UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

LE GOÉLAND À BEC CERCLÉ EN TANT QUE BIOVECTEUR DE RETARDATEURS DE FLAMME HALOGÉNÉS DANS LA RÉGION DE MONTRÉAL

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAITRISE EN BIOLOGIE

PAR CHLOÉ F. DESJARDINS

SEPTEMBRE 2018

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire 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.07-2011). 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.»

À ma mère, Luce Fugère qui serait vraiment fière de la biologiste et de la femme que je suis devenue

AVANT-PROPOS

Ce projet de maîtrise s'inscrit au sein de la Chaire de Recherche du Canada en toxicologie comparée des espèces aviaires du Dr Jonathan Verreault. Les informations recueillies permettront de mettre en lumière un des aspects sous-estimés de l'exposition de la faune aviaire aux retardateurs de flamme halogénés, soit le biotransport de ces composés. Le goéland à bec cerclé s'avère être un modèle de choix, les oiseaux étant souvent reconnus comme de bons vecteurs de composés allochtones dans les régions qu'ils fréquentent, mais aussi, dû à sa fréquentation d'habitats variés et à ses préférences alimentaires axées sur les sources anthropogéniques, le rendant ainsi plus à risque d'exposition aux retardateurs de flamme halogénés, la gamme de contaminants ciblés. Cette étude avait donc pour but de déterminer le potentiel de biotransport de retardateurs de flamme halogénés du goéland à bec cerclé dans son environnement immédiat, mais aussi l'accumulation relative de ces composés au sein de son organisme. Les résultats présentés dans le chapitre 2 de ce mémoire feront l'objet d'un article qui sera soumis à l'été 2018 à la revue Environmental Pollution.

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord et avant tout à remercier mon directeur de recherche Jonathan Verreault pour m'avoir permis de participer à ce projet de recherche et de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Ces années de maîtrise n'ont pas été de tout repos, mais elles m'auront appris à me surpasser et à découvrir en moi une force intérieure bien plus grande que ce à quoi je m'attendais.

Je tiens aussi à remercier mon co-directeur Marc Mazerolle pour toute l'aide autant au niveau des statistiques que de la structure et de l'écriture de ce mémoire et de l'article. Pour toute son expertise et ses conseils, mais surtout pour sa patience et sa collaboration.

Je tiens bien entendu à dire un énorme merci à tous mes compagnons de laboratoire et collègues qui m'ont épaulée dans cette aventure. Donc, merci à Julie Reinling, Antoine Simond, Romy Técher et Marie-Line Gentes. Un énorme merci à Anthony François qui m'a si bien accueillie à mon arrivée, m'a tant aidée avec mon ordinateur et les logiciels, m'a montré la voie pour bien réussir ma maîtrise et pour avoir mis autant de chaleur et d'ambiance au bureau. Je ne peux surtout pas passer à côté de remerciements pour mon acolyte, ma partenaire hors-pair, Manon Catherine Josiane 'Maude' Sorais, qui a été d'un soutien sans pareil, autant dans les bons que les mauvais moments. Merci d'avoir rendu le terrain aussi intéressant, d'avoir ajouté de la folie dans toute cette épopée si sérieuse à la base, de m'avoir écoutée et tolérée pendant une année entière, pour avoir été toi, merci Luigi!

Merci à notre merveilleuse technicienne de laboratoire, Ling Wang, pour son aide dans les analyses, mais pour toute la gaieté qu'elle a su apporter au laboratoire et aussi pour s'être occupée de nous comme de ses propres enfants. Merci à Francis St-Pierre pour son aide et son savoir-faire inépuisable sur le terrain, de m'avoir autant appris et d'avoir su partager sa passion pour son travail qui est donc devenue contagieuse!

Je tiens aussi à remercier ma grand-mère, Lise Létourneau, qui malgré le fait qu'elle n'y comprenne pas beaucoup de choses, a toujours écouté ce que j'avais à dire ou à pratiquer, m'a tendu une oreille attentive dans mes périodes de grandes inquiétudes et m'a toujours encouragée à persévérer et à me dépasser. Merci à mon frère Gabriel et à ma sœur Jade pour leur éternel optimisme et leur totale foi en moi. Mes remerciements n'en finissent plus, mais c'est que j'ai la chance immense d'avoir un grand réseau de gens que j'adore et qui me soutiennent dans tout ce que j'entreprends, et dieu sait que j'en entreprends des projets! Donc merci aussi à ma conjointe, Catherine Barbeau, qui a été là dans les moments difficiles, et aussi à mes meilleures amies qui sont toujours là pour me donner l'encouragement et l'écoute dont j'ai besoin pour persévérer. Je pense entres autres à Ixchel Charpenel, Laurence Déziel, et à Jessica Constantin.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	II
REMERCIEMENTS	.IV
TABLE DES MATIÈRES	. VI
LISTE DES FIGURES V	/III
LISTE DES TABLEAUX	.IX
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES	X
RÉSUMÉ	.XI
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I ÉTAT DES CONNAISSANCES 1.1. REVUE DE LITTÉRATURE 1.1.1. Les Retardateurs de flamme	5 5 5
1.1.2. Exposition et concentration1.1.3. Toxicocinétique et propriétés physico-chimiques des retardateurs de	7
flamme halogénés	. 10
1.1.4. Concepts de biovecteur et biotransport	. 14
1.2. Objectifs et hypothèses	. 16
1.2.1. Objectifs specifiques	. 10
CHAPITRE II IS THE URBAN ADAPTED RING-BILLED GULL A	
SIGNIFICAT VECTOR OF BIOTRANSPORT FOR FLAME RETARDANTS?	. 18
2.1. Abstract	. 19
2.2. Introduction	. 21
2.3. Materials and methods	. 25
2.3.1. Field sampling	. 23
2.3.2. Guano production estimation	20
2.3.4 HFR biotransport calculation	29
2.3.5. Statistical analysis	.31
2.4. Results	32
2.4.1. HFR concentrations	.32
2.4.2. HFR biotransport estimates	.36
2.5. Discussion	38
2.5.1. HFR concentrations in body compartments	. 39

2.5.2. Biotransport of HFRs	
2.6. Conclusions	
2.7. Acknowledgements	
2.8. Supporting information	
2.9. References	
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	58
BIBLIOGRAPHIE	61

LISTE DES FIGURES

Page

1.1	Distribution relative de la radioactivité fécale de différents groupes de métabolites retrouvée dans les fèces de rats communs (n=4) entre 0 à 72h post-dosage. (Mörck et al. 2003)
2.1.	Mean (\pm SEM) ratios of plasma (ng/g ww) to guano (ng/g dw) concentrations of individual HFRs quantified in at least 80% of the samples in male and female ring-billed gulls from Montreal area (QC, Canada)
2.2.	Mean (\pm SEM) concentrations of major HFRs quantified in at least 80% of plasma and guano samples in ring-billed gulls for A) females (n = 16), and B) males (n = 16)

LISTE DES TABLEAUX

Tableau

Page

- 2.3. Method limits of detection (MLODs) and method limits of quantification (MLOQs) for the determination of other HFRs in ring-billed gull samples...... 45

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

DDT	Dichlorodiphenyltrichloroethane
Dec 604	Dechlorane 604
Dec-604 CB	Dechlorane 604 component B
DP	Dechlorane Plus
GC/MS	Gas Chromatography/Mass Spectroscopy
ECNI	Electron-Capture Negative-Ion
HBB	Hexabromobenzene
HFR	Halogenated Flame Retardants
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
Kow	Coefficient de partition Octanol-Eau
LET	Lieux d'enfouissement technique
MLOD	Method Limit of Detection
MLOQ	Method Limit of Quantification
PCB	Polychlorinated biphenyl
PBDE	Polybromodiphenyl ether
PBEB	Pentabromoethyl benzene
POP	Polluant Organique Persistant
RF	Retardateur de flamme
RFH	Retardateur de flamme halogéné
TTR	Transthyretine
UNEP	United Nations Environment Program
US EPA	US Environment Protection Agency
WMF	Waste Management Facility

RÉSUMÉ

Étant donné que l'exposition ainsi que l'accumulation au sein des tissus en retardateurs de flamme halogénés (RFH) des goélands à bec cerclé de la région de Montréal, eut déjà été établies, l'exportation de ces contaminants, des sources vers les zones environnantes, est donc envisageable. Les objectifs de ce projet sont : i) d'estimer le potentiel d'accumulation et d'excrétion de différents RFH (35 congénères des PBDE et 12 RF émergents) du goéland à bec cerclé en comparant leurs concentrations dans 2 compartiments biologiques soient le plasma et le guano, et ii) d'évaluer la masse totale de ces contaminants qu'une des plus importantes colonies de goélands, située dans la région de Montréal (64 980 individus) exporte dans le paysage via son guano. Nos hypothèses sont à l'effet que les mâles démontrent une accumulation relative plus élevée des composés plus fortement halogénés que les femelles. De plus, une quantité plus importante de RFH fortement halogénés est quantifiée dans le guano des mâles goélands, faisant d'eux de plus importants biovecteurs de RFH à l'échelle locale. Des échantillons de sang et de guano furent prélevés pour chaque individu (n=32). Le potentiel d'accumulation/ d'excrétion des RFH fut déterminé en calculant le ratio des concentrations de RFH dans le plasma par rapport aux concentrations retrouvées dans le guano. Le taux d'excrétion quotidien de guano par gramme de masse corporelle fut déterminé sur des goélands en captivité, ce qui nous a permis d'établir une estimation de la quantité totale de RFH excrétée dans le guano pour la population de goélands nicheurs de l'île Deslauriers pour la période entière d'incubation (28 jours). Les résultats ont démontré de fortes concentrations en PBDE et autres RFH dans les échantillons de guano autant pour les mâles (Σ_{40} RFH: 59 ± 14 ng/g poids sec) que pour les femelles (Σ_{40} RFH: 55 ± 17 ng/g poids sec), suggérant que l'exposition à plusieurs RFH (surtout les composés fortement halogénés dont le BDE-209) est plus importante que ce qui était envisagé pour cette espèce. De plus, le biotransport de Σ_{40} RFH par ces goélands, pour la période entière d'incubation (28 jours) se chiffrerait à près de 1 g pour la colonie de Deslauriers seulement. Ce projet a donc permis de mettre en lumière un aspect sous-estimé de l'exposition de la faune aux RFH, soit l'exportation de ces composés dans le paysage par une espèce fortement exposée.

Mots clés : Guano, Biotransport, PBDE, Bioaccumulation, Écologie urbaine, Goéland

INTRODUCTION

L'industrialisation, et par le fait même l'expansion du marché des composés chimiques. a engendré la présence de substances synthétiques en tout genre dans l'environnement. Oui plus est, on connait peu l'envergure de leurs conséquences sur la biosphère (Birnbaum et Staskal, 2003). Dans le but de restreindre l'utilisation, et dans certains cas, d'interdire ces composés, un accord international, la Convention de Stockholm, a été mis en place au début des années 2000. Cet accord vise les POP, les Polluants Organiques Persistants, des substances toxiques d'origine anthropogénique qui sont résistantes à la dégradation dans l'environnement. Les POP se bioaccumulent, c'est-àdire que leurs concentrations augmentent au sein des êtres vivants, et ces concentrations peuvent s'amplifier avec le niveau trophique auquel l'organisme se rattache (Convention, 2009). La recherche faite sur la présence de tels composés dans l'environnement et leur toxicité, permet progressivement d'en prolonger la liste. Certains retardateurs de flamme halogénés (RFH), tels que les mélanges commerciaux des polybromodiphényléthers (PBDE), les PentaBDE et OctaBDE, comptent depuis 2009 parmi la liste des POP de la Convention, et sont donc interdits de production et commercialisation (Convention, 2009). Le DecaBDE, quant à lui, subit depuis 2014 un retrait progressif du marché Nord-Américain (Gazette, 2015) et Européen (Agency, 2014) étant donné que cette formule montre des tendances à la bioaccumulation plus importantes que celles envisagées initialement (Ross et al., 2009). Le DecaBDE fait aussi maintenant partie de la liste de l'annexe A de la Convention depuis peu (UNEP, 2017). En réponse à ces nouvelles règlementations et dans le but de remplacer les PBDE bannis, l'industrie des produits chimiques a commercialisé de nouveaux composés ignifuges, connus sous le nom de RFH émergents. Le potentiel de persistance, de toxicité et de bioaccumulation des RFH émergents, tel que la famille des Dechloranes, dont le Dechlorane Plus (DP), le Dec 604, et le Dec-604 composé B

(Dec-604 CB), le hexabromobenzène (HBB), et le pentabromoéthyle benzène (PBEB), est. à ce jour, encore très peu connu et peu documenté (Bergman *et al.*, 2012). En apprendre plus sur le devenir de ces nouveaux composés dans l'environnement est donc crucial.

En ce sens, les études de toxicocinétique sont informatives puisqu'elles permettent de prédire la toxicité d'une substance et sa distribution au sein d'un organisme. De plus, les différents RFH présentent des niveaux de biodisponibilité et d'assimilation différents aux seins des organismes, le tout ne reflétant pas nécessairement les concentrations environnementales (Birnbaum et Staskal, 2003). La détermination de ces propriétés propres à chaque RFH est donc d'une haute importance pour comprendre leur dynamique au sein de la biosphère. Pour ce faire, les espèces aviaires sont un excellent modèle d'étude puisque plusieurs d'entre elles sont reconnues depuis longtemps comme espèces appropriées pour la biosurveillance (Chen et Hale, 2010; Joshi et al., 2013; Metcheva et al., 2011). La biosurveillance étant le suivi des niveaux de contaminants au sein des organismes, et qui permet alors l'évaluation de la contamination de l'environnement par certains polluants (Beckmen et al., 2002; Yin et al., 2008). De plus, certaines espèces d'oiseaux tels les laridés sont pour la plupart abondantes, ont une longévité relativement grande, et sont souvent accessibles. Qui plus est, certaines espèces se nourrissent à des niveaux trophiques élevés, faisant d'eux d'excellents bioindicateurs puisque ceux-ci tendent à accumuler des niveaux plus élevés de polluants, les rendant donc plus vulnérables à une exposition accrue de par leur environnement (Burger et Gochfeld, 2004; Chen et Hale, 2010). Certaines espèces d'oiseaux sont aussi connues comme vecteurs de plusieurs composés organiques et inorganiques d'un environnement à un autre. Comme par exemple, l'acheminement de nutriments par le guano d'oiseaux marins fréquentant des étangs des régions arctiques, qui a ainsi un impact sur la production primaire à l'échelle locale (Michelutti et al., 2010). Le transfert s'effectue principalement par déjection de guano, mais peut aussi

avoir lieu lors du toilettage de leurs plumes souillées par les déjections des autres individus de la dense colonie (Evenset *et al.*, 2004). Bref, certains oiseaux peuvent être de bons bioindicateurs et de bons biovecteurs de composés naturels et chimiques, et l'étude de ces caractéristiques est nécessaire à une meilleure compréhension de la dynamique des polluants au sein de l'environnement et de la faune.

C'est pourquoi, dans la présente étude, l'espèce bioindicatrice choisie fut le goéland à bec cerclé (*Larus delawarensis*) de la grande région de Montréal (QC, Canada). En effet, celui-ci fréquente différents milieux naturels soient les milieux terrestres et aquatiques, mais aussi les milieux anthropogéniques, ce qui l'expose à une vaste gamme de contaminants issus de plusieurs sources (Gentes *et al.*, 2015). De plus, l'exposition aux PBDE et RFH émergents a déjà été établie chez le goéland à bec cerclé (Chen *et al.*, 2012; Gentes *et al.*, 2012). Aussi, dans une étude réalisée par Gentes *et al.* (2015) l'utilisation de l'habitat d'alimentation par les goélands à bec cerclé provenant de la colonie de l'île Deslauriers (Est de Montréal, QC, Canada), s'est avérée un facteur important dans l'exposition de ces oiseaux aux PBDE. En effet, les auteurs ont démontré que les lieux d'enfouissement technique (LET) et les bassins d'aération des usines de traitement des eaux usées fréquentés par les goélands suivis à l'aide de balises GPS sont des sources majeures d'exposition au DecaBDE.

Ce projet d'étude avait pour but de déterminer si le goéland à bec cerclé de la région de Montréal est bel et bien un biovecteur de RFH du point d'exposition à son environnement de fréquentation. Bref, de déterminer si cette espèce a un potentiel de biotransport dans le cycle des RFH à l'échelle locale. De plus, ce projet se voulait une estimation du potentiel d'accumulation et/ou d'excrétion de cette espèce pour les composés visés, basé sur deux compartiments biologiques principaux, soient le plasma et le guano. Ceci dans le but d'établir si l'exposition du goéland à bec cerclé de la région de Montréal aux composés visés est plus importante que ce que laissent croire les récentes études sur cette espèce.

Le biotransport local était évalué par l'excrétion de guano par les oiseaux puisque des études ont démontré que le guano est une source importante d'éléments allochtones dans l'environnement fréquenté par les oiseaux (Blais *et al.*, 2005; Evenset *et al.*, 2004; Signa *et al.*, 2013) et que celui-ci fait état de l'exposition autant de l'animal que de l'environnement dans lequel on le retrouve (Joshi *et al.*, 2013; Yin *et al.*, 2008). Cette étude était donc plus que nécessaire pour déterminer s'il y a une exportation majeure des RFH du point d'exposition vers le paysage, et ainsi prendre en considération l'exposition de la faune dans l'évaluation du risque de tels composés sur l'environnement. De plus, les résultats de la présente étude apportent un nouveau sens au statut de nuisance environnementale de cette espèce.

Ce projet est présenté sous forme de mémoire par article et se divise donc en deux chapitres. Le premier porte sur l'historique des retardateurs de flamme halogénés, l'exposition de la faune qui en découle, mais aussi de leurs toxicocinétiques et propriétés physicochimiques. Le tout conduisant aux concepts de biovecteur et de biotransport. Le deuxième chapitre, rédigé en anglais, et sous forme d'un article scientifique, porte sur le potentiel de biotransport des retardateurs de flamme halogénés par le goéland à bec cerclé de la région de Montréal, du point d'exposition, à son environnement immédiat.

CHAPITRE I

ÉTAT DES CONNAISSANCES

1.1. REVUE DE LITTÉRATURE

1.1.1. Les Retardateurs de flamme

La vocation des retardateurs de flamme halogénés est d'augmenter le temps de combustion des objets de notre quotidien dans le but ultime de sauver des vies et réduire les coûts économiques engendrés par un feu. Ils permettent aussi aux industries de se conformer aux standards d'inflammabilité à moindre coût (Birnbaum et Staskal, 2003). On les retrouve donc dans à peu près tout ce qui nous entoure : les textiles, les appareils électroniques et électriques, les matériaux de construction, les revêtements, et les matériaux de rembourrage (Covaci et al., 2011). La plupart de ces produits d'usage courant, ayant une relativement courte longévité, se retrouvent dans les lieux d'enfouissement technique (LET) (Alcock et al. 2003). D'où il y a alors, libération partielle de ces RFH due à l'absence de liaison covalente avec la matrice à laquelle ils sont ajoutés. Cette libération se fait aussi lors de la production du matériel qui en contient, et lors de son utilisation (usure normale des produits). Donc, suite à leur arrivée dans les milieux urbains, ces RFH peuvent être lessivés, peuvent diffuser ou même se volatiliser dans l'atmosphère en se liant aux particules et poussières, et ainsi atteindre les différents compartiments environnementaux (Danon-Schaffer, 2010; Kemmlein et al., 2003; Rauert et al., 2015). En ce sens, on constate que plusieurs de ces composés chimiques sont maintenant ubiquitaires dans l'environnement, et se retrouvent autant dans l'atmosphère que dans le sol et l'eau (Birnbaum et Staskal, 2003).

Pour remédier à la situation, de plus en plus de règlementations, de programmes de surveillances et de groupes appliquant cette législation sont disponibles dans plusieurs pays dans le but de restreindre l'utilisation et la commercialisation de ces composés. Par exemple, au Canada, l'utilisation ainsi que l'importation des PBDE est interdite selon le règlement adopté en 2008 dans le but de répondre à la stratégie de gestion des risques par rapport aux PBDE, approuvé en 2006 ("Canadian Environmental Protection Act, 1999; Ecological Screening Assessment Report on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs)," 2006). Cette stratégie a pour but de ramener les concentrations de PBDE présents dans l'environnement canadien à des niveaux plus bas. Toutes ces réglementations nationales ont amené la création de la Convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants (POP) dans les années 2000. Cette convention a entre autres inscrit les mélanges commerciaux de PentaBDE et OctaBDE, à l'annexe A en 2009, interdisant ainsi mondialement leur production (Convention, 2009). Le mélange commercial DecaBDE, dont le BDE-209 est le congénère majoritaire (environ 97%), a aussi été récemment ajouté à l'annexe A de la Convention (UNEP, 2017). Les formulations mentionnées ci-dessus sont des mélanges de différents congénères de PBDE (Tableau 1.1). Il n'en reste pas moins que la documentation quasi-absente sur les RFH émergents empêche l'application de lois et restrictions sur ces composés qui sont à la hausse sur le marché des retardateurs de flamme. Ces RFH émergents qui sont en majeure partie destinés au remplacement des composés bannis. On parle alors entres autres de la famille des Dechlorane (Dechlorane Plus, Dec-604, Dec-604 Composé B), du PBEB (pentabromoethyl benzène) et du HBB (hexabromobenzène) qui sont de plus en plus détectés dans les différentes matrices environnementales (Covaci et al., 2011; Sverko et al., 2011).

Mélanges commerciaux	tetra- BDE	penta- BDE	hexa- BDE	hepta- BDE	octa- BDE	nona- BDE	BDE- 209
Penta-BDE	24-38%	50-62%	4-12%	Trace	-	-	-
Octa-BDE	-	0,50%	12%	45%	33%	10%	0,70%
Deca-BDE	-	-	-	-	Trace	0,3-3%	97-98%

Tableau 1. 1 Composition des trois principaux mélanges commerciaux de PBDE (de Wit, 2002)

1.1.2. Exposition et concentration

De par leur vocation d'entreposage de déchets, les LET sont des endroits propices à contenir bon nombre de RFH. En effet, ces LET accueillent tous les produits éphémères de consommation contenant pour la plupart des RFH, dont les équipements électriques et électroniques, certains déchets dangereux et les meubles rembourrés (Birnbaum et Staskal, 2003). L'étude réalisée par Ricklund et al. (2009) sur une usine de traitement des eaux usées à Stockholm (Suède), montre que le DecaBDE qui y pénètre se retrouve presqu'entièrement séquestrée dans les boues d'épuration alors que le reste échappe aux processus de décontamination. Ceci s'explique par le fait que le DecaBDE s'associe fortement aux particules solides de par ses propriétés physicochimiques (North, 2004). Ces boues d'épurations se retrouvent alors dans les LET. Aussi, l'étude de St-Amand et al. (2008) réalisée dans le lieu d'enfouissement technique pour la ville d'Ottawa (Ontario, Canada), où les auteurs collectaient des échantillons atmosphériques, a démontré que le BDE-209 contribuait à environ 55% du total des PBDE adsorbés aux particules de l'air, et que le BDE-47 et -99 étaient aussi présent en quantité considérable. De plus, l'étude de Li, B. et al. (2012) sur 28 LET et dépotoirs à travers le Canada a démontré que le lixiviat présent montrait de plus importantes concentrations en PBDE pour les sites du Sud du Canada comparés aux sites du Nord; tendance fort probablement liée à la densité de population qui en découle. Donc, la présence accrue de ces composés toxiques combinée avec l'incapacité de la majorité des RFH à créer des liaisons covalentes avec la matière à laquelle ils sont ajoutés, rend la volatilisation et l'adsorption aux particules et poussières de l'air ambiant dans ces sites d'enfouissement technique des plus accrues (Kemmlein *et al.*, 2003; North, 2004). Les sites de gestion des déchets sont donc des endroits à surveiller pour ce qui est de l'exposition aux RFH pour la faune qui les fréquente. D'autant plus que les POP, de par leurs très lentes ou même incapacité à la dégradation, tendent à persister dans les LET et dépotoirs pendant des décennies, voire même des siècles (Weber *et al.*, 2011).

Les effets sur la santé de la faune et les conséquences de cette exposition sur le reste de la chaîne alimentaire étant encore peu documentés, il est donc crucial de pousser plus loin l'investigation sur ces composés néfastes. En effet, due à la bioamplification des RFH le long de la chaîne trophique, les espèces des niveaux supérieurs sont souvent les plus affectées. Les oiseaux marins, se nourrissant à divers niveaux trophiques, se retrouvent donc fortement exposés à ces contaminants (Blais et al., 2007). Fernie et al. (2006); (2005) ont d'ailleurs montré qu'une exposition à une mixture de PentaBDE, le DE-71, durant le développement in ovo de jeunes crécerelles d'Amérique (Falco sparverius), pouvait affecter leur croissance, affecter leur axe thyroïdien, ainsi qu'entrainer un stress oxydatif. Une autre étude sur le mélange commercial de PentaBDE a été effectuée sur des femelles étourneau sansonnet (Sturnus vulgaris) (Van den Steen et al., 2009). Cette exposition a occasionné des altérations au niveau de leur système reproductif, entraînant une taille de ponte plus faible que les femelles du groupe témoin, et des œufs de plus gros calibre. Dans une autre étude sur les PBDE, Eulaers et al. (2014) ont investigué les niveaux de PBDE de la chouette effraie (Tyto alba) de 2 régions, soit Flandres en Belgique et Normandie en France. Les chouettes de Belgique étant à proximité d'un LET d'importance. Les PBDE ont été retrouvés dans tous les tissus investigués (muscle, foie, tissus adipeux, glande uropygienne) ainsi que dans tous les types de plumes (de corps, de queue, et primaires). De plus, les concentrations en PBDE étaient plus importantes chez les chouettes de Belgique que

9

et al. (2010), quant à eux, ont investigué le niveau d'exposition aux PBDE de 4 espèces d'oiseaux de la baie de Chesapeake sur la côte est des États-Unis via leurs œufs. Il s'agissait du balbuzard pêcheur (Pandion haliaetus), du cormoran à aigrette (Phalacrocorax auritus), du pélican brun (Pelecanus occidentalis) et du faucon pèlerin (Falco peregrinus). Chen et al. (2008) ainsi que Potter et al. (2009) avaient déjà établi un lien entre les concentrations de PBDE retrouvées dans les œufs de faucon pèlerin et la densité de population environnante; ce qui fut à nouveau confirmé par les résultats de l'étude subséquente de Chen et al. (2010). Aussi, les auteurs suggèrent que les oiseaux vivant à proximité d'une ville densément peuplée présenteraient des risques plus élevés d'exposition au DecaBDE. Une étude pancanadienne effectuée sur des œufs de différentes espèces de goélands provenant de 25 colonies réparties de la côte est à la côte ouest canadienne, a aussi révélé des concentrations en RFH (PBDE et RFH autres que PBDE) bien plus élevées qu'ailleurs dans le monde (Chen et al., 2012). Les auteurs attribuent cet écart marqué au fait que l'Amérique du Nord a longtemps été un joueur d'envergure dans le marché des RFH. Aussi, une étude réalisée sur les goélands à bec cerclé de la région de Montréal (QC, Canada) a démontré que ces oiseaux présentaient des concentrations, encore ici, beaucoup plus élevées que la moyenne mondiale, et ce surtout pour ce qui est du BDE-209, et des isomères du Dechlorane Plus (Gentes et al., 2012). Pour ce qui est des RFH émergents (ou RFH autres que PBDE), les études sur le sujet sont encore à leur balbutiement dû à leur récent essor sur le marché en réponse à l'interdiction d'utilisation des autres composés. On les retrouve par contre déjà dans plusieurs matrices environnementales. Par exemple, une étude réalisée dans le Lac Ontario sur la truite grise (Salvelinus namaycush) a démontré la présence du tribromo-Dec604, connu sous le nom de Dec-604 CB, chez cette espèce de poisson à des concentrations de 10-60 ng/g lw, ce qui est approximativement 50 à 200 fois plus important que les concentrations en Dec 604 retrouvé chez cette même espèce (Shen et al., 2014). De plus, selon les mêmes auteurs, le Dec-604 CB montreraient des potentiels d'accumulation bien plus importants que ses analogues,

soient le Dec 604, le Dec 602 et même le DP. Aussi, une étude réalisée sur les œufs de 3 espèces de passereaux terrestres du Delta de la rivière des Perles (Sud de la Chine) a démontré que les œufs d'oiseaux nichant en zone urbaine avaient des concentrations de DP significativement plus élevées (300 vs 73 ng/g lw) que ceux des oiseaux nichant en zone rurale (Sun *et al.*, 2012). Évidence de plus reliant la densité de population aux concentrations de RFH à haute teneur en halogène.

1.1.3. Toxicocinétique et propriétés physico-chimiques des retardateurs de flamme halogénés

Pour comprendre le comportement des RFH dans l'environnement, il est nécessaire de comprendre leur dynamique dans l'organisme. L'étude de la toxicocinétique vise donc à caractériser l'absorption, la distribution, le métabolisme et l'excrétion des xénobiotiques à l'intérieur d'un organisme complexe. Les études de Hakk et al. (2006); Hakk et al. (2009); Hakk et al. (2004); Hakk et Letcher (2003) ont permis de découvrir que, lorsqu'administrés à des rongeurs, les congénères de PBDE à plus faible teneur en brome (BDE-47, -99, -100, -153 et -154) sont absorbés efficacement au niveau du tractus digestif. Ces études ont aussi démontré que ces congénères tendent à s'accumuler en grande majorité dans les tissus riches en lipides, soient les tissus adipeux et les parois du tractus digestif. Mais aussi que leur excrétion (autant les composés initiaux que les métabolites découlant de la biotransformation) est généralement faible. En effet, les PBDE et autres RFH présentant un coefficient de partition octanol-eau (Kow) relativement élevé (ex. Log Kow BDE-47 : 6,0-6,8 et Log Kow BDE-153 : 7,6-7,9) (Palm et al., 2002) sont plus enclin à être accumulés dans les tissus à forte teneur en lipides (Birnbaum et Staskal, 2003). De plus, les contaminants ayant un potentiel élevé de bioamplification se retrouvent généralement avec un Log Kow entre 5.9 et 7.2 (Kelly, B. C. et al., 2007). Quant à la solubilité dans l'eau des PBDE, elle tend à diminuer avec un Kow augmentant, et est inversement proportionnelle au degré de bromination du composé. Aussi, les RFH à haute teneur en brome ont une masse molaire plus élevée ce qui entraîne un K_{ow} plus élevé, les rendant plus propices à la bioamplification (Palm *et al.*, 2002). Par contre, cela n'est pas vrai pour tous les RFH à haute teneur en brome, tel que le BDE-209, qui dans son cas pourrait limiter ses capacités de bioamplification (Kelly, B. C. *et al.*, 2007).

Ensuite, une étude réalisée sur des rats (Rattus norvegicus) a montré que, pour le BDE-47, la majorité de la dose (>80%) demeurait dans leur organisme 72h après l'administration, et que 14% de la dose était excrétée via les fèces (Örn et Klasson-Wehler, 1998). Le BDE-47 et le BDE-99, ont aussi montré des tendances à la bioaccumulation lors d'une étude sur la biodisponibilité de ces deux composants majeurs du mélange commercial PentaBDE (Huwe et al., 2007). En effet, dans cette étude, de 25 à 50% des doses administrées aux rats étaient encore présentes dans leur organisme au moment de la dissection (24h après la dernière dose; 21 jours de dosage). Aussi, lorsqu'administré à des poulets (Gallus gallus domesticus), le BDE-47 s'est révélé être bien absorbé, et comme étant très biodisponible, c'est-à-dire que près de 73% de la dose administrée a été retracée soit dans les tissus ou les excréments après 72h, autant sous forme de composé initial, que de métabolites liés ou libres (Hakk et al., 2010). En effet, les congénères de PBDE possédant moins d'atomes de brome, comme le BDE-47 (4 atomes de brome) ou le BDE-99 (5 atomes de brome) par exemple, présenteraient des caractéristiques de bioaccumulation et de persistance plus importantes que les congénères plus fortement bromés, soit le BDE-208 (9 atomes de brome) ou le BDE-209 (10 atomes de brome) (DeWit, 2002). De plus, dans l'environnement, les congénères à haute teneur en brome s'adsorbent plus aux particules, comme les sédiments, les poussières et la matière organique (sols), alors que ceux avec moins d'atomes de brome sont plus volatiles et sont plus facilement lessivés par la pluie et la neige (Palm et al. 2002). Une étude sur la bioaccumulation des PBDE chez le rat a aussi montré que le facteur de bioconcentration (BCF) pour les tissus adipeux était inversement proportionnel au degré de bromination, les composés moins bromés (tri- à hexaBDE) présentant donc des concentrations plus élevées dans ces tissus que les congénères plus bromés (hepta- à decaBDE) (Huwe *et al.*, 2008).

Cependant, en comparaison avec les autres PBDE mentionnés plus haut, le DecaBDE n'est pas entreposé majoritairement dans les tissus adipeux, il est plutôt retrouvé dans le plasma et les tissus riches en sang, soient le foie, les reins et le cœur (Mörck *et al.*, 2003). De ce fait, une étude, encore une fois sur des rats, a montré que son absorption pourrait être plus importante qu'il laisse paraître, puisque son excrétion dans la bile frôlait le 10% et que près de 65 % de la dose administrée se retrouvait dans les fèces des sujets sous différentes formes de métabolites (métabolites non-extraits, liés aux lipides, solubles dans l'eau, phénoliques) jusqu'à 72h post-dosage (Figure 1.1) (Mörck *et al.*, 2003).



Figure 1. 1. Distribution relative de la radioactivité fécale de différents groupes de métabolites retrouvée dans les fèces de rats communs (n=4) entre 0 à 72h post-dosage. (Mörck et al. 2003)

Ces différents métabolites sont le fruit de la métabolisation du BDE-209 dans l'organisme. En effet, certains RFH sont métabolisés, et donc se lient aux protéines ou aux lipides, ou subissent une débromination et/ou une oxydation, ce dernier processus pouvant mener à la formation d'hydroxy-PBDE (OH-PBDE). Les OH-PBDE peuvent être le produit dérivé d'une réaction enzymatique (oxydation) ou provenir de source naturelle, comme chez les organismes marins par exemple (Hakk et Letcher, 2003). Les OH-PBDE présentent une structure similaire aux hormones thyroïdiennes ce qui peut affecter le système endocrinien (Ren *et al.*, 2013). Une étude a d'ailleurs démontré qu'il y avait un lien entre le degré de bromination et le potentiel d'association aux récepteurs d'hormones thyroïdiennes. En effet, Ren *et al.* (2013) ont déterminé que l'affinité d'association des OH-PBDE avec les récepteurs d'hormones thyroïdiennes était proportionnelle au degré de bromination et que cette affinité semble donc être en

lien avec le Log K_{ow} de ces contaminants. Ces liaisons aux protéines/hormones en corrélation avec le degré de bromination des OH-PBDE apportent d'autres inquiétudes étant donné leur potentiel toxique.

Dans le cas des RFH autres que les PBDE, encore peu de documentation est disponible par rapport à leur toxicocinétique. Cependant, des études sur le devenir du DP dans l'organisme ont démontré que ce composé tendait à s'accumuler dans les tissues riches en lipides, comme le foie, mais que le contenu en lipide n'était pas le seul facteur de distribution de ce contaminant (Li, Y. *et al.*, 2013; Zeng *et al.*, 2014). L'étude de Zeng *et al.* (2014) a aussi démontré que l'isomère *syn* du DP avait une efficacité d'absorption moindre, ou une efficacité d'excrétion plus élevé, que l'isomère *anti* dans l'estomac de la Carpe commune (*Cyprinus carpio*) exposée en laboratoire.

1.1.4. Concepts de biovecteur et biotransport

Le biotransport des contaminants a longtemps été sous-estimé puisque les facteurs abiotiques ont souvent été perçus comme les seuls responsables du mouvement des polluants dans l'environnement. D'après Blais *et al.* (2007), le biotransport de tels composés par des espèces migratrices peut être plus important que l'apport atmosphérique et océanique combinés dans un écosystème donné. Ceci s'explique par le fait que, les oiseaux par exemple, interagissent avec leur milieu, emportant ou laissant des composés organiques sur leur passage, soit en ingérant ces substances ou en les adsorbant à leurs plumes. Les habitudes alimentaires, le niveau trophique et les sites de prédilection pour l'acquisition de nourriture sont donc autant de facteurs influençant le degré d'exposition aux contaminants (Anderson *et al.*, 2009; Michelutti *et al.*, 2010). D'ailleurs, dans l'étude réalisée par Gentes *et al.* (2015) les LET et bassins d'aération des usines de traitement des eaux usées, retrouvés à moins de 63 km de la colonie de goélands de l'île Deslauriers, ont été qualifiés de sources principales

d'exposition au DecaBDE, et les auteurs ont aussi déterminé que, même un court transit sur ces sites, peut entraîner une exposition significative à ces PBDE. Les étapes cruciales du biotransport par les espèces aviaires consistent donc en la collecte du composé dans l'environnement d'origine, son transport et enfin son dépôt au site récepteur. Les oiseaux accomplissent ces trois étapes, le plus souvent de par leur guano (Blais et al., 2007) mais aussi par leurs plumes lors de la mue, ou même par leur carcasse suite à la mortalité (Evenset *et al.*, 2004). La composition des plumes est le reflet de la composition sanguine au moment de la croissance et du développement de celles-ci (Lavoie et al., 2014), ce qui permet aux contaminants accumulés dans l'animal d'être relâchés dans l'environnement au moment de leur dégradation. La carcasse libère, elle aussi, les contaminants qui y sont accumulés, lors de sa décomposition. Quant à elle, la composition du guano est le résultat de la diète et du mécanisme de purification interne de l'organisme (Metcheva et al., 2011), et représente en partie ce qui a été ingéré, nutriments et/ou contaminants, et a transité dans le tractus digestif, et de façon générale, sans y être absorbé. Donc, les déjections peuvent être un bon indice de la portion non-biodisponible et/ou biotransformée des RFH auxquels les oiseaux sont exposés dans leur environnement.

Quelques études font état des conséquences de l'apport de guano à l'environnement subjacent les colonies d'oiseaux. Par exemple, en terre arctique, où la production primaire est plus faible qu'ailleurs sur le globe, les étangs fréquentés par les oiseaux marins présentent un taux de production primaire plus élevé que ceux boudés par les espèces aviaires. La croissance accrue des plantes et des mousses aux environs des dits étangs en témoigne (Michelutti *et al.*, 2010). Aussi, Evenset *et al.* (2004) suggèrent que le guano, les plumes et les carcasses provenant des oiseaux marins (principalement des mergules nains (*Alle alle*), des goélands bourgmestres (*Larus hyperboreus*) et des mouettes tridactyles (*Rissa tridactyla*)) fréquentant leur aire d'étude, soit le lac Ellasjøen, au Svalbard en Arctique, sont une source importante d'exposition aux POP tels que le PCB et le DDT.

1.2. Objectifs et hypothèses

Sachant donc que certains de ces RFH sont de plus en plus ubiquitaires dans l'environnement et que la faune y est alors fortement exposée, montrant des concentrations tissulaires de plus en plus alarmantes, de l'information additionnelle sur le transport local, et donc sur l'exportation des RFH hors des points d'émission, est cruciale. En effet, une exportation de ces composés hors des points d'émission vers des zones généralement moins atteintes par ce genre de composé, pourrait rendre certains écosystèmes vulnérables à cette exposition. Ainsi, cette étude avait pour objet de déterminer si l'espèce bioindicatrice choisie, soit le goéland à bec cerclé (*Larus delawarensis*), de par son utilisation de l'habitat et par ses habitudes alimentaires qui l'exposent aux RFH, était en effet un biovecteur de RFH via son guano.

1.2.1. Objectifs spécifiques

1) Déterminer l'accumulation relative de 35 congénères de PBDE et 12 RFH émergents chez le goéland à bec cerclé, en comparant les concentrations retrouvées dans deux compartiments biologiques majeurs, soit le plasma et le guano. À partir des concentrations en RFH quantifiées dans le plasma et le guano, le potentiel d'absorption et/ou d'excrétion des différents composés serait déterminé, et ce pour chacun des sexes. Ceci dans le but d'établir s'il y a, en effet, sous-estimation ou non de l'exposition du goéland à bec cerclé de la grande région de Montréal à ces composés. Hypothèse : Les concentrations de RFH à haute teneur en halogène (ex. hepta- à decaBDE, ainsi que DP) autant dans le plasma que dans le guano, sont plus élevées que pour les autres RFH chez les mâles, reflétant une exposition plus importante à ces composés dû à une plus importante fréquentation des sites d'exposition tel que suggéré dans Gentes *et al.* 2015. Ce qui entraîne un potentiel d'excrétion des composés fortement halogénés plus important chez le mâle dû à une surexploitation du système de désintoxication de l'organisme.

À l'opposé, les concentrations plasmatiques de RFH à faible teneur en halogène, donc reflétant le potentiel d'accumulation, sont plus importantes chez les femelles due à la mobilisation plus importante de ces contaminants vers les œufs. En effet, les femelles sont en pleine période de ponte et d'incubation lors de l'échantillonnage, et Verreault *et al.* (2006) a démontré que le transfert maternel chez le goéland bourgmestre (*Larus hyperboreus*) favorisait la mobilisation des composés avec log K_{ow} faible et/ou moins persistants tel que le BDE-100 vers l'oeuf. Alors, les composés plus persistants seraient retenus de façon plus importante chez la mère.

Donc, la comparaison des concentrations de RFH plasmatiques avec celle du guano permet d'établir un portrait réaliste de la portion de RFH biodisponible/ accumulée vs. non-biodisponible/ excrétée.

2) Quantifier le potentiel de biotransport de RFH par le goéland à bec cerclé à l'échelle de la population de nicheurs par l'intermédiaire de son guano, et ainsi déterminer si cette espèce est un biovecteur de ces composés dans la région de Montréal. Le potentiel de biotransport étant basé sur l'estimation faite en fonction du contenu en RFH des échantillons de guano, ainsi que de la masse moyenne de guano excrétée quotidiennement par individu.

CHAPITRE II

IS THE URBAN ADAPTED RING-BILLED GULL A SIGNIFICAT VECTOR OF BIOTRANSPORT FOR FLAME RETARDANTS?

Chloé F. Desjardins^a, Marc J. Mazerolle, Jonathan Verreault^a*

^a Centre de recherche en toxicologie de l'environnement (TOXEN), Département des sciences biologiques, Université du Québec à Montréal, P.O. Box 8888. Station Centre-ville, Montreal, QC, Canada, H3C 3P8

^b Centre d'étude de la forêt, Département des sciences du bois et de la forêt, Université Laval, 2405 rue de la Terrasse, Québec, QC, Canada, G1V 0A6

* Corresponding author. Mailing address: Département des sciences biologiques, Université du Québec à Montréal, P.O. Box 8888, Station Centre-ville, Montreal, QC, Canada, H3C 3P8. Tel. +1-514-987-3000 ext.1070; Fax: +1-514-987-4647. E-mail address: verreault.jonathan@uqam.ca

2.1. Abstract

Birds may act as biovectors of nutrients and contaminants at the regional scale and potentially increase the exposure to such substances in ecosystems frequented by these birds. However, few studies have estimated the biotransport potential of birds for contaminants, and to our knowledge none have addressed this issue in urban-adapted birds. Elevated concentrations of halogenated flame retardants (HFRs) have been reported in tissues of ring-billed gulls nesting near the metropolis of Montreal (QC, Canada), a known hotspot for HFRs. The objective of the present study was to investigate the concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and other HFRs (e.g., Dechlorane-related compounds) in guano of individual ring-billed gulls, and to assess the relative accumulation of these HFRs by comparing concentrations in plasma (absorbed) and guano (excreted). A second objective was to determine the importance of the one of the largest ring-billed gull colony (Deslauriers Island) in North America located near Montreal as a vector of HFR biotransport. Elevated concentrations of PBDEs and other HFRs (e.g., Dechlorane plus) were determined in guano and plasma of ring-billed gull males and females. Out of the 21 congeners quantified in plasma and guano samples, the plasma to guano ratios were only significantly (p < 0.05) different between males and females for two compounds (BDE-209 and syn-Dechlorane Plus). Moreover, the expected sex-based differences in contaminant level that were reported previously were not observed. Plasma to guano ratios determined for individual HFR concentrations were significantly greater for BDE-209 and syn-Dechlorane Plus in females compared to males. Overall, for both sexes combined, the total amount of HFRs (sum of 40 compounds/congeners) deposited by this colony (64,980 gulls) in the Montreal area through guano during the 28-day incubation period was estimated to 1 g. This study showed that breeding ringbilled gulls from the largest colony in North America represent an as of yet

underestimated biovector of HFRs, which may contribute to augment exposure to these toxic compounds in nearby ecosystems.

Keywords: Bird; Biotransport; halogenated flame retardant; PBDE; Urban ecology.

2.2. Introduction

Halogenated flame retardants (HFRs) are used in a number of daily consumer products including upholstered furniture, electronics, textiles, and construction materials to comply with fire safety standards (Covaci *et al.*, 2011). One widely used HFR class, the polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) commercially sold as three mixtures (PentaBDE, OctaBDE, and DecaBDE) were added to the list of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) due to their proven persistence, propensity to bioaccumulate, and toxicity (Convention, 2009, 2013; UNEP, 2017). As a result of the worldwide restrictions on PBDE mixtures, certain emerging HFRs such as Dechlorane Plus (DP) and other Dechlorane-related compounds have been increasing on the market (Bergman *et al.*, 2012). However, limited information on the fate in the environment and in organisms and exposure-related effects of emerging HFRs is available.

A number of studies have reported elevated concentrations of PBDEs and other HFRs in tissues of free-ranging birds and their eggs. For example, a pan-Canadian study reported PBDE concentrations (range: 37-610 ng/g ww) in eggs of four gull species [herring (*Larus argentatus*), glaucous-winged (*Larus glaucescens*), ring-billed (*Larus delawarensis*), and California (*Larus californicus*) gulls] for several colonies/sites that surpassed PBDE levels reported in other gull species from around the world (Chen et al., 2012). These results supported the greater historical use of PBDEs in North America (Chen et Hale, 2010; Chen *et al.*, 2012). Furthermore, in the Chen et al. (2012) study, the greatest concentrations of PBDEs (Σ_{14} PBDE: 144 ng/g ww) as well as those of DP isomers (Σ DP:1.0 ng/g ww) were reported in eggs of ring-billed gulls from the highly urbanized and densely populated Montreal area (QC, Canada). Another study on ring-billed gulls breeding in the Montreal area reported unusually high percent contributions and concentrations of BDE-209 (~97% of DecaBDE) in liver (57.2 ng/g

ww) (Gentes *et al.*, 2012). In a follow-up study, these authors determined that the elevated concentrations of DecaBDE in breeding male ring-billed gulls were associated with the time spent in waste management facilities (WMFs) including landfills (Gentes *et al.*, 2015). Gentes *et al.* (2015) suggested that the major sources of exposure to PBDEs and especially DecaBDE were more likely to be through inhalation or ingestion (through preening of feathers) of dust and particles laden with PBDEs rather than from the intake of anthropogenic foodstuff that generally contain low PBDE levels (Schecter *et al.*, 2010). A recent study on ring-billed gulls from this same breeding colony in which individual birds were equipped with miniature passive air samplers confirmed elevated exposure to PBDEs and DP in ring-billed gulls via the atmosphere (Sorais *et al.*, 2017). This study further showed that BDE-209 made up a large contribution in passive air samplers (36% of Σ_{15} PBDE) and that DP isomers were frequently detected at levels that were comparable to minor PBDE congeners.

The bioavailability of PBDE congeners is negatively influenced by their bromine content, with highly brominated congeners being absorbed less effectively than lowerbrominated congeners. As such, studies on rats and mice have shown that the major congeners in PentaBDE and OctaBDE mixtures (BDE-47, -99, -100, and -154) were rapidly absorbed in the blood (within 0-72h post exposure), and were likely to be deposited in adipose and lipid-rich tissues such as the GI tract and epididymal fat (Hakk *et al.*, 2010; Huwe *et al.*, 2008). In contrast, BDE-209 administered to rats was less efficiently absorbed, rapidly excreted and preferentially deposited in highly perfused tissues such as liver, muscle and kidney (Huwe *et al.*, 2008; Mörck *et al.*, 2003). Transport of BDE-209 to blood-rich tissues has been reported to be facilitated by its binding to plasma transport proteins in vertebrates, such as birds (Charman, 2000; Mi *et al.*, 2017). This molecular interaction with plasma proteins may explain the low bioavailability and absorption capacity of BDE-209 compared to less-brominated PBDEs including BDE-47 that can cross membranes more efficiently (Bao *et al.*, 2011; Mi *et al.*, 2017). BDE-209 may also be subject to sequential debromination, thus leading to the formation of hepta- through nona-brominated PBDEs that can be more bioaccumulative and toxic. This was suggested to be a potential biotransformation pathway in birds, although the specific mechanism has as yet to be elucidated (Chabot-Giguere *et al.*, 2013; Francois *et al.*, 2016; Francois et Verreault, 2018; Letcher *et al.*, 2014). However, degradation of BDE-209 to lower-brominated congeners can also be derived from abiotic (e.g., UV light and heat) and biotic (bacterial activity) processes (Huang *et al.*, 2014; Soderstrom *et al.*, 2004). For HFRs other than PBDEs, information on their bioavailability and metabolism in organisms is still scarce, with the exception of DP that has been suggested as a potential replacement product for DecaBDE (Xian *et al.*, 2011). Studies on the organismal fate of DP in rats, chickens and common carp revealed that both isomers (*syn-* and *anti-DP*) preferentially accumulate in lipid-rich tissues, but that lipid content was not the only factor influencing the tissue distribution of this compound (Li, Y. *et al.*, 2013; Zeng *et al.*, 2014; Zheng *et al.*, 2014).

The major elimination route for PBDEs is generally through the feces (Hakk *et al.*, 2010; Hakk et Letcher, 2003). Guano of birds has been shown to be the most important vector for allochtonous inputs of nutrients and contaminants in the surroundings of breeding colonies (Blais *et al.*, 2005; Blais *et al.*, 2007). Guano deposition from large bird colonies can also trigger higher primary productivity, which can in turn affect the sedimentation rate of contaminants. Specifically, Michelutti *et al.* (2009) determined that a northern fulmar (*Fulmarus glacialis*) colony at Cape Vera (Canadian Arctic) increased the primary productivity in ponds adjacent to the colony via guano-derived nutrient inputs, which also enhanced the flux of PCBs into the sediment portion of the ponds. Gulls are also known to funnel contaminants in their surrounding environment through guano deposition, feather loss, and decaying carcasses (Evenset *et al.*, 2004). For example, yellow-legged gulls (*Larus michahellis*) in the Mediterranean region of the South Tyrrhenian Sea were shown to be important biovectors of trace elements

(e.g., As, Cu, Ni, Pb and Zn) through the intake-excretion metabolic pathway (Michelutti et al., 2009; Signa et al., 2013). Also, a study on common wild pigeons (Columba livia) from Jaipur (Northern India) in urban and suburban areas showed that levels of organochlorine pesticides (e.g., hexachlorocyclohexane isomers, chlorocyclodienes and Dichlorodiphenyltrichloroethane; DDTs) in their guano could provide a realistic portrait of the environmental burden of these contaminant (Joshi et al., 2013). These findings were consistent with a study on gentoo penguins (*Pygoscelis*) papua ellsworthii) from Livingston Island (Western Antarctica) where levels of trace elements (e.g., Cd, Pb, Al, and As) were determined in guano and feathers (Metcheva et al. (2011). Concentrations of Arsenic in gentoo penguin excreta were much higher than those reported in feathers and eggs. Metcheva et al. (2011) determined that Arsenic may be an important pollutant in Antarctic soil since animal excreta was found to be a fair reflection of the soil, and thereby environmental quality. Metcheva et al. (2011) therefore suggested that animal excreta was a suitable biomonitoring tool for environmental quality as it is a direct source of environmental exposure. However, in all these studies, guano samples were collected from the ground in areas impacted by the birds, thus precluding assessment of the contribution of individual birds to contaminant biotransport through guano deposition. To our knowledge, concentrations of HFRs in guano have never been investigated for any bird species.

The objective of the present study was to investigate the concentrations of PBDEs and other HFRs (e.g., DP and other Dechlorane-related compounds) in guano of individual ring-billed gulls, and to assess the relative accumulation of these HFRs by comparing concentrations in plasma (absorbed) and guano (excreted). A second objective was to estimate the potential contribution of one of the largest ring-billed gull colony in North America (Deslauriers Island) (Giroux et al., 2016) located near the metropolis of Montreal (QC, Canada) to the biotransport of HFRs at the regional scale.
2.3. Materials and methods

2.3.1. Field sampling

This study was conducted on Deslauriers Island (45.717°N, 73.433°W), a 600 m-long island located in the St. Lawrence River 3 km downstream of the city of Montreal (QC, Canada). This island supports one of the largest ring-billed gull colony in North America that was estimated to 64,980 nesting individuals in 2016 (J.-F. Rail, Canadian Wildlife Service, unpublished data).

Samples of guano and blood of ring-billed gulls (n = 17 females and 16 males) were collected from April 28th to May 22nd, 2014. The study period corresponded to the onset of egg-laying up until the early chick-rearing period. Birds were selected randomly in all sections of the colony and captured using a dip net or a trap positioned around the nest bowl and triggered by a remote control. An 8 mL blood sample was collected from the brachial vein immediately after capture using a syringe (25G needle) containing heparin, and stored in a cooler while in the field (less than 10 hours). Body mass and morphometric measures (total wing, wing feather (ninth primary), tarsus, head and bill length, and bill width) were recorded. Due to problems encountered in the field with the weighing instrument, body mass could not be obtained for three females and two males. Therefore, we ran a linear regression between body mass and tarsus length including all weighed birds (14 females and 14 males; sexes were analyzed separately) to estimate the missing body masses. Among the different morphometric measurements either considered singly or in a principal components analysis, tarsus length was used as it was the most strongly associated variable with body mass, although not significantly (females: y = 4.6064x + 183.34, p = 0.43; $r^2 = 0.05$; males: y = 7.4862x + 183.3459.364; p = 0.06; $r^2 = 0.26$). After the morphometric measurements, gulls were euthanized by cervical dislocation. The lower section of the gastrointestinal tract, from the rectal caecum to the opening of the cloaca, was removed. The content of the cloacal bursa (i.e., guano) was transferred into a plastic container and kept in a cooler while in the field. The sex of the birds was determined via gonad examination.

In the laboratory, blood samples were centrifuged $(2,500 \times g; 7 \text{ min})$ and plasma as well as guano samples were stored in a -20°C freezer until chemical analysis (section 2.3.3). Capture and handling methods were approved by the Institutional Committee on Animal Care of the Université du Québec à Montréal (permit no. 872), which complied with the guidelines issued by the Canadian Council on Animal Care (Ottawa, ON, Canada).

2.3.2. Guano production estimation

Determination of daily guano production of ring-billed gulls was carried out at Concordia University (Montreal, QC, Canada) using captive individuals collected as part of another research protocol (parasitology) led by Dr. D.J. McLaughlin. Briefly, ring-billed gull chicks (n = 20; sex of the birds was not determined) were collected on Deslauriers Island (see section 2.1) 1-2 days post-hatch. Birds were then transferred to an indoor aviary (area: 0.93 m²; height: 2.13 m) maintained at a temperature of 22°C with a 14 h: 10 h light: dark cycle. Birds were fed once per day with adult cat dry food (O'select; 30% protein, 10% fat and 3.5% fiber; 560 g/day in total for 20 birds) and adult cat canned food (Friskies; 10% protein, 5% fat and 1% fiber; 417 g/day in total for 20 birds) as well as water *ad libitum* during four months before the guano collection (see below). Following this feeding regime, captive gulls weighed between 345 and 451 g (mean: 390 ± 7 g). Body masses of captive birds were slightly lower than those of adult birds collected in the field (range: 370-531 g; mean: 453 ± 7 g, sexes combined).

Following the initial 4-month period, we proceeded to harvest guano in the indoor aviary to estimate the quantity of guano excreted daily per gram of body mass. Guano harvesting was carried out once per week over a 3-week period to minimize handlingrelated stress of the birds. During a session of guano harvesting, ten individuals were randomly isolated on one end of the aviary using an opaque curtain. This section of the aviary was cleaned prior to the isolation, and clean grids were positioned on the floor to allow the guano falling through freely. Following a 24 h isolation period, birds were transferred with the others and guano was collected quantitatively from the floor and the grids using a brush and a trowel, and transferred into clean containers. Guano samples were then dried for one week in an oven at 30° C, and weighed (\pm 0.01 g). After drying, samples were kept in a freezer (- 30° C) for subsequent chemical analysis.

2.3.3. Chemical analysis

Plasma and guano samples of ring-billed gulls collected in the field were analyzed for 35 PBDE congeners and 12 emerging HFRs according to published methods (Gentes *et al.*, 2015) with minor modifications. Briefly, guano samples, which had variable water content, were freeze-dried (LabconcoTM Freeze Dry System Freezone 12, Labconco, Kansas City, MO) in individual plastic containers prior to extraction. Water-free guano samples were collected quantitatively from containers by rinsing them three times using HPLC-grade methanol and chloroform (50:50 volume ratio). Solvents were then evaporated overnight at room temperature under a fume hood. Aliquots of plasma (~1.0 g wet weight) and guano (10.1-1,548.1 mg dry weight) were then homogenized with diatomaceous earth (J.T. Baker, Phillipsburg, NJ, USA) and spiked with 100 μ L of a 200 ng/mL internal standard solution (BDE-30, BDE-156, ¹³C-BDE-209, and ¹³C-*syn*-DP). Sample extraction was performed using a pressurized liquid extraction system (Fluid Management Systems, Watertown, MA, USA) using dichloromethane: *n*-hexanes (50:50 volume ratio). A PBDE-free acid-basic-neutral silica column followed

by a PBDE-free neutral alumina column (Fluid Management Systems) were used for sample clean-up. The extractable lipid content in plasma samples was determined gravimetrically. Identification and quantification of targeted HFRs was performed using a gas chromatograph (GC) coupled to a single quadrupole mass spectrometer (MS) (Agilent Technologies 5975C Series, Palo Alto, CA, USA) operating in the electron capture negative ionization mode (GC/MS-ECNI) based on methods described by Gentes *et al.* (2012). The analytical column (15 m x 0.25 mm x 0.10 μ m) was a fused-silica DB-5 HT capillary column (J & W Scientific, Brockville, ON, Canada).

Quality control and assurance procedures included procedural method blanks and standard reference material for each batch of ten samples (SRM 1947; Lake Michigan Fish Tissue, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA). Blank correction in plasma and guano samples was performed for the following PBDE congeners: BDE-47, -197/204, -206, and -209. Mean recovery efficiencies of internal standards were as follows for plasma and guano samples, respectively: BDE-30 (94 ± 1%; 93 ± 1%), BDE-156 (100 ± 1%; 95 ± 1%), ¹³C-BDE-209 (92 ± 3%; 49 ± 2%), and ¹³C-syn-DP (100 ± 1%; 95 ± 1%). Concentrations of analytes were determined using an internal standard approach, and thus all analyte concentrations were inherently recovery-corrected. 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 concentrations are reported in ng/g wet weight (ww), while those in guano are reported in ng/g dry weight (dw).

2.3.4 HFR biotransport calculation

The quantity of guano excreted daily per gram of body mass of captive ring-billed gulls (AvG, section 2.3.2) was determined by calculating an asymptotically unbiased ratio estimate of the *n* captive birds (1),

(1)
$$AvG = \frac{\sum_{i=1}^{n} Mguano_i/n}{\sum_{i=1}^{n} Mlab_i/n}$$

where $Mguano_i$ is the amount (g) of guano produced birds *i* in captivity during 24 h, and $Mlab_i$ the body mass (g) of bird *i* in captivity. To determine the standard error of the mean guano excretion (SEM AvG), the delta method was used (Oehlert, 1992). The average sex-specific daily amount of guano excreted (DG) by individual birds collected in the field (16 females and 16 males) was then determined based on their body mass, separately for each sex (2),

(2)
$$DG = \frac{\sum_{i=1}^{n} Mfield_i}{n} * AvG$$

where $Mfield_i$ is the body mass of individual *i* of a selected sex collected in the field and AvG is, as shown above (1), the average guano excretion rate per 24 h per gram of body mass. Here, DG is the average daily quantity of guano excreted by an individual bird of a given sex. The standard error on the predicted guano excretion of a selected sex (SE_{DG}) was calculated based on the delta method (Oehlert, 1992) (3),

(3)
$$SE_{DG} = \sqrt{\left(\frac{\sum_{i=1}^{n} Mfield_i}{n}\right)^2 * (SE_{AvG})^2}$$

where *Mfield*_i is the body mass of bird *i* of a selected sex sampled in the field and SE_{AvG} is the standard error of the mean guano excretion of birds from the field per 24 h per

gram of body mass. The total amount of guano excreted (TG) (kg) for each sex was then calculated for the incubation period of 28 days (4),

(4)
$$TG = DG * 28$$

where DG is the average daily guano excretion of a selected individual of a given sex. The total amount of guano excreted by nesting individuals (TP) in grams, of a selected sex, in the entire colony (32,490 gulls of each sex; see section 2.3.1) for the 28-days incubation period, was then estimated (5),

$$(5) TP = TG * n$$

where TG is the total amount of guano excreted by an individual of a given sex during the 28 days incubation period, and n is the total number of nesting individuals of this given sex in the colony.

The mean concentrations of the three PBDE commercial mixtures (Σ_6 PentaBDE, Σ_4 OctaBDE, Σ_2 DecaBDE) and Σ_{16} PBDE deposited through guano during the entire incubation period were estimated based on their concentrations in guano samples of ring-billed gull males and females collected on in the field. The average amount (ng) of PBDEs in guano samples of birds per 24 h (*Av*PBDE) was determined for each commercial mixture of PBDEs and other selected HFRs, sex separately (6),

(6)
$$AvPBDE = \frac{\sum_{i=1}^{n} PBDE_i}{n} * \frac{\sum_{i=1}^{n} Mfield_i}{n} * AvG$$

where $PBDE_i$ is the PBDE concentration of a given mixture of PBDEs in the guano of sample of individual *i* of a given sex collected in the field.

Finally, the total amount (kg) of guano excreted by the entire gull colony during the incubation period of 28 days was determined for males and females separately (7),

(7) Total PBDE =
$$TP * AvPBDE$$

where TP is the total amount of guano excreted by all nesting individuals of a given sex in the colony during the incubation period and *AvPBDE* is the average amount (ng) of PBDEs in guano samples of birds excreted per 24 h for a given sex, commercial mixtures of PBDEs and emerging HFRs.

2.3.5. Statistical analysis

Male and female ring-billed gulls were analyzed together for all statistical analyses to investigate the effect of sex as a contribution factor. For all analyses, Σ_6 PentaBDE, Σ_4 OctaBDE, Σ_2 DecaBDE and Σ_{16} PBDE were used along with five individual emerging HFRs (PBEB, HBB, Dec-604 component B, and *syn-* and *anti-DP*) that were above the analyte-specific MLOQs in at least 80% of the plasma and guano samples.

We compared HFR concentrations between males and females within each body compartment (plasma or guano) using Student's *t* test. For each HFR as well as their sums, we computed the ratios of plasma to guano concentration to assess their relative accumulation in plasma (ww) versus guano (dw), while taking into account interindividual differences in total accumulated HFR concentrations. We used the same approach to test the differences in plasma to guano concentration ratios of HFR between males and females. We used residual visual diagnostic plots to verify normality and homoscedasticity, and used a log-transformation response variables to meet model assumptions when appropriate. Analyses were conducted in R version 3.2.1 (R Core Team, 2017) and we considered results to be statistically significant at α = 0.05. Concentrations are expressed as arithmetic means (± SEM) unless noted otherwise. Guano from one female exhibited unusually high PBDE concentrations (Σ_{16} PBDE = 776.55 ng/g dw) and this individual was excluded from further analyses.

2.4. Results

2.4.1. HFR concentrations

The three major PBDE congeners determined in both plasma and guano samples of ring-billed gulls for both sexes were in decreasing order: BDE-47, -99, and -209 (Table 2.5, Figure 2.2). No significant difference was found between males and females for plasma concentrations of any HFRs. However, concentrations in guano of males tended to be higher than those of females for Σ_2 DecaBDE (difference in means = 0.63 ± 0.32, t = 1.983, df = 30, p = 0.06) and HBB (difference in means = 0.67 ± 0.38, t = 1.774, df = 30, p = 0.09). Σ_6 PentaBDE concentrations contributed to 50% and 64% of those of Σ_{16} PBDE in guano samples of males and females, respectively (Table 2.1). The percent contributions of Σ_2 DecaBDE concentrations to Σ_{16} PBDE in guano were slightly greater in males (22%) relative to females (14%). Moreover, males had similar percent contributions of Σ_2 DecaBDE concentrations to Σ_{16} PBDE in plasma compared to guano (~20%), whereas females exhibited greater percent contributions of Σ_2 DecaBDE in guano (14%) versus plasma (23%).

Syn-DP co-eluted with BEHTBP, although the peak area of BEHTBP was negligible qualitatively speaking. Thus, this co-elution was associated nearly entirely with syn-DP concentrations. The syn- and anti-DP isomers were the most abundant among the five emerging HFRs quantified in plasma and guano samples. The isomer ratios of anti-DP (f_{anti}) to Σ DP ($f_{anti} = \frac{[anti-DP]}{[syn-DP]+[anti-DP]}$) concentrations in plasma were similar between males and females (0.70 and 0.72, respectively). This was consistent with f_{anti} in guano of males (0.61) and females (0.66) that were also comparable.

Table 2. 1. Mean (\pm SEM) concentrations of PBDE congeners categorized under commercial formulations and other HFRs determined in plasma (ng/g ww) and guano (ng/g dw) samples of male (n = 16) and female (n = 16) ring-billed gulls from Montreal area (QC, Canada). Mean was calculated if at least 80% of the samples had concentrations of a given HFR greater than its MLOQ.

	Plasma concentrations ^a (ng/g ww)		Guano concentrations ^b (ng/g dw)	
	Male	Female	Male	Female
Lipid content (%)	1.12 ± 0.08	1.2 ± 0.1	-	-
Σ_6 PentaBDE ^c	24.1 ± 6.3	22.7 ± 5.9	27.0 ± 6.8	33.1 ± 10.8
$\Sigma_4 OctaBDE^{d}$	3.36 ± 0.85	3.11 ± 0.46	5.71 ± 1.55	4.92 ± 1.79
Σ_2 DecaBDE ^e	7.3 ± 1.6	8.16 ± 1.35	12.1 ± 2.9	7.39 ± 2.12
Σ_{16} PBDE ^f	36.3 ± 8.6	35.5 ± 7.1	54.0 ± 12.3	52.1 ± 15.5
PBEB	0.02 ± 0.002	0.02 ± 0.002	0.25 ± 0.12	0.14 ± 0.06
HBB	0.07 ± 0.01	0.06 ± 0.01	1.33 ± 0.48	0.70 ± 0.24
Dec-604 CB	0.06 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.33 ± 0.13	0.49 ± 0.28
syn-DP	0.17 ± 0.04	0.27 ± 0.06	1.27 ± 0.66	0.52 ± 0.18
anti-DP	0.40 ± 0.07	0.69 ± 0.17	1.97 ± 0.95	1.01 ± 0.26

PBEB: pentabromoethyl benzene; HBB: hexabromobenzene; Dec-604 CB: Dechlorane 604 compound B; *syn*-DP: *syn*-Dechlorane Plus; *anti*-DP: *anti*-Dechlorane Plus.

^a Congeners/compounds that were screened for, but not detected in any plasma samples: OBIND, Dec-602, and BDE-7, -10, -15, -71, -77, -126, -171, -191, -205, and -206.

^b Congeners/compounds that were screened for, but not detected in any guano samples: OBIND, DBDPE, Dec-603, and BDE-15 and -71.

^c Sum of BDE-47, -85, -99, -100, -153, and -154/BB-153.

^d Sum of BDE-196, -197/-204, -203, and -183/Dec-604.

^e DecaBDE: sum of BDE-209 and -206.

^f Sum of BDE-28, -47, -85, -99, -100, -138, -153, -154, -180, -183, -196, -197, -201, -207, -208, and -209.

For the plasma to guano concentration ratios of individual HFRs, females had significantly greater ratios than males for BDE-209 (difference in means = -1.06 ± 0.47 . t = -2.3, df = 30, p = 0.03) and syn-DP (difference in means = -0.32 ± 0.12 , t = -2.7, df = 30, p = 0.01) (Figure 2.1). Although somewhat weaker, similar patterns were observed for BDE-208 (difference in means = -0.40 ± 0.20 , t = -2.0, df = 30, p = 0.06), BDE-207 (difference in means = -0.72 ± 0.43 , t = -1.7, df = 30, p = 0.1), BDE-201 (difference in means = -0.44 ± 0.22 , t = 2.0, df = 30, p = 0.06), anti-DP (difference in means = -0.64 ± 0.34 , t = -1.9, df = 30, p = 0.07), and HBB (difference in means = -0.13 ± 0.07 , t = -1.9, df = 30, p = 0.07).



Figure 2. 1. Mean (\pm SEM) ratios of plasma (ng/g ww) to guano (ng/g dw) concentrations of individual HFRs quantified in at least 80% of the samples in male and female ring-billed gulls from Montreal area (QC, Canada). ** indicates a significant difference between males and females ($p \le 0.05$) and * a marginally significant difference (0.05).

2.4.2. HFR biotransport estimates

The mean dry amount of guano excreted per day per gram of body mass in captive ringbilled gulls was estimated at 6.8 ± 0.2 mg/day per gram of body mass. This amount was used to determine the mean daily amount of dry guano excreted in the field by ringbilled gull males (3.30 ± 0.02 g/d) and females (2.94 ± 0.02 g/d). The total dry amount of guano produced by the entire ring-billed gull colony from Deslauriers Island (n =

36

64,980) during the incubation period (28 days) was then determined to be $3,001 \pm 21$ kg for males and $2,677 \pm 18$ kg for females. The 28-days period was determined based on GPS-tracking evidence that the individuals of the colony, during the incubation period, are faithful to the area investigated (Gentes *et al.* 2015; Patenaude-Monette *et al.* 2014).

The total amounts of each HFR excreted by males and females for a 24 hour-period based on their dry guano concentrations are shown in Table 2.6. Derived calculations based on this information determined the estimated amount of HFRs in the total excreted amount of dry guano (Table 2.2). Males exhibited greater biotransport potential for Σ_{40} HFR (608 ± 42 mg) through their guano during the incubation period compared to females, from which $124 \pm 8 \text{ mg} (20\%)$ were Σ_2 DecaBDE, $57 \pm 4 \text{ mg} (9.4)$ %) were Σ_4 OctaBDE, and 254 \pm 21 mg (42%) were Σ_6 PentaBDE. By comparison, females biotransported 392 \pm 22 mg of Σ_{40} HFR (roughly similar PBDE mixture percentage contributions) during the same period, which corresponded to approximately 65% of the Σ_{40} HFR of males. It is worth mentioning that the Σ_2 DecaBDE biotransport estimate for males was nearly 2-fold greater than for females. Amongst the five emerging HFRs, estimates of anti-DP showed the greatest contributions to Σ_{40} HFR with 4% and 2% for males and females, respectively, followed by HBB (3% for males and 1.5% for females). The total amount of Σ_{40} HFR deposited by this colony in the Montreal area through guano during the 28-day incubation period was estimated to 1.0 ± 0.06 g.

Table 2. 2. Mean (\pm SEM) daily guano production (dw) in ring-billed gull males and females (n = 32) collected on Deslauriers Island in the Montreal area (QC, Canada), and biotransport estimates for PBDEs and other HFRs (and their sums) for the entire colony (n = 64,980) during the incubation period (28 days).

	Guano production (g/d)		
	Males	Females	
Birds collected in the field ($n = 32$)	3.30 ± 0.02	2.94 ± 0.02	
	Guano production (kg/28 d)		
	Males	Females	
Entire colony ($n = 64,980$)	3,001 ± 21	2,677 ± 18	
	Biotransport estimates for the entire colony (mg/28 d)		
	Males	Females	
Σ_6 PentaBDE	254 ± 21	246 ± 26	
Σ_4 OctaBDE	57 ± 4	36 ± 3	
Σ_2 DecaBDE	124 ± 8	69 ± 6	
Σ_{16} PBDE	550 ± 36	368 ± 20	
PBEB	2.6 ± 0.4	1.4 ± 0.2	
HBB	16 ± 1	5.7 ± 0.5	
Dec-604 CB	3.6 ± 0.4	4.2 ± 0.6	
syn-DP	14 ± 1	4.0 ± 0.4	
anti-DP	22 ± 3	8.9 ± 0.5	
Σ_{40} HFR	608 ± 42	392 ± 22	

2.5. Discussion

This study showed that guano is a useful matrix to monitor PBDEs, but also emerging HRFs in birds as profiles (congener patterns) were fairly similar to plasma, with the exception of the most hydrophobic compounds (e.g., octa- and nona-BDEs, BDE-209, and DP isomers). Results also showed that ring-billed gulls breeding in the largest

colony in North America are non-negligible biovectors of HFRs in the Montreal area. Specifically, approximately 1 g of HFRs (sum of the 16 major PBDEs and 5 emerging HFRs) are deposited via the guano of this ring-billed gull colony (64,980 individuals) in the peripheral region during their 28-days incubation period only. Furthermore, notable sex-specific differences were found for plasma to guano concentration ratios for Σ_2 DecaBDE and *syn*-DP, suggesting differential fate (accumulation, excretion) of these highly hydrophobic compounds in this gull species.

2.5.1. HFR concentrations in body compartments

To our knowledge, no information is available on concentrations of HFRs in guano of any bird species. Plasma concentrations of HFRs in present breeding ring-billed gull males and females collected in 2014 were within the same range as those reported in a previous study on breeding individuals collected between 2010 and 2012 from this same colony (Gentes et al., 2015). However, Gentes et al. (2015) had not found differences in plasma concentrations of any of the compounds examined between males and females. Specifically, Gentes et al. (2015) reported that Montreal-breeding ringbilled gull males exhibited greater concentrations of DecaBDE (BDE-209) in plasma than females. Moreover, in males, DecaBDE concentrations and their percent contributions to Σ_{38} PBDE increased with the percentage of time spent in waste management facilities (WMFs), which corresponded to $\sim 5\%$ of their total foraging time. However, this was not observed in females despite that both sexes spent similar amounts of time foraging in WMFs. The authors hypothesized that males are more exposed to DecaBDE than females due to behavioral differences including foraging closer to the more active sections of the WMFs. Sections where exposure to DecaBDE emitted from wastes and present in surrounding air and dust may be more pronounced. In fact, a study conducted in 28 landfills across Canada showed that BDE-209 was the most abundant congener determined in landfill leachates with a mean contribution of 52% of Σ_9 PBDE concentrations (Li, B. *et al.*, 2012). Because a number of HFRs are additives and thus not covalently bound to the matrix, they can migrate out of the polymers by volatilization and can occur in the particle phase of the surrounding air (Kemmlein *et al.*, 2003; Rauert *et al.*, 2015). This is the case for BDE-209 which is highly adsorbed onto particles due to its high hydrophobicity (St-Amand *et al.*, 2008). This was corroborated by another study on ring-billed gulls from this Montreal-based colony in which concentrations of HFRs were determined in passive air samplers mounted on birds that supported high BDE-209 (and other PBDEs) exposure via the atmosphere within WMFs such as landfills (Sorais *et al.*, 2017). Weber *et al.* (2011) suggested that migration of PBDEs into surrounding water, soil and air may continue for a decade after the disposal of products in landfills. Thus, landfills would be important reservoir sources of exposure to PBDEs for gulls and other wildlife utilizing these sites for foraging.

Among the five emerging HFRs determined in guano of the ring-billed gulls of the present study, *anti*-DP (2-3%), *syn*-DP (1-2%) and HBB (1-2%) exhibited the greatest percent contribution to Σ_{40} HFR concentrations. The study by Sorais *et al.* (2017) reported that the relative contributions of Σ DP to Σ_{19} HFR measured in bird-borne passive air samplers using ring-billed gulls were in agreement with atmospheric levels determined in the Great Lakes region between 2005 and 2009 (Salamova et Hites (2011). DP is produced within the Great Lakes region (e.g., OxyChem, Niagara Falls, NY) (Sverko *et al.*, 2011), in a plant located upstream of the present ring-billed gull colony. This source could explain the levels determined in tissues and guano of this population, in addition to exposure from urban areas and WMFs. In fact, a study conducted in the Great Lakes region showed increasing levels of DP in ambient air with decreasing distance to the OxyChem plant (Venier et Hites, 2008).

Females had greater plasma to guano concentrations ratios than males for BDE-209. syn-DP, as well as for anti-DP, although the difference was marginal for the latter congener. These results suggest a greater retention potential in females for these highly hydrophobic compounds (log K_{ow} BDE-209 = 9.87; log K_{ow} DP = 11.6) (Bao et al., 2011) compared to males. A weaker but similar pattern was observed in females for the ratios of plasma to guano concentrations for known or putative BDE-209 debrominated products (BDE-208, -207 and -201) as well as for HBB. This pattern supports the idea that highly halogenated compounds (containing Br- or Cl-) were more efficiently retained in plasma relative to guano in females. Because present female ringbilled gulls were all collected shortly after egg-laying, this distinctive pattern could be partly explained by the selective process of maternal transfer in birds that can be influenced by the degree of halogenation, Kow, molecular structure, and affinity for macromolecules. For example, in a study of glaucous gulls (Larus hyperboreus), mobilization and deposition of less halogenated compounds including BDE-100 to eggs were favored relative to heavier compounds when compared to plasma levels of the females (Verreault et al., 2006). Moreover, Charman (2000) suggested that highly hydrophobic compounds are more likely to exhibit binding affinity to plasma proteins (e.g., lipoprotein) such as albumin and transthyretin (TTR).

Albumin and TTR are the most important thyroid hormone transport proteins in the plasma of birds (Richardson *et al.*, 1994). It has been shown that several PBDE congeners have similar chemical structures to thyroid hormones and are associated with thyroid axis disruption in avian species (Dawson, A., 2000; Guigueno et Fernie, 2017). For example, in a study on glaucous gulls and herring gulls, moderate to strong binding affinity between gull transthyretin (TTR) and albumin, and selected PBDEs (BDE-47 and -49) and their hydroxy-containing metabolites (i.e., OH-PBDEs) were reported (Ucan-Marin *et al.*, 2009). A study on American Kestrels further showed that total plasma protein levels in females were significantly higher than males during the prelaying and incubation period (Dawson, R. D. et Bortolotti, 1997). Specific protein

binding associations can also modulate the organismal fate of DP as shown in a study investigating the absorption of DP in chicken in which the sequestration of DP by hepatic proteins (unidentified) was confirmed (Zheng *et al.*, 2014). Another study on rat showed not only hepatic protein association for DP, but a different binding affinity to proteins of *anti-* and *syn-* isomers, with higher liver protein affinity of *syn-DP* due to its lower steric hindrance (Li, Y. *et al.*, 2013). Therefore, the greater retention of highly halogenated compounds in incubating female ring-billed gulls could be due to binding of BDE-209 and DP to circulating proteins, which may be more abundant in plasma of females at this stage of the reproduction cycle, although this would require further investigation.

Alternatively, the significantly greater plasma to guano concentration ratios for BDE-209 and DP in females compared to males could also indicate greater excretion potential of these compounds in males. Gentes *et al.* (2015) showed that exposure to DecaBDE and DP is more important in male ring-billed gulls relative to females based on their plasma concentrations. In fact, these highly lipophilic and high-molecular weight compounds are known to exhibit low bioavailability (Mörck *et al.*, 2003; Zheng *et al.*, 2014) and have strong molecular interaction with cell membranes (Bao *et al.*, 2011). This explanation remains speculative as no study has yet reported, to our knowledge, a greater excretion capacity of male birds relative to females for these compounds.

Worthwhile mentioning was also the elevated plasma to guano concentration ratios of Dec-604 CB in both male and female ring-billed gulls. Shen *et al.* (2014) showed that Dec-604 CB was a major photodegradation product of Dec-604 formed when exposed to UV light, and concluded that this may contribute to the actual environmental levels of Dec-604 CB and exposure thereof in wildlife.

2.5.2. Biotransport of HFRs

To our knowledge, biotransport of HFRs (e.g., via guano) has never been investigated in any avian species. Among all HFRs screened for in the present study, PentaBDE and DecaBDE congeners were the most abundant compounds in the guano of ring-billed gulls. The present results further suggest non-negligible biotransport potential of these PBDEs, but also of certain emerging HFRs (e.g., Dechlorane-related compounds) by ring-billed gulls at the regional scale. Specifically, approximately 1 g of HFRs (sum of the 16 major PBDEs and 5 emerging HFRs) was estimated to be excreted by this ringbilled gull colony (Deslauriers Island; 64,980 individuals) in the Montreal area during the entire incubation period (28 days). However, Giroux et al. (2016) stated that adult ring-billed gulls arrive in the Montreal area for breeding in early March and only leave in late July. This would then correspond to approximately 5.4 g of HFRs deposited during the breeding period of birds of this particular colony. Patenaude-Monette et al. (2014) estimated that ring-billed gulls nesting in this colony forage within a 6,000 km² area around the colony. The total amount of HFRs deposited through guano of ringbilled gulls from this single colony may appear relatively modest considering the size of this area, although this may still represent a non-negligible impact in certain areas such as flying corridors between the colony and major feeding sites (e.g., cities, WMFs and agricultural fields; Gentes et al., 2015) or resting areas including the St. Lawrence River or nearby lakes. A study on glaucous gull guano samples collected near Lake Ellasjøen (Arctic Norway) showed that individuals from this species deposited collectively approximately 4.4 g of polychlorinated biphenyls (PCBs) per year in the 2.2 km² of the catchment bassin area of this lake (Evenset et al., 2007). Moreover, glaucous gulls were found to be accountable for approximately 50% of the total annual PCB inputs in guano in this lake even though this species represented only 1% of the total number of seabirds utilizing this lake for resting. The authors concluded that biotransport of contaminants by small but highly-exposed populations of seabirds have potentially underestimated consequences to ecosystems. Hence, we maintain that

inputs of HFRs resulting from the guano deposition of ring-billed gulls from this large colony in our study area can increase the exposure of local ecosystems to these contaminants for which many are deemed toxic to fish and wildlife species.

2.6. Conclusions

This study showed that guano is a valuable body compartment to monitor HFR exposure in birds that complements similar analysis in plasma, while uncovering compound- and sex-specific differences related to elimination or retention of certain HFRs, especially the most hydrophobic compounds (e.g., BDE-209 and DP). This study further showed that breeding ring-billed gulls from the largest colony in North America represent an as of yet underestimated biovector of HFRs from which several are of high environmental concern. This suggests that guano-derived deposition of HFRs by ring-billed gulls may increase exposure to these toxic compounds in specific areas in the Montreal area. Therefore, it is crucial to further investigate the ecological consequences of this biotransported load of HFRs that may also occur for other highly HFR-exposed wildlife including other gull species (e.g., Chen et al., 2012). Our study highlights the need to determine the specific roles of waste management facilities (e.g., landfills), which are known point sources of emissions of HFRs, to local environmental pollution and wildlife exposure via deposition of guano of this urban-adapted ring-billed gull population.

2.7. Acknowledgements

Funding for this project was provided primarily by the Fonds de Recherche du Québec Nature et Technologies (FRQNT) (180097) (to J.V.). Supplemental funding was

provided by the Canada Research Chair in Comparative Avian Toxicology (950-225707) (to J.V.). We would also like to thank Dr. D. McLaughlin and A. R. Lapierre (Concordia University) for kindly providing access to captive ring-billed gulls used for guano production estimation. The authors also extend their appreciation to F. St-Pierre, R. Técher, A. François and T. Lévesque (Université du Québec à Montréal) for fieldwork assistance as well as L. Wang (Université du Québec à Montréal) for chemical analyses.

2.8. Supporting information

Table 2. 3. Method limits of detection (MLODs) and method limits of quantification (MLOQs) for the determination of other HFRs^a in ring-billed gull samples.

	MLODs	MLOQs
PBEB	0.01	0.01
HBB	0.01	0.01
Dec-604 CB	0.01	0.01
BEHTBP^b	0.04	0.12
syn-DP	0.04	0.12
anti-DP	0.01	0.05

^a PBEB (pentabromoethyl benzene), HBB (hexabromobenzene), Dec-604 CB (Declorane 604 compound B), BEHTBP (bis(2-ethylhexyl)-2,3,4,5-tetrabromophthalate, *syn*-DP (*syn*-Dechlorane Plus), *anti*-DP (*anti*-Dechlorane Plus).

^b co-elution with *syn*-DP

		PB	DEs		
	MLODs	MLOQs		MLODs	MLOQs
BDE-7	0.01	0.01	BDE-153	0.01	0.02
BDE-10	0.01	0.01	BDE-154 ^a	0.01	0.01
BDE-15	0.01	0.03	BDE-171	0.01	0.05
BDE-17	0.01	0.01	BDE-180	0.01	0.02
BDE-28 ^a	0.01	0.01	BDE-183 ^a	0.01	0.03
BDE-47	0.01	0.02	BDE-184	0.01	0.04
BDE-49	0.01	0.02	BDE-191	0.01	0.01
BDE-66	0.01	0.02	BDE-196	0.01	0.03
BDE-71	0.01	0.01	BDE-197 ^a	0.02	0.07
BDE-77	0.01	0.02	BDE-201	0.01	0.03
BDE-85	0.01	0.02	BDE-203	0.02	0.06
BDE-99	0.01	0.04	BDE-204	0.02	0.07
BDE-100	0.01	0.04	BDE-205	0.04	0.13
BDE-119	0.01	0.03	BDE-206	0.23	0.76
BDE-126	0.01	0.02	BDE-207	0.03	0.10
BDE-138	0.01	0.05	BDE-208	0.04	0.14
BDE-139	0.01	0.03	BDE-209	0.09	0.29
BDE-140	0.01	0.03			

Table 2. 4. Method limits of detection (MLODs) and method limits of quantification(MLOQs) for the determination of PBDEs in ring-billed gull samples.

^a BDE-154 is co-eluted with BB-153, BDE-183/Dec-604, BDE-197/BDE-204 and BDE-28 is co-eluted with PBT.

	Plasma conc	entrations	Guano con	centrations
	(ng/g ww)		(ng/g dw)	
	Male	Female	Male	Female
BDE-28 /PBT	0.044 ± 0.003	0.05 ± 0.01	1.04 ± 0.36	0.49 ± 0.15
BDE-47	6.65 ± 1.66	6.33 ± 1.61	8.53 ± 2.06	9.61 ± 3.16
BDE-85	0.26 ± 0.12	0.35 ± 0.15	1.94 ± 0.83	0.78 ± 0.26
BDE-99	10.5 ± 2.8	10.4 ± 2.8	9.15 ± 2.18	14.7 ± 5.4
BDE-100	2.49 ± 0.75	2.23 ± 0.63	1.82 ± 0.40	3.04 ± 1.15
BDE-138	0.22 ± 0.07	0.20 ± 0.05	0.42 ± 0.13	0.36 ± 0.12
BDE-153	3.08 ± 0.81	2.43 ± 0.56	2.77 ± 0.69	3.67 ± 1.13
BDE-154/BB-153	1.12 ± 0.35	0.93 ± 0.24	2.79 ± 1.12	1.33 ± 0.30
BDE-180	0.07 ± 0.02	0.06 ± 0.01	0.19 ± 0.06	0.40 ± 0.15
BDE-183/Dec-604	0.46 ± 0.13	0.37 ± 0.06	0.79 ± 0.19	0.80 ± 0.30
BDE-196	0.28 ± 0.07	$\textbf{0.28} \pm \textbf{0.05}$	0.96 ± 0.32	0.66 ± 0.22
BDE-197/BDE-204	1.03 ± 0.28	0.67 ± 0.09	1.66 ± 0.44	1.22 ± 0.44
BDE-201	0.38 ± 0.11	0.31 ± 0.05	0.39 ± 0.11	0.34 ± 0.14
BDE-207	1.50 ± 0.36	1.65 ± 0.26	1.00 ± 0.24	1.38 ± 0.65
BDE-208	0.45 ± 0.11	0.57 ± 0.09	0.49 ± 0.12	0.55 ± 0.23
BDE-209	7.25 ± 1.63	$\textbf{8.16} \pm \textbf{1.35}$	11.1 ± 2.9	6.50 ± 2.05

Table 2. 5. Mean (\pm SEM) concentrations of PBDE congeners quantified in at least 80% of the samples of plasma (ng/g ww) and guano (ng/g dw) of male (n = 16) and female (n = 16) ring-billed gulls from Montreal (QC, Canada).

Table 2. 6. Mean (\pm SEM) daily (24 hour) excretion estimates for HFRs (ng dw per 24h per g body mass) in male (n = 16) and female (n = 16) ring-billed gulls based on individual daily guano excretion (DG) and daily guano excretion rate per gram of body mass (AvG).

Males Females 5 ± 7 92 ± 10 0 + 1 10 + 1
5 ± 7 92 ± 10
9 ± 1 13 ± 1
1 ± 3 26 ± 2
3 ± 12 137 ± 7
9 ± 0.1 0.50 ± 0.06
3 ± 0.5 2.1 ± 0.2
2 ± 0.1 1.6 ± 0.2
3 ± 0.3 1.6 ± 0.2
7 ± 1 3.3 ± 0.2

Figure 2. 2. Mean (\pm SEM) concentrations of major HFRs quantified in at least 80% of plasma and guano samples in ring-billed gulls for A) females (n = 16), and B) males (n = 16).





2.9. References

- Bao, L. J., You, J. et Zeng, E. Y. (2011). Sorption of PBDE in low-density polyethylene film: implications for bioavailability of BDE-209. *Environ Toxicol Chem*, 30(8), 1731-1738. doi: 10.1002/etc.564
- Bergman, A., Rydén, A., Law, R. J., de Boer, J., Covaci, A., Alaee, M., ... Van der Veen, I. (2012). A novel abbreviation standard for organobromine, organochloride and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals. *Environ. Int.*, 49, 57-82.
- Blais, J., Kimpe, L. E., McMahon, D., Keatley, B. E., Mallory, M., Douglas, M. S. et Smol, J. P. (2005). Arctic seabirds transport marine-derived contaminants. *Science 309*, 445.
- Blais, J., Macdonald, R. W., Mackay, D., Webster, E., Harvey, C. et Smol, J. P. (2007). Biologically mediated transport of contaminantsto aquatic systems. *Environmental Science & Technology*, 41(4), 1075-1084.
- 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 (Larusdelawarensis). *Canadian Journal of Zoology*, 91(10), 689-697. doi: 10.1139/cjz-2013-0008
- Chabot-Giguere, B., Letcher, R. J. et Verreault, J. (2013). In vitro biotransformation of decabromodiphenyl ether (BDE-209) and Dechlorane Plus flame retardants: a case study of ring-billed gull breeding in a pollution hotspot in the St. Lawrence River, Canada. *Environ Int*, 55, 101-108. doi: 10.1016/j.envint.2013.02.008
- Charman, W. N. (2000). Lipids, Lipophilic Drugs, and Oral Drug Delivery—Some Emerging Concepts. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 89(8), 967-978. doi: 10.1002/1520-6017(200008)89:8<967::aid-jps1>3.0.co;2-r
- Chen, D. et Hale, R. C. (2010). A global review of polybrominated diphenyl ether flame retardant contamination in birds. *Environ Int*, 36(7), 800-811. doi: 10.1016/j.envint.2010.05.013

- Chen, D., Letcher, R. J., Burgess, N. M., Champoux, L., Elliott, J. E., Hebert, C. E., ... Wilson, L. (2012). Flame retardants in eggs of four gull species (Laridae) from breeding sites spanning Atlantic to Pacific Canada. *Environ Pollut*, 168, 1-9. doi: 10.1016/j.envpol.2012.03.040
- Convention, S. (2009). Adoption of amendments to annexes A, B and C from the fourth meeting held in Geneva from 4 to 8 May 2009. [Dans *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants* (p. 20). Geneva : Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (22 may 2001).
- Convention, S. (2013). Proposal to list decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE) in annexes A, B and/or C to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. [(p. 20) : Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants
- Covaci, A., Harrad, S., Abdallah, M. A., 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. *Environ Int*, *37*(2), 532-556. doi: 10.1016/j.envint.2010.11.007
- Dawson, A. (2000). Mechanisms of endocrine disruption with particular reference to occurrence in avian wildlife: a review. *Ecotoxicoloy*, *9*, 59-69.
- Dawson, R. D. et Bortolotti, G. R. (1997). Total plasma protein level as an indicator of condition in wild American kestrels (Falco sparverius). *Can. J. Zool.*, *75*, 680-686.
- Evenset, A., Carroll, J., Christensen, G. N., Kallenborn, R., Gregor, D. et Gabrielsen, G. W. (2007). Seabird guano is an efficient conveyer of persistent organic pollutants (POPs) to Arctic lake ecosystems. *Environmental Science & Technology*, 41(4), 1173-1179.
- Evenset, A., Christensen, G. N., Skotvold, T., Fjeld, E., Schlabach, M., Wartena, E. et Gregor, D. (2004). A comparison of organic contaminants in two high Arctic lake ecosystems, Bjørnøya (Bear Island), Norway. *Science of The Total Environment*, *318*(1-3), 125-141. doi: 10.1016/s0048-9697(03)00365-6
- Francois, A., Techer, R., Houde, M., Spear, P. et Verreault, J. (2016). Relationships between polybrominated diphenyl ethers and transcription and activity of type 1 deiodinase in a gull highly exposed to flame retardants. *Environ Toxicol Chem*, 35(9), 2215-2222. doi: 10.1002/etc.3372

- Francois, A. et Verreault, J. (2018). Interaction between deca-BDE and hepatic deiodinase in a highly PBDE-exposed bird. *Environ Res*, *163*, 108-114.
- Gentes, M. L., Letcher, R. J., Caron-Beaudoin, E. et Verreault, J. (2012). Novel flame retardants in urban-feeding ring-billed gulls from the St. Lawrence River, Canada. *Environ Sci Technol*, 46(17), 9735-9744. doi: 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. doi: 10.1016/j.envres.2015.02.036
- Giroux, J. F., Patenaude-Monette, M., Lagarde, F., Mousseau, P. et Racine, F.
 (2016). Changes in spring arrival date and timing of breeding of Ringbilled Gulls in southern Québec over four decades. *Avian Conservation and Ecology*, 11(1). doi: 10.5751/ace-00821-110101
- 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. *Environ Res*, 154, 398-424. doi: 10.1016/j.envres.2016.12.033
- Hakk, H., Huwe, J. K., Murphy, K. et Rutherford, D. (2010). Metabolism of 2,2',4,4'tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) in chickens. *J Agric Food Chem*, 58(15), 8757-8762. doi: 10.1021/jf1012924
- Hakk, H. et Letcher, R. J. (2003). Metabolism in the toxicokinetics and fate of brominated flame retardants—a review. *Environment International*, 29(6), 801-828. doi: 10.1016/s0160-4120(03)00109-0
- Hebert, C. E., Laird Shutt, J., Hobson, K. A. et Chip Weseloh, D. V. (1999). Spatial and temporal differences in the diet of Great Lakes herring gulls (Larus argentatus): evidence from stable isotope analysis. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 56, 323-338.
- 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. *Sci Total Environ*, 479-480, 48-56. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.105

- Huang, H. W., Chang, B. V. et Lee, C. C. (2014). Reductive debromination of decabromodiphenyl ether by anaerobic microbes from river sediment. *Intern Biodeter Biodegr*, 87(60-65).
- Huwe, J., Hakk, H. et Birnbaum, L. S. (2008). Tissu distribution of polybrominated diphenyl ethers in male rats and implications for biomonitoring. *Environmental Science & Technology*, 42(18), 7018-7024.
- Joshi, M., Bakre, P. P. et Bhatnagar, P. (2013). Avian guano: A non-destructive biomonitoring tool for organic pollutants in environment. *Ecological Indicators*, *24*, 284-286. doi: 10.1016/j.ecolind.2012.07.007
- Kemmlein, S., Hahn, O. et Jann, O. (2003). Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from selected consumer products and building materials. *Atmospheric Environment*, *37*, 5485-5493.
- Letcher, R. J., Marteinson, S. C. et Fernie, K. (2014). Dietary exposure of American kestrels (Falco sparverieus) to decabromodiphenyl ether (BDE-209) flame retardant: Uptake, distribution, debromination and cytochrome P450 enzyme induction. *Environ. Int.*, 63, 182-190.
- Li, B., Danon-Schaffer, M. N., Li, L. Y., Ikonomou, M. G. et Grace, J. R. (2012). Occurrence of PFCs and PBDEs in Landfill Leachates from Across Canada. *Water, Air, & Soil Pollution, 223*(6), 3365-3372. doi: 10.1007/s11270-012-1115-7
- Li, Y., Yu, L., Wang, J., Wu, J., Mai, B. et Dai, J. (2013). Accumulation pattern of Dechlorane Plus and associated biological effects on rats after 90 d of exposure. *Chemosphere*, 90(7), 2149-2156. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.10.106
- McNabb, A. et Fox, G. A. (2003). Avian thyroid development in chemically contaminated environments: is there evidence of alterations in thyroid function and development? *Evolution and Development*, *5*(1), 76-82.
- Metcheva, R., Yurukova, L. et Teodorova, S. E. (2011). Biogenic and toxic elements in feathers, eggs, and excreta of Gentoo penguin (Pygoscelis papua ellsworthii) in the Antarctic. *Environ Monit Assess*, *182*(1-4), 571-585. doi: 10.1007/s10661-011-1898-9

- Mi, X. B., Bao, L. J., Wu, C. C., Wong, C. S. et Zeng, E. Y. (2017). Absorption, tissue distribution, metabolism, and elimination of decabrominated diphenyl ether (BDE-209) in rats after multi-dose oral exposure. *Chemosphere*, 186, 749-756. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.08.049
- Michelutti, N., Keatley, B. E., Brimble, S., Blais, J. M., Liu, H., Douglas, M. S., ... Smol, J. P. (2009). Seabird-driven shifts in Arctic pond ecosystems. *Proc Biol Sci*, 276(1656), 591-596. doi: 10.1098/rspb.2008.1103
- Mörck, A., Hakk, H., Örn, U. et Klasson-Wehler, E. (2003). Decabromodiphenyl ether in the rat: Absorption, distribution, metabolism, and excretion. *The American Society for Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 31(7), 900-908.
- Oehlert, G. W. (1992). A Note on the Delta Method. *The American Statistician*, 46(1), 27-29.
- Patenaude-Monette, M., Bélisle, M. et Giroux, J. F. (2014). Balancing Energy Budget in a Central-Place Forager: Which Habitat to Select in a Heterogenous Environment? *PLoS One*, 9(7), 1-12. doi: 0.1371/journal.pone.0102162
- R Core Team. (2017). *R: A language and environment for statistical computing*. Vienna, Austria. Récupéré de https://www.r-project.org/
- Rauert, C., Harrad, S., Stranger, M. et Lazarov, B. (2015). Test chamber investigation of the vol- atilization from source materials of brominated flame retardants and their subse- quent deposition to indoor dust. *Indoor Air*, *25*, 393-404. doi: 0.1111/ina.12151
- Richardson, S. J., Bradley, A. J., Duan, W., Wettenhall, R. E. H., Harms, P. J. et Babon, J. J. (1994). Evolution of marsupial and other vertebrate thyroxine-binding plasma proteins. *American Journal of Physiology*, 266(4), 1359-1370.
- Salamova, A. et Hites, R. A. (2011). Dechlorane Plus in the atmosphere and precipitation near the Great Lakes. *Environ Sci Technol*, 45, 9924-9930.
- Schecter, A., Colacino, J., Patel, K., Kannan, K., Hun Yun, S., Haffner, D., ... Birnbaum, L. S. (2010). Polybrominated diphenyl ether levels in foddstuffs collected from three locations from the United States. *Toxicol Appl Pharmacol*, 243(2), 217-224.

- Shen, L., Jobst, K. J., Reiner, E. J., Helm, P. A., McCrindle, R., Taguchi, V. Y., ... Brindle, I. D. (2014). Identification and occurrence of analogues of dechlorane 604 in Lake Ontario sediment and their accumulation in fish. *Environ Sci Technol*, 48(19), 11170-11177. doi: 10.1021/es503089c
- Signa, G., Mazzola, A., Tramati, C. D. et Vizzini, S. (2013). Gull-derived trace elements trigger small-scale contamination in a remote Mediterranean nature reserve. *Mar Pollut Bull*, 74(1), 237-243. doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.06.051
- Soderstrom, G., Sellstrom, U., de Wit, C. A. et Tysklind, M. (2004). Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE-209). *Environ Sci Technol, 38*, 127-132.
- 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. *Sci Total Environ*, 599-600, 1903-1911. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.04.246
- St-Amand, A., Mayer, P. et Blais, J. (2008). Seasonal trends in vegetation and atmospheric concentrations of PAHs and PBDEs near a sanitary landfill. *Atmospheric Environment*, 42(13), 2948-2958. doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.12.050
- Sverko, E., Tomy, G., Reiner, E. J., Li, Y.-F., McCarry, B. E., Arnot, J. A., ... Hites, R.
 A. (2011). Dechlorane Plus and related compounds in the environment: A review. *Environ Sci Technol*, 45, 5088-5098. doi: 10.1021/es2003028
- Ucan-Marin, F., Arukwe, A., Mortensen, A., Gabrielsen, G. W., Fox, G. A. et Letcher, R. J. (2009). Recombinant transthyretin purification and competitive binding with organohalogen compounds in two gull species (Larus argentatus and Larus hyperboreus). *Toxicol Sci*, 107(2), 440-450. doi: 10.1093/toxsci/kfn240
- UNEP. (2017). Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its In: Proceedings of the twelfth meeting Stonckholm Convention. 23.
- Venier, M. et Hites, R. A. (2008). Flame retardants in the atmosphere near the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, *42*, 4745-4751.

- Verreault, J., Villa, R. A., Gabrielsen, G. W., Skaare, J. U. et Letcher, R. J. (2006). Maternal transfer of organohalogen contaminants and metabolites to eggs of Arctic-breeding glaucous gulls. *Environ Pollut*, 144(3), 1053-1060. doi: 10.1016/j.envpol.2005.10.055
- Weber, R., Watson, A., Forter, M. et Oliaei, F. (2011). Review Article: Persistent organic pollutants and landfills - a review of past experiences and future challenges. *Waste Manag Res*, 29(1), 107-121. doi: 10.1177/0734242X10390730
- Xian, Q., Siddique, S., Li, T., Feng, Y. L., Takser, L. et Zhu, J. (2011). Sources and environmental behavior of dechlorane plus - a review. *Environ Int*, *37*(7), 1273-1284.
- Zeng, Y. H., Luo, X. J., Tang, B., Zheng, X. B. et Mai, B. X. (2014). Gastrointestinal absorption, dynamic tissue-specific accumulation, and isomer composition of dechlorane plus and related analogs in common carp by dietary exposure. *Ecotoxicol Environ Saf, 100*, 32-38. doi: 10.1016/j.ecoenv.2013.11.021

Zheng, X. B., Luo, X. J., Zeng, Y. H., Wu, J. P. et Mai, B. X. (2014). Sources, gastrointestinal absorption and stereo-selective and tissue-specific accumulation of Dechlorane Plus (DP) in chicken. *Chemosphere*, *114*, 241-246. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.04.104

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Ce projet de maîtrise avait pour objectif de déterminer si le goéland à bec cerclé de la colonie de l'Île Deslauriers, étant grandement exposé aux retardateurs de flamme halogénés, était un biovecteur de ces contaminants à l'échelle locale. Ce projet investiguait aussi l'accumulation relative de 35 congénères de PBDE et 13 RFH émergents en déterminant les concentrations retrouvées dans deux compartiments biologiques, soit le plasma et le guano. Ces objectifs réunis visant à donner un portrait du cheminement des contaminants à l'étude (PBDE et RFH émergents), et ainsi établir le potentiel de biotransport de cette espèce pour les RFH.

Ce projet tentait de déterminer l'accumulation relative de RFH dans le plasma et le guano de l'espèce modèle en question dans le but d'établir un potentiel d'absorption/ excrétion des différents RFH. Tout d'abord la quantification des retardateurs de flamme halogénés visés dans le guano et le plasma a permis de confirmer l'exposition importante de cette colonie aux contaminants visés. Seize congénères de PBDE et 5 RFH importants dont le DP et le HBB ont été quantifiés dans le plasma, mais aussi dans le guano, et ce, pour la première fois à notre connaissance dans le guano. Contrairement à ce qui était attendu, aucune différence significative entre les concentrations plasmatiques des mâles et des femelles n'a été trouvée parmi les 40 RFH testés. Par contre, des différences significatives furent établies entre les mâles et les femelles pour ce qui est de leurs concentrations dans le guano pour le DecaBDE et le HBB, les femelles ayant les valeurs les plus élevées. Étant donné l'impossibilité de comparaison entre les deux compartiments biologiques en regard à leur différence d'unité (poids sec vs poids humide), un ratio des concentrations de plasma sur celles du guano fut établi pour chacun des composés, et pour chacun des sexes. Un ratio élevé se voulant le reflet d'une accumulation relative plus importante, et donc un ratio faible représentant une excrétion relative plus importante du composé en question. Une différence significative entre les ratios des mâles et des femelles fut déterminée pour le DP et le BDE-209 (composé majeur du mélange commercial DecaBDE), les femelles démontrant les plus grands ratios. Il fut alors avancé que le processus de détoxification de l'organisme via la ponte d'œufs pourrait en être la cause, les composés les moins halogénés suggérés comme étant les plus favorisés durant la mobilisation vers l'œuf. Ce qui résulta en une accumulation des composés plus fortement halogénés au sein de la femelle. La forte affinité d'association des RFH à haute teneur en halogènes aux protéines plasmatiques telles que la TTR et l'albumine, en plus forte concentration chez la femelle en période d'incubation, serait peut-être aussi en cause. Ces ratios significativement plus élevés chez les femelles peuvent laisser croire à un potentiel d'excrétion de ces mêmes composés (BDE-209 et DP) plus important chez les mâles que chez les femelles, mais ceci n'est encore qu'une hypothèse requérant une étude plus approfondie.

Grâce à l'établissement d'une moyenne de guano excrétée par gramme de poids corporel sur une base quotidienne, il fut possible d'établir un estimé de la quantité de retardateurs de flamme halogénés acheminés via le guano dans l'environnement immédiat du goéland à bec cerclé durant sa période de nidification. Et ce, basé sur les quantités de RFH mesurées dans les échantillons de guano récoltés sur les individus de l'Île Deslauriers. La quantité estimée de RFH redistribués dans le paysage via le guano de la colonie de goélands de l'Île Deslauriers, pendant la période de nidification de 28 jours, se chiffrerait à 1g. Quantité qui semble être infime en comparaison au territoire total fréquenté par les individus de cette colonie, mais qui peut avoir des conséquences importantes sur les écosystèmes compte tenu de la toxicité de ces substances chimiques. Ce projet a donc permis d'établir que le goéland à bec cerclé de la grande région de Montréal est, en effet, un joueur non-négligeable dans le biotransport des retardateurs de flamme halogénés à l'échelle locale, et donc qu'il est crucial d'investiguer d'avantage les conséquences potentielles de ce biotransport sur l'environnement et sur la faune qui fréquente les lieux maintenant à risque de devenir site d'exposition à ces composés toxiques.
BIBLIOGRAPHIE

- Agency, E. C. (2014). Proposal for a Restriction Substance name: bis (pentabromophenyl) ether. (Annex XV Restriction Report). [(p. 342). Helsinki, Finland : European Chemicals Agency.
- Anderson, O. R. J., Phillips, R. A., McDonald, R. A., Shore, R. F., McGill, R. A. R. et Bearhop, S. (2009). Influence of trophic position and foraging range on mercury levels within a seabird community. *Marine Ecology Progress* Series, 375, 277-288. doi: 10.3354/meps07784
- Bao, L. J., You, J. et Zeng, E. Y. (2011). Sorption of PBDE in low-density polyethylene film: implications for bioavailability of BDE-209. *Environ Toxicol Chem*, 30(8), 1731-1738. doi: 10.1002/etc.564
- Beckmen, K. B., Duffy, L. K., Zhang, X. et Pitcher, K. W. (2002). Mercury concentrations in the fur of Steller sea lions and northern fur seals from Alaska. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 1130-1135.
- Bergman, A., Rydén, A., Law, R. J., de Boer, J., Covaci, A., Alaee, M., ... Van der Veen, I. (2012). A novel abbreviation standard for organobromine, organochloride and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals. *Environ. Int.*, 49, 57-82.
- Birnbaum, L. S. et Staskal, D. F. (2003). Brominated Flame Retardants: Cause for Concern? *Environmental Health Perspectives*, 112(1), 9-17. doi: 10.1289/ehp.6559
- Blais, J., Kimpe, L. E., McMahon, D., Keatley, B. E., Mallory, M., Douglas, M. S. et Smol, J. P. (2005). Arctic seabirds transport marine-derived contaminants. *Science 309*, 445.
- Blais, J., Macdonald, R. W., Mackay, D., Webster, E., Harvey, C. et Smol, J. P. (2007). Biologically mediated transport of contaminantsto aquatic systems. *Environmental Science & Technology*, 41(4), 1075-1084.

- Burger, J. et Gochfeld, M. (2004). Metal levels in eggs of common terns (Sterna hirundo) in New Jersey: temporal trends from 1971 to 2002. *Environmental Research*, 94(3), 336-343. doi: 10.1016/s0013-9351(03)00081-1
- Canadian Environmental Protection Act, 1999; Ecological Screening Assessment Report on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) (2006).
- 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 (Larusdelawarensis). *Canadian Journal of Zoology*, 91(10), 689-697. doi: 10.1139/cjz-2013-0008
- Chabot-Giguere, B., Letcher, R. J. et Verreault, J. (2013). In vitro biotransformation of decabromodiphenyl ether (BDE-209) and Dechlorane Plus flame retardants: a case study of ring-billed gull breeding in a pollution hotspot in the St. Lawrence River, Canada. *Environ Int*, 55, 101-108. doi: 10.1016/j.envint.2013.02.008
- Charman, W. N. (2000). Lipids, Lipophilic Drugs, and Oral Drug Delivery—Some Emerging Concepts. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 89(8), 967-978. doi: 10.1002/1520-6017(200008)89:8<967::aid-jps1>3.0.co;2-r
- Chen, D. et Hale, R. C. (2010). A global review of polybrominated diphenyl ether flame retardant contamination in birds. *Environ Int*, *36*(7), 800-811. doi: 10.1016/j.envint.2010.05.013
- Chen, D., Hale, R. C., Watts, B. D., La Guardia, M. J., Harvey, E. et Mojica, E. K.
 (2010). Species-specific accumulation of polybrominated diphenyl ether flame retardants in birds of prey from the Chesapeake Bay region, USA. *Environ Pollut*, *158*(5), 1883-1889. doi: 10.1016/j.envpol.2009.10.042
- Chen, D., La Guardia, M. J., Harvey, E., Amaral, M., Wohlfort, K. et Hale, R. C. (2008). Polybrominated diphenyl ethers in Peregrine falcon (Falco peregrinus) eggs form the northeastern U.S. *Environmental Science and Technology*, 42(20), 7594-7600.
- Chen, D., Letcher, R. J., Burgess, N. M., Champoux, L., Elliott, J. E., Hebert, C. E., ...
 Wilson, L. (2012). Flame retardants in eggs of four gull species (Laridae) from breeding sites spanning Atlantic to Pacific Canada. *Environ Pollut*, 168, 1-9. doi: 10.1016/j.envpol.2012.03.040

- Convention, S. (2009). Adoption of amendments to annexes A, B and C from the fourth meeting held in Geneva from 4 to 8 May 2009. [Dans *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants* (p. 20). Geneva : Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (22 may 2001).
- Convention, S. (2013). Proposal to list decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE) in annexes A, B and/or C to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. [(p. 20) : Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants
- Covaci, A., Harrad, S., Abdallah, M. A., 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. *Environ Int*, *37*(2), 532-556. doi: 10.1016/j.envint.2010.11.007
- Danon-Schaffer, M. N. (2010). *Polybrominated diphenyl ethers in landfills from electronic waste.* (thesis). University of British Columbia.
- Dawson, A. (2000). Mechanisms of endocrine disruption with particular reference to occurrence in avian wildlife: a review. *Ecotoxicoloy*, 9, 59-69.
- Dawson, R. D. et Bortolotti, G. R. (1997). Total plasma protein level as an indicator of condition in wild American kestrels (Falco sparverius). *Can. J. Zool.*, *75*, 680-686.
- Eulaers, I., Jaspers, V. L., Pinxten, R., Covaci, A. et Eens, M. (2014). Legacy and current-use brominated flame retardants in the Barn Owl. *Sci Total Environ*, 472, 454-462. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.11.054
- Evenset, A., Carroll, J., Christensen, G. N., Kallenborn, R., Gregor, D. et Gabrielsen, G. W. (2007). Seabird guano is an efficient conveyer of persistent organic pollutants (POPs) to Arctic lake ecosystems. *Environmental Science & Technology*, 41(4), 1173-1179.
- Evenset, A., Christensen, G. N., Skotvold, T., Fjeld, E., Schlabach, M., Wartena, E. et Gregor, D. (2004). A comparison of organic contaminants in two high Arctic lake ecosystems, Bjørnøya (Bear Island), Norway. *Science of The Total Environment*, *318*(1-3), 125-141. doi: 10.1016/s0048-9697(03)00365-6

- Fernie, K. J., Laird Shutt, J., Ritchie, I. J., Letcher, R. J., Drouillard, K. et Bird, D. M. (2006). Changes in the growth, but not the survival, of American kestrels (Falco sparverius) exposed to environmentally relevant polybrominated diphenyl ethers. *J Toxicol Environ Health A*, 69(16), 1541-1554. doi: 10.1080/15287390500468753
- Fernie, K. J., Shutt, J. L., Mayne, G., Hoffman, D., Letcher, R. J., Drouillard, K. G. et Ritchie, I. J. (2005). Exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): changes in thyroid, vitamin A, glutathione homeostasis, and oxidative stress in American kestrels (Falco sparverius). *Toxicol Sci*, 88(2), 375-383. doi: 10.1093/toxsci/kfi295
- Francois, A., Techer, R., Houde, M., Spear, P. et Verreault, J. (2016). Relationships between polybrominated diphenyl ethers and transcription and activity of type 1 deiodinase in a gull highly exposed to flame retardants. *Environ Toxicol Chem*, 35(9), 2215-2222. doi: 10.1002/etc.3372
- Francois, A. et Verreault, J. (2018). Interaction between deca-BDE and hepatic deiodinase in a highly PBDE-exposed bird. *Environ Res*, *163*, 108-114.
- Gazette, C. (2015). Regulations amending the prohibition of certain toxic substances regulations, 2012. *Queen's Printer for Canada, Ottawa, ON, Canada,* 748-773.
- Gentes, M. L., Letcher, R. J., Caron-Beaudoin, E. et Verreault, J. (2012). Novel flame retardants in urban-feeding ring-billed gulls from the St. Lawrence River, Canada. *Environ Sci Technol*, 46(17), 9735-9744. doi: 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. doi: 10.1016/j.envres.2015.02.036
- 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. *Environ Res*, *154*, 398-424. doi: 10.1016/j.envres.2016.12.033

- Hakk, H., Huwe, J., Low, M., Rutherford, D. et Larsen, G. (2006). Tissue disposition, excretion and metabolism of 2,2',4,4',6-pentabromodiphenyl ether (BDE-100) in male Sprague-Dawley rats. *Xenobiotica*, 36(1), 79-94. doi: 10.1080/00498250500491675
- Hakk, H., Huwe, J. K. et Larsen, G. L. (2009). Absorption, distribution, metabolism and excretion (ADME) study with 2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphenyl ether (BDE-154) in male Sprague-Dawley rats. *Xenobiotica*, 39(1), 46-56. doi: 10.1080/00498250802546853
- Hakk, H., Huwe, J. K., Murphy, K. et Rutherford, D. (2010). Metabolism of 2,2',4,4'tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) in chickens. *J Agric Food Chem*, *58*(15), 8757-8762. doi: 10.1021/jf1012924
- Hakk, H., Larsen, G. et Bowers, J. (2004). Metabolism, tissue disposition, and excretion of 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane (BTBPE) in male Sprague-Dawley rats. *Chemosphere*, 54(10), 1367-1374. doi: 10.1016/j.chemosphere.2003.10.032
- Hakk, H. et Letcher, R. J. (2003). Metabolism in the toxicokinetics and fate of brominated flame retardants—a review. *Environment International*, 29(6), 801-828. doi: 10.1016/s0160-4120(03)00109-0
- Hebert, C. E., Laird Shutt, J., Hobson, K. A. et Chip Weseloh, D. V. (1999). Spatial and temporal differences in the diet of Great Lakes herring gulls (Larus argentatus): evidence from stable isotope analysis. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, *56*, 323-338.
- Hobson, K. A. (1987). Use of stable-carbon isotope analysis to estimate marine and terrestrial protein content in gull diet. *Can. J. Zool.*, *65*(5), 1210-1213.
- Hobson, K. A. (2009). Trophic interactions between cormorants and fisheries: towards a more quantitative approach using stable isotopes. *Waterbirds*, *32*, 481-490.
- 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. *Sci Total Environ*, 479-480, 48-56. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.105

- Huang, H. W., Chang, B. V. et Lee, C. C. (2014). Reductive debromination of decabromodiphenyl ether by anaerobic microbes from river sediment. *Intern Biodeter Biodegr*, 87(60-65).
- Huwe, J., Hakk, H. et Birnbaum, L. S. (2008). Tissu distribution of polybrominated diphenyl ethers in male rats and implications for biomonitoring. *Environmental Science & Technology*, *42*(18), 7018-7024.
- Huwe, J., Hakk, H. et Lorentzsen, M. (2007). Bioavailability and mass balance studies of a commercial pentabromodiphenyl ether mixture in male Sprague-Dawley rats. *Chemosphere*, 66(2), 259-266. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.05.016
- Joshi, M., Bakre, P. P. et Bhatnagar, P. (2013). Avian guano: A non-destructive biomonitoring tool for organic pollutants in environment. *Ecological Indicators*, 24, 284-286. doi: 10.1016/j.ecolind.2012.07.007
- Kelly, B. C., Ikonomou, M., Blair, J. D., Morin, A. E. et Gobas, F. A. P. C. (2007). Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants. *Science*, *317*.
- Kelly, J. F. (2000). Stable Isotopes of carbon and nitrogen in the study of avian and mammalian trophic ecology. *Can. J. Zool.*, *78*(1), 1-27.
- Kemmlein, S., Hahn, O. et Jann, O. (2003). Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from selected consumer products and building materials. *Atmospheric Environment*, *37*, 5485-5493.
- Lavoie, R., Baird, C., King, L., Kyser, K. et Campbell, L. (2014). *Biologicallymediated transport of mercury from winter to breeding sites in migratory piscivorous birds.* (es-2014-02746z). SCHOLARONE, Environmental Science & Technology.
- Letcher, R. J., Marteinson, S. C. et Fernie, K. (2014). Dietary exposure of American kestrels (Falco sparverieus) to decabromodiphenyl ether (BDE-209) flame retardant: Uptake, distribution, debromination and cytochrome P450 enzyme induction. *Environ. Int., 63*, 182-190.
- Li, B., Danon-Schaffer, M. N., Li, L. Y., Ikonomou, M. G. et Grace, J. R. (2012). Occurrence of PFCs and PBDEs in Landfill Leachates from Across Canada. *Water, Air, & Soil Pollution, 223*(6), 3365-3372. doi: 10.1007/s11270-012-1115-7

- Li, Y., Yu, L., Wang, J., Wu, J., Mai, B. et Dai, J. (2013). Accumulation pattern of Dechlorane Plus and associated biological effects on rats after 90 d of exposure. *Chemosphere*, 90(7), 2149-2156. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.10.106
- Mello, F. V., Roscales, J. L., Guida, Y. S., Menezes, J. F. S., Vicente, A., Costa, E. S., . . . Torres, J. P. M. (2016). Relationship between legacy and emerging organic pollutants in Antarctic seabirds and their foraging ecology as shown by d13C and d15N. *Sci Total Environ*, *573*, 1380-1389.
- Metcheva, R., Yurukova, L. et Teodorova, S. E. (2011). Biogenic and toxic elements in feathers, eggs, and excreta of Gentoo penguin (Pygoscelis papua ellsworthii) in the Antarctic. *Environ Monit Assess*, 182(1-4), 571-585. doi: 10.1007/s10661-011-1898-9
- Mi, X. B., Bao, L. J., Wu, C. C., Wong, C. S. et Zeng, E. Y. (2017). Absorption, tissue distribution, metabolism, and elimination of decabrominated diphenyl ether (BDE-209) in rats after multi-dose oral exposure. *Chemosphere*, 186, 749-756. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.08.049
- Michelutti, N., Blais, J., Mallory, M., Brash, J., Thienpont, J., Kimpe, L. E., ... Smol, J. P. (2010). Trophic position influences the efficacy of seabirds as metal biovectors. *PNAS*, 107(23), 10543-10548.
- Michelutti, N., Keatley, B. E., Brimble, S., Blais, J. M., Liu, H., Douglas, M. S., . . . Smol, J. P. (2009). Seabird-driven shifts in Arctic pond ecosystems. *Proc Biol Sci*, *276*(1656), 591-596. doi: 10.1098/rspb.2008.1103
- Mörck, A., Hakk, H., Örn, U. et Klasson-Wehler, E. (2003). Decabromodiphenyl ether in the rat: Absorption, distribution, metabolism, and excretion. *The American Society for Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 31(7), 900-908.
- North, K. D. (2004). Tracking Polybrominated diphenyl ether releases in waste water treatment plant effluent, Palo Alto, California. *Environmental Science and Technology*, 38(17), 4484-4488.
- Oehlert, G. W. (1992). A Note on the Delta Method. *The American Statistician*, 46(1), 27-29.
- Örn, U. et Klasson-Wehler, E. (1998). Metabolism of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether in rat and mouse. *Xenobiotica*, *28*(2), 199-211.

- Palm, A., Cousins, I. T., Mackay, D., Tysklind, M., Metcalfe, C. et Alaee, M. (2002). Assessing the environmental fate of chemicals of emerging concerns: a case of study of the polybrominated diphenyl ethers. *Environmental Pollution*, 117, 195-213.
- Patenaude-Monette, M., Bélisle, M. et Giroux, J. F. (2014). Balancing Energy Budget in a Central-Place Forager: Which Habitat to Select in a Heterogenous Environment? *PLoS One*, 9(7), 1-12. doi: 0.1371/journal.pone.0102162
- Potter, K. E., Watts, B. D., La Guardia, M. J., Harvey, E. P. et Hale, R. C. (2009).
 Polybrominated diphenyl ether flame retardants in Chesapeake Bay region, USA, Peregrine falcon (Falco pregrinus) eggs: urban/rural trends. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28
 (5), 973-981.
- R Core Team. (2017). *R: A language and environment for statistical computing*. Vienna, Austria. Récupéré de https://www.r-project.org/
- Ramos, R., Ramírez, F., Sanpera, C., Jover, L. et Ruiz, X. (2009). Feeding ecology of yellow-legged gulls Larus michahellis in the western Mediterranean: a comparative assessment using conventional and isotopic methods. *Marine Ecology Progress Series*, 377, 289-297. doi: 10.3354/meps07792
- Rauert, C., Harrad, S., Stranger, M. et Lazarov, B. (2015). Test chamber investigation of the vol- atilization from source materials of brominated flame retardants and their subse- quent deposition to indoor dust. *Indoor Air*, *25*, 393-404. doi: 0.1111/ina.12151
- Ren, X. M., Guo, L. H., Gao, Y., Zhang, B. T. et Wan, B. (2013). Hydroxylated polybrominated diphenyl ethers exhibit different activities on thyroid hormone receptors depending on their degree of bromination. *Toxicol Appl Pharmacol*, 268(3), 256-263. doi: 10.1016/j.taap.2013.01.026
- Richardson, S. J., Bradley, A. J., Duan, W., Wettenhall, R. E. H., Harms, P. J. et Babon, J. J. (1994). Evolution of marsupial and other vertebrate thyroxine-binding plasma proteins. *American Journal of Physiology*, 266(4), 1359-1370.

- Ricklund, N., Kierkegaard, A., McLachlan, M. S. et Wahlberg, C. (2009). Mass balance of decabromodiphenyl ethane and decabromodiphenyl ether in a WWTP. *Chemosphere*, 74(3), 389-394. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.09.054
- Ross, P. S., Couillard, C. M., Ikonomou, M. G., Johannessen, S. C., Lebeuf, M., Macdonald, R. W. et Tomy, G. T. (2009). Large and growing environmental reservoirs of Deca-BDE present an emerging health risk for fish and marine mammals. *Mar Pollut Bull*, 58(1), 7-10. doi: 10.1016/j.marpolbul.2008.09.002
- Salamova, A. et Hites, R. A. (2011). Dechlorane Plus in the atmosphere and precipitation near the Great Lakes. *Environ Sci Technol*, 45, 9924-9930.
- Schecter, A., Colacino, J., Patel, K., Kannan, K., Hun Yun, S., Haffner, D., ... Birnbaum, L. S. (2010). Polybrominated diphenyl ether levels in foddstuffs collected from three locations from the United States. *Toxicol Appl Pharmacol*, 243(2), 217-224.
- Shen, L., Jobst, K. J., Reiner, E. J., Helm, P. A., McCrindle, R., Taguchi, V. Y., ... Brindle, I. D. (2014). Identification and occurrence of analogues of dechlorane 604 in Lake Ontario sediment and their accumulation in fish. *Environ Sci Technol*, 48(19), 11170-11177. doi: 10.1021/es503089c
- Signa, G., Mazzola, A., Tramati, C. D. et Vizzini, S. (2013). Gull-derived trace elements trigger small-scale contamination in a remote Mediterranean nature reserve. *Mar Pollut Bull*, 74(1), 237-243. doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.06.051
- Soderstrom, G., Sellstrom, U., de Wit, C. A. et Tysklind, M. (2004). Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE-209). *Environ Sci Technol, 38*, 127-132.
- 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. *Sci Total Environ*, 599-600, 1903-1911. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.04.246
- St-Amand, A., Mayer, P. et Blais, J. (2008). Seasonal trends in vegetation and atmospheric concentrations of PAHs and PBDEs near a sanitary landfill. *Atmospheric Environment*, 42(13), 2948-2958. doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.12.050

- Sun, Y., Luo, X., Wu, J., Mo, L., Chen, S., Zhang, Q., ... Mai, B. (2012). Species- and tissue-specific accumulation of Dechlorane Plus in three terrestrial passerine bird species from the Pearl River Delta, South China. *Chemosphere*, 89(4), 445-451. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.05.089
- Sverko, E., Tomy, G., Reiner, E. J., Li, Y.-F., McCarry, B. E., Arnot, J. A., ... Hites, R.
 A. (2011). Dechlorane Plus and related compounds in the environment: A review. *Environ Sci Technol*, 45, 5088-5098. doi: 10.1021/es2003028
- Ucan-Marin, F., Arukwe, A., Mortensen, A., Gabrielsen, G. W., Fox, G. A. et Letcher, R. J. (2009). Recombinant transthyretin purification and competitive binding with organohalogen compounds in two gull species (Larus argentatus and Larus hyperboreus). *Toxicol Sci*, 107(2), 440-450. doi: 10.1093/toxsci/kfn240
- UNEP. (2017). Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its In: Proceedings of the twelfth meeting Stonckholm Convention. 23.
- Van den Steen, E., Eens, M., Covaci, A., Dirtu, A. C., Jaspers, V. L., Neels, H. et Pinxten, R. (2009). An exposure study with polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in female European starlings (Sturnus vulgaris): toxicokinetics and reproductive effects. *Environ Pollut*, 157(2), 430-436. doi: 10.1016/j.envpol.2008.09.031
- Venier, M. et Hites, R. A. (2008). Flame retardants in the atmosphere near the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, *42*, 4745-4751.
- Verreault, J., Villa, R. A., Gabrielsen, G. W., Skaare, J. U. et Letcher, R. J. (2006). Maternal transfer of organohalogen contaminants and metabolites to eggs of Arctic-breeding glaucous gulls. *Environ Pollut*, 144(3), 1053-1060. doi: 10.1016/j.envpol.2005.10.055
- Weber, R., Watson, A., Forter, M. et Oliaei, F. (2011). Review Article: Persistent organic pollutants and landfills - a review of past experiences and future challenges. *Waste Manag Res*, 29(1), 107-121. doi: 10.1177/0734242X10390730
- Xian, Q., Siddique, S., Li, T., Feng, Y. L., Takser, L. et Zhu, J. (2011). Sources and environmental behavior of dechlorane plus - a review. *Environ Int*, *37*(7), 1273-1284.

- Yin, X., Xia, L., Sun, L., Luo, H. et Wang, Y. (2008). Animal excrement: a potential biomonitor of heavy metal contamination in the marine environment. *Sci Total Environ*, 399(1-3), 179-185. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.03.005
- Zeng, Y. H., Luo, X. J., Tang, B., Zheng, X. B. et Mai, B. X. (2014). Gastrointestinal absorption, dynamic tissue-specific accumulation, and isomer composition of dechlorane plus and related analogs in common carp by dietary exposure. *Ecotoxicol Environ Saf*, 100, 32-38. doi: 10.1016/j.ecoenv.2013.11.021
- Zheng, X. B., Luo, X. J., Zeng, Y. H., Wu, J. P. et Mai, B. X. (2014). Sources, gastrointestinal absorption and stereo-selective and tissue-specific accumulation of Dechlorane Plus (DP) in chicken. *Chemosphere*, 114, 241-246. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.04.104