



研究ノート 波長スキャンキャビティリングダウン分光法を用いた水同位体分析計の測定精度について

著者	山中 勤, 恩田 裕一
雑誌名	筑波大学陸域環境研究センター報告
巻	12
ページ	31-40
発行年	2011-12
URL	http://doi.org/10.15068/00147083

波長スキャンキャビティリングダウン分光法を用いた 水同位体分析計の測定精度について

On Measurement Accuracy of Liquid Water Isotope Analyzer Based on Wavelength-Scanned
Cavity Ring-Down Spectroscopy (WS-CRDS)

山中 勤*・恩田 裕一**

Tsutomu YAMANAKA* and Yuichi ONDA**

I はじめに

従来、水試料の安定同位体分析に用いられる標準的手法は質量分析法であったが、近年になって吸収分光法の一つである波長可変半導体レーザー吸収分光法 (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy; TDLAS) が普及しつつある。この手法は、Kerstel *et al.* (1999) によって初めて水同位体比分析に適用され (芳村, 2009)、その後、水蒸気同位体比の航空機観測 (例えば、Webster and Heymsfield, 2003) や野外長期モニタリング (例えば、Lee *et al.*, 2005, 2006, 2007) などに用いられてきた。現在では、精度の向上やメンテナンスの容易化を図るために様々な技術開発がなされ、複数のメーカーで製品化されている。波長スキャンキャビティリングダウン分光法 (Wavelength-Scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy; WS-CRDS) は、そうした技術の中で最も有望視されているものの一つであり、複雑な前処理なしに高精度な同位体分析が可能であるとされている (例えば、Gupta *et al.*, 2009)。しかしながら、我が国での使用例は未だ少なく、機器の特性に関する知見の蓄積は十分とは言いがたい。そこで本報告では、WS-CRDS を用いた液体

水同位体分析計 (L1102-i, Picarro, CA, USA) の測定精度を検討し、また使用上の留意点等を概括する。

II WS-CRDS の概要

1. 測定原理

水蒸気をはじめとする気体分子は、近赤外の波長領域にそれぞれ固有の吸収線を持つ。したがって、各吸収線に波長調整されたレーザー光が気体中を通過する際の減衰の程度を測定することにより、各種気体のモル濃度を知ることができる。水の酸素あるいは水素安定同位体分析の場合、 H_2^{16}O と H_2^{18}O あるいは H_2^{16}O と HD^{16}O のモル濃度が得られれば、次式によって同位体比を算出できる ([] はモル濃度を意味する)。

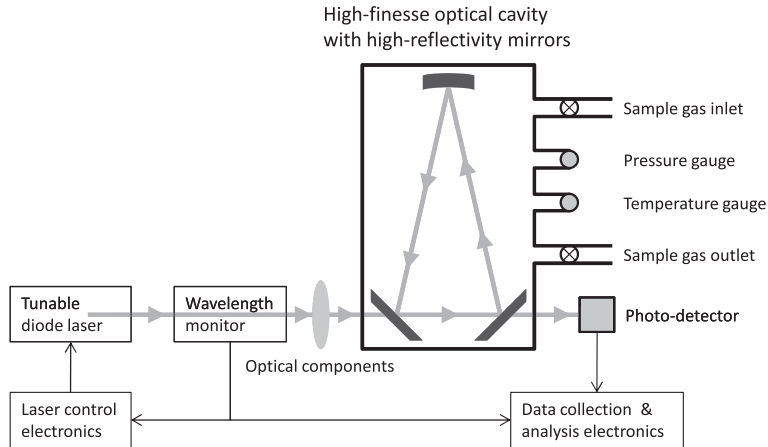
$$R_{18\text{O}} = [\text{H}_2^{18}\text{O}] / [\text{H}_2^{16}\text{O}]$$

$$R_D = [\text{HD}^{16}\text{O}] / [\text{H}_2^{16}\text{O}]$$

キャビティリングダウン分光法 (CRDS) では、測定対象となる気体を導入した光学キャビティ内においてレーザー光の減衰が測定される。この方式では、小容積の光学キャビティ内に3枚の反射鏡を配することでレーザー光を繰り返し反射さ

* 筑波大学陸域環境研究センター

** 筑波大学大学院生命環境科学研究科

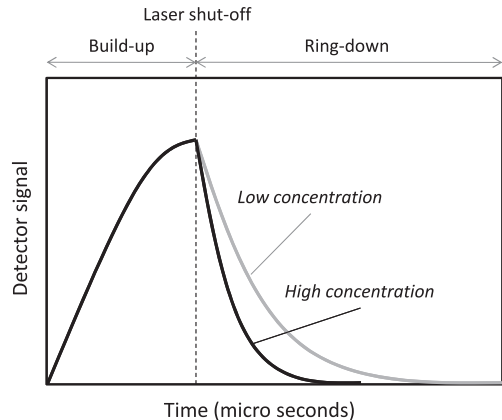


第1図 キャビティリングダウン分光法 (CRDS) システムの概要図

せ、光路長を拡大する (第1図)。キャビティ内へのレーザー光の照射を停止した際、反射鏡間を循環する透過光の強度は気体分子による吸収・散乱によって徐々に減衰してゆくが、このとき気体濃度が高いほど減衰も速くなる (第2図)。したがって、減衰の時定数を測定することで気体濃度を算出することが可能となる。光路長を長くするほど吸収・散乱の僅かな違いを拡大できるため、測定感度は向上する (Crosson, 2009)。本研究で使用した Picarro 社製 CRDS システムの光路長は実に 20 km 以上に及ぶ。

また、TDLAS を含む一般的な吸収分光法は入射光強度と透過光強度の比から吸光度を求めるが、CRDS は透過光強度のみを測定し、その減衰速度を評価するため、光源の劣化やノイズによる入射光強度の変動の影響を受けにくく、かつ広範な減衰速度をカバーできることからダイナミックレンジを広く取れるという利点がある (Berden *et al.*, 2000)。

本研究で使用した同位体分析計は、上述の CRDS 方式をベースとした WS-CRDS 方式が採用されている。この方式では、キャビティ内の温度と圧力を高い精度で一定に維持する改良が施されており、また照射するレーザー光の波長を常時モ



第2図 光学キャビティー内の透過光の変化を表す模式図

ニターして微調整することにより出力値のドリフトが抑制される。このため、より安定した高精度での測定が可能とされている。

2. システムと分析手順

本研究で使用した同位体分析計は、WS-CRDS システムを搭載した測定部と Windows PC を内蔵した制御部のほか、ディスプレイ、オートサンプラー、ペーパライザー (試料蒸発装置)、真空ポンプなどで構成されている。オートサンプラーには 2 ml のセプタム付きガラスバイアルを最大

で 108 本セットすることができ、容量 5 μl または 10 μl のマイクロシリンジによって 1.8 μl の液体水がセプトム付きのペーパーライザーに注入される。この際、試料注入に先立ってマイクロシリンジの共洗いが数回行われる。ペーパーライザーの内部温度は 140 $^{\circ}\text{C}$ に維持され、気化した水蒸気は温度 80 $^{\circ}\text{C}$ に設定された光学キャビティに導入される。このとき、ペーパーライザー内に残された水蒸気は真空ポンプで排除される。キャビティ内の水蒸気濃度が安定すると減衰の時定数の測定が 3 分程度のあいだ繰り返して行われ、その後キャビティ内部は 0.02 MPa 程度の窒素ガスフローでパージされる。こうした試料注入からパージ完了までのプロセスは 1 サイクルあたり約 9 分であるが、1 試料あたり 5 回の反復測定をメーカーでは推奨しているため、これに従えば 1 試料の分析に約 45 分を要することになる。ただし、酸素と水素の安定同位体比は同時に測定される。測定試料数や試料注入量、1 試料あたりの反復測定回数、および共洗い回数などは、オートサンプラーのキーパッドを用いて変更可能である。

測定結果は標準試料 (V-SMOW) からの千分率偏差である δ 値として出力され、csv 形式のファイルに記録される。質量分析計とは異なり、初期のキャリブレーション設定値の有効性が持続するため、ワーキングスタンダード試料の測定は必須ではない (ただし、メーカーでは測定値の信

頼性を確認するため 1 回/日以上でのワーキングスタンダードの測定を推奨している)。

III 研究方法

先行研究での指摘やメーカー・ユーザーからの情報により、以下の諸点に関する検討が必要と考えられた。

- ① 安定化のための所要時間
- ② 繰り返し測定時の精度
- ③ 時間補正の必要性
- ④ セプトム付きバイアルキャップの再利用影響
- ⑤ メモリー効果と必要反復測定回数
- ⑥ 絶対精度
- ⑦ 長期安定性

そこで本研究では、第 1 表に示す 8 通りの試験 Run を実施した。Run 1 ~ 3 は全て測定試料として筑波大学陸域環境研究センターの水道水を精製した超純水 (TPW) を用いたが、安定化のための所要時間を把握するため起動から測定開始までの時間が異なる。Run 4 も同様に TPW のみを用いたが、繰り返し測定時の精度と時間補正の必要性を確認するために 50 本の連続測定を行った。ただし、途中でマイクロシリンジが折れ曲がってしまったため、本稿では前半の 30 本の測定結果のみを示す。Run 5 と Run 6 はセプトム付きバイアルキャップを再利用した場合の測定値へ

第 1 表 試験 Run の概要

No.	Date	Sample measured	Total number of samples	Stabilization time
Run 1	2010.4.1	TPW	5	1 hr
Run 2	2010.4.2	TPW	5	3.5 hr
Run 3	2010.4.3	TPW	5	48 hr
Run 4	2010.4.9-10	TPW	50	> 3 hr
Run 5	2010.4.5-6	TPW	20	> 3 hr
Run 6	2010.4.6-7	TPW	20	> 3 hr
Run 7	2010.4.8	TPW, FSW	12	> 3 hr
Run 8	2010.4.13-14	TPW, V-SMOW2, SLAP2, GISP	27	> 3 hr

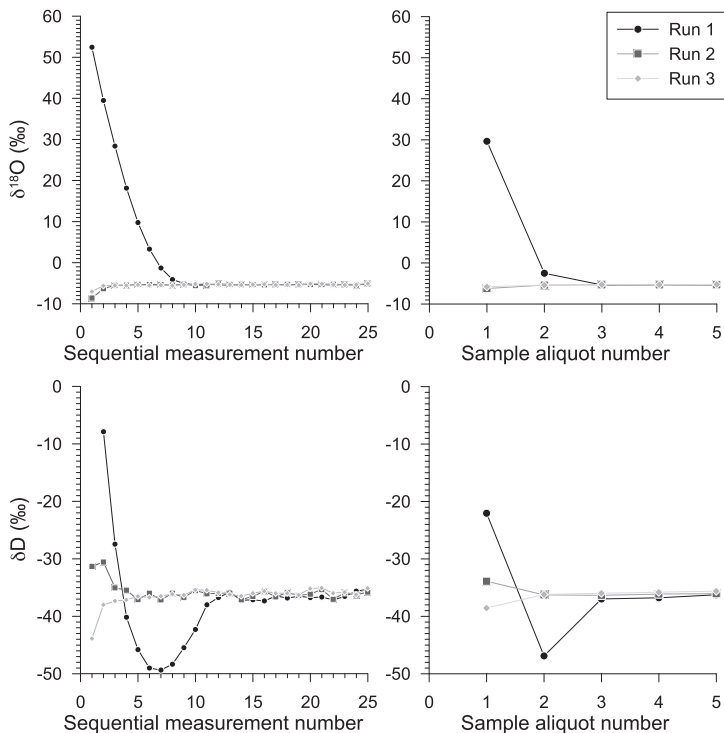
TPW: Tsukuba Pure Water, FSW: Fuji Snow melt Water, V-SMOW2: Vienna Standard Mean Ocean Water 2 distributed by IAEA (International Atomic Energy Agency), SLAP: Standard Light Antarctic Precipitation 2 distributed by IAEA, GISP: Greenland Ice Sheet Precipitation water distributed by IAEA

IV 結果と考察

の影響を調べるためのもので、Run 5 で用いたセブタム付きキャップおよびバイアルに封入されたサンプルをそのまま翌日に再測定したのが Run 6 である。Run 7 はサンプルごとに同位体組成が異なる場合のメモリー効果を確認するためのもので、TPW と富士山頂の融雪水 (FSW) を交互に測定した。Run 8 では、TPW とともに国際原子力機関 (IAEA) が頒布している国際標準試料 (VSMOW2, SLAP2) および参照試料 (GISP) の測定を行い、絶対精度の検討を行った。以上の試験 Run を経たのち各ユーザーによる本格的な研究目的の運転に移行したが、その際に出力の長期安定性を確認するため TPW の測定 (原則として各 Run の 2 番目・3 番目および最後に配置) を継続して行った。本稿では機器導入後 1 年間 (のべ 72 Run) のモニタリング結果を示す。

1. 安定化のための所要時間

第 3 図に、Run 1～3 における測定結果を示す。いずれの Run においても最初の数回の測定値はばらつきが大きく、1 本目のサンプルについては 5 回の測定の平均値であっても無視できない誤差が生じた。また、起動後 1 時間で測定を開始した Run 1 では、2 本目のサンプルの測定時にも出力値が安定していない。これらを除いた他のサンプルについては、5 回の測定値のばらつきは小さく、その標準偏差は $\delta^{18}\text{O}$ で 0.06～0.14‰、 δD で 0.3～0.7‰であった。したがって、起動後 50 分程度でキャビティ温度が 80 度に達すれば測定そのものは可能となるが、出力が安定するまでには少なくとも 2～3 時間かかり、かつ 1 本目のサンプルの測定結果は採用しない方がよいと言える。



第 3 図 Run 1～3 における酸素 (上段) および水素 (下段) の安定同位体比測定結果
左列は個々の測定値、右列はサンプルごとの 5 回平均値。

2. 繰り返し測定時の精度と時間補正の必要性

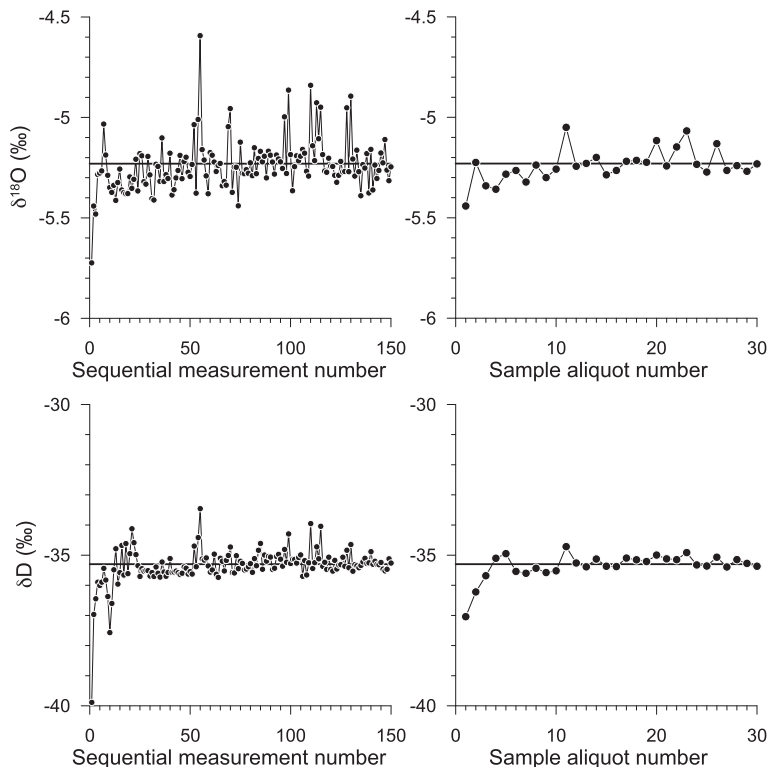
第4図に、Run 4における30サンプル（ただし全てTPW）の連続測定結果を示す。前述のように、最初のサンプルの測定値は明らかに過小評価されているが、それ以外の測定値については概ね一定の値を示している。各サンプルの測定値（5回平均値）の全体平均は $\delta^{18}\text{O}$ で -5.23‰ 、 δD で -35.3‰ であった。また、標準偏差（=繰り返し精度 repeatability）は $\delta^{18}\text{O}$ で 0.07‰ 、 δD で 0.3‰ であった。

しかしながら、個々の測定にはスパイク状の異常値が見られることがあり、そのような場合は5回の平均値であっても無視できない誤差となる。このような傾向は水素よりも酸素においてより顕

著である。したがって、5回の測定値の標準偏差が規定値を超えるような場合は、外れ値を除外して平均を求め直すか、あるいは再測定を行うなどの対処が必要である。

第4図では、個々の測定値あるいはサンプルごとの平均値のいずれにおいても、時間経過にとまう一方的な上昇/低下トレンドは認められない。質量分析計ではスタンダード試料気体の同位体組成が時間とともに変化するため、測定開始後の時間を加味して測定値を補正する必要があるが、WS-CRDSの場合には（少なくとも24時間程度の期間では）時間による補正は不要であると判断できる。

なお、前述のように、Run 4では50本の連続



第4図 Run 4における酸素（上段）および水素（下段）の安定同位体比測定結果
左列は個々の測定値、右列はサンプルごとの5回平均値。太実線はRun全体の平均値（ $\delta^{18}\text{O} = -5.23\text{‰}$ 、 $\delta\text{D} = -35.3\text{‰}$ ）を示す。

測定を行ったが、途中でマイクロシリンジが折れ曲がり、その後正常な測定値が得られなくなった。メーカーからの情報によれば、およそ1500回（＝300サンプル）がマイクロシリンジの耐用回数の目安となるが、使用状況や水質（濃度が高く溶質が析出しやすい場合は摩擦が大きくなる）によってはより早く利用不可になる場合もある。Run 4は積算測定回数が1000回（＝200サンプル）程度の時であったが、その後の経過から判断すると、測定終了後の清掃が不十分であった可能性が高い。1回のRunにおける測定サンプル数が多くなると途中でシリンジがつまりやすくなる点には注意が必要であろう。

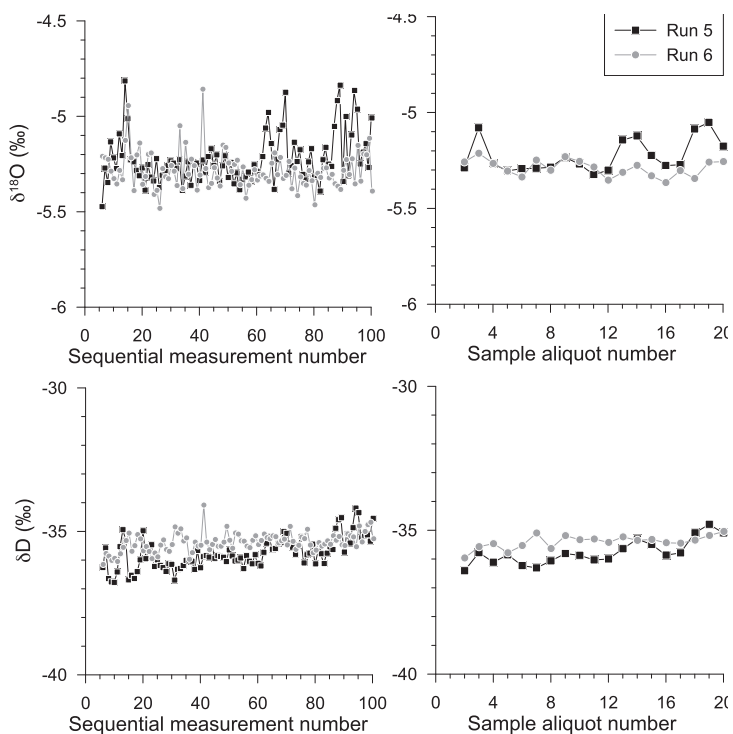
3. セプタム付きバイアルキャップの再利用影響

Run 5とRun 6の測定結果の比較を第5図に示

す。両者の測定値の差は概ね $\delta^{18}\text{O}$ で0.1%以内、 δD で1%以内である。したがって、セプタム付きバイアルキャップを再利用したり、測定終了後のサンプルをバイアルに封入したまま保管して再測定に供したりすることも可能であると言える。しかしながら、セプタム付きバイアルキャップの単価は45円とさほど高くないため、原則としては再利用せず、再測定に備えて短期間保管した場合にのみ用いるのが安全であると思われる。

4. メモリー効果と必要反復測定回数

Run 7における測定結果を第6図に示す。酸素の場合は各5回の測定の中で一方的なドリフトは見られず、先に測定したサンプルのメモリー効果は無視できる。一方、水素の場合、相対的に δ 値の高いTPWのあとにFSWを測定した場合は初



第5図 Run 5・6における酸素（上段）および水素（下段）の安定同位体比測定結果
左列は個々の測定値、右列はサンプルごとの5回平均値。

期の測定値が過大評価され、逆の場合は過小評価されており、メモリー効果が認められる。しかしながら、メモリー効果が特に顕著であるのは5回の測定のうち最初の1回であり、残りの4回の変化は1%程度以内でランダム誤差と同程度である。

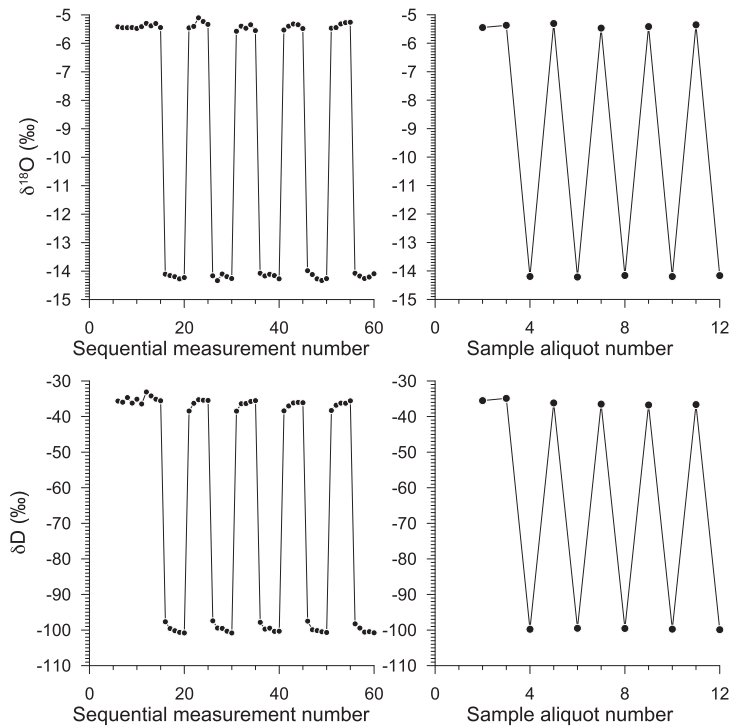
メモリー効果を極力排除したい場合には後半の測定値のみを用いるのも一案であるが、ランダムな誤差を軽減するにはある程度の数の測定値を平均化する必要がある。かといって、反復測定回数の増加は測定に要する時間を増大させ、一定時間内に処理できるサンプル数を減少させてしまう。したがって、1サンプルあたり5回の反復測定を行い、最初の1回を除いて平均化処理を行うのが最も妥当であると考えられる。ただし、隣接したサンプルの同位体組成が著しく異なる場合にはメモリー効果が無視できないこともある点には注意

を要する。

5. 絶対精度

Run 8 における国際標準試料の測定結果を第2表に示す。残念なことにこのRunでは、ペーパライザーのセプタムの劣化と共洗い後の試料を吸収させる排水ポート内のグラスウールの不足により、測定値のばらつきが他のRunと比較して極端に大きいことが後から判明した。このため、厳密な比較は意味をなさないが、概ね良好な測定結果が得られていることは確認できる。

なお、ペーパライザーのセプタムの耐用回数はマイクロシリンジと同様におよそ1500回 (= 300 サンプル) とされているが、使用状況によってはより少なくなるケースもある。排水ポート内のグラスウールが不足していたり偏っていたりし



第6図 Run 7における酸素（上段）および水素（下段）の安定同位体比測定結果
左列は個々の測定値、右列はサンプルごとの5回平均値。

第2表 Run 8 における測定結果 (5 サンプルの平均) と IAEA による参照値

	VSMOW2		SLAP2		GISP	
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)
Reference value	0	0	-55.50	-427.5	-24.76	-189.5
This study	-0.02	-0.82	-54.47	-432.6	-24.45	-192.1

た場合は、シリンジ先端外側にサンプルが残留するためか、パーパラライザーのセプタムの劣化が影響しやすいようである。

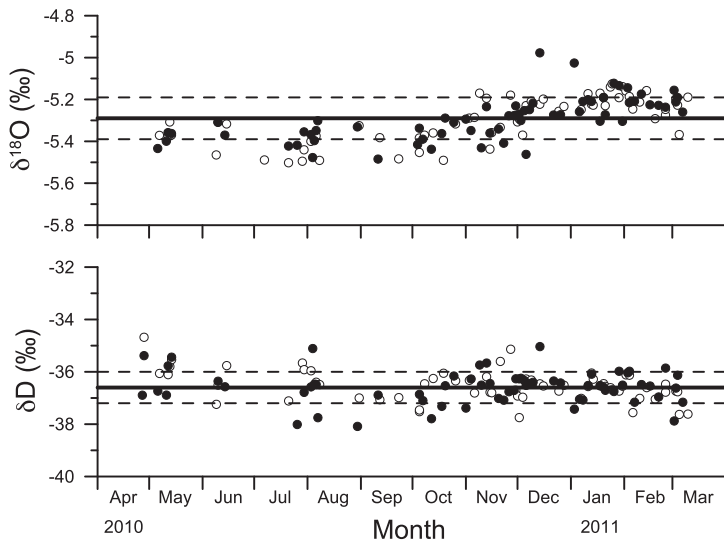
6. 長期安定性

第7図に長期モニタリング結果を示す。ここで、各サンプルの値は5回の測定値の最初を除いた4回分の平均値とし、標準偏差が $\delta^{18}\text{O}$ で0.1‰、 δD で1‰を超えた場合は除外した。酸素・水素ともに、各サンプルの測定値は概ね一定しているが、若干の長期的ドリフトが認められる。しかし、その原因は現在のところ不明である。

各 Run で3番目に配置された TPW (2番目お

よび最後に配置された TPW よりも測定値の信頼性が高いと期待される) の全体平均は $\delta^{18}\text{O}$ で-5.29‰、 δD で-36.6‰であり、標準偏差 (=再現精度 reproducibility) は $\delta^{18}\text{O}$ で0.10‰、 δD で0.6‰であった (第3表)。前述のように、Run 4 における全体平均±標準偏差は $\delta^{18}\text{O}$ で-5.23 ± 0.07‰、 δD で-35.3 ± 0.3‰であった。両者を比較すると、 δD は繰り返し測定における誤差よりも長期的なドリフトによる誤差が2倍大きく、逆に $\delta^{18}\text{O}$ は繰り返し精度と再現精度の差が小さいことが分かる。

各 Run の3番目に配置された TPW をワーキングスタンダードとして取り扱い、原点を固定し



第7図 長期モニタリングにおける $\delta^{18}\text{O}$ (上段) および δD (下段) の経日変動
 黒丸は各 Run で3番目に配置された TPW, 白丸は最後に配置された TPW の測定値を示す。また、太実線は期間全体の平均値 ($\delta^{18}\text{O} = -5.29\text{‰}$, $\delta\text{D} = -36.6\text{‰}$)、破線は平均値±標準偏差 ($\delta^{18}\text{O} = 0.10\text{‰}$, $\delta\text{D} = 0.6\text{‰}$) を示す。

第3表 長期モニタリングにおける TPW 測定値の平均と標準偏差
 TPW は各 Run の3番目と最後に配置されたサンプルをそれぞれ個別に集計し、最後のサンプルについては補正後の数値も併せて示す。

TPW	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)		δD (‰)	
	mean	s.d.	mean	s.d.
3rd sample	-5.29	0.10	-36.6	0.6
Last sample (uncorrected)	-5.29	0.10	-36.5	0.6
Last sample (corrected)	-5.30	0.07	-36.5	0.9

た一点補正を行うことで出力値のドリフトを軽減することは可能かもしれない。しかしながら、このような手法で最後に配置された TPW の測定値を補正したところ、未補正の値と比較して $\delta^{18}\text{O}$ の再現精度は若干向上したものの、 δD のそれはやや悪化した（第3表）。また、全体平均はほとんど変化しなかった。以上の結果から、補正の効果は限定的であり、逆に新たな誤差をもたらすリスクもあると言える。

いずれにしても、本測定機器による再現精度は一般的な同位体比質量分析計の再現精度（ $\delta^{18}\text{O}$ で 0.1‰、 δD で 1‰）と比較して全く遜色ない。しかしながら、95% 確率の測定誤差（ $= \pm 2\sigma$; σ は標準偏差）は $\delta^{18}\text{O}$ で $\pm 0.2\%$ 、 δD で $\pm 1.2\%$ 程度となり、研究対象によっては S/N 比（シグナル／ノイズ比）が小さく有意な議論が困難となる可能性もある。したがって、長期ドリフトの原因究明を含め、精度向上に向けたさらなる研究が必要であろう。

V まとめ

筑波大学陸域環境研究センターに導入された WS-CRDS 方式の液体水同位体分析計の測定精度を初期の試験運転ならびに1年間の長期モニタリングによって検討した。その結果と機器使用上の留意点は、以下のように纏められる。

(1) 多数ユーザーによるのべ 72 Run における再現精度は $\delta^{18}\text{O}$ で 0.10‰、 δD で 0.6‰であった。一方、同じ Run における同一サンプル

の繰り返し測定精度は $\delta^{18}\text{O}$ で 0.07‰、 δD で 0.3‰であった。

- (2) 起動後数時間は出力が安定せず、また起動後の時間の長さに関わらず最初のサンプルの測定値は信頼性が低い。したがって、少なくとも起動後 2～3 時間の安定化時間が必要であり、かつ 1 本目にはダミーサンプルを配置するなどしてその測定結果は採用しない方がよい
- (3) メーカーが推奨するように 1 サンプルあたり 5 回の測定が必要であり、メモリー効果を排除するため最初の測定値を除く 4 回分の平均値を各サンプルの測定値とするのが良い。また、4 回分の測定値の標準偏差が規定値（例えば、 $\delta^{18}\text{O}$ で 0.1‰、 δD で 1‰）を超える場合には外れ値を除外するか、再測定を行う必要がある。
- (4) 同一 Run 内での測定値のドリフトはほぼ無視できるレベルであり、時間補正の必要はない。しかし、最大本数（108 本）を一度に分析する場合は 3 日以上かかるため、必ずしも時間補正が不要とは限らず、また分析途中でマイクロシリッジやペーパーライザーのセプタムに支障が出るリスクも高くなる。
- (5) セプタム付きバイアルキャップは再利用しても顕著な精度悪化は認められない。このため、分析後のサンプルをバイアルに封入した状態で短期間保管し、そのまま再分析に供することは可能である。しかしながら、保管期間の限界については未検討であるた

め、原則としてはバイアルキャップの再利用は推奨されない。

- (6) 時期によって測定値がやや過大あるいは過小に評価されるなど、若干の長期的ドリフトが認められる。その原因は不明であり、ワーキングスタンダードによる補正も十分とは言い難い。この点について、さらに調査を進める必要がある。

謝辞

本研究を行うにあたり、三洋貿易株式会社の横井正治氏には使用機器の操作方法や特性について様々なご教示をいただいた。また、筑波大学陸域環境研究センターの佐橋由起子氏には分析補助やデータ整理等でご協力いただき、脇山義史博士からは本研究ノートの草稿に関して貴重なコメントを頂戴した。本研究は、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 (CREST)「荒廃人工林の管理により流量増加と河川環境の改善を図る革新的な技術の開発」(代表：恩田裕一)、ならびに文部科学省特別教育研究経費「地球温暖化に伴う植生の変化が地下水涵養機構に与える影響に関する研究」[中部山岳地域の環境変動の解明から環境資源の再生をめざす大学間連携事業]から研究経費の補助を受けて行われた。ここに記し、御礼申し上げる。

参考文献

芳村 圭 (2009): 気象・気候と水の安定同位体比との関わり。「気象学における水安定同位体比の利用」(芳村 圭・一柳錦平・杉本敦子編, 気象研究ノート, **220**), 日本気象学会, 61-76.

Berden, G., Peeters, R. and Meijer, G. (2000): Cavity ring-down spectroscopy: experimental schemes and applications. *International Reviews in Physical Chemistry*, **19**, 565-607.

Crosson, E. R. (2009): A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor. *Applied Physics B*, **92**, 403-408.

Gupta, P., Noone, D., Galewsky, J., Sweeney, C. and Vaughn, B. H. (2009): Demonstration of high-precision continuous measurements of water vapor isotopologues in laboratory and remote field deployments using wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS) technology. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **23**, 2534-2542.

Kerstel, E. R. Th, van Trigt, R., Dam, N., Reuss, J. and Meijer, H. A. J. (1999): Simultaneous determination of the $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope abundance ratios in water by means of laser spectrometry. *Analytical Chemistry*, **71**, 5297-5303.

Lee, X., Sargent, S., Smith, R. and Tanner, B. (2005): In-situ measurement of the water vapour $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratio for atmospheric and ecological applications. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, **22**, 555-565.

Lee, X., Smith, R. and Williams, J. (2006): Water vapour $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratio in surface air in New England, USA. *Tellus*, **58B**, 293-304.

Lee, X., Kim, K. and Smith, R. (2007): Temporal variations of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ signal of the whole-canopy transpiration in a temperate forest. *Global Biogeochemical Cycles*, **21**, GB3103, DOI:10.1029/2006GB002871.

Webster, C. R. and Heymsfield, A. J. (2003): Water isotope ratios D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ in and out of clouds map dehydration pathways. *Science*, **302**, 1742-1745.

(2011年9月5日受付, 2011年10月11日受理)