

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

RETARDATEURS DE FLAMME ET FAUNE URBAINE :
EXPOSITION ATMOSPHÉRIQUE ET BIOACCUMULATION CHEZ LE
GOÉLAND À BEC CERCLÉ

THÈSE PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN BIOLOGIE

PAR
MANON SORAISS

DÉCEMBRE 2020

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.10-2015). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Cette thèse honore l'investissement public québécois et canadien à l'origine de ce projet de doctorat qui n'aurait jamais vu le jour sans le concours financier du Fond de Recherche du Québec – Nature et Technologie et de la Chaire de recherche du Canada en toxicologie comparée des espèces aviaires de Jonathan Verreault. Des fonds additionnels émanant de la Society of Environmental Toxicology and Chemistry, du Centre des Sciences Biologiques du Québec, du Centre d'Étude de la Forêt, de MITACS, de la Fondation de la Faculté des Sciences de l'UQAM ont contribué à ma participation à sept congrès nationaux et internationaux, et ont permis mon stage de recherche à l'Université de Tel-Aviv. J'exprime ici mon infinie gratitude aux comités qui ont décidé d'investir dans mon projet de recherche et qui m'ont permis de faire une expérience académique formatrice et exaltante. Néanmoins, cette thèse est indéniablement le fruit d'un formidable travail d'équipe et je souhaite adresser mes remerciements à celles et ceux qui, par leur travail, leur accompagnement et leur soutien, ont grandement contribué à la réussite de ce projet.

À Jonathan Verreault, professeur de l'Université du Québec à Montréal, mon directeur, celui qui m'a fait confiance tout au long de cette traversée de six ans pour mener à bien ce projet. Travailler avec toi m'a appris que l'audace est l'étincelle de la recherche et qu'il faut parfois sortir des sentiers battus pour aller plus loin. La route que j'ai choisie n'a pas été la plus courte ni la plus facile, mais tu m'as laissée explorer et j'ai écrit ma thèse avec passion du début à la fin. Merci Jonathan.

À Jean-François Giroux, professeur de l'Université du Québec à Montréal, mon directeur, celui qui m'a fait mettre le nez dehors. Avoir été ton étudiante a donné une

tout autre dimension à mon doctorat. Alors que ta riche carrière universitaire touche à sa fin, j'ai eu le privilège de bénéficier de ton expérience, de ta rigueur et de ton accompagnement, et tu as ouvert pour moi de nombreuses portes sur l'extérieur. Grâce à toi, il n'y a pas eu que la théorie, il y a eu l'observation et l'application... et de beaux voyages! Merci Jean-François.

À Marc Mazerolle, professeur de l'Université Laval, mon directeur, celui qui m'a patiemment guidée dans les nébuleuses de la statistique pour me permettre de tirer le meilleur de mes travaux. Diriger un étudiant à distance n'est pas une tâche facile, surtout en position de troisième directeur, mais ton dévouement, ta pédagogie et l'élégance de ton approche analytique ont amplement façonné cette thèse. Merci Marc.

À Pierre Drapeau, professeur de l'Université du Québec à Montréal, Kyle Elliott, professeur de McGill University, et Pierre Legagneux, professeur de l'Université Laval, membres du jury d'évaluation de cette thèse. L'évaluation d'une thèse est une étape clé du doctorat dont elle est issue. Je suis très reconnaissante d'avoir bénéficié de votre rigueur et de vos perspectives scientifiques respectives pour l'évaluation de la mienne. Au-delà de l'aspect académique, vos appréciations enthousiastes de mon travail me donnent le sentiment d'entrer dans le cercle de la recherche universitaire et une satisfaction immense. Merci à vous trois.

À Ali Rezaei, alumnus de l'Université du Québec à Montréal, ingénieur en électronique, celui qui a conçu l'échantillonneur miniature sur lequel repose l'ensemble de cette thèse. Ali, mon doctorat commençait avec un véritable défi, mais ta collaboration et ton dévouement m'ont permis de le relever haut la main. Merci Ali.

À Pernilla Bohlin, Ronald Hites, Frank Wania, Miriam Diamond, and Joseph Okeme, experts universitaires de l'analyse des contaminants de l'air. En m'aiguillant dans la

conception de l'échantillonneur d'air miniature ou en accompagnant mes premières analyses, vous avez grandement contribué au lancement de ce projet un peu fou. Merci à vous cinq.

À Ling Wang, technicienne chimiste, mon amie, celle qui a été ma plus fidèle alliée tout au long de ce doctorat. J'ai une admiration immense pour ta rigueur, ton savoir-faire et ta constance qui ont été la garantie de résultats fiables et solides avec lesquels j'ai pu écrire une thèse dont je suis fière. Ton amitié et ta confiance ont largement dépassé les frontières de la relation de travail cordiale et ont été un soutien de chaque jour. Merci Ling.

À Antoine Simond, docteur en biologie, mon partner toute épreuve, celui sans qui ces années de doctorat n'auraient jamais eu autant de sens et auraient été bien plus difficiles. Cinq ans, Antoine, cinq ans! Cinq ans côté à côté (plutôt dos à dos), dans les meilleurs moments comme à l'assaut des obstacles les plus ardu. Ton calme et ta patience ont beaucoup canalisé mon impulsivité et te savoir dans notre bureau tout le long a été une source intarissable de réconfort et de motivation. Je pense qu'une part de moi pensera à toi à 17:00 pour le restant de mes jours. C'était un privilège de suivre ce bout de route en ta compagnie et je te souhaite une brillante carrière. Merci Antoine.

À Anaïs Kerric, doctorante du laboratoire Verreault, mon padawan, celle qui a repris le flambeau avec enthousiasme et dévouement. Ma chère Anaïs, j'ai laissé un sacré paquet de sueur et même un morceau de mon cœur sur Deslauriers. Je tenais ce flambeau de la grande Marie-Line Gentes et je l'ai porté pendant trois années avec passion et fierté. Il y a deux ans, j'appréhendais beaucoup le moment de confier mon île aux goélands à quelqu'un d'autre mais j'ai eu confiance en toi dès ton premier jour à l'UQAM et j'ai eu le plus grand des plaisirs à accompagner tes premiers pas dans la

colonie. Grâce à toi, j'ai pu m'éloigner le cœur léger vers la suite. Ce n'était pas gagné d'avance... Je te souhaite le meilleur. Merci Anaïs.

À Jeanne Clermont-Beaudoin, alumnus du laboratoire Giroux, ma sœur des îles de Varennes, celle qui m'a appris que "ce n'est pas parce qu'un caillou est petit qu'il est tendre". Travailler avec toi a été indispensable au succès de mon échantillonnage. Ta confiance et tes encouragements ont été le soleil des mauvais jours. Ton talent scientifique et ton exigence intellectuelle ont été une source d'inspiration et de réflexion, et nos discussions m'ont fait beaucoup avancer quand elles ne m'ont pas irrésistiblement divertie. Je te souhaite de trouver autant de soutien à Rimouski que tu m'en a apporté pendant mon doctorat et évidemment, tout le succès que tu mérites. Merci Jeanne.

À Francis Saint-Pierre, technicien de la faune, mon Capitaine et mon ami, celui qui m'a emmenée sur une colonie d'oiseaux migrateurs pour la première fois de ma vie. Je ne me souviendrai malheureusement pas de chaque minute passée sur le terrain, mais je garderai à tout jamais gravés dans ma mémoire mon premier goéland, ma première bernache du Canada, mon premier guillemot à miroir, mon premier petit pingouin, mon premier eider à duvet et mon premier macareux moine, ceux que tu es allé capturer pour moi qui n'en avais jamais tenu. Je n'oublierai jamais la confiance avec laquelle tu as mis ces oiseaux dans mes mains, en feignant de ne pas voir ma confusion, comme pour me donner ma place dans l'équipe. Je n'oublierai jamais ma première bague et je n'oublierai jamais mon premier bateau ni mon premier hélicoptère. Travailler avec toi a été un privilège. Avec bienveillance et patience (la plupart du temps), tu m'as appris le meilleur de ce qui fait de moi une biologiste et je suis fière d'avoir acquis un savoir-faire estampillé "Saint-Pierre". Ton talent a été la pierre angulaire du succès de mon échantillonnage. Ton amitié et tes encouragements ont été de puissants moteurs qui m'ont poussée à travers ce doctorat. Ton amour du fleuve et de ses îles m'ont nourrie d'émerveillement et les plus belles choses que j'ai

vues au Québec, c'est toi qui me les as montrées. J'aimerais te souhaiter que le vent continue de souffler dans tes voiles, mais je connais ton mépris pour les yachts à guenille alors du fond du cœur, je te souhaite le meilleur. Et souvenons-nous : "You can't always get what you want, but if you try sometimes, you get what you need". Merci Francis.

À Marie-Claude Murray, biologiste et alumnus de l'Université du Québec à Montréal, celle qui a accompagné mes tous premiers pas sur l'Île Deslauriers et derrière un pupitre de démonstratrice de laboratoire. Ton aide, ton amitié et ta passion des oiseaux ont joliment marqué ma première année de terrain. Merci Marie-Claude.

Aux étudiantes et étudiants qui se sont enrôlés sur le terrain à mes côtés pendant les printemps 2015, 2016 et 2017, celles et ceux qui sont venus collecter leurs données, perfectionner leurs formations au cours de leurs stages ou simplement donner un coup de main : Roxanne Camiré, Ludovic Brown, Juliette Frappier-Leconte, Joey Chamard, Margot et Louise Dalisson, Julien Labrie, Valérie Lahaie, François Chamberland, Maxime Lahournat, Téo Barracho, Daphné Rondeau-Geoffrion, Arlette Fauteux, Madeleine-Zoé Corbeille-Robitaille et Enias Antoine. Sans vous, ce projet de thèse aurait tout simplement été irréalisable et je vous remercie chaleureusement pour votre implication, la qualité de votre travail et la belle attitude de chacun d'entre vous. Avoir été le capitaine de ces équipes a été un privilège et un plaisir immense. Merci à vous toutes et tous.

À Catherine Lavallée-Chouinard et Éric Guimond, biologistes et assistants de recherche, qui m'ont offert leur soutien sur le terrain aux printemps 2017 et 2018. Ce n'est pas facile de marcher dans les traces du technicien senior des îles de Varennes mais vous avez toujours répondu présent et le terrain a continué de rouler! Merci Catherine et Éric.

À Alfred Jaouich, professeur de l'Université du Québec à Montréal, qui m'a permis de stationner mon bateau dans la cour de sa magnifique propriété de Verchère au péril de sa pelouse pendant deux saisons de terrain. Votre générosité m'a rendue un fier service et m'a énormément facilité la vie. Merci Alfred.

À Pierre Molina, Luana Graham-Sauvé et Maxime Allard, biologistes de Services Environnementaux Faucon Inc., qui m'ont ouvert les portes de leurs volières de Saint-Lazare pour me permettre de compléter une étape fondamentale de mes expérimentations. Sans votre aide et vos conseils d'expert, il m'aurait été bien difficile de faire aboutir le dernier chapitre de mon doctorat. Votre générosité et votre accueil chaleureux ont été un rayon de soleil sur mon parcours de doctorat. Merci Pierre, Luana et Maxime.

À Mel Desrochers, géographe du Centre d'étude de la forêt, ma grande amie marcheuse du monde, celle qui m'a coachée sans relâche vers l'aboutissement de ma thèse de doctorat. Mel, il me faut indiscutablement souligner la générosité avec laquelle tu m'as fait profiter de ton immense expertise dans le domaine de la géomatique, de la conservation et de l'enseignement, ainsi que ta pédagogie, ta patience, ta disponibilité et l'intérêt que tu portes à mon travail. Mais alors que j'écris ce paragraphe, nous sommes déjà le 20 octobre 2019 et un peu plus tôt, en ce dimanche d'automne pluvieux, tu as pris ton auto pour venir me cueillir à l'UQAM, où j'ai passé la journée à me frapper la tête contre un nouveau mur. Dans la plus totale improvisation, tu m'a conduite à ton refuge de Verdun et cuisiné un délicieux souper. Comme toujours, tu m'as longuement écoutée. Comme toujours, tu as trouvé les mots qu'il fallait, ceux d'une amie, mais aussi ceux d'une universitaire généreuse de conseils avisés. Comme toujours, tu m'as convaincue que demain sera un autre jour et que j'allais y arriver. Et puis tu m'as changé les idées. Tu as ouvert un atlas, sorti tes photos du Yukon et en me versant un verre de Whisky, tu m'as rappelé que bientôt, on fera nos sacs et on ira y faire une balade. Et comme si la soirée n'était pas

assez réussie, tu m'as tirée dans un bar rempli de joueurs de volleyball de 6 pieds 5 sur le chemin du retour. Vraiment, un sans faute. Ma chère Mel, jusqu'à ce soir, je ne savais pas par où commencer pour te remercier, mais c'est qu'il y a tellement à dire de ces deux dernières années d'amitié. Je m'en remets donc à la mémoire de cette soirée qui pourrait sembler anodine, mais qui a fait tout une différence. Merci Mel.

Aux étudiants du centre TOXEN, celles et ceux qui ont rendu ces années d'étude au SB-3650 si agréables. J'ai une pensée particulière pour Romy Técher, Maxime Gauthier, Carla Mahé, Christine Dépatie, Alexandre Bernier-Graveline, Aymeric Rolland, Alice Blanchard, Charbel Hannah et Jusitne Hadrava. Vous côtoyer a toujours été un immense plaisir et un très grand soutien. Je vous souhaite beaucoup de succès. Merci à toutes et à tous.

À tous les professeurs, biologistes et professionnels de recherche de l'Université du Québec à Montréal et d'ailleurs, ceux qui m'ont témoigné leur intérêt, fait profiter de leur expérience et apporté leur soutien. J'ai une pensée particulière pour Catherine Jumarie, Monique Boily, Maikel Rosabal, Daniel Rivest, Raphaël Lavoie, Alain Dandurand, André Gervais, Simond Paradis, Touffik Selhi, Luc Dubé, Pierre Drapeau, Pierre-Olivier Montiglio, Kyle Elliott et Magali Houde. Vous avez grandement contribué à donner son sens à mon cheminement académique, intellectuel et humain. Merci à toutes et à tous.

À Catherine Jolin, Stephan Chaix et Sophie Malavoie, mes bonnes fées du Cœur des Sciences, celles qui ont parsemé mon parcours universitaire des plus belles opportunités de communiquer mon message au plus grand nombre. J'ai beaucoup grandi grâce à vous. Votre générosité, votre intérêt pour mon travail et votre amitié ont été un d'un grand soutien pendant ces dernières années. Voguer au Cœur des Sciences en votre compagnie, c'était une véritable bouffée d'oxygène. Merci à toutes les trois.

À Orr Spiegel, professeur de l'Université de Tel-Aviv, rassembleur d'esprits, celui qui m'a accueillie dans son laboratoire comme sa propre étudiante pendant mon stage en Israël à l'été 2018 et qui m'a accompagnée pas à pas dans l'étude de l'accélération. Ton enthousiasme et ta curiosité m'ont inspiré le second souffle de mon doctorat et ton immense expertise, si généreusement partagée, m'a permis d'aller au-delà de mes premiers objectifs. Grâce à toi, c'est une nouvelle paire de jumelles que je me suis offerte au cours de ce séjour en Israël, un nouveau regard sur le monde et sur la science. Merci Orr.

À mes collègues et amis de l'Université de Tel-Aviv, Michal Handel, Miki Bar-Ziv, Mia Maor, Oded Gal, Snir Halle, Nili Anglister, Tovale Solomon, Guilad Friedemann et Shai Cahani, celles et ceux qui m'ont si chaleureusement intégrée dans leur équipe et qui m'ont conduit à tellement d'endroits à travers Israël. Ahiot, ahim, vous m'avez réservé un accueil des plus extraordinaires. Avec patience et générosité, vous m'avez laissé observer votre travail, vous m'avez invitée à participer et en seulement trois mois à vos côtés, j'ai énormément appris. J'ai même vu des cigognes à Beit Shean, finalement. Pendant mon séjour parmi vous, Tel-Aviv est devenu mon havre de régénération mentale et je n'oublierai jamais votre amitié. *תודה רבה*

À Martin Patenaude-Monette, biologiste et bédéiste, mon collègue et ami, celui qui pense toujours à moi pour les jobs les plus chouettes. Ton retour à l'UQAM a été toute une impulsion dans mon cheminement. Ton intérêt pour mon travail et nos longues discussions « GIS/oiseaux » m'ont souvent redonné la perspective et la motivation nécessaire pour continuer de chercher plus loin. Ta bonne humeur et ton amitié ont été de précieux soutiens pendant cette aventure. Merci Martin.

À Chloé F. Desjardins, alumnus du centre TOXEN et élèveuse de cellules, mon amie, celle qui m'a appris à prendre le Boisbriand. Ta présence à mes côtés tout le long de la toute première année de mon doctorat a été simplement déterminante. Avec passion,

bienveillance et cette délicieuse légereté dont tu as le secret, tu m'as aidée à construire de solides fondations pour ce qui est à date le plus grand projet de ma courte vie. Les tatoués de ton bras gauche qui porte le goéland que je montre dans toutes mes présentations et dans cette thèse me rappellent toujours d'excellents souvenirs. « Je pars au vent et [ton] souffle me libère, je me fous de la poussière, le beat en dedans et la tête dans les airs, le cœur par le chignon du cou ». Je te souhaite le meilleur. Merci Clo.

À Anthony François, alumnus du centre TOXEN, sauveur de baleines et break dancer, mon ami, celui avec qui chaque discussion mène très loin. Anthony Marie Valéry, avec toi, on voyage par l'esprit et ça libère. Avec toi, on parle d'oiseaux, de baleines et d'êtres humains sans jamais répéter les mêmes choses. Avec toi, on trouve un meilleur angle de vue, plus drôle et plus abordable, parfois très surprenant. Avec toi, les heures passent comme des secondes et on lâche prise. Avec toi, vive la vie. Merci Anthony.

À Julie Reinling, alumnus du centre TOXEN et cultivatrice de la terre, mon amie du vieux pays, celle qui m'a aidée à garder les pieds sur terre et le regard à l'horizon ces cinq dernières années. Tu m'as d'abord prise sous ton aile d'uqamienne, tu m'as montré tous les « trucs » qu'il fallait savoir, fait profité de ton talent d'oratrice et tu m'as fait rentrer au Cœur des Sciences. Et puis tu m'as prise sous ton aile de Québécoise d'adoption, en m'ouvrant grand la porte de la maison du bonheur. Sur les hauteurs d'Hochelaga, j'ai trouvé les épaules les plus solides, les oreilles les plus attentives et des encouragements infatigables. J'y ai trouvé ton amitié, celle de Louis-Philippe Auger, et à chaque fois que je repars, je me souviens que la vie est belle et qu'elle ne s'arrête pas aux portes de l'université. Merci Julie.

À Pablo Morales, mon âme-frère, celui avec qui j'ai marché le monde et vécu dans un livre d'aventure pendant de si belles années. Ces années de doctorat ont été

exigeantes, mais j'étais prête. Rassasiée par notre grand voyage, ma bougeotte maladive a laissé place à l'envie de me concentrer et de m'atteler à l'élaboration de cette thèse. C'était une nouvelle route que j'empruntais seule mais jamais vraiment sans toi. Tu as toujours cru en moi et tu m'as regardée franchir les étapes de mon doctorat avec la conviction que j'allais toutes les surmonter. Ton oreille attentive a souvent été un soutien de la première heure, même à l'autre bout de la planète. Qui d'autre que toi se serait documenté sur l'accélération des oiseaux, des avions et des ascenseurs pour me rassurer quand je ne trouvais pas de sens aux données que j'analysais en Israël ? Merci Pablo.

À Roseline Valley, ma mère, celle qui m'a appris à toujours voir le verre à moitié plein et à ne jamais baisser les bras. Les parents disent souvent à leurs enfants « Attention où tu mets les pieds ! » Toi, tu m'as dit « Marche, ma fille ». J'ai marché tôt. Et pour faire comme toi, j'ai marché loin. Je n'ai jamais peur de ce qui arrive devant parce que quand je regarde derrière moi, tu es toujours là pour me dire que si je suis mon instinct, c'est probablement la bonne direction. Ta confiance et le courage que tu m'inspires m'ont façonné un esprit libre et des jambes solides, tout ce qu'il fallait pour écrire une thèse de doctorat dont je suis fière. J'ajoute qu'en tant que mécène des mauvais jours, tu as pleinement contribué à la réussite de ce projet. Je n'y serai jamais arrivée sans toi. Merci Maman.

À Julie Sorais, ma sœur, celle qui m'aura sans doute le plus manqué ces dernières années. Ma sœur, il n'y a aucune joie que je ne t'ai partagée, aucune angoisse que tu n'aises su entendre, aucun réconfort que tu n'aises su me procurer, aucun courage que tu n'aises su m'insuffler. Depuis que je suis partie au Québec pour mon doctorat, tu n'as jamais cessé de me téléphoner quand tu prenais la route vers une nouvelle maison à estimer, en chemin pour ton entraînement de handball ou quand tu trouvais une grenouille dans ta maison. Mois après mois, tu n'as jamais cessé de mépriser l'horaire et la distance, pourvu que le lien ne se brise pas. Tu n'as jamais cessé de me

rappeler que ne suis pas juste une universitaire qui court après un drôle de sésame, mais que je suis toujours ta grande sœur, une femme chanceuse d'avoir des personnes fabuleuses comme toi qui l'attendent encore au port. Tu as continué d'être mon Roc Tête-Dure, même avec un océan entre nous. Sans toi non plus, je n'y serais pas arrivée. Merci Julie.

À ma famille, au Gatinais libéré et à mes amis d'Europe et du Québec, aux Tartines de la Dame, aux volleyeurs de Père Marquette, merci. Merci à tous de m'avoir si patiemment soutenue.

DÉDICACE

À Marie-Line Gentes
À Léo Valley
À Nicolas Mégrier

Tous les quatre pas, il y en a trois pour vous.

*À ma grand-mère Josiane,
qui voulait que je continue d'aller à l'école.*

AVANT-PROPOS

Ce travail de recherche et la thèse qui en résulte ont été réalisés dans le contexte d'une collaboration universitaire débutée en 2010 à l'Université du Québec à Montréal entre Jonathan Verreault, professeur du centre TOXEN et détenteur de la Chaire de recherche du Canada en toxicologie comparée des espèces aviaires, et Jean-François Giroux, professeur du Groupe de recherche en écologie comportementale et animale. C'est en 2009 que Jean-François Giroux amorça l'étude de la colonie de goélands à bec cerclé de l'Île Deslauriers (Varennes, QC), face au désarroi des municipalités alentour qui ne savaient que faire de ces oiseaux un peu trop présents. Jonathan Verreault proposa par la suite d'utiliser ces goélands urbains comme sentinelles pour comprendre comment la faune urbaine s'expose aux retardateurs de flamme halogénés, ainsi que les effets d'une telle exposition.

J'ai d'abord hésité à soumettre ma candidature au projet de doctorat de Jonathan Verreault. En 2014, je voulais étudier les milieux côtiers. Mais mener une étude écotoxicologique en posant des balises GPS sur des oiseaux, c'était bien trop tentant. Par ailleurs et surtout, ce qui n'était d'abord qu'une simple problématique scientifique m'est rapidement apparu comme un enjeu majeur. À l'ère de la réflexion environnementale, alors que l'attention est plus souvent portée sur les symptômes que sur les causes des dérèglements écologiques, il me semblait crucial de remonter aux sources de l'exposition de la faune sauvage à des produits chimiques que nous utilisons quotidiennement.

Ce projet de doctorat visait principalement l'intégration de l'exposition atmosphérique de la faune aux retardateurs de flammes halogénés dans la grande équation de la circulation environnementale de ces contaminants chimiques issus de l'activité humaine. Bien que l'air constitue un médium reconnu pour le transport des retardateurs de flamme, l'exposition atmosphérique de la faune n'avait alors jamais été étudiée. Appréhender l'exposition atmosphérique des goélands à bec cerclé dans leur écosystème urbain et l'ensemble des paramètres environnementaux associés nécessitait le développement d'une nouvelle méthode auquel s'est joint Marc Mazerolle (Université Laval) en sa qualité d'écologiste et de biostatisticien. Le défi initial de ce projet a été le développement d'un outil de mesure de l'exposition des goélands aux retardateurs de flamme transportés dans l'air : un échantillonneur passif d'air miniature adaptable aux oiseaux a donc été développé en collaboration avec Ali Rezaei (UQAM), Miriam Diamond (Université de Toronto) et Joseph Okeme (Université de Toronto). Afin de tenir compte du comportement des goélands au sein des sources d'exposition identifiées dans le paysage urbain, le mouvement des goélands a été étudié à partir de leur accélération. L'analyse de l'accélération s'est déroulée au cours d'un stage de recherche au laboratoire de Orr Spiegel (Université de Tel-Aviv), expert du mouvement animal.

L'objectif de ce projet est en grande partie atteint puisque l'exposition atmosphérique à certains composés a pu être empiriquement démontrée et associée à leur bioaccumulation chez le goéland à bec de la région de Montréal. De plus, des sources d'exposition locales ont pu être identifiées. Cependant, plusieurs paramètres de l'équation restent à découvrir et comme tout bon travail de recherche, celui-ci a amené de nouvelles questions. Les résultats de cette étude ont fait l'objet de communications orales dans le cadre de quatre congrès nationaux, trois congrès internationaux, à la Direction générale du suivi de l'état de l'environnement du gouvernement du Québec, au congrès de l'Association des biologistes du Québec et à Environnement et changement climatique Canada. Le premier chapitre de cette thèse

a été publié en avril 2017 dans *Science of the Total Environment* et le second a été publié en janvier 2020 dans *Environment International*. Le troisième chapitre est en révision pour une prochaine publication dans *Environment International*.

Finalement, suivre la piste des goélands de l'Île Deslauriers m'a conduite bien plus loin que je ne l'entrevoyais au départ. Si la destination annoncée dans ma proposition de recherche en 2015 est aujourd'hui atteinte, la feuille de route est plus riche et complexe que celle qui était alors prévue. Les résultats que l'on voulait obtenir sont bien là, mais agrémentés de quelques couches d'informations supplémentaires qui, je crois, arriment plus solidement ce travail à son contexte écologique. Ces détours qui m'ont permis d'enrichir cette thèse ont été entrepris au fil des rencontres scientifiques, des conseils avisés de mes pairs, et de toutes les expertises qui se sont mises à ma disposition en cours de route. Bonne lecture.

« Car la géographie du marin n'est pas toujours celle du cartographe pour qui un cap est un cap, avec sa longitude et sa latitude. Pour le marin, un grand cap représente un ensemble à la fois très simple et extrêmement compliqué de cailloux, de courants, de mers déferlantes et de mers belles, de jolies brises et de coups de vents, de joies et de peurs, de fatigues, de rêves, de mains qui font mal, de ventre vide, de minutes merveilleuses et parfois de souffrance.

Un grand cap, pour nous, ne peut pas être traduit seulement en longitude et latitude. Un grand cap a une âme, avec ses ombres et ses couleurs, très douces, très violentes. Une âme aussi lisse que celle d'un enfant, aussi dure que celle d'un criminel. Et c'est pour ça qu'on y va. »

Bernard Moitessier (1925-1994), navigateur, dans *La Longue Route*, 1971

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	xiv
LISTE DES FIGURES.....	xxii
LISTE DES TABLEAUX.....	xxix
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES	xxxvi
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS	xxxvii
RÉSUMÉ	xxxviii
ABSTRACT	xl
INTRODUCTION	1
0.1 L'urbain et l'industrie	1
0.2 La chimie contre le risque d'incendie.....	2
0.2.1 L'ère des PBDE.....	3
0.2.2 L'émergence de RFH alternatifs	6
0.2.3 Circulation environnementale des RFH	8
0.2.4 Le fardeau des RFH	11
0.3 Les espèces aviaires, modèles d'exposition <i>in-situ</i>	13
0.3.1 Des oiseaux sentinelles	13
0.3.2 Le cas des goélands à bec cerclé de l'Île Deslaurier.....	16
0.4 Questions de recherche	26
0.4.1 Problématique	26
0.4.2 Objectifs et hypothèses	26
0.5 Les principales techniques employées.....	28
0.5.1 L'analyse des RFH dans les échantillons.....	28

0.5.2 Échantillonner les RFH de l'air.....	29
0.5.3 La biotélémétrie	31
CHAPITRE I A Miniature Bird-Borne Passive Air Sampler for Monitoring Halogenated Flame Retardants	35
1.1 Introduction.....	36
1.2 Materials and methods.....	39
1.2.1 PAS design	39
1.2.2 Study area and sample collection.....	41
1.2.3 Chemical analysis.....	43
1.2.4 Data treatment	44
1.3 Results	45
1.3.1 Daily exposure rates	45
1.3.2 PBDE profiles in PAs	47
1.3.3 Emerging HFR profiles in PAs	49
1.4 Discussion.....	50
1.4.1 PAS performance and confounding variables.....	50
1.4.2 Efficiency of PUF-GFF vs PDMS PAS	51
1.5 Conclusions	53
1.6 Acknowledgements.....	54
CHAPITRE II Landfills represent significant atmospheric sources of exposure to halogenated flame retardants for urban-adapted gulls	55
2.1 Introduction.....	56
2.2 Materials and Methods	60
2.2.1 Study area and sample collection.....	60
2.2.2 Chemical analysis.....	62
2.2.3 Daily exposure rates of HFRs	63
2.2.4 Spatial tracking and home range estimation	64
2.2.5 Effects of WMFs in gull home ranges	64
2.2.6 Weather variables.....	66
2.2.7 Modeling the daily exposure rates of HFRs	67
2.2.8 Atmospheric exposure index.....	68
2.3 Results	68
2.3.1 Home range and presence probability in the vicinity of WMFs	68
2.3.2 Daily exposure rates of HFR in PAs	70

2.3.3 Factors influencing the daily exposure rates of HFRs	71
2.3.4 Atmospheric exposure index.....	73
2.4 Discussion.....	76
2.4.1 Atmospheric exposure to PBDE in landfills	76
2.4.2 Unidentified sources of emerging HFRs.....	78
2.4.3 Weather variables.....	80
2.4.4 From exposure to bioaccumulation?	81
2.5 Conclusion	82
2.6 Acknowledgments	83
 CHAPITRE III Gulls foraging in landfills: Does atmospheric exposure to halogenated flame retardants result in bioaccumulation?	84
3.1 Introduction.....	85
3.2 Materials and methods	88
3.2.1 Study area and data collection.....	88
3.2.2 Chemical analysis.....	89
3.2.3 Localizing sources of HFR exposure	90
3.2.4 Time activity budget in landfills	91
3.2.5 Statistical analysis	92
3.3 Results	94
3.3.1 Bioaccumulation and atmospheric exposure.....	94
3.3.2 Factors influencing HFR bioaccumulation	98
3.3.3 Gull activity and exposure to HFRs in landfills.....	100
3.4 Discussion.....	101
3.4.1 Landfills as major sources of PBDEs for urban gulls	101
3.4.2 The unsolved linkage between atmospheric exposure and bioaccumulation	103
3.4.3 The fate of emerging HFRs.....	105
3.5 Conclusions	106
3.6 Acknowledgments	107
 CONCLUSION GÉNÉRALE.....	108
4.1 Contributions de l'étude	108
4.1.1 Une nouvelle méthode de mesure de l'exposition atmosphérique.....	108
4.1.2 Les LET, sources environnementales majeures de PBDE	110

4.1.3	De l'exposition atmosphérique à la bioaccumulation	111
4.1.4	Les RFH émergents, une toute autre dynamique	112
4.2	Limites de l'étude	113
4.2.1	Les limites de l'EPA miniature	113
4.2.2	L'absence des facteurs toxicocinétiques	115
4.2.3	La détection des phases comportementales.....	116
4.3	Perspectives	117
4.3.1	Zones d'exposition potentielles et réelles	117
4.3.2	Utiliser les plumes comme EPA	118
4.3.3	Caractériser les voies d'exposition.....	119
4.3.4	Les effets sous-létaux de l'exposition aux RFH	120
4.3.5	Santé publique.....	121
	DES GOÉLANDS ET DES HOMMES - ÉPILOGUE.....	124
	ANNEXE A Complément d'information à l'introduction générale	128
	ANNEXE B Supporting information: A Miniature Bird-Borne Passive Air Sampler for Monitoring Halogenated Flame Retardants.....	134
	ANNEXE C Supporting information: Landfills represent significant atmospheric sources of exposure to halogenated flame retardants for urban-adapted gulls.....	143
	ANNEXE D Supporting information: Tracking gulls foraging in landfills suggests a complex relationship between atmospheric exposure to flame retardants and their bioaccumulation	161
	ANNEXE E Déploiement d'échantilleurs passifs d'air stationnaires	187
	ANNEXE F Figures annexes à l'épilogue	192
	RÉFÉRENCES.....	195

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
0.1 Représentation de la structure chimique générale d'un polybromodiphényl éther (PBDE), de la structure chimique des BDE-1 (2-Bromodiphényl éther), BDE-47 (2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl éther), BDE-99 (2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl éther), BDE-153 (2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl éther) et BDE-209 (Décabromodiphényl éther).....	4
0.2 Représentation de la structure moléculaire de quelques retardateurs de flamme halogénés émergents majeurs: le decabromodiphényl éthane (DBDPE), le pentabromo-éthylbenzène (PBEB), l'hexabromobenzène (HBB), le Dechlorane 604 et le Déchlorane Plus	7
0.3 Circulation environnementale des retardateurs de flamme halogénés (RFH). Les flèches vertes représentent la voie de circulation dirigée par laquelle les RFH transitent de façon contrôlée des manufactures de mélanges jusqu'aux sites de traitement de déchets, via les manufactures de produits ignifugés et les sites d'utilisation de ces produits. Les flèches rouges représentent les voies de circulation transversales par lesquelles les RFH se dispersent de manière incontrôlée dans l'environnement à partir des manufactures et des produits ignifugés.....	10
0.4 Goélands à bec cerclé (<i>Larus delawarensis</i>) nichant sur l'Île Deslauriers, Varennes (QC, Canada)	17
0.5 Aire d'étude. L'Île Deslauriers abrite une des plus grandes colonies de goélands à bec cerclé d'Amérique du Nord au cœur de la Communauté métropolitaine de Montréal (QC, Canada). Une partie de cette colonie s'alimente dans les lieux d'enfouissement technique et les sites de transbordement de la région.....	18

0.6 Goélands à bec cerclé s'alimentant dans un lieu d'enfouissement technique de la Communauté métropolitaine de Montréal (QC, Canada). Crédit photo : Ericka Thiériot.....	21
0.7 Concept non exhaustif de l'exposition du goéland à bec cerclé aux retardateurs de flamme halogénés (RFH) dans un lieu d'enfouissement technique. Les flèches grises représentent la circulation des RFH depuis les déchets ignifugés vers l'air et le sol. Les flèches bleues représentent l'exposition du goéland par inhalation et les flèches rouges représentent l'exposition par ingestion de composés déposés sur les déchets alimentaires ou sur les plumes que les goélands lissent avec leur bec.....	23
0.8 Adaptation du paradigme de l'étude du mouvement animal de Nathan <i>et al.</i> (2008) au cas des goélands à bec cerclé de la région de Montréal dont l'exposition aux retardateurs de flamme halogénés est influencée par ses mouvements dans son habitat. La flèche bleue représente l'accumulation des RFH dans l'organisme des goélands via inhalation et la flèche rouge représente l'accumulation via l'ingestion.....	25
0.9 Diagramme schématique de la configuration de l'échantillonneur passif d'air développée par Abdallah et Harrad (2010). Ce dispositif prévu pour un échantillonnage fixe est constitué d'une chambre semi-fermée, d'un disque de mousse de polyuréthane pour collecter les RFH évaporés dans la phase gazeuse et d'un filtre de fibre de verre pour collecter les RFH suspendus dans la phase particulaire. Les flèches orange représentent la circulation de l'air.....	30
0.10 Échantillonnage passif d'air adapté aux goélands à bec cerclé. A) Partie supérieure de la chambre de l'échantillonneur présentant un filtre de mousse de polyuréthane (gauche) et partie inférieure présentant un filtre de fibre de verre (droite). B) Partie supérieure de la chambre de l'échantillonneur (gauche) et partie inférieure (droite) présentant un filtre de ploydiméthylsyloxane. C) Goéland à bec cerclé équipé d'un échantillonneur fixé avec un harnais	31
0.11 Analyse de l'accélération d'un animal pour déterminer son comportement au cours d'un suivi télémétrique. A) Les trois axes selon lesquels l'accéléromètre mesure l'accélération d'un oiseau. B) Association des patrons d'accélération d'un oiseau avec différentes phases comportementales. Cette figure est tirée de Nathan <i>et al.</i> (2012)....	34

1.1 Schematic diagram of the final PAS design with A) the upper shell of the sheltering chamber, B) the sheltering chamber viewed from the side, C) the bottom shell, and D) the sheltering chamber viewed from the front. Sorbents are not shown for better viewing of the components. Figure adapted from Rezaei (2016).....	40
1.2 Mean (\pm SEM) daily exposure rates of PBDE technical mixtures and their sums as well as four emerging HFRs in PUF-GFF PAS at a) one ($n = 3$), b) two ($n = 5$), and c) three weeks ($n = 4$) of exposure and in PDMS PAS at d) one ($n = 3$), e) two ($n = 5$), and f) three weeks ($n = 4$) of exposure.....	46
1.3 Mean total masses (ng) of PentaBDE, OctaBDE and DecaBDE in a) PUF-GFF PASs and b) PDMSs PAS carried by ring-billed gulls in the Montreal area during one (PUF-GFF PAS: $n = 3$; PDMS PAS: $n = 3$), two (PUF-GFF PAS: $n = 5$; PDMS PAS: $n = 6$), and three weeks (PUF-GFF PAS: $n = 4$; PDMS PAS: $n = 3$) of exposure. The error bars represent the standard error of the mean (\pm SEM) of \sum_{15} PBDE concentrations	48
1.4 Relative mass contributions (%) of PentaBDE, OctaBDE and DecaBDE to \sum_{15} PBDE in a) PUF-GFF PASs and b) PDMS PASs carried by ring-billed gulls in the Montreal area during one (PUF-GFF PAS: $n = 3$; PDMS PAS: $n = 3$), two (PUF-GFF PAS: $n = 5$; PDMS PAS: $n = 6$), and three weeks (PUF-GFF PAS: $n = 4$; PDMS PAS: $n = 3$) of exposure..	48
1.5 Mean total masses (ng) of HBB, Dec-604 CB, <i>syn-</i> and <i>anti</i> -DP in a) PUF-GFF PASs and b) PDMS PASs carried by ring-billed gulls in the Montreal area during one (PUF-GFF PAS: $n = 3$; PDMS PAS: $n = 3$), two (PUF-GFF PAS: $n = 5$; PDMS PAS : $n = 6$), and three weeks (PUF-GFF PAS: $n = 4$; PDMS PAS: $n = 3$) of exposure.	49
2.1 Map of the Montreal area (QC, Canada) showing the locations of the 148 waste management facilities (WMFs). WMFs are referenced by the Montreal Metropolitan Community (2016). The ring-billed gull colony is indicated by the grey star	65
2.2 Mean (\pm SEM) proportions of the area of home ranges of female and male ring-billed gulls associated with different habitats in the Montreal area (QC, Canada). The star denotes a significant difference at $\alpha = 0.05$ in the mean proportion between females and males	69

2.3 Presence probability of ring-billed gulls (30 females and 37 males) in or in the vicinity of different types of waste management facilities (WMFs) in the Montreal area (QC, Canada). Horizontal bars across each box represent the median, vertical bars the range, and filled circles the outliers. Letters indicate groups of significantly different means of WMF types based on the <i>post-hoc</i> Tukey test (Annexe C - Table C.6)	70
2.4 Mean (\pm SEM) daily exposure rates (pg/day) of 11 major PBDE congeners and three emerging HFRs (HBB, Dec-604 CB, and Σ DP) collected in PASs carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada). Brackets encompass the congeners composing each PBDE mixture. BDE-153 and BDE-154 are components comprised in both PentaBDE and OctaBDE	71
2.5 Model-averaged effects of the presence of ring-billed gulls in the vicinity of landfills on the daily exposure rates of three PBDE mixtures. Predicted daily exposure rates (pg/day) of A) Σ_9 PentaBDE, B) Σ_3 OctaBDE, and C) DecaBDE in PASs carried by gulls in the Montreal area (QC, Canada) are presented as a function of their presence probability in or around landfills. Shaded areas represent 95% unconditional confidence intervals. Note that the scale of the y-axis varies for each PBDE mixture	73
2.6 Atmospheric exposure index of three PBDE mixtures (PentaBDE, OctaBDE, and DecaBDE) and three emerging HFRs (HBB, Dec-604 CB, and Σ DP). This index is based on the mean daily exposure rates of HFRs in PASs carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada) scaled down to a 0-1 range. Dark red areas represent hotspots of atmospheric exposure to HFRs, while light yellow areas represent the lowest atmospheric exposure. The three large landfills and the five transshipment stations localized in this area are mapped as well as the gull colony	75
3.1 Left axis: mean (\pm SEM) concentrations (ng/g ww) of 13 major PBDE congeners and three emerging HFRs (HBB, Dec-604 CB, and Σ DP) in the liver of ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Right axis: mean (\pm SEM) daily exposure rates (pg/day) of the same HFRs determined in miniature PASs carried by gulls (excluding BDE-197 and -207, which were detected in less than 60% of PASs). Brackets encompass the congeners composing each PBDE mixture. BDE-153 and BDE-154 were assigned to both PentaBDE and OctaBDE. The red	

dashed line represents the greatest mean values for concentrations in liver and daily exposure rates.....	95
3.2 Bioaccumulation index of three PBDE mixtures (\sum_9 PentaBDE, \sum_3 OctaBDE, and DecaBDE) and \sum DP. This index is based on the concentrations of HFRs in liver of 58 tracked ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada) and scaled down to a 0-1 range. Dark red areas represent hotspots of bioaccumulation of HFRs in the gull home ranges, while light yellow areas represent the sites that contributed the least to this bioaccumulation. The map also shows the positions of the three major landfills and five transshipment stations (large and small pentagons, respectively), as well as the gull colony (star).	97
3.3 Model-averaged effects of the presence of ring-billed gulls in the vicinity of landfills on the concentrations of \sum_9 PentaBDE, \sum_3 OctaBDE, DecaBDE, HBB and \sum DP in the liver of ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Predicted concentrations (ng/g ww) are presented as a function of the gull's presence probability in landfills. As 95% confidence intervals around $\hat{\beta}$ effect of the presence probability in landfills on Dec-604 CB concentrations include 0, this effect was considered negligible. Shaded areas represent 95% confidence intervals around predicted concentrations. Note that the scale of the y-axis varies for each HFR. Dark dots represent measured concentrations.....	99
B.1 Computational fluid dynamic simulation of a) air flowing over the external surface of the PAS and b) air flowing inside the chamber (side view – Y plan). Air flow velocity was set to 15 m/s. The air within the chamber first flows along the upper part such that the higher air velocity is observed in the upper part. Figure adapted from Rezaei (2016).....	139
B.2 Adult ring-billed gull (<i>Larus delawarensis</i>) carrying a PAS in the middle of its back. The feathers of the head are dyed blue with HFR-free blue paint to mark the tracked gull so it is visible from further.	140
B.3 Mean (\pm SEM) total masses (ng) of the 15 major PBDE congeners and their relative contributions (%) to \sum_{15} PBDE in PUF-GFF PAS carried by ring-billed gulls in the Montreal area after one, two and three weeks of exposure. ND: Not detected.....	141

B.4 Mean (\pm SEM) total masses (ng) of the 15 major PBDEs congeners and their relative contributions (%) to \sum_{15} PBDE in PDMS PAS carried by ring-billed gulls in the Montreal area after one, two, and three weeks of exposure. ND: Not detected.....	142
C.1 Land cover map of the Montreal area (QC, Canada) showing the locations of the meteorological and particulate matter (PM _{2.5}) monitoring stations. The ring-billed gull colony is indicated by the grey star.....	149
C.2 Data for six weather variables recorded during the entire tracking period of ring-billed gull females (F; $n = 30$) and males (M; $n = 37$) in the Montreal area (QC, Canada). Horizontal bars across each box represent the median, vertical bars the range, and filled circles the outliers.....	150
D.1 Summary of the calculation of the bioaccumulation index. a) Recorded positions of a GPS-tracked gull i for which a HFR compound c was measured at a concentration C_{ci} ; b) Estimation of the home range of gull i using the Brownian Bridge approach of the Kernel method; c) Spatial weighting of C_{ci} based on the presence probability of gull i in pixel p ; d) Calculation of the average wC_{cip} in pixels visited by at least three gulls.. ..	168
D.2 Ring-billed gulls (<i>Larus delawarensis</i>) carrying tri-axial accelerometers kept in an outdoor aviary (36 m ³) for 48 hours period.....	169
D.3 Examples of five-second acceleration bouts recorded at 10 Hz with tri-axial accelerometer attached on the tail of adult ring-billed gulls held in an outdoor aviary. Bouts were randomly selected within the training set and were associated with the observed behaviors. Blue, green and red lines represent acceleration (g) recorded along surge (anterior-posterior axis), sway (medial-lateral axis), and heave (inferior-superior axis), respectively. Accelerometers were set to record acceleration to a maximum of 2 g.....	171
D.4 Mean (\pm SEM) daily exposure rates (pg/day) of 11 major PBDE congeners and three emerging HFRs (HBB, Dec-604 CB, and \sum DP) in the PAS sorbents carried by ring-billed gulls ($n = 58$) in the Montreal area (QC, Canada) (partial data from Sorais et al. (2020)). Brackets encompass the congeners composing each PBDE mixture. BDE-153 and BDE-154 are components comprised in both PentaBDE and OctaBDE.....	175

D.5 Mean (\pm SEM) concentrations (ng/g ww) of 13 major PBDE congeners and three emerging HFRs (HBB, Dec-604 CB, and \sum DP) in the liver of ring-billed gulls ($n = 58$) breeding in the Montreal area (QC, Canada). Brackets encompass the congeners composing each PBDE mixture. BDE-153 and BDE-154 are components comprised in both PentaBDE and OctaBDE.....	176
D.6 Mean (\pm SEM) relative contributions (%) of 11 PBDE congeners categorized in commercial mixtures and three emerging HFRs to the sum concentrations (\sum_{14} HFR) determined in liver (white bars) and PAS sorbents (dark bars) carried for two weeks by male and female ring-billed gulls ($n = 58$) breeding in the Montreal area (QC, Canada). Asterisks (*) indicate significant differences ($p \leq 0.05$) between the percent contributions of the HFRs in liver and bird-borne PAS sorbents assessed from linear mixed models.....	177
D.7 Atmospheric exposure index of three PBDE mixtures (\sum_9 PentaBDE, \sum_3 OctaBDE, and DecaBDE) and \sum DP. This index is adapted from Sorais et al. (2020) and based on the mean daily exposure rates of HFRs in PASs carried by ring-billed gulls ($n = 58$) in the Montreal area (QC, Canada) scaled down to a 0-1 range. Dark red areas represent hotspots of atmospheric exposure to HFRs, while light yellow areas represent the lowest atmospheric exposure. The three large landfills and the five transshipment stations localized in this area are mapped as well as the gull colony	178
E.1 Échantilleurs passifs d'air miniatures stationnaires placés au front des déchets dans un lieu d'enfouissement technique de la région de Montréal (QC, Canada) au printemps 2015.....	189
E.2 Taux d'exposition journaliers (moyenne \pm SEM) mesurés en utilisant des EPA miniatures stationnaires exposés en triplicat pendant 30 jours dans la région de Montréal (QC, Canada) aux printemps 2015 et 2016. Les taux d'échantillonnage journaliers ont été rapportés dans un lieu d'enfouissement technique (a, e), sur l'Île Deslauriers (b, f), en centre-ville de Montréal (c,g) et en bordure d'un champs agricole (d, h) pour les mélanges de PBDE (a, b, c, d) et les RFH émergents (e, f, g, h).....	190
F.1 Illustration de Joey Chammard, 2016.....	193
F.2 Illustration de Mickaël Riciotti, 2017.....	194

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
2.1 Results of model selection ($\Delta AIC_c < 2$) among linear mixed models explaining the daily exposure rates R of three PBDE mixtures and three emerging HFRs in PAs carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada). All models included sampling year as a random effect. Explanatory variables include the presence probability of gulls in the vicinity of landfills (Presence _{landfill}), the exposure to the wind coming from a given type of waste management facility (Wind _{landfill} , Wind _{mixedwaste} , Wind _{wastewater}), and the atmospheric concentration of particulate matter $< 2.5 \mu\text{m}$ diameter (PM _{2.5} concentration). Weather variables included wind direction and wind speed	72
3.1 Candidate linear mixed-effect models and a priori hypotheses for the concentrations C of HFRs in the liver of 58 ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Half of the models included the effect of sex to allow testing for potential behavioral differences between males and females. Sampling year was included as random effect in all models..	93
3.2 Candidate linear models based on the behaviors of 17 ring-billed gulls foraging in landfills and a priori hypotheses for the daily exposure rates (R) of HFRs in bird-borne PAs and their concentrations in liver (C). The two response variables were analyzed separately with each of the candidate models.	94
3.3 Time activity budget of female ($n = 7$) and male ($n = 10$) ring-billed gulls in landfills or transhipment stations in the Montreal area (QC, Canada). Individual behaviors were identified using the acceleration of the 17 tracked gulls recorded as they were foraging in landfills or transhipment stations.	100

A.1	Liste des principaux polybromodiphényl éthers, nomenclature complète et caractéristiques physicochimiques (National Center for Biotechnology Information. PubChem Database)	132
A.2	Liste des principaux retardateurs de flamme émergents utilisés en Amérique du Nord, nomenclature complète et caractéristiques physicochimiques	133
B.1	Method limits of detection (MLODs) and method limits of quantification (MLOQs) (ng/g ww) for the determination of 35 PBDE congeners in PUF-GFF and PDMS PAS..	135
B.2	Method limits of detection (MLODs) and method limits of quantification (MLOQs) (ng/g ww) for the determination of 10 emerging HFRs in PUF-GFF and PDMS PAS	136
B.3	Mean (\pm SEM) daily exposure rates (pg/day) calculated for the 15 major PBDE congeners, HBB, Dec-604 CB, <i>syn</i> -DP and <i>anti</i> -DP in PUF-GFF PAS carried by ring-billed gulls in the Montreal area after one, two, and three weeks of exposure.....	137
B.4	Mean (\pm SEM) daily exposure rates (pg/day) calculated for 15 major PBDE congeners, HBB, Dec-604 CB, <i>syn</i> -DP and <i>anti</i> -DP in PDMS PAS carried by ring-billed gulls in the Montreal area after one, two, and three weeks of exposure.....	138
C.1	Method limits of detection (MLODs) and method limits of quantification (MLOQs) (ng) for the determination of 35 PBDE congeners in PAS sorbents carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada). BB-153: 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl; Dec-604: Dechlorane-604; PBT: Polybutylene terephthalate.	151
C.2	Method limits of detection (MLODs) and method limits of quantification (MLOQs) (ng) for the determination of 10 emerging HFRs in PAS sorbents carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada). BEHTBP: Bis(2-ethylhexyl)tetrabromophthalate; Cplus: Chlordene plus; DBDPE: Decabromodiphenyl ethane; DP: Dechlorane plus; Dec: Dechlorane; Dec-604 CB: Dec-604 Component B; HBB: hexabromobenzene; OBIND: octabromotrimethylphenylindane; PBEB: pentabromoethylbenzene	152

C.3 List of the 31 candidate linear mixed-effect models and a priori hypotheses for the daily exposure rates (R) of HFRs in PASs carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada). Only weakly correlated variables were included in any given model ($ r < 0.6$) to avoid issues of multicollinearity. Half of the models included the effect of sex to allow testing for potential behavioral differences between males and females.....	153
C.4 Correlation matrix of the potential explanatory variables in models explaining the variation of the daily exposure rates of HFRs. Pearson correlation coefficient (ρ) was calculated between paired normalized variables (the mean was subtracted from raw values before dividing it by the standard deviation). Variables were considered strongly correlated when $ \rho > 0.6$	154
C.5 Summary of the linear mixed-effect models explaining the variation of the home range composition of ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada) depending on the sex of the individuals as fixed effect and the year of sampling as random effect. Positions on the colony were excluded from the analysis..	155
C.6 Variation in the presence probability of ring-billed gulls in the vicinity of a WMF in the Montreal area (QC, Canada) depending on the type of WMF and the sex of the individual, as well as the year as a random effect. a) Summary of the linear mixed-effect models explaining the variation of the presence probability of a ring-billed gull in the vicinity of a WMF in the Montreal area depending on the type of WMF visited and the sex of the gull. The sampling year was considered as a random effect and the model has 388 residual degrees of freedom. b) Summary of the post-hoc Tukey multiple comparisons to estimate the pairwise difference between the mean presence probabilities in the vicinity of each type of WMF. A family-wise error rate of 0.05 was used.....	156
C.7 Summary of the linear mixed-effect models explaining the variation of the daily exposure rates (pg/day) of Σ_9 PentaBDE, Σ_3 OctaBDE, DecaBDE, HBB, Dec-604 CB and Σ DP in ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada) depending on the sex of the individuals as fixed effect and the year of sampling as random effect.....	157
C.8 Model-averaged estimates ($\hat{\beta}$) for the effect of variables explaining the daily exposure rates (pg/day) of three PBDE commercial mixtures and	

three emerging HFRs in PASs carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada). Each estimate is presented with its 95% confidence interval (<i>CI</i>). The asterisks (*) denote 95% confidence intervals that exclude 0, indicating an effect of the variable	158
C.9 Spatially-weighted daily exposure rates <i>wR</i> (pg/day) of three PBDE commercial mixtures and three emerging HFRs estimated based on concentrations in PASs carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada). The minimum (min), maximum (max), average (mean) and standard error of the mean (<i>SEM</i>) of <i>wR</i> (pg/day) are presented. Concentrations below the method limits of quantification are denoted by < MLOQ	159
C.10 Estimation of spatial autocorrelation for the atmospheric diffusion index of three PBDE commercial mixtures and three emerging HFRs based on the Moran index (<i>I_M</i>). The atmospheric diffusion index was calculated based on the daily exposure rates in PASs carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada)	160
D.1 Method limits of detection (MLODs), method limits of quantification (MLOQs), mean concentrations (<i>C</i>), and standard error of the means (<i>SEM</i>) (ng/g ww) of 34 PBDE congeners in liver of 58 ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Grey rows represent congeners that were either quantified (> MLOQ) in less than 60% of samples or not detected (< MLOD). BDE-154 co-eluted with 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl (BB-153), BDE-183 co-eluted with Dechlorane-604 (Dec-604), and BDE-28 co-eluted with polybutylene terephthalate (PBT).....	163
D.2 Method limits of detection (MLOD), method limits of quantification (MLOQ), mean concentrations (<i>C</i>), and standard error of the means (<i>SEM</i>) (ng/g w.w.) of 12 emerging HFRs in liver of 58 ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Grey rows represent congeners that were either quantified (> MLOQ) in less than 60% of samples or not detected (< MLOD). Bis(2-ethylhexyl)-tetrabromophthalate (BEHTBP) co-eluted with <i>syn</i> -Dechlorane Plus (<i>syn</i> -DP). Cplus: Chlordene plus; DBDPE: Decabromodiphenyl ethane; DP: Dechlorane plus; Dec: Dechlorane; Dec-604 CB: Dec-604 Component B; HBB: hexabromobenzene; OBIND: octabromo-trimethylphenylindane; PBEB: pentabromoethylbenzene.....	164

D.3 Method limits of detection (MLOD) (ng), method limits of quantification (MLOQ) (ng), mean daily exposure rates (R), and standard error of the means (SEM) (pg/day) of 34 PBDE congeners in PAS sorbents carried by 58 ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada). Grey rows represent congeners that were either quantified ($>$ MLOQ) in less than 60% of samples or not detected ($<$ MLOD). BDE-154 co-eluted with 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl (BB-153), BDE-183 co-eluted with Dechlorane-604 (Dec-604), and BDE-28 co-eluted with polybutylene terephthalate (PBT). Partial data from Sorais et al. (2020).....	165
D.4 Method limits of detection (MLODs) (ng), method limits of quantification (MLOQs) (ng), mean daily exposure rates (R), and standard error of the means (SEM) (pg/day) of 12 emerging HFRs in PAS sorbents carried by 58 ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada). Grey rows represent congeners that were either quantified ($>$ MLOD) in less than 60% of samples or not detected ($<$ MLOD). Bis(2-ethylhexyl)tetrabromophthalate (BEHTBP) co-eluted with <i>syn</i> -Dechlorane Plus (<i>syn</i> -DP). Cplus: Chlordene plus; DBDPE: Decabromodiphenyl ethane; DP: Dechlorane plus; Dec: Dechlorane; Dec-604 CB: Dec-604 Component B; HBB: hexabromobenzene; OBIND: octabromotrimethylphenylindane; PBEB: pentabromoethylbenzene. Partial data from Sorais et al. (2020).....	166
D.5 List of statistics calculated from tri-axial acceleration of observed adult ring-billed gulls and list of models trained and compared to identify adult ring-billed gull behaviors based on those statistics using the <i>AcceleRater</i> Software (Minerva Center for Movement Ecology, The Hebrew University of Jerusalem, Israel, 2014). Statistics were calculated from acceleration along each of the three axes, for five-second sequences of the training set, and used to test all the nine listed models.....	173
D.6 Performance of the random forest model trained to identify six behaviors in adult ring-billed gulls based on their tri-axial acceleration.....	174
D.7 Variation of the relative contribution (%) of three PBDE commercial mixtures and three emerging HFRs depending on the sex of 58 ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada) and the matrix in which they were determined (liver or PAS sorbent). Year of sampling was considered as random effect and the model has 110 residual degrees of freedom.....	179

D.8 Estimation of spatial autocorrelation for the bioaccumulation index of three PBDE commercial mixtures and three emerging HFRs based on the Moran index (IM). The bioaccumulation index was calculated based on the concentrations C of HFRs in liver of 58 ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada).....	180
D.9 Results of model selection ($\Delta AIC_c < 2$) among linear mixed models explaining the concentrations C of three PBDE mixtures and three emerging HFRs in the liver of 58 ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). All models included sampling year as random effect. Explanatory variables included the presence probability of gulls in the vicinity of landfills and transshipment stations (Presence _{landfill}), daily exposure rates in the bird-borne PAS and sex	181
D.10 Model-averaged estimates ($\hat{\beta}$) of the effect of explanatory variables on the concentrations C (ng/g ww) of three PBDE mixtures and three emerging HFRs in the liver of 58 ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Each estimate is presented with its 95% confidence interval (CI) computed by including the entire set of candidate models. The asterisks (*) denote CI that exclude 0, indicating an effect of the variable. Transshipment stations are included in landfills..	182
D.11 Results of model selection ($\Delta AIC_c < 2$) among linear models explaining the daily exposure rates R (pg/day) of three PBDE mixtures and three emerging HFRs in the PAS sorbents carried by 17 ring-billed gulls foraging in landfills and transshipment stations.....	183
D.12 Model-averaged estimates ($\hat{\beta}$) of the effect of variables explaining the daily exposure rates R (pg/day) of three PBDE commercial mixtures and two emerging HFRs in the PAS sorbents carried by 17 ring-billed gulls foraging in landfills and transshipment stations. Each estimate is presented with its 95% confidence interval (CI). The asterisks (*) denote 95% confidence intervals that exclude 0, indicating an effect of the variable.....	184
D.13 Results of model selection ($\Delta AIC_c < 2$) among linear models explaining the concentrations C of three PBDE mixtures and three emerging HFRs in the liver of 17 ring-billed gulls foraging in landfills and transshipment stations.....	185

D.14 Model-averaged estimates ($\hat{\beta}$) of the effect of variables explaining the concentrations C (ng/g ww) of three PBDE commercial mixtures and two emerging HFRs in the liver of 17 ring-billed gulls foraging in landfills and transshipment stations. Each estimate is presented with its 95% confidence interval (CI). None of the presented 95% confidence intervals exclude 0, indicating that activity budget in landfills had no effect on concentrations of HFRs in liver.....	186
--	-----

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

CMM : Communauté métropolitaine de Montréal

EPA : Échantillonneur passif d'air

GFF : Glass fiber filter

GPS : Global positioning system

HFR : Halogenated flame retardant

LET : Lieu d'enfouissement technique

PAS : Passive air sampler

PBDE : Polybromodiphényl éther / Polybrominated diphenyl ether

PDMS : Polydimethylsyloxane

POP : Polluant organique persistant

PUF : Polyurethan foam

RFH : Retardateur de flamme halogéné

N.B. Les abréviations des composés chimiques sont explicitées dans les Fig A1 et A2.

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

C : concentration hépatique

Log K_{OA} : coefficient de partage octanol/air

Log K_{ow} : coefficient de partage octanol/eau

n : taille d'échantillon

ng/g poids frais – ng/g ww : nanogrammes par gramme de poids frais (concentration)

pg/jour – pg/day : picogrammes par jour (taux d'exposition journalier)

R : taux d'exposition journalier / daily exposure rate

t : tonnes (masse)

t/an : tonnes par année (masse annuelle)

RÉSUMÉ

Les retardateurs de flamme halogénés (RFH) sont des composés de synthèse massivement utilisés dans la fabrication de nos produits de consommation courante dans le but de leur conférer une certaine résistance au feu. Ces composés organiques semi-volatiles se dispersent dans l'environnement à partir des produits ignifugés au cours de leur utilisation mais aussi lorsqu'ils sont disposés dans les sites de traitement de déchets. En raison de leur persistance environnementale et de leur potentiel toxique, les RFH font tour à tour l'objet d'évaluations en vue de réglementer leur utilisation. Néanmoins, leur omniprésence dans un large spectre d'écosystèmes à l'échelle globale soulève d'ores et déjà de nombreuses questions auxquelles il sera important de répondre pour appréhender leur impact environnemental. Comprendre l'exposition des espèces fauniques adaptées au milieu urbain constitue notamment un enjeu majeur puisque de nombreuses sources potentielles de RFH existent dans leurs habitats, multipliant ainsi les voies d'exposition. Mais alors que l'air est un medium important pour la circulation des RFH, l'exposition atmosphérique de la faune est souvent négligée dans l'étude de la dynamique environnementale des RFH.

L'objectif principal de l'étude rapportée dans cette thèse était d'examiner l'exposition atmosphérique de la faune urbaine aux RFH. Le goéland à bec cerclé (*Larus delawarensis*), qui niche en grandes colonies dans la région métropolitaine de Montréal (QC, Canada), a été choisi comme espèce modèle. De précédentes études ont montré une importante accumulation de RFH dans les tissus des goélands à bec cerclé de la population montréalaise et une variation intraspécifique des concentrations de RFH accumulés liée à la sélection d'habitats pour l'alimentation. Le premier sous-objectif de cette étude était de valider l'utilisation d'un nouveau dispositif d'échantillonnage passif d'air (EPA) miniature adaptable aux oiseaux pour la mesure semi-quantitative de l'exposition atmosphérique aux RFH. Le second sous-objectif était d'évaluer l'effet des conditions environnementales sur l'exposition atmosphérique des goélands à bec cerclé aux RFH dans la région de Montréal et d'en identifier les sources locales. Enfin, le troisième sous-objectif était de modéliser la relation entre l'exposition atmosphérique aux RFH et leurs concentrations dans les tissus des goélands. Ce modèle devait aussi tenir compte de la probabilité de présence des goélands dans les lieux d'enfouissement techniques ainsi que de leur comportement (i.e. budget d'activité) au sein de ces sites.

Le premier chapitre de cette thèse montre que l'EPA miniature porté par les goélands a permis de collecter les principaux congénères des trois mélanges commerciaux de polybromodiphényl éthers (PBDE), le PentaBDE, l'OctaBDE et le DécaBDE, ainsi que trois RFH émergents. L'EPA collectait notamment les très hydrophobes BDE-209 (> 97 % du DécaBDE) et Dechlorane Plus (DP). Les taux d'exposition journaliers de ces RFH ne présentent pas de différence significative entre les EPA déployés une, deux et trois semaines. Cela suggère que le dispositif restait insaturé et permettait un échantillonnage continu et représentatif de l'exposition atmosphérique des goélands pendant cette période. En équipant 67 goélands avec un EPA miniature et un consignateur de localisations de type GPS (Global Positioning System), il a été possible de démontrer dans le second chapitre que ces goélands étaient majoritairement exposés aux mélanges de PBDE, particulièrement le PentaBDE et le DécaBDE. Par ailleurs, les résultats indiquent une augmentation des taux d'échantillonnage de ces mélanges dans les EPA avec la probabilité de présence des goélands dans les lieux d'enfouissement techniques. Dans le troisième chapitre, il a été déterminé que les concentrations de PBDE mesurées dans le foie de 58 goélands augmentaient aussi avec leur probabilité de présence dans les lieux d'enfouissement technique, comme celles du DP dans une moindre mesure. Longtemps considéré peu biodisponible, le BDE-209 dominait remarquablement les profils de RFH dans les EPA comme dans les échantillons de foie. De plus, les indices d'exposition atmosphérique des mélanges de PBDE, calculés à partir des taux d'exposition journaliers dans les EPA, étaient corrélés avec leurs indices de bioaccumulation calculés à partir des concentrations hépatiques. Ces derniers résultats suggèrent un lien entre les sources d'exposition atmosphérique aux PBDE et les sites associés à une forte bioaccumulation. Toutefois, il n'a pas été possible d'établir un modèle expliquant les concentrations hépatiques de PBDE à partir de leurs taux d'exposition journaliers. Cela suggère la complexité des voies d'exposition aux RFH ainsi que l'importance de leur métabolisme et de leur toxicocinétique, qui n'ont pas été inclus dans cette étude. Aucune association n'a été établie entre l'exposition atmosphérique aux RFH émergents et leur bioaccumulation.

Cette thèse de doctorat est la première étude qui rapporte l'évaluation de l'exposition atmosphérique de la faune urbaine aux RFH et montre que l'air dans les lieux d'enfouissement technique est une source majeure de PBDE, malgré leurs récentes réglementations. À la lumière de ces travaux, le BDE-209 apparaît même comme un marqueur de l'exposition atmosphérique aux RFH dans ces sites. Si les résultats de cette étude suggèrent cependant une dynamique environnementale différente pour les RFH émergents, elle confirme le rôle primordial des déchets anthropiques dans l'exposition de la faune aux polluants organiques persistants.

Mots clés : Retardateur de flamme halogénés, lieux d'enfouissement technique, exposition atmosphérique, faune urbaine, goéland à bec cerclé, bioaccumulation.

ABSTRACT

Halogenated flame retardants (HFR) are synthetic compounds massively used in the manufacture of a myriad of commonly used products to increase their flame ignition resistance. Those semi-volatile organic compounds spread in the environment from the ignited products during their entire lifespan and their disposal in waste management facilities. Because of their environmental persistence and their toxic potential, HFRs are successively being evaluated for further regulation of their industrial use. Nevertheless, the omnipresence of HFRs in a large array of ecosystems at the global scale raises concerns regarding our ability to address their environmental impact. As such, the atmospheric exposure of wildlife remains largely unstudied although air is an important medium in the environmental circulation of HFRs.

The main goal of the study was to investigate the atmospheric exposure of urban wildlife to HFRs. The ring-billed gull (*Larus delawarensis*) that breeds in large colonies in the Montreal metropolitan area (QC, Canada) was selected as a model species. Previous studies reported important bioaccumulation of HFRs in the Montreal population and an intraspecific variation of tissue concentrations of accumulated HFRs linked to foraging habits. The first objective of this study was to validate the use of a novel miniature passive air sampler (PAS) mounted on gulls to semi-quantitatively measure their atmospheric exposure to HFRs. The second objective was to assess the effect of environmental conditions on the atmospheric exposure of ring-billed gulls to HFRs in the Montreal area and to identify local sources. Finally, the third objective was to model HFR concentrations in gull tissues considering their atmospheric exposure, their presence probability in landfills, but also their behaviour in landfills, which could influence their exposure to HFRs.

The first chapter of this thesis shows that the miniature PAS carried by gulls enabled to collect the main polybromodiphenyl ethers (PBDE) congeners contained in the three commercial mixtures, PentaBDE, OctaBDE, and DecaBDE, as well as three emerging HFRs. The PAS collected especially the highly hydrophobic BDE-209 (< 97 % of DecaBDE) and Dechlorane Plus (DP). The daily exposure rates of HFRs did not show significant difference between PAS carried for one, two, and three weeks. This indicates that the device remained unsaturated, allowing a continuous uptake and a sampling that was representative of gull atmospheric exposure during this period. By attaching a miniature PAS and a GPS (Global Positioning System) logger to 67 ring-billed gulls, we showed in the second chapter that those gulls were

mainly exposed to airborne PBDEs, particularly PentaBDE and DecaBDE. Furthermore, the daily exposure rates of those mixtures increased in the PAS with the presence probability of gulls in landfills within the Montreal area. In the third chapter, we showed that PBDE concentrations measured in the liver of 58 ring-billed gulls also increased with their presence probability in landfills. We observed a similar but weaker pattern for DP. Although BDE-209 had been long considered poorly bioavailable, it dominated HFR profiles in PASs and in liver samples. Moreover, the atmospheric exposure index calculated for PBDE mixtures determined in the PASs was correlated to the bioaccumulation index calculated from their concentrations in liver. These last results suggest a link between the sources of atmospheric exposure to PBDEs and the sites associated with great bioaccumulation. However, it was not possible to establish a model explaining the concentration of PBDE mixtures in liver from their daily exposure rates. This suggests the complexity of exposure pathways to HFRs and the significance of metabolic and toxicokinetic factors, which were not included in this study. We found no relationship between the atmospheric exposure to emerging HFRs and their bioaccumulation in these ring-billed gulls.

This doctoral thesis is the first study to report the assessment of the atmospheric exposure of urban wildlife to HFRs and to show that air in landfills is a major source of PBDEs, despite recent regulations. In the light of this work, BDE-209 even comes out as a marker of atmospheric exposure to HFRs in landfills. Although the results of this study suggest an alternative environmental dynamic for emerging HFRs, it confirms the critical role of anthropic waste in wildlife exposure to persistent organic pollutants.

Keywords: Halogenated flame retardants, landfills, atmospheric exposure, urban wildlife, ring-billed gull, bioaccumulation.

INTRODUCTION

0.1 L'urbain et l'industrie

L'urbanisation est un phénomène clé de la modification de l'environnement par l'homme. Ce phénomène se traduit par deux importants processus démographiques : la concentration croissante d'individus dans l'espace restreint qu'est la ville et l'augmentation du nombre de villes sur un territoire donné (Tisdale, 1942). Selon l'Organisation mondiale de la santé, la population urbaine est en croissance et on estime que 55 % de la population humaine mondiale vivait en ville en 2018 (Nations Unies, 2019). En Amérique du Nord, la densité humaine peut atteindre jusqu'à 10 000 individus/km², ce qui défie considérablement la capacité de soutien des écosystèmes. L'empreinte urbaine est d'autant plus grande que le fonctionnement des villes dépend d'une consommation accrue d'énergie et de ressources naturelles, rendue possible par le développement industriel (Grimm *et al.*, 2008 ; Seto, 2014). La production de déchets est une des conséquences majeures de la consommation des ressources naturelles par l'homme et augmente dans les régions urbanisées. On considère par exemple qu'une population urbaine génère jusqu'à quatre fois plus de déchets solides qu'une population rurale soumise au même système socio-économique (Hoornweg *et al.*, 2013). Mais si les déchets solides font l'objet d'une gestion en évolution constante, ils ne représentent que la partie émergée de l'iceberg. Les déchets chimiques, issus entre autres de la combustion d'hydrocarbures, de la consommation de produits pharmaceutiques ou de l'altération des produits industriels chimiquement traités, sont souvent invisibles, impalpables et plus difficiles à circonscrire (Grimm *et al.*, 2008 ; Travis et Hester, 1991). À travers la production de

déchet chimiques qui se dispersent dans l'environnement, l'urbanisation impacte directement la qualité de l'air, de l'eau et des sols (Duh *et al.*, 2008 ; Grimm *et al.*, 2008). L'omniprésence de composés xénobiotiques dans les écosystèmes représente un enjeu majeur alors qu'un nombre croissant d'études démontrent les perturbations associées à cette pollution environnementale (Ashraf, 2017).

0.2 La chimie contre le risque d'incendie

Améliorer la résistance au feu des matériaux est un enjeu qui remonte bien avant l'ère industrielle. Réduire l'inflammabilité du bois était déjà la préoccupation des anciennes civilisations, notamment celle des Égyptiens (5^e siècle av. J.-C.) et des Romains (2^e siècle av. J.-C.) qui utilisaient alors l'aluminium (Hindersinn, 1990). Depuis plusieurs décennies, les mélanges chimiques que l'on appelle retardateurs de flamme constituent une classe diversifiée de composés qui sont utilisés dans le but de réduire l'inflammabilité des produits industriels et de répondre aux normes de sécurité en matière d'incendie (Alaee *et al.*, 2003 ; de Wit, 2002 ; Shaw *et al.*, 2010). Ces composés entrent dans la composition des textiles, des matériaux thermoplastiques des produits électriques et électroniques, des mousses de polyuréthane utilisées dans le rembourrage des meubles, ainsi que des matériaux d'isolation et de revêtement. Ils sont donc omniprésents dans le bâti résidentiel (Fig. 0.1) et industriel, mais aussi dans les systèmes de transport, tels que les véhicules automobiles et les avions (de Wit, 2002 ; Alaee *et al.*, 2003 ; Shaw *et al.*, 2010).

L'année 1975 marque un tournant majeur de l'utilisation des retardateurs de flamme à travers le monde. Cette année-là, l'état de Californie (États-Unis d'Amérique), qui fait régulièrement face à de remarquables incendies, adoptait le Technical Bulletin 117 et étendait ainsi ses normes d'inflammabilité aux matériaux de rembourrage, incluant la mousse de polyuréthane hautement utilisée dans la fabrication des produits commercialisés dans cet état (Daley et Blum, 2011). Pour répondre aux exigences de

la Californie, alors 8^e puissance économique mondiale, les industriels mondiaux eurent principalement recours aux retardateurs de flamme halogénés (RFH) pour ignifuger leurs produits (Alaee *et al.*, 2003; Daley et Blum, 2011). Les RFH sont des composés organiques dont la structure comprend un ou plusieurs halogènes. C'est sur l'action de ces atomes que repose l'efficacité des RFH en cas d'incendie. En se décomposant sous l'effet de la chaleur, les halogènes interfèrent avec la phase gazeuse du cycle de combustion, permettant ainsi de ralentir la propagation des flammes (Salmeia *et al.*, 2015). Les halogènes utilisés dans la composition des RFH sont le brome et le chlore, bien que ce soient les retardateurs de flamme bromés qui connurent un essor considérable dans les années 1970, notamment les polybromodiphényles éthers (PBDE). La stabilité remarquable de leur structure et leur température de dégradation relativement basse sont les atouts majeurs des PBDE. Ces composés furent parmi les RFH les plus représentés dans l'industrie mondiale, et particulièrement en Amérique du Nord, jusqu'à ce que l'on commence à les retirer du marché au début des années 2000 pour les remplacer par des composés alternatifs (Alaee *et al.*, 2003 ; Covaci *et al.*, 2011).

0.2.1 L'ère des PBDE

Les PBDE sont des composés organiques produits par l'ajout d'un ou plusieurs atomes de brome à un double cycle benzénique lié par un atome d'oxygène (Fig. 0.1). Selon le nombre d'atomes de brome ajouté (entre 1 et 10), on peut simplifier la nomenclature et distinguer 10 ordres de PBDE, des mono-BDE (un atome de brome) au déca-BDE (10 atomes de brome). Il y a théoriquement 209 congénères possibles et chacun d'eux s'est vu attribuer un nombre unique, de 1 à 209, par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Annexe A – Table A.1). Il existe trois principaux mélanges commerciaux de PBDE : le PentaBDE, l'OctaBDE et le DécaBDE (Alaee *et al.*, 2003). Le PentaBDE contient majoritairement les congénères BDE-47, -99, et -100. Aux États-Unis et au Canada, ce mélange était

principalement appliqué sur la mousse de polyuréthane des produits rembourrés (Daley et Blum, 2011). L'OctaBDE, qui contient majoritairement les congénères BDE-153 et -183, était quant à lui principalement appliqué aux produits électriques et électroniques (Abbasi *et al.*, 2015 ; Alaee *et al.*, 2003 ; Hale *et al.*, 2003). Le DécaBDE, qui est constitué à plus de 97 % de BDE-209, est le mélange le plus versatile et était utilisé pour ignifuger l'équipement électrique et électronique, les textiles et les matériaux de construction (Abbassi *et al.*, 2015 ; Alaee *et al.*, 2003 ; Hale *et al.*, 2003). Depuis les années 1970, le DécaBDE a été le mélange de PBDE le plus utilisé en Amérique du Nord, mais aussi dans le monde. De plus amples informations sur la production et l'utilisation des PBDE sont présentées en annexe de cette thèse (Annexe A – Production et utilisation des PBDE).

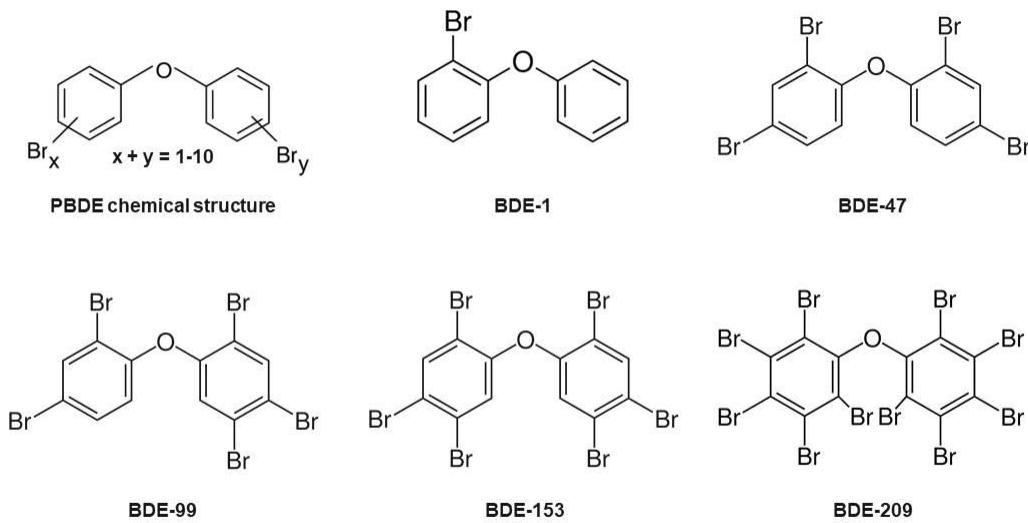


Figure 0.1 Représentation de la structure chimique générale d'un polybromodiphényl éther (PBDE), de la structure chimique des BDE-1 (2-Bromodiphényl éther), BDE-47 (2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl éther), BDE-99 (2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl éther), BDE-153 (2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl éther) et BDE-209 (Décabromodiphényl éther).

C'est à la fin des années 1970 qu'ont été rapportées les premières mesures de PBDE dans l'environnement. En 1979, la présence d'un éventail de congénères était détectée dans des échantillons de boue, de sédiments et de particules en suspension, prélevés à proximité de plusieurs usines de production de PBDE aux États-Unis (DeCarlo, 1979). En 1981, on documentait les premiers cas de bioaccumulation de PBDE, majoritairement de BDE-47, dans le foie et le muscle de plusieurs espèces de poissons en Suède (Andersson et Blumkvist, 1981). Par la suite, de nombreuses études rapportèrent la présence de plusieurs congénères de PBDE dans une grande variété de compartiments biotiques et abiotiques sur l'ensemble du globe (de Wit, 2002 ; Hale *et al.*, 2003 ; Ross *et al.*, 2009). En 1999, Meyronite *et al.* publièrent la première étude de l'accumulation de congénères issus du PentaBDE et de l'OctaBDE dans le lait maternel humain en Suède, mesurant des concentrations qui doublaient tous les cinq ans depuis les années 1970.

Au début des années 2000, la similitude de la structure des PBDE et de celle des hormones thyroïdiennes était connue, ainsi que leur capacité à perturber l'axe thyroïdien des organismes qui les accumulent (Fowles *et al.*, 1994 ; Hallgren et Darnerud, 1998). La présence des PBDE dans l'environnement apparaissait alors comme un nouveau défi environnemental (Hooper et McDonald, 2000) et l'Agence de protection de l'environnement appela à l'arrêt volontaire de la production de PentaBDE et d'OctaBDE aux États-Unis. En 2004, Great Lakes Chemical Corporation, le seul fabricant américain de PentaBDE et OctaBDE, cessa toute production de ces mélanges (Renner, 2004). Au Canada, le PentaBDE et l'OctaBDE ont été bannis en 2008 en vertu de la Loi sur la protection de l'environnement (Gouvernement du Canada, 2016b). En 2009, la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POP), ratifiée par le Canada et 151 autres pays, inscrivit le PentaBDE et l'OctaBDE à l'Annexe A, qui répertorie les produits chimiques dont la production et l'utilisation doivent être abandonnées dans les pays signataires. Le BDE-209 a été évalué plus tard dans la mesure où ce congénère a

longtemps été considéré non-biodisponible. En effet, il s'agit du congénère le plus bromé et son encombrement stérique réduit son absorption par la voie alimentaire (Hardy *et al.*, 2002). Pourtant, le BDE-209 s'avéra effectivement bioaccumulé et largement répandu dans la faune sauvage (Chen et Hale, 2010 ; Gentes *et al.*, 2012 ; Ross *et al.*, 2009). Par ailleurs, plusieurs études ont documenté des processus abiotiques (e.g. photodégradation) et biologiques (e.g. réactions enzymatiques) de débromination du BDE-209 qui, perdant un ou plusieurs atomes de bromes, se transforme en congénères à l'encombrement stérique réduit et davantage bioaccumulables (Söderström *et al.*, 2004 ; Stapleton *et al.*, 2006 ; Van den Steen *et al.*, 2007). La production de DecaBDE, mélange principalement constitué de BDE-209, a été volontairement interrompue aux États-Unis et au Canada depuis 2013 (U.S. Environmental Protection Agency, 2010 ; Gouvernement du Canada, 2013). Le DécaBDE figure à l'Annexe A de la Convention de Stockholm depuis 2016 et est légalement banni au Canada depuis 2017 (Gouvernement du Canada, 2016b). Les PBDE ne sont donc virtuellement plus utilisés à l'heure actuelle en Amérique du Nord, ce qui conduit les industriels à se tourner vers d'autres composés pour ignifuger leurs produits.

0.2.2 L'émergence de RFH alternatifs

La plupart des RFH produits et utilisés aujourd'hui le sont depuis plusieurs décennies, mais la régulation stricte des PBDE dans de nombreux pays a induit l'émergence de composés alternatifs sur le marché des RFH. Les structures chimiques de plusieurs RFH émergents (Fig. 0.2) présentent des similitudes avec celles des PBDE, ce qui leur confère d'une part leur propriété ignifugeante, mais aussi le même potentiel de persistance, bioaccumulation et toxicité. L'utilisation de ces RFH émergents n'est pas encore réglementée en Amérique du Nord à l'heure actuelle, bien que le statut de certains composés soit en évaluation. Cette section présente certains RFH émergents et les enjeux associés à l'utilisation de ces molécules.

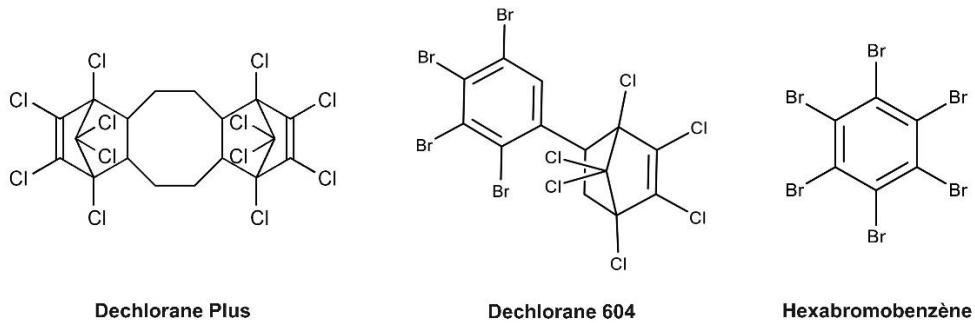


Figure 0.2 Représentation de la structure moléculaire du Déchlorane Plus, du Déchlorane 604 et de l'hexabromobenzène.

Le Dechlorane Plus (DP) est un des premiers retardateurs de flamme chlorés adoptés par l’industrie et est utilisé comme RFH additif depuis plus de 50 ans (Sverko *et al.*, 2011). Le DP est composé de deux isomères, le *syn*-DP et l'*anti*-DP, et est produit en Amérique du Nord par OxyChem (Niagara Falls, NY) dans la région des Grands Lacs. Le DP est ajouté aux matières thermoplastiques de nombreux produits de consommation, possiblement en remplacement du DécaBDE (Sverko *et al.*, 2011). Le DP a été détecté pour la première fois dans l’environnement en 2006 dans la région des Grands Lacs (Hoh *et al.*, 2006). La présence du DP a depuis été rapportée ailleurs en Amérique du Nord, dans l’air, l’eau, les sédiments, les tissus animaux et humains (Gentes *et al.*, 2012 ; Fernie *et al.*, 2017 ; Saini *et al.*, 2019 ; Shen *et al.*, 2011 ; Venier et Hites, 2008 ; Wang *et al.*, 2016). La présence du DP dans l’environnement est principalement associée à la proximité d’une source d’émission, comme l’usine OxyChem à Niagara Falls (NY), ou les zones résidentielles et industrielles où se concentrent les produits ignifugés au DP, notamment le long du Bassin Laurentien (Sverko *et al.*, 2011 ; Wang *et al.*, 2016). Au Canada, le DP a fait l’objet de récentes évaluations à la suite desquelles le Ministre d’Environnement et Changement climatique Canada et la Ministre de Santé Canada ont émis des recommandations en juin 2019 pour inscrire ces composés à la liste des substances toxiques répertoriées dans la Loi canadienne sur la protection de l’environnement (Gouvernement du

Canada, 2019). Cependant, d'autres composés structuralement proches du DP, comme les Déchloranes 602, 603 et 604 (Fig. 0.2), sont aussi détectés dans l'environnement nord-américain, notamment dans la région des Grands Lacs (Shen et al., 2010 ; Shen et al., 2011 ; Sverko et al., 2011). Même si les autorités gouvernementales considèrent que ces composés sont peu utilisés à l'échelle nationale (Gouvernement du Canada, 2019), il existe très peu d'information concernant la production mondiale et les volumes importés au Canada.

L'hexabromobenzene (HBB) quant à lui est un exemple de RFH retrouvé dans l'environnement nord-américain bien qu'il soit principalement produit et utilisé en Asie (Arp *et al.*, 2011 ; Covaci *et al.*, 2011). Le HBB y est utilisé pour le traitement des matières plastiques, du bois et du textile. La présence de ce composé en Amérique du Nord s'explique d'une part par sa remarquable volatilité, qui induit son transport atmosphérique sur de très longues distances (> 10 000 km; Lee et Kwon, 2016). Par ailleurs, le HBB figure parmi les RFH émergents fréquemment détectés dans l'air et la poussière à l'intérieur des habitations au Canada (Fan *et al.*, 2016; Shoeib *et al.*, 2012). Cela suggère que l'importation récente de produits industriels provenant d'Asie contribue d'autre part à l'exportation du HBB vers l'Amérique du Nord. Récemment, plusieurs études ont rapporté la bioaccumulation du HBB dans la faune des Grands Lacs et du fleuve St-Laurent, notamment chez les poissons (Guo *et al.*, 2017 ; Houde *et al.*, 2014) et les baleines (Simond *et al.*, 2017).

0.2.3 Circulation environnementale des RFH

La circulation des RFH est d'abord liée à la fabrication et à l'utilisation de produits industriels ignifugés, ainsi qu'au traitement de ces produits lorsqu'ils ne sont plus utilisés. Ainsi, on peut distinguer une voie de circulation dite dirigée des RFH : cette voie de circulation relie successivement les manufactures des mélanges commerciaux, les manufactures de produits ignifugés, les sites d'utilisation de ces produits et enfin, les sites de traitement de déchets, qui rassemblent et traitent les produits qui ne sont

plus utilisés (Fig. 0.3). Par exemple, le flux annuel de PBDE (i.e., somme des trois mélanges) vers les sites de traitement de déchets aurait atteint son maximum entre 2005 et 2008, au Canada et aux États-Unis, représentant environ 10 000 t/an (Abassi *et al.*, 2015).

Or, les PBDE et les RFH émergents présentés dans la section 0.2.2 sont des composés additifs et ne forment pas de liaisons covalentes avec les polymères des matériaux traités, à la différence des retardateurs de flamme réactifs, qui sont intégrés aux chaînes polymériques. Les RFH additifs sont davantage susceptibles d'être dispersés dans l'environnement par évaporation ou abrasion (i.e. désolidarisation des polymères sous forme de particules) au cours de la fabrication, de l'utilisation et de l'élimination des produits ignifugés (Alaee *et al.*, 2003 ; de Wit, 2002 ; Shaw *et al.*, 2010). Abassi *et al.* (2015) estiment notamment qu'entre 1970 et 2020, 70 à 700 t de PBDE auront été émises dans l'atmosphère à partir des produits ignifugés en cours d'utilisation, au Canada et aux États-Unis. Néanmoins, les émissions atmosphériques de RFH se produisent aussi à partir des manufactures de mélanges commerciaux et de produits ignifugés, ainsi que des lieux d'enfouissement techniques (LET) (Hale *et al.*, 2003 ; Morin *et al.*, 2017 ; St-Amand *et al.*, 2008). Par ailleurs, les RFH sont également susceptibles de circuler dans l'environnement suivant les systèmes d'évacuation et de traitement des eaux usées et le ruissellement dans les LET (Lucas *et al.*, 2018). On peut donc aussi distinguer des voies de circulation transversales des RFH à partir des manufactures et des produits ignifugés vers l'environnement (Fig. 0.3). À la différence de la voie de circulation dirigée, cette voie de circulation transversale n'est pas contrôlée par les activités humaines et induit toute la problématique environnementale associée à l'utilisation massive des RFH.

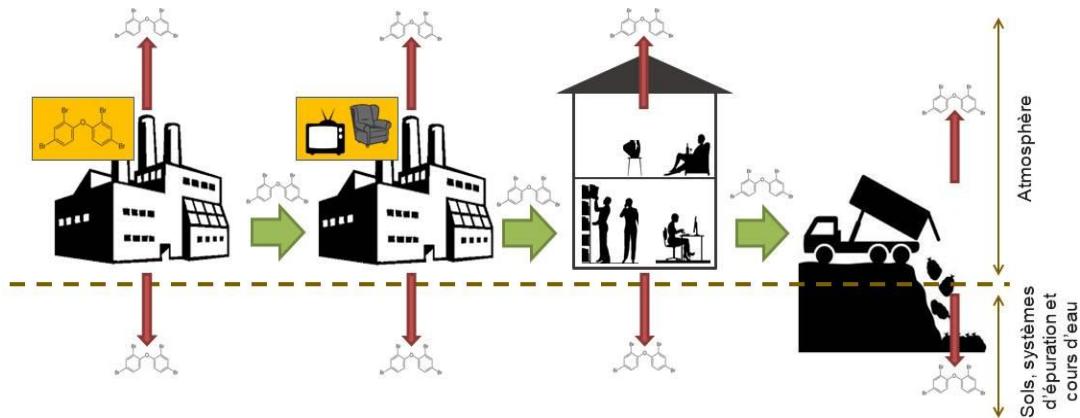


Figure 0.3 Circulation environnementale des retardateurs de flamme halogénés (RFH). Les flèches vertes représentent la voie de circulation dirigée par laquelle les RFH transitent de façon contrôlée des manufactures de mélanges jusqu’aux sites de traitement de déchets, via les manufactures de produits ignifugés et les sites d’utilisation de ces produits. Les flèches rouges représentent les voies de circulation transversales par lesquelles les RFH se dispersent de manière incontrôlée dans l’environnement à partir des manufactures et des produits ignifugés.

L’air constitue un compartiment écosystémique où la circulation des composés semi-volatils, comme les RFH, est particulièrement dynamique. Cette circulation est influencée par l’hydrophobicité des composés et leur affinité avec la matière particulaire (Annexe A – Hydrophobicité des RFH). Si les composés les plus hydrophobes, comme le BDE-209 (coefficient de partage octanol/eau : $\log K_{ow} \sim 10$) et le DP ($\log K_{ow} \sim 11$), sont principalement adsorbés aux particules suspendues dans l’air, des échanges constants de RFH se produisent entre les phases gazeuse et particulaire, notamment en fonction de la température ambiante qui en augmentant favorise l’évaporation des RFH (Li et Jia, 2014 ; Qi *et al.*, 2014 ; St-Amand *et al.*, 2008). La circulation des RFH dans les masses d’air induit également leur transport à distance de leur point d’émission. La distance sur laquelle un composé est transporté dans l’air à partir de sa source d’émission décroît en fonction de son hydrophobicité. Palm *et al.* (2002) ont notamment estimé cette distance théorique à 1200 km pour le BDE-47 ($\log K_{ow} \sim 6$), 580 km pour le BDE-99 ($\log K_{ow} \sim 7$) et 480 km pour le

BDE-209. Par conséquent, la concentration atmosphérique des RFH résulte non seulement de l'influx initial dans l'écosystème, mais aussi des caractéristiques des RFH et des conditions physico-chimiques du milieu qui influencent l'affinité des composés avec la matière particulaire (Palm *et al.*, 2002 ; Qi *et al.*, 2014).

Les RFH sont des composés organiques qui ont la capacité de se bioaccumuler au sein de la faune sauvage (de Wit, 2002 ; Gentes *et al.*, 2012 ; Ross *et al.*, 2009). L'exposition alimentaire et la bioamplification des RFH sont des phénomènes largement documentés dans la littérature (Bureau *et al.*, 2004 ; Chen *et al.*, 2010 ; Tao *et al.*, 2019 ; Voorspoel *et al.*, 2007). On sait notamment que les congénères du PentaBDE et le HBB ($\log K_{ow} \sim 6$) circulent plus efficacement dans les réseaux trophiques que les congénères de l'OctaBDE et du DecaBDE, ainsi que le DP (Annexe A – Hydrophobicité des RFH). Cependant, les RFH sont omniprésents dans l'environnement, notamment dans l'air des zones les plus fortement urbanisées (Csiszar *et al.*, 2014; Melymuk *et al.*, 2012; Saini *et al.*, 2019; Venier and Hites, 2008), et il est peu probable que leur accumulation dans les organismes vivants s'explique uniquement par la circulation trophique de ces contaminants. L'exposition atmosphérique de la faune sauvage des milieux anthropisés est encore négligée à l'heure actuelle. Bien que l'air soit un médium important dans la circulation des RFH, la relation entre l'exposition atmosphérique de la faune et la bioaccumulation des RFH n'avait encore jamais été étudiée avant ce projet.

0.2.4 Le fardeau des RFH

Suite à leur régulation, une diminution des stocks de PBDE en circulation est attendue aux États-Unis et au Canada. Pourtant on estime que 60 % du stock de PBDE en cours d'utilisation en 2014 l'est toujours en 2020 (Abbasi *et al.*, 2015). Bien que le flux de PBDE dirigé vers les sites de traitement de déchets ralentit théoriquement, ce flux devrait néanmoins se maintenir à 3 kt/an pour l'année 2020 en Amérique du Nord (Abbasi *et al.*, 2015). Des études récentes montrent que les

régions les plus densément peuplées et les sites de traitement de déchets restent des sources environnementales majeures de PBDE (Csiszar *et al.*, 2014 ; Morin *et al.*, 2017 ; Saini *et al.*, 2019). De plus, la production de RFH se maintient à travers le recours aux composés émergents qui permettent la fabrication et la commercialisation de produits industriels répondant aux normes d'inflammabilité. On estime qu'environ 520 000 t/an de RFH ont été produites en 2016, à l'échelle du globe (de Boer et Stapleton, 2019).

Les RFH demeurent donc omniprésents à l'échelle globale. Plusieurs composés, incluant les plus hydrophobes, continuent d'être détectés dans un large spectre de réseaux trophiques nord-américains, notamment chez de nombreuses espèces aviaires (e.g. rapaces, laridés, passereaux) dans les régions urbanisées (Brogan *et al.*, 2016 ; Currier *et al.*, 2020 ; Fernie *et al.*, 2017 ; Miller *et al.*, 2015; Su *et al.*, 2017; Técher *et al.*, 2018). Les RFH sont des perturbateurs endocriniens et leur présence dans les organismes sauvages est associée à une variation de la quantité d'hormones circulantes. Chez les oiseaux, cet effet est variable d'une espèce à l'autres (Guigueno et Fernie, 2017). On a aussi observé une modification du comportement reproducteur/parental chez certains oiseaux fortement exposés. Cependant, il est difficile de démontrer des liens de causalité entre la bioaccumulation des RFH chez une espèce sauvage et des effets biologiques délétères. En effet, les espèces sauvages sont soumises à un ensemble de facteurs qui modulent la toxicité des contaminants et qui échappent au contrôle expérimental. Par ailleurs, identifier les effets sous-létaux d'une exposition chronique aux composés toxiques est un enjeu majeur. Néanmoins, un certain nombre d'effets toxiques ont été attribués aux RFH. Un des effets les plus documentés des RFH est la perturbation de l'axe thyroïdien (Shaw *et al.*, 2010 ; Guigueno et Fernie, 2017). Le mécanisme de l'interférence de ces composés avec le système thyroïdien implique plusieurs niveaux d'interaction : le fonctionnement et la régulation de la glande thyroïde, le transport des hormones thyroïdiennes via une interaction compétitive avec les protéines de transport et les récepteurs hormonaux, et

finalement le métabolisme des hormones thyroïdiennes (Shaw *et al.*, 2010). Le système thyroïdien est impliqué dans de nombreuses fonctions biologiques : la thermorégulation, le métabolisme des glucides, des lipides et des protéines, le métabolisme basal, la croissance, le développement, la différenciation des tissus gonadiques et le système cardiovasculaire (Norris, 2006). À ce titre, la perturbation du système thyroïdien est susceptible de se répercuter à d'autres niveaux d'organisation biologique. Des effets immunotoxiques et neurotoxiques ont également été rapportés chez des organismes exposés en laboratoire, ainsi que l'impact de l'exposition aux RFH sur la reproduction (Guigueno et Fernie, 2017). L'apport continu de RFH dans les écosystèmes représente donc une menace environnementale constante pour les organismes vivants humains ou fauniques qui s'y exposent.

0.3 Les espèces aviaires, modèles d'exposition *in-situ*

0.3.1 Des oiseaux sentinelles

Les RFH, comme de nombreux autres POP potentiellement toxiques, sont encore aujourd'hui émis en continu dans l'environnement et circulent à travers les écosystèmes à l'échelle locale comme à l'échelle globale. La détection et la quantification de ces contaminants dans les différents compartiments des écosystèmes sont donc cruciales pour comprendre la dynamique environnementale de ces composés chimiques produits par l'activité humaine. Selon la nature des contaminants et des écosystèmes, les contaminants s'accumulent préférentiellement dans certains compartiments, notamment chez les espèces de haut niveau trophique dans le cas des contaminants bioamplifiés dans la chaîne alimentaire, ou bien chez les organismes filtreurs qui concentrent les contaminants dissous dans la colonne d'eau. Ces espèces qui permettent de détecter la présence dans un écosystème, d'en évaluer la biodisponibilité et d'en surveiller les variations spatiotemporelles sont appelées

espèces sentinelles ou bioindicatrices. Une grande variété d'espèces fauniques sont utilisées comme sentinelles dans les systèmes aquatiques et terrestres, des bivalves aux mammifères, en passant par les poissons et les oiseaux (Beyer *et al.*, 2017 ; Espín *et al.*, 2016 ; Green et Larson, 2016 ; Houde *et al.*, 2006 ; Millow *et al.*, 2015 ; Rodríguez-Estival et Smits, 2016). Le choix d'une sentinelle dépend de la lacune que l'on cherche à combler dans la connaissance de la dynamique environnementale d'un contaminant donné.

Au cours de ces dernières décennies, les espèces de laridés (i.e. goélands et mouettes) ont été fréquemment utilisées pour étudier la pollution environnementale (Burger and Gochfeld, 2004 ; Chen *et al.*, 2012 ; Clatterbuck *et al.*, 2018 ; Gauthier *et al.*, 2008 ; Lavoie *et al.*, 2010). Ces espèces présentent non seulement l'avantage de se nourrir à de hauts niveaux trophiques, favorisant la détection des contaminants bioamplifiés, mais ce sont aussi des espèces longévives, coloniales et philopatriques, ce qui induit le rassemblement annuel de larges populations sur les mêmes sites, durant plusieurs années consécutives (Burger and Gochfeld, 2004). Ces caractéristiques font des laridés de précieux indicateurs de la variabilité temporelle et spatiale des niveaux de contaminants environnementaux. Au Canada, les colonies de laridés sont aussi largement répandues, des paysages urbains fortement peuplés aux régions les plus reculées. Des études comparatives pancanadiennes ont permis d'identifier les patrons de bioaccumulation de plusieurs contaminants d'origine anthropique à travers le pays, mais aussi d'évaluer la réponse environnementale à l'émission de contaminants chimiques et au contrôle de leur utilisation (Chen *et al.*, 2012 ; Gebbink *et al.*, 2011 ; Gewurtz *et al.*, 2018). Certaines études ont ainsi démontré que les RFH sont présents des colonies urbaines jusqu'aux colonies arctiques, bien que plus concentrés chez les oiseaux des régions dont la densité humaine est plus élevée (Braune *et al.*, 2015 ; Chen *et al.*, 2012 ; Gentes *et al.*, 2012 ; Su *et al.*, 2017 ; Verreault *et al.*, 2018).

Le peuplement humain et l'urbanisation des Grands et des rives du fleuve St-Laurent depuis le début du siècle dernier ont induit une émission majeure de RFH dans l'environnement. Dans les Grands Lacs, le suivi toxicologique de la population de goélands argentés (*Larus argentatus*) depuis les années 1970 a mis en lumière l'augmentation drastique des concentrations de congénères issus du PentaBDE et du DecaBDE dans les œufs des goélands jusqu'au début des années 2000, suivie d'une augmentation différée des congénères issus du DécaBDE (i.e. BDE-209 et produits de dégradation) (Chen *et al.*, 2011 ; Chen *et al.*, 2012 ; Fox, 1993 ; Gauthier *et al.*, 2007 ; Gauthier *et al.*, 2008). Mais c'est dans la région de Montréal que les plus hauts niveaux de PBDE ont été mesurés dans les œufs de goélands. En 2012, Chen *et al.* (2012) publièrent une étude pancanadienne de l'accumulation des RFH dans les œufs de quatre espèces de laridés appartenant à 26 colonies réparties de la côte Pacifique à la côte Atlantique.

Les résultats de cette étude ont démontré que la concentration de \sum_{11} PBDE (somme des BDE-28, -47, -49, -85, -99, -100, -138, -153, -154, -183, -209) mesurée dans les œufs des goélands argentés de la colonie de l'Île Deslauriers, à 3 km à l'Est de l'Île de Montréal, étaient près de 40 % plus élevée que celle mesurée dans la colonie la plus exposée des Grands-Lacs (i.e. 610 ng/g poids frais sur l'Île Deslauriers contre 440 ng/g poids frais sur Turkey Island). L'étude toxicologique de la colonie de goélands à bec cerclé (*Larus delawarensis*) de l'Île Deslauriers (Fig 0.5) initiée au début des années 2010 confirma la présence de RFH chez le goéland à bec cerclé de la région montréalaise en mesurant des concentrations de \sum_{45} PBDE élevées à $205,0 \pm 32,0$ ng/g poids frais dans le foie et de $27,0 \pm 4,05$ ng/g poids frais dans le plasma de 28 adultes nicheurs (Gentes *et al.* 2012). Ces concentrations étaient alors cohérentes avec celles rapportées pour d'autres colonies de goélands urbains (Chen et Hale, 2010 ; Chen *et al.*, 2012). Gentes *et al.* (2012) montraient également que plusieurs RFH émergents, dont le DP (anti- et syn-DP), étaient détectés dans le foie de la grande majorité des sujets ($\geq 89\%$), bien qu'en plus faible concentration que les

PBDE (Σ_{20} non-PBDE = 16,0 ± 3,0 ng/g poids frais). Cependant, c'est la contribution relative du BDE-209 à la somme des concentrations de PBDE qui constituait le résultat le plus remarquable de cette étude. En effet, le BDE-209 représentait approximativement 25 % des PBDE mesurés dans le foie comme dans le plasma de ces goélands (Gentes *et al.* 2012) alors que les oiseaux côtiers ne présentent typiquement que de faibles concentrations de ce congénère (Braune *et al.*, 2007 ; Braune *et al.*, 2014 ; Clatterbuck *et al.*, 2018). Or, les goélands à bec cerclé de l'Île Deslauriers ont pour la plupart délaissé le réseau trophique aquatique au profit d'une alimentation d'origine terrestre et le plus souvent anthropique. À cet effet, Gentes *et al.* (2015) démontrent la relation entre le temps passé par les goélands à bec cerclé mâles dans un site de traitement de déchet (e.g. LET, sites de transbordement, bassin de traitement des eaux usées) et la concentration de BDE-209 dans le foie. L'adaptation urbaine du régime alimentaire et la fréquentation de ces sites expliquaient donc en partie l'accumulation du BDE-209 chez les goélands de l'Île Deslauriers.

0.3.2 Le cas des goélands à bec cerclé de l'Île Deslaurier

0.3.2.1 Goélands des villes

Le goéland à bec cerclé (Fig. 0.4) est une espèce de laridé migratrice native du continent nord-américain (Pollet *et al.*, 2012). C'est un oiseau omnivore et opportuniste qui cueille au sol une nourriture composée majoritairement de poissons, d'invertébrés et de graines, mais aussi de déchets anthropiques. Son régime alimentaire varié lui permet de s'adapter à divers écosystèmes et de se répartir très largement à l'échelle de l'Amérique du Nord (Pollet *et al.*, 2012). Surexploitée jusqu'au début du 20^e siècle, la population nord-américaine alors presque éteinte a bénéficié des mesures de protection induites par la Convention concernant les oiseaux migrants signée en 1916 par les États-Unis et le Canada, et la Loi canadienne qui a suivi en 1917 (LCOM, 1994). Forte de son opportunisme alimentaire, la population a



Figure 0.4 Goélands à bec cerclé (*Larus delawarensis*) nichant sur l'Île Deslauriers, Varennes (QC, Canada).

par la suite considérablement proliféré en tirant parti de l'intensification du développement industriel des années 1970 et de l'élargissement de sa niche alimentaire par la production croissante de déchets anthropiques (Brousseau *et al.*, 1996). Au Québec, on comptait 43 000 couples nicheurs en 1978 puis 125 000

en 1991, soit près de 200 % d'augmentation en moins de 15 ans. Le développement des mesures de contrôle a cependant permis de stabiliser la population depuis les années 1990 et on comptait environ 75 000 couples nicheurs en 2016 (Giroux *et al.*, 2016 ; Toussaint, 2019). Au cours de la période de reproduction printanière, les goélands à bec cerclé colonisent les Grands-Lacs et les rives du fleuve St-Laurent. Les couples s'établissent en colonies sur des sites proches des cours d'eau, comme de petites îles, où ils nichent au sol et où ils peuvent cohabiter avec d'autres espèces aviaires. Aujourd'hui, la plus importante colonie d'Amérique du Nord niche en plein cœur de la Communauté métropolitaine de Montréal (CMM), sur l'île Deslauriers (45°42'44" N, 73°26'27" O) dans l'archipel des îles de Varennes (QC) (Fig. 0.5). Cette île semi-artificielle inhabitée, remblayée par les sédiments dragués lors de l'aménagement de la voie maritime du fleuve St-Laurent dans les années 1950, accueillait 32 490 couples de goélands à bec cerclé en 2016, ainsi que quelques couples de goélands argentés et de goélands marins (*Larus marinus*), une héronnière de bihoreaux gris (*Nycticorax nycticorax*), des canards chipeaux (*Anas strepera*) et des bernaches du Canada (*Branta canadensis maxima*) (Service canadien de la faune, données non publiées). Cette île constitue en effet un site de nidification idéal qui

maintient les goélands à l'abri des prédateurs et du dérangement humain, tout en permettant l'accès à une ressource alimentaire diversifiée et hautement énergétique issue de l'activité humaine.

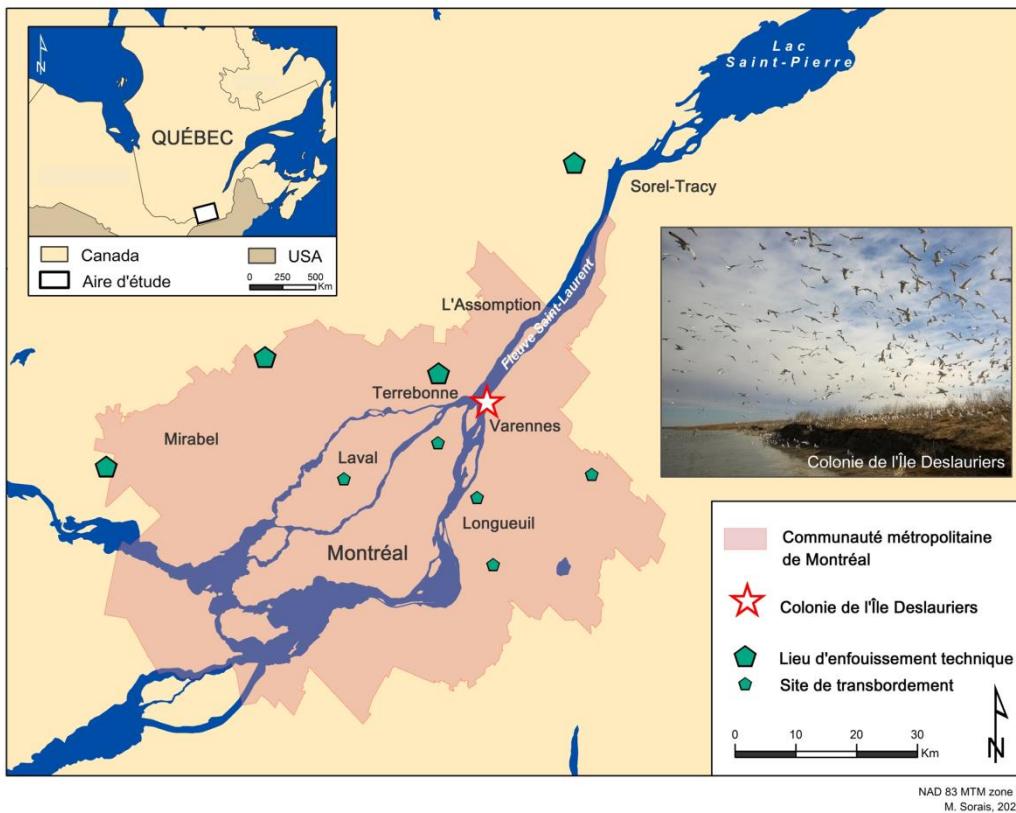


Figure 0.5 Aire d'étude. L'Île Deslauriers abrite une des plus grandes colonies de goélands à bec cerclé d'Amérique du Nord au cœur de la Communauté métropolitaine de Montréal (QC, Canada). Une partie de cette colonie s'alimente dans les lieux d'enfouissement technique et les sites de transbordement de la région.

Au cours de la période de reproduction printanière, les goélands à bec cerclé colonisent les Grands-Lacs et les rives du fleuve St-Laurent. Les couples s'établissent en colonies sur des sites proches des cours d'eau, comme de petites îles, où ils nichent au sol et où ils peuvent cohabiter avec d'autres espèces aviaires. Aujourd'hui, la plus importante colonie d'Amérique du Nord niche en plein cœur de la

Communauté métropolitaine de Montréal (CMM), sur l'île Deslauriers ($45^{\circ}42'44''$ N, $73^{\circ}26'27''$ O) dans l'archipel des îles de Varennes (QC) (Fig. 0.5). Cette île semi-artificielle inhabitée, remblayée par les sédiments dragués lors de l'aménagement de la voie maritime du fleuve St-Laurent dans les années 1950, accueillait 32 490 couples de goélands à bec cerclé en 2016, ainsi que quelques couples de goélands argentés et de goélands marins (*Larus marinus*), une héronnière de bihoreaux gris (*Nycticorax nycticorax*), des canards chipeaux (*Anas strepera*) et des bernaches du Canada (*Branta canadensis maxima*) (Service canadien de la faune, données non publiées). Cette île constitue en effet un site de nidification idéal qui maintient les goélands à l'abri des prédateurs et du dérangement humain, tout en permettant l'accès à une ressource alimentaire diversifiée et hautement énergétique issue de l'activité humaine.

La CMM est le plus important centre urbain au Québec et rassemble environ quatre millions d'habitants (CMM, 2020). Son territoire est composé à 49,5 % de terres agricoles, à 16,4 % de zones résidentielles et à 8,4 % de zones industrialo-commerciales (CMM, 2014). La CMM compte sur cinq LET à ciel ouvert pour le traitement des déchets qu'elle produit, ainsi que cinq sites de transbordement, où sont rassemblés ces déchets de façon transitoire avant leur enfouissement définitif dans les LET (Fig. .05). De précédentes études ont permis de montrer que la disponibilité et la variété de la ressource alimentaire générée par l'activité humaine dans la région montréalaise constituent un attrait majeur pour les goélands à bec cerclé qui nichent sur l'Île Deslauriers. La composition des régurgitations et des contenus stomachaux des goélands indique que les produits carnés industriels, le pain et les pommes de terre frites, provenant majoritairement de déchets anthropiques, ainsi que des grains de maïs ou de soya provenant des champs agricoles avoisinants, contribuent fortement au régime alimentaire de ces oiseaux urbains (Caron-Beaudoin *et al.*, 2013 ; Patenaude-Monette *et al.*, 2014). L'analyse de la composition isotopique du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) et de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) des tissus des adultes nicheurs confirme la prévalence

d'une alimentation variée d'origine anthropique (Caron-Beaudoin *et al.*, 2014). Le ratio $\delta^{13}\text{C}$ du plasma et du foie de ces oiseaux varie de -24 ‰, correspondant au ratio mesuré dans les aliments à base de maïs et les produits carnés industriels, à -18 ‰, correspondant au ratio mesuré dans les aliments à base de blé et de pommes de terres. Le ratio $\delta^{15}\text{N}$ varie de 7 à 11 ‰ dans le plasma et de 8 à 11 ‰ dans le foie. Ces ratios sont inférieurs à ceux mesurés dans le muscle de laridés des régions reculées et non urbanisées, comme la mouette tridactyle (*Rissa tridactyla*) ($13,3 \pm 0,2$ ‰), la mouette blanche (*Pagophila eburnea*) ($14,1 \pm 0,3$ ‰) et le goéland bourgmestre ($16,4 \pm 0,3$ ‰) (Fisk *et al.*, 2001). Cette régression du ratio $\delta^{15}\text{N}$ chez les goélands à bec cerclé de l'Île Deslauriers, par rapport à celui d'oiseaux qui se nourrissent à des niveaux élevés de la chaîne trophique marine, est caractéristique de la consommation d'aliments de niveaux trophiques inférieurs (e.g. matière végétale, insectes) ou d'aliments d'origine anthropique. En effet, les aliments issus de l'activité humaine ont une teneur réduite en protéines, au profit de celles des graisses et des hydrates de carbone (Jahren et Kraft, 2008). Cette modification du régime alimentaire des oiseaux marins, d'une base aquatique vers une gamme diversifiée d'aliments issus de l'activité humaine, a aussi été documentée chez les goélands argentés des Grands-Lacs qui se sont adaptés au développement urbain et industriel connu dans cette région densément peuplée au cours des dernières décennies (Gauthier *et al.*, 2008).

Le programme de suivi télémétrique des goélands à bec cerclé nicheurs de l'Île Deslauriers mis en place depuis 2010 a permis de mieux comprendre leur comportement alimentaire et leurs déplacements au cours de leur saison de reproduction. Face à la variété de la ressource alimentaire disponible en milieu urbain, ces oiseaux opportunistes ont individuellement spécialisé leur régime alimentaire. L'analyse des déplacements des goélands hors de la colonie a permis d'établir que la composition des couloirs de transit et des aires d'alimentation était hautement variable d'un individu à un autre (Patenaude-Monette *et al.*, 2014). Cette variabilité interindividuelle de l'alimentation est reflétée par la variabilité mentionnée

précédemment des signatures isotopiques de carbone et d'azote mesurée dans les tissus des goélands (Caron-Beaudoin *et al.*, 2013). En sélectionnant les sites d'alimentation, les goélands à bec cerclé de l'Île Deslauriers font un compromis entre la distance parcourue de la colonie jusqu'au site d'alimentation et l'énergie tirée de la consommation de la nourriture collectée au site (Patenaude-Monette *et al.*, 2014). Entre 15 et 25 % des goélands à bec cerclé de la colonie de l'Île Deslauriers sélectionnent les LET comme site d'alimentation (Fig. 0.6) (Patenaude-Monette *et al.*, 2014 ; Gentes *et al.*, 2015).



Figure 0.6 Goélands à bec cerclé s'alimentant dans un lieu d'enfouissement technique de la Communauté métropolitaine de Montréal (QC, Canada). Crédit photo : Ericka Thiériot.

0.3.2.2 L'exposition dans les LET : vers un nouveau paradigme écotoxicologique?

Dans la région de Montréal, un LET peut attirer plusieurs centaines de milliers de goélands à bec cerclé chaque jour, dépendamment des techniques d'effarouchement

employées dans le site (Thiériot *et al.*, 2015). Lorsqu'un goéland à bec cerclé s'alimente dans un LET, il cible les mêmes aliments qu'un goéland qui s'alimente dans une poubelle du centre-ville de Montréal. Pourtant, la fréquentation des centres urbains n'est pas associée avec l'accumulation de BDE-209 chez ces goélands alors que c'est le cas d'un régime alimentaire basé sur la fréquentation des LET. Mais alors d'où proviennent ces concentrations élevées de BDE-209 auxquelles s'exposent les goélands dans les LET ? Les aliments d'origine anthropique ne sont pas ignifugés et contiennent très peu de RFH. En 2006, une étude de l'alimentation nord-américaine révéla des concentrations totales de PBDE comprises entre 7,9 pg/g de poids frais dans le lait et 3 726 pg/g de poids frais dans les sardines en conserve (Schecter *et al.*, 2006). Ces concentrations sont bien inférieures à celles répertoriées par exemple dans le foie de perchaudes (*Perca flavescens* ; \sum PBDE = 34,6 ng/g de poids frais), de grands brochets (*Esox lucius* ; 215,7 ng/g de poids frais) et de maskinongés (*Esox masquinongy* ; 581 ng/g de poids frais) provenant du fleuve St-Laurent dans la région de Montréal (Houde *et al.*, 2014). La nourriture d'origine anthropique ciblée par les goélands ne serait donc pas le vecteur principal des PBDE dans les LET. En revanche, ces aliments sont mélangés à un grand nombre de produits ignifugés accumulés dans les LET, tels que des textiles, des produits électroniques et électriques, de la mousse de polyuréthane et surtout des résidus issus du recyclage automobile souvent utilisés pour recouvrir le front de déchets quotidiennement (Lucas *et al.*, 2018). Une grande proportion des RFH apportés aux LET est composée de BDE-209 issu du DécaBDE, ce qui pourrait expliquer que l'accumulation de ce congénère faiblement bioamplifié dans la chaîne alimentaire augmente avec la fréquentation des LET.

Les PBDE et les RFH émergents additifs se répandent dans les LET à partir des déchets ignifugés qui représentent leur substrat initial. Lorsqu'ils ne sont plus liés à leur substrat initial, ces composés semi-volatils subissent des échanges air-sol constants, en se déposant et se volatilisant alternativement (Cousins *et al.*, 1999 ; Cetin et Odabasi, 2007). Considérant l'omniprésence des RFH dans l'air et à la

surface du sol des LET, une multitude de voies d'exposition des goélands à bec cerclé peut exister. En effet, si les goélands peuvent ingérer les déchets alimentaires auxquels s'adsorbent les RFH, ils peuvent aussi ingérer les RFH adsorbés sur leurs plumes pendant le lissage et même inhale les RFH évaporés et suspendus dans l'air (Fig. 0.7). L'exposition atmosphérique représente donc potentiellement un prédicteur de la bioaccumulation des RFH chez les goélands à bec cerclé de l'Île Deslauriers, qui engloberait l'inhalation et l'ingestion.

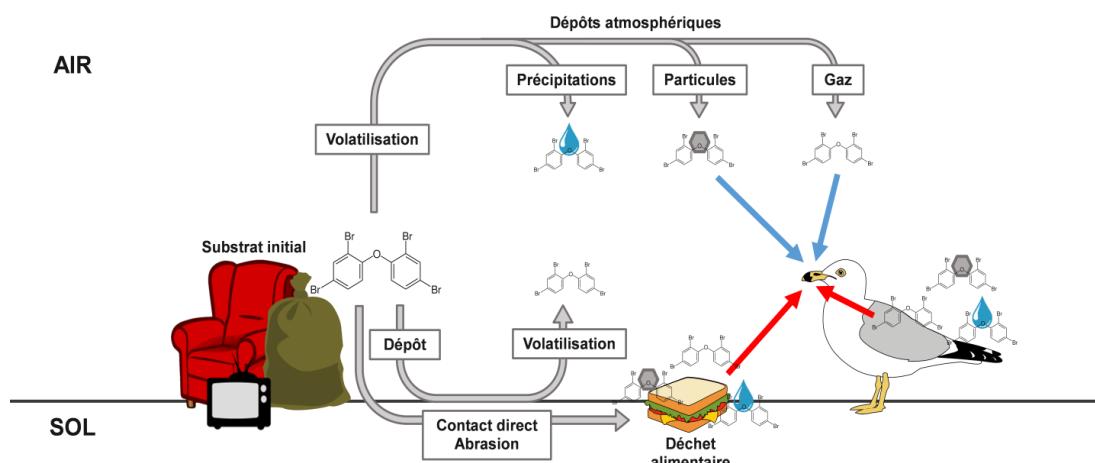


Figure 0.7 Concept non exhaustif de l'exposition du goéland à bec cerclé aux retardateurs de flamme halogénés (RFH) dans un lieu d'enfouissement technique. Les flèches grises représentent la circulation des RFH depuis les déchets ignifugés vers l'air et le sol. Les flèches bleues représentent l'exposition du goéland par inhalation et les flèches rouges représentent l'exposition par ingestion de composés déposés sur les déchets alimentaires ou sur les plumes que les goélands lissent avec leur bec.

Une telle exposition atmosphérique pourrait s'avérer tout aussi déterminante dans le cas d'autres espèces fauniques exposées à d'autres POP volatils ou semi-volatils, comme les hydrocarbures. Au début de ce projet de thèse en 2015, aucune étude n'avait considéré l'exposition atmosphérique de la faune sauvage aux POP. Il semble que ça ne soit toujours pas le cas aujourd'hui. Cette lacune dans la connaissance de la dynamique des RFH s'explique sans aucun doute par l'absence de technique

permettant de mesurer l'exposition atmosphérique individuelle d'animaux sauvages en mouvement.

0.3.2.3 L'influence du mouvement sur l'exposition et la bioaccumulation

Le mouvement des organismes est une caractéristique clé de la vie animale. En se déplaçant, un organisme favorise son accès aux ressources indispensables au maintien de son homéostasie, c'est-à-dire, l'équilibre biologique qui le maintient en vie. Parmi les ressources ciblées par un organisme en mouvement, on compte le couvert lui procurant une protection contre les conditions environnementales difficiles ou les prédateurs, les partenaires sexuels permettant sa reproduction, et bien entendu la ressource alimentaire, qui permet à l'organisme de trouver les nutriments nécessaires à sa survie. Nathan *et al.* (2008) ont proposé un nouveau paradigme de l'étude du mouvement animal, décrivant les interactions multiples entre le mouvement d'un animal (i.e. capacité d'orientation et de déplacement), son état propre (« *internal state* ») et les facteurs environnementaux. Ce cadre conceptuel décrit notamment la répercussion du mouvement d'un organisme dans un écosystème sur les facteurs environnementaux, qui influencent par la suite sur l'état propre de l'organisme. Il est possible d'adapter ce concept à l'exposition aux RFH d'un animal sauvage inféodé au milieu urbain, comme un goéland à bec cerclé, au cours de sa recherche alimentaire (Fig. 0.8). S'il existe une variation interindividuelle de la sélection du site d'alimentation chez cet oiseau (Caron-Beaudoin *et al.*, 2013 ; Patenaude-Monette *et al.*, 2014), il aussi été démontré que le comportement des goélands au sein de ces sites diffère entre les individus. Dans les LET notamment, le temps passé en alimentation varie d'un individu à l'autre, ainsi que le temps passé en repos ou en attente d'une occasion de s'alimenter, loin des fronts de déchet (Burger et Gochfeld, 1983 ; Thiériot *et al.*, 2015). L'utilisation de l'habitat et le comportement à l'intérieur des sites d'alimentation constituent ainsi le mouvement des goélands à bec cerclé dans leur environnement. Ce mouvement influencerait potentiellement l'exposition

atmosphérique des goélands qui constituerait ici le facteur environnemental. Cette exposition atmosphérique influencerait à son tour l'état propre des goélands à travers la bioaccumulation des RFH, dépendamment de la prévalence des voies d'exposition qui conduisent l'assimilation des RFH par l'organisme. La relation entre la sélection des sites d'alimentation et la bioaccumulation des RFH chez les goélands à bec cerclé de Montréal a été documentée par Gentes *et al.* (2015). Évaluer l'influence intermédiaire de l'exposition atmosphérique permettrait de mieux comprendre le lien entre l'utilisation de l'espace et la bioaccumulation des RFH chez ces goélands. D'autre part, considérer le comportement dans les sites d'alimentation permettrait de caractériser de façon plus complète l'influence du mouvement des goélands.

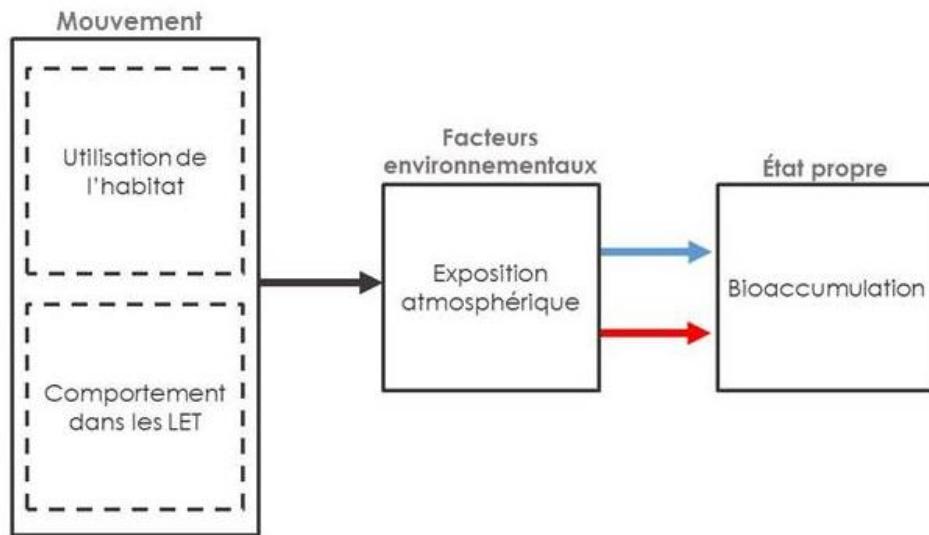


Figure 0.8 Adaptation du paradigme de l'étude du mouvement animal de Nathan *et al.* (2008) au cas des goélands à bec cerclé de la région de Montréal dont l'exposition aux retardateurs de flamme halogénés est influencée par ses mouvements dans son habitat. La flèche bleue représente l'accumulation des RFH dans l'organisme des goélands via inhalation et la flèche rouge représente l'accumulation via l'ingestion.

0.4 Questions de recherche

0.4.1 Problématique

Les PBDE et les RFH émergents sont des composés de synthèse massivement utilisés dans la fabrication de nombreux produits industriels. Ces composés organiques semi-volatils se dispersent dans l'environnement à partir des produits ignifugés au cours de leur utilisation, mais aussi lorsqu'ils sont disposés dans les sites de traitement de déchets. En raison de leur persistance environnementale et de leur potentiel toxique, il est crucial de comprendre l'exposition des espèces fauniques adaptées au milieu urbain puisque de nombreuses sources potentielles de RFH existent dans leurs habitats, multipliant ainsi les voies d'exposition. Mais alors que l'air est un médium important pour la circulation des RFH, l'exposition atmosphérique de la faune demeure méconnue.

0.4.2 Objectifs et hypothèses

Le présent projet de doctorat a pour objectif principal d'examiner l'exposition atmosphérique de la faune urbaine aux PBDE et autres RFH émergents, en utilisant le goéland à bec cerclé de la région de Montréal comme espèce modèle. Trois objectifs spécifiques ont été poursuivis au cours de ce projet et seront déclinés sous forme d'articles scientifiques dans les prochains chapitres de cette thèse.

Le premier volet de ce projet consistait à développer et valider un échantillonneur d'air passif (EPA) miniature et adaptable aux goélands, permettant de mesurer de façon semi-quantitative et de comparer l'exposition atmosphérique individuelle des oiseaux aux RFH dans la phase gazeuse de l'air ou dans la phase particulaire. Le nouveau dispositif conceptualisé pour cette étude devait maintenir un échantillonnage continu (« *uptake phase* »), de façon à collecter des quantités de RFH représentatives d'une exposition atmosphérique d'une à trois semaines. Cette période correspond

approximativement au temps d’incubation des goélands, pendant lequel il est possible de les capturer individuellement. Il fallait donc déterminer si l’EPA atteignait son point de saturation à une, deux ou trois semaines. La saison d’échantillonnage pilote au printemps 2015 a permis d’accumuler les données nécessaires à la validation de l’EPA miniature. Il était attendu que l’EPA miniature collecterait les principaux RFH utilisés au Canada, incluant les composés les plus hydrophobes tels que le BDE-209 et le DP, mais que le dispositif serait saturé avant trois semaines de déploiement.

Le second volet avait pour objectif d’évaluer l’effet des conditions environnementales sur l’exposition atmosphérique des goélands aux RFH dans la région de Montréal et d’en identifier les sources locales. Parmi les conditions environnementales impactant potentiellement l’exposition atmosphérique, la température ($^{\circ}\text{C}$), l’humidité (%), la pression atmosphérique (kPa), la vitesse du vent (km/h), la direction du vent (degrés) et la concentration de particules dans l’air ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ont été considérées. Différents sites de traitement de déchets, tels que les LET, les bassins de traitement des eaux usées et les sites de traitement de déchets électroniques, automobiles ou provenant de la construction ont été examinés comme sources locales potentielles. Il était notamment attendu que la température moyenne, la concentration de particules, la vitesse du vent et le temps passé sous le vent d’un site de traitement de déchet soient positivement associées à l’exposition atmosphérique. En revanche, l’hypothèse était contraire pour la relation entre l’exposition atmosphérique et l’humidité puisqu’une humidité croissante réduit la volatilité des contaminants organiques semi-volatils, tels que les RFH (Cousins *et al.*, 1999). Considérant l’augmentation des concentrations en DécaBDE dans les tissus des individus qui s’alimentent dans les sites de traitement de déchets (Gentes *et al.*, 2015), il était aussi attendu que les LET de la région de Montréal soient des sources importantes d’exposition atmosphérique des goélands aux RFH et que l’exposition atmosphérique augmente avec la probabilité de présence des individus dans un LET.

Le troisième volet avait pour objectif de modéliser la concentration des RFH dans les tissus des goélands en tenant compte de l'exposition atmosphérique, de la probabilité de présence dans les LET mais aussi du comportement (i.e. budget d'activité) des goélands au sein des LET. Si l'exposition atmosphérique induit des voies d'exposition multiples, certaines activités pourraient accroître l'accumulation des RFH dans les tissus. L'effet du budget d'activité des goélands dans les LET sur la bioaccumulation a donc été évalué. Il était cependant attendu que les RFH diffusent efficacement dans l'air au sein des LET. De ce fait, l'exposition aux RFH via l'ingestion de nourriture contaminée et via l'inhalation en période d'alimentation active conduirait à une bioaccumulation similaire à celle occasionnée lorsqu'un goéland se tient en repos à la bordure du LET, inhalant les RFH dans l'air ou ingérant ceux déposés sur ses plumes. Par conséquent, le temps total passé dans un LET aurait un effet plus important sur la concentration des RFH dans les tissus des goélands que le temps investi dans différentes activités sur le site. Il était également attendu que l'exposition atmosphérique des goélands aux RFH influence positivement leur concentration dans les tissus biologiques.

0.5 Les principales techniques employées

0.5.1 L'analyse des RFH dans les échantillons

Face à l'omniprésence des RFH, de nombreux programmes de surveillance environnementale ont vu le jour à l'échelle du globe afin de détecter et quantifier ces composés dans différents compartiments des écosystèmes. Depuis les années 2000, les méthodes analytiques ont été optimisées afin de parvenir entre autres à une extraction exhaustive des RFH dans les échantillons et à l'analyse combinée de plusieurs composés (Dirtu *et al.*, 2013). L'analyse des RFH implique dans un premier temps leur extraction à partir des échantillons environnementaux qui sont constitués de matrices complexes biotiques ou abiotiques. Les échantillons collectés

dans le cadre de ce projet ont été traités sur une plateforme d'extraction liquide pressurisée (Fluid Management Systems, Watertown, Massachusetts, USA). Cette méthode implique l'extraction des RFH par des solvants organiques injectés à haute pression dans des cellules contenant les échantillons. En conservant une température constante, elle optimise la conservation des RFH les plus halogénés au cours du processus d'extraction (Dirtu *et al.*, 2013). Après le nettoyage des extraits, ceux-ci ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) (Agilent Technologies, Santa Clara, Californie, USA). En GC-MS, les RFH, qui sont des molécules globalement électronégatives, ont d'abord été ionisés par capture d'électron (ionisation négative) puis séparés selon leur rapport masse/charge avant d'être identifiés et quantifiés (ng). Cette méthode permet d'obtenir des résultats plus précis quant à la structure des RFH qui contiennent le plus d'halogènes et permet de limiter les interférences entre les composés bromés et chlorés (Eljarrat *et al.*, 2004).

0.5.2 Échantillonner les RFH de l'air

L'échantillonnage passif de l'air pour la collecte de contaminants organiques semi-volatils est une méthode de plus en plus utilisée pour évaluer leur dynamique environnementale. Les échantilleurs passifs d'air (EPA) sont des dispositifs constitués d'une chambre semi-fermée de 20 à 30 cm de diamètre et de filtres adsorbants qui collectent les contaminants dans l'air circulant dans celui-ci d'une manière passive. Ce type d'échantillonnage offre des avantages certains sur la méthode active. Alors que l'échantillonnage actif nécessite l'utilisation d'une pompe et d'un calibrateur volumineux et alimentés électriquement pour collecter des volumes d'air constant, les EPA sont des dispositifs moins encombrants, moins dispendieux et qui peuvent être déployés partout. Par exemple, le programme GAPS (Global Atmospheric Passive Sampling), sur lequel s'appuie le Global Monitoring Plan pour les POP de la Convention de Stockholm, repose sur un réseau d'EPA

répartis sur l'ensemble de la planète depuis 2005 (Rauert *et al.*, 2018). C'est pour sa simplicité et son adaptabilité que cette technologie a été sélectionnée pour quantifier l'exposition atmosphérique des goélands de Montréal au RFH et le défi premier de ce projet était la miniaturisation de l'EPA pour l'adaptation au port par un oiseau de taille moyenne. L'EPA miniature fut développé à partir de la configuration décrite par Abdallah et Harrad (2010) (Fig. 0.9). La chambre de cet EPA a été fabriquée par impression 3D par la compagnie Sculpteo (San Francisco, CA), à partir du dessin conceptuel présenté dans le chapitre 1 de cette thèse (Fig 1.1).

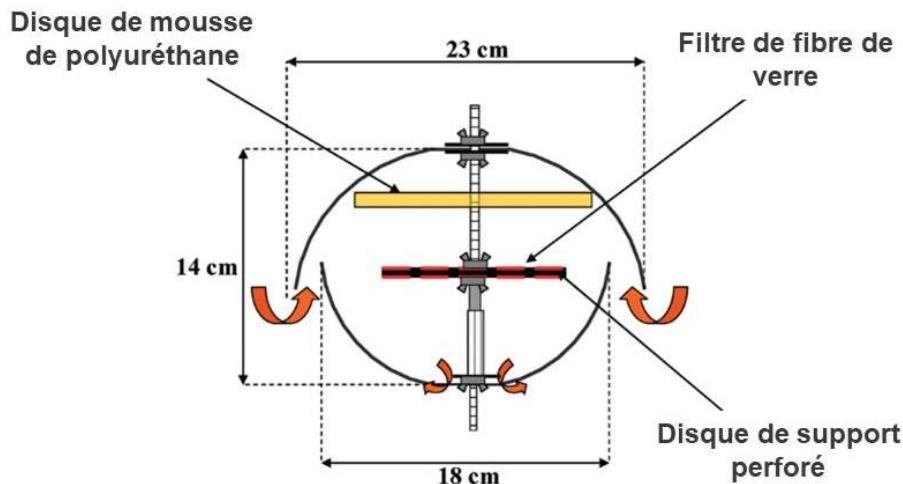


Figure 0.9 Diagramme schématique de la configuration de l'échantillonneur passif d'air développée par Abdallah et Harrad (2010). Ce dispositif prévu pour un échantillonnage fixe est constitué d'une chambre semi-fermée, d'un disque de mousse de polyuréthane pour collecter les RFH évaporés dans la phase gazeuse et d'un filtre de fibre de verre pour collecter les RFH suspendus dans la phase particulaire. Les flèches orange représentent la circulation de l'air.

L'EPA miniature assemblé mesure 4,5 cm de long pour 1 cm d'épaisseur et pèse moins de 3 g. Le dispositif se fixe sur le dos des goélands à l'aide d'un harnais (Fig. 0.10). La première saison d'échantillonnage de ce projet au printemps 2015 fut l'occasion de valider l'adaptabilité de l'EPA miniature au port par les goélands à bec cerclé, de comparer la capacité des deux types d'adsorbant (i.e. polydiméthylsyloxane

et mousse de polyuréthane/fibre de verre) à collecter dans l'air les principaux RFH et d'optimiser le temps de déploiement de l'EPA de façon à échantillonner sans saturer les adsorbants. En l'absence d'information concernant le volume d'air filtré par les EPA miniatures, les quantités de RFH échantillonnés ont été rapportées à un taux d'exposition journalier (pg/jour) de façon à comparer l'exposition atmosphérique de plusieurs goélands.



Figure 0.10 Échantillonnage passif d'air adapté aux goélands à bec cerclé. a) Partie supérieure de la chambre de l'échantillonneur présentant un filtre de mousse de polyuréthane (gauche) et partie inférieure présentant un filtre de fibre de verre (droite). b) Partie supérieure de la chambre de l'échantillonneur (gauche) et partie inférieure (droite) présentant un filtre de ploydiméthylsyloxane. c) Goéland à bec cerclé équipé d'un échantillonneur fixé avec un harnais.

0.5.3 La biotélémétrie

Si le mouvement d'un animal sauvage régule l'interaction entre son organisme et l'environnement, il est crucial de pouvoir décrire ses déplacements et son comportement dans son habitat. La biotélémétrie permet de mesurer à distance un certain nombre de variables d'état d'un animal, comme sa localisation, à l'aide d'une

balise embarquée sur l'animal qui enregistre ces données (Wolcott *et al.*, 1995). Alors que les premières approches biotélémétriques décrivaient les patrons généraux de l'utilisation de l'espace chez les animaux de grande taille, les avancées technologiques ont permis d'augmenter la résolution des données récoltées, d'élargir l'éventail d'espèces étudiées et d'ajouter des capteurs supplémentaires, comme des thermomètres ou des accéléromètres, afin de caractériser plus précisément et de façon plus exhaustive l'état des animaux qu'on n'observe pas directement (Kays *et al.*, 2015).

Utilisée en biologie animale depuis les années 1960, la biotélémétrie spatiale ou géolocalisation a considérablement amélioré notre capacité à modéliser l'utilisation de l'habitat des espèces sauvages (Hebblewhite et Haydon, 2010). Au cours des dernières décennies, la démocratisation du Global Positioning System (GPS), l'augmentation de l'autonomie des batteries et la miniaturisation des balises a permis des progrès remarquables dans l'observation indirecte de nombreuses espèces, terrestres et aquatiques (Carneiro *et al.*, 2014 ; Hebblewhite et Haydon, 2010 ; Finn *et al.*, 2014 ; Scott *et al.*, 2014 ; Tracey *et al.*, 2014 ; Wolcott, 1995). Les balises de géolocalisation miniaturisées sont aujourd'hui très utilisées pour répondre à des questions d'ordre écologique à fine échelle et fournissent de précieuses informations relatives aux espèces de petite taille ou difficiles à observer (Halsey *et al.*, 2011 ; Kays *et al.*, 2015 ; Wolcott, 1995). Dans le cadre de ce projet, les goélands qui portaient un EPA miniature aux printemps 2015, 2016 et 2017 ont également été équipés de consignateurs de localisation GPS (Gypsi-4 ou AxyTrek, Technosmart, Rome, Italie) fixée à la base de la queue. Le mouvement de ces goélands nicheurs suivis pendant plusieurs semaines a permis d'estimer l'étendue de leur domaines vitaux, ainsi que la probabilité de leur présence à l'intérieur de ces domaines et le temps passé dans certains sites d'intérêt comme les LET.

Un accéléromètre est un dispositif miniature qui mesure et enregistre l'accélération de l'animal auquel il est attaché. Cette accélération, qui est la dérivée de la vitesse en fonction du temps, se mesure en continu ce qui permet d'observer ses variations temporelles. Un accéléromètre triaxial mesure l'accélération de l'animal selon les trois dimensions de l'espace, c'est-à-dire 1) l'axe antéro-postérieur de l'animal (« *surge* »), 2) l'axe latéral (« *sway* ») et 3) l'axe parallèle à la direction de la gravité (« *heave* ») (Fig. 0.11-A). Pour une espèce donnée, chaque comportement ou mouvement induit théoriquement un changement du patron de l'accélération mesurée dans un ou plusieurs des trois axes. En analysant les patrons d'accélération mesurée sur une période donnée, il est possible de distinguer l'enchaînement des différents comportements d'un animal suivi à distance (Fig. 0.11-B) (Collins *et al.*, 2015 ; Elliott *et al.*, 2013 ; Kays *et al.*, 2015 ; Nathan *et al.*, 2012). Chez les oiseaux, il est possible de distinguer des mouvements très différents comme le vol, la marche, l'alimentation et le plongeon, mais aussi des comportements plus fins comme le lissage des plumes et certaines interactions interindividuelles (Elliott *et al.*, 2013). Dans le cadre de ce projet, chaque balise GPS posée sur un goéland à bec cerclé était couplée à un accéléromètre triaxial. L'accélération mesurée a été analysée pour estimer le budget d'activité des goélands dans les LET, plus spécifiquement le temps passé à s'alimenter, à voler, à marcher, à lisser leurs plumes et à se tenir debout.

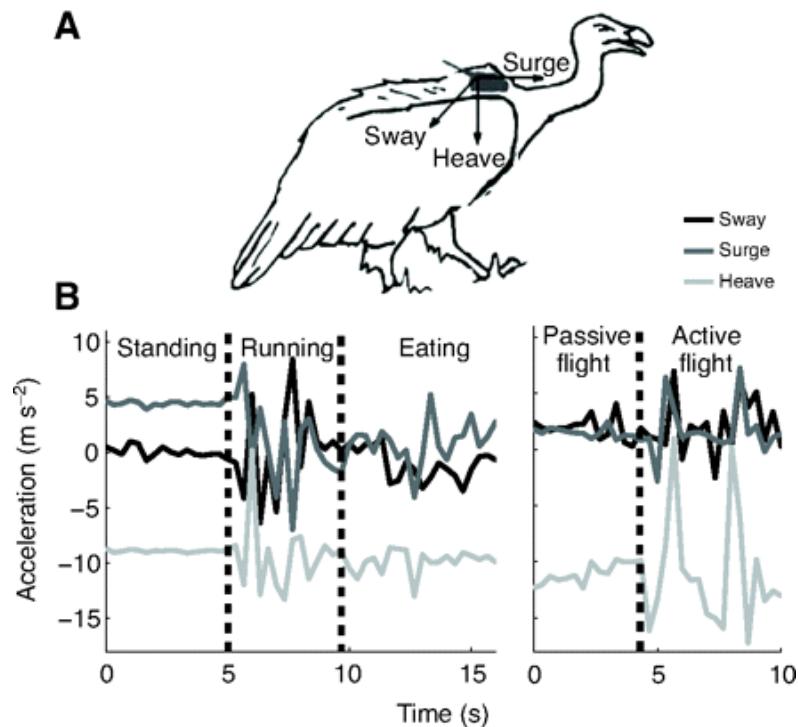


Figure 0.11 Analyse de l'accélération d'un animal pour déterminer son comportement au cours d'un suivi télémétrique. A) Les trois axes selon lesquels l'accéléromètre mesure l'accélération d'un oiseau. B) Association des patrons d'accélération d'un oiseau avec différentes phases comportementales. Cette figure est tirée de Nathan *et al.* (2012).

CHAPITRE I

A MINIATURE BIRD-BORNE PASSIVE AIR SAMPLER FOR
MONITORING HALOGENATED FLAME RETARDANTS

Manon Sorais, Ali Rezaei, Joseph O. Okeme, Miriam L. Diamond, Ricardo Izquierdo,
Jean-François Giroux, Jonathan Verreault

- Manuscrit publié en Avril 2017 dans *Science of the Total Environment*¹ -

Birds have been used intensively as biomonitoring tools for halogenated flame retardants (HFRs), and several studies have reported elevated tissue concentrations and inter-individual variability for these contaminants. While diet is known to be an important exposure pathway for HFRs in birds, it has been suggested that exposure through air may represent an underestimated source of HFRs for certain species. However, a method was not available for measuring the atmospheric exposure of individual birds to HFRs or other semi-volatile contaminants. The goal of this study was to develop a bird-borne passive air sampler (PAS) enabling the determination of individual atmospheric exposure to gas- and particle-phase HFRs using the ring-billed gull (*Larus delawarensis*) nesting in the Montreal area (QC, Canada). The new

¹ Sorais, M., Rezaei, A., Okeme, J., 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

miniaturized elliptical-shaped PAS (mean weight: 2.72 g) was tested using two sorbent types during three exposure periods (one, two and three weeks). Results showed that PAS using polyurethane foam (PUF) combined with a glass fiber filter collected all major polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and exhibited better performance for collecting highly hydrophobic DecaBDE mixture congeners compared to the PAS using polydimethylsiloxane (PDMS). Emerging HFRs including hexabromobenzene, Dechlorane 604 Component B, and Dechlorane plus (DP) isomers were also sampled by the PUF-based PAS. Exposure rates for most HFRs were comparable between the three exposure periods. This novel bird-borne PAS provides valuable information on the non-dietary exposure of free-ranging birds to HFRs.

Keywords: Halogenated flame retardant; Atmospheric exposure; Urban pollution; Bird; Passive air sampling

1.1 Introduction

Atmospheric transport of halogenated flame retardants (HFRs) is now well documented (Csiszar *et al.*, 2014; Möller *et al.*, 2010, 2011; Sühring *et al.*, 2016). HFRs are used in a wide range of consumer products and materials (e.g., upholstered furniture, electrical and electronic equipment, and vehicles) to comply with flammability standards (Abbasi *et al.*, 2015; Kefeni *et al.*, 2011). Because most HFRs are additives and are thus not chemically bound to polymers, they can migrate out from those polymers by volatilization, abrasion, and direct transfer to dust/particles (Kemmlein *et al.*, 2003; Rauert *et al.*, 2015). As a result, a fraction of released HFRs enters the surrounding air (Hale *et al.*, 2003; Venier and Hites, 2008; Zhang *et al.*, 2009) and, depending on their physicochemical properties, HFRs can be found in the gas phase and sorbed to airborne particles (Li and Jia, 2014). Elevated air concentrations of HFRs have been reported in several densely populated urban areas,

which act as point sources of emissions due to the abundance of HFR-containing products and materials (Csiszar *et al.*, 2014; Melymuk *et al.*, 2012; Venier *et al.*, 2012).

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are HFRs that were used intensively from the late 1970s up until the early 2000s (Abbasi *et al.*, 2015; de Wit., 2002). The major congeners in the technical PentaBDE and OctaBDE mixtures were added to Annex A of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) in 2009 as they were shown to be persistent, bioaccumulative and toxic in animals (Chen and Hale, 2010; Ross *et al.*, 2009). As of December 2016, importing, manufacturing and using DecaBDE is prohibited in Canada with certain exemptions that include manufactured items (Government of Canada, 2016). The DecaBDE mixture is currently also being considered for listing under Annex A of the Stockholm Convention with specific exemptions (UNEP, 2015). Consequently, emissions of PBDEs to the atmosphere are expected to decrease as PBDE-containing products move into the waste phase (Abbasi *et al.*, 2015). However, as a result of restrictions on PBDE usage, HFRs of emerging concern are increasingly being used in consumer products, including decabromodiphenyl ethane (DBDPE), bis(2-ethylhexyl)-2,3,4,5-tetrabromophthalate (BEHTBP), hexabromobenzene (HBB), and Dechlorane Plus (DP) (Abbasi *et al.*, 2016; Covaci *et al.*, 2011; Hoh *et al.*, 2006). Similarly to PBDEs, air concentrations of certain emerging HFRs were shown to be spatially associated with population density and industrial activity in North America (Ma *et al.*, 2013; Salamova and Hites, 2011a; Shoeib *et al.*, 2014).

Considering the ubiquitous distribution of PBDEs and more frequent detection of emerging HFRs in the environment, it is imperative to understand their fate in the atmosphere and ecosystems. Avian monitoring has proven to be highly effective for assessing geographical and temporal variations of a variety of organic and inorganic contaminants (Becker, 2003; Clark *et al.*, 1988). Numerous studies on bird tissues

and eggs have reported spatial and temporal variations of POP (including PBDEs) and emerging HFR concentrations in North America (Chen and Hale, 2010; Chen et al., 2012; Miller *et al.*, 2015), especially in the Great Lakes and St. Lawrence River region (Gauthier *et al.*, 2008, 2009; Gentes *et al.*, 2012; Lavoie *et al.*, 2010). While it is clear that birds are predominantly exposed to environmental contaminants through diet, atmospheric exposure has also been suggested as a potentially underestimated exposure pathway (Gentes *et al.*, 2015). In the Gentes *et al.* (2015) study, it was proposed that inhalation of HFRs and their ingestion via preening of feathers onto which HFRs can adhere could also be an important source of exposure. However, to our knowledge, there is at present no method that allows determining individual exposure of free-ranging birds to HFRs via the atmosphere.

Passive air samplers (PASs) may represent a useful tool to assess atmospheric exposure to HFRs in wild birds. PASs, owing to their efficiency and simplicity in comparison to active air samplers, have enabled the measurement of HFRs indoors including homes and car interiors (Abdallah and Harrad, 2010; Harrad and Abdallah, 2008; Saini *et al.*, 2015) as well as outdoors (Melymuk *et al.*, 2011; Schuster *et al.*, 2012). The most commonly used sorbent in PASs is polyurethane foam (PUF) as it is inexpensive, easy to use and allows for relatively long sampling periods (Jawrad *et al.*, 2004; Shoeib and Harner, 2002). However, PUF is less efficient at collecting predominantly particle-phase compounds including BDE-209 (>97% of DecaBDE) and other highly halogenated HFRs (Bohlin *et al.*, 2014; Harrad and Abdallah, 2008). Sampling performance of PUF-based PAS can be improved for highly hydrophobic compounds by coupling a PUF disk to a glass fiber filter (GFF) (Abdallah and Harrad, 2010; Kierkegaard *et al.*, 2004; Qi *et al.*, 2014; Tao *et al.*, 2009). Polydimethylsiloxane (PDMS) has also been suggested as an alternative sorbent to PUF to improve detection of a large spectrum of HFRs in the atmosphere and because of its large sorptive capacity (Lazarov *et al.*, 2015; Okeme *et al.*, 2016a, 2016b; Park *et al.*, 2014; Stevens *et al.*, 2013).

The first objective of this study was to develop a rugged and waterproof miniaturized PAS based on the models introduced by Tao *et al.* (2009) and Abdallah and Harrad (2010) for use on a medium-size free-ranging bird, the ring-billed gull (*Larus delawarensis*). The second objective was to assess the suitability of this PAS to measure the atmospheric exposure to HFRs (1-3 weeks) of individual ring-billed gulls nesting in the Montreal area – a highly urbanized and known hotspot for these contaminants (Chen *et al.*, 2012; Gentes *et al.*, 2012; Houde *et al.*, 2014). The third objective was to compare two types of sorbents (PUF coupled to GFF, and PDMS) with respect to their ability to accumulate representative profiles of gas- and particle-phase HFRs based on reports of HFR signatures in the North American atmosphere.

1.2 Materials and methods

1.2.1 PAS design

The shape of the miniaturized PAS housing was designed to minimize the diffusive boundary layer thickness and to maximize direct deposition of particles (Wania *et al.*, 2003). Six PAS designs were created using DesignSpark Mechanical 3D software (SpaceClaim Corporation 2005-2013, Concord, MA, USA) (Rezaei, 2016). The DesignSpark Mechanical 3D data files can be obtained from the corresponding author. Computational fluid dynamic (CFD) simulations (ANSYS-Fluent 15, Ansys Inc. 2009, Canonsburg, PA, USA) were then performed for each PAS design in order to achieve unimpeded air circulation through the entire semi-open chamber while maintaining an aerodynamic shape. The CFD simulations showed that the elliptical PAS design (Fig. 1.1) yielded optimal airflow and aerodynamics (Annexe B - Fig. B.1). This design also maximized the PAS sorbent surface area while respecting the restricted mounting surface area on the back of the birds (the available surface extends along the back and not towards the wings) (Annexe B - Fig. B.2).

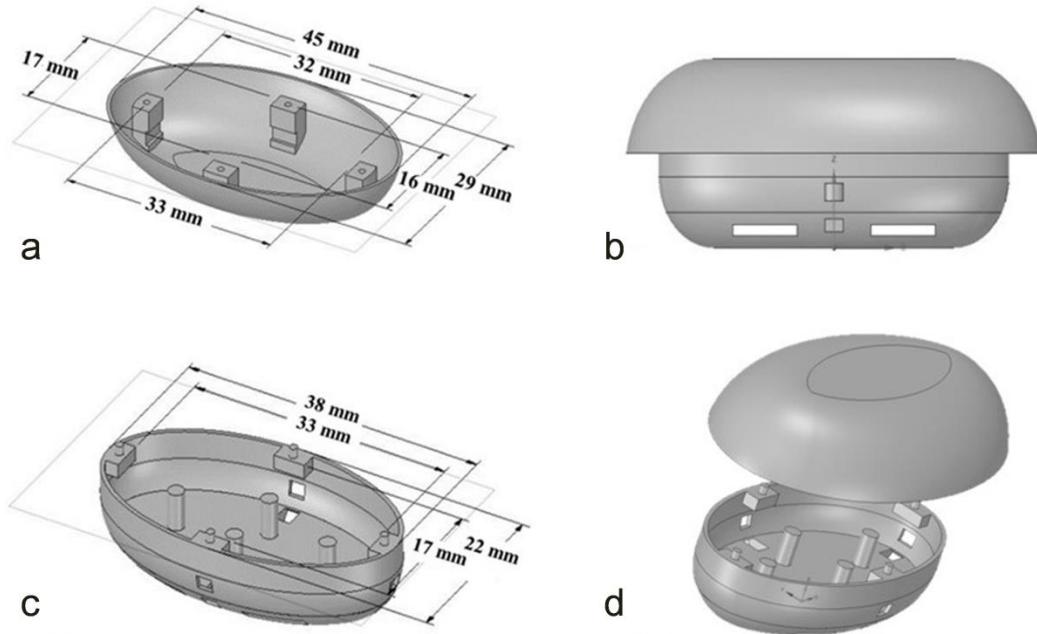


Figure 1.1 Schematic diagram of the final PAS design with a) the upper shell of the sheltering chamber, b) the sheltering chamber viewed from the side, c) the bottom shell, and d) the sheltering chamber viewed from the front. Sorbents are not shown for better viewing of the components. Figure adapted from Rezaei (2016).

Six small holes were designed in the bottom shell: three on the sides for air circulation and three on the bottom for water drainage. The thickness of the bottom shell floor was set to enable the drilling of two channels for mounting the PAS on the back of the bird using a harness (see section 1.2.2). The final PAS design was 3D-printed using a HFR-free synthetic polyamide polymer (model PA 2200l; Sculpteo, San Francisco, CA, USA). The PAS was printed in light grey in order to match the color of the gull feathers. The mean mass of the PAS (without sorbents) was 2.72 ± 0.01 g.

Two types of sorbents were tested: a PUF disk coupled to a GFF and PDMS alone. In the PUF-GFF PAS, the PUF (0.023 g.cm⁻³ density; Shawnee Instruments, Cleves,

OH, USA) was cut into a 2 mm-thick, elliptically-shaped piece (total surface area: 400 mm²). The PUF was coupled to a 0.45 mm thick GFF (100% borosilicate glass, 0.19 g.cm⁻³ density; GE Healthcare Life Science, Quebec, QC, Canada) with a total surface area of 345 mm². The PUF was inserted in the upper part of the PAS and the GFF in the bottom part (5 mm spacing) as particles were assumed to deposit through gravity (Abdallah and Harrad, 2010). The PDMS (1.12-1.16 g.cm⁻³ density; Specialty Silicone Products, Ballton Spa, NY, USA) was cut into a 1 mm-thick elliptically-shaped piece (total surface area: 400 mm²). Because PDMS was used without GFF, two pieces of PDMS were placed in the chamber, one on top and one on the bottom (5.5 mm spacing). The PAS shells and sorbents (PUF, GFF, and PDMS) were pre-cleaned using a chloroform and methanol solution (50:50, volume ratio), and evaporated under a fume hood for two hours. Once the sorbents were positioned into the PASs, the upper and bottom shells were glued using a HFR-free adhesive system (RapidFix, Norton Shores, MI, USA), and the PASs were kept in hermetic plastic bags in the laboratory at -20°C until deployment in the field (section 1.2.2). Five PAS blanks (pre-cleaned, non-exposed to the environment) PUF-GFF and PDMS PAS were kept in hermetic plastic bags in the laboratory at -20°C until chemical analysis (section 1.2.3).

1.2.2 Study area and sample collection

Fieldwork was conducted from April to June 2015 on Deslauriers Island (45.717°N, 73.433°W) in the St. Lawrence River, 3 km downstream of Montreal (QC, Canada). This island supports the largest ring-billed gull breeding colony in North America (44,000 pairs) (Giroux *et al.*, 2016). Upon clutch completion, 24 adult ring-billed gulls (18 males and 6 females) were captured on their nests (one individual per nest) using a trap triggered by a remote control or a dip net. Immediately after the PAS was taken out from its respective hermetic plastic bag, it was mounted on the bird in the middle of its back to avoid compromising the bird's mobility (Vandenabeele *et al.*,

2014) using a custom-made harness that consisted of a protective neoprene patch and Teflon ribbon (Bally Ribbon Mills, Bally, PA, USA). Therefore, any differences in levels of HFRs accumulated in PAS sorbents during the set period (1-3 weeks; see below) would be attributed to field conditions experienced by the birds. A global positioning system (GPS) datalogger coupled to an accelerometer (TechnoSmArt, Guidonia, Rome, Italy) was also attached to two tail feathers (Caron-Beaudoin *et al.*, 2013; Gentes *et al.*, 2015) as part of a companion study investigating the relationships between habitat use and HFR signature in PAS (data not shown). The exposure duration of the PAS was a key parameter that was also considered; it must be short enough so that the PAS material remains in the linear uptake phase (Bohlin *et al.*, 2014; Shoeib and Harner, 2002). Regardless, because ring-billed gulls could only be captured during the incubation period (i.e., 28 days; Nol and Blokpoel, 1983), the PAS exposure period could not exceed three weeks. Birds were thus randomly assigned a PAS type (PUF-GFF or PDMS PAS) and an exposure period (one, two, or three weeks), the latter in order to assess the saturation of the PAS over time (see section 2.4.1.). Specifically, among birds carrying the PUF-GFF PAS, three were deployed for one week (7.5 ± 0.3 days), five for two weeks (14.6 ± 0.4 days), and four for three weeks (21.5 ± 1.2 days). For PDMS PAS, three birds were deployed for one week (7.6 ± 1 days), six for two weeks (13.7 ± 0.6 days), and three for three weeks (22.6 ± 1.1 days). Individuals were recaptured on their nests using the same methods as described above, and the 24 PASs were recovered, stored in individual hermetic plastic bags and kept in a cooler in the dark while in the field. Back in the laboratory, the sorbents were retrieved from the PAS housing and kept in aluminum foil in individual hermetic bags at -30°C until chemical analysis (section 1.2.3).

Methods for capturing and handling ring-billed gulls were approved by the Institutional Committee on Animal Care of the Université du Québec à Montréal (permit no. 885) following guidelines issued by the Canadian Council on Animal Care (Ottawa, ON, Canada).

1.2.3 Chemical analysis

Analysis of 35 PBDE congeners and 14 emerging HFRs (see full list in Annexe B - Table B.1 and B.2; standards were purchased from Wellington Laboratories, Guelph, ON, Canada) was performed based on methods described by Houde et al. (2014) with minor modifications. Briefly, sorbents were transferred to stainless steel extraction cells along with diatomaceous earth (J.T. Baker, Phillipsburg, NJ, USA) and spiked with 100 µL of a 200 ppb internal standard solution (BDE-30, BDE-156, 13C-BDE-209, and 13C-syn-DP; Wellington Laboratories). The two sorbents in each PAS (i.e., one PUF + one GFF or two PDMS) were extracted in the same cell using a pressurized liquid extraction system (Fluid Management Systems, Watertown, MA, USA) with dichloromethane and n-hexane (50:50, volume ratio). Sample extracts were further cleaned-up using a PBDE-free acid-basic-neutral silica column followed by a PBDE-free neutral alumina column (Fluid Management Systems). Identification and quantification of targeted analytes were conducted using a gas chromatograph (GC) coupled to a single quadrupole mass spectrometer (MS) (Agilent Technologies 5975C Series, Palo Alto, CA, USA) operating in electron capture negative ionization mode (GC/MS-ECNI) following methods described by Gentes et al. (2012). The analytical column was a DB-5 HT capillary column (15 m × 0.25 mm × 0.10 µm) (J & W Scientific, Brockville, ON, Canada).

Quality control and quality assurance procedures included analysis of procedural method blanks (diatomaceous earth only) and recovery efficiencies of spiked internal standards. For each extraction batch ($n = 5$ samples), a PAS sorbent blank (PUF-GFF or PDMS) consisting of a pre-cleaned, non-exposed sorbent originating from the same lot as that deployed in the field was also analyzed. The PAS sorbent blanks were kept in individual hermetically sealed bags similarly to the PAS sorbents that were deployed in the field. Hence, all PAS sorbents were treated exactly the same way under clean-up (solvents) and storage procedures prior to deployment. All

samples were blank-subtracted on a batch-by-batch basis. Mean recoveries of internal standards in samples were $93 \pm 6\%$ for BDE-30, $99 \pm 9\%$ for BDE-156, $82 \pm 22\%$ for ^{13}C -BDE-209, and $98 \pm 10\%$ for ^{13}C -syn-DP. An internal standard approach was used for HFR quantification, and hence all analyte concentrations were 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 samples spiked at a concentration of 3-5 times the estimated detection limit (Tables B1 and B2). Concentrations of analytes are reported as the total number of nanograms (ng) determined per PAS.

1.2.4 Data treatment

1.2.4.1 Daily exposure rate of HFRs.

In order to assess potential saturation of the PASs, a daily exposure rate R_i (pg/day) was calculated as a semi-quantitative index of the accumulation of targeted compounds for each exposure period. The daily exposure rate of each HFR (i) was calculated using the following equation:

$$R_i = (M_i/h_i) \times 24$$

Where M_i is the total mass (in pg) of the analyte in the PAS after deployment, and h_i is the total number of hours of deployment of the PAS (rounded off to the nearest quarter of hour), and 24 was used for conversion to a daily exposure rate. This semi-quantitative method was used due to the impossibility of estimating the total volume of air sampled by each PAS; the highly variable airflow associated with the bird's movements could not be replicated using an active air sampler mounted on their back. We assumed that the daily exposure rate calculated for each exposure period would remain similar if the sampling was performed during the linear uptake phase.

Alternatively, the daily exposure rate would decrease if equilibrium was approached during one of the three exposure periods. However, linear uptake was expected for both sorbents over the deployment period (Okeme *et al.*, 2016a ; Shoeib and Harner, 2002).

1.2.4.2 Statistical analysis

Individual HFR compounds that contributed to at least 2% of the total mass of HFRs ($\Sigma_{19}\text{HFR}$) in at least one of the 24 PASs were used in statistical analyses. PBDE congeners were analyzed individually or summed in PentaBDE, OctaBDE or DecaBDE technical mixtures following La Guardia *et al.* (2006) (Tables B3 and B4). Two-sided Mann-Whitney U tests were performed to compare HFR compound masses and daily exposure rates between sorbent types (PUF-GFF and PDMS) and exposure periods (one, two and three weeks). This non-parametric approach was selected as distribution of compound masses and daily exposure rates were not normally distributed within each group. Also, the variances among groups were unequal. Tests were considered to be significant when $p \leq 0.05$ or tendency to be significant when $0.05 < p \leq 0.1$. Statistical analyses were performed using R version 3.2.1. (R Core Team, 2020).

1.3 Results

1.3.1 Daily exposure rates

The HFRs that contributed to at least 2% of the total HFR mass ($\Sigma_{19}\text{HFR}$) in PUF-GFF and PDMS PASs were 15 PBDE congeners, HBB, Dec-604 CB, and *syn*- and *anti*-DP. *Syn*-DP co-eluted with BEHTBP, however, the peak area corresponding to BEHTBP was qualitatively negligible, and thus this co-eluting peak was nearly entirely associated with *syn*-DP.

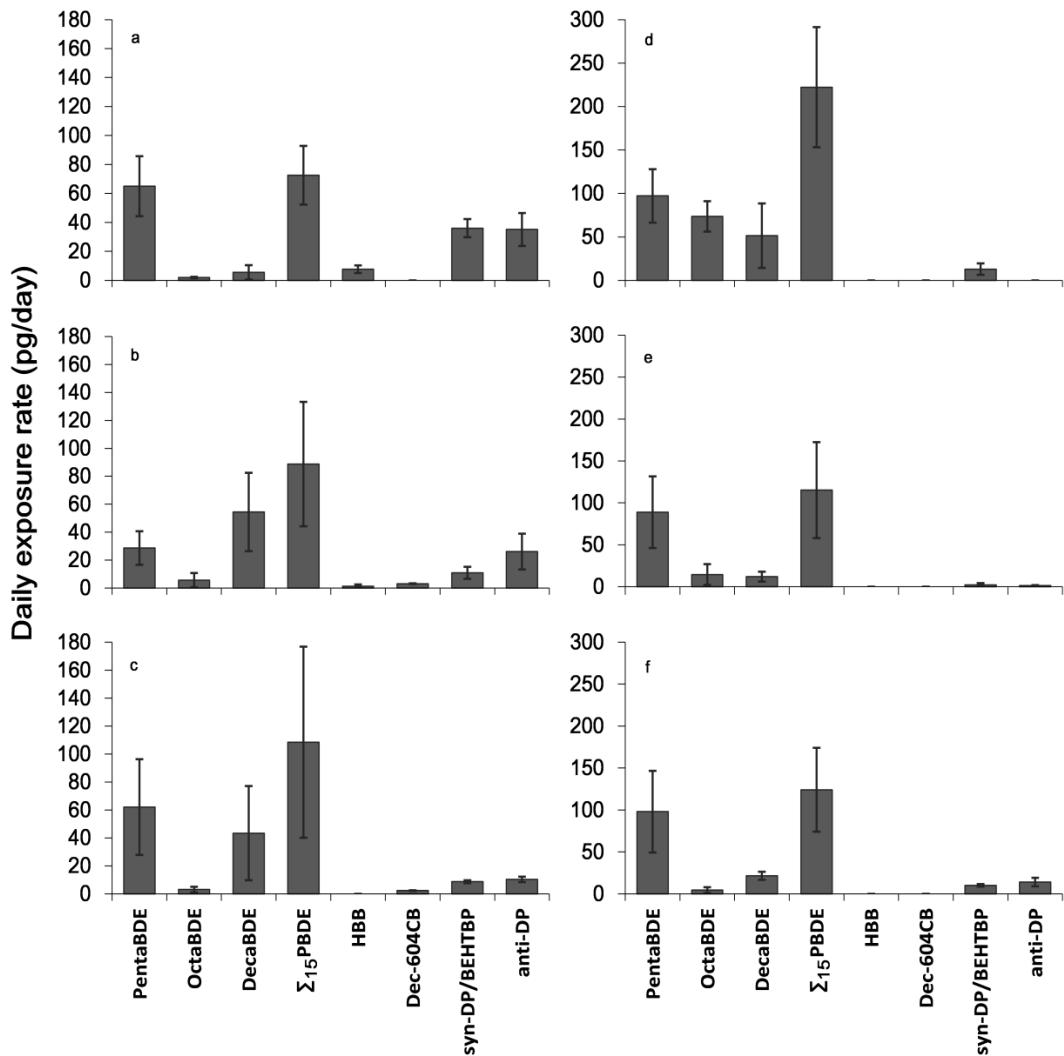


Figure 1.2 Mean (\pm SEM) daily exposure rates R of PBDE technical mixtures and their sums as well as four emerging HFRs in PUF-GFF PAS at a) one ($n = 3$), b) two ($n = 5$), and c) three weeks ($n = 4$) of exposure and in PDMS PAS at d) one ($n = 3$), e) two ($n = 5$), and f) three weeks ($n = 4$) of exposure.

No significant difference ($1 \leq U \leq 17$; $0.06 \leq p \leq 1$) was found for the daily exposure rate of any HFRs in PUF-GFF among the three exposure periods, with the exception of DecaBDE that tended to increase between one and two weeks ($U = 1$; $p = 0.07$) and syn-DP that decreased significantly during this same period ($U = 15$; $p = 0.04$) (Fig. 1.2). In PDMS PAS, no significant difference ($0 \leq U \leq 17$; $0.1 \leq p \leq 1$) for the

daily exposure rate was found for any HFRs among the three exposure periods, except for OctaBDE that decreased significantly between one and two weeks ($U = 17$; $p = 0.05$).

1.3.2 PBDE profiles in PASs

In PUF-GFF PAS, the most abundant congeners relative to $\sum_{15}\text{PBDE}$ were BDE-209 (36.1%), BDE-47 (22.5%), BDE-99 (16.6%) and BDE-154 (13.5%), while in PDMS PAS BDE-47 was the most abundant congener (30.3%) followed by BDE-100 (20.4%), BDE-209 (18.5%), and BDE-85 (9.2%). The total mass and relative mass contribution of the 15 individual PBDE congeners for each exposure period can be found in Appendix (Annexe B - Fig. B.3 and B.4). In PUF-GFF PAS, the relative mass contribution of PentaBDE to $\sum_{15}\text{PBDE}$ for the three exposure periods combined was $61.1 \pm 9.0\%$ (range: 40.1-88.9%) and that of DecaBDE was $36.1 \pm 9.1\%$ (range: 8.2-56.9%). In PDMS PAS, the relative mass contribution of PentaBDE to $\sum_{15}\text{PBDE}$ was $68.9 \pm 6.9\%$ (range: 46.9-79.1%), while that of DecaBDE was $18.5 \pm 6.3\%$ (range: 14.9-27.1%). While the total masses of PentaBDE, OctaBDE, and DecaBDE in PDMS PAS were not significantly different between one, two and three weeks of exposure ($1 \leq U \leq 15$: $p \geq 0.09$), the total mass of DecaBDE increased significantly ($U = 1$; $p = 0.05$) in PUF-GFF PAS between one and two weeks of exposure (Fig. 1.3). At two weeks of exposure, the total mass of DecaBDE was similar to that of PentaBDE ($U = 10$; $p = 0.43$), and exceeded significantly OctaBDE in PUF-GFF PAS ($U = 28$; $p = 0.02$). The increase in DecaBDE mass at two weeks of exposure was also reflected by its relative mass contribution to $\sum_{15}\text{PBDE}$ ($56.9 \pm 10.4\%$) that was comparable to PentaBDE ($U = 18$; $p = 0.3$), and was significantly greater than the relative contribution of OctaBDE ($U = 25$; $p < 0.01$) (Fig. 1.4). For this exposure period, the relative contribution of DecaBDE was significantly greater in PUF-GFF PAS compared to PDMS PAS ($U = 3$; $p = 0.03$). In PDMS PAS, at two weeks, the total mass of PentaBDE was significantly greater than that of DecaBDE ($U = 31$; $p =$

0.04) and OctaBDE ($U = 33; p = 0.02$) (Fig. 3), as was the relative mass contribution of PentaBDE compared to that of OctaBDE ($U = 0; p = 0.02$) and DecaBDE ($U = 1; p = 0.01$) (Fig. 1.4).

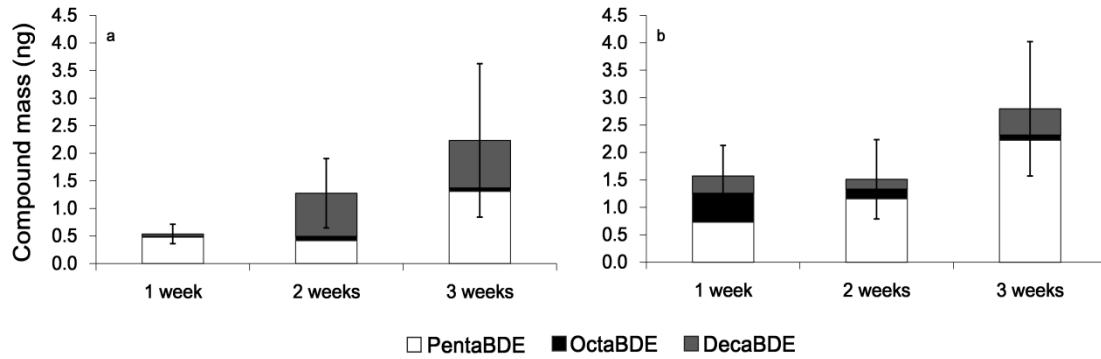


Figure 1.3 Mean total masses (ng) of PentaBDE, OctaBDE and DecaBDE in a) PUF-GFF PASs and b) PDMS PASs carried by ring-billed gulls in the Montreal area during one (PUF-GFF PAS: $n = 3$; PDMS PAS: $n = 3$), two (PUF-GFF PAS: $n = 5$; PDMS PAS: $n = 6$), and three weeks (PUF-GFF PAS: $n = 4$; PDMS PAS: $n = 3$) of exposure. The error bars represent the standard error of the mean (\pm SEM) of \sum_{15} PBDE concentrations.

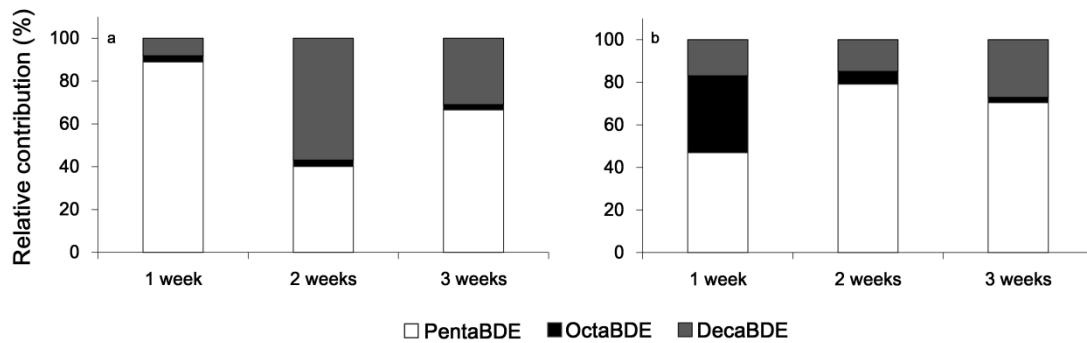


Figure 1.4 Relative mass contributions (%) of PentaBDE, OctaBDE and DecaBDE to \sum_{15} PBDE in A) PUF-GFF PASs and B) PDMS PASs carried by ring-billed gulls in the Montreal area during one (PUF-GFF PAS: $n = 3$; PDMS PAS: $n = 3$), two (PUF-GFF PAS: $n = 5$; PDMS PAS: $n = 6$), and three weeks (PUF-GFF PAS: $n = 4$; PDMS PAS: $n = 3$) of exposure.

1.3.3 Emerging HFR profiles in PASs

In PUF-GFF PAS, the relative mass contributions of non-PBDE HFRs to the total mass of $\sum_{19}\text{HFR}$ in PUF-GFF PAS for the three exposure periods combined were as follows: HBB (2.5%), Dec-604 CB (4.2%), and $\sum\text{DP}$ (36.3%). In PDMS PAS, DP was the only emerging HFR quantified; its relative mass contribution to the total mass of $\sum_{19}\text{HFR}$ for the three exposure periods combined was 9.4%. The mass of *syn*-DP in PUF-GFF PAS was similar between one, two and three weeks of exposure ($8 \leq U \leq 12.5$; $p \geq 0.17$), which was similar to *anti*-DP ($7.5 \leq U \leq 10$; $p \geq 0.62$) (Fig. 1.5). In PDMS PAS, the total mass of both *syn*-DP ($U = 0$; $p = 0.02$) and *anti*-DP ($U = 0$; $p = 0.03$) increased significantly between two and three weeks of exposure. In PUF-GFF PAS, the ratios of *anti*-DP (mass fraction of *anti*-DP to $\sum\text{DP}$) were 0.5, 0.7 and 0.5 at one, two and three weeks of exposure, respectively.

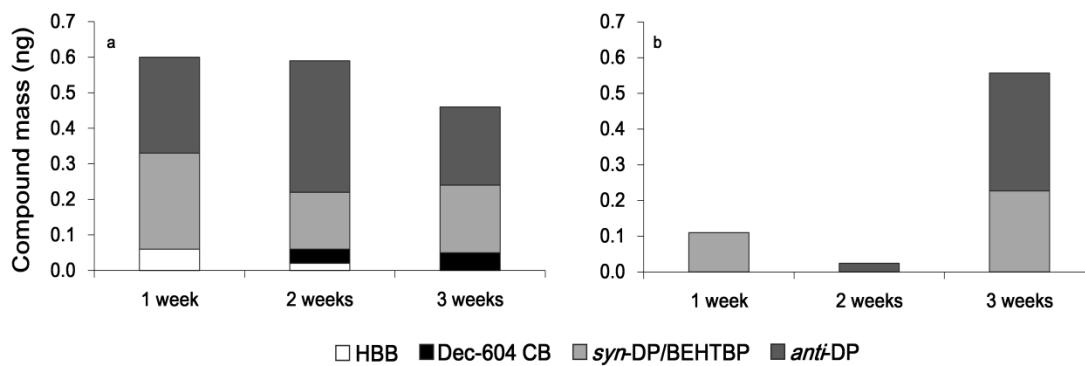


Figure 1.5 Mean total mass (ng) of HBB, Dec-604 CB, *syn*- and *anti*-DP in A) PUF-GFF PASs and B) PDMS PASs carried by ring-billed gulls in the Montreal area during one (PUF-GFF PAS: $n = 3$; PDMS PAS: $n = 3$), two (PUF-GFF PAS: $n = 5$; PDMS PAS : $n = 6$), and three weeks (PUF-GFF PAS: $n = 4$; PDMS PAS: $n = 3$) of exposure.

However, no difference was found between the masses of *syn*- and *anti*-DP among each exposure period ($p \geq 0.2$). In PDMS PAS, the ratio of *anti*-DP mass to $\sum\text{DP}$ was 0.6 at three weeks of exposure. Because targeted emerging HFRs were structurally

different (as opposed to PBDE congeners), their total masses were not converted to relative contributions (i.e., to \sum emerging HFR).

1.4 Discussion

1.4.1 PAS performance and confounding variables

This newly developed miniaturized bird-borne PAS enabled the sampling of a series of commonly-detected PBDE congeners as well as selected emerging HFRs of growing environmental interest. We did not observe differences in daily exposure rates of most of the 19 HFRs between the three exposure periods for both PAS sorbent types, with the exception of *syn*-DP in PUF-GFF PAS and OctaBDE in PDMS PAS. A reduction of daily exposure rates between two exposure periods would have been observed if PASs had collected comparable amounts of HFRs during the longer period. This would have suggested the saturation of the PASs during this longer period. Here, our results do not allow identifying a point of saturation and we considered that all PASs accumulated analytes within the linear uptake phase. This absence of saturation before three weeks of exposure is supported by estimates of the sorptive capacity of these two materials (Okeme *et al.*, 2016b ; Shoeib and Harner, 2002). These results should be regarded as a “proof of concept” of this PAS design and interpreted thereof considering the low sample sizes and sampling design utilizing free-ranging birds.

The variability in concentrations of HFRs accumulated by individual PASs supports observations that a proportion of ring-billed gulls breeding on Deslauriers Island forage frequently in anthropogenic-related sites, including solid and liquid waste management facilities (Caron-Beaudoin *et al.*, 2013; Gentes *et al.*, 2015). Indeed, gulls foraging more frequently in these sites were found to accumulate greater plasma BDE-209 concentrations (Gentes *et al.*, 2015). Several studies have shown that waste

management facilities are significant sources of PBDEs (Li *et al.*, 2012; Weber *et al.*, 2011), especially for particle-phase compounds such as BDE-209 (St-Amand *et al.*, 2008). As a consequence, the movements of birds at the landscape level associated with foraging activities likely resulted in exposure to different sources and levels of HFRs in the atmosphere.

An additional cause for variability among HFRs accumulated by the PAS can be related to highly variable air velocity that depended on the gull's activity level (i.e., time allocation to flying, walking, nest-site attentiveness, etc.). As such, ring-billed gulls can fly at speeds up to 60 km.h⁻¹ and wind velocity is well known to influence chemical uptake rates by its influence on the diffusive boundary layer thickness (Restrepo *et al.*, 2015 ; Thomas *et al.*, 2006). Finally, the large daily temperature fluctuations (range: 2.8-31.5°C) in this region during the study period may also have had an impact on the atmospheric concentrations of HFRs. For instance, shifts in the gas/particle distribution of semi-volatile compounds including PBDEs have been related to seasonal variations in ambient temperatures, especially in urban areas (Bohlin *et al.*, 2014; St-Amand *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2013).

1.4.2 Efficiency of PUF-GFF vs PDMS PAS

PentaBDE-related congeners, largely dominated by BDE-47, were the most abundant in both PAS sorbents for the three sampling periods, followed by DecaBDE. However, the general profiles of HFRs differed between the two sorbents, suggesting differential sampling efficiencies of these materials for gas- and particle-phase HFRs using this PAS design and deployment conditions. Specifically, a larger suite of PBDEs was detected in PDMS PAS including certain congeners that were only detected in this sorbent (i.e., BDE-17, -49, -85, -183, -196, -197 and -203), while overall PUF-GFF PAS showed better efficiency for sampling higher-brominated congeners included in DecaBDE. This PBDE mixture is composed essentially of BDE-209 (>97%), which is a highly hydrophobic congener ($\log K_{ow} = 9.1$; Cousins

et al., 2014), and thus predominantly found in the particle-phase of air. A study using scanning electron microscopy showed that the deposition of particle-associated HFRs to PAS deployed indoors was driven primarily by gravity to the upper surface of GFF where these compounds were collected (Abdallah and Harrad, 2010). It appears that this phenomenon also occurred in PUF-GFF PAS here under field conditions and air velocity range. The greater density of PDMS (1.1-1.3 g.cm⁻³) compared to that of GFF (0.19 g.cm⁻³) and perhaps its lower surface roughness may also have contributed to reduce the sampling efficiency of PDMS for particle-phase HFRs.

The large percent contributions of DecaBDE in PUF-GFF PAS were consistent with atmospheric levels reported in the Great Lakes region (2005-2011 range: 0.86-34.3 pg.m⁻³; Ma *et al.*, 2013; Shoeib *et al.*, 2014), especially in Cleveland (OH, USA) where BDE-209 (2005-2011 mean: 34.3 pg.m⁻³) was almost as concentrated as PentaBDE (2005-2011 mean: 35.2 pg.m⁻³). To our knowledge, no atmospheric concentrations of HFRs have been reported in the Montreal area. Nevertheless, Montreal has been suggested as a hotspot for DecaBDE in Canada based on concentrations of PBDEs and other HFRs determined in ring-billed and herring gull eggs collected from several colonies across Canada (Chen *et al.*, 2012).

Among the four non-PBDE HFRs detected in PUF-GFF PAS, DP isomers exhibited the most abundant masses, thus further supporting the higher performance of this sorbent for the collection of predominantly particle-phase compounds. Specifically, both *syn*- and *anti*-DP were detected at one, two and three weeks of exposure by the PUF-GFF PAS, while these isomers were detected only at three weeks of exposure in PDMS PAS. The Kow of DP ($\log K_{ow} = 9.3$; Hoh *et al.*, 2006) is nearly as high as that of BDE-209, and thus these compounds are expected to be found predominantly in the particle phase. This was confirmed by atmospheric concentrations of DP measured around the Great Lakes between 2005 and 2009 for which the concentration range in the gas-phase (0.17-2.5 pg.m⁻³) was lower compared to that in

the particle-phase ($0.22\text{--}21 \text{ pg.m}^{-3}$) (Salamova and Hites, 2011b). The mass fraction of *anti*-DP to *syn*-DP concentrations in PUF-GFF PAS at two weeks of exposure (f_{anti} : 0.7) was comparable to that determined in our laboratory for the Oxychem technical mixture (f_{anti} : 0.69; Gagné *et al.*, 2017). By comparison, the f_{anti} is 0.75 for the U.S. commercial product and 0.60 for the Chinese product (Sverko *et al.*, 2011). Moreover, the DP profile determined in PUF-GFF PAS at two weeks of exposure was also highly consistent with atmospheric concentrations of DP and its isomer-specific ratios reported in the Great Lakes region. For instance, at Eagle Harbor (MI, USA) where atmospheric concentrations of DP were lowest, the f_{anti} was 0.63, and in Sturgeon Point (MI, USA) where DP concentrations were the highest this ratio was 0.73 (Salamova and Hites, 2011b). Gentes *et al.* (2012) reported high detection frequencies of DP isomers in ring-billed gulls from the colony where the present study was conducted (*anti*- and *syn*-DP were detected in 100% and 93% of samples, respectively), and the f_{anti} (0.72) reported in liver was also comparable to that measured in PUF-GFF PAS at two weeks of exposure. HBB and Dec-604 CB were found at low levels in PUF-GFF PAS, and were never detected in PDMS PAS.

1.5 Conclusions

This study reports the development of the first miniaturized PAS to characterize the atmospheric exposure to HFRs in individual free-ranging birds. Results showed that this PAS allowed sampling a suite of environmentally-relevant PBDEs as well as selected emerging HFRs both during short (one week) and longer deployment times (three weeks). Further, results showed that a PUF disk coupled to a GFF was more efficient than PDMS alone in sampling predominantly particle-phase HFRs, including the highly particle-sorbed BDE-209 and DP isomers. This study thus provided a new semi-quantitative method to investigate the non-dietary exposure to HFRs of ring-billed gulls and potentially other mainly terrestrial avian species. A more in-depth investigation is required to understand whether the variability in HFR profiles in

these bird-borne PASs is associated with the individual foraging behavior of birds. Ongoing work in our laboratory is aiming to investigate the relationships between habitat-use strategy of Montreal-breeding ring-billed gulls determined via high-resolution GPS-based tracking and HFR levels in their plasma as well as PUF-GFF PAS (2-3 weeks of exposure) carried by these individuals.

1.6 Acknowledgements

This study was funded primarily by the Fonds de Recherche du Québec Nature et technologies (FRQNT) (to J.V., J.-F.G, and R.I.). Supplemental funding was provided by the Canada Research Chair in Comparative Avian Toxicology (to J.V.). The authors gratefully acknowledge the contribution of Francis Saint-Pierre, Chloé F. Desjardins, Marie-Claude Murray and Enias Antoine (Université du Québec à Montréal) for field assistance as well as Ling Wang (Université du Québec à Montréal) for chemical analyses and Atousa Abdollahi (University of Toronto) for laboratory assistance. The authors declare they have no conflicts of interest.

CHAPITRE II

LANDFILLS REPRESENT SIGNIFICANT ATMOSPHERIC SOURCES OF EXPOSURE TO HALOGENATED FLAME RETARDANTS FOR URBAN-ADAPTED GULLS

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

- Manuscrit publié en Janvier 2020 dans *Environment International*² -

Halogenated flame retardants (HFRs) are contaminants that are abundantly emitted from waste management facilities (WMFs) and that became ubiquitous in air of urbanized regions. Urban birds including gulls have adapted to exploit human food resources (refuse) in WMFs, and have thus experienced population explosions worldwide. However, foraging in WMFs for birds may result in exposure to HFRs that have been shown to be toxic for animals. The objective of this study was to determine the influence of foraging near or in various WMFs on the atmospheric exposure of birds to HFRs, and to localize other sources of HFRs at the regional scale in a highly urbanized environment. We measured the atmospheric exposure to HFRs in one of the most abundant gull species in North America, the ring-billed gull (*Larus*

² Sorais, M., Mazerolle, M. J., Giroux, J.-F. et Verreault J. (2020). Landfills represent significant atmospheric sources of exposure to halogenated flame retardants for urban-adapted gulls. Environ Int, 135, 105387; doi: 10.1016/j.envint.2019.105387

delawarensis), breeding in the densely-populated Montreal area (Canada) using a novel approach combining bird-borne GPS dataloggers and miniature passive air samplers (PASs). We determined concentrations of 11 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and three emerging HFRs of high environmental concern in PASs carried by gulls. We show that the daily exposure rates (pg/day) of PBDEs in PASs were highest in gulls foraging in or around landfills, but were not influenced by meteorological variables. In contrast, the daily exposure rates of emerging HFRs were lower compared to PBDEs and were not influenced by the presence of gulls in or near WMFs. This study demonstrates that atmospheric exposure to HFRs and perhaps other semi-volatile contaminants is underestimated, yet important for birds foraging in landfills.

Keywords: Urban wildlife; Bird; Halogenated flame retardant; Air pollution; Waste management facility.

2.1 Introduction

Free-ranging animals living in highly urbanized environments are exposed to a wide range of anthropogenic chemicals through diverse exposure pathways (Hope, 1995). Urban wildlife is mainly represented by generalist species including omnivorous birds that have successfully adapted to industrialization by maximizing resource exploitation in heterogeneous landscapes (Shanahan and Strohbach, 2014). However, certain foraging strategies adopted by urban-adapted birds may result in exposure to multiple sources and elevated levels of contaminants emitted from waste management facilities (WMFs). For example, several species (e.g., gulls) gather in occasionally large numbers in WMFs to find abundant and accessible food resources in the form of human refuse. Consequently, shifting from foraging in non-urbanized habitats to WMFs and other anthropogenic sites may increase exposure of birds to a number of

environmental contaminants including the halogenated flame retardants (HFRs) that are efficiently disseminated through air (de Wit, 2002).

The HFRs are semi-volatile organic chemicals that are used massively in a myriad of polymer-based commercial and household products such as textiles, upholstered furniture, vehicles and electronics to increase their flame ignition resistance and meet increasingly strict fire safety standards (de Wit, 2002). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) were among the most widely used HFRs in North America from the mid-1970s and were sold under three main commercial mixtures, namely PentaBDE, OctaBDE, and DecaBDE (La Guardia *et al.*, 2006). PBDEs are additive chemicals that are not bound to polymers, and hence can readily migrate from materials and diffuse to the environment through atmospheric transport and deposition. PBDEs mainly deposit within 30 km around cities where emissions are closely associated with population density, depending on wind direction and velocity as well as gas-particle partitioning of compounds that are strongly related to ambient temperature (Csiszar *et al.*, 2014; Melymuk *et al.*, 2012; Saini *et al.*, 2019; Venier and Hites, 2008). PBDEs emitted to air can also undergo secondary emission after deposition, for instance, in wastewater treatment plant effluents and landfill leachates (Csiszar *et al.*, 2014; de Wit, 2002; Rauert *et al.*, 2015). As a result, PBDEs are now ubiquitous contaminants in terrestrial and aquatic ecosystems worldwide and biomagnify through trophic networks (Chen and Hale, 2010; Law *et al.*, 2006; Sun *et al.*, 2012a; Tomy *et al.*, 2004). A growing number of studies have reported exposure-related toxicological effects of PBDEs in wildlife including birds (Guigueno and Fernie, 2017). As a result of their persistence, bioaccumulation propensity and toxicity, PentaBDE and OctaBDE mixtures were added to the Annex A of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants in 2009, followed by DecaBDE in 2017 (UNEP, 2017). Nevertheless, a large volume of PBDE-containing products remains in use today and will ultimately transit to WMFs. As such, Abbasi *et al.* (2015) estimated that the flow of PBDEs transiting to WMFs in North America was

approximately 4 kt/year in 2015 and will be approximately 3 kt/year in 2020. Moreover, international restrictions on PBDEs have led to increasing usage of alternative HFRs known as emerging HFRs including hexabromobenzene (HBB), Dechlorane Plus (DP) as well as other Dechlorane (Dec)-related compounds (e.g., Dec-604 Component B) (Abbasi *et al.*, 2015; Bergman *et al.*, 2012; Covaci *et al.*, 2012).

Wild birds are known to accumulate HFRs all over the globe, from highly urbanized environments to remote sites including the Arctic regions (Braune *et al.*, 2015; Chen and Hale, 2010; Chen *et al.*, 2012; Verreault *et al.*, 2018). However, the tissue accumulation profiles of HFRs vary widely among bird species and populations depending on habitat use and foraging strategies (e.g., diet composition) as well as other biological and ecological factors (e.g., sex, biotransformation capacity, migration, and trophic position). For instance, a pan-Canadian study of HFRs in various gull species reported that concentrations in eggs collected from colonies in the most urbanized regions were one order of magnitude greater than those from rural colonies (Chen and Hale, 2010; Chen *et al.*, 2012). The highly hydrophobic BDE-209 ($\log K_{ow} \sim 10$), which is the main component in the DecaBDE mixture (> 97%) (La Guardia *et al.*, 2006), typically exhibits contrasting levels among birds depending on their habitat use and foraging strategies. Specifically, contributions of BDE-209 to the summed PBDE concentrations in tissues and eggs of terrestrial foraging birds were greatest in species relying mainly on aquatic organisms (Chen and Hale, 2010). In Great Lakes herring gulls (*Larus argentatus*), a temporal increase of BDE-209 concentration in eggs has been attributed to a dietary shift from aquatic towards terrestrial food resources in response to growing industrialization (Gauthier *et al.*, 2008). In the densely populated Montreal area (QC, Canada), plasma and liver of nesting ring-billed gulls (*Larus delawarensis*) accumulated concentrations of BDE-209 that remarkably made up 25% of all determined PBDE congeners (Gentes *et al.*, 2012). Global positioning system (GPS)-based tracking of ring-billed gulls from this

particular breeding colony revealed that plasma BDE-209 concentrations were greatest in males foraging predominantly in WMFs relative to other habitats such as agricultural fields, cities, and riparian habitats (Gentes *et al.*, 2015). In this study, it was concluded that refuse targeted by ring-billed gulls foraging in WMFs was unlikely to explain the elevated BDE-209 concentrations determined in their tissues. In fact, this congener and other HFRs were largely non-detectable or found at trace levels in anthropogenic food (Poma *et al.*, 2016), which suggests that refuse is not the primary source of HFRs in WMFs. In parallel, studies have reported that WMFs, where a large quantity of HFR-containing products are discarded, represent significant emission sources of BDE-209 and other HFRs to ambient air in urban areas (Morin *et al.*, 2017; St-Amand *et al.*, 2008). Hence, tissue PBDE profiles dominated by BDE-209 in gulls and other urban-adapted birds may represent a distinctive signature of HFR exposure through air in WMFs. However, while diet is generally assumed to be the major route of exposure to contaminants in wild birds, atmospheric exposure has remained largely unstudied due to the unavailability of field methods, and thus represents a critical knowledge gap for the characterization of their environmental sources. In order to fill this knowledge gap, we developed a miniature ruggedized passive air sampler (PAS) for medium-size birds such as the ring-billed gull that uses a sorbent combination consisting of polyurethane foam and glass fiber filter (Sorais *et al.*, 2017). This bird-borne PAS was shown to collect a wide range of environmentally relevant PBDE congeners and emerging HFRs that are present in both the gas- and particle-phase of air, and thus represents a promising tool to characterize the atmospheric exposure to contaminants in birds (Sorais *et al.*, 2017).

The overall objective of this study was to investigate the atmospheric exposure of urban-breeding ring-billed gulls to PBDEs and selected emerging HFRs. This species was selected as it is one of the most abundant gull species in North America and exhibits large inter-individual variations in tissue HFR profiles (e.g., DecaBDE) associated with its preference for foraging in WMFs, mainly landfills (Chen *et al.*,

2012; Gentes *et al.*, 2015). We equipped ring-billed gull males and females with a miniature PAS and high-resolution GPS datalogger for two weeks during the incubation period. Our approach allowed us to measure atmospheric exposure of gulls to HFRs while tracking their foraging movements in the highly urbanized Montreal area (QC, Canada), a known hotspot for HFRs (Chen *et al.*, 2012; Gentes *et al.*, 2015). The specific objectives were to: 1) assess whether atmospheric exposure to PBDEs and emerging HFRs in ring-billed gulls was influenced by their presence in or near different types of WMFs, while taking into account meteorological variables, and 2) localize other potential sources of atmospheric emissions of HFRs in this heterogeneous urban landscape. We hypothesized that the exposure rates of HFRs in bird-borne PASs are associated with the presence of gulls in or close to landfills.

2.2 Materials and Methods

2.2.1 Study area and sample collection

Ring-billed gulls were captured on Deslauriers Island located 3 km downstream of Montreal (QC, Canada) in the St. Lawrence River (45.717°N, 73.433°W) (Annexe C - Fig. C.1). Deslauriers Island hosts one of the largest breeding colony of ring-billed gulls in North America (32,500 pairs in 2016; Canadian Wildlife Service, unpublished data). Sample collection was carried out between April and June 2015, 2016, and 2017 during the incubation period. Upon clutch completion, 67 adult ring-billed gulls (30 females and 37 males) were captured on their nests using a remotely triggered trap or a dip net. Following methods by Sorais *et al.* (2017), gulls were equipped with a PAS attached on their back using a customized harness to collect atmospheric HFRs and a GPS datalogger (model AxyTrek, TechnoSmArt, Guidonia, Rome, Italy) attached to tail feathers to track their off-colony movements (foraging trips). The bird-borne PAS designed by our laboratory (Sorais *et al.*, 2017) was 3D-printed using an HFR-free polyamide polymer (model PA 22001; Sculpeo, San

Francisco, CA, USA). This PAS contained a pre-cleaned (chloroform and methanol; 50:50 volume ratio) polyurethane foam filter (0.023 g.cm⁻³ density; Shawnee Instruments, Cleves, OH, USA) and glass fiber filter (100% borosilicate glass, 0.19 g.cm⁻³ density; GE Healthcare Life Science, Quebec, QC, Canada).

Ring-billed gulls from this colony were previously documented to perform 1.9 ± 0.8 (mean \pm SD) foraging trips/day during the incubation period, totaling an average of 4.75 ± 5.8 hours (mean \pm SD) off the colony per day (Patenaude-Monette *et al.*, 2014). Based on these results, the gull tracking period was set to two weeks (mean \pm SD; 15 ± 2.5 days) to maximize HFR sampling in the PASs and ensure the representativeness of gull exposure in their entire home range. We avoided recapturing birds during the egg-hatching period for ethical reasons and kept the gull tracking period shorter than the incubation period of 24 to 28 days in this species (Nol and Blokpoel, 1983). We previously reported that this bird-borne PAS using polyurethane foam and glass fiber filter as sorbents did not reach saturation when deployed on ring-billed gulls for two weeks (Sorais *et al.*, 2017). Specifically, in this study, the daily exposure rates of PBDE mixtures and emerging HFRs were constant in PASs deployed for one, two and three weeks, indicating that the PASs remained in the uptake phase for at least three weeks of exposure. Furthermore, we previously showed that these PASs collected all major HFRs in urban air including predominantly particle-associated compounds such as the highly hydrophobic BDE-209, DP, and other Dec-related compounds. At the end of the tracking period, gulls were recaptured on their nests to retrieve the PAS using the same methods as described above. The PASs were then wrapped in aluminum foil, transferred to a hermetic plastic bag, and kept in a cooler while in the field. In the laboratory, both the polyurethane foam and glass fiber filter were retrieved from the PAS housing, wrapped in aluminum foil, transferred to a hermetic plastic bag, and kept at -30°C until chemical analyses. The entire equipment carried by ring-billed gulls including the PAS, harness and GPS datalogger weighed approximately 14 g, which represented $3 \pm 1\%$ (mean \pm SEM) of the mean (\pm SEM)

body mass of these birds (459 ± 6 g). Methods for capturing and handling gulls were approved by the Institutional Committee on Animal Care of the Université du Québec à Montréal (permit no. 885), following guidelines issued by the Canadian Council on Animal Care (Ottawa, ON, Canada).

2.2.2 Chemical analysis

A suite of 35 PBDE congeners and 10 emerging HFRs (see full list in Annexe C - Table C.1 and C.2) were analyzed in PAS sorbents following methods by Sorais *et al.* (2017) without modification. Briefly, the two sorbents from each PAS were transferred to a single stainless steel extraction cell along with diatomaceous earth (J.T. Baker, Philipsburg, NJ, USA), and spiked with 100 μ L of a 200 ppb internal standard solution (BDE-30, BDE-156, 13C-BDE-209, and 13C-syn-DP; Wellington Laboratories, Guelph, ON, Canada). HFRs were extracted using a pressurized liquid extraction system (Fluid Management Systems, Watertown, MA, USA) using dichloromethane and n-hexanes (50:50 volume ratio), and cleaned-up using a PBDE-free acid-basic-neutral silica column followed by a PBDE-free neutral alumina column (Fluid Management Systems). Identification and quantification of targeted congeners or compounds were conducted using a gas chromatograph (GC) coupled to a single quadrupole mass spectrometer (MS) (Agilent Technologies 5975C Series, Palo Alto, CA, USA) operating in electron capture negative ionization mode (GC/MS-ECNI). The analytical column was a DB-5 HT capillary column (15 m \times 0.25 mm \times 0.10 μ m) (J & W Scientific, Brockville, ON, Canada).

Quality control and quality assurance procedures included analysis of procedural method blanks (diatomaceous earth only) and recovery efficiencies of spiked internal standards. Also, for each batch of 15 samples, a blank consisting of pre-cleaned, non-exposed sorbents originating from the same lot as that deployed in the field was analyzed. The mean mass of each compound in sorbent blanks was subtracted from the masses of compounds in samples each year as sorbent blanks showed fluctuations

among the three years of the study. Procedural method blanks were inferior to sorbent blanks except for BDE-99, -100 and -153 in 2016. For these three congeners in 2016, masses of extracted compounds were blank-corrected using procedural blanks. Mean (\pm SEM) recoveries of internal standards in samples were $90 \pm 1\%$ for BDE-30, $92 \pm 2\%$ for BDE-156, $56 \pm 2\%$ for ^{13}C -BDE-209, and $95 \pm 2\%$ for ^{13}C -syn-DP. An internal standard approach was used for HFR quantification, and hence all compound 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 (in this case 1 g of polyurethane foam) spiked at a concentration of 3-5 times the estimated detection limits that were established using pure solvents (Annexe C - Table C.1 and C.2). Concentrations of compounds are reported as the total number of picograms (pg) per PAS.

2.2.3 Daily exposure rates of HFRs

The daily exposure rate R (pg/day) of each compound (c) was calculated based on Sorais *et al.* (2017) using the following equation:

$$R_c = \frac{M_c}{h_i} \times 24$$

where M_c is the total mass (in pg) of c measured in the PAS carried by an individual gull i during a tracking period of h_i hours (rounded off to the nearest 15 min), and 24 was used for conversion to a daily rate. The daily exposure rate was calculated for 11 major PBDE congeners and three emerging HFRs (HBB, Dec-604 CB, and \sum DP (sum of *syn*- and *anti*-DP)) that were quantifiable (i.e., $>$ MLOQ) in more than 60% of the samples. PBDE congeners were then summed in \sum_9 PentaBDE (BDE-17, -28, -47, -49, -66, -99, -100, -153, and -154), \sum_3 OctaBDE (BDE-153, -154, and -183), and DecaBDE (BDE-209) commercial mixtures following La Guardia *et al.* (2006). Half of the daily exposure rates of BDE-153 and BDE-154 were attributed to PentaBDE and OctaBDE as these congeners are found in both these mixtures in similar

proportions. A linear mixed model with sex as a fixed effect and year as a random effect was used to test the difference in daily exposure rates for each HFR between females and males in the *nlme* package using maximum likelihood estimation (Pinheiro *et al.*, 2019).

2.2.4 Spatial tracking and home range estimation

Geographical positions of tracked ring-billed gulls were cleaned-up by removing data recorded under poor satellite coverage (horizontal dilution of precision > 10). GPS positions were recorded during $74 \pm 3\%$ (mean \pm SEM; range: 35-95%) of the total tracking period of ring-billed gulls (15 ± 0.3 days). The Brownian Bridge approach of the Kernel method adopted to estimate individual home ranges accounted for the trajectory of the gulls and discriminated areas used as stopovers and those used as flying corridors (Horne *et al.*, 2007). The computation of individual home ranges was performed in R 3.4.3 (R Core Team 2017) using the *adehabitatLT* and *adehabitatHR* packages (Calenge *et al.*, 2006), which led to the estimation of the presence probability of gulls within their home range (Annexe C – Materials and Methods 1). A linear mixed model with sex as a fixed effect and year as a random effect was used to test the differences between males and females in the proportions of home ranges associated with the different foraging habitats.

2.2.5 Effects of WMFs in gull home ranges

A total of 148 WMFs (Fig. 2.1) were considered as potential atmospheric sources of HFR emissions in the greater Montreal area, and were categorized under six major types: landfills ($n = 8$), electronic WMFs ($n = 7$), automotive WMFs ($n = 17$), construction material WMFs ($n = 13$), mixed WMFs (i.e., disposal of several types of solid wastes; $n = 37$), and wastewater treatment plants or their effluents ($n = 66$). Landfills included three large landfills and five transshipment stations. The presence around each type of WMF was calculated as the presence probability of a gull within

a 500 m-radius around a given WMF based on the estimation of its home range (Annexe C – Materials and Methods 1 and 2).

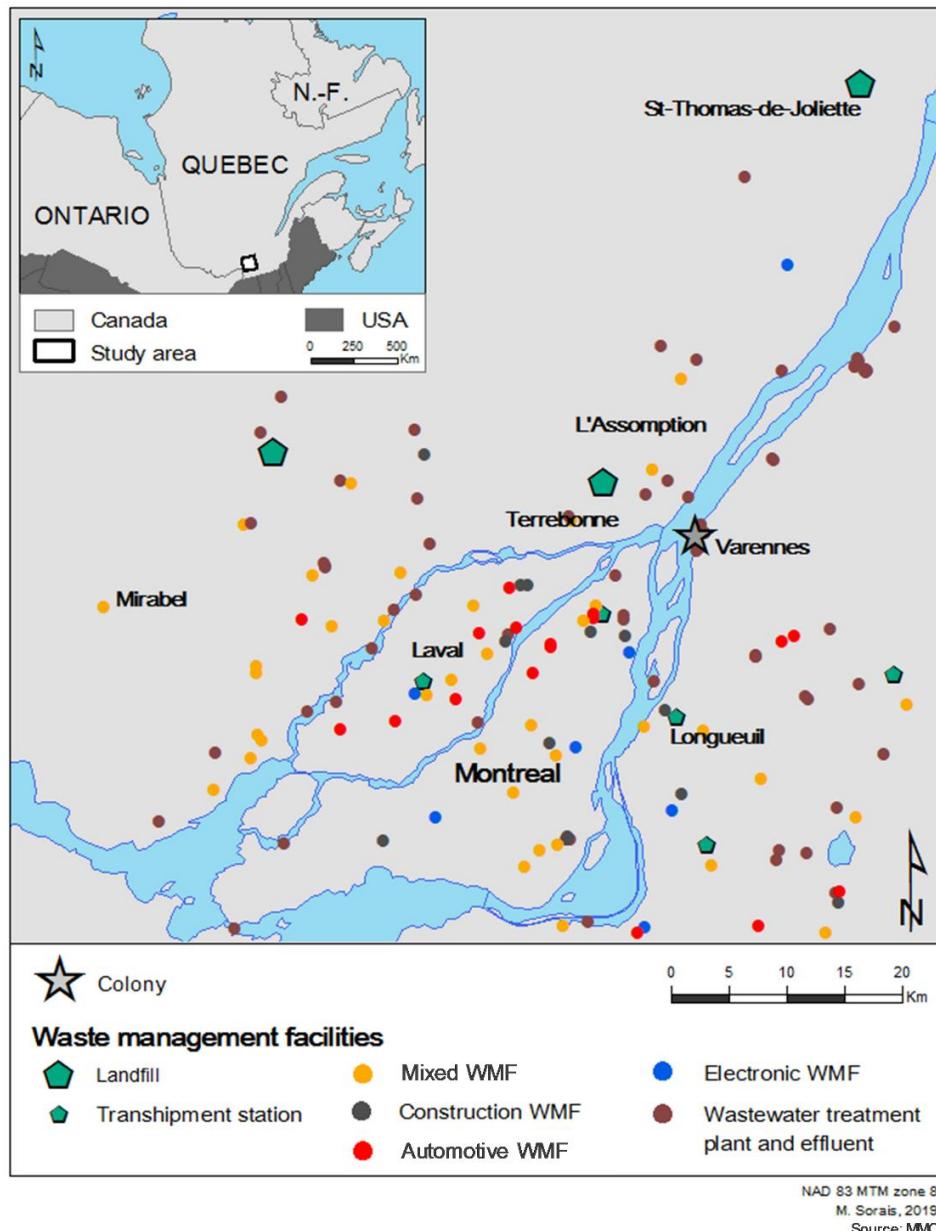


Figure 2.1 Map of the Montreal area (QC, Canada) showing the locations of the 148 waste management facilities (WMFs). WMFs are referenced by the Montreal Metropolitan Community (2016). The ring-billed gull colony is indicated by the grey star.

We built a linear mixed-effect model to explain the variation of the presence probability of a gull in a WMF depending on the type of facility, the sex of the individual, and the interaction between these two variables. Year was considered a random effect. The model included a term allowing the variance to vary among WMF types. A post-hoc Tukey test was then used to identify differences in the presence probability of a gull among different WMF types. We also considered the distance to a WMF as a potential predictor of gull atmospheric exposure as HFRs are known to diffuse in air and levels to decline progressively from the source. Therefore, we used the mean distance of a gull to a given WMF to test the effect of linear decline of atmospheric concentrations of HFRs with distance from the source. We also tested the quadratic effect of distance to account for the potential effect of a non-linear decline.

2.2.6 Weather variables

We considered the effect of weather variables on the daily exposure rates of HFRs in PASs. The mean ambient air temperature ($^{\circ}\text{C}$), relative humidity (%), atmospheric pressure (kPa), wind speed (km/h), and wind direction (degree) were calculated using hourly data obtained from five meteorological stations located within the study area during the gull tracking period (Annexe C - Fig. C.1 and C.2). The mean exposure to HFRs via winds coming from a WMF was also estimated as the proportion of a gull home range located downwind to a WMF and integrated over the entire sampling period. The mean atmospheric concentration of $\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) was calculated based on the hourly monitoring of 10 stations (Annexe C - Fig. C.1 and C.2). The detailed methodology for the calculation of these variables can be found in supporting information (Annexe C – Materials and Methods 1 and 3).

2.2.7 Modeling the daily exposure rates of HFRs

Because most tracked gulls did not visit electronic, automotive, nor construction material WMFs (median of the presence probability close to zero; Fig. 1), these facilities were excluded from further analysis. Similarly, atmospheric pressure was excluded from the analysis as it exhibited very low variability (Annexe C - Fig. C.2). The daily exposure rates of each HFR were log-transformed ($\log(R+1)$) and the potential explanatory variables, except for the linear and quadratic distances, were normalized by subtracting the mean and dividing by the standard deviation. First and second degree orthogonal polynomials were used to model the linear and quadratic effects of distance to WMFs due to the strong correlations between the original values. We formulated a set of 31 candidate linear mixed-effect models that could potentially explain the daily exposure rates of each PBDE mixture or emerging HFR in bird-borne PAs based on our a priori hypotheses (Annexe C - Table C.3). These candidate models included specific sets of variables such as the presence probability of a gull within 500 m of a WMF, mean distance between a gull and a WMF, sex of the individual as well as several weather-related variables and atmospheric particulate matter ($\leq 2.5 \mu\text{m}$ diameter) concentrations ($\text{PM}_{2.5}$; $\mu\text{g}/\text{m}^3$). We did not include pairs of variables that were strongly correlated in the same model (i.e. Pearson correlation coefficient: $|r| < 0.6$). Orthogonal polynomials for linear and quadratic distance to a given WMF were uncorrelated ($r = 0$; Table S4) and could therefore be included in the same model. All models included sampling year as a random effect and half of them included sex along with other explanatory variables as fixed effects based on our hypotheses (Annexe C - Table C.3). The more complex models were used to verify model assumptions (i.e., homoscedasticity and normality of residuals), which were met for all PBDE mixtures and emerging HFRs. Candidate models were compared using AIC_c computed with the *AICcmodavg* package (Mazerolle *et al.*, 2019). Models within $2 \Delta AIC_c$ from the top-ranked model were considered to explain most of the variation in daily exposure rates (Burnham and Anderson, 2002). We

used a multimodel inference approach to estimate the effect of explanatory variables and predict the daily exposure rates of HFRs using the shrinkage estimator for model averaging (Burnham and Anderson, 2002).

2.2.8 Atmospheric exposure index

A detailed description of methods used to generate the atmospheric exposure index can be found in supporting information (Annexe C – Materials and Methods 1 and 4). Briefly, we assumed that sampling of HFRs in the PASs at a given geographical point in a gull's home range was correlated with the time spent by this gull on that geographical point because HFRs were collected using a passive sampling method. Therefore, the presence probability of a gull within its home range allowed for spatially weighting the daily exposure rates of HFRs within all habitat types used by the 67 tracked gulls. For each PBDE mixture and emerging HFR, the average of the spatially weighted daily exposure rate (wR) was calculated where at least three individual home ranges overlapped. This last condition was arbitrarily set to ensure that wR did not include results from the estimation of single individuals. Finally, the average wR was scaled down to an atmospheric exposure index ranging from 0 to 1 to compare the locations of compound-specific hotspots of atmospheric HFR emissions in the Montreal area. The atmospheric exposure index was rasterized and represented in the NAD 83/MTM zone 8 system using the raster package in R and ArcGIS 10.3.1. The spatial autocorrelation of the atmospheric exposure index was estimated using the Moran Index.

2.3 Results

2.3.1 Home range and presence probability in the vicinity of WMFs

We estimated the home ranges of nesting ring-billed gull females ($n = 30$) and males ($n = 37$) in the Montreal area based on their geographical positions recorded every 10

minutes over a 2-week period. The average individual home range size was 27 ± 2 km 2 (mean \pm SEM) for female and 25 ± 3 km 2 for male gulls. Except for the colony (Deslauriers Island; Fig. 2.1), home ranges mainly consisted of agricultural fields, residential areas as well as various lakes and rivers (Fig. 2.2). The habitat type composition of these home ranges did not differ between males and females ($0.13 \leq F_{1,63} \leq 2.93$; $p > 0.05$), with the exception of agricultural field coverage that was highest in females (mean \pm SEM: $37 \pm 2\%$ for females and $30 \pm 3\%$ for males; $F_{1,63} = 5.65$ and $p = 0.02$) (Annexe C - Table C.5). The total home range area associated with WMFs (all types combined) represented only 1% in both males and females.

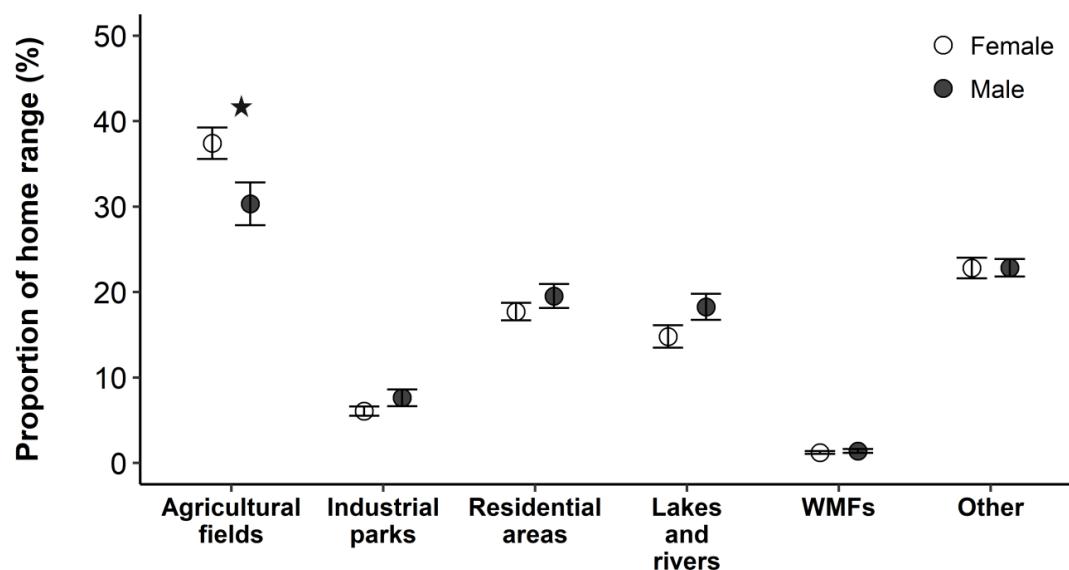


Figure 2.2 Mean (\pm SEM) proportions of the area of home ranges of female and male ring-billed gulls associated with different habitats in the Montreal area (QC, Canada). The star denotes a significant difference at $\alpha = 0.05$ in the mean proportion between females and males.

The presence probability of a ring-billed gull around a WMF varied with the type of waste managed, but not with the sex of the individual (Table C6). On average, gulls were more likely to be around wastewater treatment plants or their effluents (mean

probability \pm SEM: 0.054 ± 0.003 ; range: 0.024-0.158) followed by landfills that also included transshipment stations (0.031 ± 0.004 , range: 0-0.141) (Fig. 2.3).

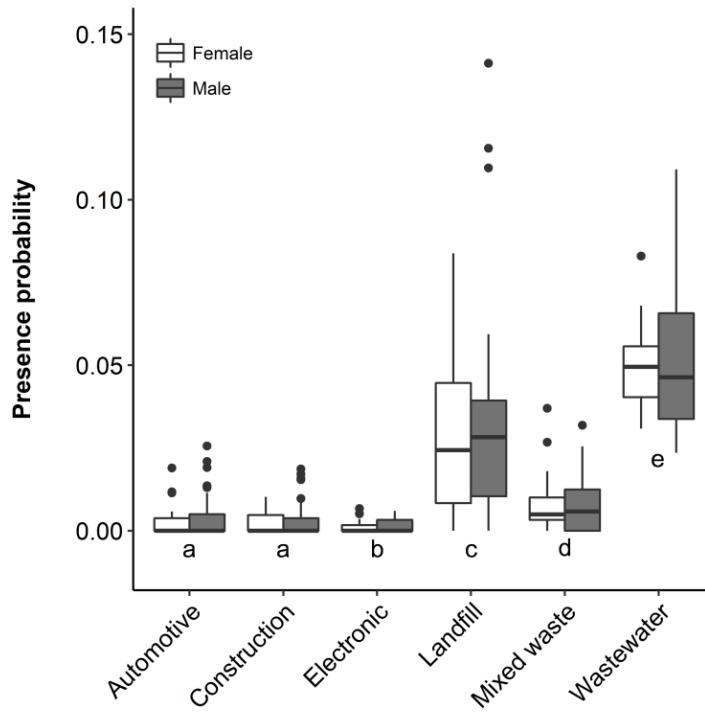


Figure 2.3 Presence probability of ring-billed gulls (30 females and 37 males) in or in the vicinity of different types of waste management facilities (WMFs) in the Montreal area (QC, Canada). Horizontal bars across each box represent the median, vertical bars the range, and filled circles the outliers. Letters indicate groups of significantly different means of WMF types based on the *post-hoc* Tukey test (Annexe C - Table C.6).

2.3.2 Daily exposure rates of HFR in PASs

Among the 11 PBDE congeners and three emerging HFRs that could be quantified in at least 60% of the PASs carried by ring-billed gulls, the daily exposure rates of BDE-209 (DecaBDE) were greatest, followed by BDE-47 and -99 (PentaBDE) (Fig. 2.4). These three PBDE congeners represented 29%, 20% and 18% of \sum_{11} PBDE concentrations in females, and 28%, 23% and 18% in males, respectively. The daily exposure rates of emerging HFRs (HBB, Dec-604 CB, and \sum DP) were comparable to

the minor PBDE congeners. The sex-specific daily exposure rates of Σ_9 PentaBDE, Σ_3 OctaBDE, and DecaBDE were 47 ± 5 pg/day (mean \pm SEM), 4 ± 0.5 pg/day, and 42 ± 7 pg/day in females, and 55 ± 8 pg/day, 5 ± 0.5 pg/day, and 43 ± 6 pg/day in males, respectively. No difference in daily exposure rate was found between females and males for any HFRs or their sums ($0.02 \leq F_{1,63} \leq 1.78$; $p > 0.1$) (Annexe C – Table C.7).

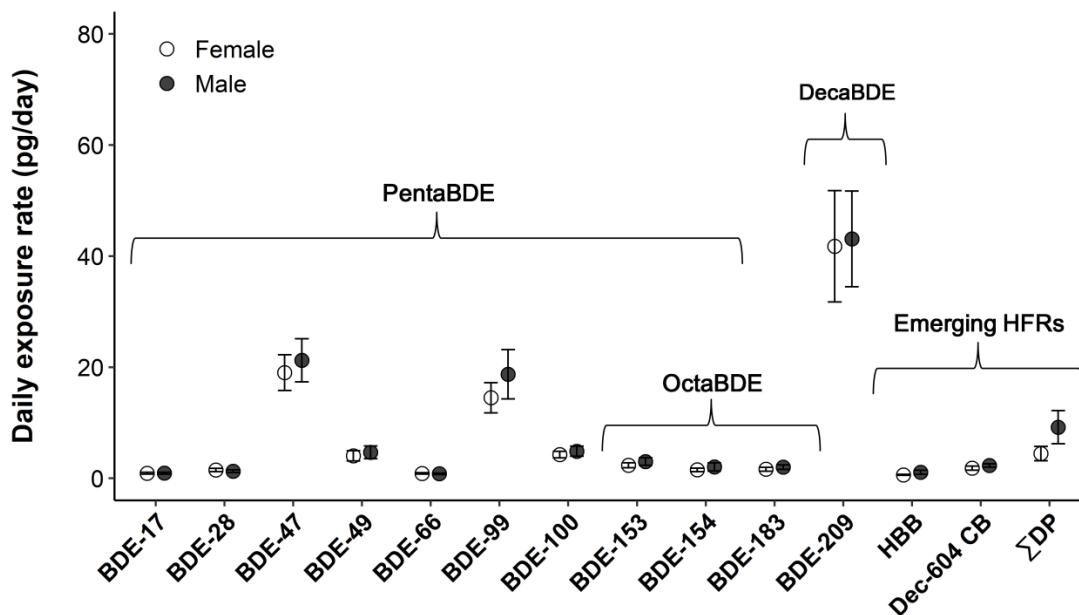


Figure 2.4 Mean (\pm SEM) daily exposure rates (pg/day) of 11 major PBDE congeners and three emerging HFRs (HBB, Dec-604 CB, and Σ DP) collected in PAs carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada). Brackets encompass the congeners composing each PBDE mixture. BDE-153 and BDE-154 are components comprised in both PentaBDE and OctaBDE.

2.3.3 Factors influencing the daily exposure rates of HFRs

Among the 31 linear mixed effects we considered, the most parsimonious models explaining the daily exposure rates of PBDE mixtures and emerging HFRs in PAs varied among compounds (Table 2.1). Specifically, the top-ranked models for

Σ_9 PBDE, Σ_3 OctaBDE and DecaBDE obtained between 70-76% of support (Akaike weight, w) and all included the presence of gulls in or around landfills.

Table 2.1 Results of model selection ($\Delta AIC_c < 2$) among linear mixed models explaining the daily exposure rates R of three PBDE mixtures and three emerging HFRs in PAs carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada). All models included sampling year as a random effect. Explanatory variables include the presence probability of gulls in the vicinity of landfills ($Presence_{landfill}$), the exposure to the wind coming from a given type of waste management facility ($Wind_{landfill}$, $Wind_{mixedwaste}$, $Wind_{wastewater}$), and the atmospheric concentration of particulate matter $< 2.5 \mu\text{m}$ diameter ($PM_{2.5}$ concentration). Weather variables included wind direction and wind speed.

Model	K	AIC_c	ΔAIC_c	w
Σ_9PentaBDE				
$R \sim Presence_{landfill}$	4	193.33	0.00	0.72
$R \sim Presence_{landfill} + sex$	5	195.30	1.97	0.27
Σ_3OctaBDE				
$R \sim Presence_{landfill}$	4	145.87	0.00	0.70
DecaBDE				
$R \sim Presence_{landfill}$	4	226.69	0.00	0.76
Dec-604 CB				
$R \sim Wind_{direction} + Wind_{speed}$	5	90.50	0.00	0.19
$R \sim Wind_{landfill} + Wind_{speed}$	5	91.22	0.72	0.13
$R \sim Wind_{mixed\ waste} + Wind_{speed}$	5	91.48	0.97	0.11
$R \sim PM_{2.5} \text{ concentration}$	5	92.11	1.61	0.08
HBB				
$R \sim Wind_{direction} + Wind_{speed}$	5	142.32	0.00	0.18
$R \sim PM_{2.5} \text{ concentration}$	5	142.42	0.09	0.17
$R \sim Wind_{mixed\ waste} + Wind_{speed}$	5	143.07	0.74	0.12
$R \sim Wind_{wastewater} + Wind_{speed}$	5	143.89	1.57	0.08
$R \sim Wind_{landfill} + Wind_{speed}$	5	144.15	1.83	0.07
$R \sim Wind_{direction} + Wind_{speed} + sex$	6	144.18	1.86	0.07
DP				
$R \sim Presence_{landfill}$	4	202.24	0.00	0.32
$R \sim Presence_{landfill} + sex$	5	204.21	1.97	0.12

K : Number of estimated parameters; AIC_c : second-order Akaike information criterion; ΔAIC_c : Difference between AIC_c of model vs top-ranked model; w : Akaike weight.

In contrast, the top-ranked models for the emerging HFRs (HBB, Dec-604 CB, and $\sum DP$) obtained low support (18-32%), suggesting a weak effect of the variables considered in these models. The daily exposure rates of all three PBDE mixtures in bird-borne PAs increased with the presence of gulls in the vicinity of landfills (Fig. 2.4, 2.5; Annexe C - Table C.8). In contrast, the presence of gulls around landfills had no effect on the daily exposure rates of any of the emerging HFRs. Neither sex, weather-related variables, nor the presence or distance of gulls to other types of WMFs influenced the daily exposure rates of HFRs (Annexe C - Table C.8).

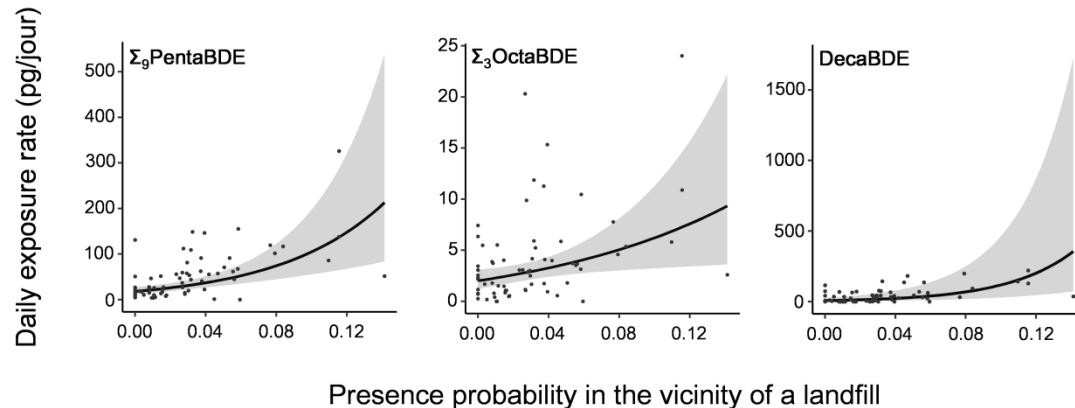


Figure 2.5 Model-averaged effects of the presence of ring-billed gulls in the vicinity of landfills on the daily exposure rates of three PBDE mixtures. Predicted daily exposure rates (pg/day) of Σ_9 PentaBDE, Σ_3 OctaBDE, and DecaBDE in PAs carried by gulls in the Montreal area (QC, Canada) are presented as a function of their presence probability in or around landfills. Shaded areas represent 95% unconditional confidence intervals. Note that the scale of the y-axis varies for each PBDE mixture. Black dots represent measured concentrations.

2.3.4 Atmospheric exposure index

An atmospheric exposure index was generated based on the daily exposure rates of Σ_9 PentaBDE, Σ_3 OctaBDE, DecaBDE, HBB, Dec-604 CB, and $\sum DP$ to identify sites in the Montreal area where the PAs carried by ring-billed gulls could have been primarily exposed to these HFRs. This index was calculated when the home ranges of

at least three different gulls overlapped within the entire 1,496 km² study area (Fig. 2.6). The area covered with the index was unevenly spread around the gull colony and encompassed two outer edges that were associated with two distant landfills (42 and 37 km away from the colony). The average spatially weighted daily exposure rates (sexes combined) of PentaBDE (51 ± 7 pg/day) was the greatest, followed by DecaBDE (42 ± 6 pg/day) and $\sum\text{DP}$ (7 ± 2 pg/day) (Annexe C - Table C.9). The atmospheric exposure index of the three PBDE mixtures exhibited significant spatial aggregation (Moran Index range: 0.75-0.81, $p < 0.001$; Annexe C - Table C.10). Specifically, this index indicated that the greatest atmospheric exposure to PBDE mixtures in ring-billed gulls occurred in or near three large landfills and the main flight corridors connecting these with the colony (Fig. 2.5). The atmospheric exposure index for the emerging HFRs showed highly compound-specific patterns, which somewhat differed from those of the three PBDE mixtures. Nevertheless, the atmospheric exposure index for HBB, Dec-604 CB, and $\sum\text{DP}$ was also spatially aggregated, although with a lower Moran index range compared to the PBDE mixtures (0.61-0.76; $p < 0.001$; Annexe C - Table C.10).

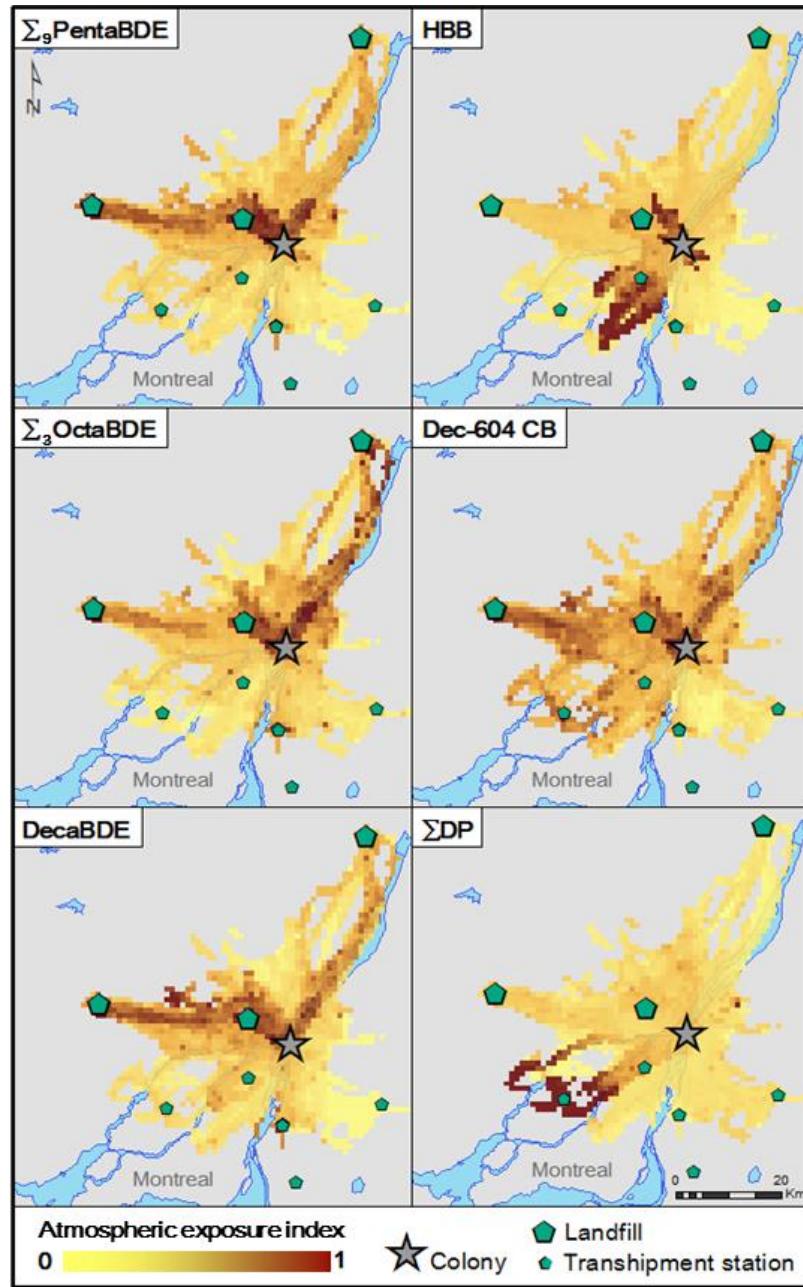


Figure 2.6 Atmospheric exposure index of three PBDE mixtures (PentaBDE, OctaBDE, and DecaBDE) and three emerging HFRs (HBB, Dec-604 CB, and Σ DP). This index is based on the mean daily exposure rates of HFRs in PAs carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada) scaled down to a 0-1 range. Dark red areas represent hotspots of atmospheric exposure to HFRs, while light yellow areas represent the lowest atmospheric exposure. The three large landfills and the five transhipment stations localized in this area are mapped as well as the gull colony.

2.4 Discussion

The miniature PAs carried by breeding ring-billed gulls in the Montreal area over two weeks collected major PBDE congeners and emerging HFRs of high environmental concern for wildlife including birds (Guigueno and Fernie, 2017). Specifically, among all targeted HFRs and their sums, Σ_9 PentaBDE and DecaBDE exhibited the greatest daily exposure rates in the bird-borne PAs. Moreover, the daily exposure rates of all three PBDE mixtures were positively related with the presence probability of gulls in or in the vicinity of landfills. In contrast, the daily exposure rates of HBB, Dec-604 CB and Σ DP did not vary as a function of any of the variables considered. Nevertheless, the atmospheric exposure index generated based on the daily exposure rates allowed identifying potential point sources of exposure to HBB and DP within the home range of ring-billed gulls in this highly urbanized region.

2.4.1 Atmospheric exposure to PBDE in landfills

The daily exposure rates of PBDE mixtures in the present study were comparable to those previously reported by our laboratory (Sorais *et al.*, 2017). In this study, PentaBDE reached 46.5 ± 12.5 pg/day (mean \pm SEM), OctaBDE 3.9 ± 2.1 pg/day, and DecaBDE 38.5 ± 16.1 pg/day in PAs deployed on ring-billed gulls from one to three weeks. This confirms that bird-borne PAs used in the present study remained in the uptake phase during the 2-week sampling period. Moreover, the summed daily exposure rates of BDE-47, -99 and -209 accounted for 68% of those of Σ_{11} PBDE in PAs carried by ring-billed gull females and males, which also was consistent with Sorais *et al.* (2017). These results confirm the relative abundance of these three PBDE congeners in the air of the Montreal area. As such, atmospheric PBDE profiles dominated by BDE-47 and -99 (PentaBDE) are commonly observed in urban air worldwide, and are often associated with elevated concentrations of BDE-209

(DecaBDE) that partitions mainly in the particle phase (Besis *et al.*, 2016; de la Torre *et al.*, 2018; Drage *et al.*, 2016; Ma *et al.*, 2013; Saini *et al.*, 2019). These findings were in line with Abbasi *et al.* (2015) who estimated that the total mixture volumes used in North America since 1970 reached 380,000 tons for DecaBDE, 46,000 tons for PentaBDE, and 25,000 tons for OctaBDE. In Canada, the use and importation of PentaBDE and DecaBDE was banned in 2008 and 2017, respectively (Government of Canada, 2016a). Since then, the reservoir of PentaBDE and DecaBDE components is restricted to the stock of manufactured products remaining in the use phase or disposed in landfills (waste phase) (St-Amand *et al.*, 2008). Despite more than a decade after the ban of PentaBDE, the current abundance of PentaBDE and DecaBDE congeners in air of the Montreal area indicates that PBDE-containing products still in use or in WMFs represent important ongoing emission sources in urbanized regions.

Among WMFs, landfills and transshipment stations manage a variety of waste types including energy-rich human refuse that may attract many ring-billed gulls locally (Gentes *et al.*, 2015; Patenaude-Monette *et al.*, 2014; Thiériot *et al.*, 2015). However, foraging in landfills may be perceived as stressful for gulls and energetically costly due to the distance from the colony, disturbance from machinery, and deterrence measures employed in landfills (e.g., falconry). In fact, landfills are preferentially selected by only a small proportion (de 15 à 25%) of ring-billed gulls breeding in this colony, while most ring-billed gulls rely on food resources obtained from agricultural fields (e.g., corn grain and earthworms) during the breeding period (Gentes *et al.*, 2015; Patenaude-Monette *et al.*, 2014). Nevertheless, the daily exposure rates of PBDEs in bird-borne PASs were highest in birds preferentially foraging within a 500-m radius around a landfill. As such, models predicted very low air exposure to PBDEs for gulls that did not visit landfills. Indeed, estimates for the daily exposure rates of PentaBDE, OctaBDE and DecaBDE were 18.2, 2.0 and 7.4 pg/day, respectively. Contrary to our predictions (Annexe C - Table C.3), no other variable considered in this study influenced the daily exposure rates of HFRs including the

presence of gulls around other types of WMFs, their distance or wind exposure from them, or any weather-related variables. These results suggest that air levels of PBDEs considerably decrease beyond a 500-m radius around landfills.

Mapping the atmospheric exposure index of PentaBDE, OctaBDE and DecaBDE revealed that the greatest atmospheric exposure to PBDEs was localized around the three largest landfills serving the greater Montreal area. Moreover, we obtained a comparably high atmospheric exposure index in areas corresponding to the main flight corridors of gulls linking these three landfills and the gull colony. These high atmospheric exposure indices are most likely associated with the transit of gulls that had previously been exposed to HFRs in these landfills. In fact, Racine *et al.* (2012) showed that ring-billed gulls breeding in the Montreal area tend to reach their feeding sites using a straight bearing from the colony, a pattern that also emerged in our geolocation data. Interestingly, one specific transshipment station where waste transits between residential areas and landfills was also associated with a high atmospheric exposure index for the three PBDE mixtures. This implies that although the presence of wastes in transshipment stations is only transitory and thus in reduced volume compared to the large local landfills where wastes have accumulated for decades, transshipment stations can also represent important sources of atmospheric exposure for foraging wild birds.

2.4.2 Unidentified sources of emerging HFRs

The emerging HFRs (HBB, Dec-604 CB, and DP) in the PASs carried by ring-billed gulls occurred at far lower levels relative to the major PBDE congeners in the three mixtures. These findings were consistent with the lower atmospheric levels of these compounds relative to PBDEs in reports from various urban regions within the North American Great Lakes and Europe (Besis *et al.*, 2016; de la Torre *et al.*, 2018; Drage *et al.*, 2016; Ma *et al.*, 2013; Newton *et al.*, 2015; Saini *et al.*, 2019). Unlike the PBDE mixtures, the daily exposure rates of HBB, Dec-604 CB and DP isomers were

not associated with the presence of gulls in WMFs or any other habitat types. However, the atmospheric exposure index of HBB must be interpreted with caution as it was generated based on very low daily exposure rates compared to PBDEs. By comparison, the average daily exposure rates of ΣDP were the third greatest after PentaBDE and DecaBDE, suggesting its relatively high abundance in the air of Montreal. Nevertheless, our avian model did not allow depicting a clear picture of the distribution of atmospheric sources of exposure to these three emerging HFRs at the regional scale using the present geographical coverage and resolution.

DP is a chlorinated flame retardant that has been manufactured for five decades in the Great Lakes region (Niagara Falls, NY, USA) and imported into North America from China (Government of Canada, 2016b; Olukunle *et al.*, 2018). DP is used mainly in cable coating, plastic roofing materials, and connectors in various electronic products. This putative DecaBDE replacement was first suspected to leach into the environment from plants manufacturing these products. However, Sverko *et al.* (2011) suggested that air levels of DP in urban regions were mainly explained by the high DP content in currently used electronic equipment. DP along with HBB, which is produced mainly in Japan and used for fireproofing plastics, textiles and wood (Arp *et al.*, 2011), were reported at low levels in the air of remote regions such as the Arctic (Vorkamp and Rigét, 2014), suggesting that long-range transport can take place for these semi-volatile compounds. However, the spatial aggregation of the atmospheric exposure index of DP and HBB in our study suggests that local sources of these chemicals potentially exist north of Montreal where several electronic manufacturing facilities are located. Regardless, it is unlikely that ring-billed gulls specifically target electronic manufacturing facilities for foraging, but food sources including garbage bins outside shopping malls and transshipment stations nearby may have attracted gulls in these areas. Future studies should aim to identify local sources of DP and HBB at the regional scale and further explore the role of electronic manufacturing facilities as potential sources of atmospheric emissions in this area.

Atmospheric sources of Dec-604 CB were more scattered within the Montreal area compared to PBDEs and other emerging HFRs (DP and HBB). Limited information is available on the use and environmental sources of Dec-604 CB that contains both chlorine and bromine, although it has been suggested to be a photodebromination product of Dechlorane-604 (Shen *et al.*, 2014). In addition to be used as a flame retardant in North America since the 1980s in plastics, rubber, paint, paper and electronics, Dechlorane-604 was shown to be an impurity (~ 2%) in the now banned chlorinated pesticide Mirex (also called Dechlorane) (Shen *et al.*, 2010; 2011). Agricultural fields made up a large proportion of the foraging home range of ring-billed gulls in the Montreal area. Therefore, the atmospheric distribution of Dec-604 CB in our study could also be related to the former application of Mirex on agricultural fields in this region and subsequent degradation of Dechlorane-604 into Dec-604 CB from UV light or microbial activity.

2.4.3 Weather variables

Weather conditions were hypothesized to influence the daily exposure rates of HFRs in PASs carried by ring-billed gulls over the study period based on previous reports of air concentrations that were found to fluctuate under certain weather conditions (Bohlin *et al.*, 2014; Csiszar *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2014). For instance, de la Torre *et al.* (2018) demonstrated that atmospheric concentrations of BDE-47 and -99 increased in the gas phase and decreased in the particle phase with increasing ambient air temperatures. In contrast, none of the weather variables considered in our study explained the daily exposure rates of HFRs. Most studies investigating the influence of weather conditions on atmospheric concentrations of HFRs are based on year-round measures (de la Torre *et al.*, 2018 ; St-Amand *et al.*, 2008), whereas the timeframe of our study was restricted to spring (late April through early June). The temperature range during this period was 5.8-19.1°C, which is narrower than the 5.4-29.0°C reported by de la Torre *et al.* (2018). Moreover, residential emissions

associated with heating of households during the winter influence the total particulate matter concentrations in air, and hence those of PBDEs and polycyclic aromatic hydrocarbons in the gas and particle phases (St-Amand *et al.*, 2008). Consequently, the sampling period in our study was probably too short to detect an effect of weather conditions or concentrations of particulate matter < 2.5 µm diameter on the daily exposure rates of HFRs in PASs carried by ring-billed gulls.

2.4.4 From exposure to bioaccumulation?

HFRs in gas and particle phases of air can be inhaled in birds or ingested via the gastrointestinal tract when consuming food items and preening feathers onto which HFR-laden particles can be adsorbed. The elevated contributions of BDE-47, -99, and -209 in PASs carried by ring-billed gulls in our study reflect the relative contributions of these congeners in liver (61% of \sum_{45} PBDE) and plasma (73% of \sum_{45} PBDE) of ring-billed gulls that were previously reported in this colony (Gentes *et al.*, 2012). This striking similarity in the contributions of PentaBDE and DecaBDE congeners between air (i.e., PASs) and tissues of ring-billed gulls strongly suggests that inhalation or ingestion of HFRs present in the atmosphere could be dominant exposure pathways in this urban-adapted population. Nevertheless, several characteristics and physiological processes can modulate the toxicokinetics of HFRs in birds, which inevitably influence the tissue profiles of these chemicals. For instance, although male and female ring-billed gulls in our study exhibited similar daily exposure rates of HFRs in PASs, sex-specific differences in tissue HFR concentrations have been observed in this colony (Desjardins *et al.*, 2019; François *et al.*, 2016; Gentes *et al.*, 2015). In fact, female gulls mobilize and transfer lipid-associated HFRs to eggs during ovogenesis, which results in lower tissue concentrations in females relative to males during the post-egg laying period (Verreault *et al.*, 2006). Furthermore, Desjardins *et al.* (2019) reported greater plasma to guano concentrations of BDE-209 and DP in female versus male ring-billed gulls

from the same colony. These authors suggested that this could be explained by a higher excretion rate in males and/or a higher retention of these highly hydrophobic compounds via protein-binding in breeding females that exhibit higher levels of circulating plasma proteins such as albumin.

Concentrations of HFRs in plasma of ring-billed gulls have also been reported to increase with the time spent foraging in other types of WMFs in the Montreal area including aeration basins of wastewater treatment plants (Gentes *et al.*, 2015). In the present study, the daily exposure rates of HFRs were not associated with the presence of ring-billed gulls in or near wastewater treatment plants or their effluents in the St. Lawrence River. Gulls foraging in wastewater basins are potentially exposed to HFRs through feeding on invertebrates including emergent insects that can accumulate these contaminants from the primary-treated water (Gentes *et al.*, 2015). Moreover, particle-bound HFRs in landfills can be deposited on food items consumed by ring-billed gulls. Hence, although exposure to HFRs via air clearly is important for ring-billed gulls that exhibit preference for foraging in landfills, dietary intake could also represent a non-negligible exposure pathway in these sites.

2.5 Conclusion

Using a novel approach combining passive air sampling and high-resolution GPS-based telemetry adapted to an avian model, we showed that the exposure sources to HFRs in the atmosphere are compound- and site-specific at the regional scale in a highly urbanized environment. Specifically, exposure to PBDEs that are major components in the now banned PentaBDE and DecaBDE mixtures was strongly associated with the presence of ring-billed gulls around landfills. These results indicate that landfills represent major environmental sources of atmospheric exposure to PBDEs for birds and potentially other mobile wildlife that use these sites for short stopovers to forage on predictable energy-rich human food resources. However, in

contrast to PBDEs and despite that several other explaining factors were considered in our study including weather variables, the daily exposure rates of emerging HFRs (HBB, Dec-604 CB, and DP isomers) in PAs carried by ring-billed gulls could not be explained. This suggests that atmospheric exposure to emerging HFRs is more diffuse than PBDEs at the landscape level in the Montreal area. Nevertheless, spatial aggregation of emerging HFRs in this region may eventually resemble that of PBDEs in the future as these will gradually enter the waste phase in landfills. Overall, this study is the first to provide empirical evidence of the atmospheric exposure to HFRs in wildlife species foraging in landfills and potentially other anthropogenic habitats. These findings have major implications for wildlife due to increased health risks associated with HFR exposure, but also for human health considering that landfill workers and nearby populations also breathe HFR-loaded air and particles.

2.6 Acknowledgments

This study was funded primarily by the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT) (to J.V. and J-F.G.). Supplemental funding was provided by the Canada Research Chair in Comparative Avian Toxicology (to J.V.). We acknowledge the contributions of Ling Wang (Université du Québec à Montréal) for chemical analyses, Mélanie Desrochers (Université du Québec à Montréal), Raphaël Lavoie (Canadian Wildlife Service), and Orr Spiegel (University of Tel Aviv) for inputs on data treatment as well as Ludovick Brown and François Chamberland (Université du Québec à Montréal) for assistance with the geographical information system. We warmly thank Francis Saint-Pierre and many students and interns (Université du Québec à Montréal) for assistance in the field. The authors declare no conflict of interest.

CHAPITRE III

GULLS FORAGING IN LANDFILLS: DOES ATMOSPHERIC EXPOSURE
TO HALOGENATED FLAME RETARDANTS RESULT IN
BIOACCUMULATION?

Manon Sorais, Orr Spiegel, Marc J. Mazerolle,
Jean-François Giroux, Jonathan Verreault

- Manuscrit soumis pour publication -

Several birds have adapted to foraging in landfills, although these sites are known to represent significant sources of emissions of toxic semi-volatile chemicals including the halogenated flame retardants (HFRs) (e.g., polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)). The objective of this study was to investigate the relationships between atmospheric exposure to HFRs and their bioaccumulation in waste-feeding birds. We determined HFR concentrations in 58 GPS-tagged ring-billed gulls (*Larus delawarensis*) breeding in a colony near Montreal (Canada), as well as their atmospheric exposure using a novel bird-borne passive air sampler. PBDE mixtures were the most abundant HFRs in passive air samplers (daily exposure rates of Σ_9 PentaBDE: 46.0 ± 6.8 pg/day; DecaBDE: 41.8 ± 7.3 pg/day and Σ_3 OctaBDE: 3.6 ± 0.6 pg/day) and liver (Σ_9 PentaBDE: 71.1 ± 8.8 ng/g ww; DecaBDE: 53.7 ± 8.1 ng/g ww and Σ_3 OctaBDE: 13.2 ± 2.1 ng/g ww), and their concentrations increased with the presence probability of gulls in landfills. We found a spatial

relationship between the local sources of atmospheric exposure to PBDEs and the sites associated with greatest PBDE concentrations in liver as the bioaccumulation index correlated with the atmospheric exposure index (Pearson r for \sum_9 PentaBDE $r = 0.62$, $p < 0.001$; DecaBDE: $r = 0.64$, $p < 0.001$ and \sum_3 OctaBDE $r = 0.41$, $p < 0.001$). However, we found no relationship at the individual scale between daily exposure rates of PBDEs in passive air samplers and liver concentrations. Time activity budget of gulls within landfills, estimated based on tri-axial accelerometry, did not influence the atmospheric exposure to any HFRs or their concentrations in liver. This suggests that complex exposure pathways combined with toxicokinetic factors shaped HFR profiles in gull liver, potentially confounding the relationships with atmospheric exposure.

Keywords: Urban wildlife; Landfill; Halogenated flame retardants; Atmospheric exposure; Bioaccumulation; Movement ecology.

3.1 Introduction

As urbanization expands, the production of anthropogenic wastes increases and generates highly predictable, abundant, and energy-rich food resources for urban-adapted wildlife (Lowry *et al.*, 2013). The benefits of foraging in waste management facilities including landfills often offset associated costs such as long travelling distances and stress caused by deterrence measures and heavy machinery (Belant *et al.*, 1998 ; Patenaude-Monette *et al.*, 2014). Landfills are thus preferentially selected as foraging sites by several bird species (e.g., gulls, vultures, and starlings), occasionally attracting thousands of individuals daily (Burger and Gochfeld, 1983 ; Thiériot *et al.*, 2015 ; Washburn, 2012). Nevertheless, edible food refuse occurs in landfills along with chemically treated consumer products, which may expose foraging birds to a myriad of potentially toxic chemicals including the halogenated flame retardants (HFRs).

HFRs are chemicals added to a wide range of consumer products including upholstered furniture, electronic and electric equipment, and insulation materials to meet fire safety standards (de Wit, 2002). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) have been used massively as HFRs in North America since the 1970s (Hale *et al.*, 2003) and as a result, they are widespread in urbanized environments where PBDE-treated products have been manufactured, used, and ultimately transferred to waste management facilities (McGrath *et al.*, 2017 ; Morin *et al.*, 2017 ; St-Amand *et al.*, 2008). As such, regardless of the country income level, landfills remain globally the primary endpoint for solid residential wastes, including a large volume of HFR-treated products (Hoornweg *et al.*, 2012). Since the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants called for the international ban of all PBDE mixtures (Penta-, Octa-, and DecaBDE) between 2009 and 2016, their flux to landfills is expected to progressively decline, especially in North America (Abbasi *et al.*, 2015; UNEP, 2017). Nevertheless, compounds such as Dechloranes, Dechlorane Plus (DP) and Hexabromobenzene (HBB) are used as alternatives to the banned PBDEs (Arp *et al.*, 2011 ; Covaci *et al.*, 2011 ; Sverko *et al.*, 2011). These emerging HFRs share several physicochemical properties with PBDEs, but are currently unregulated and being used in most countries. Hence, landfills represent a continuous source of exposure to a wide range of HFRs for birds foraging in these sites. This raises important environmental concern as exposure to HFRs in birds may lead to adverse health outcomes and ultimately reduce fitness (Guigueno and Fernie, 2017). However, addressing this issue requires a better understanding of individual variations in pathways of exposure to HFRs in birds.

Additive HFRs such as PBDEs, DP, and HBB tend to volatilize or adsorb onto particles during the lifespan and disposal of consumer products (Abbasi *et al.*, 2015 ; Rauert *et al.*, 2015). In landfills, HFRs readily migrate from treated products to surrounding air, soil, wastewater ponds and leachates, and adsorb onto food items (refuse) targeted by wildlife (Currier *et al.*, 2020 ; Morin *et al.*, 2017 ; St-Amand *et*

al., 2008). In wild birds including species feeding in landfills, diet was found to be an important exposure pathway for the lower brominated PBDE congeners contained in the PentaBDE mixture (Currier *et al.*, 2020 ; Elliott *et al.*, 2015 ; Miller *et al.*, 2015 ; Voorspoels *et al.*, 2007). Nevertheless, Sorais *et al.* (2020) recently reported that the use of landfills by ring-billed gulls (*Larus delawarensis*) significantly increased their atmospheric exposure to PBDEs, especially the DecaBDE mixture that is composed of > 97% of the fully brominated congener BDE-209. This suggests that exposure in landfills through inhalation or ingestion of compounds emitted to the air (gas- and particle-phase) from wastes may represent an underestimated yet important source of bioaccumulation for PBDEs (and other contaminants) in birds relying on these sites. However, the proportion of time spent feeding in active areas of landfills, where exposure is the greatest, varies between individuals, for instance between subadults and adults (Burger and Gochfeld, 1983), and between landfill sites utilizing different waste management practices (Thiériot *et al.*, 2015). As a result, the time activity budget of birds in these sites could be an important factor influencing their atmospheric exposure to HFRs and subsequent bioaccumulation.

Here, we investigated the relationships between atmospheric exposure to HFRs of high environmental concern and their concentrations in urban-adapted ring-billed gulls, in association with individual foraging behavior in landfills. Ring-billed gulls generally breed in large colonies in urbanized regions of North America and were reported to bioaccumulate elevated concentrations of PBDEs and certain emerging HFRs, especially in colonies located near the densely-populated Montreal area (Canada) (Chen *et al.*, 2012 ; Gentes *et al.*, 2015). We predicted that concentrations of PBDE mixtures (Penta-, Octa-, and DecaBDE) in ring-billed gull liver are positively related to both atmospheric exposure and time spent foraging actively in landfills. Atmospheric exposure of gulls was determined using miniature bird-borne passive air samplers (PASs), while we used GPS dataloggers coupled to accelerometers to characterize their habitat use and time activity budget in landfills.

This study is the first to assess both individual atmospheric exposure and bioaccumulation of contaminants in any wildlife species, and highlights the impact of solid waste management on contaminant exposure in species adapted to foraging on this energy-rich food resource.

3.2 Materials and methods

3.2.1 Study area and data collection

Fieldwork was conducted on Deslauriers Island, 3 km downstream of Montreal (QC, Canada) in the St. Lawrence River, where approximately 65,000 ring-billed gulls breed annually (2016; Canadian Wildlife Service, unpublished data). Between 2015 and 2017 (April through June), 58 gulls were captured on their nest upon clutch completion (3-egg clutch) using remotely triggered leg traps or dip-nets. Gulls were equipped with a GPS datalogger coupled to a tri-axial accelerometer (AxyTrek or Gypsy5 combined with Axy3, Technosmart, Guidonia, Italy) affixed on two tail feathers using waterproof tape. The GPS dataloggers were set to record one position every 10 min and continuously measure acceleration along three orthogonal axes (surge, sway, and heave) at a frequency of 10 Hz. The birds were also equipped with a miniature PAS that collected both gas- and particle-phase HFRs, which was mounted on their back using a harness (Sorais *et al.*, 2017). The weight of the entire equipment carried by gulls was 14 g, which represented $3 \pm 1\%$ (mean \pm SEM) of their body mass (459 ± 7 g). The PASs and GPS dataloggers were recovered at recapture, 15 ± 0.4 days later. Gulls were then euthanized by cervical dislocation and the liver (and other tissues for companion studies) was collected for HFR analysis. The sex of the gulls was confirmed by gonad examination. PASs and liver samples were wrapped in individual aluminum foil and kept in a hermetic plastic bag in a cooler while in the field. In the laboratory, sorbing materials were retrieved from the PAS housing, transferred to a new hermetic plastic bag, and stored along with liver

samples in a -30°C freezer until HFR analysis. Methods for capturing and handling ring-billed gulls were approved by the Institutional Committee on Animal Care of the Université du Québec à Montréal (permit no. 885), following guidelines issued by the Canadian Council on Animal Care (Ottawa, ON, Canada).

3.2.2 Chemical analysis

A suite of 34 PBDE congeners and 12 emerging HFRs were analyzed in the PAS sorbents as part of a companion study (Sorais *et al.*, 2020). The same suite of HFRs was analyzed in liver samples of ring-billed gulls based on methods described by Gentes *et al.* (2012) with minor modifications. Briefly, thawed liver samples (1 g) were homogenized with diatomaceous earth (J.T. Baker, Phillipsburg, NJ, USA), spiked with 100 µL of an internal standard solution (BDE-30, BDE-156, ¹³C-BDE-209, and ¹³C-syn-DP), transferred into stainless steel extraction cells, and extracted using a pressurized liquid extraction system (Fluid Management Systems, Watertown, MA, USA) using dichloromethane and n-hexanes (1:1, volume ratio). Sample extracts were further cleaned-up using PBDE-free acid-basic-neutral silica columns followed by PBDE-free neutral alumina columns (Fluid Management Systems). Identification and quantification of targeted analytes was conducted using a gas chromatograph (GC) coupled to a single quadrupole mass spectrometer (MS) (Agilent Technologies 5975C Series, Palo Alto, CA, USA) operating in electron capture negative ionization mode (GC/MS-ECNI). The analytical column was a DB-5 HT capillary column (15 m × 0.25 mm × 0.10 µm) (J & W Scientific, Brockville, ON, Canada). Quality control and assurance procedures are presented in Appendix (Annexe D – Materials and Methods 1), as well of method limits of detection and quantification. Concentrations in liver samples were reported in ng/g wet weight (ww), while total masses of HFRs in the PAS sorbents were reported in pg and further normalized in daily exposure rates R (pg/day).

Among all targeted HFRs, 11 PBDE congeners and three emerging HFRs (Dechlorane plus (Σ DP: sum of *syn*- and *anti*-DP), Dechlorane-604 Component B (Dec-604 CB), and hexabromobenzene (HBB)) were quantified in both PAS and liver samples of the 58 tracked gulls (Tables S1-S4). For the analysis using PBDE mixtures, BDE-17, -28, -47, -49, -66, -99, -100, -153, and -154 were summed in Σ_9 PentaBDE, and BDE-153, -154, and -183 in Σ_3 OctaBDE (La Guardia *et al.*, 2006). Because BDE-153 and BDE-154 are found in both PentaBDE and OctaBDE, these congeners were attributed to both mixtures proportionally to their composition. BDE-209 was the only congener attributed to DecaBDE. The congeners BDE-197 and -207 were only quantified in liver samples.

3.2.3 Localizing sources of HFR exposure

An atmospheric exposure index was conceptualized by Sorais *et al.* (2020) to localize potential hotspots of atmospheric exposure to PBDEs and emerging HFRs in our study area based on daily exposure rates and presence probability of tracked ring-billed gulls in their home range. We adapted this method to calculate a bioaccumulation index to localize sites in this area that were associated with the greatest concentrations of HFRs in gull liver. We first filtered out poor quality GPS localizations (satellite horizontal dilution of precision > 10) and used the remaining data that represented $75 \pm 2\%$ of the total tracking period to estimate the presence probability of each gull within its home range divided in 1-km² pixels. This analysis was performed in R 3.4.3 (R Core Team, 2017) using the *adehabitatLT* and *adehabitatHR* packages (Calenge, 2006). The concentration C of a given PBDE mixture or emerging HFR in the liver of each gull was then spatially weighted by its presence probability in each home range pixel. For pixels shared by at least three gulls, we calculated the average spatially-weighted HFR concentration, and scaled it down to an index ranging from 0 to 1. This bioaccumulation index was projected onto a 1-km² resolution map in ArcGIS (ESRI, Redlands, CA) and sites associated with a

high index value were considered potential hotspots of HFR exposure for gulls. See Appendix for methodological details (Annexe D – Materials and Methods 2).

3.2.4 Time activity budget in landfills

Behaviors that cannot be directly observed in the field can be identified using algorithms trained to classify acceleration measurements in behavioral categories based on observed movements (Nathan *et al.*, 2012). We collected a training set of classified acceleration measurements using captive ring-billed gulls ($n = 19$; 2,511 measurements in total) in an outdoor aviary equipped with similar GPS dataloggers and accelerometers as those fitted on free-ranging birds in the field. We then used the *AcceleRater* tool (Resheff *et al.*, 2014) to compare the performance of several classification models. A random forest model showed the best performance in classifying acceleration measurements of the training set (i.e., 93% accuracy and 89% precision), and was subsequently used to predict behaviors of free-ranging gulls. See Appendix for methodological details (Annexe D – Materials and methods 3).

Our objective was to quantify the time activity budget of gulls during their visits in landfills. Thus, we used a subset of 17 individuals (7 females and 10 males) out of the 58 tracked gulls for which at least two consecutive positions were recorded within a landfill. We considered feeding, walking, and restricted flight (i.e., punctual flight performed in a restricted space) as active foraging, while preening and standing were pooled together as these behaviors occurred when gulls were resting or waiting at the edge of the active landfilling area. Unrestricted flight was considered separately. For each of the 17 gulls, the time spent performing each activity was standardized to the total duration of all acceleration periods recorded within landfills (min/hour spent in landfills).

3.2.5 Statistical analysis

We built a linear mixed-effect model to explain the concentrations of each of the 16 major HFRs determined in liver (including BDE-197 and -207) considering sex as fixed effect and sampling year as random effect. We built a similar model to explain the daily exposure rates of each of the 14 major HFRs (excluding BDE-197 and-207) quantified in PAS sorbents. These models were fit using the maximum likelihood method with the *nlme* package in R 3.4.3 (Pinheiro *et al.*, 2019; R Core Team, 2017). We calculated the relative contributions of the 14 major HFRs in both liver samples and PASs for the 58 tracked gulls as the percentages of each compound relative to $\Sigma_{14}\text{HFR}$. We then compared the relative contributions of HFR concentrations in liver and PAS using a linear mixed-effect model to explain the relative contributions (%) of $\Sigma_9\text{PentaBDE}$, $\Sigma_3\text{OctaBDE}$, DecaBDE, and the three emerging HFRs to the sum of all HFRs. We treated sample type (liver or PAS) and the sex of gulls as fixed effects, while sampling year was included as random effect. Parameters were estimated using maximum likelihood.

We investigated the influence of atmospheric exposure in landfills on bioaccumulation of HFRs by comparing five candidate linear mixed-effect models that could potentially explain the liver concentrations of the three PBDE mixtures and three emerging HFRs (Table 3.1). Sampling year was included as random effect and models were fitted using maximum likelihood. Variables included in the same models were not strongly correlated (i.e., Pearson correlation coefficient: $|r| < 0.6$). The daily exposure rates R of each HFR and their concentrations C in liver were log-transformed (i.e., $\log(R+1)$ and $\log(C+1)$). We used the models including the largest number of variables to verify assumptions of homoscedasticity and normality of residuals. Candidate models were compared using Akaike's information criterion corrected for small sample size (AIC_c) computed with the *AICmodavg* package in R 3.4.3 (Mazerolle *et al.*, 2019; R Core Team 2017). Models within $2 \Delta AIC_c$ from the top-ranked model were considered to explain most of the variation in liver HFR

concentrations (Burnham and Anderson, 2002). We used a multimodel inference approach to estimate the effects of explanatory variables and predict the concentrations of HFRs using the shrinkage estimator for model averaging (Burnham and Anderson, 2002).

Table 3.1 Candidate linear mixed-effect models and a priori hypotheses for the concentrations C of HFRs in the liver of 58 ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Half of the models included the effect of sex to allow testing for potential behavioral differences between males and females. Sampling year was included as random effect in all models.

Candidate models	<i>A priori</i> hypotheses
$C \sim \text{Presence}_{\text{landfill}}$	Concentration in liver increases with the presence probability in landfill.
$C \sim \text{Presence}_{\text{landfil}} + \text{sex}$	
$C \sim \text{Daily exposure rate}$	Concentration in liver increases with the daily exposure rate in the bird-borne PAS.
$C \sim \text{Daily exposure rate} + \text{sex}$	
$C \sim \text{intercept only}$	Null model

We used a similar approach to determine whether time activity budget estimated for the subsample of 17 gulls influenced the daily exposure rates of HFRs and their liver concentrations. We formulated five candidate linear models that could potentially explain the daily exposure rates of HFRs in PASs ($\log(R+1)$) and their concentrations in liver ($\log(C+1)$) based on a priori hypotheses (Table 3.2). Because sample size was small, only one variable was included in each model, and we verified model assumptions as described above. We also built four linear mixed-effect models to explain the time spent actively foraging, preening and standing, flying, and the total time spent in landfills considering sex as fixed effect.

Table 3.2 Candidate linear models based on the behaviors of 17 ring-billed gulls foraging in landfills and a priori hypotheses for the daily exposure rates (R) of HFRs in bird-borne PASs and their concentrations in liver (C). The two response variables were analyzed separately with each of the candidate models.

Candidate models	<i>A priori hypotheses</i>
R or $C \sim$ Active foraging	Daily exposure rate in PAS/concentration in liver increases with time spent actively foraging in a landfill.
R or $C \sim$ Preening & standing	Daily exposure rate in PAS/concentration in liver increases with time spent preening and standing in a landfill.
R or $C \sim$ Flying	Daily exposure rate in PAS/concentration in liver increases with time spent flying in a landfill.
R or $C \sim$ Time in landfill	Daily exposure rate in PAS/concentration in liver increases with the total duration of the acceleration subset in a landfill.
R or $C \sim$ Sex	Daily exposure rate in PAS/concentration in liver varies between sexes.
R or $C \sim$ intercept only	Null model

3.3 Results

3.3.1 Bioaccumulation and atmospheric exposure

The concentrations of the major HFRs in liver ($F_{1,54} = 0.01\text{--}2.27$; $p < 0.14$; Annex D - Fig. D.4) and daily exposure rates obtained from the PASs ($F_{1,54} = 0.01\text{--}1.26$; $p < 0.27$; Annex D - Fig. D.5) were not different between sexes. Among individual HFRs, BDE-209 exhibited the greatest concentrations in liver (53.7 ± 8.1 ng/g ww; range: $3.3\text{--}283$ ng/g ww) and daily exposure rates (41.8 ± 7.3 pg/day; range: $<\text{MLOD}$ – 220 pg/day) (Fig. 3.1). Noteworthy, BDE-207 and -197 were detected in every liver sample (10.6 ± 2.3 ng/g ww and 7.9 ± 1.3 ng/g ww, respectively), but only

in 16% and 5% of PAs, respectively. As such, these compounds were not analyzed in PAs.

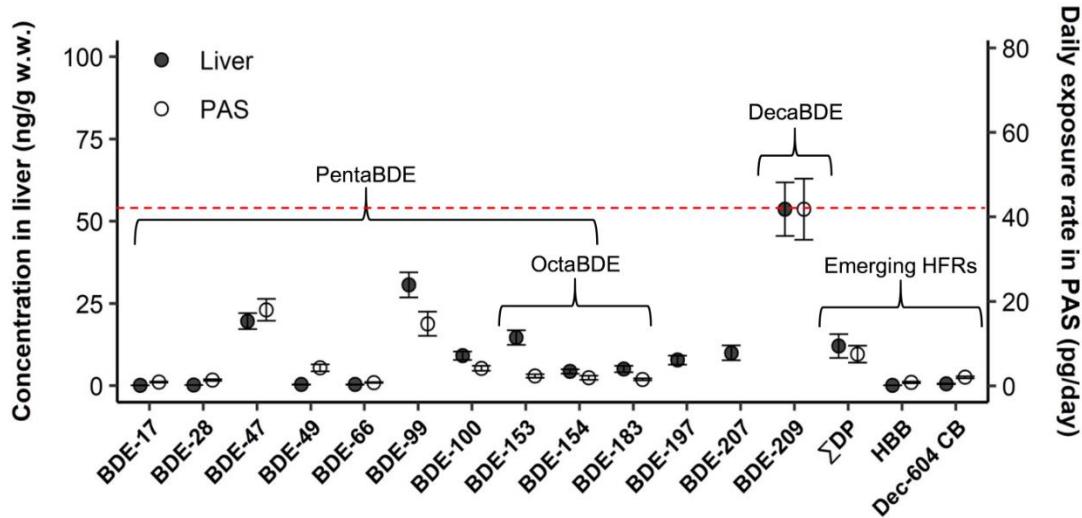


Figure 3.1 Left axis: mean (\pm SEM) concentrations (ng/g ww) of 13 major PBDE congeners and three emerging HFRs (HBB, Dec-604 CB, and Σ DP) in the liver of ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Right axis: mean (\pm SEM) daily exposure rates (pg/day) of the same HFRs determined in miniature PAs carried by gulls (excluding BDE-197 and -207, which were detected in less than 60% of PAs). Brackets encompass the congeners composing each PBDE mixture. BDE-153 and BDE-154 were assigned to both PentaBDE and OctaBDE. The red dashed line represents the greatest mean values for concentrations in liver and daily exposure rates.

We compared the relative contributions of DecaBDE mixture to the sum of the 14 HFRs (excluding BDE-197 and -207) quantified in both sample types. The sum of these 14 HFRs represented 79% of \sum_{33} HFR concentrations determined in liver (Annexe D - Table D.1-D.2) and 100% of \sum_{14} HFR in PAs (Annexe D - Table D.3-D.4). The relative contributions of DecaBDE to \sum_{14} HFR were similar between PAs and liver ($F_{1,110} = 2.63$; $p = 0.17$) (Fig. S6; Table S7). \sum_9 PentaBDE was the most abundant PBDE mixture in both liver and PAs, with concentrations of 71.1 ± 8.8 ng/g ww (range: 5.3 – 335 ng/g ww) and daily exposure rates of 46.0 ± 6.8 pg/day (range: < MLOD – 326 pg/day). \sum_9 PentaBDE also contributed equally to \sum_{14} HFR in

liver and PASs ($F_{1,110} < 0.01$; $p = 0.96$). The concentrations of $\sum\text{DP}$ in liver ($12.1 \pm 3.6 \text{ ng/g ww}$; range: $0.9 - 200 \text{ ng/g ww}$) and its daily exposure rates ($7.5 \pm 2.0 \text{ pg/day}$; range: $< \text{MLOD} - 1,066 \text{ pg/day}$) were the highest among the emerging HFRs, and were comparable to those of $\sum_3\text{OctaBDE}$ (liver: $13.2 \pm 2.1 \text{ ng/g ww}$; range: $0.2 - 77.5 \text{ ng/g ww}$, and PASs: $3.6 \pm 0.6 \text{ pg/day}$; range: $< \text{MLOD} - 24.0 \text{ pg/day}$). The relative contributions of $\sum\text{DP}$ were significantly lower in liver compared to the PASs ($F_{1,110} = 5.96$; $p = 0.02$).

The bioaccumulation index calculated based on the liver concentrations of $\sum_9\text{PentaBDE}$, $\sum_3\text{OctaBDE}$, DecaBDE, and $\sum\text{DP}$ covered a surface of $1,397 \text{ km}^2$ in the Montreal area that was unevenly spread around the colony (Fig. 3.2). The index was spatially aggregated (Moran index, $I_M = 0.55-0.69$; $p < 0.001$; Annexe D - Table D.8), which indicated potential hotspots of bioaccumulation for these three PBDE mixtures within the ring-billed gull home ranges. These potential hotspots were generally localized around three major landfills, two transshipment stations, and along the main flying corridors used by gulls to reach these sites from the colony. We found positive correlations between the bioaccumulation index and atmospheric exposure index calculated for the 58 gulls tracked during our study for $\sum_9\text{PentaBDE}$ (Pearson coefficient $r = 0.62$; $p < 0.001$), $\sum_3\text{OctaBDE}$ ($r = 0.41$; $p < 0.001$) and DecaBDE ($r = 0.64$; $p < 0.001$), but not $\sum\text{DP}$ ($r = -0.02$; $p = 0.45$). Projections of the atmospheric exposure index are presented in Supporting Information (Annexe D - Fig. D.7). The mean concentrations of HBB and Dec-604 CB in ring-billed gull liver were $0.1 \pm 0.0 \text{ ng/g ww}$ and $0.6 \pm 0.1 \text{ ng/g ww}$, respectively, and were not used to calculate the bioaccumulation index as these concentrations were very low.

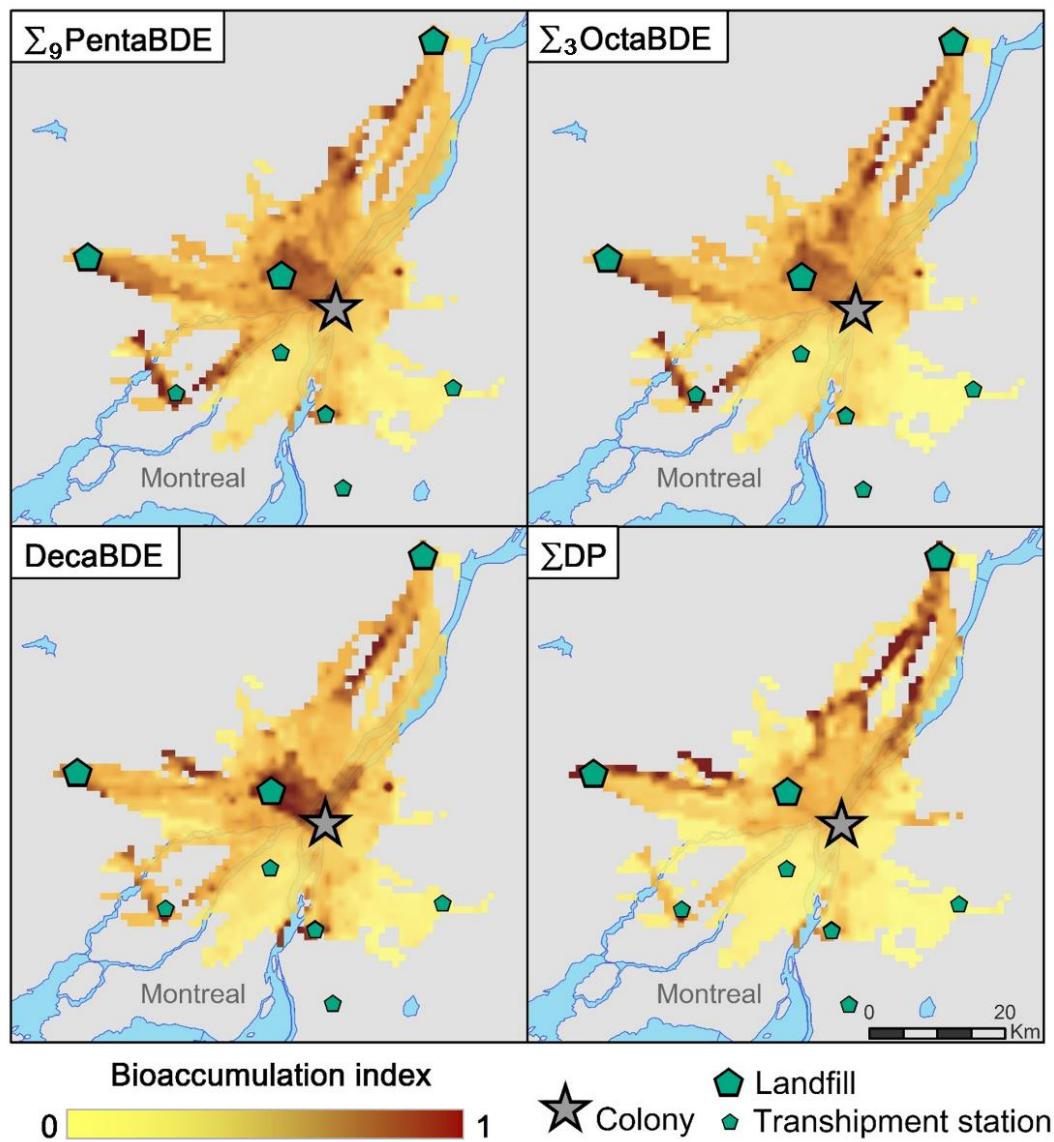


Figure 3.2 Bioaccumulation index of three PBDE mixtures ($\Sigma_9\text{PentaBDE}$, $\Sigma_3\text{OctaBDE}$, and DecaBDE) and ΣDP . This index is based on the concentrations of HFRs in liver of 58 tracked ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada) and scaled down to a 0-1 range. Dark red areas represent hotspots of bioaccumulation of HFRs in the gull home ranges, while light yellow areas represent the sites that contributed the least to this bioaccumulation. The map also shows the positions of the three major landfills and five transhipment stations (large and small pentagons, respectively), as well as the gull colony (star).

3.3.2 Factors influencing HFR bioaccumulation

The model including exclusively the presence probability of birds in landfills consistently ranked highest to explain the concentrations of PBDE mixtures and emerging HFRs in liver of ring-billed gulls (Annexe D - Table D.9). Specifically, the concentrations of DecaBDE (Beta [95% CI] = 20.6 [13.6, 27.5]), Σ_3 OctaBDE (16.5 [9.6, 23.4]), and Σ_9 PentaBDE (16.1 [10.4, 21.9]) increased in liver with the presence probability of gulls in landfills, and this effect was stronger than for any other explanatory variables (Fig. 3.3, Annexe D - Table D.10). For Σ DP concentrations, the effect of the presence in landfills was lower compared to those of the three PBDE mixtures, although the model that included exclusively this variable had 92% of support. Finally, the presence probability of gulls had only a weak positive effect on HBB concentrations in liver and no determined effect for Dec-604 CB (CI calculated for Beta includes 0). We found no relationship between concentrations in liver and daily exposure rates for any HFRs. As such, models explaining the concentrations of HFRs in the liver of gulls based on their daily exposure rates in PASs yielded very low support (Akaike weight < 27%).

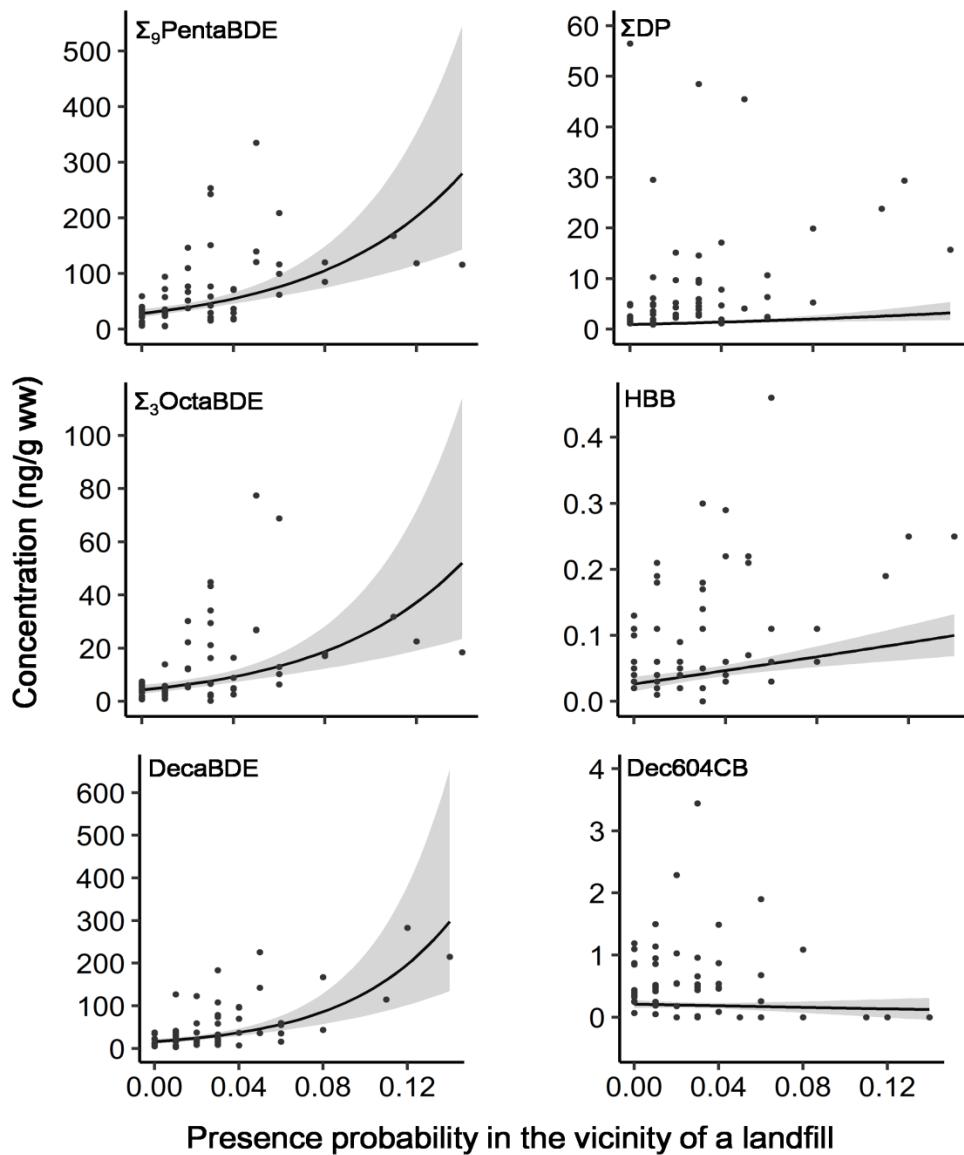


Figure 3.3 Model-averaged effects of the presence of ring-billed gulls in the vicinity of landfills on the concentrations of $\Sigma_9\text{PentaBDE}$, $\Sigma_3\text{OctaBDE}$, DecaBDE, HBB and ΣDP in the liver of ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Predicted concentrations (ng/g ww) are presented as a function of the gull's presence probability in landfills. As 95% confidence intervals around $\hat{\beta}$ effect of the presence probability in landfills on Dec-604 CB concentrations include 0, this effect was considered negligible. Shaded areas represent 95% confidence intervals around predicted concentrations. Note that the scale of the y-axis varies for each HFR. Black dots represent measured concentrations.

3.3.3 Gull activity and exposure to HFRs in landfills

The duration of the total acceleration data subset for 17 ring-billed gulls within a landfill was 53.7 ± 14.9 min/day (range: 1.7 - 185 min/day). We found a strong positive correlation (Pearson correlation $r = 0.85$; $p < 0.001$) between the presence probability of gulls in landfills and their time spent in landfills calculated based on this acceleration subset. The 17 gulls visited one to three landfills during their tracking period. Overall, gulls spent more time preening and standing in landfills (52.5 ± 1.1 min/hour) than actively foraging (1.5 ± 0.8 min/hour) (Table 3.3). There was no effect of sex on time spent actively foraging ($F_{1,15} = 2.26$; $p = 0.15$), preening and standing ($F_{1,15} = 0.90$; $p = 0.36$), flying ($F_{1,15} = 2.83$; $p = 0.11$), and the total time spent in landfills ($F_{1,15} = 1.39$; $p = 0.26$).

Table 3.3 Time activity budget of female ($n = 7$) and male ($n = 10$) ring-billed gulls in landfills or transshipment stations in the Montreal area (QC, Canada). Individual behaviors were identified using the acceleration of the 17 tracked gulls recorded as they were foraging in landfills or transshipment stations.

Time activity budget in landfills (min/h)				
Behavior	Min	Max	Mean	SEM
Active foraging	0.0	13.6	1.5	0.8
Preening & standing	45.1	60	52.2	1.1
Flying	0.0	12.8	6.3	1.0
Total time spent in landfills (min/day)				
Behavior	Min	Max	Mean	SEM
All behaviors	1.7	185.2	53.7	14.9

The selected random forest model constrained the sensitivity in detection of feeding behaviors (41% detected) and walking (26% detected). This was expected as

accelerometers were fixed at the base of their tail, which was not optimal to detect feeding-related movements and to segregate walking from other movements such as unrestricted flight (Annexe D - Fig. D.3). Regardless, the potential underestimation of certain behaviors applied to all gulls and was factored in the interindividual variations in time activity budget in landfills. None of the activities measured in landfills influenced the daily exposure rates of any HFRs or their concentrations in liver (Annexe D - Table D.11-D.14). However, the total time spent in landfills slightly influenced the daily exposure rates of Σ_9 PentaBDE ($\hat{\beta}$ [95% CI] = 0.012 [0.004, 0.020]) and Σ_3 OctaBDE (0.007 [0.001, 0.014]) (Annexe D - Table D.13).

3.4 Discussion

We related the concentrations of PBDE mixtures and selected emerging HFRs in liver of ring-billed gulls breeding in the highly urbanized Montreal area with those previously determined in miniature PASs carried by the same gulls (Sorais *et al.*, 2020). Combining GPS-based tracking, daily exposure rates and liver concentrations of HFRs, we found that gulls foraging in landfills increased their atmospheric exposure to historically used PBDE mixtures (but not the emerging HFRs) and the accumulation of these compounds in liver. Nevertheless, we were unable to establish a relationship between daily exposure rates and liver concentrations of PBDEs, which implies that confounding factors remain to be identified to predict their bioaccumulation from atmospheric exposure.

3.4.1 Landfills as major sources of PBDEs for urban gulls

Landfills have become common ecosystem constituents in modern urbanized landscapes (Achmon *et al.*, 2018) and key anthropogenic niches for several urban-adapted birds (Giroux *et al.*, 2016 ; Lowry *et al.*, 2013). The presence probability of ring-billed gulls in landfills was previously identified as an important factor driving

their atmospheric exposure to PBDEs (Sorais *et al.*, 2020). Here, we showed that the presence probability of the same gulls in landfills also strongly influenced their liver concentrations of PBDEs, especially for the two most abundant mixtures, Σ_9 PentaBDE and DecaBDE. As such, the models explaining their concentrations in liver based on the presence probability of gulls in landfills yielded very high support. Moreover, the associations between the bioaccumulation index and location of the main landfills and transshipment stations in the Montreal area confirmed that landfills are major sources of exposure to PBDEs at the regional scale for these gulls. Despite the variation in behaviors of gulls within landfills, the time activity budget did not influence their daily exposure rates in PASs nor their liver concentrations of PBDEs. However, the positive effect of the total time spent in landfills on the daily exposure rates of Σ_9 PentaBDE and Σ_3 OctaBDE suggested that the overall presence of gulls in landfills was a more determinant predictor of the atmospheric exposure to these PBDE mixtures than specific activities performed within these sites. This result could be explained by potentially homogeneous concentrations of PentaBDE and OctaBDE in landfill air, as suggested in a companion study on a major landfill in the Montreal area (Kerric *et al.*, 2020).

Interestingly, Verreault *et al.* (2018) showed that in glaucous gulls (*Larus hyperboreus*) breeding near Cape Dorset (NU, Canadian Arctic), BDE-209 contributed to 24-30% of liver Σ 38PBDE concentrations. The relative abundance of BDE-209 in glaucous gulls was remarkably high considering the remoteness of this location away from the main HFR sources in urbanized regions. Verreault et al. (2018) suggested that this elevated exposure to DecaBDE could be explained by the presence of landfills in Canadian Arctic communities that likely also represent an important food resource for these gulls. Drage et al. (2016) defined the “urban pulse” of PBDEs as the peaking of atmospheric concentrations of PBDEs associated with distance from city centers. We suggest that the elevated atmospheric exposure and concomitant

accumulation of DecaBDE in tissues of certain omnivorous birds such as gulls may be the result of a “landfill pulse” rather than a broader “urban pulse”.

3.4.2 The unsolved linkage between atmospheric exposure and bioaccumulation

Results obtained in this study implied a linkage between atmospheric exposure to PBDEs and their bioaccumulation in ring-billed gulls. As such, the 11 major PBDE congeners determined in PASs carried by gulls were also determined in their liver. Moreover, in both PASs and liver samples, Σ_9 PentaBDE and DecaBDE were consistently the most abundant PBDE mixtures, representing over 70% of Σ_{14} HFR. The bioaccumulation index calculated for the three PBDE mixtures in gulls also increased with their atmospheric exposure index. Among these, the correlation was strongest for DecaBDE (BDE-209), which was shown to biomagnify to a minor extent in food webs due to its large molecular size and steric hindrance (Bao *et al.*, 2011). This strongly suggests that landfills are hotspots of atmospheric exposure for gulls breeding in this region, leading to effective tissue accumulation. Nevertheless, there was no evidence of an effect of daily exposure rates on the concentrations of PBDE mixtures. Indeed, models including daily exposure rates as an explanatory variable obtained very low support. This could indicate that although bioaccumulation of PBDEs in gulls may be related to atmospheric exposure in landfills, additional factors confounding this relationship remain to be identified. We included the time activity budget in landfills in the subsequent model selection. This analysis allowed to determine if specific behaviors influenced bioaccumulation of HFRs in gulls using landfills, especially the time spent actively foraging when birds are the closest to HFR-treated wastes and also ingest potentially contaminated food. However, neither the time spent actively foraging in landfills nor any other activities influenced PBDE concentrations in liver of ring-billed gulls. This result does not suggest a significant dietary contribution to the concentration of PBDEs or other HFRs in these gulls, although our low sample size ($n = 17$) might have limited the

detection of the response of atmospheric exposure and bioaccumulation to behavior variations. However, a complex exposure pathway could likely explain PBDE concentrations in the liver of these gulls, and more extensive work must be conducted to better understand the contribution of inhalation and ingestion of these semi-volatile compounds to their bioaccumulation. The fact that we did not observe an effect of exposure on bioaccumulation of HFRs at the individual scale also suggests that intraspecific variations in uptake, metabolism, and excretion of PBDEs play a more important role in shaping their concentration profiles in liver.

Biotransformation of BDE-209 to lower brominated congeners was suggested to occur in ring-billed gulls from the same colony (François *et al.*, 2016). Specifically, a series of octa- and nona-brominated BDE congeners (i.e., BDE-196, -197, -201, -206, -207, and -208) have consistently been reported in the liver of ring-billed gulls, and were suggested to mainly originate from BDE-209 debromination rather than direct environmental exposure (Chabot-Giguère *et al.*, 2013 ; Desjardins *et al.*, 2019 ; François *et al.*, 2016). In line with these findings, we also reported concentrations of BDE-207 and -197 in liver of present gulls. According to La Guardia *et al.* (2006), BDE-207 is an important constituent of the OctaBDE mixture (~11%). Yet, BDE-207 was detected in PASs carried by only 5% of the gulls, while three OctaBDE congeners were consistently detected in these same samples. This indicated that BDE-207 had a very negligible contribution to the atmospheric emissions of OctaBDE congeners in our study area. Hence, BDE-207 concentrations determined in the liver of present ring-billed gulls most likely originated from enzyme-mediated transformation of BDE-209, although this remains to be confirmed (François and Verreault, 2018).

Variations in excretion rates between HFR compounds and among individual gulls might also influence the liver concentrations of HFRs. Desjardins *et al.* (2019) investigated the concentrations of a similar suite of HFRs in guano and plasma of

Montreal-breeding ring-billed gulls, and observed important variability in excretion rates for certain HFRs between individuals and sexes. In that study, highly brominated (e.g., BDE-209) and chlorinated compounds (e.g., DP) were less excreted through guano in females than in males. Although we did not observe differences between females and males neither in atmospheric exposure nor in liver concentrations of HFRs two weeks after clutch, it would be relevant to integrate other sex-specific processes to the model linking atmospheric exposure to bioaccumulation. For instance, Verreault *et al.* (2006) showed that the lower brominated PBDEs were preferentially transferred from female Arctic-breeding glaucous gulls to their eggs, compared to the higher brominated PBDEs. As such, maternal transfer may influence concentrations in female liver at an earlier stage of the incubation.

3.4.3 The fate of emerging HFRs

The contributions of emerging HFRs in both liver and PASs were very low compared to PBDE mixtures, which was likely due to the massive historical use of PBDEs as opposed to the more recent usage of the majority of these emerging compounds (Bergman *et al.*, 2012 ; Covaci *et al.*, 2011). Moreover, the impact of foraging in landfills on the concentrations of emerging HFRs in liver was highly compound-specific and somewhat different from the PBDEs. Σ DP was the most abundant emerging HFR in liver, reaching concentrations that were comparable to Σ_3 OctaBDE, and similarly increased with the presence probability of gulls in landfills. However, the effect of presence in landfills on the concentrations of HFRs in liver was weaker for Σ DP relative to Σ_3 OctaBDE. This result indicated that landfills play a less important role in gull exposure to DP relative to Σ_3 OctaBDE, and that other sources within this urban environment could influence the exposure of birds to DP. We previously demonstrated that potential hotspots of atmospheric exposure to DP were associated with industrial and residential areas in the vicinity of Montreal (Sorais *et al.*, 2020), where DP might now be used in the manufacture of electronic products or

in current-use treated products (Sverko *et al.*, 2011). Nevertheless, the bioaccumulation index calculated for $\sum\text{DP}$ was not correlated with the atmospheric exposure index, and we found no relationship between DP concentrations in liver and its daily exposure rates. Desjardins *et al.* (2019) reported plasma to guano concentration ratios of $\sum\text{DP} < 1$ in Montreal ring-billed gulls, indicating that DP tends to be more readily excreted through guano comparatively to other HFRs. This could also explain the mismatch between atmospheric exposure to DP and their liver concentrations in present ring-billed gulls.

The use of landfills by gulls had only a minor influence on HBB bioaccumulation in ring-billed gulls. HBB is produced and mainly used by Asian manufacturers and its environmental emissions are likely to be associated with the use of imported products. As for Dec-604 CB, neither atmospheric exposure nor bioaccumulation was associated by the presence of gulls in landfills, as highlighted by the very poor fit of models including liver concentrations. Limited information is available on the environmental sources and fate of Dec-604 CB, which is a putative photodegradation product of Dec-604 (Shen *et al.*, 2011). More studies on the environmental occurrence of Dec-604 and its degradation pathways (e.g., photolysis) are required to better understand its environmental exposure, and to refine exposure and bioaccumulation models of this alternative dechlorane-related compound.

3.5 Conclusions

Atmospheric exposure in wildlife to HFRs or any other contaminants has been largely neglected and underestimated. Here, we showed that landfills represent significant sources of atmospheric exposure and bioaccumulation for PBDEs in an abundant urban-adapted gull species, especially for the highly hydrophobic DecaBDE. However, we could not establish a clear linkage between the daily exposure rates of HFRs and their concentrations in gull liver. Interestingly, our results indicate

potential differences in environmental exposure for emerging HFRs that are increasingly being used to fireproof consumer products, and hence less related to landfill emissions compared to the historically used PBDEs. A more detailed assessment on the exposure pathways (e.g., feather preening, diet, particle ingestion) and toxicokinetic factors (e.g., uptake, metabolism, and excretion) would provide a better insight onto the complex processes of HFR exposure and accumulation in ring-billed gulls. Overall, this study emphasized the urgency of rethinking waste management practices by reducing contaminant emissions that may represent a health hazard for several wildlife species in urbanized environments. This study also provided a future avenue towards the combined use of bio-logging and passive air sampling techniques in environmental research and monitoring.

3.6 Acknowledgments

This study was funded primarily by the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT) (to J.V. and J.-F.G.) and the Canada Research Chair in Comparative Avian Toxicology (to J.V.). Supplemental funding was provided by MITACS, the Center for Forest Research, and the Quebec Center for Biodiversity Science. We acknowledge the contributions of F. Saint-Pierre, A. Kerric, M.-Z. Corbeille-Robitaille, and A. Fauteux (Université du Québec à Montréal) for assistance in the field, P. Molina, L. Graham-Sauvé, and M. Allard (Falcon Environmental Services) who kindly granted access to their outdoor aviary for behavioral observations, as well as L. Wang (Université du Québec à Montréal) for HFR analysis. We thank the members of O.S.’s laboratory (Tel Aviv University) for inputs on telemetry data treatment as well as their support during M.S.’s internship. The authors declare no conflict of interest.

CONCLUSION GÉNÉRALE

4.1 Contributions de l'étude

L'objectif de cette étude était d'intégrer l'exposition atmosphérique dans l'équation de la bioaccumulation des RFH chez le goéland à bec cerclé de la région de Montréal. Cet aspect pourtant fondamental de la dynamique environnementale des RFH est encore très peu étudié, mais l'élaboration de méthodes d'échantillonnage et d'analyse innovantes a permis de combler un certain nombre de lacunes.

4.1.1 Une nouvelle méthode de mesure de l'exposition atmosphérique

Le principal facteur limitant l'étude de l'exposition de la faune sauvage aux contaminants chimiques volatils est l'absence d'outil de mesure de la variation interindividuelle de l'exposition atmosphérique. L'EPA miniature mis au point spécifiquement pour l'étude présentée dans cette thèse devait permettre de pallier cette lacune et quantifier l'exposition des goélands à bec cerclé aux RFH de l'air. Le premier chapitre de cette thèse rapporte l'évaluation de cet EPA testé sur 24 goélands au cours de la première année d'échantillonnage en 2015. Cette évaluation a conduit à des résultats qui valident l'utilisation de ce nouvel outil, à commencer par le maintien du dispositif sur le dos d'un goéland adulte en période d'incubation pendant une période de 7 à 21 jours. Si l'impact du harnais sur les goélands ne peut être écarté, celui-ci semble suffisamment limité pour permettre à 85% des goélands équipés au cours de ce projet de poursuivre leurs activités de nidification jusqu'à la recapture.

Par ailleurs, la variété des habitats utilisés par les goélands portant un EPA, observée dans le second chapitre, est comparable avec celle rapportée pour des goélands provenant de la même colonie et qui ne portaient pas d'EPA (Patenaude-Monette *et al.*, 2014; Gentes *et al.*, 2015). Cela n'indique pas une réduction des déplacements des goélands portant un EPA.

Au cours de leurs déploiements sur les goélands, les EPA ont permis de collecter 15 congénères de PBDE, incluant le très hydrophobe BDE-209, et trois RFH émergents, le HBB, le Dec-604 CB et le DP (*syn-* et *anti*-DP). Les taux d'exposition journaliers demeurent stables de une à trois semaines de déploiement pour la plupart des RFH, ce qui indique que l'EPA collecte les RFH en continu jusqu'à trois semaines sans être saturé. L'EPA représente donc un outil fiable pour mesurer de façon semi-quantitative l'exposition atmosphérique des goélands aux RFH et comparer des signatures d'exposition entre les individus. Afin d'optimiser la capacité de l'EPA à collecter les RFH associés à la phase particulaire, deux types de matrice adsorbante ont été comparées : l'association de mousse de polyuréthane et de fibre de verre, ainsi que le polydiméthylsiloxane. Les contributions relatives des PBDE collectés dans les deux types d'EPA montrent que le BDE-209 contribue majoritairement à la somme de l'ensemble des PBDE dans les EPA contenant de la mousse de polyuréthane et de la fibre de verre (36,1 %). En contrepartie, les EPA contenant du polydiméthylsiloxane collectaient deux fois moins de BDE-209 en proportion de l'ensemble des PBDE (18,5 %). Par conséquent, les EPA contenant de la mousse de polyuréthane et de la fibre de verre ont été sélectionnés pour la suite des expérimentations de ce projet. Le premier chapitre de cette thèse constitue donc une preuve de concept validant l'utilisation de l'EPA miniature pour mesurer l'exposition atmosphérique des oiseaux aux principaux RFH présents dans la région de Montréal.

4.1.2 Les LET, sources environnementales majeures de PBDE

La mise en évidence du rôle déterminant que jouent les LET de la région de Montréal dans l'exposition atmosphérique aux PBDE et leur bioaccumulation chez les goélands à bec cerclé est une contribution majeure de cette thèse. La probabilité de présence des goélands dans les LET (incluant les sites de transbordement) est la seule variable identifiée qui influence les taux d'exposition journaliers des trois mélanges de PBDE dans les EPA miniatures. Plus la probabilité de présence d'un goéland dans un LET est grande, plus l'exposition atmosphérique au PentaBDE, à l'OctaBDE et au DécaBDE est importante. De plus, le fait que la distance moyenne (ou la moyenne des carrés des distances) entre les goélands et les LET n'ait pas d'effet sur les taux d'exposition journaliers des PBDE dans les EPA démontre que ces LET sont des sources ponctuelles d'exposition atmosphérique aux PBDE. La comparaison de plusieurs modèles n'a permis de constater l'effet d'aucune autre variable environnementale considérée dans l'étude, comme la présence dans un autre type de sites de traitement de déchets, la température ou la concentration atmosphérique de la matière particulaire pendant la période de déploiement. Le second chapitre de cette thèse a donc permis de montrer que l'exposition atmosphérique aux PBDE de ces goélands était principalement associée à leur utilisation des LET comme source alimentaire.

Par ailleurs, si ces goélands s'exposent aux PBDE suspendus ou évaporés dans l'air en visitant les LET, cette stratégie alimentaire est aussi associée avec la bioaccumulation de ces composés dans le foie des goélands. En effet, le troisième chapitre de cette thèse rapporte l'effet positif de la probabilité de présence des goélands dans les LET sur la concentration du PentaBDE, de l'OctaBDE et du DécaBDE dans leurs foies. Entre 2015 et 2017, période où les données de cette étude ont été collectées, le PentaBDE et l'OctaBDE étaient interdits sur le marché canadien depuis plus de cinq ans et l'utilisation du DécaBDE était volontairement interrompue.

Au regard de ces résultats, cette étude suggère que les LET et les sites de transbordement sont d'importants réservoirs urbains de PBDE bien que leur utilisation soit réglementée. Ceci corrobore les résultats de Abbasi *et al.* (2015) qui estiment que le flux de PBDE vers les sites de traitement de déchets se maintiendra au-delà de 2020. Ces réservoirs constituent des sources d'exposition aux PBDE pour les goélands à bec cerclé et il est probable qu'une telle exposition puisse concerner d'autres espèces sauvages qui utilisent aussi les LET.

Le budget d'activité des goélands dans les LET a été estimé dans le troisième chapitre afin de déterminer l'effet du comportement des goélands lors de leurs séjours dans les LET sur leur exposition atmosphérique aux PBDE et sur la bioaccumulation de ces congénères dans leur foie. Aucune influence du comportement dans les LET sur l'exposition atmosphérique aux PBDE n'a été démontrée dans cette étude ni sur la bioaccumulation des trois mélanges de PBDE. Ceci indique que l'exposition atmosphérique aux PBDE est uniforme dans les LET ou que le comportement n'influence pas l'assimilation des PBDE via les différentes voies d'exposition possibles, comme l'ingestion ou l'inhalation.

4.1.3 De l'exposition atmosphérique à la bioaccumulation

Mesurer la concentration des RFH dans le foie revient à évaluer la bioaccumulation résultant d'une exposition d'environ deux semaines. Cette thèse révèle l'association entre l'exposition atmosphérique et la bioaccumulation des PBDE dans le foie des goélands. Le troisième chapitre de cette thèse rapporte des profils de RFH dans les EPA miniatures et dans les échantillons de foie dominés par le BDE-209, qui représente 31 % de l'ensemble de 14 RFH (incluant le HBB, le Dec-604 CB et le DP) dans les EPA et 37 % dans le foie. La forte contribution du BDE-209 dans les tissus des goélands pourrait donc provenir d'une exposition à une source atmosphérique de RFH dominée par le BDE-209. D'autre part, le troisième chapitre fait état de la corrélation qui existe entre l'indice d'exposition atmosphérique et l'indice de

bioaccumulation calculés pour le PentaBDE, l'OctaBDE et le DécaBDE. Ces indices corrélés indiquent que la présence des goélands dans certains endroits de leur domaine vital est associée à une forte exposition atmosphérique aux PBDE qui conduirait à leur accumulation dans le foie des goélands.

4.1.4 Les RFH émergents, une toute autre dynamique

Les second et troisième chapitres de cette thèse rapportent que le DP est le RFH émergent le plus abondant, aussi bien au sein des profils mesurés dans les EPA miniatures que dans les échantillons de foie, atteignant des niveaux similaires à ceux de l'OctaBDE. Le DBDPE n'est en revanche détecté que dans un seul EPA miniature et dans aucun échantillon de foie alors que ce composé est documenté comme étant plus utilisé que le DP en Amérique du Nord. Ce résultat suggère que le DP est le principal RFH émergent utilisé pour remplacer les PBDE dans la fabrication des produits ignifugés utilisés dans la région de Montréal.

Si cette étude montre que les LET jouent un rôle prépondérant dans l'exposition atmosphérique de la colonie de goélands à bec cerclé de l'Île Deslauriers aux PBDE, l'exposition aux RFH émergents ne semble pas s'opérer selon les mêmes modalités. Le second chapitre de cette thèse montre que la probabilité de présence dans les LET n'influence pas les taux d'exposition journaliers des RFH émergents, qui demeurent inférieurs à ceux des PBDE, surtout pour le HBB et le Dec-604CB. Néanmoins, l'indice d'exposition atmosphérique a permis de localiser des zones d'exposition atmosphérique potentielles au DP et au HBB dans la région de Montréal. Ces zones ne sont pas associées aux sites de traitement de déchets comme pour les PBDE mais davantage à un couvert industriel ou résidentiel. Ce résultat est révélateur du fait que l'émission atmosphérique du DP et du HBB est à l'heure actuelle associée avec la fabrication et l'utilisation des produits ignifugés. En revanche, le troisième chapitre de cette thèse montre que la probabilité de présence des goélands dans les LET a un effet positif sur les concentrations de DP et de HBB dans leur foie, bien que cet effet

soit moins important que pour les PBDE. Cela indique que les voies d'exposition aux RFH émergents dans les LET ne sont pas associées avec leur émission atmosphérique.

Quant au Dec-604 CB, ce composé ne présente que de faibles contributions aux profils de RFH dans les EPA portés par les goélands ou dans les échantillons de foie. Les résultats indiquent que les sources d'exposition atmosphérique à ce composé, ainsi que les sources de bioaccumulation sont diffuses dans la région de Montréal. Il existe en fait peu d'information sur l'utilisation du Dec-604 CB comme retardateur de flamme, qui est associé à la classe des émergents de par son appartenance au groupe des déchloranates. Sa présence dans l'environnement pourrait potentiellement s'expliquer par d'anciennes utilisations de Mirex dans les zones agricoles de la région de Montréal, qui était appliqué comme insecticide jusque dans les années 1970. Le Dec-604 CB est un produit de dégradation hautement stable du Dec-604, qui était contenu dans le Mirex. Il serait donc possible que le Dec-604 CB persiste depuis et se diffuse dans l'environnement des goélands de l'Île Deslauriers. Cette étude souligne ici la nécessité d'étudier les mécanismes de dégradation des contaminants lorsqu'ils circulent dans les écosystèmes. Globalement, cette étude démontre que la dynamique environnementale des RFH émergents est à l'heure actuelle très différente de celle des PBDE et que certaines variables restent à déterminer pour expliquer les voies d'exposition de la faune sauvage à ces composés.

4.2 Limites de l'étude

4.2.1 Les limites de l'EPA miniature

Le premier chapitre de cette thèse rapporte la validation de l'utilisation des EPA miniatures pour mesurer l'exposition atmosphérique des goélands à bec cerclé. Cette validation avait notamment pour objectif de démontrer que les échantilleurs n'atteignaient pas leur point de saturation entre une et trois semaines de déploiement.

Certaines limites sont associées à cette validation dont les conclusions s'appuient sur l'analyse de trois à cinq réplicats d'EPA. Ces effectifs réduits impliquent une puissance d'analyse statistique limitée, ce qui requiert une interprétation nuancée de nos données. Une approche de comparaison de modèles aurait pu être appliquée au lieu des tests de comparaison de Mann-Whitney. Cette approche alternative aurait consisté à comparer des modèles linéaires candidats de la variation des taux d'exposition journaliers et des masses de contaminants dans les EPA. Ces modèles auraient inclus la nature de la matrice adsorbante (i.e. PUF-GFF ou PDMS) et le nombre de semaines de déploiement (i.e. une, deux ou trois) comme variables explicatives. Ainsi, ces modèles auraient été construits sur la base des mesures de l'ensemble des EPA déployés pour la phase de validation ($n = 24$), ce qui aurait augmenté la puissance statistique des analyses. Néanmoins, une expérimentation parallèle a permis de confirmer que les EPA déployés sur les goélands pouvaient collecter des masses de contaminants plus importantes que celles mesurées au cours de la validation. En installant des EPA stationnaires pendant un mois dans un des LET de la région de Montréal (Annexe E - Fig. E.1), aux printemps 2015 et 2016, nous avons constaté que les EPA pouvaient collecter jusqu'à 3282 ± 342 pg/jour (moyenne \pm SEM) de DecaBDE (Annexe E - Fig. E.2). Ces résultats confirment que les taux d'exposition journaliers mesurés à deux ordres de grandeur inférieurs dans les EPA déployés sur les goélands étaient en deçà du point de saturation des EPA.

Les EPA utilisés dans le cadre de cette étude fournissent de précieuses informations concernant l'exposition atmosphérique des goélands de Montréal aux RFH mais se limitent à une mesure unique qui correspond à l'exposition intégrée sur l'ensemble du déploiement. En l'absence de mesures répétées au cours d'une période de suivi, il est impossible de déterminer précisément les instants au cours de cette période qui coïncident avec les patrons d'exposition aux RFH, ainsi que les sites associés aux fortes expositions. L'indice d'exposition atmosphérique a été développé pour estimer la localisation des sites associés à une forte exposition aux RFH dans la région de

Montréal. Cet indice repose sur l'hypothèse selon laquelle les sites les moins fréquentés au sein d'un domaine vital d'un individu donné contribuent moins que le reste du domaine à l'exposition atmosphérique aux RFH. D'autre part, l'inclusion d'oiseaux non exposés dans le calcul de l'indice permet aussi de réduire la contribution à l'indice des sites qui ne sont pas à l'origine d'une exposition atmosphérique. Par conséquent, cet indice d'exposition atmosphérique permet de localiser des zones d'exposition potentielles parmi lesquelles se trouvent les sites qui contribuent réellement à l'exposition atmosphérique, mais aussi des artefacts. Ainsi, les couloirs de circulation des goélands à bec cerclé entre la colonie et les LET apparaissent comme des zones d'exposition potentielles aux PBDE. Cependant, la connaissance globale du site d'étude ainsi que la forte influence ponctuelle des LET observée dans cette étude permettent de supposer avec confiance que ce résultat est un artefact. Néanmoins, dans le cas des RFH émergents, les zones associées à une forte exposition atmosphérique ne présentent pas de caractéristiques permettant d'émettre des hypothèses claires quant à l'emplacement de sites d'exposition réelle. La localisation de ces sites nécessiterait une évaluation approfondie de l'exposition atmosphérique dans les zones désignées par l'indice.

4.2.2 L'absence des facteurs toxicocinétiques

Cette étude n'a pas permis de modéliser la relation qui existe entre le taux d'exposition journalier des mélanges de PBDE dans les EPA miniatures et leurs concentrations dans le foie des goélands. En effet, les modèles construits pour expliquer les concentrations du PentaBDE, de l'OctaBDE et du DécaBDE dans le foie en fonction des taux d'exposition journaliers n'ont obtenu que très peu de poids par rapport aux modèles qui tenaient compte de la probabilité de présence dans les LET comme variable explicative. Ceci suggère que l'effet de la présence dans les LET sur la concentration des PBDE dans le foie englobe celui de l'exposition atmosphérique ainsi que celui d'autres variables. Les facteurs toxicocinétiques,

comme les taux d'assimilation, de métabolisme et d'excrétion, jouent un rôle fondamental dans la bioaccumulation des PBDE chez les goélands. L'influence de ces facteurs n'est pas considérée dans cette étude, ce qui restreint vraisemblablement la modélisation de la relation entre les taux d'exposition journalier des PBDE et leurs concentrations dans le foie.

4.2.3 La détection des phases comportementales

Le comportement des goélands à bec cerclé suivie a été évalué à partir de leur accélération enregistrée à haute résolution. Dans le cas d'un goéland à bec cerclé, cette balise était fixée à la base de la queue d'un individu puisque l'EPA était fixé sur le dos. Dans le cadre de cette étude, c'est le temps passé par un goéland en alimentation dans un LET qui était le plus intéressant à déterminer. Or, les motifs de l'accélération enregistrée par une balise fixée à la base de la queue ne présentent pas de variations majeures, en comparaison avec l'accélération enregistrée pendant la marche, par exemple. L'algorithme entraîné pour reconnaître les phases d'alimentation a été sélectionné pour sa précision et sa justesse, ce qui en contrepartie a induit la sous-estimation d'environ 60% du temps passé en alimentation. Par ailleurs, le jeu de données utilisé pour entraîner l'algorithme de classification du comportement a été construit sur la base de l'observation d'individus conscrits dans une volière. Le caractère inhabituel, perturbant et spatialement contraignant du séjour en volière a fort probablement limité la diversité des phases d'alimentation des goélands observés. L'algorithme de classification du comportement a été entraîné pour attribuer un comportement à une séquence d'accélération en déterminant de quel motif caractéristique la séquence donnée se rapproche le plus. Ainsi, l'ensemble de l'accélération enregistrée peut être classifiée. Cependant, il se peut que l'analyse manque de finesse pour classifier précisément les différents comportements, ce qui constraint à regrouper les comportements les plus similaires et limite l'appréhension des voies d'exposition. En revanche, cet algorithme permettrait de localiser avec

précision d'autres sites d'alimentation utilisés dans les domaines vitaux des goélands qui ne seraient pas détectés par l'enregistrement des localisations enregistrées toutes les 10 minutes.

4.3 Perspectives

4.3.1 Zones d'exposition potentielles et réelles

Il n'a pas été possible de caractériser l'exposition aux RFH émergents de l'air dans cette étude. L'indice d'exposition atmosphérique développé dans cette étude a permis de mettre en évidence des zones de la région montréalaise potentiellement associées à une forte exposition aux RFH émergents, notamment le DP et le HBB. Une étude plus approfondie de ces sites pourrait mener à la localisation des sources locales de DP ou de HBB. Une telle étude impliquerait par exemple le déploiement d'EPA fixes le long de transects au sein des zones d'exposition potentielles, notamment dans les zones résidentielles et industrielles au nord de l'île de Montréal. Par ailleurs, il ne faut pas perdre de vue que l'utilisation de sentinelles vise aussi à détecter des phénomènes qu'on ne soupçonne pas. En 2016, Navarro *et al.* ont rapporté la découverte d'un dépotoir illégal en Espagne, grâce au suivi des déplacements de 19 goélands leucophées (*Larus michahellis*). Cinq individus ont attiré l'attention des chercheurs sur ce site inconnu, où ils se rendaient régulièrement pour s'alimenter. Le milieu industriel fait une large utilisation des RFH et approfondir l'étude des zones d'exposition potentielles désignées par les goélands pourrait permettre d'identifier des sources d'exposition insoupçonnées a priori.

Dans la région des Grands-Lacs la concentration atmosphérique des POP semi-volatiles fait l'objet d'un suivi régulier depuis de nombreuses années (Hoh *et al.*, 2006; Ma *et al.*, 2013; Olukunle *et al.*, 2018; Saini *et al.*, 2019; Strandberg *et al.*, 2001; Venier et Hale, 2008). Ce suivi a notamment mis en évidence que le gradient

de concentration atmosphérique des RFH suit le gradient de densité humaine et de développement industriel dans cette région. La voie de circulation dirigée des RFH mène aux sites de traitement de déchets et la CMM inclut trois des cinq LET qui servent à enfouir les déchets qu'elle produit, ainsi que cinq sites de transbordement. Par conséquent, il serait pertinent d'engager un suivi de la contamination de l'air par les RFH. Cela permettrait notamment de documenter la transition des PBDE vers les RFH émergents et de confirmer l'absence de DBDPE dans l'air de la région montréalaise.

4.3.2 Utiliser les plumes comme EPA

Grâce à l'EPA miniature, il a été possible d'établir des profils d'exposition atmosphérique aux RFH individuels chez les goélands à bec cerclé de la région de Montréal. Ces résultats apportent de précieux renseignements pour mieux appréhender la dynamique environnementale des RFH dans le milieu urbain. S'il serait pertinent de poursuivre le suivi de l'exposition atmosphérique individuelle de ces oiseaux, il serait possible d'envisager un protocole de suivi moins invasif en considérant les plumes comme des EPA naturels. En effet, si les POP ne s'accumulent pas préférentiellement dans les tissus inertes, tels que les plumes, ces composés se déposent en revanche à la surface des plumes. En comparant les profils de RFH adsorbés dans les EPA miniatures et à la surface des plumes, il serait possible de déterminer des profils d'exposition atmosphérique basés sur le simple prélèvement de plumes. Il faudrait pour cela déterminer le temps de résidence de ces composés sur les plumes ainsi que la contribution endogène des RFH de l'huile provenant de la glande uropygienne et répartie par les goélands sur leurs plumes pour les imperméabiliser.

L'évaluation de l'exposition atmosphérique via le prélèvement de plumes serait donc une méthode moins invasive et aussi plus adaptée à l'étude de populations dont les individus ne seraient pas capturés à deux reprises. Ce serait le cas d'oiseaux qui ne

seraient pas attachés à un nid, pendant la période de reproduction, ou de populations plus farouches que celle de la colonie de l'Île Deslauriers, dont les individus ne retourneraient plus sur les sites où ils ont été dérangés. Ce dernier cas de figure se présente notamment chez les populations de goélands nichant dans les milieux reculés, comme dans l'Arctique canadien. Par exemple, la faible densité humaine de Cape Dorset (Nunavut) n'a pas conduit les goélands bourgmestres nichant dans la région à tolérer la présence humaine et ont tendance à fuir dès la première interaction (communications personnelles avec Marie-Line Gentes et Martin Patenaude-Monette). Pourtant, la remarquable contribution du BDE-209 dans les tissus de ces goélands (Verreault *et al.*, 2018) laisse penser que l'exposition atmosphérique joue aussi un rôle important dans ces régions faiblement urbanisées. Une étude comparée des profils de RFH des plumes de goélands bourgmestres arctiques et de goélands à bec cerclé montréalais permettrait de combler les lacunes sur la circulation environnementale des RFH à l'échelle nord-américaine.

4.3.3 Caractériser les voies d'exposition

L'étude du comportement des goélands à bec cerclé dans les LET, n'a pas permis d'éclairer la contribution des différentes voies d'exposition conduisant à l'accumulation de ces composés dans le foie. Pourtant, le lien entre l'exposition atmosphérique des goélands à bec cerclé aux RFH et la bioaccumulation serait plus précisément établi avec la caractérisation de l'exposition par l'inhalation et par l'ingestion. La comparaison des concentrations de ces composés dans la paroi intestinale (i.e. zone de transition des RFH de l'alimentation et des particules ingérées vers le système sanguin), dans la paroi pulmonaire (i.e. zone de transition de l'air et des particules inhalées vers le système sanguin), dans le plasma, ainsi que le foie permettrait de déterminer les taux d'assimilation des RFH via l'ingestion et via l'inhalation. Identifier les voies d'exposition prépondérantes dans la bioaccumulation des RFH, composés potentiellement toxiques, conduirait à évaluer le risque

d'exposition pour d'autres organismes qui utilisent l'habitat urbain, notamment les LET.

4.3.4 Les effets sous-létaux de l'exposition aux RFH

Chez les oiseaux, l'exposition aux RFH constitue un stress environnemental qui peut conduire à des effets sous-létaux et se répercuter à plusieurs niveaux d'organisation biologique. De nombreuses études ont permis de documenter la perturbation des systèmes endocriniens et nerveux par les RFH (Bradley *et al.*, 2015; Técher *et al.*, 2016; Guigueno et Fernie, 2017). En revanche, peu d'études se sont penchées sur les effets apicaux de telles perturbations, comme des effets sur le comportement et le mouvement des oiseaux exposés, ou encore des effets sur leur valeur adaptative et leur population à long terme. À travers le paradigme de l'étude du mouvement animal de Nathan *et al.* (2008), le stress induit par l'exposition aux RFH constitue une perturbation de l'état propre d'un animal, perturbation qui se répercuterait rétroactivement sur son comportement et ses mouvements. Le suivi télémétrique des goélands à bec cerclé de l'Île Deslauriers, croisé aux concentrations de RFH dans leurs tissus, permettrait de déterminer si l'exposition aux RFH entraîne l'altération des déplacements des goélands (ex. réduction de la distance parcourue, augmentation de la sinuosité des trajectoires). De tels résultats conduiraient à prédire une éventuelle perturbation des fonctions cognitives, liée à l'altération des structures et de l'activité cérébrale. L'altération des mouvements pourrait aussi être liée de façon rétroactive à la dépense énergétique des oiseaux.

Verboven *et al.* (2009) ont démontré qu'en Arctique le temps passé en incubation était réduit chez les goélands bourgmestres les plus exposés au dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT), un POP bien connu dont la structure est relativement proche de celle des RFH (i.e. composé halogéné comprenant deux cycles benzéniques). Si l'exposition aux RFH entraîne une perturbation de la physiologie, du comportement et une diminution du succès reproducteur chez les oiseaux exposés, il

est possible de prévoir des impacts sur la valeur adaptative des individus et la viabilité des populations. Il est crucial de comprendre l'impact des RFH sur la démographie des populations, ce qui demeure cependant difficile à étudier. En effet, la réduction d'une population due à l'exposition chronique à un composé toxique s'observe sur une échelle de temps qu'il est difficile de prévoir. Par ailleurs, les populations d'oiseaux sauvages ne sont pas seulement sujettes à l'exposition aux RFH mais à un ensemble de stressors environnementaux. Par exemple, les goélands à bec cerclé de l'Île Deslauriers sont affectés par une réduction de l'accès aux LET, qui mettent en place des mesures d'effarouchement, et une réduction de la surface disponible sur l'Île Deslauriers due à l'érosion de ses berges. Cependant, cette colonie fait l'objet d'un suivi populationnel, télémétrique et toxicologique régulier depuis 2009. Le paysage urbain auquel ces goélands sont inféodés pendant le nidification est très largement décrit. Ce paysage présente des sources désormais connues de RFH auxquelles ne s'expose qu'un fragment de la colonie alors que certains individus sont sensiblement moins exposés. Cette colonie représente donc un système d'étude potentiellement idéal pour évaluer une variété d'effets sous-létaux de l'exposition aux RFH encore actuellement méconnus.

4.3.5 Santé publique

On ne mange pas la même chose, mais on respire le même air. L'utilisation des goélands à bec cerclé de l'Île Deslauriers comme espèce sentinelle a permis de démontrer que l'exposition atmosphérique aux PBDE est associée à leur bioaccumulation et que cette exposition atmosphérique est directement liée à la fréquentation des LET. En 2008, le nombre de travailleurs à temps plein dans l'industrie de la gestion des déchets s'élevait à plus de 30 000 (secteurs public et privé confondus), parmi lesquels on trouve des conducteurs de camions de déchets et des opérateurs de véhicule de compactage (Statistiques Canada, 2008). Ces travailleurs évoluent plusieurs heures par jour à proximité du front de déchets et

s'exposent comme les goélands aux RFH évaporés ou suspendus dans l'air. Bien que la présente étude n'ait pas permis d'évaluer l'importance de l'inhalation des RFH pour leur bioaccumulation chez les goélands, il est raisonnable de soupçonner que les personnes qui travaillent au contact des déchets dans les LET courrent elles aussi le risque de s'exposer à ces molécules de synthèse potentiellement toxiques. Compte tenu de l'ampleur de l'industrie de la gestion des déchets au Canada, il est urgent d'envisager la tenue d'une étude de santé publique de l'exposition des employés des LET aux RFH.

« L'obligation de subir nous donne le droit de savoir. »

Jean Rostand (1884-1977), biologiste et écrivain,
cité par Rachel Carson (1907-1967), biologiste et écrivaine, dans Silent Spring, 1962

DES GOÉLANDS ET DES HOMMES - ÉPILOGUE

8 mars 2020. Le premier goéland à bec cerclé de l'année est apparu à mon horizon montréalais, juste au-dessus du Petit Québec au coin de Rosemont et de St-Michel. Fidèle. « Feed-aile ». C'est un battement d'ailes éclatant au coin de mon œil qui m'a fait lever le regard au ciel. Ils reviennent, ça y est. J'ai écrit à Anaïs et Jean-François. C'est parti ! Je ne me lasse pas des débuts de saison. Cinq ans après mon premier terrain, mon doctorat touche à sa fin, mais j'espère, pas vraiment secrètement, qu'on me laissera retourner sur l'Île Deslauriers ce printemps. Je pourrais donner un coup de main : de la capture, du baguage, de la pose d'équipement de télémétrie, de l'observation, même du débroussaillage de roseaux... j'ai toujours trouvé quoi faire sur Deslauriers, je ne m'y suis jamais ennuyée (Annexe F - Fig. F.1, F.2). J'y ai beaucoup appris. Et quand je ne faisais plus rien, les cris des goélands, les clapotis du fleuve, les vagues des bateaux, l'odeur de l'usine de Verchère, la vue des îles et de la *skyline* de Repentigny, tout ça pétrissait mon cerveau pour le faire gonfler de nouvelles questions, d'idées, d'émerveillements et d'indignations.

Les goélands sont des espèces nuisibles. C'est comme ça que la majorité de la population de la communauté métropolitaine de Montréal les considère. Ça nous dérange de voir des goélands à bec cerclé manger nos restes. On devrait pourtant les en remercier. Sont-ils si précieux que ça, nos déchets? Peut-être ressentons-nous en fait un certain malaise quand ces oiseaux nous obligent à contempler nos poubelles. Mais pour nombre d'organismes, de la bactérie aux vertébrés omnivores, les résidus de l'alimentation humaine représentent une ressource alimentaire riche et intarissable. Il y a quelques jours, j'ai naïvement entré les mots « Waste » et « Nature » dans un

moteur de recherche bien connu des chercheurs académiques. Ils'agissait de me renseigner sur le surplus de déchets que l'on peut attribuer à l'espèce humaine. Mais rien de bien concluant n'est sorti de cette recherche bibliographique. À vrai dire, il m'a semblé que quand l'humain est absent, les déchets n'existent tout simplement pas. « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme », disant en substance le chimiste Antoine Lavoisier (1789). Urbanisation et industrialisation ralentissent ce cycle fondamental. Le déchet est un concept né d'une situation où l'humanité produit tellement de matière résiduelle que cette matière stagne avant de pouvoir circuler à nouveau dans les écosystèmes saturés. Et puisque rien ne stagne vraiment sur cette planète, les déchets accumulés deviennent un écosystème à part entière. Dans cet écosystème prolifèrent des organismes avec lesquels on ne voudrait pas partager notre paysage urbain.

Ces organismes nous mettent mal à l'aise, on craint les dégâts qu'ils pourraient causer, les maladies qu'ils pourraient nous transmettre. Pourtant, nos déchets eux-mêmes constituent un important vecteur de « maladie ». Cette thèse de doctorat s'ajoute au corpus d'études qui démontrent que les sites de traitement de déchets sont des sources d'émission de nombreux contaminants chimiques potentiellement toxiques. Mais les produits chimiques par contre, on aime ça. Conserver, plastifier, ignifuger, lubrifier, isoler, imperméabiliser, stériliser, fertiliser... Il y a du travail pour « tout le monde » dans le milieu urbain. Pourtant les études pleuvent pour nous mettre en garde, pour nous avertir que ces produits ne disparaissent pas lorsqu'ils ne nous sont plus utiles ; pour nous avertir qu'ils vont rester dans les écosystèmes, voyager sur de longues distances et potentiellement perturber le métabolisme du vivant. N'est-ce pas de cela dont il faudrait s'alarmer, plutôt que des goélands qui guettent nos frites? Ironiquement, les populations de goélands à bec cerclé des rives du fleuve St-Laurent seraient sans doute plus restreintes et moins nombreuses si la quantité de déchets produite par les agglomérations riveraines était réduite et si on contrôlait l'accès à ces déchets. D'ailleurs, la productivité de la colonie diminue depuis qu'on effarouche les

goélands avec des faucons dans le LET le plus proche de l'île. Le concept de gestion intégrée prend ici tout son sens et pourtant le cas de cette colonie montre qu'on a encore bien du mal à l'appliquer.

BirdLife International a inclus l'Île Deslauriers parmi les 96 zones importantes pour la conservation des oiseaux au Québec en lui accordant le statut de zone « d'importance mondiale ». Toutefois, l'île disparaît progressivement, doublement menacée par l'érosion de ses côtes due au passage des bateaux de commerce dans la voie maritime du fleuve St-Laurent et par l'invasion du roseau commun (*Phragmites australis*). Entre le printemps 2002 et le printemps 2017, la surface totale de l'île a diminué de 81 000 m² à 55 500 m² sous l'influence de l'érosion (superficies approximatives estimées via Google Earth Pro). Par ailleurs, la surface recouverte par le roseau commun a augmenté de 11 500 m² à 26 000 m² sur la même période. Or les goélands à bec cerclé ne nichent pas dans les roselières et la surface disponible pour la nidification de ces oiseaux a diminué de plus de la moitié en 15 ans, en passant de 70 000 m² à 30 000 m². Pendant ce temps, le nombre de nids inventoriés sur l'île a en effet fortement diminué : on en comptait 51 000 en 2006, 47 889 en 2009, 43 911 en 2012, puis 32 490 en 2016 (Données d'inventaire du Service canadien de la faune). Pourtant, d'un point de vue de gestion de population faunique, la disponibilité de cette île pour la nidification du goéland à bec cerclé est très intéressante : elle permet de concentrer l'établissement d'un grand nombre de ces oiseaux préoccupants de par leur attrait pour les zones à forte densité humaine, où ils causent un certain nombre de dégâts. Elle offre ainsi une alternative urbaine à des dizaines de milliers d'individus qui pourraient aussi choisir de nicher sur les toits des édifices de la région. Mais alors que la conservation de la colonie de l'Île Deslauriers relève de l'intérêt général, son intégrité est aujourd'hui en péril, comme celle de nombreuses autres îles du fleuve.

Alors sont-ils vraiment les nuisibles, ces goélands? Si vous n'étiez pas déjà convaincu du contraire et que vous arrivez au bout de cette thèse, j'espère au moins

vous faire soulever la question. Beaucoup d'oiseaux sont des émissaires de l'état de nos écosystèmes, des sentinelles. Si certains arrêtent de chanter quand l'environnement devient toxique, d'autres prolifèrent à nos portes quand les déchets s'accumulent et qu'on altère leurs habitats. La prolifération des goélands à bec cerclé dans la région de Montréal est un symptôme, une conséquence de notre empreinte écologique. Et si les goélands de Montréal arrêtent un jour de crier, s'ils arrêtent de revenir au printemps, ce serait un signal de bien mauvais augure. Observer les goélands, c'est regarder plus loin que le bout de son bec, c'est se poser des questions sur ce que devient notre patrimoine naturel et sur ce que l'ont fait de nos ressources. Peut-être faudrait-il regarder davantage du dedans, non plus du dehors, nous « rétrograder » au statut d'espèce vivant en interaction avec d'autres espèces dans un écosystème pour pouvoir nous poser les bonnes questions. Et si entre deux questions, on prend le temps de s'émerveiller de la grâce et de la fabuleuse capacité d'adaptation d'un oiseau migrateur, alors on n'aura pas perdu la journée. Merci de m'avoir lue.

ANNEXE A

COMPLÉMENT D'INFORMATION À L'INTRODUCTION GÉNÉRALE

Production et utilisation des PBDE

On estime qu'entre 91 000 à 105 000 t de PentaBDE ont été produites au total à travers le monde de 1970 à 2005, et que 85 % de cette production a été utilisée en Amérique du Nord (Abbassi *et al.*, 2015 ; UNEP, 2010). Aux États-Unis et au Canada, ce mélange était principalement appliqué sur la mousse de polyuréthane des produits rembourrés suite à l'adoption du Technical Bulletin 117, constituant approximativement 5 % de la masse de mousse traitée (Abbasi *et al.*, 2015 ; Daley et Blum, 2011 ; Hale *et al.*, 2003). Selon Abbasi *et al.* (2015), le stock annuel de PentaBDE contenu dans les produits ignifugés en cours d'utilisation en Amérique du Nord aurait atteint son maximum en 2004, s'élevant à 17 000 t/an. Ces mêmes auteurs estiment que le pic aurait été atteint simultanément pour l'OctaBDE, ne s'élevant en revanche qu'à 4000 t/an, ce qui traduit une utilisation moindre de ce mélange au Canada et aux États-Unis en comparaison avec le PentaBDE. L'OctaBDE était utilisé dans la fabrication des produits électriques et électroniques (Abbasi *et al.*, 2015 ; Alaee *et al.*, 2003 ; Hale *et al.*, 2003). Le DécaBDE était utilisé pour ignifuger l'équipement électrique et électronique, les textiles et les matériaux de construction (Abbassi *et al.*, 2015 ; Alaee *et al.*, 2003 ; Hale *et al.*, 2003). On évalue le total de la production mondiale de DécaBDE entre 1 100 000 et 1 250 000 t pour la période de 1970 à 2005 (UNEP, 2010). Abassi *et al.* (2015) estiment que le stock total de DécaBDE contenu dans les produits en cours d'usage aux États-Unis et au Canada entre 1970 et 2013 représente 380 000 t et que le stock annuel aurait atteint son maximum en 2008 (i.e., 140 000 t/an contenues dans les produits en cours de consommation cette année-là).

Hydrophobicité des RFH

Dans l'environnement, les RFH se distribuent dans les différents compartiments écosystémiques en fonction de leurs propriétés physico-chimiques, notamment leur

affinité avec la matière particulaire. Dans les milieux aqueux, l'affinité avec la matière particulaire des RFH est prédictive par leur hydrophobicité ou le coefficient de partage octanol/eau ($\log K_{ow}$). Le $\log K_{ow}$ est une mesure de la solubilité différentielle d'un composé dans l'eau et dans la phase organique, incluant les particules. Cette mesure de l'hydrophobicité est aussi souvent utilisée pour comparer le partitionnement de plusieurs RFH entre la phase gazeuse et la phase particulaire de l'air (particules en suspension), bien que le coefficient de partage octanol/air ($\log K_{oa}$) soit théoriquement plus approprié (Harner et Shoeib, 2002 ; Shoeib et Harner, 2002). Il est généralement admis que plus un composé contient d'halogènes, plus son $\log K_{ow}$ est élevé et plus son affinité avec la matière particulaire est importante (Piwoli et Keeney, 1990). Le sol et les sédiments sont constitués majoritairement de matière particulaire, ce qui leur confère une importante capacité d'absorption, d'adsorption et de rétention (Hassanin *et al.*, 2004 ; Mueller *et al.*, 2006 ; Palm *et al.*, 2002). Ces compartiments sont les principaux réservoirs de RFH dans l'environnement, bien que des échanges s'opèrent en continu avec l'eau et l'air (Palm *et al.*, 2002). Dans les masses d'air, la circulation de ces composés semi-volatils est en revanche très dynamique. Si les composés les plus hydrophobes, comme le BDE-209 ($\log K_{ow} \sim 10$) et le DP ($\log K_{ow} \sim 11$), sont principalement adsorbés aux particules suspendues dans l'air, des échanges constants de RFH se produisent entre les phases gazeuse et particulaire, notamment en fonction de la température ambiante qui en augmentant favorise l'évaporation des RFH (Li et Jia, 2014 ; Qi *et al.*, 2014 ; St-Amand *et al.*, 2008). La circulation des RFH dans les masses d'air induit également leur transport à distance de leur point d'émission. La distance sur laquelle un composé est transporté dans l'air à partir de sa source d'émission décroît en fonction de son hydrophobicité. Palm *et al.* (2002) ont notamment estimé cette distance théorique à 1200 km pour le BDE-47 ($\log K_{ow} \sim 6$), 580 km pour le BDE-99 ($\log K_{ow} \sim 7$) et 480 km pour le BDE-209. Par conséquent, la concentration atmosphérique des RFH résulte non seulement de l'influx initial dans l'écosystème, mais aussi de la nature propre des RFH et des conditions physico-chimiques du

milieu qui influencent l'affinité des composés avec la matière particulaire (Palm *et al.*, 2002 ; Qi *et al.*, 2014).

L'hydrophobicité des RFH permet aussi de prévoir partiellement leur tendance à la bioaccumulation et à la bioamplification (Fisk *et al.*, 1998). En théorie, plus un composé est hydrophobe, plus il est susceptible de se bioaccumuler dans les tissus biologiques et de se bioamplifier à travers la chaîne alimentaire. Cependant, l'étude de la bioaccumulation des RFH suggère que le poids moléculaire des composés (Table A1 et A2) influence la relation entre leurs log K_{ow} et leurs facteurs de bioamplification mesurés dans certains réseaux trophiques terrestres et aquatiques (Bureau *et al.*, 2004 ; Chen *et al.*, 2010 ; Tao *et al.*, 2019 ; Voorspoel *et al.*, 2007). En effet, l'encombrement stérique d'un composé accru par l'ajout d'halogènes peut limiter son passage au travers des membranes biologiques, notamment la barrière intestinale, et ainsi son accumulation dans les organes de stockage (Bao *et al.*, 2011 ; Gobas *et al.*, 1993 ; Hardy *et al.*, 2002). La relation entre le log K_{ow} des RFH (ou leur poids moléculaire) et les facteurs de bioamplification associés décrit donc souvent une courbe parabolique augmentant jusqu'à un point d'inflexion qui intervient pour une valeur de log K_{ow} comprise entre 6 et 8, selon le réseau trophique considéré (She *et al.*, 2013 ; Tao *et al.*, 2019 ; Voorspoel *et al.*, 2007). Par conséquent, les congénères du PentaBDE et le HBB (log K_{ow} ~ 6) circulent plus efficacement dans les réseaux trophiques que les congénères de l'OctaBDE et du DecaBDE, ainsi que le DP.

Table A.1 Liste des principaux polybromodiphényl éthers, nomenclature complète et caractéristiques physicochimiques (National Center for Biotechnology Information, PubChem Database).

Nomenclature IUPAC	Nom complet	Masse molaire (g/mol)	log K _{ow}
BDE-1	2-monoBDE	249.1	4.34
BDE-15	4,4'-diBDE	328.0	5.82
BDE-17	2,2',4-triBDE	406.9	5.63
BDE-28	2,4,4'-triBDE	406.9	6.24
BDE-47	2,2',4,4'-tetraBDE	485.8	6.80
BDE-66	2,3',4,4'-tetraBDE	485.8	7.00
BDE-71	2,3',4',6-tetraBDE	485.8	6.54
BDE-85	2,2',3,4,4'-pentaBDE	564.7	7.27
BDE-99	2,2',4,4',5-pentaBDE	564.7	7.38
BDE-100	2,2',4,4',6-pentaBDE	564.7	7.09
BDE-126	3,3',4,4',5-pentaBDE	564.7	7.86
BDE-138	2,2',3,4,4',5'-hexaBDE	643.6	8.17
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-hexaBDE	643.6	7.86
BDE-154	2,2',4,4',5,6'-hexaBDE	643.6	7.62
BDE-166	2,3,4,4',5,6-hexaBDE	643.6	8.11
BDE-181	2,2',3,4,4',5,6-heptaBDE	722.5	8.61
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-heptaBDE	722.5	8.61
BDE-190	2,3,3',4,4',5,6-heptaBDE	722.5	8.61
BDE-196	2,2',3,3',4,4',5,6'-octaBDE	801.4	9.29
BDE-204	2,2',3,4,4',5,6,6'-octaBDE	801.4	9.26
BDE-207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-nonaBDE	880.3	9.65
BDE-208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-nonaBDE	880.3	9.65
BDE-209	DécaBDE	959.2	9.87

Table A.2 Liste des principaux retardateurs de flamme émergents utilisés en Amérique du Nord, nomenclature complète et caractéristiques physicochimiques.

Abbréviaison	Nom complet	Masse molaire (g/mol)	log K _{ow}
HBB	Hexabromobenzène	551.5 ^a	5.85 ^a
Dec-602	Déchlorane-602	613.6 ^b	8.1 ^b
Dec-603	Déchlorane-603	637.7 ^b	10.8 ^b
Dec-604	Déchlorane-604	692.5 ^b	9.9 ^b
DP	Déchlorane Plus	653.7 ^b	11.1 ^b

^a Covaci *et al.*, 2011 ; ^b Shen *et al.*, 2011

ANNEXE B

SUPPORTING INFORMATION:

A MINIATURE BIRD-BORNE PASSIVE AIR SAMPLER FOR MONITORING
HALOGENATED FLAME RETARDANTS

Table B.1 Method limits of detection (MLODs) and method limits of quantification (MLOQs) (ng/g ww) for the determination of 35 PBDE congeners in PUF-GFF and PDMS PAS.

Congeners	MLOD	MLOQ	Congeners	MLOD	MLOQ
BDE-7	0.01	0.01	BDE-140	0.01	0.03
BDE-10	0.01	0.01	BDE-153/BB-153	0.01	0.02
BDE-15	0.01	0.03	BDE-154	0.01	0.01
BDE-17	0.01	0.01	BDE-171	0.01	0.05
BDE-28/PBT	0.01	0.01	BDE-180	0.01	0.02
BDE-47	0.01	0.01	BDE-183/Dec-604	0.01	0.03
BDE-49	0.01	0.02	BDE-184	0.01	0.04
BDE-66	0.01	0.02	BDE-191	0.01	0.01
BDE-71	0.01	0.01	BDE-196	0.01	0.03
BDE-77	0.01	0.02	BDE-197/-204	0.02	0.07
BDE-85	0.01	0.02	BDE-201	0.01	0.03
BDE-99	0.01	0.04	BDE-203	0.02	0.06
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	0.1
BDE-138	0.01	0.05	BDE-208	0.04	0.14
BDE-139	0.01	0.03	BDE-209	0.09	0.29

BB-153: 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl; Dec-604: Dechlorane-604; PBT: Polybutylene terephthalate.

Table B.2 Method limits of detection (MLODs) and method limits of quantification (MLOQs) (ng/g ww) for the determination of 10 emerging HFRs in PUF-GFF and PDMS PAS.

Compounds	MLOD	MLOQ	Compounds	MLOD	MLOQ
Cplus	0.01	0.05	Dec-603	0.14	0.47
DBDPE	0.36	1.21	Dec-604 CB	0.01	0.01
<i>syn</i> -DP/BEHTBP	0.04	0.12	HBB	0.01	0.01
<i>anti</i> -DP	0.01	0.05	OBIND	0.06	0.19
Dec-602	0.02	0.08	PBEB	0.01	0.01

BEHTBP: Bis(2-ethylhexyl)tetabromophthalate; Cplus: Chlordene plus; DBDPE: Decabromodiphenyl ethane; DP: Dechlorane plus; Dec: Dechlorane; Dec-604 CB: Dec-604 Component B; HBB: hexabromobenzene; OBIND: octabromotrimethylphenylindane; PBEB: pentabromoethylbenzene.

Table B.3 Mean (\pm SEM) daily exposure rates (pg/day) calculated for the 15 major PBDE congeners, HBB, Dec-604 CB, *syn*-DP and *anti*-DP in PUF-GFF PAS carried by ring-billed gulls in the Montreal area after one, two, and three weeks of exposure.

	One week (n = 3)	Two weeks (n = 6)	Three weeks (n = 3)
PBDE technical mixtures			
PentaBDE ¹	65.0 \pm 20.7	28.7 \pm 12.0	62.0 \pm 34.2
OctaBDE ²	2.0 \pm 0.5	5.6 \pm 5.1	3.1 \pm 2.0
DecaBDE ³	5.5 \pm 4.9	54.4 \pm 28.1	43.4 \pm 33.7
Individual HFRs			
DE-17	-	-	-
BDE-28/PBT	4.5 \pm 1.4	0.4 \pm 0.2	0.4 \pm 0.2
BDE-47	28.4 \pm 7.5	12.3 \pm 6.3	20.7 \pm 12.7
BDE-49	-	-	-
BDE-85	-	-	-
BDE-99	20.0 \pm 7.3	9.5 \pm 5.0	22.9 \pm 18.2
BDE-100	6.7 \pm 1.0	2.4 \pm 1.2	4.7 \pm 3.3
BDE-153	4.0 \pm 0.9	1.5 \pm 0.6	3.6 \pm 1.7
BDE-154/BB-153	3.3 \pm 3.3	3.3 \pm 1.6	11.6 \pm 4.7
BDE-183/Dec-604	-	-	-
BDE-196	-	-	-
BDE-197/-204	-	-	-
BDE-203	-	-	-
BDE-207	-	4.9 \pm 0.9	1.2 \pm 1.2
BDE-209	5.5 \pm 4.9	54.4 \pm 28.1	43.4 \pm 33.7
HBB	7.7 \pm 2.6	1.3 \pm 1.3	-
Dec-604 CB	-	3.0 \pm 0.2	2.3 \pm 0.2
<i>syn</i> -DP/BEHTBP	36.0 \pm 6.3	10.8 \pm 4.3	8.7 \pm 1.1
<i>anti</i> -DP	35.2 \pm 11.3	26.2 \pm 12.8	10.3 \pm 1.9
Σ_{19} HFR	152 \pm 23	130 \pm 45	130 \pm 70

¹PentaBDE: sum of BDE-17, -28, -47, -49, -85, -99, -100, and -154.

²OctaBDE: sum of BDE-153, -183, -196, -197, -203, and -207.

³DecaBDE: BDE-209.

Table B.4 Mean (\pm SEM) daily exposure rates (pg/day) calculated for 15 major PBDE congeners, HBB, Dec-604 CB, *syn*-DP and *anti*-DP in PDMS PAS carried by ring-billed gulls in the Montreal area after one, two, and three weeks of exposure.

	One week ($n = 3$)	Two weeks ($n = 5$)	Three weeks ($n = 4$)
PBDE technical mixtures			
PentaBDE ¹	97.2 \pm 30.8	88.8 \pm 42.6	98.0 \pm 48.7
OctaBDE ²	73.6 \pm 17.4	14.4 \pm 12.4	4.4 \pm 3.5
DecaBDE ³	51.4 \pm 37.1	12.0 \pm 5.8	21.6 \pm 4.9
Individual HFRs			
BDE-17	1.8 \pm 0.4	1.5 \pm 0.3	1.1 \pm 0.4
BDE-28/PBT	-	-	-
BDE-47	40.9 \pm 12.7	41.0 \pm 21.4	47.1 \pm 23.5
BDE-49	5.5 \pm 1.1	2.0 \pm 0.6	0.3 \pm 0.1
BDE-85	10.1 \pm 3.1	9.2 \pm 3.5	8.3 \pm 3.7
BDE-99	2.9 \pm 2.9	2.2 \pm 0.7	1.7 \pm 0.9
BDE-100	27.8 \pm 13.2	28.9 \pm 21.4	35.7 \pm 18.4
BDE-153	4.8 \pm 1.9	3.2 \pm 1.4	3.7 \pm 1.9
BDE-154/BB-153	5.7 \pm 1.9	2.5 \pm 1.0	2.0 \pm 1.5
BDE-183/Dec-604	7.1 \pm 1.6	3.1 \pm 3.1	0.8 \pm 0.8
BDE-196	10.4 \pm 1.9	1.4 \pm 1.2	0.3 \pm 0.3
BDE-197/-204	22.0 \pm 5.8	3.9 \pm 3.9	0.6 \pm 0.6
BDE-203	15.1 \pm 2.7	2.2 \pm 2.2	0.9 \pm 0.9
BDE-207	16.4 \pm 8.2	2.2 \pm 2.2	-
BDE-209	51.4 \pm 37.1	12.0 \pm 5.8	21.6 \pm 4.9
HBB	-	-	-
Dec-604 CB	-	-	-
<i>syn</i> -DP/BEHTBP	12.9 \pm 6.5	2.1 \pm 2.1	10.1 \pm 1.5
<i>anti</i> -DP	-	1.2 \pm 0.6	14.1 \pm 5.1
Σ_{19} HFR	235 \pm 65.6	119 \pm 59.0	148 \pm 46.8

¹PentaBDE: sum of BDE-17, -28, -47, -49, -85, -99, -100, and -154.

²OctaBDE: sum of BDE-153, -183, -196, -197, -203, and -207.

³DecaBDE: BDE-209.

Figure B.1 Computational fluid dynamic simulation of a) air flowing over the external surface of the PAS and b) air flowing inside the chamber (side view – Y plan). Air flow velocity was set to 15 m/s. The air within the chamber first flows along the upper part such that the higher air velocity is observed in the upper part. Figure adapted from Rezaei (2016).

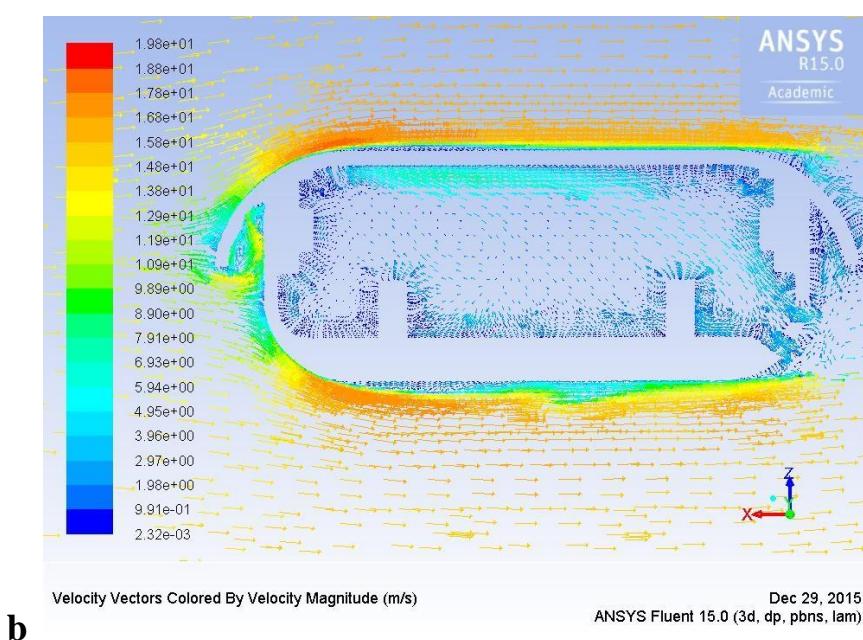
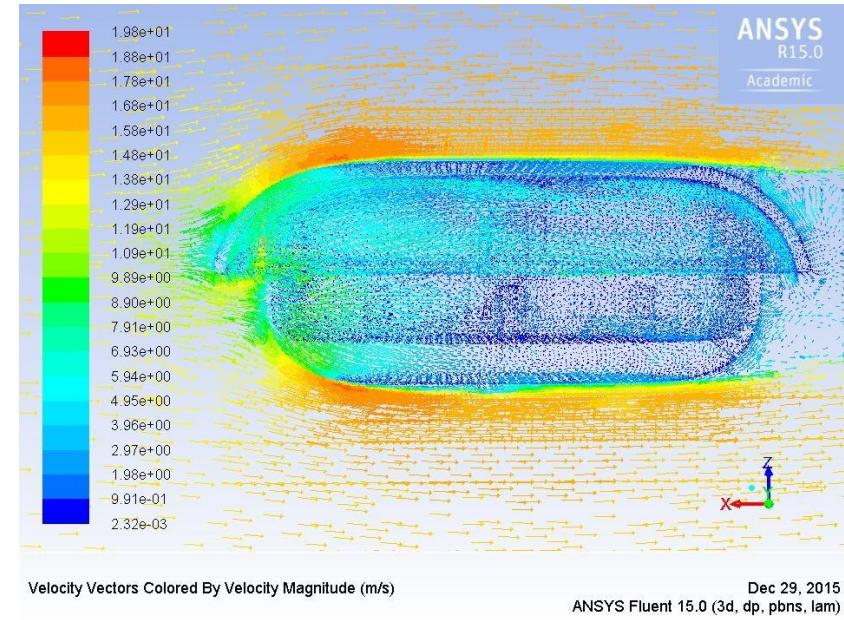


Figure B.2 Adult ring-billed gull (*Larus delawarensis*) carrying a PAS in the middle of its back. The feathers of the head are dyed blue with HFR-free blue paint to mark the tracked gull so it is visible from further.



Figure B.3 Mean (\pm SEM) total masses (ng) of the 15 major PBDE congeners and their relative contributions (%) to \sum_{15} PBDE in PUF-GFF PAS carried by ring-billed gulls in the Montreal area after one, two and three weeks of exposure. ND: Not detected.

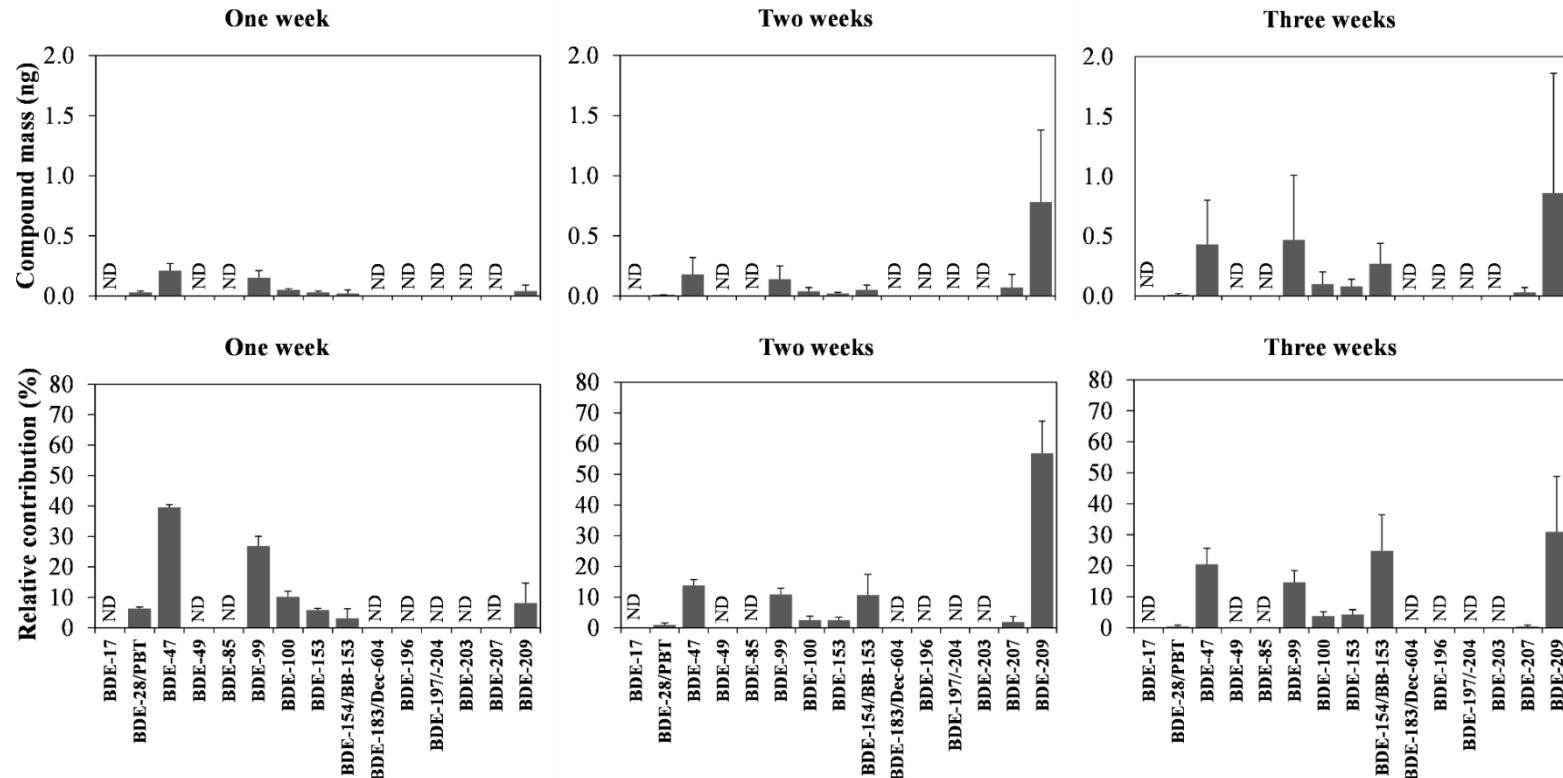
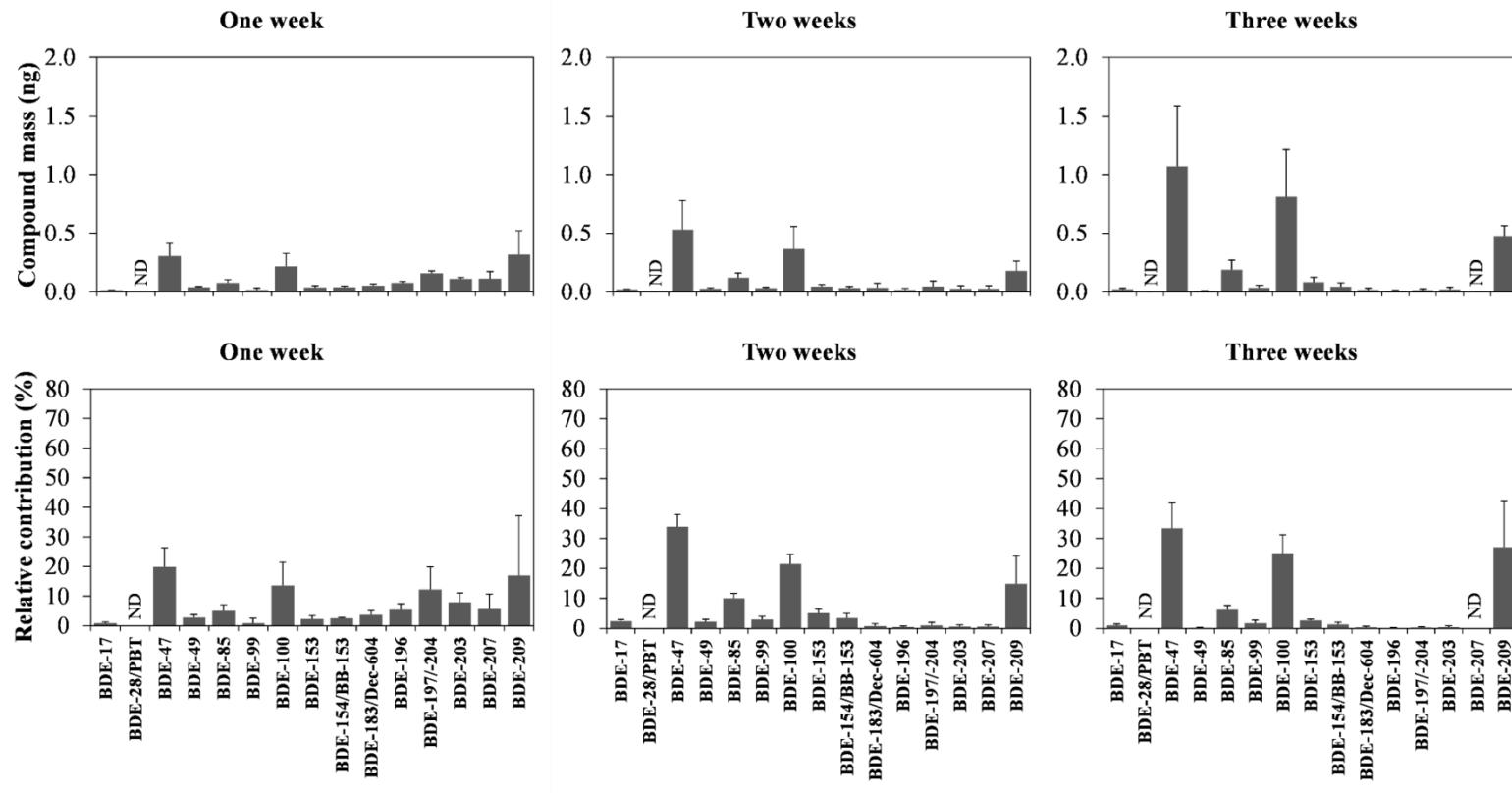


Figure B.4 Mean (\pm SEM) total masses (ng) of the 15 major PBDEs congeners and their relative contributions (%) to $\sum_{15}\text{PBDE}$ in PDMS PAS carried by ring-billed gulls in the Montreal area after one, two, and three weeks of exposure. ND: Not detected.



ANNEXE C

SUPPORTING INFORMATION:
LANDFILLS REPRESENT SIGNIFICANT ATMOSPHERIC SOURCES OF
EXPOSURE TO HALOGENATED FLAME RETARDANTS FOR URBAN-
ADAPTED GULLS

Materials and Methods

1. Presence probability of gulls within their home range

The utilization distribution represents the theoretical distribution of an animal within its home range based on tracking information (e.g., GPS positions) and allows quantifying an animal's site fidelity (Worton, 1989; Fieberg and Kochanny, 2005; Kie et al., 2010). The home range is commonly described as the percentage of this utilization distribution. For instance, a percentage of a home range comprising 50% of the utilization distribution is generally considered to represent the core habitat of an animal, while a 95% utilization distribution corresponds to its entire home range. For each monitored gull i , the utilization distribution was estimated using the *adehabitatHR* package (Calenge, 2006) within a spatial matrix divided in 1 km² pixels. The Brownian Bridge approach of the Kernel method that we used requires fixing two parameters, the Brownian motion variance and relocation error. Specifically, the Brownian motion variance is related to the individual's mobility and was estimated by maximum likelihood. The relocation error was set to 5 m as estimated by Patenaude-Monette et al. (2014), who equipped ring-billed gulls nesting in this same colony with similar GPS dataloggers. Here, the utilization distribution was computed for each pixel p as the percentage of the minimum restriction of the home range in which p is located. This implies that the presence probability of i in the pixel p increases as the utilization distribution decreases. The presence probability was computed in each pixel p as follows:

$$P_{pi} = \frac{\frac{1}{UD_{pi}}}{\sum_{q=1}^n \frac{1}{UD_{qi}}}$$

where P_{pi} and UD_{pi} are the presence probability and the utilization distribution associated with the pixel p , respectively. The sum of the presence probability of gull i in each of the n pixel q in the home range equals 1.

The proportions of each gull's home range (utilization distribution = 99.9%) corresponding to agricultural fields, industrial parks, residential areas, water bodies, and waste management facilities (WMFs) were calculated using ArcGIS 10.3.1 (ESRI, Redland, CA, USA; Fig. S1). We used the NAD83/MTM zone 8 system as spatial reference, which encompasses the province of Quebec (Canada) and allows for metric calculations.

2. Distance and presence probability in waste management facilities

The distance of each pixel p from the closest WMF (Fig. S3) was calculated using ArcGIS 10.3.1 within the home range of a gull i divided in n pixels. The mean distance of a gull i to a WMF in its home range was computed as the average of the distance of all pixels to the closest WMF. The mean distance to a WMF was expected to influence the daily exposure rates of HFRs if their atmospheric concentrations decline linearly from a WMF. The mean squared distance of a gull i to a WMF was also calculated as atmospheric concentrations of HFRs may not decline linearly with the distance. The presence probabilities of i in all pixels located within a 500-m radius of a WMF were summed, resulting in an overall individual presence probability in the vicinity of a given WMF. We arbitrarily established a 500-m radius buffer zone around WMFs as it is difficult to predict air transport of HFRs at such a fine scale. Thus, we assumed that HFRs would diffuse around their point source.

3. Weather variables

We selected the maximum number of monitoring stations that recorded meteorological data and PM_{2.5} concentrations during at least 90% of the ring-billed sampling period between late April and early June 2015, 2016, and 2017. Hourly

ambient air temperature ($^{\circ}\text{C}$), relative humidity (%), atmospheric pressure (kPa), wind speed (km/h), and wind direction (degree) were obtained from five meteorological stations within the study area (Fig. S1). Hourly atmospheric concentrations of PM_{2.5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) were obtained from 10 monitoring stations (Fig. S1). Meteorological variables were temporally and spatially integrated for each gull. The closest meteorological station was identified using ArcGIS 10.3.1 for each pixel p in the home range of a gull i divided in n pixels. For each pixel, the mean of these variables was calculated for the entire tracking period of gull i . Spatially weighting the variables required the presence probability of gull i associated with each pixel. It consisted of averaging the mean values of the n pixels weighted by the presence probability as follows:

$$V_i = \frac{\sum_{p=1}^n (P_p \cdot tV_{pi})}{n}$$

where V_i is the temporally and spatially integrated variable (i.e., ambient temperature, relative humidity, atmospheric pressure, wind speed, and PM_{2.5} concentration) related to gull i , P_p is the presence probability of gull i in the pixel p , and tV_{pi} is the mean value of this variable associated with a pixel p during the entire tracking period of gull i . For wind direction specifically, the polar angles recorded by the weather stations were converted to Cartesian coordinates as an arithmetic mean of polar angle is not appropriate. We first calculated $t\alpha_{pi}$, the average wind direction in each pixel p of the home range of a gull i over the sampling period as follows:

$$t\alpha_{pi} = \text{atan2}(\sin(\alpha_{pi})_t, \cos(\alpha_{pi})_t)$$

where $\sin(\alpha_{pi})_t$ is the mean of the sine of all wind directions recorded for the pixel p during the sampling period and $\cos(\alpha_{pi})_t$ is the mean of the cosine of all wind directions. In this last equation, $(\sin(\alpha_{pi})_t, \cos(\alpha_{pi})_t)$ are the average Cartesian coordinates of $t\alpha_{pi}$. The angle of $t\alpha_{pi}$ was finally expressed in degrees as it is converted

backward to a polar angle using atan2, a variant of the function arc tangent for Cartesian coordinates. We then calculated α_i , the average wind direction for the entire home range of gull i as follows:

$$\alpha_i = \text{atan2}(\sin(t\alpha_{pi})_p, \cos(t\alpha_{pi})_p)$$

where $\sin(t\alpha_{pi})_p$ is the mean of the sine of all averaged wind directions $t\alpha_{pi}$ recorded in all the pixels p of the home range of gull i , weighted by the associated presence probability, and $\cos(t\alpha_{pi})_p$ is the weighted mean of the cosine of all averaged wind directions $t\alpha_{pi}$. The average wind direction in the home range was also expressed in degrees as its Cartesian coordinates are converted backward to a polar angle using atan2.

The proportion of the home range of a gull i divided in n pixels exposed to the wind coming from a WMF was also estimated over the sampling period. We considered the angle α_1 of the wind blowing on a pixel p , the angle α_2 of the wind blowing on the closest WMF, and the angle α_3 between the north axis and the axis linking the WMF to the pixel p . We considered the pixel p to be exposed to the wind coming from the WMF when:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$$

The proportion of the sampling time when p was exposed to the wind coming from the WMF was then calculated. The mean exposure was estimated by averaging this proportion calculated for the n pixels of a given home range.

4. Spatially-weighted daily exposure rates

For each gull i , a unique measure of daily exposure rate R_{ci} was retrieved from the passive air samplers (PASs) for each HFR compound or mixture c . We assumed that the sampling of c within a pixel p of the home range was proportional to the time

spent by gull i in this pixel, and consequently its presence probability P_{pi} . Therefore, the daily exposure rate was spatially weighted as follows:

$$wR_{cip} = R_{ci} \times P_{pi}$$

where wR_{cip} is the spatially weighted exposure rate (pg/day) of the compound c associated with the pixel p in the home range of a gull i . The average of wR for the 67 bird-borne PASs was calculated for each pixel of the spatial matrix where at least three individual home ranges overlapped.

Supplementary figures and tables

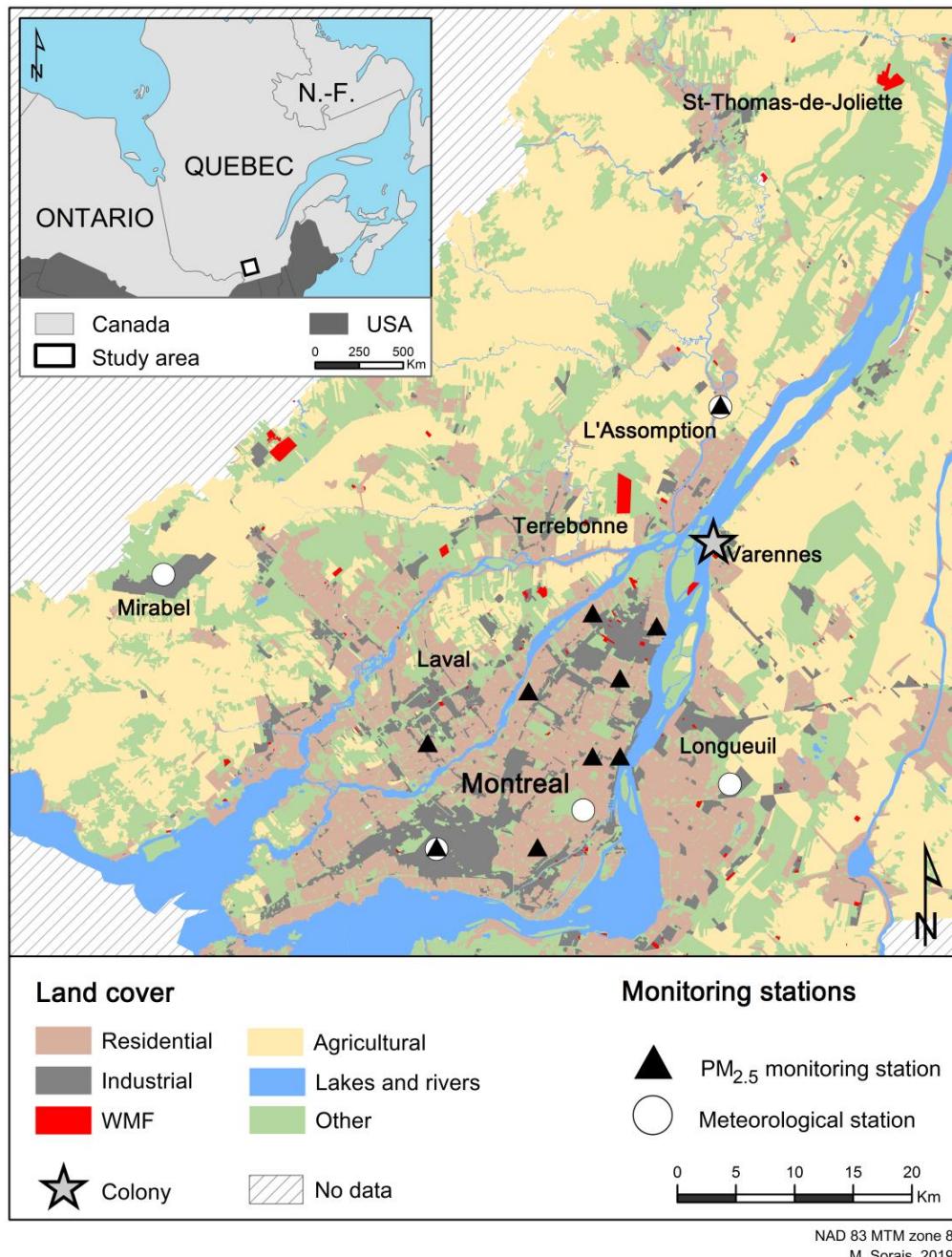


Figure C.1 Land cover map of the Montreal area (QC, Canada) showing the locations of the meteorological and particulate matter (PM_{2.5}) monitoring stations. The ring-billed gull colony is indicated by the grey star.

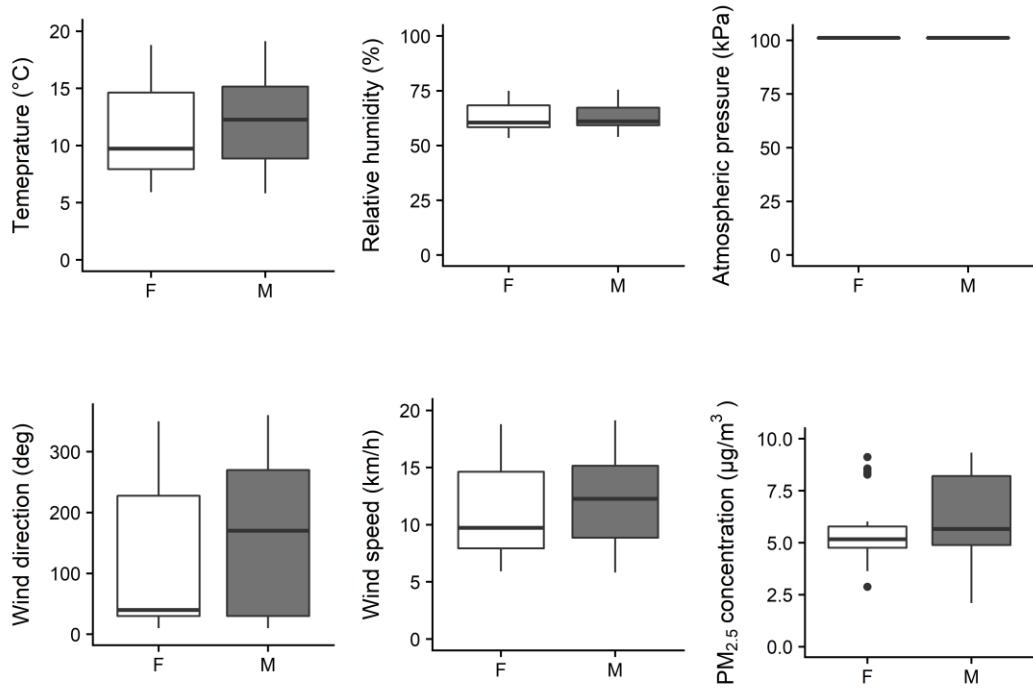


Figure C.2 Data for six weather variables recorded during the entire tracking period of ring-billed gull females (F; $n = 30$) and males (M; $n = 37$) in the Montreal area (QC, Canada). Horizontal bars across each box represent the median, vertical bars the range, and filled circles the outliers.

Table C.1 Method limits of detection (MLODs) and method limits of quantification (MLOQs) (ng) for the determination of 35 PBDE congeners in PAS sorbents carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada). BB-153: 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl; Dec-604: Dechlorane-604; PBT: Polybutylene terephthalate.

Congeners	MLODs	MLOQs	Congeners	MLODs	MLOQs
BDE-7	0.01	0.01	BDE-140	0.01	0.03
BDE-10	0.01	0.01	BDE-153/BB-153	0.01	0.02
BDE-15	0.01	0.03	BDE-154	0.01	0.01
BDE-17	0.01	0.01	BDE-171	0.01	0.05
BDE-28/PBT	0.01	0.01	BDE-180	0.01	0.02
BDE-47	0.01	0.01	BDE-183/Dec-604	0.01	0.03
BDE-49	0.01	0.02	BDE-184	0.01	0.04
BDE-66	0.01	0.02	BDE-191	0.01	0.01
BDE-71	0.01	0.01	BDE-196	0.01	0.03
BDE-77	0.01	0.02	BDE-197/-204	0.02	0.07
BDE-85	0.01	0.02	BDE-201	0.01	0.03
BDE-99	0.01	0.04	BDE-203	0.02	0.06
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	0.1
BDE-138	0.01	0.05	BDE-208	0.04	0.14
BDE-139	0.01	0.03	BDE-209	0.09	0.29

Table C.2 Method limits of detection (MLODs) and method limits of quantification (MLOQs) (ng) for the determination of 10 emerging HFRs in PAS sorbents carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada). BEHTBP: Bis(2-ethylhexyl)tetrabromophthalate; Cplus: Chlordene plus; DBDPE: Decabromodiphenyl ethane; DP: Dechlorane plus; Dec: Dechlorane; Dec-604 CB: Dec-604 Component B; HBB: hexabromobenzene; OBIND: octabromotrimethylphenylindane; PBEB: pentabromoethylbenzene.

Compounds	MLODs	MLOQs
Cplus	0.01	0.05
DBDPE	0.36	1.21
<i>syn</i> -DP/BEHTBP	0.04	0.12
<i>anti</i> -DP	0.01	0.05
Dec-602	0.02	0.08
Dec-603	0.14	0.47
Dec-604 CB	0.01	0.01
HBB	0.01	0.01
OBIND	0.06	0.19
PBEB	0.01	0.01

Table C.3 List of the 31 candidate linear mixed-effect models and *a priori* hypotheses for the daily exposure rates (R) of HFRs in PAs carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada). Only weakly correlated variables were included in any given model ($|r| < 0.6$) to avoid issues of multicollinearity. Half of the models included the effect of sex to allow testing for potential behavioral differences between males and females.

Candidate models	<i>A priori</i> hypotheses
$R \sim \text{Presence}_{\text{landfill}}$	
$R \sim \text{Presence}_{\text{landfill}} + \text{sex}$	Daily exposure rate increases with the presence probability (Presence) of a gull in the vicinity of a given type of waste management facility.
$R \sim \text{Presence}_{\text{mixed waste}}$	
$R \sim \text{Presence}_{\text{mixed waste}} + \text{sex}$	
$R \sim \text{Presence}_{\text{wastewater}}$	
$R \sim \text{Presence}_{\text{wastewater}} + \text{sex}$	
$R \sim \text{Distance}_{\text{landfill}}$	
$R \sim \text{Distance}_{\text{landfill}} + \text{sex}$	
$R \sim \text{Distance}_{\text{mixed waste}}$	Daily exposure rate decreases with increasing linear distance (Distance) from a given type of waste management facility.
$R \sim \text{Distance}_{\text{mixed waste}} + \text{sex}$	
$R \sim \text{Distance}_{\text{wastewater}}$	
$R \sim \text{Distance}_{\text{wastewater}} + \text{sex}$	
$R \sim \text{Distance}_{\text{landfill}} + \text{Distance}_{\text{landfill}}^2$	
$R \sim \text{Distance}_{\text{landfill}} + \text{Distance}_{\text{landfill}}^2 + \text{sex}$	
$R \sim \text{Distance}_{\text{mixed waste}} + \text{Distance}_{\text{mixed waste}}^2$	Daily exposure rate decreases with increasing non-linear distance (Distance + Distance ²) from a given type of waste management facility.
$R \sim \text{Distance}_{\text{mixed waste}} + \text{Distance}_{\text{mixed waste}}^2 + \text{sex}$	
$R \sim \text{Distance}_{\text{wastewater}} + \text{Distance}_{\text{wastewater}}^2$	
$R \sim \text{Distance}_{\text{wastewater}} + \text{Distance}_{\text{wastewater}}^2 + \text{sex}$	
$R \sim \text{Wind}_{\text{landfill}} + \text{Wind speed}$	
$R \sim \text{Wind}_{\text{landfill}} + \text{Wind speed} + \text{sex}$	Daily exposure rate increases with exposure to the wind (Wind) and wind speed coming from a given type of waste management facility.
$R \sim \text{Wind}_{\text{mixed waste}} + \text{Wind speed}$	
$R \sim \text{Wind}_{\text{mixed waste}} + \text{Wind speed} + \text{sex}$	
$R \sim \text{Wind}_{\text{wastewater}} + \text{Wind speed}$	
$R \sim \text{Wind}_{\text{wastewater}} + \text{Wind speed} + \text{sex}$	
$R \sim \text{Temperature} + \text{Humidity}$	Daily exposure rate increases with ambient air temperature and decreases with relative humidity.
$R \sim \text{Temperature} + \text{Humidity} + \text{sex}$	
$R \sim \text{Wind direction} + \text{Wind speed}$	Daily exposure rate increases with wind speed and varies according to wind direction.
$R \sim \text{Wind direction} + \text{Wind speed} + \text{sex}$	
$R \sim \text{PM}_{2.5} \text{ concentration}$	Daily exposure rate increases with atmospheric concentrations of particulate matter (PM _{2.5}).
$R \sim \text{PM}_{2.5} \text{ concentration} + \text{sex}$	
$R \sim \text{intercept only}$	Null model

Table C.4 Correlation matrix of the potential explanatory variables in models explaining the variation of the daily exposure rates of HFRs. Pearson correlation coefficient (ρ) was calculated between paired normalized variables (the mean was subtracted from raw values before dividing it by the standard deviation). Variables were considered strongly correlated when $|\rho| > 0.6$.

	Weather variables*					Presence probability (P) †			Distance (D) †			Quadratic distance (D ²) †			Wind exposure (W) †		
	Temp	Hum	Wsp	Wdir	PM _{2.5}	Landfill	Mixed	Ww	Landfill	Mixed	Ww	Landfill	Mixed	Ww	Landfill	Mixed	Ww
Weather	Temp	1.00															
	Hum	-0.06	1.00														
	Wspeed	-0.25	0.26	1.00													
	Wdir	0.74	0.07	-0.05	1.00												
	PM _{2.5}	0.66	-0.59	-0.34	0.56	1.00											
P	Landfill	-0.01	0.33	-0.21	-0.05	-0.15	1.00										
	Mixed	0.02	0.03	-0.16	-0.05	-0.05	0.16	1.00									
	Ww	0.01	0.19	-0.12	-0.20	-0.10	0.23	0.10	1.00								
	Landfill	0.16	0.10	-0.25	0.11	0.04	0.07	-0.49	-0.26	1.00							
D	Mixed	0.09	0.00	0.02	0.09	0.02	-0.18	-0.59	-0.43	0.83	1.00						
	Ww	0.11	-0.02	0.13	0.31	0.08	-0.23	-0.27	-0.74	0.54	0.69	1.00					
	Landfill	-0.05	-0.18	-0.04	-0.07	-0.07	-0.23	0.24	-0.25	0.00	0.20	0.20	1.00				
	Mixed	0.06	0.15	-0.25	-0.09	-0.20	0.23	0.44	0.07	0.07	0.00	0.08	0.55	1.00			
D ²	Ww	0.17	0.08	0.14	-0.02	0.06	0.05	-0.03	0.45	0.09	0.03	0.00	-0.06	0.06	1.00		
	Landfill	0.47	0.09	-0.07	0.41	0.31	0.03	-0.03	-0.14	0.40	0.28	0.21	0.08	0.11	0.00	1.00	
	Mixed	0.69	0.13	0.12	0.68	0.44	-0.13	-0.03	-0.21	0.28	0.26	0.38	0.04	0.01	0.07	0.76	1.00
	Ww	0.06	-0.10	-0.08	-0.08	0.01	-0.27	-0.21	-0.24	0.12	0.21	0.18	0.02	-0.19	-0.04	-0.03	0.00
																	1.00

*Weather variables included the temperature (Temp), relative humidity (Hum), wind speed (Wsp), wind direction (Wdir) and PM_{2.5} concentration.

†Presence probability (P) was estimated in a 500 m-radius around landfills (and transshipment stations), mixed WMFs (Mixed) and wastewater treatment plants or their effluent (Ww). The linear distance (D), the quadratic distance (D²) and the mean exposure (W) to the wind coming from the WMFs were also calculated.

Table C.5 Summary of the linear mixed-effect models explaining the variation of the home range composition of ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada) depending on the sex of the individuals as fixed effect and the year of sampling as random effect. Positions on the colony were excluded from the analysis.

Habitat types	F	Degrees of freedom	p
Agricultural fields	5.65	1	0.02
Residential area	0.22	1	0.64
Industrial parks	0.31	1	0.58
Lakes and rivers	2.93	1	0.09
WMFs	0.13	1	0.72

Table C.6 Variation in the presence probability of ring-billed gulls in the vicinity of a WMF in the Montreal area (QC, Canada) depending on the type of WMF and the sex of the individual, as well as the year as a random effect. a) Summary of the linear mixed-effect models explaining the variation of the presence probability of a ring-billed gull in the vicinity of a WMF in the Montreal area depending on the type of WMF visited and the sex of the gull. The sampling year was considered as a random effect and the model has 388 residual degrees of freedom. b) Summary of the post-hoc Tukey multiple comparisons to estimate the pairwise difference between the mean presence probabilities in the vicinity of each type of WMF. A family-wise error rate of 0.05 was used.

a) Linear mixed-effect model summary				
Explanatory variables	F	Degrees of freedom	p	
Sex	0.29	1	0.59	
Type of WMF	81.40	5	< 0.0001	
Sex + Type of WMF	0.48	5	0.79	

b) Post-hoc Tukey test summary				
Paired-comparisons	Estimate	Standard error	q	p
Automotive - Construction	-0.000	0.001	-0.336	0.999
Automotive - Electronic	-0.002	0.001	-2.731	0.049
Automotive - Landfill	0.028	0.004	7.224	< 0.001
Automotive - Mixed waste	0.005	0.001	4.235	< 0.001
Automotive - Wastewater	0.051	0.003	15.867	< 0.001
Construction - Electronic	-0.002	0.000	-3.702	0.002
Construction - Landfill	0.028	0.004	7.358	< 0.001
Construction - Mixed waste	0.005	0.001	4.940	< 0.001
Construction - Wastewater	0.051	0.003	16.161	< 0.001
Electronic - Landfill	0.030	0.004	7.810	< 0.001
Electronic - Mixed waste	0.007	0.001	6.923	< 0.001
Electronic - Wastewater	0.053	0.003	16.800	< 0.001
Landfill - Mixed waste	-0.023	0.004	-5.811	< 0.001
Landfill - Wastewater	0.023	0.005	4.633	< 0.001
Mixed waste - Wastewater	0.046	0.003	13.920	< 0.001

Table C.7 Summary of the linear mixed-effect models explaining the variation of the daily exposure rates (pg/day) of \sum_9 PentaBDE, \sum_3 OctaBDE, DecaBDE, HBB, Dec-604 CB and \sum DP in ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada) depending on the sex of the individuals as fixed effect and the year of sampling as random effect.

HFRs	F	Degrees of freedom	p
\sum_9 PentaBDE	0.02	1	0.88
\sum_3 OctaBDE	0.04	1	0.84
DecaBDE	0.07	1	0.80
HBB	0.44	1	0.51
Dec-604 CB	1.78	1	0.19
\sum DP	0.98	1	0.34

Table C.8 Model-averaged estimates ($\hat{\beta}$) for the effect of variables explaining the daily exposure rates (pg/day) of three PBDE commercial mixtures and three emerging HFRs in PAs carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada). Each estimate is presented with its 95% confidence interval (CI). The asterisks (*) denote 95% confidence intervals that exclude 0, indicating an effect of the variable.

HFRs	Explanatory variables	$\hat{\beta}$	[95% CI]
Σ_9 PentaBDE	Presence around landfills	0.530	[0.285, 0.776]*
	Sex	0.039	[-0.232, 0.310]
Σ_3 OctaBDE	Presence around landfills	0.271	[0.052, 0.491]*
DecaBDE	Presence around landfills	0.825	[0.537, 0.113]*
HBB	Wind exposure to landfills	-0.014	[-0.087, 0.060]
	Wind exposure to mixed WMFs	-0.012	[-0.090, 0.057]
	Wind exposure to wastewater	-0.001	[-0.031, 0.303]
	Wind direction	-0.022	[-0.115, 0.071]
	Wind speed	-0.102	[-0.254, 0.049]
	PM _{2.5} concentration	-0.007	[-0.059, 0.046]
Dec-604 CB	Wind exposure to landfills	0.004	[-0.051, 0.059]
	Wind exposure to mixed WMFs	0.017	[-0.083, 0.117]
	Wind exposure to wastewater	-0.006	[-0.067, 0.055]
	Wind direction	-0.030	[-0.159, 0.099]
	Wind speed	-0.224	[-0.464, 0.017]
	PM _{2.5} concentration	0.033	[-0.118, 0.182]
	Sex	-0.028	[-0.223, 0.167]
Σ DP	Presence around landfills	0.122	[-0.188, 0.432]
	Sex	-0.040	[-0.322, 0.241]

Table C.9 Spatially-weighted daily exposure rates wR (pg/day) of three PBDE commercial mixtures and three emerging HFRs estimated based on concentrations in PAs carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada). The minimum (min), maximum (max), average (mean) and standard error of the mean (SEM) of wR (pg/day) are presented. Concentrations below the method limits of quantification are denoted by < MLOQ.

HFRs	min	max	mean	SEM
Σ_9 PentaBDE	< MLOQ	325.96	51.46	6.57
Σ_3 OctaBDE	< MLOQ	24.02	4.10	0.55
DecaBDE	< MLOQ	220.20	42.49	6.49
HBB	< MLOQ	11.96	0.87	0.21
Dec-604 CB	< MLOQ	6.24	2.09	0.23
Σ DP	< MLOQ	105.92	7.07	1.76

Table C.10 Estimation of spatial autocorrelation for the atmospheric diffusion index of three PBDE commercial mixtures and three emerging HFRs based on the Moran index (I_M). The atmospheric diffusion index was calculated based on the daily exposure rates in PASs carried by ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada).

HFRs	I_M	Z-score	p
\sum_9 PentaBDE	0.81	67.83	< 0.001
\sum_3 OctaBDE	0.75	63.11	< 0.001
DecaBDE	0.8	67.66	< 0.001
HBB	0.7	58.9	< 0.001
Dec-604 CB	0.75	63.3	< 0.001
\sum DP	0.63	52.88	< 0.001

ANNEXE D

SUPPORTING INFORMATION:
TRACKING GULLS FORAGING IN LANDFILLS SUGGESTS A COMPLEX
RELATIONSHIP BETWEEN ATMOSPHERIC EXPOSURE TO FLAME
RETARDANTS AND THEIR BIOACCUMULATION

Materials and methods

1. Additional information on HFR analysis in liver

Quality control and assurance procedures included analysis of procedural method blanks, duplicate samples and standard reference materials (SRM 1947; Lake Michigan fish tissue) for each batch of ten samples. Liver concentrations in samples were blank-corrected for BDE-7, -17, -28, -47, -49, and -154 as well as HBB. Mean (\pm SEM) recoveries of spiked internal standards in liver samples were as follows: BDE-30 ($92.6 \pm 1.3\%$), BDE-156 ($92.4 \pm 1.4\%$), ^{13}C -BDE-209 ($81.6 \pm 3.0\%$), and ^{13}C -syn-DP ($98.3 \pm 1.9\%$). Concentrations of the five PBDE congeners in SRM 1947 ($n = 3$) showed less than 13.5% variation from the certified values. Method limits of detection (MLODs; defined as signal to noise ratio $S/N = 3$) and method limits of quantification (MLOQs; minimum amount of analyte producing a peak with $S/N = 10$) were based on replicate analyses ($n = 8$) of matrix samples spiked at a concentration of 3-5 times the estimated detection limit (Tables D.1-D.2). Concentrations inferior to MLOD were substituted by 0.

Table D.1 Method limits of detection (MLODs), method limits of quantification (MLOQs), mean concentrations (*C*), and standard error of the means (SEM) (ng/g ww) of 34 PBDE congeners in liver of 58 ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Grey rows represent congeners that were either quantified (> MLOQ) in less than 60% of samples or not detected (< MLOD). BDE-154 co-eluted with 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl (BB-153), BDE-183 co-eluted with Dechlorane-604 (Dec-604), and BDE-28 co-eluted with polybutylene terephthalate (PBT).

Congener	MLODs	MLOQs	<i>C</i>	SEM	Congener	MLODs	MLOQs	<i>C</i>	SEM
BDE-7	0.01	0.01	0.06	0.00	BDE-140	0.01	0.03	0.28	0.04
BDE-10	0.01	0.01	0.02	0.00	BDE-153	0.01	0.02	15.14	2.15
BDE-15	0.01	0.03	< MLOD	-	BDE-154 /BB-153	0.01	0.01	4.65	0.70
BDE-17	0.01	0.01	0.11	0.01	BDE-171	0.01	0.05	0.03	0.01
BDE-28 /PBT	0.01	0.01	0.21	0.02	BDE-180	0.01	0.02	0.57	0.10
BDE-47	0.01	0.02	20.17	2.37	BDE-183 /Dec-604	0.01	0.03	4.87	0.92
BDE-49	0.01	0.02	0.36	0.03	BDE-184	0.01	0.04	0.09	0.03
BDE-66	0.01	0.02	0.36	0.06	BDE-191	0.01	0.01	0.04	0.01
BDE-71	0.01	0.01	< MLOD	-	BDE-196	0.01	0.03	2.64	0.45
BDE-77	0.01	0.02	0.01	0.01	BDE-197 /-204	0.02	0.07	7.91	1.31
BDE-85	0.01	0.02	1.19	0.20	BDE-201	0.01	0.03	3.03	0.51
BDE-99	0.01	0.04	31.70	3.71	BDE-203	0.02	0.06	1.26	0.22
BDE-100	0.01	0.04	9.48	1.22	BDE-205	0.04	0.13	< MLOD	-
BDE-119	0.01	0.03	< MLOD	-	BDE-206	0.23	0.76	1.04	0.28
BDE-126	0.01	0.02	0.12	0.03	BDE-207	0.03	0.1	10.61	2.31
BDE-138	0.01	0.05	1.27	0.20	BDE-208	0.04	0.14	3.51	0.75
BDE-139	0.01	0.03	0.42	0.07	BDE-209	0.09	0.29	53.71	8.10

Table D.2 Method limits of detection (MLOD), method limits of quantification (MLOQ), mean concentrations (*C*), and standard error of the means (SEM) (ng/g w.w.) of 12 emerging HFRs in liver of 58 ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Grey rows represent congeners that were either quantified (> MLOQ) in less than 60% of samples or not detected (< MLOD). Bis(2-ethylhexyl)tetrabromophthalate (BEHTBP) co-eluted with *syn*-Dechlorane Plus (*syn*-DP). Cplus: Chlordene plus; DBDPE: Decabromodiphenyl ethane; DP: Dechlorane plus; Dec: Dechlorane; Dec-604 CB: Dec-604 Component B; HBB: hexabromobenzene; OBIND: octabromotrimethylphenylindane; PBEB: pentabromoethylbenzene.

Compound	MLODs	MLOQs	<i>C</i>	SEM
HBB	0.01	0.01	0.10	0.01
PBEB	0.01	0.01	0.02	0.00
DBDPE	0.36	1.21	< MLOD	-
DBCD	0.20	0.60	< MLOD	-
OBIND	0.06	0.19	0.29	0.20
Dec-601	0.02	0.08	< MLOD	-
Dec-602	0.02	0.08	0.39	0.04
Dec-603	0.14	0.47	0.83	0.12
Dec-604 CB	0.01	0.01	0.60	0.08
<i>syn</i>-DP/BEHTBP	0.04	0.12	4.35	1.52
<i>anti</i>-DP	0.01	0.05	9.07	2.12
Cplus	0.01	0.05	0.40	0.15

Table D.3 Method limits of detection (MLOD) (ng), method limits of quantification (MLOQ) (ng), mean daily exposure rates (R) and standard error of the means (SEM) (pg/day) of 34 PBDE congeners in PAS sorbents carried by 58 ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada). Grey rows represent congeners that were either quantified ($>$ MLOQ) in less than 60% of samples or not detected ($<$ MLOD). BDE-154 co-eluted with 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl (BB-153), BDE-183 co-eluted with Dechlorane-604 (Dec-604), and BDE-28 co-eluted with polybutylene terephthalate (PBT). Partial data from Sorais et al. (2020).

Congener	MLODs	MLOQs	C	SEM	Congener	MLODs	MLOQs	C	SEM
BDE-7	0.01	0.01	0.42	0.10	BDE-140	0.01	0.03	ND	-
BDE-10	0.01	0.01	0.15	0.06	BDE-153	0.01	0.02	2.31	0.43
BDE-15	0.01	0.03	< MLOD	-	BDE-154 /BB-153	0.01	0.01	1.88	0.50
BDE-17	0.01	0.01	0.85	0.12	BDE-171	0.01	0.05	< MLOD	-
BDE-28/PBT	0.01	0.01	1.34	0.21	BDE-180	0.01	0.02	< MLOD	-
BDE-47	0.01	0.02	17.96	2.60	BDE-183 /Dec-604	0.01	0.03	1.50	0.26
BDE-49	0.01	0.02	4.24	0.81	BDE-184	0.01	0.04	< MLOD	-
BDE-66	0.01	0.02	0.73	0.10	BDE-191	0.01	0.01	< MLOD	-
BDE-71	0.01	0.01	< MLOD	-	BDE-196	0.01	0.03	0.53	0.14
BDE-77	0.01	0.02	0.08	0.05	BDE-197 /-204	0.02	0.07	0.71	0.25
BDE-85	0.01	0.02	0.14	0.07	BDE-201	0.01	0.03	0.05	0.05
BDE-99	0.01	0.04	14.67	2.83	BDE-203	0.02	0.06	0.09	0.09
BDE-100	0.01	0.04	4.10	0.58	BDE-205	0.04	0.13	< MLOD	-
BDE-119	0.01	0.03	< MLOD	-	BDE-206	0.23	0.76	< MLOD	-
BDE-126	0.01	0.02	0.40	0.08	BDE-207	0.03	0.1	0.46	0.29
BDE-138	0.01	0.05	< MLOD	-	BDE-208	0.04	0.14	< MLOD	-
BDE-139	0.01	0.03	0.05	0.05	BDE-209	0.09	0.29	41.82	7.26

Table D.4 Method limits of detection (MLODs) (ng), method limits of quantification (MLOQs) (ng), mean daily exposure rates (R), and standard error of the means (SEM) (pg/day) of 12 emerging HFRs in PAS sorbents carried by 58 ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada). Grey rows represent congeners that were either quantified (> MLOD) in less than 60% of samples or not detected (< MLOD). Bis(2-ethylhexyl)tetrabromophthalate (BEHTBP) co-eluted with *syn*-Dechlorane Plus (*syn*-DP). Cplus: Chlordene plus; DBDPE: Decabromodiphenyl ethane; DP: Dechlorane plus; Dec: Dechlorane; Dec-604 CB: Dec-604 Component B; HBB: hexabromobenzene; OBIND: octabromotrimethylphenylindane; PBEB: pentabromoethylbenzene. Partial data from Sorais et al. (2020).

Compound	MLOD	MLOQ	R	SEM
HBB	0.01	0.01	0.79	0.22
PBEB	0.01	0.01	0.21	0.05
DBDPE	0.36	1.21	< MLOD	-
DBCD	0.20	0.60	< MLOD	-
OBIND	0.06	0.19	< MLOD	-
Dec-601	0.02	0.08	< MLOD	-
Dec-602	0.02	0.08	< MLOD	-
Dec-603	0.14	0.47	< MLOD	-
Dec-604 CB	0.01	0.01	2.01	0.25
<i>syn</i>-DP/BEHTBP	0.04	0.12	3.11	0.78
<i>anti</i>-DP	0.01	0.05	4.34	1.44
Cplus	0.01	0.05	< MLOD	-

2. Calculation of the bioaccumulation index

The bioaccumulation index was calculated based on the methods described by Sorais *et al.* (2020). Briefly, we first estimated the presence probability of tracked gulls within their home range based on the utilization distribution. For each monitored gull i , we used the Brownian Bridge approach of the Kernel method (*adehabitatHR* R package, Calenge, 2006) to estimate the utilization distribution within a spatial matrix divided in 1 km² pixels projected onto a map of the study area (spatial reference: NAD83/MTM zone 8) (Fig. D.1). The Brownian Bridge analysis parameters were set according to Sorais *et al.* (2020). From the utilization distribution, the presence probability was computed in each pixel p as follows:

$$P_{pi} = \frac{1}{\sum_{q=1}^n \frac{1}{UD_{qi}}}$$

where P_{pi} and UD_{pi} are the presence probability and the utilization distribution associated with the pixel p , respectively. The sum of the presence probability of gull i in each of the n pixel q in the home range equals 1. Also, the presence probability in landfill was calculated for each gull using ArcGIS 10.3.1 (ESRI, Redland, CA, USA).

For each gull i , a unique measure of the concentration C_{ci} (ng/g ww) in liver was obtained for each HFR compound or mixture c . We assumed that the accumulation of c within a pixel p of the home range was proportional to the time spent by gull i in this pixel, and consequently its presence probability P_{pi} . Therefore, the concentration was spatially weighted as follows:

$$wC_{cip} = C_{ci} \times P_{pi}$$

where wC_{cip} is the spatially weighted concentration (ng/g ww) of the compound c associated with the pixel p in the home range of a gull i (Fig. D.1-c). The averaged wC was calculated for each pixel of the spatial matrix where at least three individual home ranges overlapped (Fig. D.1-d).

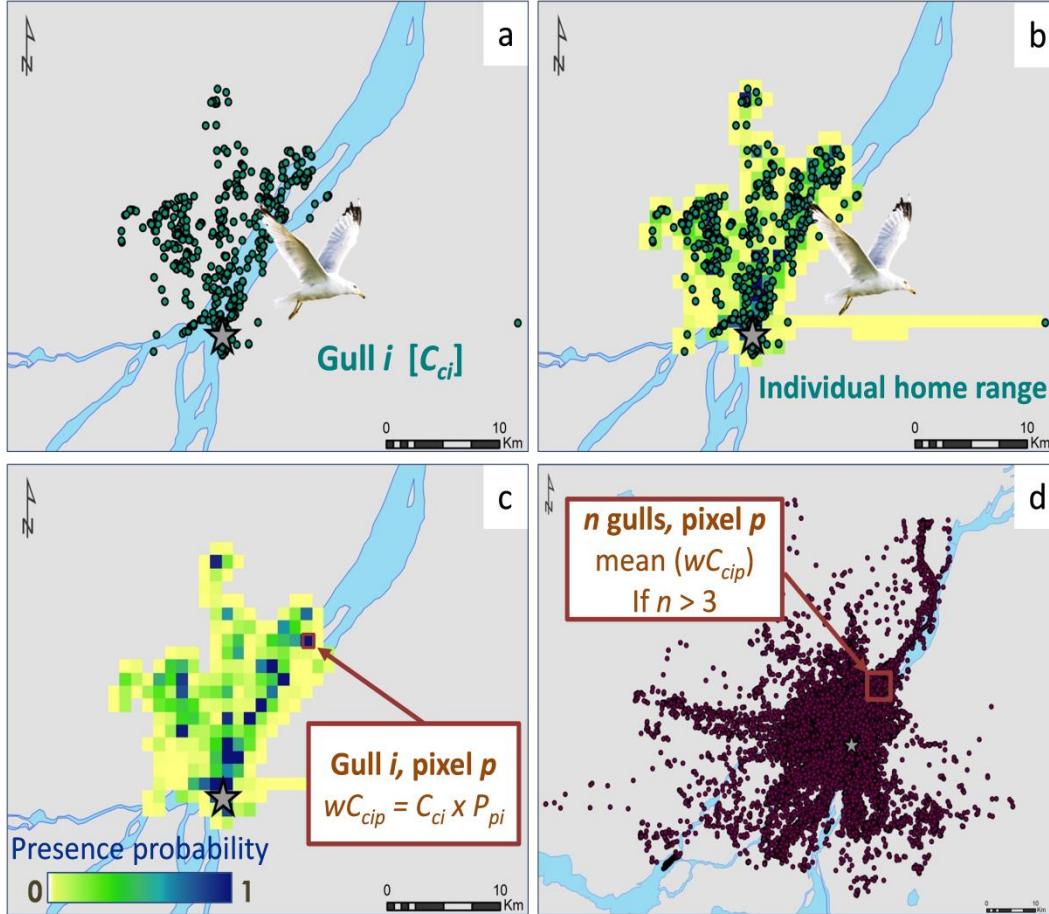


Figure D.1. Summary of the calculation of the bioaccumulation index. a) Recorded positions of a GPS-tracked gull i for which a HFR compound c was measured at a concentration C_{ci} ; b) Estimation of the home range of gull i using the Brownian Bridge approach of the Kernel method; c) Spatial weighting of C_{ci} based on the presence probability of gull i in pixel p ; d) Calculation of the average wC_{cip} in pixels visited by at least three gulls.

3. Identifying behaviours based on tri-axial acceleration

Accelerometer data collection: Between June and July 2018, 19 adult ring-billed gulls (*Larus delawarensis*) were captured on Deslauriers Island (Varennes, QC, Canada) using a dip-net. Gulls were equipped with the same dataloggers as used on gulls tracked in the field and kept in an outdoor aviary for 48 hours (Fig. D.2).



Figure D.2 Ring-billed gulls (*Larus delawarensis*) carrying tri-axial accelerometers kept in an outdoor aviary (36 m^3) for 48 hours period.

Similarly to the GPS-tracked individuals in the field, tri-axial acceleration was recorded continuously at a 10 Hz frequency. Because restraining the range of recorded acceleration increases the sensitivity of loggers to finer scale acceleration variations, we followed the manufacturer's recommendations, and applied a maximum limit of 2 g (gravitational constant). This allowed maximizing the ability to identify behaviors such as feeding or preening in a situation where the logger is affixed at the base of the gull tail and do not undergo highly perceptible movements during such behaviors as opposed to events such as landing. The outdoor aviary (36 m^3) allowed the gulls freely resting, feeding, preening, walking, as well as performing short and restrained flights. Gull behaviors were observed through a one-

way window after 24 hours of acclimatization. The observer indicated changes in behaviors and noted the beginning and the end of each observed behavior (i.e., inactive, feeding, preening, walking, and flying) to an assistant who recorded satellite-synchronized time associated to each behavioural phase. Gulls were released in the colony at the end of the observation period.

Training set: Tri-axial acceleration data were downloaded from the accelerometers and handled in R 3.4.3 (R Core Team 2017). After cleaning and synchronization with visual observations of captive gulls, acceleration sequences were associated with observed behavioral phases of captive gulls and partitioned into five-second sequences. We build a training set with 78 acceleration bouts associated with feeding, 73 associated with restricted flight, 184 associated with walking, 972 associated with preening, and 904 associated with standing, summing to a total of 2,511 bouts (Fig. S3). We also added to this training set acceleration sequences associated with unrestricted flight measured on the 17 ring-billed gulls tracked in the field for which we estimated the time activity budget in landfills. We extracted acceleration recorded thirty seconds before and thirty seconds after a position recorded when the gull speed was greater than 20 km/h (i.e., when the gull was most probably flying) and split it into five-second sequences. For each of the 17 gulls, we randomly selected 20 sequences associated to unrestricted flight and added all of them (300) to the training set.

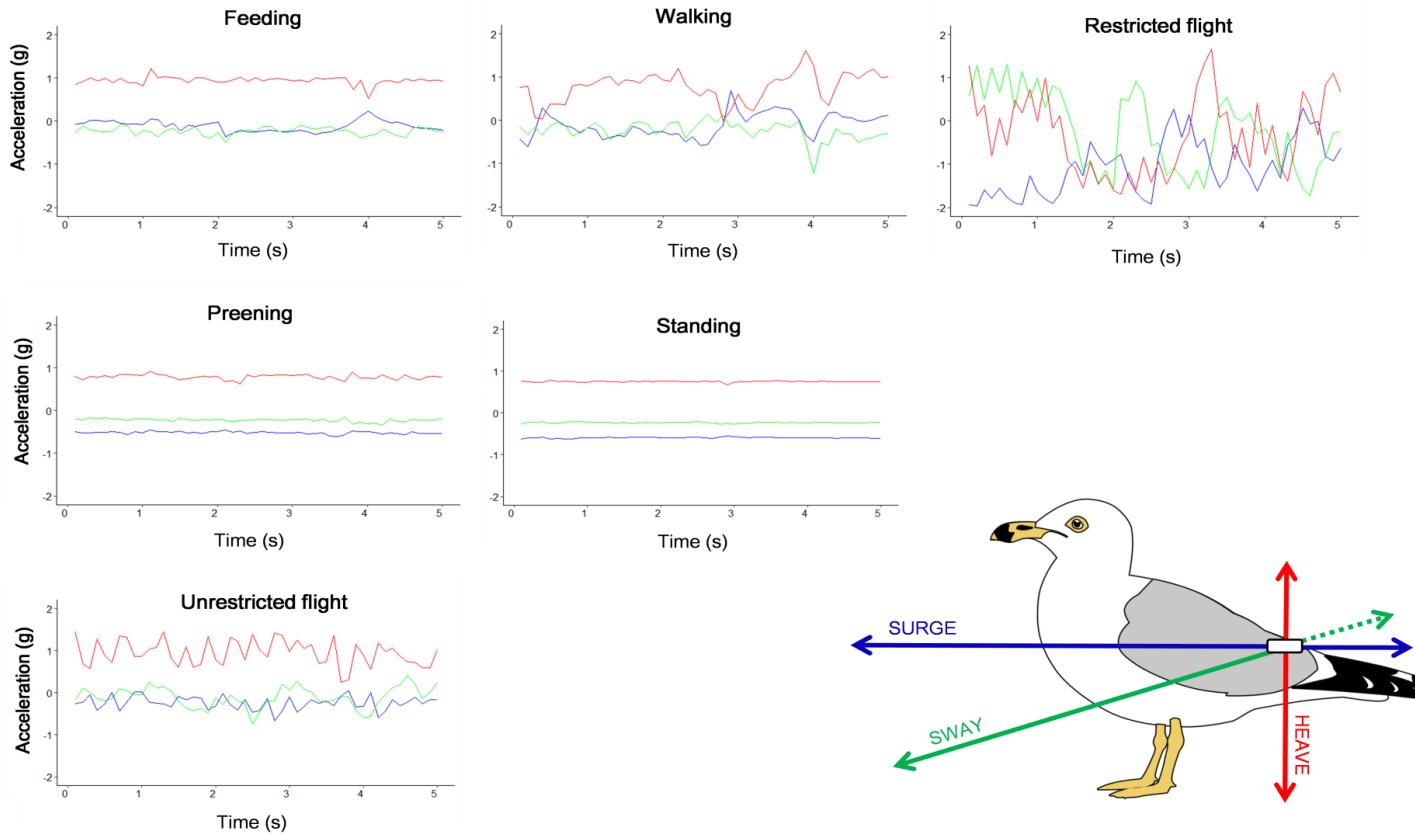


Figure D.3 Examples of five-second acceleration bouts recorded at 10 Hz with tri-axial accelerometer attached on the tail of adult ring-billed gulls held in an outdoor aviary. Bouts were randomly selected within the training set and were associated with the observed behaviors. Blue, green and red lines represent acceleration (g) recorded along surge (anterior-posterior axis), sway (medial-lateral axis), and heave (inferior-superior axis), respectively. Accelerometers were set to record acceleration to a maximum of 2 g.

Behavioral classification algorithms: Acceleration allows identifying behaviors that were not directly observed in the field by training a classification algorithm with observed behaviors and applying it to unobserved measurements (Nathan et al., 2012). We used the open access software AcceleRater (Resheff et al., 2014) for automated classification of behaviors in the test data based on algorithms trained on this training dataset. First, each 5-sec bout with a known behavior (training set) was summarized by a set of 18 statistics (Table S5) calculated from the tri-axial acceleration sequences of the training set. Then, nine different algorithms (listed in Table S5) were trained to classify behaviors using a five-fold cross-validation method. As such, 80% of the training sets were used to train the algorithms and the 20% remained for validation. This process was iterated five times, using a different portion of the training set for validation each time.

Classification success determination: We estimated the performance of algorithms in identifying behavior through the sensitivity (i.e., percentage of observations correctly classified by the model among the actual occurrences of this behavior in the training set), the precision (i.e., percentage of correct identifications among the total number of identifications made by the model), and accuracy (i.e. percentage of correct decisions –true positive and true negative- among the total number of decisions made by the model). For our research questions it was particularly important to be able to reliably identify the feeding behavior, because diet could be an important exposure pathway. Hence, although the random forest model identified only 41% of the feeding phases in the training set, it showed the highest level of precision (97%) and accuracy (98%) when classifying this behavior (Table S6). This indicates that the percentage of correct identification of feeding phases was high when using this model. Overall, the trained random forest model was able to correctly identify $87.8 \pm 0.7\%$ (mean \pm SD) of observed behaviors from the corresponding acceleration in the training set.

Table D.5 List of statistics calculated from tri-axial acceleration of observed adult ring-billed gulls and list of models trained and compared to identify adult ring-billed gull behaviors based on those statistics using the *AcceleRater* Software (Minerva Center for Movement Ecology, The Hebrew University of Jerusalem, Israel, 2014). Statistics were calculated from acceleration along each of the three axes, for five-second sequences of the training set, and used to test all the nine listed models.

Statistics	Models
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mean ▪ Standard deviation ▪ Skewness ▪ Coefficient of Kurtosis ▪ Maximum ▪ Minimum ▪ Vector norm of the measurement ▪ Covariance between two axes ▪ Pearson correlation between two axes ▪ Dynamic body acceleration ▪ Overall dynamic body acceleration ▪ Average difference between two axes ▪ Standard deviation of the difference between two axes ▪ Wave amplitude ▪ Number of times two axis cross each other ▪ 25%, 50%, and 75% percentiles 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Three Nearest Neighbors ▪ Linear Support-vector machine ▪ Radial basis function kernel SVM ▪ Decision Tree ▪ Random Forest ▪ Gaussian Naïve Bayes ▪ Linear discriminant analysis ▪ Quadratic discriminant analysis ▪ Artificial neural network

Table D.6 Performance of the random forest model trained to identify six behaviors in adult ring-billed gulls based on their tri-axial acceleration.

	Sensitivity	Precision	Accuracy
Feeding	41.03	96.97	98.11
Walking	26.09	90.57	94.34
Restricted flight	98.63	96.00	99.84
Unrestricted flight	90.71	98.83	98.84
Preening	95.37	79.03	88.32
Standing	94.14	94.56	95.91
Weighted average	87.68	88.80	93.34

Supplementary figures and tables

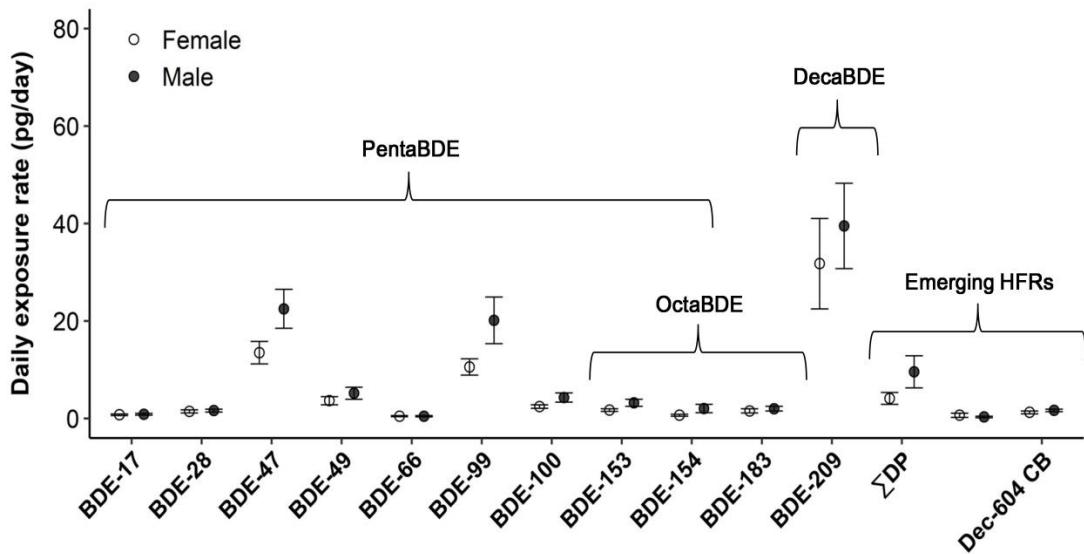


Figure D.4 Mean (\pm SEM) daily exposure rates (pg/day) of 11 major PBDE congeners and three emerging HFRs (HBB, Dec-604 CB, and Σ DP) in the PAS sorbents carried by ring-billed gulls ($n = 58$) in the Montreal area (QC, Canada) (partial data from Sorais *et al.* (2020)). Brackets encompass the congeners composing each PBDE mixture. BDE-153 and BDE-154 are components comprised in both PentaBDE and OctaBDE.

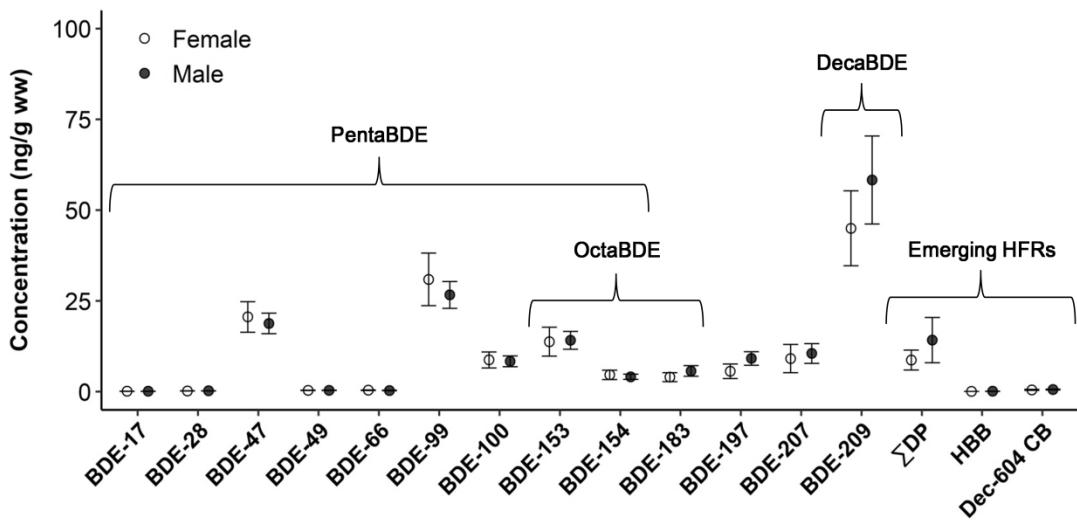


Figure D.5 Mean (\pm SEM) concentrations (ng/g ww) of 13 major PBDE congeners and three emerging HFRs (HBB, Dec-604 CB, and Σ DP) in the liver of ring-billed gulls ($n = 58$) breeding in the Montreal area (QC, Canada). Brackets encompass the congeners composing each PBDE mixture. BDE-153 and BDE-154 are components comprised in both PentaBDE and OctaBDE.

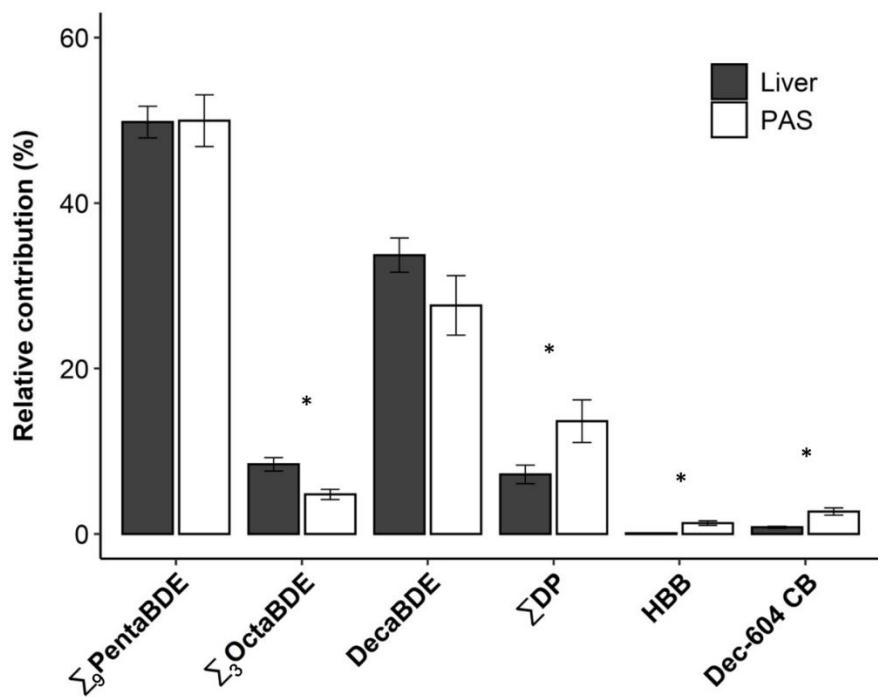


Figure D.6 Mean (\pm SEM) relative contributions (%) of 11 PBDE congeners categorized in commercial mixtures and three emerging HFRs to the sum concentrations ($\sum_{14}\text{HFR}$) determined in liver (white bars) and PAS sorbents (dark bars) carried for two weeks by male and female ring-billed gulls ($n = 58$) breeding in the Montreal area (QC, Canada). Asterisks (*) indicate significant differences ($p \leq 0.05$) between the percent contributions of the HFRs in liver and bird-borne PAS sorbents assessed from linear mixed models.

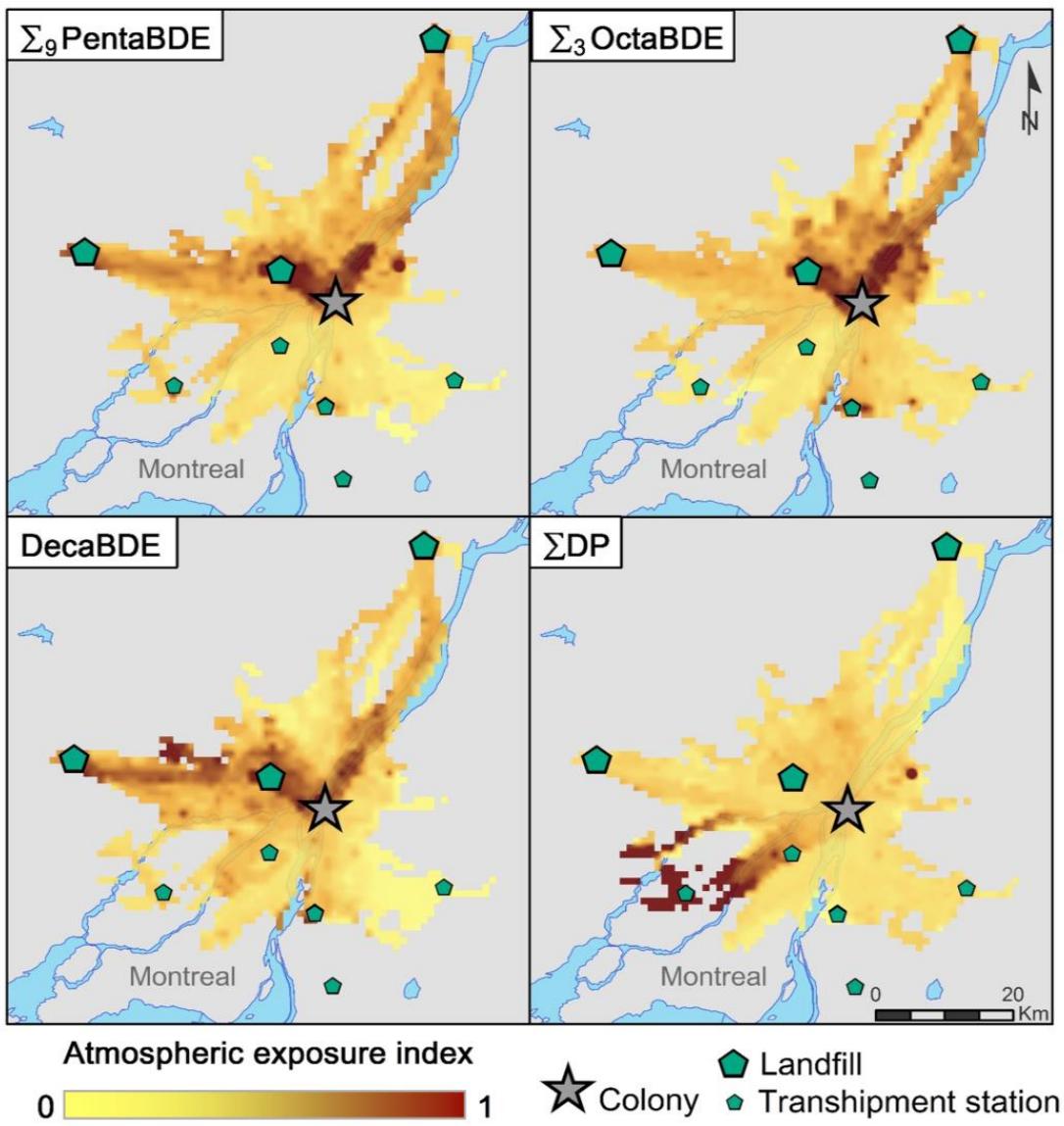


Figure D.7 Atmospheric exposure index of three PBDE mixtures (Σ_9 PentaBDE, Σ_3 OctaBDE, and DecaBDE) and Σ DP. This index is adapted from Sorais *et al.* (2020) and based on the mean daily exposure rates of HFRs in PASs carried by ring-billed gulls ($n = 58$) in the Montreal area (QC, Canada) scaled down to a 0-1 range. Dark red areas represent hotspots of atmospheric exposure to HFRs, while light yellow areas represent the lowest atmospheric exposure. The three large landfills and the five transhipment stations localized in this area are mapped as well as the gull colony.

Table D.7 Variation of the relative contribution (%) of three PBDE commercial mixtures and three emerging HFRs depending on the sex of 58 ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada) and the matrix in which they were determined (liver or PAS sorbent). Year of sampling was considered as random effect and the model has 110 residual degrees of freedom.

Σ_9 PentaBDE

Explanatory variables	F	Degrees of freedom	p
Sex	2.08	1	0.15
Matrix	0.00	1	0.99

Σ_3 OctaBDE

Explanatory variables	F	Degrees of freedom	p
Sex	0.26	1	0.61
Matrix	12.54	1	< 0.001

DecaBDE

Explanatory variables	F	Degrees of freedom	p
Sex	0.39	1	0.53
Matrix	2.63	1	0.11

HBB

Explanatory variables	F	Degrees of freedom	p
Sex	0.17	1	0.68
Matrix	21.07	1	< 0.001

Dec-604 CB

Explanatory variables	F	Degrees of freedom	p
Sex	4.44	1	0.04
Matrix	19.16	1	< 0.001

Σ DP

Explanatory variables	F	Degrees of freedom	p
Sex	0.21	1	0.65
Matrix	5.95	1	0.02

Table D.8 Estimation of spatial autocorrelation for the bioaccumulation index of three PBDE commercial mixtures and three emerging HFRs based on the Moran index (IM). The bioaccumulation index was calculated based on the concentrations C of HFRs in liver of 58 ring-billed gulls in the Montreal area (QC, Canada).

HFRs	I_M	Z-score	p
Σ_9 PentaBDE	0.66	67.71	< 0.0001
Σ_3 OctaBDE	0.67	68.72	< 0.0001
DecaBDE	0.69	70.83	< 0.0001
HBB	0.57	58.55	< 0.0001
Dec-604 CB	0.61	61.88	< 0.0001
Σ DP	0.55	55.82	< 0.0001

Table D.9 Results of model selection ($\Delta AIC_c < 2$) among linear mixed models explaining the concentrations C of three PBDE mixtures and three emerging HFRs in the liver of 58 ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). All models included sampling year as random effect. Explanatory variables included the presence probability of gulls in the vicinity of landfills and transshipment stations (Presence_{landfill}), daily exposure rates in the bird-borne PAS and sex.

Model	K	AIC _c	ΔAIC_c	w
Σ_9PentaBDE C ~ Presence _{landfill}	6	139.00	0.00	0.78
Σ_3OctaBDE C ~ Presence _{landfill}	6	156.42	0.00	0.75
DecaBDE C ~ Presence _{landfill}	6	155.85	0.00	0.78
HBB C ~ Presence _{landfill} C ~ Presence _{landfill} + sex	6 7	-228.16 -228.11	0.00 0.04	0.50 0.49
Dec-604 CB C ~ Presence _{landfill} C ~ Daily exposure rate C ~ intercept only	6 6 5	-51.27 -50.75 -49.9	0.00 0.52 1.37	0.36 0.27 0.18
ΣDP C ~ Presence _{landfill}	4	61.20	0.00	0.92

K: Number of estimated parameters; AIC_c: second-order Akaike information criterion; ΔAIC_c : Difference between AIC_c of model vs top-ranked model; w: Akaike weight.

Table D.10 Model-averaged estimates ($\hat{\beta}$) of the effect of explanatory variables on the concentrations C (ng/g ww) of three PBDE mixtures and three emerging HFRs in the liver of 58 ring-billed gulls breeding in the Montreal area (QC, Canada). Each estimate is presented with its 95% confidence interval (CI) computed by including the entire set of candidate models. The asterisks (*) denote CI that exclude 0, indicating an effect of the variable. Transshipment stations are included in landfills.

HFRs	Explanatory variables	$\hat{\beta}$	[95% CI]
$\Sigma_9\text{PentaBDE}$	Presence probability in landfills	16.129	[10.359, 21.899]*
$\Sigma_3\text{OctaBDE}$	Presence probability in landfills	16.495	[9.636, 23.356]*
DecaBDE	Presence probability in landfills	20.571	[13.645, 27.497]*
HBB	Presence probability in landfills	0.495	[0.241, 0.749] *
	Sex	-0.006	[-0.023, 0.010]
Dec-604 CB	Presence probability in landfills	-0.547	[-1.934, 0.840]
	Daily exposure rate	-0.042	[-0.171, 0.087]
ΣDP	Presence probability in landfills	5.617	[1.962, 9.271] *

Table D.11 Results of model selection ($\Delta AIC_c < 2$) among linear models explaining the daily exposure rates R (pg/day) of three PBDE mixtures and three emerging HFRs in the PAS sorbents carried by 17 ring-billed gulls foraging in landfills and transshipment stations.

Model	K	AIC _c	ΔAIC_c	w
\sum_9PentaBDE				
R ~ Total time in landfill	3	48.27	0.00	0.95
\sum_3OctaBDE				
R ~ Total time in landfill	3	37.14	0.00	0.90
DecaBDE				
R ~ Total time in landfill	3	69.06	0.00	0.63
HBB				
R ~ Flying	3	-5.14	0.00	0.67
\sumDP				
R ~ Preening and standing	3	20.32	0.00	0.44
R ~ intercept only	2	21.68	1.36	0.22

K: Number of estimated parameters; AIC_c: second-order Akaike information criterion; ΔAIC_c : Difference between AIC_c of model vs top-ranked model; w: Akaike weight.

Table D.12 Model-averaged estimates ($\hat{\beta}$) of the effect of variables explaining the daily exposure rates R (pg/day) of three PBDE commercial mixtures and two emerging HFRs in the PAS sorbents carried by 17 ring-billed gulls foraging in landfills and transshipment stations. Each estimate is presented with its 95% confidence interval (CI). The asterisks (*) denote 95% confidence intervals that exclude 0, indicating an effect of the variable.

HFRs	Explanatory variables	$\hat{\beta}$	[95% CI]
$\Sigma_9\text{PentaBDE}$	Total time in landfill	0.012	[0.004, 0.020]*
$\Sigma_3\text{POctaBDE}$	Total time in landfill	0.007	[0.001, 0.014]*
DecaBDE	Total time in landfill	0.011	[-0.008, 0.030]
HBB	Flying	-0.021	[-0.054, 0.013]
ΣDP	Preening and standing	0.020	[-0.032, 0.071]

Table D.13 Results of model selection ($\Delta AIC_c < 2$) among linear models explaining the concentrations C of three PBDE mixtures and three emerging HFRs in the liver of 17 ring-billed gulls foraging in landfills and transshipment stations.

Model	K	AIC _c	ΔAIC_c	w
Σ_9PentaBDE				
$C \sim$ intercept only	2	37.97	0.00	0.28
$C \sim$ Foraging	3	38.20	0.23	0.25
$C \sim$ Preening and standing	3	38.84	0.87	0.18
$C \sim$ Total time in landfill	3	39.51	1.53	0.13
Σ_3OctaBDE				
$C \sim$ intercept only	2	43.53	0.00	0.28
$C \sim$ Preening and standing	3	43.56	0.03	0.56
$C \sim$ Foraging	3	44.87	1.34	0.71
$C \sim$ Total time in landfill	3	45.01	1.48	0.84
DecaBDE				
$C \sim$ Total time in landfill	3	48.15	0.00	0.72
HBB				
$C \sim$ Sex	3	-71.06	0.00	0.40
$C \sim$ Foraging	3	-70.08	0.98	0.24
$C \sim$ Total time in landfill	3	-69.12	1.94	0.15
ΣDP				
$C \sim$ Total time in landfill	3	17.38	0.00	0.57

K: Number of estimated parameters; AIC_c: second-order Akaike information criterion; ΔAIC_c : Difference between AIC_c of model vs top-ranked model; w: Akaike weight.

Table D.14 Model-averaged estimates ($\hat{\beta}$) of the effect of variables explaining the concentrations C (ng/g ww) of three PBDE commercial mixtures and two emerging HFRs in the liver of 17 ring-billed gulls foraging in landfills and transshipment stations. Each estimate is presented with its 95% confidence interval (CI). None of the presented 95% confidence intervals exclude 0, indicating that activity budget in landfills had no effect on concentrations of HFRs in liver.

HFRs	Explanatory variables	$\hat{\beta}$	[95% CI]
$\Sigma_9\text{PentaBDE}$	Foraging	0.020	[-0.063, 0.104]
	Preening and standing	-0.010	[-0.060, 0.041]
	Total time in landfill	0.000	[-0.002, 0.003]
$\Sigma_3\text{OctaBDE}$	Preening and standing	-0.020	[-0.097, 0.057]
	Foraging	0.011	[-0.057, 0.079]
	Total time in landfill	0.000	[-0.003, 0.004]
DecaBDE	Total time in landfill	0.007	[-0.003, 0.016]
HBB	Sex	0.012	[-0.021, 0.045]
	Foraging	-0.001	[-0.005, 0.003]
	Total time in landfill	0.000	[-0.001, 0.001]
ΣDP	Total time in landfill	0.002	[-0.002, 0.006]

ANNEXE E

DÉPLOIEMENT D'ÉCHANTILLONNEURS PASSIFS D'AIR STATIONNAIRES

Ce projet de doctorat propose de mieux comprendre l'exposition des goélands à bec cerclé aux RFH. Considérant la volatilité de ces composés, ainsi que l'association entre la fréquentation des sites de traitement de déchets et la bioaccumulation des PBDEs chez des goélands à bec cerclé mâles observée par Gentes *et al.* (2015), l'exposition atmosphérique des goélands dans les LET constituait l'hypothèse principale de ce projet de doctorat.

Afin de décrire la composition des RFH présents dans ces sites, nous avons déployé des EPA miniatures dans un LET de la région de Montréal fréquenté par les goélands de l'Île Deslauriers situé à environ 8 km de cette colonie. Les EPA miniatures étaient identiques à ceux déployés sur les goélands dans les trois chapitres de cette thèse. Au printemps 2015 et 2016, un triplicat d'EPA miniatures, contenant de la mousse de polyuréthane et de la fibre de verre comme matrice adsorbante, a été placé pendant 30 jours au front des déchets (Fig. E1). Ces EPA étaient fixés à 1 m du sol sur des piquets en bois. Des triplicats d'EPA ont été simultanément déployés à trois autres endroits : l'Île Deslauriers, le centre-ville de Montréal et en bordure d'un champ agricole situé à environ 20 km de la colonie (Longueuil, QC, Canada). Après 30 jours d'exposition, les RFH collectés par les EPA ont été analysés selon les méthodes décrites dans le Chapitre 2 (sections 2.2.2 et 2.2.3). Les taux d'exposition journaliers ont été calculés pour les 3 mélanges commerciaux des PBDE (Fig. E.2-a, -b, -c et -d), ainsi que pour le HBB, le Dec-604 CB et $\sum DP$ (Fig. E.2-e, -f, -g et -h).



Figure E.1 Échantillonneurs passifs d'air miniatures stationnaires placés au front des déchets dans un lieu d'enfouissement technique de la région de Montréal (QC, Canada) au printemps 2015.

Les résultats de cette expérimentation qui ne sont pas publiés montrent des taux d'exposition journaliers de deux ordres de grandeur supérieurs dans le LET en comparaison avec la colonie, le centre-ville et le champ agricole. Le nombre de composés comptabilisés en PentaBDE s'élève à 15 dans le LET, à 7 dans sur l'Île Deslauriers, 4 dans le centre-ville et 3 dans le champ agricole. Les EPA ont collecté 13 congénères d'OctaBDE alors que seul le BDE-154 était détecté ($> 60\%$) dans le centre-ville. On constate donc une prédominance des mélanges de PBDE dans le LET, particulièrement du DécaBDE en 2015 (moyenne \pm SEM : 3282 ± 342 pg/jour) et du PentaBDE en 2016 (2625 ± 592 pg/jour). Les taux d'exposition journaliers des retardateurs de flamme émergents atteignent des taux d'échantillonnage journaliers à deux ordres de grandeur inférieurs en comparaison aux mélanges des PBDE.

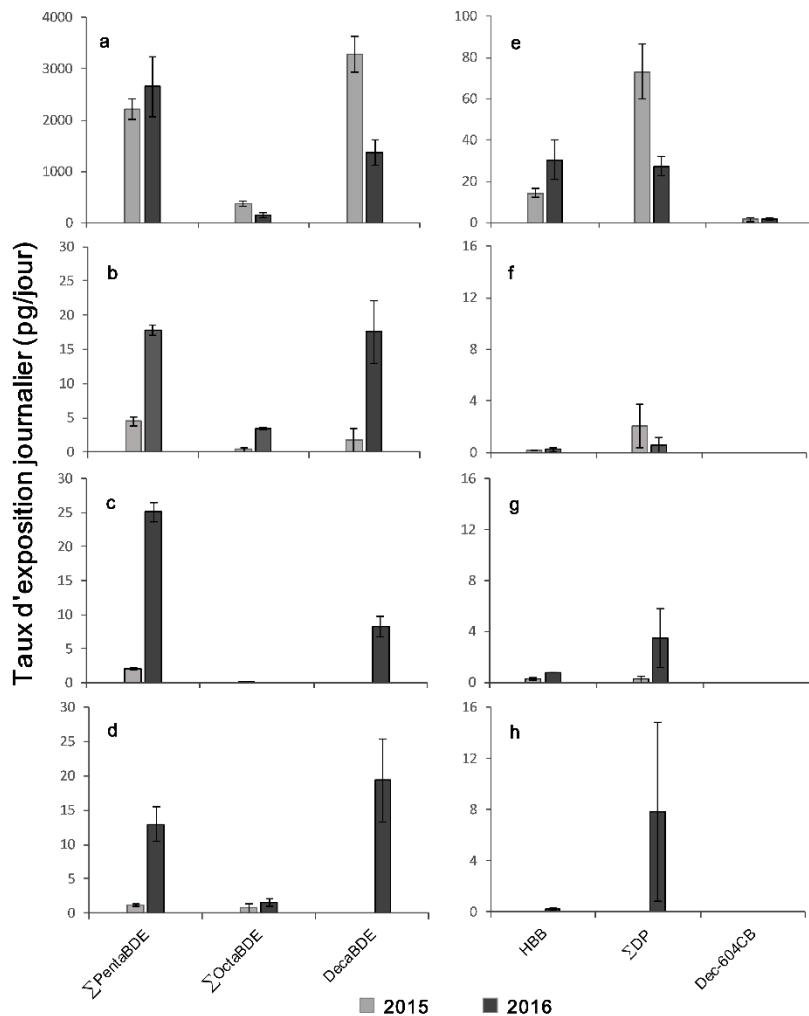


Figure E.2 Taux d'exposition journaliers (moyenne \pm SEM) mesurés en utilisant des EPA miniatures stationnaires exposés en triplicat pendant 30 jours dans la région de Montréal (QC, Canada) aux printemps 2015 et 2016. Les taux d'échantillonnage journaliers ont été rapportés dans un lieu d'enfouissement technique (a, e), sur l'Île Deslauriers (b, f), en centre-ville de Montréal (c, g) et en bordure d'un champs agricole (d, h) pour les mélanges de PBDE (a, b, c, d) et les RFH émergents (e, f, g, h).

Cette expérience confirme les conclusions du second chapitre de cette thèse en indiquant que les LET représentent d'importantes sources d'émission atmosphérique de RFH dans les paysages urbains et que les PBDE sont prédominants dans l'air des LET. Par ailleurs, le premier chapitre a permis de mesurer des taux d'échantillonnage

journaliers de plusieurs dizaines de pg/jour avec des EPA miniatures contenant de la mousse de polyuréthane et de la fibre de verre (Fig. 1.2). Ne démontrant pas de différence significative des taux d'exposition journaliers entre les différentes périodes de déploiement pour la majorité des composés, ce chapitre conclut que les EPA miniatures sont insaturés jusqu'à au moins trois semaines de déploiement sur des goélands nichant dans la région de Montréal. La présente expérience démontre que les EPA miniatures contenant de la mousse de polyuréthane et de la fibre de verre peuvent mesurer des taux d'échantillonnage journaliers de plusieurs milliers de pg/jour pour le PentaBDE et le DecaBDE, appuyant ainsi la conclusion du premier chapitre.

ANNEXE F

FIGURES ANNEXES À L'ÉPILOGUE



Figure F.1 Illustration de Joey Chammard, 2016

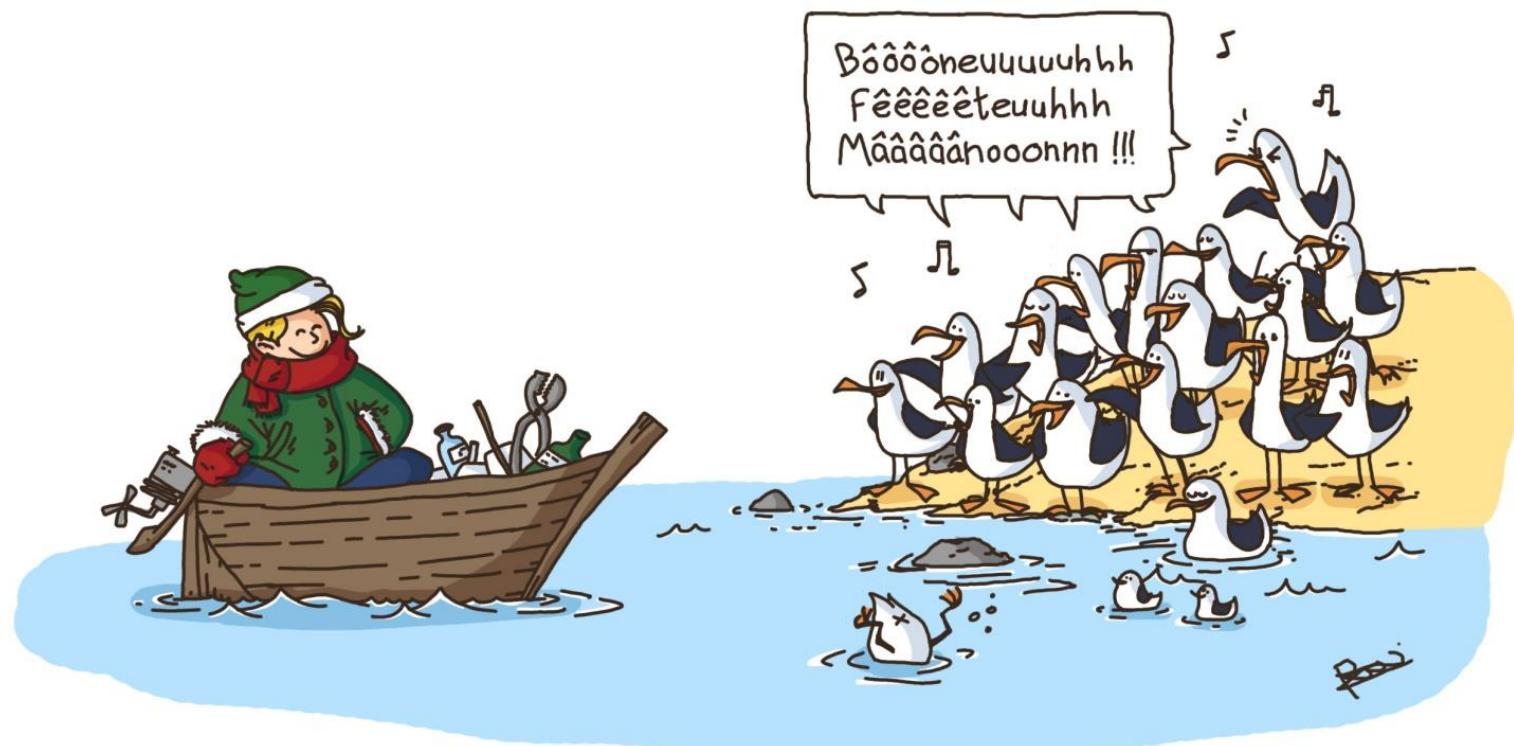


Figure F.2 Illustration de Mickaël Riciotti, 2017

RÉFÉRENCES

- Abbasi, G., Buser, A. M., Soehl, A., Murray, M. W. et Diamond, M. L. (2015). Stocks and flows of PBDEs in products from use to waste in the U.S. and Canada from 1970 to 2020. *Environ. Sci Technol*, 49, 1521–1528. doi : 10.1021/es504007v
- Abbasi, G., Saini, A., Goosey, E. et Diamond, M. L. (2016). Product screening for sources of halogenated flame retardants in Canadian house and office dust. *Sci Total Environ* , 545-546, 299-307. doi : 10.1016/j.scitotenv.2015.12.028
- Abdallah, M. A.-E. et Harrad, S. (2010). Modification and calibration of passive air sampler for monitoring vapor and particulate phase brominated flame retardants in indoor air: application to car interiors. *Environ Sci Technol*, 44, 3059-3065. doi : 10.1021/es100146r
- Achmon, Y., Achmon, M., Dowdy, F.R, Spiegel, O., Claypool, J.T., Toniato, J. et Simmons, C.W. (2018). Understanding the Anthropocene through the lens of landfill microbiomes. *Fron. Ecol Environ*, 16(6): 354–360. doi : 10.1002/fee.1819
- Alaee, M.; Arias, P., Sjödin, A. et Bergman, A. (2003). An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environ Int*, 29(6), 683–689. doi :10.1016/s0160-4120(03)00121-1

Andersson, Ö. et Blomkvist, G. (1981). Polybrominated aromatic pollutants found in fish in Sweden. *Chemos*, 10(9), 1051-1060. doi : 10.1016/0045-

6535(81)90216-2

Arp, H. P. H., Møskeland, T., Andersson, P. L. et Nyholm, J. R. (2011). Presence and partitioning properties of the flame retardants pentabromotoluene, pentabromoethylbenzene and hexabromobenzene near suspected source zones in Norway. *J Environ Monit*, 13, 505–513. doi : 10.1039/c0em00258e

Ashraf, M. A. (2017). Persistent organic pollutants (POPs): a global issue, a global challenge. *Environ Sci Pollut Res*, 24, 4223-4227. doi : 10.1007/s11356-015-5225-9

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 Technol Chem*, 30, 1731-1738. doi : 10.1002/etc.564

Becker P. H. (2003). Biomonitoring with birds. Dans B. A. Markert, A. M. Breure et H. G. Zechmeister (dir.), *Bioindicators & Biomonitoring: Principles, concepts, and applications – Trace metals and other contaminants in the environment* (1^e éd., vol. 6, p 677-736). Oxford : Elsevier.

Belant, J.L., Ickes, S.K. et Seamans, T.W. (1998). Importance of landfills to urban-nesting herring and ring-billed gulls. *Landsc Urban Plan*, 43, 11–19.

Bergman, Å., Rydén, A.; Law, R. J.; de Boer, J.; Covaci, A., Alaee, M., ... van der Veen, I. (2012). A novel abbreviation standard for organobromine, organochlorine and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals. *Environ Int*, 49, 57–82.

doi : 10.1016/j.envint.2012.08.003

Besis A., Voutsas D. et Samara C. (2016). Atmospheric occurrence and gas-particle partitioning of PBDEs at industrial, urban and suburban sites of Thessaloniki, northern Greece: Implications for human health. *Environ Pollut*, 215, 113–124.
doi : 10.1016/j.envpol.2016.04.093

Beyer, J., Green, N. W., Brooks, S., Allan, I. J., Ruus, A., Gomes, T., ... Schøyen, M. (2017). Blue mussels (*Mytilus edulis* spp.) as sentinel organisms in coastal pollution monitoring: A review. *Marine Environ Res*, 130, 338–365.
doi :10.1016/j.marenvres.2017.07.024

Blum, A. (2007). The Fire Retardant Dilemma. *Science*, 318(5848), 194-195.
doi : 10.1126/science.318.5848.194b

Bohlin, P., Audy, O., Skrdlikova, L., Kukucka, P., Pribylova, P., Prokes, ... Klanova J. (2014). Outdoor passive air monitoring of semi volatile organic compounds (SVOCs): a critical evaluation of performance and limitations of polyurethane foam (PUF) disks. *Environ Sci: Processes Impacts*, 16, 433-444.
doi : 10.1039/c3em00644a

Bradley, M., Rutkiewicz, J., Mittal, K., Fernie, K. et Basu, N. (2015). In ovo exposure to organophosphorous flame retardants: survival, development, neurochemical, and behavioral changes in white leghorn chickens. *Neurotoxicol Teratol*, 52, 228–235. doi : 10.1016/j.ntt.2015.08.003

Braune, B. M., Mallory, M. L., Gilchrist, H. G., Letcher, R.J. et Drouillard, K. G. (2007). Levels and trends of organochlorines and brominated flame retardants in Ivory Gull eggs from the Canadian Arctic, 1976 to 2004. *Sci Total Environ*,

2007, 378, 403-417. doi : 10.1016/j.scitotenv.2007.03.003

Braune, B. M., Gaston, A. J., Letcher, R. J., Grant Gilchrist, H., Mallory, M. L. et Provencher, J. F. (2014). A geographical comparison of chlorinated, brominated and fluorinated compounds in seabirds breeding in the eastern Canadian Arctic. *Environ Res*, 134, 46–56. doi :10.1016/j.envres.2014.06.019

Braune, B. M., Letcher, R. J., Gaston, A. J. et Mallory, M. L. (2015). Trends of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in eggs of Canadian Arctic seabirds reflect changing use patterns. *Environ Res*, 142, 651–661. doi : 10.1016/j.envres.2015.08.010

Brogan, J. M., Green, D. J., Maisonneuve, F. et Elliott, J. E. (2016). An assessment of exposure and effects of persistent organic pollutants in an urban Cooper's hawk (*Accipiter cooperii*) population. *Ecotoxicology*, 26(1), 32–45. doi :10.1007/s10646-016-1738-3

Brousseau, P., Lefebvre, J. et Giroux J.-F. (1996). Diet of ring-billed gull in urban and non-urban colonies in Quebec. *Colonial Waterbirds*, 19(1), 22-30. doi : 10.2307/1521803

Brucker-Davis, F. (1998). Effects of Environmental Synthetic Chemicals on Thyroid Function. *Thyroid*, 8(9), 827–856. doi:10.1089/thy.1998.8.827

Burger, J. et Gochfeld, M. (1983). Behavior of Nine Avian Species at a Florida Garbage Dump. *Colonial Waterbirds*, 6, 54-63. doi : 10.2307/1520967

Burnham, K.P. et Anderson D.R. (2002). *Model Selection and Multimodel Inference: A Practical Information- Theoretic Approach* (2^e éd., 514p). New York: Springer.

Burreau, S., Zebühr, Y., Bromann, D., et Ishaq, R. (2004). Biomagnification of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) studied in pike (*Esox lucius*), perch (*Perca fluviatilis*) and roach (*Rutilus rutilus*) from the Baltic Sea. *Chemos*, 55(7), 1043–1052.
doi :10.1016/j.chemosphere.2003.12.018

Calenge, C. (2006). The package “adehabitat” for the R software: A tool for the analysis of space and habitat use by animals. *Ecol Modell*, 197, 516–519.
doi : 10.1016/j.ecolmodel.2006.03.017

Carneiro, A. P. B., Manica, A. et Phillips, R. A. (2014). Foraging behaviour and habitat use by brown skuas *Stercorarius lonnbergi* breeding at South Georgia. *Mar Biol*, 161(8), 1755–1764. doi :10.1007/s00227-014-2457-z

Caron-Beaudoin, E., Gentes, M.-L., 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. *Can J Zool*, 91, 689-697.
doi : 10.1139/cjz-2013-0008

Chabot-Giguère, 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 population hotspot in the St. Lawrence River, Canada. *Environ Int*, 55, 101-108.
doi : 10.1016/j.envint.2013.02.008

Chen, D. et Hale R. C. (2010). A global review of polybrominated diphenyl ether flame retardant contamination in birds. *Environ Int*, 36, 800-811.
doi : 10.1016/j.envint.2010.05.013

- Chen, D., Letcher, R. J., Gauthier, L. T., Chu, S., McCrindle, R. et Potter, D. (2011). Novel Methoxylated Polybrominated Diphenoxybenzene Congeners and Possible Sources in Herring Gull Eggs from the Laurentian Great Lakes of North America. *Environ Sci Technol*, 45(22), 9523–9530.
doi : 10.1021/es201325g
- Chen, D., Letcher, R. J., Burgess, N. M., Champoux, L., Elliott, J. E., Hebert, ... 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
- Chen, D., Martin, P., Burgess, N. B., Champoux, L., Elliott, J. E., Forsyth, D. J., ... Letcher, J. R. (2013). European Starlings (*Sturnus vulgaris*) Suggest That Landfills Are an Important Source of Bioaccumulative Flame Retardants to Canadian Terrestrial Ecosystems. *Environ Sci Technol*, 47, 12238-12247.
doi : 10.1021/es403383e
- Cetin, B. et Odabasi, M. (2007). Particle-Phase Dry Deposition and Air–Soil Gas-Exchange of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey. *Environ Sci Technol*, 41(14), 4986–4992. doi:10.1021/es070187v
- Clark, T., Clark, K., Paterson, S., Mackay, D. et Norstrom, R. J. Wildlife monitoring, modeling, and fugacity. Indicators of chemical contamination. *Environ Sci Technol*, 22, 120-127. doi: 10.1021/es00167a001
- Clatterbuck, C. A., Lewison, R. L., Dodder, N. G., Zeeman, C. et Schiff, K. (2018). Seabirds as regional biomonitor of legacy toxicants on an urbanized coastline. *Sci Total Environ*, 619-620, 460–469. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.11.057

CMM : Communauté métropolitaine de Montréal. (2014). *Grand Montréal en Statistiques*. Récupéré de : <http://observatoire.cmm.qc.ca/observatoire-grand-montreal/outils-statistiques-interactifs/grand-montreal-en-statistiques/?t=5&st=109&i=1510&p=2014&e=3>

CMM : Communauté métropolitaine de Montréal. (2020). *La CMM en chiffres*. Récupéré de : http://observatoire.cmm.qc.ca/fileadmin/user_upload/documents/2020_CMMEEnChiffres.pdf

Collins, P. M., Green, J. A., Warwick-Evans, V., Dodd, S., Shaw, P. J. A., Arnould, J. P. Y. et Halsey, L. G. (2015). Interpreting behaviors from accelerometry: a method combining simplicity and objectivity. *Ecology and Evolution*, 5(20), 4642–4654. doi:10.1002/ece3.1660

Cousins, I. T., Beck, A. J. et Jones, K. C. (1999). A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air–soil interface. *Sci Tot Environ*, 228(1), 5–24. doi :10.1016/s0048-9697(99)00015-7

Cousins, A. P., Holmge,n T. et Remberger, M. (2014). Emissions of two phthalate esters and BDE-209 to indoor air and their impact on urban air quality. *Sci Total Environ*, 470-471, 527-535. doi : 10.1016/j.scitotenv.2013.10.023

Covaci, A., Harrad, S., Abdallah, M. A.-E., Ali, N., Law, R. J., Herzke, D. et de Wit, C. A. (2011). Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour. *Environ Int*, 37, 532–556. doi : 10.1016/j.envint.2010.11.007

Csiszar, S. A., Diamond, M. L. et Daggupaty, S. M. (2014). The magnitude and

- spatial range of current-use urban PCB and PBDE emissions estimated using a coupled multimedia and air transport model. *Environ Sci Technol*, 48, 1075-1083. doi : 10.1021/es403080t
- Currier, H., Fremlin, K. M., Elliott, J. E., Drouillard, K. G. et Williams, T. D. (2020). Bioaccumulation and Biomagnification of PBDEs in a Landfill Terrestrial Food Chain. *Chemos*, 238 (124577). doi : 10.1016/j.chemosphere.2019.124577
- Daley, R. E. et Blum, A. (2011). Understanding the role of California flammability standard TB117 in the history of flame retardant biomonitoring and health findings. *Proceeding of the 12th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes, Greece*. 174-180.
- Darnerud, O. (2003). Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environ Int*, 29, 841-853. doi : 10.1016/S0160-4120(03)00107-7
- De Boer, J. et Stapleton, H. M. (2019). Toward fire safety without chemical risk. *Science*, 364(6437), 231-232. doi : 10.1126/science.aax2054
- DeCarlo, V. J. (1979). Studies on the brominated chemicals in the environment. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 320(1 Health Effect), 678-681. doi : 10.1111/j.1749-6632.1979.tb56642.x
- de la Torre, A., Barbas, B., Sa, P., Navarro, I., Artiñano, B. et Martinez M. A. (2018). Traditional and novel halogenated flame retardants in urban ambient air: Gas-particle partitioning, size distribution and health implications. *Sci Total Environ*, 630, 154–163. doi : 10.1016/j.scitotenv.2018.02.199
- Desjardins, C. F., Mazerolle, M. J. et Verreault, J. (2019). Is the urban-adapted ring-

- billed gull a biovector for flame retardants? *Environ Pollut*, 244, 109–117. doi : 10.1016/j.envpol.2018.10.003
- de Wit, C. A. (2002). An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemos*, 46, 583-624. doi : 10.1016/j.scitotenv.2009.08.037
- Dirtu, A. C., Covaci, A., Dirtu, A. C., et Abdallah, M. (2013). Advances in the sample preparation of brominated flame retardants and other brominated compounds. *Trend Anal Chem*, 43, 189–203. doi : 10.1016/j.trac.2012.10.004
- Drage, D. S., Newton, S., de Wit, C. A. et Harrad S. (2016). Concentrations of legacy and emerging flame retardants in air and soil on a transect in the UK West Midlands. *Chemos*, 148, 195–203. doi : 10.1016/j.chemosphere.2016.01.034
- Duh, J., Shandas, V., Chang, H. et George, L. A. (2008) Rates of urbanisation and the resiliency of air and water quality. *Sci Total Environ*, 400(1), 238–256. doi : 10.1016/j.scitotenv.2008.05.002
- Eljarrat, E., de la Cal, A. et Barceló, D. (2003). Determination of decabromodiphenyl ether in sediments using selective pressurized liquid extraction followed by GC–NCI-MS. *Anal Bioanal Chem*, 378(3), 610–614. doi : 10.1007/s00216-003-2220-7
- Elliott, K. H., Le Vaillant, M., Kato, A., Speakman, J. R. et Ropert-Coudert, Y. (2013). Accelerometry predicts daily energy expenditure in a bird with high activity levels. *Biol Lett*, 9, 20120919. doi : 10.1098/rsbl.2012.0919
- Elliott, J. E., Brogan, J., Lee, S. L., Drouillard, K. G. et Elliott, K. H. (2015). PBDEs and other POPs in urban birds of prey partly explained by trophic level and

carbon source. *Sci Total Environ*, 524-525, 157-165.
doi : 10.1016/j.scitotenv.2015.04.008

Espín, S., García-Fernández, A. J., Herzke, D., Shore, R. F., van Hattum, B., Martínez-López, E., ... van den Brink, N. W. (2016). Tracking pan-continental trends in environmental contamination using sentinel raptors - what types of samples should we use? *Ecotoxicology*, 25(4), 777–801. doi : 10.1007/s10646-016-1636-8

Fan, X., Kubwabo, C., Rasmussen, P. E. et Wu, F. (2016). Non-PBDE halogenated flame retardants in Canadian indoor house dust: sampling, analysis, and occurrence. *Environ Sci Pollut Res*, 23, 7998-8007. doi : 10.1007/s11356-015-5956-7

Fernie, K. J., Chabot, D., Champoux, L., Brimble, S., Alaee, M., Marteinson, S., ... Letcher, R. J. (2017). Spatiotemporal patterns and relationships among the diet, biochemistry, and exposure to flame retardants in an apex avian predator, the peregrine falcon. *Environ Res*, 158, 49-53. doi : 10.1016/j.envres.2017.05.035

Finn, J. T., Brownscombe, J. W., Haak, C. R., Cooke, S. J., Cormier, R., Gagne, T. et Danylchuk, A. J. (2014). Applying network methods to acoustic telemetry data: Modeling the movements of tropical marine fishes. *Ecol Model*, 293, 139–149. doi : 10.1016/j.ecolmodel.2013.12.014

Fisk, A. T., Norstrom, R. J., Cymbalisty, C. D. et Muir, D. C. G. (1998). Dietary accumulation and depuration of hydrophobic organochlorines: Bioaccumulation parameters and their relationship with the octanol/water partition coefficient. *Environ Toxicol Chem*, 17(5), 951-961.
doi : 10.1002/etc.5620170526

Fisk, A., Moisey, J., Hobson, K., Karnovsky, N. et Norstrom, R. (2001). Chlordane components and metabolites in seven species of Arctic seabirds from the Northwater Polynya: relationships with stable isotopes of nitrogen and enantiomeric fractions of chiral components. *Environ Pollut*, 113(2), 225–238. doi : 10.1016/s0269-7491(00)00153-6

Fowles, J. R, Fairbrother, A., Baecher-Steppan, L. et Kerkvliet, N. I. (1994). Immunologic and endocrine effects of the flame-retardant pentabromodiphenyl ether (DE-71) in C57BL/6J mice. *Toxicology*, 86(1–2), 49–61. doi : 10.1016/0300-483X(94)90052-3

Fox, G. A. (1993). What Have Biomarkers Told Us About the Effects of Contaminants on the Health of Fish-eating Birds in the Great Lakes? The Theory and a Literature Review. *J Great Lakes Res*, 19(4), 722–736. doi: 10.1016/s0380-1330(93)71261-7

François, A., Técher, 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, 2215–2222. doi : 10.1002/etc.3372

François, A. et Verreault, J. (2018). Interaction between deca-BDE and hepatic deiodinase in a highly PBDE-exposed bird. *Environ Res*, 163, 108–114. doi : 10.1016/j.envres.2018.01.001

Gagné, P.-L., Fortier, M., Fraser, M., Parent, L., Vaillancourt, C. et Verreault, J. (2017). Dechlorane Plus induces oxidative stress and decreases cyclooxygenase activity in the blue mussel. *Aquat Toxicol*, 188, 26–32. doi : 10.1016/j.aquatox.2017.04.009

Gauthier, L. T., Hebert, C. E., Weseloh, D. V. C. et Letcher, R. J. (2007). Current-Use Flame Retardants in the Eggs of Herring Gulls (*Larus argentatus*) from the Laurentian Great Lakes. *Environ Sci Technol*, 41(13), 4561–4567.
doi : 10.1021/es0630487

Gauthier, L. T., Hebert, C. E., Weseloh, D. V. C. et Letcher R. J. (2008). Dramatic changes in the temporal trends of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in herring gull eggs from the Laurentian Great Lakes: 1982-2006. *Environ Sci Technol*, 42, 1524-1530. doi : 10.1021/es702382k

Gebbink, W. A., Letcher, R. J., Burgess, N. M., Champoux, L., Elliott, J. E., Hebert, C. E., ... Wilson, L. (2011). Perfluoroalkyl carboxylates and sulfonates and precursors in relation to dietary source tracers in the eggs of four species of gulls (*Larids*) from breeding sites spanning Atlantic to Pacific Canada. *Environ Int*, 37(7), 1175–1182. doi : 10.1016/j.envint.2011.04.003

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, 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. *Environ Res*, 138, 361-371. doi : 10.1016/j.envres.2015.02.036

Gewurtz, S. B., Martin, P. A., Letcher, R. J., Burgess, N. M., Champoux, L., Elliott, J. E. et Idrissi, A. (2018). Perfluoroalkyl Acids in European Starling Eggs Indicate Landfill and Urban Influences in Canadian Terrestrial Environments. *Environ Sci Technol*, 52(10), 5571–5580. doi : 10.1021/acs.est.7b06623

- Giroux, J.-F., Patenaude-Monette, M., Lagarde, F., Thériot, E., Brousseau P. et Molina P. (2016). The rise and fall of ring-billed gulls (*Larus delawarensis*) in Eastern North America. *Waterbird*, 39, 87-98. doi : 10.1675/063.039.sp101
- Gobas, F. A. P.C., Zhang, X. et Wells, R. (1993). Gastrointestinal Magnification: The Mechanism of Biomagnification and Food Chain Accumulation of Organic Chemicals. *Environ Sci Technol*, 27, 2855-2863. doi : 10.1021/es00049a028
- Gouvernement du Canada. (2013). Gestion des risques liés au décaBDE : élimination progressive volontaire des exportations au Canada. Récupéré de : <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/gestion-substances-toxiques/liste-loi-canadienne-protection-environnement/elimination-progressive-volontaire-exportations.html>
- Government of Canada. (2016a). Draft Screening Assessment Certain Organic Flame Retardants Substance Grouping: Dechlorane Plus (DP) (Environment and Climate Change Canada, Health Canada). Récupéré de : http://www.ec.gc.ca/ese-ees/FDE6572D-5801-462E-92F7-241FA591DCBF/DSAR_OFRs %28DP%29_EN 02-11-2016.pdf
- Government of Canada. (2016b). Polybrominated Diphenyl Ethers Regulations (Canadian Minister of Justice, Canada). Récupéré de : <http://laws-lois.justice.gc.ca>
- Gouvernement du Canada. (2019). Number 26: Décret d'inscription de substances toxiques à l'annexe 1 de la Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999). Dans : *La Gazette du Canada* (Partie I, vol. 153). Récupéré de : <http://gazette.gc.ca/rp-pr/p1/2019/2019-06-29/html/reg2-fra.html>

Green, A. et Larson, S. (2016). A Review of Organochlorine Contaminants in

Nearshore Marine Mammal Predators. *J Environ Anal Toxicol*, 6(3), 370.

doi : 10.4172/2161-0525.1000370

Grimm, N. B., Foster, D., Groffman, P., Grove, J. M., Hopkinson C. S., Nadelhoffer,

K. J., ... Peters, D. P. C. (2008). The changing landscape: ecosystem responses
to urbanization and pollution across climatic and societal gradients. *Front Ecol
Environ*, 6(5), 264-272. doi : 10.1890/070147

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

Guo, J., Romanak, K., Westenbroek, S., Hites, R. A., et Venier, M. (2017). Current-

Use Flame Retardants in the Water of Lake Michigan Tributaries. *Environ Sci
Technol*, 51(17), 9960–9969. doi : 10.1021/acs.est.7b01294

Guo, J., Li, Z., Ranasinghe, P., Rockne, K. J., Sturchio, N. C., Giesy, J. P. et Li, A.

(2019). Halogenated flame retardants in sediments from the Upper Laurentian
Great Lakes: Implications to long-range transport and evidence of long-term
transformation. *J Hazard Mater*, 121346. doi : 10.1016/j.jhazmat.2019.121346

Hale, R., Alaee, M., Manchester-Neesvig, J., B., Stapleton, H. M. et Ikonomou, M. G.

(2003). Polybrominated diphenyl ether flame retardants in the North American
environment. *Environ Int*, 29(6), 771–779. doi : 10.1016/s0160-
4120(03)00113-2

Hallgren, S. et Darnerud, P. O. (2002). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs),

polychlorinated biphenyls (PCBs) and chlorinated paraffins (CPs) in rats-

- testing interactions and mechanisms for thyroid hormone effects. *Toxicology*, 177(2–3), 227–243. doi : 10.1016/S0300-483X(02)00222-6
- Halsey, L. G., Shepard, E. L. C. et Wilson, R. P. (2011). Assessing the development and application of the accelerometry technique for estimating energy expenditure. *Comp Biochem Phys A*, 158(3), 305–314. doi : 10.1016/j.cbpa.2010.09.002
- Hardy, M. L. (2002). A comparison of the properties of the major commercial PBDPO/PBDE product to those of major PBB and PCB products. *Chemos*, 46, 717–28. doi : 10.1016/s0045-6535(01)00236-3
- Harner, T. et Shoeib, M. (2002). Measurements of Octanol–Air Partition Coefficients (KOA) for Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs): Predicting Partitioning in the Environment. *J Chem Eng Data*, 47(2), 228–232.
doi : 10.1021/je010192t
- Harrad, S. et Abdallah M. A.-E. (2008). Calibration of two passive air sampler configurations for monitoring concentrations of hexabromocyclododecanes in indoor air. *J Environ Monit*, 10, 527-531. doi : 10.1039/b719638e
- Hassanin, A., Breivik, K., Meijer, S. N., Steinnes, E., Thomas, G. O. et Jones, K. C. (2004). PBDEs in European Background Soils: Levels and Factors Controlling Their Distribution. *Environ Sci Technol*, 38(3), 738–745.
doi : 10.1021/es035008y
- Hebblewhite, M. et Haydon, D. T. (2010). Distinguishing technology from biology: a critical review of the use of GPS telemetry data in ecology. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 365(1550), 2303–

2312. doi: 10.1098/rstb.2010.0087

Hindersinn, R. R. (1990). Historical aspects of polymer fire retardance. Dans G. L Nelson. (dir.), *American Chemical Society Symposium Series: Fire and polymers hazard identification and prevention* (vol. 415, p. 87-96). New York: American Chemical Society.

Hoh, E., Zhu, L. et Hites, R. A. (2005). Novel Flame Retardants, 1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane and 2,3,4,5,6-Pentabromoethylbenzene, in United States' Environmental Samples. *Environ Sci Technol*, 39(8), 2472–2477.
doi : 10.1021/es048508f

Hoh, E., Zhu, L. et Hites, R. H. (2006). Dechlorane Plus, a chlorinated flame retardant, in the Great Lakes. *Environ Sci Technol*, 40, 1184-1189.
doi : 10.1021/es05191h

Hooper, K. et McDonald, T. A. (2000). The PBDEs: An Emerging Environmental Challenge and Another Reason for Breast-Milk Monitoring Programs. *Environ Health Perspect*, 108(5), 387. doi : 10.2307/3454377

Hoornweg, D., Bhada-Tata, P. et Kennedy, C. (2013). Environment: Waste production must peak this century. *Nature*, 502(7473), 615–617. doi : 10.1038/502615a

Horne, J. S., Garton, E. O., Krone, S. M. et Lewis J. S. (2007). Analyzing animal movements using Brownian bridges. *Ecology*, 88, 2354–236. doi : 10.1890/06-0957.1

Hope B. K. (1995). A review of models for estimating terrestrial ecological receptor

- exposure to chemical contaminants. *Chemos*, 30, 2267–2287.
doi : 10.1016/0045-6535(95)00100-M
- Houde, M., Martin, J. W., Letcher, R. J., Solomon, K. R. et Muir, D. C. G. (2006). Biological Monitoring of Polyfluoroalkyl Substances: A Review. *Environ Sci Technol*, 40(11), 3463–3473. doi : 10.1021/es052580b
- 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 Tot Environ*, 479-480, 48–56.
doi : 10.1016/j.scitotenv.2014.01.105
- Jahren, A. H. et Kraft, R. A. (2008). Carbon and nitrogen stable isotopes in fast food: Signatures of corn and confinement. *PNAS*, 105(46), 17855–17860.
doi : 10.1073/pnas.080987010
- Jaward, F. M., Farrar, N. J., Harner, T., Sweetman A. J. et Jones K. C. (2004). Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorines pesticides across Europe. *Environ Sci Technol*, 38, 34-41. doi : 10.1021/es034705n
- Kays, R., Crofoot, M. C., Jetz, W. et Wikelski, M. (2015). Terrestrial animal tracking as an eye on life and planet. *Science*, 348(6240), 2478–2478. doi : 10.1126/science.aaa2478
- Kefeni, K. K., Okonkwo, J.O., Olukunle, O.I. et Botha B. M. (2011). Brominated flame retardants: sources, distribution, exposure pathways, and toxicity. *Environ Rev*, 19, 238-253. doi : 10.1139/A11-010
- Kemmlein, S., Hahn, O. et Jann O. (2003). Emissions of organophosphate and

brominated flame retardants from selected consumer products and building materials. *Atmos Environ*, 37, 5485-5493.
doi : 10.1016/j.atmosenv.2003.09.025

Kerric, A., Okeme, J., Jantunen, L., Giroux, J.-F., Diamond, M. L. et Verreault, J. 2020. Halogenated and organophosphate ester flame retardants in landfill air: site-specific and temporal variations, and potential impact on gull exposure. *Soumis à Environ Pol.*

Kierkegaard, A., Björklund, J. et Fridén, U. (2004). Identification of the flame retardant decabromodiphenyl ethane in the environment. *Environ Sci Technol*, 38, 3247-3253. doi: 10.1021/es049867d

La Guardia, M. J., Hale, R. C. et Harvey E. (2006). Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE technical flame-retardant mixtures. *Environ Sci Technol*, 40, 6247-6254. doi : 10.1021/es.060630m

Lavoie, R. A., Champoux, L., Rail, J.-F. et Lean D. R. S. (2010). Organochlorines, brominated flame retardants and mercury levels in six seabird species from the Gulf of St. Lawrence (Canada): Relationships with feeding ecology, migration and molt. *Environ Pollut*, 158, 2189-2199.
doi : 10.1016/j.envpol.2010.016

Lavoisier, A. (1789). *Traité élémentaire de chimie*. Paris : Cuchet.

Law, K., Halldorson, T., Danell, R., Stern, G., Gewurtz, S., Alaee, M., ... Tomy G. (2006). Bioaccumulation and Trophic Transfer of Some Brominated Flame Retardants in a Lake Winnipeg (Canada) Food Web. *Environ Toxicol Chem*,

25, 2177–2186. doi : 10.1897/05-500r.1

Lazarov, B., Swinnen, R., Spruyt, M., Maes, F., Van Campenhout, K., Goelen E., ...

Stranger M. (2015). Air sampling of flame retardants based on the use of mixed-bed sorption tubes- a validation study. *Environ Sci Pollut Res*, 22, 18221-18229. doi : 10.1007/s11356-015-5028z

LCOM : Loi sur la convention concernant les oiseaux migrateurs. LC. (1994). c. 22.

Récupéré de : <https://lois-laws.justice.gc.ca/fra/lois/M-7.01/>

Lee, H.-J. et Kwon, J.-H. (2016). Evaluation of Long-Range Transport Potential of Selected Brominated Flame Retardants with Measured 1-Octanol-Air Partition Coefficients. *B Korean Chem Soc*, 37(10), 1696–1702.
doi : 10.1002/bkcs.10933

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

Li, Y.-F. et Jia, H.-L. (2014). Prediction of gas/particle partition quotients of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in north zone air: An empirical approach. *Ecotox Environ Saf*, 108, 65-71. doi : 10.1016/j.ecoenv.2014.05.028

Lowry, H., Lill, A. et Wong, B. M. (2013). Behavioural responses of wildlife to urban environments. *Biol Rev*, 88, 537-549. doi : 10.1111/brv.12012

Lucas, D., Petty, S. M., Keen, O., Luedeka, B., Schlummer, M., Weber, R., ...

Koshland, C. P. (2018). Methods of responsibly managing end-of-life foams and plastics containing flame retardants: Part II. *Environ Eng Sci*, 35(6), 588–

602. doi : 10.1089/ees.2017.0380

Lyche, J. L., Rosseland, C., Berge, G. et Polder, A. (2015). Human health risk associated with brominated flame-retardants (BFRs). *Environ. Int.*, 74, 170-180. doi : 10.1016/j.envint.2014.09.006

Ma, Y., Salamova, A., Venier, M. et Hites R. A. (2013). Has the phase-out of PBDEs affected their atmospheric levels? Trends of PBDEs and their replacements in the Great Lakes atmosphere. *Environ Sci Technol*, 47, 11457-11464.
doi : 10.1021/es403029m

Mazerolle, M. J. (2019). AICcmodavg: Model Selection and Multimodel Inference Based on (Q)AIC(c). R-package version 2.2-2

McGrath, T. J., Ball, A. S. et Clarke, B. O. (2017). Critical review of soil contamination by polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and novel brominated flame retardants (NBFRs) concentrations, sources and congener profiles. *Environ Pollut*, 230, 741-757. doi : 10.1016/j.envpol.2017.07.009

Melymuk, L., Robson, M., Helm, P. A. et Diamond M. L. (2011). Evaluation of passive air sampler calibrations: selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air. *Atmos Environ*, 45, 1867-1875. doi : 10.1016/j.atmosenv.2011.01.011

Melymuk, L., Robson, M., Helm, P. A. et Diamond M. L. (2012). PCBs, PBDEs and PAHs in Toronto air: Spatial and seasonal trends and implication for contaminant transport. *Sci Total Environ*, 429, 272-280.
doi : 10.1016/j.scitotenv.2012.04.022

- Miller, A., Elliott, J. E., Elliott, K. H., Guigueno, M. F., Wilson, L. K., Lee S. et Idrissi A. (2015). Brominated flame retardants trends in aquatic birds from the Salish Sea region of the west coast of North America, including a mini-review of recent trends in marine and estuarine birds. *Sci Total Environ*, 502, 60-69. doi : 1016/j.scitotenv.2014.09.006
- Millow, C. J., Mackintosh, S. A., Lewison, R. L., Dodder, N. G. et Hoh, E. (2015). Identifying Bioaccumulative Halogenated Organic Compounds Using a Nontargeted Analytical Approach: Seabirds as Sentinels. *PLoS ONE*, 10(5), e0127205. doi : 10.1371/journal.pone.0127205
- Mizukawa, K., Takada, H., Takeuchi, I., Ikemoto, T., Omori, K., et Tsuchiya, K. (2009). Bioconcentration and biomagnification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) through lower-trophic-level coastal marine food web. *Mar Pollut Bull*, 58(8), 1217–1224. doi : 10.1016/j.marpolbul.2009.03.008
- Möller, A., Xie, Z., Sturm, R. et Ebinghaus R. (2010). Large-scale distribution of Dechlorane Plus in air and seawater from the Arctic to Antarctica. *Environ Sci Technol*, 44, 8977-8982. doi : 10.1021/es103047n
- Möller, A., Xie, Z., Sturm, R. et Ebinghaus, R. (2011). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and alternative brominated flame retardants in air and seawater of European Arctic. *Environ Pollut*, 159-6, 1577-1583. doi : 10.1016/j.envpol.2011.02.054
- Morin, N. A. O., Andersson, P. L., Hale, S.E. et Arp, H. P. H. (2017). The presence and partitioning behavior of flame retardants in waste, leachate, and air particles from Norwegian waste-handling facilities. *J Environ Sci*, 62, 115–132. doi : 10.1016/j.jes.2017.09.005

- Mueller, K. E., Mueller-Spitz, S. R., Henry, H. F., Vonderheide, A. P., Soman, R. S., Kinkle, B. K. et Shann, J. R. (2006). Fate of Pentabrominated Diphenyl Ethers in Soil: Abiotic Sorption, Plant Uptake, and the Impact of Interspecific Plant Interactions. *Environ Sci Technol*, 40(21), 6662–6667. doi : 10.1021/es060776l
- Navarro, J., Grémillet, D., Afán, I., Ramírez, F., Bouten, W. et Forero, M. G. (2016). Feathered Detectives: Real-Time GPS Tracking of Scavenging Gulls Pinpoints Illegal Waste Dumping. *PLoS ONE*, 11(7), e0159974. doi : 10.1371/journal.pone.0159974
- Nathan, R., Getz, W. M., Revilla, E., Holyoak, M., Kadmon, R., Saltz, D. et Smouse, P. E. (2008). A movement ecology paradigm for unifying organismal movement research. *PNAS*, 105(49), 19052-19059. doi : 10.1073/pnas.0800375105
- Nathan, R., Spiegel, O., Fortmann-Roe, S., Harel, R., Wikelski, M. et Getz, W. M. (2012). Using tri-axial acceleration data to identify behavioral modes of free-ranging animals: general concepts and tools illustrated for griffon vultures. *J Exp Biol*, 15, 986–996. doi : 10.1242/jeb.058602
- Nations Unies, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2019). World Urbanization Prospects: The 2018 Revision (ST/ESA/SER.A/420). New York: United Nations
- Newton, S., Sellströ U. et de Wit C. A. (2015). Emerging Flame Retardants, PBDEs, and HBCDDs in Indoor and Outdoor Media in Stockholm, Sweden. *Environ Sci Technol*, 49, 2912–2920. doi : 10.1021/es505946e
- Nol, E. et Blokpoel, H. (1983). Incubation Period of Ring-Billed Gulls and the Egg

- Incubation Technique. *Wilson Bull*, 95, 283-286.
www.jstor.org/stable/4161759
- Norris, D. O. (2006). Vertebrate Endocrinology-Academic Press (4th éd.). Burlington, MA , USA ; San Diego, CA, USA ; London, UK : Elsevier Academic Press.
- Okeme, J., Saini, A., Yang, C., Jantunen, L., Zhu, J., Smedes, F., ... Diamond M. L. (2016a). Calibration of polydimethylsiloxane and XAD-pocket passive air samplers for measuring gas- and particle-phase SVOCs indoors. *Atmos Environ*, 143, 202-208. doi : 10.1016/j.atmosenv.2016.08.023
- Okeme, J., Parnis, J.M., Poole, J.M., Diamond, M.L. et Jantunen, J.M. (2016b). Polydimethylsiloxane-air partition ratios for semi-volatile organic compounds by GC-based measurement and COSMO-RS estimation with an oligomeric model: Rapid measurements and accurate modelling. *Chemos*, 156, 204-211. doi : 10.1016/j.chemosphere.2016.04.094
- Olukunle, O. I., Lehman, D. C., Salamova, A., Venier ,M. et Hites R. A. (2018). Temporal trends of Dechlorane Plus in air and precipitation around the North American Great Lakes. *Sci Total Environ*, 642, 537–542. doi : 10.1016/j.scitotenv.2018.05.268
- Palm, A., Cousins, I. T., Mackay, D., Tysklind, M., Metcalfe, C. et Alaee, M. (2002). Assessing the environmental fate of chemicals of emerging concern: a case study of the polybrominated diphenyl ethers. *Environ Pollut*, 117(2), 195–213. doi : 0.1016/s0269-7491(01)00276-7
- Park, E. J., Cho, Y. K., Kim, D. H., Jeong, M.-G., Kim, Y. H. et Kim Y. D. (2014). Hydrophobic polydimethylsiloxane (PDMS) coating of mesoporous silica and

its use as preconcentrating agent of gas analytes. *Langmuir*, 30, 10256-10262.
doi : 10.1021/la502915r

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

Pinheiro, J., Bates, D., DebRoy, S. et Sarkar, D. R Core Team, 2019. nlme: Linear and Nonlinear Mixed Effects Models. R package version 3.1-141

Piwoni, M. D. et Keeley, J. W. (1990). Basic Concepts of Contaminant Sorption at Hazardous Waste Sites, *EPA Ground Water Issue*, p. 1-7. Ada : Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory.

Pollet, I. L., Shutler, D., Chardine, J. et Ryder, J.P.(2012). Ring-billed gull (*Larus delawarensis*). Dans: A. Poole (dir.), *The Birds of North America Online*. New-York, Ithaca : Cornell Lab of Ornithology.

Poma, G., Malarvannan, G., Voorspoels, S., Symons N., Malysheva, S. V., Van Loco, J. et Covaci A. (2016). Determination of halogenated flame retardants in food: Optimization and validation of a method based on a two-step clean-up and gas chromatography-mass spectrometry. *Food Control*, 65, 168–176.
doi : 10.1016/j.foodcont.2016.01.027

Qi, H., Li, W.-L., Liu, L.-Y., Song, W.-W., Ma, W.-L. et Li Y.-F. (2014). Brominated flame retardants in the urban atmosphere of Northeast China: Concentrations, temperature dependence and gas-particle partitioning. *Sci Total Environ*, 491-492, 60-66. doi : 10.1016/j.scitotenv.2014.03.002

- Qiu, X. H. et Hites, R. A. (2008). Dechlorane plus and other flame retardants in tree bark from the northeastern United States. *Environ Sci Technol*, 40, 1190-1196. doi : 10.1021/es072039a
- R Core Team (2020). R : A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.
- Racine, F., Giraldeau, L. A., Patenaude-Monette, M. et Giroux J.-F. (2012). Evidence of social information on food location in a ring-billed gull colony, but the birds do not use it. *Anim Behav*, 54, 175–182. doi : 10.1016/j.anbehav.2012.04.028
- Rauert, C., Harrad, S., Stranger, M. et Lazarov B. (2015). Test chamber investigation of the volatilization from source materials of brominated flame retardants and their subsequent deposition to indoor dust. *Indoor Air*, 25, 393-404. doi : 10.1111/ina.12151
- Renner, R. (2004). Government Watch: In U.S., flame retardants will be voluntarily phased out. *Environ Sci Technol*, 38(1), 14A-15A. doi : 10.1021/es040319+
- Resheff, Y. S., Rotics, S., Harel, R., Spiegel, O. et Nathan, R. (2014). AcceleRater: a web application for supervised learning of behavioral modes from acceleration measurements. *Mov Ecol*, 2(27). doi : 10.1186/s40462-014-0027-0
- Restrepo, A. R., Hayward, S. J., Armitage, J. M. et Wania, F. (2015). Evaluating the PAS-SIM model using a passive air sampler calibration study for pesticides. *Environ Sci Proc Impacts*, 17, 1228-1237. doi : 10.1039/c5em00122f
- Rezaei, A. (2016). *Développement d'échantilleurs d'air miniaturisés et embarqués*

sur des oiseaux pour la caractérisation de leur exposition à des nouveaux contaminants (Mémoire de maîtrise). Université du Québec à Montréal.

Récupéré de : <https://archipel.uqam.ca/10758/>

Rodríguez-Estival, J. et Smits, J. E. G. (2016). Small mammals as sentinels of oil sands related contaminants and health effects in northeastern Alberta, Canada. *Ecotox Environ Safe*, 124, 285–295. doi : 10.1016/j.ecoenv.2015.11.001

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 Poll Bull*, 58(1), 7–10. doi : 10.1016/j.marpolbul.2008.09.002

Saini, A., Okeme, J. O., Goosey, E. et Diamond M. L. (2015). Calibration of two passive air samplers for monitoring phthalates and brominated flame-retardants in indoor air. *Chemos*, 137, 166-173. doi : 10.1016/j.chemosphere.2015.06.099.

Saini, A., Clarke, J., Jariyasopit N., Rauert, C., Schuster, J. K., Halappanavar, S., ... Harner, T. (2019). Flame retardants in urban air: A case study in Toronto targeting distinct source sectors. *Environ Pollut*, 247, 89–97. doi : 10.1016/j.envpol.2019.01.027

Salamova, A. et Hites, R. A. (2011a). Dechlorane Plus in the atmosphere and precipitation near the Great Lakes. *Environ Sci Technol*, 45, 9924-9930. doi : 10.1021/es202762n

Salamova, A. et Hites, R. A. (2011b). Discontinued and alternative brominated flame retardants in the atmosphere and precipitation from the Great Lakes basin. *Environ Sci Technol*, 45, 8698-8706. doi : 10.1021/es2020378

- Salmeia, K. A., Fage, J., Liang, S. et Gaan S. (2015). An Overview of Mode of Action and Analytical Methods for Evaluation of Gas Phase Activities of Flame Retardants. *Polymers*, 7, 504-526. doi : 10.3390/polym7030504
- Schecter, A., Päpke, O., Harris, T. R., Tung, K. C., Musumba, A., Olson, J. et Birnbaum, L. (2006). Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Levels in an Expanded Market Basket Survey of U.S. Food and Estimated PBDE Dietary Intake by Age and Sex. *Environ Health Persp*, 114(10), 1515–1520. doi : 10.1289/ehp.9121
- Schuster, J. K., Gioia, R., Harner, T., Lee, S. C., Breivik, K. et Jones, K. C. (2012). Assessment of sorbent impregnated PUF disks (SIPs) for long-term sampling of legacy POPs. *J Environ Monit*, 14, 71-78. doi : 10.1039/c1em10697j
- Scott, R., Biastoch, A., Roder, C., Stiebens, V. A. et Eizaguirre, C. (2014). Nano-tags for neonates and ocean-mediated swimming behaviours linked to rapid dispersal of hatchling sea turtles. *Proc. Royal Soc. B*, 281(1796), 20141209–20141209. doi : 10.1098/rspb.2014.1209
- Seto, K. C., Dhakal, S., Bigio, A., Blanco, H., Delgado, G. C., Dewar, D., ... A. Ramaswami, (2014). Human Settlements, Infrastructure and Spatial Planning. Dans: O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani,S. Kadner, K. Seyboth, ... Minx J.C. (dir.,) *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (p 923-1000). Cambridge et New York : Cambridge University Press.
- Shanahan, D. F., Strohbach, M. W., Warren, P. S. et Fuller R. A. (2014). The Challenges of Urban Living. Dans : D. Gil et H. Brumm (dir.), *Avian Urban*

Ecology: Behavioural and Physiological Adaptations (p 3-21). Oxford : Oxford University Press.

Shaw, S., Blum, A., Weber, R., Kannan, K., Rich, D., Lucas, D., ... Birnbaum, L. S. (2010). Halogenated Flame Retardants: Do the Fire Safety Benefits Justify the Risks? *Reviews on Environmental Health*, 25(4). doi: 10.1515/reveh.2010.25.4.261

She, J., Holden, A., Adelsbach, T. L., Tanner, M., Schwarzbach, S. E., Yee, J. L. et Hooper, K. (2008). Concentrations and time trends of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in aquatic bird eggs from San Francisco Bay, CA 2000–2003. *Chemos*, 73(1), S201–S209. doi : 10.1016/j.chemosphere.2007.04.092

Shen, L., Reiner, E. J., MacPherson, K. A., Kolic, T. M., Sverko, E., Helm, P. A., ... Marvin C. H. (2010). Identification and Screening Analysis of Halogenated Norbornene Flame Retardants in the Laurentian Great Lakes: Dechloranes 602, 603, and 604. *Environ Sci Technol*, 44, 760–766. doi : 10.1021/es902482b

Shen, L., Reiner, E. J., Helm, P. A., Marvin, C. H., Hill, B., Zhang, X., ... Brindle I. D. (2011). Historic Trends of Dechloranes 602, 603, 604, Dechlorane Plus and Other Norbornene Derivatives and Their Bioaccumulation Potential in Lake Ontario. *Environ Sci Technol*, 45, 3333–3340. doi : 10.1021/es104328r

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, 11170–11177. doi : 10.1021/es503089c

- Shoeib, M. et Harner, T. (2002). Using measured octanol-air partition coefficients to explain environmental partitioning of organochlorine pesticides. *Environ Toxicol Chem*, 21(5), 984–990. doi : 10.1002/etc.5620210513
- Shoeib, M., Harner, T., Webster, G. M., Sverko, E. et Cheng, Y. (2012). Legacy and current-use flame retardants in house dust from Vancouver, Canada. *Environ Pollut*, 169, 175-182. doi : 10.1016/j.envpol.2012.01.043
- Shoeib, M., Ahrens, L., Jantunen, L. et Harner, T. (2014). Concentrations in air of organobromine, organochlorine and organophosphate flame retardants in Toronto, Canada. *Atmos Environ*, 90, 140-147.
doi : 10.1016/j.atmosenv.2014.09.040
- Simond, A. E., Houde, M., Lesage, V. et Verreault, J. (2017). Temporal trends of PBDEs and emerging flame retardants in belugas from the St. Lawrence Estuary (Canada) and comparisons with minke whales and Canadian Arctic belugas. *Environ Res*, 156, 494–504. doi : 10.1016/j.envres.2017.03.058
- Söderström, G., Sellström, U., de Wit, C. A. et Tysklind, M. (2004). Photolytic Debromination of Decabromodiphenyl Ether (BDE-209). *Environ Sci Technol*, 38(1), 127-132. doi : 10.1021/es034682c
- Sorais, M., Rezaei, A., Okeme, J., 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
- Sorais, M., Mazerolle, M. J., Giroux, J.-F. et Verreault J. (2017). Landfills represent significant atmospheric sources of exposure to halogenated flame retardants for

urban-adapted gulls. *Environ Int*, 135, 105387.
doi : 10.1016/j.envint.2019.105387

Statistiques Canada. (2008). Enquête sur l'industrie de la gestion des déchets : secteur des entreprises et des administrations publiques (16F0023X). Ottawa : Ministère de l'industrie.

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

Stapleton, H. M., Brazil, B., Holbrook, R. D., Mitchelmore, C. L., Benedict, R., Konstantinov, A. et Potter D. (2006). In Vivo and In Vitro Debromination of Decabromodiphenyl Ether (BDE-209) by Juvenile Rainbow Trout and Common Carp. *Environ Sci Technol*, 40, 4653-4658. doi : 10.1021/es060573x

Strandberg, B., Dodder, N. G., Basu, I. et Hites, R. A. (2001). Concentration and Spatial Variations of Polybrominated Diphenyl Ethers and Other Organohalogen Compounds in Great Lakes Air. *Environ Sci Technol*, 35, 1078-1083. doi : 10.1021/es001819f

Stevens, M. E. Jr., Tipple, C. A., Smith, P. A., Cho, D. S., Mustacich, R. V. et Eckenrode B. A. Application of a high surface area solid-phase microextraction air sampling device: Collection and analysis of chemical warfare agent surrogate and degradation compounds. *Anal Chem*, 85, 8626-8633. doi : 10.1021/ac401033a

Su, G., Letcher, R. J., Moore, J. N., Williams, L. L. et Grasman, K. A. (2017). Contaminants of emerging concern in Caspian tern compared to herring gull

- eggs from Michigan colonies in the Great Lakes of North America. *Environ Pollut*, 222, 154–164. doi : 10.1016/j.envpol.2016.12.061
- Sühring, R., Diamond, M. L., Scheringer, M., Wong, F., Pućko, M., Stern G., ... Jantunen L. M. (2016). Organophosphate esters in the Canadian Arctic: Occurrence, levels and trends. *Environ Sci Technol*, 50, 7409-7415. doi : 10.1021/acs.est.6b00365
- Sun, Y.-X., Luo, X.-J., Mo, L., Zhang, Q., Wu, J.-P., Chen, S.-J., ... Mai B.-X. (2012a). Brominated flame retardants in three terrestrial passerine birds from South China: Geographical pattern and implication for potential sources. *Environ Pollut*, 162, 381–388. doi : 10.1016/j.envpol.2011.12.013
- Sverko, E., Tomy, G. T., 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
- Tao, S., Cao, J., Wang, W., Zhao, J., Wang, W., Wang Z., ... Xing B. (2009). A passive sampler with improved performance for collecting gaseous and particulate phase polycyclic aromatic hydrocarbons in air. *Environ Sci Technol*, 43, 4124-4129. doi : 10.1021/es900522v
- Técher, R., Houde, M. et Verreault, J. (2018). Changes in thyroid axis responses in two ring-billed gull sub-populations differentially exposed to halogenated flame retardants. *Chemos*, 211, 844–854. doi : 10.1016/j.chemosphere.2018.07.155
- Tisdale, H. (1942) The process of urbanization. *Social Forces*, 20 (3), 311-316.

doi : 10.1093/sf/20.3.311

Thiérot, E., Patenaude-Monette, M., Molina, P. et Giroux, J.-F. (2015). The Efficiency of an Integrated Program Using Falconry to Deter Gulls from Landfills. *Animals*, 5(2), 214–225. doi : 10.3390/ani5020214

Thomas, J., Holsen, T.M. et Dhaniyala, S. (2006). Computational fluid dynamic modelling of two passive samplers. *Environ Pollut*, 144, 384-392.
doi : 10.1016/j.envpol.2005.12.042

Tomy, G. T., Budakowsk,i W., Halldorson, T., Whittle, D. M., Keir, M. J., Marvin, C., ... Alaee M. (2004). Biomagnification of α - and γ -Hexabromocyclododecane Isomers in a Lake Ontario Food Web. *Environ Sci Technol*, 38, 2298–2303. doi : 10.1021/es034968h

Toussaint, D. (2019). Goéland à bec cerclé. Dans : M. Robert, M.-H. Hachey, D. Lepage et A. R. Couturier (dir.), *Deuxième atlas des oiseaux nicheurs du Québec méridional* (p 238-239). Montréal : Regroupement QuébecOiseaux, Sercive canadien de la faune (Environnement et Changement climatique Canada) et études d’Oiseaux Canada.

Tracey, J. A., Sheppard, J., Zhu, J., Wei, F., Swaisgood, R. R. et Fisher, R. N. (2014). Movement-Based Estimation and Visualization of Space Use in 3D for Wildlife Ecology and Conservation. *PLoS ONE*, 9(7), e101205.
doi : 10.1371/journal.pone.0101205

Travis, C. C. et Hester, S. T. (1990). Background Exposure to Chemicals: What Is the Risk? *Risk Analysis*, 10(4), 463–466. doi : 10.1111/j.1539-6924.1990.tb00531.x

- UNEP. (2010). Technical Review of the Implications of Recycling Commercial Pentabromodiphenyl Ether and Commercial Octabromodiphenyl Ether. (UNEP/POPS/POPRC.6/2-Annex).
- UNEP. (2015). *Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its eleventh meeting. Risk management evaluation on decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE)*. (UNEP/POPS/POPRC.11/10/Add.1). Rome: Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants.
- UNEP. (2017). *The 16 New POP: an introduction to the chemicals added to the Stockholm Convention as Persistent Organic Pollutants by the Conference of the Parties*. Genève : Stockholm Convention Secretariat United Nations Environment. Récupéré de : <http://chm.pops.int/tabid/2511/Default.aspx>
- U.S. Environmental Protection Agency. (2010). *DecaBDE phase-out initiative*. Récupéré de : <http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/deccadbe.html>
- Vandenabeele, S.P., Grundy, E., Friswell, M. I., Grogan, A., Votier, S. C. et Wilson R. P. (2014). Excess baggage for birds: inappropriate placement of tags on gannets changes flight patterns. *PLoS ONE*, 9, e92657. doi : 10.1371/journal.phone.0092657
- Van den Steen, E., Covaci, A., Jaspers, V. L., Dauwe, T., Voorspoels, S., Eens, M. et Pinxten, R. (2007). Accumulation, tissue-specific distribution and debromination of decabromodiphenyl ether (BDE209) in European starlings (*Sturnus vulgaris*). *Environ Pollut*, 148, 648-653. doi : 10.1016/j.envpol.2006.11.017

- Venier, M. et Hites, R. A. (2008). Flame retardants in the atmosphere near the Great Lakes. *Environ Sci Technol*, 42, 4745-4751. doi : 10.1021/es800313z
- Venier, M., Wierda, M., Bowerman, W. W. et Hites, R. A. (2010). Flame retardants and organochlorine pollutants in bald eagle plasma from the Great Lakes region. *Chemos*, 80(10), 1234–1240. doi : 10.1016/j.chemosphere.2010.05.043
- Venier, M., Ma, Y. et Hites R. A. (2012). Brominated flame retardants in the Great Lakes atmosphere. *Environ Sci Technol*, 46, 8653-8660.
doi : 10.1021/es3015919
- 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, 1053–1060.
doi : 10.1016/j.envpol.2005.10.055
- Verreault, J., Letcher, R. J., Gentes, M. L. et Braune, B. M. (2018). Unusually high Deca-BDE concentrations and new flame retardants in a Canadian Arctic top predator, the glaucous gull. *Sci Total Environ*, 639, 977–987.
doi : 10.1016/j.scitotenv.2018.05.222
- Voorspoels, S., Covaci, A., Jaspers, V. L.B., Neels, H. et Schepens, P. (2007). Biomagnification of PBDEs in Three Small Terrestrial Food Chains. *Environ Sci Technol*, 41(2), 411-416. doi : 10.1021/es061408k
- Vorkamp, K. et Rigét, F. F. (2014). A review of new and current-use contaminants in the Arctic environment: Evidence of long-range transport and indications of bioaccumulation. *Chemos*, 111, 379–395.
doi : 10.1016/j.chemosphere.2014.04.019

- Wang, P., Zhang, Q., Zhang, H., Wang, T., Sun, H., Zheng, S., ... Jiang, G. (2016). Sources and environmental behaviors of Dechlorane Plus and related compounds - A review. *Environ Int*, 88, 206–220. doi : 10.1016/j.envint.2015.12.026
- Wania, F., Shen, L., Lei, Y. D., Teixeira, C. et Muir, D. C. G. (2003). Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environ Sci Technol*, 37, 1352-1359. doi : 10.1021/es026166c
- Washburn, B. (2012). Avian us of solid waste transfer stations. *Landscape Urban Plan*, 104(3-4), 388-394. doi : 10.1016/j.landurbplan.2011.11.014
- 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*, 29, 107-121. doi : 10.1177/0734242X10390730
- Wolcott, T. G. (1995). New options in physiological and behavioural ecology through multichannel telemetry. *J Exp Mar Biol Ecol*, 193(1-2), 257–275. doi : 10.1016/0022-0981(95)00121-2
- Xian, Q., Siddique, S., Li, T., Feng, Y., Takser, L. et Zhu, J. (2011). Sources and environmental behavior of dechlorane plus — A review. *Environ Int*, 37(7), 1273–1284. doi : 10.1016/j.envint.2011.04.016
- Yang, F., Ding, J., Huang, W., Xie, W. et Liu, W. 2014. Particle size-specific distributions and preliminary exposure assessments of organophosphate flame retardants in office air particulate matter. *Environ Sci Technol*, 48, 63–70. doi : 10.1021/es403186z

Yang, M., Qi, H., Jia, H.-L., Ren, N.-Q., Ding, Y.-S., Ma W.-L., ... Li Y.-F. (2013). Polybrominated diphenyl ethers in air across China: Levels, compositions, and gas-particle partitioning. *Environ Sci Technol*, 47, 8978-8984.
doi : 10.1021/es4022409

Zhang, X., Diamond, M. L., Ibarra, C. et Harrad S. (2009). Multimedia modeling of polybrominated diphenyl ether emissions and fate indoors. *Environ Sci Technol*, 43, 2845-2850. doi : 10.1021/es802172a