



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 039 469** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **A 23 L 1/32**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5001641/13, 13.09.1991
(30) Приоритет: 14.09.1990 DE P 4029287.8
(46) Дата публикации: 20.07.1995
(56) Ссылки: Европейский патент N 0326469, кл. A 23L 1/015, опублик. 1989.

(71) Заявитель:
СКВ Тростберг АГ (DE)
(72) Изобретатель: Ян К.,
Хайнц-Рюдигер Фолльбрехт[DE]
(73) Патентообладатель:
СКВ Тростберг АГ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЯИЧНОГО ЖЕЛТКА С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХОЛЕСТЕРИНА

(57) Реферат:

Использование: при производстве яичного желтка с пониженным содержанием холестерина. Сущность изобретения: способ предусматривает разбавление желтка добавлением воды, адсорбцию холестерина и/или его эфиров путем введения β -циклодекстрина и отделение холестеринового комплекса от желтковой фракции. При этом после отделения

холестеринового комплекса от желтковой фракции из последней удаляют добавленную воду и подвергают желтковую фракцию ферментативной обработке с помощью α -амилазы и/или бактериальной ЦТГ-азы (циклодекстрин-транс-гликосилазы). Затем производят очистку полученного β -циклодекстринового комплекса холестерина от примесей и его обработку водой и/или спиртом с последующим выделением β -циклодекстрина. 21 з.п.ф.-лы.

RU 2 0 3 9 4 6 9 C 1

RU 2 0 3 9 4 6 9 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 039 469** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.⁶ **A 23 L 1/32**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5001641/13, 13.09.1991

(30) Priority: 14.09.1990 DE P 4029287.8

(46) Date of publication: 20.07.1995

(71) Applicant:
SKV Trostberg AG (DE)

(72) Inventor: Jan K.,
Khajnts-Rjudiger Foll'brekht[DE]

(73) Proprietor:
SKV Trostberg AG (DE)

(54) **METHOD FOR OBTAINING LOW-CHOLESTERENE EGG YOLK**

(57) Abstract:

FIELD: food industry. SUBSTANCE: method involves diluting yolk with water, absorbing cholesterol and/or its esters by introducing β -cyclodextrin and separating cholesterol complex from yolk fraction. Then added water is removed from the yolk fraction and the latter is subjected to

fermenting treatment with the aid of α -amylase and/or bacterial CTG-ase (cyclodextrin-trans-glycosylase). Now the resulting β -cyclodextrin complex of cholesterol is cleaned from impurities and treated with water and/or alcohol followed by separation of β -cyclodextrin. EFFECT: higher efficiency. 22 cl

RU 2 0 3 9 4 6 9 C 1

RU 2 0 3 9 4 6 9 C 1

Изобретение относится к способу получения желтка с пониженным содержанием холестерина.

Холестерин и эфиры холестерина представляют собой липофильные соединения, присутствующие во многих важных пищевых продуктах животного происхождения, например в яичном желтке, мясе, животных жирах и т.д.

Повышенное содержание холестерина в кровяной сыворотке человека считается фактором риска артериосклероза и коронарных болезней сердца.

Уменьшая количество вводимого в организм холестерина, во многих патологических случаях удается снова восстановить в кровяной сыворотке нормальное содержание холестерина. С учетом этого в пищевой промышленности наметилась явная тенденция снизить содержание холестерина или эфиров холестерина в богатых жирами пищевых продуктах животного происхождения.

При этом важной задачей является сохранить чувствительные и питательные свойства пищевых продуктов.

Хотя и известен ряд способов отделения холестерина, соответственно эфиров холестерина, однако многие из них нельзя использовать для снижения содержания холестерина в пищевых продуктах из-за химического изменения важных компонентов исходного материала (например белков, триглицеридов и т.д.).

По разработанному лишь совсем недавно относительно мягкому способу для удаления холестерина, соответственно его эфиров используется экстракция углекислым газом под высоким давлением (V.Krukonic, Supercritical Fluid Processing, International Symposium on Supercritical Fluids, Nice, 1988).

Хотя этот способ и отличается использованием физиологически безопасного экстрагента (CO_2), однако проведение процесса при высоком давлении представляет собой довольно сложную техническую задачу. Кроме того, в мягких условиях невозможно селективное удаление холестерина или его эфиров, поскольку совместно с ним экстрагируются и триглицериды. Хотя в принципе селективность и можно увеличить путем повышения температуры, однако такое повышение отрицательно сказывается на способности CO_2 экстрагировать холестерин, соответственно эфиры холестерина, и качестве получаемого продукта.

Из европейского патента А 326469 известно удаление из желтка производных холестерина с помощью β -циклодекстрина.

Недостатками этого способа являются большая продолжительность процесса экстракции и сравнительно незначительное снижение содержание холестерина в желтке.

Задачей предлагаемого изобретения, таким образом, является разработка способа удаления холестерина и/или эфиров холестерина из желтка, который не обладал бы вышеуказанными недостатками известных способов и позволял бы с незначительными техническими затратами и в мягких условиях осуществлять селективное снижение содержания этих веществ.

Решением этой задачи является

предлагаемый способ, заключающийся в том, что

a) разбавляют желток путем добавления к нему воды или водного соляного раствора;

b) селективно связывают содержащиеся в разбавленном желтке холестерин и эфиры холестерина β -циклодекстрином в комплексные соединения;

c) отделяют от разбавленного желтка β -циклодекстрины со связанными с ним холестерином и/или эфирами холестерина;

d) удаляют из желтка добавленную к нему воду;

e) ферментативно расщепляют с помощью α -амилазы и/или ЦТГ-азы остаточное количество в желтке β -циклодекстрина;

f) извлекают из β -циклодекстринового комплекса путем обработки его водой и/или спиртом β -циклодекстрины и при желании возвращают его в процесс на стадию b).

Совершенно неожиданно было установлено, что получаемые таким образом желтковые продукты имеют низкое общее содержание холестерина и обладают хорошими органолептическими свойствами. Кроме того, в полученном таким образом желтке с пониженным содержанием холестерина практически не содержится β -циклодекстрина. Это также оказалось неожиданным.

По способу в соответствии с предлагаемым изобретением на стадии a) желток разбавляют путем добавления к нему воды или водного соляного раствора. При этом количество добавляемой воды может колебаться в широких пределах. Однако из экономических соображений

предпочтительно, чтобы количество добавляемой воды составляло 10-400 мас.

наиболее предпочтительно 100-300 мас. в расчете на вес исходного желтка. При добавлении воды зернистая фракция в виде твердого вещества выпадает в осадок, который легко может быть отделен от жидкой плазмы желтка обычными методами, использующимися для разделения жидкой и твердой фаз, например путем центрифугирования. В этом случае на последующих стадиях способа вместо желтка используется плазма желтка.

Вместо воды на этой стадии к желтку можно добавлять водный соляной раствор. При таком варианте осуществления затрудняется разделение эмульсии желтка на гранулированную фракцию и плазму желтка. В качестве соляного раствора для получения нужной степени разбавления предпочтительно применять 5-20%-ный раствор NaCl или 1-10%-ный раствор NH_4HCO_3 .

На следующей стадии b) заявляемого способа осуществляют удаление из разбавленного желтка соответственно плазмы желтка, холестерина и его производных путем образования комплексных соединений с β -циклодекстрином, который обеспечивает наиболее селективное связывание холестерина.

Количество добавляемого β -циклодекстрина может варьироваться в широких пределах. Предпочтительно однако, чтобы оно составляло 3-40 мас. в расчете на сухую массу желтка.

При таком комплексном связывании с β -циклодекстрином, которое может осуществляться обычными методами, например путем простого смешения или перемешивания, в зависимости от количества добавляемого β -циклодекстрина удаляется примерно 60-99% холестерина и его эфиров, тогда как остальные компоненты желтка практически полностью остаются в жидкой фазе. Благодаря предварительному разбавлению желтка водой удаление холестерина β -циклодекстрином можно проводить, практически не разрушая других компонентов желтка и достаточно полно, и при более низких температурах, а именно при 4-20°C. Наиболее предпочтительно проводить процесс комплексообразования путем перемешивания смеси при 4-10°C.

На стадии с) заявляемого способа связанный с холестерином и/или его эфирами β -циклодекстрин отделяют от жидкой фазы желтка. Для этого в принципе можно использовать обычные способы и методы разделения твердых веществ и жидкостей. В соответствии с предлагаемым изобретением предпочтительно для этой цели использовать центрифугирование, обеспечивающее быстрое и полное разделение. Можно однако с успехом использовать и другие способы, например фильтрацию.

После отделения β -циклодекстриновых комплексов добавленные соли (в том случае, если они добавлялись), если присутствие их в определенных областях использования желтка является нежелательным, могут быть удалены из него известными способами. В случае NH_4HCO_3 его можно легко удалить путем испарения при нагревании желтковой смеси при 40-80°C. Предпочтительно выпаривание проводить в вакууме при 55-70°C. Удаление NaCl из желтка предпочтительно осуществлять путем диализа, электродиализа, поперечно-точной ультрафильтрации или другими способами.

После отделения β -циклодекстриновых комплексов от практически не содержащего холестерина разбавленного желтка, соответственно плазмы желтка и удаления при желании солей желток (плазму) концентрируют на стадии d) до первоначального содержания сухого вещества. Эта операция очень мягко и легко может быть осуществлена обычными способами, например путем выпаривания в вакууме или с помощью мембранной технологии.

На стадии e) заявляемого способа остаточное содержание циклодекстрина в желтке, которое обычно составляет 0,1-1,0 мас. ферментативно расщепляют с помощью α -амилазы и/или ЦТГ-азы. Предпочтительно для этой цели используют α -амилазы, выбранные из α -амилаз, образованных или являющихся продуктом деятельности микроорганизмов группы *aspergillus niger*, *aspergillus oryzae*, *bacillus polymyxa*, амилазы поджелудочной железы свиней, *Bacillus coagulans*, а также *Flavobacterium*. Из группы ЦТГ-аз (циклодекстрин-транс-гликозилазы=ЕС 2.4.1.19) наиболее подходящими являются ЦТГ-азы, образованные или являющиеся продуктами деятельности бактерий группы *Bacillus* (например, *Bacillus pasteurianus*,

Bacillus megaterium, *Bacillus stearothermophilus*, *Bacillus circulans*, *Bacillus ohbensis*), *Klebsiella* (например, *pneumoniae*), *Micrococcus* (например *varians*) и алкалофильных бактерий, например NN 38-42 и 17-1. Эти α -амилазы, соответственно ЦТГ-азы, обеспечивают практически полное расщепление β -циклодекстрина. Перед добавлением фермента к белку рекомендуется установить оптимальное для данного фермента pH желтка, что можно сделать, например, с помощью обычно используемых в пищевых продуктах кислот, таких как лимонная кислота. Требуемое количество фермента определяется главным образом

5 содержанием β -циклодекстрина в желтке и в случае α -амилазы составляет, как правило, 10-500 FAU и 1 г удаляемого β -циклодекстрина (1 FAU означает, фунгальную единицу α -амилазы, 20 расщепляемую в стандартных условиях), субстрат растворимый крахмал, продолжительность инкубации 7-20 мин, температура 37°C, pH 4,7 (5,26 г крахмала в 1 ч). В случае ЦТГ-аз содержание их 25 предпочтительно составляет 0,5-20 U на 1 г удаляемого β -циклодекстрина (1 единица эквивалентна расщеплению 1 мкмоль субстрата в 1 мин. Можно брать фермент и в больших количествах, но это неэкономично, поскольку это не приводит к заметному 30 увеличению эффективности. Условия обработки, такие как температура и продолжительность, могут варьироваться в широких пределах. Однако на практике было установлено, что наиболее предпочтительно 35 обработку проводить при температурах 5-65°C при продолжительности ее 0,5-50 ч. По предпочтительному варианту осуществления изобретения для обработки используют смесь α -амилазы и ЦТГ-азы.

Ферментативное расщепление 40 циклодекстрина можно проводить и в разбавленном желтке, т. е. перед стадией концентрирования и, таким образом, при обратном порядке следования стадий а) и е). Однако проведение процесса таким образом нецелесообразно, поскольку в том случае, 45 когда удаление холестерина производится в плазме желтка, отделенная гранулированная фракция после обработки ферментом может снова суспендироваться в плазме.

Практически не содержащий холестерина 50 желток в зависимости от предполагаемого применения может быть подвергнут дополнительной обработке. Так, например, для получения яичного продукта с пониженным содержанием холестерина к нему может быть добавлено соответствующее количество яичного белка.

На стадии f) заявляемого способа 55 связанный в комплекс с холестерином и/или его эфирами β -циклодекстрин может быть подвергнут очистке и затем регенерируется. Такая возможная очистка осуществляется путем промывки комплекса водой или водным раствором соли, например NaCl или NaH_4HCO_3 . Количество используемой для этой цели воды может варьироваться в 60 довольно широких пределах. Однако для достаточно полного удаления из β -циклодекстриновых комплексов возможных примесей, например белков,

достаточным оказывается 1-5-кратное количество воды в расчете на вес β -циклодекстринового комплекса. По одному из предпочтительных вариантов осуществления

изобретения β -циклодекстриновый комплекс холестерина смешивают с 1-2-кратным количеством воды и отделяют твердую фазу (β -циклодекстриновый комплекс), например, путем центрифугирования. Промывная вода, содержащая в основном белки, может затем повторно использоваться для разбавления желтка на стадии а).

После проведенной при необходимости промывки β -циклодекстриновые комплексы обрабатывают водой и/или спиртом. При этом β -циклодекстрин отделяется от холестерина (и/или его производных), а также от жиров, которые могут им увлекаться. Для дестабилизации β -циклодекстриновых комплексов и растворения выделяющегося в свободном состоянии β -циклодекстрина предпочтительно, чтобы температура применяемых для обработки воды или спирта находилась в пределах 40-100°C. В качестве спирта можно использовать C₁-C₄-спирт, предпочтительно этанол.

Полученную в результате смесь жиров и холестерина можно после извлечения при желании из нее спирта непосредственно использовать в качестве сырья в косметической промышленности или подвергнуть дополнительной переработке для извлечения холестерина.

Очищенный в результате обработки водой или спиртом (при необходимости эта обработка может быть проведена в несколько стадий) β -циклодекстрин предпочтительно растворяют в воде и в виде водного раствора или после выпаривания воды в виде порошка снова возвращают в процесс на стадию в) для комплексного связывания производных холестерина.

Этот возврат β -циклодекстрина в процесс является существенным экономическим преимуществом предлагаемого способа. Кроме того, при осуществлении предлагаемого способа получают желток с пониженным примерно на 80-95% общим содержанием холестерина и содержанием циклодекстрина менее 20 м.д. Благодаря такому существенному снижению содержания холестерина и β -циклодекстрина в сочетании с другими преимуществами, такими как простота технического осуществления и хорошие чувствительные характеристики получаемого желтка, предлагаемый в соответствии с изобретением способ может быть с успехом внедрен в промышленное производство.

Пример 1. 2 кг желтка (содержание сухого вещества 950 г) с содержанием холестерина 1,2% смешивали с 2 кг 10%-ного (мас.) водного раствора NaCl.

После этого к полученной смеси добавляли 280 г β -циклодекстрина, перемешивали ее в течение 60 мин при 5°C и отделяли β -циклодекстриновый комплекс от желтка путем центрифугирования.

Разбавленную фазу желтка подвергали попеременно-точной ультрафильтрации, в результате чего получали продукт с первоначальной влажностью и вдвое меньшим содержанием NaCl. На следующей

стадии содержание NaCl с помощью электродиализа снижали до примерно 0,3 мас.

После этого желток выдерживали в течение 45 мин при pH 5,5 и 50°C с ферментным препаратом Fungamyl 800 (1000 FAU на 1 кг материала), в результате чего содержание β -циклодекстрина в нем, составляющее примерно 0,5% снижалось до менее 20 м.д.

В результате получали желток с общим содержанием холестерина 0,12% что соответствует 90%-ному снижению по сравнению с необработанным желтком.

350 г отделенного комплекса β -циклодекстрина и холестерина вместе с попавшими в него жирами и белками смешивали с 400 мл воды и твердое вещество отделяли от жидкой фазы путем центрифугирования. Содержащий водный раствор возвращали на повторное использование для разбавления желтка. Отделенное твердое вещество, представлявшее собой комплекс β -циклодекстрина и холестерина, промывали несколько раз девятикратным количеством 98%-ного этанола. Этанольную фазу отделяли затем от твердого β -циклодекстрина путем центрифугирования. β -циклодекстрин растворяли затем в горячей воде и отделяли от нерастворимых твердых компонентов путем фильтрации. Из этого раствора получали в конечном счете 198 г чистого β -циклодекстрина, который снова использовали для связывания в комплекс холестерина.

Пример 2. 2 кг желтка (сухая масса 950 г) с содержанием холестерина, 1,2% смешивали с 2 кг 4%-ного (мас.) раствора NH₄HCO₃.

Полученную смесь смешивали с 300 г β -циклодекстрина и перемешивали в течение 50 мин при 5°C, после чего β -циклодекстриновый комплекс отделяли от желтка путем центрифугирования.

Разбавленную фазу желтка концентрировали в вакууме при 65°C. При этом происходило удаление NH₄HCO₃, а влагосодержание продукта снижалось до первоначального значения.

pH желтка устанавливали затем с помощью лимонной кислоты равным 6,0 и смешивали его с ферментным препаратом Fungamyl 800 (300 FAU на 1 кг материала). После выдержки в течение 45 мин при 50°C к смеси добавляли 50U ЦТГ-азы (ЕС 2.4.1.19) Bacillus tasegans и выдерживали ее в течение еще 45 мин при 50°C.

В результате получали желток с общим содержанием холестерина 0,1% что соответствует 92%-ному снижению по сравнению с необработанным желтком. В полученном продукте не было обнаружено β -циклодекстрина (порог определения 20 м.д.).

350 г отделенного комплекса β -циклодекстрина и холестерина вместе с попавшими в него жирами и белками смешивали с 3800 г воды и кипятили смесь в течение 30 мин. Нерастворимые компоненты отделяли от раствора путем фильтрования. Из этого раствора получали в конечном счете

205 г чистого β -циклодекстрина, который снова использовали для связывания в комплекс холестерина.

Пример 3. 2 кг желтка (сухая масса 950 г) с общим содержанием холестерина 1,2% смешивали с дистиллированной водой в весовом соотношении 1:3 и центрифугировали смесь в течение 15 мин при 4°C.

6,3 кг полученной в результате надосадочной фракции плазмы отделяли от гранулированной фракции путем декантации и тщательно перемешивали в течение 60 мин при 4°C с 238 г β -циклодекстрина. Связанный в комплекс с β -циклодекстрином холестерин отделяли от жидкой фазы плазмы путем центрифугирования.

Фазу плазмы вместе со смесью Fungamyl 800 (400 FAU на 1 кг материала) и ЦТГ-азы из *Bacillus macerans* (10 U на 1 кг исходного материала) выдерживали в течение 120 мин при pH 5,5 и 50°C.

Обработанную таким образом фракцию плазмы подвергали выпариванию в вакууме при 50°C, доводя ее влагосодержание до первоначального значения. Отделенную гранулированную фракцию снова суспендировали в сконцентрированной плазме желтка и всю массу смешивали в соотношении 1:2 с белком. В результате получали яичный продукт с содержанием холестерина 0,07%

350 г отделенного комплекса β -циклодекстрина и холестерина смешивали с 700 г воды и твердое вещество отделяли от водорастворимых примесей, например белков, путем центрифугирования. Очищенный β -циклодекстриновый комплекс трижды кипятили в течение 60 мин с 900 г этанола. Отделенное путем фильтрации твердое вещество растворяли в кипящей воде, отфильтровывали нерастворимый остаток, концентрировали полученный раствор β -циклодекстрина и путем кристаллизации получали из него 160 г чистого β -циклодекстрина.

Формула изобретения:

1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЯИЧНОГО ЖЕЛТКА С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХОЛЕСТЕРИНА, предусматривающий разбавление желтка путем добавления воды, адсорбцию холестерина и/или его эфиров путем введения β -циклодекстрина и отделение холестеринного комплекса от желтковой фракции, отличающийся тем, что после отделения холестеринного комплекса от желтковой фракции из последней удаляют добавленную воду и подвергают желтковую фракцию ферментативной обработке с помощью α -амилазы и/или бактериальной ЦТГ-азы (циклодекстрин-транс-гликосилазы), затем производят очистку полученного β -циклодекстринового комплекса холестерина от примесей и его обработку водой и/или спиртом с последующим выделением β -циклодекстрина.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что воду для разбавления желтка берут из расчета 10-400% от исходной массы желтка.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что воду берут из расчета 100-300% от исходной массы желтка.

4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что после добавления к

желтку воды производят отделение образовавшейся твердой фазы от жидкой - плазмы желтка путем центрифугирования.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в воду для разбавления желтка вводят NaCl в количестве 5-20 мас.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что в воду для разбавления желтка вводят NH_4HCO_3 в количестве 1-15 мас.

7. Способ по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что β -циклодекстрин вводят из расчета 3-40% на сухую массу желтка.

8. Способ по п.5 или 6, отличающийся тем, что введенные в воду соли после отделения β -циклодекстринового комплекса удаляют из желтковой фракции.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что удаление NH_4HCO_3 производят путем выпаривания при 40-80°C.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что удаление NH_4HCO_3 производят при 55-70°C под вакуумом.

11. Способ по п.8, отличающийся тем, что удаление NaCl производят путем поперечно-точной ультрафильтрации или электродиализа.

12. Способ по одному из пп.1-11, отличающийся тем, что для ферментативной обработки желтковой фракции используют по меньшей мере одну α -амилазу, продуцирующую ее микроорганизмами вида *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, или амилазу поджелудочной железы, или *Bacillus polymyxa*, *Bacillus coagulans*, *Flavobacterium*.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что α -амилазу берут в количестве 10-500 FAV на 1 г удаляемого β -циклодекстрина.

14. Способ по одному из пп.1-11, отличающийся тем, что для ферментативной обработки желтковой фракции используют по меньшей мере одну ЦТГ-азу, продуцирующую ее микроорганизмами: *Bacillus macerans*, *Bacillus megaterium*, или алькалофильные бактерии ЦТГ-азы.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что ЦТГ-азы берут в количестве 0,5-20 FAV на 1 г удаляемого циклодекстрина.

16. Способ по одному из пп.12-15, отличающийся тем, что ферментативную обработку проводят при 5-65°C.

17. Способ по одному из пп.1-16, отличающийся тем, что после ферментативной обработки производят отделение образующейся гранулированной фракции желтка и ее суспендирование в плазме желтка.

18. Способ по одному из пп.1-17, отличающийся тем, что воду или спирт для обработки β -циклодекстринового комплекса холестерина берут в 3-10-кратном количестве.

19. Способ по п.18, отличающийся тем, что обработку водой и/или спиртом проводят при 40-100°C.

20. Способ по пп.18 и 19, отличающийся тем, что в качестве спирта используют этанол и обработку проводят в несколько стадий.

21. Способ по одному из пп.1-20, отличающийся тем, что выделенный β -циклодекстрин в воде водного раствора направляют для адсорбции холестерина.

22. Способ по одному из пп.1-11, отличающийся тем, что воду для разбавления

желтка удаляют вакуумной дистилляцией.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-7-

RU 2039469 C1

RU 2039469 C1