

**Table S1.** Identified metabolites in muscadine grape genotypes at selected developmental stages.

No.	Compounds identified in ESI+ mode	Compounds identified in ESI- mode	Compounds identified in both ESI+ and ESI- mode	Fruit-Set (FS)	Veraison (V)	Ripening- Skin/Flesh (RIP-SF)	Ripening- Seeds (RIP-S)
1	Piperidine	Methyl acetate	Acrylic acid	Y	Y	Y	Y
2	Isobutyric acid	Oxalic acid	Isocrotonic acid	Y	Y	Y	Y
3	Alanine	Malonic acid	Phosphate	Y	Y	Y	Y
4	Phenol	Glyceric acid	Serine	Y	Y	Y	Y
5	5-Aminolevulinic acid	Phenylacetaldehyde	Pyrocatechol	Y	Y	Y	Y
6	Amidosulfonic acid	Oxalacetic acid	2-Furoic acid	Y	Y	Y	Y
7	2-Furanmethanol	Methylsuccinic acid	Fumaric acid	Y	Y	Y	Y
8	Cyclohexylamine	Ureidopropionic acid	Succinic acid	Y	Y	Y	Y
9	Tiglic acid	Deoxyribose	L-Threonine	Y	Y	Y	Y
10	Triethylamine	Threonic acid	Cysteine	Y	Y	Y	Y
11	Aminobutyric acid	Citramalic acid	4-Hydroxybenzaldehyde	Y	Y	Y	Y
12	Styrene	Tartaric acid	Pyroglutamic acid	Y	Y	Y	Y
13	Benzaldehyde	p-Hydroxyphenylacetic acid	Itaconic acid	Y	Y	Y	Y
14	Quinone	Gentisic acid	L-Leucine	Y	Y	Y	Y
15	p-Cresol	Pimelic acid	Ornithine	Y	Y	Y	Y
16	Histamine	7-Methylxanthine	L-Aspartic acid	Y	Y	Y	Y
17	Epsilon-caprolactam	5-Methoxysalicylic acid	Malic acid	Y	Y	Y	Y
18	Dihydrouracil	Suberic acid	2-Methylbenzoic acid	Y	Y	Y	Y
19	Heptanal	Ascorbic acid	Salicylic acid	Y	Y	Y	Y
20	Proline	Azelaic acid	4-Acetamidobutanoic acid	Y	Y	Y	Y
21	Levulinic acid	D-Glucuronic acid	Oxoglutaric acid	Y	Y	Y	Y
22	Indole	Gluconic acid	Adipic acid	Y	Y	Y	Y
23	Valine	Galactaric acid	Glutamine	Y	Y	Y	Y
24	Ethyl lactate	Jasmonic acid	L-Glutamic acid	Y	Y	Y	Y
25	Erythrose	Undecanedioic acid	Cinnamic acid	Y	Y	Y	Y
26	Acetophenone	Liqcoumarin	Mevalonic acid	Y	Y	Y	Y
27	Phenylethylamine	L-Cystine	L-Histidine	Y	Y	Y	Y
28	Niacinamide	Vanillic acid 4-O-sulfate	Oxoapipic acid	Y	Y	Y	Y
29	Nicotinic acid	Diflunisal	L-Phenylalanine	Y	Y	Y	Y
30	Guaiacol	Citrinin	Phthalic acid	Y	Y	Y	Y
31	Taurine	beta-D-Glucose 6-phosphate	Phosphoenolpyruvic acid	Y	Y	Y	Y
32	Thymine	Neuraminic acid	Gallic acid	Y	Y	Y	Y
33	5-Hydroxy-2-furoic acid	3-Oxohexadecanoic acid	Aconitic acid	Y	Y	Y	Y
34	Furaneol	16-Hydroxyhexadecanoic acid	Shikimic acid	Y	Y	Y	Y
35	Dihydrothymine	Stearic acid	L-Arginine	Y	Y	Y	Y
36	Pipecolic acid	Luteolin	Caffeic acid	Y	Y	Y	Y
37	2,4,6-Octatriynoic acid	Retinoic acid	Galactose	Y	Y	Y	Y
38	Glutaric acid	N-Undecylbenzenesulfonic acid	L-Tyrosine	Y	Y	Y	Y
39	Asparagine	6-Chlorocatechin	4-Pyridoxic acid	Y	Y	Y	Y
40	p-Cymene	Cibacic acid	N-Acetyl-L-glutamic acid	Y	Y	Y	Y
41	Urocanic acid	Aesculin	Citric acid	Y	Y	Y	Y
42	Tyrosol	Aucubin	Scopoletin	Y	Y	Y	Y
43	Kojic acid	Cyclodopa glucoside	Quinic acid	Y	Y	Y	Y
44	Indole-3-carboxaldehyde	Xanthylic acid	Ferulic acid	Y	Y	Y	Y
45	4-Guanidinobutanoic acid	6-Epi-7-isocucurbitic acid glucoside	L-Quebrachitol	Y	Y	Y	Y
46	Spermidine	S-Lactylglutathione	Syringic acid	Y	Y	Y	Y
47	Coumarin	Piceid	Tryptophan	Y	Y	Y	Y
48	Lysine	Caryoptosidic acid	12-Hydroxydodecanoic acid	Y	Y	Y	Y
49	L-Methionine	Sucralose	Pantothenic acid	Y	Y	Y	Y
50	Phenylglyoxylic acid	Uridine 5'-diphosphate	Monobutylphthalate	Y	Y	Y	Y
51	Carvone	Epiazelechin 3-gallate	Sinapic acid	Y	Y	Y	Y
52	Guanine	Lucuminic acid	Traumatic acid	Y	Y	Y	Y
53	Vanillin	Epigallocatechin gallate	N-Undecanoylglycine	Y	Y	Y	Y
54	Citral	Isolimonic acid	Uridine	Y	Y	Y	Y
55	protocatechuic acid	Eujambolin	Linamarin	Y	Y	Y	Y
56	Arecoline	Kaempferol 3-xylosylglucoside	Deoxyinosine	Y	Y	Y	Y
57	Phosphoglycolic acid	Naringin	Piscidic acid	Y	Y	Y	Y

58	2,5-Furandicarboxylic acid	Isowertin 2''-rhamnoside	Phaseolic acid	Y	Y	Y	Y
59	4-Hydroxynonenal	3,5-Digalloylepicatechin	Abscisic acid	Y	Y	Y	Y
60	Succinylacetone	Kaempferol 7-(6''-galloylglucoside)	Naringenin	Y	Y	Y	Y
61	N-Acetylvaline	Epigallocatechin 3,5-di-gallate	Arbutin	Y	Y	Y	Y
62	3 Hydroxycoumarin	Hesperidin	Phloretin	Y	Y	Y	Y
63	Methyl cinnamate	Delphinidin 3-sophorose	Punicic acid	Y	Y	Y	Y
64	Homomethionine	Rhamnazin 3-rutinoside	Linoleic acid	Y	Y	Y	Y
65	p-Coumaric acid	Troloxerutin	Guanosine	Y	Y	Y	Y
66	Methionine sulfoxide	Delphinidin 3-lathyroside 5-glucoside	Catechin	Y	Y	Y	Y
67	Rhamnitol	Acrylic acid	Tocopheronic acid	Y	Y	Y	Y
68	Quinolinic acid	Pyruvic acid	Myrsinone	Y	Y	Y	Y
69	Pyridoxal	Hydroxypropionic acid	Caffeoylmalic acid	Y	Y	Y	Y
70	Isovanillic acid	2-Ketobutyric acid	Ellagic acid	Y	Y	Y	Y
71	Glycerol 3-phosphate	-	Quercetin	Y	Y	Y	Y
72	9-Oxo-nonanoic acid	-	Epigallocatechin	Y	Y	Y	Y
73	Acetylornithine	-	Glutathione	Y	Y	Y	Y
74	Cyclamic acid	-	Myricetin	Y	Y	Y	Y
75	Glucosamine	-	Lepidimoic acid	Y	Y	Y	Y
76	Benzophenone	-	Fertaric acid	Y	Y	Y	Y
77	Phosphohydroxypyruvic acid	-	4-Dodecylbenzenesulfonic Acid	Y	Y	Y	Y
78	3,4-Dihydroxymandelic acid	-	Trehalose	Y	Y	Y	Y
79	2-Methylaconitate	-	Chlorogenic acid	Y	Y	Y	Y
80	Targinine	-	Luteone	Y	Y	Y	Y
81	Kynurenic acid	-	Isoferulic acid 3-O-glucuronide	Y	Y	Y	Y
82	Diaminopimelic acid	-	Quercetin 3-arabinoside	Y	Y	Y	Y
83	5-Hydroxyindoleacetic acid	-	Delphinidin 3-arabinoside	Y	Y	Y	Y
84	Neocnidilide	-	Epigallocatechin 3-cinnamate	Y	Y	Y	Y
85	Tyrosine methylester	-	Epicatechin-3-gallate	Y	Y	Y	Y
86	Dihydroferulic acid	-	Glucobrassicin	Y	Y	Y	Y
87	Dopa	-	Trifolin	Y	Y	Y	Y
88	Capryloylglycine	-	Astilbin	Y	Y	Y	Y
89	Sebacic acid	-	Oleanolic acid	Y	Y	Y	Y
90	Daucic acid	-	Kaempferol 3-glucuronide	Y	Y	Y	Y
91	Panthenol	-	Quercetin 4'-glucoside	Y	Y	Y	Y
92	2-Methylcitric acid	-	Glycyrrhetic acid	Y	Y	Y	Y
93	Jasmonic acid	-	Neoglucobrassicin	Y	Y	Y	Y
94	Dihydrojasmonic acid	-	Myricetin 3-galactoside	Y	Y	Y	Y
95	Valylproline	-	Epigallocatechin 3'-glucuronide	Y	Y	Y	Y
96	3-Oxododecanoic acid	-	Asiatic acid	Y	Y	Y	Y
97	Tridecanoic acid	-	Medicagenic acid	Y	Y	Y	Y
98	N-Acetylserotonin	-	Protohypericin	Y	Y	Y	Y
99	Dihydrosinapic acid	-	Dicaffeoylquinic acid	Y	Y	Y	Y
100	Resveratrol	-	Isolariciresinol 4'-O-beta-D-glucoside	Y	Y	Y	Y
101	2-Isopropyl citrate	-	Quercetin 3-(6''-malonyl-glucoside)	Y	Y	Y	Y
102	Pirbuterol	-	Isorhamnetin 3-(6''-malonylglucoside)	Y	Y	Y	Y
103	Muramic acid	-	Procyanidin B1	Y	Y	Y	Y
104	Palmitic amide	-	Rutin	Y	Y	Y	Y
105	Glycerophosphocholine	-	Isochesnatin	Y	Y	Y	Y
106	Coumapherine	-	Limocitrin 3-rutinoside	Y	Y	Y	Y
107	Glucose 1-phosphate	-	Procyanidin C1	Y	Y	Y	Y
108	gamma-Glutamylleucine	-	-	Y	Y	Y	Y
109	Epidermin	-	-	Y	Y	Y	Y
110	Adenosine	-	-	Y	Y	Y	Y
111	L-Agaritine	-	-	Y	Y	Y	Y
112	Octadecylamine	-	-	Y	Y	Y	Y
113	Fukiic acid	-	-	Y	Y	Y	Y
114	Stearidonic acid	-	-	Y	Y	Y	Y
115	Linoleamide	-	-	Y	Y	Y	Y
116	Oleamide	-	-	Y	Y	Y	Y
117	Octadecanamide	-	-	Y	Y	Y	Y
118	Kaempferol	-	-	Y	Y	Y	Y

119	Argininosuccinic acid	-	-	Y	Y	Y	Y
120	Dihydrotestosterone	-	-	Y	Y	Y	Y
121	Pantoyllactone glucoside	-	-	Y	Y	Y	Y
122	Palmitoleylethanolamide	-	-	Y	Y	Y	Y
123	Sphingosine	-	-	Y	Y	Y	Y
124	Sphinganine	-	-	Y	Y	Y	Y
125	Eicosapentaenoic acid	-	-	Y	Y	Y	Y
126	2'-Deoxymugineic acid	-	-	Y	Y	Y	Y
127	Eicosadienoic acid	-	-	Y	Y	Y	Y
128	N-Acetylneuraminic acid	-	-	Y	Y	Y	Y
129	Ethyl oleate	-	-	Y	Y	Y	Y
130	Caftaric acid	-	-	Y	Y	Y	Y
131	Isorhamnetin	-	-	Y	Y	Y	Y
132	Phytosphingosine	-	-	Y	Y	Y	Y
133	Linoleoyl ethanolamide	-	-	Y	Y	Y	Y
134	N-Glycylneuraminic acid	-	-	Y	Y	Y	Y
135	Oleylethanolamide	-	-	Y	Y	Y	Y
136	Dihydromelilotoside	-	-	Y	Y	Y	Y
137	Dopamine glucuronide	-	-	Y	Y	Y	Y
138	Glucogallin	-	-	Y	Y	Y	Y
139	Prostaglandin B1	-	-	Y	Y	Y	Y
140	Olopatadine	-	-	Y	Y	Y	Y
141	3-O-p-Coumaroylquinic acid	-	-	Y	Y	Y	Y
142	Erucic acid	-	-	Y	Y	Y	Y
143	Rutagravine	-	-	Y	Y	Y	Y
144	Lactosamine	-	-	Y	Y	Y	Y
145	Pelargonidin 3-rhamnoside	-	-	Y	Y	Y	Y
146	Trehalose 6-phosphate	-	-	Y	Y	Y	Y
147	Theaflavic acid	-	-	Y	Y	Y	Y
148	Folinic acid	-	-	Y	Y	Y	Y
149	Pubescenol	-	-	Y	Y	Y	Y
150	Proanthocyanidin A2	-	-	Y	Y	Y	Y
151	8,8'-Methylenebiscatechin	-	-	Y	Y	Y	Y
152	3-trans-p-Coumaroylrotundic acid-	-	-	Y	Y	Y	Y

Y: Identified, FS: fruit-set stage, V: veraison stage, RIP-SF: ripening skin/flesh stage, and RIP-S: ripening seeds stage.