

Prof. Giorgio Sartor

# Gli inquinanti

Copyright © 2001-2012 by Giorgio Sartor.  
All rights reserved.

Versione 3.7 - oct 2012

## Gli inquinanti

- Naturali (antibiotici , metalli).
- Naturali ma con eccessiva concentrazione causata da attività umane (ossidi di zolfo, ossidi di azoto, metalli...).
- Xenobiotici antropogenici (composti organici di sintesi, sottoprodotti di lavorazioni industriali, pesticidi, composti radioattivi, ecc.).

# Contaminati inorganici

- Metalli
- Non metalli
- Organometalli
- Altri

# Tavola periodica

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha													
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

• Metalli alcalini

• Metalli alcalino-terrosi

• Metalli di transizione

• Altri metalli

• Lantanidi

• Alogeni

• Non metalli

• Gas nobili

• Attinidi

# Metalli

- I metalli sono buoni conduttori di elettricità e calore e sono presenti in natura come cationi.
- Possono essere richiesti dagli organismi o avere attività tossica a secondo della concentrazione.
- Spesso i metalli ad attività tossica sono definiti "metalli pesanti", definizione comune per sostanze con peso specifico  $>5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Termine non molto utile in pratica, l'alluminio è tossico e non è un metallo pesante.

## Metalli nella tavola periodica

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha														
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

- **Metalli tossici**
- Metalli alcalini e alcalino-terrosi
- Altri metalli

- Anfoteri
- Gas nobili
- Altri elementi

## Classificazione dei metalli da un punto di vista biologico

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha														
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

- Classe A

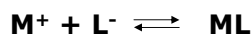
- Classe B

- Tra la classe A e B

- Classe B o al confine a secondo del numero di ossidazione

## Classificazione dei metalli

- Basata sul legame con ligandi come indicato dalla costante di legame:



$$K_{ML} = [ML] / [M^+] [L^-]$$

- I metalli di **classe A** hanno la seguente affinità per i ligandi:



- e la seguente affinità per per i donatori di elettroni ("cercatori di ossigeno"):



- I gruppi funzionali con cui si associano sono generalmente: carbossile, carbonile, alcoli e fosfati;
- Per esempio: calcio, magnesio, sodio, potassio, stronzio, manganese.

## Classificazione dei metalli

- I metalli di **classe B** hanno una sequenza opposta di donatori di elettroni, sono "cercatori di zolfo o azoto".
- Si legano con gruppi funzionali come il gruppo sulfidrico ( $-SH$ ), disolfuro ( $-S-S-$ ), tioestere ( $-S-R$ ), and amino ( $-NH_2$ ).
- Per esempio Cd, Cu, Hg, Ag.
- I metalli con proprietà intermedie sono, per esempio: Zn, Pb, Fe, Cr, Co, Ni, As\*, V.
- Nella tossicità di un metallo va anche considerato il numero di ossidazione.

## Tossicità dei metalli

- I metalli non sono biodegradabili.
- La loro tossicità è dovuta a:
  - legame con molecole nell'organismo che ne alterano le funzioni,
  - interferenza con acquisizione di metalli essenziali,
  - rimpiazzare i metalli essenziali nelle proteine in modo da alterarne le funzioni.
- Il rischio associato ai metalli è dovuto alla loro tossicità ed alla loro capacità di entrare nell'organismo.

# Tossicità dei metalli e specie

- I metalli più tossici sono:

Alghè                    Hg > Cu > Cd > Fe > Cr

Piante                    Hg > Pb > Cu > Cd > Cr

Policheti                Hg > Cu > Zn > Pb > Cd

Mammiferi              Ag > Hg > Tl > Cd > Cu

# Anfoteri nella tavola periodica

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha														
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

- Elementi anfoteri

- As(III) agisce come un metallo,  $\text{AsO}_4^{3-}$  compete con  $\text{PO}_4^{3-}$
- I non metalli e i metalli ad essi vicini (Pb, Hg) possono formare legami covalenti con composti organici alcuni dei quali sono tossici e possono bioaccumularsi.

## Composti organometallici

- I composti organometallici sono spesso più tossici dei metalli dai quali derivano
- Tre organometalli importanti da un punto di vista ambientale sono:
  - tributil-stagno, usato come antivegetativo per gli scafi in ambiente marino,
  - tetra-alchil piombo, usato per aumentare il numero di ottano nelle benzine,
  - metil-mercurio, si genera in sedimenti e ambienti paludosi a causa della decomposizione di materia organica in presenza di mercurio.

## Altri inquinanti inorganici

- **fosfato** ( $\text{PO}_4^{3-}$ ); causa principale dell'eutrofizzazione,
- **ammoniaca/ammonio** ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ); contribuiscono all'eutrofizzazione e sono tossici,
- **nitriti** ( $\text{NO}_2^-$ ) e **nitriti** ( $\text{NO}_3^-$ ); contribuiscono all'eutrofizzazione e sono tossici ad alta concentrazione nell'acqua potabile,
- **cloro** ( $\text{Cl}_2$ ); altamente tossico e reattivo, usato estensivamente dall'industria per il trattamento delle acque,
- **acido solfidrico** ( $\text{H}_2\text{S}$ ); paludi e materiale in decomposizione. Veleno per la fosforilazione ossidativa, complessa il Fe(II),
- **cianuro** ( $\text{CN}^-$ ); prodotto in grande quantità dall'industria mineraria. Veleno per la fosforilazione ossidativa,
- **arseniato** e **arsenito**, naturalmente abbondanti in alcune aree, molto tossici,
- **gas di effetto serra** ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ )  $\Rightarrow$  riscaldamento globale,
- $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3 \Rightarrow$  **piogge acide** e **smog**.

# Contaminati organici

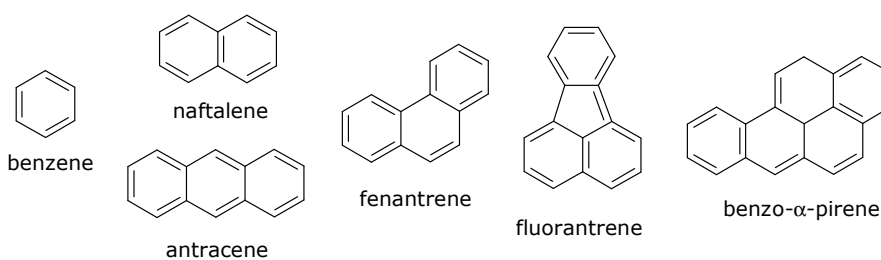
- In genere di sintesi o di origine antropogenica:
  - Policiclici aromatici (IPA)
  - Bifenili policlorurati (PCB)
  - Diossine e furani
  - Pesticidi
    - Organoclorurati (DDT)
    - Organofosfati
    - Triazine e derivati dell'urea
    - Glifosato
    - Paraquat
  - Altri

gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

- 15 -

## Idrocarburi policiclici aromatici (IPA - PHA)



- Proprietà:
  - Bassa solubilità in acqua, lipofili.
  - Relativamente non reattivi (se non attivati)
  - Foto-attivabili

gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

- 16 -



## Fotoattivazione dei IPA

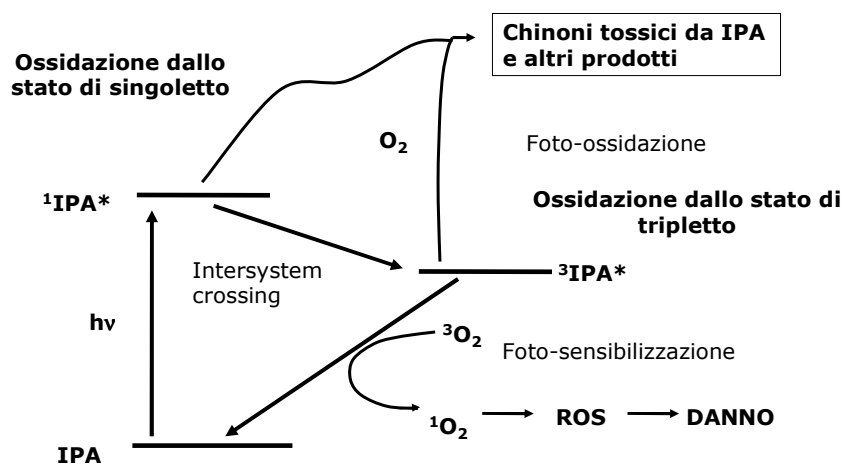
- Attivazione fotochimica (gli IPA assorbono radiazioni UV solari)
- Foto-sensibilizzazione - Esposizione simultanea dell'organismo ai IPA e agli UV
- Foto-modificazione - Preesposizione dei IPA agli UV → foto-ossidazione dei IPA (ossiIPA) → tossicità da ossiIPA ( $\sim 10 \mu\text{g/L}$ )

gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

- 17 -

## Foto-sensibilizzazione e foto-ossidazione

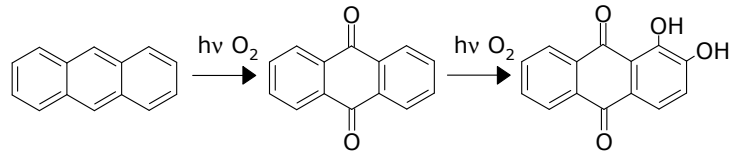
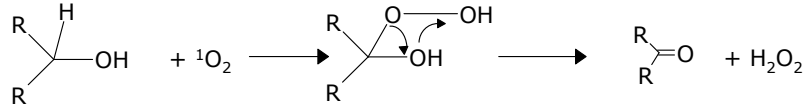


gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

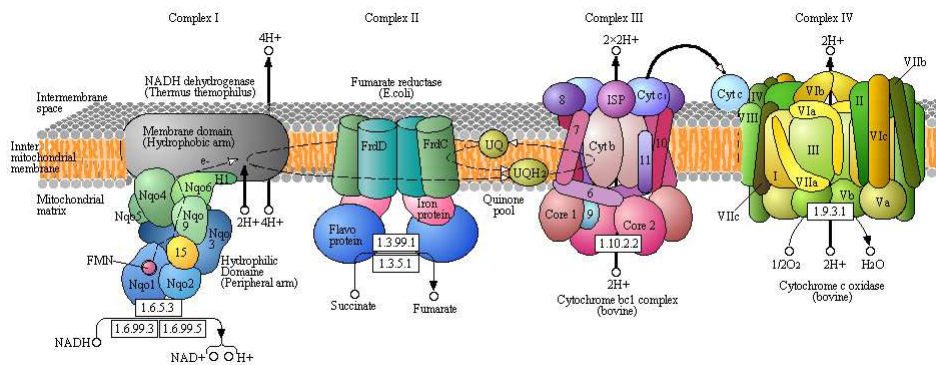
- 18 -

# Foto-ossidazione

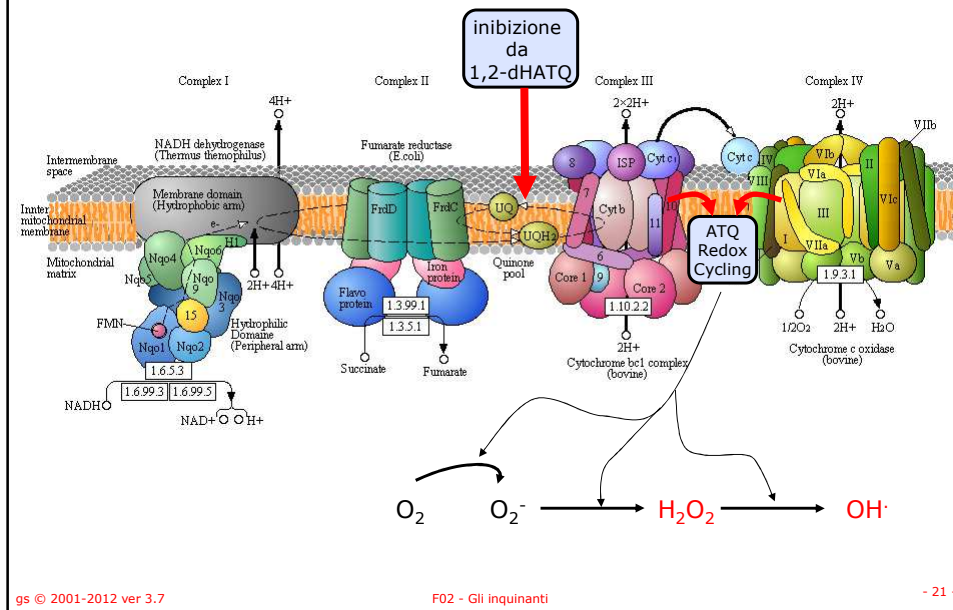


- L'antrachinone (ATQ) può partecipare ad un ciclo redox (redox-cycler).
- Il 1,2-diidrossiantrachinone (1,2-dH-ATQ) inibisce la respirazione e la fotosintesi.

# Effetto sulla catena respiratoria



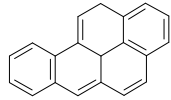
# Effetto sulla catena respiratoria



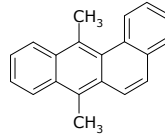
## Bioattivazione dei IPA

- Attivazione biochimica
  - Trasformazione enzimatica degli IPA (idrossilazione)
  - L'organismo può eliminare dei metaboliti più solubili (ossiIPA)
  - OssiIPA possono essere più reattivi (citotossici/genotossici)
- Distruttori endocrini
  - Alcuni ossiIPA possono mimare l'attività ormonale
  - I IPA possono indurre il citocromo P450 (P450IA1) (che degrada gli steroidi)

## Attivazione biochimica

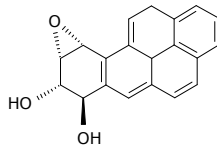


Benzo(α)pirene



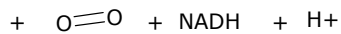
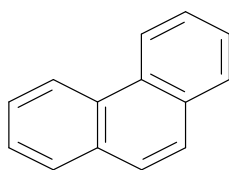
7,12-dimetil-benzantracene

- Alcuni IPA sono pro-carcinogenici, diventano carcinogenici dopo ossidazione (intercalanti).

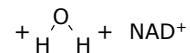
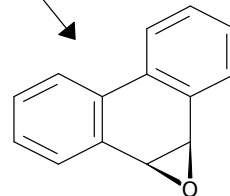


- Due attività enzimatiche: ossidazione, epossidazione.

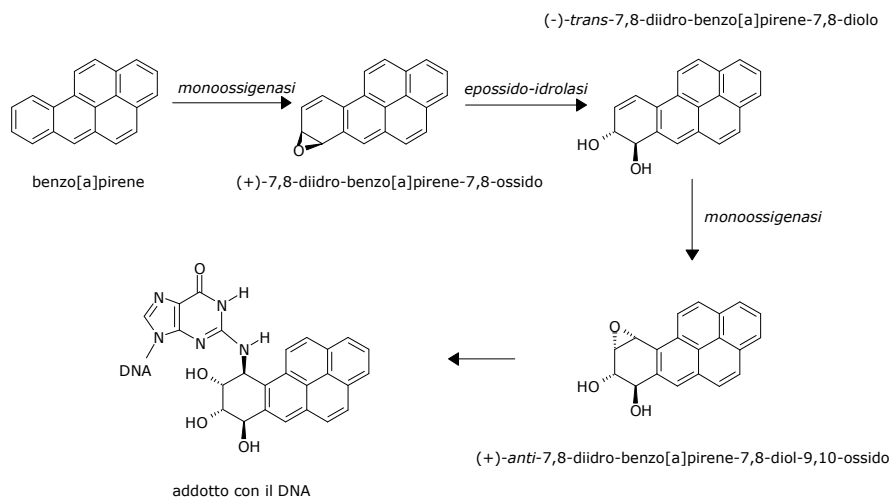
## Attivazione biochimica



*fenantrene 9,10-monossigenasi*  
EC 1.14.13.-



## Attivazione biochimica

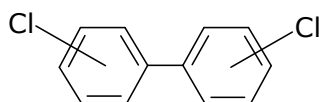


gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

- 25 -

## Policlorobifenili (PCB)



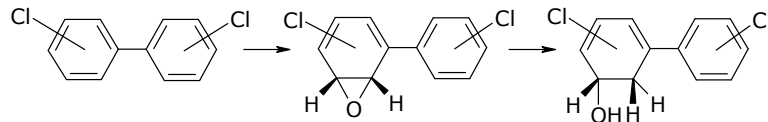
- Usato negli oli dei trasformatori
- Miscela di congeneri.
- Altamente lipofili.
- Persistenti nei sedimenti.
- Possono essere planari o eclissati a secondo della posizione degli atomi di cloro .
- Gli eclissati tendono ad essere più tossici.
- Assorbimento → sangue → metabolismo epatico → escrezione.

gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

- 26 -

## Attivazione dei PCB



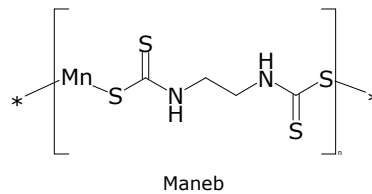
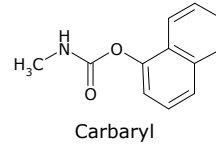
- L'idrossilazione procede attraverso la formazione di un epossido intermedio ad opera di citocromo P450
- Maggiore è il numero di atomi di cloro più difficile è il metabolismo, sono richiesti due atomi di carbonio adiacenti non legati ad atomi di cloro.
- Se non metabolizzati persistono nell'organismo a causa della alta lipofilia. Questo provoca bioaccumulazione.
- Distruttori endocrini.

## Distruttori endocrini

- Sono sostanze che:
- *"interferiscono con la sintesi, secrezione, trasporto, legame, azione e eliminazione ni ormoni che sono responsabili dello sviluppo, comportamento, fertilità e mantenimento dell'omeostasi cellulare"*

## Pesticidi e erbicidi

- **Carbammati**
- **Ditiocarbammati**
- Organoclorurati
- Piretroidi
- Triazine
- Fenossi erbicidi
- Altri
  - Parathion



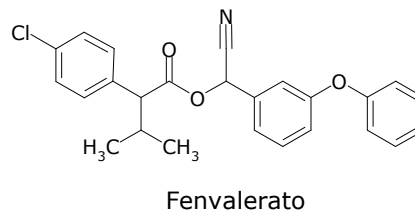
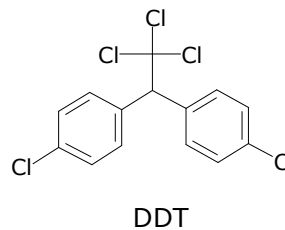
gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

- 29 -

## Pesticidi e erbicidi

- Carbammati
- Ditiocarbammati
- **Organoclorurati**
- **Piretroidi**
- Triazine
- Fenossi erbicidi
- Altri
  - Parathion



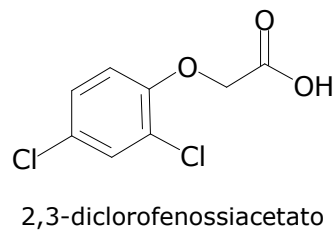
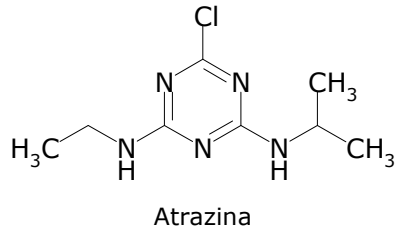
gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

- 30 -

## Pesticidi e erbicidi

- Carbammati
- Ditiocarbammati
- Organoclorurati
- Piretroidi
- **Triazine**
- **Fenossi erbicidi**
- Altri
  - Parathion



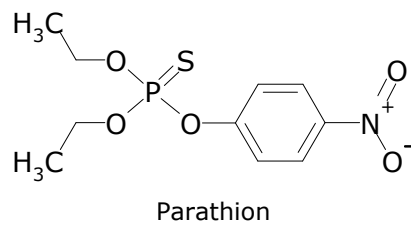
gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

- 31 -

## Pesticidi e erbicidi

- Carbammati
- Ditiocarbammati
- Organoclorurati
- Piretroidi
- Triazine
- Fenossi erbicidi
- Altri
  - **Parathion**



gs © 2001-2012 ver 3.7

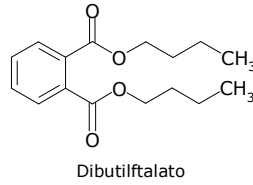
F02 - Gli inquinanti

- 32 -

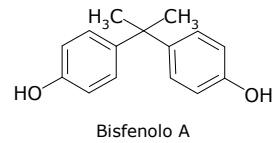


# Materie plastiche

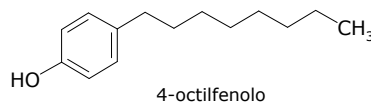
- Ftalati



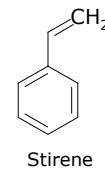
- Bisfenoli



- Alchilfenoli



- Stireni

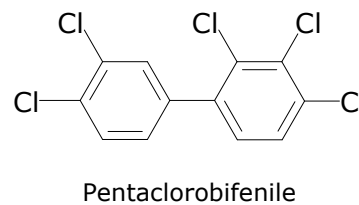
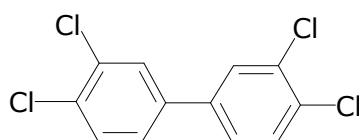
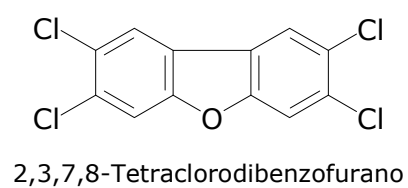
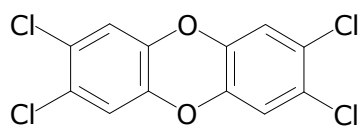


gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

- 33 -

# Diossine e derivati



gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

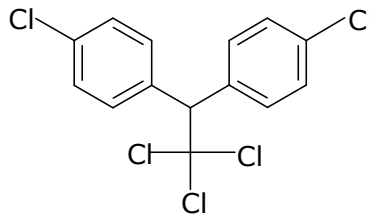
- 34 -

# I pesticidi

## Il pesticida perfetto

- Altamente tossico, ma solo per la specie da uccidere;
- persistente nell'ambiente solo per il tempo necessario ma svolgere la sua azione, poi scisso in composti non tossici;
- qualità fisiche opportune;
- poco costoso da produrre e privo di contaminazioni;
- **non ancora inventato.**

## Organoclorurati



1,1,1-tricloro-2,2-bis-(4'-clorofenil)etano (DDT)

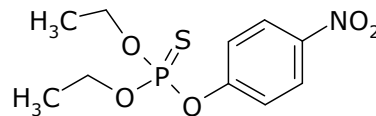
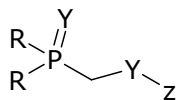
- Poco costosi, danno tossicità cronica e problemi di persistenza.
- Veleno del sistema nervoso: ritarda la chiusura dei canali del sodio.

gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

- 37 -

## Organofosfati



Struttura generale

- R = catena idrocarburica
- Z = gruppo organico
- Y = S o O

Parathion

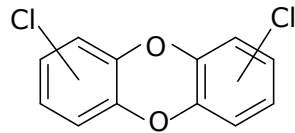
- Poco costosi e poco tossici verso le specie non bersaglio.
- Più solubili in acqua del DDT, più degradabili e meno persistenti.
- Veleno del SN: inibitore dell'acetilcolinesterasi.

gs © 2001-2012 ver 3.7

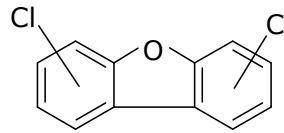
F02 - Gli inquinanti

- 38 -

## Diossine e furani



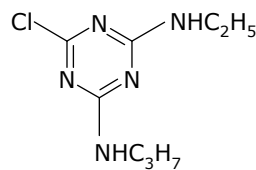
dibenzodiossina



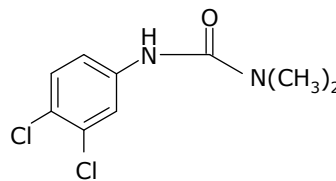
dibenzofurano

- Altamente lipofili – Assorbiti al 100%.
- Miscele, molti congeneri, il più pericoloso è 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-diossina (2,3,7,8-TCDD).
- Agente arancio – 2,4 D e 2,4,5 T con 15 – 20 mg/kg TCDD (Vietnam).
- I furani hanno proprietà tossiche simili alle diossine.

## Triazine e derivati dell'urea



Atrazina

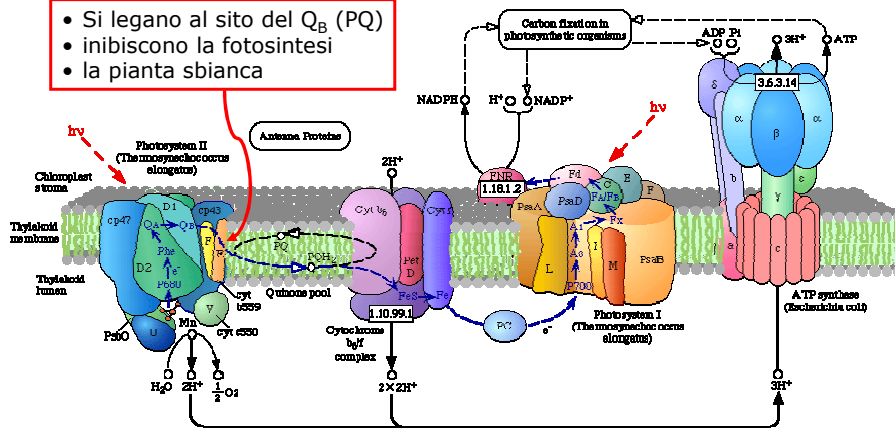


DCMU

- Inibitori del fotosistema II, competono al sito di legame del chinone

# Meccanismo delle triazine

- Si legano al sito del  $Q_B$  (PQ)
- inibiscono la fotosintesi
- la pianta sbianca

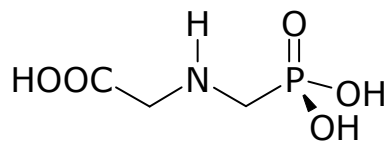


gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

- 41 -

# Glifosato



- Inibisce la sintesi degli aminoacidi aromatici (via dello shikimato) attraverso l'inibizione del 5-enolpiruvilshikimato-3-fosfato sintetasi

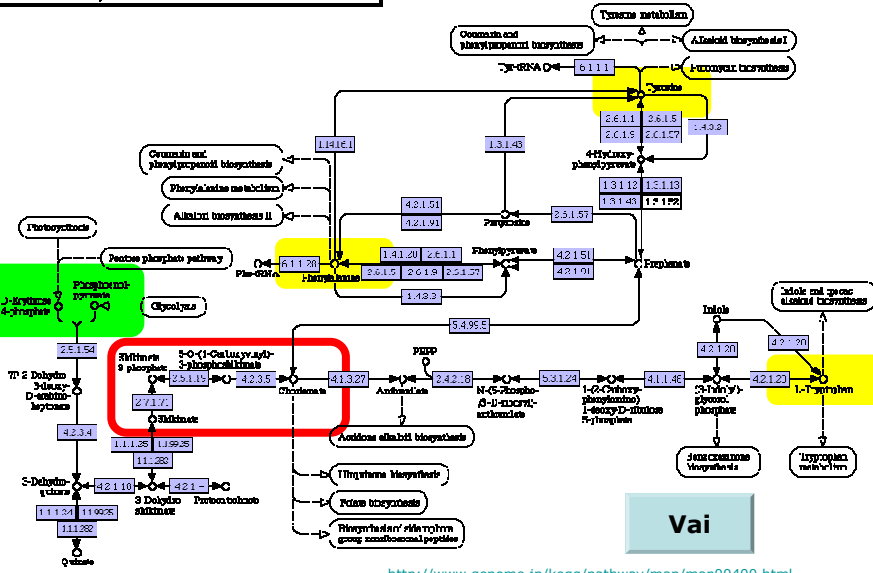
gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

- 42 -

# Meccanismo d'azione del glifosato

PHENYLALANINE, TYROSINE AND TRYPTOPHAN BIOSYNTHESIS



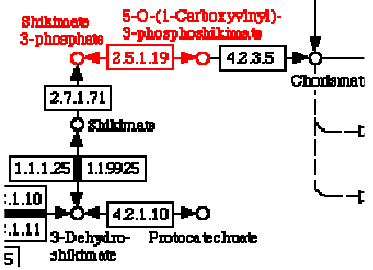
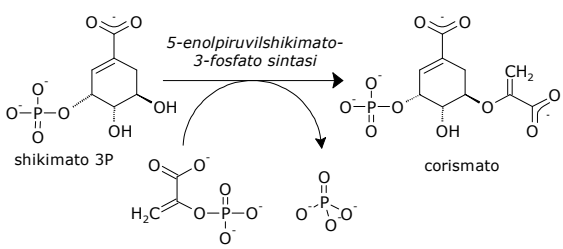
gs © 2001-2012 ver 3.7

<http://www.genome.jp/kegg/pathway/map/map00400.html>

F02 - Gli inquinanti

- 43 -

# Meccanismo d'azione del glifosato

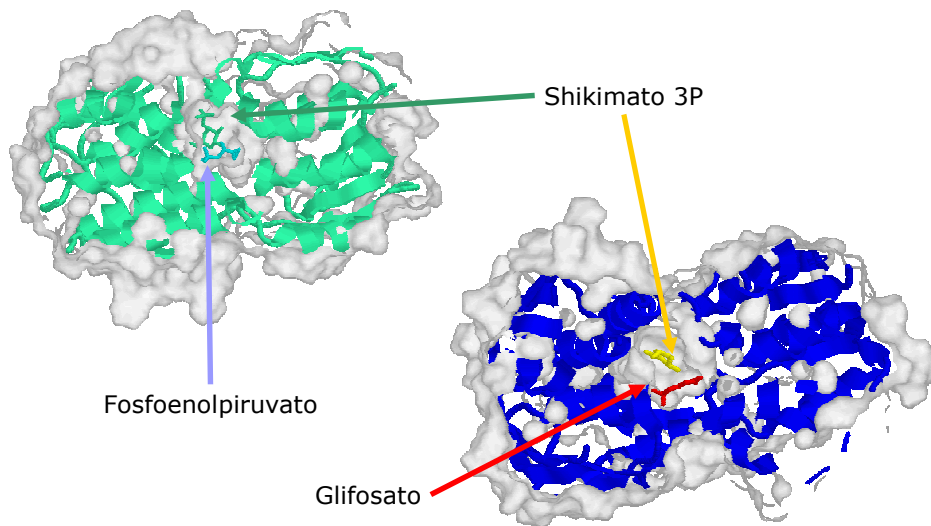


gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

- 44 -

## Meccanismo d'azione del glifosato

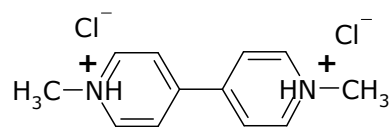


gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

- 45 -

## Metil-viologeno (Paraquat)



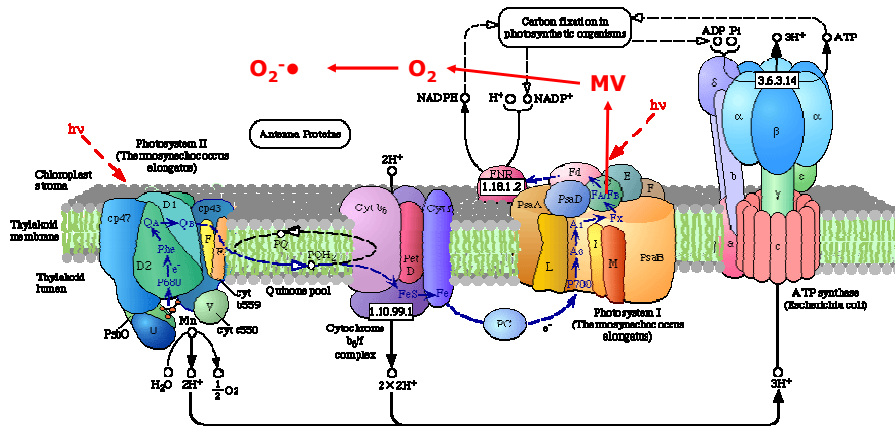
- Generatore di radicali liberi.
- Accetta elettroni dal fotosistema I e li passa all'O<sub>2</sub> formando anione superossido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>).
- Anche nei mitocondri.
- Usato per distruggere le piantagioni di marijuana in Messico negli anni '70.
- Tossicità orale nei mammiferi - LD50 (ratto) ~100 mg/kg.

gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

- 46 -

# Meccanismo del Paraquat



gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

- 47 -

# Effetti additivi degli inquinanti

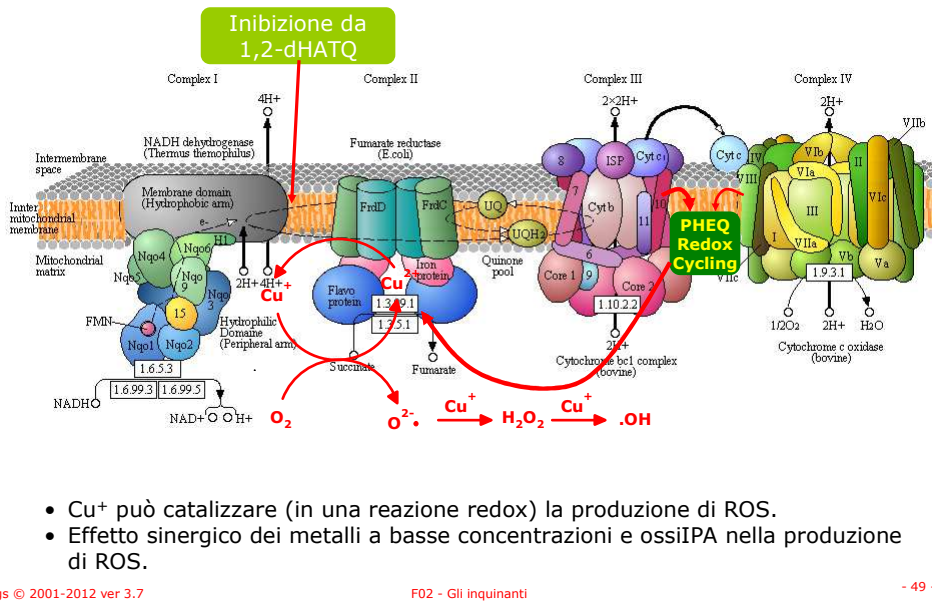
gs © 2001-2008 ver 3.6  
gs © 2001-2012 ver 3.7

Gli inquinanti  
F02 - Gli inquinanti

- 48 -  
- 48 -



## Formazione di radicali dell'ossigeno (ROS) mediate da metalli e IPA



## Polveri sottili

## ATTUALITA' DEL PROBLEMA RAPPRESENTATO DALLE POLVERI ATMOSFERICHE

- **Effetti sulla salute - ORGANIZZAZIONE MONDIALE DELLA SANITA' (WHO, 2003):**
  - è **accertato** il danno prodotto dal PM atmosferico sulla salute umana
  - + 0.5 % decessi ogni aumento di PM10 pari a 10 mg m<sup>-3</sup>
- **NON ESISTE UNA SOGLIA MINIMA DI SICUREZZA (cfr. radioattività)**
- **NON SONO NOTI I MECCANISMI DI AZIONE**
- **Danni a: Beni culturali – ecosistemi – vegetazione (selvatica/coltivata)**
- **Inquinamento transfrontaliero**
- **Ciclo nutritivo fitoplancton - Eutrofizzazione - Piogge acide**
- **Effetti climatici:** alcuni tipi di particelle "raffreddano", altri "riscaldano"

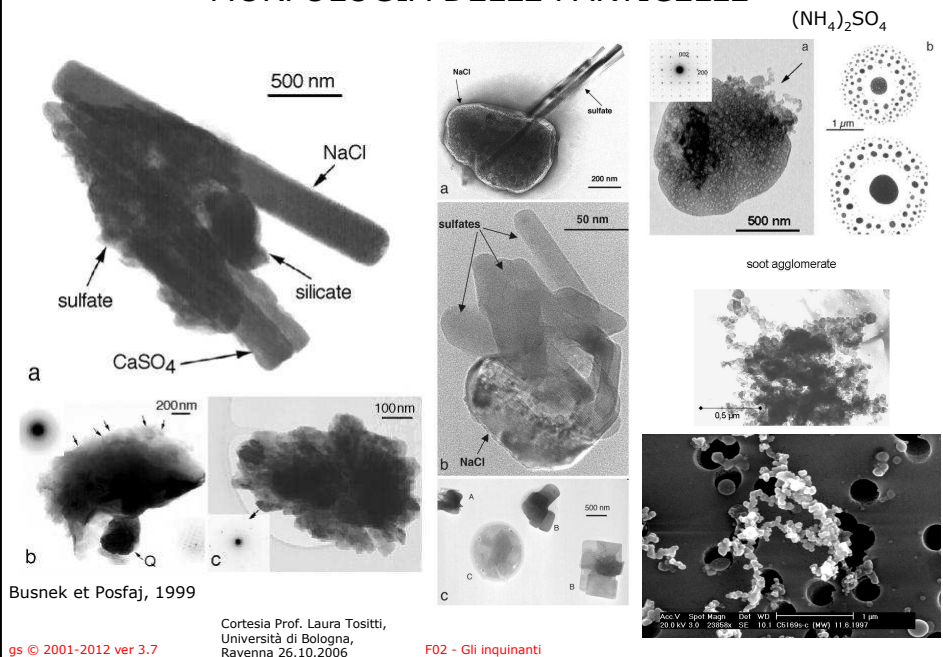
Cortesia Prof. Laura Tositti,  
Università di Bologna, Ravenna 26.10.2006

gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

- 51 -

## MORFOLOGIA DELLE PARTICELLE

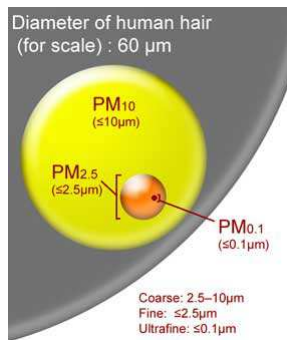


Cortesia Prof. Laura Tositti,  
Università di Bologna,  
Ravenna 26.10.2006

gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

CONVENZIONI METRICHE  
PER LE POLVERI  
ATMOSFERICHE



Cortesia Prof. Laura Tositti,  
Università di Bologna,  
Ravenna 26.10.2006

gs © 2001-2012 ver 3.7



IL PM10 INCLUDE IL PM2.5, CHE  
INCLUDE IL PM1.....

PM1 È UN LIMITE SUPERIORE -  
CONVENZIONALE

PM10      PM2.5      PM1      PM0.1

**PM10:** riferimento metrico europeo ed italiano attualmente in vigore (gli USA lo avevano adottato a metà degli anni 80)

**PM2.5:** riferimento metrico USEPA\*\* in vigore dal 1997. Come suggerito dalla WHO dovrà essere recepito anche in Europa (proposta di STD PM2.5 europeo settembre 2005)

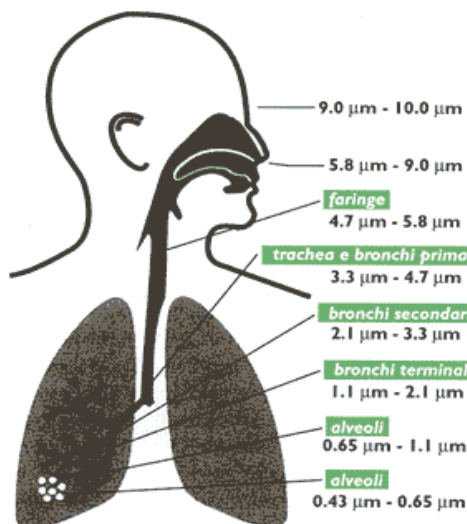
**PM1:** in corso di standardizzazione negli USA

**PM0.1:** particelle ultrafini, la nuova frontiera

F02 - Gli inquinanti

- 53 -

## EFFETTI SULLA SALUTE



Cortesia Prof. Laura Tositti,  
Università di Bologna, Ravenna 26.10.2006

gs © 2001-2012 ver 3.7

F02 - Gli inquinanti

- 54 -

- Interazione tra particelle e superficie cellulare (*deposizione composti tossici o reattivi: IPA e loro nitroderivati e prodotti di ossidazione come i chinoni, METALLI*)
- **Inducono meccanismi infiammatori**
- **Accedono al FLUSSO SANGUIGNO** attraverso gli alveoli e ne alterano le proprietà aggreganti
- **Accedono al TESSUTO EPITELIALE** e agli interstizi (accesso al sistema linfatico)
- **Interazione con il SISTEMA NERVOSO CENTRALE** attraverso il nervo olfattivo

# Referenze sul WEB

- Vie metaboliche
  - KEGG: <http://www.genome.ad.jp/kegg/>
    - Degradazione degli xenobiotici: <http://www.genome.ad.jp/kegg/pathway/map/map01196.html>
- Struttura delle proteine:
  - Protein data bank (Brookhaven): <http://www.rcsb.org/pdb/>
  - Hexpasy
    - Expert Protein Analysis System: <http://us.expasy.org/sprot/>
    - Prosite (protein families and domains): <http://www.expasy.org/prosite/>
    - Enzyme (Enzyme nomenclature database): <http://www.expasy.org/enzyme/>
  - Scop (famiglie strutturali): <http://scop.berkeley.edu/>
- Enzimi:
  - Nomenclatura - IUBMB: <http://www.chem.qmw.ac.uk/iubmb/>
  - Proprietà - Brenda: <http://www.brenda.uni-koeln.de/>
  - Expasy (Enzyme nomenclature database): <http://www.expasy.org/enzyme/>
- Database di biocatalisi e biodegradazione: <http://umbbd.ahc.umn.edu/>
- Citocromo P450: <http://www.icgeb.org/~p450srv/>
- Metallotioneine: <http://www.unizh.ch/~mtpage/MT.html>
- Tossicità degli xenobiotici: Agency for Toxic Substances and Disease Registry <http://www.atsdr.cdc.gov>

# Crediti e autorizzazioni all'utilizzo

- Questo ed altro materiale può essere reperito a partire da:  
<http://www.ambra.unibo.it/giorgio.sartor/>
- Il materiale di questa presentazione è di libero uso per didattica e ricerca e può essere usato senza limitazione, purché venga riconosciuto l'autore usando questa frase:

**Materiale ottenuto dal Prof. Giorgio Sartor**  
Università di Bologna – Alma Mater

Giorgio Sartor - [giorgio.sartor@unibo.it](mailto:giorgio.sartor@unibo.it)