



## ОБНАРУЖЕНИЕ АКТИВНОСТИ ДИВИНИЛЭФИРСИНТАЗЫ И НОВОГО ОКСИЛИПИНА (1'Z)-КОЛНЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В СПАРЖЕ (*ASPARAGUS OFFICINALIS* L.)

© 2019 г. А. В. Огородникова\*, #, Ф. К. Мухитова\*, И. Р. Чечёткин\*,  
Б. И. Хайрутдинов\*, А. Н. Гречкин\*

\*Казанский институт биохимии и биофизики – обособленное структурное подразделение  
ФГБУН “Федеральный исследовательский центр Казанский научный центр Российской академии наук”,  
Россия, 420111, г. Казань, ул. Лобачевского, 2/31, а/я 30

Поступила в редакцию 27.04.2018 г.

После доработки 09.05.2018 г.

Принята к публикации 02.06.2018 г.

В корнях и стеблях спаржи *Asparagus officinalis* L. обнаружена активность дивинилэфирсинтазы (КФ 4.2.1.121) – фермента, участника липоксигеназного каскада ненасыщенных жирных кислот в растениях. Инкубация гомогенатов корней и/или этиолированных стеблей спаржи *Asparagus officinalis* L. с линолевой кислотой приводила к преимущественному образованию дивинилового эфира (9Z,11Z,1'E)-12-(1'-гексенилокси)-9,11-додекадиеновой кислоты (11Z-этеролево́й кислоты), а также минорного количества его геометрического изомера (9Z,11E,1'E)-12-(1'-гексенилокси)-9,11-додекадиеновой кислоты (этеролево́й кислоты). Образование этих соединений из линолевой кислоты опосредовано-последовательным действием 13-региоспецифичной липоксигеназы и дивинилэфирсинтазы. Кроме того, было обнаружено минорное соединение, количество которого увеличилось после инкубации гомогенатов с 9-гидроперекисью линолевой кислоты ((9S,10E,12Z)-9-гидроперокси-(10,12)-октадекадиеновой кислотой). Оно было идентифицировано как (8E,1'Z,3'Z)-9-(1',3'-нонадиенилокси)-8-ноненовая кислота ((1'Z)-колнелевая кислота). Полученные данные указывают на наличие в нефотосинтезирующих тканях спаржи активности новой 13/9-дивинилэфирсинтазы.

**Ключевые слова:** линолевая кислота, оксипилены, дивинилэфирсинтаза, дивиниловые эфиры, колнелевая кислота ((8E,1'E,3'Z)-9-(1',3'-нонадиенилокси)-8-ноненовая кислота), этеролево́й кислота ((9Z,11E,1'E)-12-(1'-гексенилокси)-9,11-додекадиеновая кислота)

DOI: 10.1134/S0132342319010123

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время достигнут значительный прогресс в изучении липоксигеназного каскада полиненасыщенных жирных кислот в растениях. В результате метаболических превращений образуются физиологически активные соединения – оксипилены, которые играют важную роль в клеточной сигнализации и защите растений [1, 2].

Сокращения: дивиниловые эфиры – соединения общей формулы ROR, где R одинаковые или различные углеводородные радикалы, содержащие винильную группу; линолевая кислота (18:2) – *цис,цис*-9,12-октадекадиеновая кислота; 13-LOX (КФ 1.13.11.12) – липоксигеназа, окисляющая полиненасыщенную жирную кислоту по атому углерода в положении 13; 13-НРОД – (9Z,11E,13S)-13-гидроперокси-(9,11)-октадекадиеновая кислота; 9-НРОД – (9S,10E,12Z)-9-гидроперокси-(10,12)-октадекадиеновая кислота; DES – дивинилэфирсинтаза; ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография; ГХ-МС – газовая хроматография – масс-спектрометрия.

# Автор для связи: (тел.: +7 (843) 231-90-44; факс: +7(843) 292-73-47; эл. почта: anyuta\_ogorodnik@mail.ru).

Разнообразие оксипиленов обеспечивается рядом ферментов, включающих в себя липоксигеназы, пероксигеназы, эпоксиалкогольсинтазы (EAS), дивинилэфирсинтазы (DES), гидропероксидлиазы (HPL) и алленоксидсинтазы (AOS) [3]. AOS, HPL, DES и EAS образуют отдельный монофилетический таксон в составе суперсемейства P450 – клан CYP74, состоящий из одного семейства [4]. В отличие от AOS и HPL, DES изучены в значительно меньшей степени. В качестве субстратов DES используют 9- и 13-гидроперекиси линолевой и  $\alpha$ -линоленовой кислот. При этом DES различаются по субстратной специфичности и по геометрической изомерии образуемых ими дивиниловых эфиров [5, 6]. К настоящему времени клонировано только девять генов, кодирующих дивинилэфирсинтазы, включая четыре 9-DES [5, 7–9], четыре 13-DES [11–13] и одну 13/9-DES [10]. Эти ферменты катализируют образование таких дивиниловых эфиров, как колнелевая, колнеленовая, этеролево́й и этероленово́й кислоты, а также

их  $\omega 5Z$ - и  $11Z$ -изомеры. В то же время отсутствуют молекулярно-биологические данные о DES, участвующих в образовании  $8Z$ - и  $1'Z$ -изомеров.

Недостаток сведений по молекулярному клонированию DES и биохимическому исследованию рекомбинантных ферментов СУР74 частично компенсируется данными, полученными в ходе исследования метаболизма *in vitro* в растениях с неизученными или мало изученными геномами. Продукты дивинилэфирсинтазной реакции были обнаружены у филогенетически отдаленных видов, в том числе в бурых [14] и красных [15] морских водорослях, в высших растениях семейства лютиковых [16, 17], льне [18], а также в семействе пасленовых [19–21]. Кроме того, ранее [22–27] мы сообщали об обнаружении активности дивинилэфирсинтазы в нефотосинтезирующих тканях некоторых растений, принадлежащих к разным семействам порядка *Asparagales*, а именно в луковичах чеснока (*Allium sativa* L., *Amaryllidaceae*), корнях ландыша (*Convallaria majalis* L., *Asparagaceae*) корнях и луковичах ириса (*Iris germanica* L., *Iridaceae*) и гладиолуса (*Gladiolus communis* L., *Iridaceae*). В настоящей работе нами был продолжен скрининг дивинилэфирсинтазной активности в растениях из порядка *Asparagales*, в результате чего в корнях и стеблях спаржи (*Asparagus officinalis* L., *Asparagaceae*) была обнаружена активность новой дивинилэфирсинтазы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для характеристики метаболизма ненасыщенных жирных кислот в корнях и этиолированных стеблях спаржи *Asparagus officinalis* L. *in vitro* супернатанты 15000 g гомогенатов корней и/или стеблей были проинкубированы с линолевой кислотой. Первичный качественный анализ продуктов (в виде метиловых эфиров) проводился с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии. В результате реакций образовались соединения (1), (2) и (3). При этом профиль продуктов реакции для корней и стеблей спаржи был идентичен и характеризовался значительным преобладанием продукта (2) (рис. 1).

Фрагментация соединений (1)–(3) в масс-спектре электронного удара приведена в табл. 1.

Анализ масс-спектра электронного удара соединения (1) и сравнение с аутентичными соединениями показало, что масс-спектр и время удерживания соединения (1) соответствует метилому эфиру этеролевой кислоты – (9*Z*,11*E*,1'*E*)-12-(1'-гексенилокси)-9,11-додекадиеновой кислоты. Соединение (2) было выделено и очищено в виде метилового эфира с помощью ВЭЖХ на обращенной и нормальной фазах, был получен его масс-спектр. Для установления структуры соединения

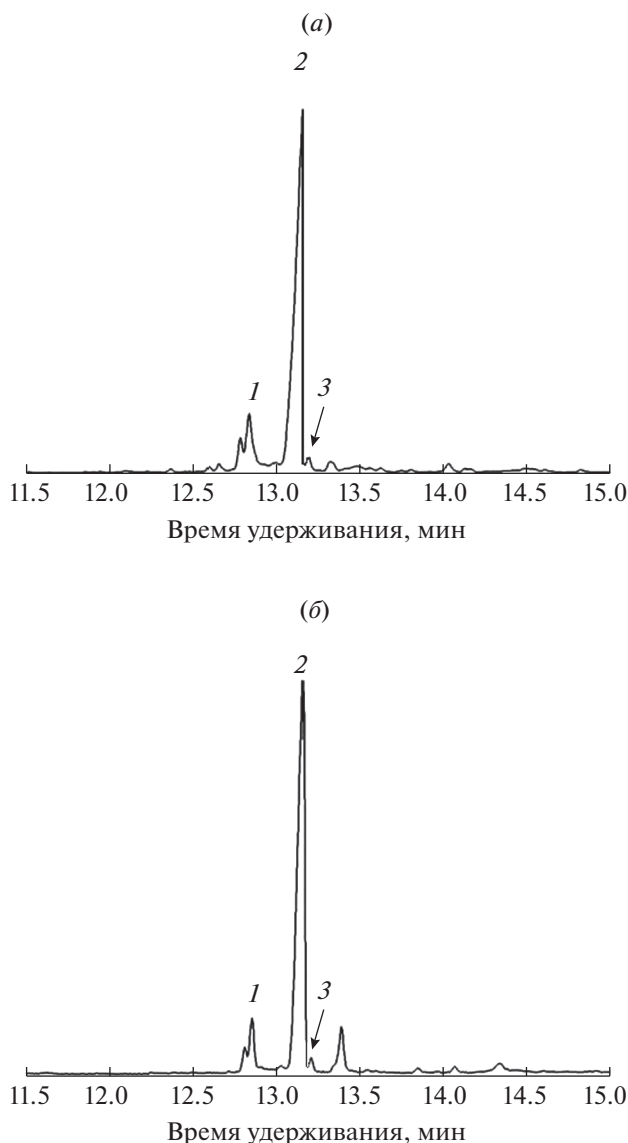


Рис. 1. Продукты инкубации (в виде метиловых эфиров) линолевой кислоты с 15000 g супернатантами корней (а) и стеблей (б) спаржи *A. officinalis* L. ГХ-МС-анализ, хроматограмма по полному ионному току.

(2) был использован метод ядерного магнитного резонанса – одномерный  $^1\text{H}$ -ЯМР и двумерный гомоядерный корреляционный  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY. Были определены значения химических сдвигов сигналов протонов и константы их спин-спинового взаимодействия. Использование  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY позволило определить протоны, связанные скалярным спин-спиновым взаимодействием, и выполнить отнесение спектров ЯМР. Из анализа значений констант спин-спинового взаимодействия определялась геометрия двойных связей. Спектр соединения (2) идентичен спектру этеролевой кислоты (соединение (1)). Так, сигналы с химиче-

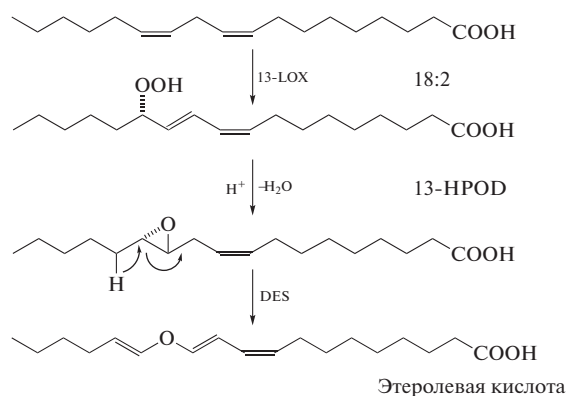
**Таблица 1.** Данные масс-спектров электронного удара соединений (1)–(4) (фрагментные ионы, значения  $m/z$ )

Ионы	Соединения			
	(1)	(2)	(3)	(4)
$[M]^+$	308	308	308	308
$[M-CH_3O]^+$	277	277	277	277
$[M-(CH_2)_3CH_3]^+$	251	251	251	251
$[M-CH_3(CH_2)_3CH=CHO]^+$	209	209	–	–
$[209-CH_3OH]^+$	177	177	–	–
$[M-(CH_2)_6COOMe]^+$	165	165	165	165
Не идентифицировано	159	159	–	–
Не идентифицировано	149	149	–	–
$[M-CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH=CHO-CH_3OH]^+$	–	–	137	137
Не идентифицировано	135	135	–	–
Не идентифицировано	95	95	95	95
Не идентифицировано	81	81	81	81
Не идентифицировано	67	67	67	67

скими сдвигами 1.52 и 1.18 м.д. соответствуют протонам Н3, Н4–Н7. Химические сдвиги сигналов протонов двойных связей и значения констант спин-спинового взаимодействия Н9–Н10 и Н1'–Н2' (5.4, 6.8 м.д.,  $J = 11.0$  Гц и 6.09, 5.11 м.д.,  $J = 12.2$  Гц) также соответствуют аналогичным сигналам этеролеовой кислоты. Ключевым отличием спектра соединения (2) является значение константы спин-спинового взаимодействия Н11–Н12-двойной связи  $J = 6.2$  Гц, что однозначно указывает на *cis*-конфигурацию этой связи (табл. 2). Таким образом, соединение (2) является (9*Z*,11*Z*,1'*E*)-12-(1'-гексенилокси)-9,11-додекадиеновой кислотой, т.е. 11*Z*-этеролеовой кислотой (рис. 2). В нефотосинтезирующих органах растений, которыми являются корни и этиолированные стебли, это соединение обнаружено впервые. Ранее соединение (2) было найдено только в фотосинтезирующих тканях растений [17, 28].

Образование соединений (1) и (2) (положение кислорода эфирной группы на месте тринадцатого атома углерода) свидетельствует о том, что превращение линолевой кислоты в эти дивиниловые эфиры опосредовано, в первую очередь, действием 13-региоспецифичной липоксигеназы, а затем и дивинилэфирсинтазы. На схеме приведен механизм превращения линолевой кислоты в дивиниловый эфир – этеролеовую кислоту. Ранее было

показано, что данный механизм реализуется в луковичах чеснока [23].



**Схема 1.** Механизм превращения линолевой кислоты в (9*Z*,11*E*,1'*E*)-12-(1'-гексенилокси)-9,11-додекадиеновую кислоту (этеролеовую кислоту).

Минорное соединение (3) имело в масс-спектре фрагментацию, которая позволяла предположить, что оно может являться дивиниловым эфиром, образующимся в результате действия другой, а именно 9-региоспецифичной липоксигеназы, что не исключает присутствия 9-липоксигеназной активности в исследуемых тканях. Для выявления роли 9-липоксигеназы в метаболизме линолевой кислоты гомогенат корней спаржи *A. officinalis* L. проинкубировали с 9-гидроперекисью линолевой кислоты (9-HPOD). На рис. 3 приведен профиль продуктов инкубации, он заметно отличался

**Таблица 2.** Химические сдвиги для соединения (2) — 11Z-этеролеовой кислоты (метилового эфира). 600 МГц, 298 К, [<sup>2</sup>H<sub>6</sub>]бензол

Протон	Химический сдвиг, δ, м.д.	Мультиплетность	Константа спин-спинового взаимодействия, Гц
H2	2.11	т	7.4 (H3)
H3	1.52	м	
H4	1.18	м	
H5	1.18	м	
H6	1.18	м	
H7	1.18	м	
H8	2.11	м	
H9	5.40	м	1.4; 7.4 (H9)
H10	6.80	м	1.4; 7.4 (H8); 11.0 (H10)
H11	5.51	ддд	1.1; 1.6; 11.0 (H9) 11.5 (H11)
H12	6.00	д	1.1; 6.2 (H12); 11.5 (H10)
H1'	6.09	дт	6.2 (H11)
H2'	5.11	дт	1.4; 12.2 (H2')
H3'	1.75	м	7.5; 12.2 (H1')
H4'	1.18	м	
H5'	1.18	м	
H6'	0.83	т	7.1 (H5')
H(OMe)	3.36	с	

ся от такового, приведенного на рис. 1 — значительно выросло содержание соединения (3) и появилось соединение (4).

Согласно данным ГХ-МС-анализа, соединение (4) имеет такую же молекулярную массу ( $M^+$  при  $m/z$  308) и фрагментацию, что и соединение (3), но отличается временем выхода и соответствует метилому эфиру (8E,1'E,3'Z)-9-(1',3'-нонадиенилокси)-8-ноненовой, т.е. колнелевой кислоты (табл. 1).

Для определения точной структуры соединения (3) были записаны его <sup>1</sup>H-ЯМР спектр и гомоядерный корреляционный спектр <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY (рис. 4). В слабопольной области спектров ЯМР наблюдаются шесть хорошо разрешенных мультиплетных сигналов олефиновых протонов. Проследив пути переноса намагниченности по наличию кросспиков в спектре <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY, удалось выполнить практически полное соотнесение спектральных линий (табл. 3). Химические сдвиги сигналов протонов одинарных связей соединения (3) полностью соответствуют химическим сдвигам сигналов протонов колнелевой кислоты. Важным отличием, позволяющим утверждать, что соединение (3) является изомером колнелевой кислоты, послужила геометрия H1'-H2'-двойной связи (хим. сдвиг протонов 6.00 и 5.51 м.д. соответственно). Значение константы спин-спинового взаимодействия этой двойной связи  $J = 6.2$  Гц указывает на *cis*-конфигурацию. Таким образом,

соединение (3) является (8E,1'Z,3'Z)-9-(1',3'-нонадиенилокси)-8-ноненовой, т.е. 1'Z-колнелевой кислотой. Его масс-спектр и фрагментация приведены на рис. 2.

Полученные данные демонстрируют наличие в корнях и этиолированных стеблях спаржи активности дивинилэфирсинтазы, эффективно утилизирующей как 13-НРОД, так и 9-НРОД. Ранее 13/9-дивинилэфирсинтазы были обнаружены в листьях ломоноса виноградолистного (*Clematis vitalba* L.), луковичах чеснока (*Allium sativa* L.), а также корнях ландыша (*Convallaria majalis* L.) и ириса (*Iris germanica* L.) [10, 17, 22, 27]. В листьях ломоноса дивинилэфирсинтаза утилизировала преимущественно 9- и 13-гидроперекиси α-линоленовой кислоты, приводя к образованию 8Z-колнеленовой и ω5Z-этероленовой кислот, соответственно [17]. Три остальных растения, филогенетически близких спарже и принадлежащих к порядку *Asparagales*, синтезировали этеролеовую и колнелевую кислоты из 13-НРОД и 9-НРОД, соответственно [10, 22, 27]. Однако в отличие от этих объектов в корнях и этиолированных стеблях спаржи синтезируется совсем другой набор продуктов, а именно, происходит преимущественное превращение 13-НРОД и 9-НРОД в 11Z-этеролеовую и 1'Z-колнелевую кислоты. Это указывает на наличие в спарже новой дивинилэфирсинтазы.

На данный момент не ясно, какое физиологическое значение могут иметь различия в субстрат-

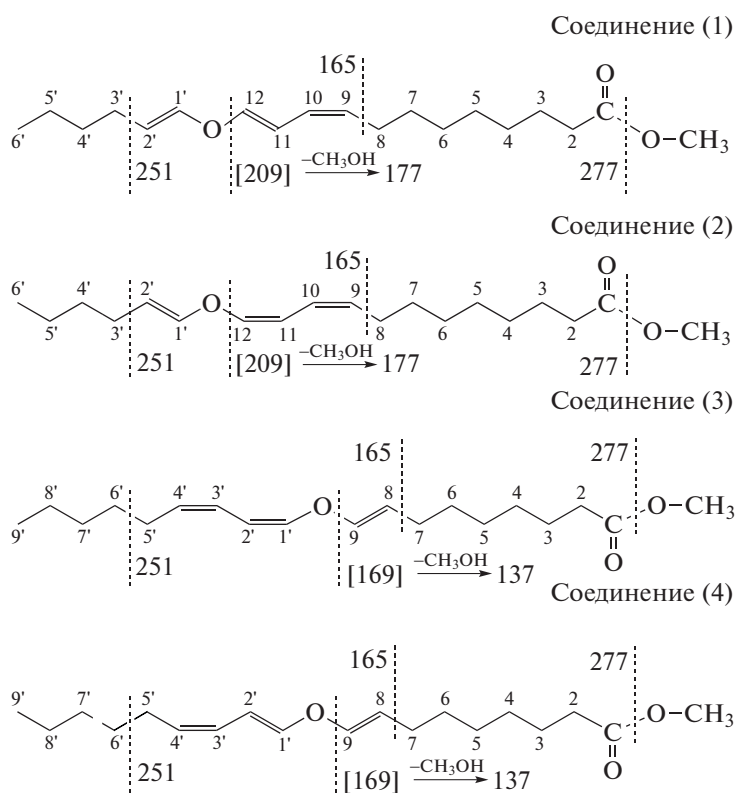


Рис. 2. Соединения (1), (2), (3) и (4), структура и фрагментация в масс-спектре электронного удара.

ной специфичности дивинилэфирсинтаз и геометрической изомерии образуемых ими продуктов. Известно, что дивинилэфирсинтазы участвуют во врожденном иммунитете растений [29], экспрессия их генов индуцируется в ответ на атаки патогенов [30], а образуемые ими дивиниловые эфиры проявляют высокую цитостатическую активность по отношению к некоторым фитопатогенным бактериям [31]. Кроме того, было описано формирование системной устойчивости растений ячменя к патогенному грибу *Blumeria graminis* при обработке первых листьев дивиниловыми эфирами, колнелевой и этеролевой кислотами [32]. Возможно, что разнообразие дивинилэфирсинтаз и, соответственно, дивиниловых эфиров в разных растениях имеет адаптивное значение при формировании устойчивости растений к различным патогенным организмам.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растительный материал – спаржа *A. officinalis* L. – был приобретен в специализированном магазине и выращен на опытном участке. Корни и/или стебли спаржи измельчали на холоду (4°C, 50 мМ Трис-НСl, рН 7.5), гомогенизировали, гомогенат центрифугировали (15000 g, 4°C, 15 мин). Супернатант использовали в экспериментах. Инкубации ферментного препарата с линолевой кислотой и ее 9- и 13-гидроперекисями проводили, как

было описано в работе [22]. Гидроперекиси были предварительно очищены с помощью ВЭЖХ на обращенной и нормальной фазах. Продукты инкубации метилировали диазометаном. Индивидуальные продукты (в виде метиловых эфиров) очищали с помощью ВЭЖХ на обращенной и нормальной фазах. Для ВЭЖХ-анализа исполь-

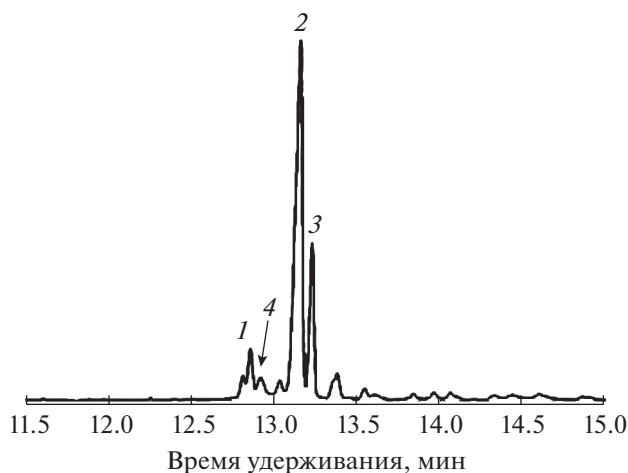


Рис. 3. Продукты инкубации (в виде метиловых эфиров) 9-НРОД с 15000 g супернатантом корней спаржи *A. officinalis* L. ГХ-МС-анализ, хроматограмма по полному ионному току.





да грант № 16-14-10286. ВЭЖХ исследования проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант № 18-04-00508А.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blee E. // Prog. Lipid Res. 1998. V. 37. P. 33–72.
2. Feussner I., Wasternack C. // Annu. Rev. Plant Biol. 2002. V. 53. P. 275–297.
3. Howe G.A., Schilmiller A.L. // Curr Opin Plant Biol. 2002. V. 5(3). P. 230–236.
4. Nelson D.R., Goldstone J.V., Stegeman J.J. // Phil. Trans. R. Soc. 2013. B. 368 20120474.
5. Gullner G., Künstler A., Király L., Pogány M., Tóbiás I. // Physiol. Mol. Plant Pathol. 2010. V. 74. P. 387–393.
6. Hughes R.K., Domenico S. De, Santino A. // ChemBioChem. 2009. V. 10. P. 1122–1133.
7. Itoh A., Howe G.A. // J. Biol. Chem. 2001. V. 276. P. 3620–3627.
8. Stumpe M., Kandzia R., Göbel C., Rosahl S., Feussner I. // FEBS Lett. 2001. V. 507. P. 371–376.
9. Fammartino A., Cardinale F., Göbel C., Mène-Saffrané L., Fournier, I. Feussner J., Esquerré-Tugayé M.T. // Plant Physiol. 2007. V. 143. P. 378–388.
10. Stumpe M., Carsjens J.-G., Göbel C., Feussner I. // J. Exp. Bot. 2008. V. 59. P. 907–915.
11. Gogolev Y.V., Gorina S.S., Gogoleva N.E., Toporkova Y.Y., Chechetkin I.R., Grechkin A.N. // Biochim. Biophys. Acta. 2012. V. 1821(2). P. 287–294.
12. Gorina S.S., Toporkova Y.Y., Mukhtarova L.S., Chechetkin I.R., Khairutdinov B.I., Gogolev Y.V., Grechkin A.N. // Biochim. Biophys. Acta – Mol. Cell Biol. Lipids. 2014. V. 1841(9). P. 1227–1233.
13. Gorina S.S., Toporkova Y.Y., Mukhtarova L.S., Smirnova E.O., Chechetkin I.R., Khairutdinov B.I., Gogolev Y.V., Grechkin A.N. // Biochim. Biophys. Acta – Mol. Cell Biol. Lipids. 2016. V. 1861(4). P. 301–309.
14. Proteau P.J., Gerwick W.H. // Lipids. 1993. V. 28. P. 783–787.
15. Jiang Z.D., Gerwick W.H. // Lipids. 1997. V. 32. P. 231–235.
16. Hamberg M. // Lipids. 2002. V. 37. P. 427–433.
17. Hamberg M. // Lipids. 2004. V. 39. P. 565–569.
18. Chechetkin I.R., Blufard A., Hamberg M., Grechkin A.N. // Phytochemistry. 2008. V. 69. P. 2008–2015.
19. Galliard T., Phillips D.R. // Biochem. J. 1972. V. 129. P. 743–753.
20. Galliard T., Phillips D.R., Frost D.J. // Chem. Phys. Lipids. 1973. V. 11. P. 173–180.
21. Galliard T., Mathew J.A. // Biophys. Acta. 1975. V. 398. P. 1–9.
22. Ogorodnikova A.V., Latypova L.R., Mukhitova F.K., Mukhtarova L.S., Grechkin A.N. // Phytochemistry. 2008. V. 69. P. 2793–2798.
23. Grechkin A.N., Fazliev F.N., Mukhtarova L.S. // FEBS Lett. 1995. V. 371. P. 159–162.
24. Grechkin A.N., Hamberg M. // FEBS Lett. 1996. V. 388. P. 112–114.
25. Grechkin A.N., Piyasov A.V., Hamberg M. // Europ. J. Biochem. 1997. V. 347. P. 137–142.
26. Stumpe M., Carsjens J.G., Gobel C., Feussner I. // J. Exp. Bot. 2008. V. 59. P. 907–915.
27. Огородникова А.В., Мухитова Ф.К., Гречкин А.Н. // Доклады академии наук. 2013. Т. 449(6). С. 719–721.
28. Ogorodnikova A.V., Mukhitova F.K., Grechkin A.N. // Phytochemistry. 2015. V. 118. P. 42–50.
29. Balaji V., Sessa G., Smart C.D. // Phytopathology. 2011. V. 101. P. 349–357.
30. Grechkin A.N. // Prostag. Oth. Lipid Mediat. 2002. V. 70. P. 157.
31. Prost I. et al. // Plant Physiol. 2005. V. 139. P. 1902–1913.
32. Grechkin A.N. // Prostag. Oth. Lipid Mediat. 2002. V. 70. P. 157.

## Detection of Divinyl Ether Synthase Activity and New Oxylipin (1'Z)-Colneleic Acid in Asparagus (*Asparagus officinalis* L.)

A. V. Ogorodnikova<sup>\*,#</sup>, F. K. Mukhitova<sup>\*</sup>, I. R. Chechyotkin<sup>\*</sup>, B. I. Khairutdinov<sup>\*</sup>, and A. N. Grechkin<sup>\*</sup>

<sup>#</sup>e-mail: anyuta\_ogorodnik@mail.ru

<sup>\*</sup>Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, FRC Kazan Scientific Center of RAS, P.O. Box 30, Kazan, 420111 Russia

Activity of divinyl ether synthase (EC 4.2.1.121), an enzyme participating in the lipoxygenase cascade of unsaturated fatty acids in plants, has been detected in the roots and stems of asparagus *Asparagus officinalis* L. Incubation of roots and/or etiolated asparagus stems of *Asparagus officinalis* L. with linoleic acid resulted in the formation of divinyl ether (9Z,11Z,1'E)-12-(1'-hexenyloxy)-9,11-dodecadienoic acid (11Z-etheroleic acid), as well as a minor amount of its geometric isomer (9Z,11E,1'E)-12-(1'-hexenyloxy)-9,11-dodecadienoic acid (etheroleic acid). The formation of these compounds from linoleic acid is mediated by the sequential action of 13-regiospecific lipoxygenase and divinyl ether synthase. In addition, it was revealed a minor compound which amount increased after incubation of homogenates with 9-hydroperoxide of linoleic acid ((9S,10E,12Z)-9-hydroperoxy(10,12)-octadecadienoic acid). It was identified as (8E,1'Z,3'Z)-9-(1',3'-nonadienyloxy)-8-nonenic acid (1'Z-colneleic acid). The obtained data indicate the presence activity of the new 13/9-divinyl ether synthase in the non-photosynthetic tissues of asparagus.

**Keywords:** linoleic acid, oxylipins, divinyl ether synthase, divinyl ethers, colneleic acid (8E,1'E,3'Z)-9-(1',3'-nonadienyloxy)-8-nonenic acid, etheroleic acid (9Z,11E,1'E)-12-(1'-hexenyloxy)-9,11-dodecadienoic acid