

水飞蓟油氧化动力学的构建

沈金镞¹, 刘龙龙², 孙全¹, 李道恒¹, 张华^{1,3}, 仇宏图⁴, 徐红艳¹

(延边大学农学院¹, 延吉 136200)

(定西市陇西县发展和改革局粮食和物资储备中心², 定西 748100)

(农业农村部延边特色高品质牛肉精深加工创新重点实验室(部省共建)³, 延吉 136200)

(济宁学院生命科学与工程学院⁴, 曲阜 273100)

摘要:为探究不同方法提取的水飞蓟油的氧化特性并分析其氧化规律建立氧化动力学模型,对复合溶剂辅助酶法、冷榨法、正己烷提取法提取的水飞蓟油氧化特性进行测定,同时采用阿伦尼乌斯方程建立水飞蓟油的氧化动力学模型并预测其氧化限值。结果表明,3种方法提取到的水飞蓟油均符合植物油使用标准,但复合溶剂辅助酶法提取的水飞蓟油整体上优于其他两者,其储存时间最长,20℃下货架期为200 d。此外,建立了4种指标的氧化动力学模型,并验证了CGV、 p -AnV、K232均可用于货架期的预测。加速氧化实验及氧化动力学的建立可进一步了解水飞蓟油氧化产物变化规律并揭示油脂氧化机制。

关键词:水飞蓟油;氧化指标;氧化动力学;氧化限值

DOI:10.20048/j.cnki.issn.1003-0174.001275

中图分类号:S58;TS221 文献标识码:A 文章编号:1003-0174(2026)01-0115-06

网络首发时间:2025-11-19 16:11:42

网络首发地址:<https://link.cnki.net/urlid/11.2864.TS.20251119.1548.004>

Construction of the oxidation kinetics of silymarin oil

Shen Jinzhuo¹, Liu Longlong², Sun Quan¹, Li Daoheng¹, Zhang Hua^{1,3}, Qiu Hongtu⁴, Xu Hongyan¹

(College of Agriculture, Yanbian University¹, Yanji 136200)

(Lintao City Lintan County Development and Reform Bureau Grain and Material Reserve Center², Dingxi 748100)

(Key Laboratory for Innovation of High-quality Beef Deep Processing with Yanbian Characteristics of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs (co-built by the Ministry and Province)³, Yanji 136200)

(School of Life Sciences and Engineering, Jining College⁴, Qufu 273100)

Abstract: This study aimed to investigate the oxidation characteristics of silymarin oil extracted by different methods, analyze its oxidation rules, and establish an oxidation kinetic model. The oxidation characteristics of silymarin oil extracted by composite solvent-assisted enzymatic method, cold pressing method, and n -hexane extraction method were determined. Meanwhile, the Arrhenius equation was employed to establish the oxidation kinetic model of silymarin oil and predict its oxidation limit. The results showed that the silymarin oil extracted by the three methods met the standards for the use of vegetable oil, but the silymarin oil extracted by composite solvent-assisted enzymatic method was overall superior to the other two methods, with the longest storage time and a shelf life of 200 days at 20℃. The oxidation models for four indexes were established, and it was verified that CGV, p -AnV and K232 could be used for the prediction of shelf life. Besides, the accelerated oxidation experiment and the establishment of oxidation kinetics further clarified the variation rules of oxidation products of silymarin oil and further revealed the mechanism of lipid oxidation.

Key words: silymarin oil; oxidation indexes; oxidation kinetics; oxidation limits

基金项目:吉林省科技发展计划项目(20240601062RC)

收稿日期:2025-05-15

第一作者:沈金镞,女,2001年出生,硕士,食品科学,1820182708@qq.com

通信作者:张华,女,1979年出生,副教授,食品科学,zhanghua@ybu.edu.cn

仇宏图,男,1995年出生,副教授,油凝胶的制备表征及应用,591117186@qq.com

水飞蓟(*Silybum Marianum* (L.) Gaertn)是一种一年生或两年生的分布最大、最广的菊科草本植物,在春秋两季通过种子进行繁殖。水飞蓟籽中包含脂肪酸(油酸、亚油酸等)、维生素、甾醇以及抗氧化物质等。水飞蓟籽不仅含有丰富的油脂,还是水飞蓟素的主要来源之一。水飞蓟素具有多种生物活性,能降低胆固醇含量、抗炎、抑制癌细胞活性、抗氧化等^[1-5]。水飞蓟油是一种从干燥水飞蓟种子中提取制得的,新型植物食用油,已被中国卫生部门(2014年第6号)列入新资源食品名录中。

油脂提取方法包括低温冷榨法、正己烷萃取法、复合溶剂辅助酶法、水代法、超临界萃取法和亚临界萃取法等^[6]多种提取方法。低温冷榨法可保持原有成分不被破坏,其具有较高的出油率,反应条件比较温和及技术工艺绿色,当易于工业化生产的优势^[7]。正己烷萃取法是工业上应用最广泛的提取方法。当不同溶剂对相同原料进行萃取时,萃取成分具有选择性,根据相似相融原理,非极性溶剂可以萃取酯类物质,极性溶剂可以萃取极性物质^[8]。生物酶辅助提取油法是一种新型的提油方法,它通过酶降解细胞壁从而释放油脂,这一方法提取的油脂品质好,得率高^[9]。

Çelik 等^[10]使用超临界 CO₂ 萃取法对水飞蓟油和水飞蓟甙化合物进行了优化提取,其具有油质量高,绿色环保的优势,但设备价格高,操作难度大。Bahram 等^[11]发现微波预处理可提高水飞蓟溶剂提取油的提取率,但也存在溶剂残留,产品品质不稳定等问题。Li 等^[12]研究了酶法处理正己烷提取水飞蓟油的工艺,发现处理后的水飞蓟油得率为 45.70%。Román 等^[13]通过观测橄榄油在加热过程中的傅里叶红外光谱变化,研究了顺、反式脂肪酸的动力学规律。Labuza 等^[14]描述了脂类氧化的动力学规律,阐明了影响氧化速率与脂质组成的因素。氧化动力学主要应用于陶瓷、金属、原油等化工领域,在食用油中应用较少。食用油氧化是一个复杂体系,其氧化过程受多种因素影响,因此单一研究某个参数并不能真实地反应油脂变化。随着技术的不断革新,动力学在油脂领域的应用研究逐步开展并不断深化。

水飞蓟油中的不饱和脂肪酸质量分数高达 80%,表明氧化酸败的风险更高,而氧化动力学的建立可进一步了解水飞蓟油氧化产物变化规律。本研究对复合溶剂辅助酶法、冷榨法、正己烷提取法提取的油脂进行对比,并利用阿伦尼乌兹方程对水飞蓟

油建立氧化动力学模型,预测水飞蓟油的氧化限值。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

水飞蓟籽、纤维素酶(10 000 U/g,99.99%),碘化钾、硫代硫酸钠标准溶液、三氯乙酸、冰乙酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、可溶性淀粉、*p*-茴香胺均为分析纯,正己烷、1,1,3,3-四乙氧基丙烷、2,4-二硝基苯肼、苯均为色谱纯。

1.1.2 仪器与设备

JA10003N 电子分析天平、FW80 粉碎机、ZD-85A 气浴恒温振荡器、SY-2000 旋转蒸发器、HWS-50B 恒温恒湿培养箱、XMTD-204 恒温水浴锅、UV756 紫外分光光度计。

1.2 实验方法

1.2.1 水飞蓟油的制备

取 500 g 水飞蓟籽放入粉碎机进行粉碎,粉碎后过 80 目筛,取 100 g 水飞蓟籽粉末与 300 mL 溶液[*V*(正己烷):*V*(无水乙醇)=2:1]混合置于 1 000 mL 锥形瓶中,添加纤维素酶 3 mg/mL,pH 4.5,45 °C 反应 120 min 后,25 °C 恒温摇床振荡提取 1 h,过滤,55 °C 旋转蒸发除去溶剂,转移至样品保存瓶中,氮气吹干溶剂,得到水飞蓟油样品 A(SMOA)。添加相同量正己烷后,在 25 °C 摇床反应 2 h 后,重复上述操作,得到水飞蓟油样品 B(SMOB)。冷榨水飞蓟油采用液压压榨,压力 40~60 MPa,时间 20 min,温度为室温,得到水飞蓟油样品 C(SMOC)。

采用 Schaal 加速氧化法,准确称取 100.00 g 样品敞口置于恒温恒湿培养箱中,温度设定为(50±1)°C,每隔 12 h 随机交换样品位置,样品每隔 5 d 取样进行测试,连续测定 30 d。

1.2.2 过氧化值(POV)的测定

参考 GB 5009.227—2016 进行测定。

1.2.3 茴香胺值(*p*-AnV)的测定

参考 GB/T 24304—2009/ISO 6885:2006 进行测定。

1.2.4 共轭二烯(K232)的测定

参考 Aşkın 等^[15]的方法进行测定。

1.2.5 水飞蓟油碳基价(CGV)的测定

参考 GB 5009.230—2016 进行测定。

1.2.6 氧化动力学模型的建立

油脂氧化主要与脂肪酸氧化分解速率有关,反

应氧化速率方程称为动力学方程,脂肪氧化一般符合通用氧化动力学方程:

$$\frac{dF}{dt} = f(X_i, X_j) \quad (1)$$

式中: F 为油脂样品的质量指标(如 POV、TBARS、CGV 等); t 为贮藏时间; X_i 为影响氧化的因素(如氧气浓度、贮藏温度等); X_j 为样品本身的影响因素(如脂肪酸组成等)。

一般情况下式(1)中品质因子变化速率满足式(2):

$$\frac{dF}{dt} = k \times F^n \quad (2)$$

式中: k 为速率常数; n 为反应等级。

假设油脂氧化质量因子符合零级动力学模型,即式(2)中 $n=0$,则符合式(3)方程:

$$-\frac{dF}{dt} = k_0 \quad (3)$$

积分后得到零级反应动力学方程: $F_0 - F_t = k_0 t$

假设油脂氧化质量因子符合一级动力学模型,即式(2)中 $n=1$,则符合式(4)方程:

$$-\frac{dF}{dt} = kF \quad (4)$$

积分后得到一级反应动力学方程: $\ln F_t = \ln F_0 - kt$

假设油脂氧化质量因子符合二级动力学模型,即式(2)中 $n=2$,则符合式(5)方程:

$$-\frac{dF}{dt} = kF^2 \quad (5)$$

积分后得到二级反应动力学方程:

$$\frac{1}{F_t} = \frac{1}{F_0} + kt \quad (6)$$

1.2.7 数据分析

所有数据在 Excel 中进行平均值和方差分析。实验值用平均值 \pm 标准差表示。使用 SPSS Statistics 22 进行了方差分析(ANOVA),并使用 Origin 2018C 进行数据图示。

2 结果与讨论

2.1 氧化结果

3种提取方法制得的水飞蓟油氧化指标的变化由图1可见,3种水飞蓟油在加速氧化过程中,其 POV 值从高到低依次为 SMOC > SMOB > SMOA。

3种水飞蓟油在加速氧化过程中,茴香胺值从高到低依次为 SMOC > SMOB > SMOA。

3种水飞蓟油在加速氧化过程中,K232 值从高到低依次为 SMOC > SMOB > SMOA。

3种水飞蓟油在加速氧化过程中,CGV 值从高到低依次为 SMOC > SMOB \approx SMOA。

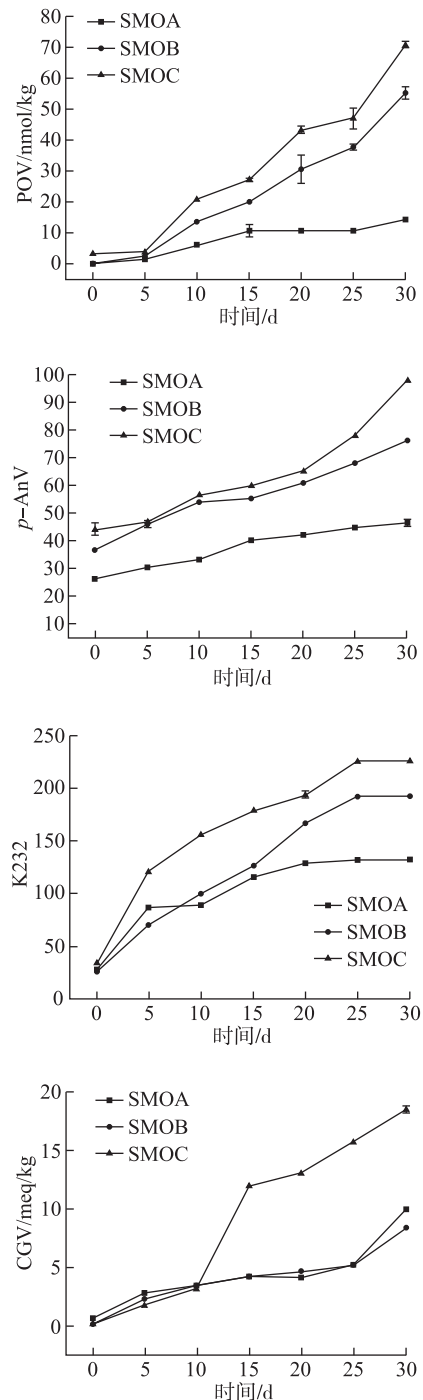


图1 3种提取方法水飞蓟油氧化指标的变化

2.2 氧化动力学模型建立

2.2.1 水飞蓟油的 POV 氧化动力学:

3种水飞蓟油的氢过氧化物含量(y)与时间(x)进行拟合后,POV 动力学模型及相关数值由表1可见,3种水飞蓟油的 POV 变化都更加接近线性变化规律,即 POV 的变化符合零级反应动力学方

程,且模型的预测值与实验数据的相关系数 $R^2 > 0.85$,说明模型拟合较好,有良好的预测能力,因此 POV 的动力学模型可用来预测油脂氧化。此外,ANOVA 方差分析显示,该回归模型具有统计学意义 ($P < 0.05$)。

2.2.2 水飞蓟油 $p - \text{AnV}$ 氧化动力学模型

3 种水飞蓟油的 $p - \text{AnV}(y)$ 与时间(x)的拟合模型, $p - \text{AnV}$ 动力学模型及相关系数值见表 2,3 种水飞蓟油均符合线性,指数和对数模型,即 3 种水飞蓟油均符合零级,一级和二级动力学模型。SMOA 和 SMOB 中零级动力学模型相关性系数高于一级和二级动力学模型,具有较强的预测能力,因此可选择零

级动力学模型评估脂质氧化。而在 SMOC 中,二级动力学模型相关性系数明显高于零级和一级动力学模型,因此,SMOC 适合使用 $p - \text{AnV}$ 二级动力学模型评价其氧化过程。综合来看, $p - \text{AnV}$ 较适用于零级动力学方程。

2.2.3 水飞蓟油共轭二烯(K232)氧化动力学模型

共轭二烯含量(y)随着氧化时间(x)变化拟合后的回归方程,K232 动力学模型及相关系数值由表 3 可见,模型拟合能力 R^2 在零级动力学模型下最高并均大于 0.8,且方差分析显示,模型具有统计学意义 ($P < 0.05$),说明零级反应模型可用于预测共轭二烯氧化反应动力学。

表 1 POV 动力学模型及相关数值

样品	R^2	R^2_{adj}	Pearson's r	方程	F	P	level
SMOA	0.903	0.883	0.950	$y = 0.3861x + 0.2326$	46.299	0.001	0
	0.745	0.694	0.863	$\ln y = 0.1202x - 0.2887$	14.584	0.012	1
	0.477	0.372	-0.691	$1/y = -0.0958x + 2.1962$	4.560	0.086	2
SMOB	0.969	0.963	0.984	$y = 1.8046x - 4.0979$	157.460	<0.01	0
	0.809	0.771	0.899	$\ln y = 0.1597x - 0.0688$	21.175	0.006	1
	0.722	0.666	-0.850	$1/y = -0.0957x + 0.2421$	12.976	0.016	2
SMOC	0.958	0.950	0.979	$y = 2.2178x - 2.2146$	114.346	<0.01	0
	0.888	0.866	0.943	$\ln y = 0.1057x + 1.3934$	39.836	0.001	1
	0.722	0.666	-0.850	$1/y = -0.0096x + 0.2421$	12.976	0.016	2

表 2 $p - \text{AnV}$ 动力学模型及相关系数值

样品	R^2	R^2_{adj}	Pearson's r	方程	F	P	level
SMOA	0.969	0.963	0.984	$y = 0.7085x + 26.9326$	156.445	<0.01	0
	0.952	0.942	0.976	$\ln y = 0.0196x + 3.3117$	98.467	<0.01	1
	0.926	0.912	-0.962	$1/y = -5.5640E - 4x + 0.0361$	5.009	<0.01	2
SMOB	0.978	0.974	0.989	$y = 1.2153x + 38.5449$	223.007	<0.01	0
	0.959	0.950	0.979	$\ln y = 0.0222x + 3.6818$	115.558	<0.01	1
	0.911	0.893	-0.954	$1/y = -4.1891E - 4x + 0.0248$	51.065	<0.01	2
SMOC	0.916	0.900	0.957	$y = 1.6711x + 38.9614$	54.756	<0.01	0
	0.966	0.960	0.983	$\ln y = 0.0256x + 3.7408$	143.341	<0.01	1
	0.985	0.982	-0.993	$1/y = -4.0909E - 4x + 0.0228$	330.837	<0.01	2

表 3 K232 动力学模型及相关系数值

样品	R^2	R^2_{adj}	Pearson's r	方程	F	P	level
SMOA	0.805	0.766	0.897	$y = 3.1516x + 54.0873$	20.608	0.006	0
	0.657	0.588	0.810	$\ln y = 0.0423x + 3.8810$	9.561	0.027	1
	0.517	0.421	-0.719	$1/y = -7.0633E - 4x + 0.0236$	5.356	0.068	2
SMOB	0.967	0.960	0.983	$y = 5.7250x + 58.3428$	144.497	<0.01	0
	0.837	0.804	0.915	$\ln y = 0.0607x + 3.7415$	25.597	0.004	1
	0.618	0.541	-0.786	$1/y = -8.7307E - 4x + 0.0256$	8.078	0.036	2
SMOC	0.880	0.856	0.938	$y = 5.8569x + 73.0648$	36.644	0.001	0
	0.688	0.626	0.829	$\ln y = 0.0512x + 4.1754$	11.029	0.021	1
	0.512	0.414	-0.715	$1/y = -0.0598E - 4x + 0.0183$	5.243	0.071	2

表4 CGV 动力学模型及相关数值

样品	R^2	R^2_{adj}	Pearson's r	方程	F	P	level
SMOA	0.818	0.781	0.904	$y = 0.242 3x + 0.704 9$	22.448	0.005	0
	0.765	0.718	0.875	$\ln y = 0.072 6x + 0.125 6$	16.295	0.009	1
	0.500 5	0.401	-0.707	$1/y = -0.038 9x + 1.060 1$	5.009	0.075	2
SMOB	0.920	0.904	0.959	$y = 0.228 6x + 0.638 4$	57.799	<0.01	0
	0.703	0.643	0.839	$\ln y = 0.090 9x - 0.311 9$	11.843	0.018	1
	0.436	0.323	-0.660	$1/y = -0.092 3x + 2.203 9$	3.864	0.107	2
SMOC	0.949	0.938	0.974	$y = 0.661 0x - 0.673 7$	92.142	<0.01	0
	0.829	0.794	0.910	$\ln y = 0.133 5x - 0.414 7$	24.163	0.004	1
	0.475	0.370	-0.689	$1/y = -0.095 7x + 2.186 3$	4.526	0.087	2

2.2.4 水飞蓟油 CGV 氧化动力学模型

3种水飞蓟油的CGV含量(y)与时间(x)的拟合函数,CGV动力学模型及相关数值由表4可见,3种水飞蓟油的CGV均符合零级反应方程,其中SMOA的 R^2 较小,为0.818,但Pearson's $r > 0.9$,说明变量之间存在极强的正相关关系,且回归方程的显著性检验F检验显示,该回归模型具有统计学意义。同时3种水飞蓟油符合一级动力学方程,但零级反应相关性系数 R^2 更高,因此,选用零级反应动力学方程预测油脂氧化更加合理、可靠。

2.3 氧化限值预测方法的建立

通过偏最小二乘法回归分析发现3种水飞蓟油中POV与CGV、 $p - AnV$ 、K232均呈显著正相关,可用于建立新的货架期预测方法。通过建立3种水飞蓟油各个氧化值的动力学方程,并验证其测定能力。以POV为例,传统的油脂货架期预测一般根据过氧化值和酸价的高低来预测其货架期,但由于酸价稳定性较差,多用POV预测货架期,GB/T 1534—2017中规定,花生油的过氧化值不得超过6.0 mmol/kg; GB/T 1535—2017中规定,大豆油一级油中过氧化值不得超过5.0 mmol/kg,二级油不得超过6.0 mmol/kg,规定低芥酸菜籽油中POV不超过6 mmol/kg; GB 2716—2018中规定食用植物油中POV不得超过10 mmol/kg,对于不同食用油POV的限定值不同,目前并未对水飞蓟油POV最高值做出限定。采用食用油标准,即10 mmol/L最大限值预测其氧化限值。带入POV氧化动力学方程中计算3种水飞蓟油在50℃下的货架期,并根据范特霍夫定律,温度每升高10℃,反应速率增大到原来的2倍,以此来推测3种不同水飞蓟油在20℃下的货架期,POV值预测3种水飞蓟油货架期见表5,SMOA有最长的货架期,其次为SMOB和SMOC,SMOC的货架期最短,在50℃下仅有6 d,这是水飞蓟油本身具有较高的氧化值。

表5 POV值预测3种水飞蓟油货架期

货架期/℃	SMOA/d	SMOB/d	SMOC/d
50	25	8	6
20	200	64	48

将50℃下的货架期分别带入CGV、 $p - AnV$ 、K232的氧化动力学方程,水飞蓟油的CGV、 $p - AnV$ 和K232氧化限值见表6,CGV的限值为4.17 meq/kg,变异系数(CV)为0.54; $p - AnV$ 的限值为47.36, CV值为0.00;K232的限值为115.07;CV值0.14;以上数据CV值均低于15%,说明该数据离散程度低,可用于货架期的预测。

表6 水飞蓟油的CGV、 $p - AnV$ 和K232氧化限值

	SMOA	SMOB	SMOC
CGV (meq/kg)	6.76	2.46	3.29
$p - AnV$	44.65	48.27	49.16
K232	132.88	104.14	108.21

3 结论

本研究对复合溶剂辅助酶法、正己烷提取法、冷榨法提取的水飞蓟油的质量特性和理化特性进行表征,利用阿伦尼乌兹方程建立水飞蓟油的氧化动力学模型未预测其货架期。结果表明3种方法提取到的水飞蓟油均符合植物油使用标准,复合溶剂辅助酶法提取的水飞蓟油(SMOA)理化性质整体上优于其他两者,并且储存时间最长,20℃下为200 d,同时建立了4种指标的氧化动力学模型,并验证了CGV、 $p - AnV$ 、K232均可用于货架期的预测。

参考文献

- [1] Polyak S J, Ferenci P, Pawlowsky J M. Hepatoprotective and antiviral functions of silymarin components in hepatitis C virus infection[J]. *Hepatology*, 2013, 57(3):1262 - 1271
- [2] Pepping J. Milk thistle; *Silybum marianum* [J]. *American Journal of Health - System Pharmacy*, 1999, 56(12): 1195 - 1197

- [3] Lucini L, Kane D, Pellizzoni M, et al. Phenolic profile and *in vitro* antioxidant power of different milk thistle [*Silybum marianum* (L.) Gaertn.] cultivars[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 83:11–16
- [4] Viktorova J, Stranska – Zachariasova M, Fenclova M, et al. Complex evaluation of antioxidant capacity of milk thistle dietary supplements[J]. *Antioxidants*, 2019, 8(8):317
- [5] Federico A, Dallio M, Loguercio C. Silymarin/silybin and chronic liver disease: a marriage of many years[J]. *Molecules*, 2017, 22(2):191
- [6] Ben Rahal N, Barba F J, Barth D, et al. Supercritical CO₂ extraction of oil, fatty acids and flavonolignans from milk thistle seeds: evaluation of their antioxidant and cytotoxic activities in Caco-2 cells[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2015, 83:275–282
- [7] Nadeem R, Iqbal A, Abid M, et al. Effect of cold – pressing and soxhlet extraction on the physico – chemical attributes of sunflower (*Helianthus annuus* L.) seed oil [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2015, 26(2):360–364
- [8] U. S. Environmental Protection Agency. Method 1664A: n – hexane extractable material (HEM; oil and grease) and silica gel treated n – hexane extractable material (SGT – HEM; non – polar material) by extraction and gravimetry[S/OL]. 1999. <https://www.epa.gov/cwa-methods/approved-cwa-chemical-test-methods>
- [9] Jiang L, Hua D, Wang Z, et al. Aqueous enzymatic extraction of peanut oil and protein hydrolysates[J]. *Food and Bio-products Processing*, 2010, 88(2–3):233–238
- [10] Çelik H T, Gürü M. Extraction of oil and silybin compounds from milk thistle seeds using supercritical carbon dioxide[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, 100:105–109
- [11] Fathi – Achachlouei B, Azadmard – Damirchi S, Zahedi Y, et al. Microwave pretreatment as a promising strategy for increment of nutraceutical content and extraction yield of oil from milk thistle seed[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 128:527–533
- [12] Li F, Wu X, Zhao T, et al. Chemical composition, *in vitro* digestibility and antioxidant activity of solid wastes from the fruits of *Silybum marianum*[C]. 2011 International Conference on Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering. IEEE, 2011:2998–3001
- [13] Román Falcó i p, Grané Teruel N, Prats Moya S, et al. Kinetic study of olive oil degradation monitored by Fourier transform infrared spectrometry. Application to oil characterization[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(47):11800–11810
- [14] Labuza T P, Dugan jr L R. Kinetics of lipid oxidation in foods[J]. *C R C Critical Reviews in Food Technology*, 1971, 2(3):355–405
- [15] Aşkın B, Kaya Y. Effect of deep frying process on the quality of the refined oleic/linoleic sunflower seed oil and olive oil[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2020, 57(12):4716–4725.