 48-56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.105>
- Huang, K., Guo, J., Lin, K. fei, Zhou, X. yu, Wang, J. xia, Zhou, P., Xu, F. et Zhang, M. L. (2013). Distribution and temporal trend of polybrominated diphenyl ethers in one Shanghai municipal landfill, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(8), 5299-5308. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1489-0>
- Iqbal, M., Syed, J. H., Katsoyiannis, A., Malik, R. N., Farooqi, A., Butt, A., Li, J., Zhang, G., Cincinelli, A. et Jones, K. C. (2017). Legacy and emerging flame retardants (FRs) in the freshwater ecosystem: A review. *Environmental Research*, 152, 26-42. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.09.024>
- Jacobsen, M. L., Jaspers, V. L. B., Ciesielski, T. M., Jenssen, B. M., Løseth, M. E., Briels, N., Eulaers, I., Leifsson, P. S., Rigét, F. F., Gomez-Ramirez, P. et Sonne, C. (2017). Japanese quail (*Coturnix japonica*) liver and thyroid gland histopathology as a result of in ovo exposure to the flame retardants tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate and Dechlorane Plus. *Journal of*

*Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues*, 80(9), 525-531.

<https://doi.org/10.1080/15287394.2017.1336414>

Jaspers, V. L. B., Covaci, A., Deleu, P., Neels, H. et Eens, M. (2008). Preen oil as the main source of external contamination with organic pollutants onto feathers of the common magpie (*Pica pica*). *Environment International*, 34(6), 741-748.

<https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.12.002>

Jia, H., Sun, Y., Liu, X., Yang, M., Wang, D., Qi, H., Shen, L., Sverko, E., Reiner, E. J. et Li, Y. F. (2011). Concentration and bioaccumulation of Dechlorane compounds in coastal environment of northern China. *Environmental Science and Technology*, 45(7), 2613-2618.

<https://doi.org/10.1021/es103723h>

Jinhui, L., Yuan, C. et Wenjing, X. (2017). Polybrominated diphenyl ethers in articles: a review of its applications and legislation. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(5),

4312-4321. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4515-6>

Katima, Z. J., Olukunle, O. I., Kalantzi, O. Ioanna, Daso, A. P. et Okonkwo, J. O. (2018). The occurrence of brominated flame retardants in the atmosphere of Gauteng Province, South Africa using polyurethane foam passive air samplers and assessment of human exposure.

*Environmental Pollution*, 242, 1894-1903. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.075>

Kefeni, K. K., Okonkwo, J. O., Olukunle, O. I. et Botha, B. M. (2011). *Brominated flame retardants: Sources, distribution, exposure pathways, and toxicity*. *Environmental Reviews*, 19(1), 238-253. National Research Council of Canada. <https://doi.org/10.1139/a11-010>

Kerric, A., Okeme, J., Jantunen, L., Giroux, J.-F., Diamond, M. L. et Verreault, J. (2021). Spatial

- and temporal variations of halogenated flame retardants and organophosphate esters in landfill air: Potential linkages with gull exposure. *Environmental Pollution*, 271, 116396. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116396>
- La Guardia, M. J., Hale, R. C. et Harvey, E. (2006). Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures. *Environmental Science and Technology*, 40(20), 6247-6254. <https://doi.org/10.1021/es060630m>
- Lagalante, A. F., Oswald, T. D. et Calvosa, F. C. (2009). Polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in dust from previously owned automobiles at United States dealerships. *Environment International*, 35(3), 539-544. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2008.09.011>
- Lavoué, J., Joseph, L., Knott, P., Davies, H., Labrèche, F., Clerc, F., Mater, G. et Kirkham, T. (2019). Expostats: A Bayesian Toolkit to Aid the Interpretation of Occupational Exposure Measurements. *Annals of Work Exposures and Health*, 63(3), 267-279. <https://doi.org/10.1093/annweh/wxy100>
- Law, R. J., Covaci, A., Harrad, S., Herzke, D., Abdallah, M. A. E., Fernie, K., Toms, L. M. L. et Takigami, H. (2014). Levels and trends of PBDEs and HBCDs in the global environment: Status at the end of 2012. *Environment International*, 65, 147-158. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.01.006>
- Lee, H. K., Kang, H., Lee, S., Kim, S., Choi, K. et Moon, H. B. (2020). Human exposure to legacy and emerging flame retardants in indoor dust: A multiple-exposure assessment of PBDEs. *Science of the Total Environment*, 719, 137386.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137386>

Lee, S. Y. (2007). Structural Equation Modeling: A Bayesian Approach. *Structural Equation Modeling: A Bayesian Approach*, 1-432. <https://doi.org/10.1002/9780470024737>

Lee, S. Y. et Song, X. Y. (2004). Evaluation of the Bayesian and maximum likelihood approaches in analyzing structural equation models with small sample sizes. *Multivariate Behavioral Research*, 39(4), 653-686. [https://doi.org/10.1207/s15327906mbr3904\\_4](https://doi.org/10.1207/s15327906mbr3904_4)

Levy, R. (2011). Bayesian data-model fit assessment for structural equation modeling. *Structural Equation Modeling*, 18(4), 663-685. <https://doi.org/10.1080/10705511.2011.607723>

Li, B., Danon-Schaffer, M. N., Li, L. Y., Ikonou, M. G. et Grace, J. R. (2012). Occurrence of PFCs and PBDEs in landfill leachates from across Canada. *Water, Air, and Soil Pollution*, 223(6), 3365-3372. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1115-7>

Li, J., Zhao, L., Letcher, R. J., Zhang, Y., Jian, K., Zhang, J. et Su, G. (2019). A review on organophosphate Ester (OPE) flame retardants and plasticizers in foodstuffs: Levels, distribution, human dietary exposure, and future directions. *Environment International*, 127, 35-51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.009>

Li, W. L., Huo, C. Y., Liu, L. Y., Song, W. W., Zhang, Z. F., Ma, W. L., Qiao, L. N. et Li, Y. F. (2016). Multi-year air monitoring of legacy and current-use brominated flame retardants in an urban center in northeastern China. *Science of the Total Environment*, 571, 633-642. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.031>

Lilienthal, H., Hack, A., Roth-Härer, A., Grande, S. W. et Talsness, C. E. (2006). Effects of developmental exposure to 2,2',4,4', 5-pentabromodiphenyl ether (PBDE-99) on sex steroids,

- sexual development, and sexually dimorphic behavior in rats. *Environmental Health Perspectives*, 114(2), 194-201. <https://doi.org/10.1289/ehp.8391>
- Løseth, M. E., Briels, N., Flo, J., Malarvannan, G., Poma, G., Covaci, A., Herzke, D., Nygård, T., Bustnes, J. O., Jenssen, B. M. et Jaspers, V. L. B. (2019). White-tailed eagle (*Haliaeetus albicilla*) feathers from Norway are suitable for monitoring of legacy, but not emerging contaminants. *Science of the Total Environment*, 647, 525-533. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.333>
- Lu, Z., Martin, P. A., Burgess, N. M., Champoux, L., Elliott, J. E., Baressi, E., De Silva, A. O., De Solla, S. R. et Letcher, R. J. (2017). Volatile Methylsiloxanes and Organophosphate Esters in the Eggs of European Starlings (*Sturnus vulgaris*) and Congeneric Gull Species from Locations across Canada. *Environmental Science and Technology*, 51(17), 9836-9845. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03192>
- Lunn, D., Jackson, C., Best, N., Thomas, A. et Spiegelhalter, D. (2013). *The BUGS book: a practical introduction to Bayesian analysis*. Chapman and Hall/CRC. <https://doi.org/10.1201/b13613>
- Ma, Y., Stubbings, W. A., Abdallah, M. A. E., Cline-Cole, R. et Harrad, S. (2022). Formal waste treatment facilities as a source of halogenated flame retardants and organophosphate esters to the environment: A critical review with particular focus on outdoor air and soil. *Science of the Total Environment*, 807. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150747>
- Maldonado, L. (2012). Data Analysis Using Regression and Multilevel/Hierarchical Models. *Persona y Sociedad*, 26(1), 191. <https://doi.org/10.53689/pys.v26i1.12>

- Malekian, M., Hadi, M. et Tarkesh, M. (2021). Landscape features affecting bird diversity and abundance at an urban landfill site: a case study in Central Iran. *Bird Study*, 68(1), 21-29. <https://doi.org/10.1080/00063657.2021.1960269>
- Marteinson, S. C., Drouillard, K. G. et Verreault, J. (2016). Short-term fasts increase levels of halogenated flame retardants in tissues of a wild incubating bird. *Environmental Research*, 146, 73-84. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.12.004>
- Martinez Sanz, V., Morales Serrano, A. et Schlummer, M. (2022). A mini-review of the physical recycling methods for plastic parts in end-of-life vehicles. *Waste Management and Research*. <https://doi.org/10.1177/0734242X221094917>
- Meironyté, D., Norén, K. et Bergman, Å. (1999). Analysis of polybrominated diphenyl ethers in swedish human milk. A time-related trend study, 1972–1997. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A*, 58(6), 329-341. <https://doi.org/10.1080/009841099157197>
- MELCCFP. (2022a). *Règlement sur l'enfouissement et l'incinération de matières résiduelles*. <https://www.legisquebec.gouv.qc.ca/fr/document/rc/Q-2>, r. 19
- MELCCFP. (2022b). *Regulation respecting the landfilling and incineration of residual materials*. <https://www.legisquebec.gouv.qc.ca/en/document/cr/q-2>, r. 19
- Melymuk, L., Robson, M., Helm, P. A. et Diamond, M. L. (2012). PCBs, PBDEs, and PAHs in Toronto air: Spatial and seasonal trends and implications for contaminant transport. *Science of the Total Environment*, 429, 272-280. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.022>
- Meng, Y., Zhang, H., Qiu, Y., Du, X., Niu, D., Lu, Z., Zhu, Z., Zhao, J. et Yin, D. (2019). Seasonal distribution, gas–particle partitioning and inhalation exposure of brominated flame retardants



(BFRs) in gas and particle phases. *Environmental Sciences Europe*, 31(1).  
<https://doi.org/10.1186/s12302-019-0257-2>

Ministère de la sécurité publique. (2021). *La sécurité incendie au Québec - Statistiques sur les incendies déclarés en 2016, 2017 et 2018*.  
<https://www.quebec.ca/gouvernement/ministere/securite-publique/publications/statistiques-securite-incendie>

Möller, A., Xie, Z., Sturm, R. et Ebinghaus, R. (2011). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and alternative brominated flame retardants in air and seawater of the European Arctic. *Environmental Pollution*, 159(6), 1577-1583. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.054>

Morin, N. A. O., Andersson, P. L., Hale, S. E. et Arp, H. P. H. (2017). The presence and partitioning behavior of flame retardants in waste, leachate, and air particles from Norwegian waste-handling facilities. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 62, 115-132.  
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.09.005>

Morris, R. D., Weseloh, D. V., Wires, L. R., Pekarik, C., Cuthbert, F. J. et Moore, D. J. (2011). Population trends of ring-billed gulls breeding on the North American Great Lakes, 1976 to 2009. *Waterbirds*, 34(2), 202-212. <https://doi.org/10.1675/063.034.0209>

Neumann, S., Harju, M., Herzke, D., Anker-Nilssen, T., Christensen-Dalsgaard, S., Langset, M. et Gabrielsen, G. W. (2021). Ingested plastics in northern fulmars (*Fulmarus glacialis*): A pathway for polybrominated diphenyl ether (PBDE) exposure? *Science of the Total Environment*, 778, 146313. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146313>

OEHHA. (2022). *The Proposition 65 List*. California Office of Environmental Health Hazard

Assessment. <https://oehha.ca.gov/proposition-65/proposition-65-list>

Oliaei, F., King, P. et Phillips, L. (2002). Occurrence and concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Minnesota environment. *Organohalogen compounds*, 58, 185–188.

Osada, M., Tanigaki, N., Takahashi, S. et Sakai, S. I. (2008). Brominated flame retardants and heavy metals in automobile shredder residue (ASR) and their behavior in the melting process. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 10(2), 93-101. <https://doi.org/10.1007/s10163-007-0204-y>

Osako, M., Kim, Y. J. et Sakai, S. I. (2004). Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan. *Chemosphere*, 57(10), 1571-1579. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.076>

Patenaude-Monette, M., Bélisle, M. et Giroux, J. F. (2014). Balancing energy budget in a central-place forager: Which habitat to select in a heterogeneous environment? *PLoS ONE*, 9(7), e102162. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0102162>

Petreas, M. et Oros, D. (2009). Polybrominated diphenyl ethers in California wastestreams. *Chemosphere*, 74(7), 996-1001. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.09.093>

Plummer, M. (2017). *JAGS version 4.3.0 user manual*.

Polder, A., Venter, B., Skaare, J. U. et Bouwman, H. (2008). Polybrominated diphenyl ethers and HBCD in bird eggs of South Africa. *Chemosphere*, 73(2), 148-154. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.03.021>

Pollet, I. L., Shutler, D., Chardine, J. W. et Ryder, J. P. (2012). Ring-billed gull (*Larus delawarensis*). *Birds N. Amer*, 33(10.2173).

Pollock, C. (2016). The Canary in the Coal Mine. *Journal of Avian Medicine and Surgery*, 30(4), 386-391. <https://doi.org/10.1647/1082-6742-30.4.386>

Pozo, K., Harner, T., Lee, S. C., Wania, F., Muir, D. C. G. et Jones, K. C. (2009). Seasonally resolved concentrations of persistent organic pollutants in the global atmosphere from the first year of the GAPS Study. *Environmental Science and Technology*, 43(3), 796-803. <https://doi.org/10.1021/es802106a>

Qi, C., Yu, G., Zhong, M., Peng, G., Huang, J. et Wang, B. (2019). Organophosphate flame retardants in leachates from six municipal landfills across China. *Chemosphere*, 218, 836-844. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.150>

R Core Team, Rf. (2018). *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.r-project.org/>

Rauert, C. et Harrad, S. (2015). Mass transfer of PBDEs from plastic TV casing to indoor dust via three migration pathways - A test chamber investigation. *Science of the Total Environment*, 536, 568-574. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.050>

Rauert, C., Harrad, S., Stranger, M. et Lazarov, B. (2015). Test chamber investigation of the volatilization from source materials of brominated flame retardants and their subsequent deposition to indoor dust. *Indoor Air*, 25(4), 393-404. <https://doi.org/10.1111/ina.12151>

Recyc-Quebec. (2020). *Bilan 2018 de la gestion des matières résiduelles au Québec; Canada : Québec, 2020; p 52. <https://www.recyc->*

quebec.gouv.qc.ca/sites/default/files/documents/bilan-gmr-2018-complet.pdf

- Roscales, J. L., Vicente, A., Muñoz-Arnanz, J., Morales, L., Abad, E., Aguirre, J. I. et Jiménez, B. (2016). Influence of trophic ecology on the accumulation of dioxins and furans (PCDD/Fs), non-ortho polychlorinated biphenyls (PCBs), and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Mediterranean gulls (*Larus michahellis* and *L. audouinii*): A three-isotope approach. *Environmental Pollution*, 212, 307-315. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.078>
- Saini, A., Clarke, J. et Harner, T. (2019). Direct measurements of polyurethane foam (PUF) – air partitioning coefficients for chemicals of emerging concern capable of equilibrating in PUF disk samplers. *Chemosphere*, 234, 925-930. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.134>
- Salamova, A., Ma, Y., Venier, M. et Hites, R. A. (2013). High Levels of Organophosphate Flame Retardants in the Great Lakes Atmosphere. *Environmental Science and Technology Letters*, 1(1), 8-14. <https://doi.org/10.1021/ez400034n>
- Sanderfoot, O. V. et Holloway, T. (2017). Air pollution impacts on avian species via inhalation exposure and associated outcomes. *Environmental Research Letters*, 12(8). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aa8051>
- Schechter, A., Colacino, J., Patel, K., Kannan, K., Yun, S. H., Haffner, D., Harris, T. R. et Birnbaum, L. (2010). Polybrominated diphenyl ether levels in foodstuffs collected from three locations from the United States. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 243(2), 217-224. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2009.10.004>
- Scheid, P. et Piiper, J. (1972). Cross-current gas exchange in avian lungs: Effects of reversed

- parabronchial air flow in ducks. *Respiration Physiology*, 16(3), 304-312.  
[https://doi.org/10.1016/0034-5687\(72\)90060-6](https://doi.org/10.1016/0034-5687(72)90060-6)
- Seif, S., Provencher, J. F., Avery-Gomm, S., Daoust, P. Y., Mallory, M. L. et Smith, P. A. (2018). Plastic and Non-plastic Debris Ingestion in Three Gull Species Feeding in an Urban Landfill Environment. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 74(3), 349-360.  
<https://doi.org/10.1007/s00244-017-0492-8>
- Shih, Y. Hsin et Wang, C. K. (2009). Photolytic degradation of polybromodiphenyl ethers under UV-lamp and solar irradiations. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 34-38.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.103>
- Shipley, B. (2004). Analysing the allometry of multiple interacting traits. *Perspectives in Plant Ecology, Evolution and Systematics*, 6(4), 235-241. <https://doi.org/10.1078/1433-8319-00081>
- Shoeib, M., Ahrens, L., Jantunen, L. et Harner, T. (2014). Concentrations in air of organobromine, organochlorine and organophosphate flame retardants in Toronto, Canada. *Atmospheric Environment*, 99, 140-147. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.040>
- Shoeib, M. et Harner, T. (2002). Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environmental Science and Technology*, 36(19), 4142-4151.  
<https://doi.org/10.1021/es020635t>
- Sibiya, I., Poma, G., Cuykx, M., Covaci, A., Daso Adegbenro, P. et Okonkwo, J. (2019). Targeted and non-target screening of persistent organic pollutants and organophosphorus flame retardants in leachate and sediment from landfill sites in Gauteng Province, South Africa. *Science of the Total Environment*, 653, 1231-1239.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.356>

Simond, A. E., Houde, M., Lesage, V. et Verreault, J. (2017). Temporal trends of PBDEs and emerging flame retardants in belugas from the St. Lawrence Estuary (Canada) and comparisons with minke whales and Canadian Arctic belugas. *Environmental Research*, 156, 494-504. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.058>

Smith, P. N., Cobb, G. P., Godard-Coding, C., Hoff, D., McMurry, S. T., Rainwater, T. R. et Reynolds, K. D. (2007). Contaminant exposure in terrestrial vertebrates. *Environmental Pollution*, 150(1), 41-64. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.009>

Solbu, K., Thorud, S., Hersson, M., Øvrebø, S., Ellingsen, D. G., Lundanes, E. et Molander, P. (2007). Determination of airborne trialkyl and triaryl organophosphates originating from hydraulic fluids by gas chromatography-mass spectrometry. Development of methodology for combined aerosol and vapor sampling. *Journal of Chromatography A*, 1161(1-2), 275-283. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.05.087>

Solheim, S. A., Sagerup, K., Huber, S., Byrkjedal, I. et Gabrielsen, G. W. (2016). The black-legged kittiwake preen gland - An overlooked organ for depuration of fat-soluble contaminants? *Polar Research*, 35, 29651. <https://doi.org/10.3402/polar.v35.29651>

Sorais, M., Mazerolle, M. J., Giroux, J. F. et Verreault, J. (2020). Landfills represent significant atmospheric sources of exposure to halogenated flame retardants for urban-adapted gulls. *Environment International*, 135, 105387. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105387>

Sorais, M., Rezaei, A., Okeme, J. O., Diamond, M. L., Izquierdo, R., Giroux, J. F. et Verreault, J. (2017). A miniature bird-borne passive air sampler for monitoring halogenated flame

retardants. *Science of the Total Environment*, 599-600, 1903-1911.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.246>

Sorais, M., Spiegel, O., Mazerolle, M. J., Giroux, J. F. et Verreault, J. (2021). *Gulls foraging in landfills: Does atmospheric exposure to halogenated flame retardants result in bioaccumulation?* *Environment International*, 147.  
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106369>

St-Amand, A. D., Mayer, P. M. et Blais, J. M. (2008). Seasonal trends in vegetation and atmospheric concentrations of PAHs and PBDEs near a sanitary landfill. *Atmospheric Environment*, 42(13), 2948-2958. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.050>

Stapleton, H. M., Klosterhaus, S., Eagle, S., Fuh, J., Meeker, J. D., Blum, A. et Webster, T. F. (2009). Detection of organophosphate flame retardants in furniture foam and U.S. house dust. *Environmental Science and Technology*, 43(19), 7490-7495.  
<https://doi.org/10.1021/es9014019>

Steigerwald, E. C., Igual, J. M., Payo-Payo, A. et Tavecchia, G. (2015). Effects of decreased anthropogenic food availability on an opportunistic gull: Evidence for a size-mediated response in breeding females. *Ibis*, 157(3), 439-448. <https://doi.org/10.1111/ibi.12252>

Strandberg, B., Dodder, N. G., Basu, I. et Hites, R. A. (2001). Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and other organohalogen compounds in Great Lakes air. *Environmental Science and Technology*, 35(6), 1078-1083. <https://doi.org/10.1021/es001819f>

Stubbings, W. A. et Harrad, S. (2014). Extent and mechanisms of brominated flame retardant emissions from waste soft furnishings and fabrics: A critical review. *Environment*

*International*, 71, 164-175. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.06.007>

Stubbings, W. A. et Harrad, S. (2018). Leaching of TCIPP from furniture foam is rapid and substantial. *Chemosphere*, 193, 720-725. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.068>

Sverko, E., Tomy, G. T., Reiner, E. J., Li, Y. F., McCarry, B. E., Arnot, J. A., Law, R. J. et Hites, R. A. (2011). Dechlorane plus and related compounds in the environment: A review. *Environmental Science and Technology*, 45(12), 5088-5098. <https://doi.org/10.1021/es2003028>

Tanaka, K., Takada, H., Yamashita, R., Mizukawa, K., Fukuwaka, M. A. et Watanuki, Y. (2015). Facilitated Leaching of Additive-Derived PBDEs from Plastic by Seabirds' Stomach Oil and Accumulation in Tissues. *Environmental Science and Technology*, 49(19), 11799-11807. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01376>

Thaysen, C., Sorais, M., Verreault, J., Diamond, M. L. et Rochman, C. M. (2020). Bidirectional transfer of halogenated flame retardants between the gastrointestinal tract and ingested plastics in urban-adapted ring-billed gulls. *Science of the Total Environment*, 730, 138887. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138887>

Thiériot, E., Molina, P. et Giroux, J. F. (2012). Rubber shots not as effective as selective culling in deterring gulls from landfill sites. *Applied Animal Behaviour Science*, 142(1-2), 109-115. <https://doi.org/10.1016/j.applanim.2012.09.008>

Thiériot, E., Patenaude-Monette, M., Molina, P. et Giroux, J. F. (2015). The efficiency of an integrated program using falconry to deter gulls from landfills. *Animals*, 5(2), 214-225. <https://doi.org/10.3390/ani5020214>



- Tongue, A. D. W., Reynolds, S. J., Fernie, K. J. et Harrad, S. (2019). Flame retardant concentrations and profiles in wild birds associated with landfill: A critical review. *Environmental Pollution*, 248, 646-658. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.103>
- Tuduri, L., Harner, T. et Hung, H. (2006). Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: Wind effect on sampling rates. *Environmental Pollution*, 144(2), 377-383. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.047>
- U.S. Environmental Protection Agency. (2010). *DecaBDE phase-out initiative*. <http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/deccadbe.html>
- UNEP. (2010). Supporting document for technical review of the implications of recycling commercial penta and octabromodiphenyl ethers. Stockholm Convention document for 6th POP Reviewing Committee meeting. (*Unep/Pops/Poprc.6/Inf/6*), (August), 3-41. UNEP/POPS/PORC.6/INF/6
- UNEP. (2019). *Proposition visant à inscrire le déchlorane plus (n° CAS : 13560-89-9), son isomère syn (n° CAS : 135821-03-3) et son isomère anti (n° CAS : 135821-74-8) aux Annexes A, B et/ou C de la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants*, 1-17. <http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC15/MeetingDocuments/tabid/8059/Default.aspx>
- UNEP, (United Nations Environment Programme). (2017). *The 16 new POPs (Stockholm convention secretariat united nations environment)*. <http://chm.pops.int/tabid/2511/Default.aspx>
- van der Veen, I. et de Boer, J. (2012). Phosphorus flame retardants: Properties, production,

- environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 88(10), 1119-1153.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.067>
- Venier, M., Audy, O., Vojta, Š., Bečanová, J., Romanak, K., Melymuk, L., Krátká, M., Kukučka, P., Okeme, J., Saini, A., Diamond, M. L. et Klánová, J. (2016). Brominated flame retardants in the indoor environment - Comparative study of indoor contamination from three countries. *Environment International*, 94(December 2017), 150-160.  
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.04.029>
- Venier, M., Wierda, M., Bowerman, W. W. et Hites, R. A. (2010). Flame retardants and organochlorine pollutants in bald eagle plasma from the Great Lakes region. *Chemosphere*, 80(10), 1234-1240. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.05.043>
- Voorspoels, S., Covaci, A., Jaspers, V. L. B., Neels, H. et Schepens, P. (2007). Biomagnification of PBDEs in three small terrestrial food chains. *Environmental Science and Technology*, 41(2), 411-416. <https://doi.org/10.1021/es061408k>
- Wang, Y., Bao, M., Tan, F., Qu, Z., Zhang, Y. et Chen, J. (2020a). Distribution of organophosphate esters between the gas phase and PM<sub>2.5</sub> in urban Dalian, China. *Environmental Pollution*, 259, 113882. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113882>
- Wang, Y., Sun, H., Zhu, H., Yao, Y., Chen, H., Ren, C., Wu, F. et Kannan, K. (2018). Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants (OPFRs) in soil and outdoor settled dust from a multi-waste recycling area in China. *Science of the Total Environment*, 625, 1056-1064.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.013>
- Wang, Y., Zhang, Y., Tan, F., Yang, Y., Qu, Z., Kvasnicka, J. et Chen, J. (2020b). Characteristics

- of halogenated flame retardants in the atmosphere of Dalian, China. *Atmospheric Environment*, 223, 117219. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117219>
- Wei, G. L., Li, D. Q., Zhuo, M. N., Liao, Y. S., Xie, Z. Y., Guo, T. L., Li, J. J., Zhang, S. Y. et Liang, Z. Q. (2015). Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure. *Environmental Pollution*, 196, 29-46. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.09.012>
- Weinberg, I., Dreyer, A. et Ebinghaus, R. (2011). Landfills as sources of polyfluorinated compounds, polybrominated diphenyl ethers and musk fragrances to ambient air. *Atmospheric Environment*, 45(4), 935-941. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.11.011>
- Weiser, E. L. et Powell, A. N. (2010). Does garbage in the diet improve reproductive output of Glaucous Gulls. *Condor*, 112(3), 530-538. <https://doi.org/10.1525/cond.2010.100020>
- Wu, B., Liu, S., Guo, X., Zhang, Y., Zhang, X., Li, M. et Cheng, S. (2012). Responses of mouse liver to dechlorane plus exposure by integrative transcriptomic and metabonomic studies. *Environmental Science and Technology*, 46(19), 10758-10764. <https://doi.org/10.1021/es301804t>
- Wu, J. P., Guan, Y. T., Zhang, Y., Luo, X. J., Zhi, H., Chen, S. J. et Mai, B. X. (2011). Several current-use, non-PBDE brominated flame retardants are highly bioaccumulative: Evidence from field determined bioaccumulation factors. *Environment International*, 37(1), 210-215. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.09.006>
- Xiong, P., Yan, X., Zhu, Q., Qu, G., Shi, J., Liao, C. et Jiang, G. (2019). A Review of Environmental Occurrence, Fate, and Toxicity of Novel Brominated Flame Retardants.

*Environmental Science and Technology*, 53(23), 13551-13569.

<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03159>

Yang, K., Li, Q., Yuan, M., Guo, M., Wang, Y., Li, S., Tian, C., Tang, J., Sun, J., Li, J. et Zhang, G. (2019). Temporal variations and potential sources of organophosphate esters in PM<sub>2.5</sub> in Xixiang, North China. *Chemosphere*, 215, 500-506.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.063>

Yu, L., Han, Z. et Liu, C. (2015). A review on the effects of PBDEs on thyroid and reproduction systems in fish. *General and Comparative Endocrinology*, 219, 64-73.  
<https://doi.org/10.1016/j.ygcen.2014.12.010>

Zhang, W., Wang, P., Li, Y., Wang, D., Matsiko, J., Yang, R., Sun, H., Hao, Y., Zhang, Q. et Jiang, G. (2019). Spatial and temporal distribution of organophosphate esters in the atmosphere of the Beijing-Tianjin-Hebei region, China. *Environmental Pollution*, 244, 182-189.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.131>