

環境水中のトリアジン系農薬類の分析

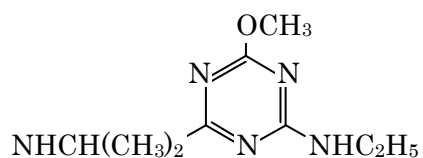
田辺顕子¹⁾、川田邦明²⁾

1) 新潟県保健環境科学研究所

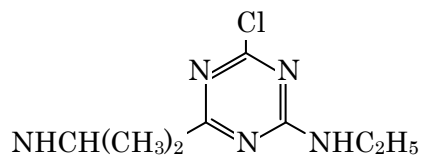
2) 新潟薬科大学応用生命科学部

【構造式】

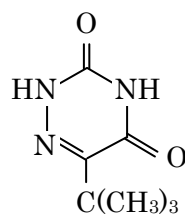
アトラトン



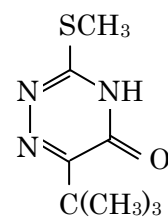
アトラジン



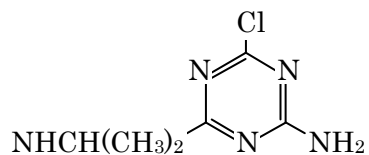
デアミノジケトメトリブジン(DADKM)



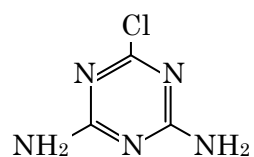
デアミノメトリブジン(DAM)



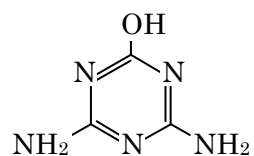
デエチルアトラジン(DEA)



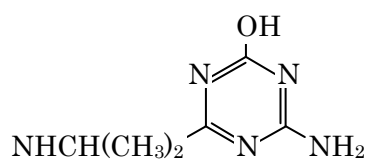
デエチルデイソプロピルアトラジン(DDA)



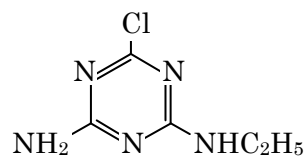
デエチルデイソプロピルヒドロキシアトラジン(DDHA)



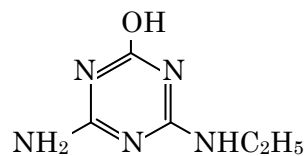
デエチルヒドロキシアトラジン(DEHA)



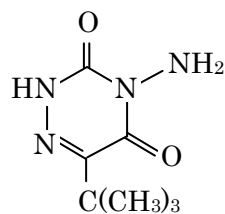
デイソプロピルアトラジン(DIA)



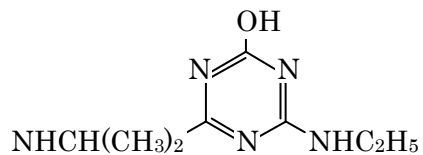
デイソプロピルヒドロキシアトラジン(DIHA)



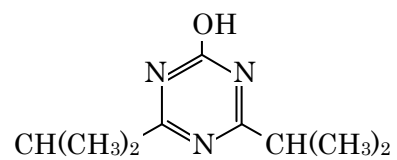
ジケトメトリブジン(DKM)



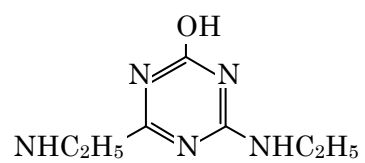
ヒドロキシアトラジン(HA)



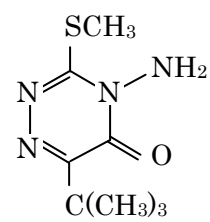
ヒドロキシプロパジン(HP)



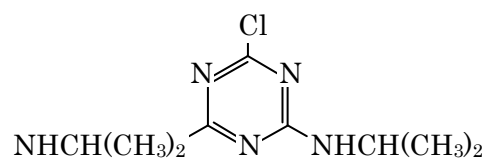
ヒドロキシシマジン(HS)



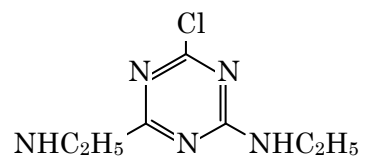
メトリブジン



プロパジン



シマジン



1. はじめに

環境中に散布された農薬は、光分解や水分解等の化学的分解、あるいは微生物等による生物学的分解を受ける。農薬によっては、分解によって親化合物よりも有害性が高い化合物が生成こともある¹⁾。また、親化合物とは異なる物理化学的性質を持つ分解生成物は、環境中において親化合物と異なる挙動や残留性などを示す。したがって、農薬の生態系への負荷や環境中における挙動を把握するためには、分解化合物も含めたモニタリングも必要である。これらの農薬の分解化合物は、一般に親化合物よりも極性が高いため、親化合物がGC/MSで定量可能であっても、分解化合物については、親化合物との同時分析が困難な場合が多い。

液体クロマトグラフィー—質量分析法 (LC/MS) は、従来のGC/MS分析では困難であった極性や熱安定性の大きく異なる化合物の同時検出が可能であることから、近年、農薬の環境モニタリングへの適用も多数報告されている^{2,4)}。ここでは、LC/MSを用いて農薬とその分解化合物との同時分析について測定条件等を検討した事例を述べる。

代表的なトリアジン系除草剤であるアトラジンは、図1に示すようにクロロトリアジンの2つのアミノ基がエチル及びイソプロピルで置換された構造である。分解過程では、脱アルキル化又はヒドロキシ化によりデエチルアトラジン(DEA)、デイロプロピルアトラジン(DIA)、ヒドロキシアトラジン(HA)を生ずる。これらはさらに分解を受けることによりデエチルデイソプロピルアトラジン(DDA)、デエチルヒドロキシアトラジン(DEHA)、デイソプロピルヒドロキシアトラジン(DIHA)を経てデエチルデイソプロピルヒドロキシアトラジン(DDHA)となる⁵⁾。アトラジンとこれらの分解化合物の物理化学的性質は表1に示すように大きく異なり⁶⁾、これらのうちヒドロキシ化されたものはGC/MSで直接分析することは困難である。ここでは、トリアジン系除草剤のうち内分泌攪乱作用が疑われるアトラジン、シマジン、メトリブジンにこれらと類似した構造のプロパジン、アトラトンを加えた5農薬及び、分解化合物12種を対象とした(表2)。

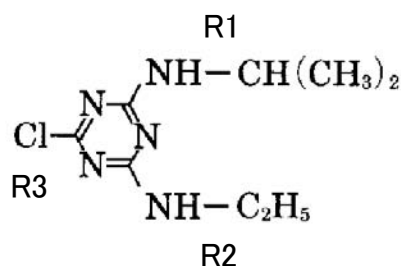


図1 アトラジンの構造式

表1 アトラジンとその分解化合物

化合物名	R1*	R2*	R3*	LogPow
アトラジン	NHCH(CH ₃) ₂	NHC ₂ H ₅	Cl	2.7
デエチルアトラジン	NHCH(CH ₃) ₂	NH ₂	Cl	1.6
デエチルデイソプロピルアトラジン	NH ₂	NH ₂	Cl	0.0
デエチルデイソプロピルヒドロキシアトラジン	NH ₂	NH ₂	OH	-1.2
デエチルヒドロキシアトラジン	NHCH(CH ₃) ₂	NH ₂	OH	0.2
デイソプロピルアトラジン	NH ₂	NHC ₂ H ₅	Cl	1.2
デイソプロピルヒドロキシアトラジン	NH ₂	NHC ₂ H ₅	OH	-0.1
ヒドロキシアトラジン	NHCH(CH ₃) ₂	NHC ₂ H ₅	OH	1.4

*図1に示す位置の置換基

表2 対象化合物

No.	化合物名	TP	略名	分子量
1	アトラトン	-	-	211.3
2	アトラジン	-	-	215.7
3	デアミノジケトメトリブジン	*	DADKM	169.2
4	デアミノメトリブジン	*	DAM	199.3
5	デエチルアトラジン	*	DEA	187.6
6	デエチルデイソプロピルアトラジン	*	DDA	145.6
7	デエチルデイソプロピルヒドロキシアトラジン	*	DDHA	127.1
8	デエチルヒドロキシアトラジン	*	DEHA	169.2
9	デイソプロピルアトラジン	*	DIA	173.6
10	デイソプロピルヒドロキシアトラジン	*	DIHA	155.2
11	ジケトメトリブジン	*	DKM	184.2
12	ヒドロキシアトラジン	*	HA	197.2
13	ヒドロキシプロパジン	*	HP	211.3
14	ヒドロキシシマジン	*	HS	183.2
15	メトリブジン	-	-	214.3
16	プロパジン	-	-	229.7
17	シマジン	-	-	201.7
IS	シマジン- <i>d</i> ₁₀	-	-	211.7

TP: 分解化合物, IS: 内標準

2. 分析方法

2.1 試薬及び装置

農薬及び分解化合物はDr. Ehrenstorfer製、関東化学製及び和光純薬製を用いた。超純水は関東化学製を用いた。溶媒は高速液体クロマトグラフ用及び残留農薬分析用を用いた。

アトラトン、アトラジン、DADKM、DAM、DEA、DIA、DKM、メトリブジン及びプロパ

ジンは、メタノール又はアセトニトリルに溶解し、500 μ g/mL 又は1000 μ g/mL の標準原液を調製した。シマジンはメタノールに溶解し、100 μ g/mL の標準原液を調製した。DDAは、超純水に溶解し、100 μ g/mL の標準原液を調製した。DDHA, DEHA, DIHA, HA, HP 及び HSは 0.1M 塩酸及びメタノール(3:2)の溶液に溶解し、100 μ g/mL の標準原液を調製した。各標準原液をメタノールに溶解し、各化合物の濃度を5 μ g/mL に調製したものを混合標準溶液とした。内標準溶液は、シマジン-d₁₀ をメタノールに溶解し、10 μ g/mL としたものをを用いた。

固相抽出装置は日本ミリポア製 Waters Sep-Pak Concentrator を、固相抽出マニホールドは J & W 製をそれぞれ使い、カラムは野村化学製 Develosil C30-UG-5 (2.0 mmI.D. x 150 mm), LC/MS は島津製 LC/MS 2010A を用いた。固相は Sep-Pak Plus PS-2 (Waters 製, 充填量 265mg) 及び Spelclean ENVI-Carb (スペルコ製, 充填量 250mg) を使い、PS-2 は予めアセトン 5mL に続いて超純水 5mL で、ENVI-Carb はメタノール 5mL に続いて超純水 5mL でそれぞれ洗浄して抽出に用いた。

2.2 操作

PS-2 (1段目) 及び ENVI-Carb (2段目, 3段目)2本を連結し、水試料500mLを5mL/min で通水する。水3mLで洗浄後 PS-2 はアセトン6mL, ENVI-Carb はメタノール10mLを用いて溶出する(バックフラッシュ)。各溶出液を合わせて穏やかに窒素を吹き付けて溶媒を除去した後、溶離液Aを加えて1mLとする。内標準(シマジン-d₁₀)を添加し、表3の条件で農薬類を定量する。

表3 LC/MS 測定条件

LC/MS	島津製 LCMS 2010A
カラム	野村化学製 Develosil C30-UG-5 (2.0 mmI.D. x 150 mm)
移動相	溶離液 A: 水-酢酸溶液 98.8:0.2, v/v% 溶離液 B: アセトニトリル-酢酸溶液 98.8:0.2, v/v%
グラジエント	溶離液A→溶離液 B (0分→15分) の後, 5分保持
流量	0.2 mL/min
注入量	10 μ L
カラム温度	40 °C
イオン化モード	ESI(+), ESI(-)

3. 結果及び考察

3.1 MS 条件の検討⁷⁾

LC/MSにおける測定モード及びモニターイオンを検討するため、フローインジェクション法により対象農薬類を測定した。移動相は、①0.2%酢酸:0.2%酢酸含有アセトニトリル=50:50及び②10mM酢酸アンモニウム:アセトニトリル=50:50を用い、それ

ぞれESI/MS及びAPCI/MSの各イオン化法で測定を行った。結果を表4に示す。メトリブジンの分解化合物であるデアミノジケトメトリブジン(DADKM)及びジケトメトリブジン(DKM)はESI/MS及びAPCI/MSのネガティブモードにおいて、これらを除く15化合物はESI/MS及びAPCI/MSのポジティブモードにおいてそれぞれ検出することが可能であった。また、ポジティブモードで検出された15化合物のうち、DAM及びHPはESI/MS及びAPCI/MSのネガティブモード、メトリブジンはAPCI/MSのネガティブモードにおいても、それぞれ検出可能であった。各検出モード及び各移動相におけるベースピークイオンの検出強度を比較した例を図2に示す。APCI/MSとESI/MSにおける感度を比較すると、DEA及びDIAではほぼ同程度の感度であったが、その他の農薬類ではAPCI/MSの感度はESI/MSの1/2～1/5程度であった。また、移動相については①の移動相を用いた場合、②に比べて同程度～3倍程度の感度で検出された。以上のことから、一斉分析の条件としては移動相①を用いたESI/MS法を選択することとし、DADKM及びDKMはネガティブモードで、その他の15化合物はポジティブモードで測定することとした。このように対象化合物の大部分がポジティブモードで感度よく検出された理由としては、いずれもプロトンの付加しやすい窒素原子を有することによるものと考えられた。ESI/MSでは、いずれのモードでも疑分子イオン $[M+H]^+$ または $[M+H]^-$ がベースピークとして検出され、ポジティブモードでは、この他にアセトニトリル付加体 $[M+H+CH_3CN]^+$ 等が検出された。各化合物の定量イオンは、DDAを除く16種の農薬類では擬分子イオン、DDAについては妨害の少ないアセトニトリル付加体を選択した。

表4 対象化合物の検出モード及び検出イオン⁷⁾

No. 化合物名	検出モード	ESIにおいて検出されたイオン***
1 アトラトン	ESI(+)*, APCI(+)	212(BP) $[M+H]^+$, 253
2 アトラジン	ESI(+), APCI(+)	216(BP) $[M+H]^+$, 218, 257, 259
3 DADKM	ESI(-)**, APCI(-)	168(BP) $[M-H]^-$
4 DAM	ESI(+), ESI(-), APCI(+), APCI(-)	200(BP) $[M+H]^+$, 241
5 DEA	ESI(+), APCI(+)	188(BP) $[M+H]^+$, 190, 229, 231
6 DDA	ESI(+), APCI(+)	146(BP) $[M+H]^+$, 187, 102
7 DDHA	ESI(+), APCI(+)	128(BP) $[M+H]^+$, 255
8 DEHA	ESI(+), APCI(+)	170(BP) $[M+H]^+$, 399
9 DIA	ESI(+), APCI(+)	174(BP) $[M+H]^+$, 176, 215, 217
10 DIHA	ESI(+), APCI(+)	156(BP) $[M+H]^+$, 311
11 DKM	ESI(-), APCI(-)	183(BP) $[M-H]^-$
12 HA	ESI(+), APCI(+)	198(BP) $[M+H]^+$, 239
13 HP	ESI(+), ESI(-), APCI(+), APCI(-)	212(BP) $[M+H]^+$, 253
14 HS	ESI(+), APCI(+)	184(BP) $[M+H]^+$, 225
15 メトリブジン	ESI(+), APCI(+), APCI(-)	215(BP) $[M+H]^+$, 256
16 プロパジン	ESI(+), APCI(+)	230(BP) $[M+H]^+$, 232, 271, 273
17 シマジン	ESI(+), APCI(+)	202(BP) $[M+H]^+$, 204, 243, 245

*(+);ポジティブ **(-);ネガティブ ***No.3, No.11はネガティブ、他はポジティブモード

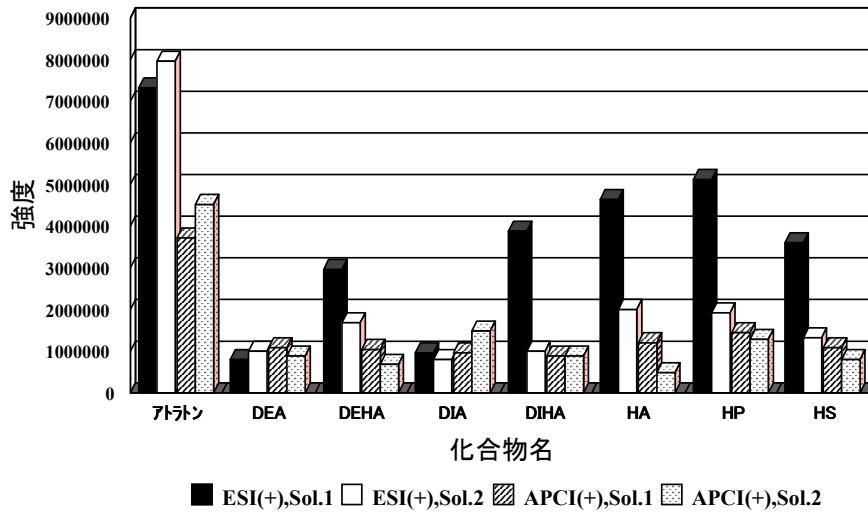


図2 各検出条件によるベースピーク強度

Sol.1 : 0.2%酢酸/0.2%酢酸含有アセトニトリル (50/50)

Sol.2 : 10mM 酢酸アンモニウム/アセトニトリル (50/50)

3.2 LC条件の検討

LCの分離カラムとしてC₁₈カラム (Inertsil ODS-3) 及びC₃₀カラム (Develosil C30-UG-5) を用いて、農薬類の分離条件を検討した。その結果、前者のC₁₈カラムを用いた場合には、DDHA、DEHA及びDIHAの保持ができなかった。一方、C₃₀カラムでは3化合物とも保持が可能であり、表3のLC/MS条件によって対象農薬類を良好に分離することができた。トリアジン系農薬のマスクロマトグラム例を図3に、モニターイオン及び保持時間を表5に示す。

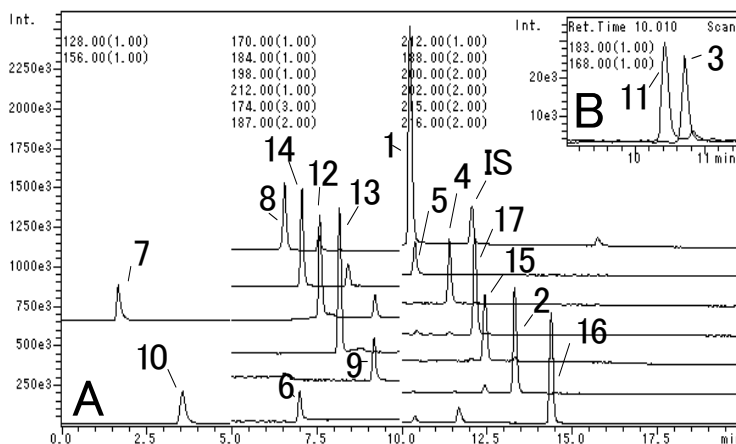


図3 対象化合物のクロマトグラム例⁸⁾

(A: ESI-positive, B: ESI-negative)

各化合物の検量線の直線性は図4に示すように、検出下限値から 1000 pg までの範囲で概ね良好であった ($r>0.995$)。

表 5 モニターイオン及び保持時間⁸⁾

No.	化合物名	定量イオン [ESI測定モード]	保持時間 (分)
1	アトラトン	212 [M+H] ⁺	10.3
2	アトラジン	216 [M+H] ⁺	13.3
3	DADKM	168 [M-H] ⁻	10.7
4	DAM	200 [M+H] ⁺	11.4
5	DEA	188 [M+H] ⁺	10.4
6	DDA	187 [M+H+CH ₃ CN] ⁺	7.0
7	DDHA	128 [M+H] ⁺	1.7
8	DEHA	170 [M+H] ⁺	6.6
9	DIA	174 [M+H] ⁺	9.2
10	DIHA	156 [M+H] ⁺	3.9
11	DKM	183 [M-H] ⁻	10.4
12	HA	198 [M+H] ⁺	7.7
13	HP	212 [M+H] ⁺	8.2
14	HS	184 [M+H] ⁺	7.1
15	メトリブジン	215 [M+H] ⁺	12.5
16	プロパジン	230 [M+H] ⁺	14.4
17	シマジン	202 [M+H] ⁺	12.1
IS	シマジン- <i>d</i> ₁₀	212 [M+H] ⁺	12.1

IS:内標準

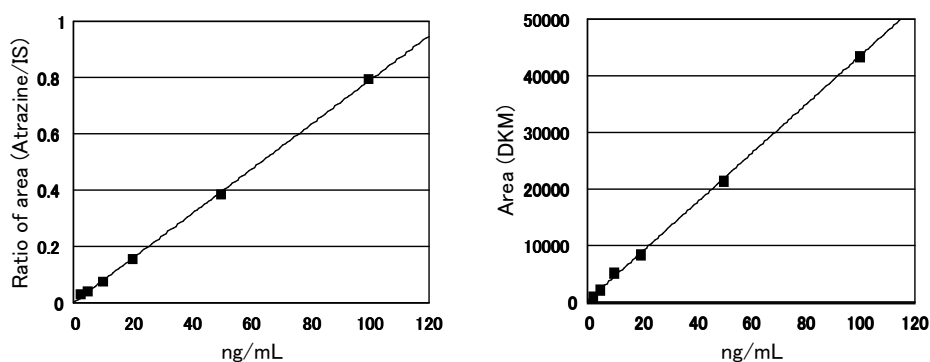


図 4 検量線の例 (アトラジン及び DKM)⁷⁾

3.3 固相抽出条件の検討

3.3.1 溶出溶媒の検討

固相カートリッジ（PS-2及びENVI-Carb）からの溶出溶媒を検討するため、対象化合物各0.5 µgを10mLの超純水に添加したものを固相に通水した後、各種の溶媒（16mL）で溶出し、溶出効率を比較した。各溶媒による対象物質の溶出効率を表6に示す。PS-2カートリッジについては、DDA, DDHA, DEHA 及びDIHAを除く化合物は、アセトン、メタノール、アセトニトリル、酢酸エチル及びジクロロメタンのうち、アセトンにより最も良好に溶出された。一方、DDA, DDHA, DEHA 及びDIHAはいずれの溶媒でも溶出効率が65%と低かったが、これらはいずれもPS-2カートリッジに通水後の水から検出されたことから、カートリッジによる吸着が不十分であることが原因であった。ENVI-Carbカートリッジについては、アセトン、メタノール、酢酸メチル及びジクロロメタンを比較した結果、メタノールによる抽出効率が最も高かった。以上より、PS-2はアセトンを用いて、ENVI-Carbはメタノールを用いて溶出することとし、溶出溶媒量を検討した結果、PS-2からはアセトン6mL、ENVI-Carbからはメタノール10mLでそれぞれ対象化合物の溶出が可能であった。

表6 各溶媒による対象物質の PS-2 及び ENVI-Carb からの溶出効率 ⁸⁾

No. 化合物名	PS-2 溶出効率 ^a (%)					ENVI-Carb			
	A ^b	Mc	An ^d	Ea ^e	DCM ^f	M	MA ^g	DCM	A
1 アトラトン	98	77	91	78	83	98	99	94	104
2 アトラジン	103	87	97	83	80	99	89	99	105
3 DADKM	102	-	-	-	-	103	107	96	109
4 DAM	97	88	98	80	87	96	74	14	104
5 DEA	97	99	102	88	95	103	96	111	103
6 DDA	38	30	45	31	41	97	97	97	112
7 DDHA	3	2	2	1	1	84	92	85	34
8 DEHA	53	59	61	38	15	97	31	17	31
9 DIA	101	95	104	95	102	101	109	108	95
10 DIHA	19	16	17	11	7	93	15	10	5
11 DKM	98	-	-	-	-	102	99	69	96
12 HA	103	86	83	74	11	96	47	20	45
13 HP	85	97	91	82	6	98	82	61	81
14 HS	90	81	77	63	4	85	35	20	38
15 メトリブジン	107	98	110	93	104	95	91	86	82
16 プロパジン	100	87	96	67	93	102	96	94	102
17 シマジン	102	86	90	80	76	99	103	103	95

a 添加量 0.5 µg, b アセトン, c メタノール, d アセトニトリル,
e 酢酸エチル, f ジクロロメタン, g 酢酸メチル

3.3.2 抽出効率の比較

2個の固相カートリッジを連結し、対象化合物各0.1 µgを添加した地下水及び河川水を通水した時の各カートリッジによる抽出効率を検討した。検討には、①ENVI-Carb を2個連結したもの、及び②PS-2（1段目）及びENVI-Carb（2段目）を連結したものをを用いた。結果を図5に示す。

①ENVI-Carb 2段の場合は地下水及び河川水ともに対象化合物の抽出効率は70%以上と概ね良好であった。しかし、地下水と河川水を比較すると、各化合物の抽出効率はいずれも河川水の方が低く、試料中の共存物質の影響を受けやすい可能性が考えられた。

一方、②PS-2及びENVI-Carb の場合は、地下水では概ね良好であったが、河川水ではDDHAの回収率が不十分であった。しかし、地下水と河川水の抽出効率を比較すると、PS-2で抽出が困難である4化合物（DDA, DDHA, DEHA 及び DIHA）以外の対象化合物は、いずれの試料でもほぼ同様の抽出効率が認められた。従って、ENVI-Carbに比べてPS-2の方が試料中の共存物質の影響を受けにくく、安定した抽出効率を得られる可能性が考えられた。前述の①ENVI-Carb 2段の結果から、DDA, DDHA, DEHA 及び DIHAについてはいずれも①ENVI-Carb 2段を用いることで良好な抽出効率を得られていることから、抽出方法としては、PS-2に続いてENVI-Carb 2段を組み合わせる方法を採用した。

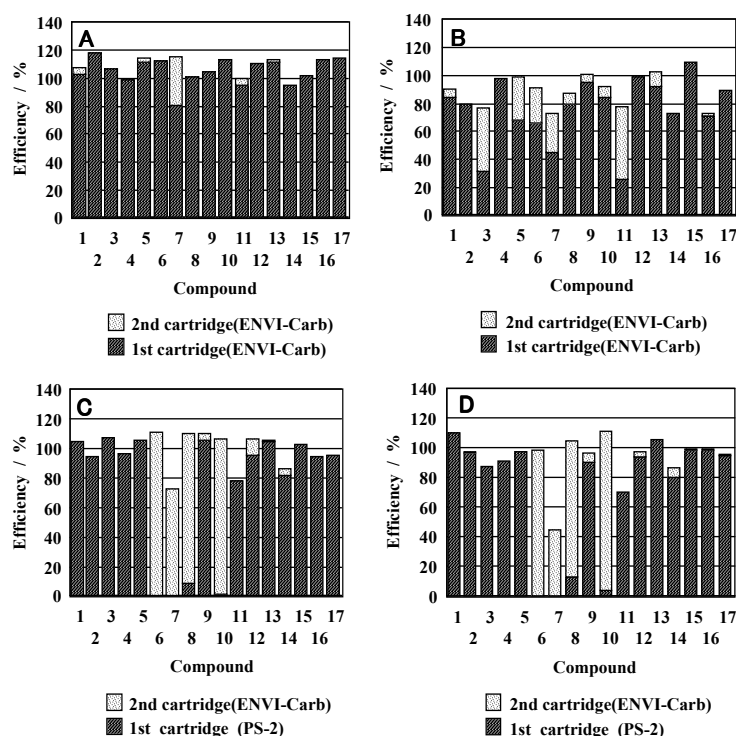


図5 地下水 (A,C) および河川水 (B,D) に添加した対象物質の2段カートリッジによる抽出効率 (添加量 0.1 µg, $n = 4$)⁸⁾

3.3.3 添加回収試験

地下水及び河川水について添加回収試験を行った結果を表7に示す。4回繰り返し測定回収率は地下水では86～111%、河川水では73～111%と、いずれも良好な結果が得られた。また、相対標準偏差も2.2～11% (n=4) と良好であった。本法により地下水試料を測定した結果、一部の試料においてシマジン、HS、DIA及びDDAが0.1～2.0 µg/Lの濃度範囲で検出された。これらの結果から、本法は実試料への適用が可能であると考えられた。

表7 添加回収試験結果⁸⁾

No. 化合物名	地下水		河川水		LOD ^c (ng/L)
	Rec. ^a (%)	RSD ^b (%)	Rec. (%)	RSD (%)	
1 アトラトン	105	6.7	110	4.1	0.2
2 アトラジン	95	4.5	98	4.6	1.6
3 DADKM	107	7.4	88	8.9	10
4 DAM	96	3.6	92	2.2	2.4
5 DEA	105	5.2	98	3.2	5.0
6 DDA	111	2.2	99	10	28
7 DDHA	92	11	73	11	5.0
8 DEHA	110	2.9	105	7.8	2.4
9 DIA	110	5.4	96	5.7	5.0
10 DIHA	106	3.0	111	2.8	2.4
11 DKM	88	11	85	8.1	5.0
12 HA	107	6.8	98	8.0	5.0
13 HP	105	6.1	106	5.3	2.0
14 HS	86	8.8	87	7.4	2.0
15 メトリブジン	103	2.5	100	4.2	2.4
16 プロパジン	95	8.1	100	4.9	0.6
17 シマジン	96	2.4	96	5.9	2.4

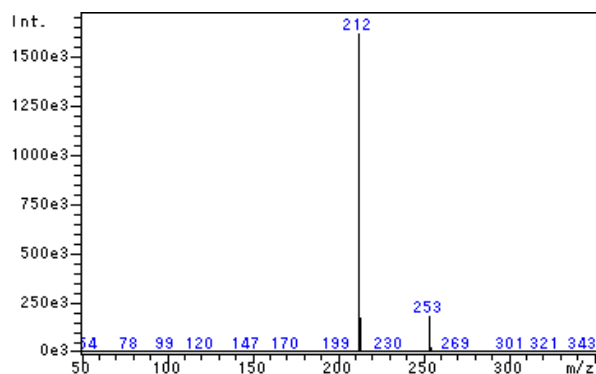
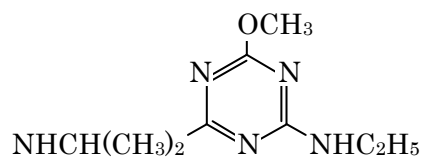
a 添加量 0.1 µg (n=4), b 相対標準偏差, c 検出下限値

参考文献

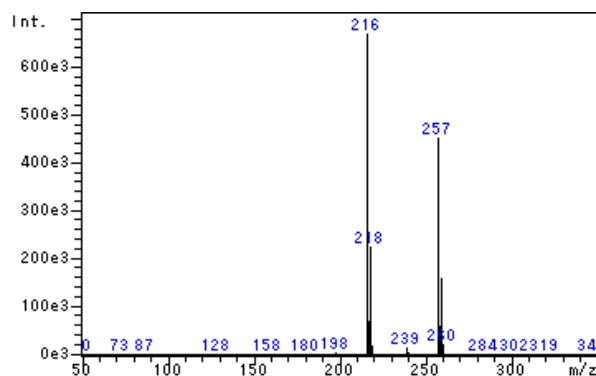
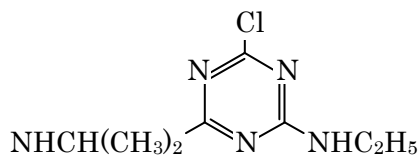
- 1) Barrett, M. R.: The environmental impact of pesticide degradates in groundwater. Symposium Series No.630, Chapter 16, pp. 200-225, American Chemical Society, Washington DC, 1996.
- 2) Crescenzi C., Di Corcia, A., Guerriero, E. and Samperi, R.: Development of multiresidue method for analyzing pesticide traces in water based on solid-phase extraction and electrospray lipid chromatography mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 479-488, 1997.
- 3) LC/MS 研究会: LC/MS の環境化学分析への応用. 全国公害研会誌, **25** (3), 102-128, 2000.
- 4) 田辺顕子, 家合浩明, 川田邦明, 北嶋永一: LC/MS を用いた環境水中の農薬類分析, 日本分析化学会第 50 年回講演要旨集, pp.334, 2001.
- 5) Scribner, E. A., Thurman, E. M. and Zimmerman, L. R.: Analysis of selected herbicide metabolites in surface and ground water of the United States. *The Science of the Total Environment*, **248**, 157-167, 2000.
- 6) Pichon, V., Chen, L., Guenu, S. and Hennion, M.-C.: Comparison of sorbents for the solid-phase extraction of the highly polar degradarion products of atrazine (including ammeline, ammelide and cyanuric acid). *J. Chromatogr. A*, **711**, 257-267, 1995.
- 7) 田辺顕子, 川田邦明: 環境水中の農薬及び関連化学物質の分析, 全国環境研会誌, 28, 229-234, 2003.
- 8) Tanabe, A. and Kawata, K.: Determination of triazine pesticides and related compounds in environmental water by liquid chromatography-mass spectrometry. *Analytical Sciences*. **20**, 227-230, 2004.

参考図：対象化合物のマススペクトル

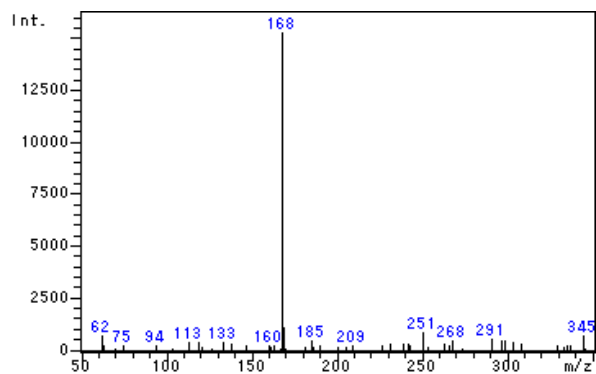
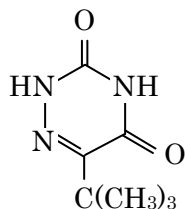
1 アトラトン



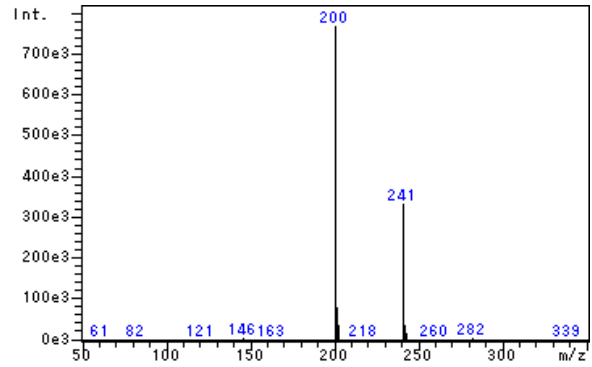
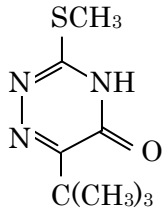
2 アトラジン



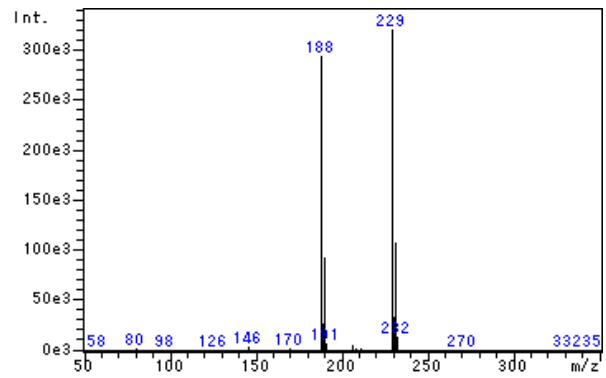
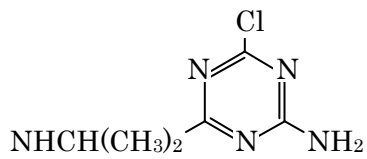
3 デアミノジケトメトリブジン (DADKM)



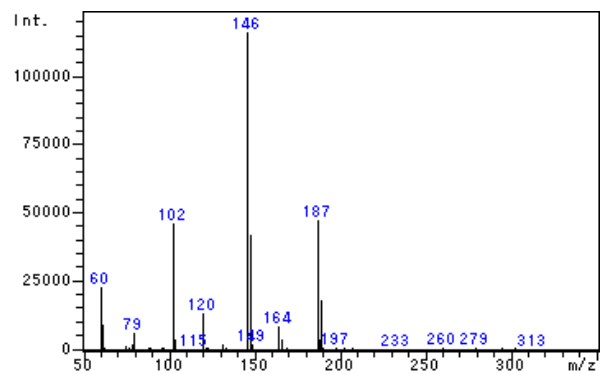
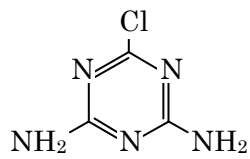
4 デアミノメトリブジン
(DAM)



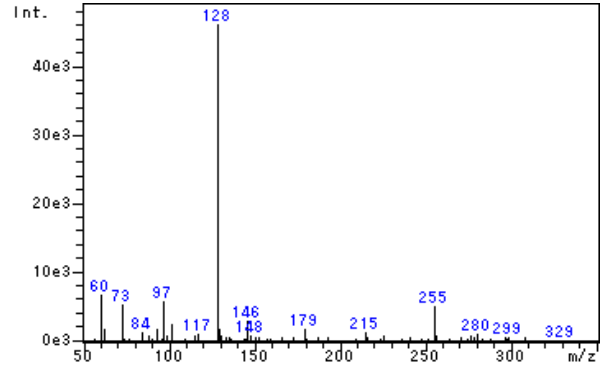
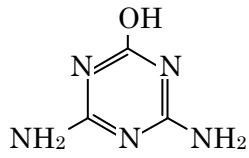
5 デエチルアトラジン(DEA)



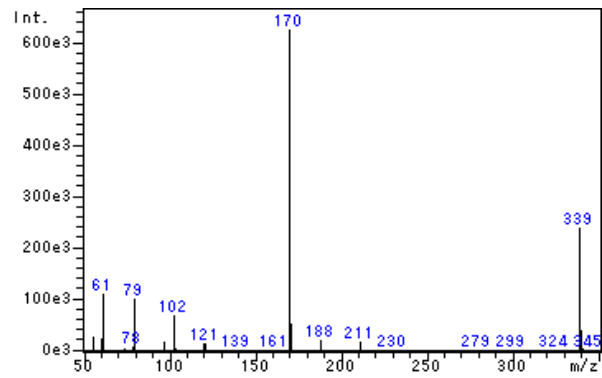
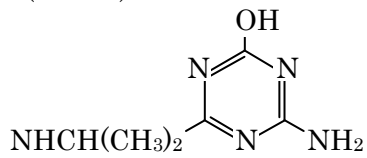
6 デエチルデイソプロピルアトラジン
(DDA)



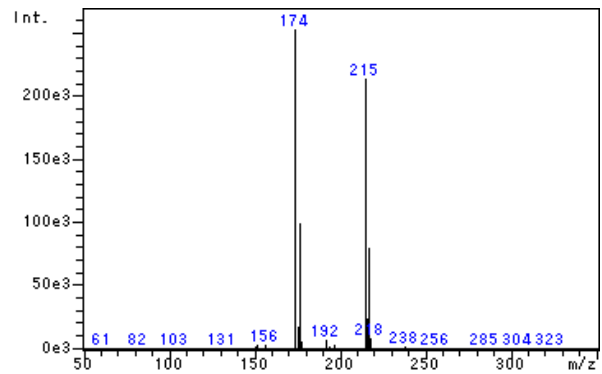
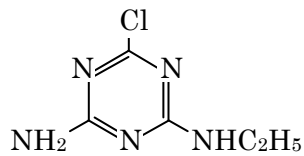
7 デエチルデイソプロピルヒドロキシアトラジン
(DDHA)



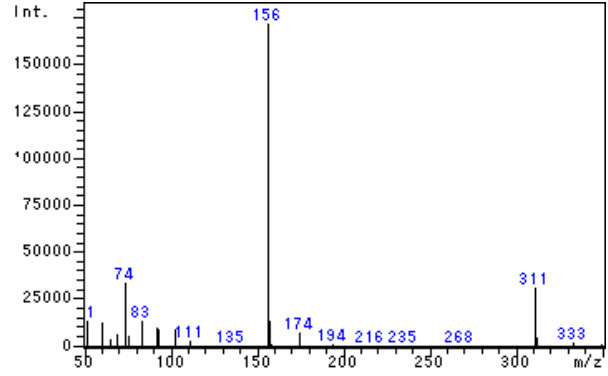
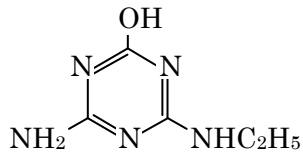
8 デエチルヒドロキシアトラジン
(DEHA)



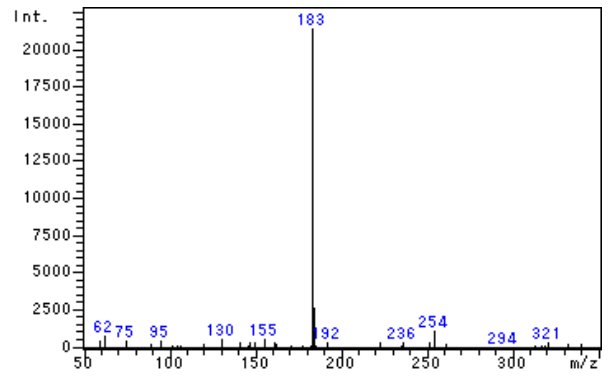
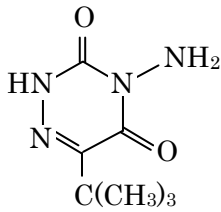
9 デイソプロピルアトラジン
(DIA)



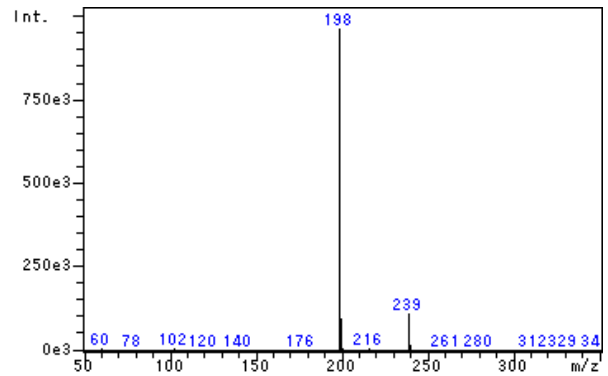
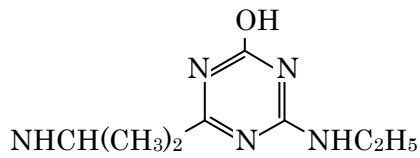
10 デイソプロピルヒドロキシアトラジン
(DIHA)



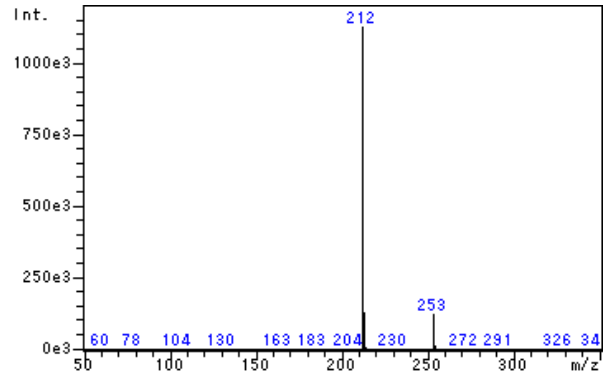
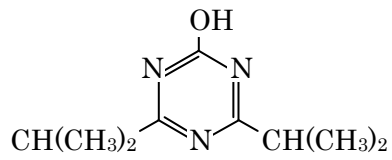
11 ジケトメトリブジン
(DKM)



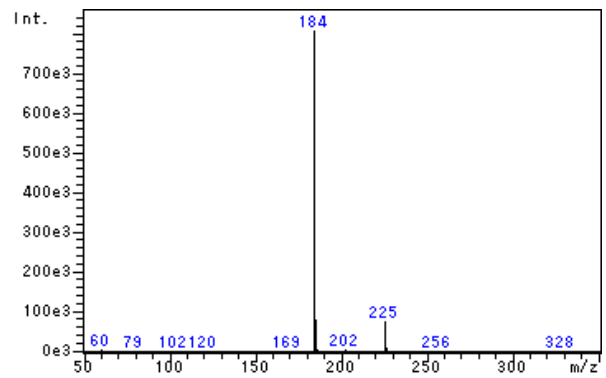
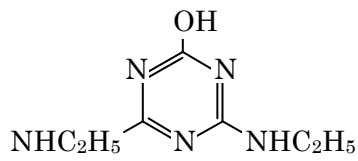
12 ヒドロキシアトラジン
(HA)



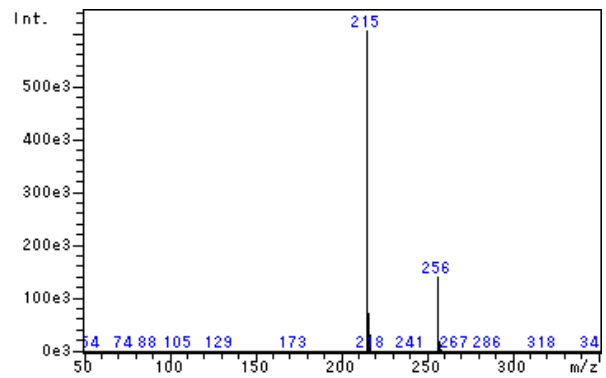
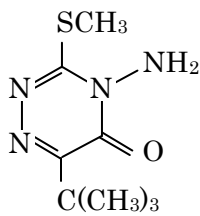
1 3 ヒドロキシプロパジン
(HP)



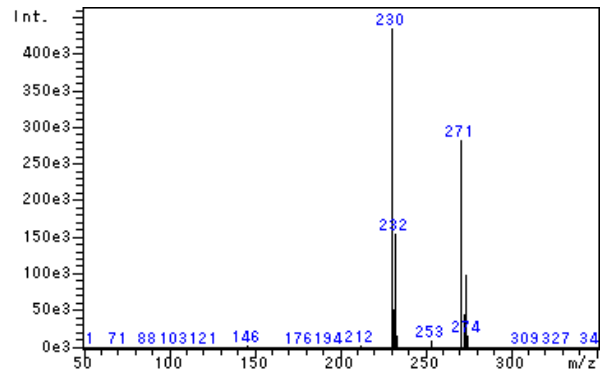
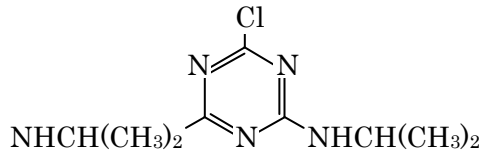
1 4 ヒドロキシシマジン
(HS)



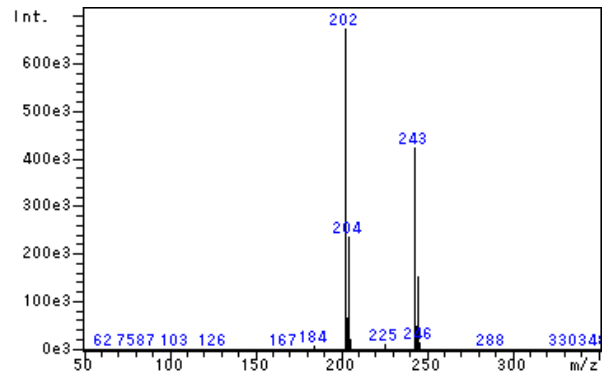
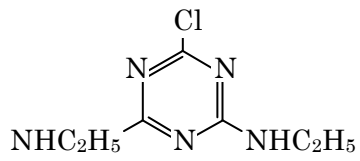
1 5 メトリブジン



1 6 プロパジン



1 7 シマジン



IS シマジン-d10

