

Material suplementario

Tabla S1.

Etiquetas de las muestras de granos de cacao recolectadas de diferentes fincas colombianas para el análisis metabólico

# I.D	Identificación	Productor	Departamento	Mercado	Tipo de cacao
1	MAN 1	Manaure	Cesar	Estados Unidos	Fino
2	MAN 2	Manaure	Cesar	Estados Unidos	Fino
3	MAN 3	Manaure	Cesar	Estados Unidos	Fino
4	POR 1	Porce	Antioquia	No especificado	Fino
5	REG	Porce	Antioquia	No especificado	Ordinario
6	SAR	No especificado	Norte de Santander	Europa	Fino
7	MAK	Urabá	Antioquia	No especificado	Fino
8	URA 1	Urabá	Antioquia	No especificado	Fino
9	URA 2	Urabá	Antioquia	No especificado	Fino
10	POR 2	Porce	Antioquia	No especificado	Fino
11	SDR	San Vicente de Chucurí	Santander	Europa	Fino
12	URA 3	Urabá	Antioquia	No especificado	Fino
13	CCN 1	Maceo	Antioquia	Colombia	Ordinario
14	L8T7	Maceo	Antioquia	Colombia	Ordinario
15	CCN 2	Maceo	Antioquia	Estados Unidos	Fino
16	CCN 3	Maceo	Antioquia	Estados Unidos	Fino
17	CCN 4	Maceo	Antioquia	Estados Unidos	Fino
18	CCN 5	Maceo	Antioquia	Estados Unidos	Fino
19	CCN 6	Maceo	Antioquia	Colombia	Fino
20	CCN 7	Maceo	Antioquia	No especificado	Fino
21	CCN 8	Maceo	Antioquia	Colombia	Fino
22	CCN 9	Maceo	Antioquia	Estados Unidos	Fino
23	CCN 10	Maceo	Antioquia	Estados Unidos	Fino
24	CCN 11	Maceo	Antioquia	Estados Unidos	Fino
25	CCN 12	Maceo	Antioquia	No especificado	Ordinario
26	CCN NO	Maceo	Antioquia	Colombia	Fino
27	MAN 4	Manaure	Cesar	Estados Unidos	Fino
28	MAN 5	Manaure	Cesar	Colombia	Ordinario
29	SV 1	Maceo	Antioquia	Colombia	Ordinario
30	SV 2	Maceo	Antioquia	No especificado	Fino
31	CCN 13	Maceo	Antioquia	Estados Unidos	Fino
32	MEZ 1	Maceo	Antioquia	Estados Unidos	Fino
33	MAN 6	Manaure	Cesar	No especificado	Fino
34	MON	San Vicente de Chucurí	Santander	No especificado	Ordinario
35	ICS	Maceo	Antioquia	No especificado	Ordinario
36	SNM	Santa Marta	Magdalena	No especificado	Fino

Tabla S2.*Resultados de descriptores de aroma prueba sensorial evaluados para muestras de cacao grano*

# I.D	Identificador de muestra	Cacao	Fruta fresca	Fruta seca	Floral	Madera	Especia	Nuez	Dulce	Grado de tostado
1	MAN 1	3,2	3,8	1,3	0,5	0,2	1,2	2,0	1,5	3,0
2	MAN 2	3,3	1,1	1,9	0,3	0,4	0,4	1,7	1,6	2,9
3	MAN 3	2,7	2,1	0,3	0,4	0,4	2,4	1,8	1,0	3,4
4	POR 1	2,6	1,9	1,3	1,3	0,1	0,9	2,1	1,1	2,9
5	REG	3,0	0,3	1,7	0,4	0,6	0,1	2,4	1,1	3,0
6	SAR	2,6	4,4	1,4	0,6	0,5	1,6	1,8	1,4	2,4
7	MAK	3,6	1,7	1,4	0,4	0,1	0,0	2,7	1,9	2,3
8	URA 1	3,8	1,5	1,3	0,5	0,3	1,0	2,5	2,8	2,6
9	URA 2	4,0	2,2	1,5	0,7	0,8	0,7	2,7	1,7	2,5
10	POR 2	3,7	1,7	1,4	0,9	0,4	0,7	2,9	1,7	2,9
11	SDR	3,6	3,6	1,3	0,4	0,3	0,9	2,1	1,4	3,1
12	URA 3	3,3	1,0	1,1	1,1	0,3	0,9	2,6	1,8	2,6
13	CCN 1	4,3	1,3	1,3	0,3	1,1	1,1	3,1	1,3	3,0
14	L8T7	2,9	0,0	0,1	0,0	0,1	0,4	1,3	0,8	5,8
15	CCN 2	3,3	1,8	0,8	0,4	0,0	0,6	2,8	1,4	3,5
16	CCN 3	3,6	0,9	0,9	1,0	0,5	0,9	2,6	1,4	4,0
17	CCN 4	5,0	2,0	1,0	0,0	1,0	2,0	2,0	2,0	3,0
18	CCN 5	3,1	1,8	0,9	0,4	0,4	0,9	1,9	1,5	3,1
19	CCN 6	2,8	1,5	1,5	0,5	0,5	1,0	1,8	1,5	3,0
20	CCN 7	2,7	1,1	0,9	0,1	0,0	1,0	2,0	1,1	2,7
21	CCN 8	2,6	0,8	1,1	0,4	1,5	1,1	1,5	1,1	6,8
22	CCN 9	3,7	0,9	1,0	0,1	0,4	0,7	1,9	1,1	3,4
23	CCN 10	3,7	0,2	1,0	0,0	0,3	0,3	2,2	0,7	4,2
24	CCN 11	2,7	0,5	1,7	0,3	0,5	0,2	2,2	1,0	3,7
25	CCN 12	2,3	1,2	1,2	0,0	0,3	1,2	0,8	0,8	2,5
26	CCN NO	4,1	1,0	1,8	0,4	0,6	1,1	3,0	1,8	2,9
27	MAN 4	2,5	2,5	1,3	0,5	0,5	1,3	2,2	1,5	3,0
28	MAN 5	3,3	1,7	1,4	0,1	1,4	1,8	1,6	1,4	2,7
29	SV 1	3,7	1,8	0,8	0,4	0,8	1,3	3,3	2,7	3,8
30	SV 2	3,1	1,7	1,7	0,4	0,1	0,9	3,0	1,4	3,0
31	CCN 13	3,4	0,6	1,7	0,8	1,3	0,7	3,2	2,4	3,1
32	MEZ 1	3,0	3,0	0,9	0,4	0,0	0,4	1,7	1,1	3,1
33	MAN 6	2,5	2,3	1,7	0,2	0,7	0,8	1,5	1,2	2,5

34	MON	2,7	3,2	1,0	0,5	0,5	1,0	1,8	1,2	2,2
35	ICS	2,6	1,1	1,3	0,6	0,6	0,4	1,9	1,1	2,9
36	SNM	3,8	1,3	2,3	0,5	0,5	1,0	1,8	1,7	2,3

Tabla S3.

Resultados proceso de desengrasado con n-hexano en muestras de cacao en grano

Tratamiento	Réplica	Muestra (g)		Cantidad de grasa extraída (g)	\bar{X} (g)	D.E.
		Inicial	Final*			
1	1	1,554	1,016	0,538	0,53	0,03
	2	1,501	0,946	0,555		
	3	1,544	1,047	0,497		
2	1	1,389	0,916	0,473	0,55	0,069
	2	1,485	0,92	0,565		
	3	1,581	0,973	0,608		
3	1	1,501	0,941	0,56	0,56	0,003
	2	1,487	0,932	0,555		
	3	1,532	0,977	0,555		

Nota 1. Muestra MACP01

Nota 2. *Después del tratamiento con n-hexano

Nota 3. \bar{X} : promedio y D.E: desviación estándar de la media

Figura S1.

Medias del resultado del proceso de desengrasado con n-hexano en muestras de cacao en grano

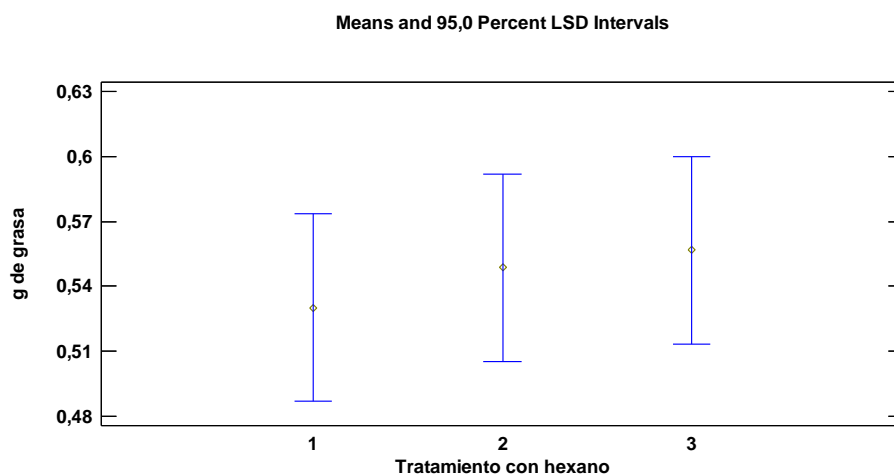


Tabla S4.

Análisis de varianza para proceso de desengrasado con n-hexano de las muestras de cacao en grano

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,0011236	2	0,00056178	0,3	0,7526

Intra grupos	0,0113073	6	0,00188456
Total (Corr.)	0,0124309	8	

Figura S2.

Curva de calibración para fenoles totales método de Folin-Ciocalteu (patrón de Acido Gálico)

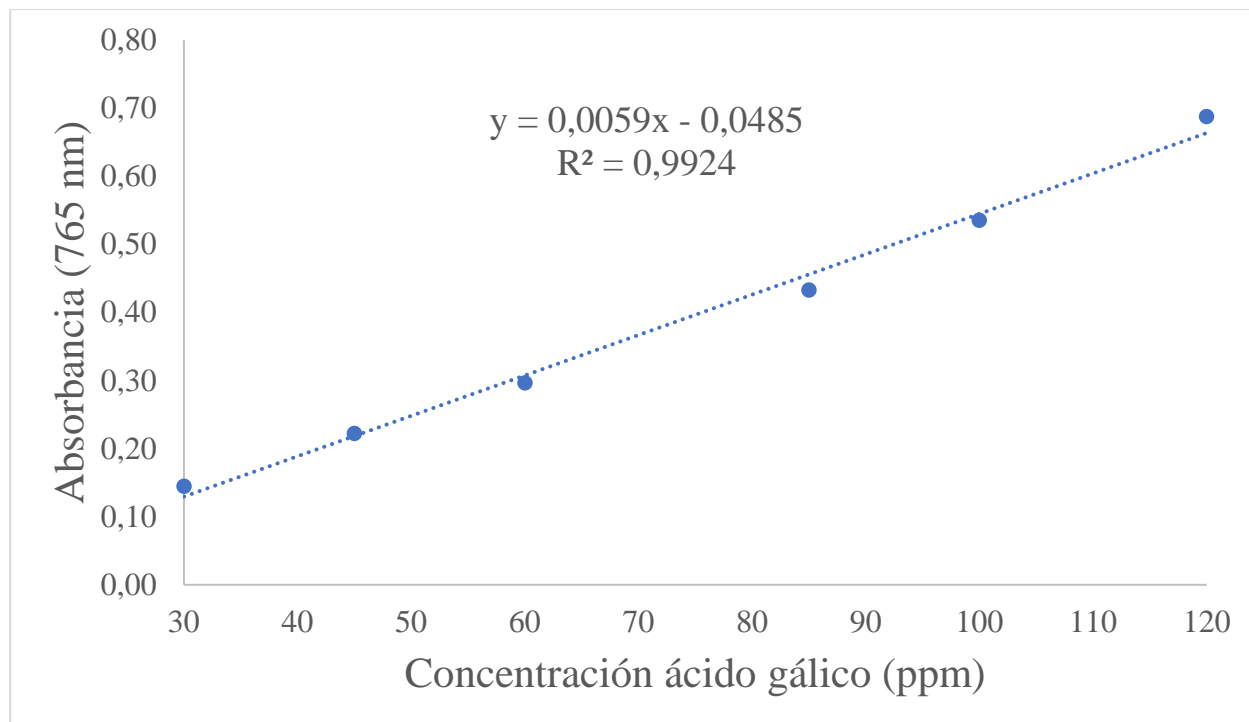


Tabla S5.*Evaluación de solventes de extracción para metabolitos no volátiles en muestras de cacao en grano*

Tratamiento	Réplica	Cantidad muestra (mg)	Absorbancia (765nm)			Contenido fenoles totales			
			Réplica 1	Réplica 2	Promedio	Desviación Estándar	en mg/g muestra	\bar{X} (g)	Desviación Estándar
1 Acetonitrilo 50%	1	99	0,452	0,531	0,492	0,056	104,006	107,089	9,220
	2	106	0,598	0,611	0,604	0,010	117,456		
	3	111	0,542	0,523	0,533	0,013	99,805		
2 Acetonitrilo 75%	1	104	0,450	0,468	0,459	0,012	93,084	91,633	1,257
	2	114	0,482	0,509	0,495	0,019	90,940		
	3	104	0,418	0,477	0,447	0,042	90,875		
3 Metanol 50%	1	101	0,445	0,388	0,416	0,040	87,759	83,995	3,684
	2	99	0,391	0,383	0,387	0,006	83,831		
	3	104	0,382	0,398	0,390	0,011	80,396		
4 Metanol 75%	1	109	0,370	0,397	0,383	0,019	75,545	80,346	4,161
	2	98	0,379	0,373	0,376	0,004	82,585		

	3	106	0,389	0,436	0,412	0,033	82,909		
5	1	102	0,432	0,447	0,440	0,011	91,226		
Acetonitrilo 50% - H₃PO₄ (0,03%)	2	101	0,437	0,456	0,447	0,013	93,451	92,799	1,368
	3	100	0,447	0,439	0,443	0,006	93,718		
6	1	103	0,402	0,405	0,404	0,002	83,676		
Acetonitrilo 75% - H₃PO₄ (0,03%)	2	100	0,398	0,399	0,399	0,001	85,233	84,487	0,781
	3	99	0,389	0,392	0,391	0,002	84,553		
7	1	99	0,382	0,368	0,375	0,010	81,568		
Metanol 50% - H₃PO₄ (0,03%)	2	99	0,388	0,407	0,398	0,013	85,901	83,575	2,184
	3	101	0,389	0,396	0,393	0,005	83,256		
8	1	100	0,368	0,379	0,374	0,008	80,466		
Metanol 75% - H₃PO₄ (0,03%)	2	103	0,385	0,371	0,378	0,010	78,955	79,405	0,922
	3	102	0,362	0,384	0,373	0,016	78,795		

Nota. Muestra de cacao MACP01

Tabla S6.

Análisis de varianza para evaluación de solventes de extracción de metabolitos en muestras de cacao en grano

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1742,34	7	248,906	15,75	0
Intra grupos	252,92	16	15,8075		
Total (Corr.)	1995,26	23			

Tabla S7.

Prueba de múltiples rangos aplicado al contenido de fenoles totales como resultado de la evaluación de solventes de extracción

Nivel	Casos	Media	Grupos Homogéneos
8	3	79,4	X
4	3	80,3	X
7	3	83,6	X
3	3	84,0	X
6	3	84,5	X
2	3	91,6	X
5	3	92,8	X
1	3	107,1	X

Figura S3.

Medias del contenido de fenoles totales resultado de los tratamientos evaluados como solventes de extracción de metabolitos en muestras de cacao en grano

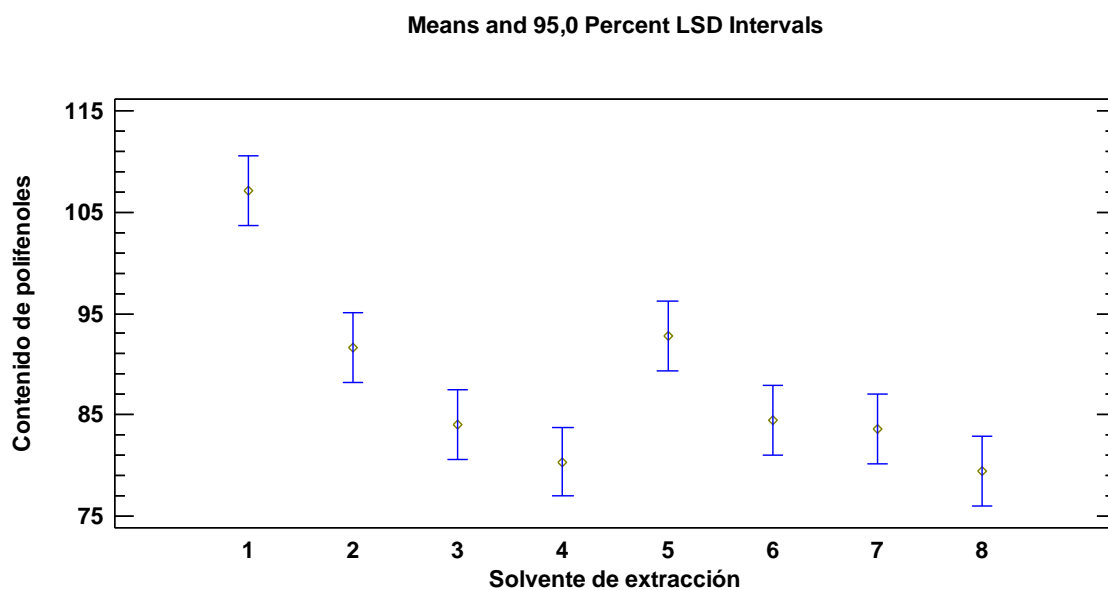


Tabla S8.

Resultado de la evaluación de las condiciones de tiempo y temperatura de extracción para metabolitos no volátiles en muestras de cacao

No.			Absorbancia (765 nm)						Contenido total de fenoles	
	[A]	[B]	[A]	[B]	Réplica 1	Réplica 2	\bar{X}	D.E	en sln (ppm)	en mg/g muestra
			Tiempo (min)	Temperatura (°C)						
1	-1,4	0	16	35	0,693	0,7	0,696	0,005	5681,1	140,6
2	-1	-1	20	25	0,547	0,551	0,549	0,003	4557,2	109,5
3	1	-1	40	25	0,38	0,402	0,391	0,016	3351,4	84,6
4	0	-1,4	30	21	0,367	0,379	0,373	0,008	3216,4	82,9
5	0	1,4	30	49	0,509	0,513	0,511	0,003	4266,6	103,6
6	-1	1	20	45	0,587	0,57	0,579	0,012	4783,3	120,8
7	1	1	40	45	0,503	0,511	0,507	0,006	4236,9	104,9
8	1,4	0	44	35	0,698	0,704	0,701	0,005	5716,5	138,8
9	0	0	30	35	0,617	0,602	0,61	0,011	5020,9	120,7
10	0	0	30	35	0,586	0,6	0,593	0,01	4893,9	121,1

Tabla S9.

Análisis de varianza para evaluación de las condiciones de tiempo y temperatura de extracción de metabolitos en muestras de cacao en grano

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Tratamiento	6974,54	9	774,949	278,31	0
Intra grupos	27,845	10	2,7845		
Total (Corr.)	7002,39	19			

Figura S4.

Medias del contenido de fenoles totales resultado de la evaluación de tiempo y temperatura de extracción de metabolitos en muestras de cacao en grano

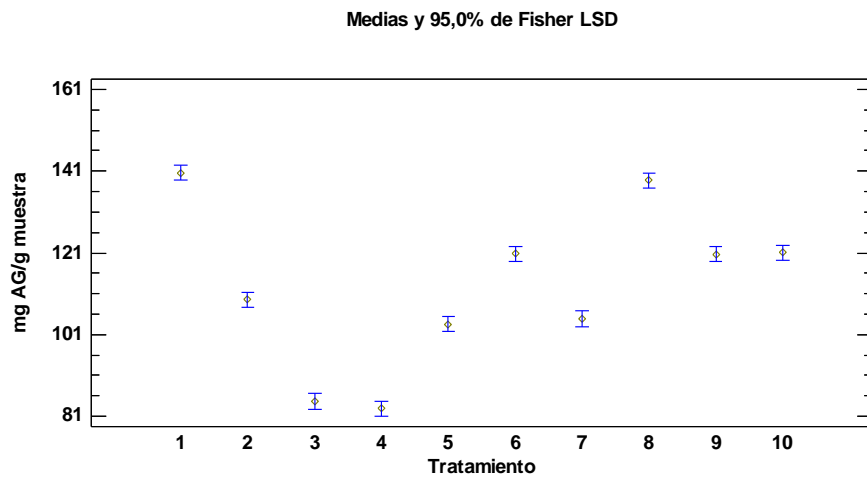


Tabla S10.

Cuantificación de fenoles totales [expresado en mg de ácido gálico (A.G) / g de muestra seca] en la extracción de metabolitos en muestras de cacao en grano usadas en el presente estudio

I.D	Nombre de la muestra de cacao fermentado	Cuantificación fenoles totales (mg A. Gálico/g muestra)															\bar{X}	D.E
		Cantidad muestra (mg)			Folin-Ciocalteu - Abs (765 nm)						mg/L (ppm)***			mg/g muestra*				
		Réplica			Réplica			Prom.	D.E	Réplica			Réplica					
		1	2	3	1	2	3			1	2	3	1	2	3			
1	MAN 1	99	101	100	0,4901	0,5063	0,521	0,51	0,02	8215,9	8463,1	8687,3	124,5	125,7	130,3	126,8	3,1	
2	MAN 2	100	101	101	0,4036	0,4106	0,4045	0,41	0,00	6896,4	7003,2	6910,2	103,4	104,0	102,6	103,4	0,7	
3	MAN 3	99	100	100	0,6037	0,5993	0,6312	0,61	0,02	9948,8	9881,7	10368,3	150,7	148,2	155,5	151,5	3,7	
4	POR 1	98	100	100	0,3661	0,3272	0,3342	0,34	0,02	6324,4	5731,0	5837,8	96,8	86,0	87,6	90,1	5,8	
5	REG	102	99	99	0,3973	0,3595	0,3678	0,37	0,02	6800,3	6223,7	6350,3	100,0	94,3	96,2	96,8	2,9	
6	SAR	99	99	100	0,444	0,4304	0,4487	0,44	0,01	7512,7	7305,3	7584,4	113,8	110,7	113,8	112,8	1,8	
7	MAK	100	100	100	0,3909	0,3944	0,3798	0,39	0,01	6702,7	6756,1	6533,4	100,5	101,3	98,0	100,0	1,7	
8	URA 1	100	102	100	0,3589	0,3254	0,3436	0,34	0,02	6214,6	5703,6	5981,2	93,2	83,9	89,7	88,9	4,7	
9	URA 2	100	100	100	0,4534	0,4512	0,4623	0,46	0,01	7656,1	7622,5	7791,9	114,8	114,3	116,9	115,4	1,3	
10	POR 2	100	99	100	0,3845	0,396	0,3903	0,39	0,01	6605,1	6780,5	6693,6	99,1	102,7	100,4	100,7	1,9	
11	SDR	101	96	100	0,4572	0,4787	0,4724	0,47	0,01	7714,1	8042,0	7945,9	114,6	125,7	119,2	119,8	5,6	

12	URA 3	98	99	101	0,462	0,5141	0,4778	0,48	0,03	7787,3	8582,0	8028,3	119,2	130,0	119,2	122,8	6,2
13	CCN 1	100	99	101	0,5051	0,5059	0,5213	0,51	0,01	8444,7	8456,9	8691,9	126,7	128,1	129,1	128,0	1,2
14	L8T7	100	100	99	0,6106	0,6396	0,6045	0,62	0,02	10054,1	10496,4	9961,0	150,8	157,4	150,9	153,1	3,8
15	CCN 2	101	101	100	0,5513	0,5051	0,5265	0,53	0,02	9149,5	8444,7	8771,2	135,9	125,4	131,6	131,0	5,3
16	CCN 3	100	100	100	0,5487	0,5869	0,5734	0,57	0,02	9109,8	9692,5	9486,6	136,6	145,4	142,3	141,4	4,4
17	CCN 4	100	101	100	0,5343	0,5714	0,5443	0,55	0,02	8890,2	9456,1	9042,7	133,4	140,4	135,6	136,5	3,6
18	CCN 5	101	99	100	0,4273	0,4961	0,4798	0,47	0,04	7258,0	8307,5	8058,8	107,8	125,9	120,9	118,2	9,3
19	CCN 6	101	101	101	0,5783	0,5762	0,5615	0,57	0,01	9561,4	9529,3	9305,1	142,0	141,5	138,2	140,6	2,1
20	CCN 7	100	101	101	0,5538	0,5806	0,5853	0,57	0,02	9187,6	9596,4	9668,1	137,8	142,5	143,6	141,3	3,1
21	CCN 8	100	100	100	0,492	0,4888	0,5012	0,49	0,01	8244,9	8196,1	8385,3	123,7	122,9	125,8	124,1	1,5
22	CCN 9	100	98	101	0,5848	0,5267	0,5531	0,55	0,03	9660,5	8774,2	9176,9	144,9	134,3	136,3	138,5	5,6
23	CCN 10	100	99	101	0,6634	0,7014	0,6945	0,69	0,02	10859,5	11439,2	11333,9	162,9	173,3	168,3	168,2	5,2
24	CCN 11	101	100	100	0,5739	0,613	0,6001	0,60	0,02	9494,2	10090,7	9893,9	141,0	151,4	148,4	146,9	5,3
25	CCN 12	102	100	101	0,5995	0,5977	0,6047	0,60	0,00	9884,7	9857,3	9964,1	145,4	147,9	148,0	147,1	1,5
26	CCN NO	100	102	100	0,489	0,4757	0,4921	0,49	0,01	8199,2	7996,3	8246,4	123,0	117,6	123,7	121,4	3,3
27	MAN 4	101	99	100	0,5087	0,4483	0,4823	0,48	0,03	8499,7	7578,3	8096,9	126,2	114,8	121,5	120,8	5,7
28	MAN 5	99	97	100	0,5336	0,5358	0,5243	0,53	0,01	8879,5	8913,1	8737,6	134,5	137,8	131,1	134,5	3,4
29	SV 1	101	100	101	0,4911	0,4537	0,4789	0,47	0,02	8231,2	7660,7	8045,1	122,2	114,9	119,5	118,9	3,7

30	SV 2	101	100	100	0,3234	0,3501	0,3398	0,34	0,01	5673,1	6080,3	5923,2	84,3	91,2	88,8	88,1	3,5
31	CCN 13	98	97	100	0,5708	0,5598	0,5723	0,57	0,01	9446,9	9279,2	9469,8	144,6	143,5	142,0	143,4	1,3
32	MEZ 1	97	99	100	0,4567	0,4674	0,4475	0,46	0,01	7706,4	7869,7	7566,1	119,2	119,2	113,5	117,3	3,3
33	MAN 6	101	98	100	0,4983	0,4749	0,4823	0,49	0,01	8341,0	7984,1	8096,9	123,9	122,2	121,5	122,5	1,2
34	MON	102	99	100	0,3781	0,3405	0,3423	0,35	0,02	6507,5	5933,9	5961,4	95,7	89,9	89,4	91,7	3,5
35	ICS	100	99	101	0,5613	0,5963	0,5763	0,58	0,02	9302,0	9835,9	9530,8	139,5	149,0	141,5	143,4	5,0
36	SNM	98	98	101	0,4875	0,4931	0,4923	0,49	0,00	8176,3	8261,7	8249,5	125,1	126,5	122,5	124,7	2,0

Tabla S9.

Análisis de varianza para el contenido de polifenoles para las treinta y seis muestras de cacao usadas en el presente estudio

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Muestra	42371,3	35	1210,61	75,63	0
Residuos	1152,5	72	16,007		
Total (Corr.)	43523,8	107			

Figura S5.

Medias del contenido de fenoles totales para las treinta y seis muestras de cacao en grano usadas en el presente estudio

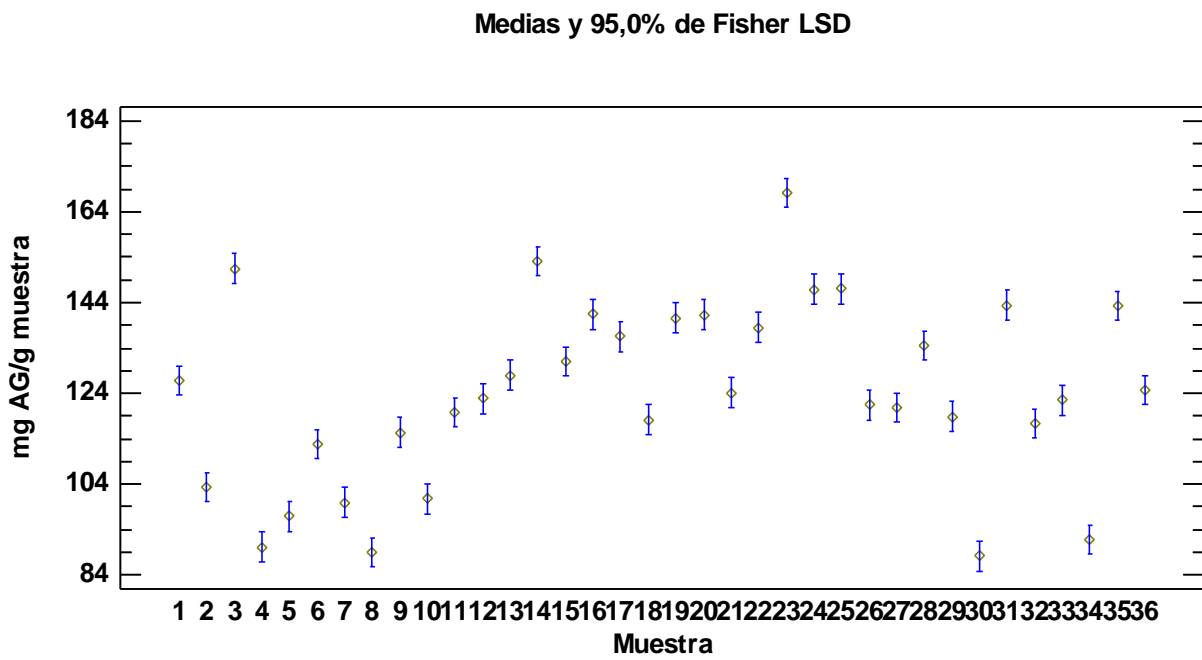


Tabla S11.

Identificación presuntiva de los metabolitos diferenciales en muestras de cacao en grano usados en el análisis metabolómico

N°	Identificación presuntiva	[M + H] ⁺	Masa Exacta (m/z)	Masa promedio (m/z)	Error de masa (Δppm)	MS ² Iones*	Clase Compuestos	Indicador de metabolito aumentado/disminuido		
								Amarillo	Azul	Verde
1	Biotripirrina	C ₂₅ H ₂₈ N ₃ O ₆	466,1978	466,2003	5,3	(466,2039); (430,2240); (448,2288)	Pirroles, derivados de ácidos carboxílicos	(-)	(-)	(+)
2	Exiguaflavanona M	C ₂₅ H ₃₁ O ₇	443,2070	443,2038	7,1	-443,2043	Flavonoides, flavanonas	(-)	(-)	(+)
3	Hipoxilona	C ₂₀ H ₁₃ O ₅	333,0763	333,0761	0,6	-333,0761	Naftalenos, naftoquinonas	(-)	(-)	(+)
4	Piridinolina	C ₁₈ H ₂₉ N ₄ O ₈	429,1985	429,1994	2,0	(429,1912); (423,2027)	Aminoácidos, derivados de ácidos carboxílicos	(-)	(-)	(+)
5	Desconocido 1	C ₆ H ₁₇ O ₃ P	168,0907	168,0907	0,5	/	/	(-)	(-)	(+)
6	Desconocido 2	C ₁₁ H ₁₀ N ₆ O ₄	290,0756	290,0764	2,8	/	/	(-)	(-)	(+)
7	Cinamato de heptilo	C ₁₆ H ₂₃ O ₂	247,1698	247,1674	9,6	(247,1675); (131,0429); (99,0920)	Fenilpropanoides, ésteres de ácido cinámico	(-)	(+)	(-)
8	Desacetilisoaltrato	C ₂₀ H ₂₉ O ₇	381,1913	381,1904	2,5	(381,1902); (363,1757); (345,1335)	Lípidos de prenol, monoterpénoides	(-)	(+)	(-)
9	3-Hidroxiaminofenol	C ₆ H ₈ NO ₂	126,0555	126,0551	2,9	(126,0552); (108,0447); (98,0605); (80,0501)	Fenoles, fenilhidroxilaminas	(-)	(+)	(-)

10	Annoglabasina C	C ₂₃ H ₃₅ O ₆	407,2434	407,239664	9,1	(407,2398); (389,2283); (365,1817); (361,2177); (347,1925)	Alcaloides, diterpenoides	(-)	(+)	(-)
11	Metionil-Glutamina	C ₁₀ H ₂₀ N ₃ O ₄ S	278,1175	278,1144	9,0	(278,1142); (261,1445); (104,0715)	Aminoácidos, péptidos	(-)	(+)	(-)
12	Desconocido 3	/	/	220,5590	/	/	/	(-)	(+)	(-)
13	Desconocido 4	C ₆ H ₁₇ N ₁₀ O ₃	277,1476	277,1476	0,1	/	/	(-)	(+)	(-)
14	Desconocido 5	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₂ S	412,2179	412,2179	0,3	/	/	(-)	(+)	(-)
15	Procaterol	C ₁₆ H ₂₃ N ₂ O ₃	291,1709	291,1727	6,4	(291,1702); (273,1219); (231,1128)	Quinolinas, hidroquinolonas	(+)	(-)	(-)
16	Leucilserina	C ₉ H ₁₉ N ₂ O ₄	219,1345	219,1340	2,3	(219,1339); (173,1289); (132,1133)	Aminoácidos, péptidos	(+)	(-)	(-)
17	<i>trans</i> -3- hidroxicotinina glucurónido	C ₁₆ H ₂₁ N ₂ O ₈	369,1298	369,1293	1,3	(369,1261); (351,1719); (193,0980)	Hidratos de carbono, o-glucurónidos	(+)	(-)	(-)
18	Arginilserina	C ₉ H ₂₀ N ₅ O ₄	262,1515	262,1486	1,1	(262,1491); (244,1652); (129,1275)	Aminoácidos, péptidos	(+)	(-)	(-)
19	Ácido vainilláctico	C ₁₀ H ₁₃ O ₅	213,0763	213,0761	0,8	(213,0751); (195,0698); (167,0741)	Fenoles, ácidos fenilpropanoicos	(+)	(-)	(-)
20	Heptano tiol	C ₇ H ₁₇ S	133,1051	133,1053	1,4	(133,1055); (99,0921)	Tioles, alquiltioles	(+)	(-)	(-)

21	2-acetil-5-metil piridina	$C_8H_{10}NO$	136,0762	136,0757	3,7	(136,0758); (120,0527); (118,0825)	Arilalquilcetonas, metilpiridinas	(+)	(-)	(-)
22	N-(1-Deoxi-1-fructosil) valina	$C_{11}H_{22}NO_7$	280,1396	280,1391	2,0	(280,1390); (262,1284); (234,1334)	Aminoácidos, péptidos	(+)	(-)	(-)
23	7-hidroxi-2-metil isoflavona	$C_{16}H_{13}O_3$	253,0865	253,0884	7,6	(253,0834); (235,0743); (227,0664)	Isoflavonoides, isoflavonas	(+)	(-)	(-)
24	Ácido cumárico	$C_9H_9O_3$	165,0552	165,0548	2,2	(165,0545); (147,0440); (119,0493)	Fenilpropanoides, ácidos hidroxicinámicos	(+)	(-)	(-)
25	Pentahometionina	$C_{10}H_{22}NO_2S$	220,1371	220,1372	0,6	-220,1372	Aminoácidos, péptidos	(+)	(-)	(-)
26	Valil-alanina	$C_8H_{17}N_2O_3$	189,1239	189,1234	2,6	(189,1235); (143,1180); (118,0865)	Aminoácidos, péptidos	(+)	(-)	(-)
27	Ácido glutámico	$C_5H_{10}NO_4$	148,0610	148,0601	5,7	(148,0652); (130,0499); (84,0445)	Aminoácidos, péptidos	(+)	(-)	(-)
28	N-(1-Deoxi-1-fructosa) fenilalanina	$C_{15}H_{22}NO_7$	328,1396	328,1392	1,2	(328,1393); (310,1289); (282,1331); (178,0865)	Aminoácidos, péptidos	(+)	(-)	(-)
29	Leucil-aspartato	$C_{10}H_{19}N_2O_5$	247,1294	247,1294	0,1	(247,1288); (229,1183); (86,0964)	Aminoácidos, péptidos	(+)	(-)	(-)
30	Desconocido 6	$C_3H_{12}N_9O_2$	206,1111	206,1116	2,4	/	/	(+)	(-)	(-)

31	Desconocido 7	C ₈ H ₁₉ N ₅ O ₂	217,1539	217,1521	5,4	/	/	(+)	(-)	(-)
32	Treonina-Prolina-Metionina	C ₁₄ H ₂₆ N ₃ O ₅ S	348,1593	348,1594	0,2	-348,1594	Aminoácidos, péptidos	(-)	(+)	(+)
33	Blumealactona C	C ₁₇ H ₂₅ O ₆	325,1651	325,1647	1,3	(325,1645); (283,1531); (307,1541)	Lípidos de prenol, lactonas terpénicas	(-)	(+)	(+)
34	S-(Aliltio)-cisteína	C ₆ H ₁₂ NO ₂ S ₂	194,0309	194,0288	8,0	(194,0309); (176,0204); (148,0255)	Aminoácidos, péptidos	(-)	(+)	(+)
35	1,4,5-naftalenetriol	C ₁₀ H ₉ O ₃	177,0552	177,0547	2,5	(177,0552); (147,0446); (159,0446)	Naftalenos, naftoles	(-)	(+)	(+)
36	cis-3-Hexenil b-primeverósido	C ₁₇ H ₃₁ O ₁₀	395,1917	395,1915	0,5	(395,1917); (377,1812); (245,1398)	Lípidos, acilglicósidos grasos	(+)	(-)	(-)
37	Valina	C ₅ H ₁₂ NO ₂	118,0868	118,0865	2,4	(118,1000); (101,0000); (72,0000)	Alfa-aminoácidos	(-)	(+)	(+)
38	Anhídrido succínico	C ₄ H ₅ O ₃	101,0239	101,0237	1,2	(101,0239); (83,0133)	Ácidos dicarboxílicos	(-)	(+)	(+)
39	Alanil-Prolina	C ₈ H ₁₅ N ₂ O ₃	187,1083	187,1073	5,0	(187,1077); (169,0972); (116,0706)	Aminoácidos, péptidos	(-)	(+)	(+)
40	4,6,7-Trihidroxi-1,2,3,4-Tetrahidroisoquinolina	C ₉ H ₁₂ NO ₃	182,0817	182,0813	2,0	(182,0812); (164,0706); (136,0757)	Quinolinas, tetrahidroisoquinolinas	(-)	(+)	(+)

41	N-acetil-L-2-amino adipato	$C_8H_{12}NO_5$	202,0715	202,0702	6,7	(204,0866); (186,0761); (158,0812)	Aminoácidos, péptidos	(-)	(+)	(+)
42	Ciclobrassinina	$C_{11}H_{11}N_2S_2$	235,0364	235,0354	4,0	/	Indoles, 3- alquilindoles	(-)	(+)	(+)
43	Treonina	$C_4H_{10}NO_3$	120,0661	120,0655	4,7	(120,0657); (102,0554); (84,0449)	Alfa-aminoácidos	(-)	(+)	(+)
44	Arginina-Treonina- Asparagina	$C_{14}H_{28}N_7O_6$	390,2101	390,2085	4,2	-390,2099	Aminoácidos, péptidos	(-)	(+)	(+)
45	Desconocido 8	$C_3H_2O_5S$	149,9616	149,9616	0,0	/	/	(-)	(+)	(+)
46	Citbrasina	$C_{17}H_{18}NO_6$	332,1134	332,1106	8,6	(332,1134); (316,0821); (302,1028)	Quinolinas, acridonas	(+)	(-)	(+)
47	2-piperidona	$C_5H_{10}NO$	100,0762	100,0761	1,1	(100,0762); (82,0657)	Piperidinas, piperidinonas	(+)	(-)	(+)
48	Uridina	$C_9H_{13}N_2O_6$	245,0774	245,0768	2,3	(245,0768); (228,1233); (113,0601)	Nucleósidos, nucleósidos de pirimidina	(+)	(-)	(+)
49	Tubulosina	$C_{29}H_{38}N_3O_3$	476,2913	476,2875	8,0	-476,2866	Alcaloides, isoquinolinas	(+)	(-)	(+)
50	N-(1-Deoxi-1- fructosil) leucina	$C_{12}H_{24}NO_7$	294,1553	294,1548	1,7	(294,1548); (276,1442); (248,1492); (144,1020)	Aminoácidos, péptidos	(+)	(-)	(+)
51	N-(1-Deoxi-1- fructosil) tirosina	$C_{15}H_{22}NO_8$	344,1345	344,1347	0,4	(344,1335); (326,1228); (298,1294); (194,0813)	Aminoácidos, péptidos	(+)	(-)	(+)

52	Leonurina	$C_{14}H_{22}N_3O_5$	312,1559	312,1552	2,5	(312,1551); (295,1286); (280,1155)	Bencenoides, ácidos gálicos	(+)	(-)	(+)
53	N-2- fenilacetilglutaminato	$C_{13}H_{16}N_2O_4$	264,1110	264,1099	4,2	(264,1073); (241,0818); (130,0500)	Aminoácidos, péptidos	(+)	(-)	(+)
54	Benzoato de geranilo	$C_{17}H_{23}O_2$	259,1698	259,1696	3,8	(259,1690); (137,1326); (105,0340)	Prenol lípidos, monoterpenoides	(+)	(-)	(+)
55	Desconocido 9	$C_{14}H_{25}N_2O_8$	349,1606	349,1605	0,0	/	/	(+)	(-)	(+)
56	4-Oxo-9-cis-retinoil- beta-glucurónido	$C_{26}H_{35}O_9$	491,2281	491,2290	1,9	(491,2319); (473,2323); (315,1544); (297,1445); (177,0871)	Lípidos de prenil, glucósidos diterpénicos	(+)	(+)	(-)
57	Procianidina B8	$C_{30}H_{27}O_{12}$	579,1503	579,1501	0,2	(579,1501); (561,1386); (169,0496)	Flavonoides, catequinas	(+)	(+)	(-)
58	Talicpureína	$C_{22}H_{28}NO_5$	386,1967	386,1992	6,2	(386,1980); (355,1639)	Alcaloides, 6,6a- secoaporfina	(+)	(+)	(-)

Se consultaron iones moleculares y fragmentos de referencia (Iones MS2) en las siguientes bases de datos The Human Metabolome Database (HMDB), LIPID MAPS, UCSD Metabolomics Workbench y Pubchem.

Tabla S12.

Metabolitos diferenciales identificados aumentados o disminuidos en muestras de cacao en grano usados en el análisis metabolómico

Identificación tentativa de Metabolitos	[M + H] ⁺	Masa Exacta (m/z)	Masa Promedio (m/z)	Error masa (Δppm)	Tiempo de Retención (min)	Diagnóstico MS ² Iones Reportados	Ions Intensidad Relativa de los Iones Diagnósticos MS ²	Diagnóstico MS ² Ions promedio	Intesidad Relativa promedio de los Iones Diagnóstico MS ²	HCD Energía (EV)	Referencia	Valor Fold change			
												Azul/Amarillo	Verde/Amarillo	Verde/Azul	
1	Biotripirrina ^a	C ₂₅ H ₂₈ N ₃ O ₆	466,1978	466,2003	5,3	3,4	(466,1973); (448,1867); (430,1761);	21,09%; 100%; 35,56%	(466,2039); (430,2240); (448,2288)	18,5%; 18,38%; 100%	10	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/316183	0,85	4,04	4,70
2	Exiguaflavanona M	C ₂₅ H ₃₁ O ₇	443,2070	443,2038	7,1	10,0	/	/	-443,2043	100%	10	/	1,86	6,85	3,69
3	Hipoxilona	C ₂₀ H ₁₃ O ₅	333,0763	333,0761	0,6	4,6	/	/	-333,0761	100%	10	/	0,97	3,52	3,63
4	Piridinolina	C ₁₈ H ₂₉ N ₄ O ₈	429,1985	429,1994	2,0	3,5	(429,1965); (423,2819)	100%; 43,43%	(429,1912); (423,2027)	54,62%; 100%	10	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/62325	0,84	2,32	2,77
5	Desconocido 1	C ₆ H ₁₇ O ₃ P	168,0907	168,0907	5,1	0,5	/	/	/	/	10	/	0,55	3,65	6,63
6	Desconocido 2	C ₁₁ H ₁₀ N ₆ O ₄	290,0756	290,0764	2,5	2,8	/	/	/	/	20	/	0,60	2,08	3,45

7	Cinamato de heptilo ^a	C ₁₆ H ₂₃ O ₂	247,1698	247,1674	9,6	2,2	(247,1693); (131,0491); (99,1168)	100%; 40,17%; 32,46%	(247,1675); (131,0429); (99,0920)	100%; 26,53%; 25,11%	10	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/316042	2,45	1,28	0,50
8	Desacetilisovaltrato	C ₂₀ H ₂₉ O ₇	381,1913	381,1904	2,5	4,7	(381,1913); (363,1808); (345,1702)	72,50%; 100%; 30,14%	(381,1902); (363,1757); (345,1335)	31,0%; 100%; 22,4%	10	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/51666	2,09	0,37	0,37
9	3-Hidroxiaminofenol	C ₆ H ₈ NO ₂	126,0555	126,0551	2,9	3,5	(126,0550); (108,0444); (98,0600); (80,0495)	100%; 35,68; 40,25; 72,39%	(126,0552); (108,0447); (98,0605); (80,0501)	42,9%; 18,3%; 100%; 74,9%	20	https://www.metabolomicsworkbench.org/data/StructureData.php?RegNo=52546	1,71	0,61	0,36
10	Annoglabasina C	C ₂₃ H ₃₅ O ₆	407,2434	407,239664	9,1	4,0	(407,2434); (389,2328); (365,2328); (361,2379); (347,2222)	100%; 91,94; 41,51%; 36,58%; 25,90%	(407,2398); (389,2283); (365,1817); (361,2177); (347,1925)	100%; 52,7%; 0,8%; 6,3%; 4,5%	10	https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0036263	1,76	0,59	0,33
11	Metionil-Glutamina	C ₁₀ H ₂₀ N ₃ O ₄ S	278,1175	278,1144	11,0	3,1	(278,1169); (261,0904); (104,0528)	70,31%; 100%; 68,43%	(278,1142); (261,1445); (104,0715)	28,9%; 100%; 16,5%	10	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/305320	0,33	1,55	4,76
12	Desconocido 3	/	/	220,5590	/	/	/	/	/	/	/	/	5,20	0,92	0,17
13	Desconocido 4	C ₆ H ₁₇ N ₁₀ O ₃	277,1476	277,1476	3,4	2,8	/	/	/	/	10	/	2,76	1,10	0,40
14	Desconocido 5	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₂ S	412,2179	412,2179	1,1	4,6	/	/	/	/	20	/	2,01	0,74	0,37
15	Procaterol	C ₁₆ H ₂₃ N ₂ O ₃	291,1709	291,1727	6,4	4,4	(291,1709); (273,1603); (231,1134)	27,74%; 100%; 60,26%	(291,1702); (273,1219); (231,1128)	100%; 41,47%; 58,20%	20	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/80584	0,28	0,18	0,63

16	Leucilserina	C ₉ H ₁₉ N ₂ O ₄	219,1345	219,1340	2,3	1,3	(219,1339); (173,1284); (132,1019)	100%; 28,68%; 77,09%	(219,1339); (173,1289); (132,1133)	100%; 24,60%; 8,94%	10	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/2963388	0,39	0,33	0,85
17	<i>trans</i> -3-hidroxicotinina glucurónido	C ₁₆ H ₂₁ N ₂ O ₈	369,1298	369,1293	1,3	3,6	(369,1298); (351,1192); (193,0977)	52,75%; 46,58%; 100%	(369,1261); (351,1719); (193,0980)	26,03%; 24,05%; 100%	10	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/69060	0,37	0,29	0,77
18	Arginilserina	C ₉ H ₂₀ N ₅ O ₄	262,1515	262,1486	1,1	3,1	(262,1510); (244,1404); (129,1135)	89,14%; 100%; 65,75%	(262,1491); (244,1652); (129,1275)	96,82%; 100%; 19,23%	10	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/1301803	0,32	0,33	1,04
19	Ácido vainilláctico	C ₁₀ H ₁₃ O ₅	213,0763	213,0761	0,8	0,9	(213,0757); (195,0652); (167,0703)	19,77%; 20,93%; 100%	(213,0751); (195,0698); (167,0741)	16,43%; 100%; 7,83%	10	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/1300	0,50	0,40	0,81
20	Heptano tiol ^a	C ₇ H ₁₇ S	133,1051	133,1053	1,4	2,8	(133,1051); (99,1174)	100%; 26,49%	(133,1055); (99,0921)	100%; 5,03%	20	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/75370	0,32	0,24	0,75
21	2-acetil-5-metil piridina	C ₈ H ₁₀ NO	136,0762	136,0757	3,7	3,0	(136,0757); (120,0444); (118,0651)	100%; 3,04%; 43,76%	(136,0758); (120,0527); (118,0825)	100%; 2,3%; 9,3%	10	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/319933	0,31	0,47	1,88
22	N-(1-Deoxi-1-fructosil) valina	C ₁₁ H ₂₂ NO ₇	280,1396	280,1391	2,0	1,6	(280,1396); (262,1291); (234,1341)	100%; 52,67%; 49,54%	(280,1390); (262,1284); (234,1334)	100%; 57,92%; 4,73%	10	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/71682	0,44	0,21	0,48
23	7-hidroxi-2-metil isoflavona	C ₁₆ H ₁₃ O ₃	253,0865	253,0884	7,6	1,0	(253,0865); (235,0759); (227,0708)	100%; 37,29%; 14,39%	(253,0834); (235,0743); (227,0664)	100%; 29,56%; 7,68%	20	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/84712	0,31	0,18	0,59
24	Ácido cumárico ^a	C ₉ H ₉ O ₃	165,0552	165,0548	2,2	3,1	(165,0552); (147,0446); (119,0497)	100%; 82,5%; 22,4%	(165,0545); (147,0440); (119,0493)	100%; 41,98%; 61,60%	10	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/54387	0,24	0,21	1,19

25	Pentahometionina	$C_{10}H_{22}NO_2S$	220,1371	220,1372	0,6	2,2	/	/	-220,1372	100%	10	/	0,40	2,81	0,87
26	Valil-alanina	$C_8H_{17}N_2O_3$	189,1239	189,1234	2,6	1,5	(189,1234); (143,1179); (118,0863)	83,5%; 19,9%; 100%	(189,1235); (143,1180); (118,0865)	3,87%; 2,56%; 100%	10	https://hmdb.ca/spectra/ms_ms/3222835	0,45	0,28	0,63
27	Ácido glutámico	$C_5H_{10}NO_4$	148,0610	148,0601	5,7	0,9	(148,06098); (130,05041); (84,04493)	38,07%; 57,39%; 100%	(148,0652); (130,0499); (84,0445)	32,5%; 94,9%; 100%	10	https://hmdb.ca/spectra/ms_ms/221	0,38	0,30	0,77
28	N-(1-Deoxi-1-fructosa) fenilalanina	$C_{15}H_{22}NO_7$	328,1396	328,1392	1,2	3,4	(328,1396); (178,0868); (310,1291); (282,1341)	100%; 63,68%; 54,91%; 35,01%	(328,1393); (310,1289); (282,1331); (178,0865)	11,45%; 100%; 3,18%; 4,06%	10	https://hmdb.ca/spectra/ms_ms/96912	0,50	0,48	0,60
29	Leucil-aspartato	$C_{10}H_{19}N_2O_5$	247,1294	247,1294	0,1	2,4	(247,1288); (229,1183); (86,0964)	38,52%; 100%; 43,81%	(247,1288); (229,1183); (86,0964)	5,6%; 4,4%; 100%	10	https://hmdb.ca/spectra/ms_ms/298495	0,46	0,35	0,76
30	Desconocido 6	$C_3H_{12}N_9O_2$	206,1111	206,1116	2,4	3,2	/	/	/	/	10	/	0,16	0,21	0,79
31	Desconocido 7	$C_8H_{19}N_5O_2$	217,1539	217,1521	5,4	5,5	/	/	/	/	10	/	0,18	0,18	1,02
32	Treonina-Prolina-Metionina	$C_{14}H_{26}N_3O_5S$	348,1593	348,1594	0,2	1,3	/	/	-348,1594	100%	10	/	2,72	2,27	0,84
33	Blumealactona C	$C_{17}H_{25}O_6$	325,1651	325,1647	1,3	5,4	(325,1651); (283,1545); (307,1545)	100%; 41,1%; 28,1%	(325,1645); (283,1531); (307,1541)	55,2%; 60,1%; 100%	10	https://hmdb.ca/spectra/ms_ms/12740	3,66	2,81	0,77
34	S-(Alilitio)-cisteína	$C_6H_{12}NO_2S_2$	194,0309	194,0288	10,9	0,9	(194,0309); (176,0204); (148,0255)	80,77%; 16,64%; 100%	(194,0309); (176,0204); (148,0255)	18,99%; 14,07%; 100%	10	https://hmdb.ca/spectra/ms_ms/83493	3,30	2,43	0,74

35	1,4,5-naftalenetriol	C ₁₀ H ₉ O ₃	177,0552	177,0547	2,5	3,8	(177,0552); (147,0446); (159,0446)	100%; 21,3%; 10,86%	(177,0552); (147,0446); (159,0446)	100%; 17,97%; 11,00%	20	https://hmdb.ca/spectra/ms_ms/76588	2,00	2,42	1,27
36	cis-3-Hexenil b-primeverósido	C ₁₇ H ₃₁ O ₁₀	395,1917	395,1915	0,5	4,1	(395,1917); (377,1812); (83,0861)	93,36%; 100%; 49,8%	(395,1917); (377,1812); (245,1398)	63,69%; 100%; 9,83%	10	https://hmdb.ca/spectra/ms_ms/85098	0,32	0,33	1,04
37	Valina	C ₅ H ₁₂ NO ₂	118,0868	118,0865	2,4	1,5	(118,1000); ; (101,0000)	100%; 36,1%	(118,1000); (101,0000); (72,0000)	100%; 7,2%	10	https://hmdb.ca/spectra/ms_ms/1244	2,83	2,42	0,86
38	Anhídrido succínico ^a	C ₄ H ₅ O ₃	101,0239	101,0237	1,2	1,0	(101,0239); (83,0133)	100%; 10,57%	(101,0239); (83,0133)	100%; 62,39%	10	https://hmdb.ca/spectra/ms_ms/99381	3,43	3,96	1,15
39	Alanil-Prolina	C ₈ H ₁₅ N ₂ O ₃	187,1083	187,1073	5,0	3,8	(187,1077); (169,0972); (116,0706)	100%; 51,23%; 19,71%	(187,1077); (169,0972); (116,0706)	100%; 26,41%; 47,33%	10	https://hmdb.ca/spectra/ms_ms/1301941	4,30	4,15	0,97
40	4,6,7-Trihidroxi-1,2,3,4-Tetrahidroisoquinolina	C ₉ H ₁₂ NO ₃	182,0817	182,0813	2,0	1,1	(182,0812); (164,0706); (136,0757)	27,78%; 100%; 34,07%	(182,0812); (164,0706); (136,0757)	2,86%; 100%; 3,94%	20	https://hmdb.ca/spectra/ms_ms/890075	3,37	2,69	0,80

41	N-acetil-L-2-amino adipato	C ₈ H ₁₂ NO ₅	202,0715	202,0702	6,7	1,0	(202,0866); (186,0761); (158,0812)	31,96%; 100%; 24,52%	(204,0866); (186,0761); (158,0812)	92,02%; 100%; 23,85%	10	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/221	3,68	6,04	1,64
42	Ciclobrassinina	C ₁₁ H ₁₁ N ₂ S ₂	235,0364	235,0354	4,0	0,9	(235,0364); (162,0377); (143,0609)	100%; 18,50%; 10,64%	/	100%; 23,15%; 13,22%	10	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/8312	2,04	2,88	1,41
43	Treonina ^b	C ₄ H ₁₀ NO ₃	120,0661	120,0655	4,7	1,0	(120,0661); (102,0555); (84,0490)	42,29%; 100%; 20,82%	(120,0657); (102,0554); (84,0449)	3,5%; 3,8%; 100%	10	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/221	3,33	2,58	0,77
44	Arginina-Treonina-Asparagina	C ₁₄ H ₂₈ N ₇ O ₆	390,2101	390,2085	4,2	1,0	/	/	-390,2099	100%	10	/	2,55	2,15	0,84
45	Desconocido 8	C ₃ H ₂ O ₅ S	149,9616	149,9616	0,0	5,4	/	/	/	/	10	/	6,32	6,28	1,01
46	Citbrasina ^a	C ₁₇ H ₁₈ NO ₆	332,1134	332,1106	8,6	3,7	(332,1134); (316,0821); (302,1028)	100%; 4,10%; 8,62%	(332,1134); (316,0821); (302,1028)	100%; 21,59%; 21,65%	20	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/96334	0,20	0,89	4,49
47	2-piperidona ^a	C ₅ H ₁₀ NO	100,0762	100,0761	1,1	3,3	(100,0762); (82,0657)	100%; 13,9%	(100,0762); (82,0657)	100%; 20,38%	10	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/54459	0,40	1,19	2,98
48	Uridina	C ₉ H ₁₃ N ₂ O ₆	245,0774	245,0768	2,3	3,7	(245,2000); (228,5000); (113,0000)	59,76%; 21,62%; 100%	(245,0768); (228,1233); (113,0601)	100%; 6,0%; 17,6%	10	https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0000296	0,20	1,11	5,63
49	Tubulosina	C ₂₉ H ₃₈ N ₃ O ₃	476,2913	476,2875	8,0	8,1	/	/	-476,2866	100%	10	/	0,15	1,05	6,80
50	N-(1-Deoxi-1-fructosil) leucina	C ₁₂ H ₂₄ NO ₇	294,1553	294,1548	1,7	2,9	(294,1553); (276,1447); (248,1498); (144,1025)	100%; 53,33%; 34,67%; 62,27%	(294,1548); (276,1442); (248,1492); (144,1020)	9,2%; 100%; 6,3%; 2,8%	10	https://hmdb.ca/spec-tra/ms_ms/56415	0,22	1,03	4,79

51	N-(1-Deoxi-1-fructosil) tirosina	C ₁₅ H ₂₂ NO ₈	344,1345	344,1347	0,4	3,1	(344,1345); (326,1240); (194,0817)	100%; 59,64%; 63,45%	(344,1335); (326,1228); (298,1294); (194,0813)	22,20%; 100%; 23,29%	10	https://hmdb.ca/spectra/ms_ms/71787	0,22	1,03	4,79
52	Leonurina	C ₁₄ H ₂₂ N ₃ O ₅	312,1559	312,1552	2,5	0,5	(312,1554); (295,1288); (280,1292)	100%; 9,98%; 34,55%	(312,1551); (295,1286); (280,1155)	100%; 28,8%; 41,8%	10	https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0254014	0,36	1,12	3,16
53	N-2-fenilacetilglutaminato	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₄	264,1110	264,1099	4,2	1,0	(264,1083); (241,1077); (130,0499)	94,8%; 100%; 81,2%	(264,1073); (241,0818); (130,0500)	94,5%; 3,11%; 100%	10	https://hmdb.ca/spectra/ms_ms/1224640	0,26	1,48	5,63
54	Benzoato de geranilo	C ₁₇ H ₂₃ O ₂	259,1698	259,1696	3,8	7,1	(259,1693); (137,1325); (105,0335)	100%; 51,71%; 48,59%	(259,1690); (137,1326); (105,0340)	60,03%; 100%; 38,42%	10	https://hmdb.ca/spectra/ms_ms/319900	0,45	1,74	3,84
55	Desconocido 9	C ₁₄ H ₂₅ N ₂ O ₈	349,1606	349,1605	1,5	0,9	/	/	/	/	10	/	0,50	1,82	3,63
56	4-Oxo-9-cis-retinoil-beta-glucurónido	C ₂₆ H ₃₅ O ₉	491,2281	491,2290	1,9	3,2	(491,2276); (473,2170); (315,1955); (297,1849); (177,0394)	44,36%; 85,86%; 92,77%; 100%; 67,02%	(491,2319); (473,2323); (315,1544); (297,1445); (177,0871)	19,4%; 48,7%; 19,2%; 100%; 38,6%	10	https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0060122	1,04	0,46	0,44
57	Procianidina B8	C ₃₀ H ₂₇ O ₁₂	579,1503	579,1501	0,2	4,1	(579,1503); (561,1397); (169,0501)	100%; 37,38%; 29,04%	(579,1501); (561,1386); (169,0496)	100%; 5,5%; 93,6%	10	https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0038369	1,28	0,48	0,37
58	Talicpureína	C ₂₂ H ₂₈ NO ₅	386,1967	386,1992	6,2	3,3	(386,1967); (355,1545)	69,47%; 100%	(386,1980); (355,1639)	76,4%; 100%	20	https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0033032	1,27	0,41	0,33

Nota. Iones característicos de los metabolitos consultados en las siguientes bases de datos: **a** (Human Metabolome Data Base[HMDB]); **b** (PubChem);

Figura S6.

Espectro de masas experimental de Teobromina obtenido por UHPLC/MS (20eV) (superior) y reportado (inferior)

991130-17-EB #867 RT: 3.55 AV: 1 NL: 6.44E8
F: FTMS + p ES Full ms2 1000.0000@hcd20.00 [80.0000-1000.0000]

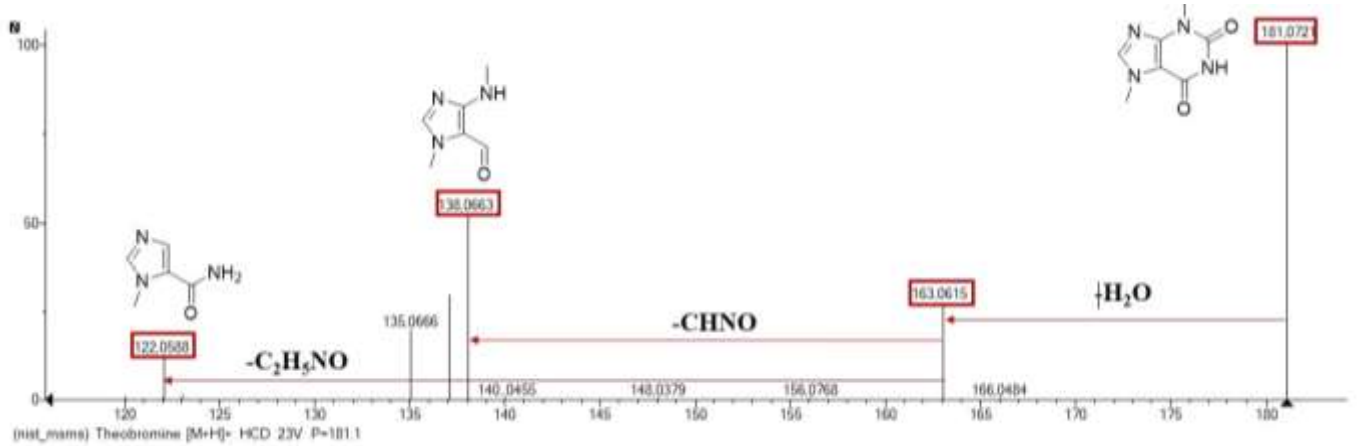
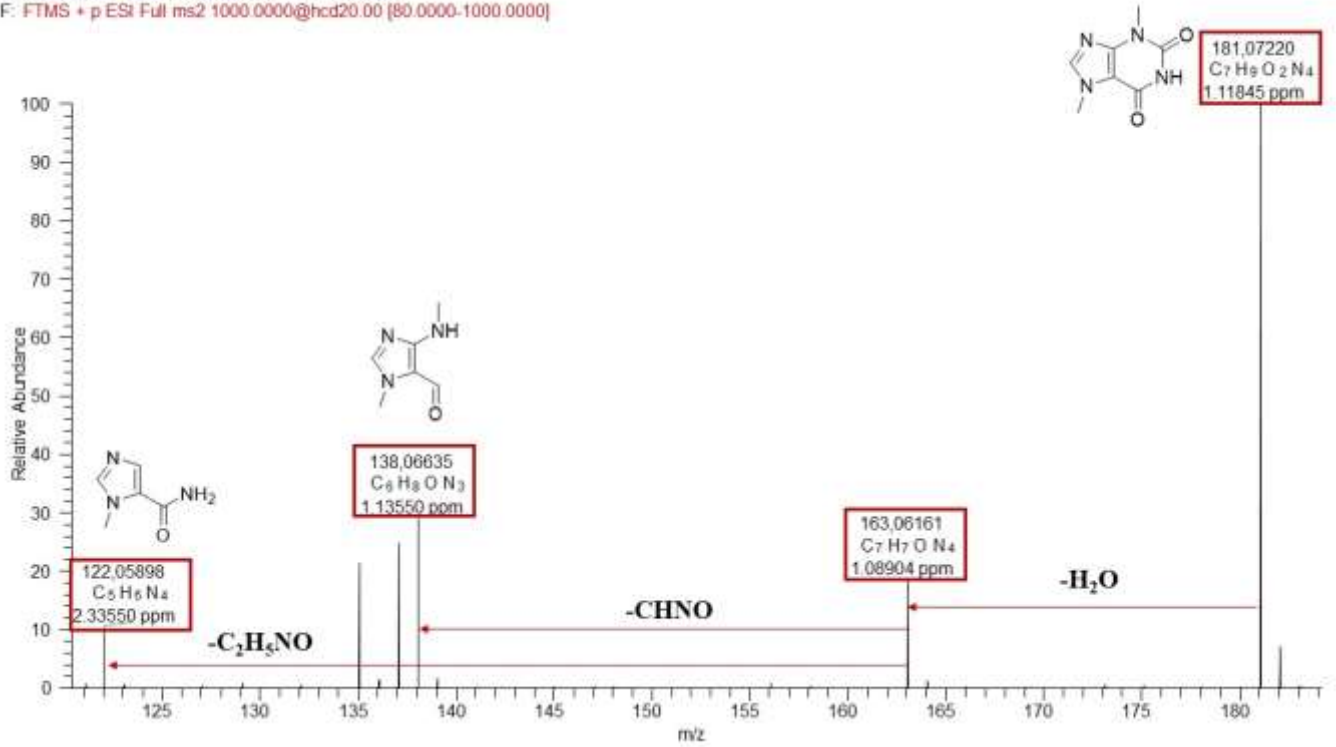


Figura S7.

Espectro de masas experimental de Cafeína obtenido por UHPLC/MS (30eV) (superior) y reportado (inferior)

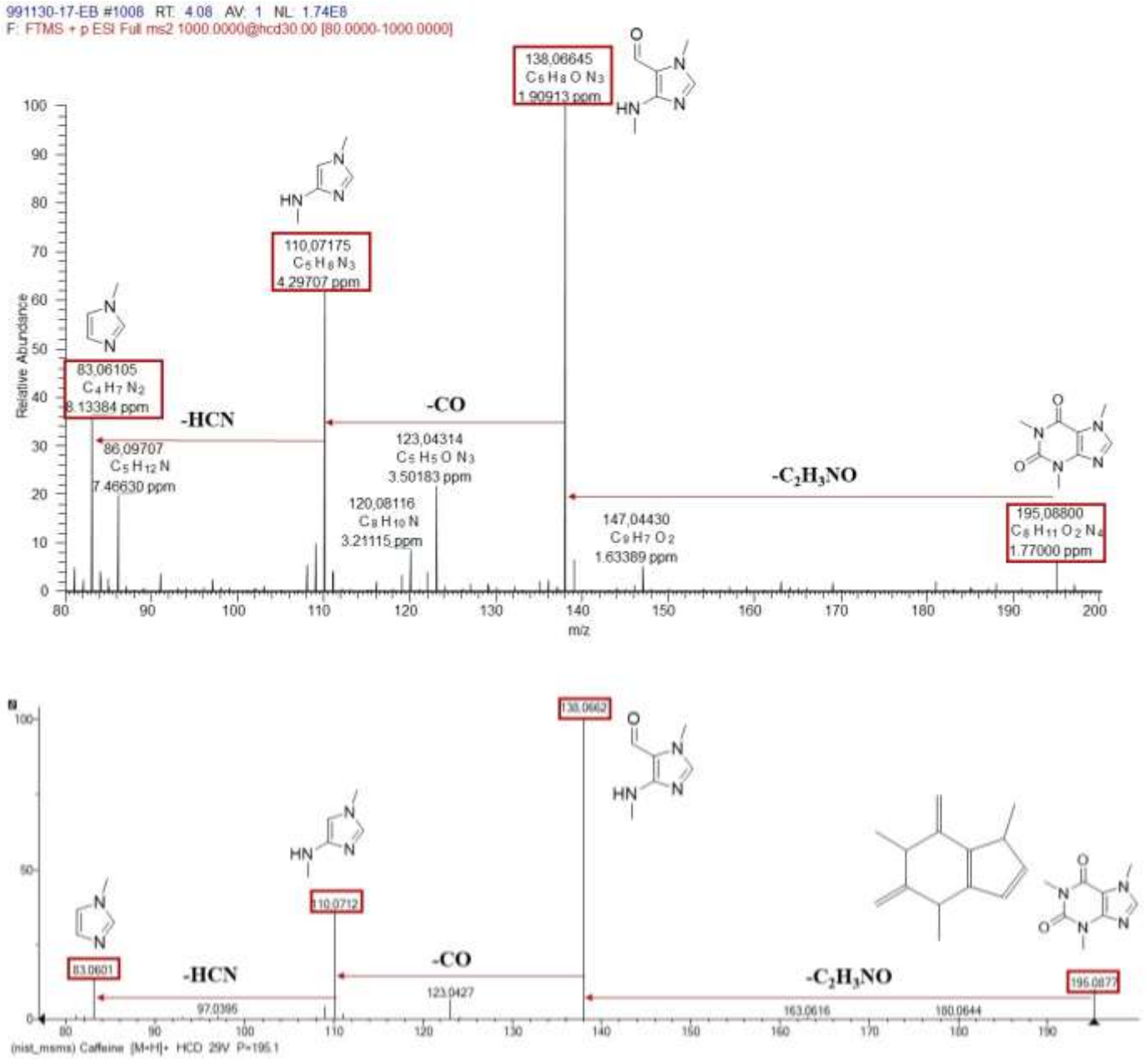


Figura S8.

Espectro de masas experimental de Ácido cumárico por UHPLC/MS (10eV) (superior) y reportado (inferior)

7-2 #736 RT: 3.06 AV: 1 NL: 8.77E6
F: FTMS + p ESI Full ms2 1000.0000@hcd10.00 [80.0000-1000.0000]

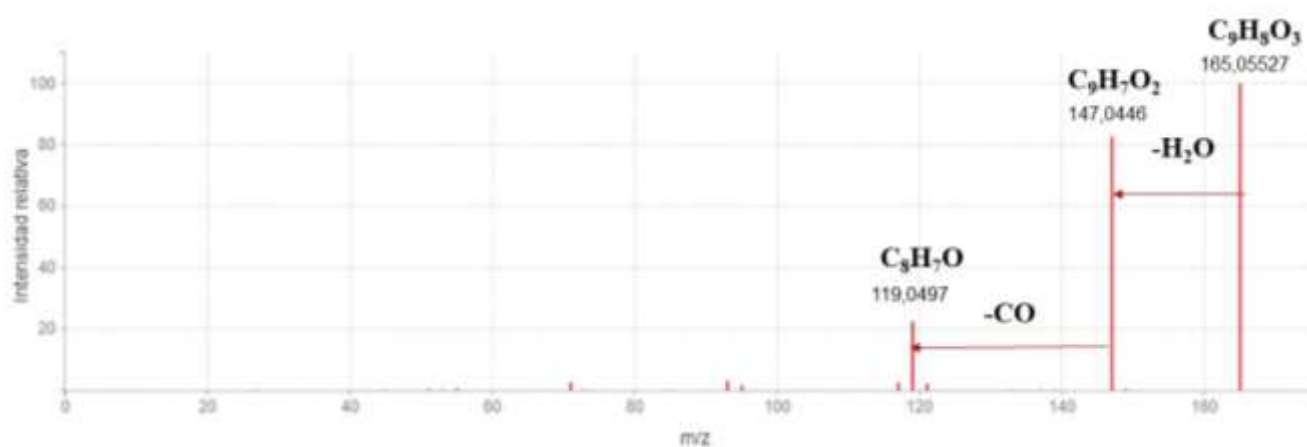
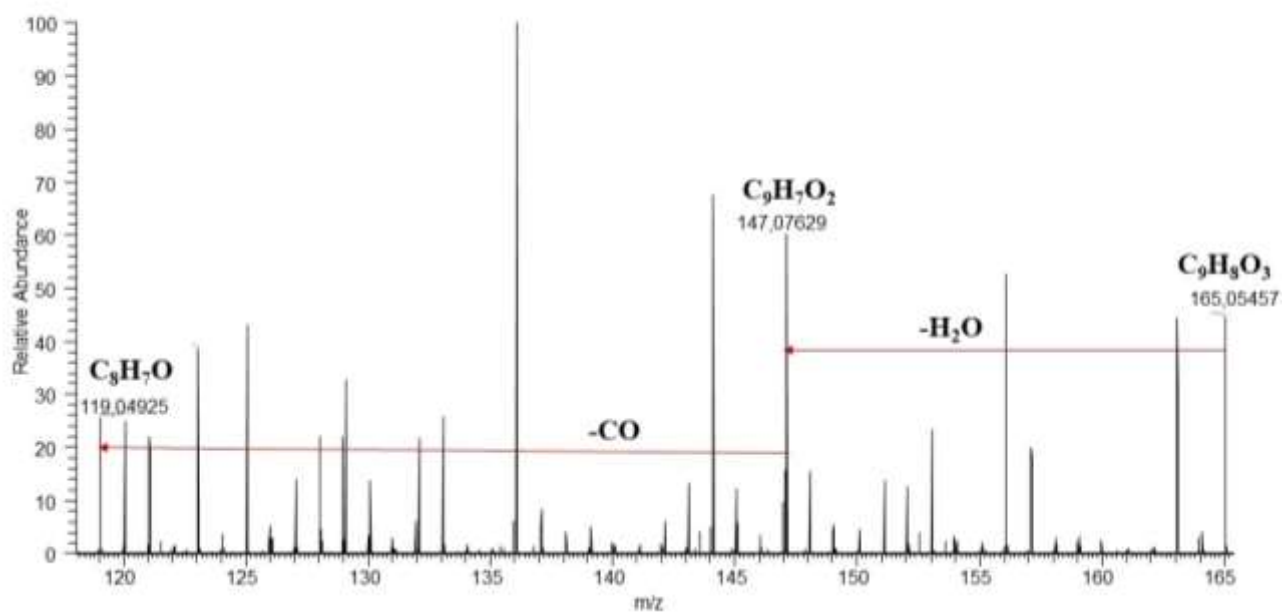


Figura S9.

Espectro de masas experimental de 2-Heptanotriol por UHPLC/MS (10eV) (superior) y reportado (inferior)

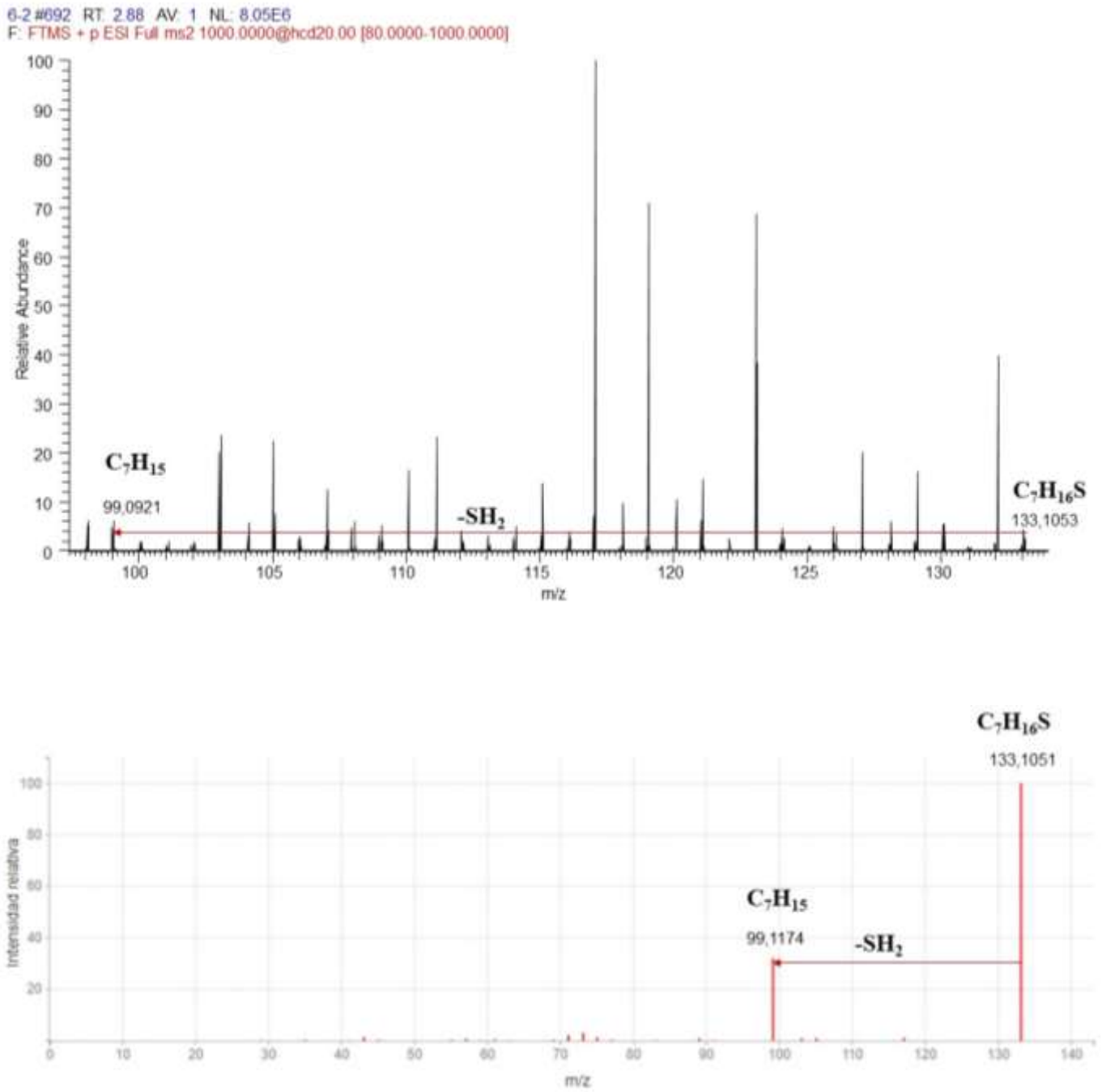


Figura S10.

Espectro de masas experimental de Citrbrasina por UHPLC/MS (20eV) (superior) y reportado (inferior)

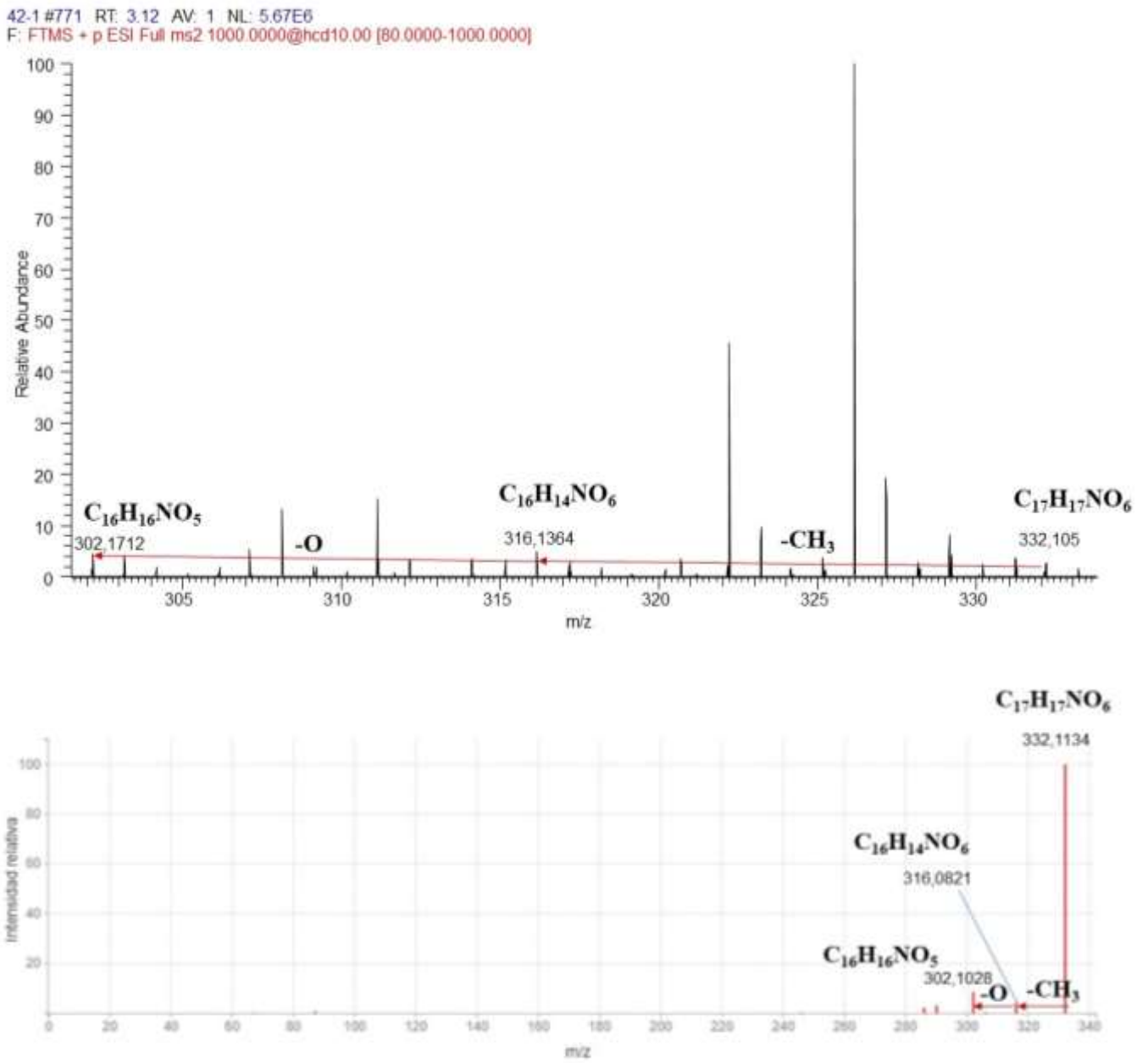


Figura S11.

Espectro de masas experimental de Anhídrido succínico por UHPLC/MS (20eV) (superior) y reportado (inferior)

45-1 #246 RT: 1.05 AV: 1 NL: 3.28E7
F: FTMS + p ESI Full ms2 1000.0000@hcd10.00 [80.0000-1000.0000]

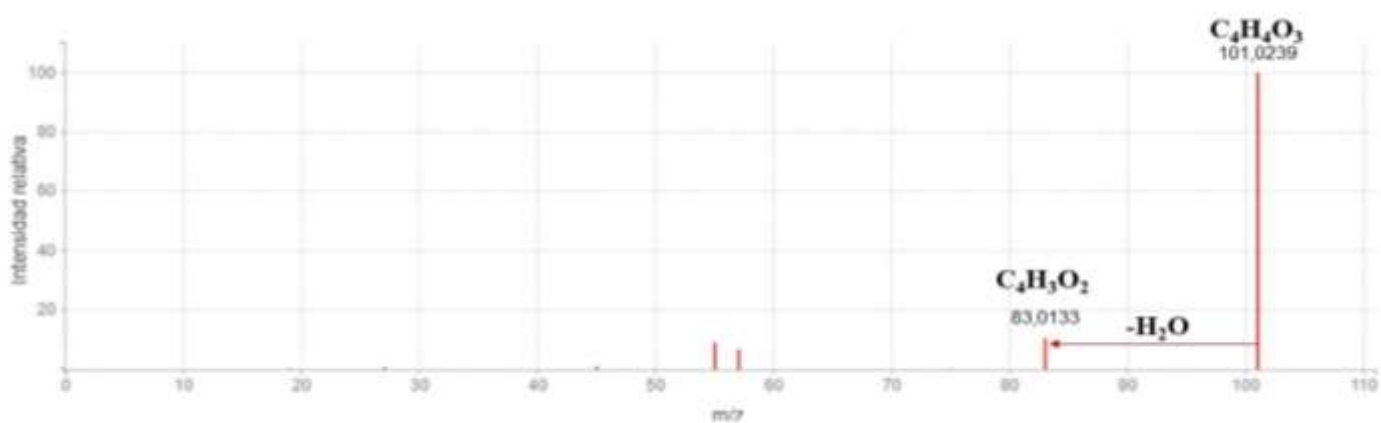
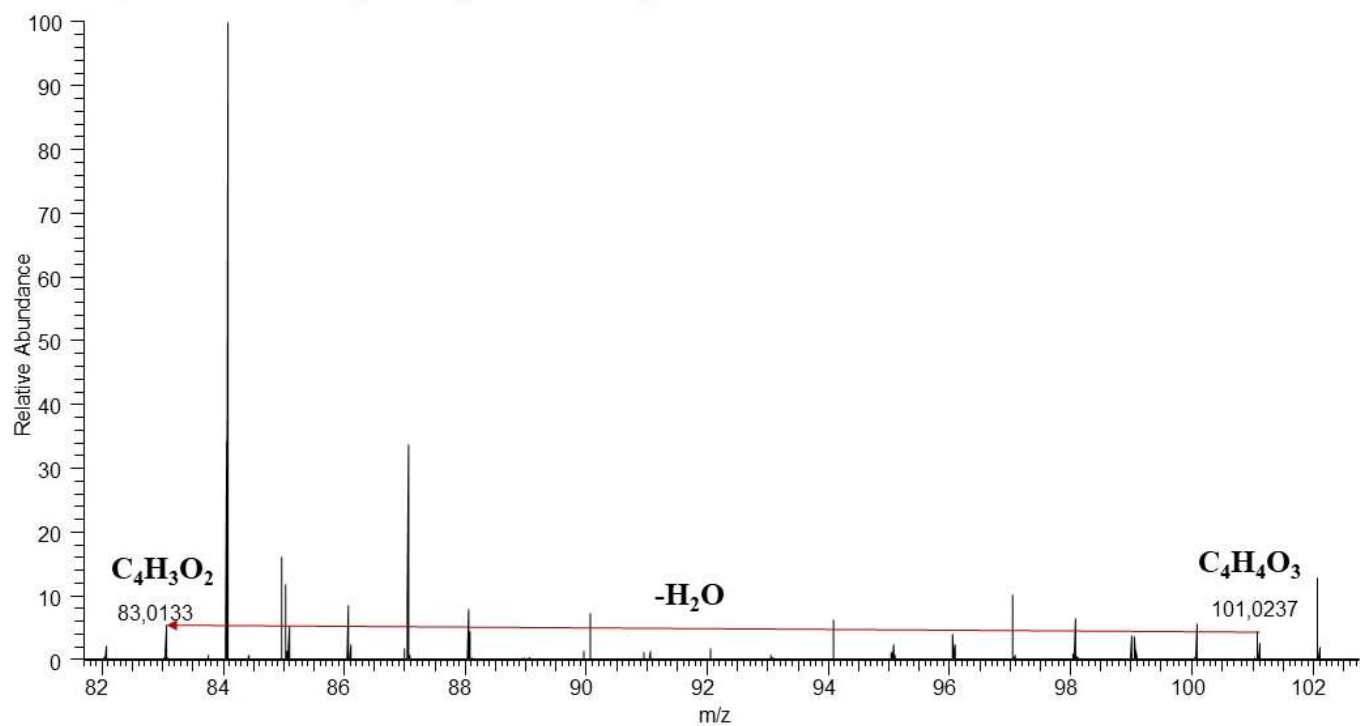


Figura S12.

Espectro de masas experimental de 2- piperidona por UHPLC/MS (10eV) (superior) y reportado (inferior)

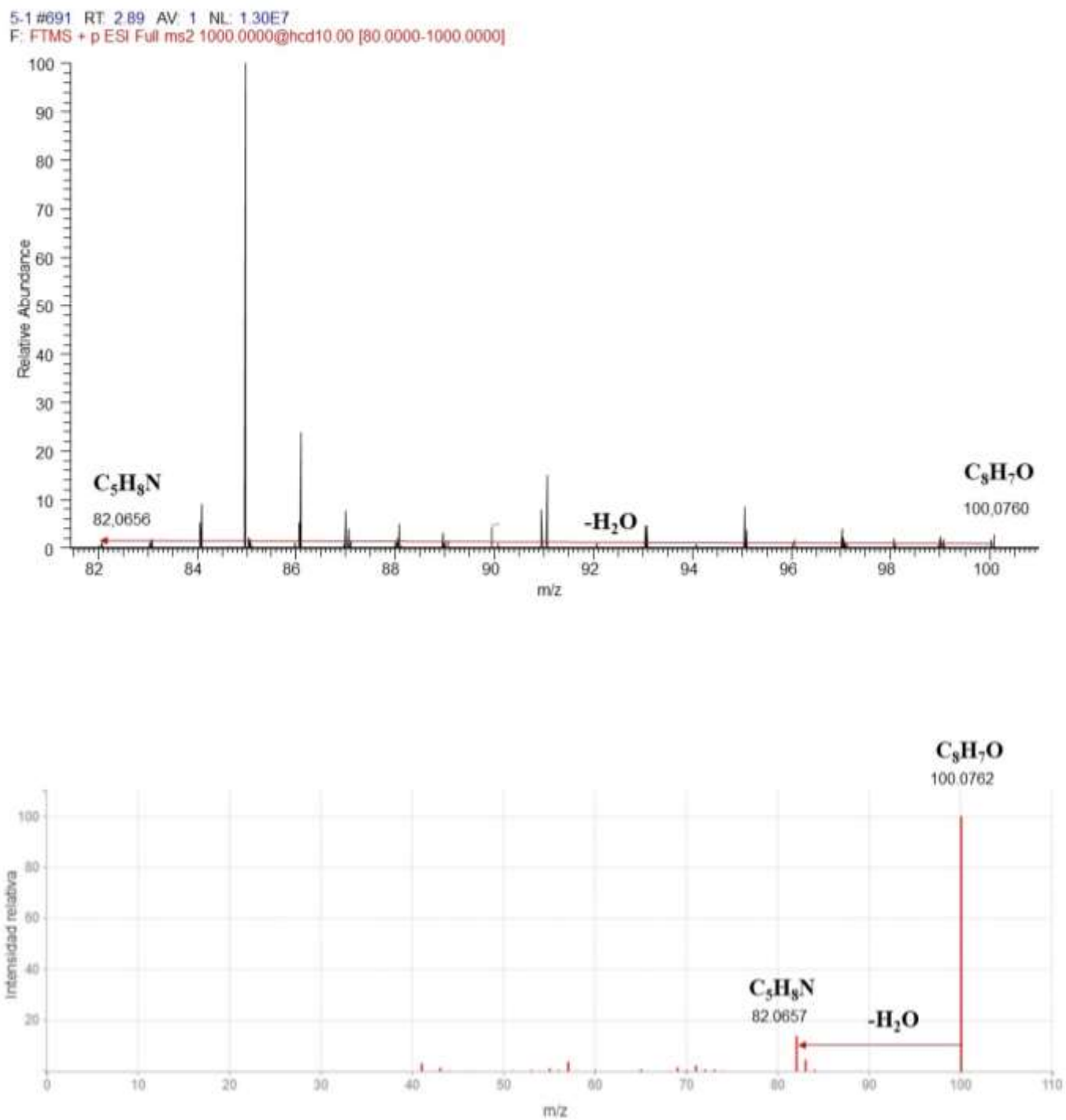


Figura S13.

Espectro de masas experimental de Treonina por UHPLC/MS (10eV) (superior) y reportado (inferior)

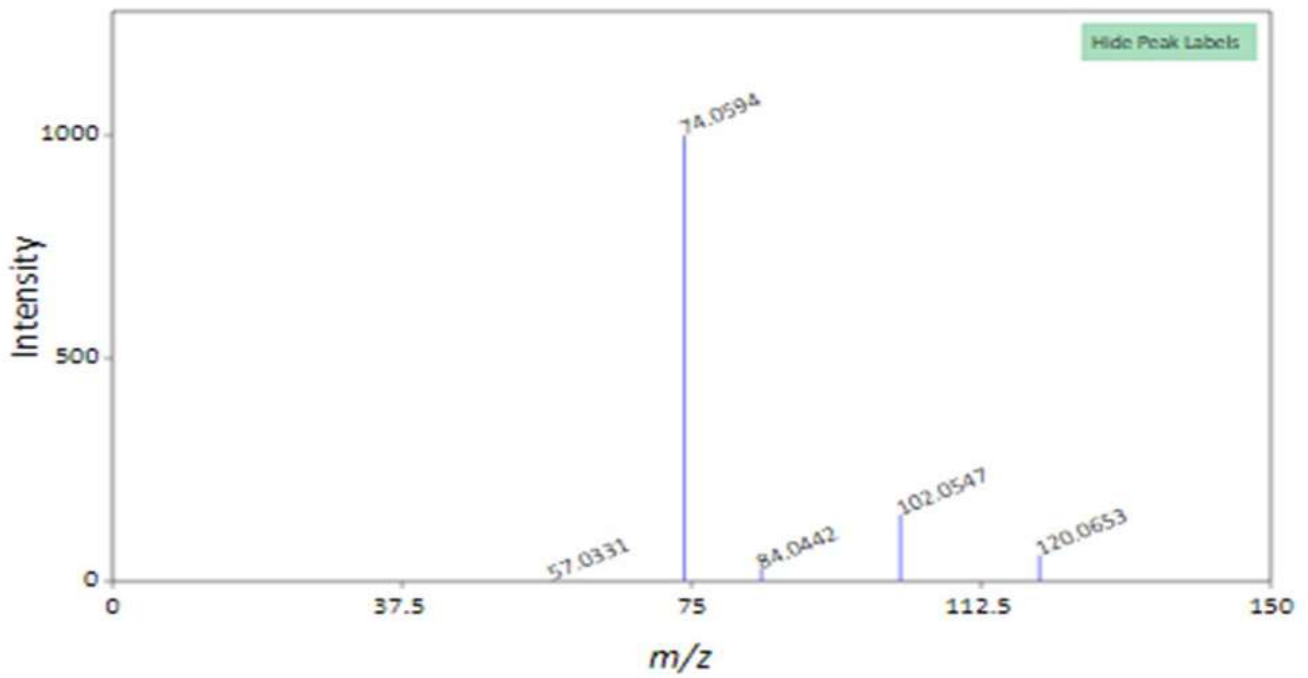
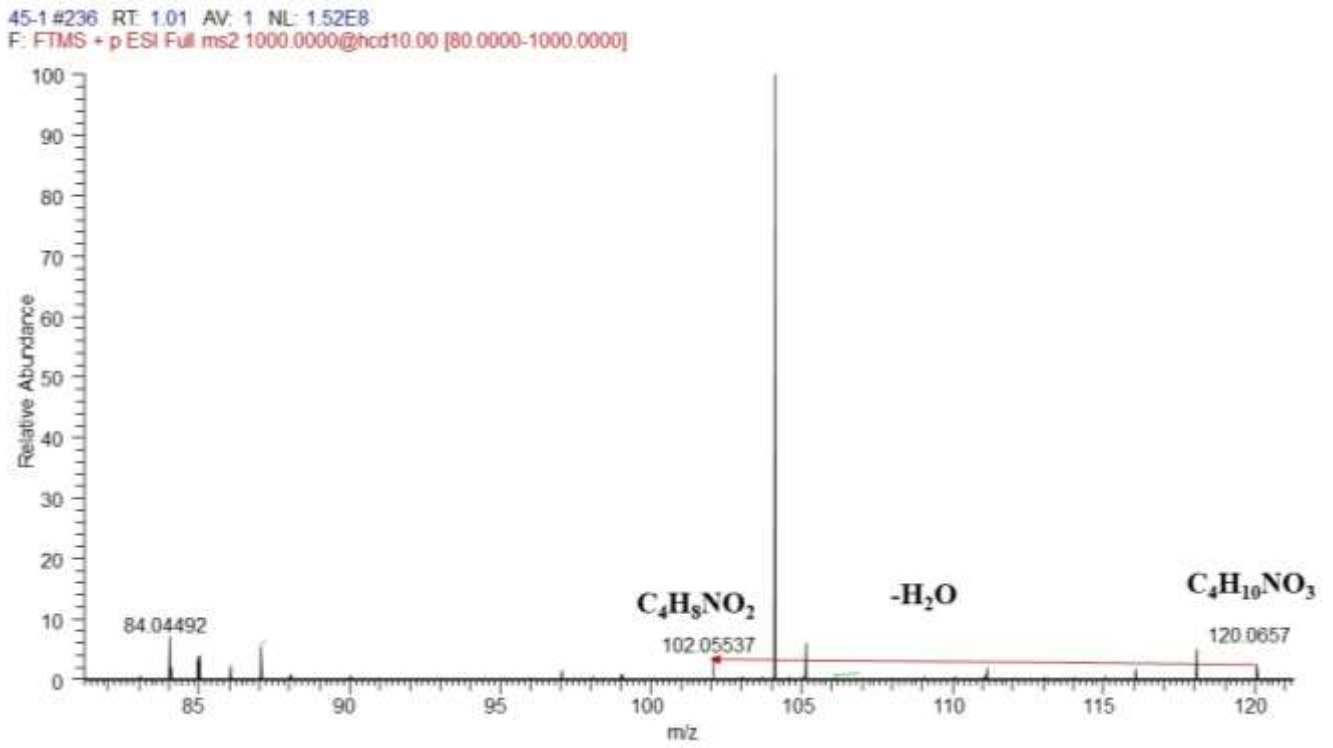


Figura S14.

Espectro de masas experimental de Biotripirrina-a por UHPLC/MS (10eV) (superior) y reportado (inferior)

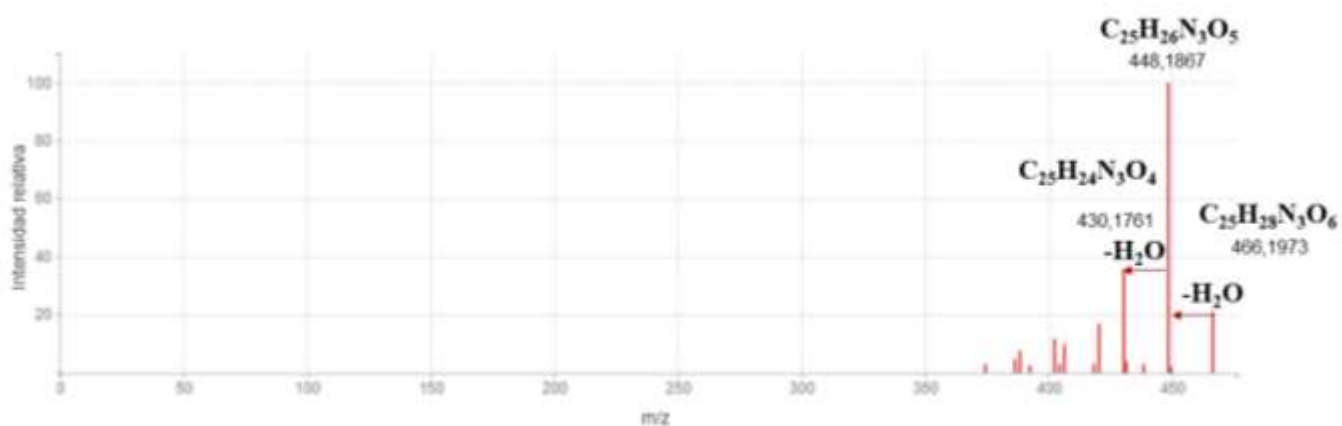
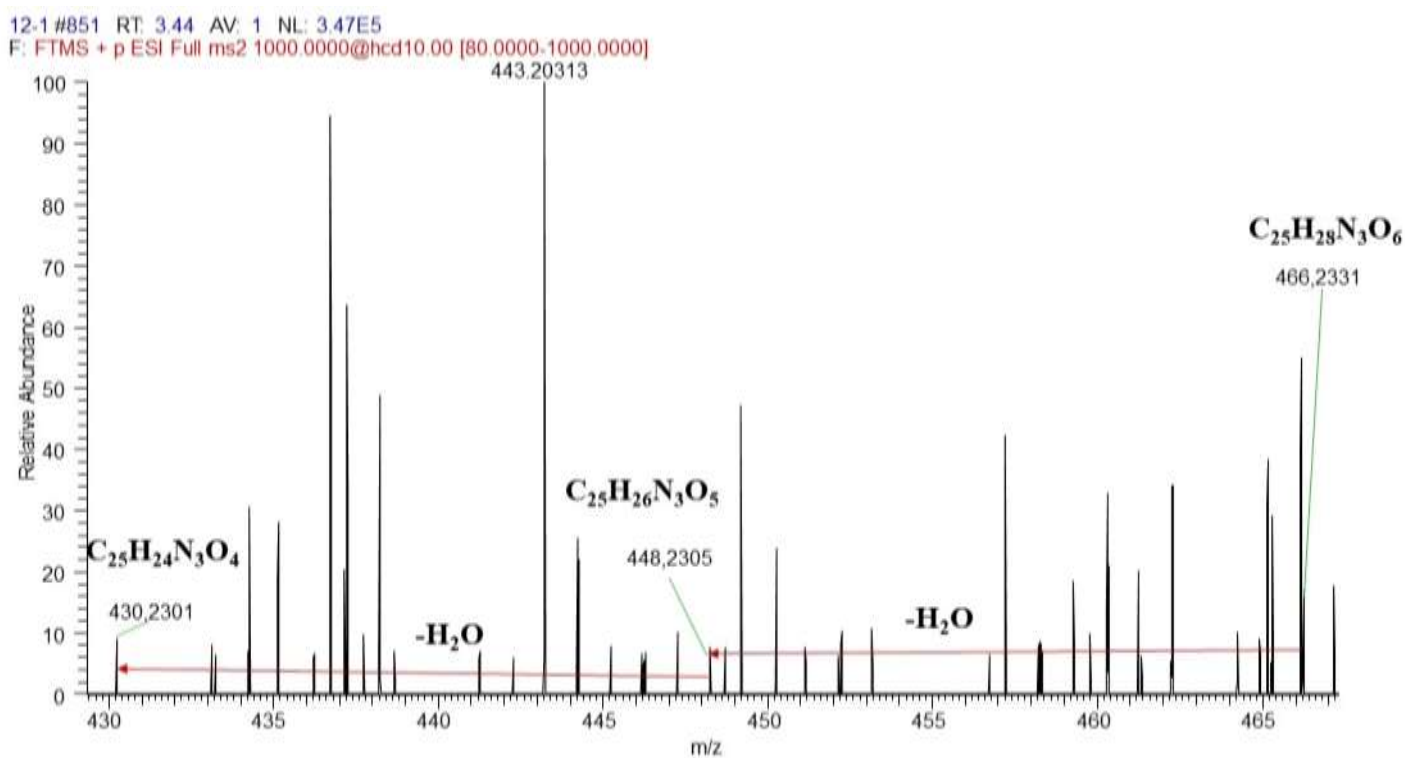


Figura S15.

Espectro de masas experimental de cinamato de heptilo por UHPLC/MS (10eV) (superior) y reportado (inferior)

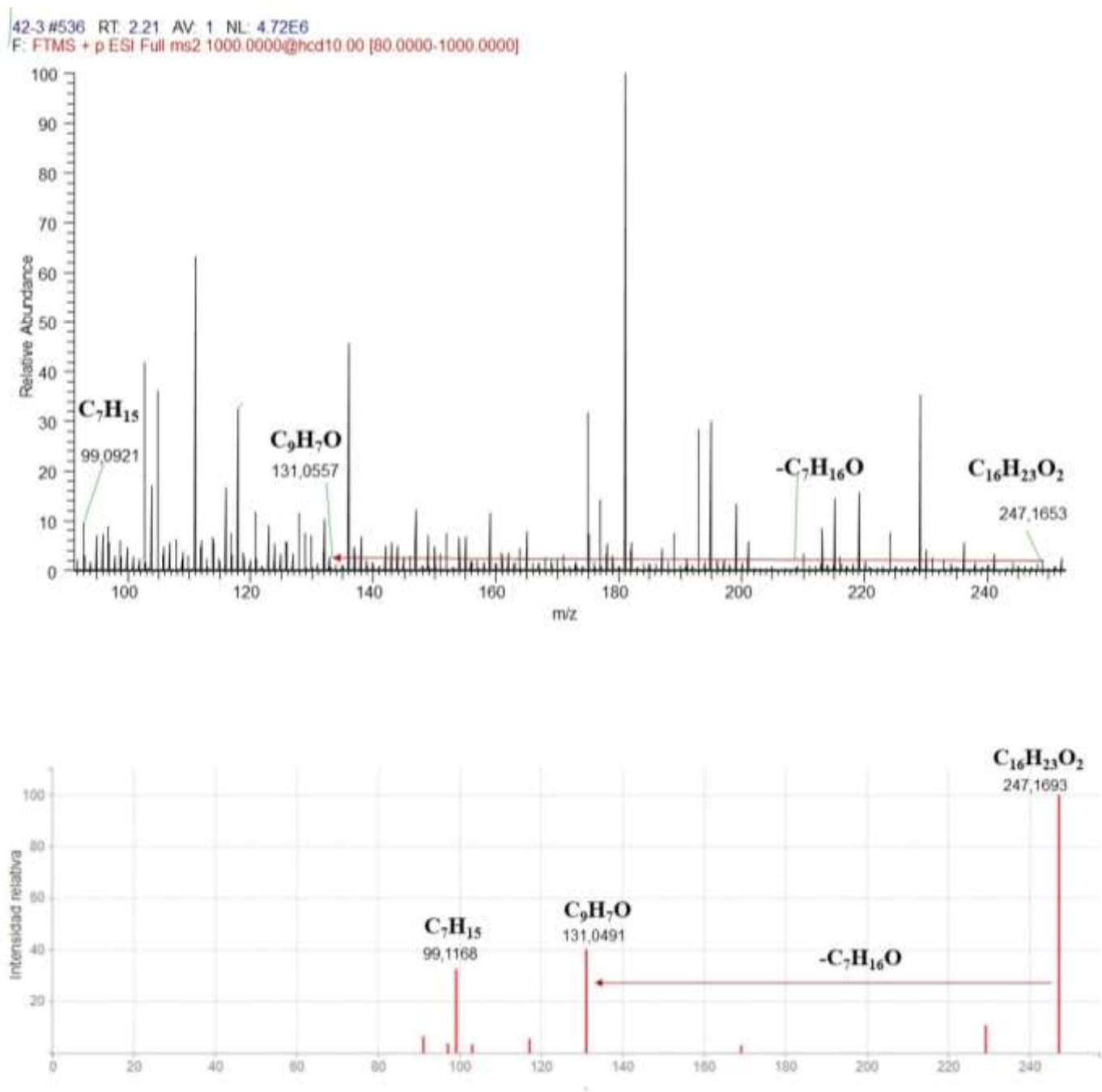


Figura S16.

Patrón isotópico de Teobromina experimental (superior) y reportado (inferior)

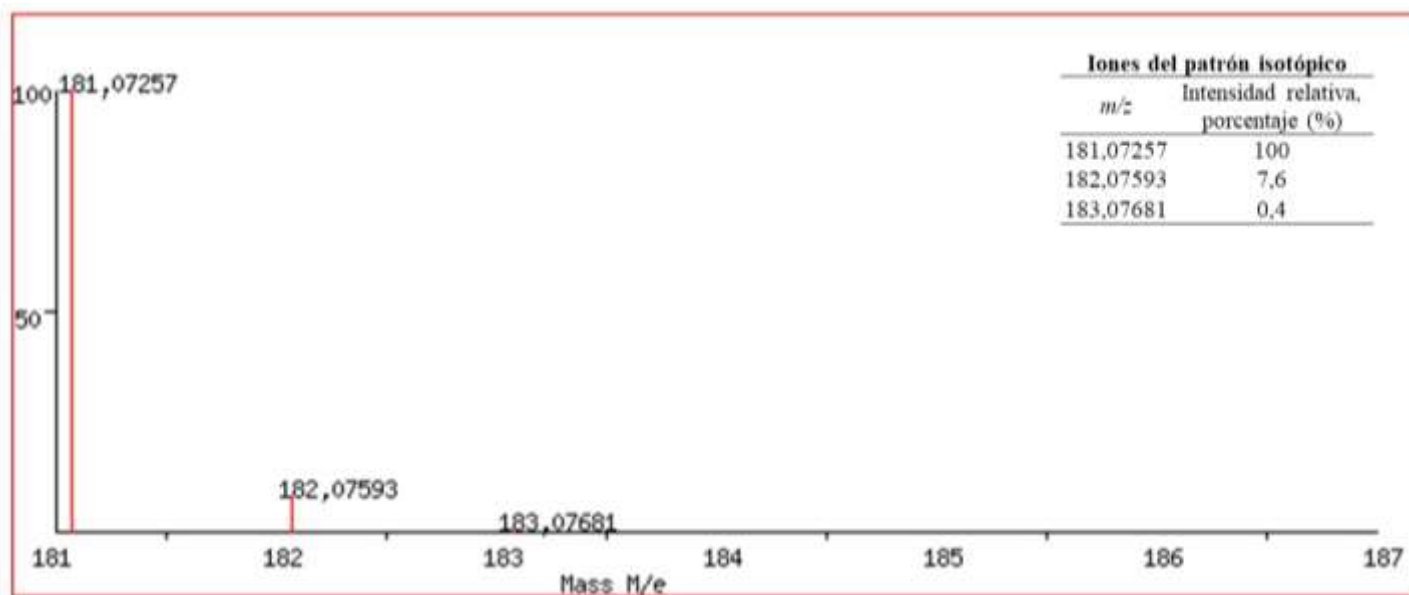
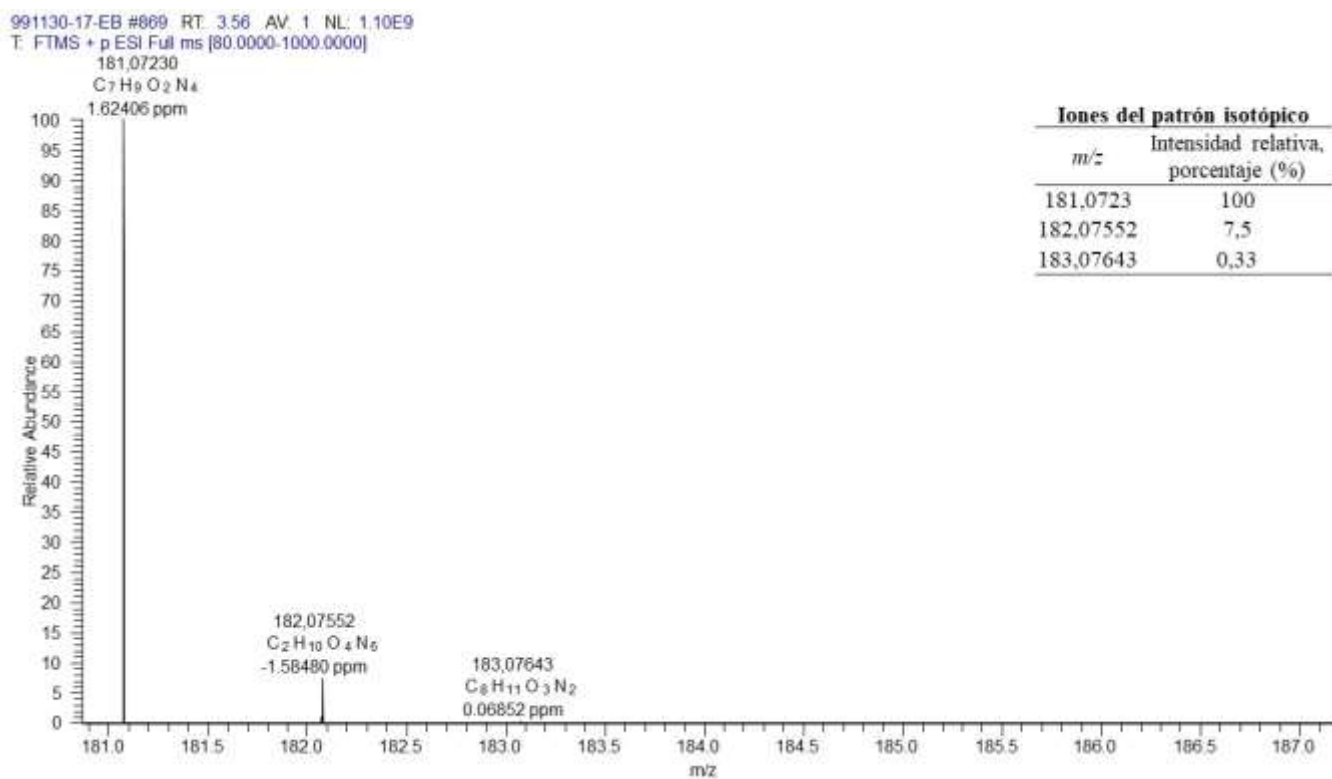


Figura S17.

Patrón isotópico de Cafeína experimental (superior) y reportado (inferior)

