

Artur Ciemiak, Agata Witeczak

ZMIANY ZAWARTOŚCI WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH (WWA) PODCZAS PRZECHOWYWANIA KONSERW ZE SZPROTA W OLEJU

Katedra Toksykologii Wydziału Nauk o Żywności i Rybactwa
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
Kierownik: prof. dr hab. *M. Protasowicki*

Przeprowadzono analizę zawartości 23 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w konserwach ze szprota w oleju. Potwierdzono, że olej skutecznie może służyć jako rozpuszczalnik usuwający WWA z ryb, a stopień ekstrakcji wzrasta wraz z czasem przechowywania produktu.

Hasła kluczowe: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, WWA, benzo(a)piren, konserwowany szprot.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs, benzo(a)pyrene, canned sprats.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są szeroką, liczącą kilkaset związków grupą kancerogenów chemicznych powszechnie spotykanych w środowisku i żywności. Powstają w szerokim zakresie temperatur (250 ÷ 920°C) (1) podczas niepełnego spalania (pirolizy) materii organicznej, zachodzącego w wyniku procesów naturalnych i antropogennych. Składają się z dwu lub więcej sprzężonych pierścieni aromatycznych występujących w rozmaitych konfiguracjach geometrycznych. Zalicza się do nich również ich pochodne posiadające w swojej strukturze inne grupy funkcyjne (2). Niektóre z WWA zostały zaklasyfikowane przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC), jako prawdopodobnie kancerogenne dla człowieka. Te z nich, dla których nie wykazano kancerogenności w wyniku występowania synergizmu mogą zwiększać kancerogenność innych WWA (3).

Do oceny stopnia zanieczyszczenia środowiska Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (EPA) wytypowała 16 z nich. Znajdują się wśród nich zarówno WWA mało toksyczne, ale spotykane w znacznych ilościach oraz związki występujące często w ilościach śladowych, ale o potwierdzonym w doświadczeniach na zwierzętach i w obserwacjach klinicznych silnym potencjale kancerogennym.

Odmienne podejście przedstawia lista Unii Europejskiej, która zawiera tylko związki o najwyższej toksyczności. Opierając się na zaleceniach SCF (4). Unia Europejska zaklasyfikowała 15 z WWA do związków kancerogennych, których poziom w żywności powinien być poddany stałemu monitoringowi. Lista obejmuje 8 WWA z listy EPA oraz 7 nowych, tj.: 5-metylochryzen, cyklopenta(c,d)piren, benzo(j)fluoranten, dibenzo(ae)piren, dibenzo(ah)piren, dibenzo(ai)piren i dibenzo(al)piren. Wkrótce do tej listy zaczęto dołączać także benzo(c)fluoren. Benzo[a]piren został uznany za

wskaźnik obecności tych związków w żywności i ich rakotwórczego działania. Jest on obecnie jedynym z WWA, dla którego wprowadzono maksymalne dopuszczalne zawartości w niektórych rodzajach żywności (5).

W przypadku osób nienarażonych zawodowo na kontakt z nimi, głównym źródłem narażenia jest palenie papierosów oraz żywność (6). Do zanieczyszczenia żywności dochodzi w wyniku depozycji środowiskowych WWA, jak i metod jej obróbki i sposobów przechowywania. Związki te w bardzo szerokim zakresie stężeń spotyka się praktycznie we wszystkich rodzajach żywności. Ze względu na lipofilne właściwości WWA, szczególnie narażone na zanieczyszczenie są produkty wysokiej zawartości tłuszczu oraz żywność grillowana i wędzona. W mniejszych ilościach spotyka się je w takich produktach, jak warzywa, owoce, zboża i przetwory ze zbóż. Nie jest od nich wolna nawet żywność przeznaczona do żywienia niemowląt i małych dzieci (7). Ich obecność można stwierdzić nawet w napojach (8, 9).

Konserwy rybne wraz z rybami wędzonymi są jednymi z najczęściej spotykanych przetworów rybnych. Ryby, ze względu na swoje właściwości, są uznawane za ważny i pożądany składnik diety. Zanieczyszczenie środowiska w którym żyją, sprawia jednak, że nawet w mięsie surowych ryb można spotkać podwyższoną zawartość substancji niepożądanych, np. WWA (10). Procesy przetwórcze jakim są poddawane ryby, zwłaszcza wędzenie mogą wzbogacić je w związki o charakterze rakotwórczym, w tym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. O możliwym stopniu zanieczyszczenia tego rodzaju produktów przez WWA świadczy pośrednio stosunkowo tolerancyjna norma dopuszczająca w tego rodzaju artykułach żywnościowych do 5 µg/kg benzo[a]pirenu (5).

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły 4 rodzaje konserw ze szprota w oleju pozyskane z jednej z działających na Pomorzu firm przetwórstwa rybnego. Trzy rodzaje konserw zostały wyprodukowane ze szprota wędzonego, jeden na bazie szprota parowanego. Każdy asortyment był reprezentowany przez 10 sztuk konserw.

Zakres badań obejmował analizę 23 WWA, tj. 16 WWA wg EPA oraz 15 WWA wg EU (5).

W celu sprawdzenia czy i w jakim stopniu zachodzą w nich zmiany zawartości WWA w trakcie ich przechowywania, podzielono je na dwie partie. Połowę materiału rozfrakcjonowano na olej i mięso i poddano oddzielnej analizie w ciągu 24 godz. od wyprodukowania. Zawartość 5-ciu konserw łączono, uzyskując próbkę zbiorczą, z której po zhomogenizowaniu pobierano po dwie naważki poddawane następnie ekstrakcji i analizie. Drugą połowę materiału przechowywano przez okres 4 tygodni w temperaturze pokojowej. Po tym okresie konserwy otwierano i poddawano analizie tak, jak pierwszą partię. Próbę kontrolną stanowiły ryby surowe i wędzone oraz olej stosowane przez fabrykę w procesie produkcyjnym

Procedura analityczna została oparta na zaadoptowanej metodzie *Grimmera i Böhnkego* (11), tj. na hydrolizie próbek w metanolowym roztworze KOH o stęż. 2 mol/dm³. Dla próbek olejów wykorzystano wariant tej metody polegający na ekstrakcji w układzie dimetyloformamid–cykloheksan. Uzyskane w obu wariantach ekstrak-

ty zateżano do 2 cm³ i oczyszczano metodą SPE wykorzystując kolumny wypełnione florisilem. Rozdział analityczny próbek przeprowadzono techniką chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem mas (GC – MS). Oznaczenie ilościowe wykonano w trybie pracy detektora MSD – SIM (*selective ion monitoring*). Stopień odzysku oraz dokładność procedury analitycznej sprawdzano dodając do pobranych naważek standard wewnętrzny, tj. wzorce deuterowanych węglowodorów analitycznych, oraz przeprowadzając analizę certyfikowanego materiału odniesienia BCR–458.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Przeprowadzone analizy wykazały, że wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne występują w całym badanym materiale, zarówno w konserwach (ryc. 1) jak i w materiale odniesienia. Niewielkim stopniem zanieczyszczenia odznaczał się surowy szprot, w którym ślady benzo[a]pirenu stwierdzono tylko w skórze (tab. I). Wbrew doniesieniom o możliwym wysokim stopniu skażenia niektórych olejów roślinnych (12, 13, 14) otrzymane próbki oleju charakteryzowały się niewielką całkowitą zawartością WWA. Za wysokie należy jednak uznać poziomy niektórych WWA genotoksycznych. W oleju stwierdzono 2,4 µg/kg dibenzo[a,e]pirenu, a dibenzo[a,i]piren i dibenzo[a,h]piren osiągnęły zawartość przekraczającą 0,6 µg/kg. Wysokim stopniem kontaminacji charakteryzował się natomiast wędzony szprot. Pomimo niezwykle wysokich zawartości WWA w skórze, poziom BaP w mięsie nie przekroczył 5 µg/kg dozwolonych w rybach wędzonych (tab. I).

Tab e l a I. Poziomy WWA w półproduktach

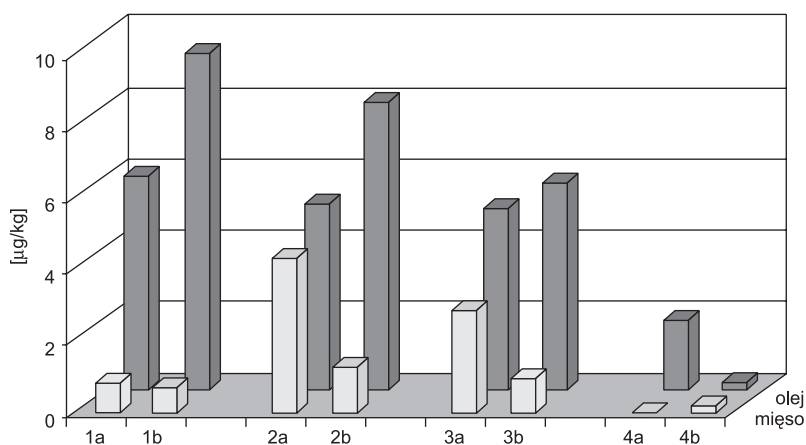
Table I. Levels of PAH in intermediate products

Rodzaj materiału	BaP	Σ23WWA	Σ15WWA
Szprot świeży (cały)	śl	23,05 ± 3,11	2,29 ± 0,33
Szprot świeży (skóra)	0,02 ± 0,01	29,8 ± 1,8	3,00 ± 0,24
Szprot świeży (mięso)	ns	15,8 ± 0,8	0,64 ± 0,28
Szprot wędzony (cały)	8,75 ± 1,23	1621 ± 165,2	213,8 ± 23,64
Szprot wędzony (skóra)	72,3 ± 12,9	4084 ± 432	1444 ± 99,6
Szprot wędzony (mięso)	4,45 ± 0,83	793,79 ± 101	68,78 ± 13,68
Olej	0,26 ± 0,06	36,29 ± 12,85	4,57 ± 1,22

W badanych konserwach zaobserwowano bardzo zróżnicowane zawartości WWA, zarówno w oleju, jak i w szpracie. Konserwy ze szprotka wędzonego 24 godz. po wyprodukowaniu zawierały w oleju od 134,2 µg/kg do 1299 µg/kg (Σ23WWA). Suma 15 WWA genotoksycznych wg EU wyniosła natomiast maksymalnie 87,6 µg/kg, a zawartość BaP przekroczyła niemal 3-krotnie jego dopuszczalny poziom w oleju (5). We wszystkich próbkach zachowany został charakterystyczny dla WWA profil stężeń, a więc większość z oznaczanych WWA stanowiły związki o najniższych współczynnikach toksyczności TEF.

W największej ilości stwierdzono fenantren, którego poziom przekroczył w jednym z rodzajów konserw 430 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Niższym zanieczyszczeniem niż olej odznaczało się mięso szprot, w którym stwierdzono średnio 1,5-krotnie mniejszą całkowitą zawartość 23 WWA i 3,4-krotnie mniej BaP.

Podczas przechowywania konserw doszło do dalszej migracji WWA ze szprot do zalewy. Maksymalnie stwierdzono ok. 2-krotny wzrost zawartości 23 WWA w oleju, tj. z 643,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ do 1241,83 $\mu\text{g}/\text{kg}$, średnio 1,45-krotny. W podobnym zakresie uległa zmianie zawartość 15 WWA wg EU, w tym benzo[a]pirenu. Konsekwencją zmiany zawartości WWA w oleju jest ich ubytek w mięsie szprot. Zawartość 23 WWA w wyniku dyfuzji do oleju spadła w nim średnio 1,4-krotnie, natomiast benzo[a]pirenu 2,5-krotnie (ryc. 1).



Ryc. 1. Porównanie zawartości benzo[a]pirenu w konserwach ze szprot w oleju: bezpośrednio po wyprodukowaniu (a) i po 30 dniach przechowywania (b); 1÷3: konserwy ze szprot wędzonego w oleju; 4: konserw ze szprot parowanego w oleju aromatyzowanym.

Fig. 1. Comparison of benzo[a]pyrene content in canned oil sprats immediately after producing (a) and after 30 day storage time (b); 1÷3: canned smoked oil sprats; 4: canned steamed oil sprats in aromatized oil.

Odmianą tendencję zaobserwowano w konserwach wyprodukowanych na bazie szprot parowanego. Analiza szprot surowego, wykazała śladową, charakterystyczną dla nieskażonej surowej żywności zawartość WWA. Przeprowadzone w odstępie miesiąca analizy pozwoliły stwierdzić, że doszło w tym czasie do wzrostu zawartości WWA w mięsie szprot przy jednoczesnym obniżeniu ich poziomu w oleju. $\Sigma 23\text{WWA}$ wzrosła 2,3, a $\Sigma 15\text{WWA}$ 2-krotnie. Zawartości WWA genotoksycznych pozostały wprawdzie nadal niewielkie, tym niemniej należy zauważyć, że stężenie benzo[a]pirenu wzrosło z wartości śladowej do 0,14 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Zawartość BaP w oleju wyniosła natomiast 0,24 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a więc dziesięciokrotnie mniej niż pierwotnie. Mimo wszystko należy zauważyć, że nadal zawartości WWA we frakcji oleju pozostały wyższe niż w szprotcie.

Przegląd zawartości WWA w konserwach ze szprot został dokonany m.in. przez Ciecierską i Obiedzińskiego (15). Zaobserwowane przez autorów zależności są

w pełni zgodne z prezentowanymi w niniejszej pracy. Niezależnie od stopnia zanieczyszczenia, w każdej z badanych konserw autorzy stwierdzili istotne różnice pomiędzy zawartością WWA w oleju i tkance rybnej. Całkowita zawartość 15 WWA we frakcji olejowej mieściła się w zakresie $94,79 \mu\text{g}/\text{kg} \div 562,03 \mu\text{g}/\text{kg}$, natomiast w mięsie szprot: $12,68 \mu\text{g}/\text{kg} \div 85,55 \mu\text{g}/\text{kg}$, a więc więcej niż stwierdzono w trakcie badań własnych. Poziom benzo[a]pirenu w oleju przekroczył ponad 8-krotnie normę unijną tj. $2 \mu\text{g}/\text{kg}$. Również *Yurchenko* i *Mölder* (16) zwrócili uwagę w swoich badaniach na możliwość migracji WWA z wędzonych ryb do oleju stanowiącego zalewę. Prezentowane przez nich wyniki wskazują, że we frakcji lipidowej znajduje się średnio 9 razy więcej WWA niż w mięsie ryb, a poziom BaP wynoszący $7,7 \mu\text{g}/\text{kg}$ przekracza niemal 4-krotnie maksymalną zawartość tego związku w olejach. Autorzy obu wymienionych prac nie podają jednak czasu, jaki upłynął od czasu produkcji. W badaniach własnych wykonanych bezpośrednio po wyprodukowaniu konserw stwierdzono 1,9-krotne wzbogacenie oleju w WWA. Po miesiącu przechowywania ten stosunek wzrósł do 4,4. Potwierdza to więc, że stopień migracji WWA zależy nie tylko od właściwości lipofilnych, ale także od czasu przechowywania produktu na co zwracał uwagę już *Yurchenko* i *Mölder* (16).

Dostępne dane wskazują, że przenikanie WWA z produktu do zalewy olejowej jest zjawiskiem powszechnym i dotyczy nie tylko konserw rybnych, a oleje mogą zawierać nawet 20-krotnie wyższy poziom BaP niż konserwowany produkt (17, 18). W ok. 15% tego typu produktów dochodzi do przekroczenia dopuszczalnej w Unii Europejskiej zawartości BaP w oleju (19). Raport EFSA (20) zwraca uwagę, że w podobnym studium przeprowadzonym na Litwie stwierdzono w wyniku migracji WWA z wędzonych ryb do frakcji olejowej przeciętną redukcję zawartości WWA na poziomie 73,1%. Cytowany raport potwierdza również trudną do uzyskania powtarzalność procesu wędzenia. Efektem tego jest m.in., że zawartość benzo[a]pirenu w tym samym rodzaju produktu, wyprodukowanego w jednym zakładzie, a nawet w tej samej szafie wędzarniczej i w tych samych warunkach może zmieniać się w zakresie $0,1 \mu\text{g}/\text{kg}$ do $10 \mu\text{g}/\text{kg}$.

Analizy potwierdzają w pełni, że WWA obecne w wędzonych rybach migrują do olejów stosowanych jako zalewy. Oleje można więc traktować jako skuteczny rozpuszczalnik umożliwiający zmniejszenie zawartości tych silnie rakotwórczych związków w żywności, a stopień ekstrakcji będzie zależał także od czasu przechowywania produktu. Jest to istotne zwłaszcza w sytuacji, gdy zostają przekroczone normy dotyczące zawartości tego związku w materiale wyjściowym, tj. wędzonym szprocie. Wprawdzie stężenie BaP w mięsie tej ryby znajdowało się poniżej przyjętego limitu, należy jednak pamiętać, że szprot ze względu na niewielkie rozmiary jest przez wielu konsumentów spożywany w całości. Po uwzględnieniu wysokiego stopnia zanieczyszczenia skóry, średnia dla całego szprot wyniosła $8,75 \mu\text{g}/\text{kg}$, co oznacza, że norma została przekroczona 1,75-krotnie. Uwzględniając, że znaczna część oleju jest przez konsumentów odrzucana, można przyjąć, że opisane zjawisko może być skutecznym sposobem eliminacji tych rakotwórczych z żywności do poziomów dopuszczalnych w wędzonych rybach. Przeprowadzone analizy konserw rybnych wskazują na występowanie korelacji pomiędzy zanieczyszczeniem produktu wyjściowego wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi, a ich zawartością w konserwach. Stwierdzono przede wszystkim znaczne zanieczyszcze-

nie wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi oleju w konserwach wyprodukowanych na bazie ryb wędzonych. Ponadto w każdym przypadku zawartość poszczególnych WWA w oleju z badanych konserw była znacząco wyższa od ich zawartości w rybach z tej samej konserwy. Wyniki analiz konserw rybnych w oleju aromatyzowanym wskazują ponadto, że migracja WWA może zachodzić w obie strony – zastosowanie oleju lub dodatków o wysokiej zawartości WWA może doprowadzić do zwiększenia ich zawartości w spożywanym mięsie ryb (12, 13, 21), chociaż proces ten jest w znacznym stopniu ograniczony skłonnością WWA do kumulowania się głównie we frakcji lipidowej. Uzyskane wyniki wskazują także pośrednio na znaczne zróżnicowanie w zawartości WWA w materiale wyjściowym nawet pomiędzy poszczególnymi partiami produktów od tego samego producenta.

WNIOSKI

1. Oleje stosowane jako zalewa w konserwach mogą skutecznie eliminować lipofilne zanieczyszczenia z żywności, a stopień ekstrakcji zależy od czasu przechowywania produktu
2. W zalewach olejowych dochodzi do wielokrotnego przekroczenia dopuszczalnych poziomów BaP, co oznacza, że nie powinny one być spożywane.

A. Ciemniak, A. Witczak

CHANGES OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAH) CONTENT DURING STORAGE OF CANNED OIL SPRATS

Summary

Polycyclic aromatic hydrocarbons are a large group of organic contaminants. They are present in food due to environmental contamination or heat processing, particularly smoking or grilling. The aim of this study was to determine PAH content in canned oil sprats. Oil and sprat meat were analysed separately. The analytical procedure involved alkaline digestion and extraction with hexane for fish meat or extraction by dimethyl formamide/cyclohexane partitioning for oil. The recoveries of PAH were estimated using perdeuterated PAH standards. A certified reference material, BCR-458, was used for validation. The results show that oil associated with these products was up to 4.4 times more contaminated by PAH than fish meat. Moreover, contamination of all investigated canned fish by benzo[a]pyrene was lower than the maximum admissible limit for smoked fish (5 µg/kg). Results obtained from this study indicate that oil could be useful as a solvent able to extract those strong carcinogens from contaminated food, while the extent of the extraction is dependent on storage time.

PIŚMIENNICTWO

1. Sharma R.K., Hajaligol M.R.: Effect of pyrolysis condition on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from polyphenolic compounds. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 2003; 66: 123-144. – 2. Guillén M.D., Soplana P.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in diverse foods. *Food Safety: Contaminants and Toxins*. J. P. F. D' Mello, CABI Publishing, Oxon UK, 2003; 175-198. – 3. Muñoz M.J., Tarazona J.V.: Synergistic effect of two- and four-component combinations of the polycyclic aromatic hydrocarbons: phenanthrene, anthracene, naphthalene and acenaphthene on *Daphnia magna*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1993; 50: 363-368. – 4. Scientific Committee on Food: Opinion of the Scientific Committee on Food on the risk to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in food. SCF/CNTM/ PAH/29

Final 4 December 2002. – 5. Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 1881/2006 z 19.12.2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej 2006; L364/5. – 6. *Scherer G., Frank S., Riedel K., Meger-Kosien I., Renner T.*: Biomonitoring of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons of nonoccupationally exposed persons. *Cancer Epidemiol. Biomark. Prev.*, 2000; 9: 373-380. – 7. *Ciemniak A., Ochwat M.A.*: Porównanie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wybranych produktach przeznaczonych do żywienia niemowląt i małych dzieci. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2008; 1: 73-79. – 8. *de Kruif N., Schouten T., van der Stegen G.H.D.*: Rapid determination of benzo[a]pyrene in roasted coffee and coffee brew by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *J. Agric. Food Chem.*, 1987; 35: 545-549. – 9. *Ciemniak A.*: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w naparach herbat ziołowych i owocowych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2004; 37(1): 25-29. – 10. *Mostafa G.A.*: Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in seafood from Lake Timsach. *Int. J. Environ. Health Res.*, 2002; 12, 83-91.

11. *Grimmer G., Böhnke H.*: Polycyclic aromatic hydrocarbon profile analysis of high-protein foods, oils and fats by gas chromatography. *J. AOAC.*, 1975; 58(4): 725-733. – 12. *Moret S., Dudine A., Conte L.S.*: Processing effects on the polyaromatic hydrocarbon content of grapeseed oil. *JAOCS.*, 2000; 77(12): 1289-1292. – 13. *Pupin A.M., Toledo M.C.F.*: Benzo(a)pyrene in olive oils on the Brazilian market. *Food Chem.*, 1996; 55(2): 185-188. – 14. *Van der Wielen J.C.A., Jansen J.T.A., Martena M.J.*: Determination of the level of benzo[a]pyrene in fatty food and food supplements. *Food Addit. Contam.*, 2006; 23(7): 709-714. – 15. *Ciecierska M., Obiedzinski M.*: Canned fish products contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.*, 2007; 6(2): 19-28. – 16. *Yurchenko S., Mölder U.*: The determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fish by gas chromatography mass spectrometry with positive-ion chemical ionization. *J. Food Compos. Anal.*, 2005; 18: 857-869. – 17. *García Falcon M.S., González Amigo M.A., Yusty L., Simal Lozano J.*: Determination of benzo[a]pyrene in some Spanish commercial smoked products by HPLC-FL, *Food Add. Contam.*, 1999; 16(1): 9-14. – 18. *Vasquez Troche S., García Falcón M.S., González Amigo S., Lage Yusty M.A., Simal Lozano J.*: Enrichment of benzo(a)pyrene in vegetable oils and determination by HPLC-FL, *Talanta*, 2000; 51: 1069-1076. – 19. *Moret S., Purcaro G., Conte L.S.*: Polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils from canned foods. *Eur J. of Lipid Sci. and Technol.*, 2005; 107(7-8): 488-496. – 20. EFSA (European Food Safety Authority) Scientific opinion of the panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. *The EFSA Journal* 2008; 724: 1-114.

21. *Denis M.J., Massey R.C., Cripps G., Venn I., Howard N., Lee G.*: Factors affecting the polycyclic aromatic hydrocarbon content of cereals, fats and other food products. *Food Additives and Contaminants.*, 1991; 8: 517-530.

Adres: 71-459 Szczecin, ul. Papieża Pawła VI 3.