# 特集「月惑星探査の来たる10年:第二段階のまとめ」

# 火星生命探査機器群提案

―細胞,アミノ酸,メタン検出を目的とした―

山岸 明彦<sup>1</sup>, 吉村 義隆<sup>2</sup>, 長沼 毅<sup>3</sup>, 宮川 厚夫<sup>4</sup>, 出村 裕英<sup>5</sup>, 豊田 岐聡<sup>6</sup>, 本多 元<sup>7</sup>, 小林 憲正<sup>8</sup>, 三田 肇<sup>9</sup>, 大野 宗祐<sup>10</sup>, 石丸 亮<sup>10</sup>, 小林 喬郎<sup>11</sup>, 戸野倉 賢一<sup>12</sup>, 石上 玄也<sup>13</sup>, 佐々木 晶<sup>14</sup>, 宮本 英昭<sup>15</sup>

(**要旨**) 日本のアストロバイオロジーの研究者グループはJAMP(Japan Astrobiology Mars Project)と呼ばれる火星での生命探査計画を準備中である。本稿ではまず、火星での生命探査に焦点を絞り、これまでの生命関連探査とJAMP 計画を紹介する。ついで、火星生命探査に用いる3つの機器(蛍光顕微鏡、アミノ酸分析装置、メタン測定装置)を提案する。

### 1. はじめに

近年の探査により、火星表層には、かつて大量の液体の水が存在していたこと、温暖湿潤な気候がある程度長期間保たれていたこと、そして火星は強い磁場を保持していたことが明らかにされた。これらを端的にまとめると、生命が生まれた頃の地球と極めて類似した環境を火星が持ち合わせていたという事に他ならない。こうした理由から、我々地球生命がどこから来て、どのような位置づけを持つかという究極的な問いに答えるために、火星は最も重要な研究対象であるといえる

火星におけるメタンの発見と[1], 地球におけるメタン酸化鉄還元細菌の発見[2]から, 我々は火星表面

- 1. 東京薬科大学生命科学部
- 2. 玉川大学農学部
- 3. 広島大学大学院生物圏科学研究科
- 4. 静岡大学工学部
- 5. 会津大学コンピュータ理工学部
- 6. 大阪大学大学院理学研究科
- 7. 長岡技術科学大学
- 8. 横浜国立大学大学院工学研究院
- 9. 福岡工業大学工学部
- 10. 千葉工業大学惑星探査研究センター
- 11. 福井大学工学研究科
- 12. 東京大学大学院新領域創成科学研究科
- 13. 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所
- 14. 国立天文台
- 15. 東京大学総合研究博物館

yamagish@toyaku.ac.jp

において現在もまだメタン酸化鉄還元細菌(化学合成 微生物の一種)が生存しうるのではないかと推定するに至った[3,4]. この菌はメタンを生成するメタン菌とは全く別の菌である. メタン菌はメタン生成に必要な栄養源である水素を地下起源とするので地下深部に生育する可能性が高い. それに対してメタン酸化菌は、メタンがありその他の条件が整えばどこでも生育可能である. メタンは地下で生成して、地表を通過するはずである. したがって、メタン酸化菌は次に述べる微生物生存条件が満足されれば表層付近で生育する可能性がある.

表1に火星表層環境と地球上の微生物が生存可能な範囲をまとめた[3], また微生物の解説は別稿に記載した[4]. 火星は過酷な環境ではあるが、地球上の微生物が十分生存可能な環境といえる。表1の環境要因のなかで、紫外線は最も有害である。表層では、どのような菌も数分で紫外線により死滅する。しかし、紫外線は様々な物質によって吸収されるので、数cmの薄い火星土壌に覆われるだけで、火星表面も十分生育可能な環境となる。実際火星環境を模擬した実験から、地球微生物の数十日以上の生存が報告されている[5]. 従って、メタンと酸化鉄のような酸化型物質の両者がある場所であれば、数センチメートル程度の深さでも微生物は生存している可能性がある。

ただし、メタンの存在は確定しているわけでは無く,

Factor	Limit for terrestrial life Measurement/estimate on M		
Gravity	$\sim 0$ to unknown higher g	0 to unknown higher g 0.376 g	
Temperature	Active from $-20^{\circ}$ C to $122^{\circ}$ C	to 122℃ -87℃ to 20℃	
Pressure	Survivable lowest: unknown	Atmosphere 0.4 to 0.87 kPa	
	Survivable highest: 1.6 GPa	(ca. 6/1000 of the Earth's)	
Vacuum	Survivable	0.4 kPa	
Salinity (NaCl%)	0 to >30% (saturation)	Evaporites	
Water activity	$\sim 0.6$ (bio-activity) $\sim 0$		
(Desiccation)	$\sim 0$ (survival)		
UV radiation	$\sim$ 5000 J m $^{ ext{-}2}$	$\sim 5000~\mathrm{J~m^{2}}$ $\sim 20~\mathrm{W~m^{2}}$	
Ionizing radiation	∼ 20000 Gy	0.4 mGy day <sup>-1</sup>	
	(1440 Gy day <sup>-1</sup> )		
рН	-0.06 to $12.5$	$7.7 \pm 0.5$	
Redox potential	Limits undefined	its undefined Highly oxidizing	

表1: Limits for terrestrial life and measured/estimated values on Mars.

表2:色素による細胞、有機物の識別.

用いる色素			
膜透過性でタンパク 質様物質を染色	膜不透過性でタンパ ク質様物質を染色	触媒反応により染色	判定
染色	染色	染色	死細胞あるいは触媒作用を持つ 有機物.
染色	非染色	染色	細胞である可能性が極めて高い.
染色	非染色	非染色	細胞である可能性が高いが,何らかの非生物的膜構造の可能性 もある.
染色	染色	非染色	死細胞あるいは有機物(生物, 非生物由来)
非染色	染色	染色	有機の触媒反応(なさそうなパ ターン)
非染色	非染色	染色	無機の触媒反応

その測定結果の報告に対する疑問も報告されている [6,7]. しかし後述するように、Viking探査結果の再解 釈がすすみ、欧米は有機物と生体関連物質、メタンの 探査をMars Science Laboratory mission(MSL) およ びExoMars等において推進している。

また,近年火星には最近地下から流出した水らしき 特徴が複数回撮影されている[8-11]. 水があればもち ろん,メタンのあるなしにかかわらず,そこに微生物 が生存している可能性は極めて高い.

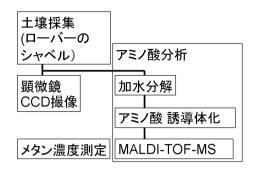
こうした状況から, 我々は火星地下深部を掘削する 必要が無いという点を世界で初めて指摘するとともに, 火星において生命を直接探査することを, 現在の技術 レベルでも十分に実現可能な手法を用いて,世界に先駆けて提案することとした. なお計画の特性から,火星表面における有機物や地質探査も同時に行うことができると考えている[3,4].

# 2. 火星での生命探査計画

#### 2.1 Viking計画における生命活動探査

Viking計画では生命活動を検出しようとする実験が3つ行われた. それらは, 加熱気体放出(PR: Pyrolytic Release), 気体交換(GE: Gas Exchange),

図1: 火星生命探査で計画中の3つの測定装置(顕微鏡, アミノ酸 分析装置, メタン濃度測定装置).



標識放出(LR: Labeled Release)の三つである. これらの内の最初の2つでは生物反応は検出されなかったが. 最後の一つで生物反応らしい結果が検出された.

まず加熱気体放出実験では、光合成反応が検討された。採集した土壌標品を放射性標識したCO₂とCOの雰囲気に置いて光照射下で放射性炭素の取り込みを行わせた。合成された有機物を635℃で熱分解して放出される放射性炭素の量を定量したところ放射性炭素が検出された。しかし、90℃で熱処理した標品でも放射性炭素が検出されたことから、この反応は火星表面で太陽光を浴びている土壌の化学反応による非生物的な反応であるとされた[12].

気体交換実験では、採集した土壌標品に有機物を含む栄養培地を添加して、発生する気体を分析することから従属栄養生物の存在が検討された、栄養培地の添加後にCO2の放出が見られたが、繰り返し添加するとCO2発生量は回数をおって低下した、そこでCO2の発生は栄養培地中有機物と火星土壌中の酸化鉄との反応によるものと推定された[13].

標識放出実験では、有機物を基質とした呼吸の検出が検討された。放射性炭素で標識した栄養培地を土壌標品に添加し、放射性炭素の放出が計測された。土壌への栄養培地の添加後、放射性炭素の放出が60火星日以上継続した。岩石下から採集された土壌でも同様の放出が見られたので、太陽光由来で蓄積した過酸化物による反応ではない。また、160℃あるいは50℃での熱処理によって放出は押さえられた。こうした現象は、放射性放出が生物由来の反応であることを示唆している[14].

こうした実験をまとめた全体評価では、Vikingの

実験結果から火星土壌中に生命が存在するともしないとも結論できないとされた[15]. しかしこれらの結果を評価して、現在の火星に生命存在の証拠はない、という否定的な見解も表明された[16]. 何れにしても、Vikingの結果は全体としては有機物が検出されなかったこと(後述)が重視されて否定的な結果と受け取られ、欧米による火星探査はその後「Follow the Water」を合い言葉に進んだ. しかし、近年になり Viking結果の再検討が進んだ. MSLでは合い言葉が「Seeking Signs of Life」に変わり、生命関連の有機物探査が計画されている.

### 2.2 JAMP計画での顕微鏡を用いた生命探査

先ず. 火星に現在も微生物が生存しているかどうか が問題である. 最近, 火星大気中にメタンが検出され た[1]、メタンは火星表面の酸化鉄等の酸化物質との 組み合わせで生育の基質として利用可能な化合物であ る. 地球上ではメタンと酸化鉄をエネルギー源として 生育する微生物が見つかっている[2]、メタンと酸化 鉄を利用して火星表面で生育する微生物を探査しよう というのが JAMP 計画の提案である。普通メタン菌 と呼ばれる菌はメタンを生成する菌の事をいう、仮に 火星のメタンがメタン菌由来だとしても、メタン生成 は地下深くで進行していると想定されるため、その探 査は困難である.しかし、メタン酸化菌はメタン菌と は全く異なる菌で、酸素がない条件でも嫌気的にメタ ンを酸化することで生育する. メタンがある場所であ れば、むしろ酸化鉄のある火星表面付近に生育してい る可能性が高い. したがって現在の探査技術で十分探 査可能である.

また、火星環境は過酷ではあるが、地球生命であっても火星表面の環境で即座に死滅するわけではない。 実際、火星環境を模擬した環境で地球生物の生存を検討する実験が行われ、地球生命であってもかなりの長期間(数十日以上)火星環境で生存可能なことが報告されている[5].

また火星表面には現在においても、突発的もしくは繰り返して、液体が流出している可能性がある[8-11]. 地下に水が現在もあるならば、そこも微生物生育にとって有力な場所となる。地上における大気中水分量が極めて小さく、かつ大気が水を液体として保持できる温度圧力条件に無いことから、この液体の成分につい ては議論があるが、塩水であるとする説が有力となっている[17,18]. なお、繰り返し液体が流出していることが観察されている場所は南半球の低地に多く、しかも塩化物堆積物が見つかっている場所[19]と重複している場合が多いことは、本提案における探査地域を検討する上で重要であると考えている。

IAMP計画では、火星生命の検出をできるかぎり生 命の定義にしたがって行おうと計画している[3.4]。生 命の定義は研究者によって様々であるが、我々はA. 膜に囲まれている. B. アミノ酸等でできた高分子を もっている、C. 代謝を行っている、の三つを指標に する予定である. これまでに生物学研究の為に開発さ れた種々の蛍光色素の中から、色素の特性の検討を行 った. その結果. 膜に囲まれているアミノ酸由来の高 分子でできた構造体を検出する色素の組み合わせを見 いだしている.この色素の組み合わせを用いると. DNA を持たない細胞であっても検出可能である。また、 この色素の組み合わせで死細胞と、細胞膜の透過性が 高まっている生細胞を区別して観察する事ができた. さらに, 生命の特徴として, 様々な化学反応を行って 細胞を維持している点がある. 化学反応は酵素とよば れる生体触媒で触媒されている。そこで、代表的酵素 であるエステラーゼの反応によって蛍光を発する蛍光 色素を用いることによって、「細胞」の触媒活性を検 出する. そのほか、アミノ酸や遺伝物質を検出する色 素等を組み合わせることから、地球外生物「細胞」を 検出する計画である. また, 蛍光顕微鏡を用いる方法 は検出感度も大変高く、1グラム土壌あたり10から 100細胞程度の検出が可能であろうと予測している.

顕微鏡を地球内外の生命探査に用いようというアイデアは新しくは無いがこれまで顕微鏡を用いた宇宙での生命探査は実施されていない。その理由は不明であるが、その一つとして、地球外の生命をどのような形でどのように検出すれば生命といえるか、と言う点が自明では無い点がある。JAMP計画では、上述のように生命の定義にできる限り従って、様々な生物的特徴を検出する蛍光色素をもちいて火星で微生物細胞を直接観察する事を提案している[3.4].

まだ火星表面におけるメタンの存在は確定したもの とは言えないが、上述の様に液体の水が火星地下にあ るならばそこに微生物が生存し続けている可能性は高 い、また、蛍光顕微鏡は微生物だけでなく、隕石中に 含まれて火星に飛来する有機物も観察対象としている [3,4].

## 3. 火星での有機物探査

#### 3.1 Viking計画での火星有機物探査

Viking計画では1976年、火星表面において火星表面土壌試料の熱気化ガスクロマトグラフィ質量分析TV-GC-MS(TV: thermal volatilization, GC: gas chromatography, MS: mass spectrometry)が行われた[20]. この方法は、少量(100 mg程度)の固体試料を瞬時に高温(Viking計画では500℃)に加熱し、有機物を熱分解して、気化する揮発性成分をGC-MS分析するという方法である。MSとしては、二重収束磁場型質量分析装置が用いられた。分析装置そのものの感度は高く(ppb)微量の有機物を検出することができる。しかしViking計画で有機物は検出されず、火星表面土壌での有機物濃度は検出限界以下であるとされた[20].

しかし、その後 TV-GC-MS手法の問題点が指摘されている。すなわち、パラゴナイトを火星の模擬土壌として大腸菌を混ぜて分析すると、1グラムあたり数百万細胞の菌体であっても検出限界以下となることが指摘された[21]。また、火星表面で有機物検出をする際の問題点として、火星土壌中に含まれている鉄酸化物の存在がある。すなわち、鉄酸化物の共存下で熱分解を行うと、有機物が酸化され二酸化炭素となってしまう。Vikingの条件(500°C)では1グラム土壌あたり1 mgの有機物が含まれていても( $10^{10}$ 細胞に相当)検出できないことが報告された[22]。すなわち、Vikingの結果にもかかわらず、火星表面には有機物が存在する可能性が十分にあることになる。

そこで、欧米で今後計画されている火星探査計画では、いくつもの有機物探査装置が開発され火星表面での探査が計画されている。今後MSLではGC-QMS(四重極質量分析装置)で、またExoMarsではLife Marker Chipという抗体を利用した装置で、生物関連分子の検出が計画されている。これらの生命探査関連装置に関しては別論文[23](山岸2012)を参照されたい。

### 3.2 JAMPでのアミノ酸探査

これまで、有機物分析ではMSやGC-MSが用いら れて来た. これらの装置は低分子であれば感度も高く. 比較的小型の装置の作製が可能なことから火星探査計 画をはじめ多くの宇宙探査計画で採用されてきた. し かし、この方法による生物の分析には問題がある、そ れは、生物は高分子でできている可能性が高いという 点である。地球生物は70%が水、残りの大部分が高 分子(タンパク質20%、核酸5%)でできている. これ らの高分子は極性が高いので容易にイオン化せず質量 分析することができない. 生体高分子をそのままイオ ン化する方法は唯一MALDI(Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) 法である. この方法は、マト リックス(光を吸収してイオン化する基質)に試料をま ぜてイオン化する方法である.しかし.仮に地球生物 の細胞をまるごとMALDI分析したとすると、分子量 数千から百万以上の数千種類以上の高分子の混合物が 検出されるだけである. これを例えばケロジェンと区 別することは容易ではない.

そこで、JAMP計画では高分子を加水分解して分析することを提案している[3,4]. 地球上の生物細胞であれば、高分子は加水分解によって20種類のアミノ酸、5種類の核酸、十数種類の単糖、十数種類の脂肪酸とグリセロールに分解される. こうした分子の分子量は数十から数百であり、小型の質量分析装置の分析可能な大きさである. ただし、イオン化が困難なことは変わらない. そこで、何らかの誘導体化の後、GC-MSを行うか、あるいはイオン化してMS分析を行う検討をしている.

地球外生命が地球生命と同様に、アミノ酸や核酸からなる高分子化合物を利用しているかどうかはわからない。しかし、化学進化実験により非生物的な有機合成からアミノ酸は容易に合成されることがわかっている。さらに、多くの炭素質隕石[25,26]や月の岩石試料[27,28]、彗星塵[29]からアミノ酸が検出されている。地球以外の天体でも生命が存在するならばアミノ酸を利用する可能性は高いのではないかと考えている[3,4]しかし、アミノ酸の種類は、非生物的な化学進化実験でできるものと生物のアミノ酸で大きく異なっている。地球上の生物は生物種を問わず、20種類のL型アミノ酸を用いている。それに対して非生物的反応で合成さ

れるアミノ酸は非生物的アミノ酸を多く含み、D型と L型の混合物である. 生物はアミノ酸の合成を行う際 に、生体触媒(酵素)を用いている。ほとんどすべての 酵素は基質の立体構造に密着して結合し. 反応を触媒 するため、基質の鏡像異性体のどちらかとしか反応で きない、アミノ酸そのものも一連の酵素反応によって 合成されるため、鏡像異性体の両方を作ることは2重 の手間になる. そこで, 地球上の生物は基本骨格(中 心となる炭素)に対する鏡像異性体の一方, L型を用 いている[24]. これは、生物の進化の初期に獲得され た性質である. 地球外生物が地球と同じ種類のアミノ 酸を使うという必然性は無いかも知れない. しかし. D型とL型のアミノ酸を同時に使うと高分子であるタ ンパク質が特定の構造を維持できなくなるので、「細 胞」はどちらか片方のアミノ酸だけを使っているもの と考えられる[24]。一方、非生物的に合成されたアミ ノ酸の中には、D/L比が厳密で1でない物もあるが、 どちらか一方のアミノ酸が極端に多いものは知られて いない、そこで、どちらか片方のアミノ酸が有意に存 在すれば、火星に「生命」が存在することの極めて重 要な証拠となる。あるいは、地球生命の用いているア ミノ酸と異なるアミノ酸の組み合わせでできている 「細胞」が検出されるならば、地球外の生命であると 判定できる.

# 4. 火星生命探查装置開発提案

#### 4.1 メタン濃度測定装置

探査地のメタン濃度の測定を行う.メタンの赤外域の吸収線を利用し、大気中のメタン濃度を測定する. 遠隔分析型と高感度型の二種類の検討と宇宙および火 星環境対応を行う.

遠隔分析型は最長数十メートル先の岩石に赤外レーザーを照射し、吸収量を波長変調法で決定することにより、光路上のメタンガスの柱密度を決定する。遠隔分析型メタン探知機をナビゲーションに用いることにより、ローバーによる移動探査でのメタン噴出部分の探索効率を飛躍的に向上させることが出来る。すでに地上用として低質量(600グラム)低電力消費のメタン濃度測定装置が開発・製品化されているが、火星で観測されているメタン量は地球大気中のメタン分圧より

もずっと少ないため、地上用からの感度の向上が必要 であり、現在検討を行っている.

着陸地点の制約などを考えると、遠隔分析型で想定しているよりも高い感度が必要な可能性があるため、より感度の高い分析方式の検討も並行して行っている。高感度型では、岩石をレーザーの標的にする代わりに、二枚の対になった鏡の間をレーザー光に往復させることで光路長と感度を稼ぐ方式を検討している。MSLのガス観測装置でもこの方式が採用されている。対になった鏡を利用しキャビティリングダウン法という検出法を取り入れることにより[32]、いっそうの小型軽量化と高感度化を実現することができる。

### 4.2 蛍光顕微鏡自動撮像装置の開発

完成している[30]. これは観察視野の選択と焦点合わせに XYZ3軸のモーター駆動を用い、蛍光励起光源に LED, 検出素子に CCD 撮像素子を利用したものである. 現在、火星探査用にその改良を進めている。蛍光励起光源に出力10 mW程度のダイオードレーザー(375 nm, 405 nm, 488 nm)を、明視野観察用に LEDを用いる. 対物レンズには開口数0.6を用い、0.35 μm/ピクセルの分解能を得る. 感度は約4000光子/ピクセルとし、蛍光染色された10から100細胞程度の微生物細胞が検出できることを目指す. さらに、消費電力は最大時10 W、重量は3 kgを目標として作成している. 平成24年度中には1024×1024ピクセルの CCD 撮像素子を持つシステムとしてBBM を完成させる予定である.

すでに、プロトタイプの蛍光顕微鏡自動撮像装置は

#### 4.3 アミノ酸自動分析装置

アミノ酸自動分析は実験室内では、有機物抽出、加水分解、誘導化、LC分析あるいはGC分析として実施されている。高感度検出は蛍光色素を用いて行われている。しかし、火星での高感度分析を考えた場合には質量分析装置による検出との比較検討が必要である。アミノ酸加水分解は110℃ 24時間加熱で行われている。固体酸触媒の利用などの最適な加水分解条件を見出し、自動化装置を開発する。固相抽出と組み合わせ

る. 固体酸触媒の利用などの最適な加水分解条件を見出し,自動化装置を開発する. 固相抽出と組み合わせたアミノ酸誘導体化キットは商品としても販売されている. 検出部としては飛行時間型質量分析装置(TOF-MS)を用いる. TOF-MSは,豊田がこれまで宇宙機

を含め多くの実績を持つ装置である。極めて高い検出感度と質量分解能をもつ。質量範囲は制限無し、重量は20 kg以下、消費電力は50W以下を目指す。GC-TOF-MS、MALDI-TOF-MSとしての地上用小型高分解能質量分析計は既に完成しており(50 cm×60 cm×30 cm. 35 kg. 分解能3万以上)[31], この装置をベースにさらなる小型軽量化を図る。GC-TOFMSの場合、検出下限は10 ppb程度である。MALDIは一般的にはfmolやamolの分析が可能である。

# 参考文献

- [1] Mumma, M. J. et al., 2009, Science 323, 1041.
- [2] Beal, E. J. et al., 2009, Science 325, 184.
- [3] Yamagishi, A. et al., 2010, Biol. Sci. Space 24, 67.
- [4] 山岸明彦 2011, 惑星科学会誌「遊星人」20, 108.
- [5] Johnson, A. P., 2011, Icarus 211, 1162.
- [6] Lefèvre, F., 2009, Nature 460, 720.
- [7] Zahnle, K., 2011, Icarus 212, 493.
- [8] Miyamoto, H. et al., 2004, J. Geophys. Res. Planets 109(E6), 6008.
- [9] Miyamoto, H. et al., 2004, Geophys. Res. Lett. 31(13), 13701.
- [10] Malin, M. C. et al., 2006, Science 314, 1573.
- [11] McEwen, A. S. et al., 2011, Science 333, 740.
- [12] Horowits, N. H. and Hobby, G. L., 1977, J. Geophys. Res. 82, 4659.
- [13] Oyama, V. I. and Berdahl, B. J., 1977, J. Geophys. Res. 82, 4669.
- [14] Levin, G. V. and Straat, P. A., 1977, J. Geophys. Res. 82, 4663.
- [15] Klein, H. P., 1977, J. Geophys. Res. 82, 4677.
- [16] Margulis, L. et al., 1979, J. Mol. Evol. 14, 223.
- [17] Fairen, A. G. et al., 2009, Nature 459, 401.
- [18] Fastook, J. L. et al., 2012, Icarus 219, 25.
- [19] Osterloo, M. M. et al., 2008, Science 319, 1651.
- [20] Biemann, K. et al., 1977, J. Geophys. Res. 82, 4641.
- [21] Glavin, D. P. et al., 2001, Earth Planet. Sci. Lett. 185,
- [22] Navarro-Gonzalez, R. et al., 2006, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 103, 16089.
- [23] 山岸明彦, 2011, 月刊海洋 44, 272.

- [24] ヴォート, 2000, 基礎生化学(東京化学同人), 49.
- [25] Kvenvolden, K. et al., 1971, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 68, 486.
- [26] Cronin, J. R. and Moore, C. B., 1971, Science 172, 1327.
- [27] Harada, K. et al., 1971, Science 173, 433.
- [28] Brinton, K. L. and Bada, J. L., 1996, Geochim. Cosmochim. Acta 60, 349.
- [29] Elsia, J. E. et al., 2009, Met. Planet. Sci. 44, 1323.
- [30] Saito, T. et al., 1999, Proc. SPIE 3755, 24.
- [31] Shimma, S. et al., 2010, Anal. Chem. 82, 8456.
- [32] Fawcett, B. L. et al., 2002, Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 5960.