

Quá trình lên men, thành phần hóa học và giá trị dinh dưỡng của tỏi đen

Fermentation, chemical composition and nutritional value of black garlic

Nguyễn Huy Thuần^{a*}, Nguyễn Duy Khương^a, Trần Minh Đức^b, Phạm Thị Yến Nhi^b, Tạ Thị Thanh^b
Nguyen Huy Thuan^{a*}, Nguyen Duy Khuong^a, Tran Minh Duc^b, Pham Thi Yen Nhi^b, Ta Thi Thanh^b

^aTrung tâm Công nghệ Sinh học Dược, Trường Y-Dược, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng

^aCenter for Pharmaceutical Biotechnology, College of Medicine and Pharmacy, Duy Tan University, 550000, Da Nang, Vietnam

^bKhoa Dược, Trường Y-Dược, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^bFaculty of Pharmacy, College of Medicine and Pharmacy, Duy Tan University, 550000, Da Nang

(Ngày nhận bài: 11/08/2023, ngày phản biện xong: 17/08/2023, ngày chấp nhận đăng: 07/10/2023)

Tóm tắt

Tỏi đen là sản phẩm lên men từ tỏi tươi trong điều kiện nhiệt độ, độ ẩm và thời gian nhất định. Tỏi đen có thành phần hóa học đặc trưng và khác biệt với tỏi tươi nên có giá trị dinh dưỡng quan trọng. Ba yếu tố được xác định có ảnh hưởng quan trọng lên chất lượng tỏi đen bao gồm: sơ chế, nhiệt độ và độ ẩm tương đối trong quá trình lên men. Đặc biệt, phản ứng Maillard xảy ra trong quá trình ủ đã làm thay đổi thành phần hóa học nên tạo ra mùi, vị, trạng thái vật lý và màu sắc của tỏi đen. Bài báo này chúng tôi tóm tắt một số đặc điểm quá trình lên men, thành phần hóa học và giá trị dinh dưỡng của tỏi đen.

Từ khóa: Allium sativum; tỏi đen; lên men; thực phẩm chức năng; phản ứng Maillard.

Abstract

Black garlic is a form of aged garlic obtained from raw garlic under certain conditions of temperature, humidity, and within a certain time. Black garlic has a characteristic chemical composition and is different from fresh garlic, so it has important nutritional values. Three important factors significantly influence the quality of black garlic during fermentation including preliminary processing, temperature, and relative humidity. In particular, the Maillard reaction occurred during the incubation process changed the chemical composition, creating the smell, taste, physical state, and color of black garlic. In this review, we summarized the fermentation, chemical composition, and nutritional values of black garlic.

Keywords: Allium sativum; black garlic; fermentation; functional foods; Maillard reaction.

1. Giới thiệu

Tỏi tươi (*Allium sativum* L.) là sản phẩm quen thuộc, đã được con người sử dụng từ xa xưa trong chế biến thực phẩm và làm thuốc chữa bệnh. Tỏi đen là dạng sản phẩm lên men từ tỏi

tươi được tiến hành trong điều kiện độ ẩm và nhiệt độ cao với thời gian nhất định. Quá trình lên men chuyển hóa tạo ra tỏi đen có vị ngọt, đồng thời làm thay đổi một số tính chất vật lý của tỏi. Quá trình lên men tạo sản phẩm tỏi đen phụ thuộc vào giống tỏi làm nguyên liệu và

*Tác giả liên hệ: Nguyen Huy Thuan

Email: nguyenhuythuan@dtu.edu.vn

phương pháp tiến hành. Nguồn gốc chính xác của tỏi đen hiện chưa được biết rõ ràng và có nhiều giả thuyết trái ngược. Tuy nhiên, tỏi đen đã được sử dụng từ lâu ở Hàn Quốc, Nhật và Thái Lan và được giới thiệu tới các quốc gia khác từ những năm 2000. Trong vài năm gần đây, các đầu bếp đã bắt đầu chú ý đến tỏi đen làm hương vị cho các món gà, cá, súp và cơm risotto [1]. Theo ước tính của Bae và cộng sự năm 2014 [2], giá trị thị trường của tỏi đen vào khoảng 94 triệu USD và đang gia tăng nhanh chóng.

Tỏi đen không có mùi đặc trưng của tỏi tươi là do hàm lượng allixin trong tỏi đen đã giảm đáng kể, nhiều hợp chất đã được chuyển hóa thành chất chống oxy hóa như các alkaloid và

flavonoid trong quá trình lên men [3]. Sự thay đổi đặc tính sinh lý, sinh hóa là nguyên nhân làm tăng hoạt tính sinh học của tỏi đen so với tỏi tươi. Ngoài ra, sự khác biệt về hình thái và màu sắc giữa tỏi tươi và tỏi đen được minh họa trong **Hình 1**. Bên cạnh việc được tiêu thụ hàng ngày, các nghiên cứu đã chỉ ra rằng dịch chiết tỏi đen có nhiều ích lợi quan trọng như chống oxy hóa, chống tiểu đường, kháng viêm, kháng ung thư, chống dị ứng [4, 5, 6, 7, 8]. Trong năm 1990, chương trình thiết kế thực phẩm (Designer Foods Program, Mỹ) đã liệt kê tỏi đứng đầu bảng trong số các loại thực phẩm có tác dụng kháng ung thư [9].



Hình 1. Hình ảnh tỏi tươi và tỏi đen sau khi lên men.

2. Quá trình lên men và thành phần hóa học của tỏi đen.

2.1. Các yếu tố ảnh hưởng chính trong quá trình lên men tạo tỏi đen

Tiền xử lý mẫu tỏi tươi có vai trò quan trọng. Các giống tỏi ở châu Á có sự khác biệt trong hàm lượng đường, protein, allixin, v.v... Nghiên cứu cho thấy thời gian đông lạnh (freezing time) có thể làm gia tăng quá trình lên men và giảm thời gian chế biến do liên quan tới sự thủy phân thành phần fructans. Ngoài ra, sử dụng áp suất cao có thể làm tăng hàm lượng dinh dưỡng và hoạt tính chống oxy hóa [10].

Nhiệt độ ảnh hưởng trong dải rộng từ 40-90°C. Nhiệt độ cao thúc đẩy nhanh quá trình chuyển hóa allixin, tạo màu đen và giảm độ ẩm,

đồng thời làm tăng hàm lượng acid tổng số và phenol. Các kết quả nghiên cứu cho thấy 70°C là phù hợp nhất để sản xuất tỏi đen. Bae và cộng sự [2] đã báo cáo rằng nhiệt độ tăng cũng làm gia tăng các hoạt tính sinh học như chống oxy hóa. Hoạt tính enzyme, độ ẩm và các đặc tính lý hóa khác cũng thay đổi theo nhiệt độ.

Độ ẩm tương đối ảnh hưởng tới hoạt tính enzyme và sự thay đổi lý hóa trong quá trình lên men. Độ ẩm cao làm chậm quá trình chuyển đổi màu sắc tỏi (sang màu nâu), hàm lượng acid hữu cơ thấp và giảm vị ngọt nhưng lại làm tăng polyphenol và đường khử. Sun và Wang mô tả độ ẩm tương đối phù hợp nhất trong khoảng 75-85% [11]. Quá trình thủy phân các phân tử lớn và chuyển hóa enzyme tạo màu nâu phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ và độ ẩm (**Hình 2**).

Quá trình lên men liên tục 5 bước (14 ngày): 90°C và độ ẩm 100% trong 34h → 60°C và độ ẩm 60% trong 6h → 75°C và độ ẩm 70% trong

48h → 70°C và độ ẩm 60% trong 60h → 65°C độ ẩm 50% trong 192h [12].



Hình 2. Sự chuyển hóa tỏi tươi thành tỏi đen trong quá trình lên men [29].

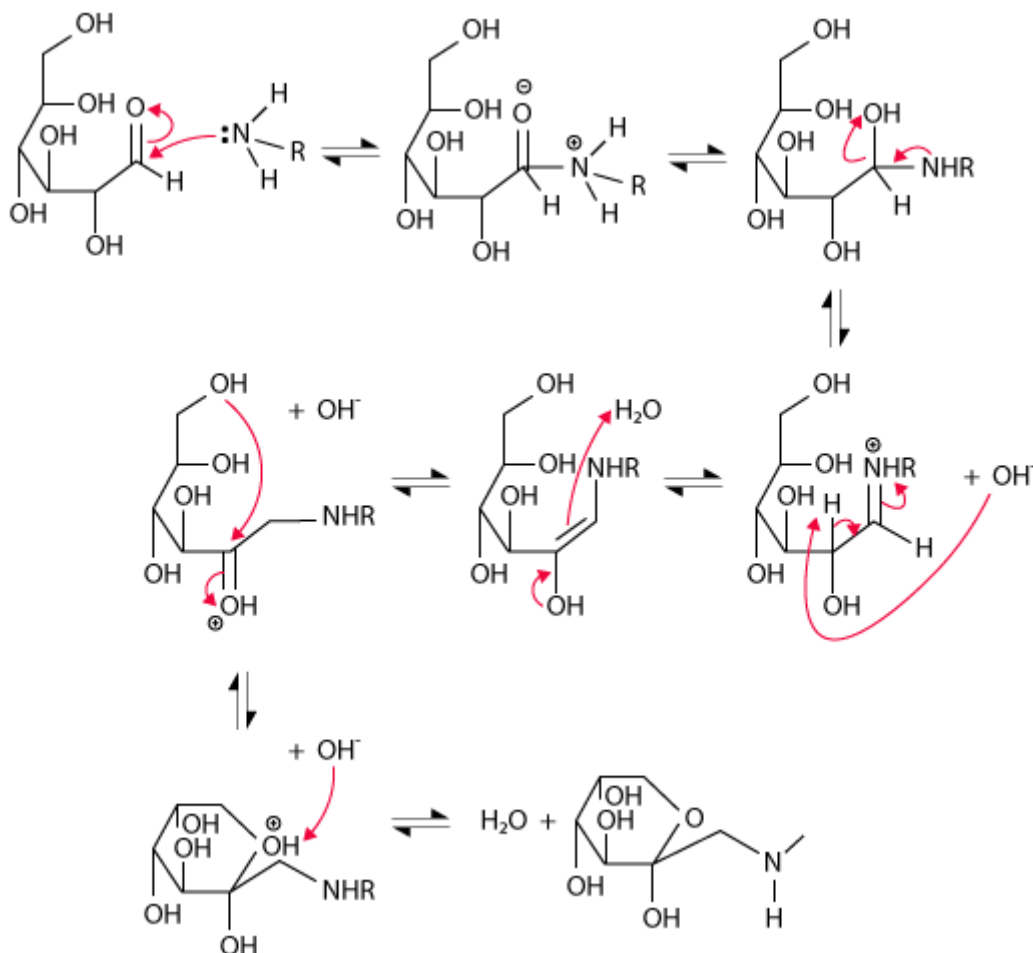
2.2. Sự hình thành các sản phẩm của phản ứng Maillard trong quá trình lên men

Phản ứng Maillard cũng được gọi là phản ứng amino-carbonyl, được xem là phản ứng xảy ra nhưng không có mặt enzyme xúc tác giữa các loại đường khử và nhóm amino trong amino acid, peptides và protein [13]. Bắt đầu với sự hình thành của glycosamine chứa nguyên tử nitrogen (N) từ phản ứng giữa nhóm amino của amino acid và nhóm carbonyl của đường khử. Tiếp theo, glycosamine được chuyển thành ketosamine thông qua phản ứng Amadori. Các ketosamine này tiếp tục trải qua một số phản ứng để tạo ra reductones, butanedione, methylglyoxal, v.v... Các ketosamine cũng tạo thành melanoidins và hợp chất polymer chứa nitrogen màu nâu, do đó tạo ra màu nâu đặc trưng của thực phẩm. Phản ứng này xảy ra trong quá trình chế biến và dự trữ thực phẩm và tạo ra các sản phẩm có màu nâu [14].

Phản ứng Maillard được chia làm 3 giai đoạn. Giai đoạn một được bắt đầu với phản ứng giữa nhóm carbonyl của đường khử và amino của amino acid để tạo ra sản phẩm Amadori (\leftarrow glucose) hoặc sản phẩm Heyn (\leftarrow fructose); giai đoạn hai bao gồm sự bẻ gãy phân tử đường và phân hủy amino acid để tạo ra các chất trung gian khác nhau, đặc biệt hợp chất dicarbonyl.

Giai đoạn ba xảy ra sự polymer hóa các hợp chất trung gian từ đó tạo thành sản phẩm có khối lượng phân tử lớn, đặc biệt là melanoidins [15]. **Hình 3** mô tả cơ chế tạo sản phẩm acrylamide từ asparagine và đường khử.

Các furoylmethyl amino acids, đặc biệt là furosine được tạo thành sau quá trình thủy phân acid của sản phẩm Amadori và Heyn, được xem là hoạt chất chỉ thị cho giai đoạn một của phản ứng Maillard. Tỏi đen có chứa 2 hoạt chất sinh ra trong phản ứng Maillard bao gồm 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) và 2-acetylpyrrole. Trong đó, 5-HMF được xem là hợp chất chỉ thị trong giai đoạn hai. Hoạt chất 2-acetylpyrrole có vai trò tạo ra mùi dễ chịu của tỏi đen. Các hoạt chất có khối lượng phân tử lớn, 4.07 và 3.98 kDa được xem là các melanoidins, xuất hiện trong giai đoạn cuối của phản ứng Maillard. Tỏi đen cũng chứa nhiều hoạt chất thơm, dễ bay hơi. Ví dụ, các chất acetic acid, propanoic acid, furaneol (caramel), 5-heptyldihydro-2(3H)-furanone (apricot), 2(5H)-furanone (burnt), 1-(2-furanyl)-ethanone (balsamic), 2-acetyl-1-pyrroline (roasted nut), and butyrolactone (caramel), 3-(methylthio) propionaldehyde (cooked potato) là sản phẩm của phản ứng Maillard [16].



Hình 3. Cơ chế tạo thành sản phẩm acrylamide từ asparagine và đường khử theo phản ứng Maillard [30]. Trong hóa học thực phẩm, hầu hết màu nâu của sản phẩm là kết quả của phản ứng Maillard.

2.3. Thành phần hóa học của tỏi đen

Hàm lượng hợp chất trong tỏi đen phụ thuộc vào điều kiện lên men. Một số nhà nghiên cứu báo cáo rằng nhiều thành phần quan trọng trong tỏi đen chống lại bệnh tật đã gia tăng hàm lượng đặc biệt là các polyphenol, flavonoid và một số dẫn xuất của phản ứng Maillard được biết có chức năng chống oxy hóa. Hơn nữa, hoạt tính chống oxy hóa của tỏi khác nhau tùy thuộc vùng địa lý, tuy nhiên, tỏi đen đã được chứng minh có hoạt tính sinh học cao hơn tỏi tươi [17, 18, 19].

Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng các loại đường tan trong nước, amino acid, polyphenols và flavonoids gia tăng hoặc giảm trong suốt quá trình lên men (Bảng 1) [17, 20, 21]. Ba hợp chất loại Amadori và ba hợp chất Heyns trong tỏi đen gia tăng 40-100 lần so với tỏi tươi. Ngược lại,

hàm lượng fructans trong tỏi đen lại giảm, do thực tế là hàm lượng glucose và fructose, amino acid đóng vai trò quan trọng trong phản ứng Maillard của lên men.

Đặc tính sinh học của tỏi đen khi so sánh với tỏi tươi phụ thuộc việc chuyển đổi các hợp chất trong quá trình lên men. **Bảng 1** trình bày tóm tắt sự thay đổi về thành phần giữa tỏi tươi và tỏi đen. Đánh giá cảm quan được thực hiện theo các tiêu chí bao gồm: hương vị (taste), màu sắc (color), kết cấu của sản phẩm (texture), mùi (smell) và mức độ khô (dryness). Thang điểm như sau: 0 = không hài lòng, 10 = hoàn toàn hài lòng do cùng một người thử dùng sản phẩm đưa ra.

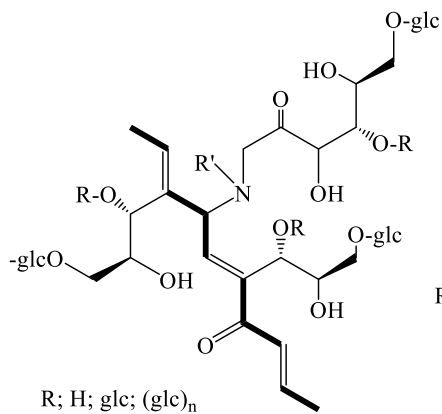
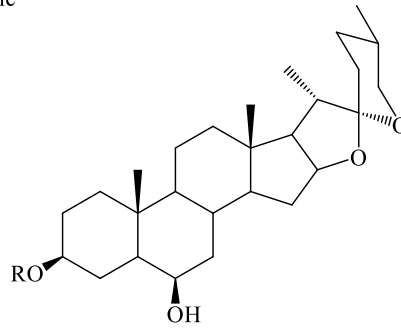
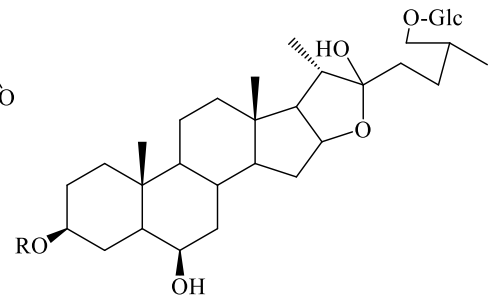
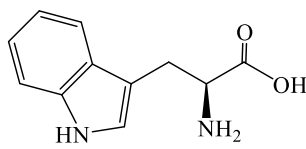
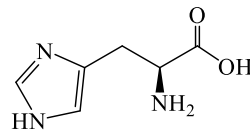
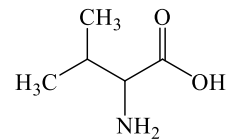
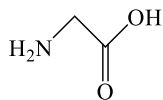
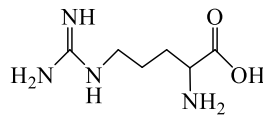
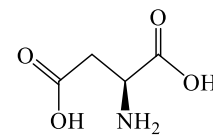
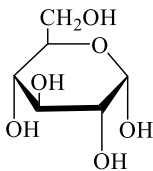
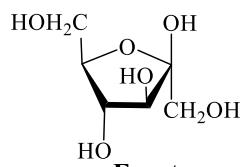
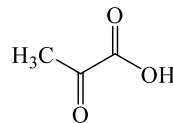
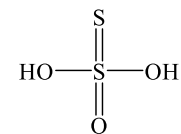
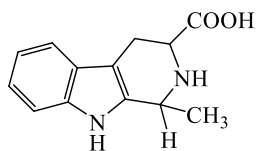
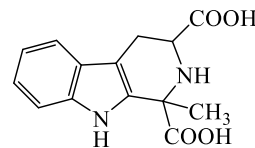
Bảng 1. Thành phần hóa học cơ bản của tỏi đen sau khi lên men ở các mức nhiệt độ khác nhau [22].

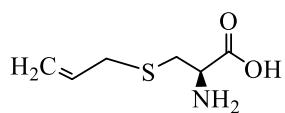
Thông số	Nhiệt độ (°C)			
	60	70	80	90
Thời gian lên men (ngày)	69	30	15	9
Mức độ chuyển sang màu nâu	74.14 ± 0.56 ^a	74.44 ± 0.42 ^a	74.55 ± 0.97 ^a	74.60 ± 0.28 ^a
Độ ẩm (g/kg)	490.23 ± 2.70 ^a	460.61 ± 22.69 ^a	471.19 ± 33.87 ^a	470.84 ± 6.80 ^a
Đường khử (g/kg)	335.21 ± 0.45 ^c	357.96 ± 3.44 ^a	348.93 ± 1.21 ^b	154.91 ± 2.19 ^d
Amino-N (g/kg)	3.15 ± 0.04 ^b	3.29 ± 0.04 ^a	1.49 ± 0.04 ^c	1.03 ± 0.04 ^d
HMF (g/kg)	1.88 ± 0.02 ^d	4.32 ± 0.02 ^a	4.82 ± 0.06 ^a	4.08 ± 0.08 ^c
Phenol tổng số (g/kg)	13.00 ± 0.09 ^b	12.35 ± 0.13 ^b	15.12 ± 0.36 ^a	13.27 ± 0.87 ^b
Acid tổng số (g/kg)	33.61 ± 0.17 ^c	37.50 ± 0.17 ^b	30.96 ± 0.17 ^d	36.37 ± 0.17 ^b
Alliin (g/kg)	0.16 ± 0.07 ^c	0.28 ± 0.07 ^{bc}	0.93 ± 0.07 ^a	0.41 ± 0.07 ^b
Đánh giá cảm quan	28.71 ± 0.44 ^d	39.95 ± 0.31 ^a	39.95 ± 0.31 ^a	29.41 ± 0.41 ^c

a, b, c, d: Các giá trị trung bình theo sau bởi các chỉ số trên khác nhau trong cùng một hàng thì khác biệt có ý nghĩa ở mức $P < 0,05$.

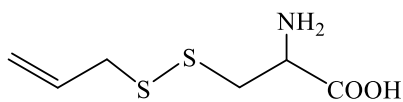
Tỏi tươi chứa khoảng 63% nước, 28% carbohydrate (fructans), 2.3% hợp chất sulfur hữu cơ, 2% protein (alliinase), 1.2% amino acid tự do (arginine) và 1.5% sợi. Tỏi tươi chưa xử lý cũng chứa hàm lượng cao γ -glutamylcysteines. Những hợp chất này có thể bị thủy phân và oxy hóa để tạo ra alliin, vốn được tích lũy tự nhiên trong quá trình lưu giữ tỏi ở nhiệt độ mát. Sau quá trình chế biến như cắt, nghiền, nhai hoặc loại nước, alliinase bị ly giải nhanh hợp chất alliin tạo thành hợp chất alliin. Alliin góp phần tạo

ra mùi vị đặc trưng của tỏi. Alliin và các thiosulfinate khác bị phân hủy nhanh chóng thành các hợp chất khác như diallyl sulfide, diallyl disulfide, diallyl trisulfide, dithiols và ajoene [23, 24]. Đồng thời, γ -glutamylcysteines được chuyển hóa thành S-allyl cysteine (SAC), đây là chất có hoạt tính sinh học quan trọng như chống oxy hóa, kháng ung thư, v.v... Thành phần hóa học điển hình của tỏi đen được mô tả trong **Hình 4**.

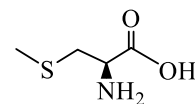
**Melanoidins****Saponin khung spirostanol****Saponin khung furostanol****Tryptophan****Histidine****Valine****Glycine****Arginine****Aspartic acid****Glucose****Fructose****Pyruvic acid****Thiosulfuric acid****1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro- β -carboline-3-carboxylic acid (MTCC)****1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro- β -acid (MTCdiC)**



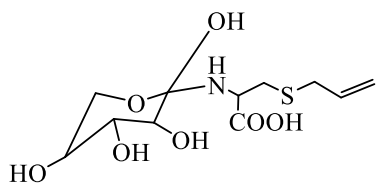
S-allyl-L-cysteine (SAC)



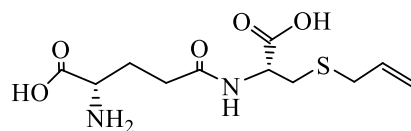
S-allylmercaptocysteine (SAMC)



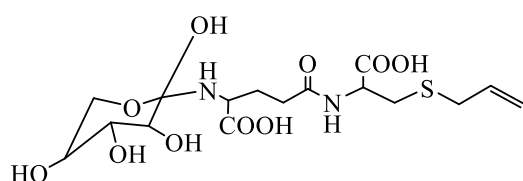
S-methyl-L-cysteine (SMC)



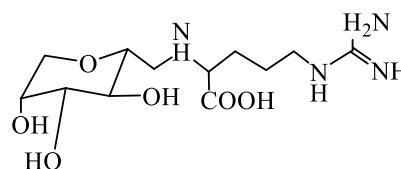
Fructosyl-S-allylcysteine (Fru-SAC)



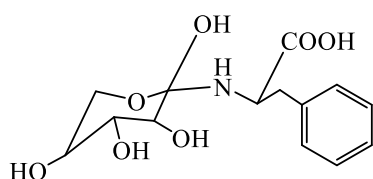
δ-glutamyl-s-allylcysteine (GSAC)



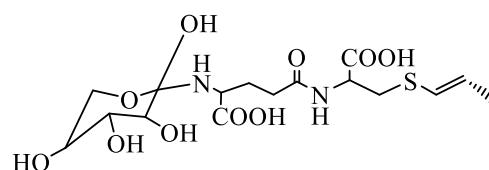
Fructosyl-g-glutamyl-S-allylcysteine (Fru-GSAC)



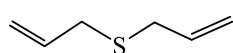
Fructosyl-arginine (Fru-Arg)



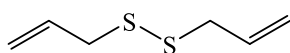
Fructosyl-phenylalanine (Fru-Phe)



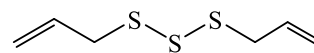
Fructosyl-g-glutamyl-S-1-propenylcysteine (Fru-GS1PC)



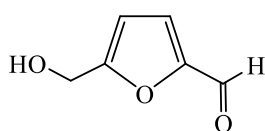
Diallyl sulfide (DAS)



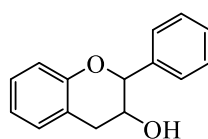
Diallyl disulfide (DADS)



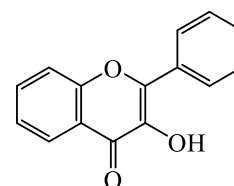
Diallyl trisulfide (DATS)



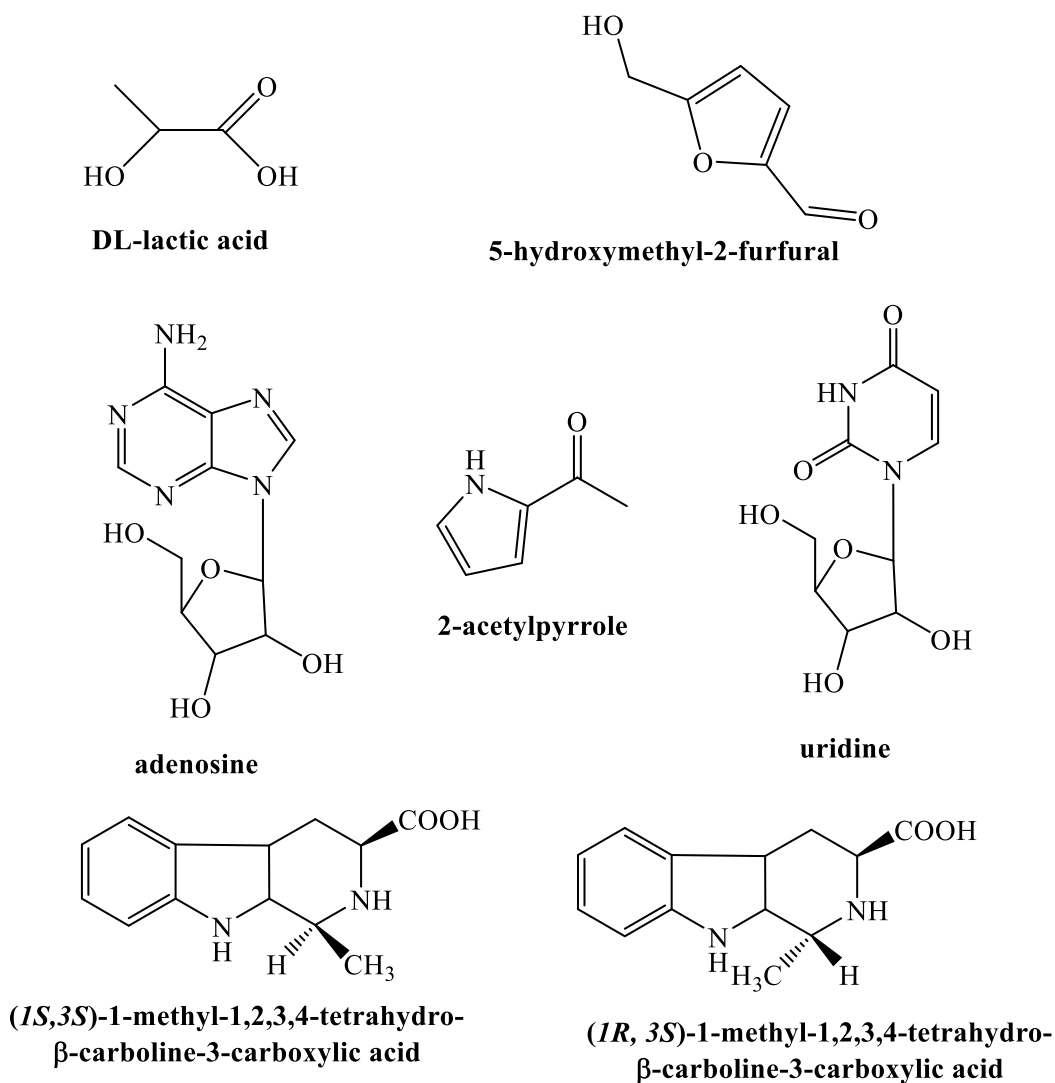
5-Hydroxymethyl furfural (5-HMF)



Flavanols



Flavonols



Hình 4. Một số hoạt chất thường gặp trong tỏi đen

Lu và cộng sự [25] đã phân tích thành phần hóa học của hoạt chất gây ra đặc tính chống oxy hóa mạnh của tỏi đen. Kết quả cho thấy có 7 hoạt chất được tìm thấy, trong đó 3 hợp chất bao gồm adenosine, uridine, và 2-acetylpyrrole lần đầu tiên được phát hiện ở tỏi đen (**Hình 4**).

Trong tỏi đen, hàm lượng allicin giảm xuống mức vết (trace level) nhưng SAC tăng lên 4-8 lần. Các amino acid và SAC gia tăng lần lượt đạt 2.5 và 8 lần khi tỏi được chế biến ở 60°C với độ ẩm 90% trong 45 ngày. SAC được tổng hợp thông qua phản ứng loại bỏ acid glutamic từ γ -glutamyl-S-allyl cysteine do enzyme γ -glutamyl

transpeptidase xúc tác. Sự oxy hóa sulfur của SAC do enzyme flavin-containing monooxygenase xúc tác đã tạo ra sản phẩm S-Allyl-L-Cysteine Sulfoxide (ACSO) (Bảng 2). Tiếp theo, ACSO được chuyển hóa thành allylsulfenic acid (2-propene-1-sulfenic acid) và aminoacrylic acid nhờ sự xúc tác của enzyme alliinase. Aminoacrylic acid tiếp tục bị chuyển hóa nhanh thành acid pyruvic và ammonia. Hai phân tử acid allylsulfenic kết hợp tạo ra allicin (diallyl thiosulfinate). Do đó, ACSO là tiền chất tạo nên các dẫn xuất của nhóm thiosulfinate của các loại rau thuộc chi *Allium* [13, 26].

Bảng 2. So sánh thành phần hoạt chất cơ bản của tỏi đen và tỏi tươi [27].

Thành phần hóa học	So sánh tỏi đen và tỏi tươi	Hàm lượng gốc	Tài liệu tham khảo
Đường tan trong nước	↑ 1.88-7.91 lần	450 mg/g	[3]
Polyphenol	↑ 4.19 lần	13.91 mg GAE/g	[17]
Flavonoid	↑ 4.77 lần	3.22 mg RE/g	[17]
Amadori&Heyns	↑ 40-100	10 µg/g	[3]
Leucine	↑ 1.06 lần	58.62 mg/100 g	[17]
Isoleucine	↑ 1.67 lần	50.04 mg/100 g	[17]
Cysteine	↓ 0.58 lần	81.06 mg/100 g	[17]
Phenylalanine	↑ 2.43 lần	55.64 mg/100 g	[17]
Fructan	↓ 0.15-0.01 lần	580 mg/g	[3]
Tyrosine	↓ 0.18 lần	449.95 mg/100 g	[17]

GAE: đương lượng acid gallic; RE: đương lượng rutin

3. Giá trị dinh dưỡng và một số kỹ thuật làm tăng nồng độ dinh dưỡng của tỏi đen

Do chứa nhiều loại hoạt chất như flavonoid, đường, polyphenol và acid amin nên tỏi đen có giá trị dinh dưỡng cao, có hoạt tính sinh học đa dạng như chống oxy hóa, chống ung thư, kháng viêm, v.v... bởi vậy chúng rất tốt cho sức khỏe con người.

Gần đây các nhà nghiên cứu đã sử dụng kỹ thuật lên men vi sinh (microbial fermentation) để làm gia tăng giá trị dinh dưỡng của tỏi đen. Các giống vi sinh vật được sử dụng phổ biến bao gồm *Saccharomyces cerevisiae*, *Bacillus subtilis*, *Weissella koreensis*, v.v... Ví dụ, vi khuẩn lactic thuộc các giống *Lactiplantibacillus plantarum* X7021, X7022 và *Limosilactobacillus fermentum* SIL23 trong lên men tỏi đen, ngoài ra có bổ sung 2% protein đậu nành (w/v). Kết quả phân tích sau 20h lên men cho thấy hàm lượng SAC tăng khoảng 3.2-4.5 lần, đạt cao nhất 61.3 µg/mL với chủng X7022. Đồng thời, tỏi lên men thể hiện hoạt tính chống oxy hóa, kháng khuẩn vi khuẩn *H. pylori* tăng lên rõ rệt [28].

4. Kết luận

Tỏi đen lên men từ tỏi tươi là sản phẩm có thành phần hóa học, giá trị dinh dưỡng cao và dễ sử dụng. Quá trình chế biến tỏi đen bị ảnh hưởng bởi các yếu tố: tiền sử lý, nhiệt độ và độ ẩm

tương đối. Thành phần hóa học và tác dụng dinh dưỡng, hoạt tính sinh học của tỏi đen thay đổi nhiều so với tỏi tươi. Cụ thể, hàm lượng allicin giảm nhưng SAC và các hợp chất polyphenol, acid amine, đường khử lại tăng lên đáng kể. Nghiên cứu thực nghiệm cho thấy, tỏi đen có vai trò như một loại thực phẩm chức năng quan trọng nên cần được đẩy mạnh việc sản xuất và tiêu thụ nhằm hỗ trợ sức khỏe con người.

Tài liệu tham khảo

- [1] Bradley, C. (2009). "New black magic: black garlic is new food sensation." *Herald Times*. Available at: <http://archive.is/http://www.heraldtimesonline.com/stories/2009/02/25/recipe.qp-1681035.sto>
- [2] Bae, S.E., Cho, S. Y., Won, Y.D., Lee, S. H., Park, H.J. (2014). "Changes in S-allyl Cysteine Contents and Physicochemical Properties of Black Garlic during Heat Treatment". *Food Sci Technol - Lebensmittel-Wissenschaft & Tech.*, 55(1), 397-402.
- [3] Yuan, H., Sun, L., Chen, M., Wang, J. (2016). "The Comparison of the Contents of Sugar, Amadori, and Heyns Compounds in Fresh and Black Garlic.". *J Food Sci.*, 81(7):C1662-8.
- [4] Jeong, Y.Y., Ryu, J.H., Shin, J. H., Kang, M.J., Kang, J.R., Han, J., & Kang, D. (2016). "Comparison of Anti-Oxidant and Anti-Inflammatory Effects between Fresh and Aged Black Garlic Extracts". *Molecules*, 21(4), 430.
- [5] Park, C., Park, S., Chung, Y.H., Kim, G.Y., Choi, Y. W., Kim, B.W., & Choi, Y.H. (2014). "Induction of apoptosis by a hexane extract of aged black garlic in the human leukemic U937 cells". *Nutr Res Pract.* 8(2):132-137.

- [6] Ha, A.W., Ying, T., & Kim, W.K. (2015). "The effects of black garlic (*Allium sativum*) extracts on lipid metabolism in rats fed a high fat diet". *Nutr. Res. Pract.* 9(1): 30-36.
- [7] Kim, M.J., Yoo, Y. C., Kim, H. J., Shin, S.K., Sohn, E.J., Min, A.Y., Sung, N.Y., & Kim, M.R. (2014). "Aged black garlic exerts anti-inflammatory effects by decreasing no and proinflammatory cytokine production with less cytotoxicity in LPS-stimulated raw 264.7 macrophages and LPS-induced septicemia mice". *J Med Food* 17(10): 1057-1063.
- [8] Yoo, J.M., Sok, D.E., & Kim, M.R. (2014). "Anti-allergic action of aged black garlic extract in RBL-2H3 cells and passive cutaneous anaphylaxis reaction in mice". *J Med Food* 17(1): 92-102.
- [9] Theisen, C. (2001). "Whatever happened to...? Looking back 10 years". *J. Natl. Cancer Inst.* 93(14): 1049-1050.
- [10] Toledano-Medina, M.A., Pérez-Aparicio, J., Moreno-Rojas, R., & Merinas-Amo, T. (2016). "Evolution of some physicochemical and antioxidant properties of black garlic whole bulbs and peeled cloves". *Food chemistry*, 199, 135–139.
- [11] Sun, Y.E., & Wang, W. (2018). "Changes in nutritional and bio-functional compounds and antioxidant capacity during black garlic processing". *J Food Sci Technol*, 55(2), 479–488.
- [12] Ryu, J. H., & Kang, D. (2017). "Physicochemical Properties, Biological Activity, Health Benefits, and General Limitations of Aged Black Garlic: A Review". *Molecules*, 22(6), 919.
- [13] Yamaguchi, Y., & Kumagai, H. (2020). "Characteristics, biosynthesis, decomposition, metabolism and functions of the garlic odour precursor, S-allyl-L-cysteine sulfoxide". *Exp Ther Med*, 19(2), 1528–1535.
- [14] Yang, P., Song, H., Wang, L., & Jing, H. (2019). "Characterization of Key Aroma-Active Compounds in Black Garlic by Sensory-Directed Flavor Analysis". *J Agric Food Chem*, 67(28), 7926–7934.
- [15] Kang, O.J. (2016). "Evaluation of Melanoidins Formed from Black Garlic after Different Thermal Processing Steps". *Prev Nutr Food Sci*, 21(4), 398–405.
- [16] Martínez-Casas, L., Lage-Yusty, M., & López-Hernández, J. (2017). "Changes in the Aromatic Profile, Sugars, and Bioactive Compounds When Purple Garlic Is Transformed into Black Garlic". *J Agric Food Chem*, 65(49), 10804–10811.
- [17] Choi, I.S., Cha, H.S., & Lee, Y.S. (2014). "Physicochemical and antioxidant properties of black garlic". *Molecules*, 19(10), 16811–16823.
- [18] Hwang, I.G., Kim, H.Y., Woo, K. S., Lee, J., & Jeong, H.S. (2011). "Biological activities of Maillard reaction products (MRPs) in a sugar–amino acid model system". *Food Chem*, 126(1), 221–227.
- [19] Sato, E., Kohno, M., Hamano, H., & Niwano, Y. (2006). "Increased anti-oxidative potency of garlic by spontaneous short-term fermentation". *Plant Foods Hum Nutr*, 61(4), 157–160.
- [20] Ioannou, I., Hafsa, I., Hamdi, S., Charbonnel, C., & Ghoul, M. (2012). "Review of the effects of food processing and formulation on flavonol and anthocyanin behaviour". *J. Food Eng*, 111(2), 208–217.
- [21] Gorinstein, S., Leontowicz, H., Leontowicz, M., Namiesnik, J., Najman, K., Drzewiecki, J., Cvikrová, M., Martinová, O., Katrich, E., & Trakhtenberg, S. (2008). "Comparison of the main bioactive compounds and antioxidant activities in garlic and white and red onions after treatment protocols". *J Agric Food Chem* 56(12): 4418-4426.
- [22] Qiu, Z., Zheng, Z., Zhang, B., Sun-Waterhouse, D., & Qiao, X. (2020). "Formation, nutritional value, and enhancement of characteristic components in black garlic: A review for maximizing the goodness to humans". *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 19(2), 801-834.
- [23] Corzo-Martinea, M., Corzo, N. & Villamiel, M. (2007). "Biological properties of onions and garlic". *Trends Food Sci Technol*, 18(12), 609–625.
- [24] Amagase, H. (2006). "Clarifying the real bioactive constituents of garlic". *J Nutr.* 136(3): 716S-725S.
- [25] Lu, X., Li, N., Qiao, X., Qiu, Z., & Liu, P. (2017). "Composition analysis and antioxidant properties of black garlic extract". *J Food Drug Anal*, 25(2): 340-349.
- [26] Ramirez, D.A., Locatelli, D. A., González, R.E., Cavagnaro, P.F., & Camargo, A.B. (2017). "Analytical methods for bioactive sulfur compounds in Allium: An integrated review and future directions". *J Food Compos Anal*, 61, 4-19.
- [27] Kimura, S., Tung, Y. C., Pan, M. H., Su, N. W., Lai, Y. J., & Cheng, K.C. (2017). "Black garlic: A critical review of its production, bioactivity, and application". *J Food Drug Anal*, 25(1), 62–70.
- [28] Ro, K.S., Chen, Y., Du, L., Wang, L., Zhao, L., Xie, J., & Wei, D. (2022). "Improvement of S-allyl-L-cysteine content, probiotic properties and constipation prevention effect of black garlic by the lactic acid bacteria fermentation". *Process Biochem*, 115, 110-117.

Links:

- [29] <http://www.garlicclubb.com/black-garlic1.html>
- [30] <https://byjus.com/chemistry/maillard-reaction/>